

Lezione 23

23.1

- Lipidi - Trigliceridi

23.2

- Struttura dei trigliceridi

23.3

- Proprietà dei trigliceridi

20.4

- Saponi e detergenti sintetici

23.6

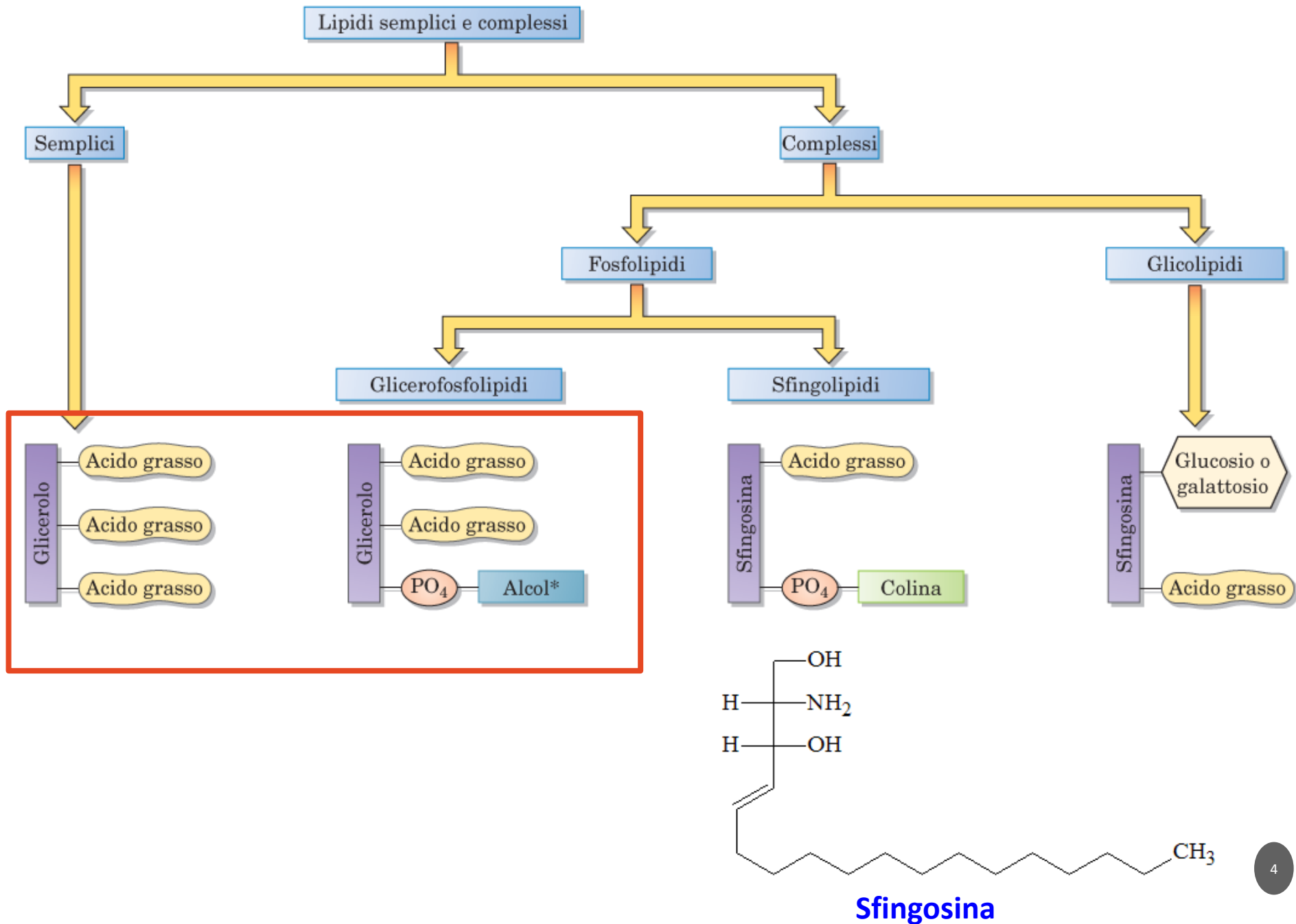
- Glicerofosfolipidi

23.9

- steroidi

A microscopic image showing numerous spherical lipid droplets of varying sizes. The droplets are densely packed in the upper left and lower right corners, while the center is more sparse. They have a bright, reflective surface, giving them a metallic or glassy appearance. The background is a uniform, light yellowish-grey color.

Lipidi

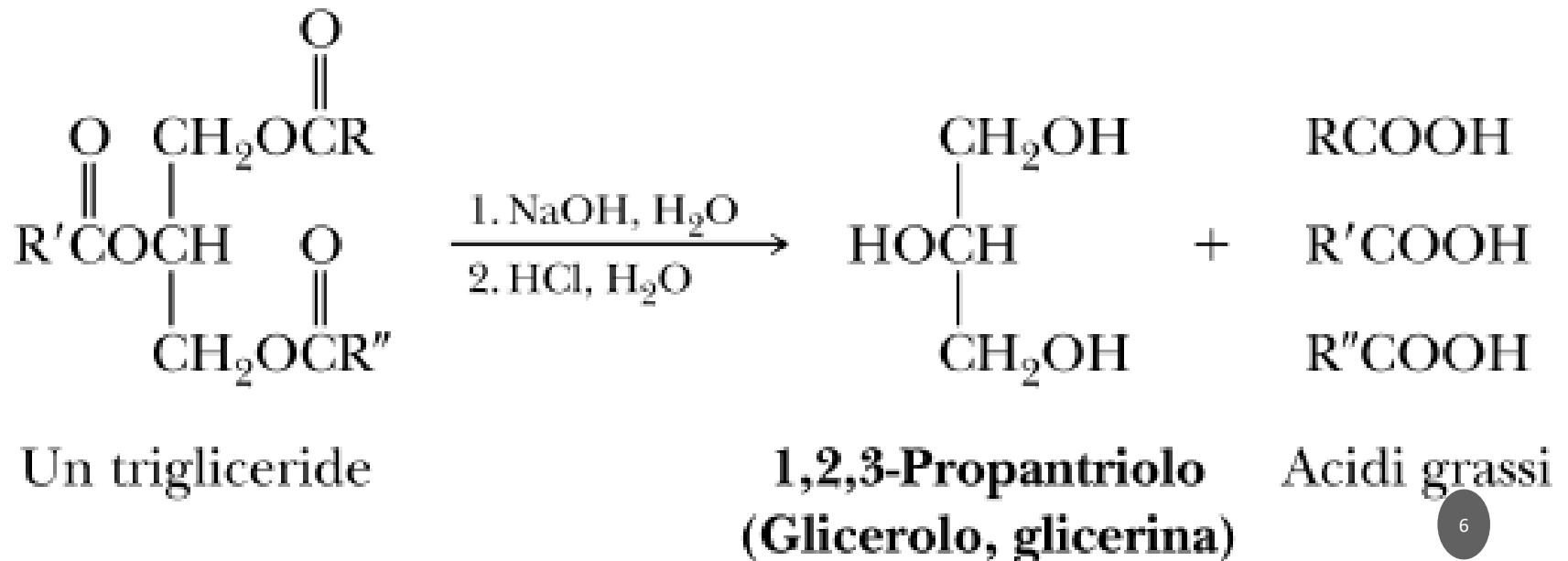


Lipidi

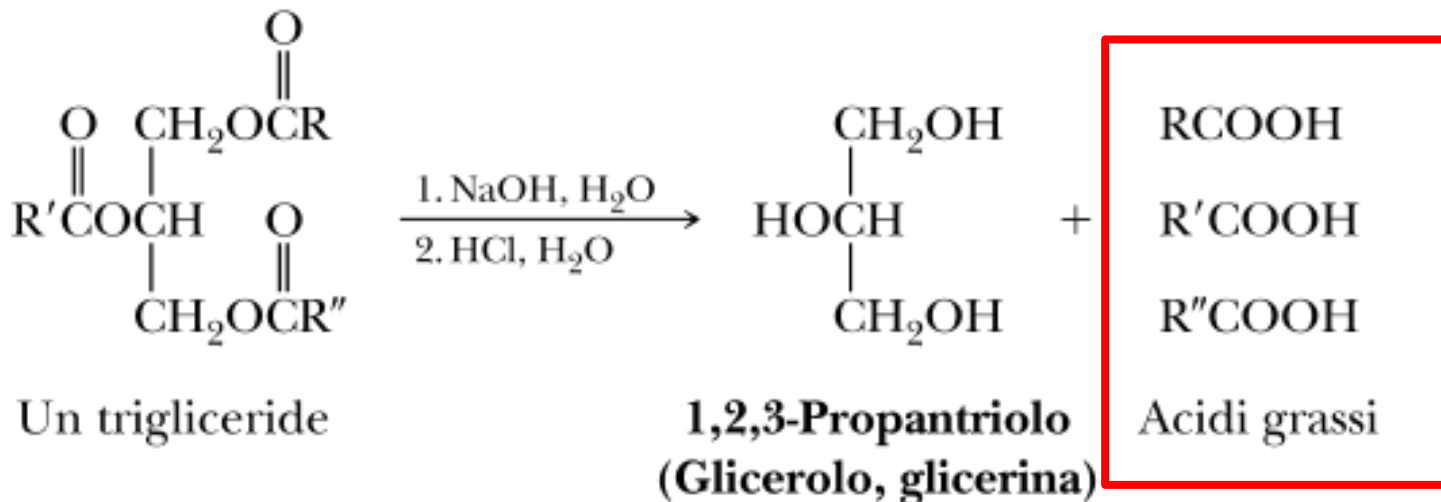
- **Lipidi:** composti insolubili in acqua, ma solubili in solventi organici aprotici apolari (etere dietilico, diclorometano e acetone).
- Due gruppi principali
 - **Primo gruppo:** porzione idrofoba non polare alifatica + porzione idrofila polare.
 - Trigliceridi: riserva energetica
 - Fosfolipidi: 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.



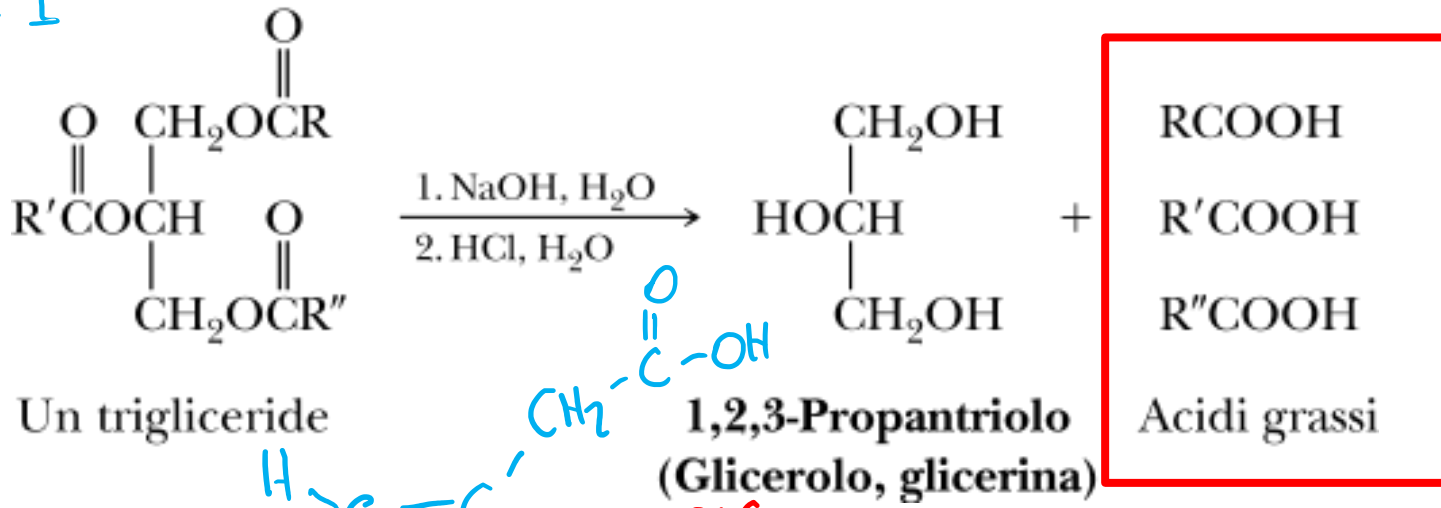
Caratteristiche degli acidi grassi



- 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

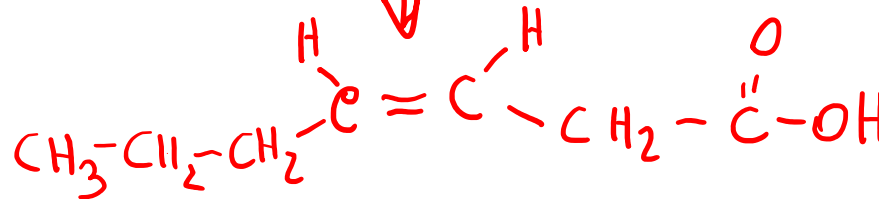
e 7:1³



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

➤ **più diffusi:**

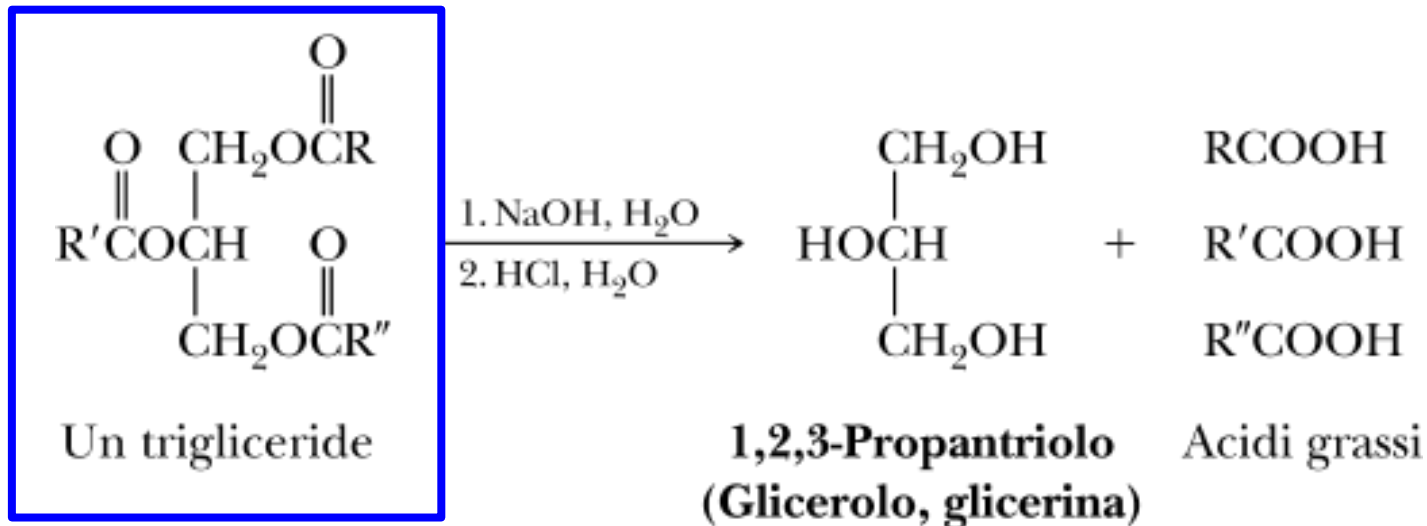
- acido palmitico (16:0), acido stearico (18:0) e acido oleico (18:1)
- Acidi grassi insaturi: doppi legami sempre *cis*; isomero *trans* è raro
- Punto fusione acidi grassi insaturi < composti saturi.



Caratteristiche degli acidi grassi

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

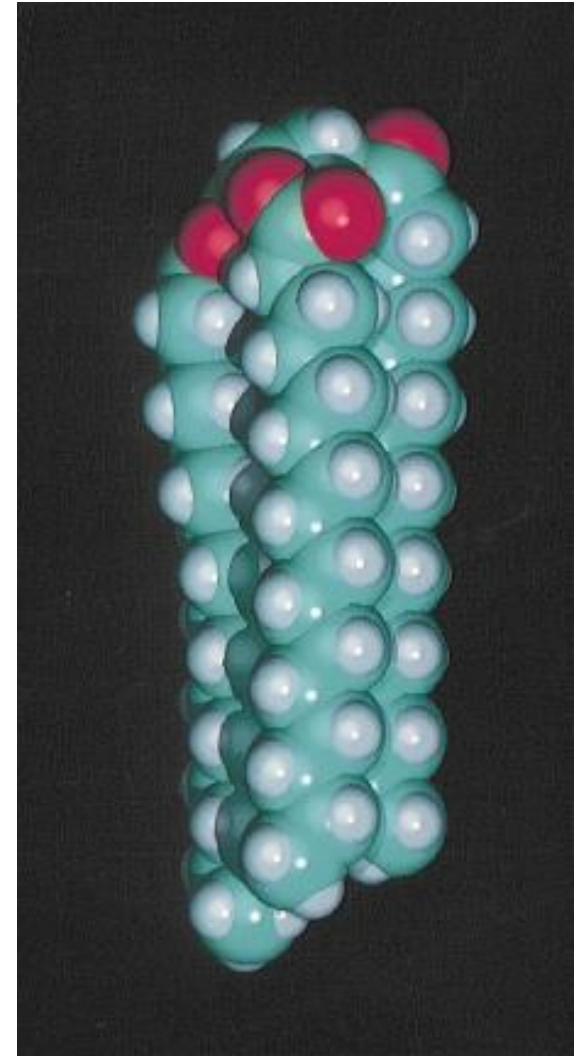
➤ Differente punto di fusione tra grassi e oli:
DIVERSA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE

➤ **Tristearina**, un trigliceride saturo (C14:0):
catene idrocarburiche parallele tra loro

➤ Molecola con forma ordinata e compatta.

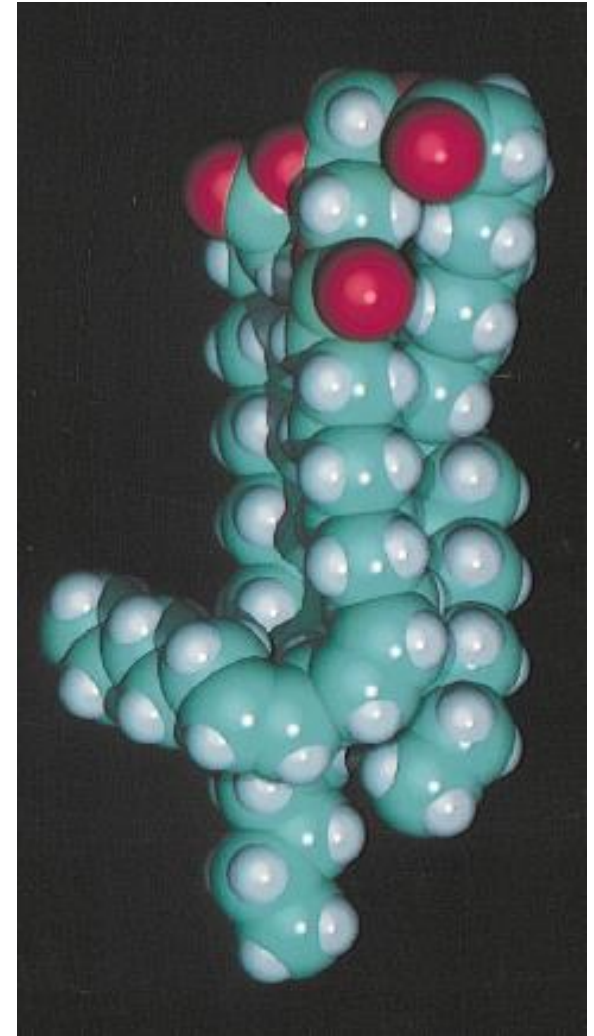
➤ Interazioni di forze di dispersione

EFFICACI



Lipidi - Trigliceridi

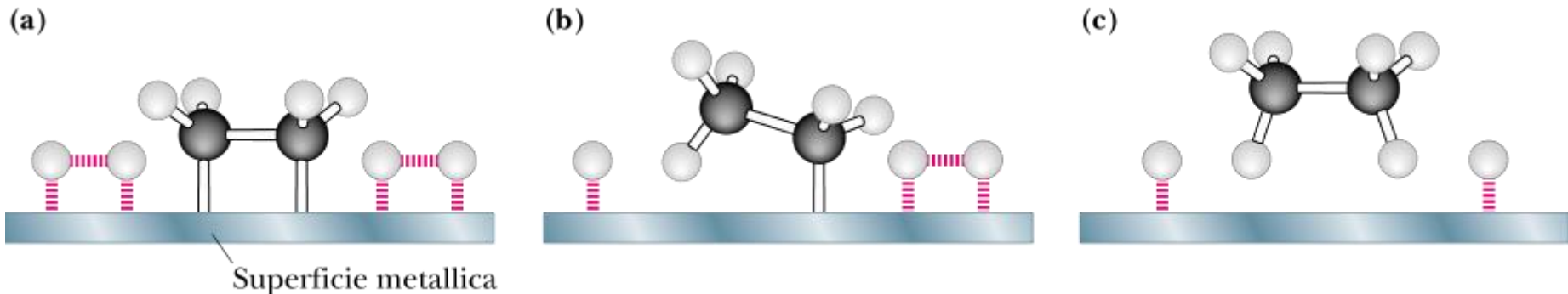
- Differente punto di fusione tra grassi e oli:
DIVERSA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE
- **trigliceride poliinsaturo** derivante da una molecola di acido stearico, una di acido oleico e una di acido linoleico
- Gli acidi insaturi hanno doppi legami in configurazione *cis*.
- Struttura tridimensionale meno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



Lipidi - Trigliceridi

Riduzione delle catene degli acidi grassi

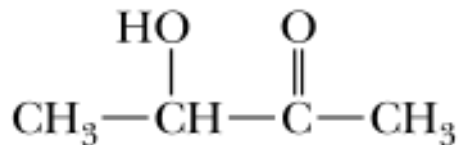
- conversione degli oli in grassi \Rightarrow processo industriale di **indurimento**
 - Riduzione catalitica di alcuni o di tutti i doppi legami carbonio-carbonio.
- Grado di indurimento è controllato per raggiungere la consistenza desiderata.
- Prodotti destinati a uso alimentare.



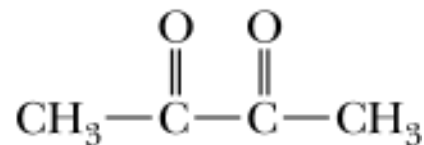
Lipidi - Trigliceridi

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 β -carotene (colore giallo simile al burro)
 - sale e circa il 15% (in volume) di latte
 - Vitamine A e D.
 - Il prodotto è ...insipore: si aggiungo acetoino e diacetile (sapore del burro).



3-Idrossi-2-butanone
(Acetoino)

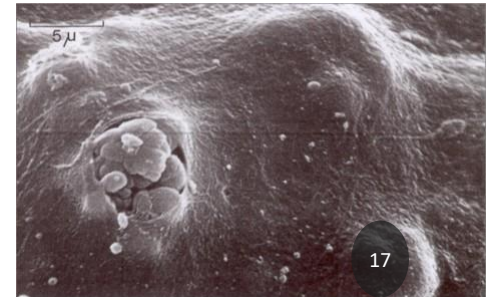
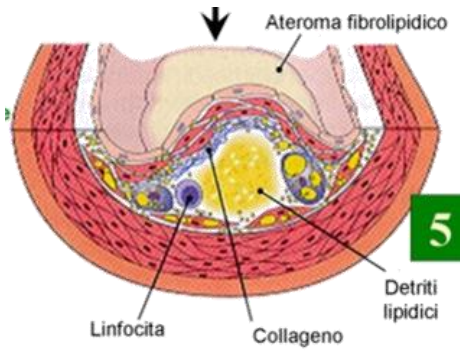
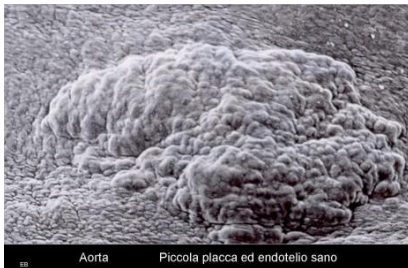


2,3-Butandione
(Diacetile)

Lipidi - Trigliceridi

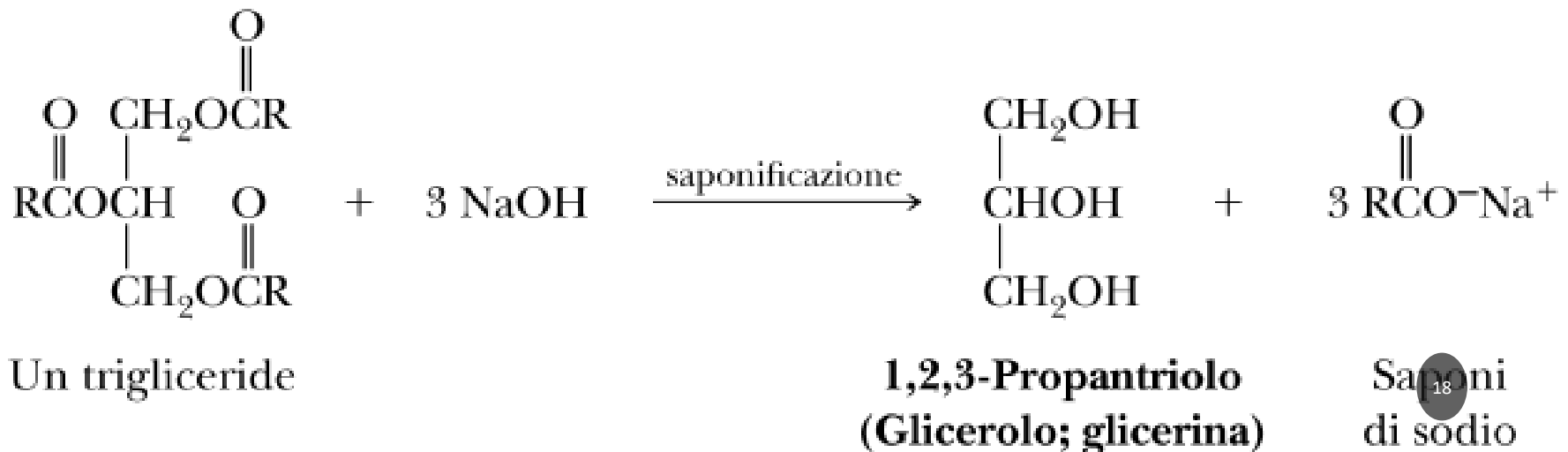
Riduzione delle catene degli acidi grassi

-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 \Rightarrow 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.

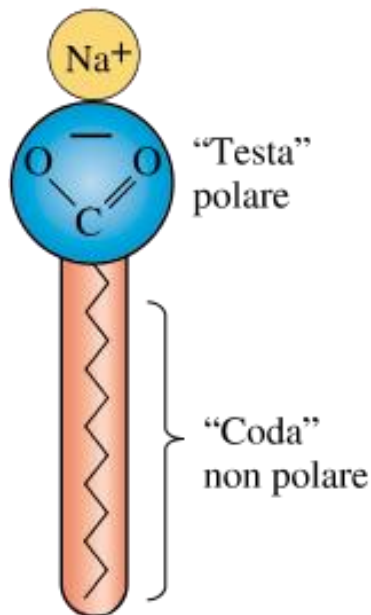
Lipidi – Saponi e Detergenti

Perché il sapone deterge?

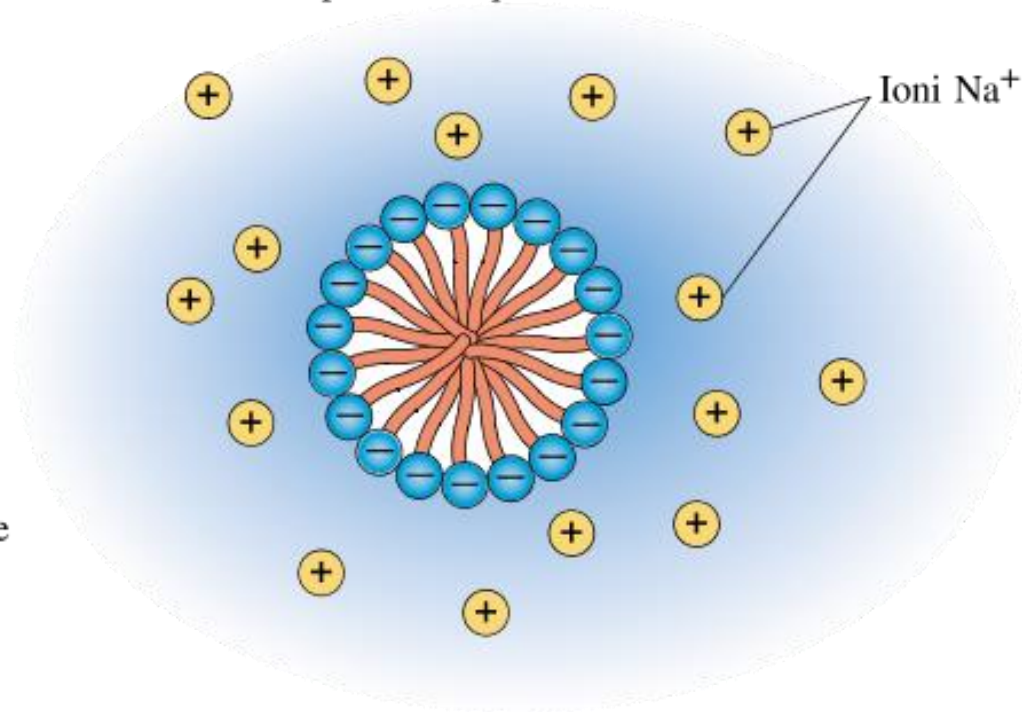
Forma tridimensionale: MICELLA

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

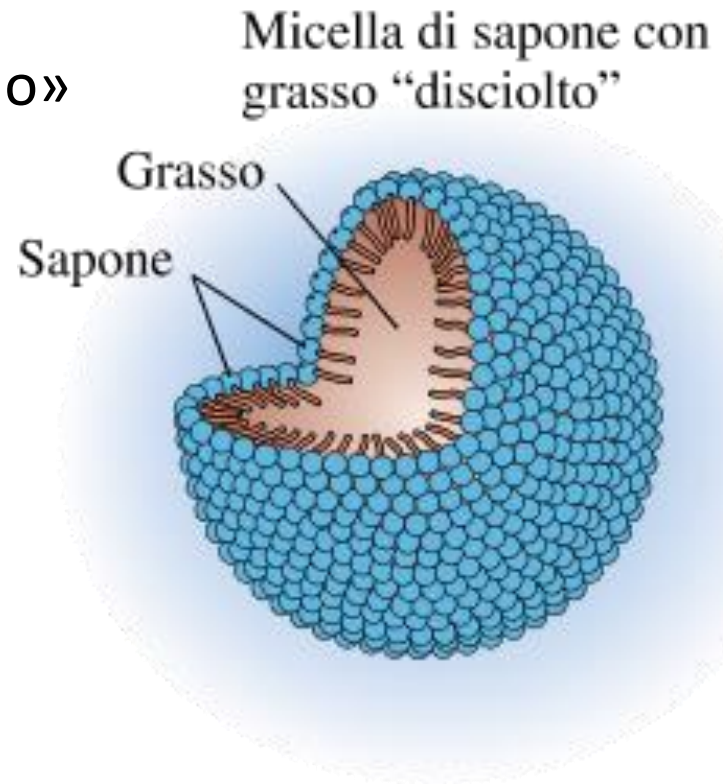


(b) Sezione trasversale di una micella di sapone in acqua



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

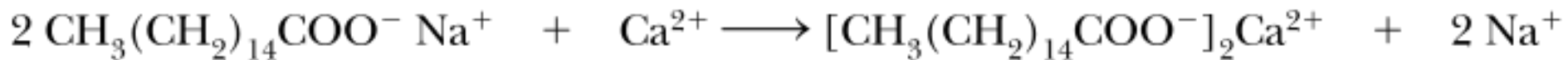
➤ Problemi

➤ 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 sapone di sodio
(solubile in acqua sotto
forma di micelle)

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

Lipidi – Saponi e Detergenti

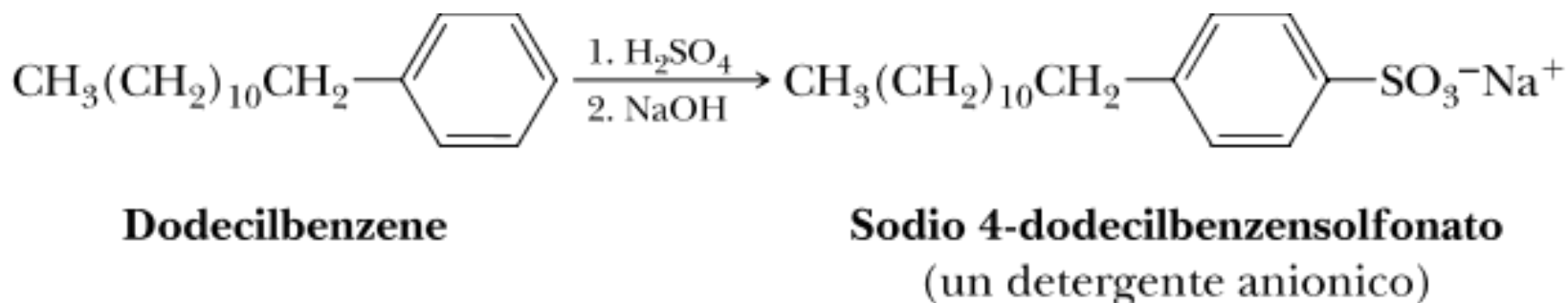
➤ Soluzione

➤ Sali sintetici

➤ sali di calcio, magnesio e ferro di acidi monoalchilsolforici e solfonici

➤ LAS: alchilbenzensolfonati lineari.

➤ più diffuso: sodio 4-dodecilbenzensolfonato.

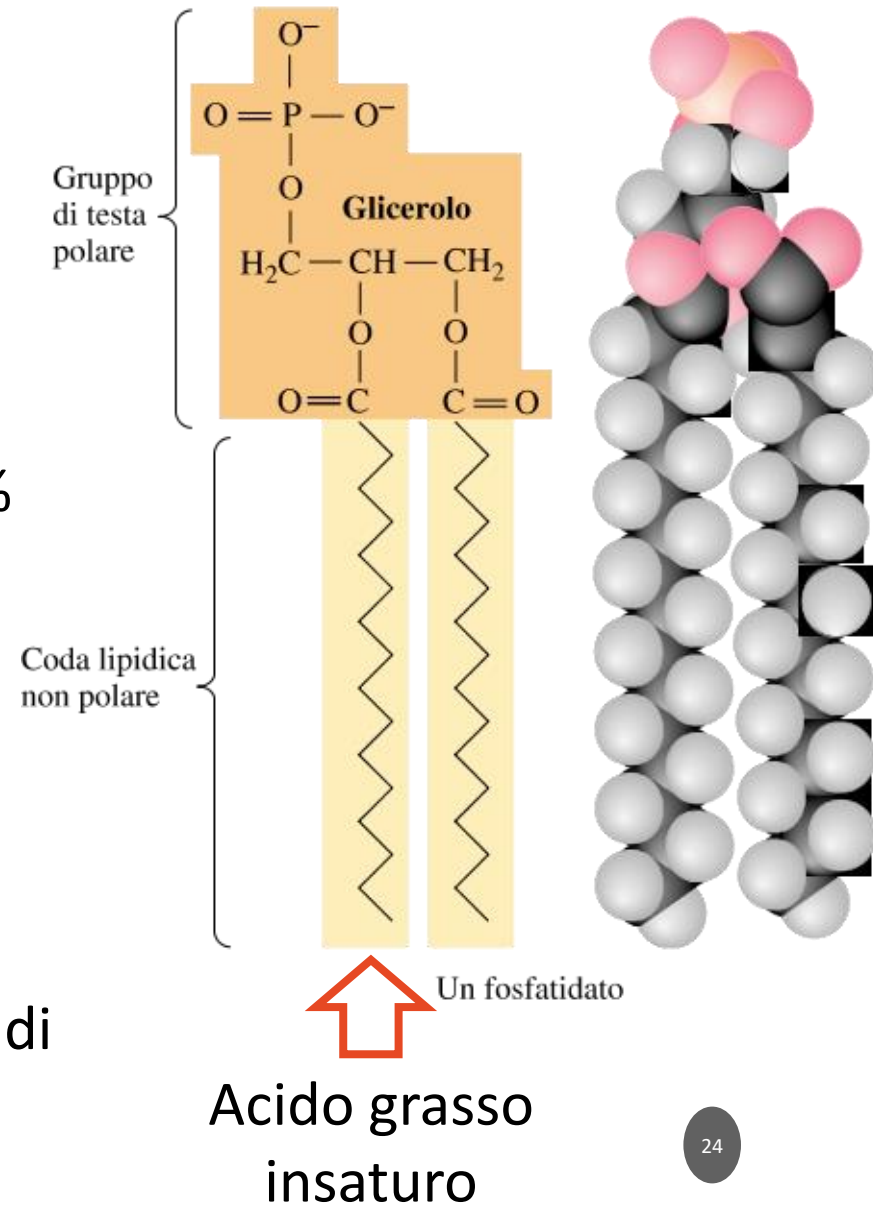


➤ LAS in uso dalla fine degli anni 1950

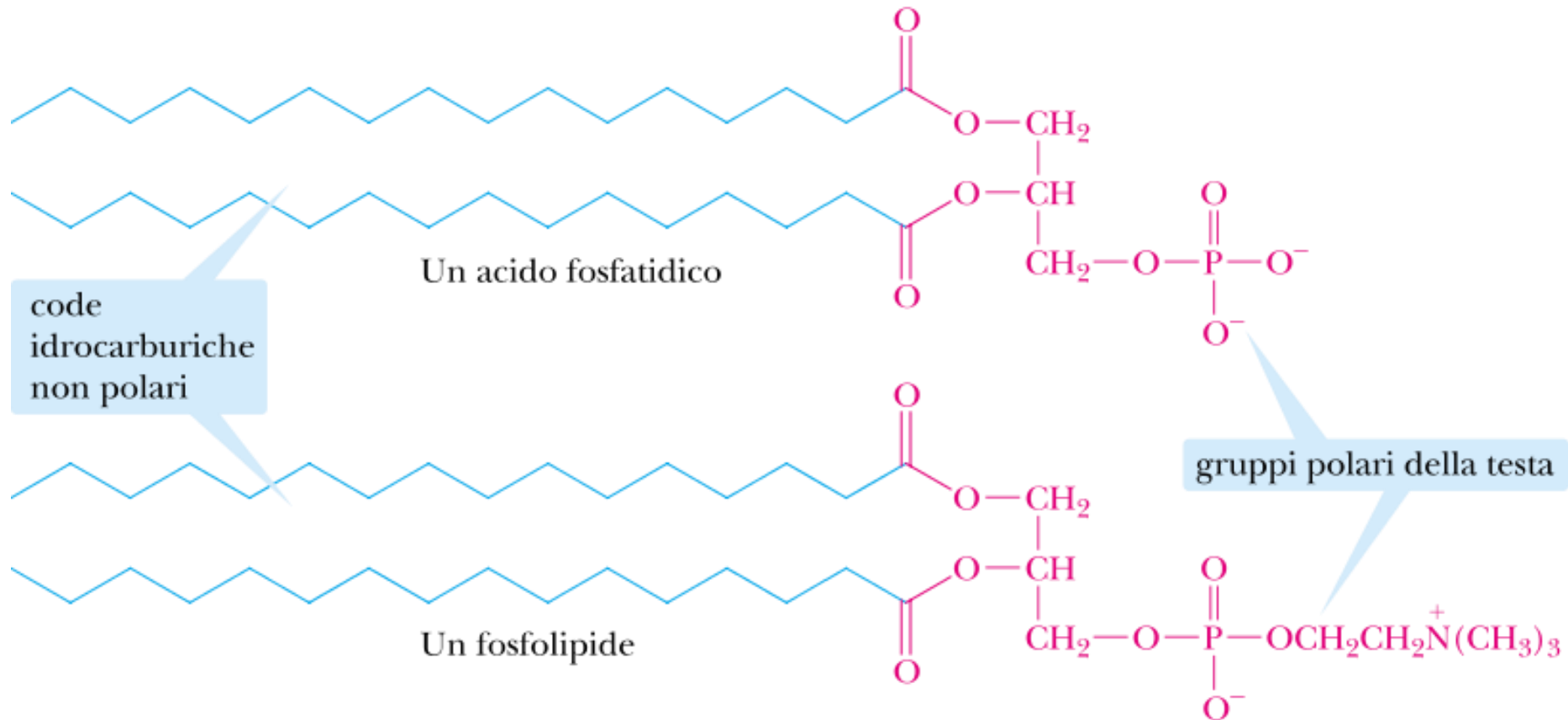
➤ Oggi controllano circa il 90% del mercato una volta dei saponi.

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.



- Nei fosfolipidi il fosfato dell'acido fosfatidico è esterificato con un alcol a basso peso molecolare
 - Es. colina



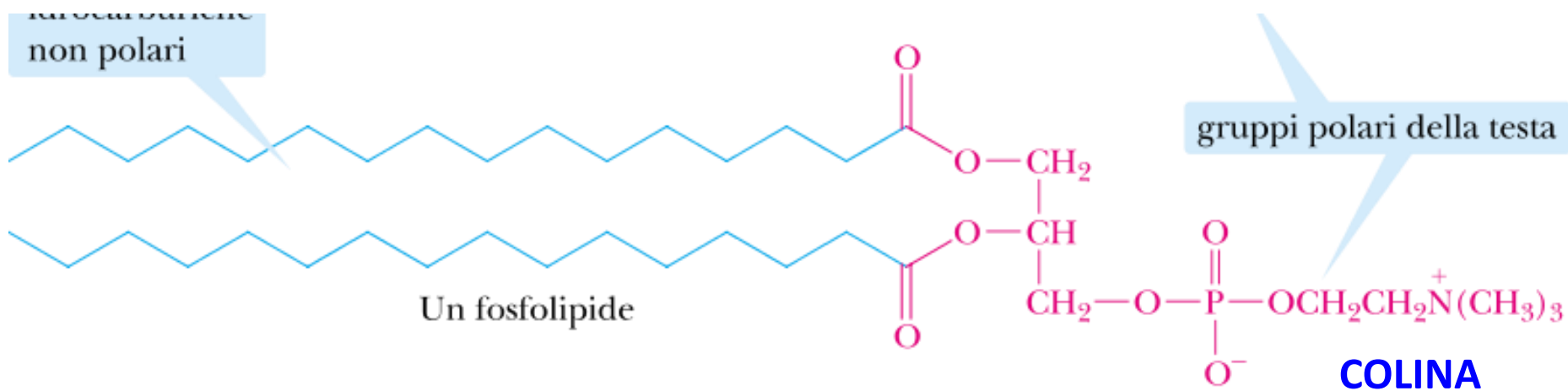
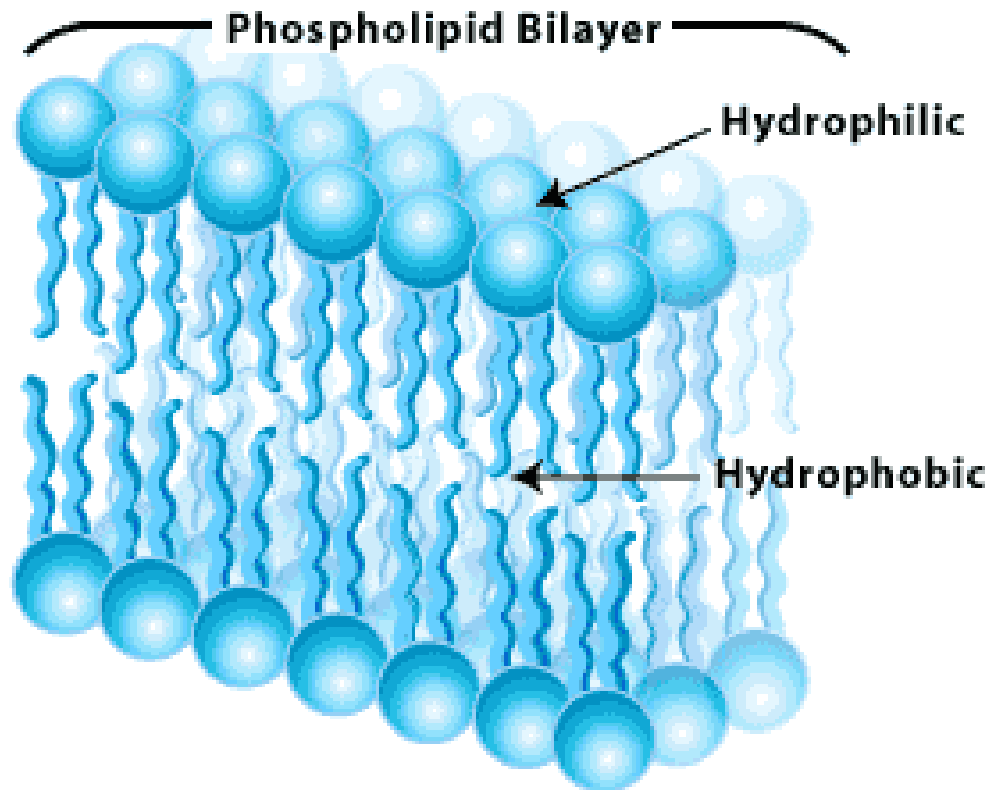


TABELLA 18.3 I più comuni alcoli a basso peso molecolare presenti nei fosfolipidi

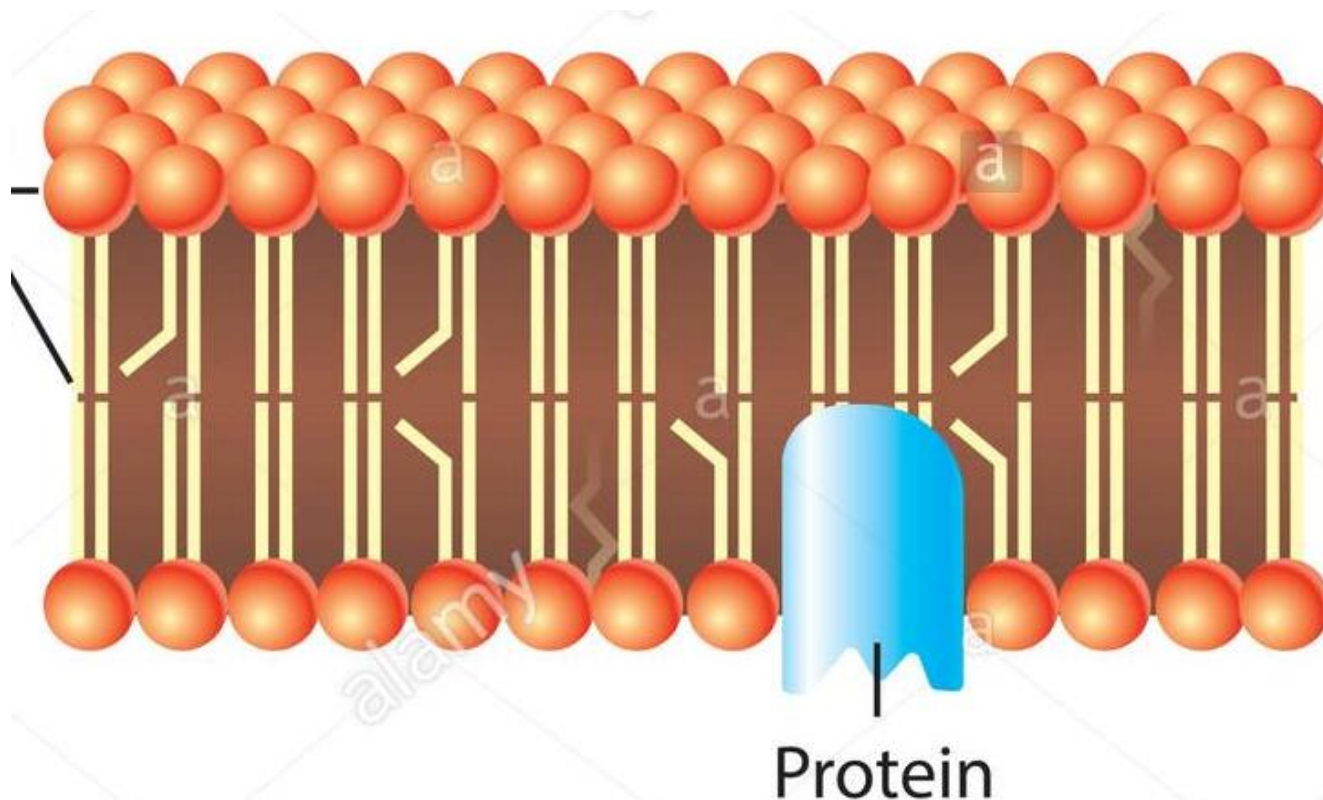
Alcoli presenti nei fosfolipidi

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

- **Fosfolipidi** in soluzione acquosa **aggregano** \Rightarrow DOPPIO STRATO LIPIDICO
- Teste polari in superficie \Rightarrow 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.

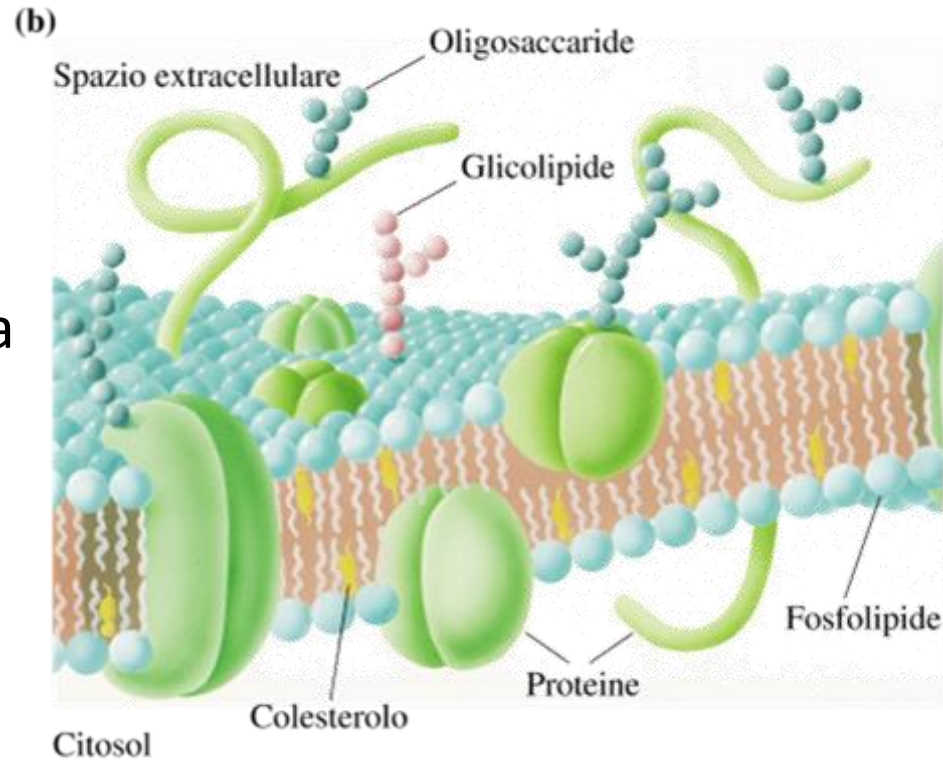


➤ Immaginando l'assetto tridimensionale...

➤ **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

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

Lipidi – steroidi

➤ Steroide

➤ Un lipide di origine vegetale o animale

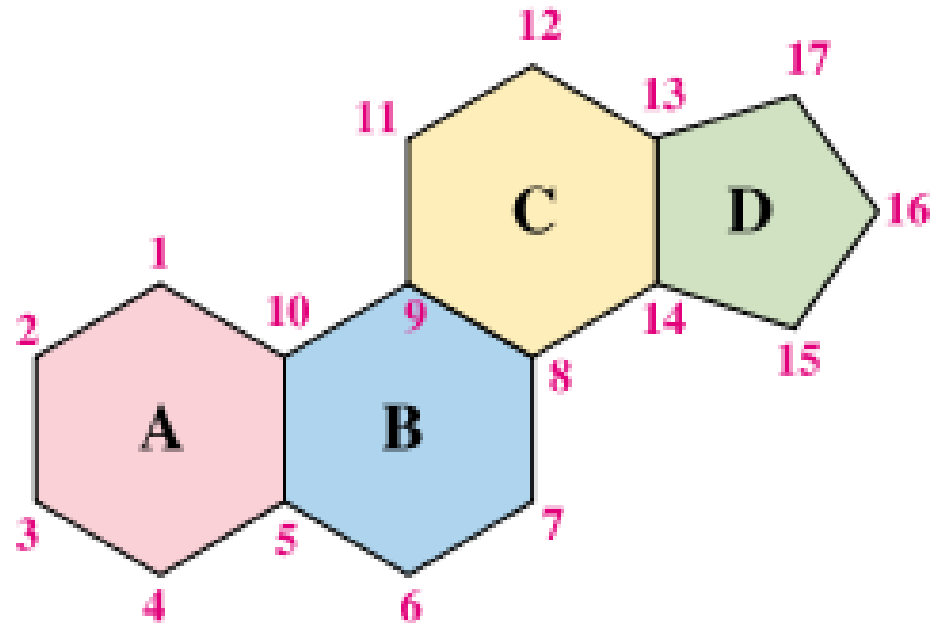
➤ Caratteristica struttura anulare tetraciclica

➤ 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

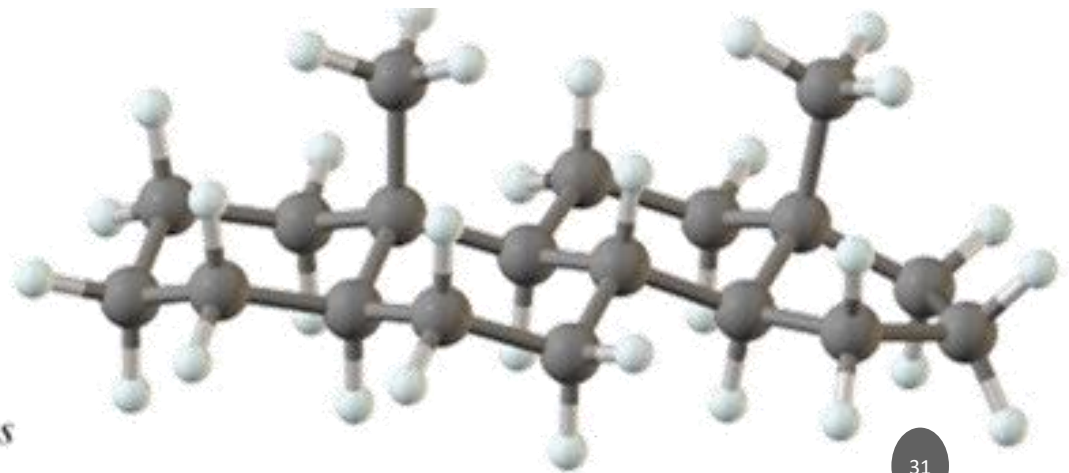
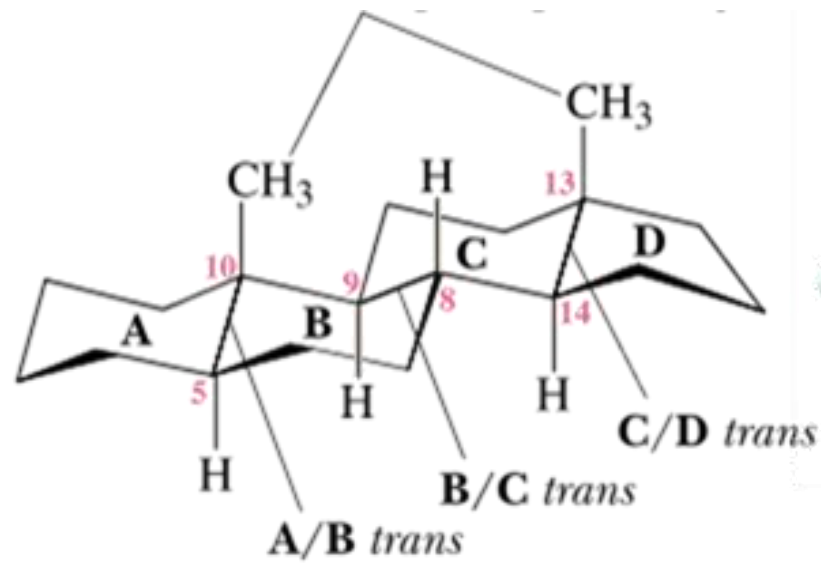
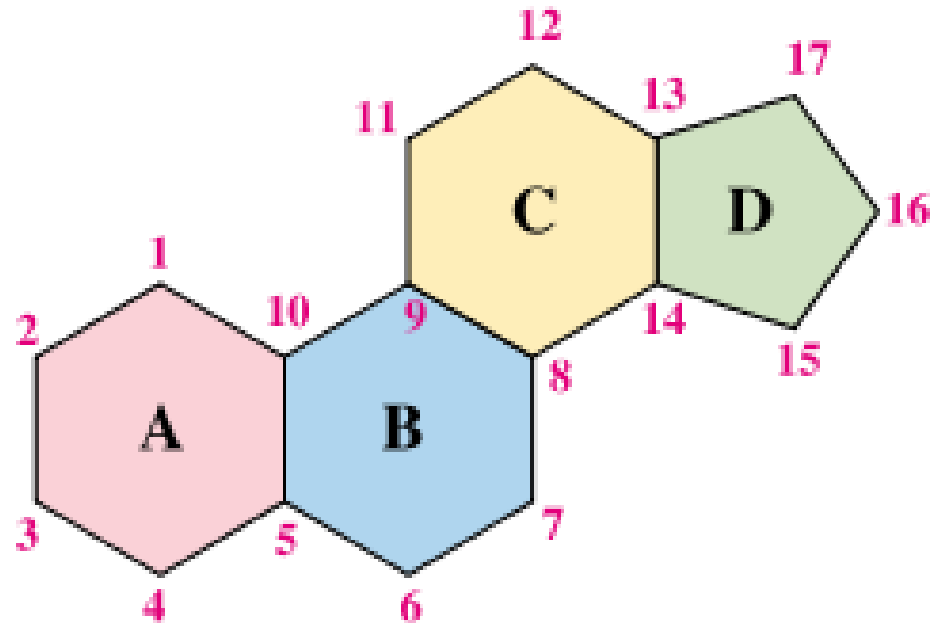
➤ Molti steroidi hanno gruppi metilici assiali legati al C-10 e al C-13 del sistema anulare tetraciclico



Lipidi – steroidi

➤ Steroide

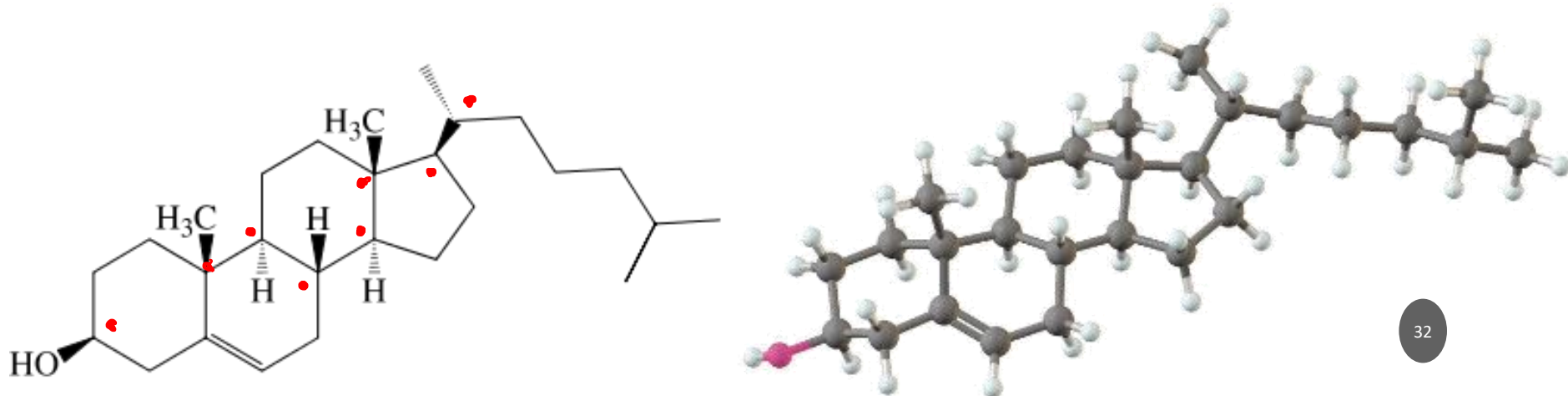
➤ Forma tridimensionale



Lipidi – steroidi

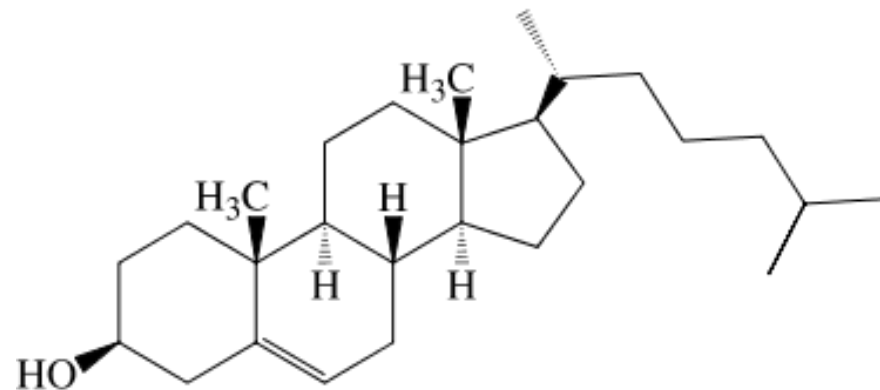
➤ Colesterolo

- 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.



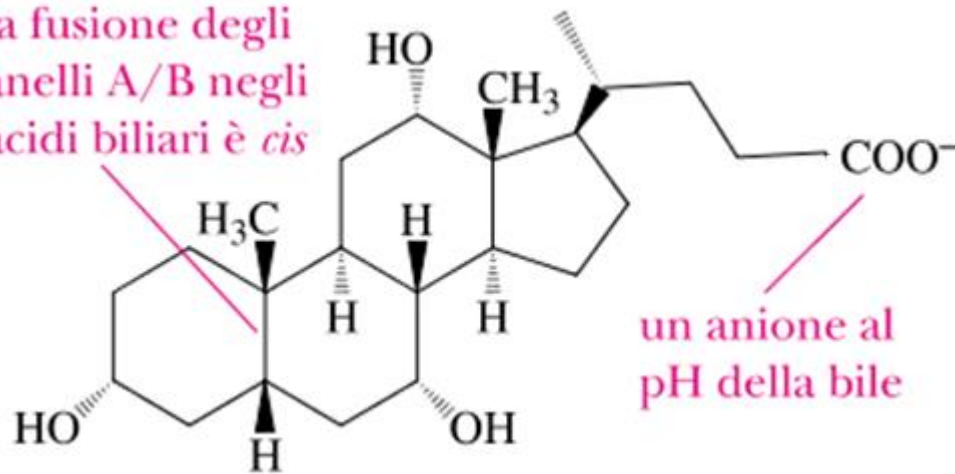
Lipidi – steroidi

➤ Colesterolo: ...prezzemolo di ogni minestra

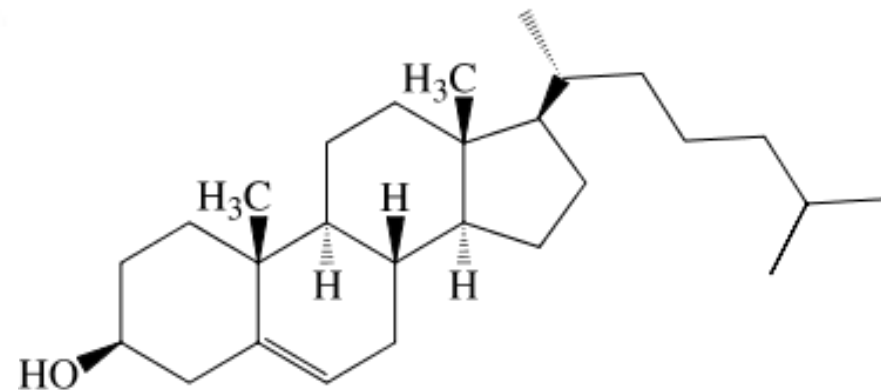
colesterolo

- acidi biliari (ad esempio, **acido colico**)
- ormoni sessuali (ad esempio, **testosterone** ed **estrone**)
- ormoni mineralcorticoidi (ad esempio, **aldosterone**)
- ormoni glucocorticoidi (ad esempio, **cortisone**)

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

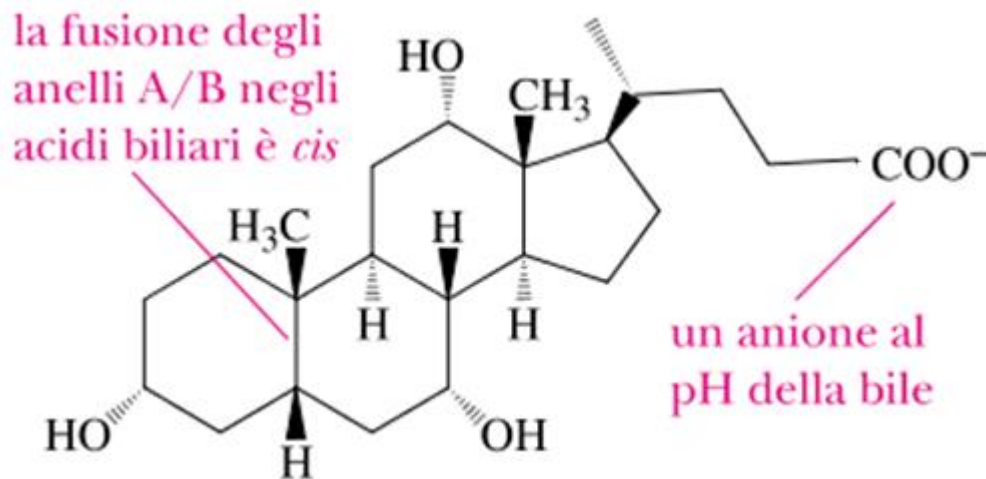


Acido colico



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.



Acido colico

