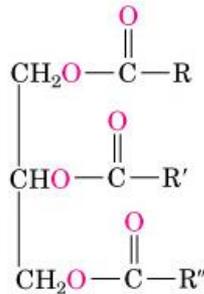


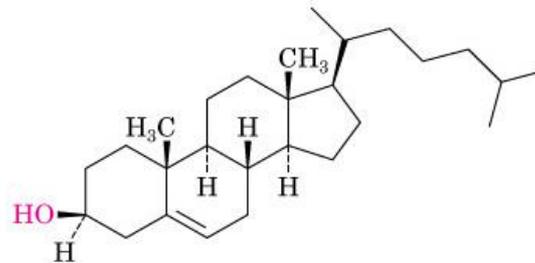
Lipidi

I lipidi sono un gruppo di composti organici, a struttura anche molto diversa, che hanno come comune caratteristica la solubilità in solventi organici (es. etere, cloroformio, acetone e benzene) e l'insolubilità in acqua.

- Grassi e Oli
- Cere
- Fosfolipidi
- Eicosanoidi (Prostaglandine, Trombossani, Leucotrieni)
- Terpeni
- Steroidi
- Vitamine solubili nei lipidi



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



Colesterolo

I lipidi si possono suddividere in due grosse famiglie: quelli che contengono legami esterei e che possono quindi essere idrolizzati (grassi, cere, etc.), e quelli che non contengono legami esterei e che sono resistenti all'idrolisi (terpeni, steroidi, etc).

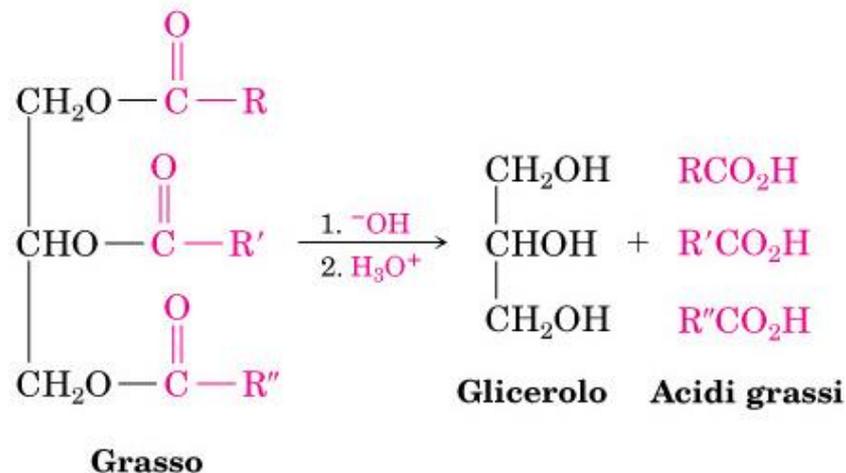
Lipidi: Cere, grassi e oli

Le **cere** sono miscele di esteri di acidi carbossilici a catena lunga e di alcoli pure a catena lunga. Gli acidi carbossilici hanno normalmente un numero pari di atomi carbonio (da 16 a 36) mentre l'alcool ha sempre un numero pari di atomi di carbonio che varia da 24 a 36.



Triacontile esadecanoato (contenuto nella cera d'api)

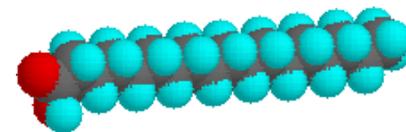
I **grassi animali** e gli **oli vegetali** sono triestri del glicerolo con tre acidi carbossilici a catena lunga. Vengono anche chiamati **trigliceridi**. Gli acidi contenuti nei trigliceridi sono detti **acidi grassi**, hanno un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 20 e possono contenere una o più insaturazioni di solito con geometria *Z* (cis). I tre acidi grassi contenuti nel trigliceride possono essere diversi.



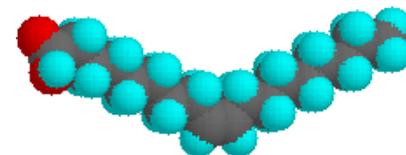
Acidi grassi

Sono stati identificati più di 100 acidi grassi e circa 40 sono i più diffusi. Tra questi quelli che si trovano più comunemente sono i seguenti:

nome	N° C	m.p. (°C)	struttura
saturi			
laurico	12	43.2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
miristico	14	53.9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
palmitico	16	63.1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
sterarico	18	68.8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
arachidico	20	76.5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$



acido sterarico



acido oleico

insaturi

palmitoleico	16	-0.1	$Z\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
oleico	18	13.4	$Z\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
linoleico	18	-12	$(Z,Z)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
linolenico	18	-11	$(\text{all } Z)\text{-CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
arachidonico	20	-49.5	$(\text{all } Z)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

Gli acidi linoleico, linolenico e arachidonico sono detti acidi poliinsaturi e sono acidi grassi essenziali che devono essere assunti con la dieta. Gli acido linoleico e acido linolenico, sono detti anche omega 6 e omega 3 rispettivamente.

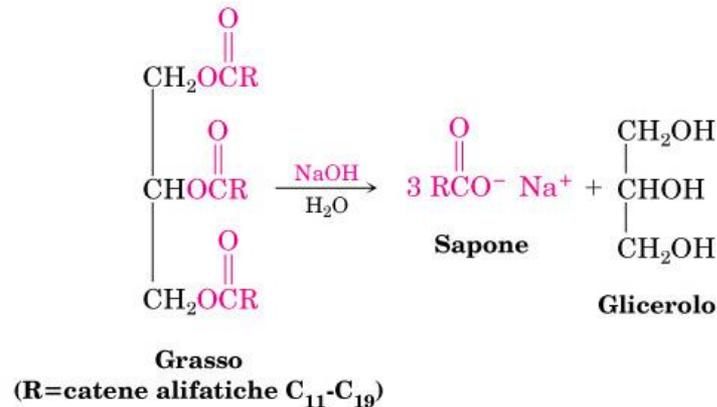
Lipidi: grassi e oli

Fonte	Acidi saturi (%)					Acidi Insaturi (%)		
	C ₁₀ e meno	C ₁₂ laurico	C ₁₄ miristico	C ₁₆ palmitico	C ₁₈ stearico	C ₁₈ oleico	C ₁₈ linoleico	C ₁₈ linolenico arachidonico
Grassi animali								
burro	15	2	11	30	9	27	4	1
lardo	-	-	1	27	15	48	6	2
grasso umano	-	1	3	25	8	46	10	3
olio di aringa	-	-	7	12	1	2	20	52
Oli vegetali								
cocco	-	50	18	8	2	6	1	-
mais	-	-	1	10	3	50	34	-
oliva	-	-	-	7	2	85	5	-
palma	-	-	2	41	5	43	7	-
arachide	-	-	-	8	3	56	26	7
zafferano	-	-	-	3	3	19	76	-

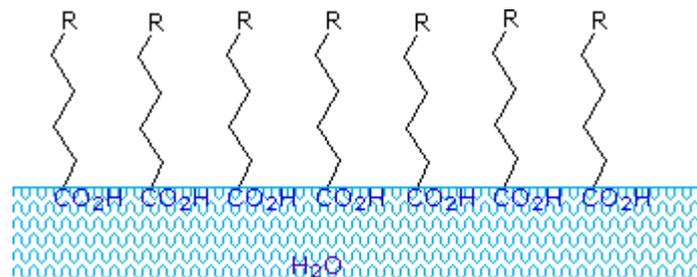
L'idrogenazione catalitica (H₂/Ni) degli oli porta alle **margarine**. Nella reazione si ha anche l'isomerizzazione ad alchene *trans* e le margarine contengono circa il 10% di acidi grassi *trans* che possono dare problemi di salute.

Lipidi: saponi

L'idrolisi basica dei grassi (**saponificazione**) porta ad una miscela di sali di acidi grassi e glicerolo. Tradizionalmente la reazione veniva condotta utilizzando grassi animali e cenere (lisciva) che contiene sali alcalini di sodio e potassio. Questa miscela purificata per ebollizione in acqua e precipitazione dei sali degli acidi grassi per aggiunta di NaCl o KCl fornisce il **sapone**.

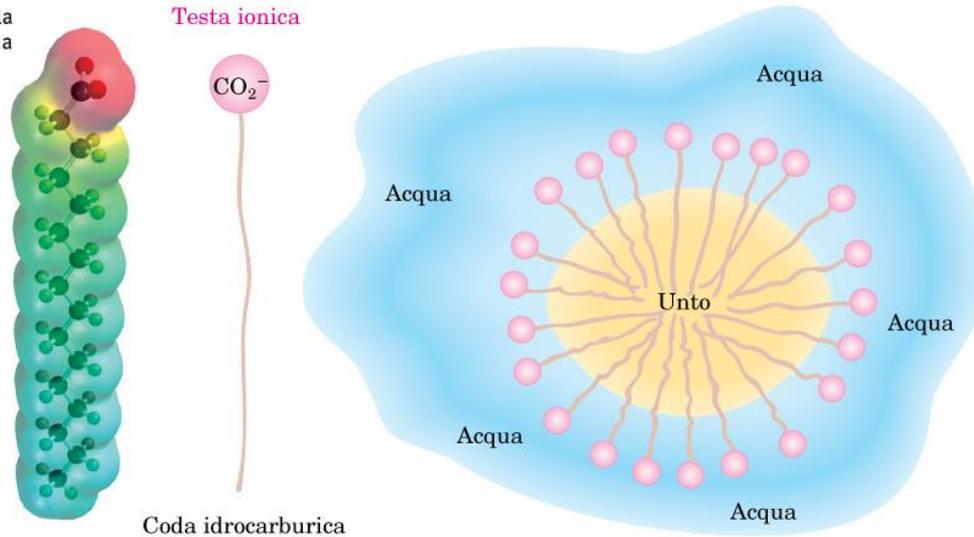


I sali degli acidi grassi hanno carattere polare e idrofobico nello stesso tempo. Tali molecole si dicono **anfifiliche** o **anfipatiche**. La *testa polare* è ben idratata dall'acqua mentre *la coda* lipofila tende a evitare l'acqua. Come conseguenza, gli acidi grassi con 10 o più C galleggiano sulla superficie dell'acqua formando uno strato monomolecolare, in cui le teste polari sono legate all'acqua con legame H e le catene idrocarburiche sono allineate fuori dall'acqua. Ciò cambia la natura della superficie dell'acqua diminuendone la tensione superficiale. Molecole con tali caratteristiche si chiamano **surfattanti**.



Lipidi: saponi e micelle

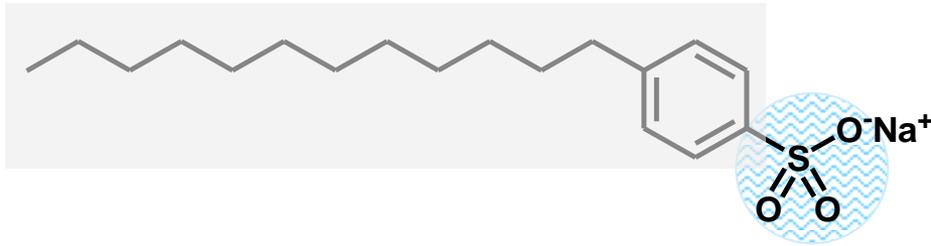
FIGURA 27.1 Una particella di sapone che solubilizza una particella di unto in acqua. La mappa di potenziale elettrostatico del carbossilato di un acido grasso mostra che la carica negativa si trova nel gruppo di testa (la funzione carbossilato).



Probemi dei saponi tradizionali

- Le soluzioni di saponi di Na e K sono alcaline (pH 8 – 9, pKa ca. 4.9). Se vi sono contaminanti acidi, si forma l'acido che precipita.
- Se l'acqua è dura, contiene sali di Ca(II) e Mg(II) che sostituiscono il Na (o il K) causando aggregazione delle micelle e quindi precipitato (anello della vasca da bagno). Questo può essere ovviato aggiungendo agenti sequestranti (EDTA) alla formulazione del sapone.

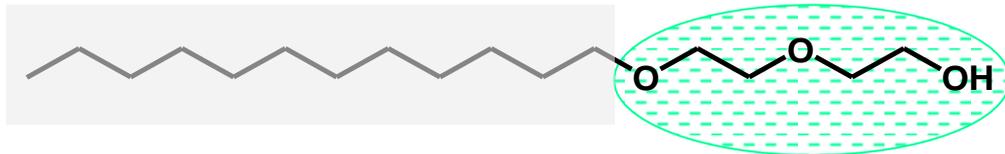
Lipidi: detergenti sintetici



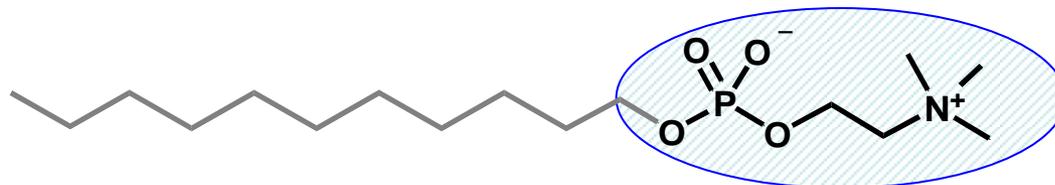
un detergente anionico neutro
sodio *p*-dodecilbenzensulfonato



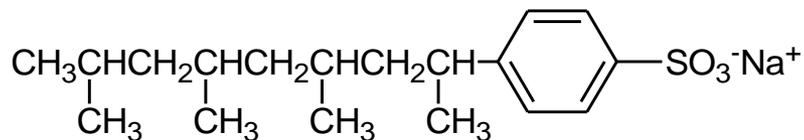
un detergente cationico
esadecilmetilammonio cloruro
(germicidi)



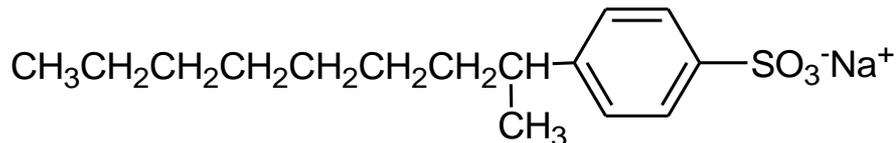
un detergente non ionico
di(etilenglicol) dodecil etere



un detergente switterionico
betaina



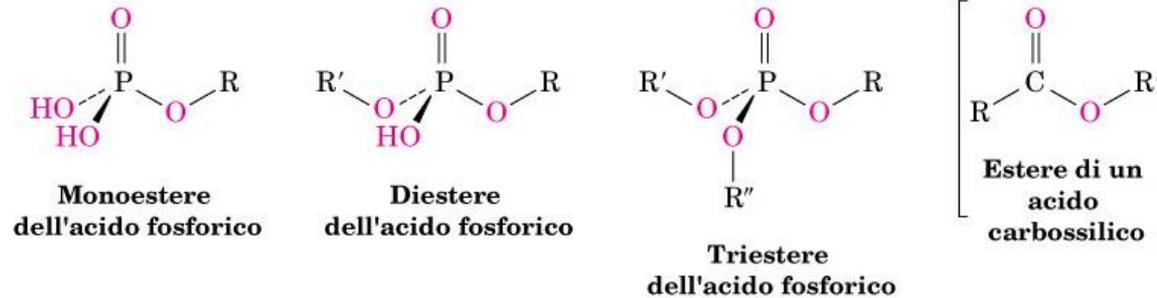
ABS : primo detergente sintetico preparato. Non era biodegradabile.



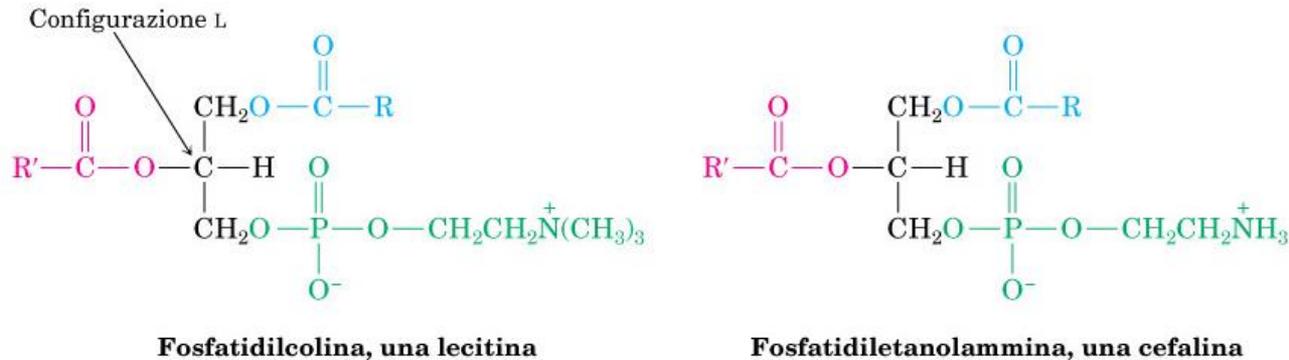
LAS : (linear alchil sulphonate) versione biodegradabile.

Lipidi: fosfolipidi

Sono i costituenti delle membrane cellulari. Sono diesteri dell'acido fosforico. Si dividono in due categorie generali: i **glicerofosfolipidi** e le **sfingomieline**.



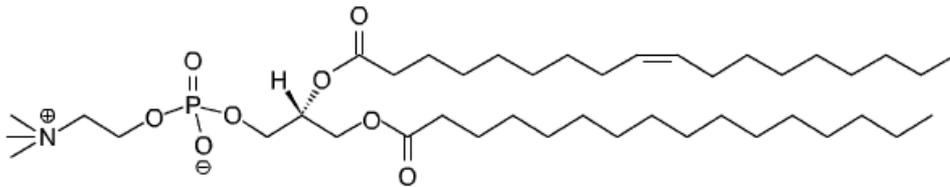
Glicerofosfolipidi



dove R è saturo ed R' è insaturo.

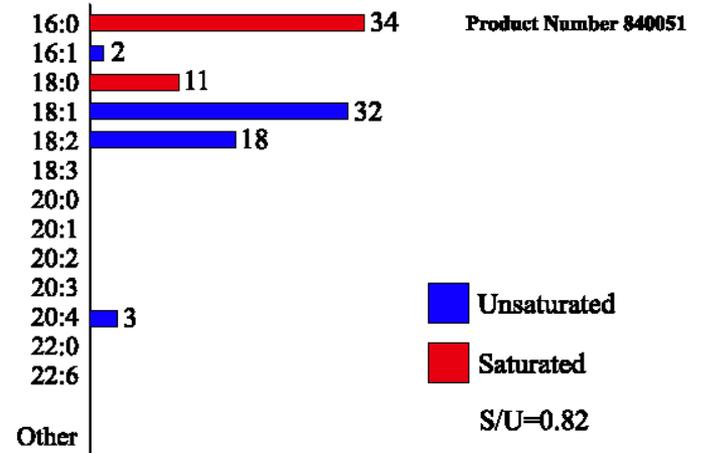
Il sostituente sul fosfato può anche essere una serina, essere un'altra molecola di glicerolo (fosfolipide anionico) o assente (acido fosfatidico).

Lipidi: fosfolipidi

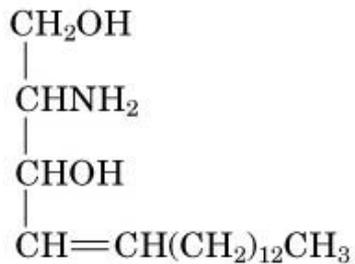


©Avanti Polar Lipids

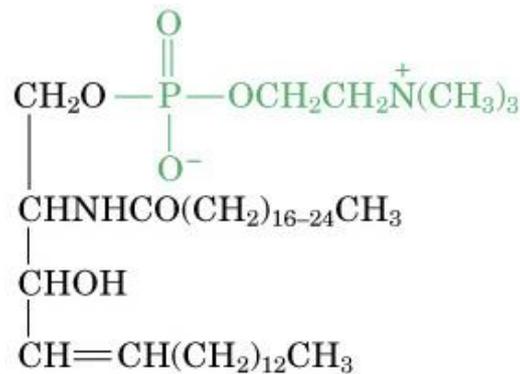
Egg Yolk L-α-Phosphatidylcholine



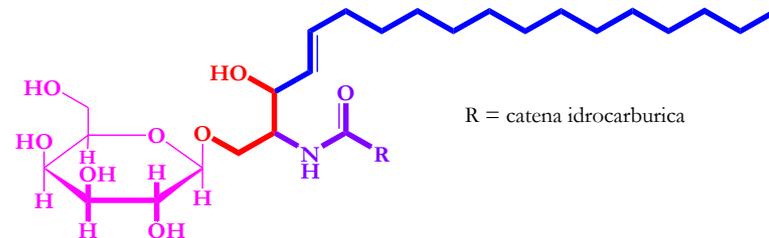
Sfingomieline



Sfingosina

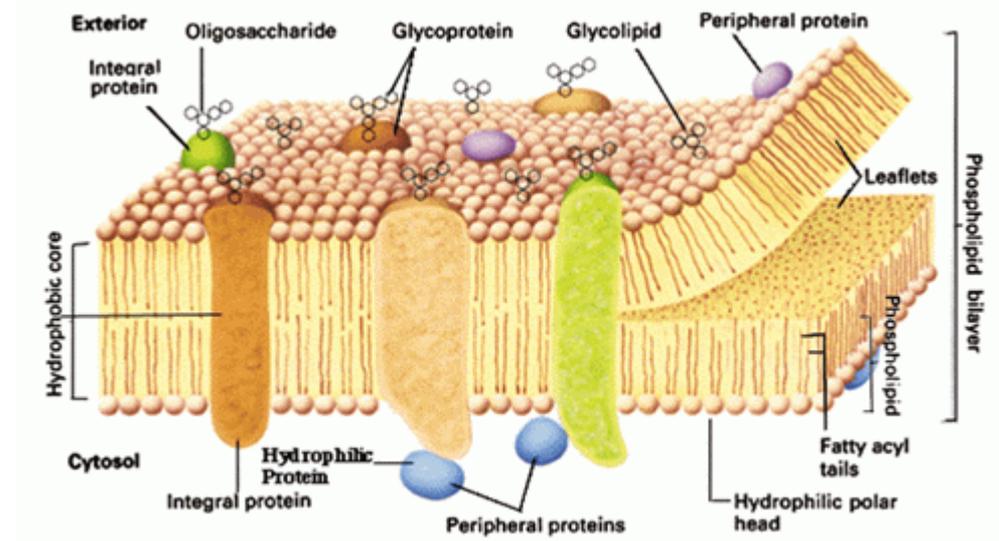
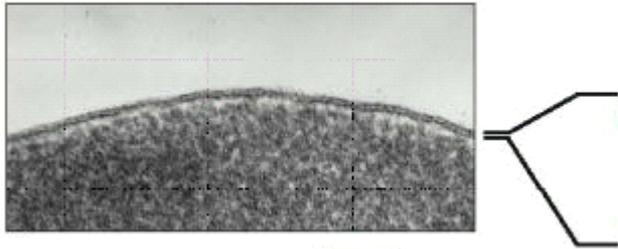


Una sfingomielina



cerebroside (glicosfingolipide)

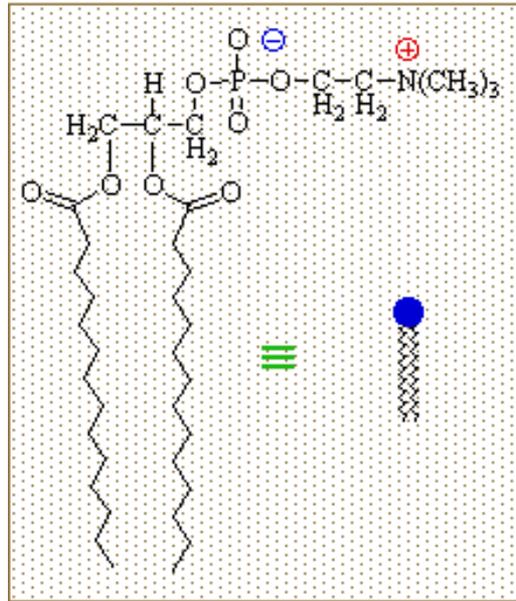
Lipidi: composizione della membrana



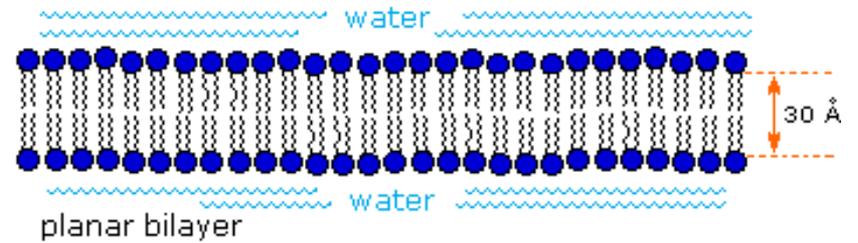
- Contenimento del materiale cellulare
- Regolazione del flusso di metaboliti
- Equilibrio fra gli ambienti intra- e extra-cellulare

(concentrazione di ioni sodio all'esterno della cellula è normalmente 150 mM mentre quella all'interno è 10 mM; al contrario la concentrazione di ioni potassio all'esterno è 5 mM e all'interno è 150 mM.)

Lipidi: aggregazione dei fosfolipidi

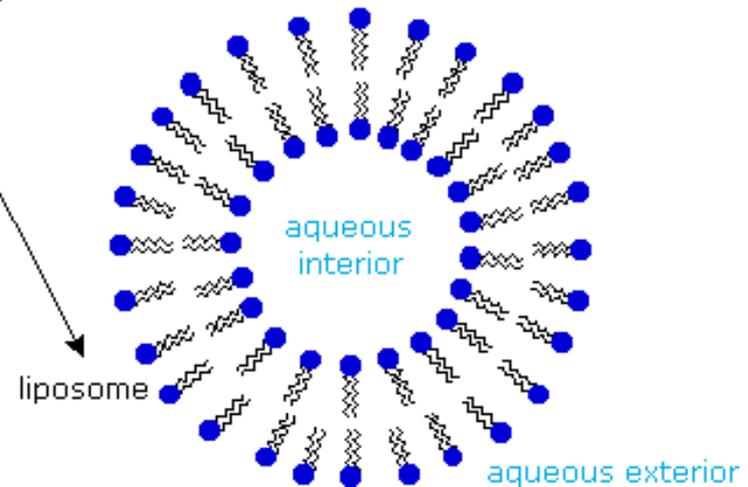


phospholipid



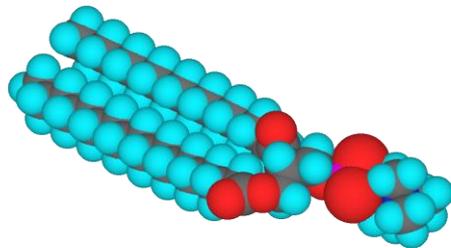
planar bilayer

aggregation
in water



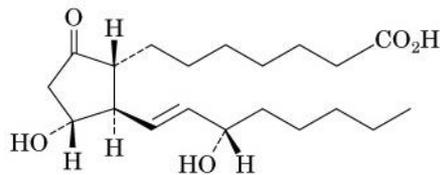
liposome

aqueous exterior

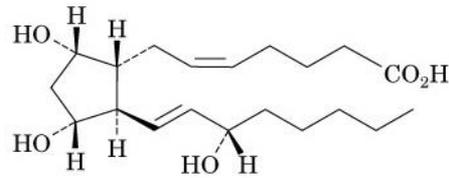


Prostaglandine ed altri eicosanoidi

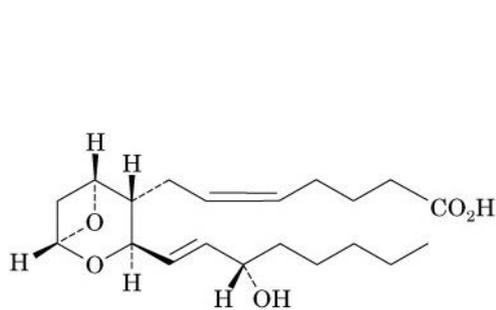
Le **prostaglandine** sono un gruppo di lipidi C_{20} che contengono un anello a 5 termini e due lunghe catene alifatiche. Sono state originariamente isolate dalla prostata di pecora ma poi sono state individuate in piccole quantità in molti altri organi e tessuti. Hanno svariati ruoli biologici: regolazione della pressione, della secrezione gastrica, controllano l'infiammazione, sono coinvolte nella coagulazione del sangue, etc. Assieme a composti correlati come i trombossani e i leucotrieni formano una classe di composti detti **eicosanoidi**, perché biologicamente derivano dall'acido 5,8,11,14-eicosatetraenoico (C_{20}) o acido arachidonico.



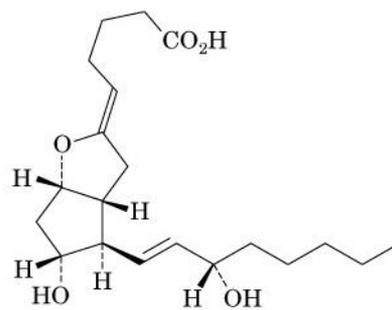
Prostaglandina E_1



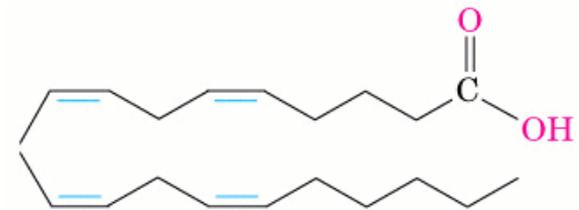
Prostaglandina $F_{2\alpha}$



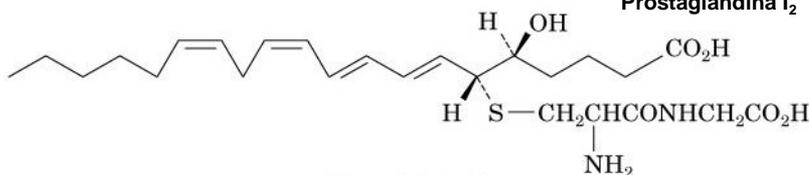
Trombossano A_2



Prostaciclina
Prostaglandina I_2



Acido arachidonico



Leucotriene D_4