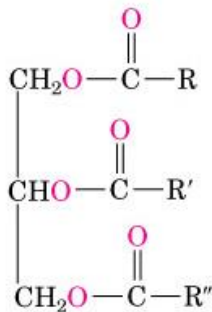
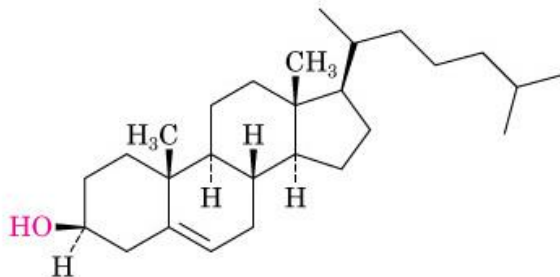


I lipidi hanno un'ampia varietà strutturale: hanno in comune la natura idrofobica



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

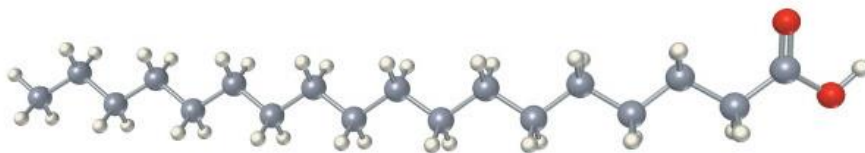
trigliceridi



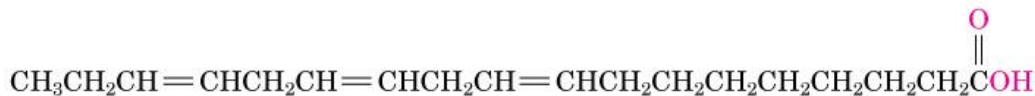
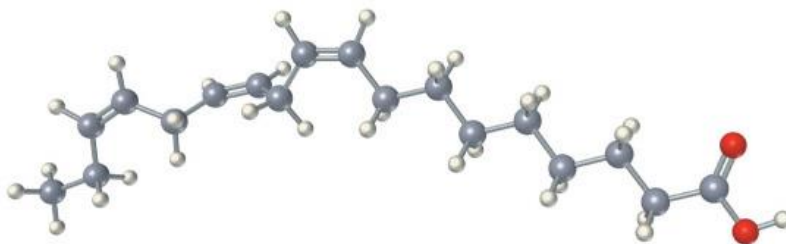
Colesterolo

steroidi

Acidi grassi



Acido stearico

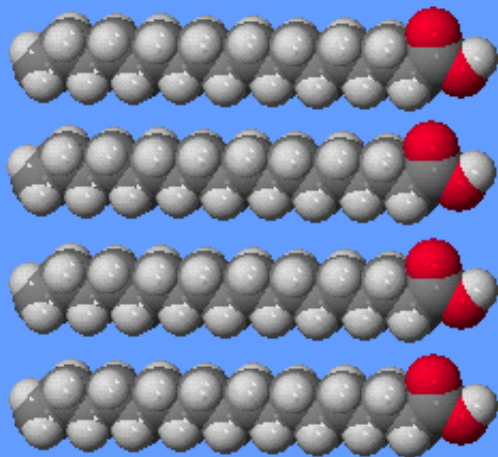


Acido linolenico, un acido grasso poliinsaturo (PUFA, dall'inglese PolyUnsaturated Fatty Acid)

Doppi legami Z (cis)

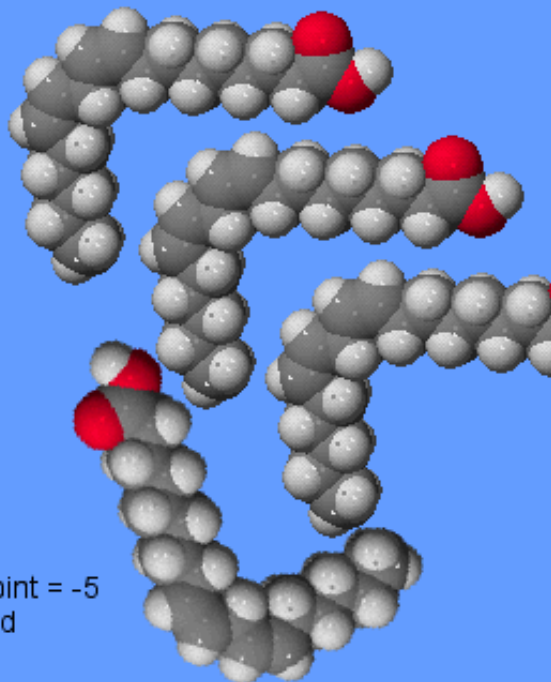
Gli acidi grassi insaturi hanno T di fusione << dei saturi a causa delle interazioni intermolecolari più deboli dovute alla loro forma

Stearic Acid



Melting Point = +70
solid

Linoleic Acid



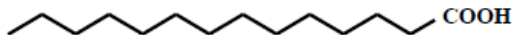
Melting Point = -5
liquid

Acidi grassi saturi: solidi a temperatura ambiente



C12

acido laurico



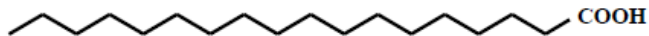
C14

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

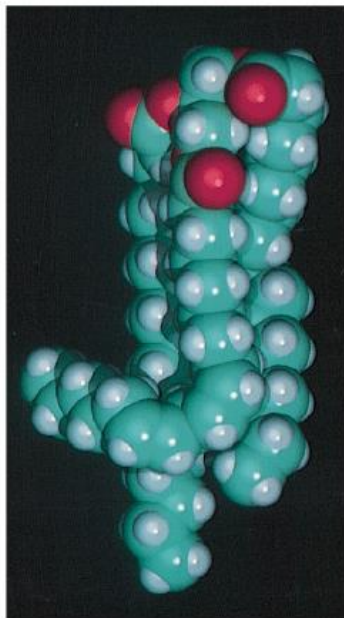
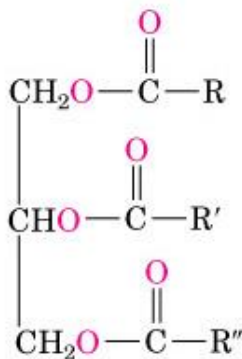


Figura 26.2
Un trigliceride poliinsaturo.



Trigliceride

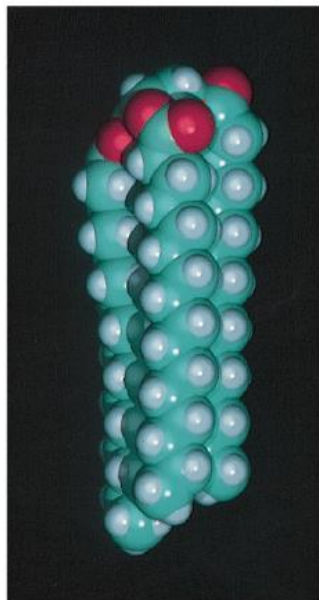


Figura 26.1
Tristearina, un trigliceride saturo.

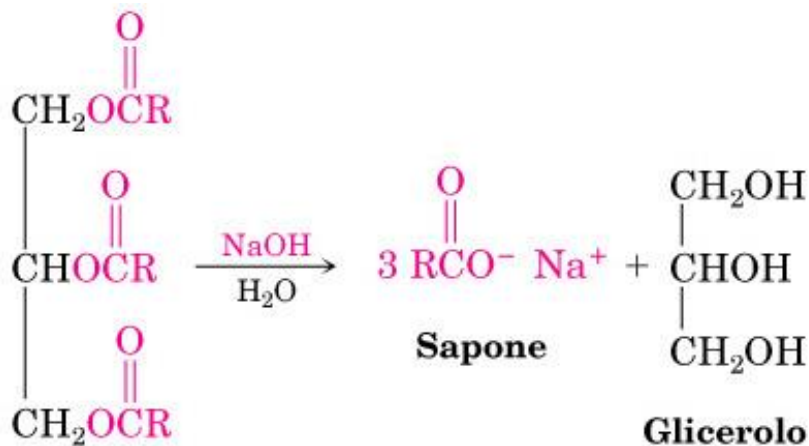
Le proprietà dei trigliceridi dipendono dalla composizione in acidi grassi

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

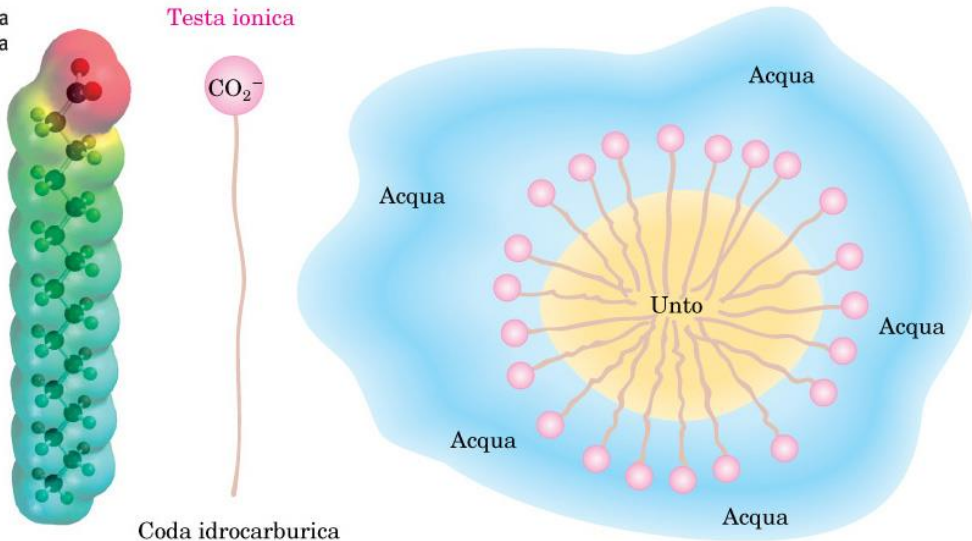


Grasso
(R=catene alifatiche C₁₁-C₁₉)

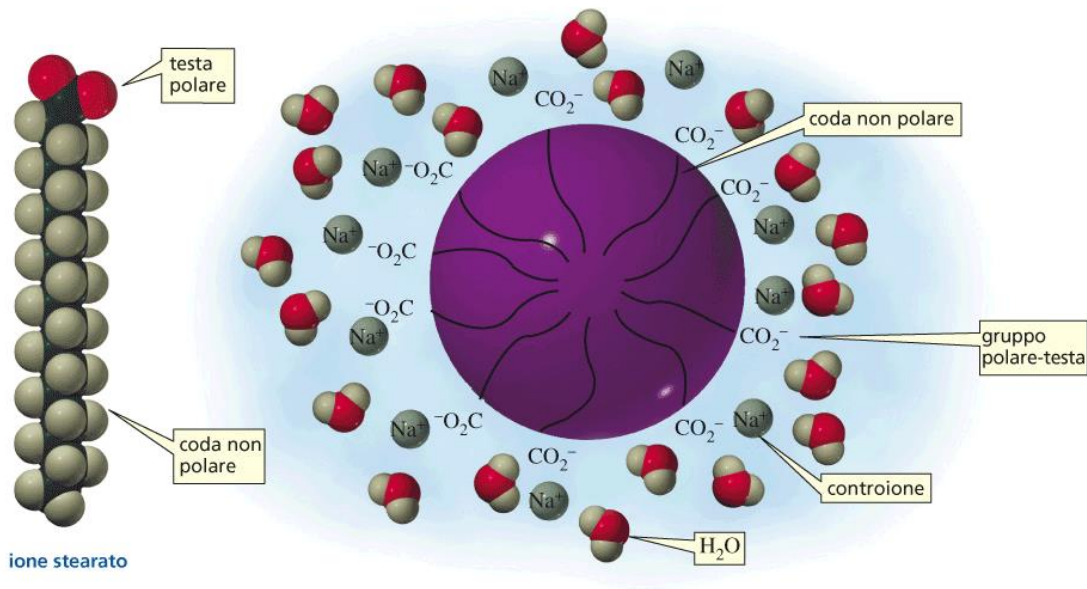
Trigliceride

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).

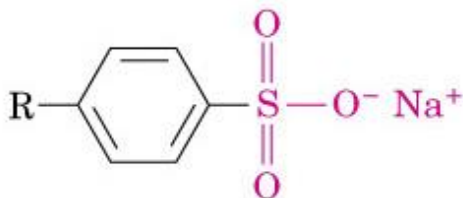


Un tensioattivo ha proprietà polari e proprietà idrofobiche



▲ **Figura 17.4**

In soluzione acquosa, il sapone forma micelle con le teste polari (ioni carbossilato) rivolte verso la superficie e le code non polari (gruppi R degli acidi grassi) rivolte verso l'interno.



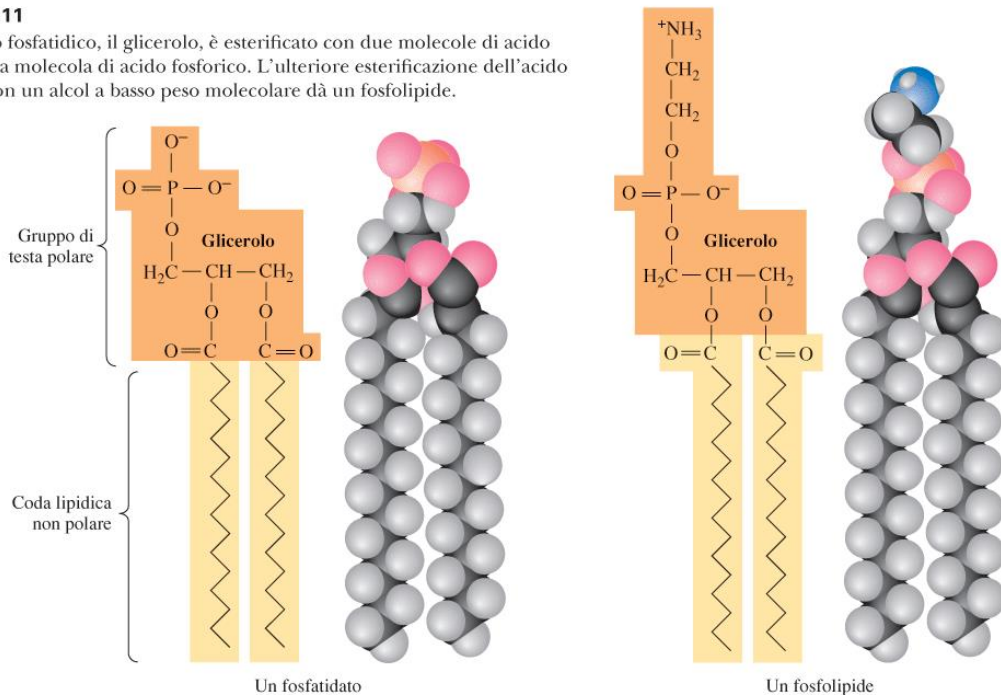
Un detergente sintetico

(R = una miscela di catene idrocarburiche alifatiche C₁₂)

Fosfolipidi

Figura 26.11

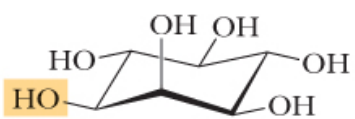
In un acido fosfatidico, il glicerolo, è esterificato con due molecole di acido grasso e una molecola di acido fosforico. L'ulteriore esterificazione dell'acido fosforico con un alcol a basso peso molecolare dà un fosfolipide.



Fosfolipidi

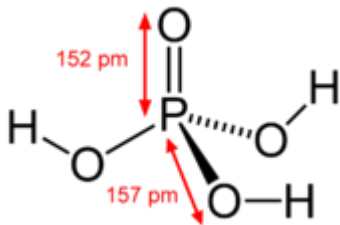
Tabella 26.4 I più comuni alcoli a basso peso molecolare presenti nei fosfolipidi

Alcoli presenti nei fosfolipidi

Formula di struttura	Nome	Nome del fosfolipide
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etanolammina	Fosfatidiletanolammina (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

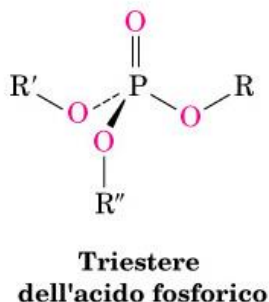
pK₂

12.35

pK₃

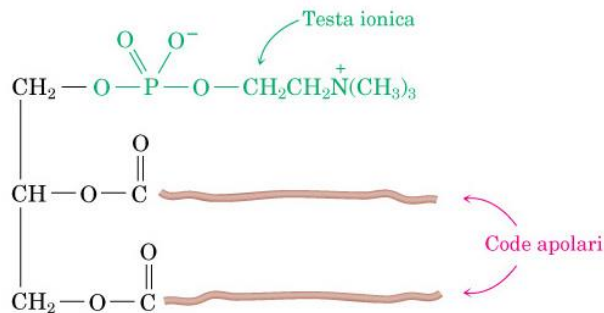
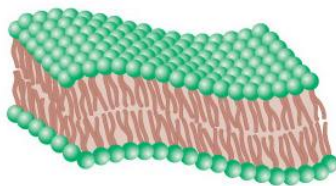
Acido fosforico e suoi esteri

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

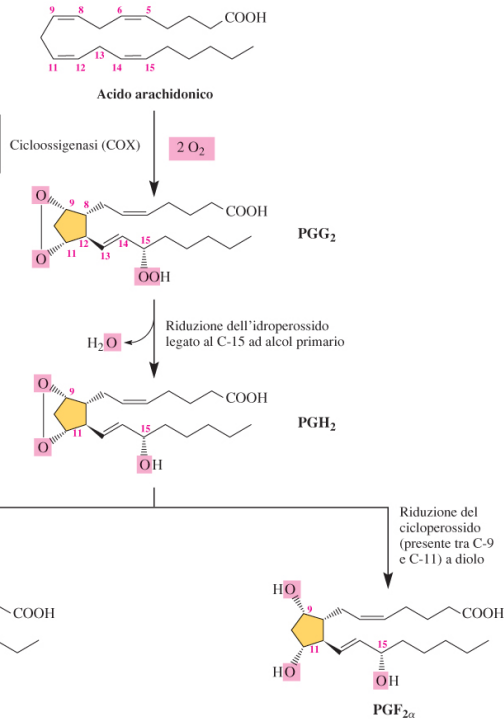
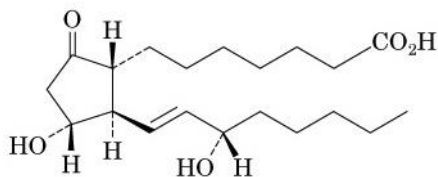


Figura 26.5

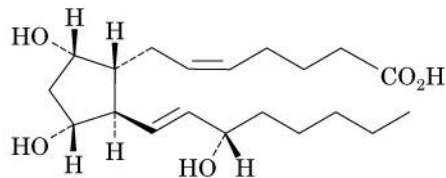
Intermedi chiave nella conversione dell'acido arachidonico a PGE₂ e PGF_{2α}. PG significa prostaglandina. Le lettere E, F, G e H indicano diversi tipi di prostaglandine.



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

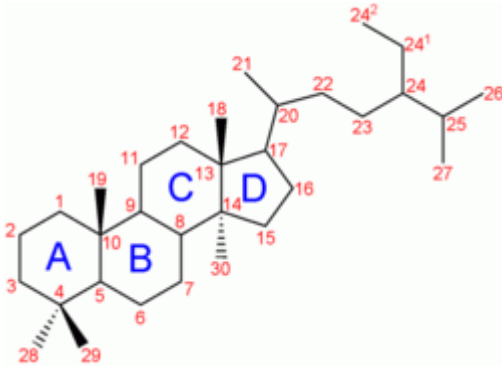
Farmaci antiinfiammatori non steroidei
(**FANS**)

- Acidoacetilsalicilico

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

Attività: enantiomero (S)

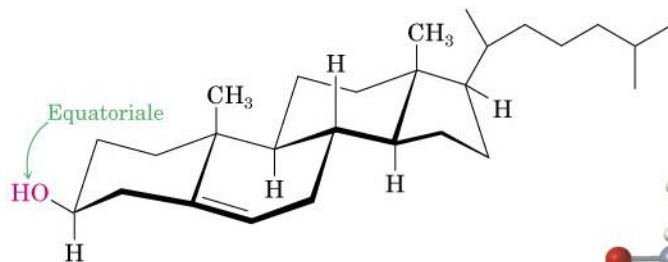
Derivati steroidei



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

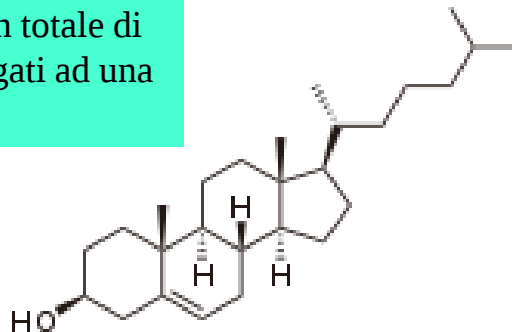
Colesterolo e derivati steroidei



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



Biosintesi del colesterolo

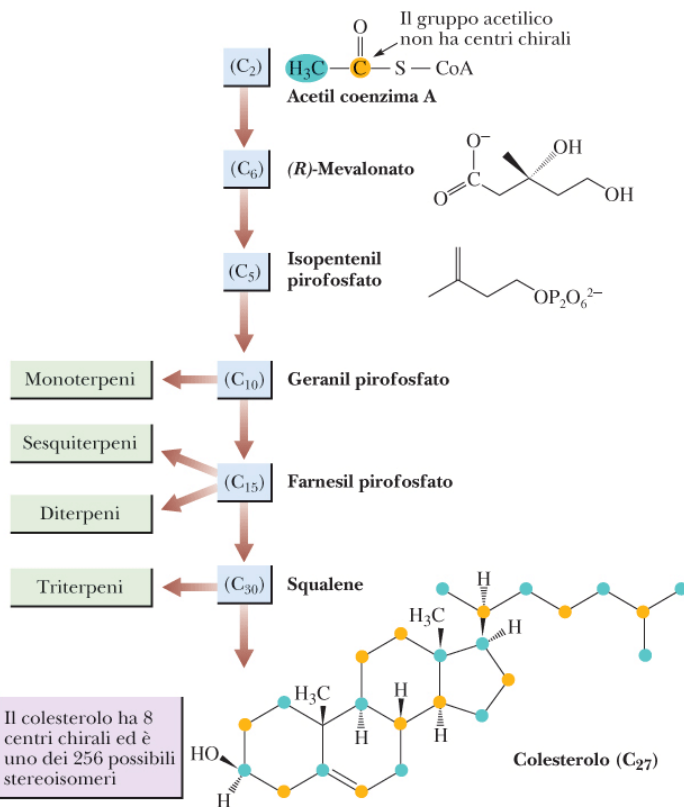
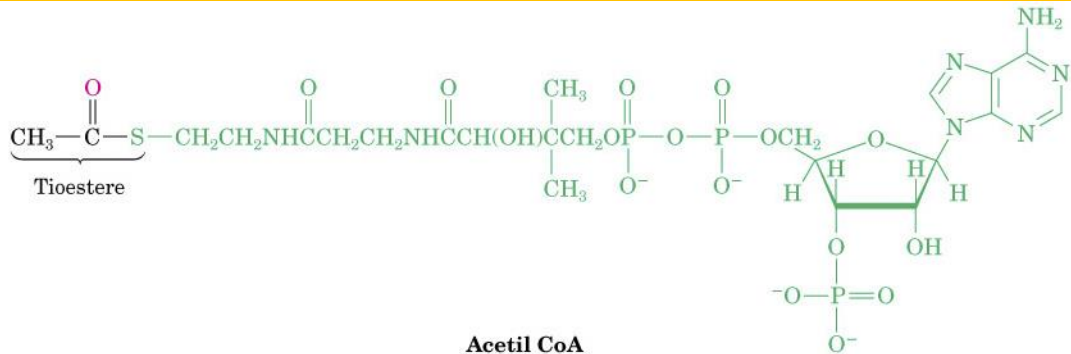


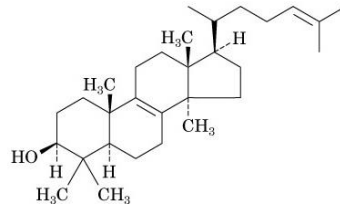
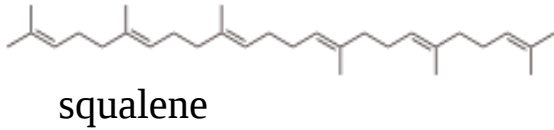
Figura 26.10

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.

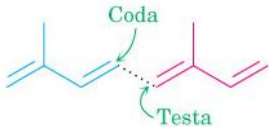
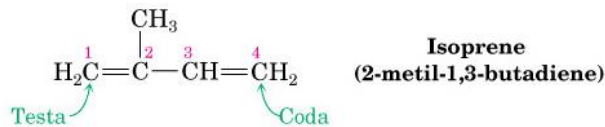
L'acido mevalonico ed i terpeni sono biosintetizzati dagli organismi a partire da gruppi acetilici dell'acetil coenzima A (Ac-CoA).



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



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:

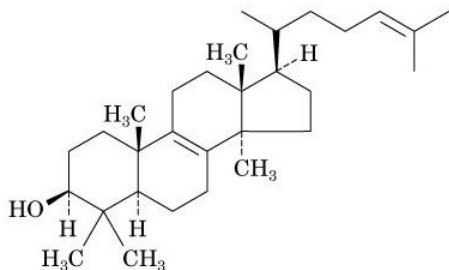
Classificazione	Unità isopreniche	Atomi di carbonio
Emiterpenoidi	1	5
Monoterpenoidi	2	10
Sesquiterpenoidi	3	15
Diterpenoidi	4	20
Sesterterpenoidi	5	25
Triterpenoidi	6	30
Tetraterpenoidi	8	40

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*.

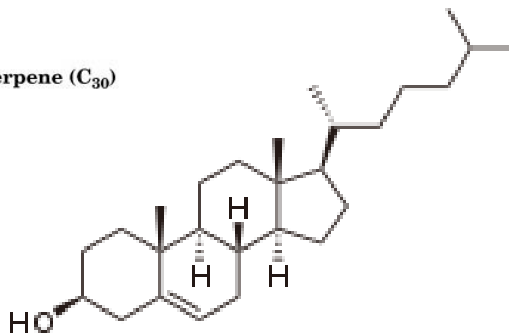


Lo squalene è un triterpene

Il lanosterolo viene convertito (in 20 passaggi) in colesterolo



Lanosterolo, un triterpene (C₃₀)



colesterolo

Biosintesi del colesterolo

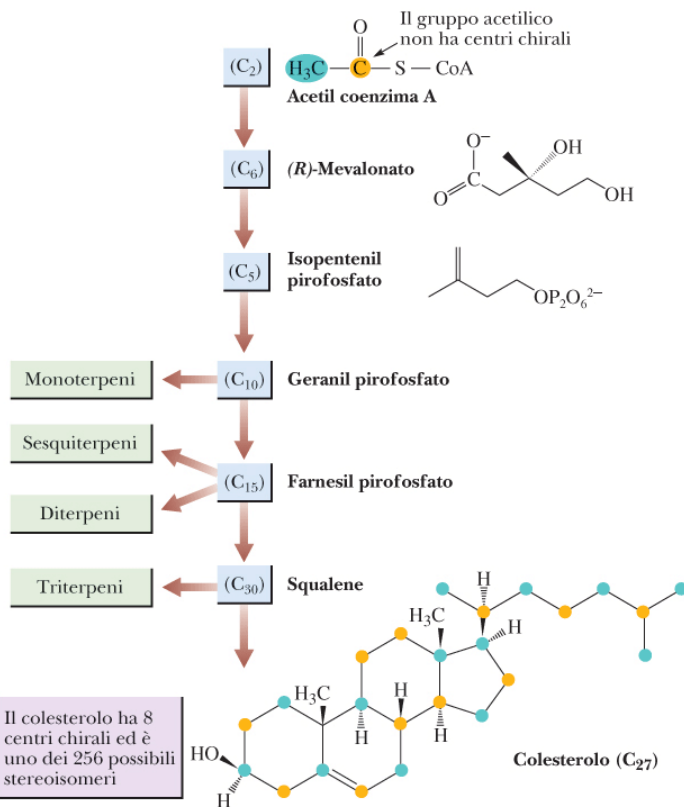
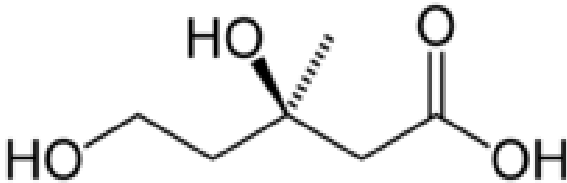


Figura 26.10

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.

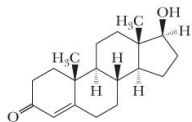


acido mevalonico

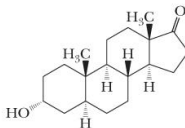
Alcuni ormoni steroidei

Struttura

Fonte ed effetti principali

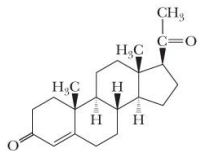


Testosterone

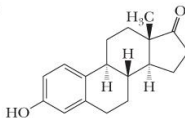


Androsterone

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

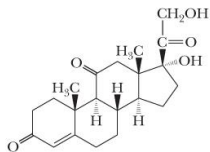


Progesterone

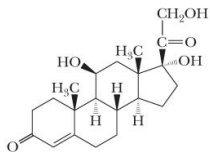


Estrone

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

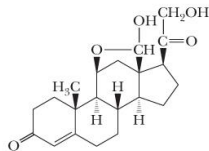


Cortisone



Cortisolo

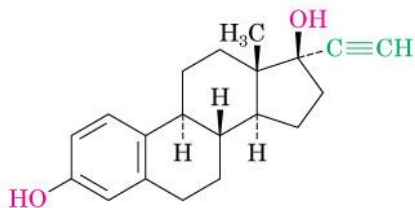
Ormoni glucocorticoidi – sintetizzati nella corteccia surrenale; regolano il metabolismo dei carboidrati, riducono i processi infiammatori e sono coinvolti nella reazione allo stress



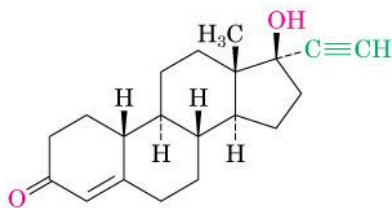
Aldosterone

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)

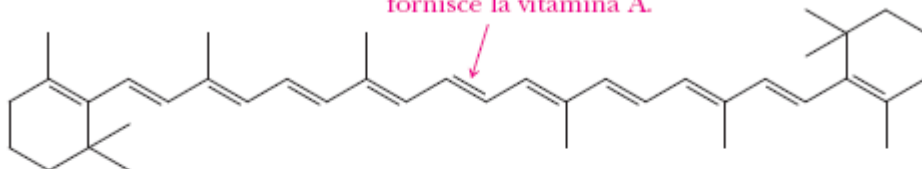


Noretindrone
(progestinico sintetico)

Vitamine liposolubili A, D, E, K.

Vitamina A: retinolo

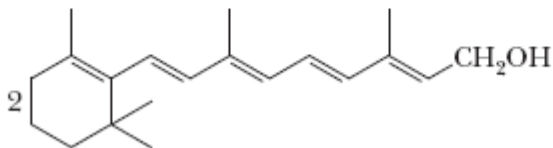
La rottura di questo C=C
fornisce la vitamina A.



β -Carotene

Pro-vitamina

Rottura catalizzata da un enzima
e riduzione nel fegato



Retinolo (Vitamina A)

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

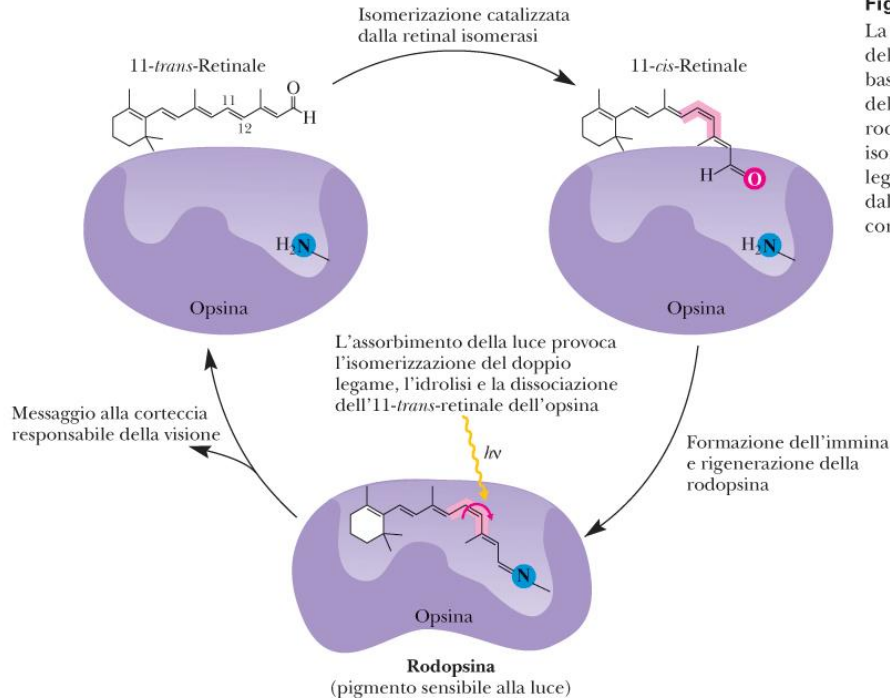
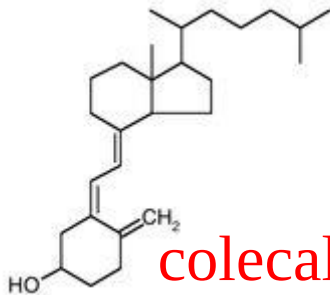


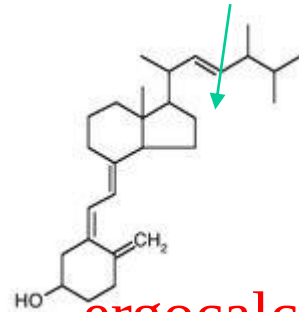
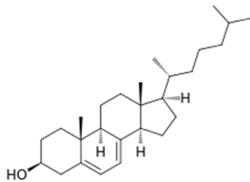
Figura 26.14

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*.

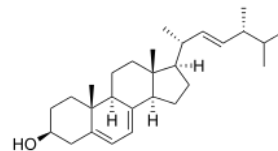
La **vitamina D** è un gruppo di pro-ormoni costituito da 5 diverse vitamine: vitamina D1, D2, D3, D4 e D5. Le due più importanti forme: **colecalfiferolo** (D₃) organismi animali
ergocalciferolo (D₂) provenienza vegetale.



colecalfiferolo



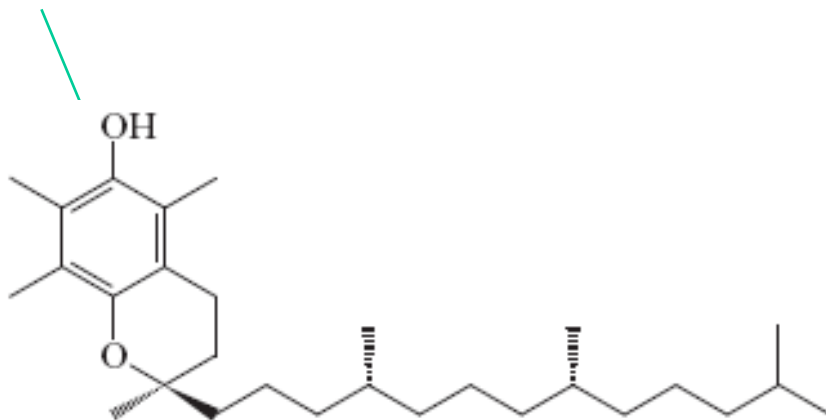
ergocalciferolo



il colecalfiferolo si produce dall'irradiazione del 7-deidrocolesterolo mentre l'ergocalciferolo viene formato quando i raggi ultravioletti colpiscono la sua forma provitaminica di origine vegetale, l'ergosterolo,

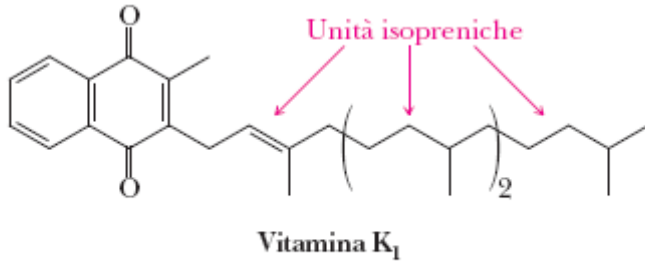
Vitamina E (derivato isoprenico)

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)

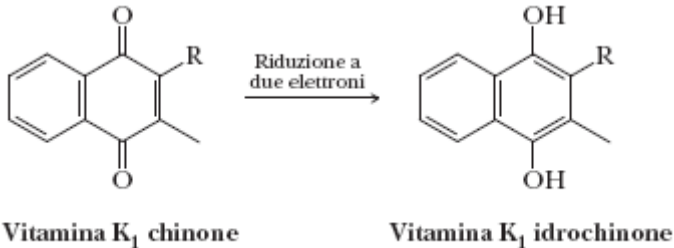


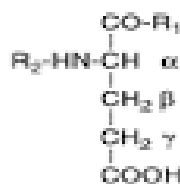
Vitamina K

(vedi capitolo «fenolo» e chinoni)

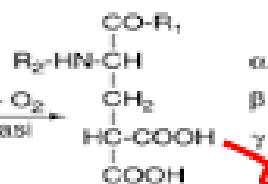


La vitamina K agisce come coenzima di una **carbossilasi** che determina carbossilazione di residui di acido glutammico per formare l'amminoacido acido γ -carbossigluttammico (Gla).





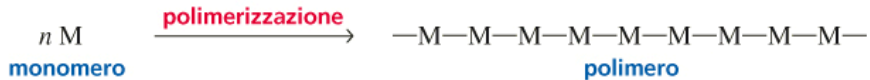
Precursore della protrombina
(Contiene acido glutammico)



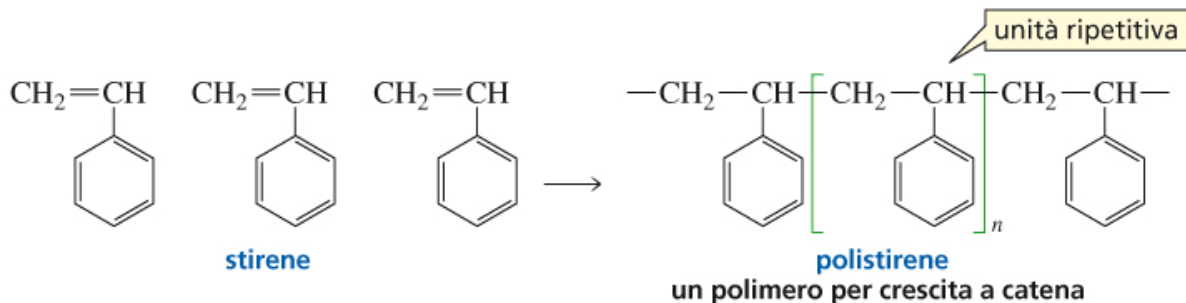
Protrombina
(Contiene acido γ -carbossiglutammico)

*Sono ionizzati e
legano Ca^{2+} o 2 residui
di Glu nella stessa
proteina*

Introduzione alla chimica dei polimeri organici sintetici

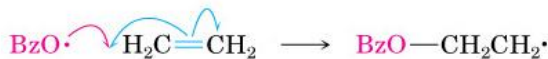
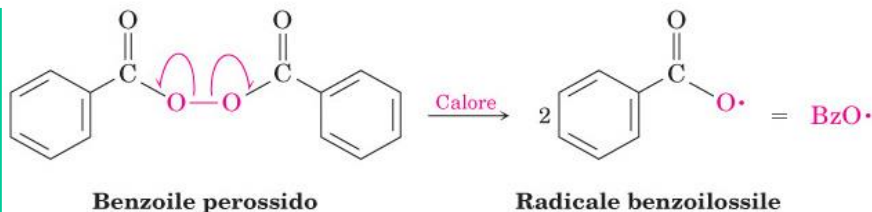


Polimerizzazione radicalica per la sintesi di poliolefine (vedi capitolo reattività alcheni)



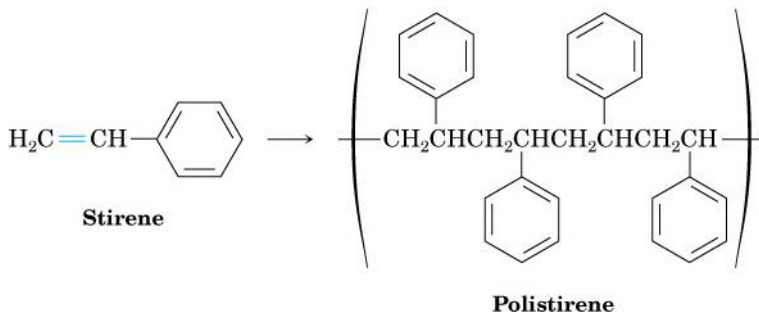
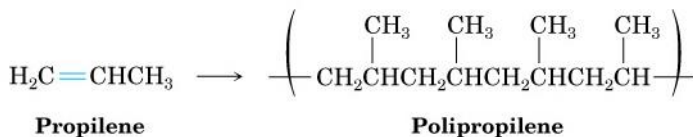
Gli alcheni come monomeri per la produzione di poliolefine, polimeri ottenuti tramite polimerizzazione radicalica (per es. polietilene)

Iniziatore radicalico.
E' la fonte di radicali liberi necessaria per avviare la polimerizzazione delle molecole presenti nella miscela di reazione.



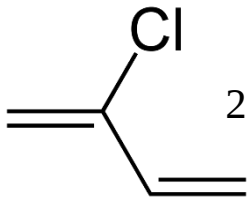
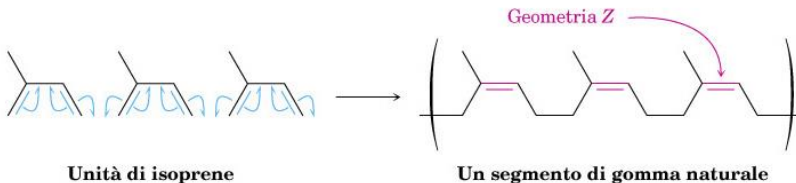
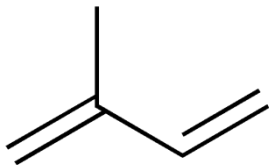
Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri sintetici: polimerizzazione radicalica

propene



Altri monomeri per la produzione di polimeri

Isoprene (naturale)



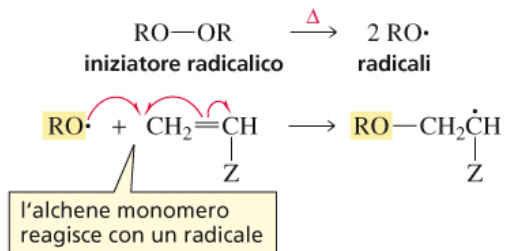
2-cloro-1,3-butadiene

Neoprene
(derivato dal petrolio)

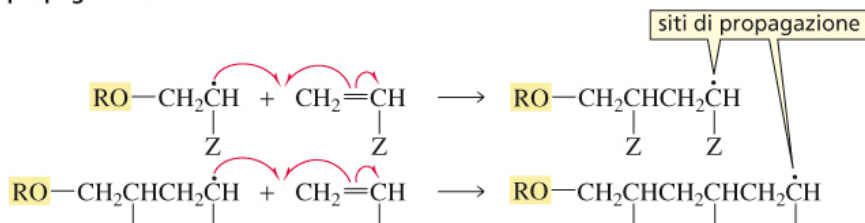


MECCANISMO DI POLIMERIZZAZIONE RADICALICA

stadi di inizio

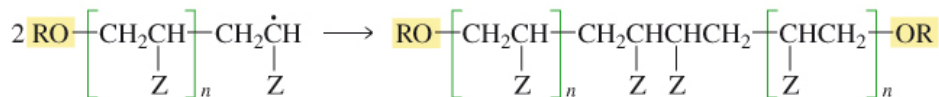


propagazione



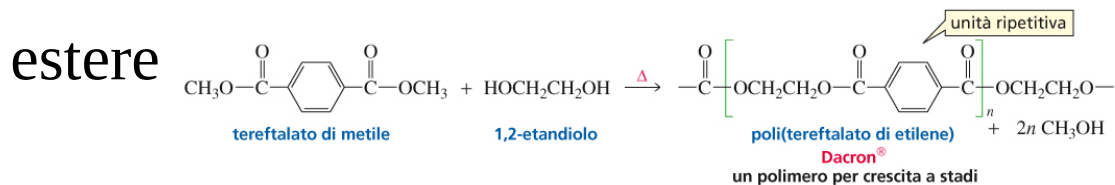
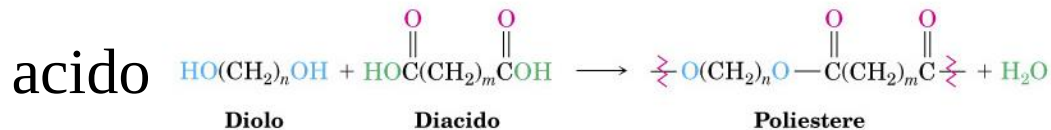
possibili stadi di termine

combinazione tra catene

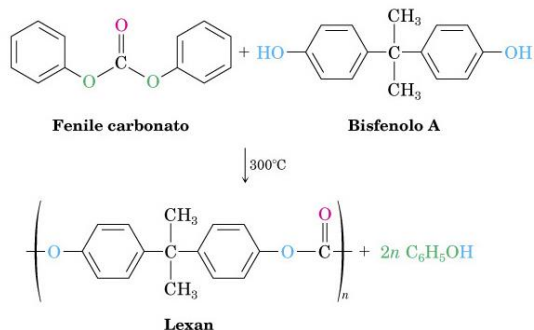


**Polimeri ottenibili mediante
crescita a stadi:
poliesteri e poliammidi**

Policondensazioni per la sintesi di poliesteri a partire da:

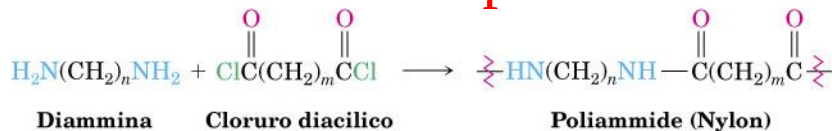


carbonato



Polimeri ottenibili mediante crescita a stadi: poliammidi

Policondensazione a partire da cloruri acilici



Policondensazione a partire dagli acidi carbossilici

