

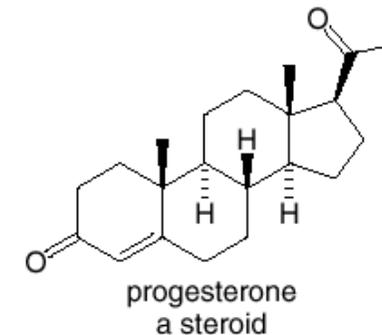
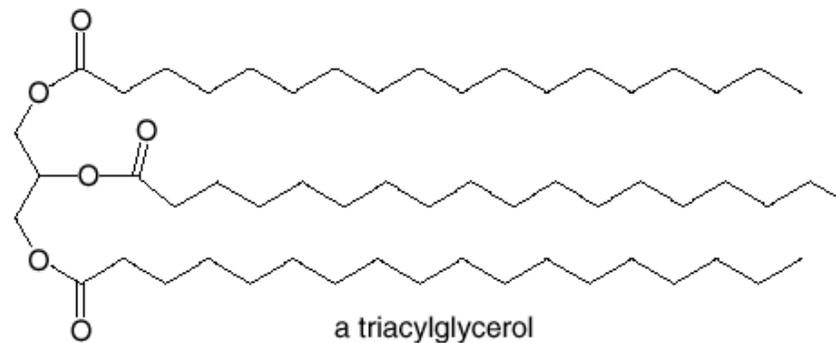
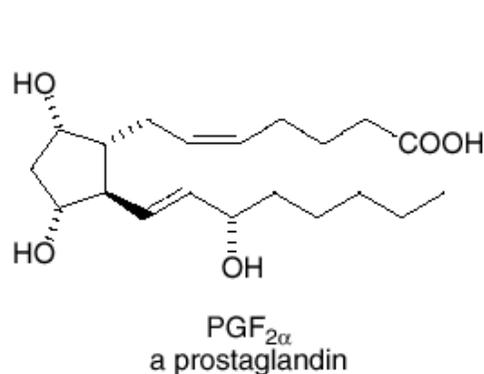
Lipidi

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

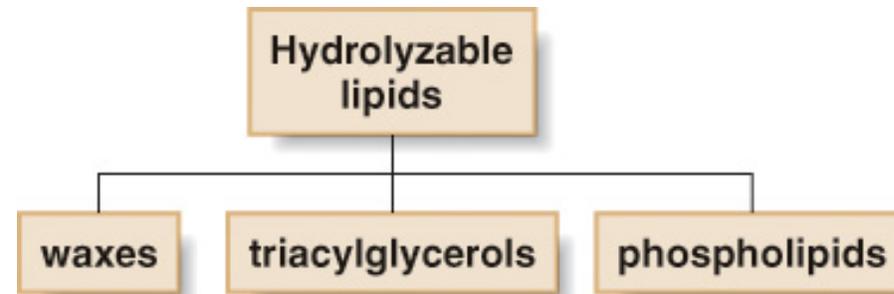
- **I lipidi** sono biomolecole che sono solubili in solventi organici.
- L'identità dei lipidi è definita sulla base delle proprietà fisiche e non dalla presenza di un particolare gruppo funzionale.
- I lipidi presentano molte proprietà in comune con gli idrocarburi.



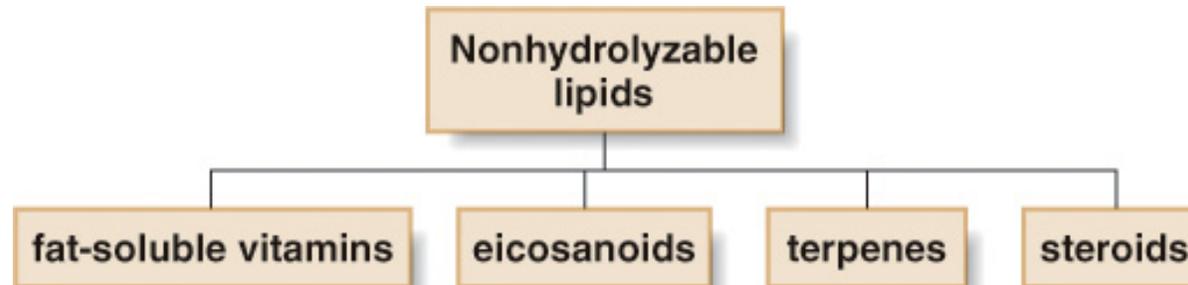
All lipids have many C–C and C–H bonds, but there is no one functional group common to all lipids.

I lipidi possono essere classificati come **idrolizzabili** e **non idrolizzabili**.

[1] I lipidi idrolizzabili possono essere trasformati in molecole più piccole per reazione con l'acqua. Molti lipidi idrolizzabili contengono un gruppo estereo.

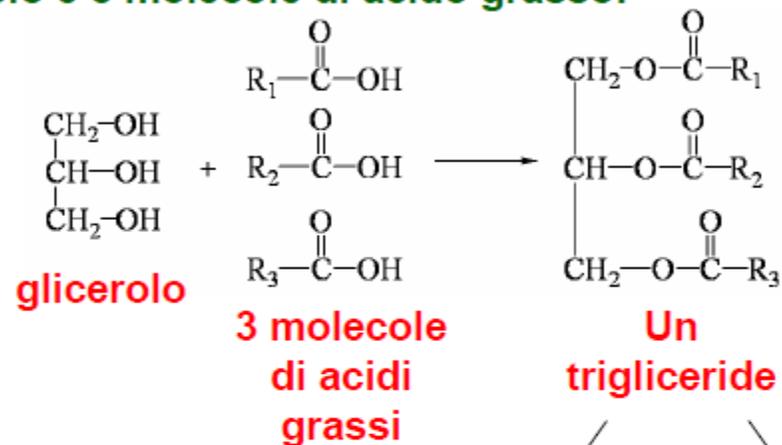


[2] I lipidi non idrolizzabili non possono essere trasformati in molecole più piccole per idrolisi.



Trigliceridi

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

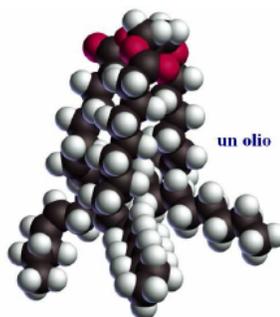


Un grasso,
se solido



Solidi o semisolidi
a T ambiente

Un olio, se
liquido



Liquidi
a T ambiente

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

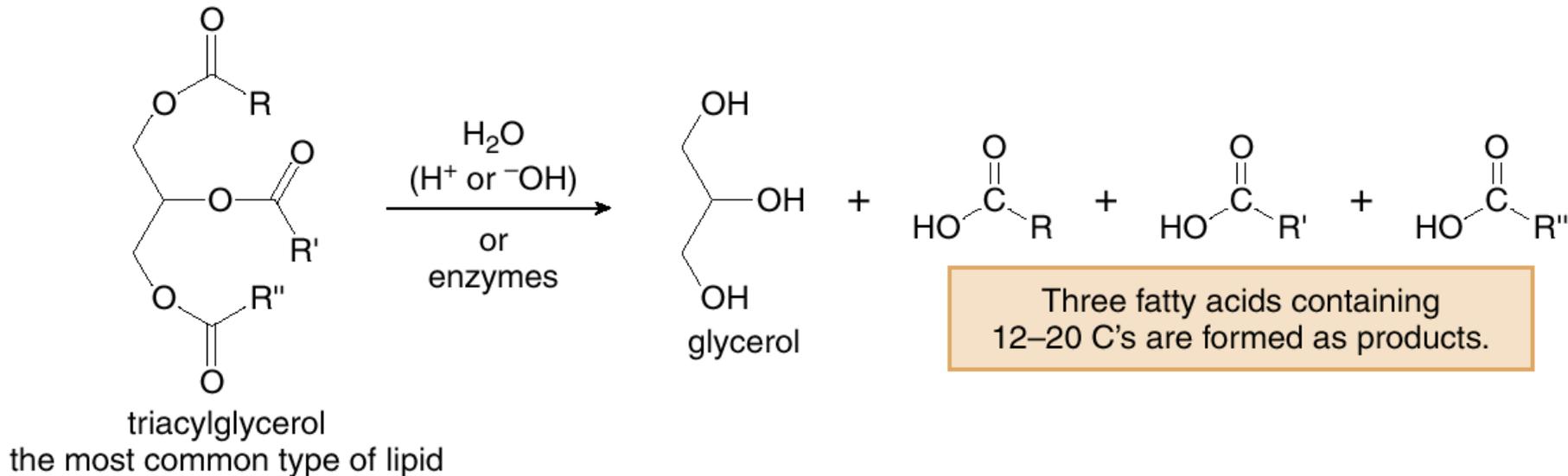
Atomi di carbonio/ Doppi legami*	Struttura	Nome comune	Punto di fusione °C
Acidi grassi saturi			
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acido laurico	44
14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Acido miristico	58
16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Acido palmitico	63
18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Acido stearico	70
20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Acido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

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.

Triacilgliceroli

- Triacylglycerols are triesters that produce glycerol and three molecules of fatty acid upon hydrolysis.



- I **triacilgliceroli** semplici sono composti da tre acidi grassi con la stessa catena laterale, mentre i triacilgliceroli misti hanno due o tre acidi grassi diversi.

Table 29.2 The Most Common Fatty Acids in Triacylglycerols

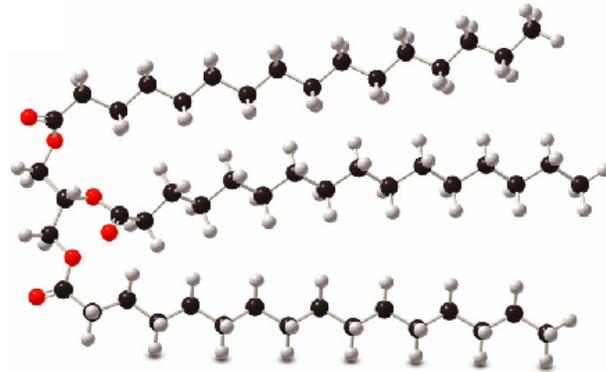
Number of C atoms	Number of C=C bonds	Structure	Name	Mp (°C)
Saturated fatty acids				
12	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	lauric acid	44
14	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	myristic acid	58
16	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitic acid	63
18	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	stearic acid	69
20	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	arachidic acid	77
Unsaturated fatty acids				
16	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	palmitoleic acid	1
18	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	oleic acid	4
18	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	linoleic acid	-5
18	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	linolenic acid	-11
20	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	arachidonic acid	-49

- Tutte le catene degli acidi grassi sono lineari, ma possono essere sature o insature.
- Gli acidi grassi naturali hanno un numero pari di atomi di carbonio.
- Tutti i doppi legami contenuti negli acidi grassi naturali hanno configurazione Z.
- Il punto di fusione di un acido grasso dipende dal grado di insaturazione.
- Gli acidi grassi più comuni sono l' **acido palmitico** e lo **stearico**. L'acido grasso insaturo più comune è l'acido oleico.
- Gli acidi **linoleico** e **linolenico** sono detti acidi grassi essenziali perchè il nostro organismo non può sintetizzarli e quindi devono essere assunti con la dieta.

- I grassi e gli oli sono triesteri del glicerolo con acidi grassi.
- I grassi hanno punti di fusione più alti, e sono solidi a temperatura ambiente.
- Gli oli hanno punti di fusione più bassi, e sono liquidi a temperatura ambiente.
- La differenza fra i punti di fusione è correlata con il numero di insaturazioni nelle catene laterali presenti nella catena laterale degli acidi grassi. All'aumentare del numero i doppi legami, il punto di fusione diminuisce, come accade per gli acidi grassi di cui il lipide è costituito.
- I grassi solidi hanno una percentuale relativamente alta di acidi grassi saturi e sono generalmente di origine animale. Gli oli liquidi invece hanno una percentuale di acidi grassi insaturi e sono generalmente di origine vegetale.

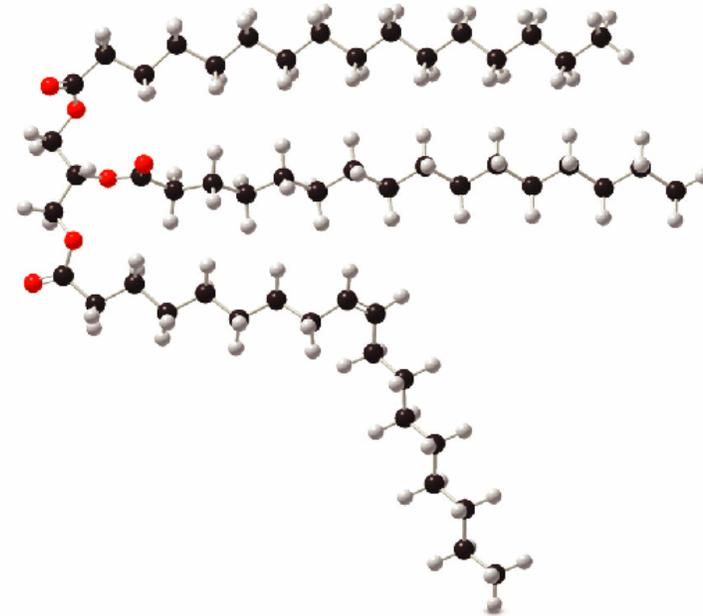
Three-dimensional structures of a saturated and unsaturated triacylglycerol

A saturated triacylglycerol



- Three saturated side chains lie parallel to each other, making a compact lipid.

An unsaturated triacylglycerol



- One Z double bond in a fatty acid side chain produces a twist so the lipid is no longer so compact.

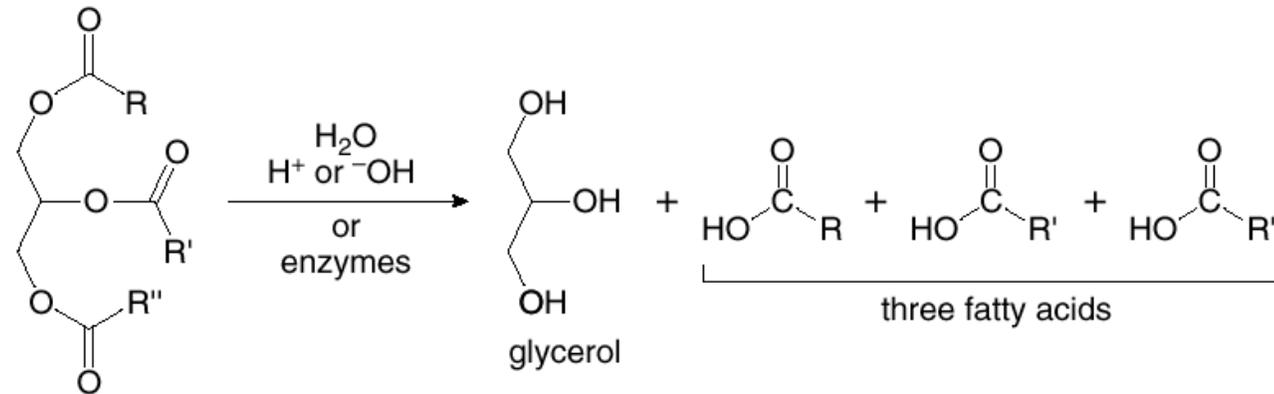
Table 29.3

Fatty Acid Composition of Some Fats and Oils

Source	% Saturated fatty acids	% Oleic acid	% Linoleic acid
beef	49–62	37–43	2–3
milk	37	33	3
coconut	86	7	—
corn	11–16	19–49	34–62
olive	11	84	4
palm	43	40	8
safflower	9	13	78
soybean	15	20	52

Data from *Merck Index*, 10th ed. Rahway, NJ: Merck and Co.; and Wilson, et al., 1967, *Principles of Nutrition*, 2nd ed. New York: Wiley.

- Conosciamo già le reazioni di idrolisi, di idrogenazione ed ossidazione, reazioni tipiche dei triacilgliceroli.

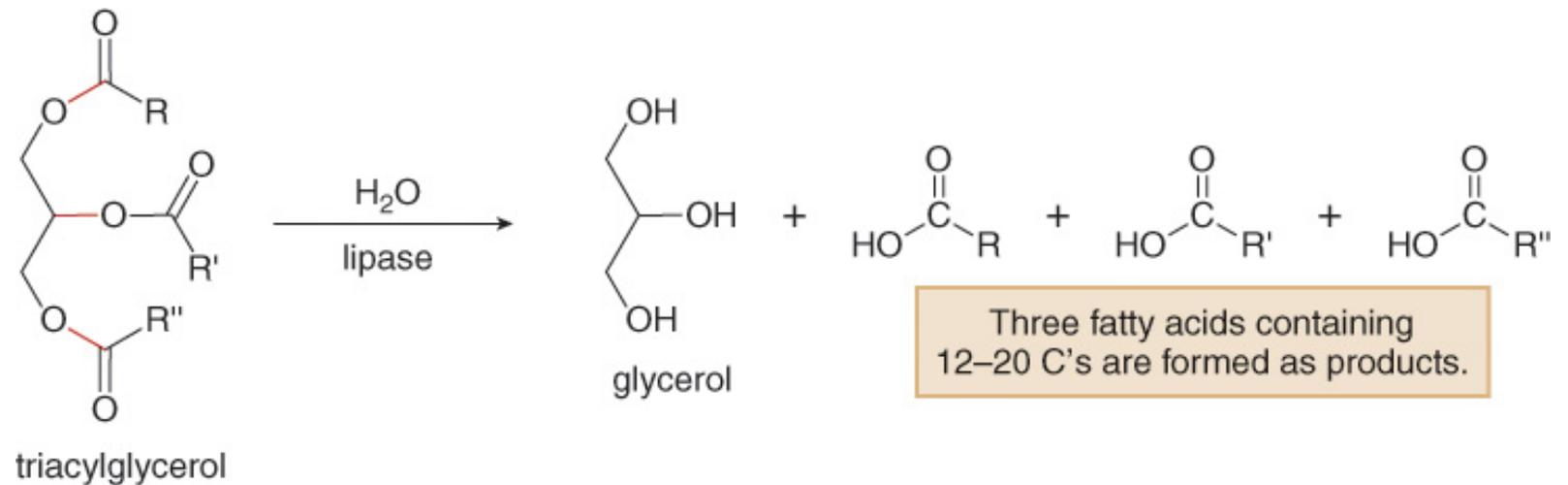


Three ester units are cleaved.

- Nelle cellule, questa reazione è catalizzata dalla **lipasi**.

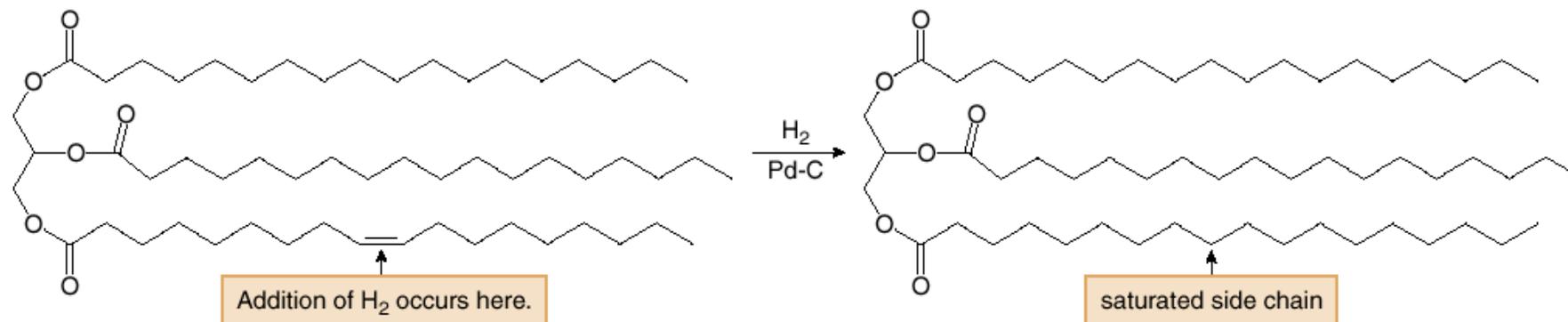
Applicazione: idrolisi dei lipidi

- Il primo passaggio nel metabolismo dei triacilgliceroli è l'idrolisi per formare glicerolo e tre acidi grassi. Questa reazione è semplicemente l'idrolisi di un estere.
- Nelle cellule, questa reazione è catalizzata dalla **lipasi**.

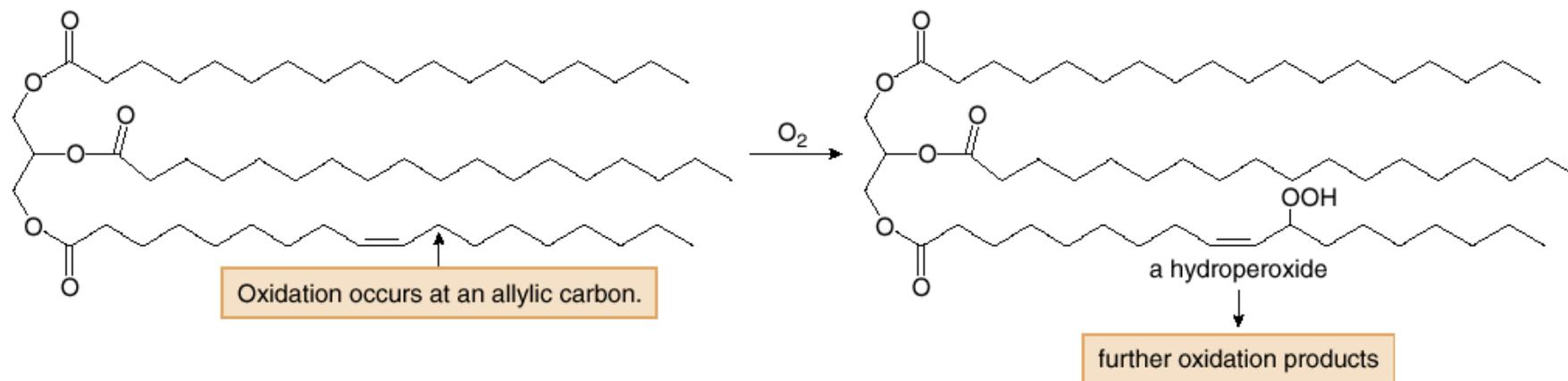


Nota: i tre legami del triacilglicerolo disegnati in rosso vengono scissi per idrolisi.

[2] Hydrogenation of unsaturated fatty acids (Section 12.4)

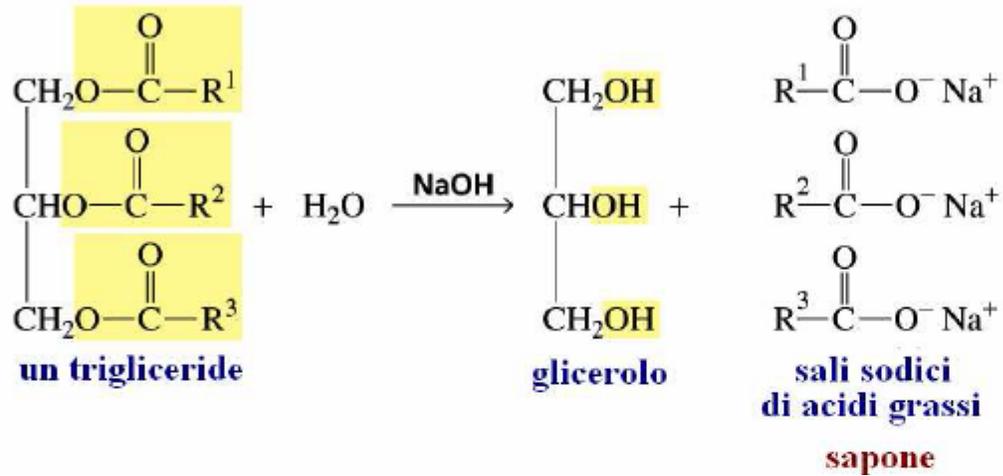


[3] Oxidation of unsaturated fatty acids (Section 15.11)

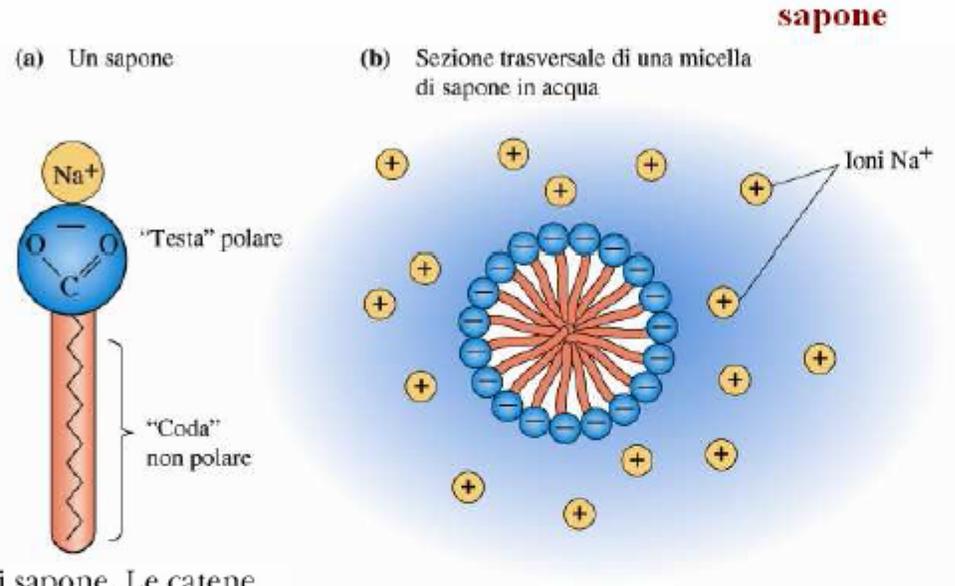


La sintesi del sapone

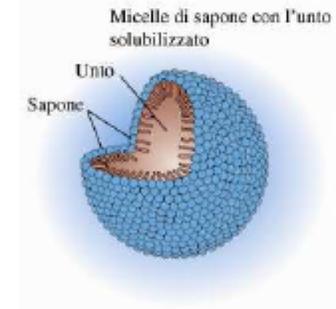
L'idrolisi basica dei trigliceridi (**saponificazione**) fornisce i sali sodici degli acidi grassi e il glicerolo. I sali sodici degli acidi grassi **possiedono proprietà tensioattive** e vengono impiegati come saponi



- Il riscaldamento di un grasso animale o di un olio vegetale con basi acquose idrolizza i tre esteri per formare glicerolo ed il sale di sodio di tre acidi grassi.



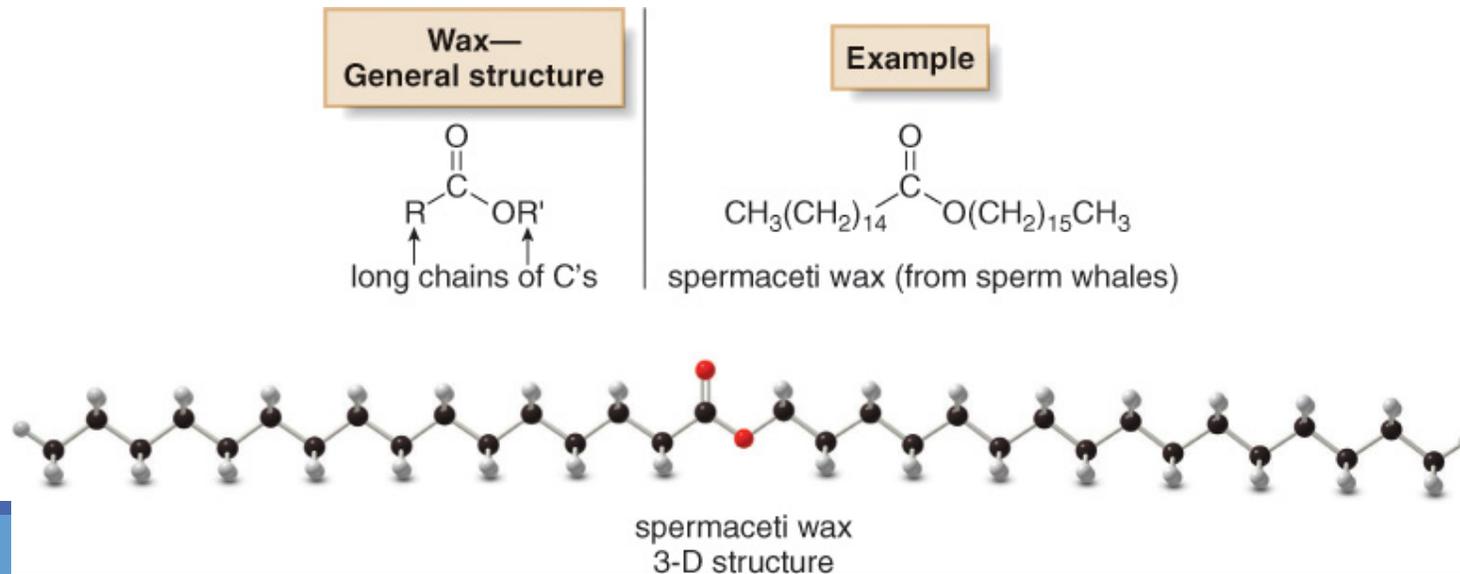
Micelle di sapone. Le catene idrocarburiche non polari (idrofobe) sono aggregate all'interno della micella e i gruppi polari carbossilato (idrofili) sono sulla superficie della micella. Le micelle di sapone si respingono tra loro a causa delle cariche negative presenti sulla superficie.



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

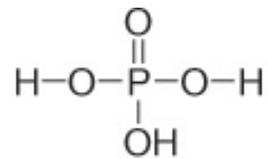
Cere

- **Le cere** sono esteri (RCOOR') formati da un alcol (R'OH) ad alto peso molecolare e da un acido grasso (RCOOH).
- **La lanolina**, una cera composta da una miscela complessa di esteri ad alto peso molecolare, ricopre le fibre di lana delle pecore.
- **Il bianco di balena**, isolato dalle teste di capodoglio, è in gran parte costituito da $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$. La struttura tridimensionale di questo composto mostra quanto sia piccolo il gruppo estere in confronto con la lunga catena idocarbureica.

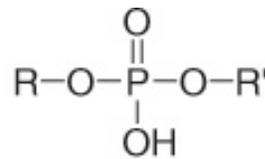


Fosfolipidi

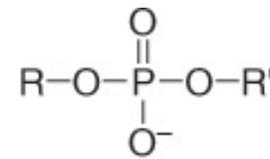
- I **fosfolipidi** sono lipidi idrolizzabili che contengono un atomo di fosforo.
- Ci sono due tipi comuni di fosfolipidi—**fosfoacilgliceroli** e **sfingomieline**. Entrambe le classi si trovano quasi esclusivamente nelle membrane cellulari di piante ed animali.
- I fosfolipidi sono derivati organici dell'acido fosforico, formato per sostituzione di due atomi H con gruppi R. Questo tipo di gruppo funzionale è detto un **fosfodiester**, o un **diestere** dell'**acido fosforico**.
- Nelle cellule, l'ultimo gruppo OH sul fosforo perde il suo protone, dando un fosfodiester con una carica negativa.



phosphoric acid
 H_3PO_4

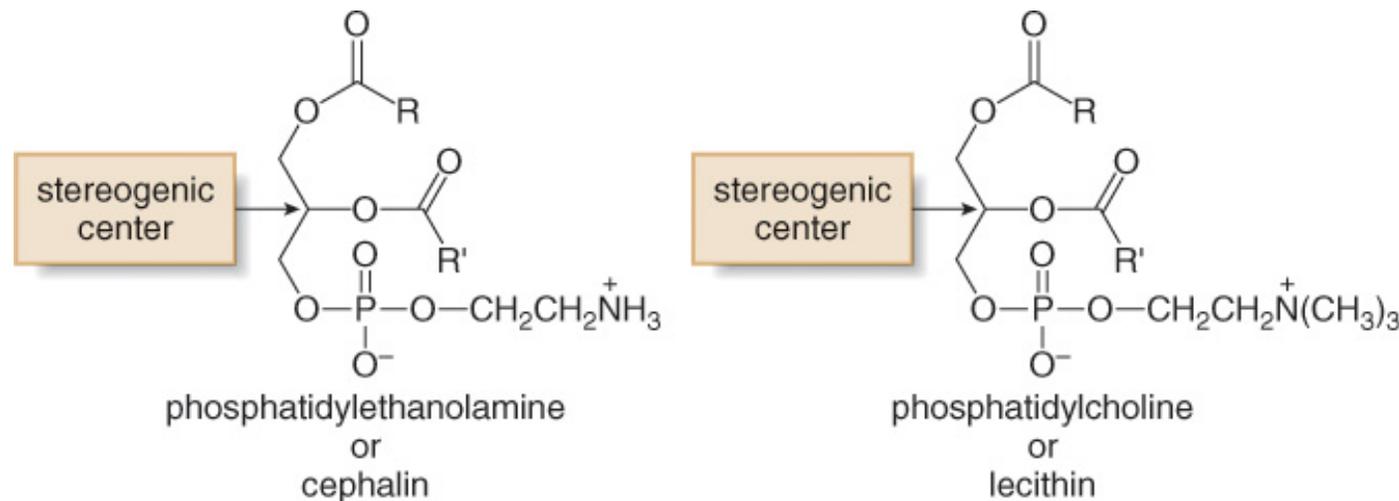


phosphodiester



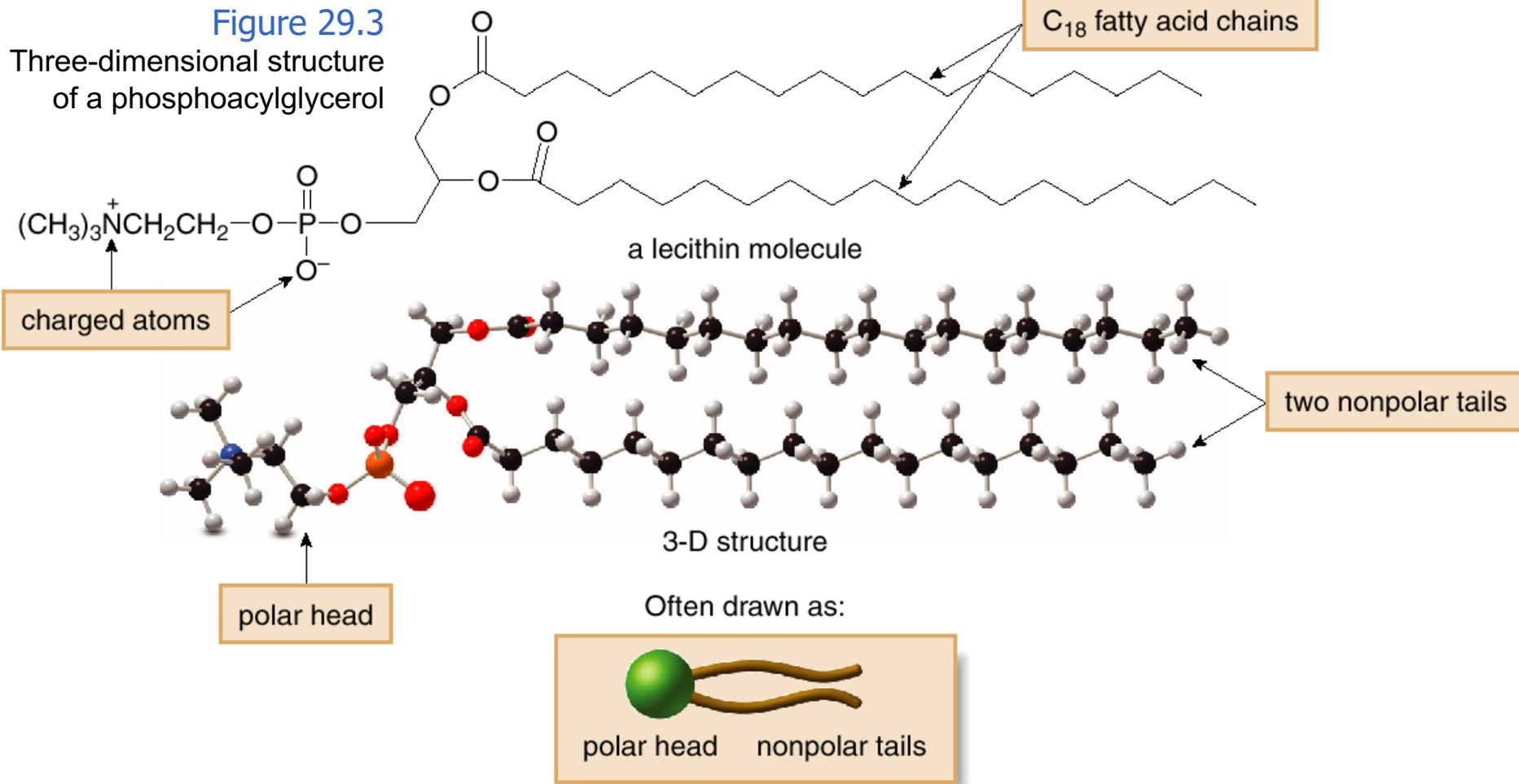
This form exists in cells.

- Esistono due importanti classi di fosfoacilgliceroli. Essi differiscono per l'identità del gruppo R'' nel fosfodiester.
- [1] Quando R'' = CH₂CH₂NH₃⁺, il composto è chiamato **fosfatidiletanolamina** o **cefalina**.
- [2] Quando R'' = CH₂CH₂N(CH₃)₃⁺, il composto è chiamato fosfatidilcolina o lecitina.
- Il carbonio centrale del residuo del glicerolo è un centro stereogenico, di solito con configurazione assoluta R.



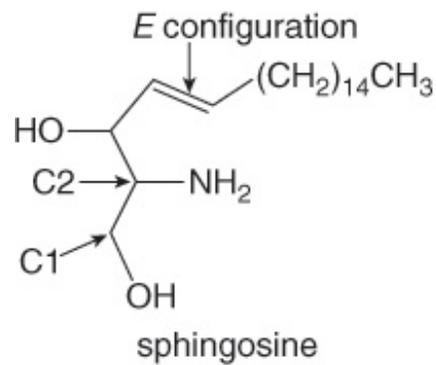
- **La catena laterale legata al fosforo di un fosfoacilglicerolo lo rende strutturalmente diverso da un triacilglicerolo.**
- **Le due catene laterali degli acidi grassi formano due “code” apolari che giacciono parallele l’una all’altra, mentre il gruppo fosfodiesteri costituisce la “testa” polare della molecola.”**
- **Quando questi fosfolipidi si mescolano con l’acqua, si organizzano in una struttura definita doppio strato lipidico. Le teste ioniche sono orientate verso l’esterno e le code apolari verso l’interno.**
- **Quando gli acidi grassi sono saturi si impaccano efficientemente all’interno del doppio strato lipidico, e la membrana risulta piuttosto rigida. Quando ci sono molti acidi grassi insaturi, le code apolari si impaccano meno bene ed il doppio strato è più fluido.**
- **Le membrane cellulari sono composte di questi doppi strati lipidici.**

Figure 29.3
Three-dimensional structure
of a phosphoacylglycerol

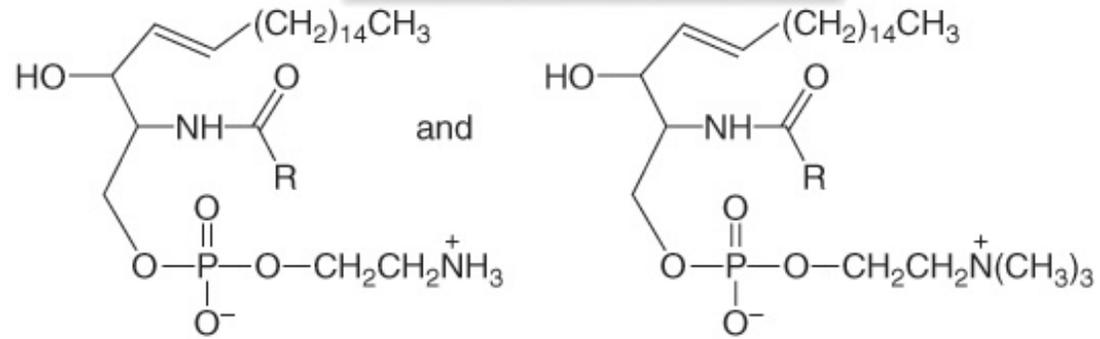


- A phosphoacylglycerol has two distinct regions: two nonpolar tails due to the long-chain fatty acids, and a very polar head from the charged phosphodiester.

- **Le sfingomieline** sono derivati dell'ammino alcol sfingosina, esattamente come i triacilgliceroli e i fosfoacilgliceroli sono derivati del glicerolo.
- Altre caratteristiche interessanti di una sfingomielina sono:
 - [1] Un gruppo fosfodiesteri sul C1.
 - [2] Un gruppo ammidico formato con un acido grasso sul C2.



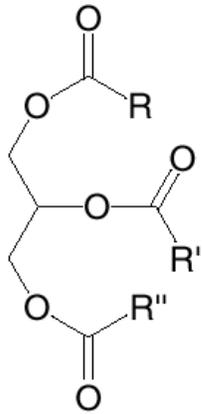
Examples of sphingomyelins



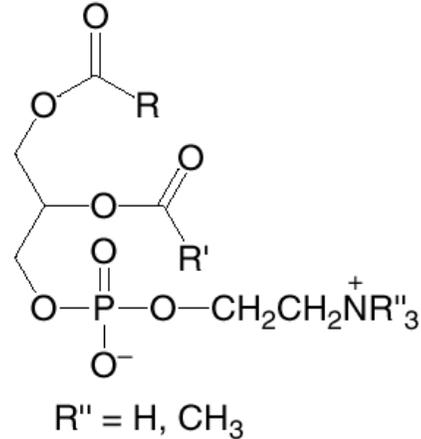
The phosphodiester group is located at the terminal carbon.

Il rivestimento che circonda e isola le cellule nervose, la guaina mielinica, è particolarmente ricco di sfingomieline.

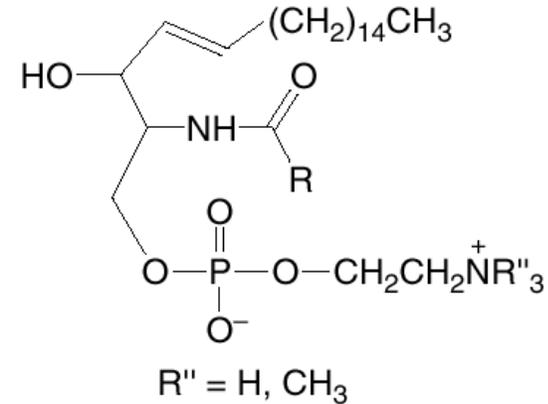
A comparison of a triacylglycerol,
a phosphoacylglycerol, and a
sphingomyelin



- A triacylglycerol has three nonpolar side chains.
- The three OH groups of glycerol are esterified with three fatty acids.



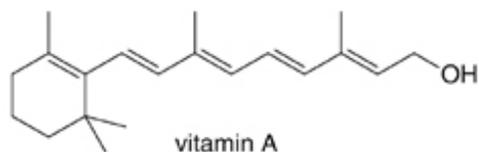
- A phosphoacylglycerol has two nonpolar side chain tails and one ionic head.
- Two OH groups of glycerol are esterified with fatty acids.
- A phosphodiester is located on a terminal carbon.



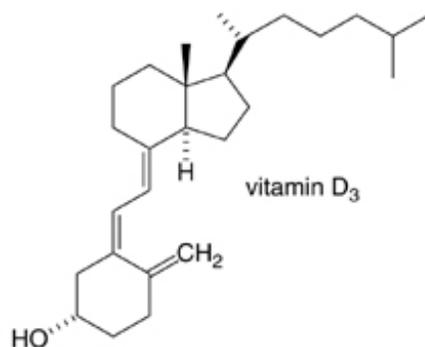
- A sphingomyelin has two nonpolar side chain tails and one ionic head.
- A sphingomyelin is formed from sphingosine, not glycerol. One of the nonpolar tails is an amide.
- A phosphodiester is located on a terminal carbon.

Vitamine liposolubili

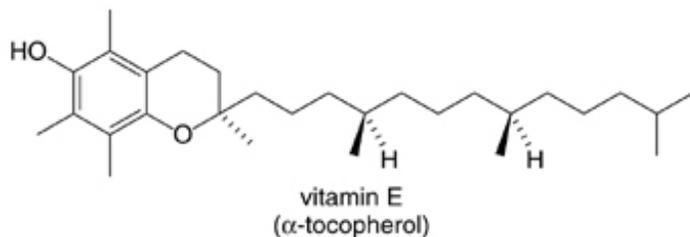
- **Le vitamine** sono composti organici necessari in piccole quantità per il normale metabolismo.
- Poichè le nostre cellule non sono in grado di sintetizzarle, devono essere assunte con la dieta.
- Le vitamine possono essere classificate come liposolubili o idrosolubili. Le vitamine liposolubili sono lipidi.
- Benchè le vitamine liposolubili devono essere assunte con la dieta, non è necessario mangiarle tutti i giorni. L'eccesso di vitamine viene immagazzinato nelle cellule grasse, e poi usate al bisogno.



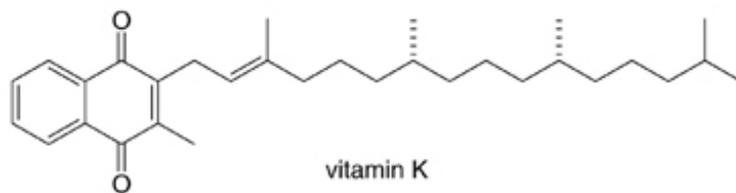
- **Vitamin A** (retinol, Section 3.5) is obtained from fish liver oils and dairy products, and is synthesized from β -carotene, the orange pigment in carrots.
- In the body, vitamin A is converted to 11-*cis*-retinal, the light-sensitive compound responsible for vision in all vertebrates (Section 21.11B). It is also needed for healthy mucous membranes.
- A deficiency of vitamin A causes night blindness, as well as dry eyes and skin.



- **Vitamin D₃** is the most abundant of the D vitamins. Strictly speaking, it is not a vitamin because it can be synthesized in the body from cholesterol. Nevertheless, it is classified as such, and many foods (particularly milk) are fortified with vitamin D₃ so that we get enough of this vital nutrient.
- Vitamin D helps regulate both calcium and phosphorus metabolism.
- A deficiency of vitamin D causes rickets, a bone disease characterized by knock-knees, spinal curvature, and other deformities.



- The term **vitamin E** refers to a group of structurally similar compounds, the most potent being α -tocopherol (Section 15.12).
- Vitamin E is an antioxidant, so it protects unsaturated side chains in fatty acids from oxidation.
- A deficiency of vitamin E causes numerous neurologic problems.



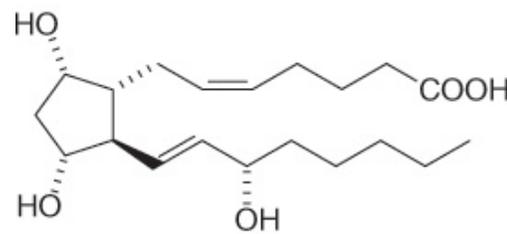
- **Vitamin K** (phylloquinone) regulates the synthesis of prothrombin and other proteins needed for blood to clot.
- A deficiency of vitamin K leads to excessive and sometimes fatal bleeding because of inadequate blood clotting.

Eicosanoidi

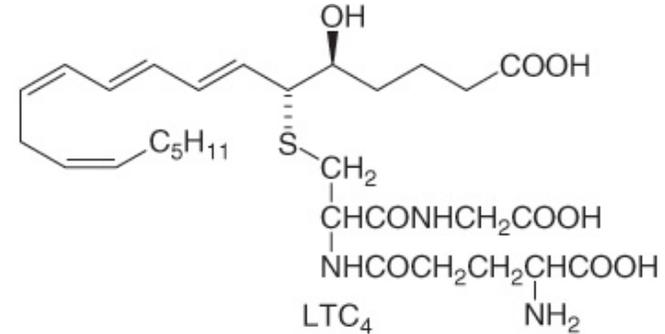
- Gli **eicosanoidi** sono un gruppo di composti biologicamente attivi che contengono 20 atomi di carbonio derivati dell'**acido arachidonico**.

- Esempi sono **le prostaglandine, i leucotrieni, i trombossani e le prostacicline**.

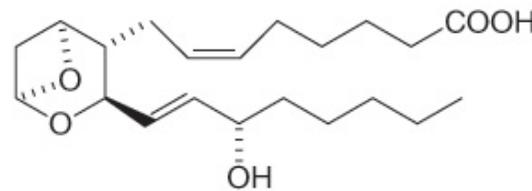
- **Gli eicosanoidi sono mediatori locali**.



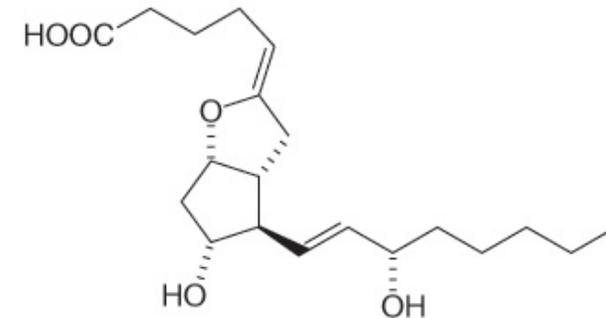
PGF_{2α}
a prostaglandin



LTC₄
a leukotriene



TA₄
a thromboxane



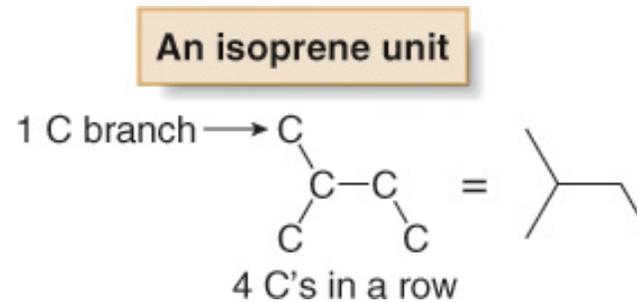
PGI₂
a prostacyclin

- **Ogni eicosanoide è associato ad una specifica attività. In alcuni casi, questi effetti sono opposti tra loro.**

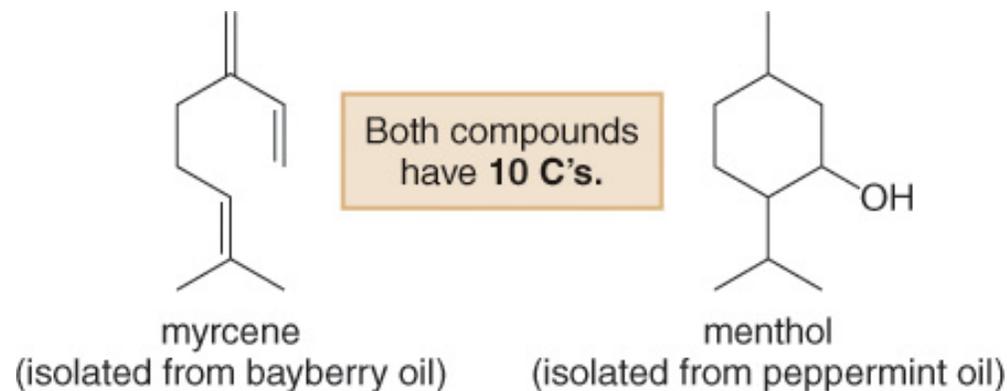
Eicosanoid	Effect
Prostaglandins	<ul style="list-style-type: none">• Lower blood pressure• Inhibit blood platelet aggregation• Control inflammation• Lower gastric secretions• Stimulate uterine contractions• Relax smooth muscles of the uterus
Thromboxanes	<ul style="list-style-type: none">• Constrict blood vessels• Trigger blood platelet aggregation
Prostacyclins	<ul style="list-style-type: none">• Dilate blood vessels• Inhibit blood platelet aggregation
Leukotrienes	<ul style="list-style-type: none">• Constrict smooth muscle, especially in the lungs

Terpeni

- I **terpeni** sono lipidi composti di più unità costituite da cinque atomi di carbonio chiamate **unità isopreniche**.
- Un'unità isoprenica contiene cinque carboni: quattro in una catena principale, e uno in catena laterale.

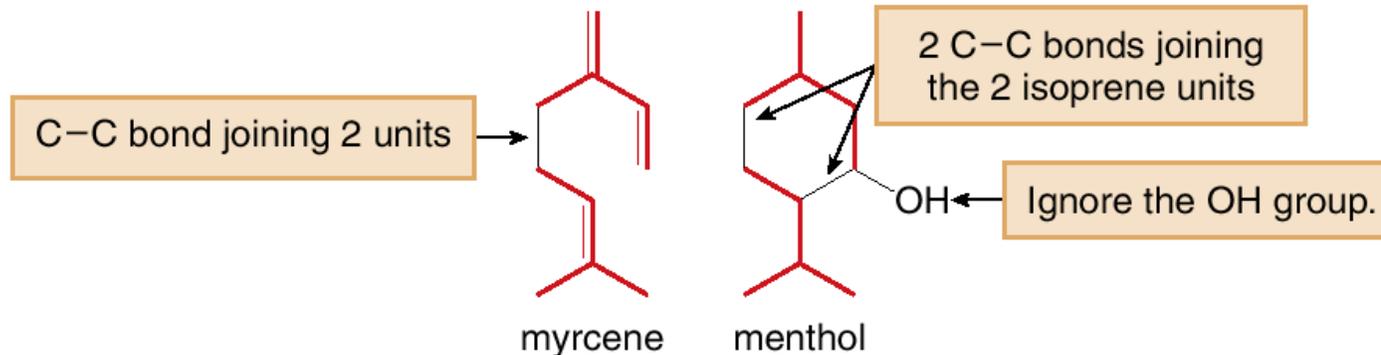


- I terpeni possono essere **ciclici o aciclici**, e possono contenere eteroatomi.



- Per trovare l'unità isoprenica, si parte dal fondo di un'estremità della molecola vicino ad una diramazione. Poi si cerca una catena costituita da quattro atomi di carbonio e da un atomo in catena laterale. Questa è un'unità isoprenica.

Myrcene and menthol, for example, each have 10 carbon atoms, so they are composed of two isoprene units.



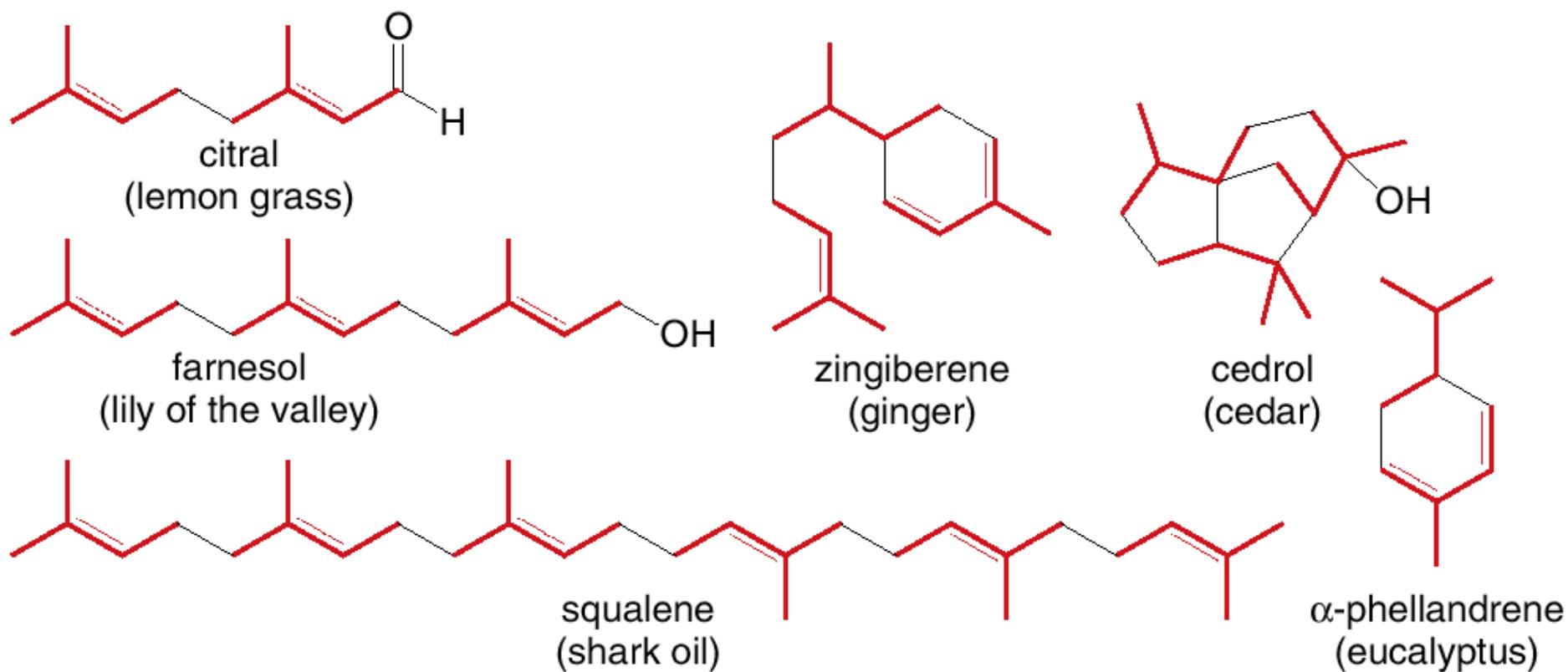
- I terpeni vengono classificati in funzione del numero di unità isopreniche che contengono. Un **monoterpene** contiene 10 carboni e due unità isopreniche; un **sesquiterpene** contiene 15 carboni e tre unità isopreniche e così via.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 29.5

Classes of Terpenes

Name	Number of C atoms	Number of isoprene units
Monoterpene	10	2
Sesquiterpene	15	3
Diterpene	20	4
Sesterterpene	25	5
Triterpene	30	6
Tetraterpene	40	8



- Isoprene units are labeled in red, with C–C bonds (in black) joining two units.
- The source of each terpene is given in parentheses.

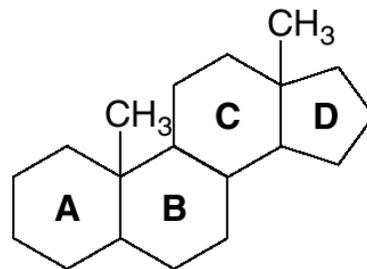
Steroidi

- **Gli steroidi** sono un gruppo di **lipidi tetraciclici**, molti dei quali sono biologicamente attivi.

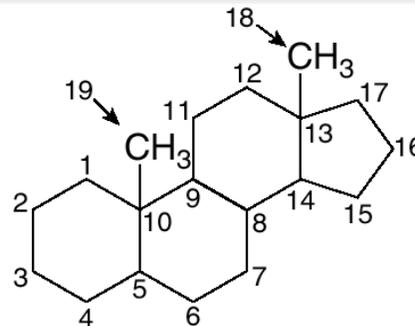
Struttura degli steroidi

- Gli steroidi sono composti di tre anelli a sei termini ed uno a cinque termini, uniti insieme come mostrato.
- Molti steroidi hanno anche gruppi metilici posizionati sugli atomi di giunzione degli anelli. Questi sono chiamati **gruppi metilici angolari**.
- Gli anelli degli steroidi sono definiti A, B, C and D, e i 17 carboni degli anelli numerati come mostrato. I due metili angolari sono numerati C18 e C19.

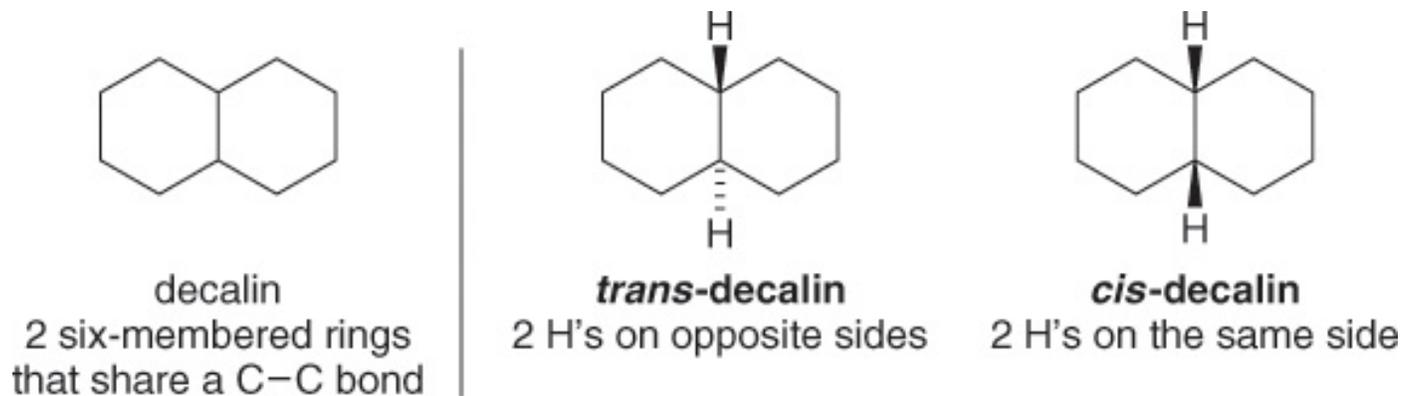
General steroid skeleton



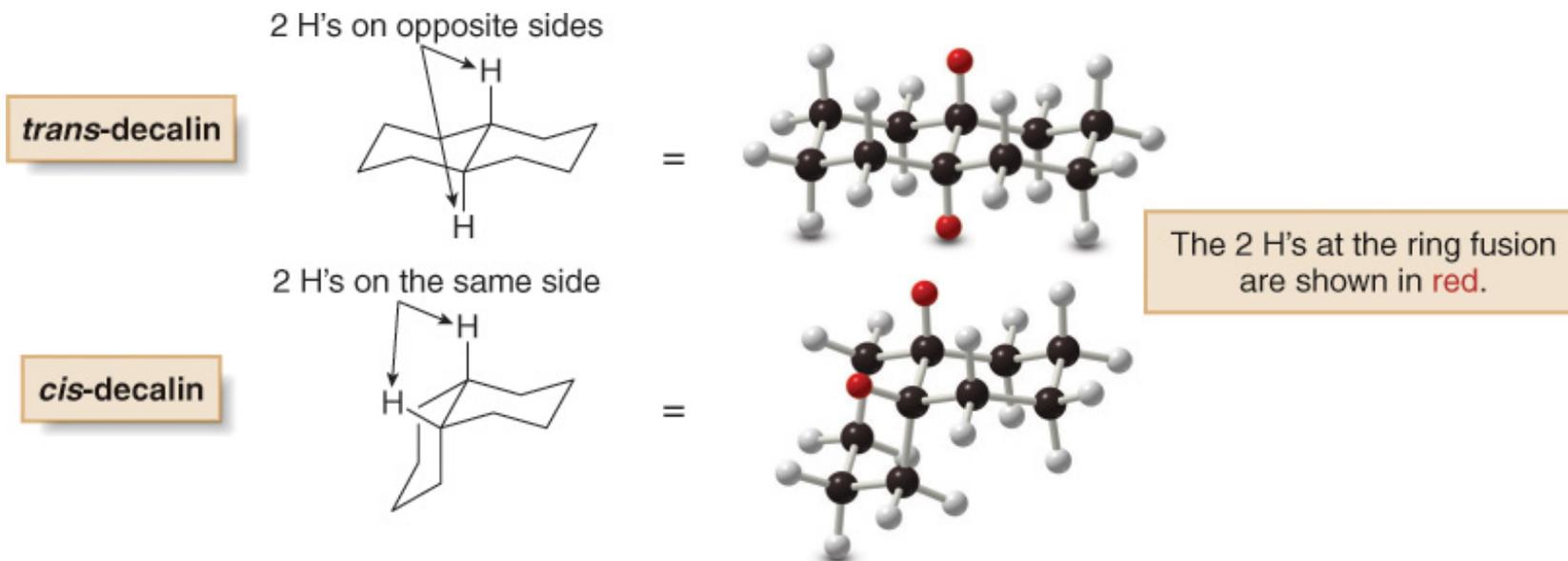
Numbering the steroid skeleton



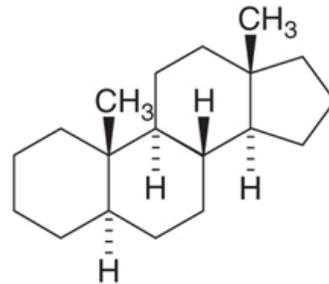
- Tutte le volte che due anelli sono fusi insieme, i sostituenti legati agli atomi di giunzione possono essere fra loro *cis* o *trans*.
- Per capire meglio, considerare la decalina, che è costituita da due anelli a sei termini fusi tra loro.
- *La trans*-decalina ha i due atomi di idrogeno legati agli atomi di giunzione da parti opposte, mentre la *cis*-decalina li ha legati dalla stessa parte.



- Le strutture tridimensionali di queste molecole mostrano quanto sono diverse queste disposizioni.
- I due anelli della *trans*-decalina giacciono all'incirca sullo stesso piano, mentre i due anelli della *cis*-decalina sono quasi perpendicolari l'uno con l'altro.
- La disposizione *trans* ha minore energia, e quindi è più stabile.

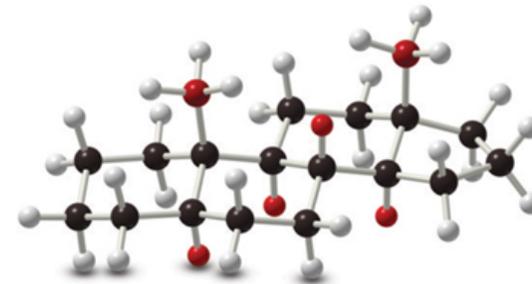


- Negli steroidi, la disposizione più comune è quella trans. Per questo motivo, i quattro anelli dello scheletro degli steroidi giacciono sullo stesso piano, e l'intero sistema è piuttosto rigido.
- I due metili angolari sono orientati perpendicolarmente al piano della molecola.

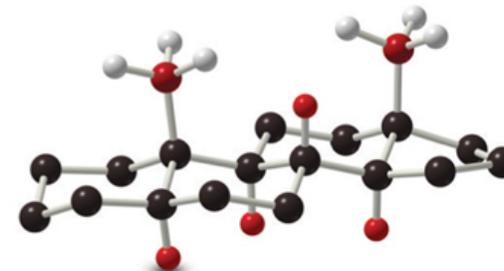


All rings are trans fused.

- The four steroid rings occupy approximately the same plane.
- The 2 CH₃ groups project above the plane of the molecule.

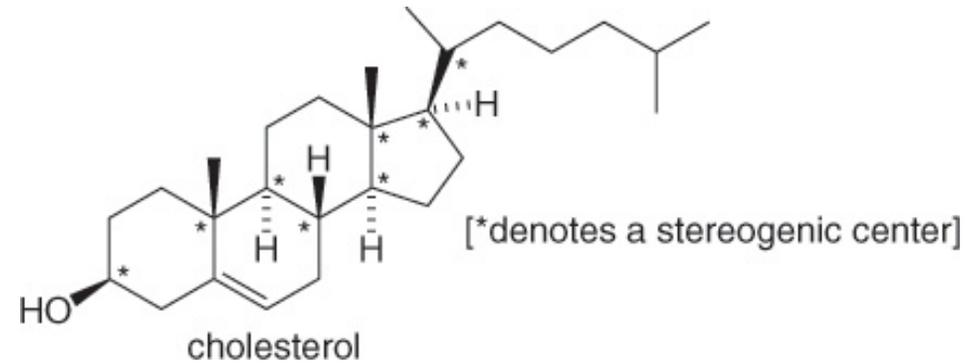


Atoms at the ring fusions are shown in red.



- All C's are drawn in.
- H's and CH₃'s at the ring fusions are drawn in.
- All other H's are omitted.

- Il **colesterolo** ha otto carboni stereogenici, così ci sono $2^8 = 256$ possibili stereoisomeri. Tuttavia, in natura, esiste solo il seguente stereoisomero:

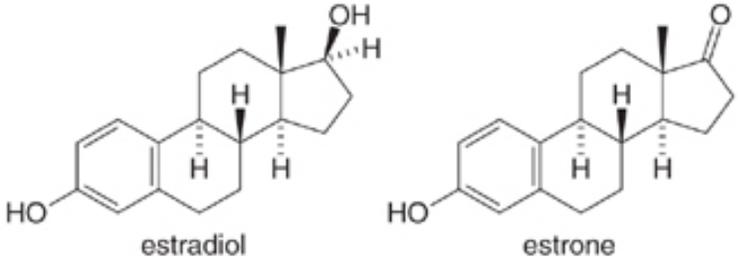
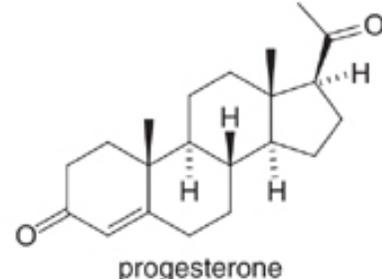
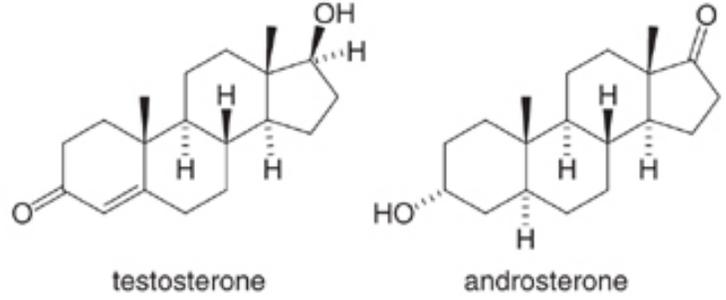


- Il colesterolo è essenziale per la vita perchè è un importante componente delle membrane cellulari ed è il prodotto di partenza di tutti gli altri steroidi.
- **Gli esseri umani non hanno necessità di ingerire il colesterolo perché viene sintetizzato nel fegato e poi trasportato negli altri tessuti.**
- Il colesterolo viene sintetizzato nel corpo a partire dallo **squalene (C₃₀)**.

Altri steroidi

Table 29.6

The Female and Male Sex Hormones

Structure	Properties
 <p>estradiol</p> <p>estrone</p>	<ul style="list-style-type: none">• Estradiol and estrone are estrogens synthesized in the ovaries. They control the development of secondary sex characteristics in females and regulate the menstrual cycle.
 <p>progesterone</p>	<ul style="list-style-type: none">• Progesterone is often called the “pregnancy hormone.” It is responsible for the preparation of the uterus for implantation of a fertilized egg.
 <p>testosterone</p> <p>androsterone</p>	<ul style="list-style-type: none">• Testosterone and androsterone are androgens synthesized in the testes. They control the development of secondary sex characteristics in males.