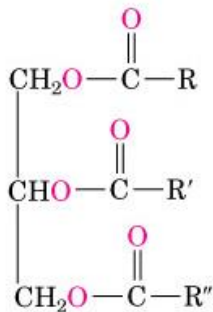
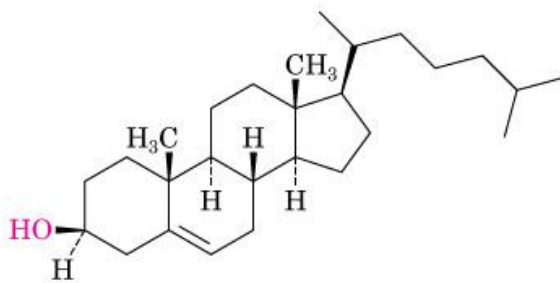


# I lipidi hanno un'ampia varietà strutturale: hanno in comune la natura idrofobica



Grasso animale—un triestere  
(R, R', R'' = catene C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub>)

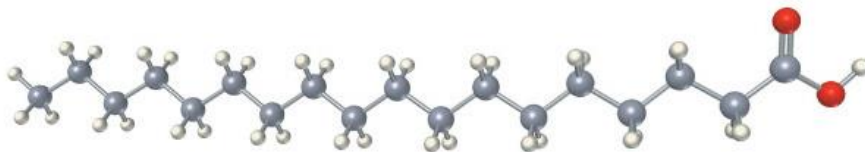
trigliceridi



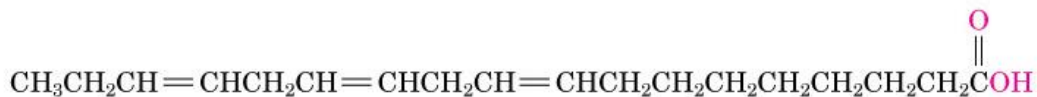
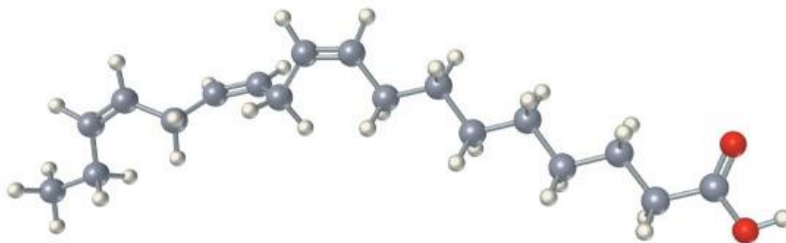
Colesterolo

steroidi

# Acidi grassi



**Acido stearico**

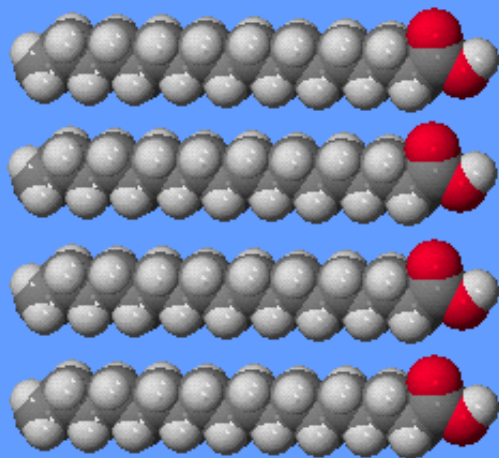


**Acido linolenico, un acido grasso poliinsaturo (PUFA, dall'inglese PolyUnsaturated Fatty Acid)**

**Doppi legami Z (cis)**

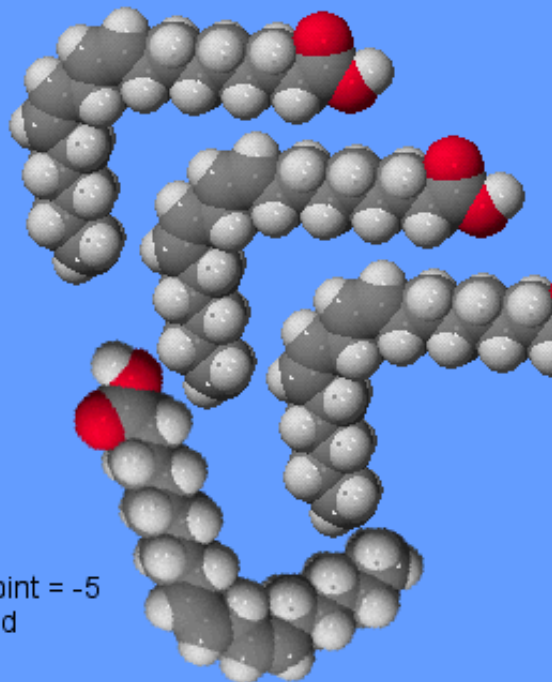
**Gli acidi grassi insaturi hanno T di fusione << dei saturi a causa delle interazioni intermolecolari più deboli dovute alla loro forma**

**Stearic Acid**








Melting Point = +70  
solid

**Linoleic Acid**



Melting Point = -5  
liquid

## Acidi grassi saturi: solidi a temperatura ambiente

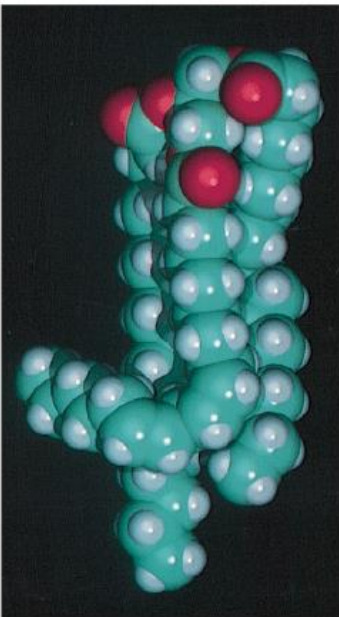
	C12	acido laurico
	C14	acido miristico
	C16	acido palmitico
	C18	acido stearico
	C20	acido arachico

# Esteri di acidi grassi

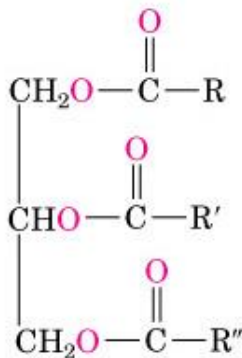


**Triacontile esadecanoato (contenuto nella cera d'api)**

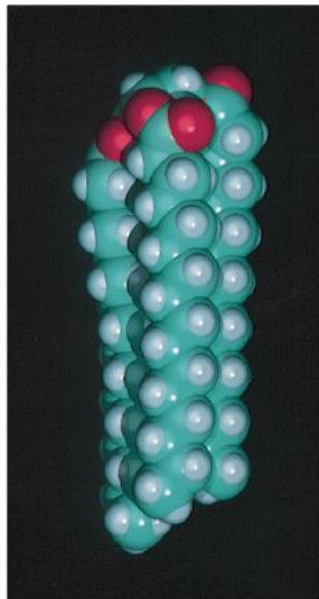
# Esteri di acidi grassi con il glicerolo: trigliceridi



**Figura 26.2**  
Un trigliceride poliinsaturo.



Trigliceride



**Figura 26.1**  
Tristearina, un trigliceride saturo.

# Le proprietà dei trigliceridi dipendono dalla composizione in acidi grassi

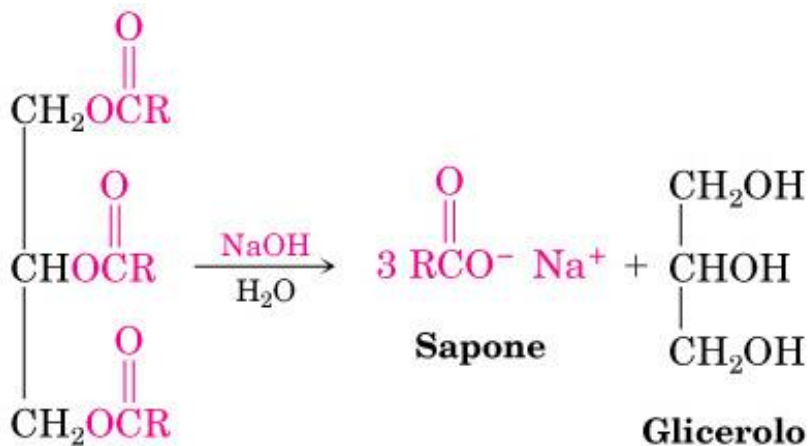
Tabella 26.2 Grammi di acido grasso per 100 g di trigliceride, per alcuni grassi e oli\*

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



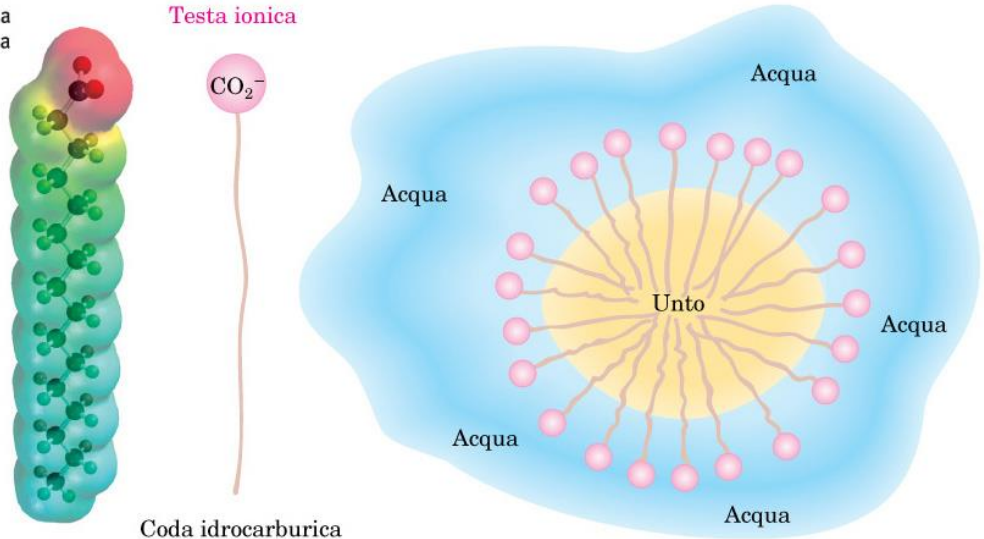
**Grasso**

(R=catene alifatiche C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub>)

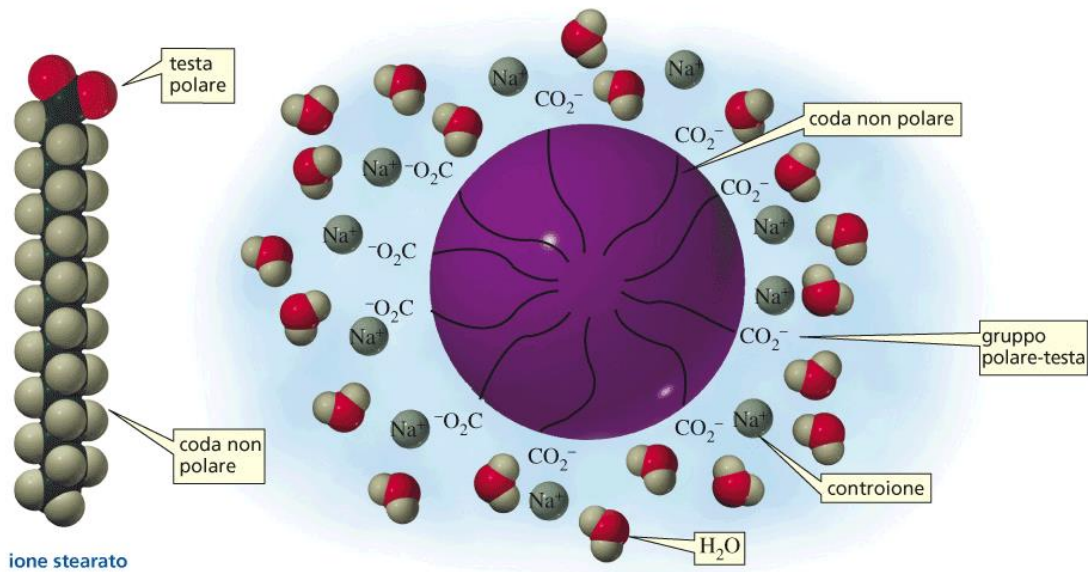
**Trigliceride**

# 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).

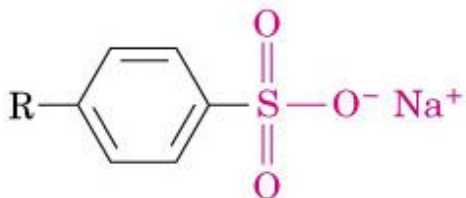


Un tensioattivo ha proprietà polari e proprietà idrofobiche



▲ **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.



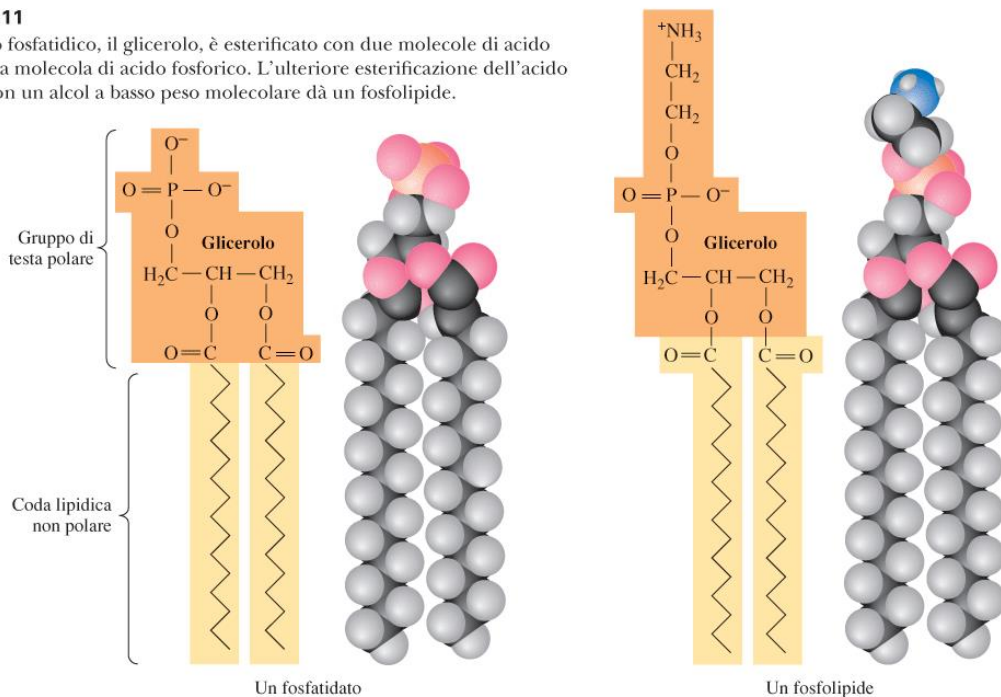
**Un detergente sintetico**

**(R = una miscela di catene idrocarburiche alifatiche C<sub>12</sub>)**

# Fosfolipidi

**Figura 26.11**

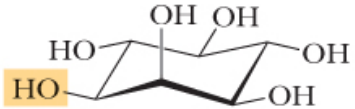
In un acido fosfatidico, il glicerolo, è esterificato con due molecole di acido grasso e una molecola di acido fosforico. L'ulteriore esterificazione dell'acido fosforico con un alcol a basso peso molecolare dà un fosfolipide.



# Fosfolipidi

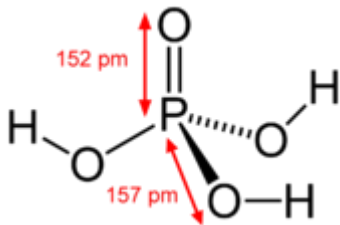
Tabella 26.4 I più comuni alcoli a basso peso molecolare presenti nei fosfolipidi

## 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

pK<sub>1</sub>

7.20

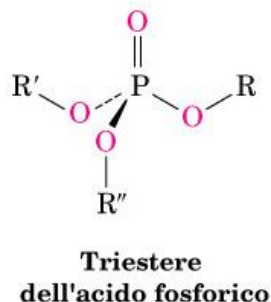
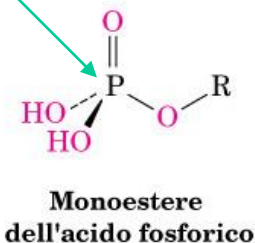
pK<sub>2</sub>

12.35

pK<sub>3</sub>

# Acido fosforico e suoi esteri

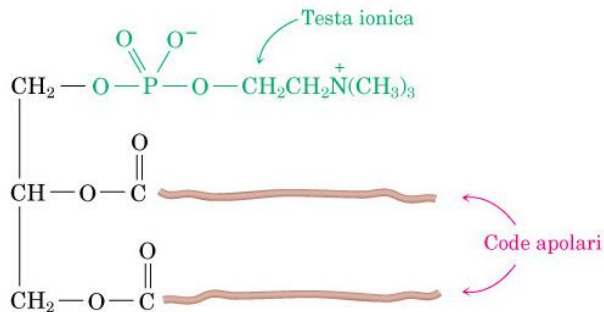
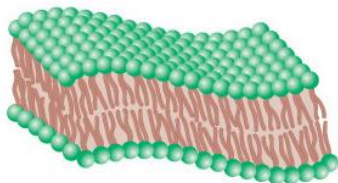
Atomo di fosforo:  
centro di reazione  
elettrofilo



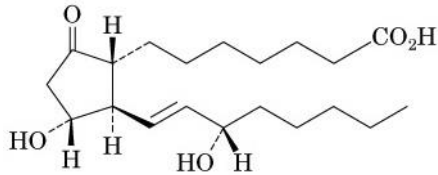


# Fosfolipidi: hanno natura polare e anche idrofobica

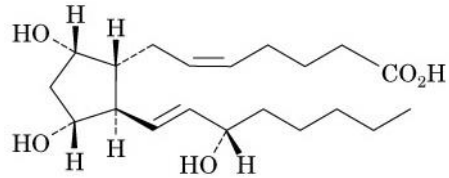
**FIGURA 27.2** Aggregazione dei glicerofosfolipidi nel doppio strato lipidico di cui sono composte le membrane cellulari.



# Prostaglandine: derivati dell'acido arachidonico



Prostaglandina E<sub>1</sub>

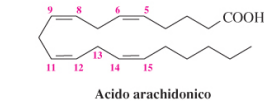


Prostaglandina F<sub>2α</sub>

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

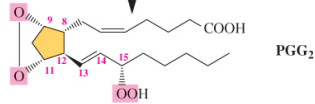
# Prostaglandine: derivati dell'acido arachidonico

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

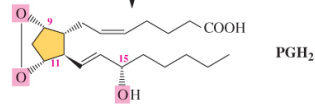


Cicloossigenasi (COX)

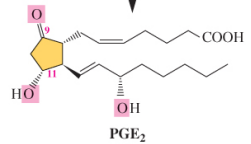
2 O<sub>2</sub>



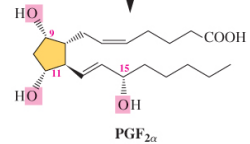
Riduzione dell'idroperossido legato al C-15 ad alcol primario



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 PGE<sub>2</sub> e PGF<sub>2α</sub>. PG significa prostaglandina. Le lettere E, F, G e H indicano diversi tipi di prostaglandine.

# Inibitori degli enzimi «cicloossigenasi»

## Bloccano i processi flogistici

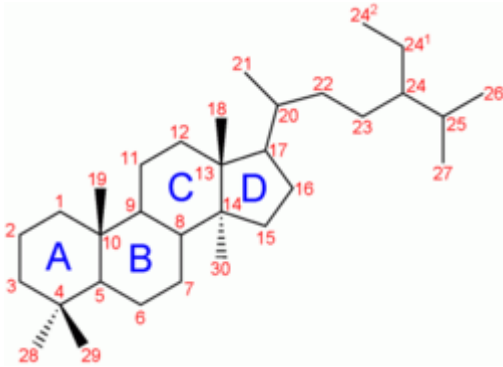
Farmaci antiinfiammatori non steroidei  
(**FANS**)

-Acidoacetilsalicilico

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

Attività: enantiomero (S)

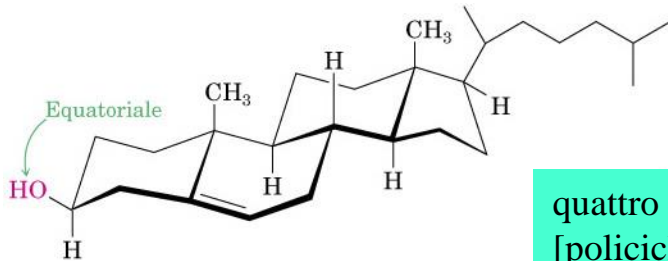
# Derivati steroidei



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

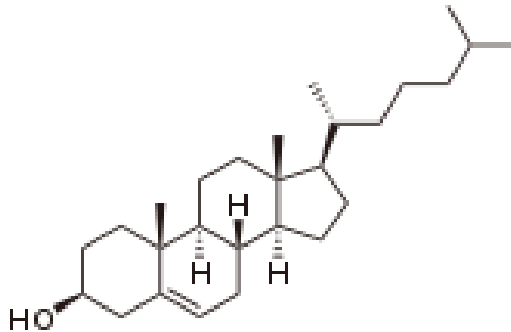
Numerazione degli steroidi: gli atomi di carbonio numerati  
dal 18 in poi possono essere assenti

# Colesterolo e derivati steroidei



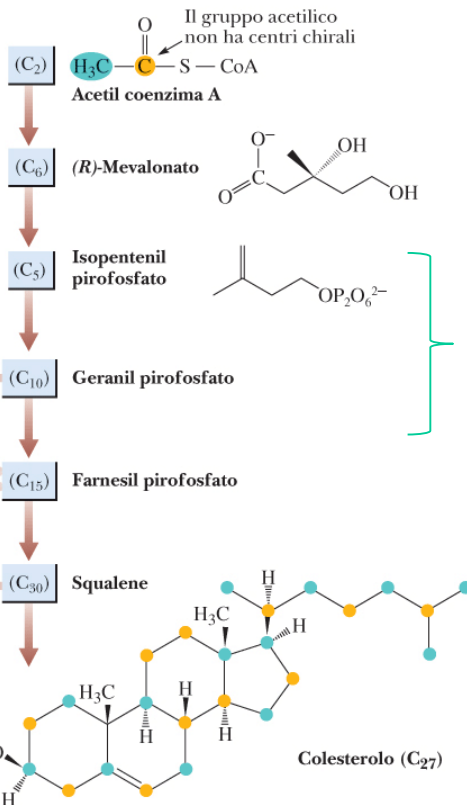
Colesterolo

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

Azione delle statine

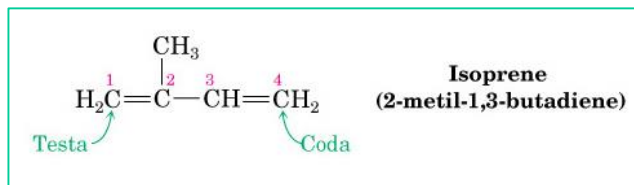


**Figura 26.10**

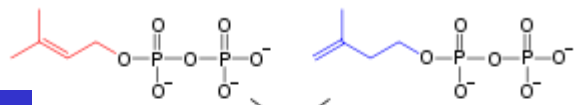
Alcuni intermedi chiave nella sintesi del colesterolo a partire del gruppo acetilico dell'acetil-CoA. Sono necessarie otto molecole di acetil-CoA per la sintesi di una mole di colesterolo.

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

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

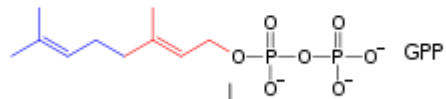






dimetil-allil-difosfato

Isopentenil pirofosfato

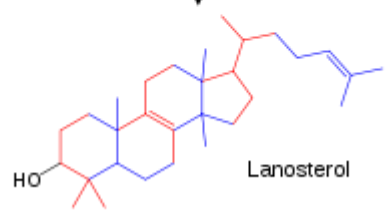


Geranyl pirofosfato

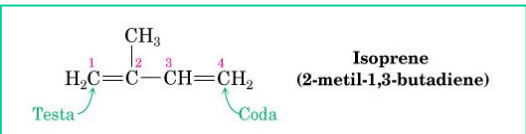


Lo squalene è un triterpene

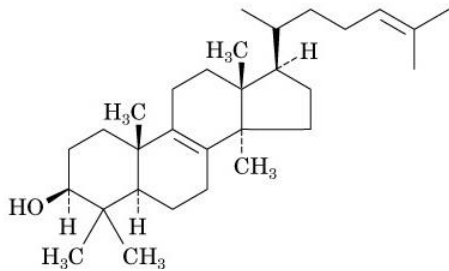
Squalene



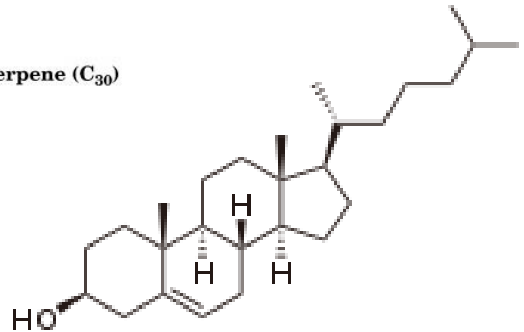
Lanosterol



Il lanosterolo viene convertito (in 20 passaggi) in colesterolo

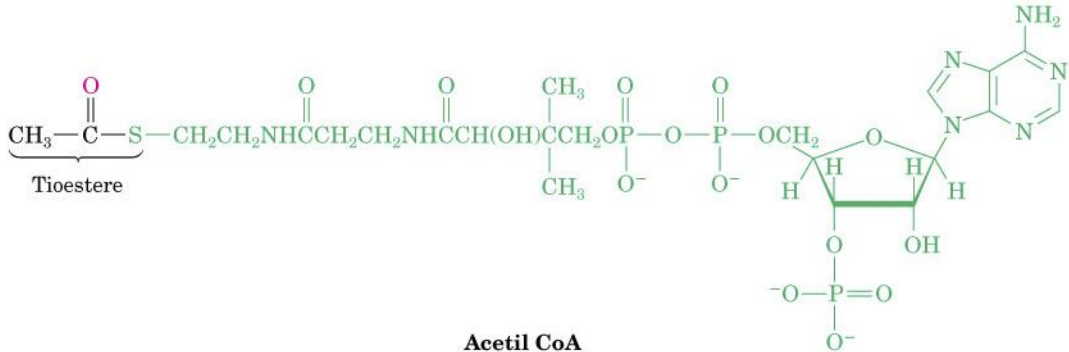


Lanosterolo, un triterpene (C<sub>30</sub>)



colesterolo

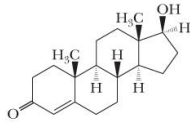
**L'acido mevalonico ed i terpeni sono biosintetizzati dagli organismi a partire da gruppi acetilici dell'acetil coenzima A (Ac-CoA).**



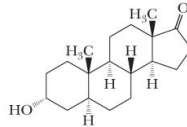
# Alcuni ormoni steroidei

Struttura

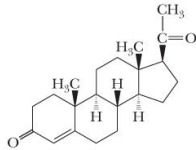
Fonte ed effetti principali



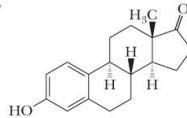
Testosterone



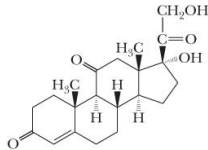
Androsterone



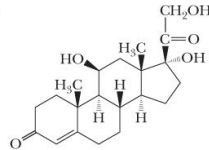
Progesterone



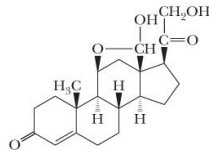
Estrone



Cortisone



Cortisolo



Aldosterone

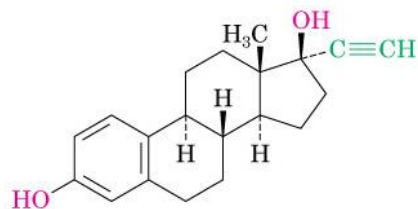
Androgeni (ormoni sessuali maschili) – sintetizzati nei testicoli; responsabili dello sviluppo dei caratteri sessuali secondari maschili

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

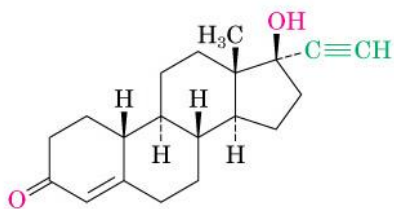
Ormoni glucocorticoidi – sintetizzati nella corteccia surrenale; regolano il metabolismo dei carboidrati, riducono i processi infiammatori e sono coinvolti nella reazione allo stress

Un ormone mineralcorticoide – sintetizzato nella corteccia surrenale; regola la pressione e il volume del sangue stimolando i reni ad assorbire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$

# Ormoni steroidei di sintesi



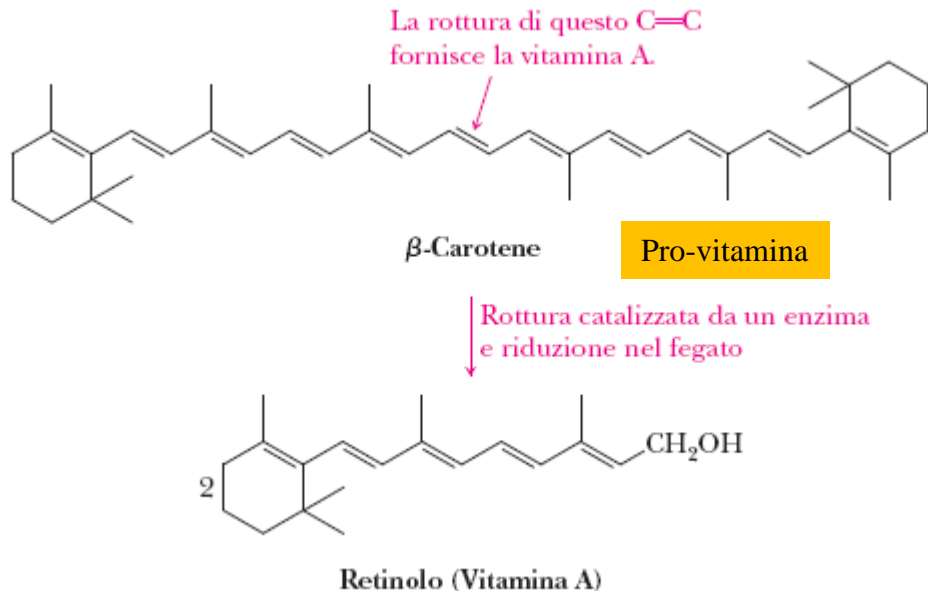
**Ethinylestradiolo**  
(estrogeno sintetico)



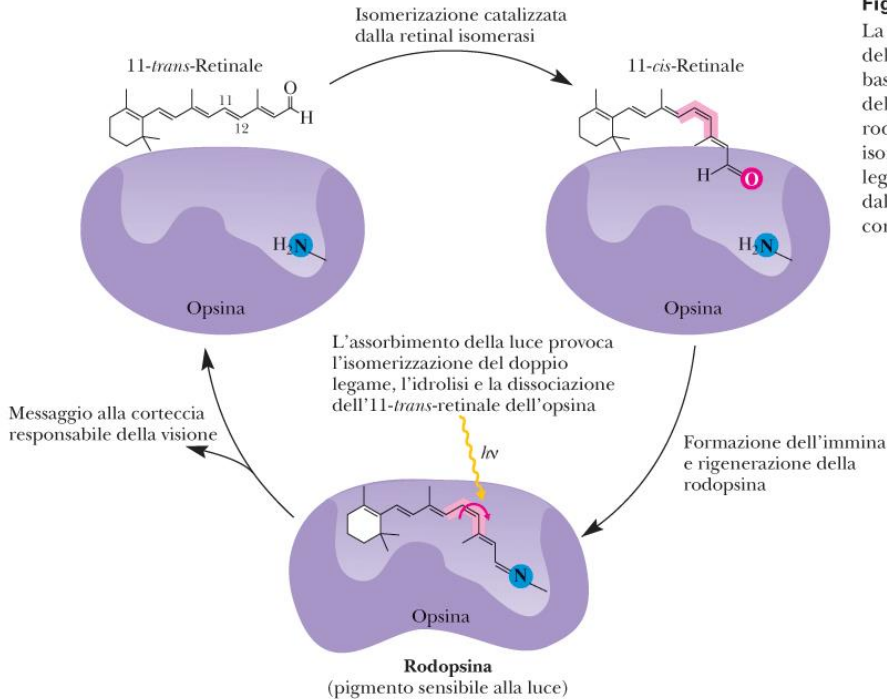
**Noretindrone**  
(progestinico sintetico)

Vitamine liposolubili A, D, E, K.

# Vitamina A: retinolo



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

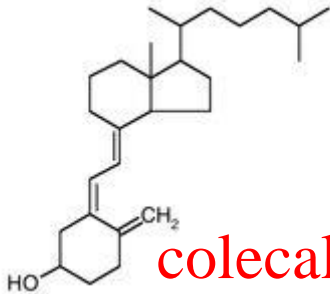


**Figura 26.14**

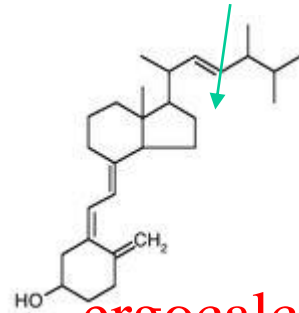
La prima reazione chimica della visione che avviene nei bastoncelli è l'assorbimento della luce da parte della rodopsina seguito dalla isomerizzazione del doppio legame carbonio-carbonio dalla configurazione *cis* alla configurazione *trans*.



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: **coleciferolo** (D<sub>3</sub>) organismi animali  
**ergocalciferolo** (D<sub>2</sub>) provenienza vegetale.



**coleciferolo**

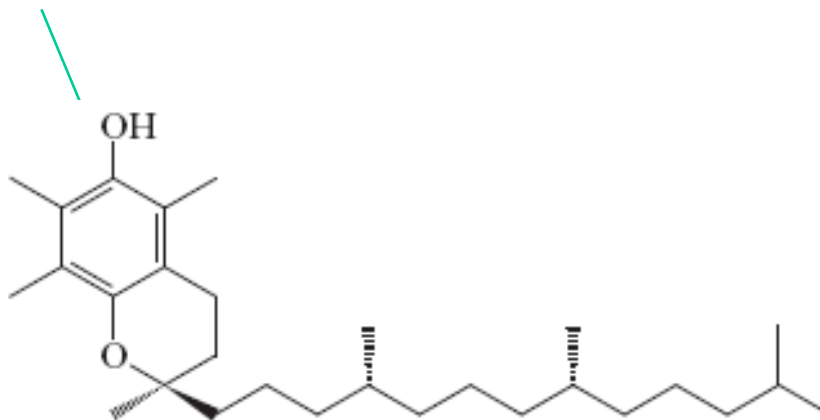


**ergocalciferolo**

il coleciferolo 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,

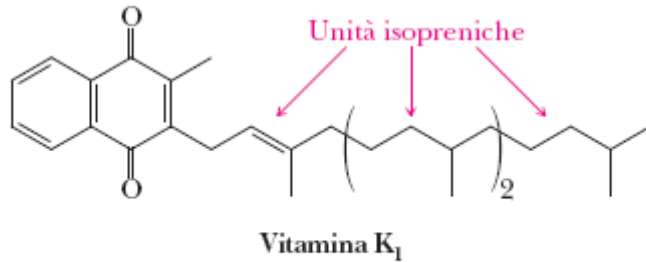
# Vitamina E (derivato isoprenico)

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 )

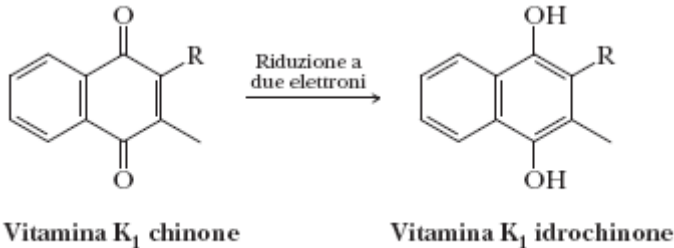


# Vitamina K

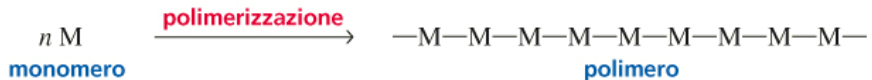
(vedi capitolo «fenolo» e chinoni)



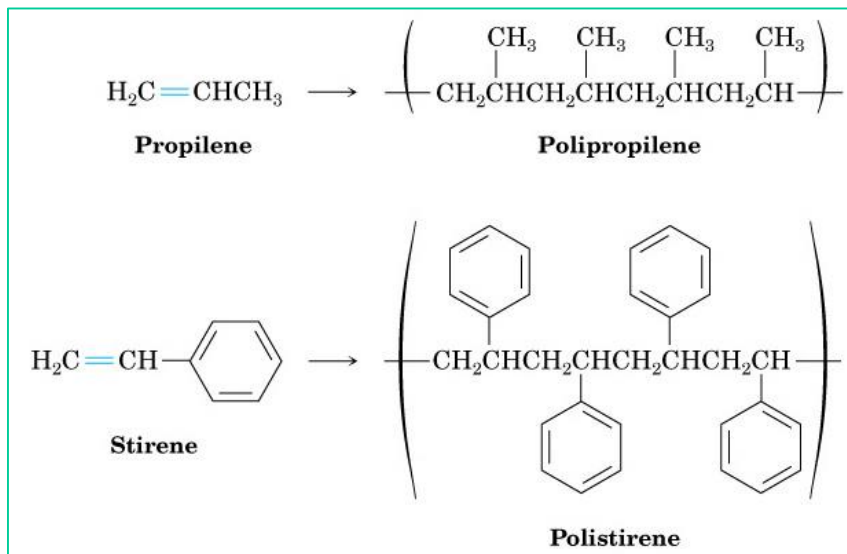
La vitamina K agisce come coenzima di una **carbossilasi** che determina carbossilazione di residui di acido glutammico per formare l'amminoacido acido  $\gamma$ -carbossigluttamico (Gla).



# Introduzione alla chimica dei polimeri organici sintetici

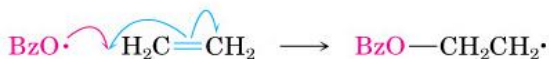
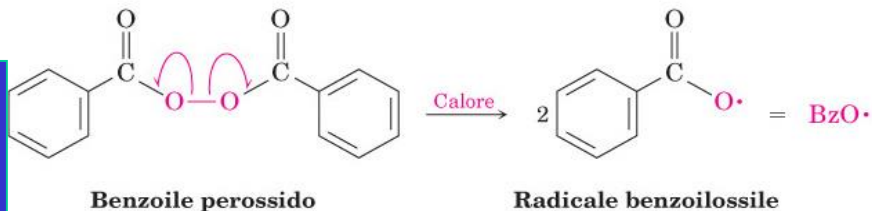


# Polimerizzazione radicalica per la sintesi di poliolefine (vedi capitolo reattività alcheni)



# 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.



iniziazione



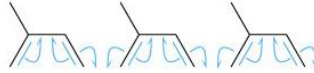
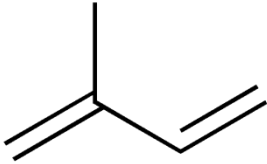
propagazione



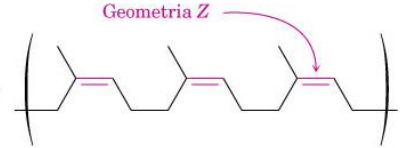
termine

# Altri monomeri per la produzione di polimeri

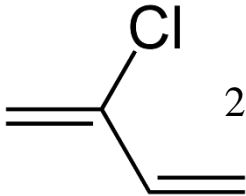
Isoprene (naturale)



Unità di isoprene



Un segmento di gomma naturale



2-cloro-1,3-butadiene

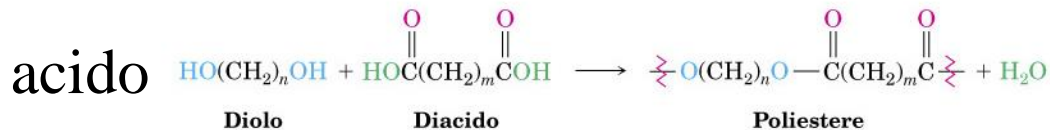
Neoprene  
(derivato dal petrolio)



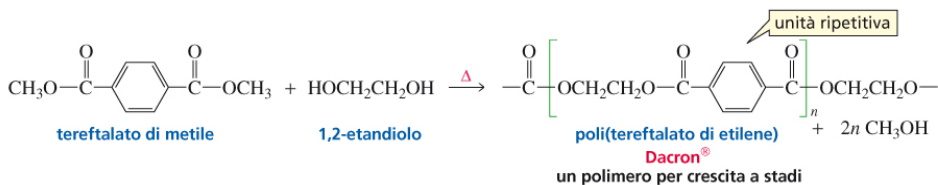
**Polimeri ottenibili mediante  
crescita a stadi:  
poliesteri e poliammidi**



## Policondensazioni per la sintesi di poliesteri a partire da:



estere



# Polimeri ottenibili mediante crescita a stadi: poliammidi

## Policondensazione a partire da cloruri acilici



## Policondensazione a partire dagli acidi carbossilici

