

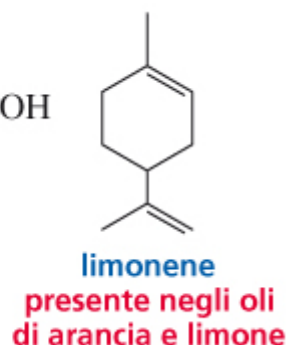
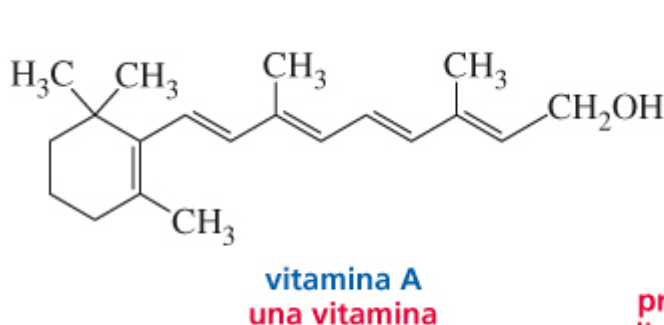
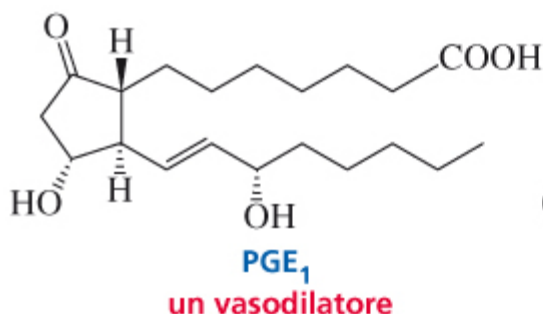
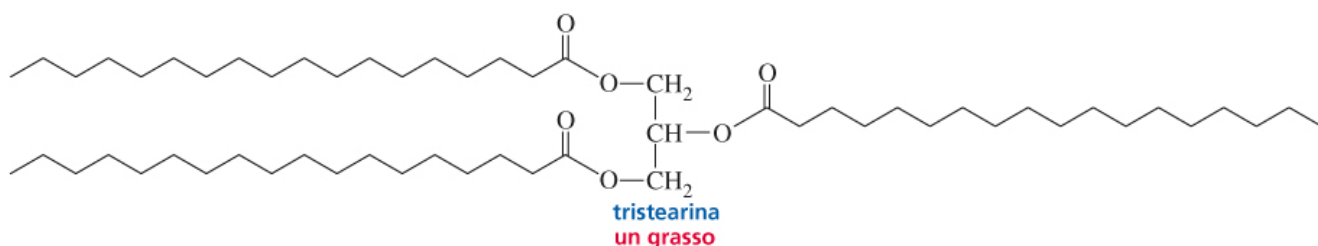
I lipidi : classificazione

Classe eterogenea di composti organici naturali identificati in base a proprietà di solubilità.

Sono **insolubili in acqua**, ma solubili nei solventi non polari aprotici.

Possiamo distinguere:

- 1) Trigliceridi
- 2) Fosfolipidi
- 3) Steroidi
- 4) Prostaglandine e composti correlati
- 5) Terpenoidi



Gli acidi grassi

Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a lunga catena (10-20 carboni) non ramificata

Acidi grassi saturi

Atomi di carbonio/Doppi legami	Struttura	Nome comune	Punto di fusione (°C)
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

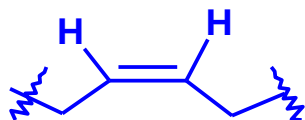
Acidi grassi insaturi

18 : 1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	oleico	16
18 : 2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	linoleico	-5
18 : 3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	linolenico	-11
20 : 4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	arachidonico	-49

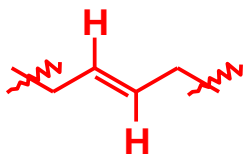
1. Quasi tutti gli acidi grassi hanno un numero pari di atomi di carbonio, comunemente tra 12 e 20, e la catena non ramificata
2. I tre acidi grassi più abbondanti in natura sono l'acido palmitico (16:0), l'acido stearico (18:0) e l'acido oleico (18:1)

Gli acidi grassi

Nella maggior parte degli acidi grassi insaturi la configurazione del doppio legame è Z



Z o *cis*



E o *trans*

L'inserzione di un doppio legame in configurazione Z introduce nella molecola satura lineare un angolo di ca 42°



acido octadecanoico
(acido stearico)



acido 9-Z-octadecenoico
(acido oleico)



Acido 9-E-octadecenoico
(acido elaidinico)

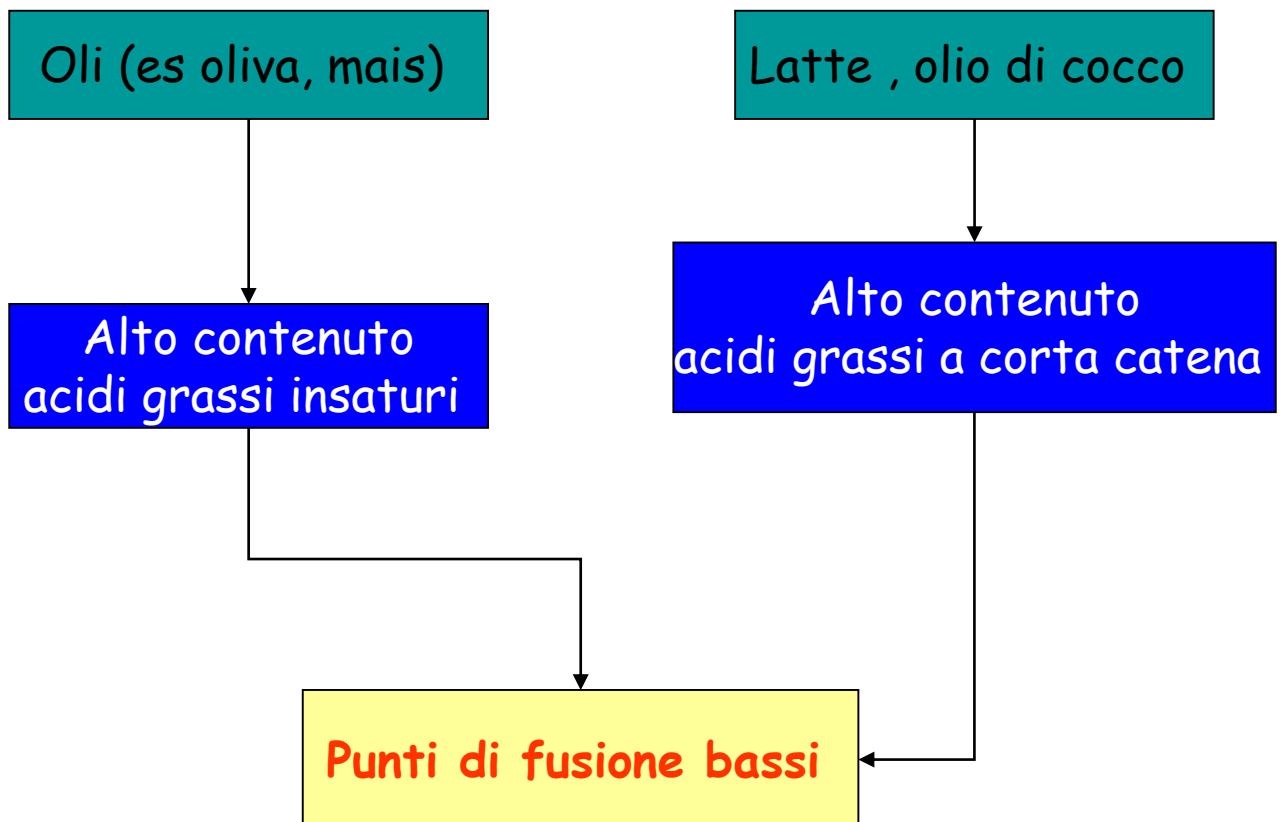
L'inserzione di un doppio legame E produce una modificazione della struttura tridimensionale della molecola rispetto alla corrispondente satura minore con una ricaduta modesta sul punto di fusione

Gli acidi grassi

Punto di fusione di alcuni acidi grassi

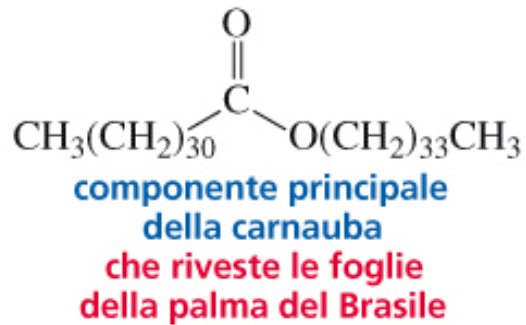
<i>Acido grasso</i>	<i>p.f.(°C)</i>	<i>Acido grasso</i>	<i>p.f. (°C)</i>
Butirrico	-7,9	Elaidinico	43,7
Capronico	-3,4		
Caprilico	16,7	Oleico	10,5
Caprinico	31,6	Linoleico ₈	-5,0
Laurico	44,2	α -Linolenico	-11,0
Miristico	54,1		
Palmitico	62,7		
Stearico	69,6		
Arachidico	75,4	Arachidonico	-49,5

- Il p.f. aumenta all'aumentare della lunghezza della catena;
- A parità di lunghezza di catena il p.f. dell'acido grasso insaturo è più basso;
- Gli acidi grassi insaturi con doppio legame *cis* hanno p.f. molto più bassi di quelli con doppio legame *trans*



Le cere

Sono esteri formati da acidi carbossilici a lunga catena ed alcoli a lunga catena



Gocce di pioggia su una piuma.

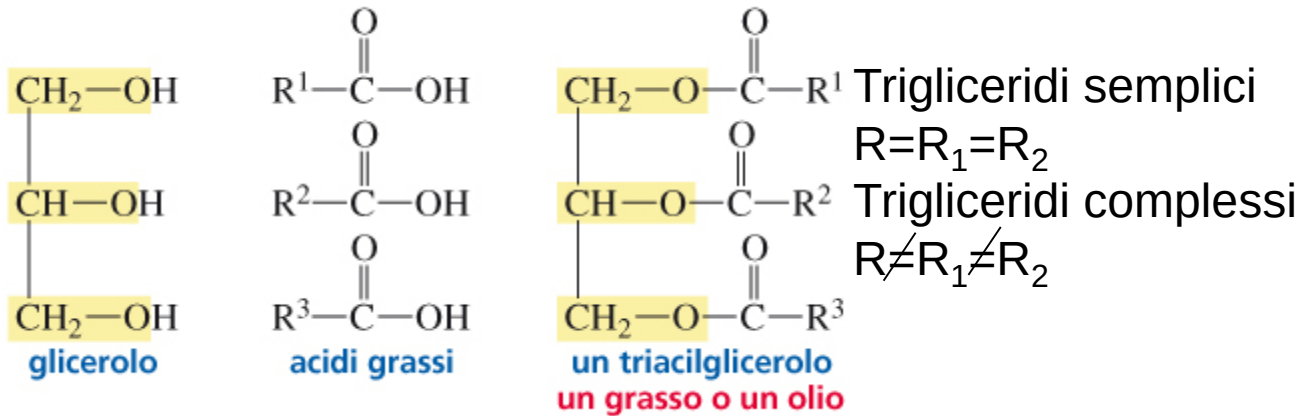


Molto comuni negli organismi viventi . Le cere rendono **idrorepellenti** le piume degli uccelli, la pelliccia di alcuni animali, l'esoscheletro di insetti

I trigliceridi

Detti anche triacilgliceroli.

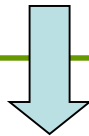
Sono la classe più abbondante di lipidi presenti in alimenti. Rappresentano la riserva di grassi di animali e piante.



Considerando tre acidi grassi diversi le loro possibili combinazioni sono $3^3=27$, ma considerando che le posizioni 1 e 1' non sono generalmente distinguibili le possibili combinazioni sono $2 \times 3^2 = 18$.

Se $\text{R}_1 \neq \text{R}_3$ il carbonio 2 è un centro chirale

Si osserva che un particolare tipo di trigliceride complesso esiste in natura come singolo enantiomero e non come miscela racemica

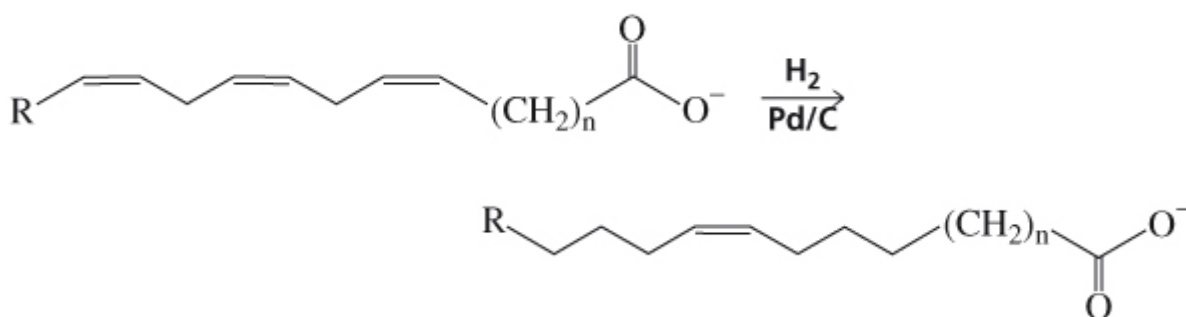


Durante la biosintesi le posizioni 1 e 1' sul glicerolo sono riconosciute come diverse

Reattività acidi grassi poliinsaturi: idrogenazione catalitica

Riduzione dei doppi legami degli acidi grassi insaturi in atmosfera di idrogeno ad alte temperature e pressioni

Nella produzione della margarina un olio vegetale o di pesce è convertito in un grasso con la consistenza del burro

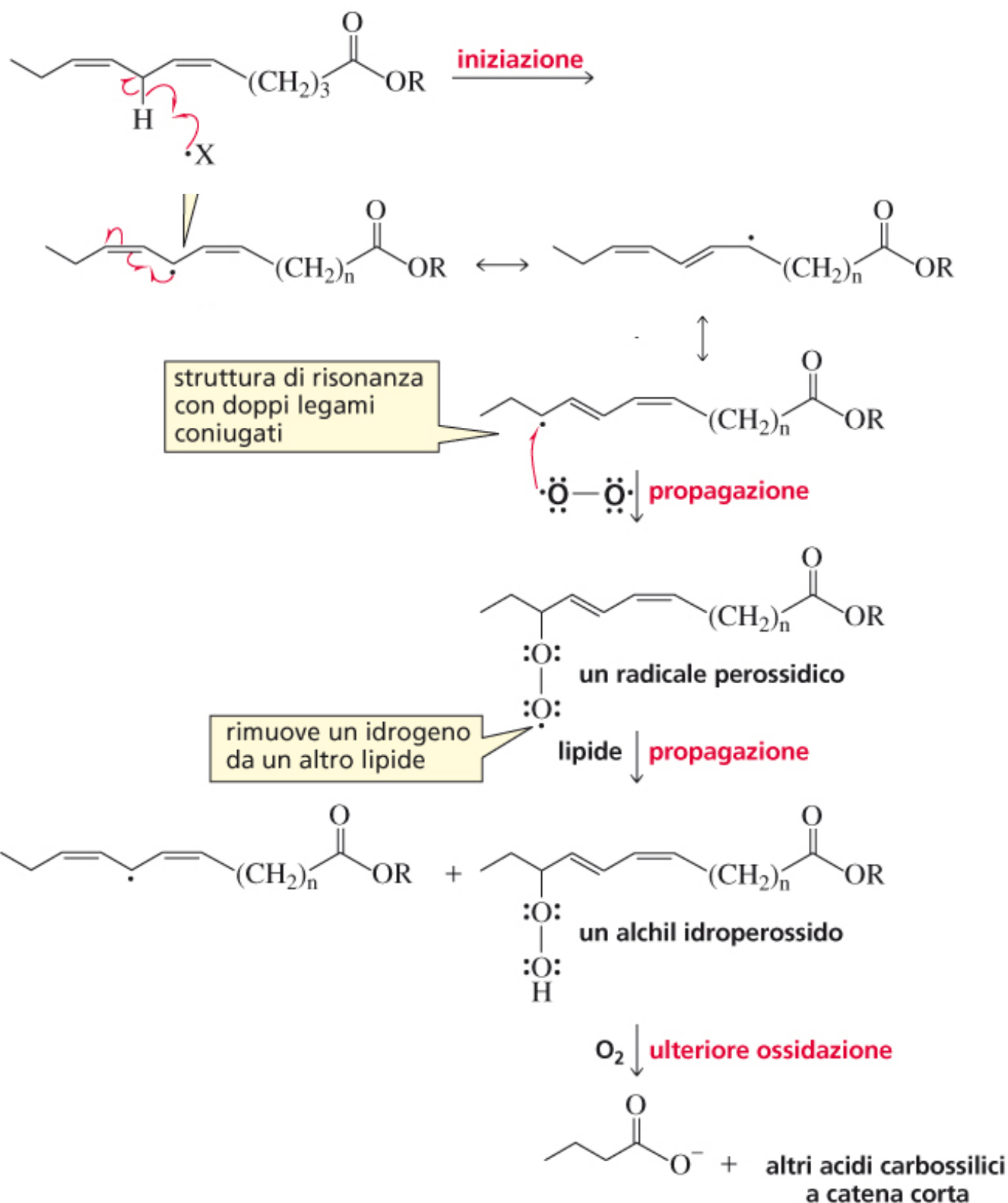


Spesso non si ottiene idrogenazione completa degli acidi grassi poliinsaturi.

Si osservano reazioni secondarie:

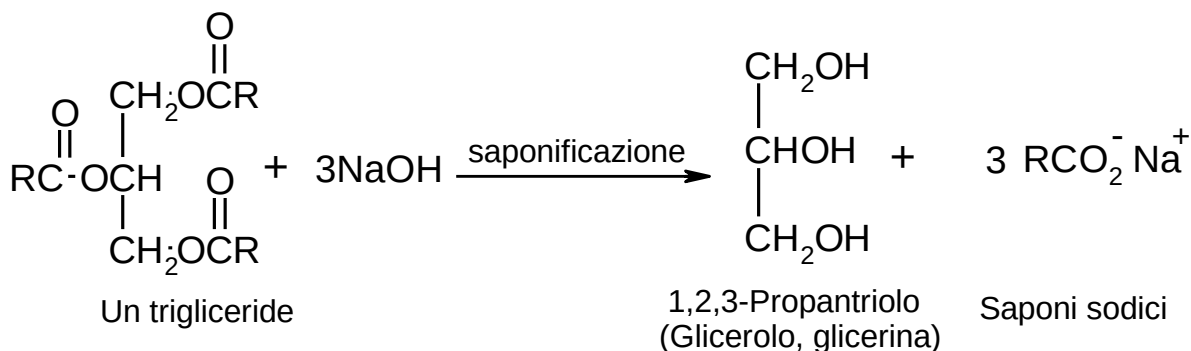
- isomerizzazione da doppi legami cis a trans più stabili;
- migrazione dei d.l.

Reattività acidi grassi poliinsaturi: perossidazione lipidica

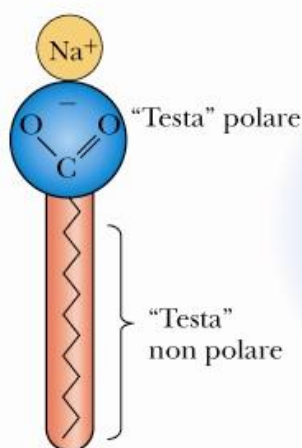


Saponi e detergenti

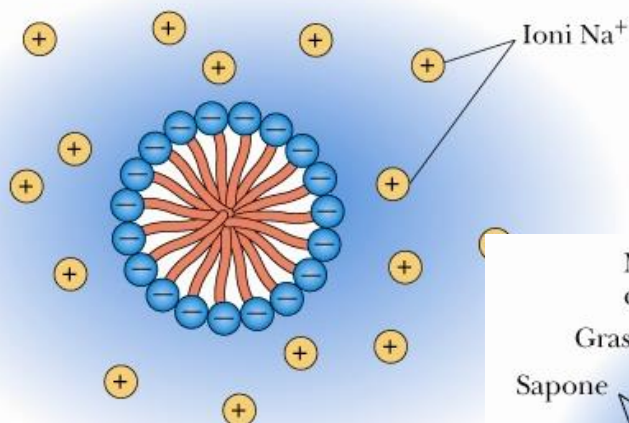
Idrolisi basica dei trigliceridi: reazione di saponificazione



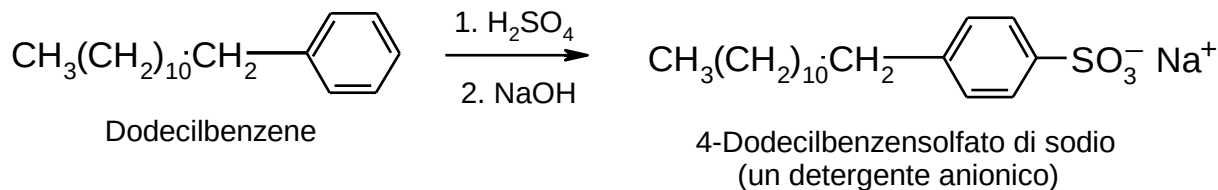
(a) Un sapone



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



Detergenti sintetici

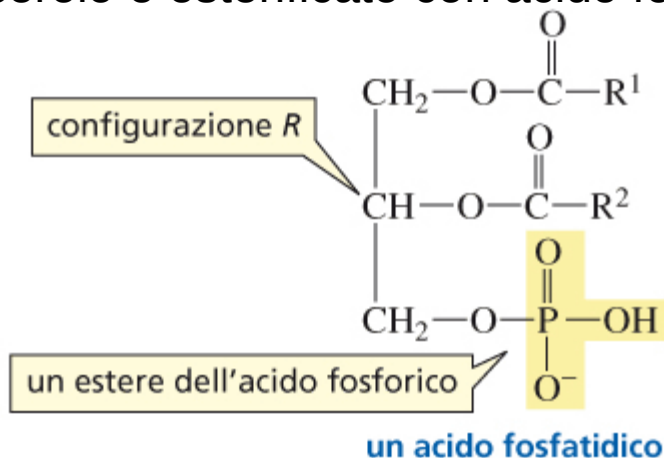


Non devono dare sali insolubili con ioni Ca(II) , Mg(II) e Fe (III)

I fosfolipidi

I fosfoacilgliceroli o fosfogliceridi sono i principali componenti delle membrane cellulari

Sono analoghi ai trigliceridi, ma il gruppo OH terminale del glicerolo è esterificato con acido fosforico

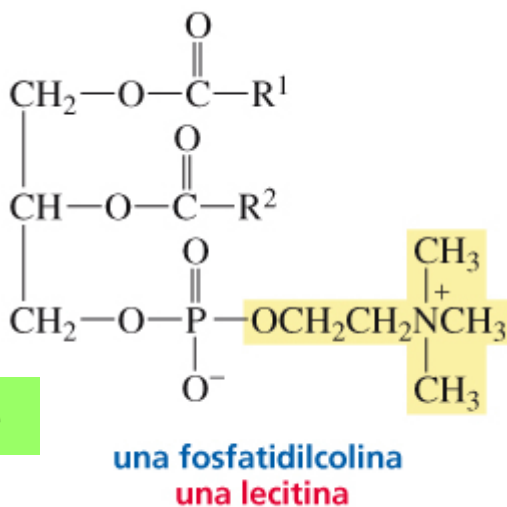


Nei fosfogliceridi presenti negli organismi viventi il C-2 ha configurazione R

I più comuni fosfogliceridi

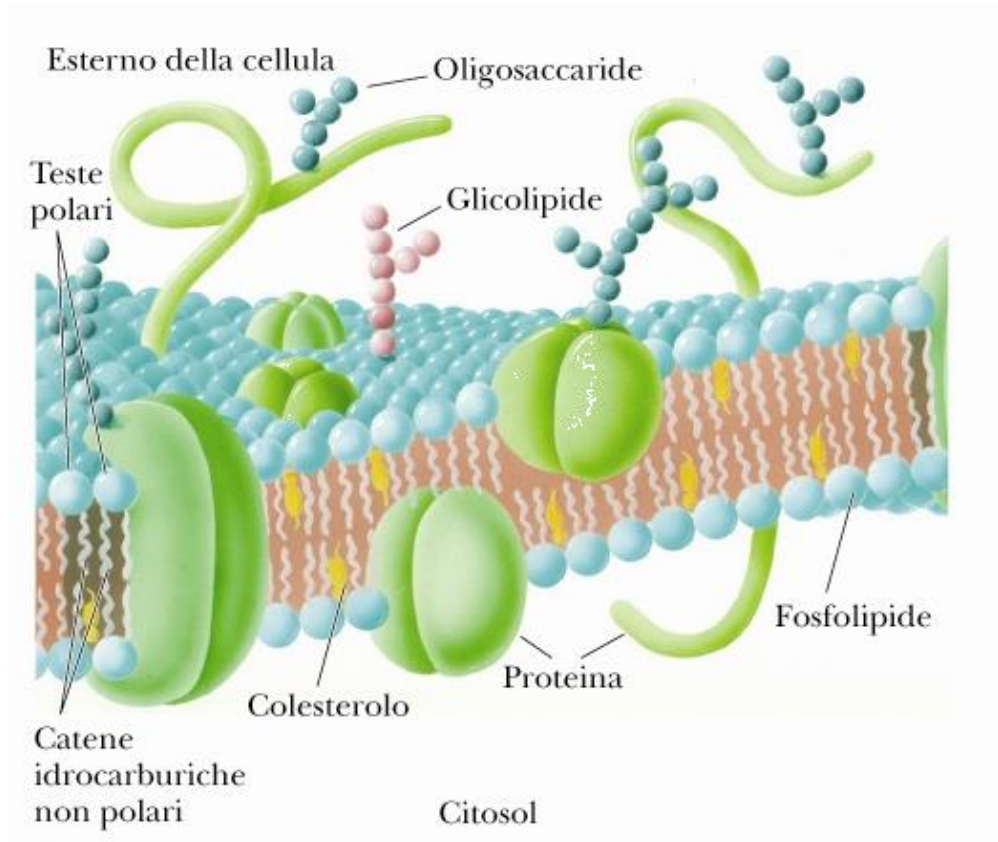


Emulsionante naturale



I fosfolipidi

Le membrane cellulari sono formate da fosfoacilgliceroli organizzati a formare un doppio strato lipidico

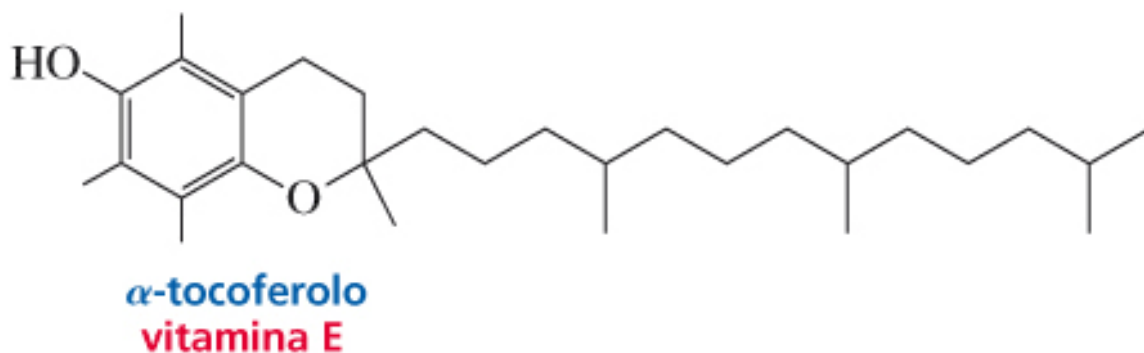


La fluidità della membrana è controllata dagli acidi grassi contenuti nei fosfoacilgliceroli, gli acidi grassi saturi diminuiscono la fluidità, quelli insaturi aumentano la fluidità. Anche il colesterolo contribuisce alla fluidità della membrana cellulare

I fosfolipidi: controllo dei processi di perossidazione

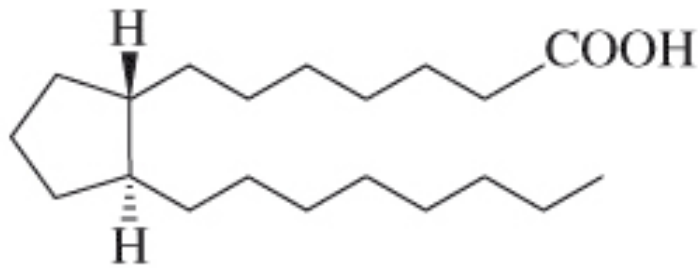
Processi di perossidazione ossidativa delle catene degli acidi grassi insaturi dei fosfoacilgliceroli possono portare alla degradazione della membrana.

Una protezione è assicurata dal **tocoferolo o vitamina E**, un lipide in quanto solubile nei solventi organici, capace di entrare nelle membrane non polari e bloccare il processo a catena della perossidazione sia agendo da donatore di idrogeno che reagendo più rapidamente degli acidi grassi con l'ossigeno.



Prostaglandine

Tutte le prostaglandine sono costituite da un ciclo a cinque termini con un sostituito che è un acido carbossilico a 7 atomi di carbonio ed un altro una catena idrocarburica a 8 atomi di carbonio. Le due catene sono in *trans*



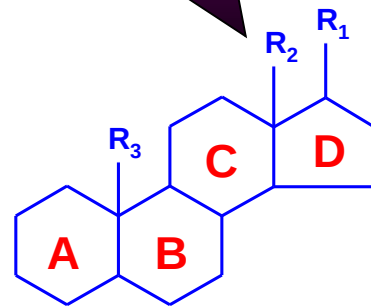
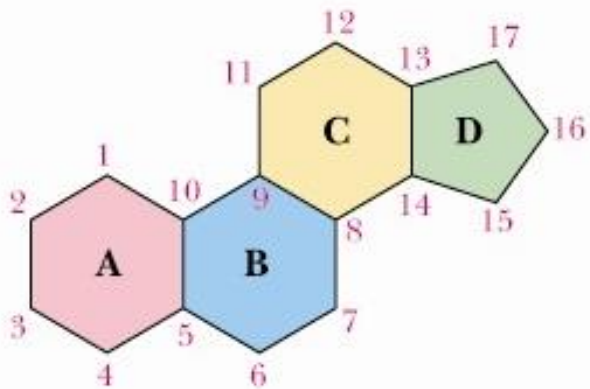
scheletro della prostaglandina

- Scoperte nel 1930 da Von Euler nel liquido seminale, sono state rinvenute successivamente in vari organi tra cui le vescicole seminali, l'utero e i reni. Una fonte molto ricca di prostaglandine è costituita dalla ***Plexaura Homomalla***, un corallo del Mar dei Caraibi.
- L'isolamento e la caratterizzazione chimica risalgono agli anni '60 e sono dovuti al gruppo di Bergstrom.
- Sono attive in quantità estremamente ridotte, regolano la pressione arteriosa, stimolano la contrazione della muscolatura liscia, la secrezione gastrica e inibiscono l'aggregazione piastrinica.

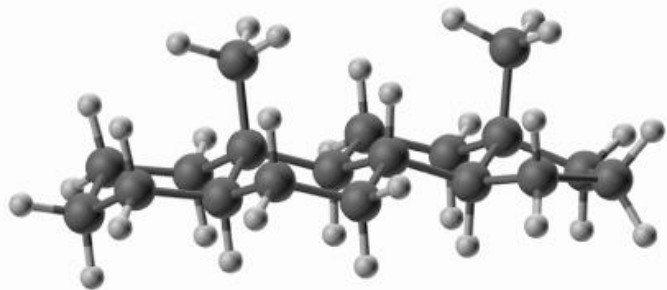
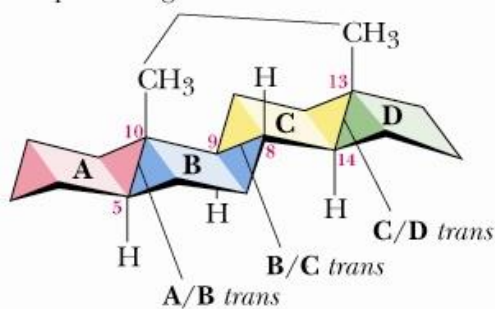
Steroidi

Dal greco *stéreas*=solido

Presentano un nucleo tetraciclico
ciclopentanoperidrofenantrenico



I gruppi metilici al C-10 e al C-13 sono assiali e si trovano al di sopra del piano degli anelli

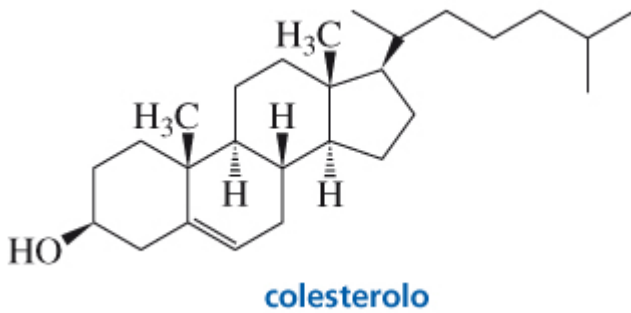


Differiscono per la natura dei gruppi R₁, R₂ ed R₃

Comprendono una varietà di prodotti naturali a spiccata attività biologica tra cui:

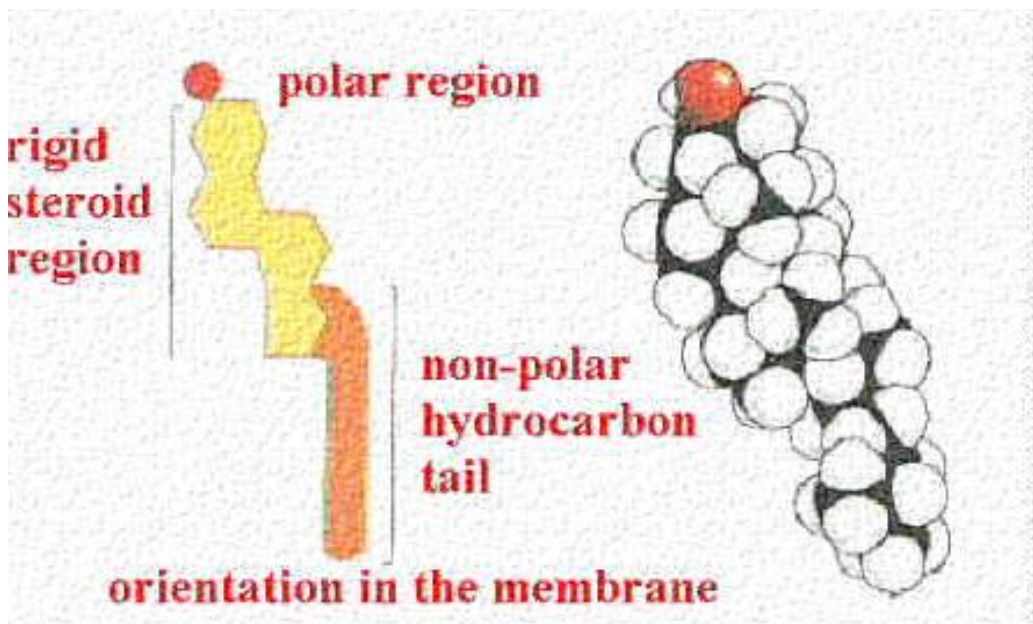
- ◆ **Steroli**
- ◆ **Acidi biliari**
- ◆ **Ormoni sessuali**
- ◆ **Ormoni adrenocorticali**
- ◆ **Glicosidi cardioattivi**
- ◆ **Saponine steroidee**
- ◆ **Vitamine del gruppo D**

Steroidi: Colesterolo

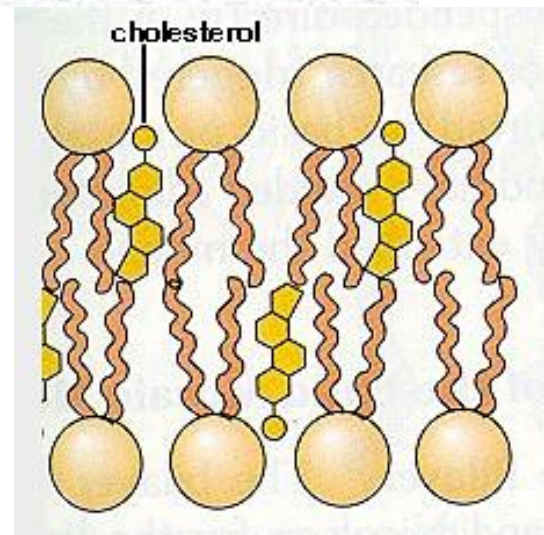


- E' il principale sterolo animale
- E' presente in tutti i tessuti animali come costituente delle membrane cellulari in particolare quelle del cervello.

5-colesten-3 β -olo



Si ottiene in grandi quantità dal midollo spinale e dal cervello dei bovini o dalla lanolina (miscela di esteri di acidi grassi con steroli e alcoli alifatici a lunga catena). Utilizzato come materiali di partenza nella sintesi parziale di farmaci steroidei.



Terpeni ed isoprenoidi



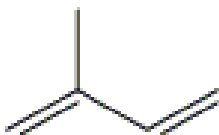
Costituiscono i principi odorosi delle piante



Usati come spezie, profumi, farmaci.

Dall'analisi di un gran numero di terpeni si è osservato che questi composti contengono un numero di atomi di carbonio multiplo di 5 da qui ...

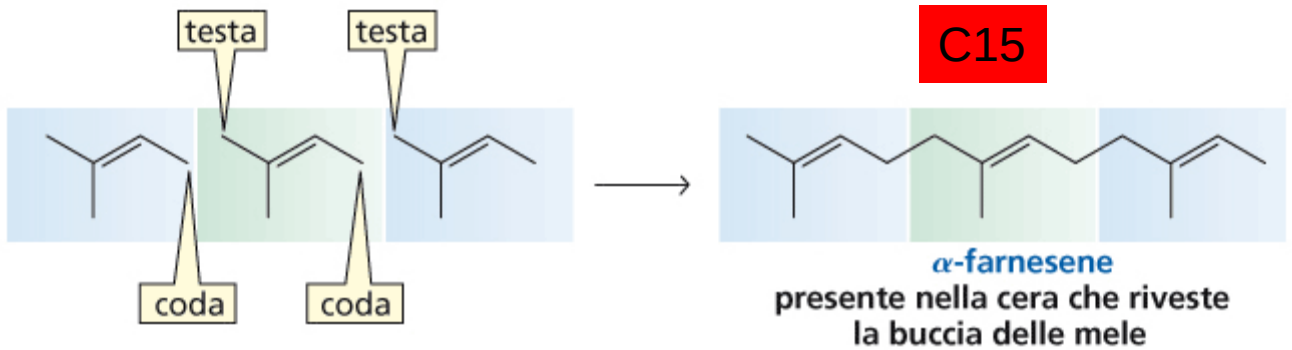
Regola Isoprenica (Wallach, 1887) :
Appartengono alla classe dei terpeni i composti la cui struttura è scomponibile in unità C₅ ramificate denominate isopreniche.



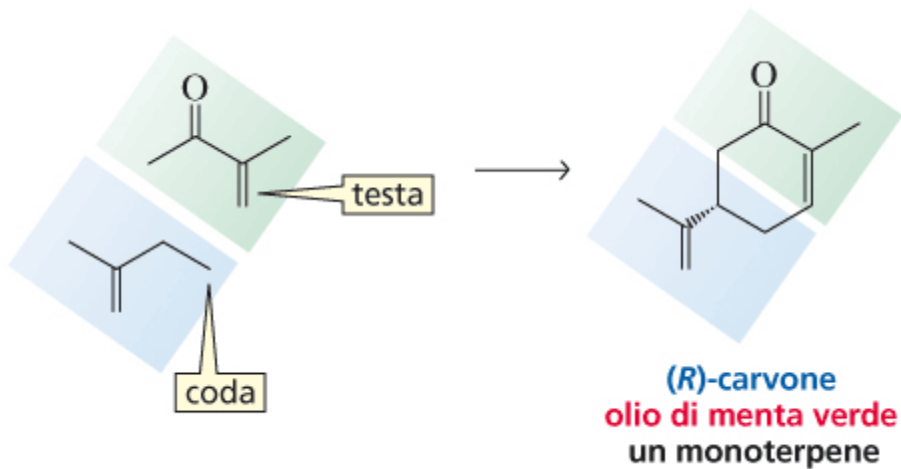
2-metil-1,3-butadiene
isoprene

Terpeni ed isoprenoidi: formazione da unità C5

Composti lineari

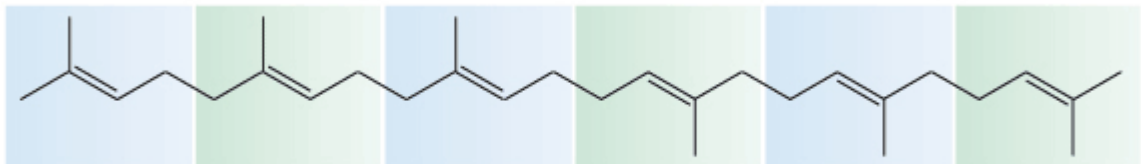


Composti ciclici



C30

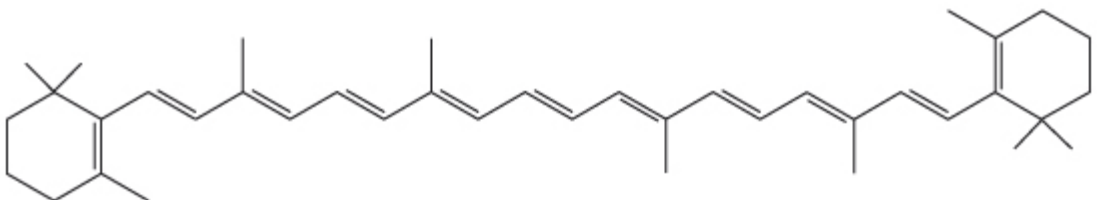
Precursore del colesterolo



squalene

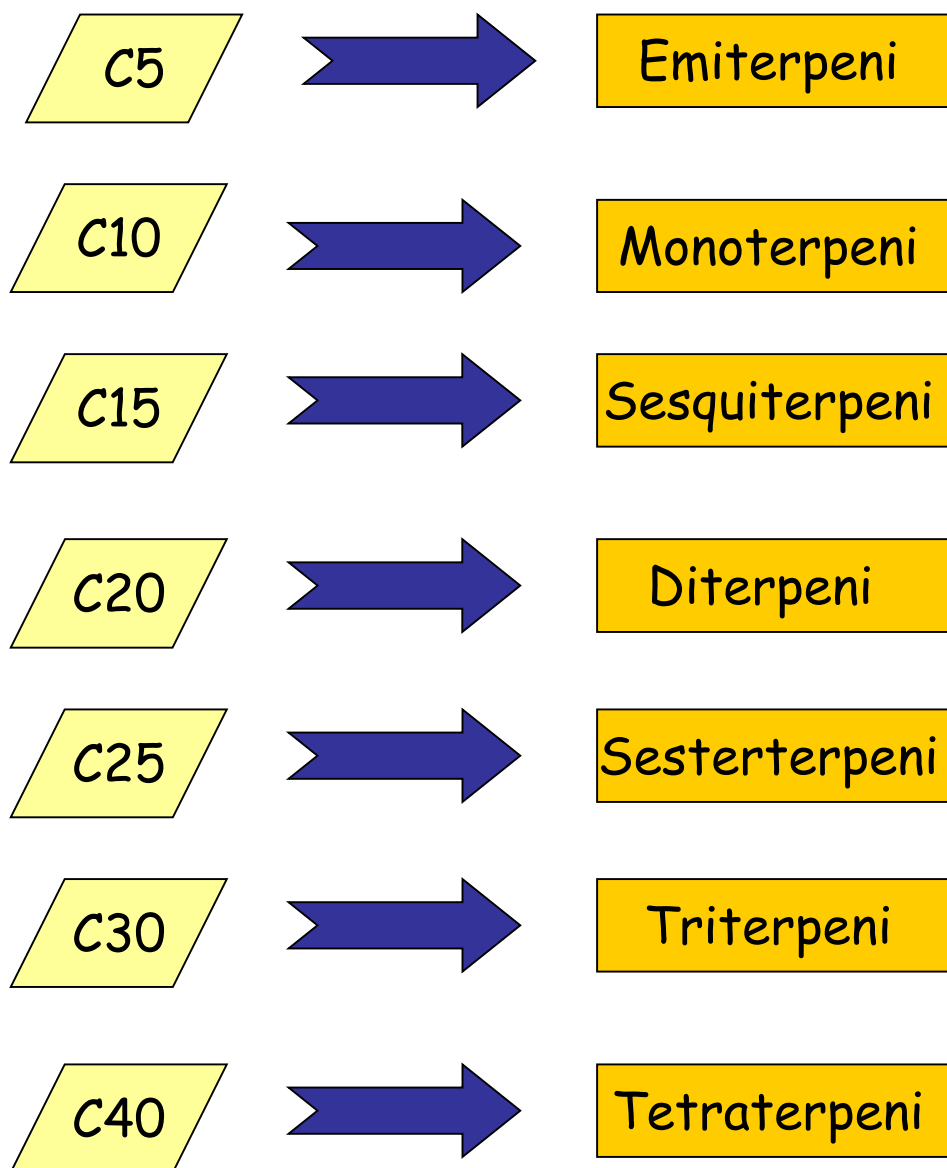
C40

Precursore della vitamina A

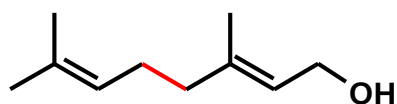


β -carotene

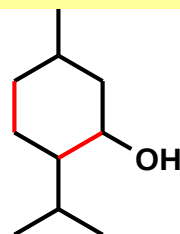
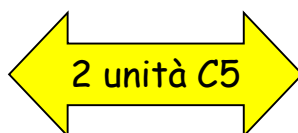
Classificazione dei terpeni



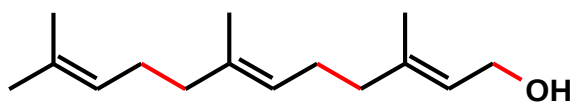
Esempi di composti appartenenti alla classe dei terpeni



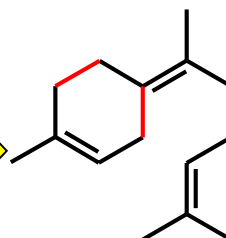
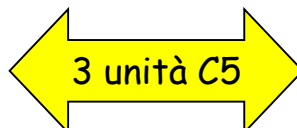
geraniolo



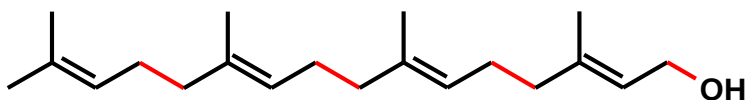
mentolo



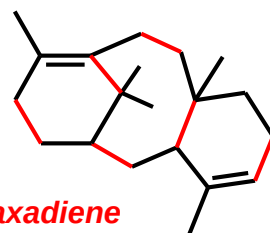
farnesolo



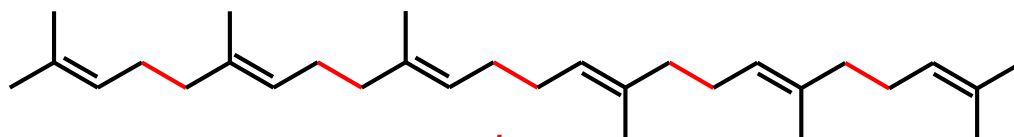
bisabolene



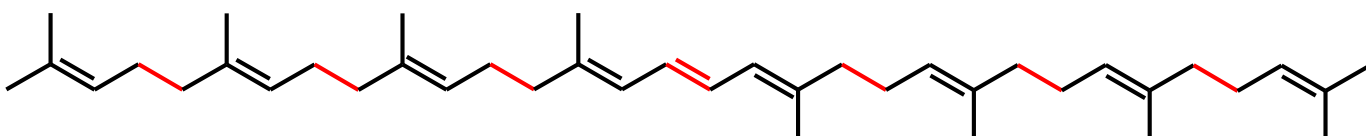
geranilgeraniolo



taxadiene



squalene



E-fitene

