

# Lipidi

# Lipidi

Sono sostanze solubili in composti organici non polari, e possono essere suddivise in 6 distinte tipologie sulla base della loro struttura e funzione:

**1. Trigliceridi**

**2. Fosfogliceridi**

**3. Sfingolipidi**

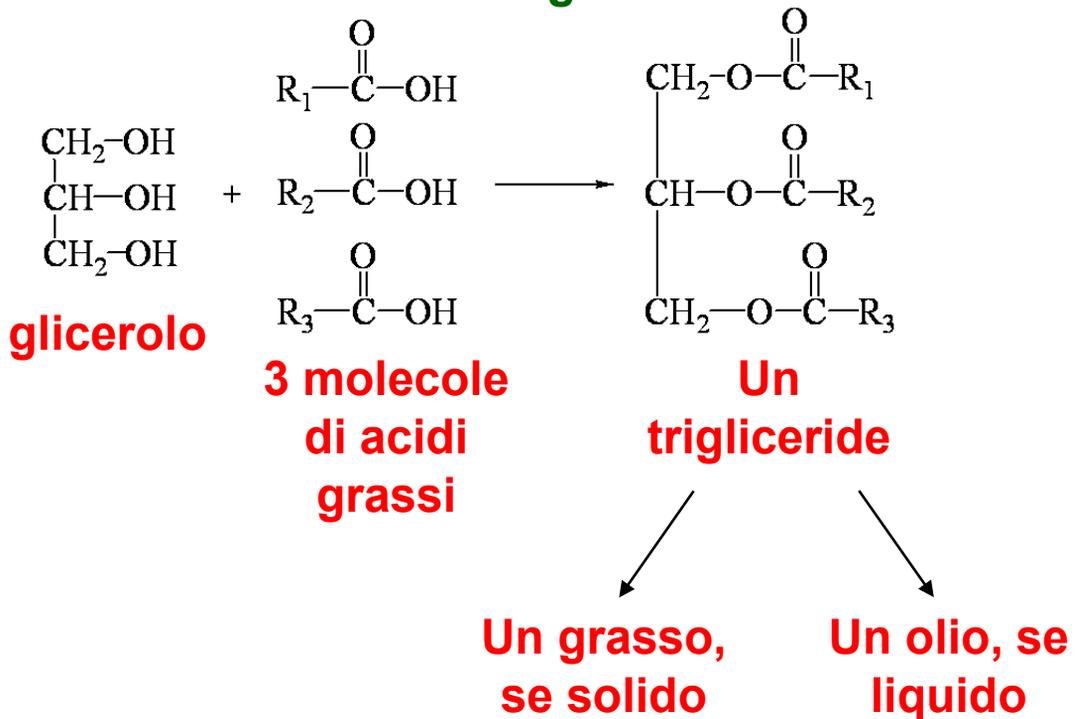
**4. Prostaglandine**

**5. Terpeni**

**6. Steroidi**

# Trigliceridi

Sono triesteri formati dall'unione tra 1 molecola di glicerolo e 3 molecole di acido grasso:



Gli acidi grassi più abbondanti presenti nei grassi animali, negli oli vegetali e nelle membrane biologiche

Atomi di carbonio/ Doppi legami*	Struttura	Nome comune	Punto di fusione °C
<b>Acidi grassi saturi</b>			
12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	Acido laurico	44
14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Acido miristico	58
16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Acido palmitico	63
18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Acido stearico	70
20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	Acido arachidico	77
<b>Acidi grassi insaturi</b>			
16:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Acido palmitoleico	1
18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Acido oleico	16
18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	Acido linoleico	-5
18:3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	Acido linolenico	-11
20:4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Acido arachidonico	-49

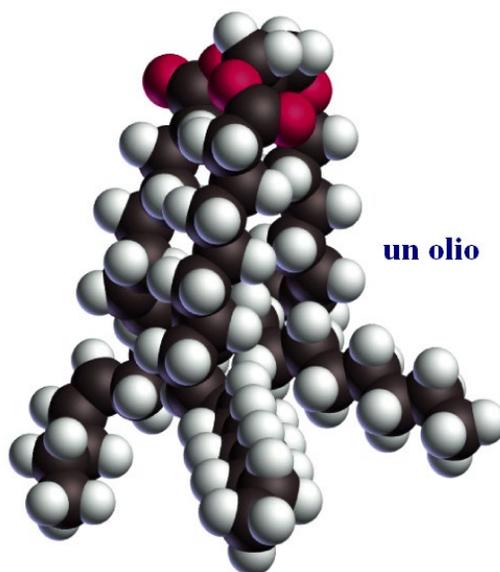
\* Il primo numero rappresenta il numero di atomi di carbonio nell'acido grasso; il secondo il numero di doppi legami carbonio-carbonio nella catena idrocarburica.

Grammi di acido grasso per 100 g di trigliceride per alcuni grassi e oli\*

Grasso o olio	Acidi grassi saturi			Acidi grassi insaturi	
	Laurico (12:0)	Palmitico (16:0)	Stearico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:2)
Grasso umano	–	24.0	8.4	46.9	10.2
Grasso di manzo	–	27.4	14.1	49.6	2.5
Grasso di burro	2.5	29.0	9.2	26.7	3.6
Olio di cocco	45.4	10.5	2.3	7.5	tracce
Olio di mais	–	10.2	3.0	49.6	34.3
Olio di oliva	–	6.9	2.3	84.4	4.6
Olio di palma	–	40.1	5.5	42.7	10.3
Olio di arachide	–	8.3	3.1	56.0	26.0
Olio di soia	0.2	9.8	2.4	28.9	50.7

\* Sono riportati solo gli acidi grassi più abbondanti; altri acidi grassi sono presenti in minor quantità.

**La composizione in acidi grassi è caratteristica della provenienza del trigliceride. In particolare, gli oli contengono alte percentuali di acidi insaturi (fanno eccezione l'olio di cocco e di palma), mentre nei grassi la percentuale degli acidi saturi cresce notevolmente.**



**Solidi o semisolidi  
a T ambiente**

**Liquidi  
a T ambiente**



**Acido palmitoleico**



**Acido oleico**



**Acido linoleico**

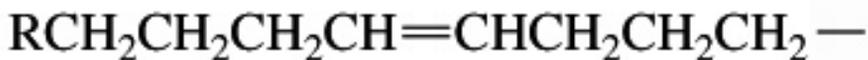
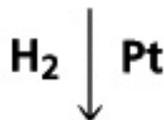
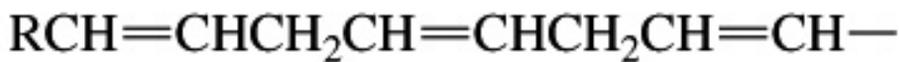


**Acido linolenico**



**Acido arachidonico**

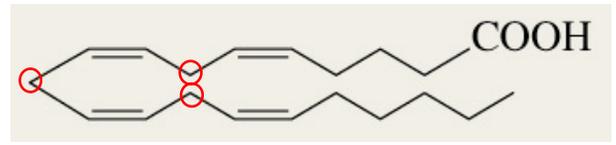
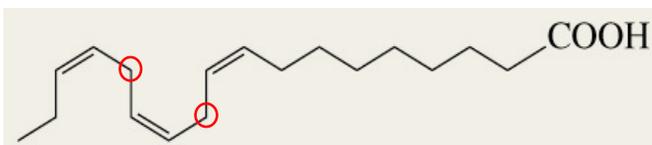
Alcuni o tutti i doppi legami di un olio possono essere ridotti cataliticamente.....



.....portando alla formazione di trigliceridi solidi (grassi), chiamati **margarine**.

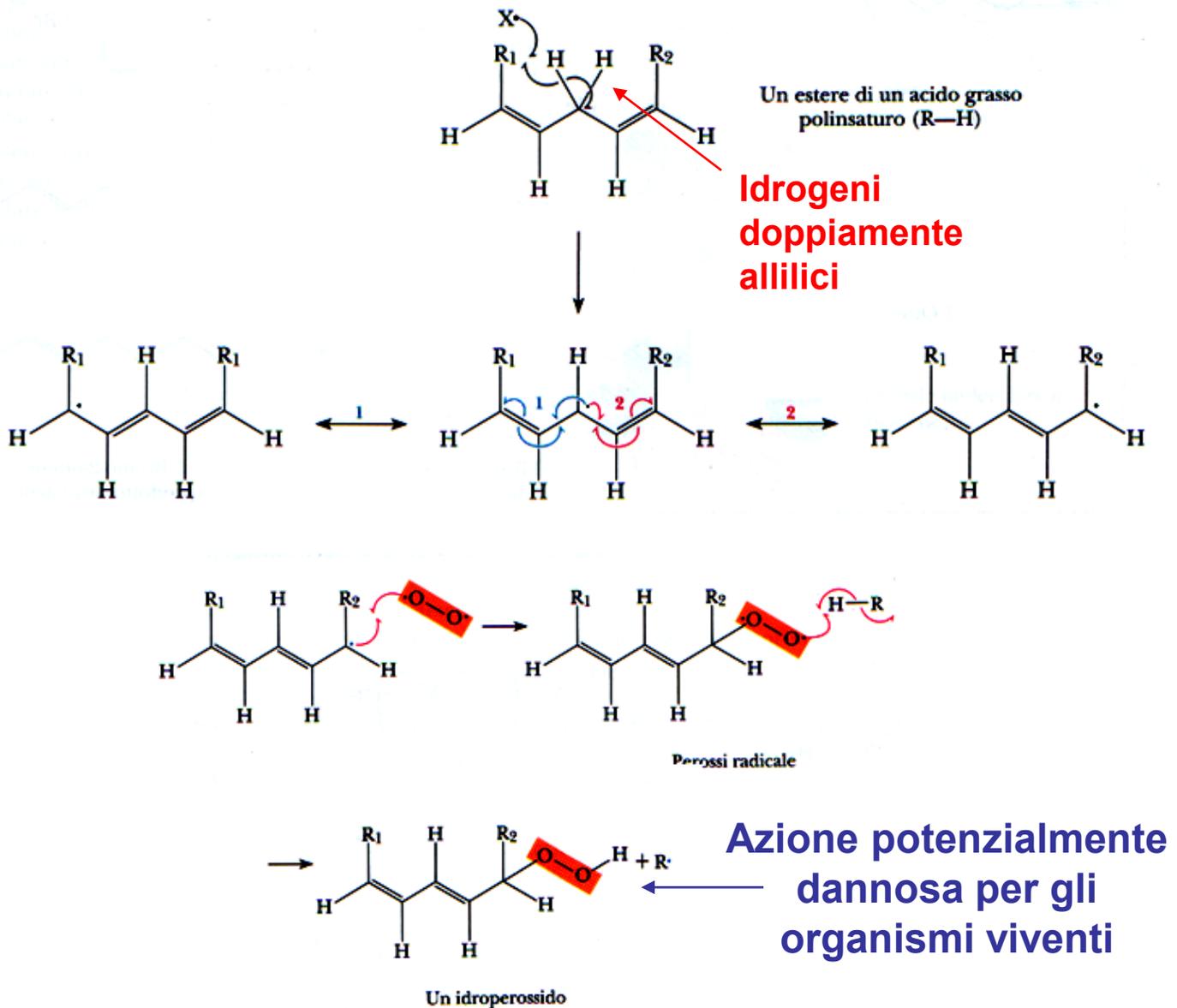
Gli acidi grassi che contengono più di un doppio legame sono detti **polinsaturi**.

Negli acidi grassi naturali i doppi legami hanno sempre configurazione **cis**, e se sono multipli, risultano separati da un gruppo metilenico:

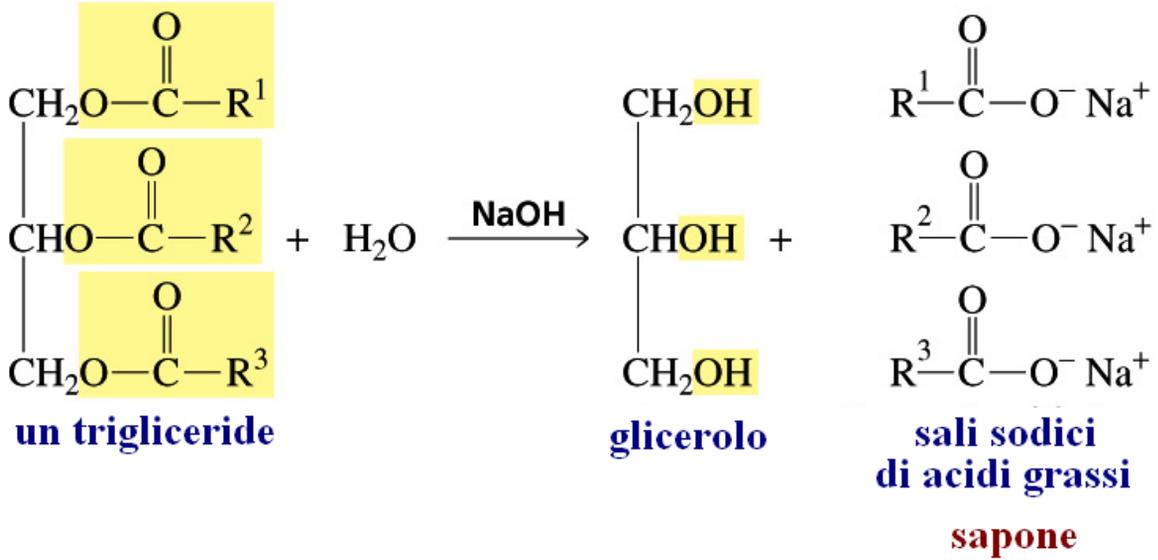


# Autossidazione radicalica

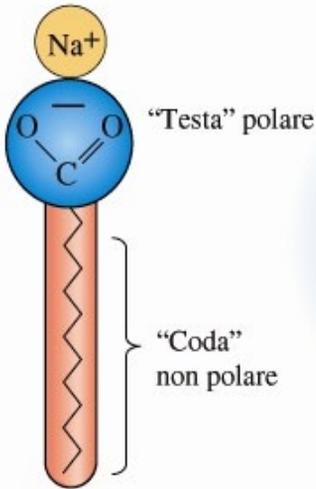
In corrispondenza dei raggruppamenti 1,4-dienici e in presenza di ossigeno (e impurezze radicaliche) può avere luogo **un processo di ossidazione radicalica** (già considerato nel capitolo riguardante questo tipo di reazioni):



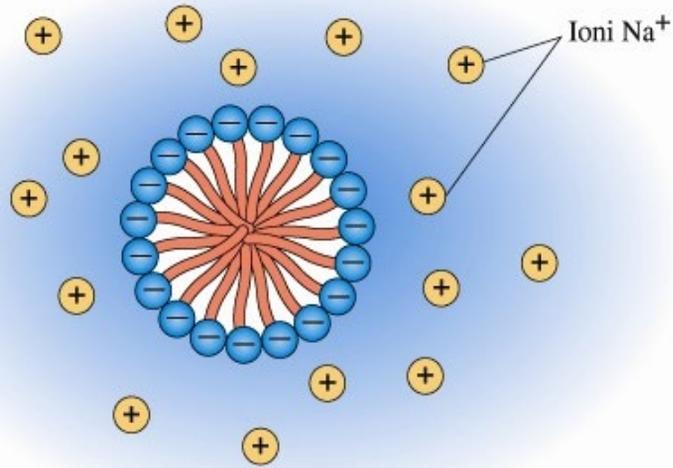
L'idrolisi basica dei trigliceridi (**saponificazione**) fornisce i sali sodici degli acidi grassi e il glicerolo. I sali sodici degli acidi grassi **possiedono proprietà tensioattive** e vengono impiegati come **saponi**



(a) Un sapone



(b) Sezione trasversale di una micella di sapone in acqua



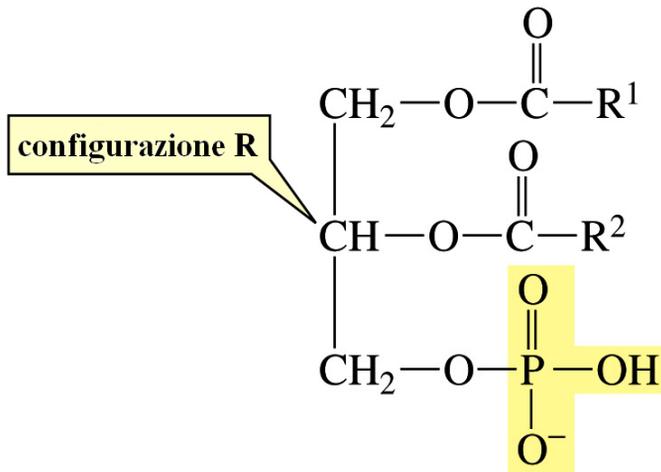
Micelle di sapone. Le catene idrocarburiche non polari (idrofobe) sono aggregate all'interno della micella e i gruppi polari carbossilato (idrofili) sono sulla superficie della micella. Le micelle di sapone si respingono tra loro a causa delle cariche negative presenti sulla superficie.



Una micella di sapone con una goccia di olio o unto "disciolto".

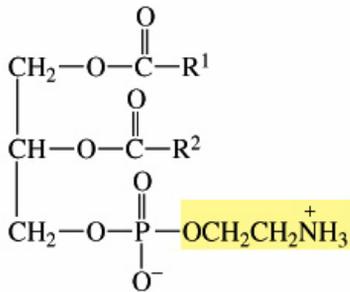
# Fosfogliceridi

Sono triesteri del glicerolo nei quali due funzioni ossidriliche sono **esterificate** con altrettante molecole di acido grasso, mentre la terza è **esterificata** con una molecola di acido fosforico (**acidi fosfatidici**).



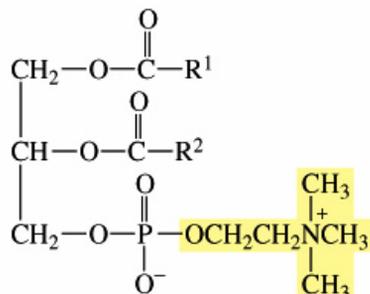
un acido fosfatidico

Nei più comuni fosfogliceridi il residuo fosforico è ulteriormente esterificato, generalmente con una molecola di amminoalcol.



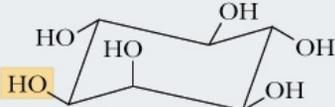
una fosfatidiletanolamina

una cefalina



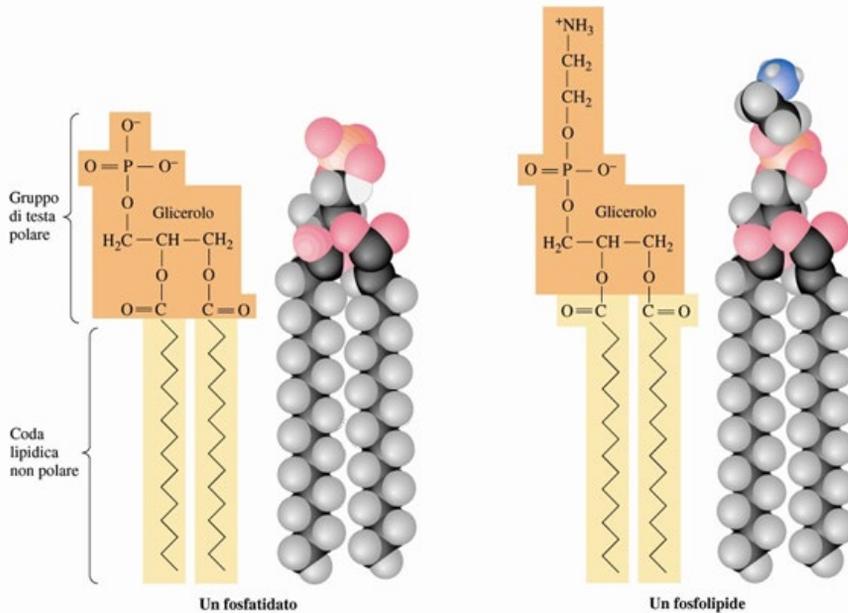
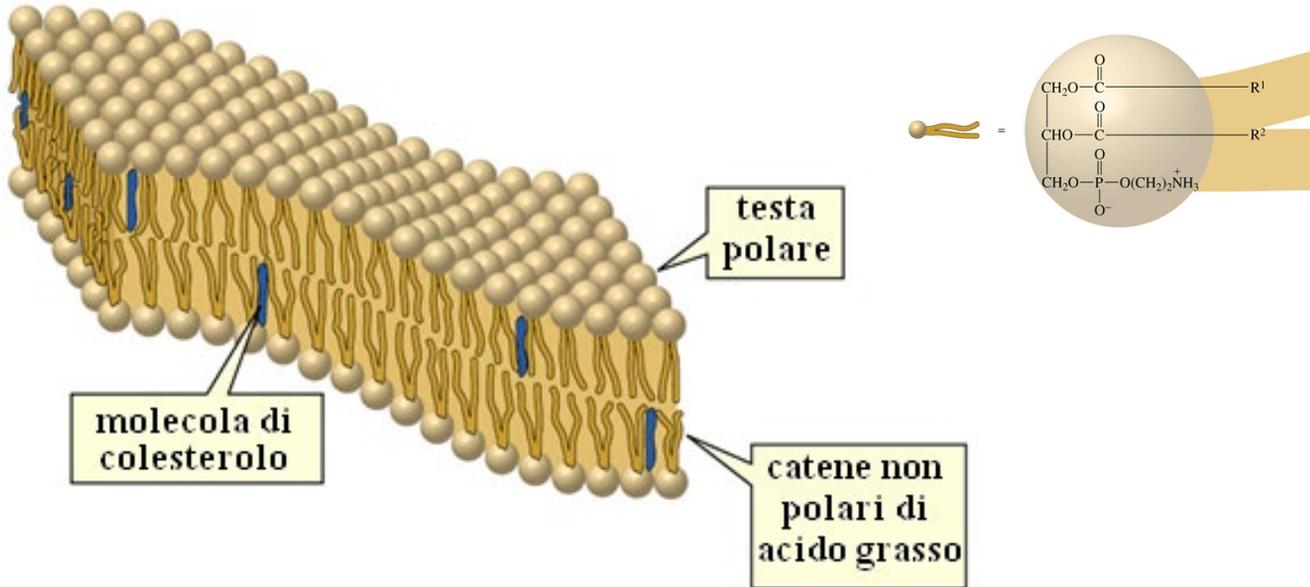
una fosfatidilcolina

una lecitina

Alcoli presenti nei fosfolipidi		
Formula di struttura	Nome	Nome del fosfolipide
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etanolamina	Fosfatidiletanolamina (Cefalina)
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Colina	Fosfatidilcolina (Lecitina)
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$	Serina	Fosfatidilserina
	Inositolo	Fosfatidilinositolo

Sono comunemente chiamati **fosfolipidi**

In ambiente acquoso i fosfogliceridi si autoassemblano formando doppi strati lipidici che tendono ad assumere struttura vescicolare. Nei sistemi viventi costituiscono le membrane cellulari:

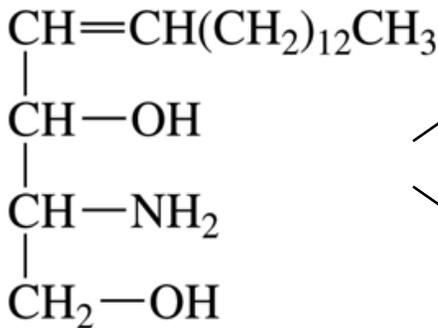


Una maggiore presenza di acidi grassi saturi rende meno fluida la membrana, a causa di un più stretto impaccamento delle catene alifatiche.

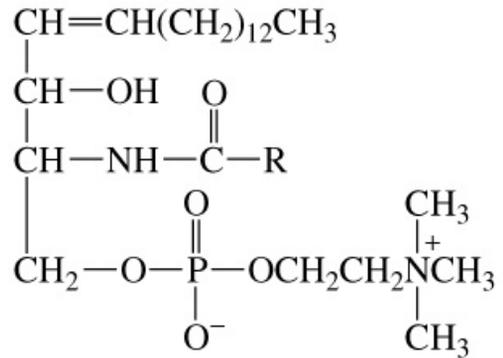
Il contrario accade al crescere della percentuale di acidi insaturi o, ancor meglio, polinsaturi.

# Sfingolipidi

Sono derivati di condensazione della **sfingosina** con acidi grassi e altre molecole di varia natura:

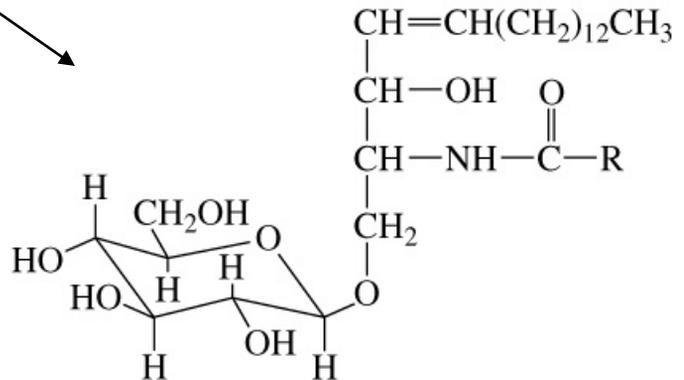


**sfingosina**



**una sfingomieline**

**Esempi di sfingolipidi molto comuni**

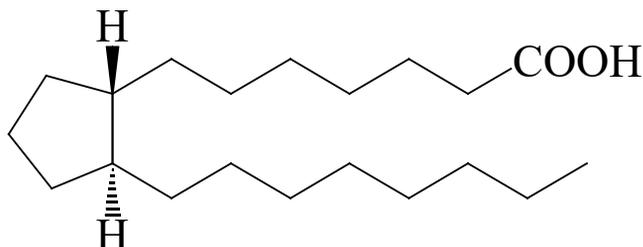


**un glucocerebroside**

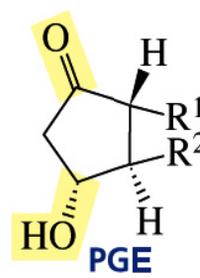
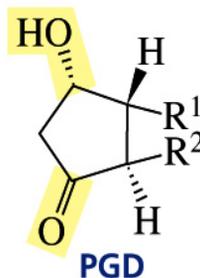
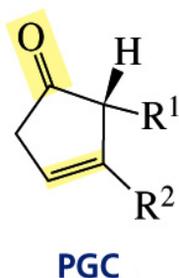
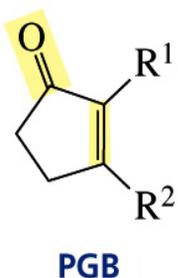
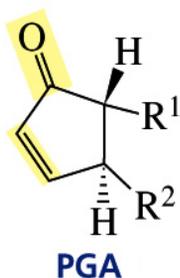
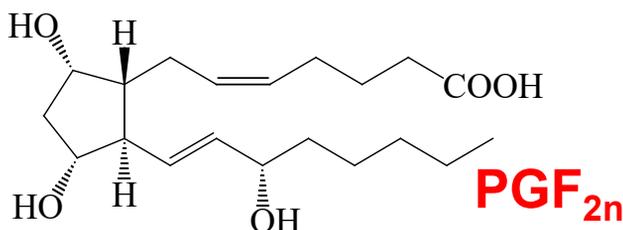
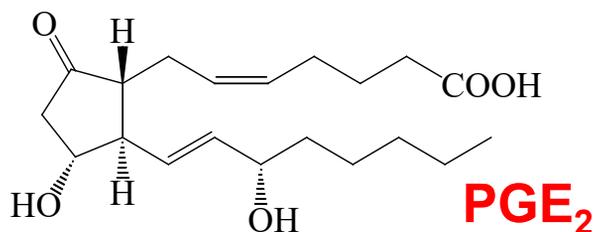
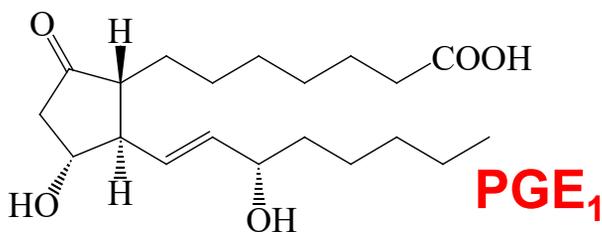
Anche gli sfingolipidi sono presenti nelle membrane cellulari. Tuttavia si caratterizzano principalmente come costituenti fondamentali della mielina, la sostanza che forma la guaina che riveste le fibre nervose

# Prostaglandine

Sono molecole con struttura derivata da quella dell'acido arachidonico, generalizzabile, come scheletro essenziale, con quella riportata di seguito:



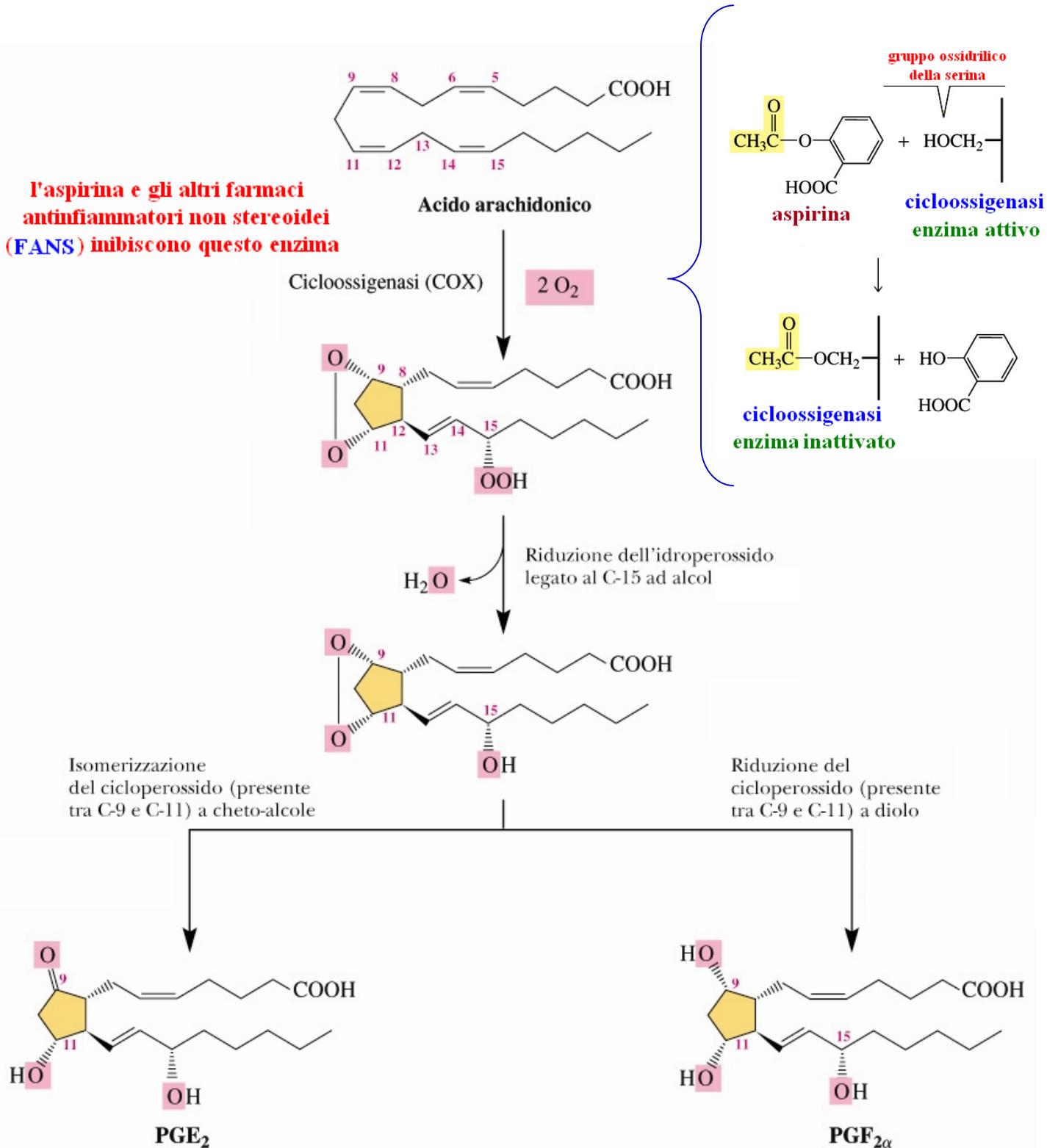
Sono responsabili della regolazione di una grande varietà di effetti fisiologici, tra i quali i processi infiammatori.



I nomi delle prostaglandine sono indicati con l'acronimo **PGX**, dove **X**, variando, identifica la particolare struttura del ciclo a 5 termini.

# Biosintesi di prostaglandine a partire dall'acido arachidonico

**L'aspirina e gli altri farmaci antinfiammatori non steroidei (FANS) inibiscono questo enzima**

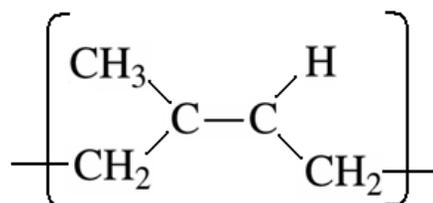




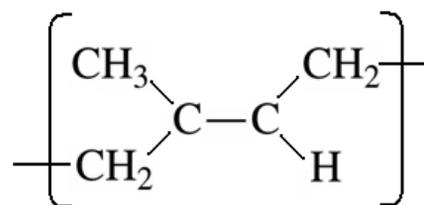
In funzione del numero di unità isopreniche i terpeni vengono classificati in

Classificazione	n. di unità isopreniche	n. atomi di carbonio
<b>Monoterpeni</b>	<b>2</b>	<b>10</b>
<b>Sesquiterpeni</b>	<b>3</b>	<b>15</b>
<b>Diterpeni</b>	<b>4</b>	<b>20</b>
<b>Sesterterpeni</b>	<b>5</b>	<b>25</b>
<b>Triterpeni</b>	<b>6</b>	<b>30</b>
<b>Tetraterpeni</b>	<b>8</b>	<b>40</b>

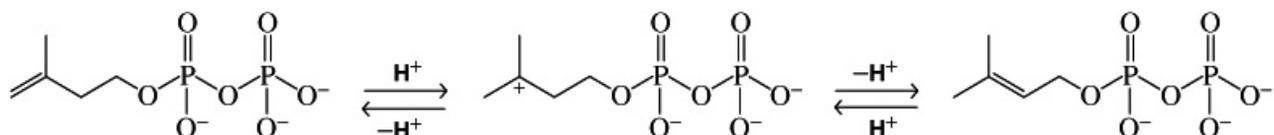
La gomma naturale è poliisoprene costituito prevalentemente da unità in legame 1,4-cis



La guttaperca è invece poliisoprene costituito da unità in legame 1,4-trans



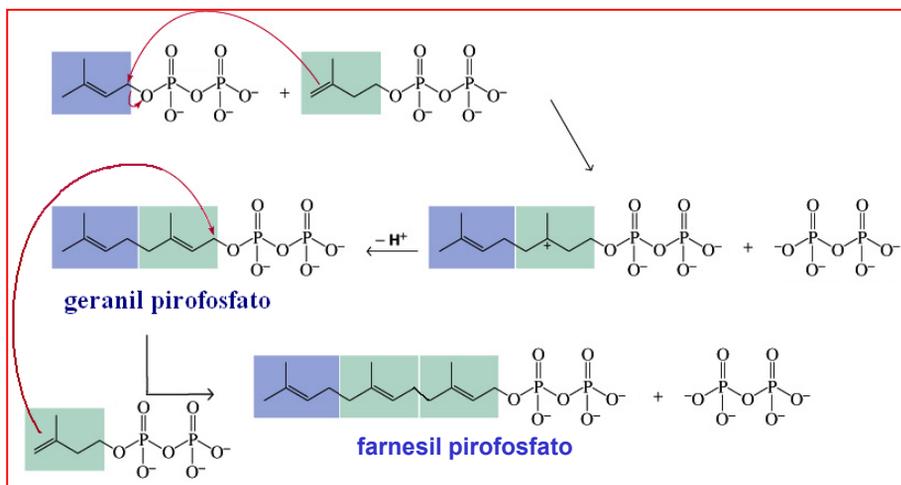
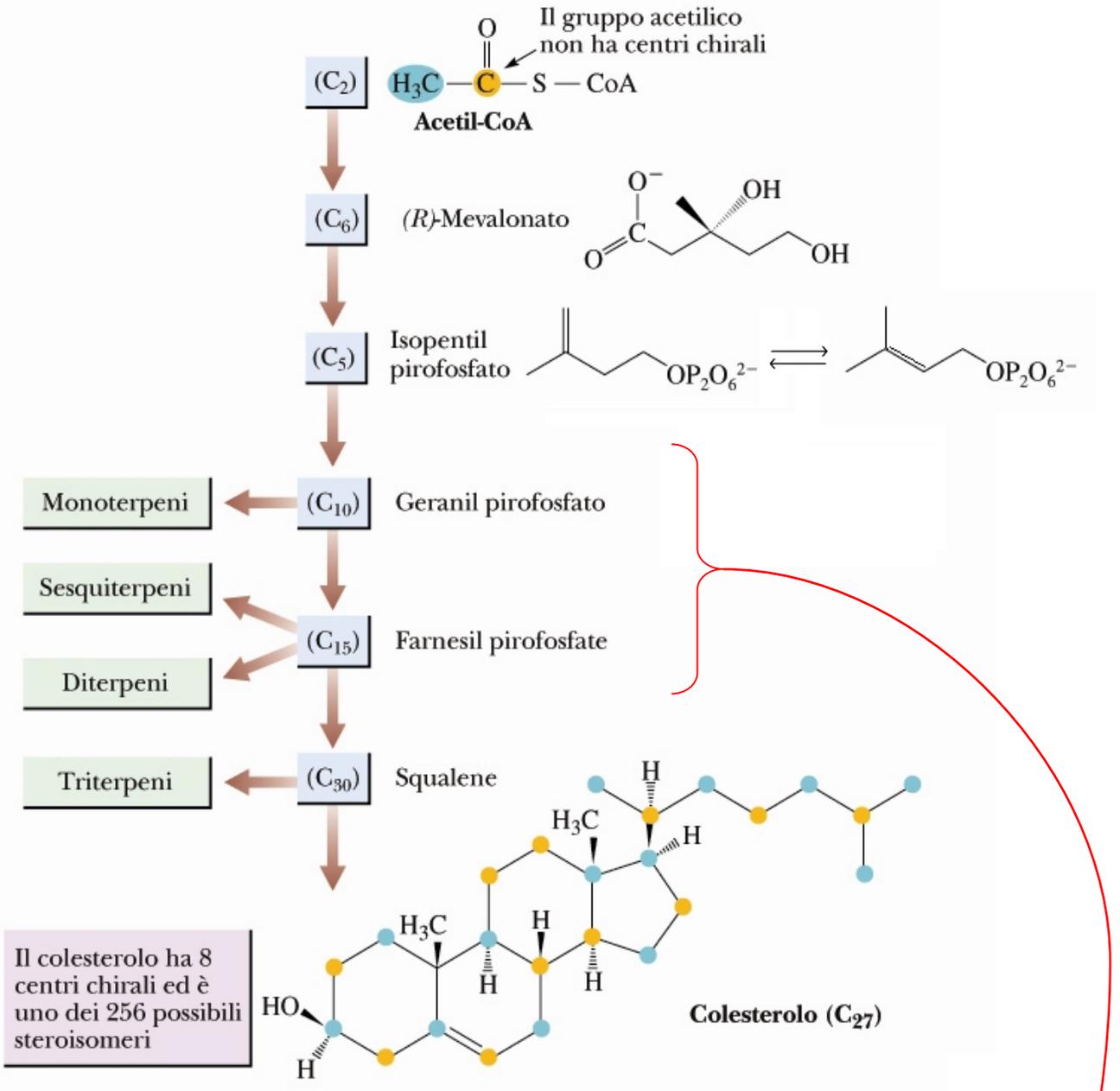
Sia questi polimeri che le altre molecole di natura terpenica vengono sintetizzate in natura a partire da unità di acido acetico che viene trasformato, attraverso una serie di stadi catalizzati da enzimi, in **pirofosfato di isopentenile** che è in equilibrio con l'isomero **pirofosfato di  $\gamma,\gamma$ -dimetilallile**:



isopentenil pirofosfato

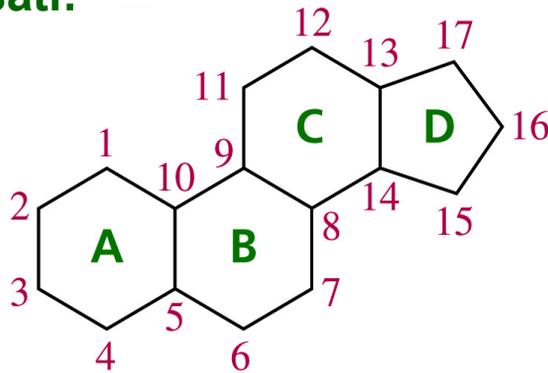
dimetilallil pirofosfato

# Biosintesi di terpeni

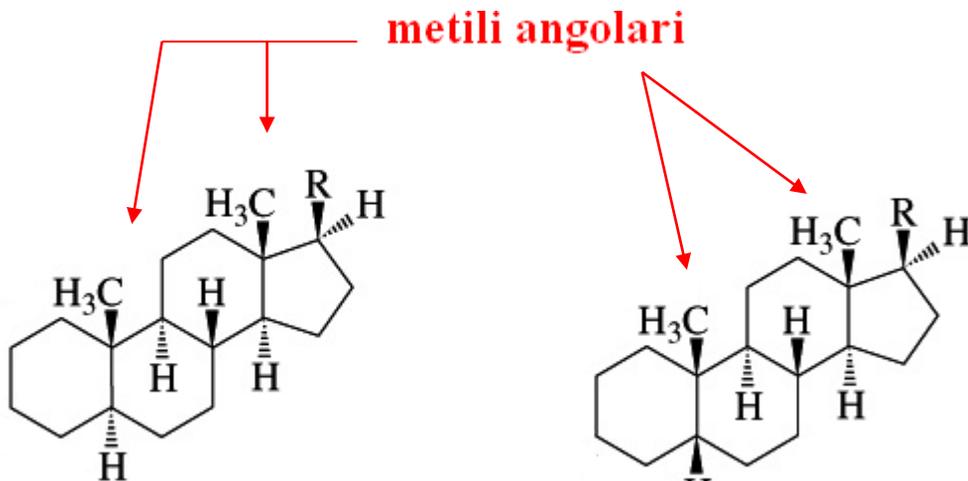


# Steroidi

Sono molecole che contengono il seguente sistema di cicli condensati:

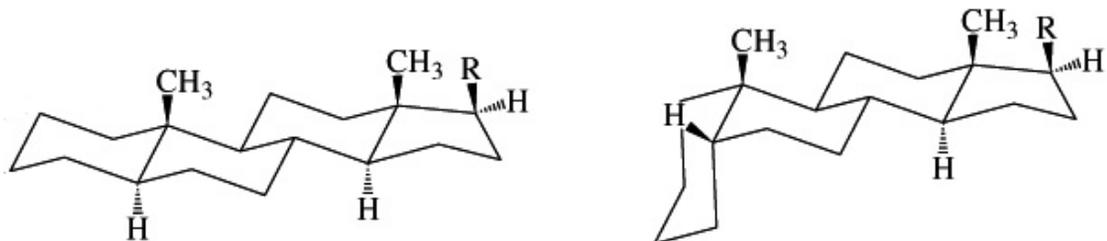


I cicli B, C e D sono fusi tra loro con giunzioni trans, mentre la giunzione tra i cicli A e B può essere sia cis che trans

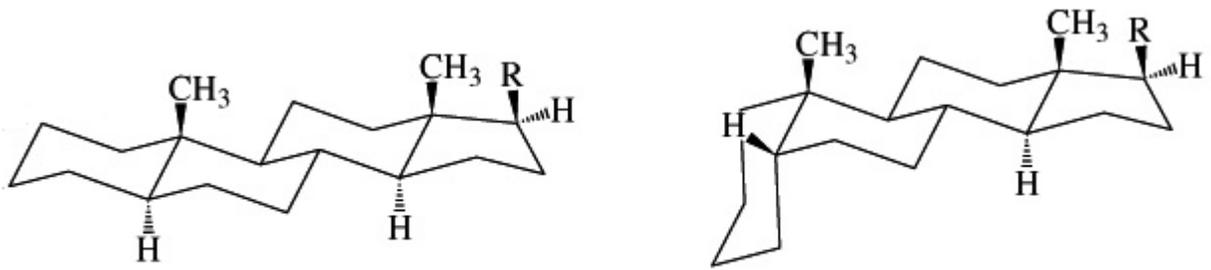


**Giunzione trans**

**Giunzione cis**

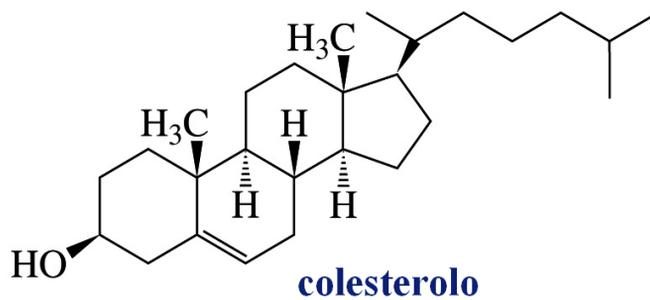


Molti ormoni sono steroidi. Gli steroidi sono importantissimi messaggeri chimici che regolano una grande varietà di risposte fisiologiche. La loro biosintesi passa attraverso quella dei terpeni, in particolare, quella dello squalene



I **sostituenti** disposti dallo stesso lato dei metili  
 angolari sono detti in **posizione  $\beta$** ,  
 quelli disposti sull'altro lato sono detti in **posizione  $\alpha$**

ossidrile in  
 posizione  **$\beta$**



gruppo acilico in posizione  **$\beta$** ,  
 ossidrile in posizione  **$\alpha$**

