

I lipidi

Il presente materiale didattico è messo a disposizione degli studenti per facilitare la comprensione degli argomenti trattati nel corso delle lezioni e lo studio individuale.

Non sostituisce il libro di testo che rappresenta lo strumento fondamentale per lo studio della Biochimica Vegetale e Comparata.

Le immagini utilizzate sono tratte dai libri di testo consigliati:

Introduzione alla Biochimica di Lehninger VI edizione (David L. Nelson, Michael M. Cox)

Principles of Biochemistry V edition (Laurence A. Moran, Robert A Horton, Gray Scrimgeour, Marc Perry)

Fundamentals of Biochemistry III edition (Voet D., Voet J.G., Pratt C.W.)

Biochemistry and Molecular Biology of Plants I edition (Bob B. Buchanan, Wilhelm Gruissem, Russell L. Jones)

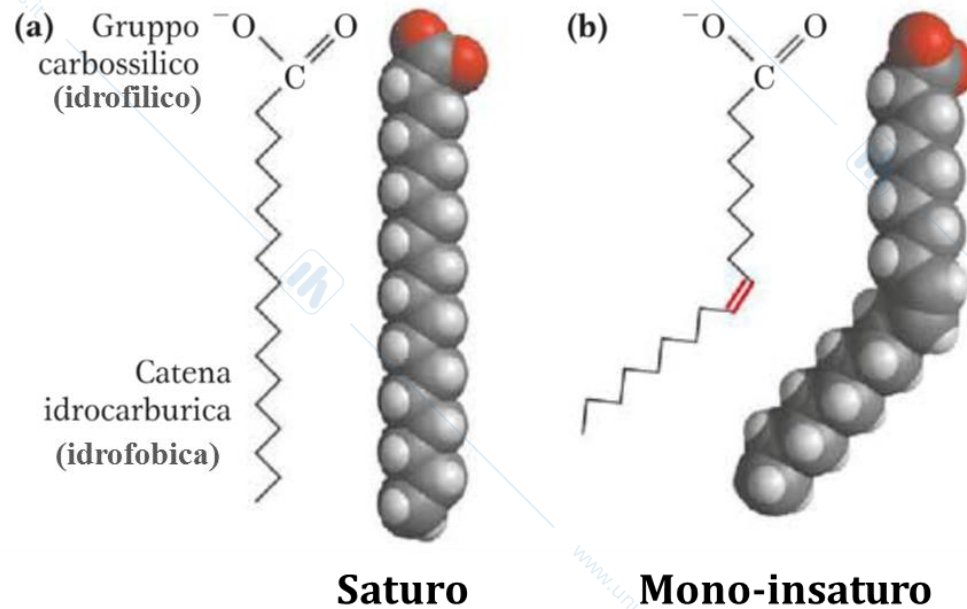
Le basi della biochimica (Denise R. Ferrier)

Classificazione dei lipidi

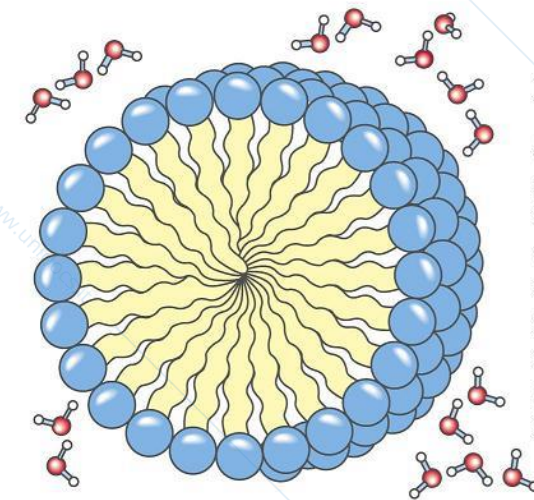
ACIDI GRASSI	
Saturi	Palmitico, Stearico
Insaturi	Oleico, linoleico, α -linolenico, γ -linolenico, arachidonico
LIPIDI COMPLESSI (SAPONIFICABILI)	
Acil gliceroli	Mono-, di-, tri- gliceridi
Fosfogliceridi o fosfolipidi	Ac. Fosfatidico, lecitina, cefalina, fosfatidil-serina, -treonina, -glicerolo, cardiolipina, lisofosfolipidi, plasmalogeni
Sfingolipidi	Ceramidi, sfingofosfolipidi, sfingoglicolidi o sfingomieline, sfingoglicolipidi neutri o cerebrosidi, gangliosidi
Cere	Esteri con alcoli grassi o con steroli
LIPIDI SEMPLICI (NON SAPONIFICABILI)	
Terpeni	Geraniolo (mono), farnesolo (sesqui), fitolo (di), squalene (tri), β -carotene (tetra), vitamine A, E, K
Steroidi	Steroli, colesterolo, sali biliari, vitamina D
Prostaglandine	PGE_1 , PGE_2 , PGE_{2a}

Acidi Grassi

Gli acidi grassi sono Molecole «anfipatiche»

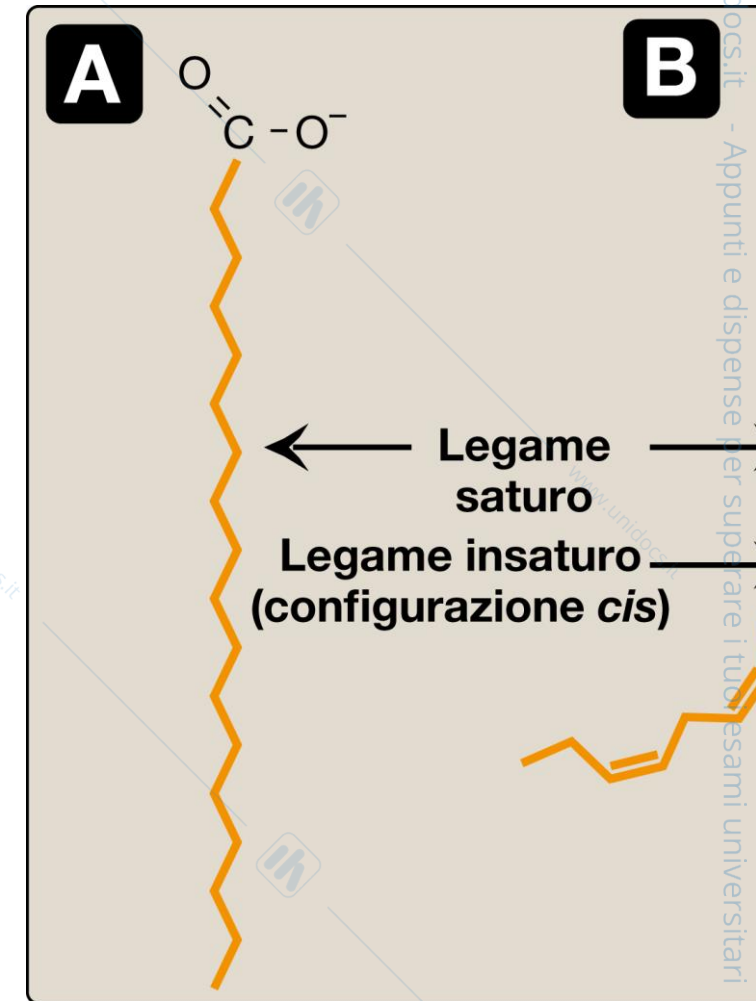
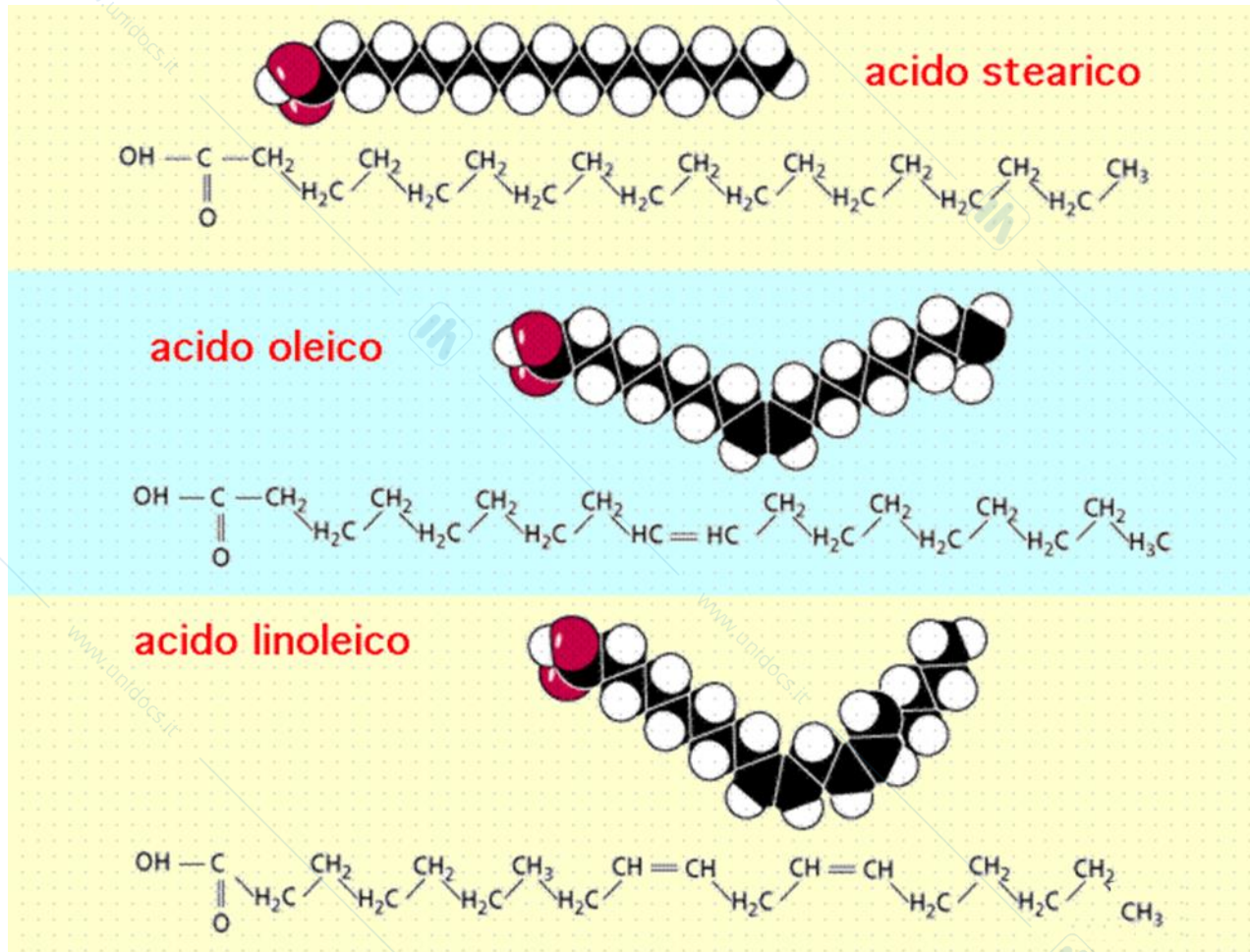


$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$	COO^-
Catena idrocarburica idrofobica	Gruppo carbossilico idrofilico (ionizzato a pH 7)



- ✓ Acidi carbossilici con una lunga catena idrocarburica
- ✓ Di solito racchiudono un **numero pari di atomi di carbonio** e se sono presenti **doppi legami**, essi sono di solito **ci**
- ✓ Il pKa degli acidi grassi è circa 4.5 e a pH fisiologico essi sono presenti come ioni carbossilici.
- ✓ Possono formare «micelle» se risospesi in acqua (solo se raggiungono la «**Concentrazione micellare critica**» circa

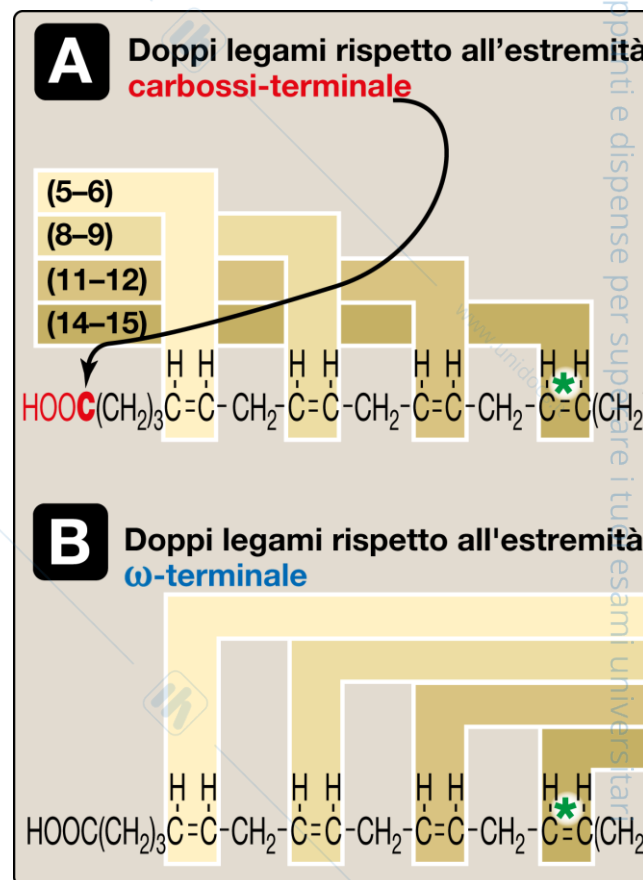
Acidi grassi saturi e insaturi



Nomenclatura degli acidi grassi

SIGLA	SERIE	NOME COMUNE	
16:0	Saturo	Ac. Palmitico	Non essenziale
16:1	ω -7/ Δ ⁹	Ac. Palmitoleico	Non essenziale
18:0	Saturo	Ac. Stearico	Non essenziale
18:1	ω -9/ Δ ⁹	Ac. Oleico	Non essenziale
18:2	ω -6/ Δ ^{9,12}	Ac. Linoleico	Essenziale
18:3	ω -6/ Δ ^{6,9,12}	Ac. γ -linolenico	Essenziale
18:3	ω -3/ Δ ^{9,12,15}	Ac. α -linolenico	Essenziale
20:4	ω -6/ Δ ^{5,8,11,14}	Ac. Arachidonico	Essenziale

I doppi legami sono sempre isolati
coniugati (ad eccezione dei CLA
Conjugated linoleic acid)



Alcuni acidi grassi presenti in natura

Scheletro carbonioso	Struttura*	Nome sistematico**	Nome comune	Punto di fusione (°C)	Solubilità a 30 °C (mg/g di solvente)	
					Acqua	Benzene
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acido <i>n</i> -dodecanoico	Acido laurico (dal latino <i>laurus</i> , alloro)	44,2	0,063	2600
14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Acido <i>n</i> -tetradecanoico	Acido miristico (dal latino <i>myristica</i> , noce moscata)	53,9	0,024	874
16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Acido <i>n</i> -esadecanoico	Acido palmitico (da <i>palma</i>)	63,1	0,0083	348
18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Acido <i>n</i> -ottadecanoico	Acido stearico (dal greco <i>stéar</i> , grasso duro)	69,6	0,0034	124
20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Acido <i>n</i> -eicosanoico	Acido arachidico (dal latino <i>Arachis</i> , genere dei legumi)	76,5		
24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Acido <i>n</i> -tetraecosanoico	Acido lignoceric (dal latino <i>lignum</i> , legno + cera)	86,0		
16:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acido <i>cis</i> -9-esadecenoico	Acido palmitoleico	1-0,5		
18:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acido <i>cis</i> -9-ottadecenoico	Acido oleico (dal latino <i>oleum</i> , olio)	13,4		
18:2(Δ ^{9,12})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-ottadecadienoico	Acido linoleico (dal greco <i>linon</i> , lino)	1-5		
18:3(Δ ^{9,12,15})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Acido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-ottadecatrienoico	Acido α-linolenico	-11		
20:4(Δ ^{5,8,11,14})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	Acido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-icosatetraenoico	Acido arachidonico	-49,5		

Più corto più solubile in acqua

Aumenta all'aumentare del n° di insaturazioni. Solidi a T_A

Diminuisce all'aumentare del n° di insaturazioni. Oli a T_{Ambiente}

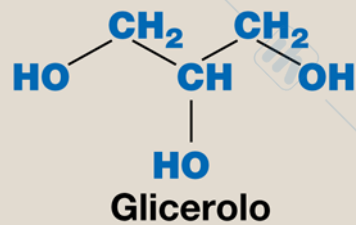
Lipidi complessi

Saponificabili

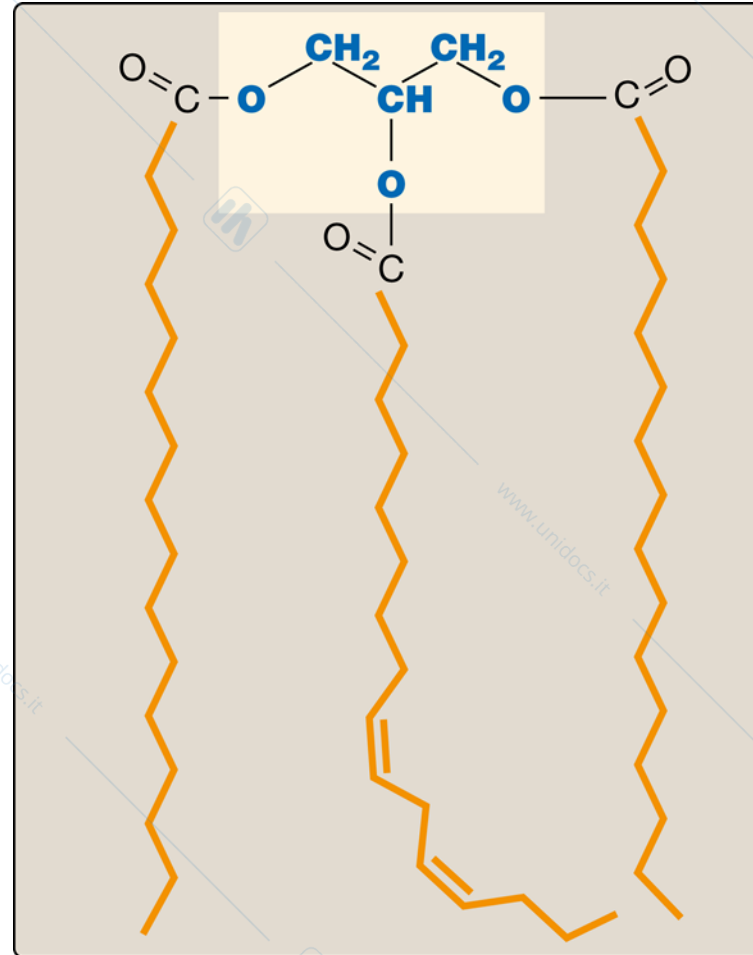
Classificazione dei lipidi

ACIDI GRASSI	
Saturi	Palmitico, Stearico
Insaturi	Oleico, linoleico, α -linolenico, γ -linolenico, arachidonico
LIPIDI COMPLESSI (SAPONIFICABILI)	
Acil gliceroli	Mono-, di-, tri- gliceridi
Fosfogliceridi o fosfolipidi	Ac. Fosfatidico, lecitina, cefalina, fosfatidil-serina, -treonina, -glicerolo, cardiolipina, lisofosfolipidi, plasmalogeni
Sfingolipidi	Ceramidi, sfingofosfolipidi, sfingoglicolidi o sfingomieline, sfingoglicolipidi neutri o cerebrosidi, gangliosidi
Cere	Esteri con alcoli grassi o con steroli
LIPIDI SEMPLICI (NON SAPONIFICABILI)	
Terpeni	Geraniolo (mono), farnesolo (sesqui), fitolo (di), squalene (tri), β -carotene (tetra), vitamine A, E, K
Steroidi	Steroli, colesterolo, sali biliari, vitamina D
Prostaglandine	PGE_1 , PGE_2 , PGE_{2a}

Acil gliceroli



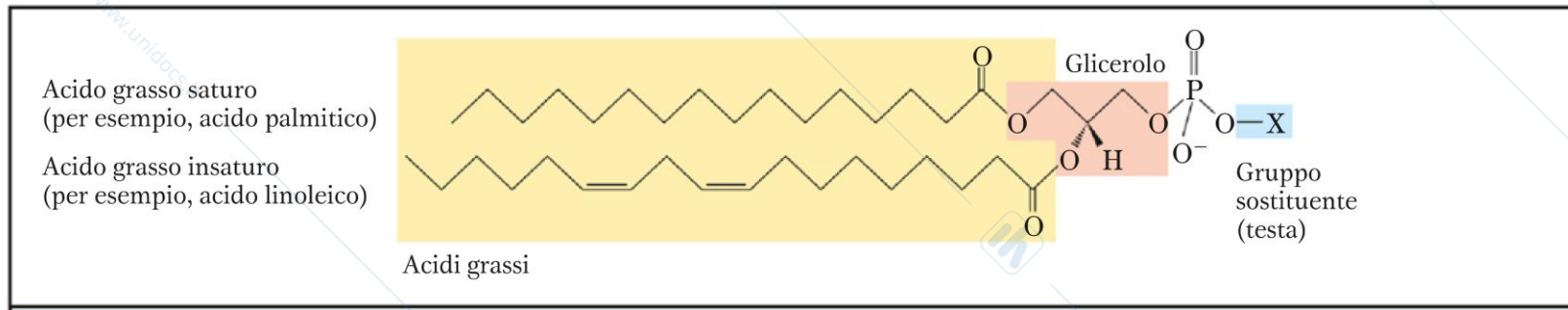
La parte della molecola di un trigliceride formata dal glicerolo



Glicerolo esterificato a 1
acidi grassi (saturi e insaturi)

Non formano micelle

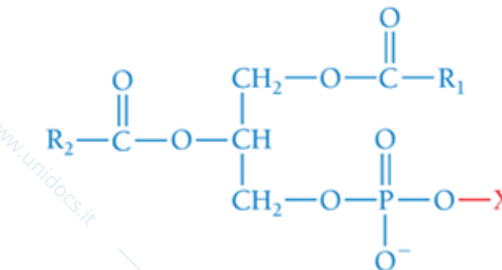
Fosfolipidi o Fosfogliceridi



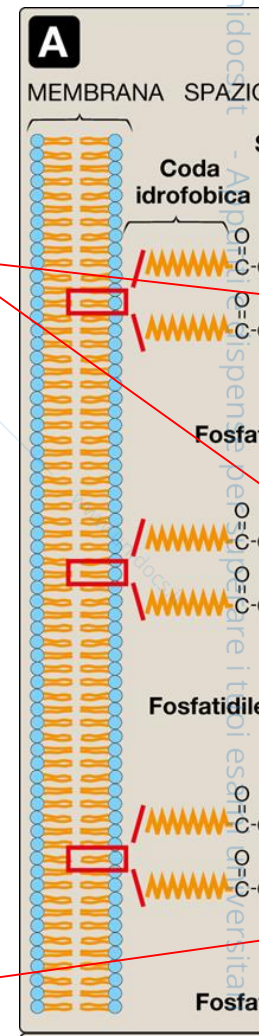
Name of X—OH	Formula of —X	Name of Phospholipid
Water	—H	Phosphatidic acid
Ethanolamine	—CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	Phosphatidylethanolamine
Choline	—CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺	Phosphatidylcholine (lecithin)
Serine	—CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)COO ⁻	Phosphatidylserine
<i>myo</i> -Inositol		Phosphatidylinositol
Glycerol	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	Phosphatidylglycerol
Phosphatidylglycerol		Diphosphatidylglycerol (cardiolipin)

- ✓ La composizione in Ac. grassi influenza la fluidità della membrana
- ✓ Posizione 2 generalmente insaturo
- ✓ Formano micelle
- ✓ Formano liposomi

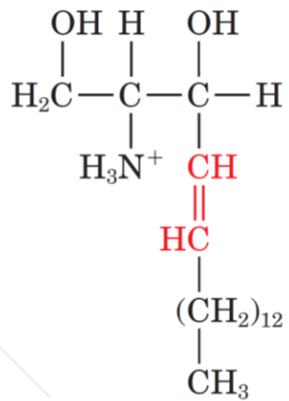
(+)
Dipende dal pH



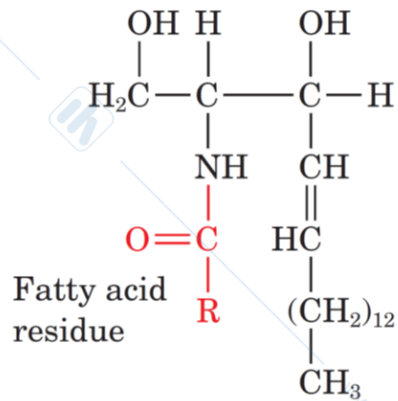
(+)
NON dipende dal pH



Sfingolipidi



Sphingosine
trans-4-sfingenina



Fatty acid
residue

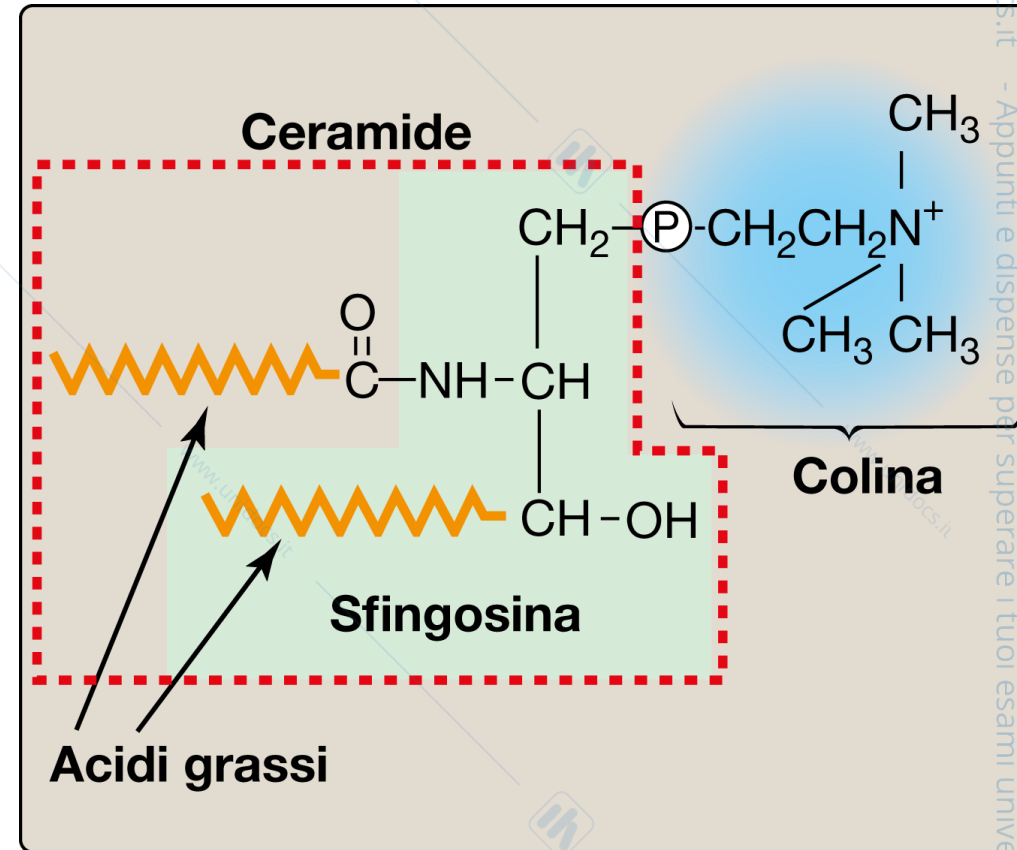
A ceramide

Derivati della Sfingosina

Sfingosina + acido grasso = **Ceramide**

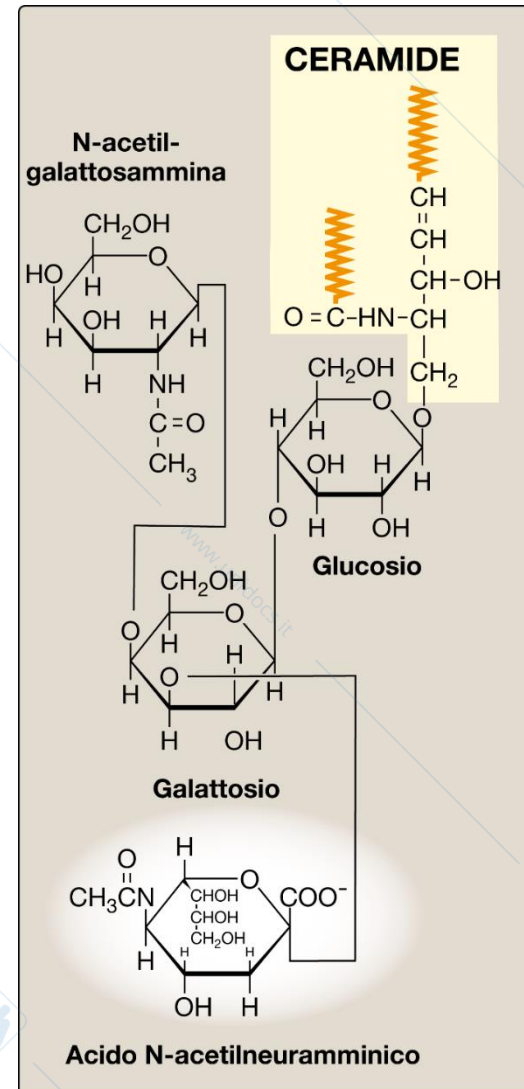
Ceramide + gruppo fosfato (che può legare una testa polare) = **Sfingolipide**

Sfingomieline



Sfingoglicolipidi (Cerebrosidi e Gangliosidi)

Sfingosina		
Nome dello sfingolipide	Nome di X—O	Formula di X
Ceramide	—	— H
Sfingomieline	Fosfocolina	$-P(=O)(O^-)-O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$
Glicolipidi neutri Glucosilcerebroside	Glucosio	
Lattosilceramide (un globoside)	Di-, tri-, oppure tetrasaccaride	
Ganglioside GM2	Oligosaccaride complesso	

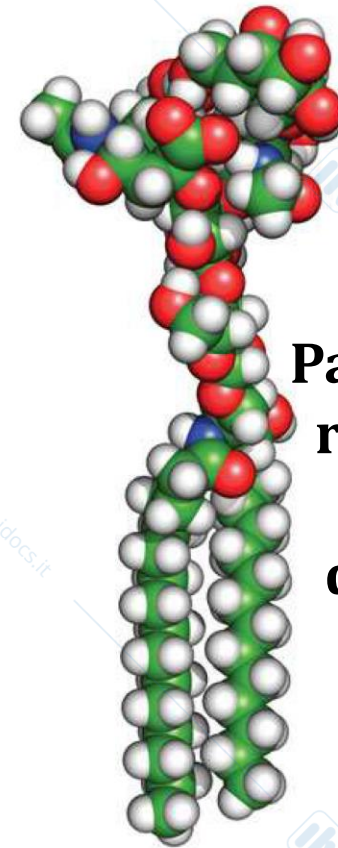
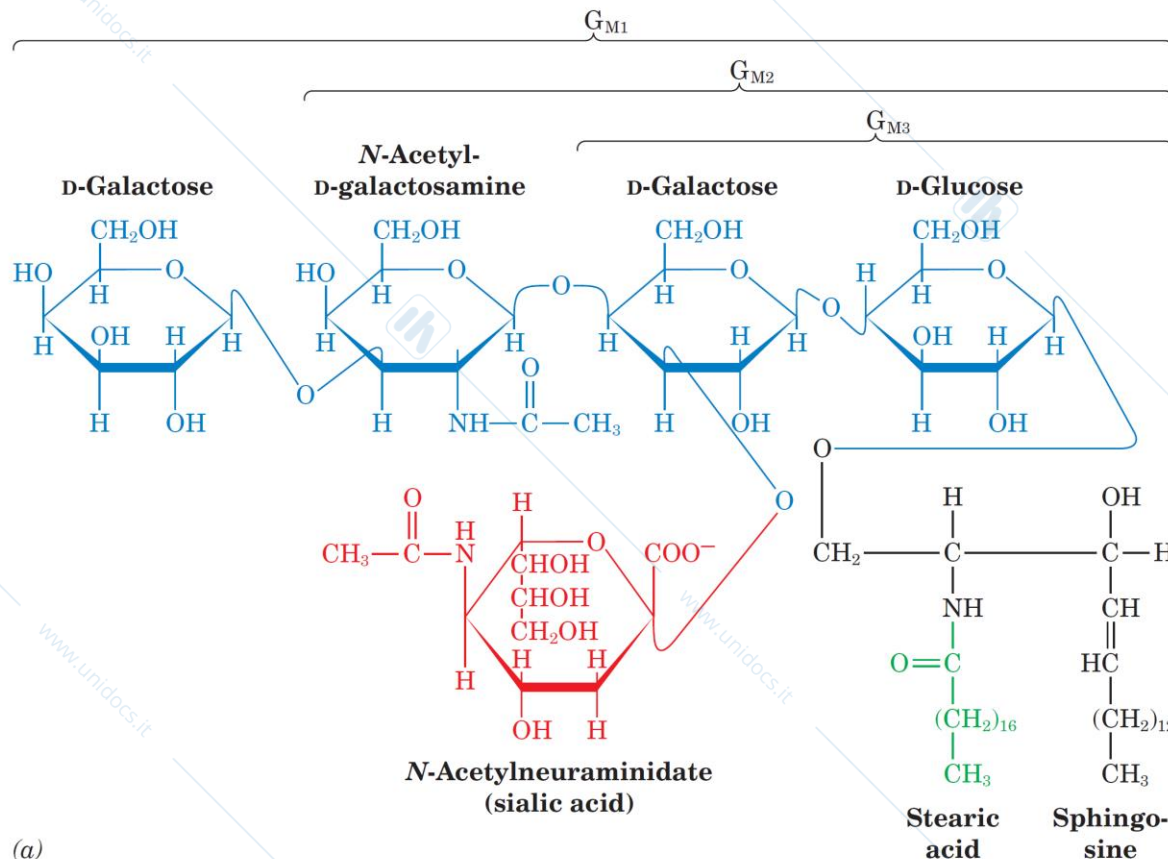


Ceramide + zucchero = Cerebrosidi (es. Galattocerebroside)

I cerebrosidi sono ceramidi la cui testa è costituita da un singolo monosaccaride. I cerebrosidi sono quindi **glicosfingolipidi**. I cerebrosidi, a differenza dei fosfolipidi, **sono privi di gruppo zwitterionico** per cui non sono ionici.

Ceramide + oligosaccaride = Gangliosidi (legano anche derivati)

Gangliosidi



Partecipano ai meccanismi di riconoscimento del sistema immunitario e alla determinazione del gruppo sanguigno.

Figure 9-9 | Gangliosides. (a) Structural formula of gangliosides G_{M1} , G_{M2} , and G_{M3} . Gangliosides G_{M2} and G_{M3} differ from G_{M1} only by the sequential absences of the terminal D-galactose and N-acetyl-D-galactosamine residues. Other gangliosides have

different oligosaccharide head groups. (b) Energy-minimized space-filling model of G_{M1} with C green, H white, N blue, and O red. [Based on coordinates provided by Richard Venable and Richard Pastor, NIH, Bethesda, Maryland.]

Cere

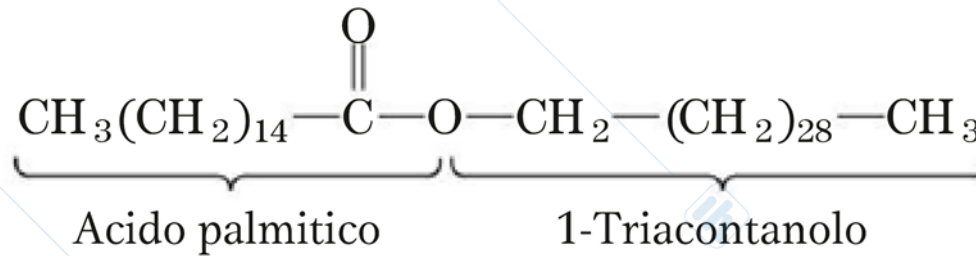


Figura 10.6 Cere biologiche. (a) Il triacontanilpalmitato, il principale componente della cera delle api, è un estere dell'acido palmitico con l'alcol triacontanolo. (b) Un alveare costruito con la cera delle api è solido a 25 °C e completamente impermeabile all'acqua.



**Acidi grassi esterificati con alcol lunga catena (alcoli grassi)
(completamente idrofobiche)**

**Presente in cera d'api, rivestimento dei frutti
Possono essere utilizzati per ottenere policosanoli**

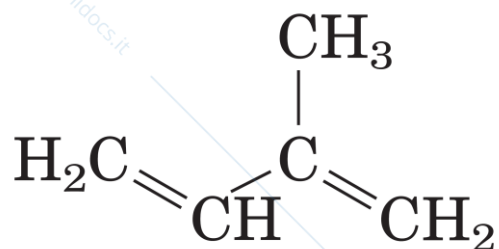
Lipidi semplici

NON saponificabili

Classificazione dei lipidi

ACIDI GRASSI	
Saturi	Palmitico, Stearico
Insaturi	Oleico, linoleico, α -linolenico, γ -linolenico, arachidonico
LIPIDI COMPLESSI (SAPONIFICABILI)	
Acil gliceroli	Mono-, di-, tri- gliceridi
Fosfogliceridi o fosfolipidi	Ac. Fosfatidico, lecitina, cefalina, fosfatidil-serina, -treonina, -glicerolo, cardiolipina, lisofosfolipidi, plasmalogeni
Sfingolipidi	Ceramidi, sfingofosfolipidi, sfingoglicolidi o sfingomieline, sfingoglicolipidi neutri o cerebrosidi, gangliosidi
Cere	Esteri con alcoli grassi o con steroli
LIPIDI SEMPLICI (NON SAPONIFICABILI)	
Terpeni	Geraniolo (mono), farnesolo (sesqui), fitolo (di), squalene (tri), β -carotene (tetra), vitamine A, E, K
Steroidi	Steroli, colesterolo, sali biliari, vitamina D
Prostaglandine	PGE_1 , PGE_2 , PGE_{2a}

Terpeni



Isoprene

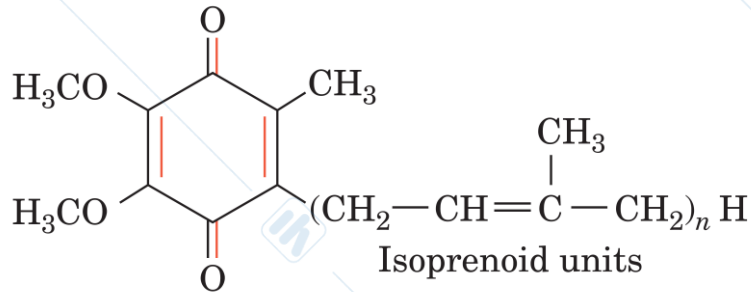
Si suddividono a seconda della complessità strutturale, in:

- ✓ **Emiterpeni** (1 unità isoprenoide; 5 atomi di carbonio)
- ✓ **Monoterpeni** (2 unità isoprenoidi; 10 atomi di carbonio)
- ✓ **Sesquiterpeni** (3 unità isoprenoidi; 15 atomi di carbonio)
- ✓ **Diterpeni** (4 unità isoprenoidi; 20 atomi di carbonio)
- ✓ **Triterpeni** (6 unità isoprenoidi; 30 atomi di carbonio)
- ✓ **Tetraterpeni** (8 unità isoprenoidi; 40 atomi di carbonio)
- ✓ ecc.

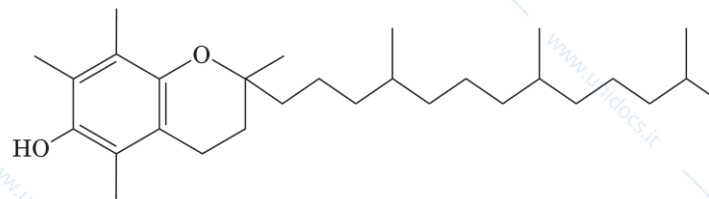
Possono essere ciclici o lineari

Esempi di terpeni

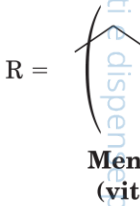
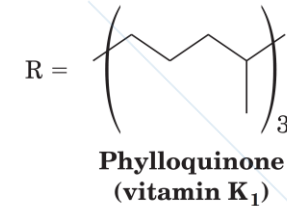
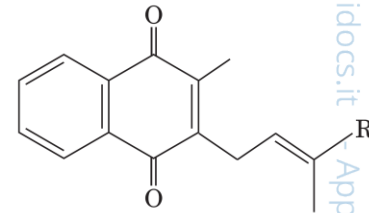
- ✓ **β-carotene**
- ✓ **Licopene**
- ✓ **Vitamina E**
- ✓ **Vitamina K**
- ✓ **Coenzima Q**
- ✓ **Plastochinone**



Coenzyme Q (CoQ) or ubiquinone



**α-Tocopherol
(vitamin E)**



Vitamin K is a lipid synthesized by phylloquinone) and bacteria (as menadiquinone)

- ✓ Le vie di sintesi dei terpeni e degli steroidi sono collegate

β -carotene e vitamina A

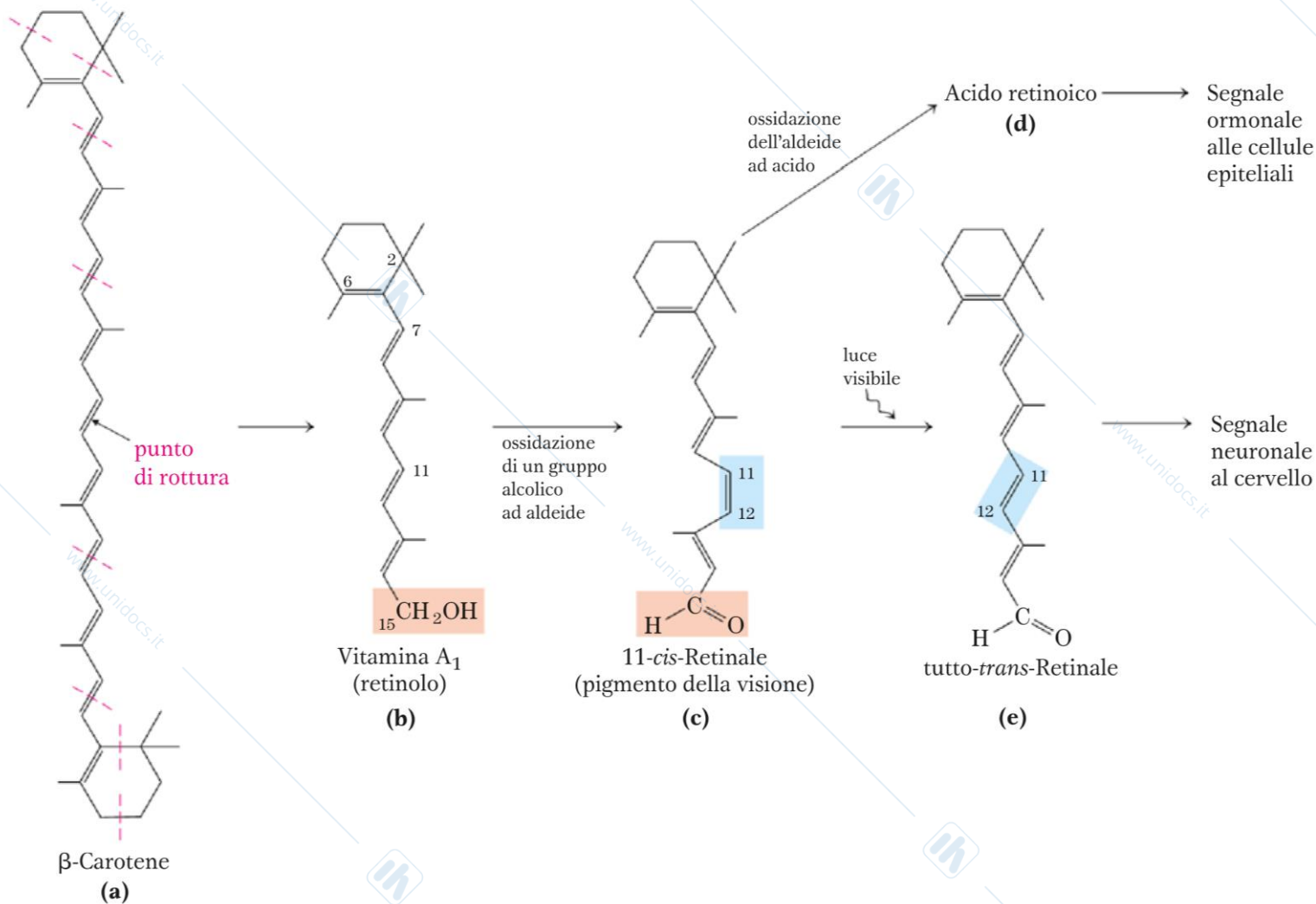
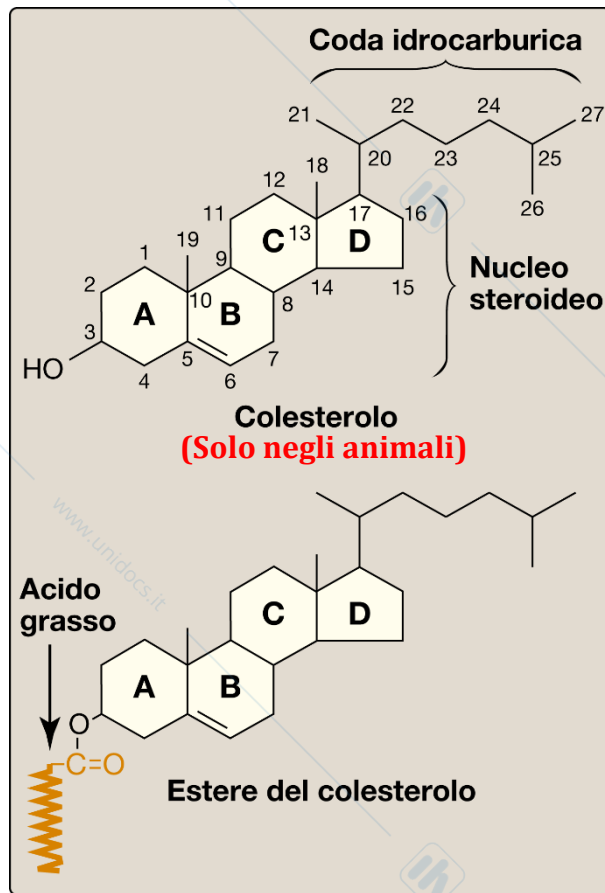


Figura 10.21 La vitamina A, il suo precursore (a) Il β -carotene è il precursore della vitamina A. Le strutture (vedi la pagina 385) sono separate da linee tratteggiate. La scissione del β -carotene produce vitamina A₁ (retinolo) (b). L'ossidazione a livello di un gruppo alcolico produce acido retinoico (d), un ormone che regola la crescita genica. Il retinale si combina con la proteina opsina per formare la rodopsina (non mostrata), il pigmento della visione

in natura. Al buio, il retinale della rodopsina è nella forma 11-cis. Quando una molecola di rodopsina viene eccitata dalla luce, il 11-cis-retinale va incontro a una serie di reazioni e si convertono a tutto-trans-retinale (e), inducendo un cambiamento conformazionale in tutta la molecola della rodopsina. Questa trasformazione nelle cellule a bastoncello della retina produce un segnale elettrico che passa al cervello. La trasduzione visiva, un argomento che tratteremo nel Capitolo 12.

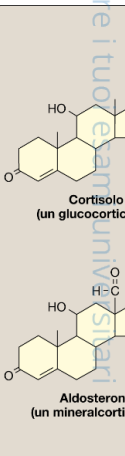
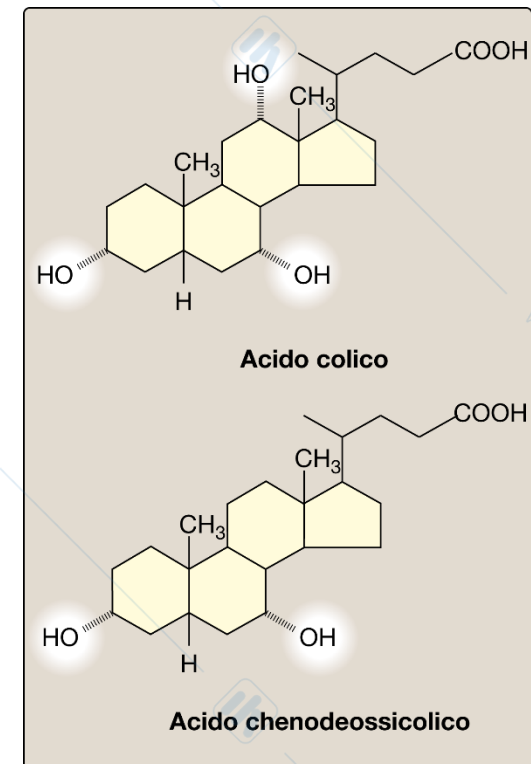
Steroidi

Struttura di base degli steroidi: Ciclopentanoperidrofenantrene



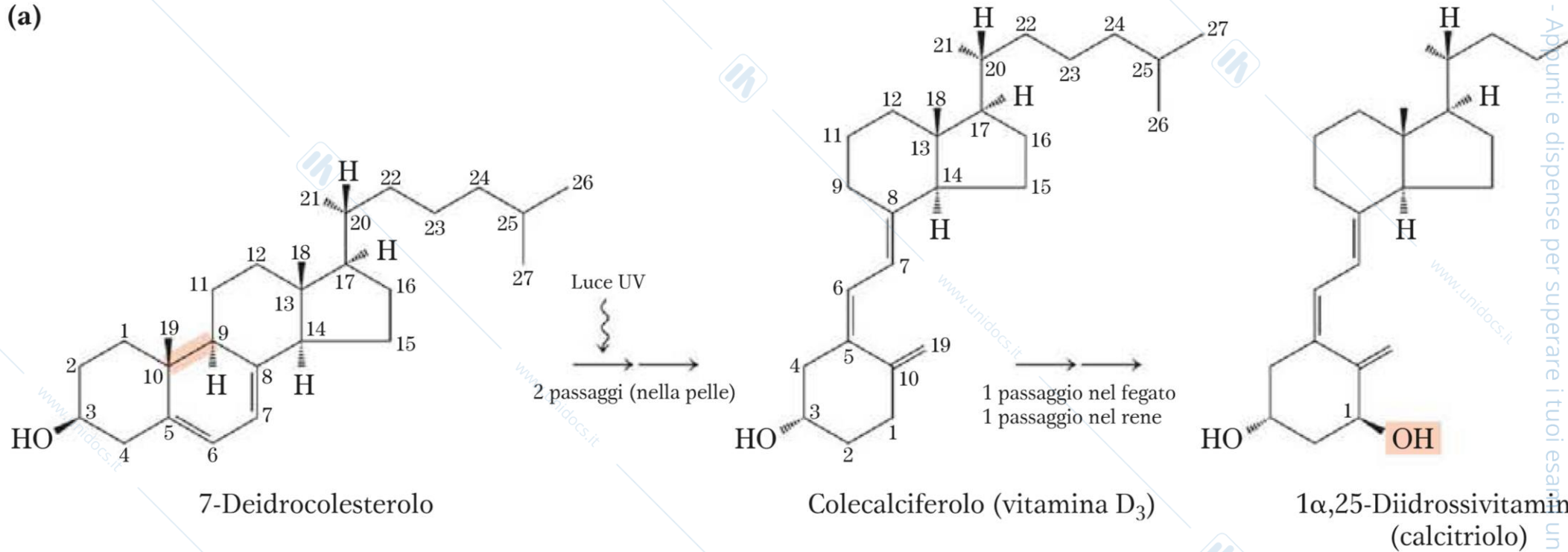
- ✓ Conferiscono rigidità alle membrane
- ✓ Nei vegetali → fitosteroli (non vengono assorbiti a livello intestinale)

Acidi biliari



Vitamina D

(a)



Prostaglandine, Trombossani e Leucotrieni

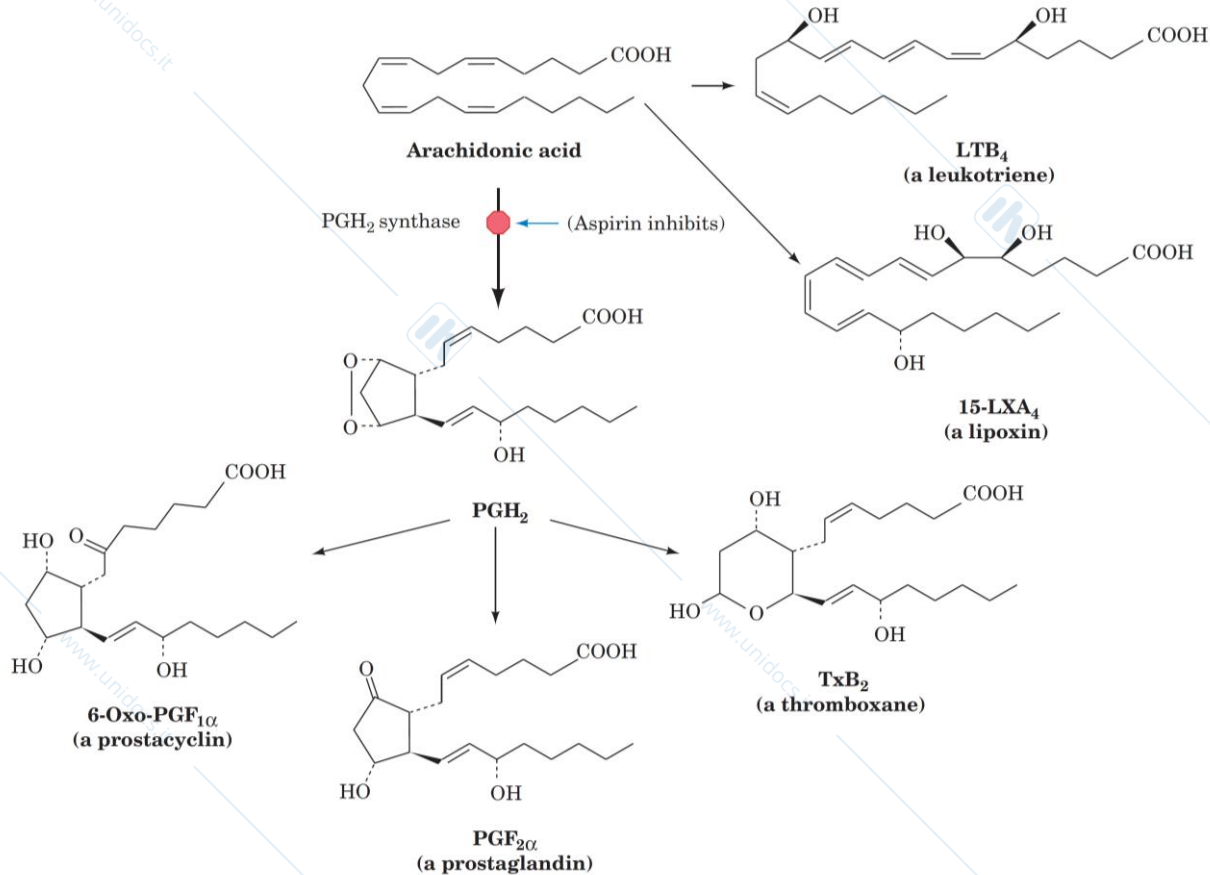


Figure 9-12 | Eicosanoids. Arachidonate is the precursor of prostaglandins (PG), prostacyclins, thromboxanes (Tx), and lipoxins (LX). Arachidonate also leads to leukotrienes. Although only a

single example of each type of eicosanoid is shown, each has numerous physiologically significant derivatives, which are designated by letters and subscripts (e.g., **PGH₂** for **prostaglandin H₂**).

- ✓ Derivano dal metabolismo dell'ac. Arac
- ✓ Leucotrieni → NON formano strutture
- ✓ Prostaglandine → formano strutture cic
- ✓ Trombossani → formano strutture cicl