

TEMA 3

LÍPIDOS

1. Introducción y clasificación
2. Acidos grasos
3. Ceras
4. Triacilglicéridos
5. Fosfoglicéridos
6. Esfigolípidos
7. Lípidos insaponificables

1. Definición y clasificación

A diferencia de los carbohidratos, que se clasificaban en función de los grupos funcionales que poseían, los **lípidos** no pueden clasificarse de esta manera porque no poseen un grupo funcional característico. En este sentido, los lípidos son sustancias de origen biológico, solubles en disolventes orgánicos (cloroformo, benceno, etc.), y muy poco o nada solubles en agua. Como consecuencia de ello, el término lípido abarca a un gran número de compuestos orgánicos con estructuras muy diversas; no obstante, poseen algo en común, la porción principal de su estructura es de **naturaleza hidrocarbonada** y ésta es la razón de su escasa o nula solubilidad en agua.

Los lípidos desempeñan diversas funciones biológicas de gran importancia, ya que:

- constituyen las principales **reservas energéticas** de los seres vivos
- forman parte de las **membranas** celulares,
- **regulan** la actividad de las células y los tejidos

Así, las grasas, aceites, ciertas vitaminas y hormonas y la mayor parte de los componentes no proteicos de las membranas son lípidos. En este tema, discutiremos las estructuras y propiedades de las clases principales de lípidos.

Una forma de clasificar los lípidos es la que se basa en su comportamiento frente a la reacción de hidrólisis en medio alcalino (**SAPONIFICACIÓN**). Los lípidos saponificables son los que se hidrolizan en medio alcalino produciendo ácidos grasos, que están presentes en su estructura; en este grupo se incluyen las ceras, los triacilglicéridos, los fosfoglicéridos y los esfingolípidos. Los lípidos no saponificables son los que no experimentan esta reacción (terpenos, esteroides y prostaglandinas, en este último grupo también estarían incluidos los ácidos grasos).

2. Ácidos grasos

Se conocen más de 100 ácidos grasos naturales. Se trata de **ácidos carboxílicos**, cuyo grupo funcional (-COOH) está unido a una larga **cadena hidrocarbonada** normalmente no ramificada (Figura 1).

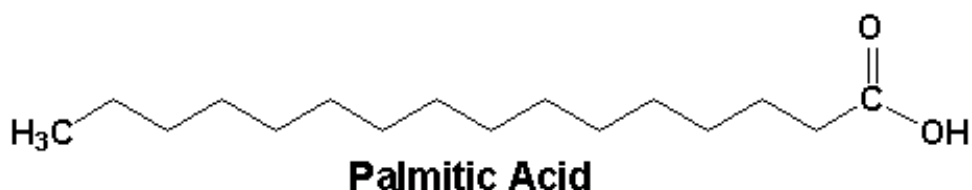


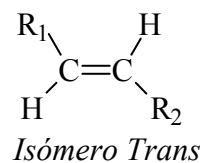
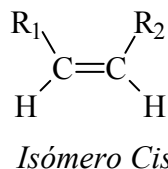
Figura 1.

Estructura química de un ácido graso saturado.

Se diferencian entre sí en la longitud de la cadena y el número y las posiciones de los dobles enlaces que puedan tener. Los que no poseen dobles enlaces se denominan **ácidos grasos saturados** (“de hidrógeno”) y los que poseen uno o más dobles enlaces se denominan **ácidos grasos insaturados**. Los ácidos grasos en estado libre se encuentran en muy bajas cantidades, ya que en su mayoría se encuentran formando parte de la estructura de otros lípidos.

La **Tabla 1** recoge algunos ácidos grasos de interés. La mayoría de los ácidos grasos son compuestos de cadena **lineal y número par** de átomos de carbono, comprendido entre **12 y 22**. Así, el **ácido palmítico** ($C_{16}H_{32}O_2$) y el **ácido esteárico** ($C_{18}H_{34}O_2$), son dos ácidos grasos saturados bastante abundantes, mientras que el **ácido oleico** ($C_{18}H_{34}O_2$), junto con el **linoléico** ($C_{18}H_{32}O_2$), son los ácidos grasos insaturados

más comunes. Obsérvese que todos los ácidos grasos insaturados naturales presentan isomería *cis*. El **isómero cis-** posee los dos hidrógenos hacia el mismo lado, mientras que en el **isómero trans-** se encuentran alternados.



La presencia de dobles enlaces con isomería *cis*-, en los ácidos grasos insaturados, hace que la cadena hidrocarbonada se *doble* en el espacio lo cuál, a su vez, dificulta su empaquetamiento con otras moléculas próximas y asegura que los lípidos que contienen estos ácidos grasos tengan bajos puntos de fusión y, por consiguiente, sean fluidos a temperaturas fisiológicas, lo que facilita, entre otras cosas, su transporte en nuestro organismo.

Tabla 1

Principales ácidos grasos saturados e insaturados.

Common Name	Systematic Name	Abbreviation	Structure	Melting Point (°C)
Saturated Fatty Acids				
Capric	<i>n</i> -Decanoic	10:0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31.6
Lauric	<i>n</i> -Dodecanoic	12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44.2
Myristic	<i>n</i> -Tetradecanoic	14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	53.9
Palmitic	<i>n</i> -Hexadecanoic	16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63.1
Stearic	<i>n</i> -Octadecanoic	18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69.6
Arachidic	<i>n</i> -Eicosanoic	20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	76.5
Behenic	<i>n</i> -Docosanoic	22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	81.5
Lignoceric	<i>n</i> -Tetracosanoic	24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	86.0
Cerotic	<i>n</i> -Hexacosanoic	26:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH	88.5
Unsaturated Fatty Acids				
Palmitoleic	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic	16:1cΔ9	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	0
Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	18:1cΔ9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	16
Linoleic	<i>cis,cis</i> -9,12-Octadecadienoic	18:2cΔ9,12	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	5
Linolenic	all- <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic	18:3cΔ9,12,15	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-11
Arachidonic	all- <i>cis</i> -5,8,11,14-Eicosatetraenoic	20:4cΔ5,8,11,14	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	-50
Branched and Cyclic Acids				
Tuberculostearic	<i>l</i> -D-10-Methyloctadecanoic		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \end{array}$	13.2
Lactobacillic	ω-(2- <i>n</i> -Octylcyclopropyl)-octadecanoic		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH} \end{array}$	29

La Figura 2 muestra las diferencias existentes entre las estructuras espaciales de dos ácidos grasos, uno saturado y otro insaturado.

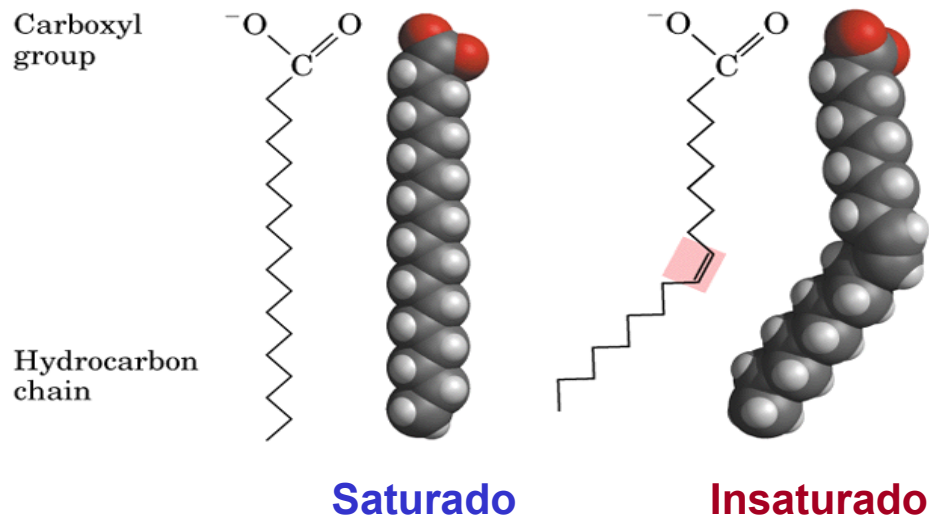
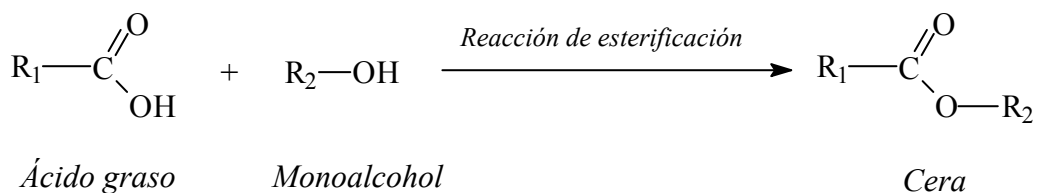


Figura 2.

Estructura tridimensional de dos ácidos grasos. Se observa cómo la presencia de la insaturación de configuración CIS torsiona la estructura espacial de la molécula, a diferencia de la estructura lineal del ácido graso saturado.

3. Ceras

Las ceras son lípidos saponificables, formados por la esterificación de un ácido graso y un monoalcohol de cadena larga.



Los alcoholes constituyentes de las ceras también tienen un número par de átomos de carbono, que oscila entre 16 y 34 (Figura 3).

Dos de las ceras más comunes son la de *carnauba*, de origen vegetal, que se utiliza como cera para suelos y automóviles; y la *lanolina* (en la que el componente alcohólico es un esteroide) que se utiliza en la fabricación de cosméticos y cremas.

Las ceras son blandas y moldeables en caliente, pero duras en frío. En las plantas se encuentran en la superficie de los tallos y de las hojas protegiéndolas de la pérdida de humedad y de los ataques de los insectos. En los animales también actúan como cubiertas protectoras y se encuentran en la superficie de las plumas, del pelo y de la piel.

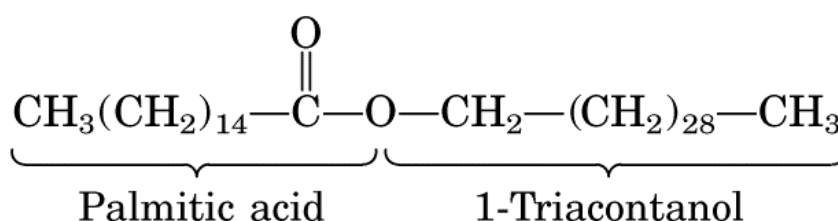


Figura 3.

Ejemplo de cera. Esterificación del ácido palmítico (16 átomos de carbono) con un monoalcohol de cadena larga (30 átomos de carbono).

4. Triacilglicéridos

Aunque tradicionalmente se ha empleado el nombre de triglicéridos, las normas actuales de formulación recomiendan que este término deje de utilizarse y se cambie por el indicado. El nombre de Triacilglicéridos (TAGs) describe adecuadamente la estructura de estos compuestos, pues poseen el esqueleto del **glicerol** unido a (*esterificado con*) **tres ácidos grasos** (grupos acilos). Se trata, pues, de triésteres formados por tres moléculas de ácidos grasos y una molécula de glicerol (Figura 4).

El punto de fusión de los TAGs viene determinado por la naturaleza de los ácidos grasos que lo forman. Los TAGs que son sólidos a temperatura ambiente reciben el nombre de **grasas** (poseen mayor número de grupos acilos saturados), mientras que los que son líquidos a esta temperatura reciben el nombre de **aceites** (poseen mayor número de acilos insaturados). La presencia mayor o menor presencia de ácidos

grasos saturados es responsable de un empaquetamiento más compacto o más débil, dando lugar a grasas o aceites, respectivamente (Figura 5).

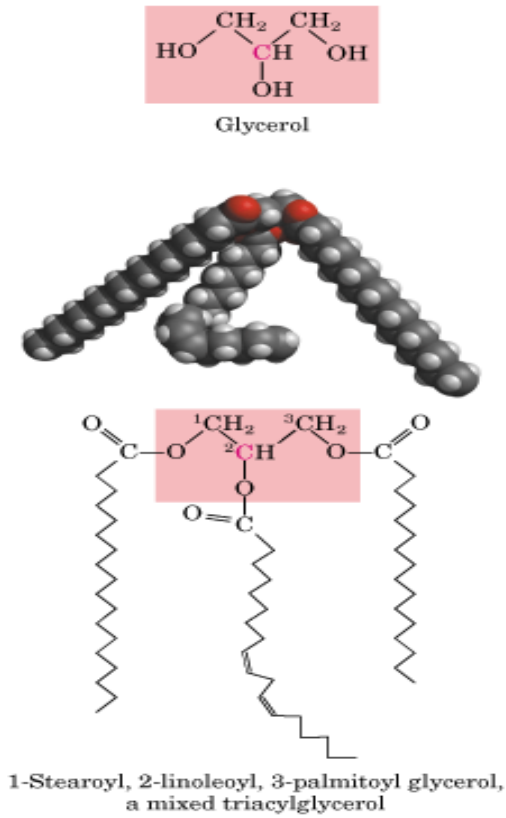
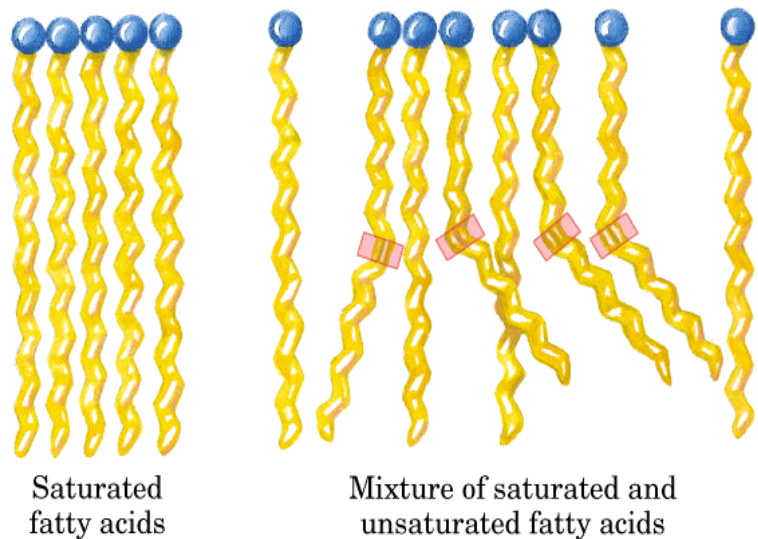


Figura 4.

Ejemplo de triacilglicérido. Esterificación de tres ácidos grasos con los tres hidroxilos de las molécula de glicerol.

Figura 5.

Empaquetamiento de los ácidos grasos. Empaquetamiento compacto (saturados) y débil (insaturados).



No obstante las grasas y aceites naturales no son puros, sino una mezcla de TAGs. Entre las grasas y aceites más comunes destaca, como TAG más puro, el aceite de oliva (84 % de ácido oléico). La Figura 6 compara de forma sencilla la diferente composición en ácidos grasos de algunas grasas y aceites naturales.

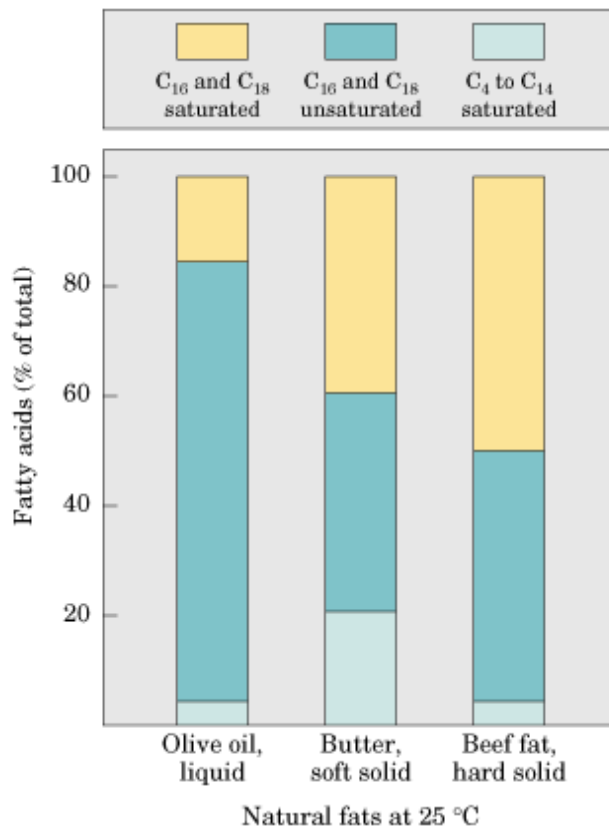


Figura 6.

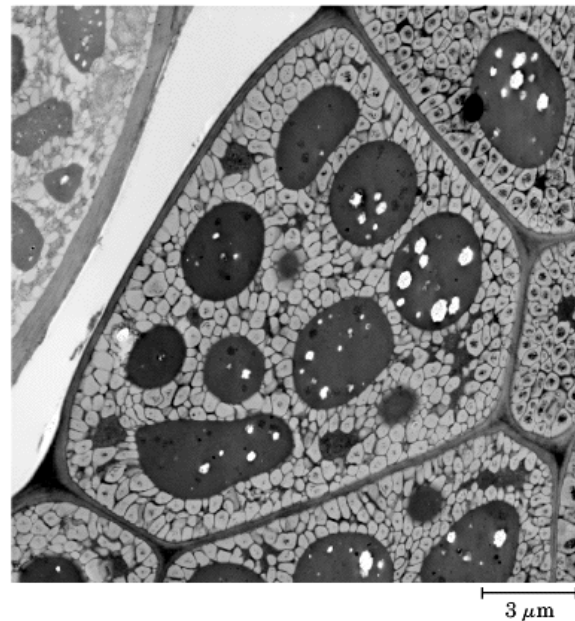
Composición de ácidos grasos en sustancias naturales. Porcentaje de ácidos grasos saturados e insaturados en aceite de oliva, mantequilla y carne de vacuno.

Las grasas constituyen una forma eficiente de almacenamiento de energía metabólica. Esto se debe a que las grasas están menos oxidadas (más hidrogenadas) que los glúcidos (glucógeno) de ahí que su rendimiento de energía en la oxidación sea significativamente mayor. Las grasas proporcionan alrededor de **seis veces más energía** metabólica que un peso igual de glucógeno. El contenido en grasa de las personas normales (21 % en hombres, 26 % en mujeres) les permite sobrevivir en ayuno de dos a tres meses; por el contrario, el suministro corporal de glucógeno, puede cubrir las necesidades metabólicas durante menos de un día (ojo con las dietas, posibilidad de nivel cero de glucosa). Además la apolaridad de las grasas facilita mucho su almacenamiento en forma anhidra (cosa que no ocurre con el glucógeno, que se moviliza más fácilmente). En los animales, los **adipocitos** son células especializadas

en la síntesis y almacenamiento de TAGs, concentrándose en el **tejido adiposo** (Figura 7).

Figura 7.

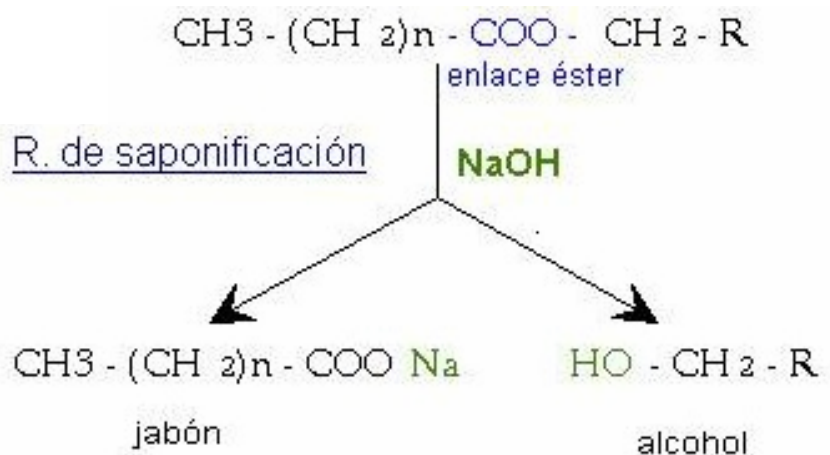
Micrografía de tejido adiposo.
Acumulación de grasa en los adipocitos.



Los TAGs experimentan las mismas reacciones que los ésteres. Una de las reacciones más importantes es su hidrólisis, que puede ser alcalina (bajo el punto de vista industrial) o enzimática (por lipasas, en el organismo). La hidrólisis alcalina o **saponificación**, es el proceso base para la **fabricación de los jabones** (Figura 8), mientras que la hidrólisis enzimática se produce en la **degradación de las grasas** ingeridas como alimentos.

Figura 8.

Reacción de saponificación.



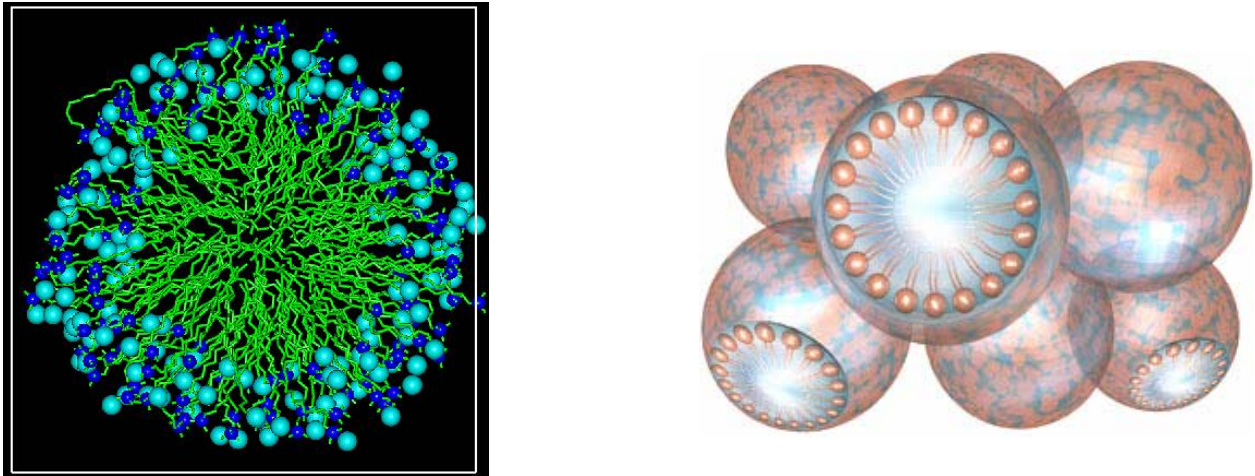
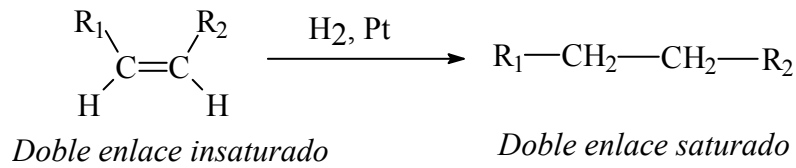


Figura 9.

Micela y emulsión.

Los **jabones** se obtienen calentando grasas naturales con una disolución alcalina (de carbonato sódico o hidróxido sódico). Tras la hidrólisis, el jabón (sales sódicas de ácidos grasos) se separa del resto mediante precipitación al añadir sal a la mezcla de reacción, tras lo cuál se lava y purifica. El jabón así obtenido es el de tipo industrial. Estos, al igual que otros lípidos polares, **forman micelas** (Figura 9) en contacto con el agua. Esta propiedad explica su capacidad limpiadora, pues actúan disgregando la mancha de grasa o aceite formando pequeñas micelas en las que las partes **hidrofóbicas** (apolares) rodean la grasa y las partes **hidrofilicas** (polares, debido al grupo carboxilato) quedan expuestas hacia el agua. De esta manera, se forma una **emulsión** (gotas cargadas negativamente) que son arrastradas por el agua en forma de diminutas partículas.

Otra reacción importante de los TAG es la **hidrogenación** catalítica de los grupos acilo insaturados existentes en los aceites vegetales. Mediante este proceso los TAGs con grupos acilos insaturados se transforman en TAGs saturados. Esta reacción se vienen realizando en la industria desde hace muchos años para la producción de **margarinas** de uso culinario, a partir de aceites vegetales abundantes y baratos (como el de soja y el de maíz).



5. Fosfoglicéridos

Los fosfoglicéridos (FFGs) son componentes esenciales de las membranas biológicas. Se trata también de **ésteres del glicerol**, pero sólo poseen **dos grupos acilo** unidos a los átomos de oxígeno de los carbonos 1 y 2 del glicerol, mientras que el tercer hidroxilo está esterificado con el **ácido fosfórico**, el cuál a su vez se encuentra unido a un resto X de distinta naturaleza, resto que da nombre al FFG (Figura 10).

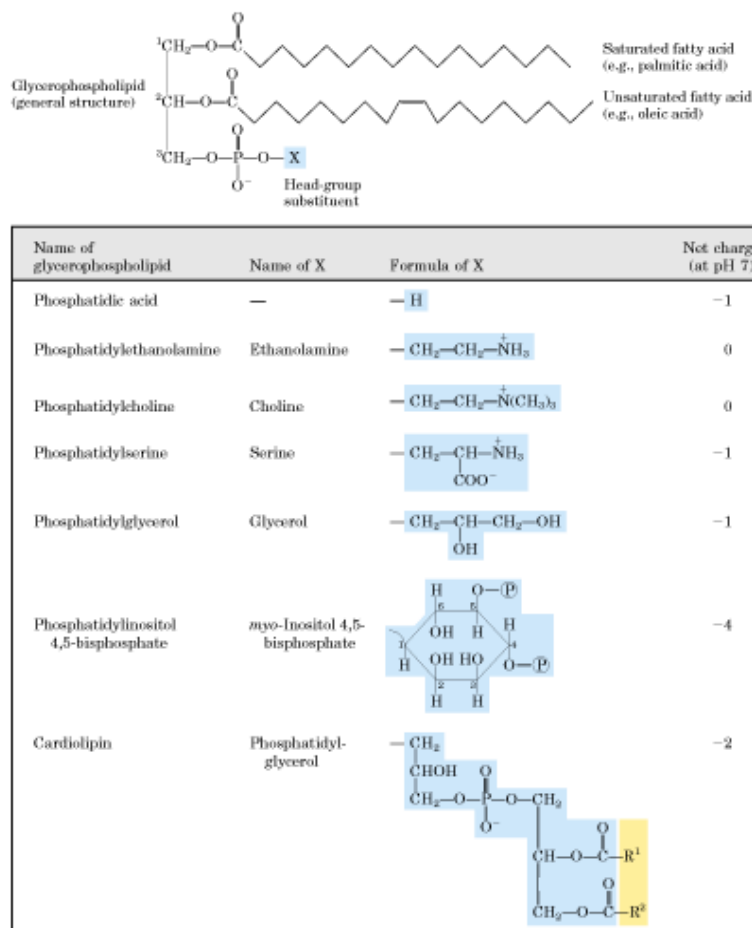


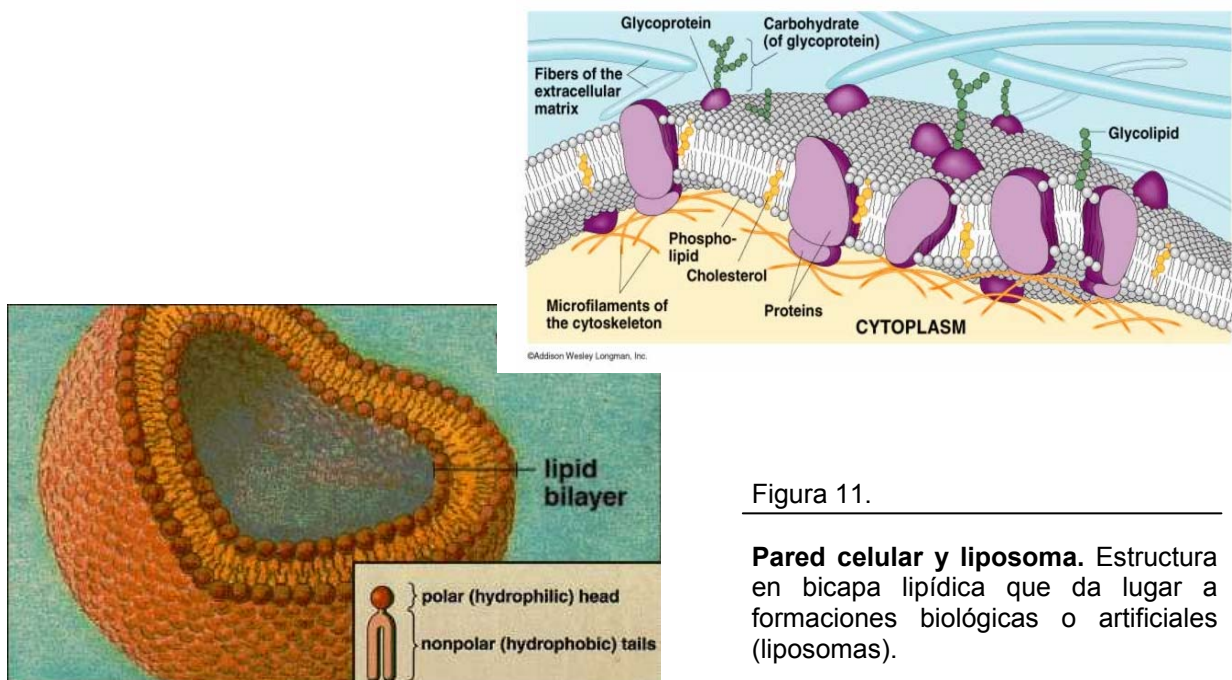
Figura 10.

Estructura de fosfoglicéridos. Esterificación de dos ácidos grasos y una molécula de ácido fosfórico con los tres hidroxilos de las molécula de glicerol.

Los diferentes FFGs difieren en el tamaño, forma y carga eléctrica de los grupos (X) de la cabeza polar. A su vez, cada tipo de FFG puede existir en muchas especies químicas

distintas que se diferencian en sus grupos acilos (parte apolar). Habitualmente hay un grupo acilo saturado y otro insaturado. Los FFG más abundantes en las membranas de las células de animales y de plantas superiores son la fosfatidil-etanolamina y la fosfatidil-colina, mientras que el fosfatidil-glicerol y el difosfatidil-glicerol son más frecuentes en membranas bacterianas (Figura 10).

Como se puede apreciar en la fosfatidilcolina ó la cardiolipina, los FFGs poseen una cabeza polar (grupo X) y una cola apolar (cadena hidrocarbonada); este tipo de compuestos reciben el nombre de **anfipáticos** (también lo son los ácidos grasos). Esta característica estructural posee una gran importancia, pues gracias a ello los FFGs pueden agruparse al interaccionar las partes apolares, dando lugar a estructuras más complejas como las membranas biológicas celulares (Figura 11).



6. Esfingolípidos

Los esfingolípidos (EFLs), son lípidos complejos cuyo esqueleto está constituido por la **esfingosina** o la **dihidroesfingosina**, en lugar de glicerol. Son también componentes importantes de las membranas celulares, debido a su naturaleza anfipática.

Bajo el punto de vista estructural, todos los EFLs contienen tres componentes básicos: un **grupo acilo** (procedente de un ácido graso), una molécula de **esfingosina** (o su

derivado hidrogenado) y **una cabeza polar** (Figura 12). La zona polar puede estar formada por un grupo fosfato unido a un resto X (de similar naturaleza que el presente en los fosfoglicéridos), dando lugar a los *fosfoesfingolípidos*, ó a una molécula de azúcar, dando lugar a los *glicoesfingolípidos*.

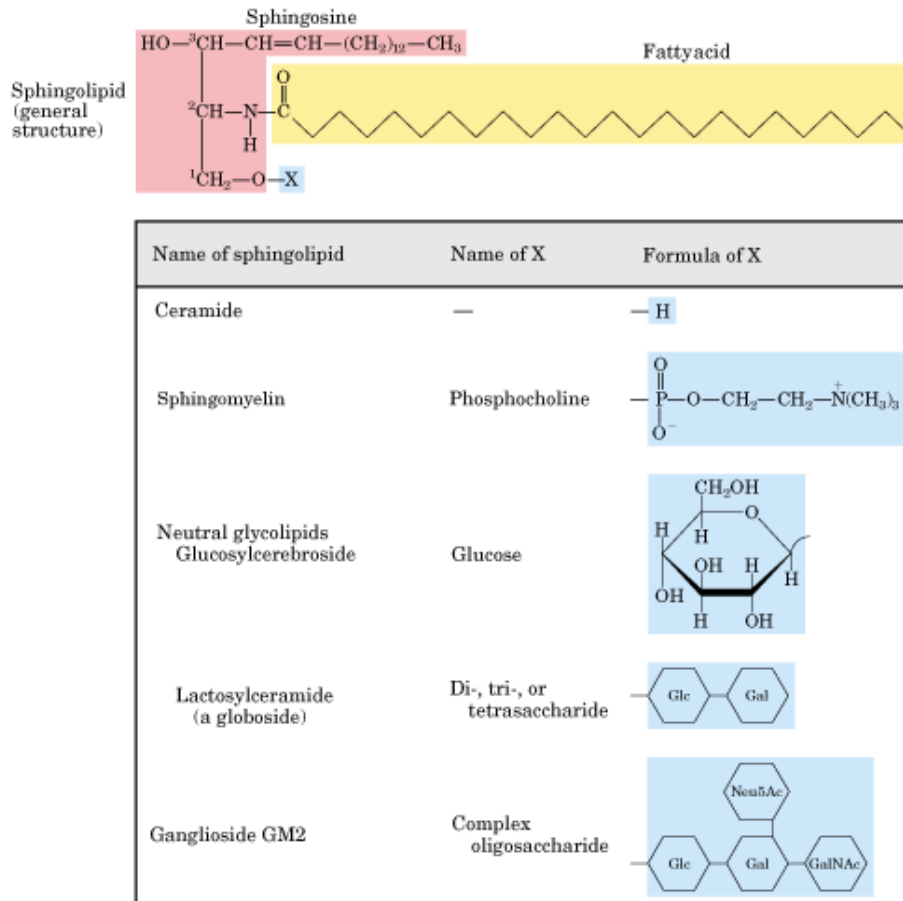


Figura 12.

Estructura de los esfingolípidos. Esterificación de la molécula de esfingosina con un ácido graso y un grupo polar responsable del carácter anfipático de la molécula. Principales esfingolípidos.

Los FELs se encuentran presentes en cantidades importantes en el tejido nervioso y cerebral. En ellos, un grupo hidroxilo del fosfórico está esterificado con colina o etanolamina y se conocen con el nombre general de *esfingomielinas*, el FEL más abundante en las vainas membranosas que envuelven y aíslan eléctricamente los axones de las neuronas (Figura 13).

En los *glicoesfingolípidos*, la cabeza polar la forma un carbohidrato. Así, los denominados **galactocerebrósidos** son los más abundantes en las membranas de las células neuronales del cerebro y tienen un grupo de cabeza polar que es la β -D-galactosa.

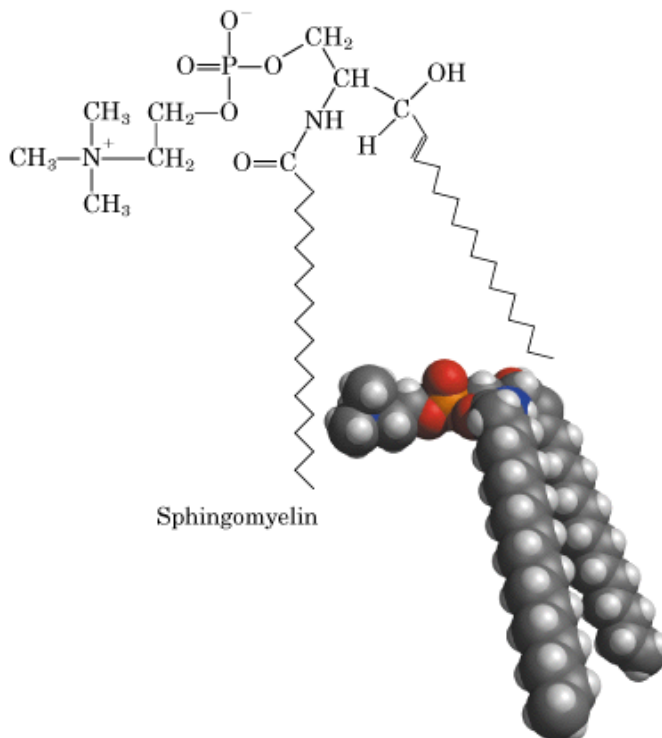


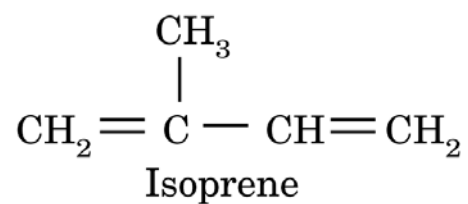
Figura 13.

Estructura de la esfingomielina.

7. Lípidos insaponificables

• Terpenos

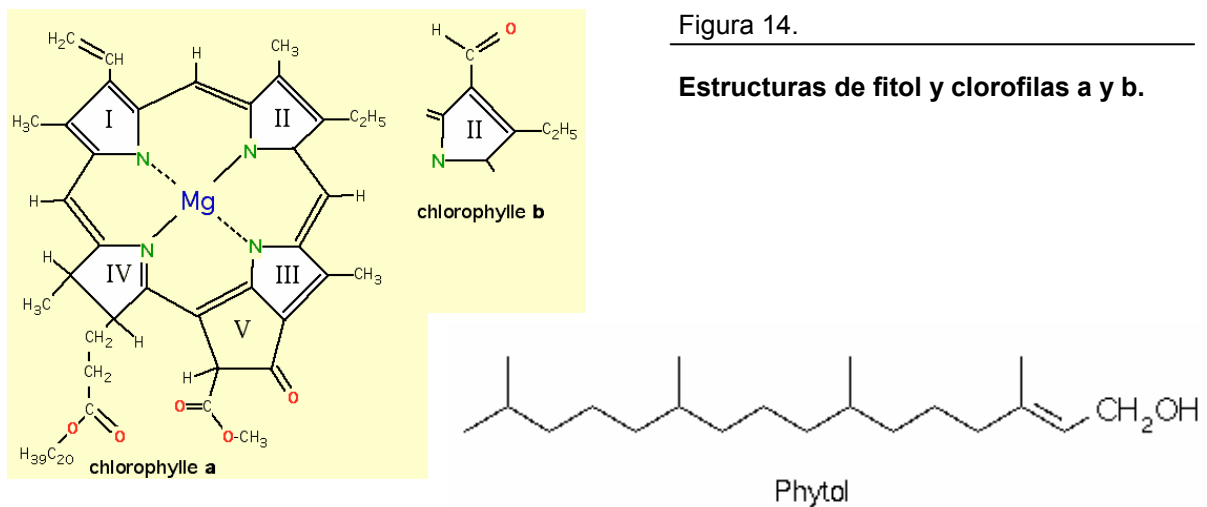
Los terpenos, son lípidos insaponificables, formados por dos o más unidades de *isopreno* (2-metil-1,3-butadieno).



Los terpenos pueden ser moléculas lineales o cíclicas, y algunos de ellos contienen estructuras de ambos tipos. Las sucesivas unidades de isopreno se hallan enlazadas por lo común mediante enlaces cabeza-cola, aunque también existen enlaces tipo cola-cola.

Los terpenos que contienen dos unidades de isopreno, se llaman monoterpenos; los que contienen tres unidades, sesquiterpenos y los que contienen cuatro, seis, y ocho unidades reciben el nombre de diterpenos, triterpenos y tetraterpenos.

En los vegetales se han identificado un gran número de terpenos, muchos de los cuales poseen olores o sabores característicos, y son componentes principales de los aceites esenciales obtenidos de las plantas (limoneno, geraniol, mentol o alcanfor). Por su parte el fitol (diterpeno) es un componente esencial de la clorofila, molécula esencial en la fotosíntesis y, por tanto, situada en la base química de la vida (Figura 14).



Entre los terpenos superiores más importantes figuran el escualeno (triterpeno, encontrado en grandes cantidades en los escualos), precursor del colesterol (que es un esteroide) y el β -caroteno, que junto a otros carotenos es el responsable del color amarillo-anaranjado asociado a determinadas membranas celulares (zanahoria, tomate, etc) y también actúa como precursor de la **Vitamina A o retinol** (Figura 15).

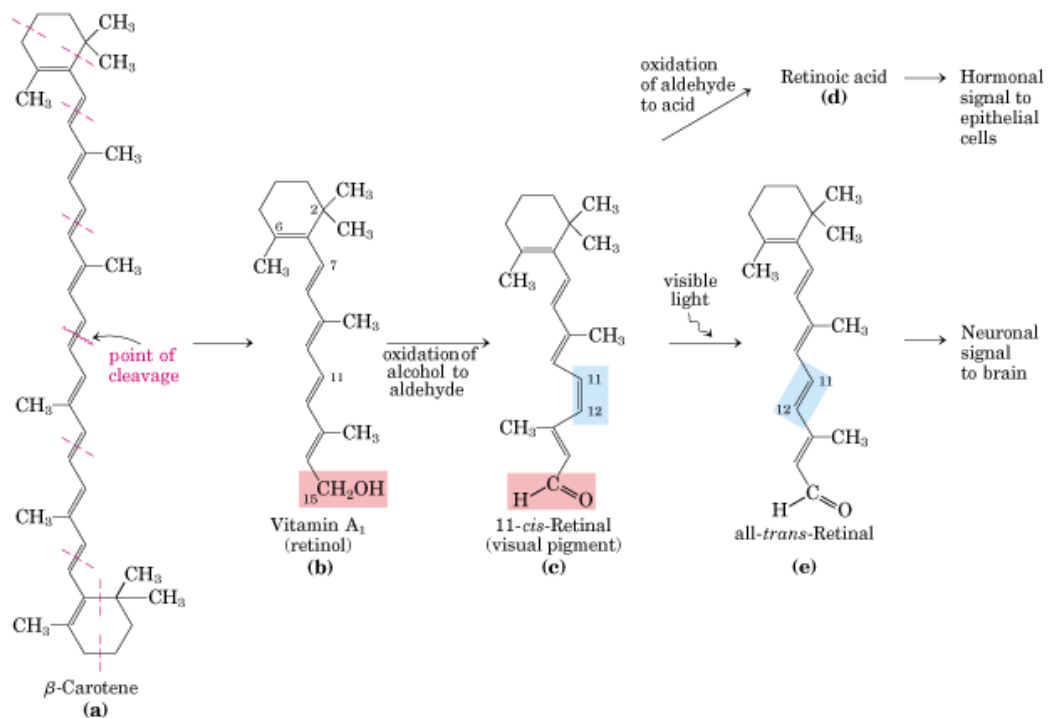


Figura 15.

Estructuras de β-caroteno, vitamina A (retinol) y *cis*-retinal. El β-caroteno es precursor de la vitamina A. La vitamina A y el retinal están implicados en el ciclo químico responsable de la visión. El retinal se produce por oxidación de la vitamina A

• Esteroides

Los esteroides son otro tipo de lípidos no saponificables, que poseen un núcleo común formado por cuatro anillos condensados, tres de los cuales poseen seis átomos de carbono y el cuarto únicamente cinco. El nombre de dicha estructura común es **ciclopentanoperhidrofenantreno**.

Aunque los distintos tipos de esteroides se diferencian en la naturaleza y la posición de los sustituyentes. La mayoría de los esteroides se generan (en los seres vivos) a partir de la ciclación del **escualeno** (un triterpeno lineal); así, el primer esteroide formado en este proceso es el **lanosterol** que posteriormente se transforma en otros muchos esteroides de interés. Uno de ellos es el **colesterol** (Figura 16).

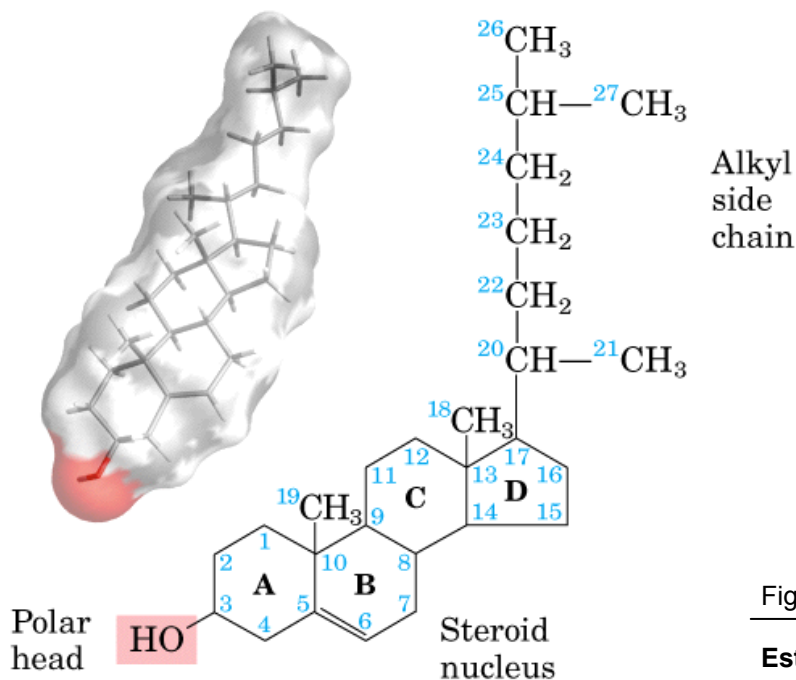


Figura 16.

Estructura del colesterol.

El colesterol es el esteroide mejor conocido y más abundante en el cuerpo humano. Forma parte de las membranas biológicas y es precursor de ácidos biliares, de las hormonas esteroideas y de la Vitamina D. Es también muy abundante en lipoproteínas del plasma sanguíneo, entre ellas la LDL, en las que alrededor del 70 % se encuentra esterificado con ácidos grasos de cadena larga (Figura 17). Por desgracia, es también conocido por su nivel en la sangre y ciertos tipos de enfermedades cardíacas, como la *arterosclerosis*. Esta enfermedad se debe a un exceso de LDL (provocado por varias causas) que se deposita en la superficie interna de las arterias, disminuyendo así su diámetro, produciendo un aumento de la presión sanguínea y, por tanto, un mayor riesgo a sufrir la formación de *ateromas*, causantes en último término de los problemas cardiovasculares que determinan los infartos de miocardio.

Como se ha indicado antes, el colesterol es también el precursor de otros muchos esteroideos, algunos de los cuales se muestran en la Figura 18. La vitamina D, cuya ausencia produce el raquitismo (enfermedad en el crecimiento de los huesos), se sintetiza a partir de un derivado del colesterol (7-dehidrocolesterol) mediante una reacción que requiere irradiación de la piel por la luz solar. Los **ácidos biliares** son compuestos, sintetizados a partir del colesterol, que a modo de detergente ayudan a la

emulsión de los lípidos y a su absorción intestinal. Por su parte, los **andrógenos** son hormonas sexuales masculinas y los **estrógenos** hormonas sexuales femeninas, también derivados del colesterol.

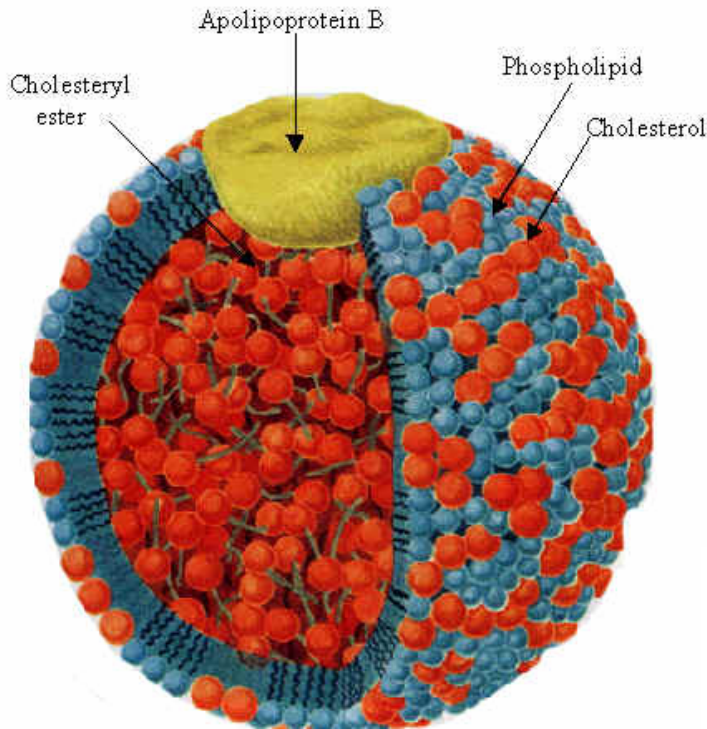


Figura 17.

Estructura de una lipoproteína. Contiene moléculas de colesterol libres y esterificadas con ácidos grasos.

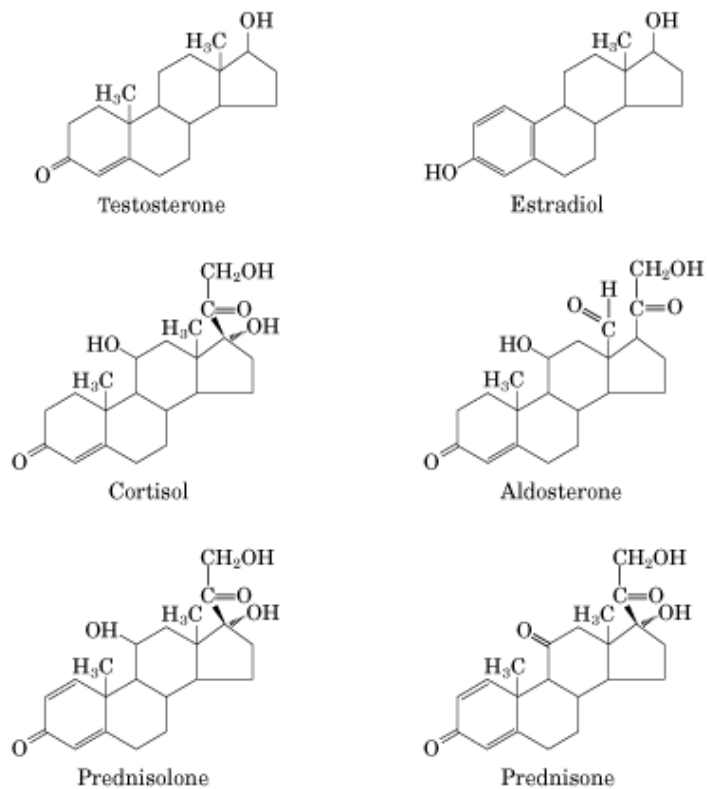


Figura 18.

Algunos esteroides derivados del colesterol.

• Prostaglandinas

Las **prostaglandinas** son lípidos insaponificables que poseen una gran variedad de actividades biológicas de naturaleza hormonal y reguladora, así median en:

- la respuesta antiinflamatoria
- la producción de dolor y fiebre
- la regulación de la presión sanguínea
- la inducción de la coagulación de la sangre
- la inducción al parto
- la regulación del ciclo sueño/vigilia

Las prostaglandinas, se encuentran en cantidades muy pequeñas en tejidos y fluidos corporales, entre ellos los fluidos menstruales y seminales. Todas las prostaglandinas son derivados hipotéticos de la ciclación de ácidos grasos insaturados de 20 carbonos. Las prostaglandinas E_2 y E_{2a} pueden utilizarse terapéuticamente para provocar el aborto o bien para acelerar el parto. También se investiga sobre ellas para la obtención de derivados estables, para su utilización como anticonceptivos.

