

ELS LÍPIDIS

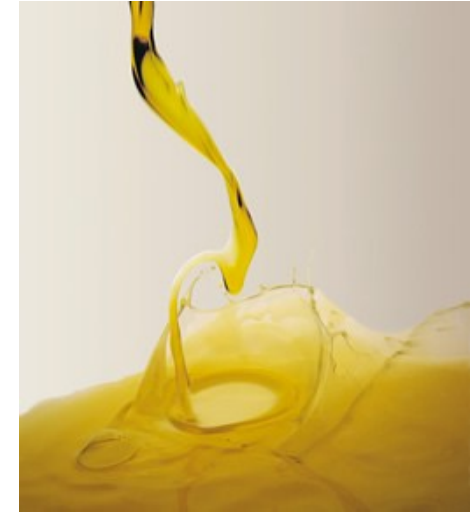


Els lípids

- **Característiques i funcions.**
- **Els àcids grassos.**
- Lípids saponificables.
- Lípids insaponificables.

Els lípids

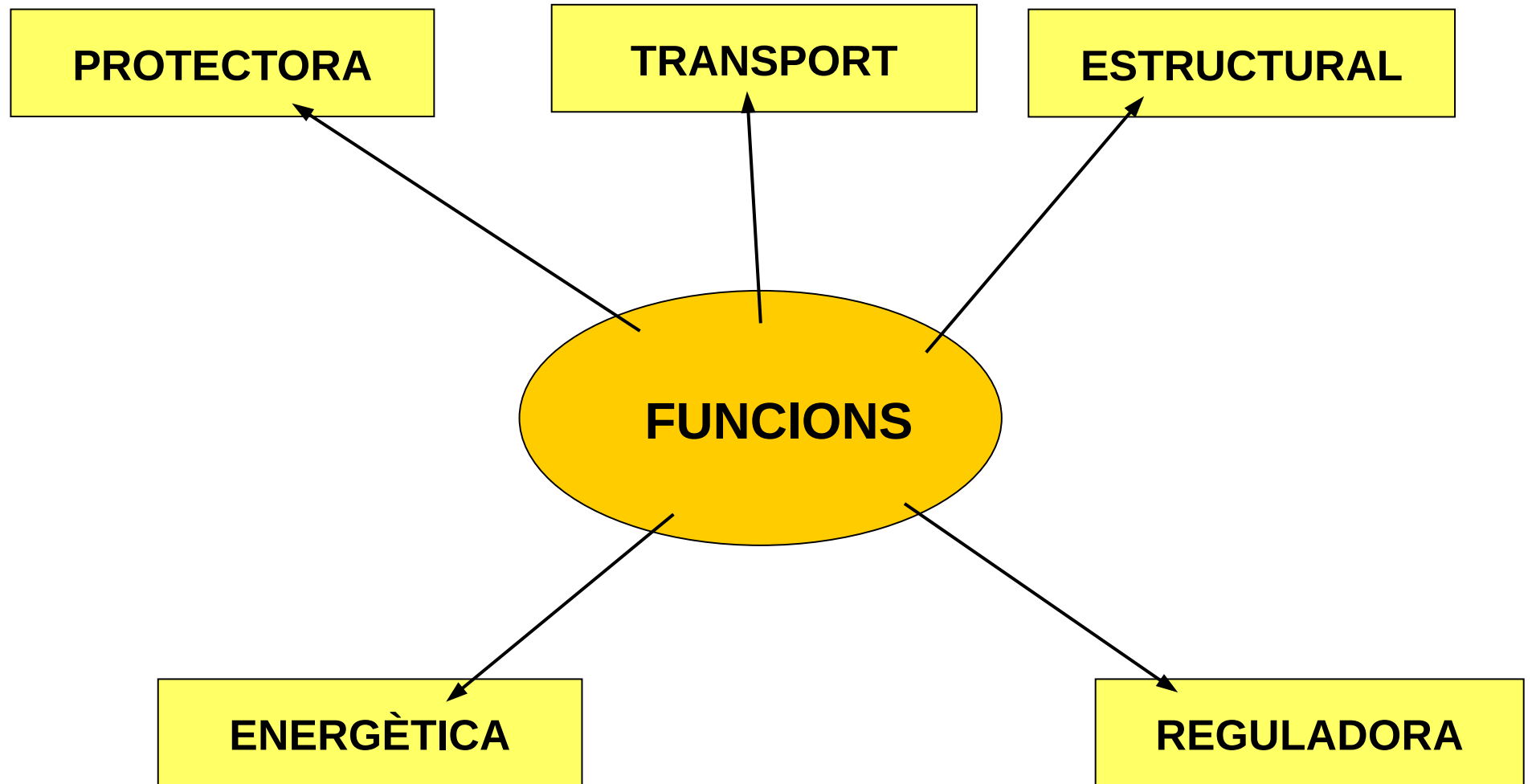
- Grup de biomolècules molt heterogeni.
- Formats principalment per C i H.
- La majoria, a més, també presenten O.
- Alguns poden presentar: P, N i S.
- Insolubles en aigua i altres dissolvents polars.
- Solubles en dissolvents no polars (èter, benzé,...).
- No formen macromolècules, és a dir, no formen polímers d'elevat pes molecular.
- Són les biomolècules més apropiades per emmagatzemar energia, ja que tenen més enllaços entre C i H que els glúcids i les proteïnes.



LIPIDS: Classificació

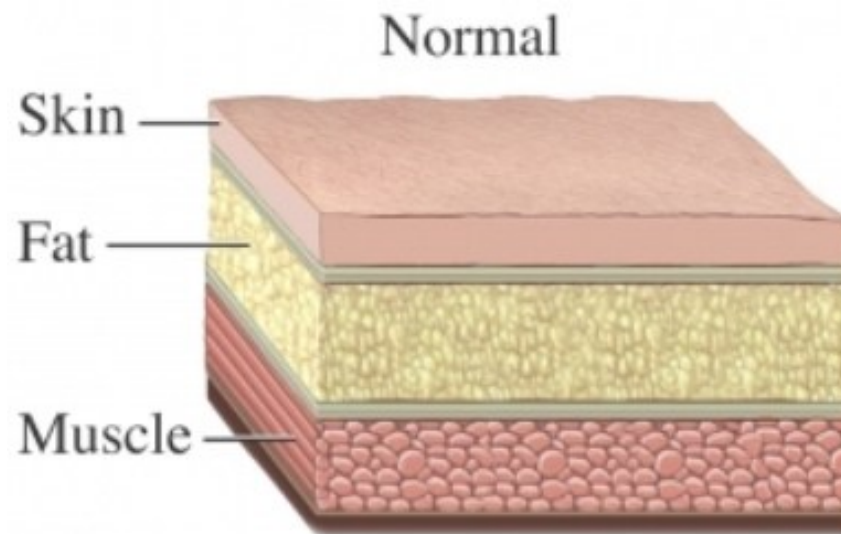
<u>Lípids saponificables</u> (amb àcids grassos)		<u>Lípids insaponificables</u> (sense àcids grassos)
SIMPLES	COMPLEXOS	
ACILGLICÈRIDS o greixos	FOSFOGLICÈRIDS	ISOPRENOIDES
CÈRIDS o ceres	FOSFOESFINGOLÍPIDS	ESTEROIDES
	GLICOESFINGOLÍPIDS	PROSTAGLANDINES

LIPIDS: Funcions



Funció energètica

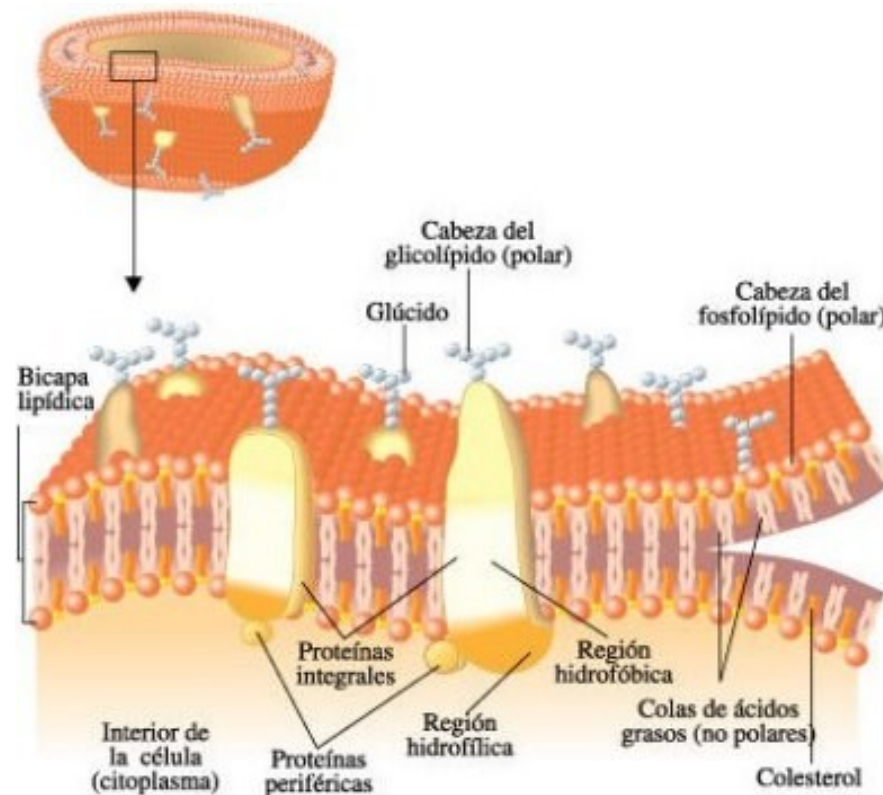
Els lípids són la principal **reserva energètica** dels organismes. La combustió metabòlica d'un gram de greix produeix 9,4 kcal davant de les 4,1 kcal de les proteïnes i els glúcids. Els principals lípids de reserva són els triacilglicèrids.



Els animals i les plantes utilitzen els lípids com a reserva d'energia, en lloc dels polisacàrids i de les proteïnes, perquè contenen més del doble d'energia que aquests. La raó per la qual els lípids donen més energia que els glúcids o les proteïnes és perquè estan constituïts bàsicament per carboni i hidrogen, mentre que els glúcids i les proteïnes presenten un elevat percentatge d'oxigen. A causa d'això, el nombre d'enllaços que s'ha de trencar en els lípids per formar CO_2 és més gran i, per tant, en oxidar-los s'allibera més energia.

Funció estructural

Alguns lípids (fosfolípids, esfingolípid i colesterol) són components de la membrana cel·lular formant la bicapa lipídica.

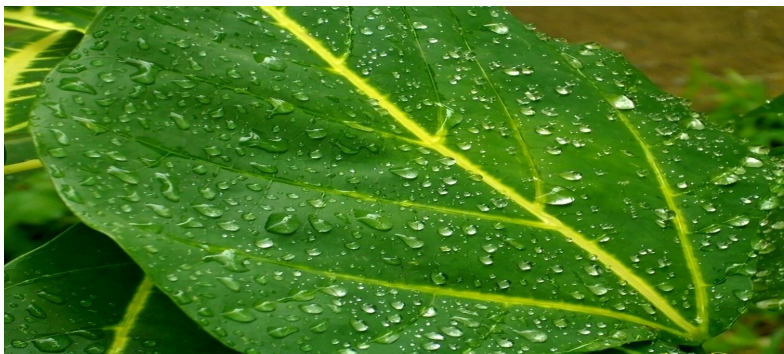


Funció protectora

Els acilglicèrids recobreixen òrgans per protegir-los dels cops.

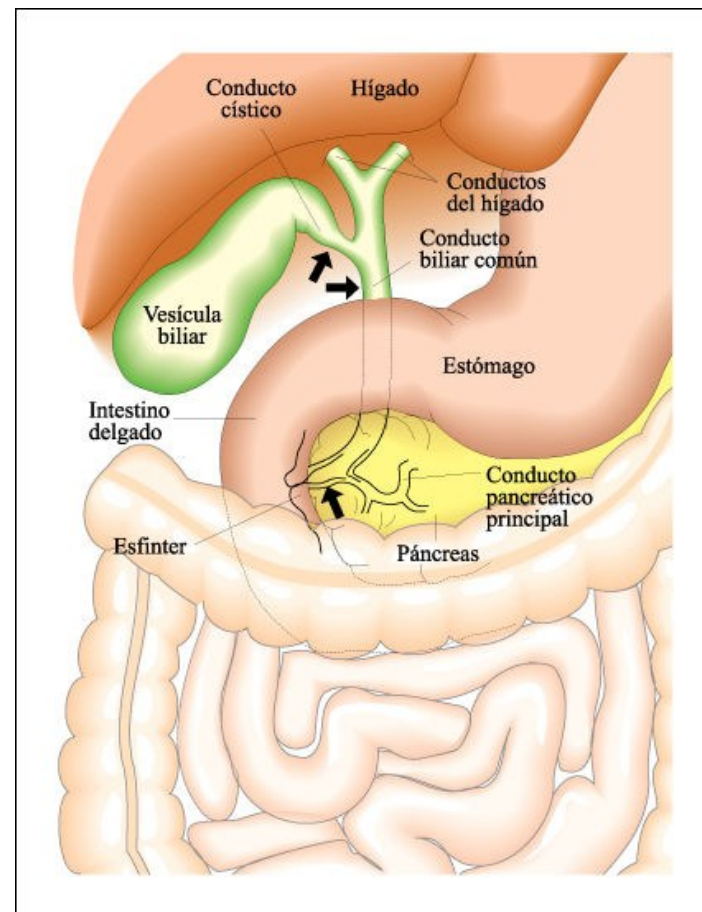
Les ceres impermeabilitzen la superfície de la pell, fruits, fulles, pèls i plomes

Els greixos actuen com aïllants tèrmics.



Funció transportadora

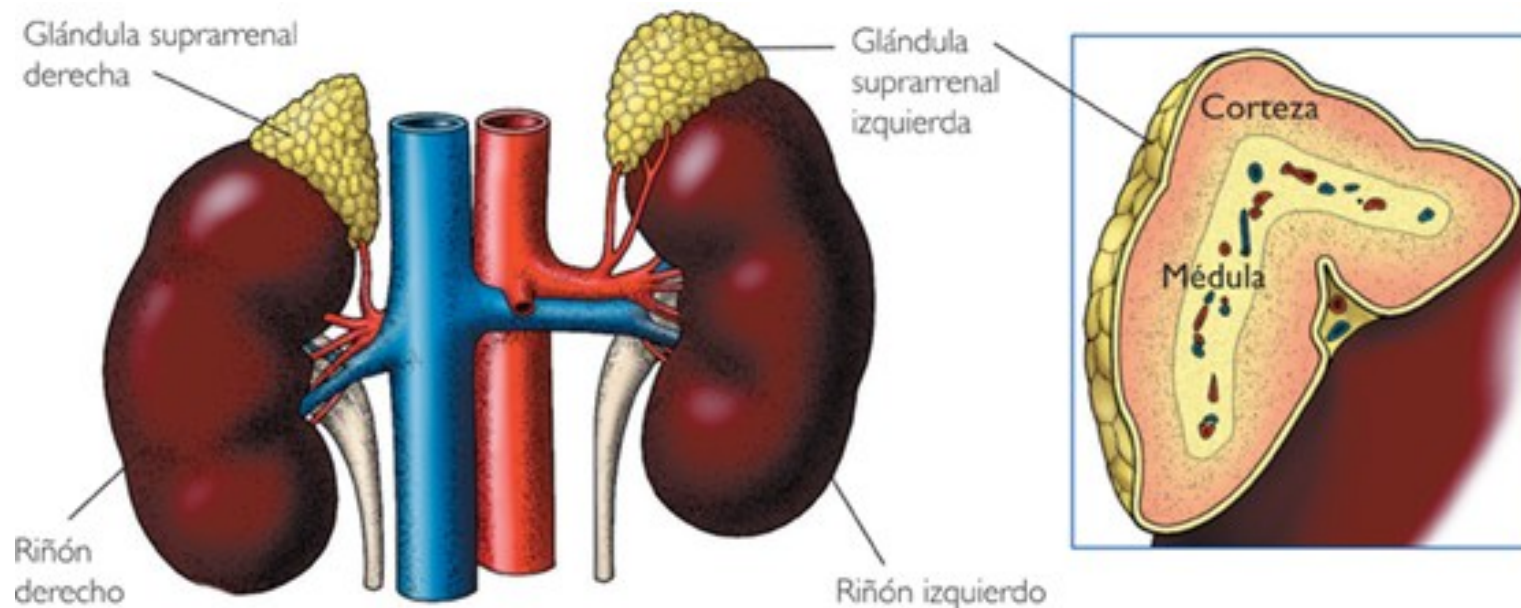
Els àcids biliars i els proteolípid emulsionen els lípids a l'intestí prim transportant-los fins al lloc on s'utilitzen o fins al teixit adipòs, on s'emmagatzemen.



Funció reguladora o biocatalitzadora

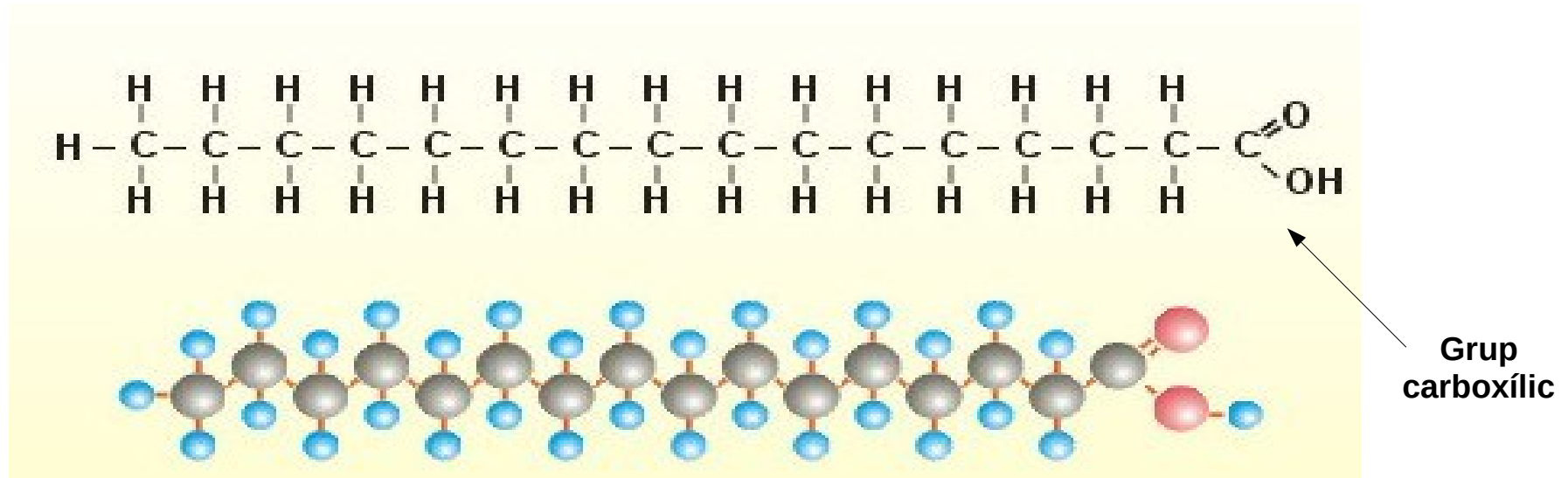
Intervenien en nombrosos processos fisiològics de l'organisme.

Per exemple les vitamines lipídiques que actuen com a cofactors de molts enzims i les hormones lipídiques que actuen de missatgers químics sobre determinades cèl·lules i regulant així el metabolisme.



Els àcids grassos

Són àcids carboxílics de cadena llarga amb un nombre parell d'àtoms de carboni, generalment entre 14 i 22 (els més abundants tenen 16 i 18 carbonis)



Àcids grassos SATURATS

Només tenen **enllaços simples** entre els àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada. A causa d'aixó les cadenes hidrocarbonades són rectilínies.

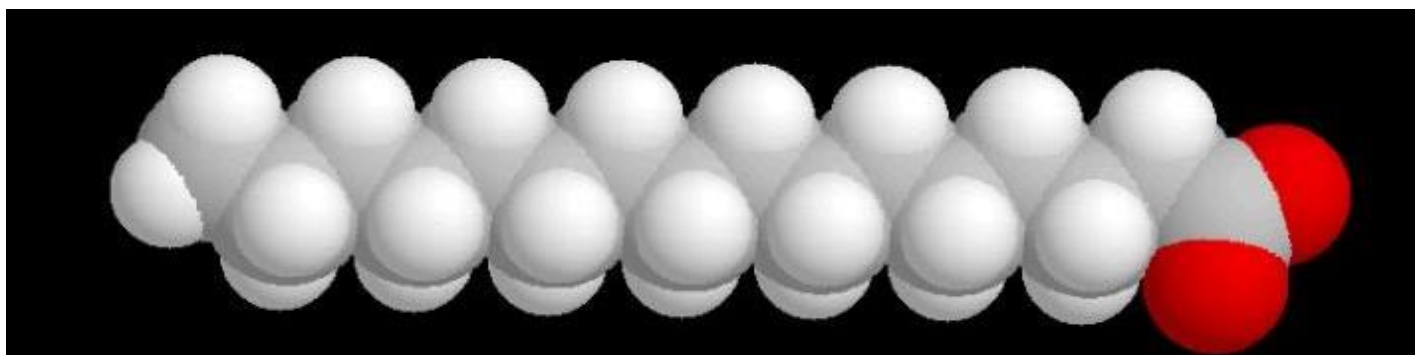
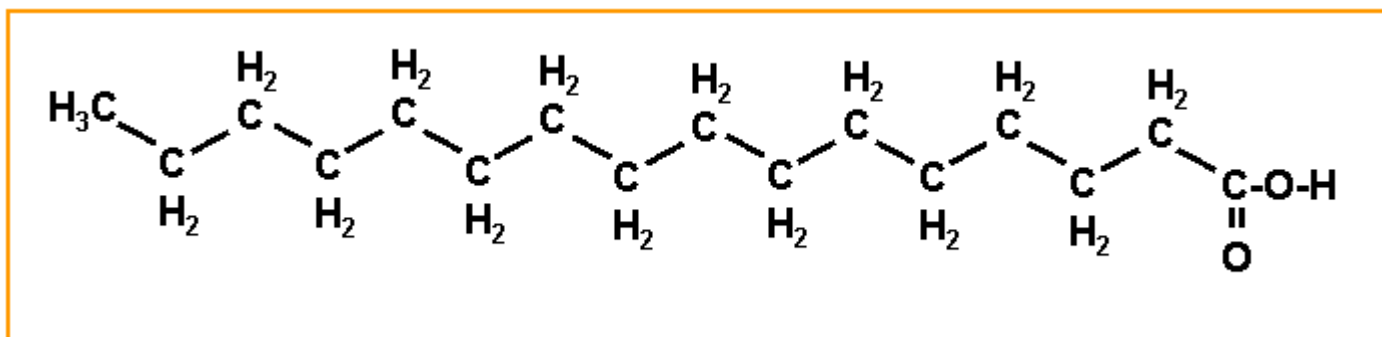
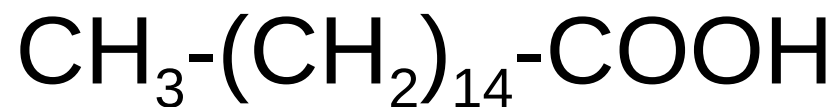
Exemples:

Àcid mirístic (C_{14:0}) CH₃-(CH₂)₁₂-COOH

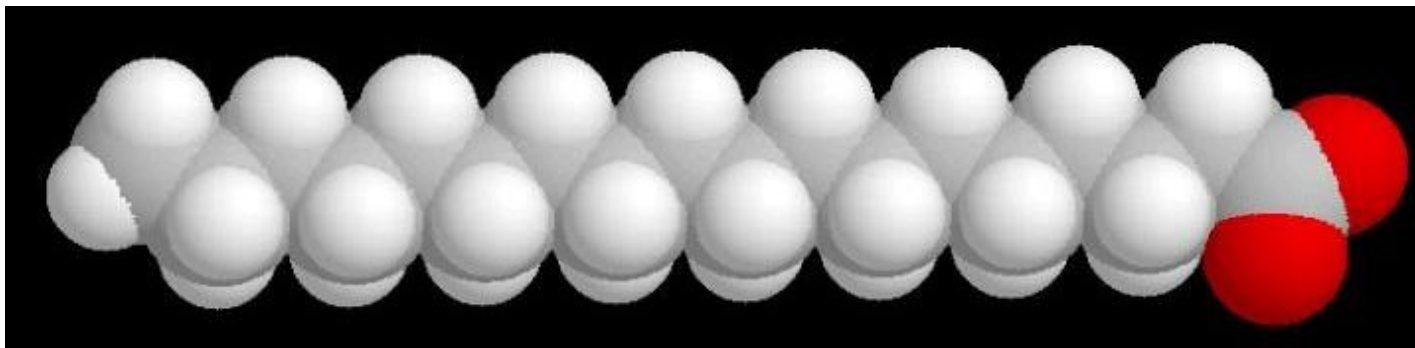
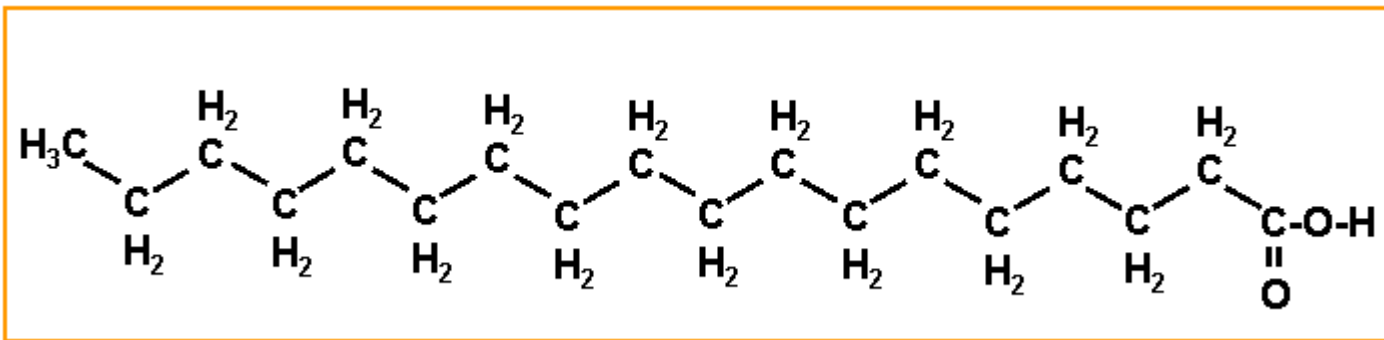
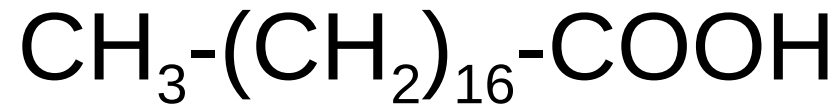
Àcid palmític (C_{16:0}) CH₃-(CH₂)₁₄-COOH

Àcid esteàric (C_{18:0}) CH₃-(CH₂)₁₆-COOH

Àcid palmític C_{16:0}



Àcid esteàric C_{18:0}

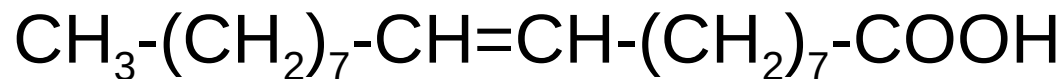


Àcids grassos INSATURATS

Tenen **un o més enllaços dobles** entre els àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada. A causa d'aixó les cadenes hidrocarbonades **presenten colzes** on hi ha els dobles enllaços.

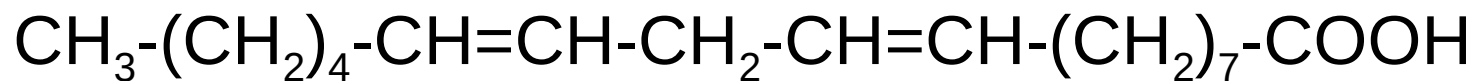
Monoinsaturats: un únic doble enllaç.

Àcid oleic (C18:1⁹)

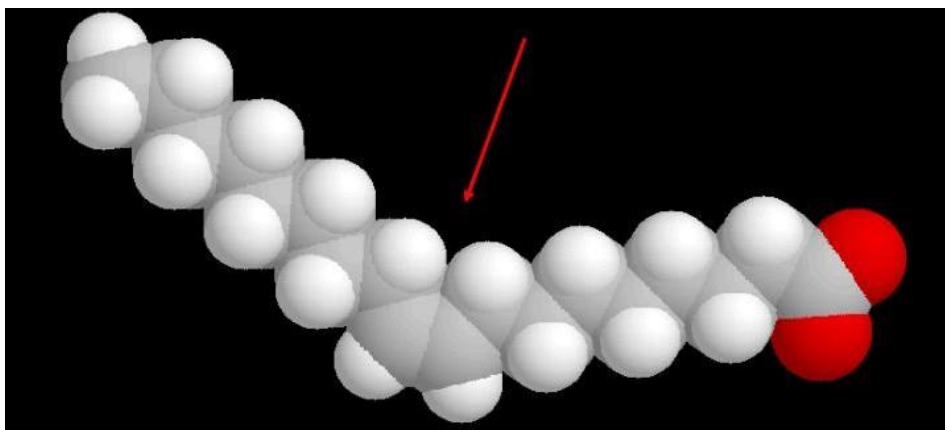
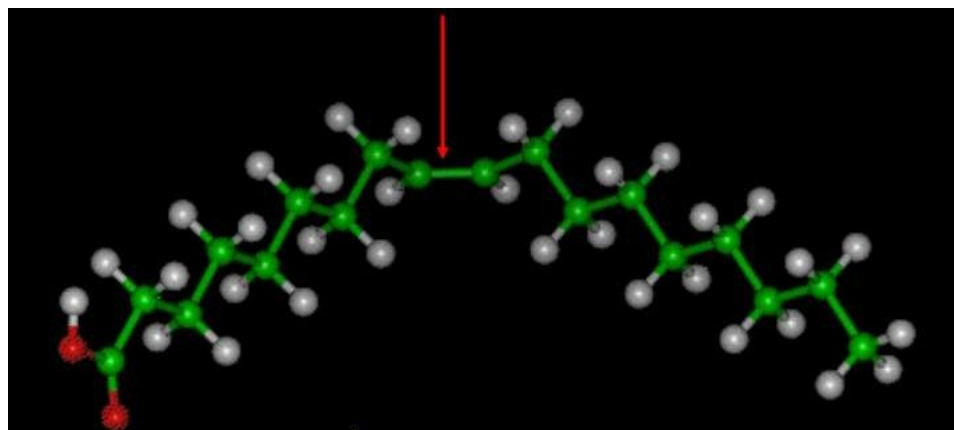
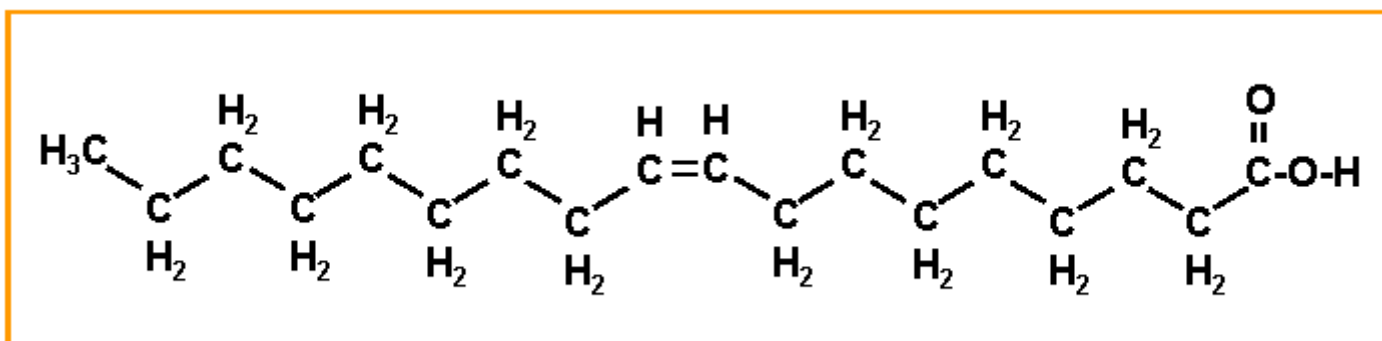


Poliinsaturats: més d'un doble enllaç.

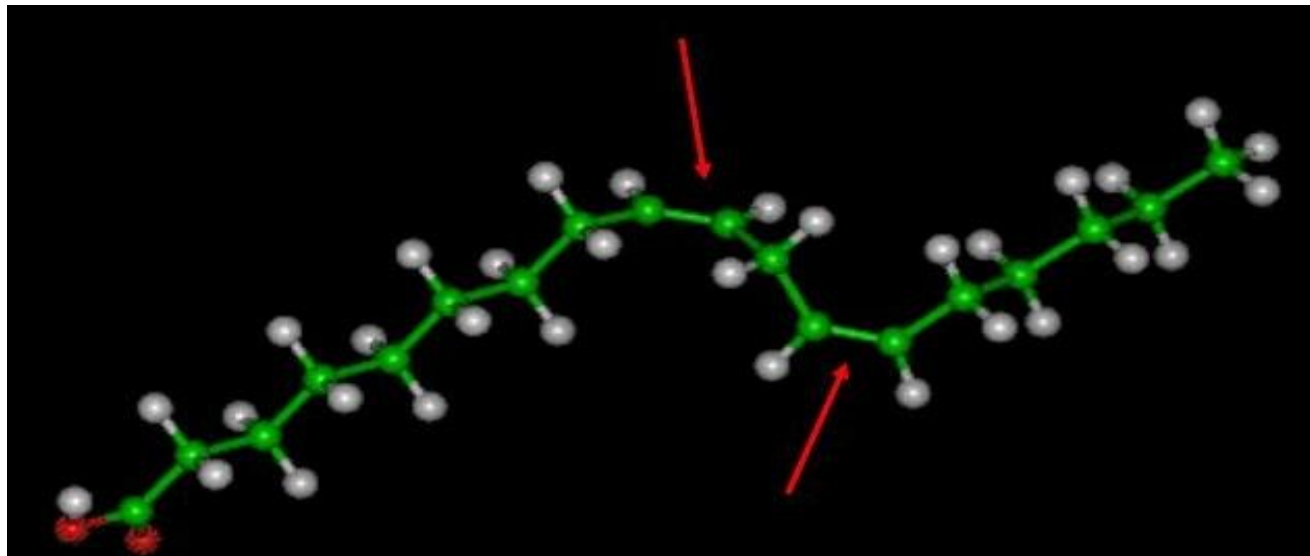
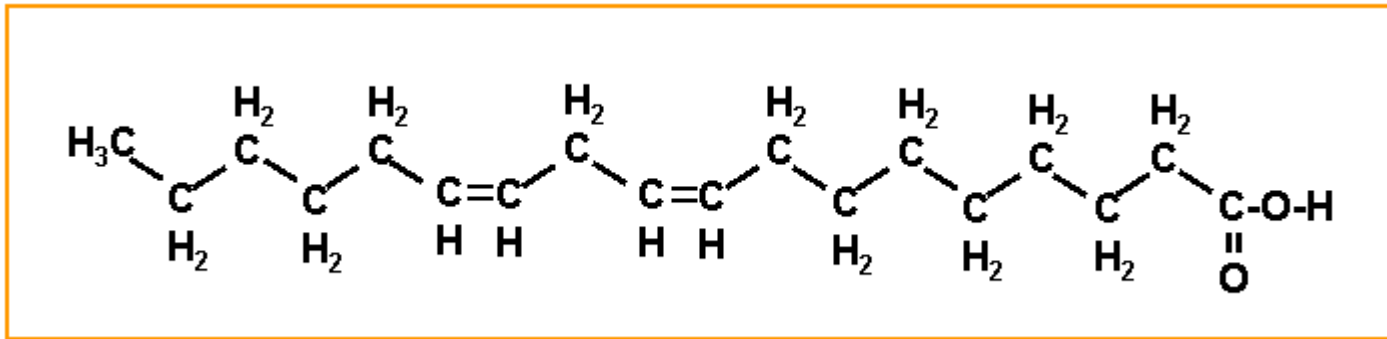
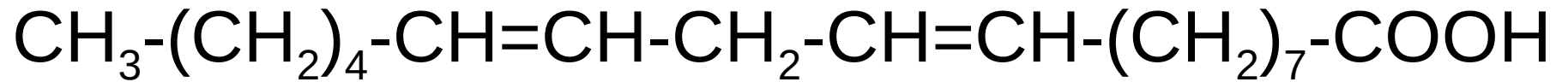
Àcid linoleic (C18:2^{9,12})



Àcid oleic (C_{18:1}⁹)

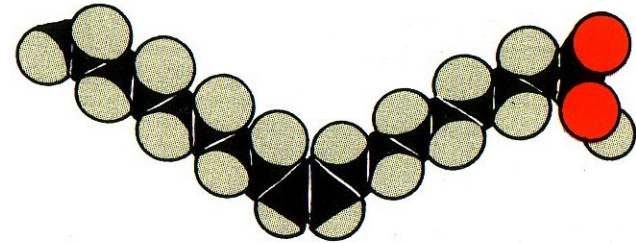


Àcid linoleic (C_{18:2}^{9,12})

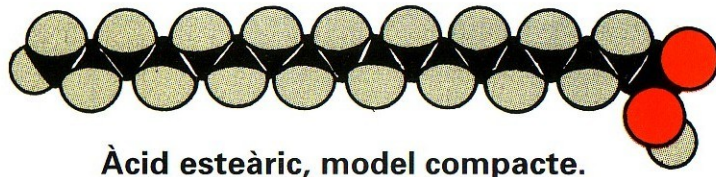


Àcid esteàric vs àcid oleic

Àcids esteàric i oleic, model compacte i fórmula esquemàtica. Exemple d'un àcid gras saturat és l'àcid esteàric, i d'un àcid gras insaturat, l'àcid oleic.



Àcid oleic, model compacte.

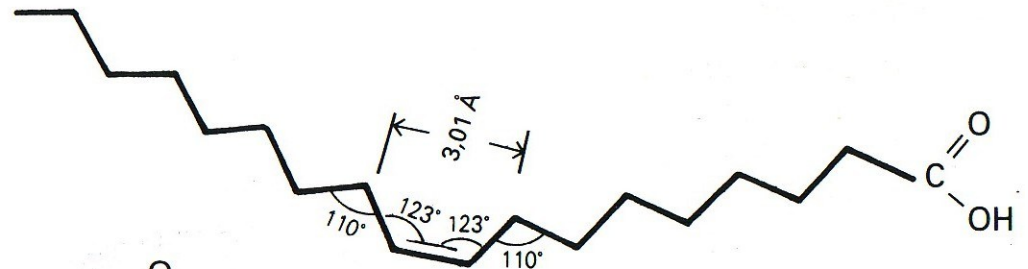


Àcid esteàric, model compacte.



Fórmula esquemàtica de l'àcid esteàric.

Als angles es troben els grups $-\text{CH}_2-$,
i a l'extrem, el grup $-\text{CH}_3$.



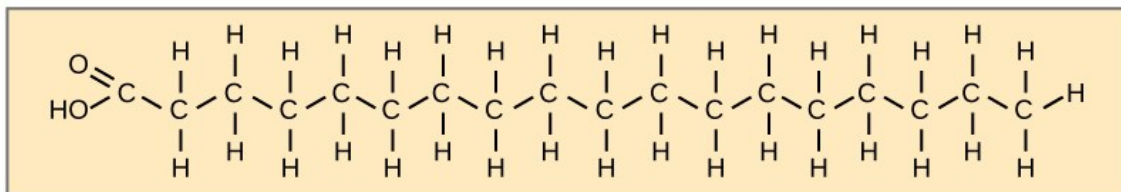
Fórmula esquemàtica de l'àcid oleic.



Per saber-ne més...

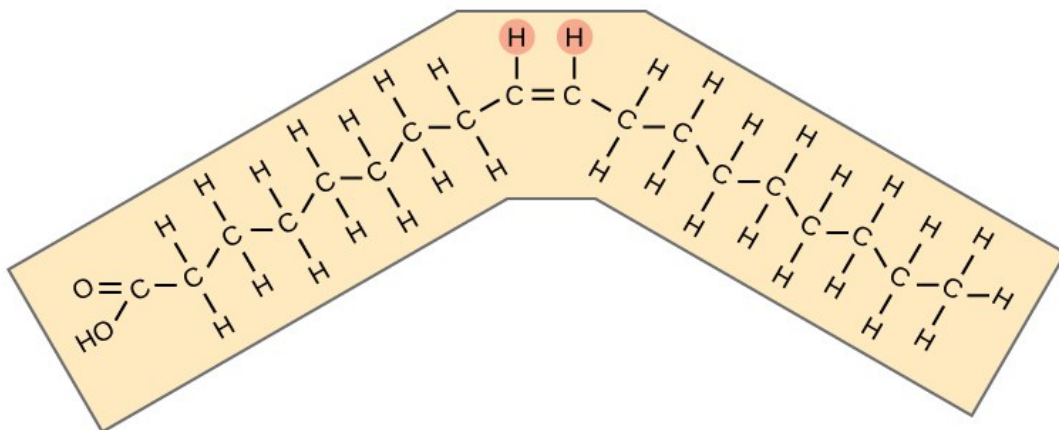
Saturated fatty acid

Stearic acid

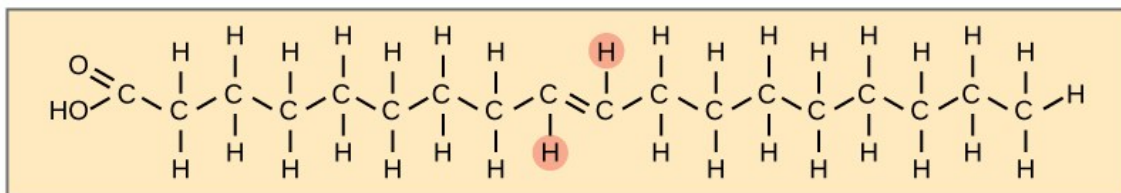


Unsaturated fatty acids

Cis oleic acid



Trans oleic acid



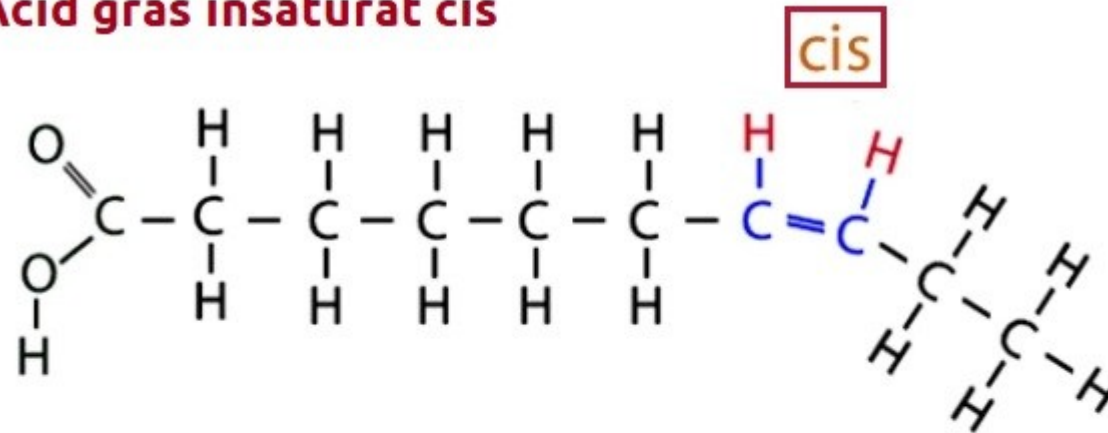
En els àcids grassos insaturats, els dobles enllaços poden existir en configuració *cis* o *trans*. En la configuració *cis*, els dos hidrogens associats a l'enllaç es troben al mateix costat, mentre que en la configuració *trans* es troben en costats oposats. Un enllaç doble *cis* genera un colze, la qual cosa té unes conseqüències importants en el comportament dels greixos.

La configuració *cis* és la que presenten la majoria de greixos insaturats que trobem a la natura. Són cardiosaludables i bons pel colesterol.

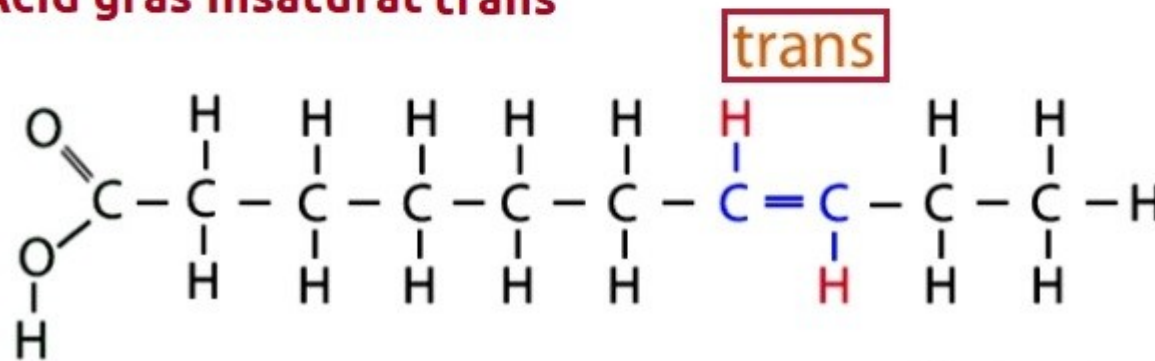
Les formes *trans* són estructures rectes, sense colzes, cosa que fa que algunes de les seves propietats, encara que la composició química sigui igual, siguin diferents de les molècules idèntiques però amb enllaços *cis*.

Els enllaços *trans* es poden forçar artificialment, a partir dels àcids *cis*, per obtenir àcids *trans*. Tenen les mateixes propietats físiques (rectes, sòlids a temperatura ambient...) i nutritives (no cardiosaludable, obesitat, colesterol...) que els saturats. Es troben principalment en aliments industrialitzats que han estat sotmesos a hidrogenació, per tal de solidificarlos (com la margarina).

Àcid gras insaturat cis



Àcid gras insaturat trans



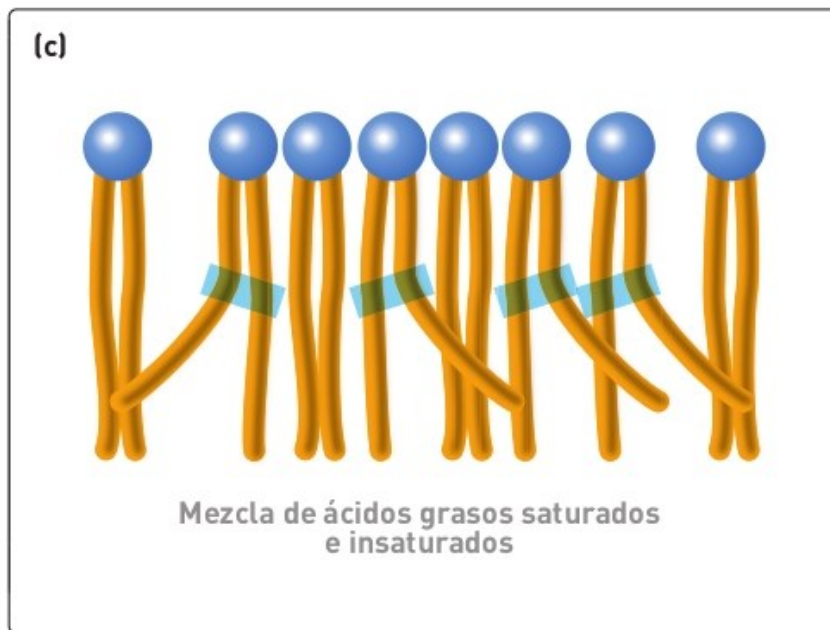
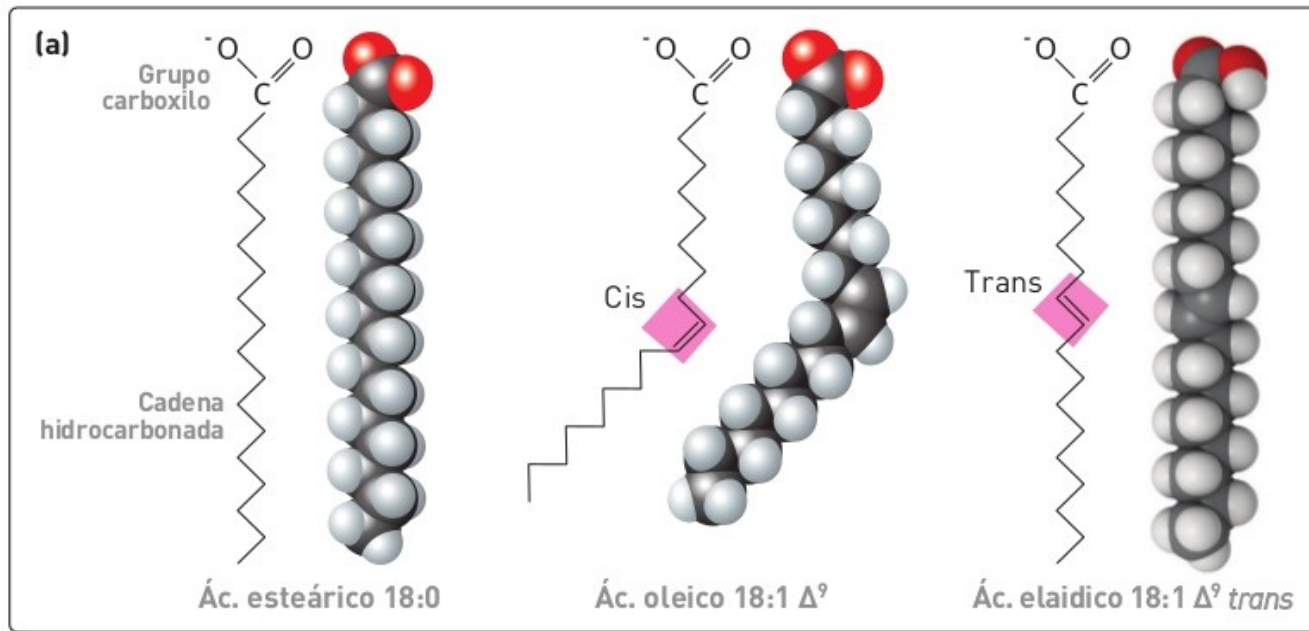


Figura 3-1. Disposición espacial y empaquetamiento de los ácidos grasos. El nivel de empaquetamiento de los ácidos grasos depende de su grado de saturación. **(a)** Representaciones de dos ácidos grasos mostrando su conformación normal extendida. Cada línea del zigzag representa un enlace simple entre carbonos adyacentes. Los dobles enlaces no permiten la rotación e introducen un giro rígido en la cola hidrocarbonada. Todos los demás enlaces de la cadena pueden rotar libremente. La configuración *cis* provoca un codo en la molécula, sin embargo el doble enlace en configuración *trans* no provoca dicho giro y el ácido graso tiene una estructura parecida al ácido graso saturado. **(b)** Los ácidos grasos saturados se empaquetan en ordenamientos casi cristalinos, estabilizados por múltiples interacciones hidrofóbicas. **(c)** La presencia de uno o más dobles enlaces interfiere en este empaquetamiento dando lugar a agregados menos estables.

Principals àcids grassos

Nom comú	Fórmula	Greixos on es troba
<i>Àcids saturats</i>		
Caproic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Greixos de la llet.
Caprílic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Greixos de palmes i de la llet.
Càpric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Greixos de palmes i de la llet, esperma de balena.
Làuric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Greixos de palmes i de lauràcies. Especialment abundant en l'oli de coco.
Mirístic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Quantitats petites en molts greixos.
Palmític	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	En nombrosos tipus de greixos. Molt abundant en l'oli de palma.
Estèaric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	En nombrosos greixos, especialment en els de mamífers terrestres.
Araquídic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Greixos de les llavors de les lleguminoses.

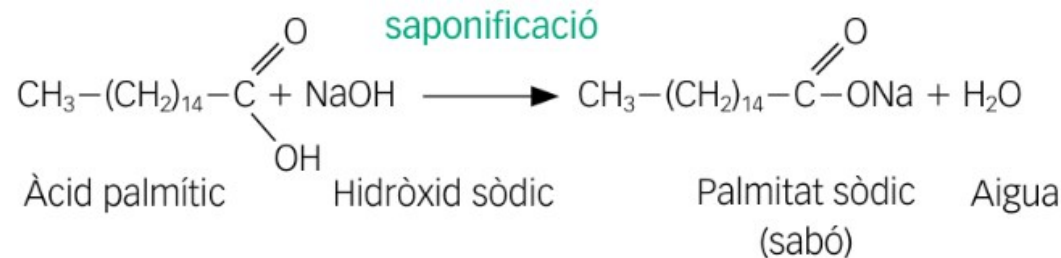
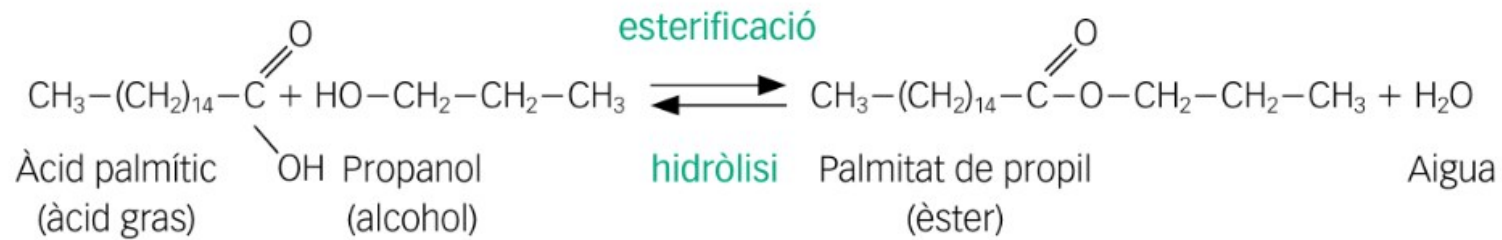
Acids insaturats

Palmitoleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Petites quantitats en molts tipus de greixos. Abundant en els olis d'animals marins.
Oleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	En tots els greixos. Abundant en l'oli d'oliva i d'ametlles.
Linoleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	En molts greixos. Abunda en l'oli de llinosa.
α -linolènic	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	En olis assecants, com ara el de llinosa.
Araquidònic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Quantitats petites en molts greixos animals (del cervell, del fetge, etc.). Abunda en l'oli de sardina.

Propietats químiques dels àcids grassos

Les reaccions més importants en les que intervenen els àcids grassos són:

- Reacció d'esterificació.
- Reacció de saponificació.



Esterificació

Reacció d'un àcid gras amb un alcohol que dóna lloc a un ÈSTER i a una molècula d'aigua.



Àcido orgànic

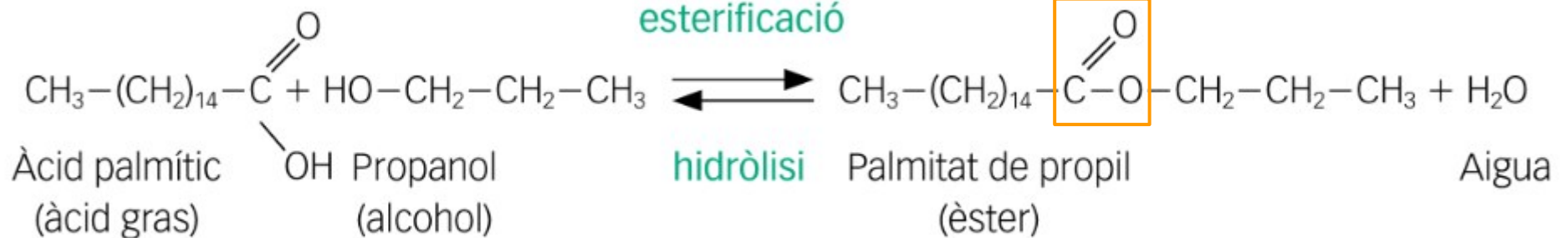
alcohol



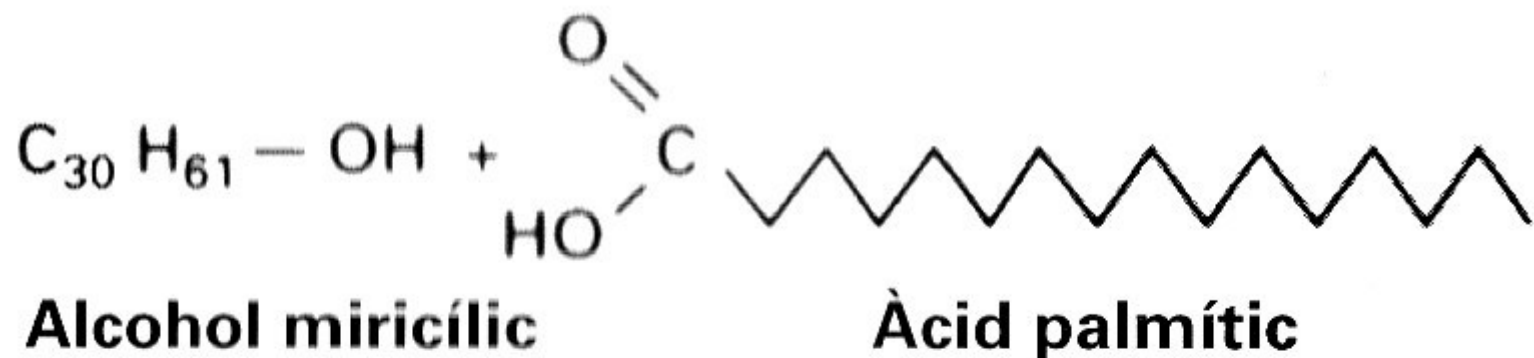
éster

agua

enllaç èster



Exemple de reacció d'esterificació:
formació d'una cera

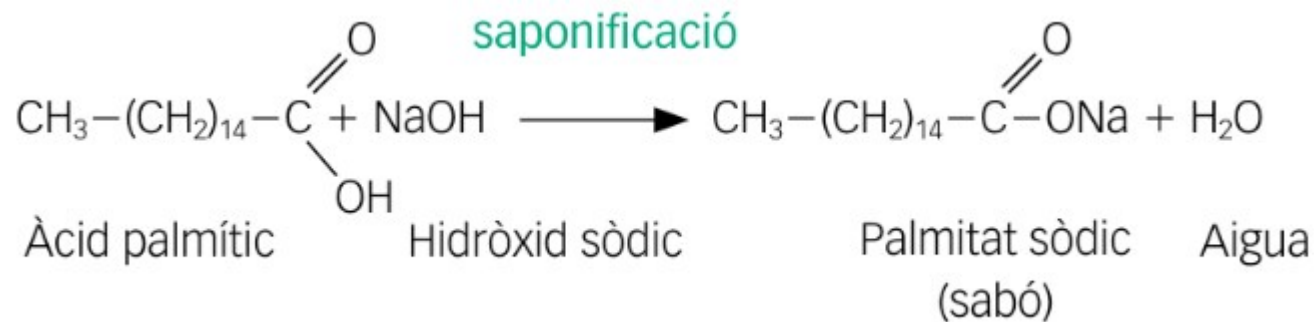
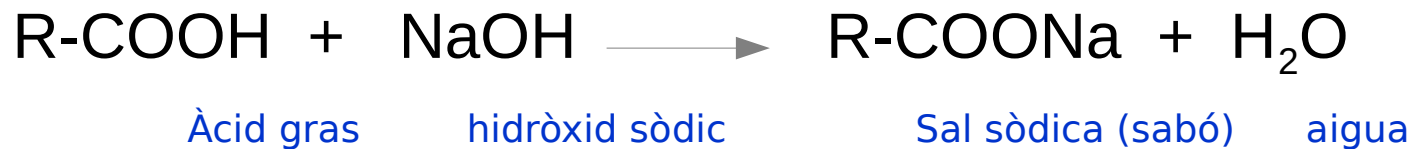


↓
ESTERIFICACIÓ

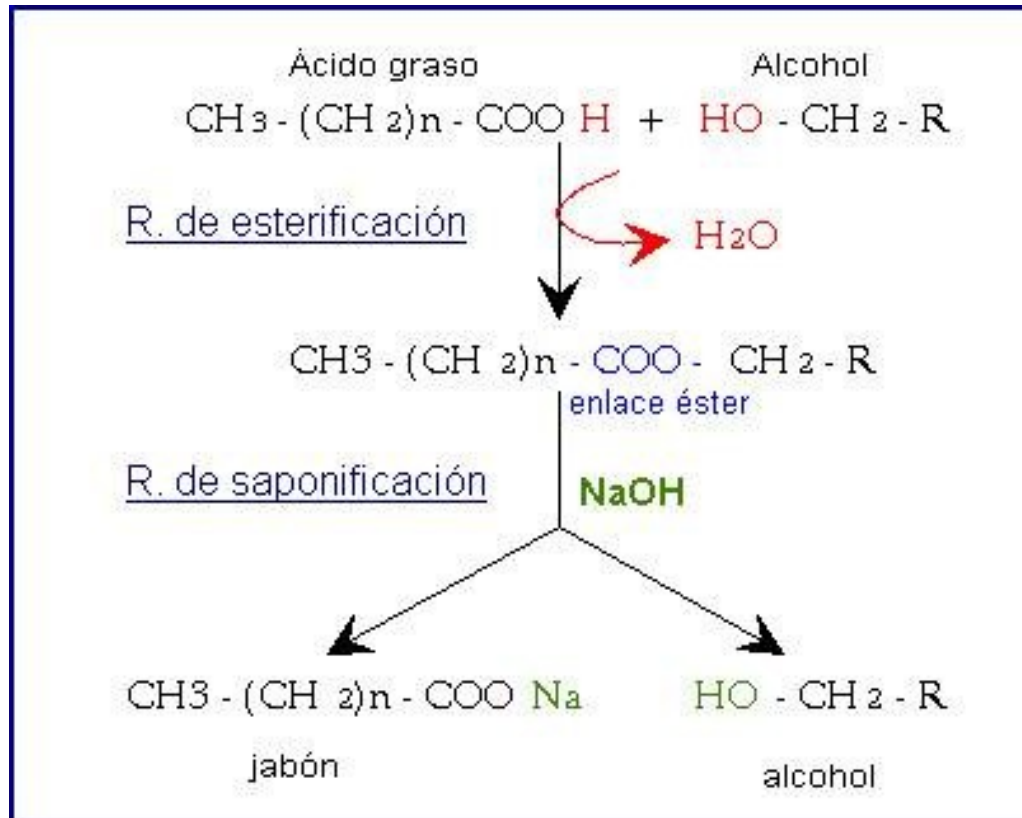


Saponificació

Reacció d'un àcid gras amb una base forta (NaOH o KOH) que dóna lloc a una sal d'àcid gras, anomenada SABÓ.



Representació de l'esterificació d'un àcid gras seguida d'una saponificació

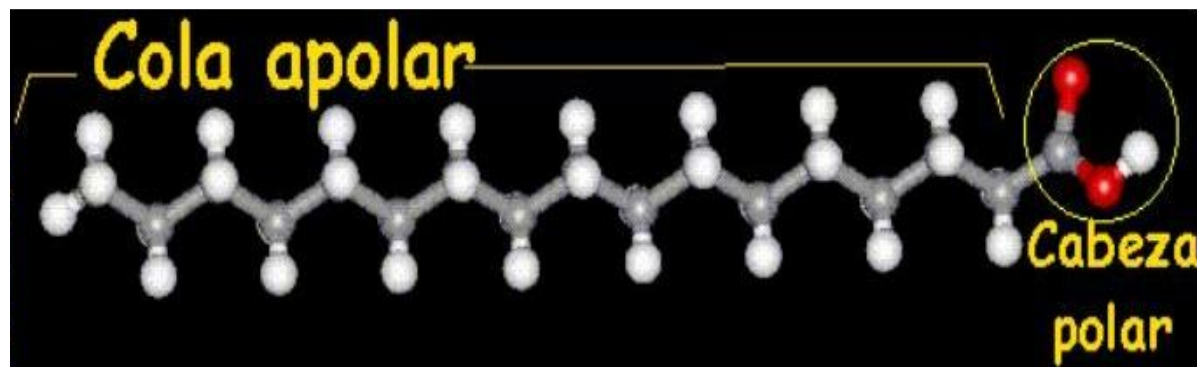


Propietats físiques dels àcids grassos.

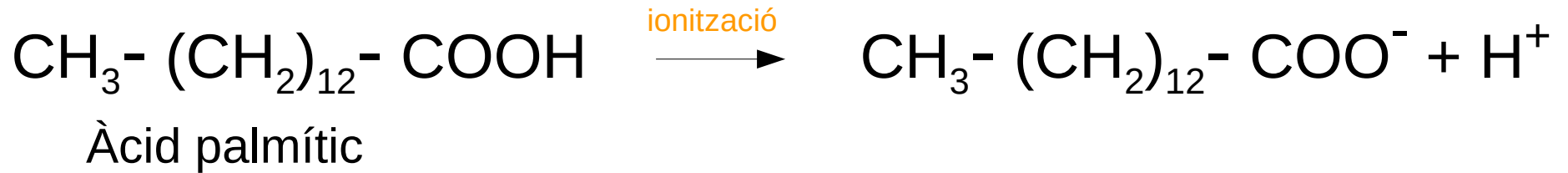
Solubilitat

En ambient aquós i a pH fisiològic (7,4), els àcids grassos lliures són **molècules amfipàtiques**:

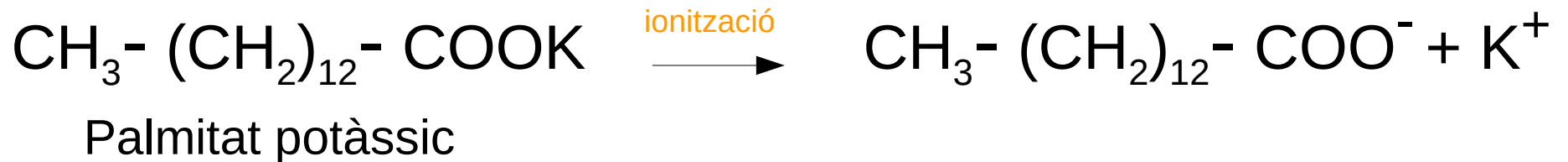
- **Cua hidrocarbonada apolar** (insoluble en aigua = hidròfoba = lipòfila). Aquestes cues mostren tendència a establir enllaços de Van der Waals amb altres cadenes hidrocarbonades.
- **Regió polar** (soluble en aigua = hidròfila = lipòfoba). L'extrem carboxil es troba ionitzat, amb una càrrega negativa COO^- , amb tendència a establir atraccions de tipus elèctric amb altres molècules polars com l'aigua.



Els àcids grassos en **medi aquós es troben dissociats.**



Els sabons dels àcids grassos també són molècules amfipàtiques i en medi aquós també es troben dissociats.

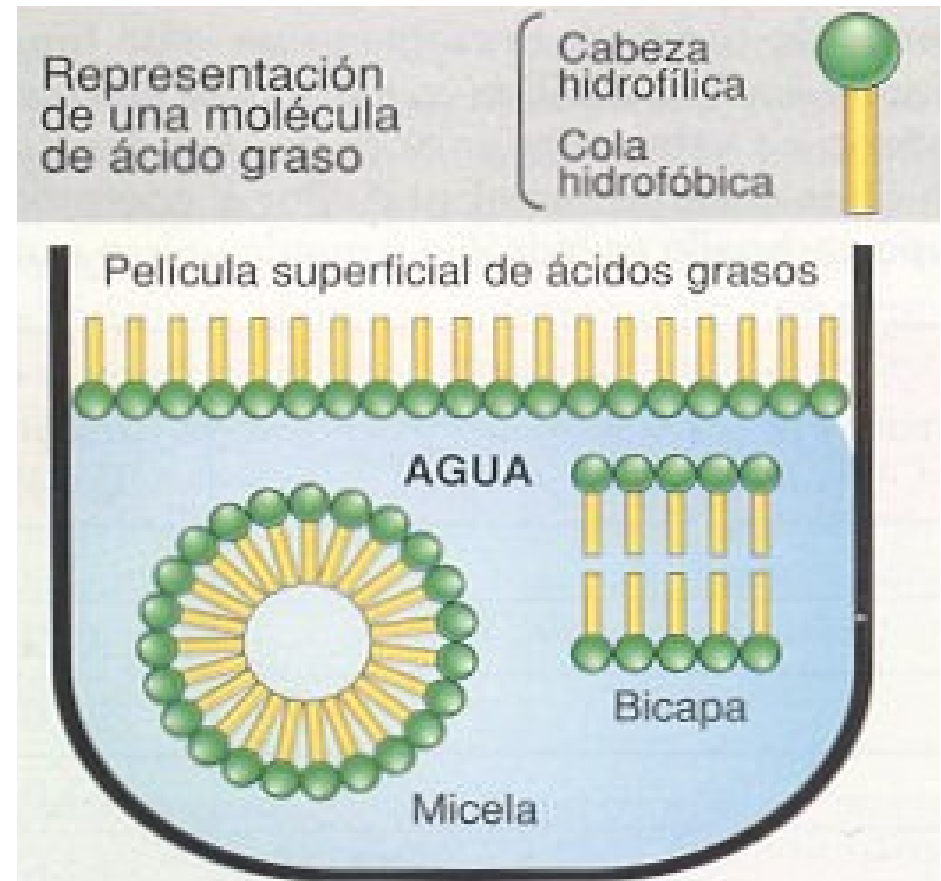


Com que la regió apolar d'un àcid gras és molt més gran que la regió polar, **els àcids grassos no es dissolen en l'aigua.**

En medi aquós, els caps hidròfils dels àcids grassos s'orienten cap a les molècules d'aigua, mentre que les cues hidròfobes s'allunyen d'ella, la qual cosa explica la formació de diversos tipus d'estructures:

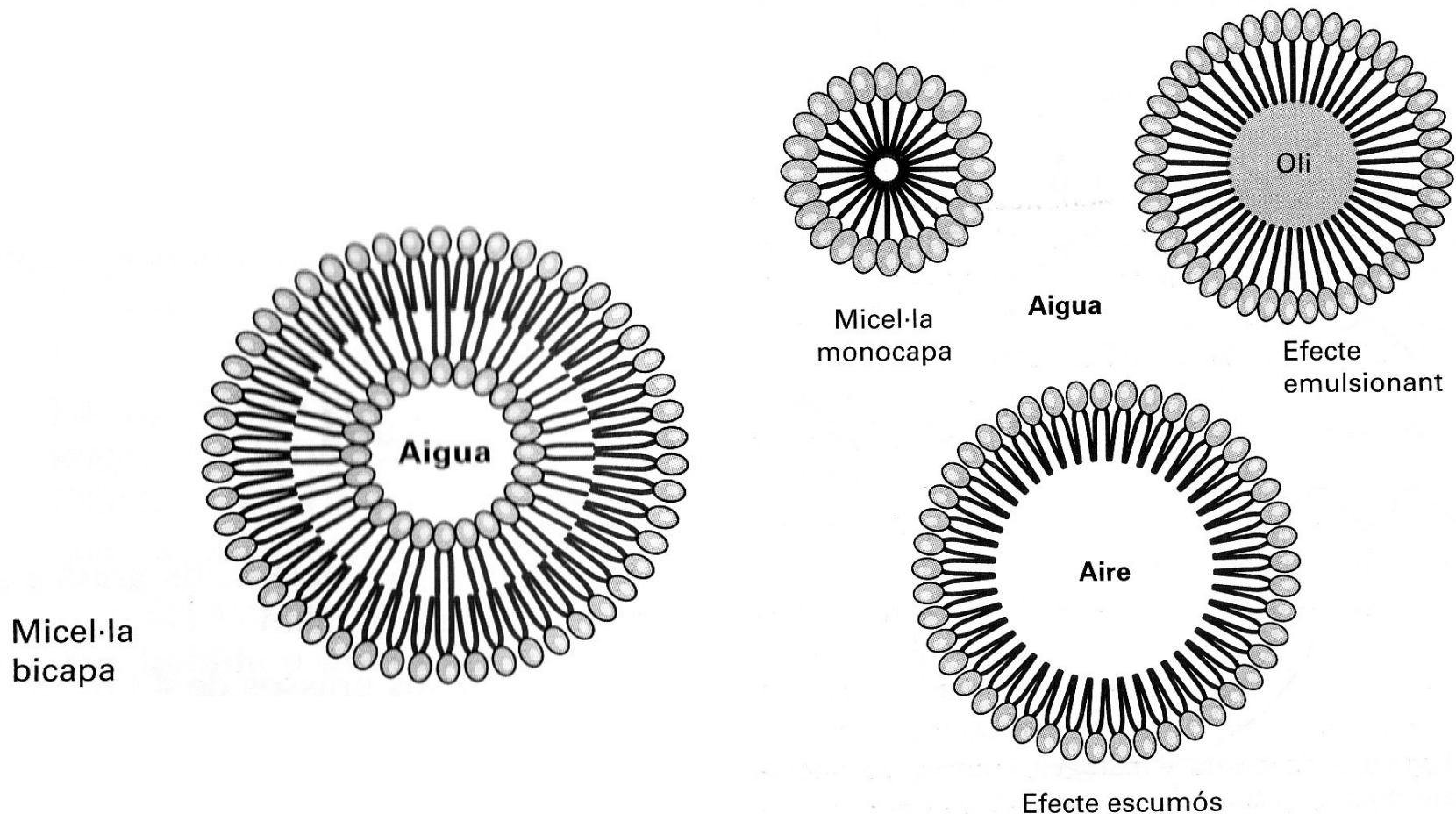
- pel·lícules superficials
- micel·les
- bicapes lipídiques.

Les cues hidrocarbonades tendeixen a relacionar-se entre si mitjançant interaccions hidrofòbiques creant ambients on no hi ha aigua.



Quan els sabons s'afegeixen a una dissolució aquosa que conté greix, formen micel·les facilitant així l'emulsió del greix i la seva eliminació.

Les micel·les del sabó poden ser monocapa o bicapa. Si atrapen aire en el seu interior, tenen un **efecte escumós**. Si atrapen gotes de lípids, tenen un **efecte emulsionant o detergent**.

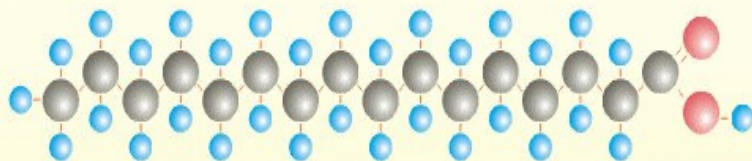


Punt de fusió

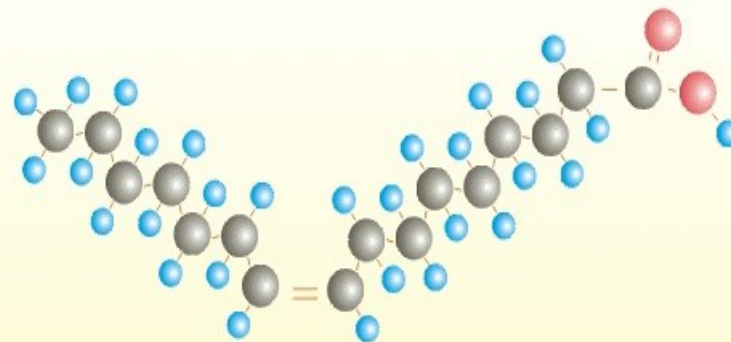
El punt de fusió dels àcids grassos **augmenta amb la llargària** de la cadena hidrocarbonada i **disminueix amb el grau d'insaturació** d'aquesta. Aquest fet condiciona la consistència física de la mescla que els contenen.

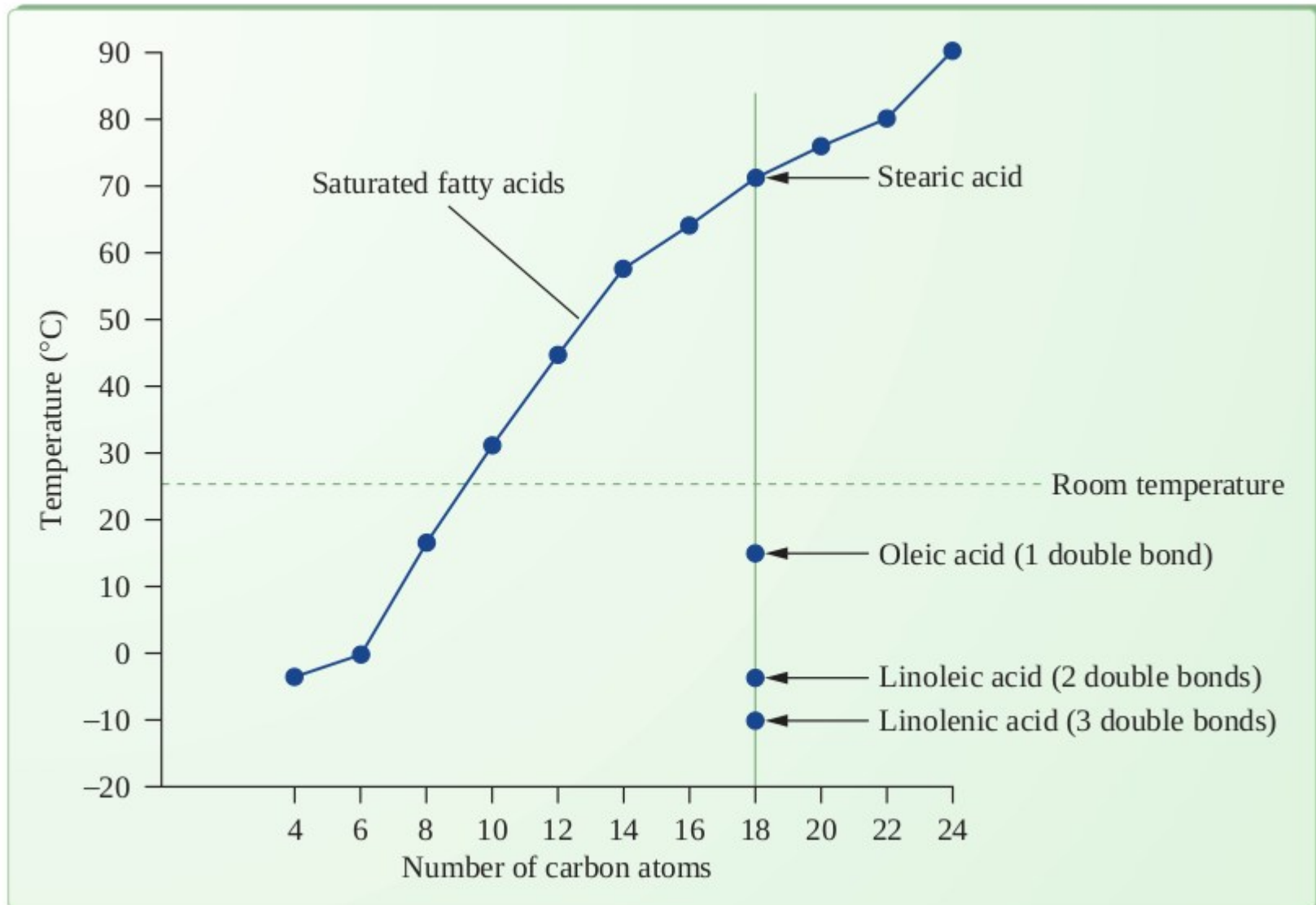
Els punts de fusió dels àcids grassos insaturats són més baixos que els dels saturats de pes molecular semblant.

Ácido graso saturado



Ácido graso insaturado

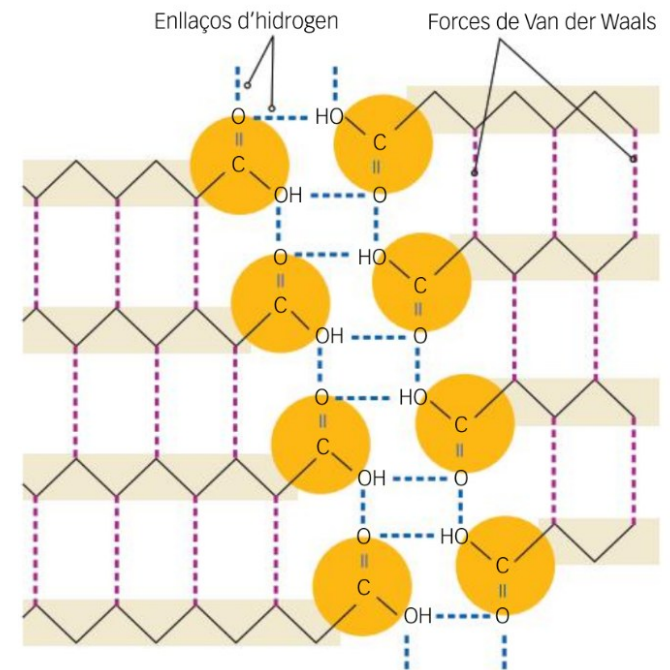




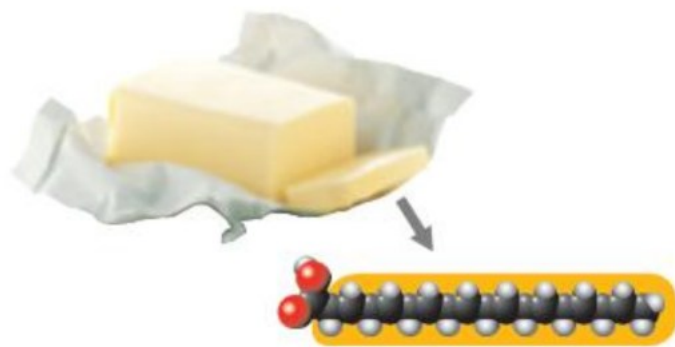
El punt de fusió augmenta a mesura que augmenta el el nombre d'àtoms de carboni de la cadena. Els punts de fusió dels àcids grassos insaturats són més baixos que el corresponent àcid gras saturat amb el mateix nombre d'àtoms de carboni. A més, a l'augmentar el nombre de dobles enllaços de la cadena disminueix el punt de fusió.

En els àcids grassos saturats, el punt de fusió augmenta a causa del nº de carbonis, mostrant tendència a establir enllaços de Van der Waals entre les cadenes carbonades. Com més llarga sigui la cadena, major és la possibilitat de formació d'enllaços. Per això, **a temperatura ambient, els àcids grassos saturats solen trobar-se en estat sòlid.**

Els colzes que presenten les cues dels insaturats dificulta la formació d'enllaços. Els seus punts de fusió són més baixos. Per això, **a temperatura ambient, els àcids grassos insaturats solen trobar-se en estat líquid.** Si són monoinsaturats són líquids però solidifiquen amb temperatures no gaire baixes, per exemple, a la nevera. Si són poliinsaturats són líquids també a temperatures més fredes.



Formació d'enllaços d'hidrogen i enllaços per forces de Van der Waals entre molècules d'àcids grassos saturats.



Àcid esteàric (18°C), un àcid gras saturat que a temperatura ambient es troba en estat sòlid.



Àcid oleic (18°C), un àcid gras insaturat que a temperatura ambient es troba en estat líquid.

El doble enllaç produeix un colze