

I LIPIDI

Rappresentano una vasta classe di composti chimicamente eterogenei per strutture e proprietà, ma che presentano tutti la caratteristica di essere insolubili in acqua e solubili in solventi organici apolari. Sono costituiti da atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno e si dividono in due grandi gruppi:

- *saponificabili*: trigliceridi, fosfolipidi e glicolipidi. Le molecole di questi composti contengono acidi grassi e quindi in soluzione basica formano i sali corrispondenti.
- *non saponificabili*: steroidi e vitamine liposolubili. Non contengono acidi grassi e quindi per idrolisi basica non formano sali corrispondenti.

Trigliceridi: Costituiti da una molecola di glicerolo e tre molecole di acidi grassi. Hanno diversi ruoli rilevanti:

- costituiscono un'importante riserva energetica, dal momento che un grammo di trigliceridi fornisce il doppio dell'energia di un grammo di carboidrati
- formano il tessuto adiposo sottocutaneo presente negli animali
- rappresentano il veicolo per l'assorbimento a livello intestinale delle vitamine liposolubili

Sono anche definiti *triesteri del glicerolo* in quanto si formano mediante una reazione di esterificazione tra una molecola di glicerolo e tre acidi grassi. La reazione è una *sostituzione nucleofila acilica* che comporta l'eliminazione di 3 molecole d'acqua e la formazione di 3 legami estere.

Gli acidi grassi sono acidi carbossilici con una catena idrocarburica che contiene da 4 a 36 atomi di carbonio. Le molecole dei più comuni acidi grassi contengono un numero pari di atomi di carbonio, generalmente da 12 a 24. Possiamo avere:

- La catena carboniosa degli *acidi grassi saturi*, costituita da legami semplici carbonio-carbonio; le molecole si associano in modo ordinato
- La catena degli *acidi grassi insaturi*, può contenere un doppio legame carbonio-carbonio oppure due o più doppi legami; le molecole si associano in modo disordinato

La presenza di soli legami semplici prende la struttura lineare, mentre la presenza di due o più doppi legami forma dei punti di discontinuità (!!). I trigliceridi si dividono in:

- *grassi*, presenti prevalentemente negli organismi animali e costituiti da acidi grassi saturi; a temperatura ambiente si presentano allo stato solido
- *oli*, presenti negli organismi vegetali e costituiti da acidi grassi insaturi; a temperatura ambiente sono allo stato liquido

Gli acidi grassi essenziali (*l'acido linoleico e l'acido linolenico*), in quanto l'organismo non è in grado di sintetizzare in modo autonomo: questi devono essere assunti con gli alimenti.

- Reazione di idrogenazione: È il processo di trasformazione degli acidi grassi insaturi degli oli in acidi grassi saturi. Avviene per l'addizione di idrogeno, in presenza di un catalizzatore metallico, ai doppi legami carbonio-carbonio e degli acidi grassi insaturi.
- Reazione di idrolisi alcalina: Avviene fornendo calore e in presenza di basi forti. Il processo è chiamato anche *saponificazione* e porta la formazione del glicerolo e sale di acidi grassi (*saponi*).
- Azione detergente del sapone: Le molecole di sapone sono sali di acidi grassi formati da una lunga coda idrocarburica apolare (idrofobica) e da una testa polare (idrofila), costituita dal gruppo carbossilato e dallo ione sodio Na^+ o K^+ → *molecola anfipatica*. In acqua il sale dell'acido grasso si dissocia in un *anione* e un *catione*. Le code idrocarburiche si associano a costituire una sfera idrofobica, le teste idrofile si dispongono all'esterno della superficie sferica interagendo con le parziali cariche positive localizzate su due atomi di idrogeno della molecola di acqua (struttura sferica chiamata *micella*). Se nell'acqua via del grasso le code apolari idrofobiche penetrano nella gocciolina, mentre le teste polari idrofile si protendono fuori da essa → *sistema colloidale, detto emulsione*, costituito da acqua e goccioline di grasso che non possono unirsi per la presenza delle teste idrofile negative. Con una energica agitazione le goccioline di grasso si rompono e ne formano altre più piccole; infine vi è la loro completa dissoluzione in acqua.

Fosfolipidi: Costituiti da una molecola di glicerolo, da una testa polare (idrofila) e da una coda polare (idrofobica). La testa è formata da un gruppo fosfato legato ad un amminoalcol; la coda è rappresentata da una o due molecole alifatiche di acidi grassi. Sono molecole anfipatiche e si dividono in:

- *Glicerofosfolipidi*: costituiti da una molecola di glicerolo, da due molecole acidi grassi e da un gruppo fosfato legato a un amminoalcol. Selezionano il passaggio di ioni e molecole attraverso la membrana cellulare. L'unità base è l'acido fosfatidico, una molecola in cui due gruppi alcolici -OH del glicerolo sono esterificati con due molecole di acidi grassi, mentre il terzo è esterificato da una molecola di acido fosforico.

Il gruppo fosfato è legato con un legame fosfodiesterale al gruppo alcolico di amminoalcol (<-- i più importanti *etanolamina* e *colina*). Sono caratterizzate dalla presenza di una testa polare idrofila ed una doppia coda apolare idrofobica. Nella membrana cellulare si dispongono in un doppio strato con le code idrofobiche rivolte verso l'interno; le teste idrofile sporgono verso gli ambienti acquosi.

- **Sfingolipidi:** costituiti da una molecola di sfingosina, da una molecola di acido grasso e da un gruppo fosfato legato a un amminoalcol. Sono presenti a concentrazioni molto elevate nella guaina mielinica che riveste gli assoni del neurone. L'unità di base è la *sfingosina*, una molecola di amminoalcol insaturo costituita da una catena idrocarburica, a cui sono legati un gruppo amminico -NH₂ e due gruppi alcolici -OH. Al gruppo amminico è legato un acido grasso; a un gruppo alcolico è legato un gruppo fosfato, che a sua volta forma un legame fosfodiesterale con un amminoalcol (colina). Sono molecole anfipatiche perché hanno una testa polare idrofila e due code polari idrofobiche.

Glicolipidi: Costituiti da una molecola di sfingosina, cui si legano un acido grasso e un carboidrato (monosaccaride o oligosaccaride). Sono molecole anfipatiche perché costituite da una testa polare idrofila e due code polari idrofobiche. In base al tipo di carboidrato legato alla sfingosina glicolipidi sono distinti in *gangliosidi* (Funzionano da siti di riconoscimento per molecole specifiche) e *cerebrosidi* (Costituiscono i recettori per i neurotrasmettitori).

Steroidi: Composti che derivano da un idrocarburo policiclico. Possiamo avere:

- **Colesterolo:** Il più abbondante nei tessuti animali; presenta due gruppi funzionali: un gruppo alcolico -OH, un doppio legame, una catena alifatica e due sostituenti metilici -CH₃. È il componente di partenza per la sintesi degli acidi biliari e della vitamina D. Le fonti principali del colesterolo sono due: quello contenuto negli alimenti e quello sintetizzato dall'organismo a livello del fegato. Il trasporto nel sangue del colesterolo e dei fosfolipidi avviene mediante le *lipoproteine*; qui i componenti idrofili si dispongono in superficie al contatto con l'acqua, mentre quelli idrofobici si trovano al centro (come il colesterolo).

Sono classificati in base alla loro densità in:

- *Lipoproteine a bassa densità o LDL*, che trasportano il colesterolo sintetizzato dal fegato alle cellule dei tessuti
- *Lipoproteina ad alta densità o HDL*, che preleva nel colesterolo in eccesso presente nelle cellule dei tessuti e lo trasportano al fegato dove viene convertito in acidi biliari

Quando è presente in eccesso nel sangue, si deposita nelle arterie determinando la rigidità delle pareti e può causare malattie cardiovascolari.

- **Acidi biliari:** Acidi carbossilici steroidei che derivano dall'ossidazione del colesterolo (importante acido colico). Sono presenti nella bile sotto forma di sali; sono in grado di emulsionare i trigliceridi, ovvero di trasformarli in micelle lipidiche, facilitando così la loro digestione nell'intestino da parte degli enzimi pancreatici.
- **Ormoni steroidei:** come ad esempio
 - *Gli ormoni sessuali*, sono molecole organiche prodotte dalle gonadi o ghiandole sessuali, che svolgono la funzione di stimolare lo sviluppo nell'organismo dei caratteri sessuali primari e secondari. Le gonadi producono tre principali classi di ormoni sintetizzati sia nelle femmine che nei maschi. Tra gli androgeni l'ormone più noto è il testosterone, che dopo la pubertà favorisce la produzione dei gameti maschili; nella donna invece il progesterone regola il ciclo ovarico.
 - *Gli ormoni corticosurrenali*, sono prodotti dalle ghiandole surrenali e si distinguono in *glicocorticoidi* (cortisolo e cortisone) e *mineralcorticoidi* (aldosterone).

Vitamine liposolubili: Sono *molecole essenziali* che devono essere introdotte con gli alimenti perché non sono sintetizzabili dall'organismo umano.

- **Vitamina A:** si trova solo negli animali ma può essere ricavata anche da alimenti vegetali (β-carotene, pro-vitamina A). Ha una funzione protettiva nei tessuti epiteliali ed è implicata nel meccanismo molecolare della vista.
- **Vitamina D:** è presente solo negli animali e può essere assunta con la dieta. È coinvolta nell'assorbimento e nella deposizione degli ioni calcio Ca²⁺ che permettono la mineralizzazione delle ossa.
- **Vitamina E:** si trova in natura negli oli vegetali e nella frutta secca. Ha una funzione antiossidante, grazie alla quale protegge gli acidi grassi insaturi presenti nei fosfolipidi delle membrane cellulari dall'ossidazione dei radicali liberi.
- **Vitamina K:** si trova nei vegetali a foglie verdi ma è sintetizzata anche dalla flora batterica presente nell'intestino crasso. Viene utilizzata per la sintesi dell'essenziale per la coagulazione del sangue: una sua carenza aumenta il rischio di emorragie.

