

# Lipidi

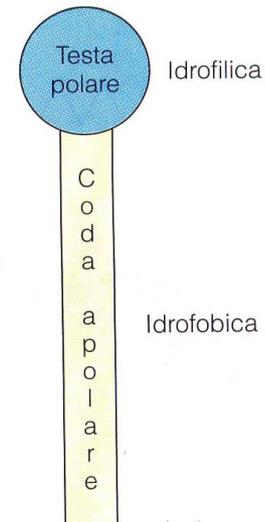
## Funzioni:

➤ Riserva energetica (le lunghe catene idrocarburiche che caratterizzano i lipidi sono composte di carboni saturi ovvero in forma completamente ridotta e pertanto possono fornire una grande quantità di energia durante la loro ossidazione)

➤ Costituenti delle membrane cellulari (barriere che separano la cellula dall'ambiente esterno o che separano i vari comparti intracellulari)

➤ Isolamento e rivestimento termico

➤ Alcuni hanno funzioni altamente specializzate: Ormoni steroidei (metabolismo); Gangliosidi, presenti sulla superficie cellulare con funzioni di riconoscimento



Struttura generale di un lipide

## Caratteristiche:

- Non hanno struttura polimerica
- Sono molecole anfipatiche che possono formare strutture laminari monostrato, strutture laminari bistrato (bilayers), micelle e vescicole. Questi aggregati sono caratterizzati da legami non covalenti.

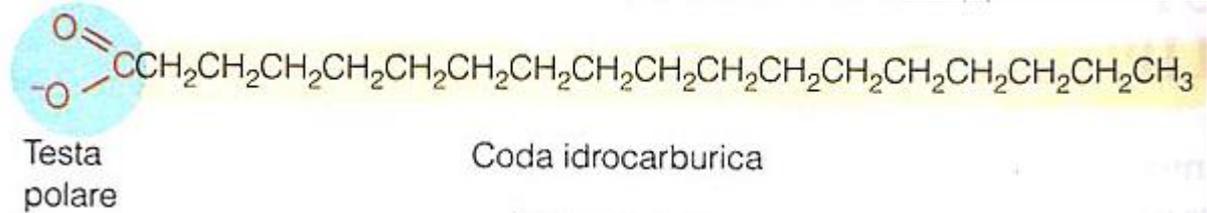
## Effetti che stabilizzano la forma aggregata:

1. effetto idrofobico dovuto a fattori entropici
2. interazioni di Van der Waals tra le catene idrofobiche
3. interazione favorevole tra testa polare e solvente acquoso

# 1. Acidi grassi

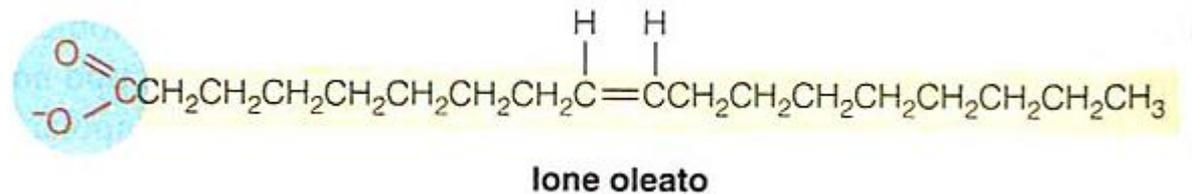
Ione stearato  
(acido octadecanoico)

Acido grasso saturo



Ione oleato

Acido grasso insaturo



Nella maggior parte degli acidi grassi insaturi il doppio legame ha configurazione *cis*

Gli acidi grassi contengono mediamente 12-20 C in numero pari (aggiunta successiva di composti a due C). Si indicano con 2 numeri separati da due punti: il primo fornisce la lunghezza, il secondo il numero di doppi legami la cui posizione è all'apice di  $\Delta$ . Es: 18:3  $\Delta^{9,12,15}$  (chiamato  $\Omega$ -3 perché l'ultimo doppio legame dista tre atomi dal termine della catena - detto omega a prescindere della lunghezza).

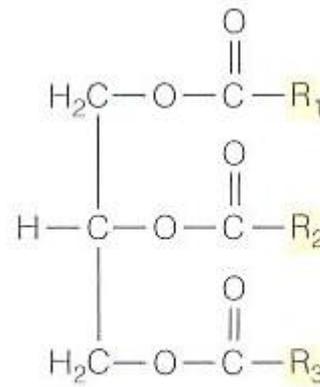
| Nome comune                              | Nome sistematico                                    | Abbreviazione           | Struttura  | Punto di fusione (°C) |
|--|---|-------------------------|--|-----------------------|
| <b>Acidi grassi saturi</b>               |   |                         |  |                       |
| Caprico                                  | <i>n</i> -Decanoico                                 | 10:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  | 31.6                  |
| Laurico                                  | <i>n</i> -Dodecanoico                               | 12:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$   | 44.2                  |
| Miristico                                | <i>n</i> -Tetradecanoico                            | 14:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$   | 53.9                  |
| Palmitico                                | <i>n</i> -Esadecanoico                              | 16:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$   | 63.1                  |
| Stearico                                 | <i>n</i> -Octadecanoico                             | 18:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$   | 69.6                  |
| Arachidico                               | <i>n</i> -Eicosanoico                               | 20:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$   | 76.5                  |
| Beenico                                  | <i>n</i> -Docosanoico                               | 22:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$   | 81.5                  |
| Lignocerico                              | <i>n</i> -Tetracosanoico                            | 24:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$   | 86.0                  |
| Cerotico                                 | <i>n</i> -Esacosanoico                              | 26:0                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$   | 88.5                  |
| <b>Acidi grassi insaturi</b>             |   |                         |  |                       |
| Palmitoleico                             | <i>cis</i> -9-Esadecenoico                          | 16:1 $\Delta$ 9         | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  | 0                     |
| Oleico                                   | <i>cis</i> -9-Octadecenoico                         | 18:1 $\Delta$ 9         | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  | 16                    |
| Linoleico                                | <i>cis,cis</i> -9,12-Octadecadienoico               | 18:2 $\Delta$ 9,12      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$   | 5                     |
| Linolenico                               | tutti- <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoico        | 18:3 $\Delta$ 9,12,15   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                              | -11                   |
| Arachidonico                             | tutti- <i>cis</i> -5,8,11,14-Eicosatetraenoico      | 20:4 $\Delta$ 5,8,11,14 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$   | -50                   |
| <b>Acidi grassi ramificati e ciclici</b> |   |                         |  |                       |
| Tuberculostearico                        | <i>l</i> -D-10-Metiloctadecanoico                   |                         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$                                 | 13.2                  |
| Lattobacillico                           | $\omega$ -(2- <i>n</i> -Octilciclopropil)-octanoico |                         | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH} \end{array}$ | 29                    |

Gli acidi grassi hanno **pKa di circa 4.5** e risultano deprotonati e dunque carichi a pH fisiologico. Quando si tenta di solubilizzarli in acqua all'interfaccia acqua/aria si dispongono in modo da inserire le teste polari in acqua lasciando le code idrofobiche verso l'aria.

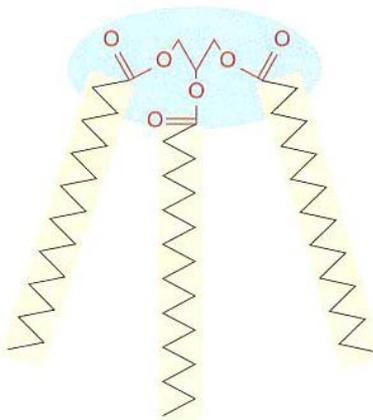
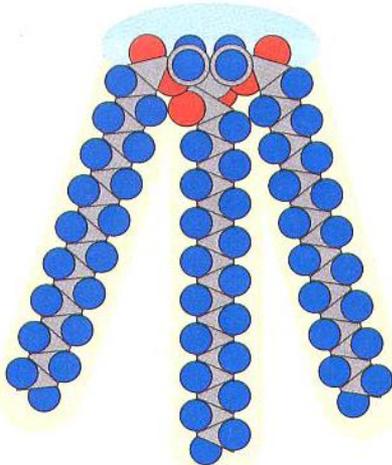
Se gli acidi grassi vengono miscelati vigorosamente in acqua formano **micelle**.

## 2. Grassi

Esteri ottenuti da glicerolo + acidi grassi



Triacilgliceroli



**La struttura della tristearina, un trigliceride.** La tristearina è un triacilglicerolo (un grasso) costituito da glicerolo e da tre molecole di stearato. La porzione idrofila della tristearina è costituita dal glicerolo e dalle teste polari degli stearati; la porzione idrofobica è costituita dalle code idrocarburiche degli stearati.

L'esterificazione con glicerolo riduce notevolmente la polarità della testa, di conseguenza i triacilgliceroli risultano insolubili in acqua e non formano facilmente micelle. I grassi nelle piante e negli animali sono presenti sotto forma di depositi (goccioline) presenti nel citoplasma delle cellule.

## Composizione di alcuni grassi espressa come percentuale di acidi grassi totali

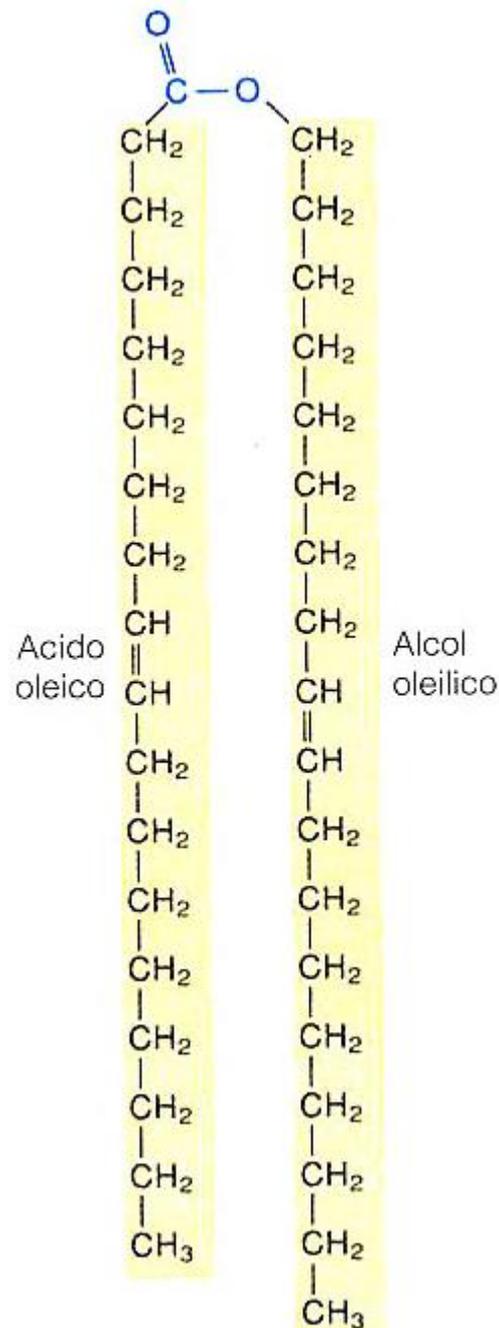
| Numero di atomi di carbonio nella catena | Olio di oliva | Burro <sup>af</sup> | Grasso di bue |
|--|---------------|---------------------|---------------|
| <b>Saturi</b>                            |               |                     |               |
| 4–12                                     | 2             | 11                  | 2             |
| 14                                       | 2             | 10                  | 2             |
| 16                                       | 13            | 26                  | 29            |
| 18                                       | 3             | 11                  | 21            |
| <b>Insaturi</b>                          |               |                     |               |
| 16–18                                    | 80            | 40                  | 46            |

I grassi ricchi in acidi grassi insaturi, come l'olio, sono liquidi a temperatura ambiente mentre i grassi ricchi di acidi grassi saturi, come il burro, a temperatura ambiente sono solidi. Ciò dipende dal fatto che le catene idrocarburiche sature si impaccano molto bene mentre le catene insature con configurazione *cis* dei doppi legami non portano ad agglomerati compatti. L'idrogenazione dei grassi vegetali serve a produrre grassi solidi (margarine).

### 3. Cere

- Completamente insolubili (idrorepellenti)

**Struttura tipica di una cera.** Le cere si formano per esterificazione di acidi grassi con alcoli a catena lunga. La minuscola testa polare fornisce un contributo modesto all'idrofilicità della molecola, in confronto al contributo significativo di idrofobicità dato dalle due lunghe catene idrocarburiche.



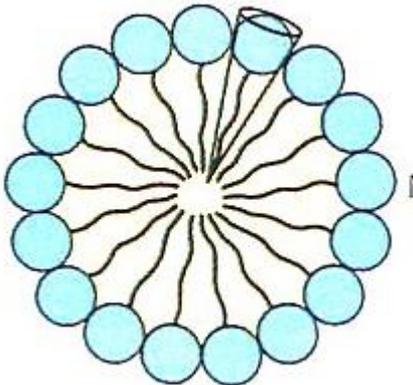
# Lipidi che compongono le membrane biologiche

Tutte le membrane biologiche contengono lipidi come componenti principali. Nella maggior parte dei casi questi lipidi sono composti di una testa polare e di due code idrofobiche.

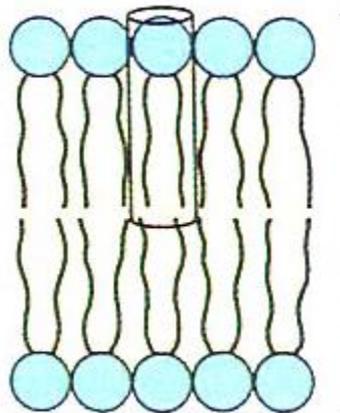
Le **quattro classi di lipidi** che possono generare membrane sono:

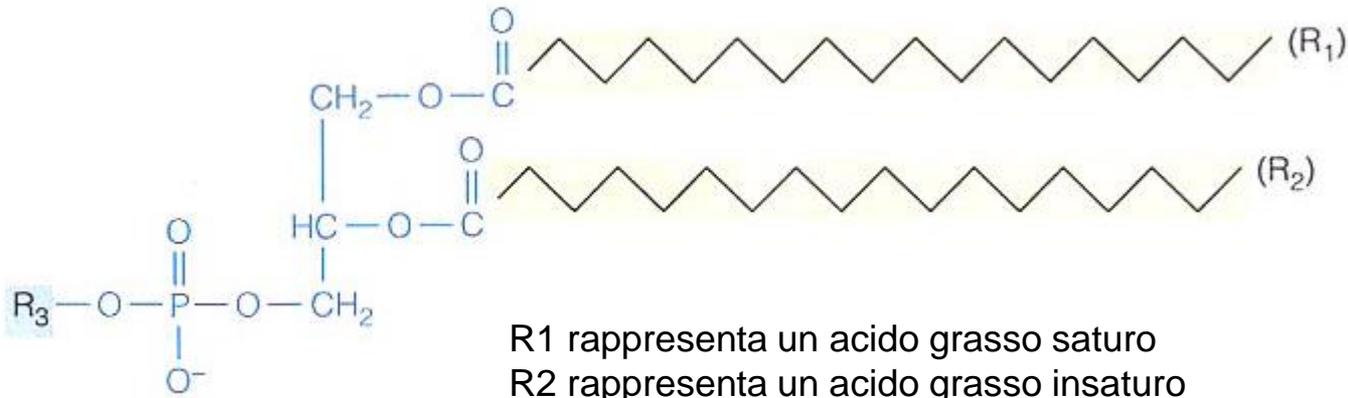
- Glicerofosfolipidi
- Sfingolipidi
- Glicosfingolipidi
- Glicoglicerolipidi

Micella



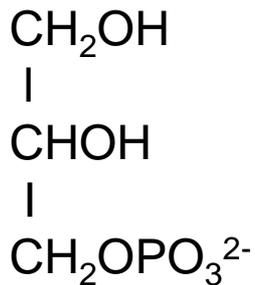
Doppio strato





R1 rappresenta un acido grasso saturo  
 R2 rappresenta un acido grasso insaturo  
 R3 gruppo idrofilico di differente natura

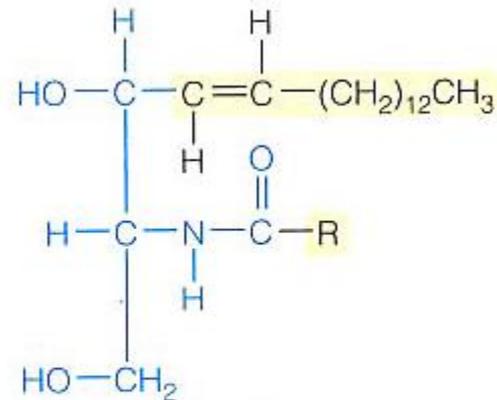
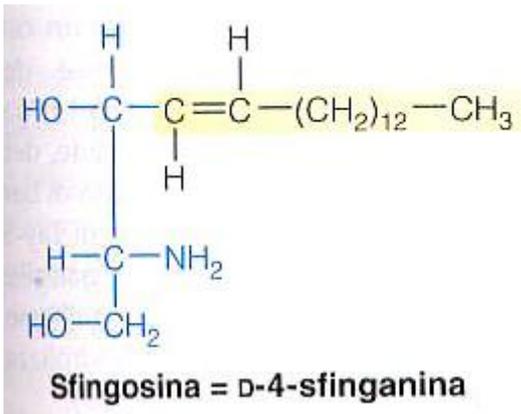
I **glicerofosfolipidi** o fosfogliceridi rappresentano la classe più importante dei fosfolipidi cioè dei lipidi in cui la testa polare è costituita di un gruppo fosfato. Tali composti sono i costituenti di membrane in ambito batterico, vegetale e animale. Possono essere considerati derivati di glicerolomonofosfato.



## Composizione lipidica di alcune membrane biologiche

| Lipide                | Percentuale della composizione totale in |               |                            |                                      |
|-----------------------|--|---------------|----------------------------|--------------------------------------|
|                       | Membrana plasmatica di eritrociti umani  | Mielina umana | Mitocondri di cuore di bue | Membrana cellulare di <i>E. coli</i> |
| Acido fosfatidico     | 1.5                                      | 0.5           | 0                          | 0                                    |
| Fosfatidilcolina      | 19                                       | 10            | 39                         | 0                                    |
| Fosfatidiletanolamina | 18                                       | 20            | 27                         | 65                                   |
| Fosfatidilglicerolo   | 0  | 0             | 0                          | 18                                   |
| Fosfatidilinositolo   | 1  | 1             | 7                          | 0                                    |
| Fosfatidilserina      | 8.0                                      | 8.0           | 0.5                        | 0                                    |
| Sfingomieline         | 17.5                                     | 8.5           | 0                          | 0                                    |
| Glicolipidi           | 10                                       | 26            | 0                          | 0                                    |
| Colesterolo           | 25                                       | 26            | 3                          | 0                                    |
| Altri                 | 0  | 0             | 23.5                       | 17                                   |

Gli **Sfingolipidi** e i **Glicosfingolipidi** hanno come composto di base l'amminoalcol sfingosina. Se un acido grasso è legato al gruppo amminico della sfingosina si ottiene un Ceramide.



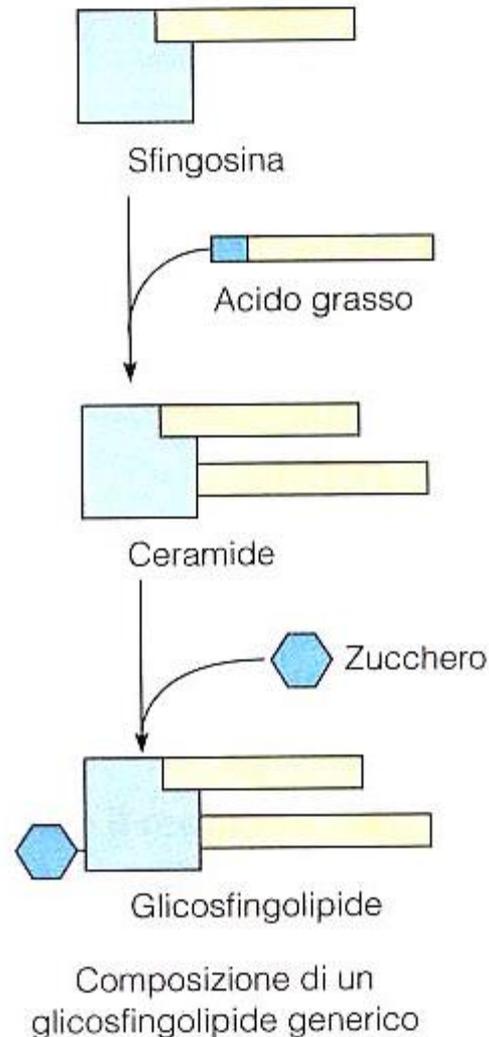
**Struttura generale di un ceramide**  
(R = catena idrocarburica)

I ceramidi rappresentano una sottoclasse di sfingolipidi

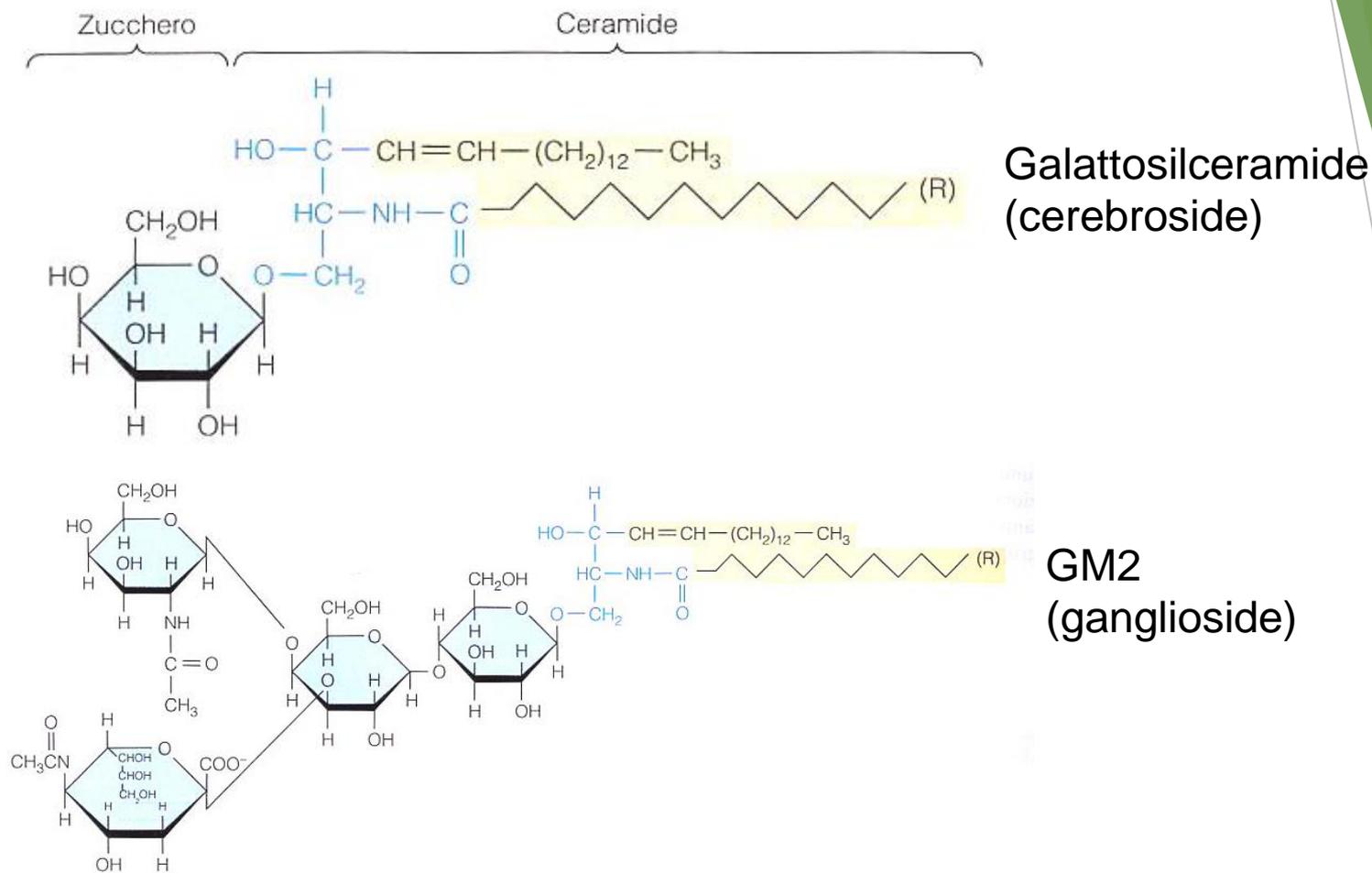
I **glicosfingolipidi** sono costituenti delle membrane in cui:

- il composto centrale è la sfingosina
- la testa polare contiene molecole di zucchero.

I glicosfingolipidi comprendono i gangliosidi e i cerebrosidi che vengono utilizzati nelle membrane cerebrali e nervose.



# Esempi di Glicosfingolipidi

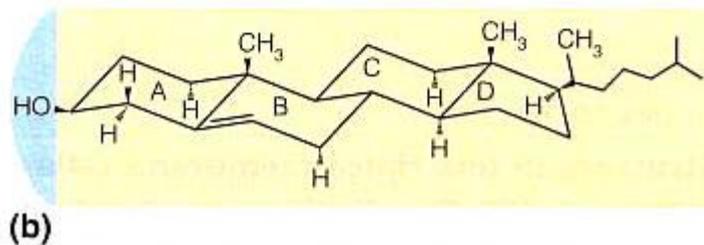
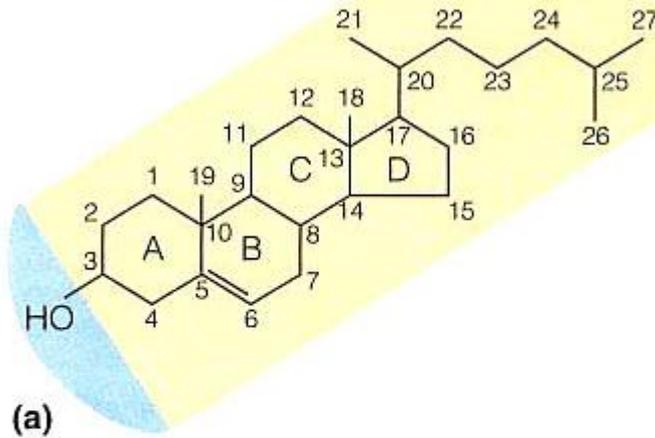


I **glicoglicerolipidi** sono composti di uno zucchero, una molecola di glicerolo e acidi grassi. Rappresentano una classe di lipidi poco diffusa nelle cellule animali ma estremamente diffusa nelle cellule vegetali e batteriche.

# Colesterolo

Il colesterolo è una molecola poco anfipatica.

Il colesterolo è una struttura compatta e rigida al confronto con gli altri elementi idrofobici della membrana. Tale molecola non si inserisce agevolmente tra i lipidi di membrana e tende a distruggere la regolarità dell'impaccamento delle catene idrofobiche, ciò incide sulla rigidità e sulla permeabilità della membrana stessa.



## Struttura di una membrana cellulare. Modello a mosaico fluido.

La membrana è un mosaico fluido di lipidi e proteine. Le proteine periferiche sporgono da una sola delle due facce della membrana mentre le proteine integrali di membrana si trovano per larga parte all'interno della membrana e sporgono da entrambi i lati della stessa. Le proteine integrali di membrana sono spesso coinvolte nel trasporto di specifiche molecole o nella trasmissione di segnali chimici attraverso la membrana.

