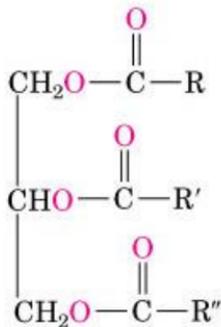
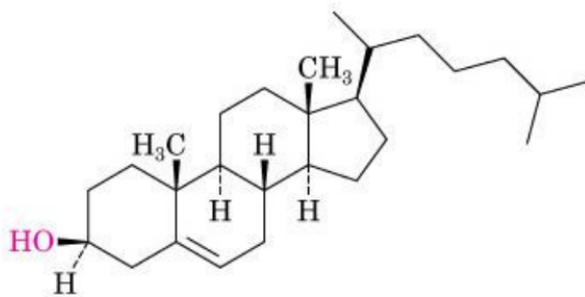


I lipidi hanno un'ampia varietà strutturale: hanno in comune la natura idrofobica



Grasso animale—un triestere
(R, R', R'' = catene C₁₁-C₁₉)

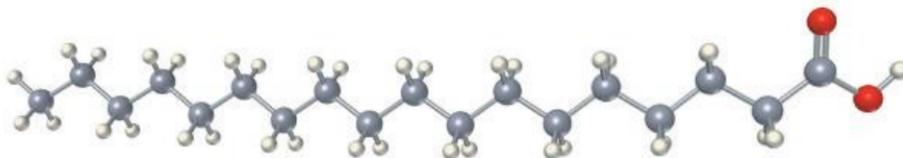
trigliceridi



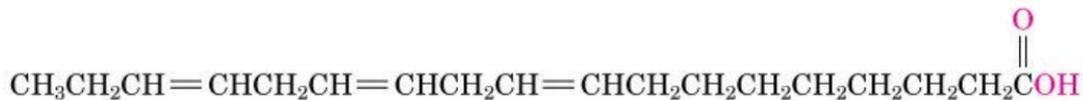
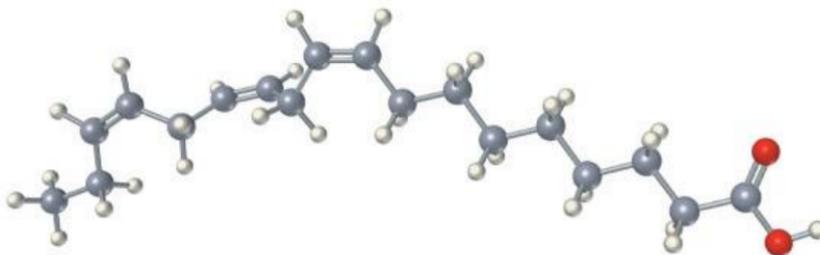
Colesterolo

steroidi

Acidi grassi



Acido stearico

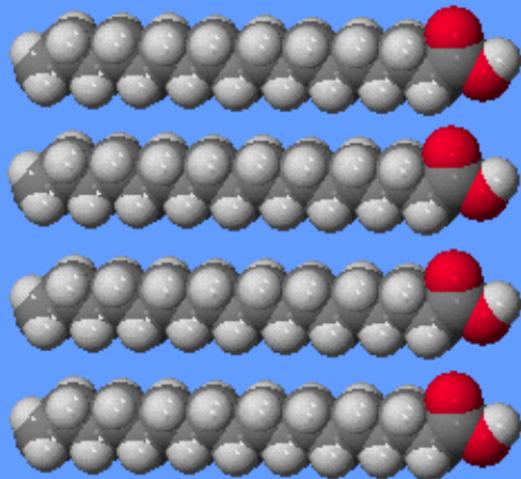


Acido linolenico, un acido grasso poliinsaturo (PUFA, dall'inglese PolyUnsaturated Fatty Acid)

Doppi legami Z (cis)

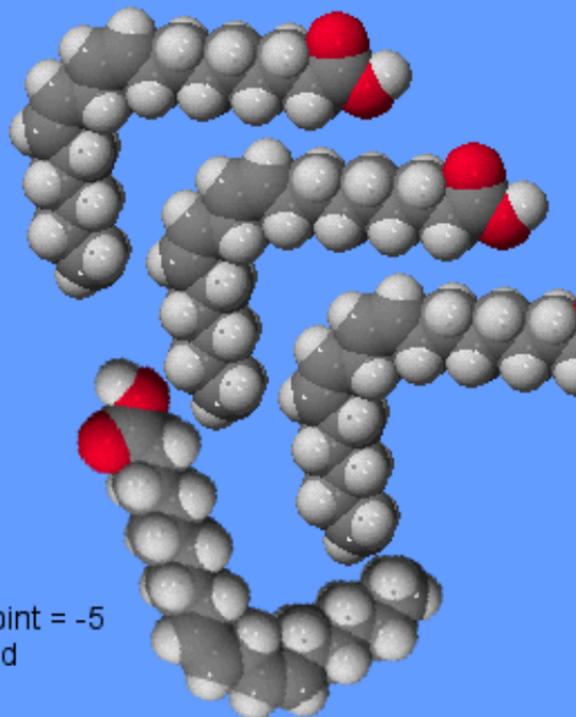
Gli acidi grassi insaturi hanno T di fusione << dei saturi a causa delle interazioni intermolecolari più deboli dovute alla loro forma

Stearic Acid



Melting Point = +70
solid

Linoleic Acid



Melting Point = -5
liquid

Acidi grassi saturi: solidi a temperatura ambiente

	C12	acido laurico
	C14	acido miristico
	C16	acido palmitico
	C18	acido stearico
	C20	acido arachico

Esteri di acidi grassi



Triacontile esadecanoato (contenuto nella cera d'api)

Esteri di acidi grassi con il glicerolo: trigliceridi

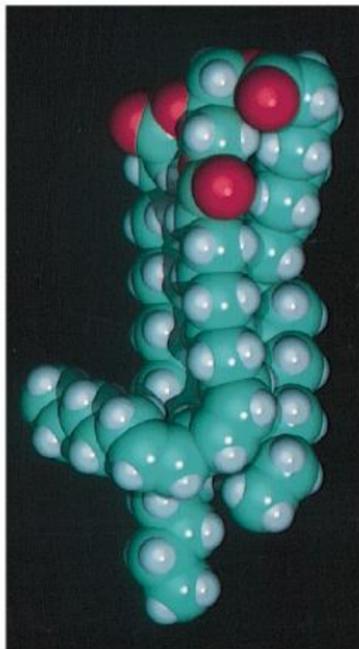
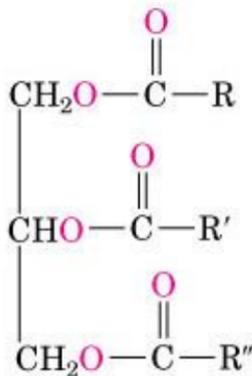


Figura 26.2
Un trigliceride poliinsaturo.



Trigliceride

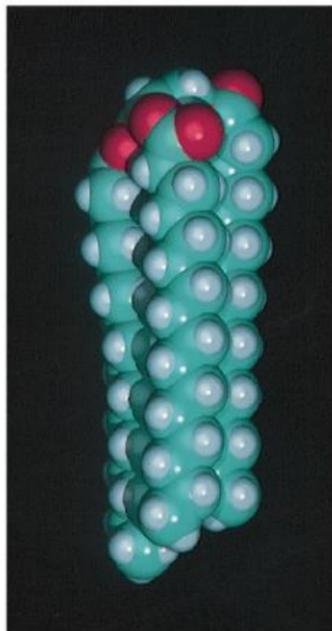


Figura 26.1
Tristearina, un trigliceride saturo.

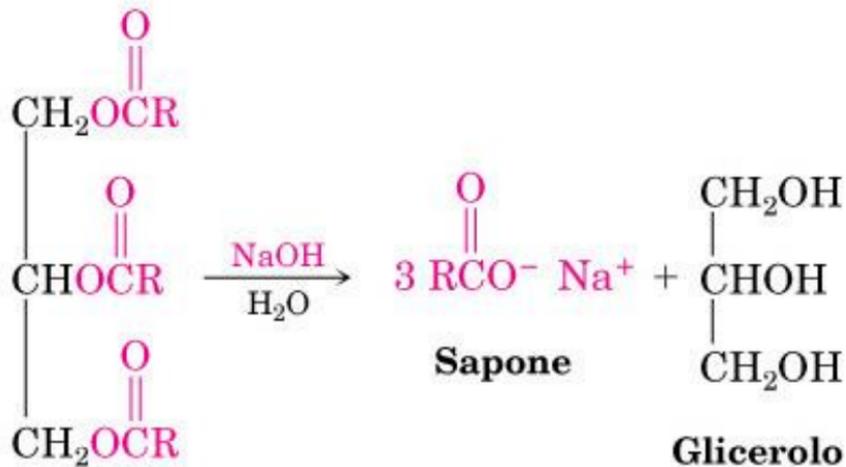
Le proprietà dei trigliceridi dipendono dalla composizione in acidi grassi

Tabella 26.2 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.

Idrolisi basica di trigliceridi: saponificazione



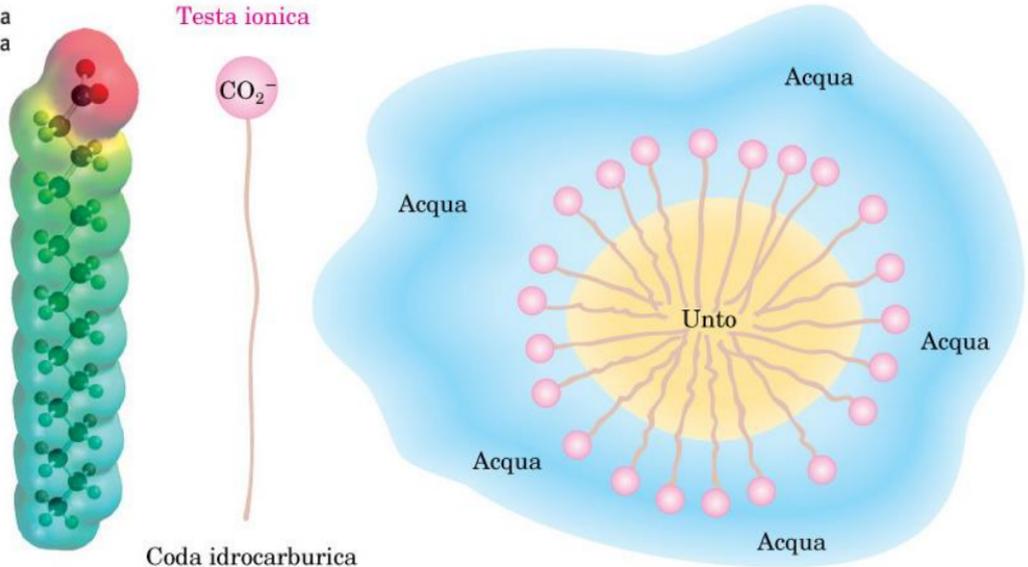
Grasso

(R=catene alifatiche C₁₁-C₁₉)

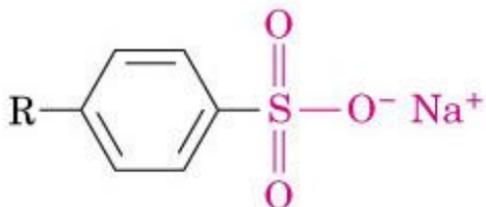
Trigliceride

Saponi, tensioattivi, surfattanti, e micelle

FIGURA 27.1 Una particella di sapone che solubilizza una particella di unto in acqua. La mappa di potenziale elettrostatico del carbossilato di un acido grasso mostra che la carica negativa si trova nel gruppo di testa (la funzione carbossilato).



Un tensioattivo ha proprietà polari e proprietà idrofobiche



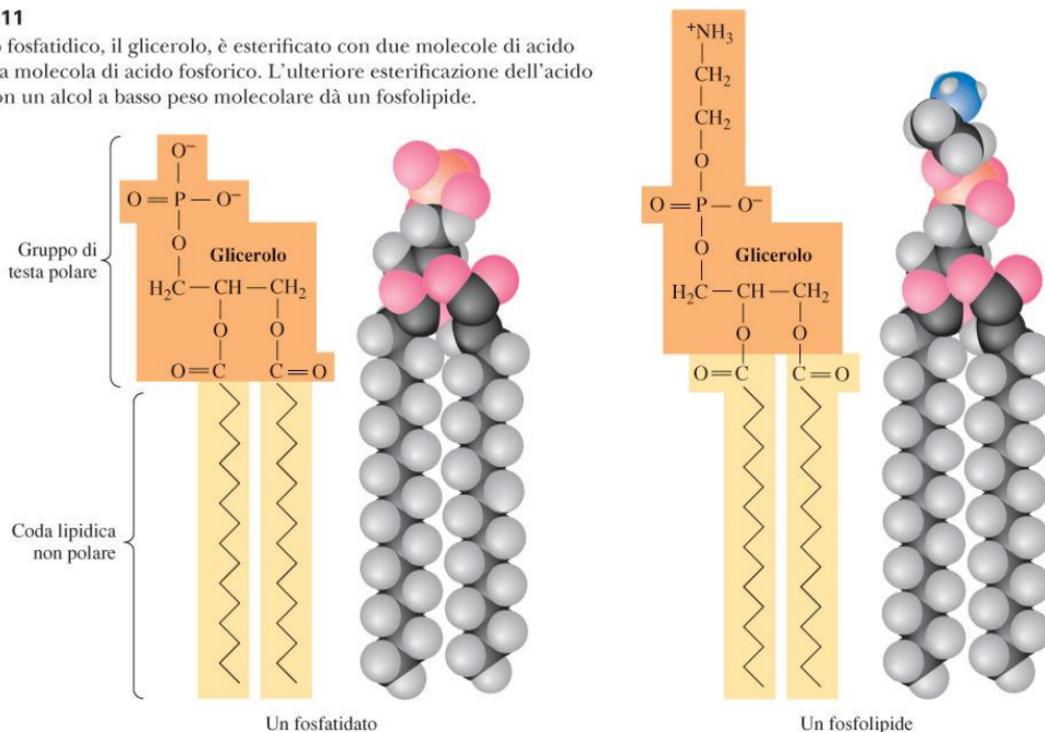
Un detergente sintetico

(R = una miscela di catene idrocarburiche alifatiche C₁₂)

Fosfolipidi

Figura 26.11

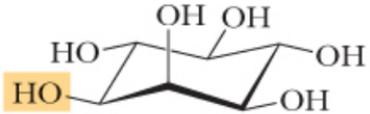
In un acido fosfatidico, il glicerolo, è esterificato con due molecole di acido grasso e una molecola di acido fosforico. L'ulteriore esterificazione dell'acido fosforico con un alcol a basso peso molecolare dà un fosfolipide.



Fosfolipidi

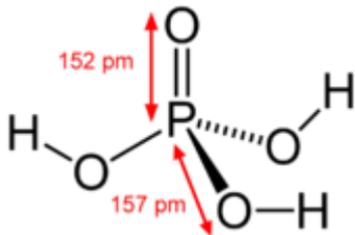
Tabella 26.4 I più comuni alcoli a basso peso molecolare presenti nei fosfolipidi

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

Acido fosforico e suoi esteri

Acido fosforico



2.15

pK₁

7.20

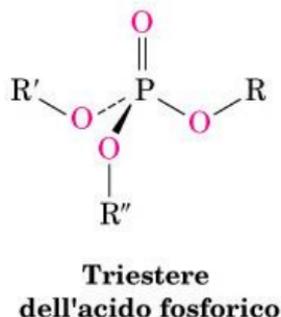
pK₂

12.35

pK₃

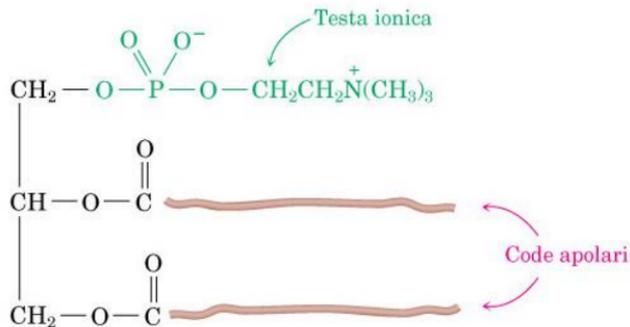
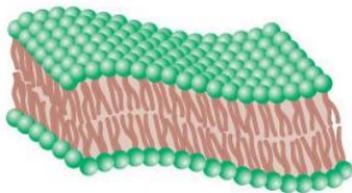
Acido fosforico e suoi esteri

Atomo di fosforo:
centro di reazione
elettrofilo



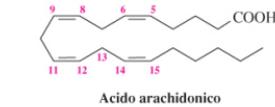
Fosfolipidi: hanno natura polare e anche idrofobica

FIGURA 27.2 Aggregazione dei glicerofosfolipidi nel doppio strato lipidico di cui sono composte le membrane cellulari.



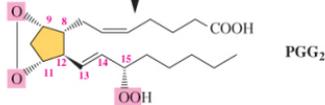
Prostaglandine: derivati dell'acido arachidonico

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

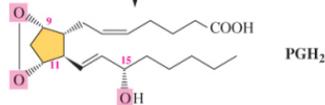


Cicloossigenasi (COX)

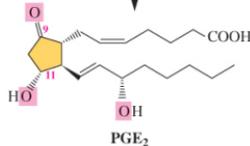
2 O₂



Riduzione dell'idroperossido legato al C-15 ad alcol primario



Isomerizzazione del cicloperossido (presente tra C-9 e C-11) a cheto-alcol



Riduzione del cicloperossido (presente tra C-9 e C-11) a diolo

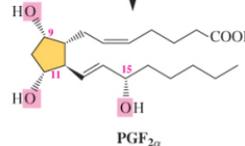
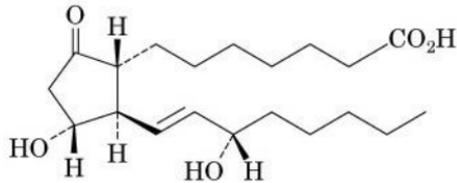


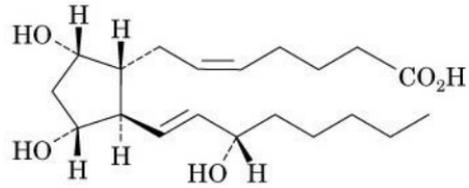
Figura 26.5

Intermedi chiave nella conversione dell'acido arachidonico a PGE₂ e PGF_{2α}. PG significa prostaglandina. Le lettere E, F, G e H indicano diversi tipi di prostaglandine.

Prostaglandine: derivati dell'acido arachidonico



Prostaglandina E₁



Prostaglandina F_{2α}

Prostaglandine con ruolo biologico importante: mediatori flogistici (mediatori dei processi derivanti dalle infiammazioni).

Inibitori degli enzimi «cicloossigenasi»

Bloccano i processi flogistici

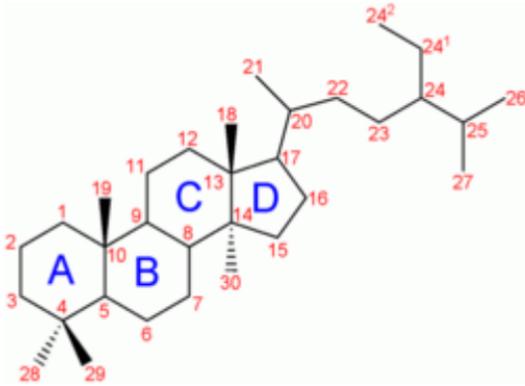
Farmaci antiinfiammatori non steroidei
(**FANS**)

-Acidoacetilsalicilico

-Derivati dell'acido propionico (ibuprofene, flurbiprofene, chetoprofene, naprossene)

Attività: enantiomero (S)

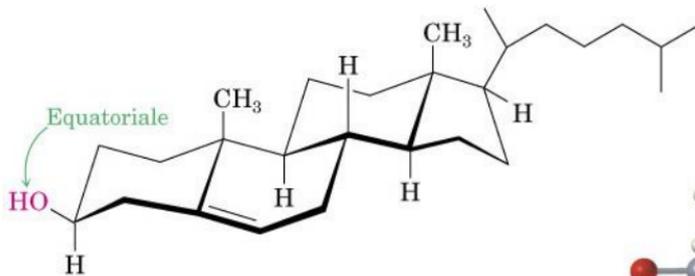
Derivati steroidei



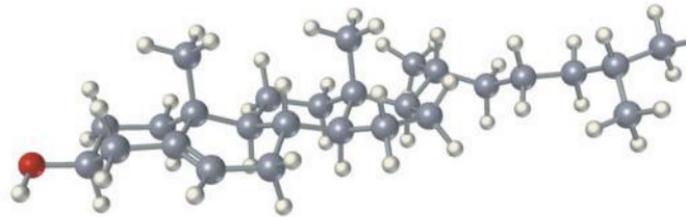
quattro anelli di carbonio fusi
[policicloalifatici, A, B, C, D] per un totale di
17 atomi di carbonio ciclici collegati spesso
a una coda alchilica

Numerazione degli steroidi: gli atomi di carbonio numerati
dal 18 in poi possono essere assenti

Colesterolo e derivati steroidei



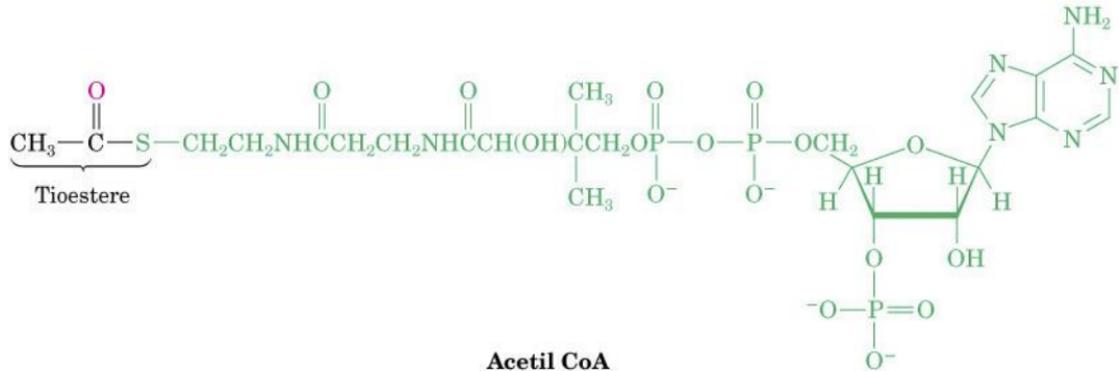
Colesterolo



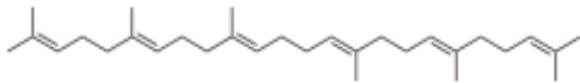
quattro anelli di carbonio fusi
[policicloalifatici, A, B, C, D] per un totale di
17 atomi di carbonio ciclici collegati ad una
coda alchilica



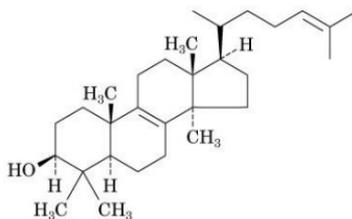
L'acido mevalonico ed i terpeni sono biosintetizzati dagli organismi a partire da gruppi acetilici dell'acetil coenzima A (Ac-CoA).



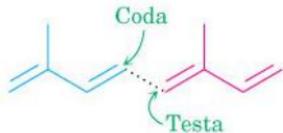
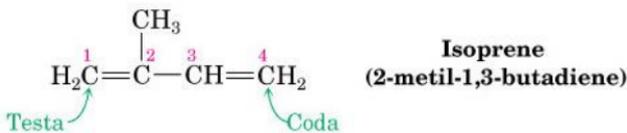
Il colesterolo ha come precursori lo squalene e il lanosterolo, cioè **TERPENI**



squalene



Lanosterolo, un triterpene (C₃₀)



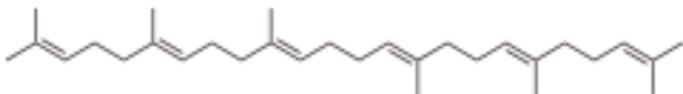
NB:

Terpeni = derivati dall'isoprene

In base al numero di unità **isopreniche** contenute (C_5H_8), si ha la seguente classificazione:

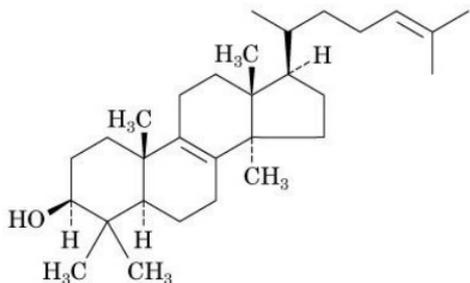
Classificazione	Unità isopreniche	Atomi di carbonio
Emiterpenoidi	1	5
Monoterpenoidi	2	10
Sesquiterpenoidi	3	15
Diterpenoidi	4	20
Sesterterpenoidi	5	25
Triterpenoidi	6	30
Tetraterpenoidi	8	40

Quando i terpeni sono modificati con reazioni tali da portare alla formazione di gruppi funzionali vengono chiamati **terpenoidi**. Molti autori con il termine *terpene* indicano anche i vari *terpenoidi*.

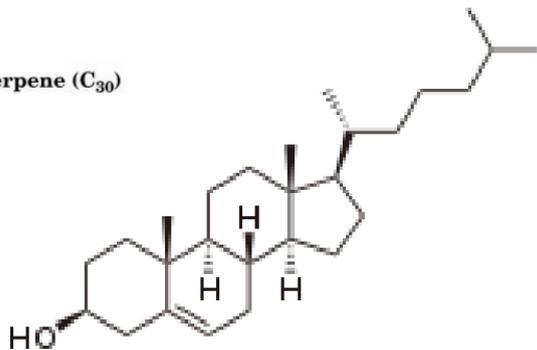


Lo squalene è un triterpene

Il lanosterolo viene convertito (in 20 passaggi) in colesterolo



Lanosterolo, un triterpene (C₃₀)



colesterolo

Biosintesi del colesterolo

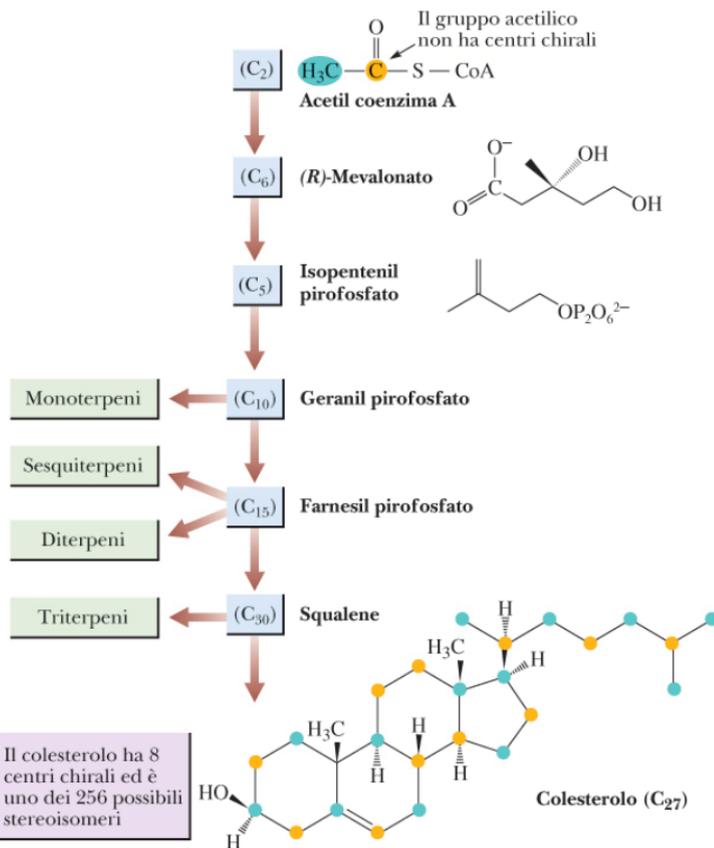
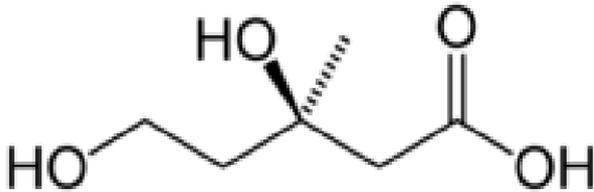


Figura 26.10

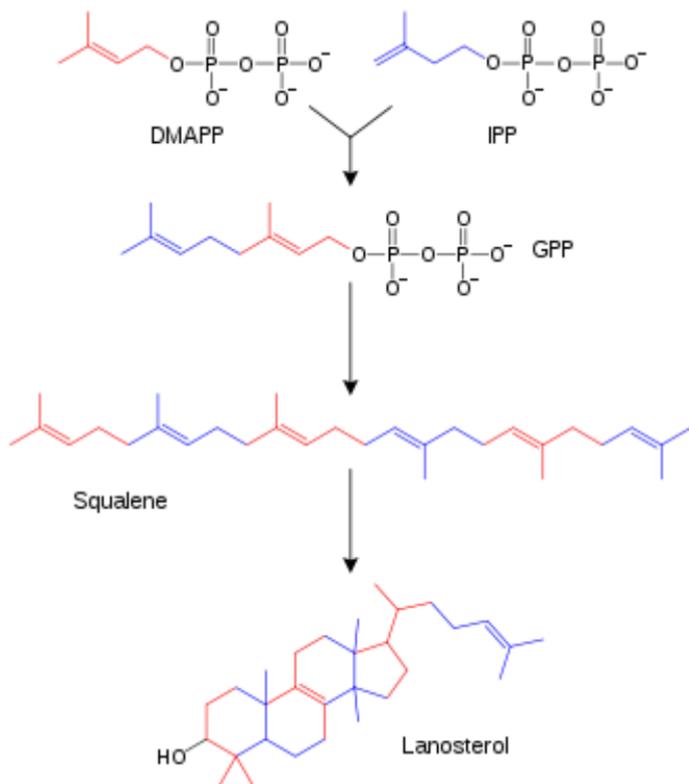
Alcuni intermedi chiave nella sintesi del colesterolo a partire del gruppo acetilico dell'acetil-CoA. Sono necessarie otto molecole di acetil-CoA per la sintesi di una mole di colesterolo.

Biosintesi del colesterolo: elementi chimici

- Gli steroidi sono biosintetizzati attraverso la via metabolica dell'acido mevalonico.



acido mevalonico

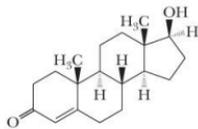


isopentenil pirofosfato (IPP), dimetilalil pirofosfato (DMAPP), geranil pirofosfato (GPP), e squalene

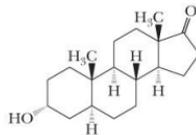
Alcuni ormoni steroidei

Struttura

Fonte ed effetti principali

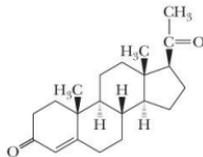


Testosterone

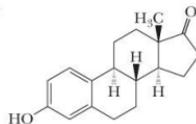


Androsterone

Androgeni (ormoni sessuali maschili) – sintetizzati nei testicoli; responsabili dello sviluppo dei caratteri sessuali secondari maschili

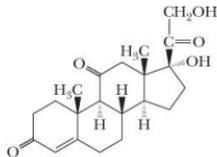


Progesterone

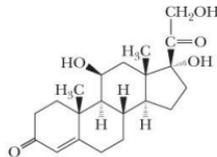


Estrone

Estrogeni (ormoni sessuali femminili) – sintetizzati nelle ovaie; responsabili dello sviluppo dei caratteri sessuali secondari femminili e del controllo del ciclo mestruale.

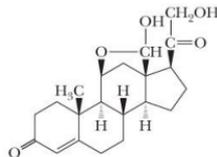


Cortisone



Cortisolo

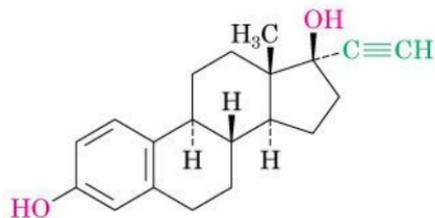
Ormoni glucocorticoidi – sintetizzati nella corteccia surrenale; regolano il metabolismo dei carboidrati, riducono i processi infiammatori e sono coinvolti nella reazione allo stress



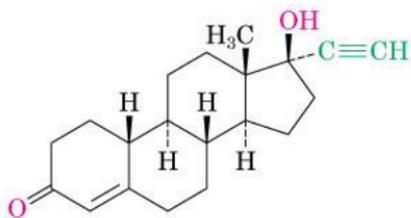
Aldosterone

Un ormone mineralcorticoide – sintetizzato nella corteccia surrenale; regola la pressione e il volume del sangue stimolando i reni ad assorbire Na^+ , Cl^- e HCO_3^-

Ormoni steroidei di sintesi



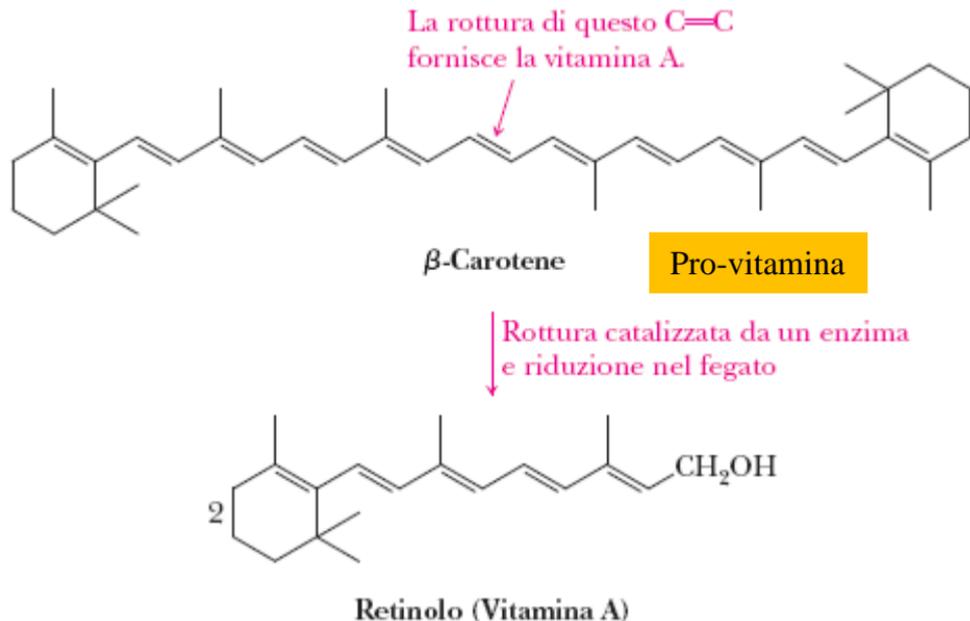
Ethinylestradiolo
(estrogeno sintetico)



Noretindrone
(progestinico sintetico)

Vitamine liposolubili A, D, E, K.

Vitamina A: retinolo



Il derivato aldeidico del retinolo (retinale) è coinvolto nella visione

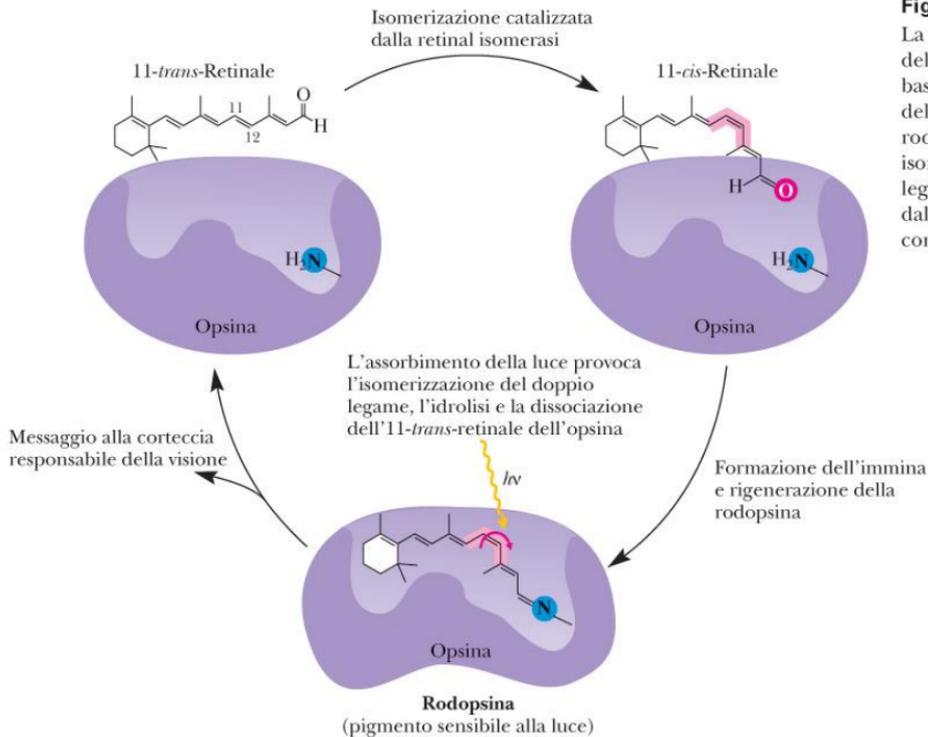


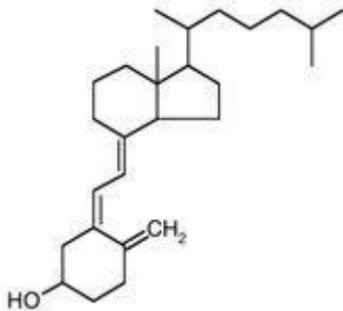
Figura 26.14

La prima reazione chimica della visione che avviene nei bastoncelli è l'assorbimento della luce da parte della rodopsina seguito dalla isomerizzazione del doppio legame carbonio-carbonio dalla configurazione *cis* alla configurazione *trans*.

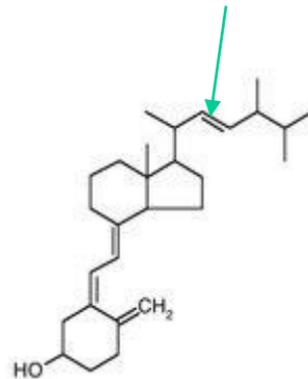
La **vitamina D** è un gruppo di pro-ormoni costituito da 5 diverse vitamine: vitamina D1, D2, D3, D4 e D5. Le due più importanti forme:

colecalfiferolo (D₃) organismi animali

ergocalciferolo (D₂) provenienza vegetale.



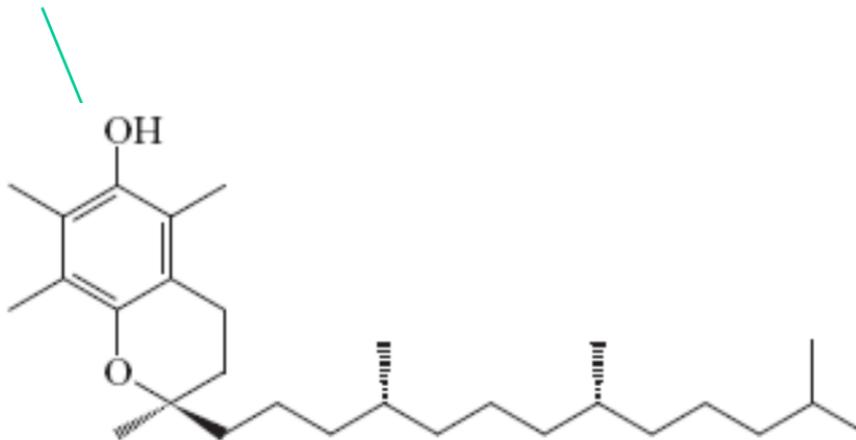
colecalfiferolo



ergocalciferolo

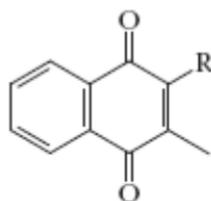
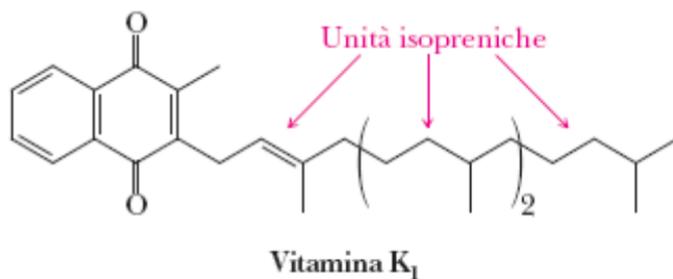
Vitamina E (derivato isoprenico)

Attività antiossidante dovuta alla capacità di cedere l'H fenolico sotto forma di radicale e inattivare i radicali coinvolti nei processi ossidativi (per es. irrancidimento degli acidi grassi insaturi)
(vedi capitolo «fenolo» ed attività antiossidante)

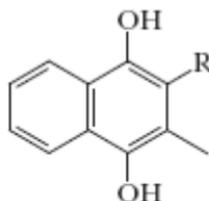
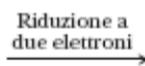


Vitamina K

(vedi capitolo «fenolo» e chinoni)



Vitamina K₁ chinone



Vitamina K₁ idrochinone