

LIPIDI

I lipidi sono sostanze "naturali", **insolubili** in acqua.

⇒ Possono essere estratti con solventi non polari come l'etere etilico e il cloroformio.

⇒ Il termine **lipide** deriva dal greco **lipos** che significa **grasso**.

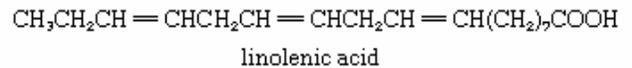
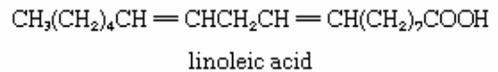
⇒ Il termine **lipide** abbraccia un vasto numero di composti strutturalmente diversi, ma che hanno nella loro biogenesi uno o più intermedi comuni come l' Acetil-Coenzima A.

Si possono annoverare :

Acidi carbossilici (acidi Grassi):

saturi, insaturi, C -10 C-20.

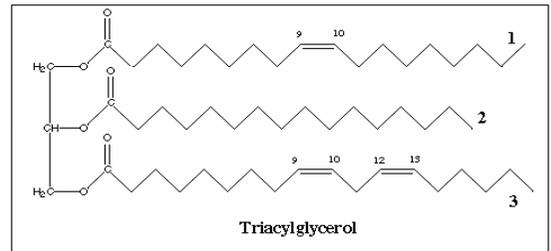
Alcuni di questi sono detti "essenziali" perché il nostro corpo non riesce a sintetizzarli (linoleico e linolenico).



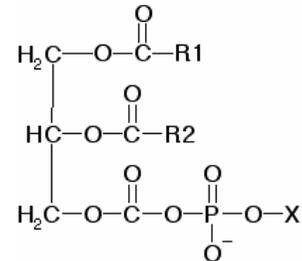
Triacilgliceroli (oli, grassi):

gli oli sono liquidi (insaturi), mentre i grassi sono solidi (saturi).

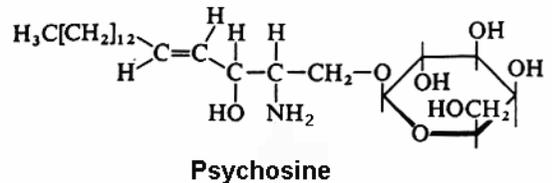
Sono miscele complesse variando il tipo di acido grasso e la loro posizione.



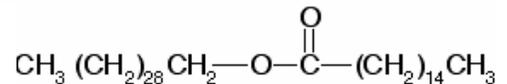
Fosfolipidi: nei fosfo gliceridi l'alcol esterificato è la glicerina, negli sfingolipidi la parte alcolica esterificata è la sfingosina (rivestimento degli assoni nervosi per un migliore isolamento e trasmissione del segnale elettrico).



Glicolipidi: cerebrosidi sono i componenti fondamentali delle sinapsi nei neuroni; sono anche marcatori chimici, per esempio nell'assegnare il Gruppo sanguigno (antigene tipo A, B, AB, 0, cambia lo zucchero legato all'acido grasso).

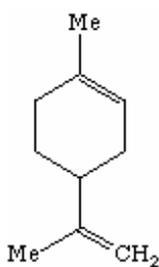


Cere: sono acidi grassi a lunga catena esterificati usati in natura come protettivi, per conservare l'acqua.

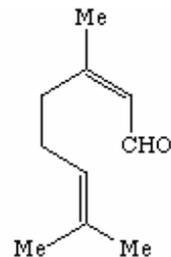


Terpeni: composti odorosi definiti "oli essenziali"; sono composti che hanno un numero di atomi di C multipli di 5.

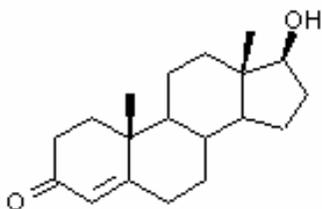
Steroidi: regolatori biologici, ormoni sessuali e adrenocorticali, le vitamine D, gli acidi biliari.



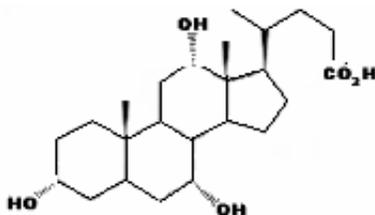
limonene
(oil from orange and lemons)



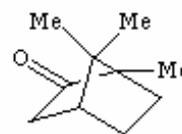
citronellal
(oil of citronella, from lemon grass)



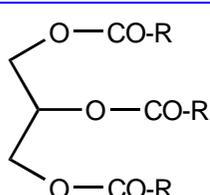
testosterone



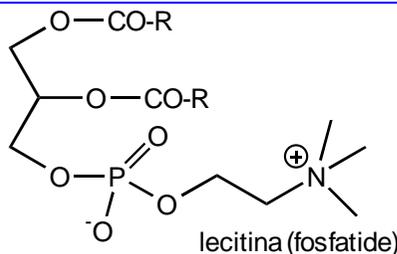
Acido colico



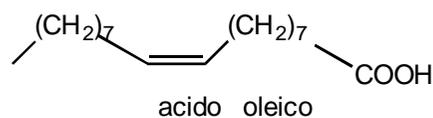
camphor
(from the camphor tree)



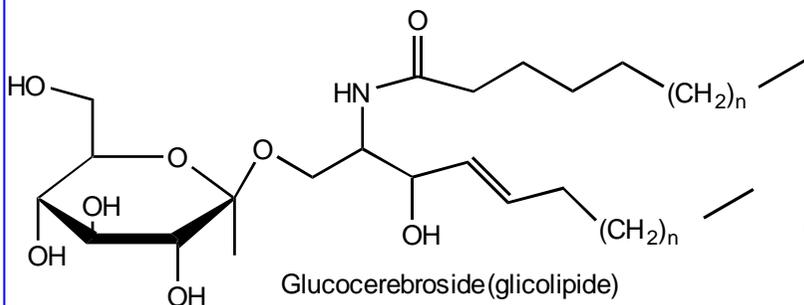
trigliceride



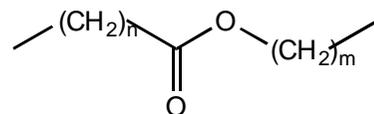
lecitina (fosfatide)



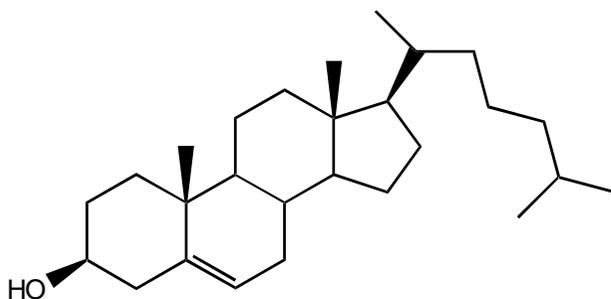
acido oleico



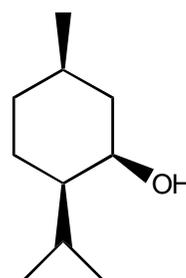
Glucocerebroside (glicolipide)



cera d'api : n=24 - 26 m = 28 - 30

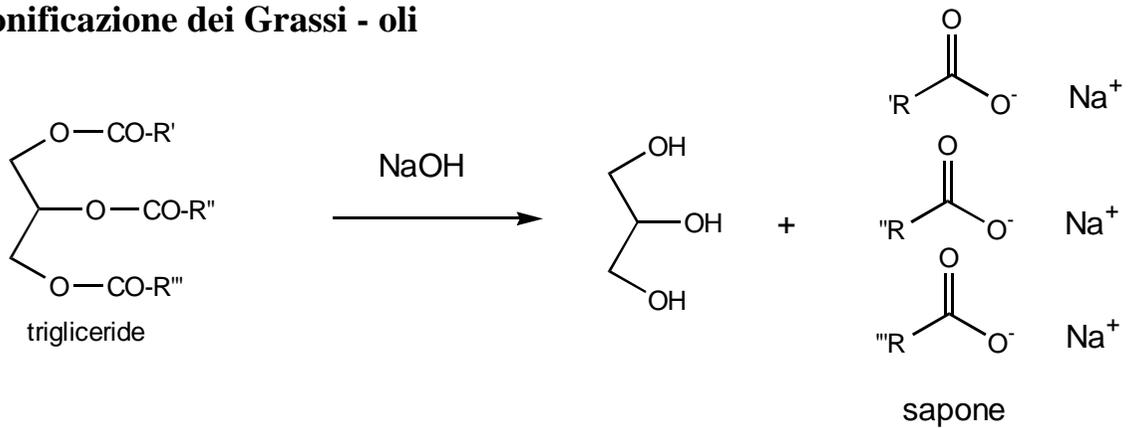


colesterolo (steroidi)



Mentolo (terpene)

Saponificazione dei Grassi - oli



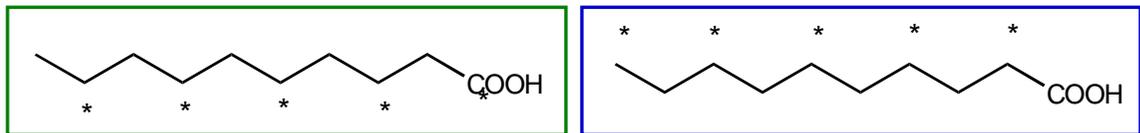
I Saponi sono i Sali di Metalli alcalino alcalino-terrosi di acidi grassi

⇒ *Effetto detergente (scheda)*

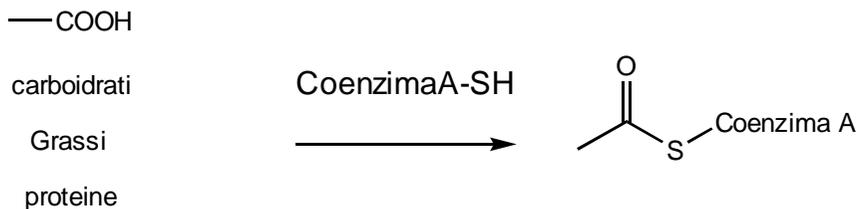
Composizione grassi ed oli, tabella acidi grassi (scheda)

Biosintesi degli acidi grassi

⇒ *Avendo come unica fonte di carbonio il $\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{OOH}$ oppure il $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{COOH}$*

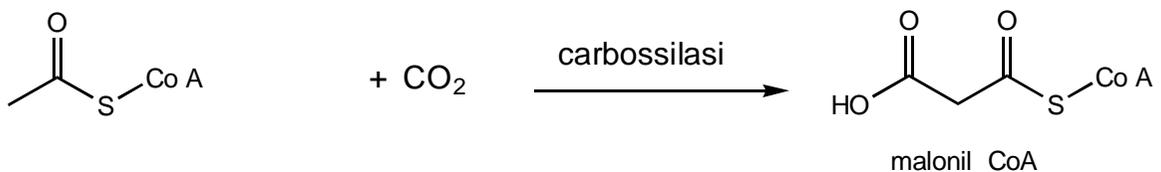


⇒ *Inizio Acetil-Coenzima A*

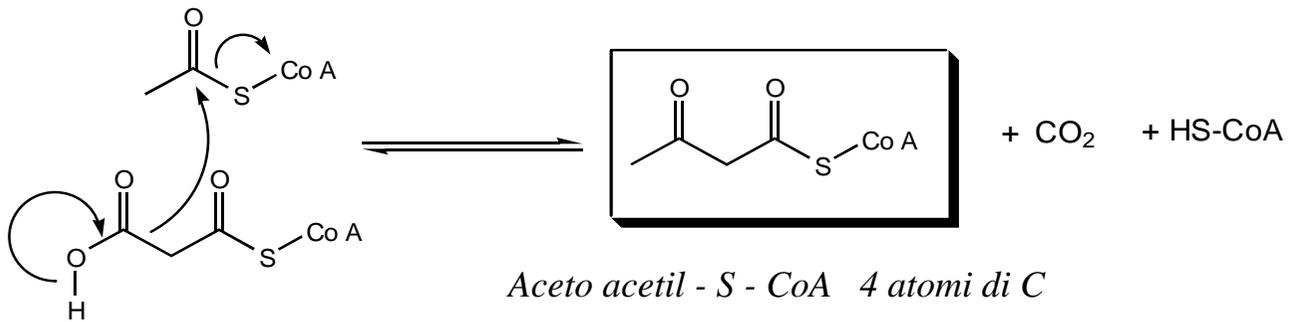


Dal punto di vista chimico è un tioestere

⇒ *Attivazione: serve un analogo biologico dell'anione enol-estere*



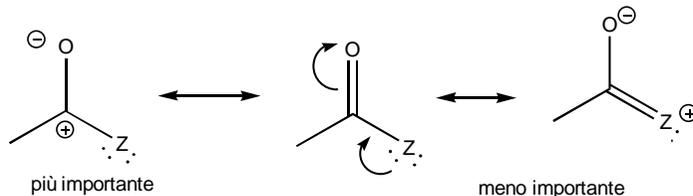
⇒ **Condensazione: tipo Claisen**



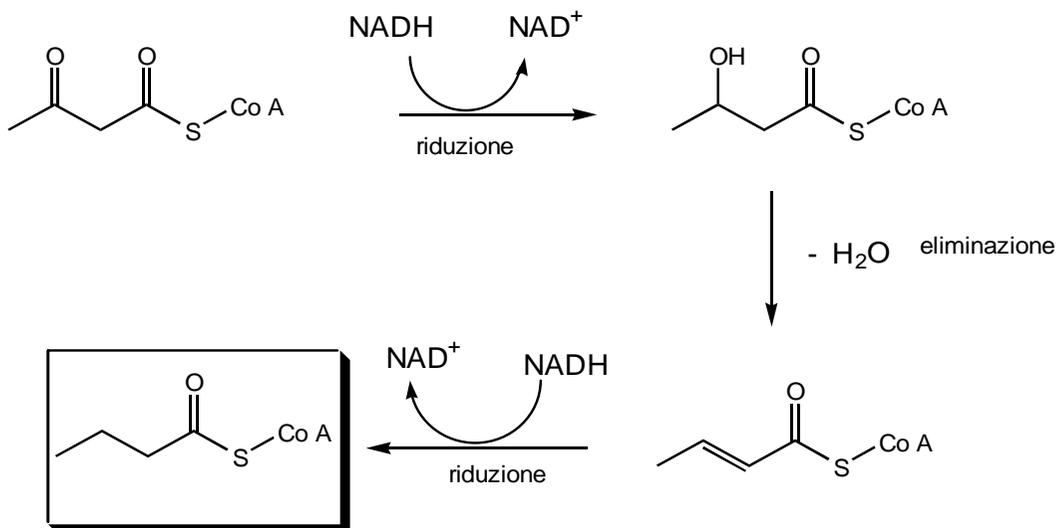
Sostituzione nucleofila dei derivati degli acidi carbossilici : trasferimento di un acile da -S - CoA all'anione $^-\text{CH}_2\text{CO} - \text{S} - \text{CoA}$

Reazione facilitata da:

**carattere elettrofilo del C = O nel tioestere (scarsa sovrapposizione)
buon gruppo uscente**



⇒ **Conversione dell' Acetoacetil in Butirril**



Primo stadio: addizione irreversibile di H^- al gruppo cilico.

Secondo stadio: eliminazione di $\text{H} - \text{X}$ tipo E_2 con formazione dell'alchene più stabile.

Terzo stadio: idrogenazione di un alchene ad alcano.

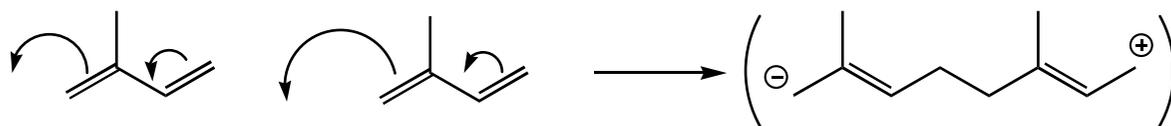
Come si può notare se si ripete la serie di reazioni si allunga la catena di due atomi di Carbonio portando ad acidi grassi di N° pari.

La degradazione degli acidi grassi segue il processo inverso.

Terpeni

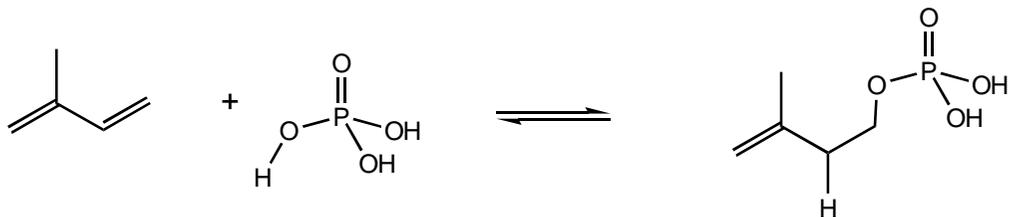
Per riscaldamento blando o distillazione in corrente di vapore di materiale vegetale si ottengono gli "oli essenziali"

⇒ I terpeni si possono considerare come polimeri, costituiti da due o più unità di 5 atomi di C che rappresentano le cosiddette "unità isopreniche", dall'**isoprene**.



Isoprene (meti butadiene)

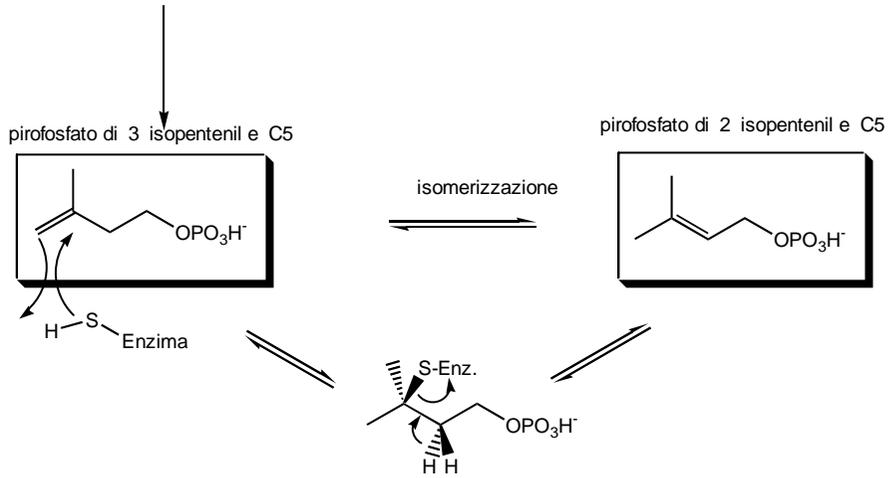
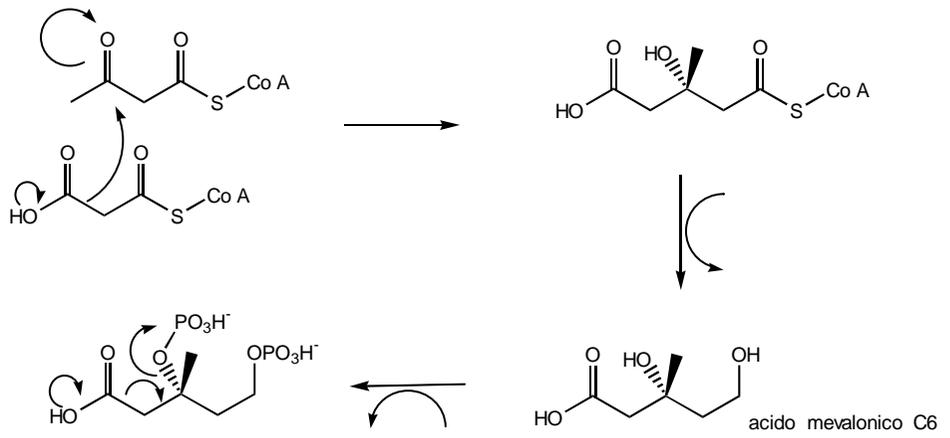
L'equivalenza biologica:



isoprene

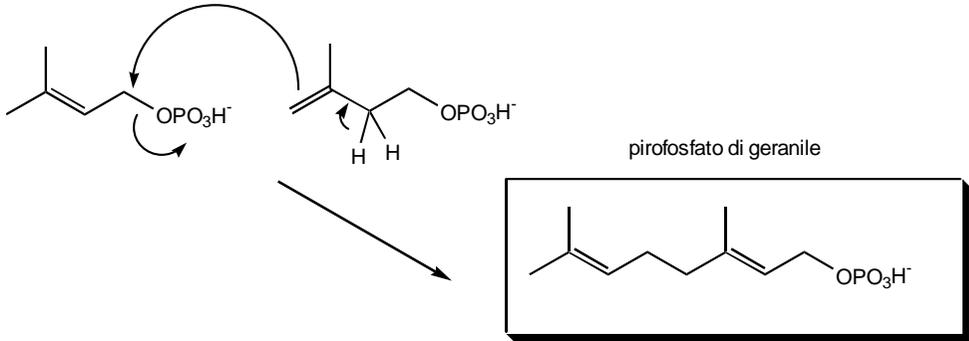
isopentenil pirofosfato

La sintesi

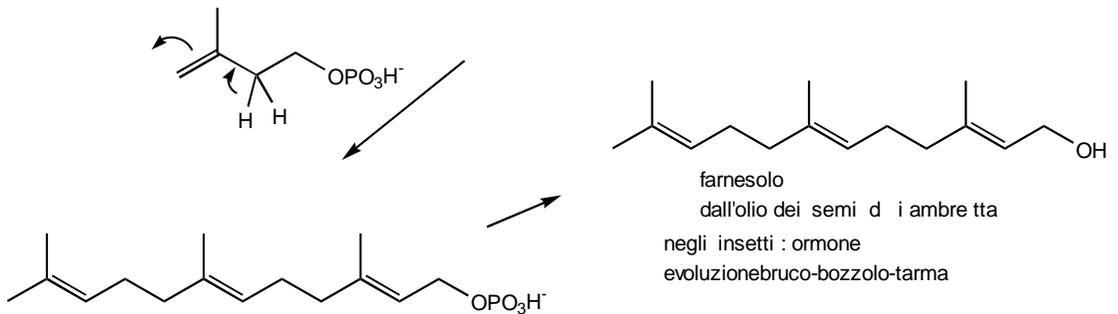


La Condensazione

Testa Coda

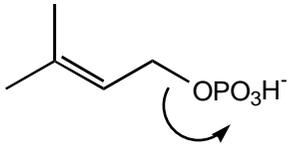


Testa Coda

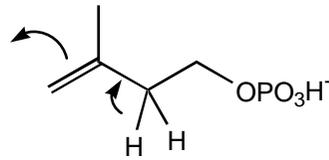


Farnesil pirofosfato un C-15

I concetti chimici



2 - isopentenil



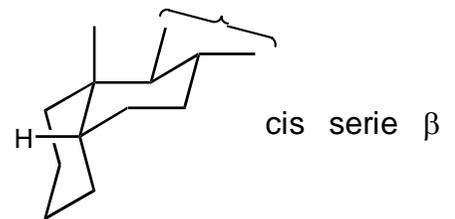
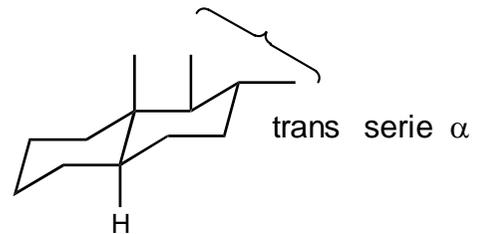
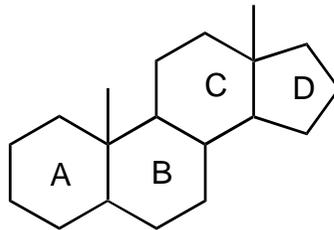
3 - isopentenil

⇒ Marcata elettrofilia del C legato al gruppo fosforico (posizione allylica)
⇒ Buon gruppo uscente

⇒ Carattere nucleofilo del doppio legame
⇒ Acidità dei protoni allylici
⇒ Alchene meno stabile

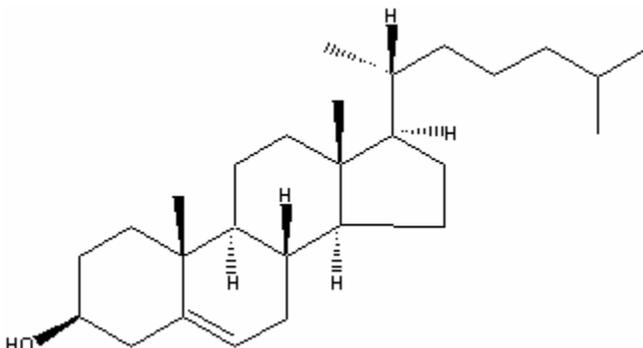
Steroidi

Contengono il sistema ciclico :
ciclopentanperidrofenantrene

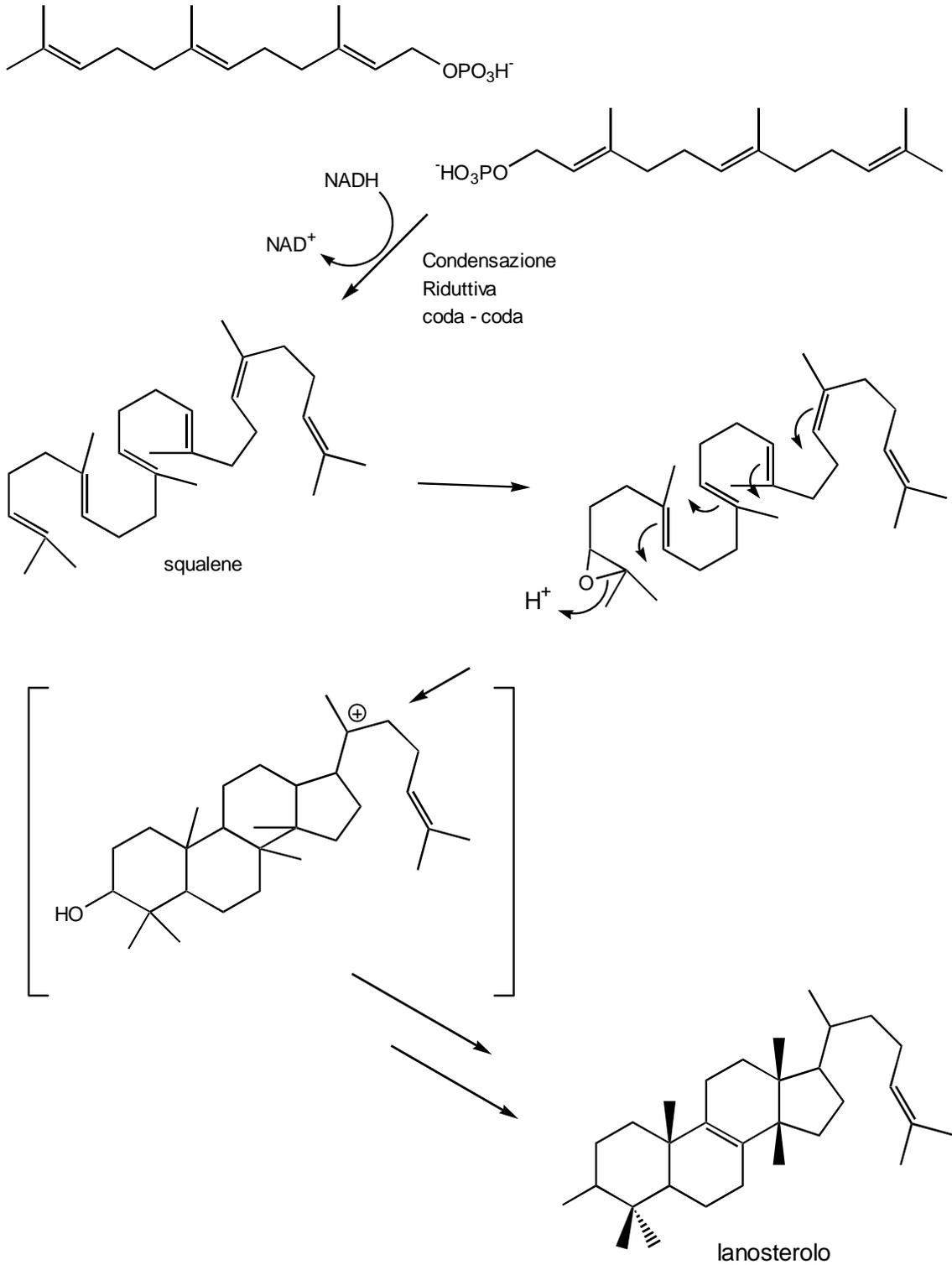


Presentano molti carboni chirali :

il colesterolo presenta 256 stereoisomeri con 8 C chirali



Biosintesi



E' una ciclizzazione concertata con elevatissima stereospecificità, è una cascata di e⁻ verso l'apertura dell'epossido.