

Legione 23

23.1

- Lipidi - Trigliceridi

23.2

- Struttura dei trigliceridi

23.3

- Proprietà dei trigliceridi

20.4

- Saponi e detergenti sintetici

23.6

- Glicerofosfolipidi

23.9

- steroidi



# Lipidi

## Lipidi semplici e complessi

Semplici

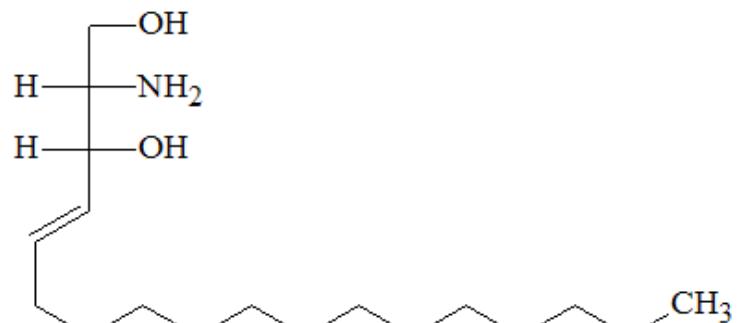
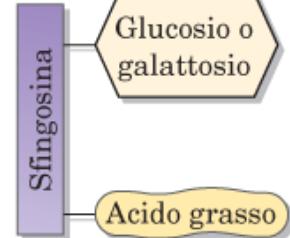
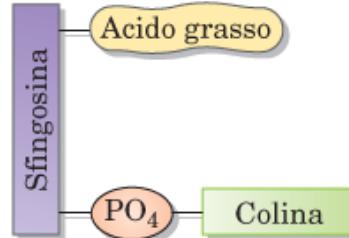
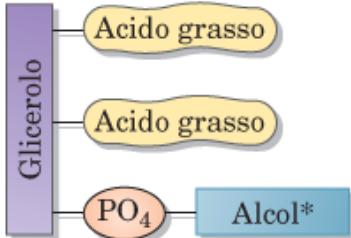
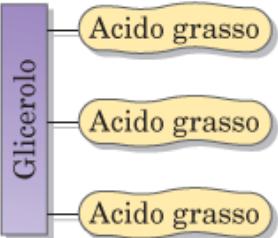
Complessi

Fosfolipidi

Glicolipidi

Glicerofosfolipidi

Sfingolipidi

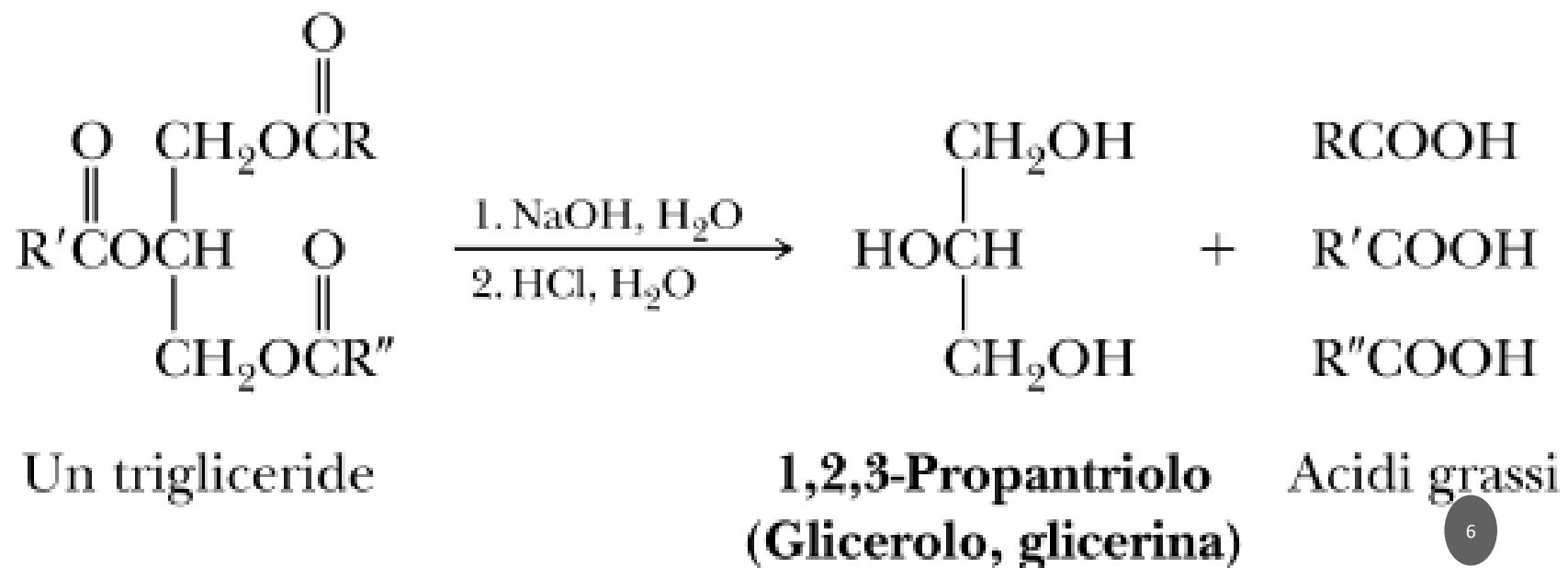


# Lipidi

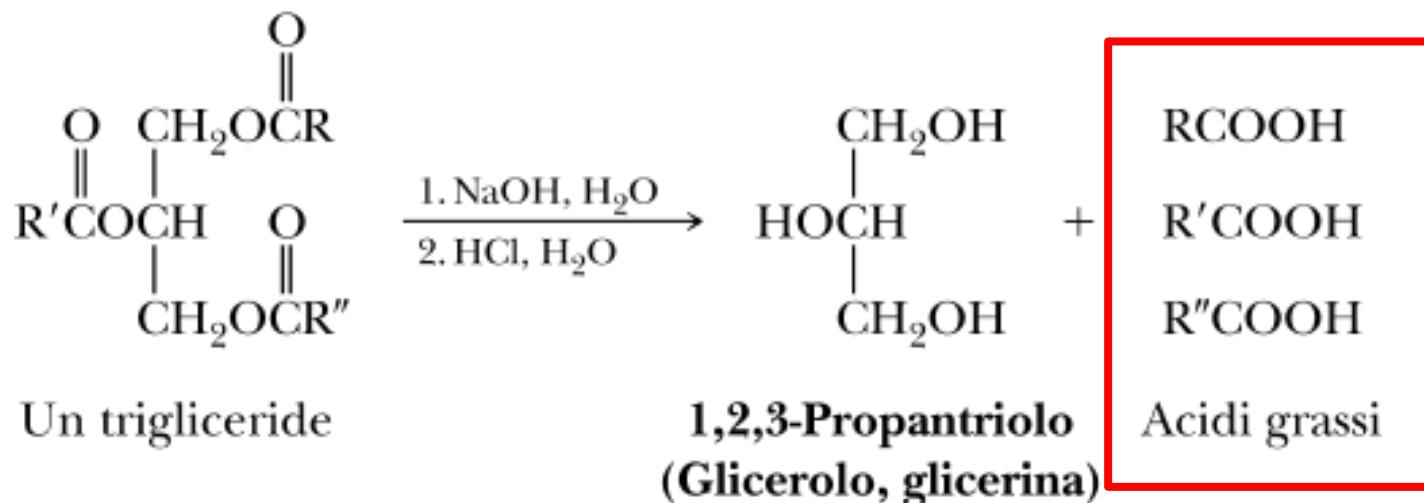
- **Lipidi:** composti insolubili in acqua, ma solubili in solventi organici aprotici apolari (tere dietilico, diclorometano e acetone).
- Due gruppi principali
  - **Primo gruppo:** porzione idrofoba non polare alifatica + porzione idrofila polare.
    - Trigliceridi: riserva energetica
    - Fosfolipidi: membrana cellulare
    - Prostaglandine: messaggeri
    - vitamine liposolubili.
  - **Secondo gruppo:** nucleo steroideo
    - Colesterolo
    - Ormoni steroidei
    - Acidi biliari.

## Lipidi - Trigliceridi

- Trigliceride o Triacilglicerolo: Un estere del glicerolo con tre molecole di acidi grassi a lunga catena.
- Grassi sia animali che vegetali
- Idrolisi di un trigliceride in soluzione alcalina fornisce glicerolo e tre molecole di acido grasso.



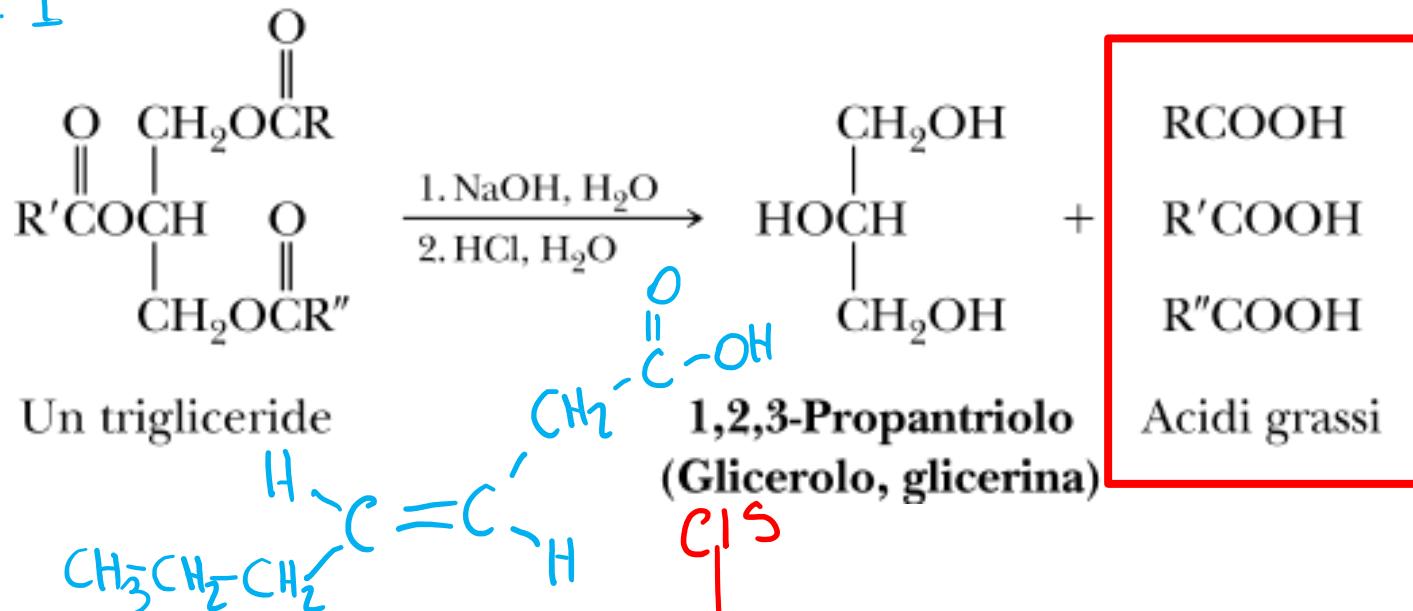
# Caratteristiche degli acidi grassi



- Identificati più di 500 differenti **acidi grassi**
- **Acidi grassi saturi & insaturi**
- Notazione acidi grassi: numero di atomi di carbonio: numero dei doppi legami
- Esempio: acido linoleico  $\Rightarrow$  18:2;
- catena di 18 atomi di carbonio contiene due doppi legami carbonio-carbonio

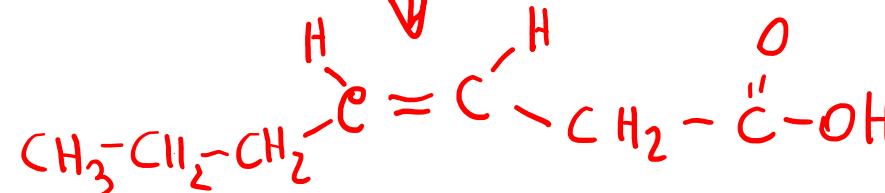
# Caratteristiche degli acidi grassi

EF: 1<sup>3</sup>



➤ Acidi grassi: numero pari di atomi di carbonio, tra 12 e 20 e catena non ramificata

➤ più diffusi:

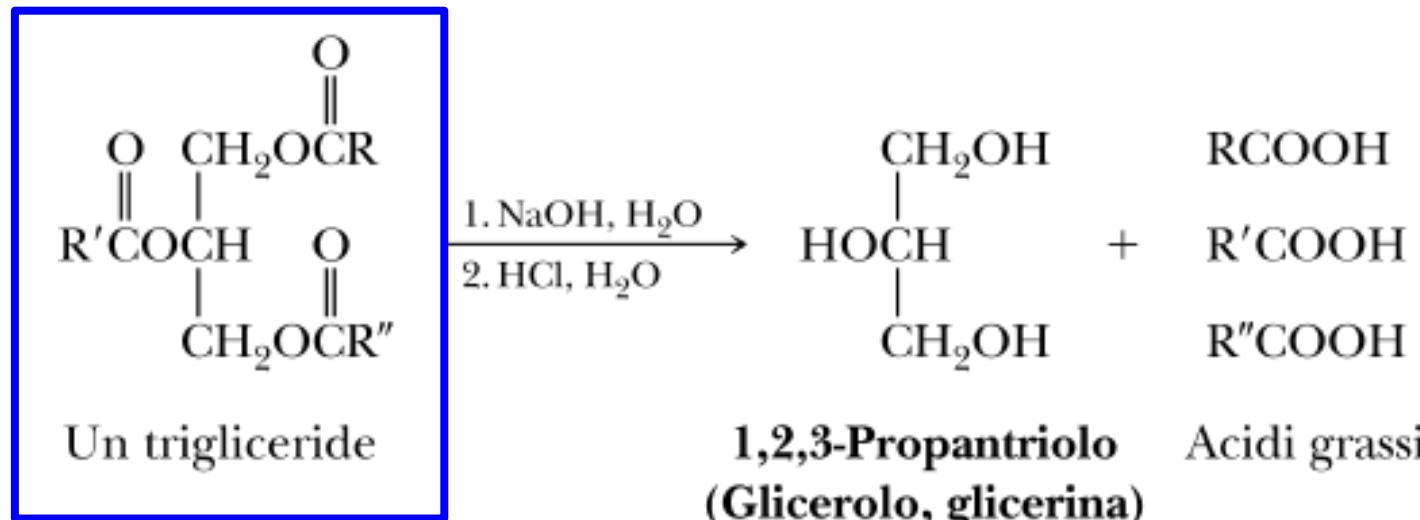


- acido palmitico (16:0), acido stearico (18:0) e acido oleico (18:1)
- Acidi grassi insaturi: doppi legami sempre *cis*; isomero *trans* è raro
- Punto fusione acidi grassi insaturi < composti saturi.

# Caratteristiche degli acidi grassi

Atomi di carbonio/ Doppi legami*	Struttura	Nome comune	Punto di fusione (°C)
<b>Acidi grassi saturi</b>			
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<b>Acido laurico</b>	44
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<b>Acido miristico</b>	58
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	<b>Acido palmitico</b>	63
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	<b>Acido stearico</b>	70
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	<b>Acido arachidico</b>	77
<b>Acidi grassi insaturi</b>			
16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<b>Acido palmitoleico</b>	1
18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<b>Acido oleico</b>	16
18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	<b>Acido linoleico</b>	-5
18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	<b>Acido linolenico</b>	-11
20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	<b>Acido arachidonico</b>	-49

# Caratteristiche del trigliceride



- Le proprietà fisiche di un trigliceride dipendono dagli acidi grassi che lo compongono.
  - Olio: liquido a T.A.
  - Grasso: solido a T.A.
- Punto di fusione: aumenta all'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica e al diminuire del numero di doppi legami carbonio-carbonio.

## Caratteristiche del trigliceride

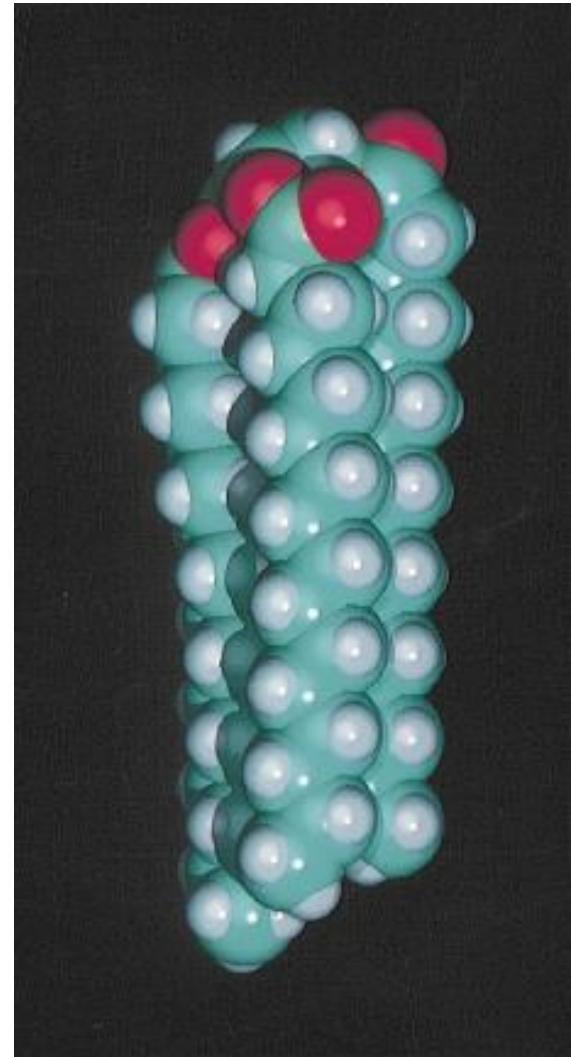
- **Oli vegetali** (olio di mais e l'olio di oliva)
- Trigliceridi ricchi di acido oleico, linoleico e altri acidi grassi insaturi: LIQUIDI
  - Max 20% di acidi grassi saturi e **l'80% o più di acidi grassi insaturi.**
  - Olio di oliva: acido oleico monoinsaturo, solidifica nel frigorifero
  - Olio di mais: più insaturo e non solidifica in frigo
  - Eccezione: **oli tropicali** (oli di cocco e palma): ricchi in acidi grassi saturi a basso peso molecolare.
- **Grassi animali** (corpo umano, burro): ricchi in acido palmitico, stearico e altri acidi grassi saturi.
  - Grassi animali terrestri: **40-50% in peso di acidi grassi saturi**

**Tabella 23.1** Contenuto percentuale medio di acidi grassi in alcuni grassi e oli comuni

	Saturi				Insaturi			
	Laurico	Miristico	Palmitico	Stearico	Oleico	Linoleico	Linolenico	Altri
<b>Grassi animali</b>								
Tagli di manzo	—	6.3	27.4	14.1	49.6	2.5	—	0.1
Burro	2.5	11.1	29.0	9.2	26.7	3.6	—	17.9
Grasso umano	—	2.7	24.0	8.4	46.9	10.2	—	7.8
Lardo	—	1.3	28.3	11.9	47.5	6.0	—	5.0
<b>Oli vegetali</b>								
Cocco	45.4	18.0	10.5	2.3	7.5	—	—	16.3
Mais	—	1.4	10.2	3.0	49.6	34.3	—	1.5
Semi di cotone	—	1.4	23.4	1.1	22.9	47.8	—	3.4
Semi di lino	—	—	6.3	2.5	19.0	24.1	47.4	0.7
Olive	—	—	6.9	2.3	84.4	4.6	—	1.8
Noccioline	—	—	8.3	3.1	56.0	26.0	—	6.6
Cartamo	—	—	6.8	—	18.6	70.1	3.4	1.1
Semi di soia	0.2	0.1	9.8	2.4	28.9	52.3	3.6	2.7
Girasole	—	—	6.1	2.6	25.1	66.2	—	—

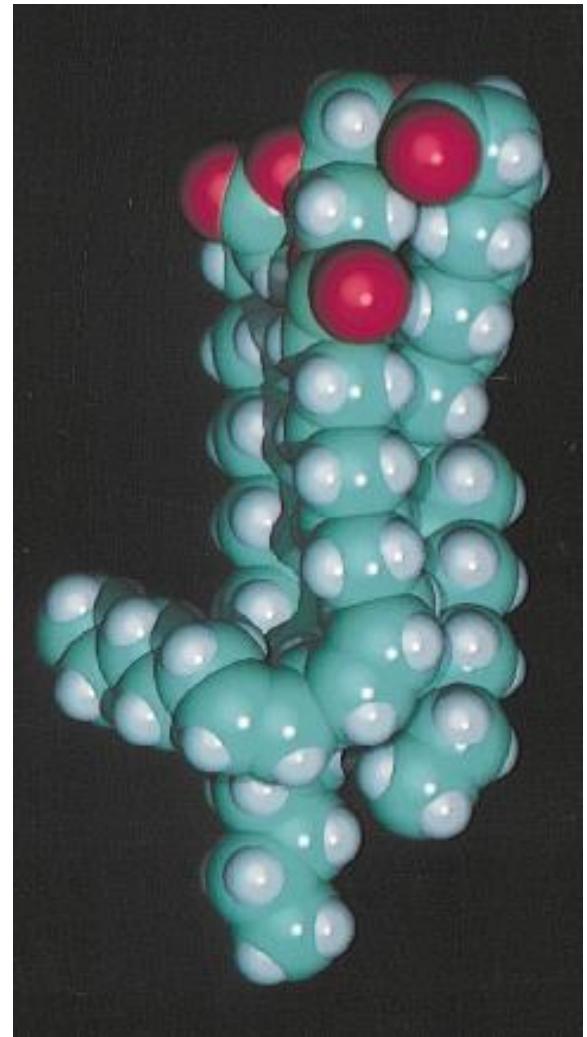
## Lipidi - Trigliceridi

- Different punto di fusione tra grassi e oli:  
DIVERSA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE
- **Tristearina**, un trigliceride saturo (C14:0):  
catene idrocarburiche parallele tra loro
- Molecola con forma ordinata e compatta.
- Interazioni di forze di dispersione  
EFFICACI



## Lipidi - Trigliceridi

- Different punto di fusione tra grassi e oli:  
DIVERSA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE
- **trigliceride poliinsaturo** derivante da una molecola di acido stearico, una di acido oleico e una di acido linoleico
- Gli acidi insaturi hanno doppi legami in configurazione cis.
- Struttura tridimensionale meno ordinata
- Catene impaccate in maniera poco efficiente.
- Forze di dispersione poco efficienti

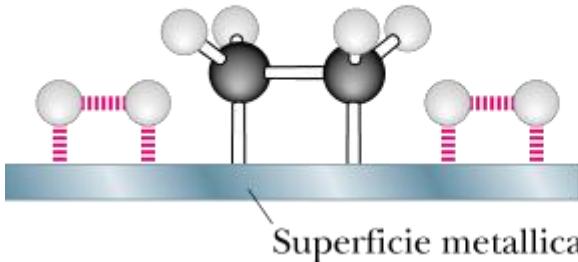


# Lipidi - Trigliceridi

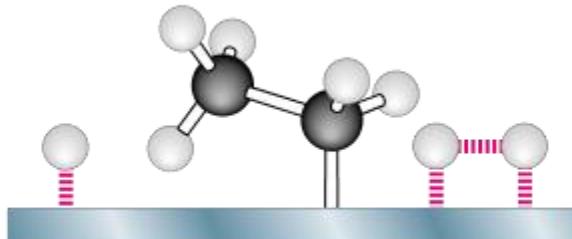
## Riduzione delle catene degli acidi grassi

- conversione degli oli in grassi ⇒ processo industriale di **indurimento**
  - Riduzione catalitica di alcuni o di tutti i doppi legami carbonio-carbonio.
- Grado di indurimento è controllato per raggiungere la consistenza desiderata.
- Prodotti destinati a uso alimentare.

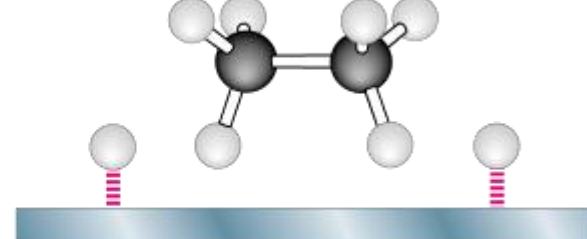
(a)



(b)



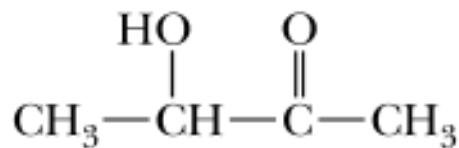
(c)



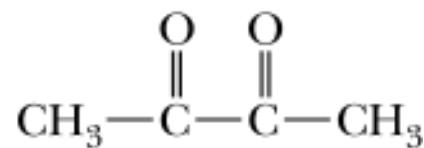
## Lipidi - Trigliceridi

### Riduzione delle catene degli acidi grassi

- **Margarina** e altri derivati del burro
  - parziale idrogenazione degli oli di mais, di semi di cotone, di arachide e di soia.
  - aggiunto  $\beta$ -carotene (colore giallo simile al burro)
  - sale e circa il 15% (in volume) di latte
  - Vitamine A e D.
  - Il prodotto è ...insapore: si aggiungo acetoino e diacetile (sapore del burro).



**3-Idrossi-2-butanone**  
**(Acetoino)**

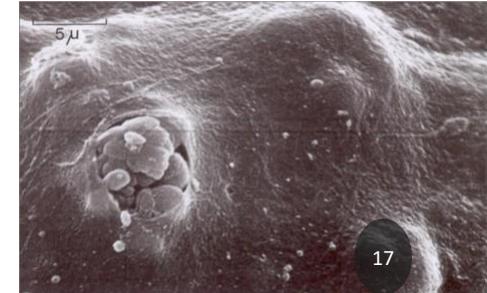
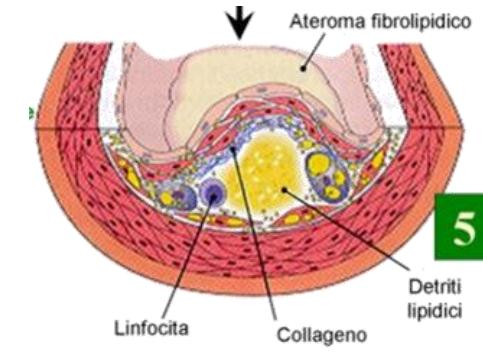


**2,3-Butandione**  
**(Diacetile)**

# Lipidi - Trigliceridi

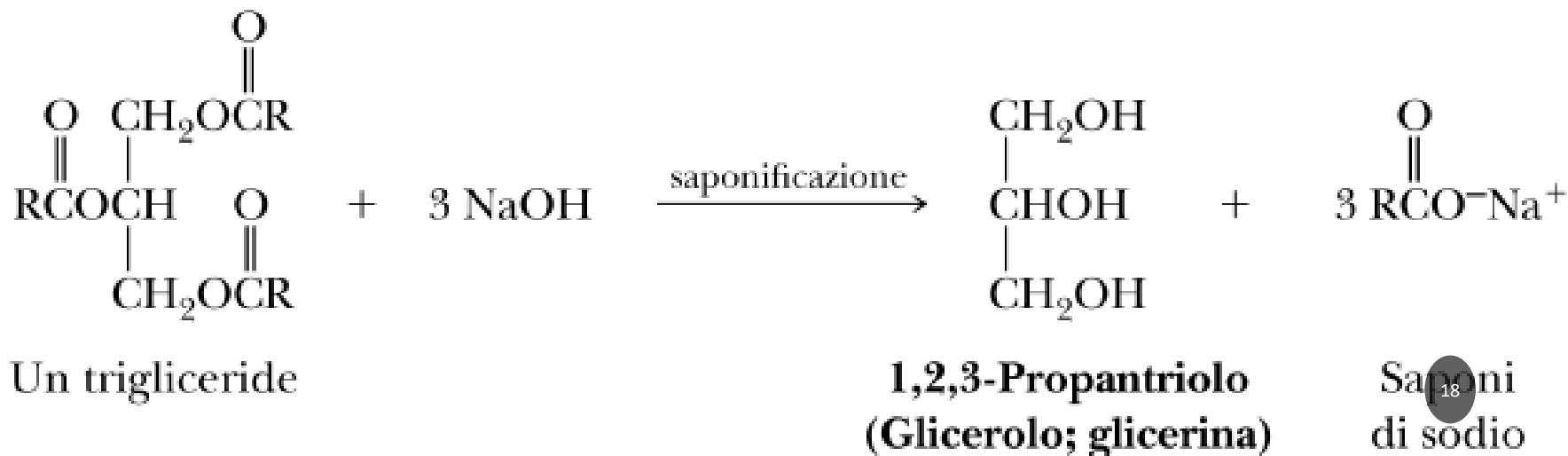
## Riduzione delle catene degli acidi grassi

- ....meglio il prodotto naturale non trattato
- Idrogenazione crea doppi legami *trans*
- Acidi grassi *trans* aumentano il rischio di malattie cardiovascolari
- **Aterosclerosi.**
- FDA (Food and Drug Administration) ha richiesto che sia riportato il contenuto di acidi grassi *trans*.
- Dieta ricca di acidi grassi saturi e acidi grassi insaturi *trans* porta ad un aumento del rapporto LDL/HDL  $\Rightarrow$  danni cardiovascolari



## Lipidi – Saponi e Detergenti

- **Trigliceridi: fonte del sapone (naturale):** miscela di sego e olio di cocco.
- **Grasso solido (sego: grasso da equini, ovini e soprattutto bovini):** sciolto con il vapore
- **Strato superficiale rimosso.**
- **Liquido (trigliceridi) bollito con idrossido di sodio.**
  - Effetto controione: potassio  $\Rightarrow$  saponi a pasta morbida e/o liquidi
  - Litio  $\Rightarrow$  saponi a pasta molto dura. Usati insieme a lubrificanti
- **Reazione di saponificazione.**



## Lipidi – Saponi e Detergenti

- Al termine dell'idrolisi alcalina
  - Aggiunto cloruro di sodio per far precipitare il sapone in grumi
  - Strato acquoso: rimosso e utile per recuperare il glicerolo (distillazione)
  - Solido: sapone grezzo ⇒ cloruro di sodio, idrossido di sodio e altre impurezze.
- Nuova bollitura del grezzo in acqua
  - Seconda precipitazione con cloruro di sodio.
  - Passaggio di bollitura/precipitazione ripetuto più volte.
- sapone industriale a basso costo.
- Ulteriori manipolazioni migliorano la qualità del sapone.

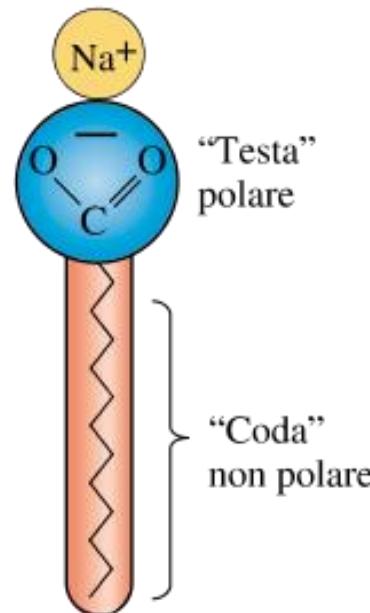
# Lipidi – Saponi e Detergenti

Perché il sapone deterge?

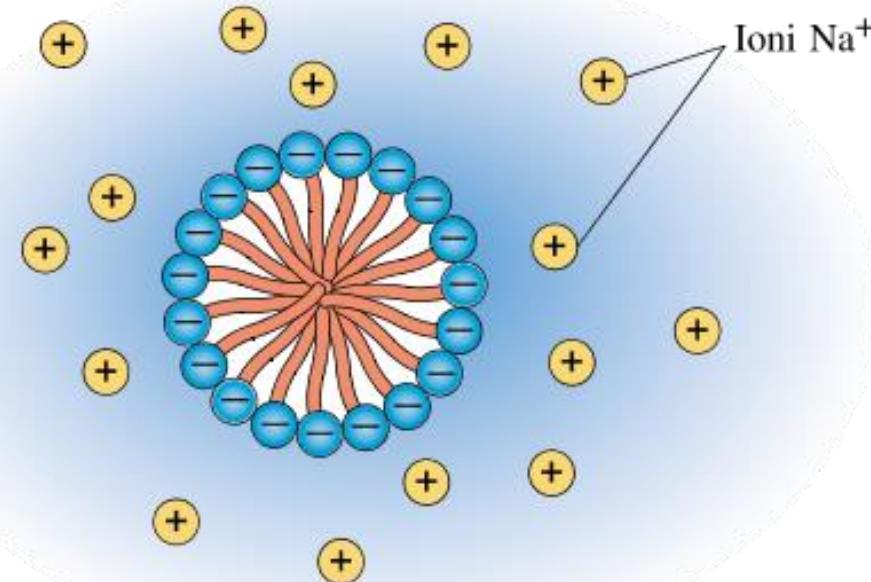
Forma tridimensionale: MICELLA

Le lunghe catene idrocarburiche sono insolubili in acqua e aggregano  
I gruppi polari rimangono in contatto con le molecole d'acqua  
circostanti.

(a) Un sapone

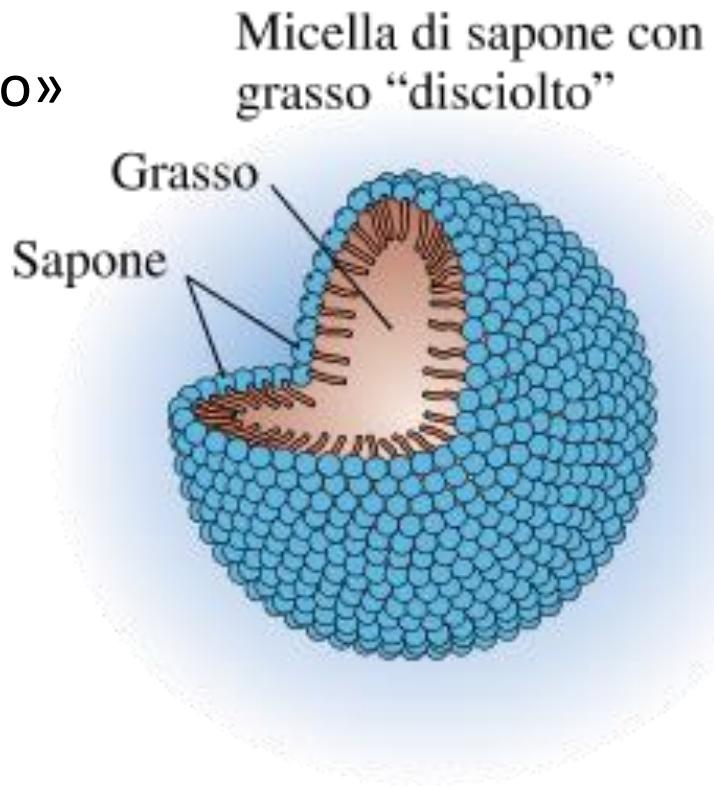


(b) Sezione trasversale di una micella di sapone in acqua



## Lipidi – Saponi e Detergenti

- Lo sporco: unto, olio e macchie di grasso
- non polare e non solubile in acqua.
- Le code alifatiche del sapone «rivestono» lo sporco.
- Le «nuove micelle» hanno al centro le molecole di sporco.
- Parte esterna polare, coordinata con l'acqua
- Il tutto è rimosso durante il lavaggio.



# Lipidi – Saponi e Detergenti

➤ MICELLA

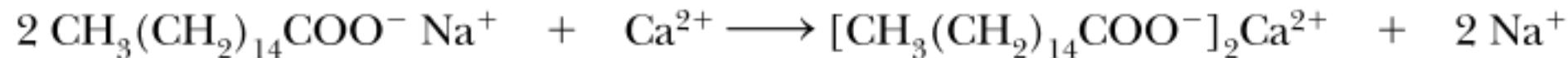
➤ Problemi

➤ sali insolubili con:

➤ ioni di Ca(II), Mg(II) oppure Fe(III) (acqua dura).

➤ Formano **precipitati**

➤ aloni nella vasca da bagno, patine che alterano la lucentezza dei capelli, grigiore e infeltrimento dei tessuti dopo ripetuti lavaggi.

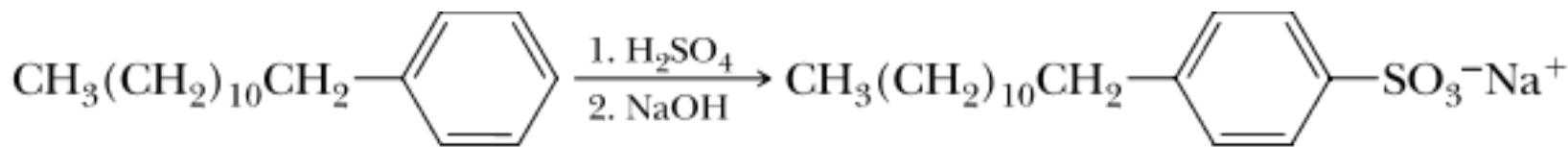


Un saponio di sodio  
(solubile in acqua sotto  
forma di micelle)

Sale di calcio di  
un acido grasso  
(insolubile in acqua)

# Lipidi – Saponi e Detergenti

- Soluzione
- Sali sintetici
  - sali di calcio, magnesio e ferro di acidi monoalchilsolforici e solfonici
- LAS: alchilbenzensolfonati lineari.
- più diffuso: sodio 4-dodecilbenzensolfonato.



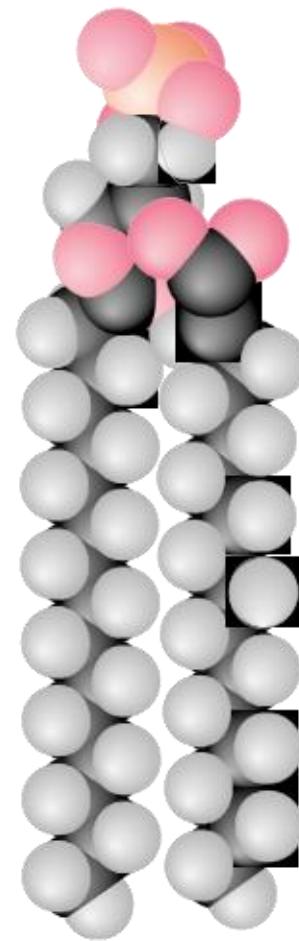
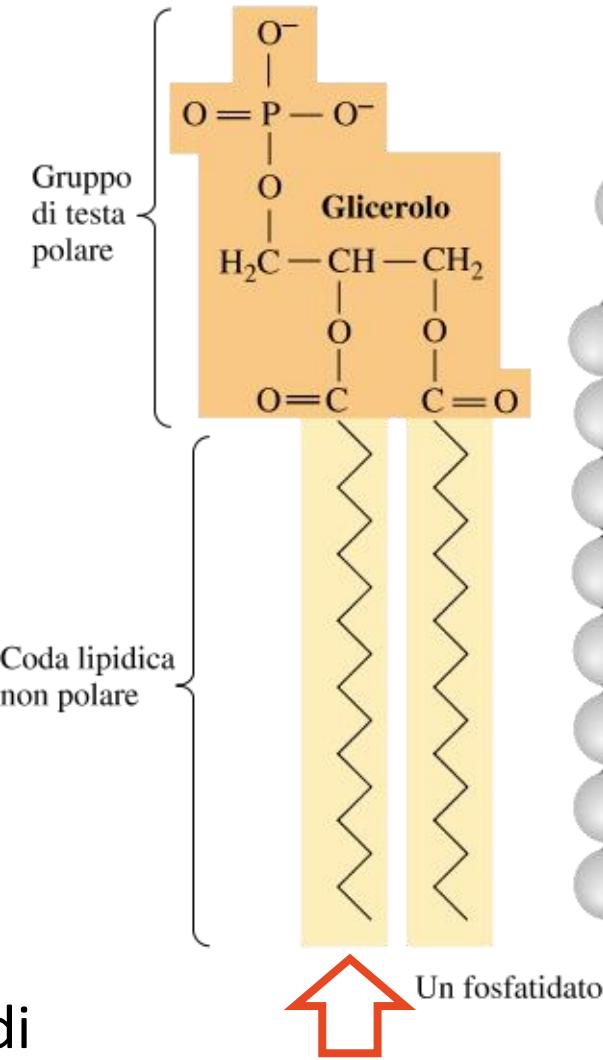
**Dodecilbenzene**

**Sodio 4-dodecilbenzensolfonato**  
(un detergente anionico)

- LAS in uso dalla fine degli anni 1950
- Oggi controllano circa il 90% del mercato una volta dei saponi.

# Fosfolipidi o fosfoacilgliceroli

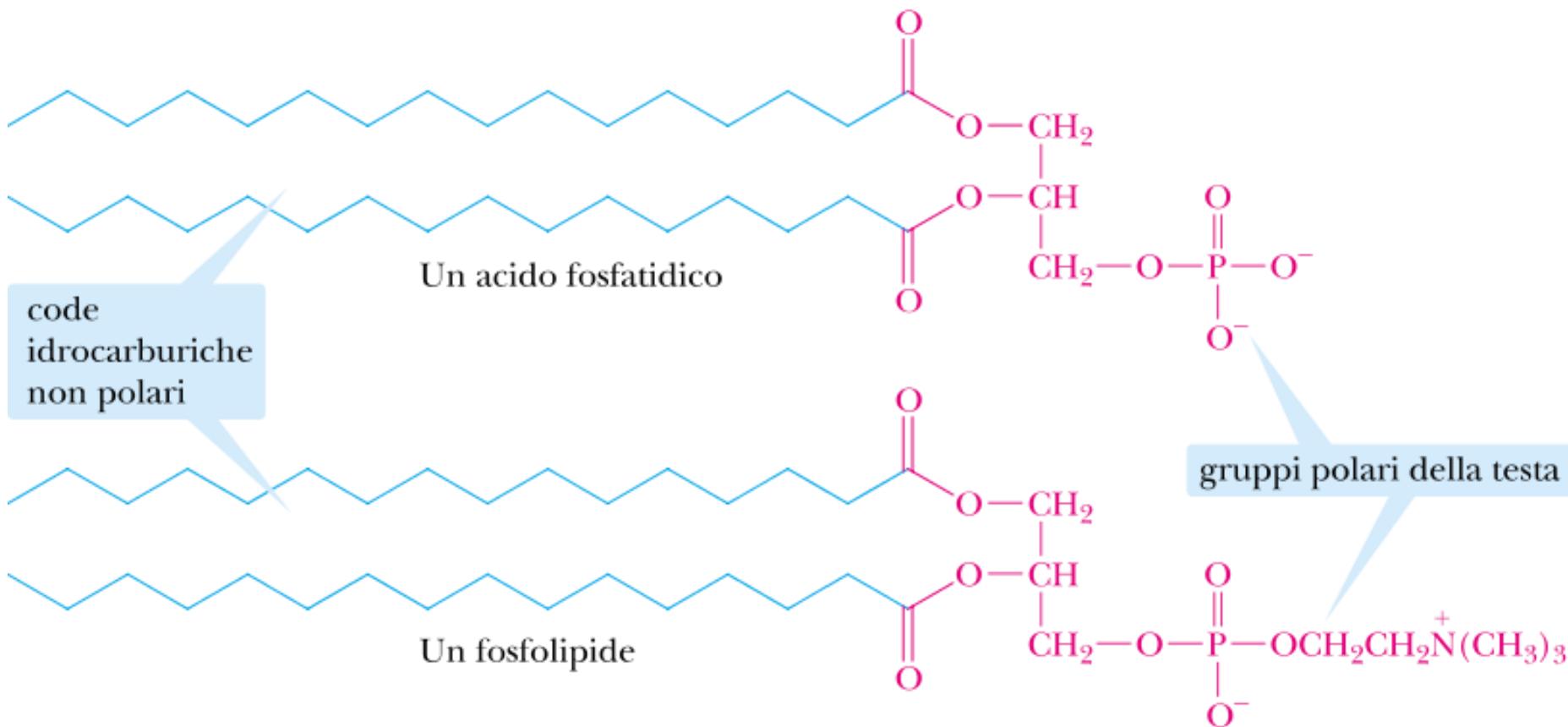
- «Parenti» strutturali dei trigliceridi
- secondo più abbondante gruppo di lipidi presente in natura.
- Membrane delle piante e degli animali
  - 40-50% di fosfolipidi e dal 50-60% di proteine.
- I fosfolipidi più abbondanti sono derivati da un **acido fosfatidico (fosfatidato se come sale)**
- lipide contenente glicerolo + due acidi grassi ed una molecola di acido fosforico.



Acido grasso insaturo

➤ Nei fosfolipidi il fosfato dell'acido fosfatidico è esterificato con un alcol a basso peso molecolare

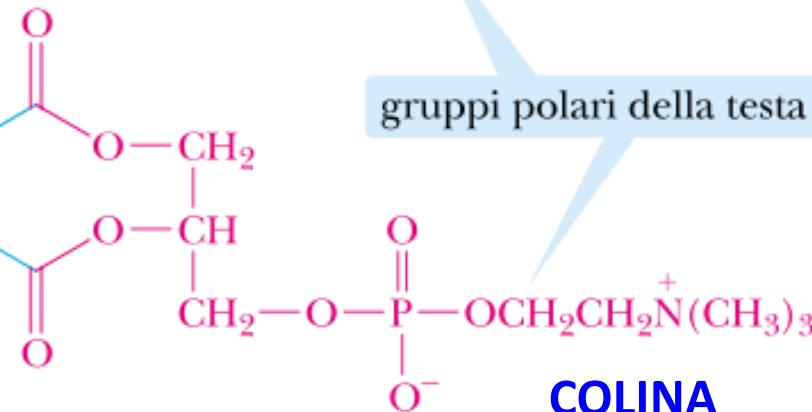
➤ Es. colina



non polari



Un fosfolipide

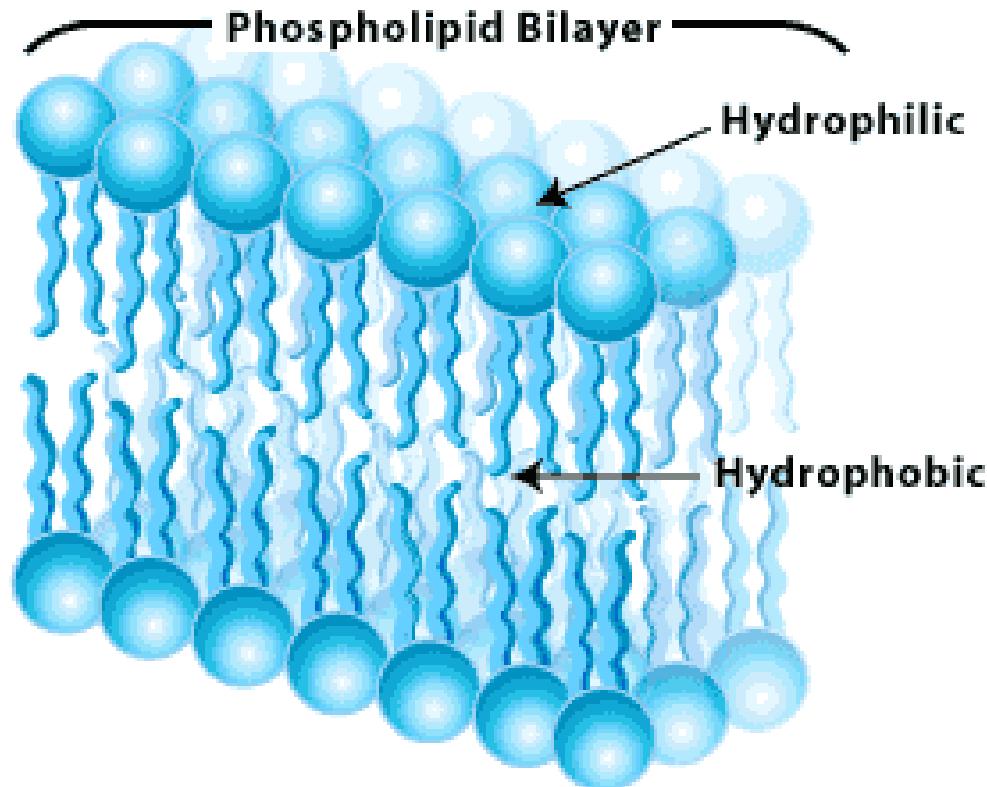


**TABELLA 18.3** I più comuni alcoli a basso peso molecolare presenti nei fosfolipidi

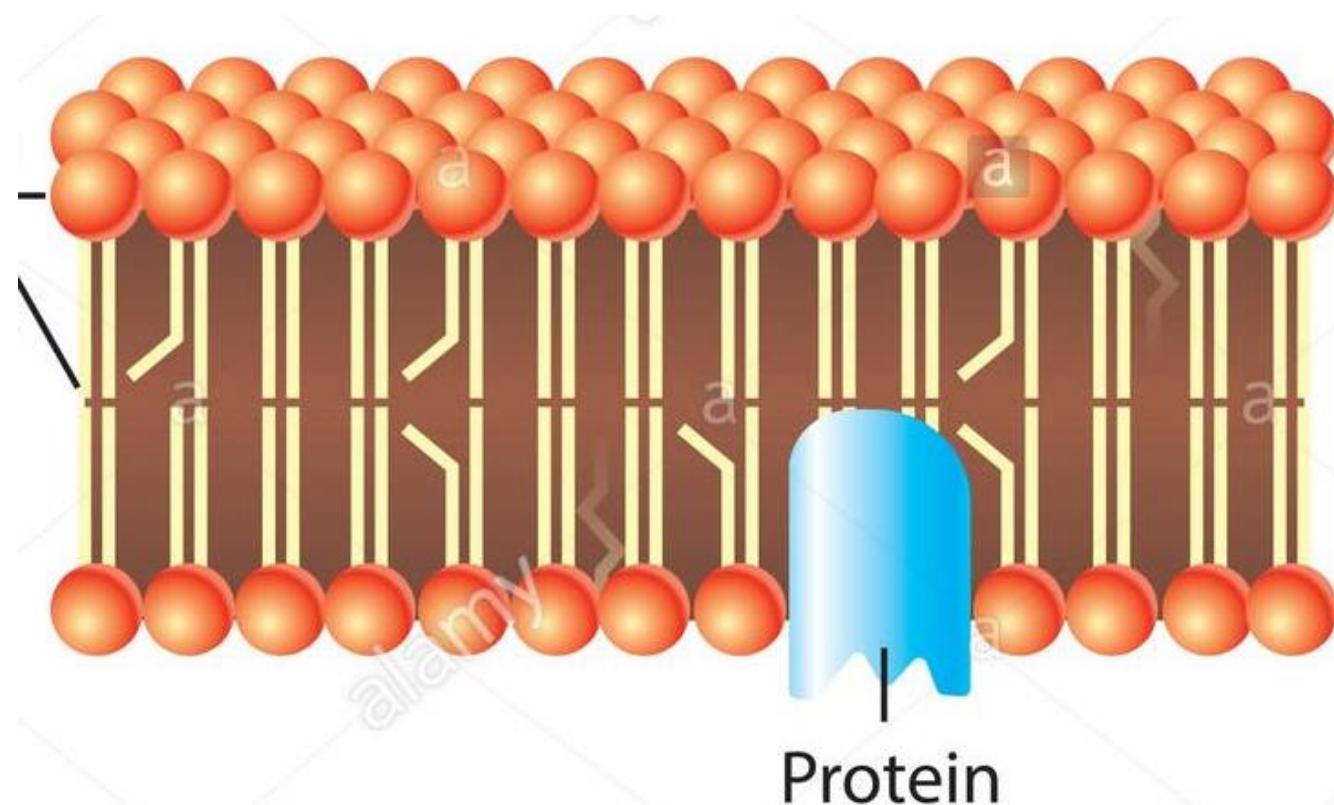
Alcoli presenti nei fosfolipidi

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	Fosfatidilserrina
	Inositolo	Fosfatidilinositolo

- **Fosfolipidi in soluzione acquosa aggregano ⇒ DOPPIO STRATO LIPIDICO**
- Teste polari in superficie ⇒ doppio strato un rivestimento ionico.
- Catene idrocarburiche non polari all'interno del **doppio strato**.



- tipologia delle catene idrocarburiche: caratteristiche della membrana
- Catene sature disposte parallelamente  $\Rightarrow$  strettamente impaccate  $\Rightarrow$  rigidità del doppio strato.
- Catene insature (doppi legami *cis*)  $\Rightarrow$  associazione disordinata  $\Rightarrow$  fluidità del doppio strato.

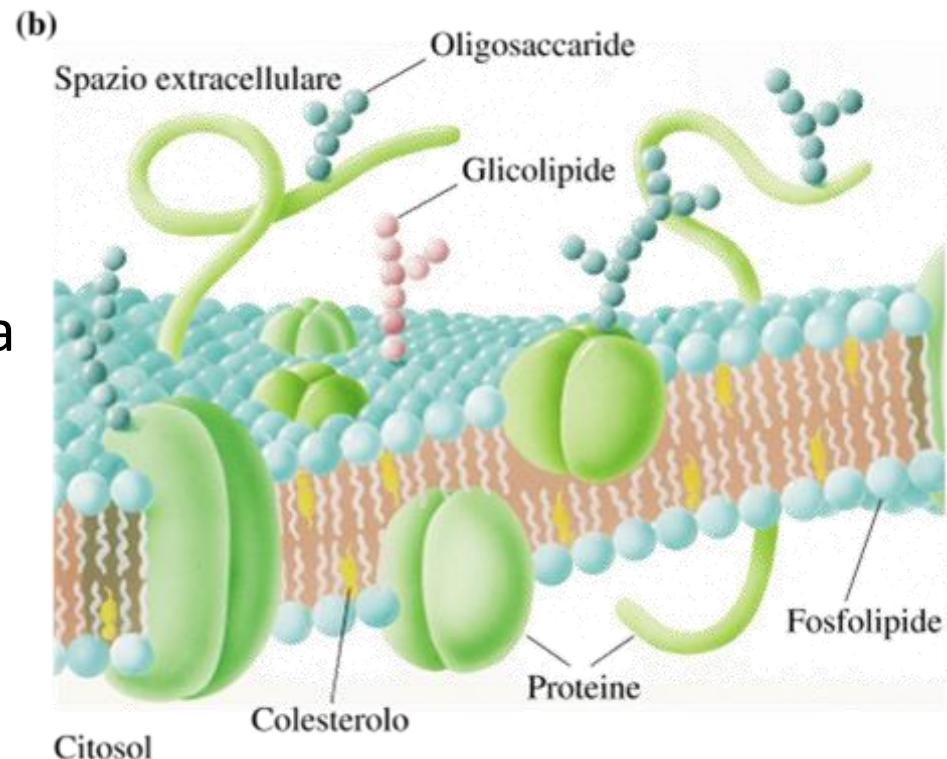


## ➤ Immaginando l'assetto tridimensionale...

### ➤ Modello a mosaico fluido

➤ 1972 da S. J. Singer e G. Nicolson

➤ Una membrana biologica costituita da un doppio strato fosfolipidico con proteine, carboidrati ed altri lipidi disposti sulla superficie e inseriti nel doppio strato.



➤ **Mosaico:** vari componenti che coesistono fianco a fianco

➤ **Fluido:** le proteine si muovono «lateralmente» lungo il piano della membrana.

# Lipidi – steroidi

## ➤ Steroide

➤ Un lipide di origine vegetale o animale

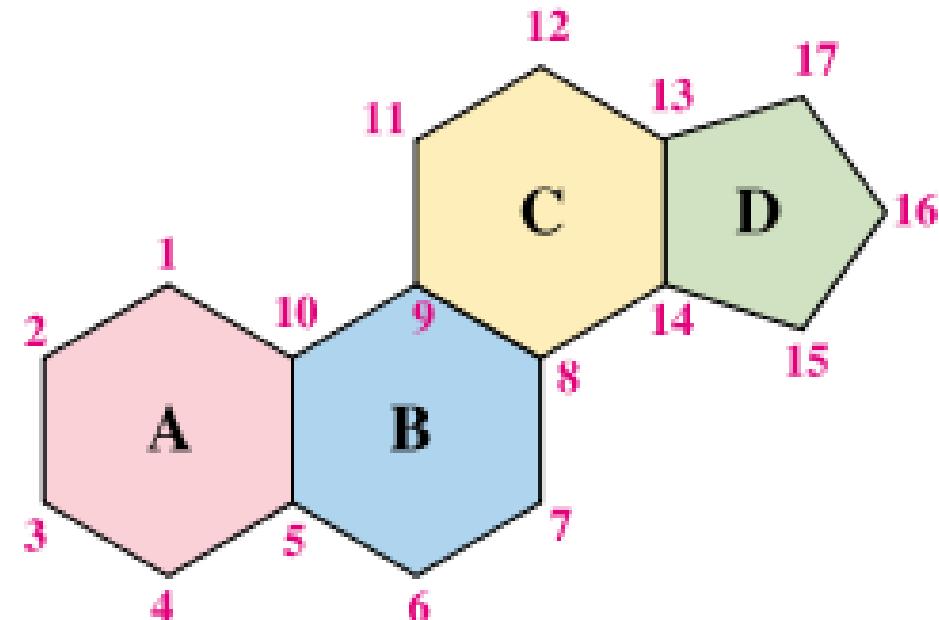
➤ Caratteristica struttura anulare tetraciclica

➤ tre anelli a sei termini ed un anello a cinque termini

➤ La fusione degli anelli è *trans*.

➤ Il sistema anulare tetraciclico steroideo è quasi planare e rigido

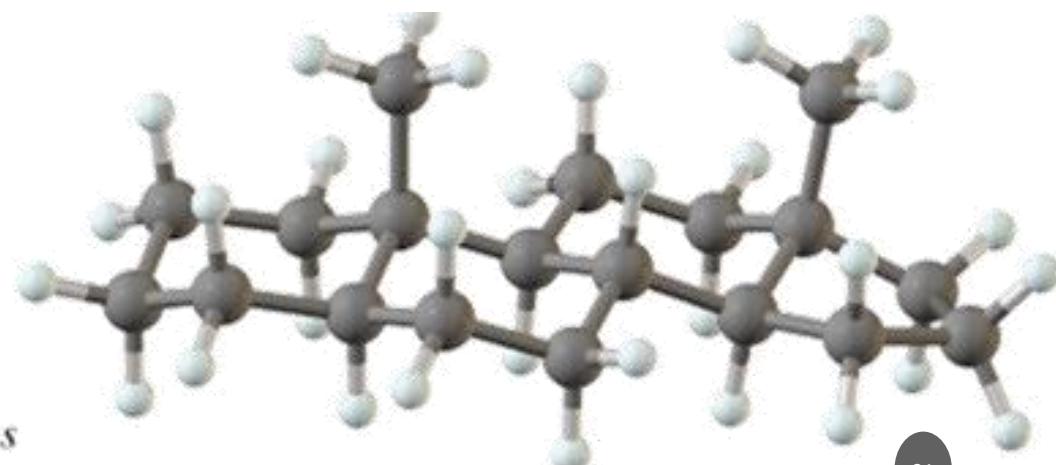
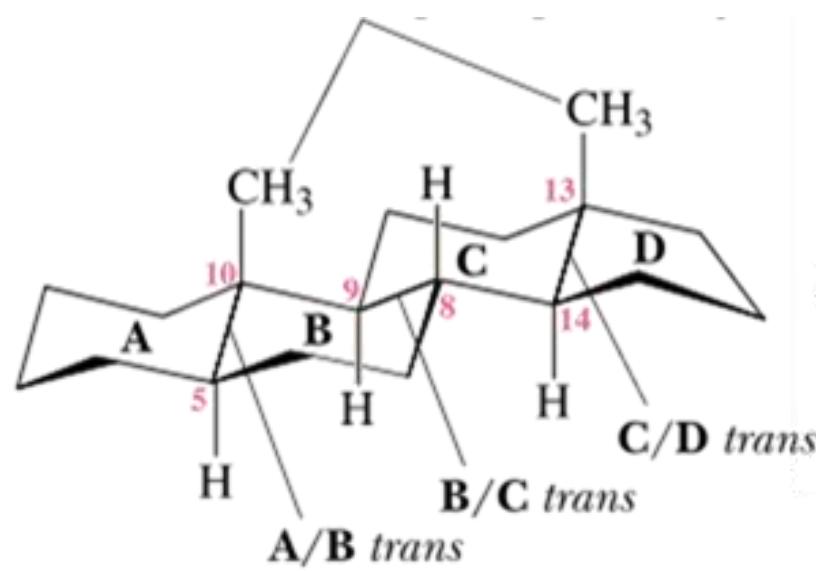
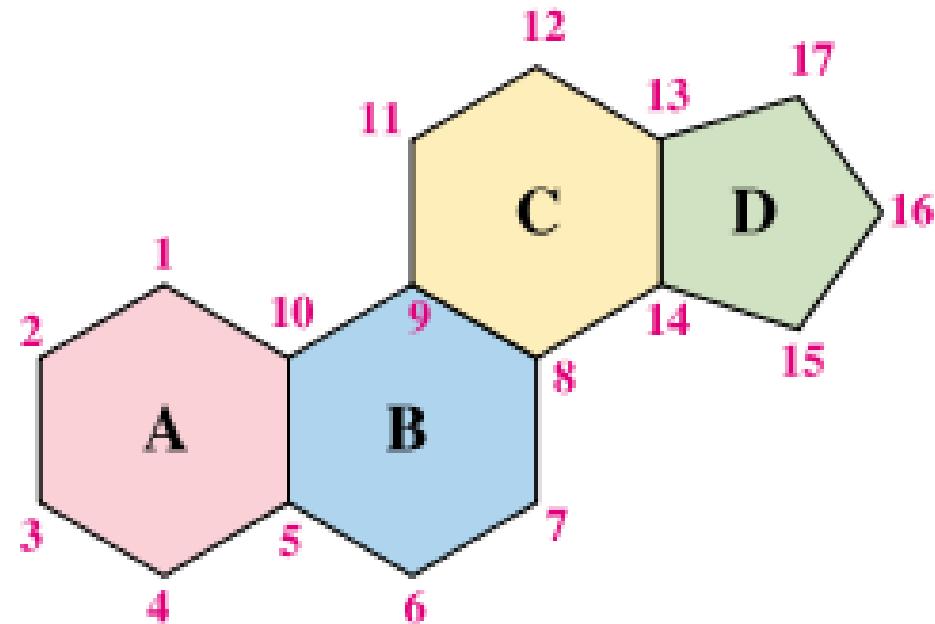
➤ Molti steroidi hanno gruppi metilici assiali legati al C-10 e al C-13 del sistema anulare tetraciclico



# Lipidi – steroidi

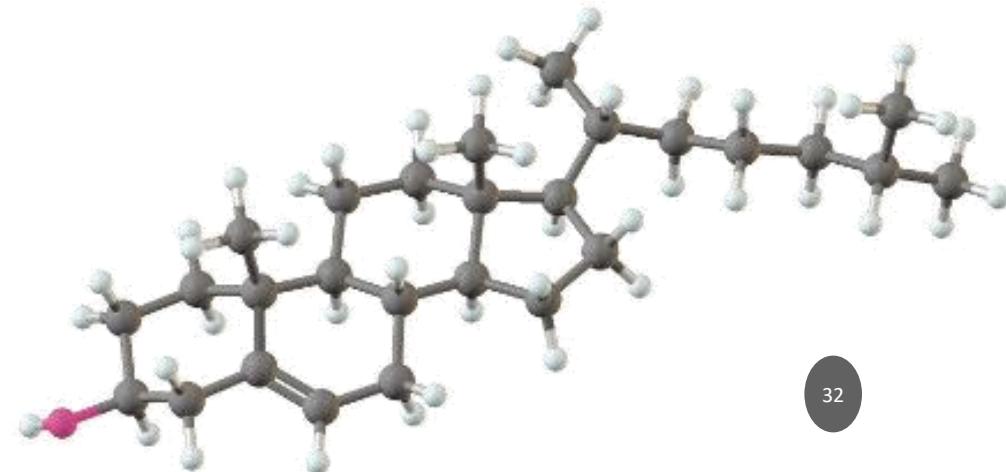
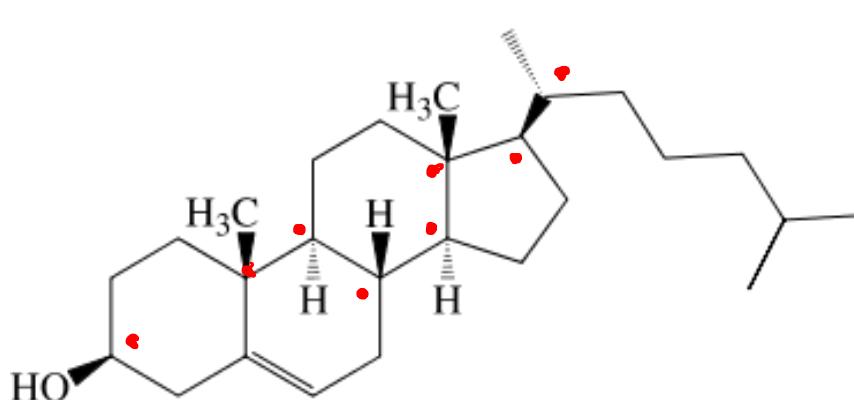
➤ Steroide

➤ Forma tridimensionale



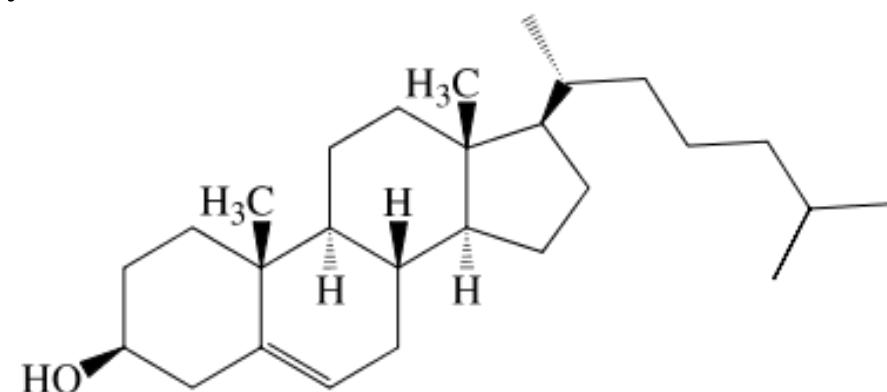
## Lipidi – steroidi

- **Colesterolo**
- Solido bianco, insolubile in acqua, di consistenza cerosa
- Presente nel plasma sanguigno ed in tutti i tessuti animali.
- **Componente essenziale delle membrane biologiche.**
- Il corpo di un adulto sano contiene approssimativamente 140 g di colesterolo, dei quali circa 120 g sono presenti nelle membrane. Le membrane del sistema nervoso centrale e periferico, ad esempio, contengono circa il 10% in peso di colesterolo.
- Composto «capostipite» per la biosintesi di vari tipi di ormoni e della vitamina D.



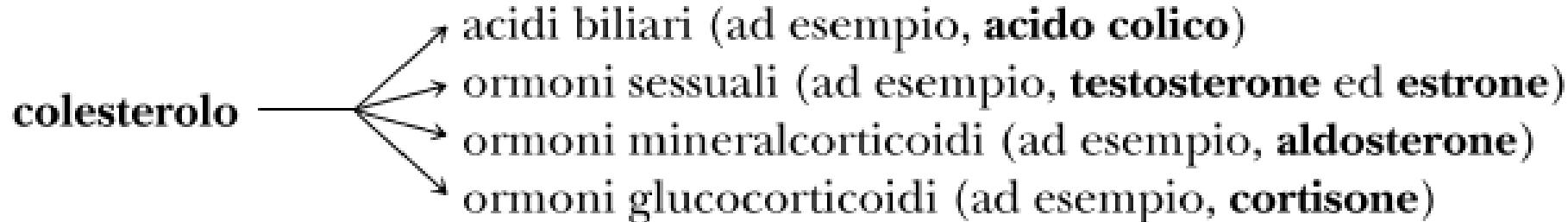
## Lipidi – steroidi

- Colesterolo: otto centri chirali  $\Rightarrow 2^8$ , o 256, stereoisomeri (128 coppie di enantiomeri).
- Solo uno di questi stereoisomeri è presente in natura.
- Trasportato nei fluidi sanguigni da lipoproteine
- **LDL: lipoproteine a bassa densità** (“colesterolo cattivo”)
  - trasportano il colesterolo dal fegato ai vari tessuti (e cellule del corpo)
  - Responsabile dei depositi aterosclerotici nei vasi sanguigni.
- **HDL: lipoproteine ad alta densità** (“colesterolo buono”)
  - riportano il colesterolo non utilizzato al fegato per la sua degradazione ad acidi biliari e successiva escrezione con le feci.

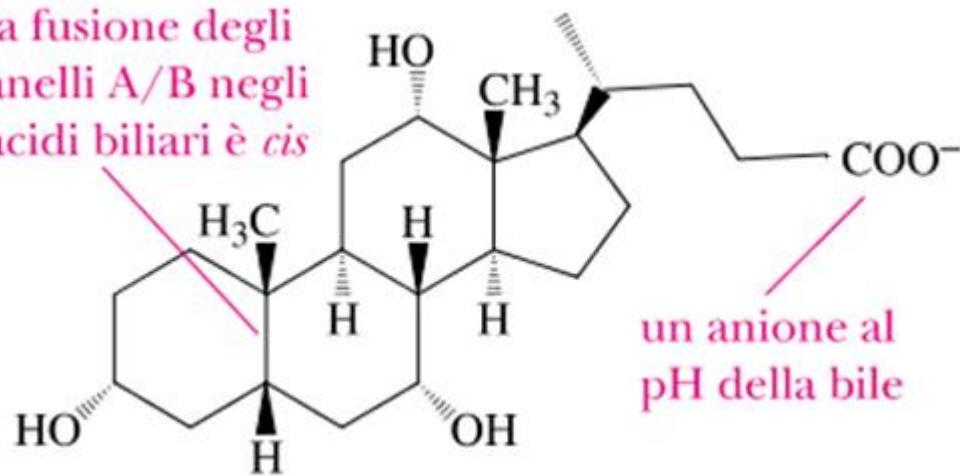


# Lipidi – steroidi

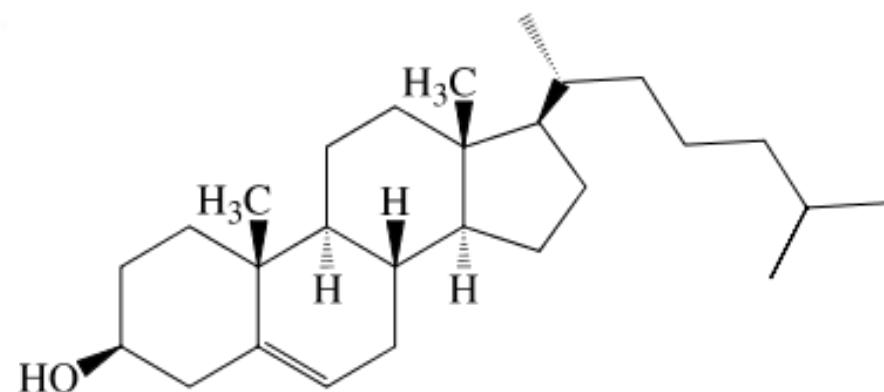
➤ Colesterolo: ...prezzemolo di ogni minestra



la fusione degli anelli A/B negli acidi biliari è *cis*



un anione al pH della bile

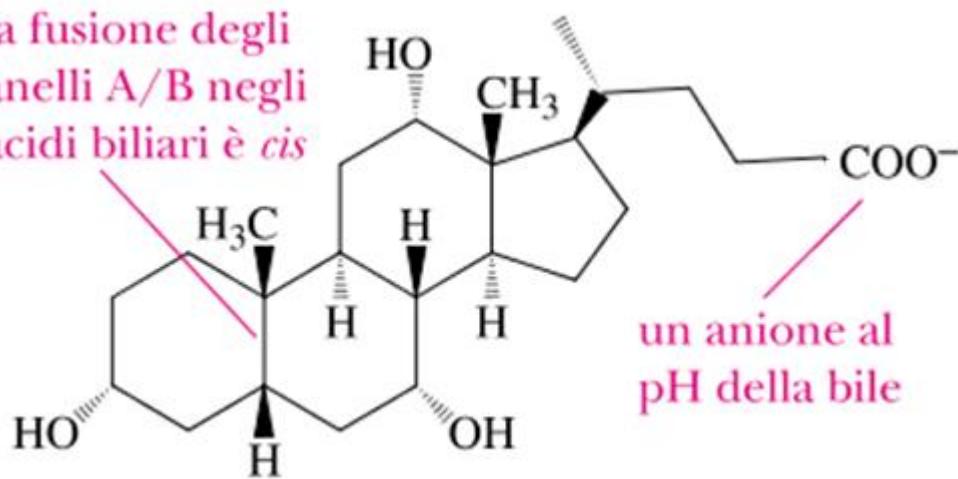


Acido colico

## Lipidi – steroidi

- Acidi biliari meglio noti come sali biliari
  - Sintetizzati nel fegato, immagazzinati nella cistifellea e secreti nell'intestino
  - emulsionare i grassi ingeriti, facilitano l'assorbimento e la digestione.
- Principale via per l'eliminazione del colesterolo dall'organismo.

la fusione degli anelli A/B negli acidi biliari è *cis*



Acido colico

