

ITIS "G.C.FACCIO" VERCELLI – DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Prof. Paolo Rosso**LIPIDI****Introduzione**

I lipidi sono una classe di composti eterogenea, tutte insolubili o poco solubili in acqua. Sono molecole più piccole degli zuccheri e proteine, sono dei combustibili le cellule traggono l'energia necessaria alla loro vita o per meglio svolgere le loro funzioni. Sono lipidi le vitamine, gli ormoni ed altre sostanze che fungono da mediatori. Dal punto di vista fisico sono sostanze solide e liquide con elevata densità. I lipidi solidi vengono detti **grassi**, quelli liquidi **oli**. Nelle cellule i lipidi hanno due funzioni energetica e strutturale. Energetica perché metabolizzando una molecola di lipide si ottengono circa 9 Kcal ma entrano nella costituzione delle membrane biologiche, servono come struttura di sostegno, molte vitamine e ormoni sono dei lipidi. Si possono legare con zuccheri e proteine formando sostanze molto complesse che regolano l'attività biologica.

Classificazione dei lipidi

I lipidi si possono classificare in due categorie:

- *Lipidi complessi* sono detti saponificabili
- *Lipidi semplici* sono detti in saponificabili

I lipidi sono sostanze che possono avere doppi legami da un numero minimo di uno a quattro in saturazioni. Possono essere saturi e possono esseri legati con la glicerina formando i gliceridi.

Chimica dei lipidi

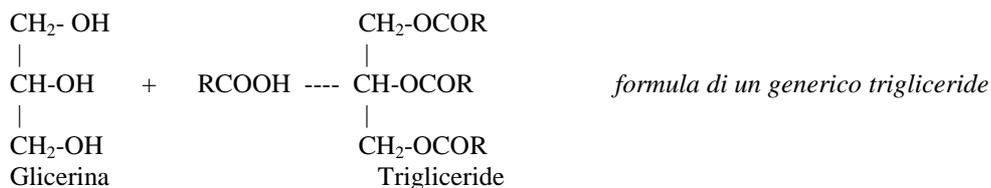
Gli acidi grassi posseggono un gruppo definito carbossilico, oltre alla catena idrocarburica satura o insatura. Vi sono due parti nella molecola la prima che è minoritaria come massa è la parte polare ed è rappresentata dal gruppo carbossilico $-COOH$ dove la parte che si dissocia è legata al gruppo positivo per l'idrogeno e negativa per l'ossigeno. Il gruppo si dissocia come $-COO^-$ e H^+ visto le cariche positive e negative, mediante legame ad idrogeno si attraggono con l'acqua. Si riportano alcuni acidi grassi e alcuni dati fisici:

Nome	Atomi di carbonio	Punto di fusione
Saturi		
Laurico	C 12	44,2°C
Miristico	C 14	53,9°C
Palmitico	C 16	63,1°C
Stearico	C 18	69,6°C
arachidico	C 20	76,5
Insaturi		
Oleico	C 18	13,4°C
Linoleico	C 20	-5°C
Linolenico	C 20	-11°C
Arachidonico	C 16	-49,5°C

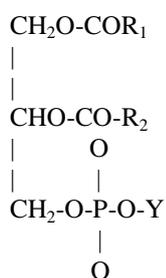
Come si osserva dalla tabella gli acidi grassi saturi hanno un punto di fusione più elevato di quelli insaturi; tutto questo è dovuto al fatto che gli acidi saturi presentano una struttura più compatta al contrario degli insaturi, dove c'è una struttura differente attorno al doppio legame che forma un ripiegamento dovute alle interazioni deboli di attrazione tra le cariche.

Gliceridi

Sono composti legati con legami esterei ovvero dal punto di vista organico sono degli esteri. Hanno una struttura complessa da cui si originano altri composti. In funzione del numero di molecole di acido grasso che reagiscono abbiamo i monogliceridi i digliceridi oppure i trigliceridi:



I trigliceridi sono i materiali di riserva e si trovano immagazzinati nelle cellule adipose. Possono essere saturi o insaturi possono avere lo stesso acido e quindi essere semplici oppure formati da acidi diversi ed essere chiamati misti. La maggioranza degli acidi naturali sono misti. Insolubili in acqua essi si dispongono con le teste polari dalla parte del liquido polare, viceversa con la parte idrofoba si rivolgono sempre verso la parte apolare. Si formano degli aggregati molecolari rotondeggianti dette *micelle*, hanno dimensioni microscopiche. Nei fosfolipidi esiste un'altra disposizione detta a *foglietti* dove le catene sono disposte parallelamente le une sulle altre orientate in modo da esporre al solvente la testa polare, mentre la parte idrocarburica si trova al centro ed intrappola eventuale materiale apolare. Gli aggregati che si vengono a formare hanno una dimensione maggiore rispetto alle micelle. I fosfolipidi sono derivati dai lipidi e presentano un gruppo fosforico legato al terzo gruppo carbossilico:



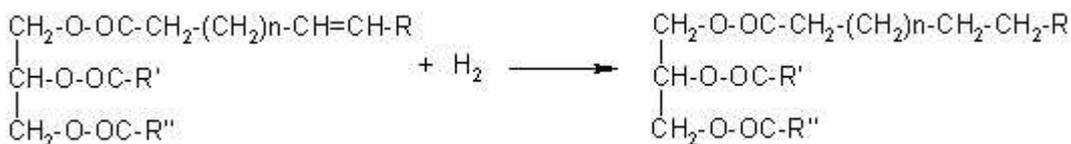
Dove il gruppo Y può essere: $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)$
 La prima si chiama anche *cefalina*, la seconda *lecitina*

Reazioni dei lipidi:

Saponificazione la reazione consiste nel trattare il trigliceride con idrossido di sodio per la precisione tre molecole, nel sistema biologico la reazione avviene per mezzo di enzimi quali la lipasi, a bassa temperatura. Il prodotto viene detto sapone ed è un sale dell'acido carbossilico a catena lunga, liberando glicerina:

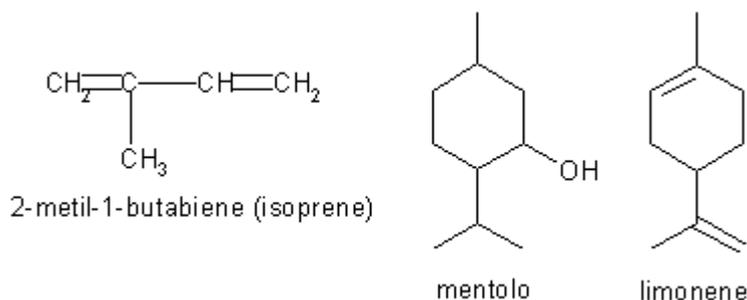


Idrogenazione questa reazione comporta la saturazione dei doppi legami e viene sfruttata industrialmente per trasformare gli oli in grassi. La reazione consiste nell'aggiungere idrogeno con catalizzatori a base di nichel, a differenti temperature. Le margarine sono grassi alimentari ottenuti per idrogenazione catalitica di un'emulsione in acqua di oli vegetali. Il burro invece è una miscela di trigliceridi in cui sono presenti grassi a catena corta, massimo 16 atomi di carbonio.



Idrogenolisi questa reazione comporta la scissione dei legami esterei mediante riduzione operata con idrogeno in presenza di una miscela di ossidi a base di cromo e rame. Si lavora a temperature dell'ordine di 150°C e a pressioni di 300 atm. I prodotti che si ottengono sono la glicerina e alcol corrispondente.

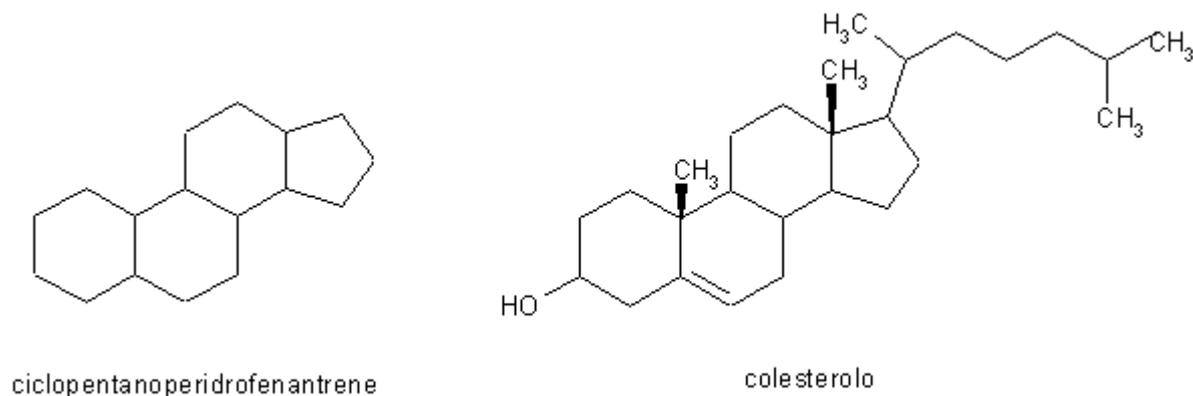
squalene. La reazione di attacco della molecola di isoprene con se stessa, è una reazione testa coda, nella quale possono attaccarsi anche tre o più molecole.



Steroidi

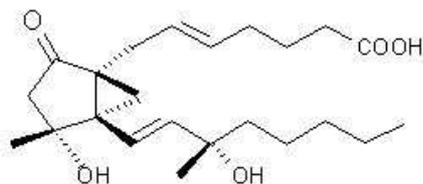
Sono caratterizzati nell'essere derivati da una struttura a quattro anelli condensati tre sono a sei atomi di carbonio ed una a cinque atomi di carbonio. Si tratta di una famiglia di numerose sostanze, che dal punto di vista biologico e farmacologico ricoprono un ruolo fondamentale. Si ricordano tra le varie molecole i sali biliari, gli ormoni maschili e femminili, il colesterolo le vitamine liposolubili che sono la vitamina A,D,E,K.

Il colesterolo è lo steroide più importante e abbondante nei tessuti degli animali. Componente delle membrane biologiche e della sostanza bianca che riveste i nervi (mielina).



Prostaglandine

Sono acidi grassi a 20 atomi di carbonio, particolarmente abbondanti nel liquido seminale prodotte dalle vescicole seminali. Sono formate da un anello ciclico a cinque atomi di carbonio insaturo, con gruppo alcolici o che tonici con attaccate almeno 14 atomi di carbonio. Sono una classe di composti formati almeno da 16 tipi diversi. Si trovano nel tessuto adiposo, nel liquido mestruale ed in altri tessuti. Dal punto di vista farmacologico entrano nei processi fisiologici del dolore, nella regolazione della pressione ematica, nel controllo del ritmo del sonno e della veglia, nella coagulazione del sangue e nelle funzioni riproduttive. Contraggono la muscolatura uterina ed hanno un ruolo importante nel parto.



Attività di laboratorio

Esperienze differenti si possono fare in laboratorio sui lipidi

Ricerca dei lipidi nei cibi:

si preleva una piccola porzione di campione ben omogeneizzato, tratto con una piccola quantità di cloroformio o diclorometano, viene agitato in provetta violentemente, il tutto è trasferito con un contagocce su di una carta da filtro. Si fa evaporare il solvente e la presenza di lipidi è segnalata dalla comparsa di un alone di unto vista in controluce. Si confronta con una prova in bianco realizzata dal solo solvente evaporato su di un dischetto di carta da filtro, che non lascerà nessuna macchia di unto.

Determinazione dei lipidi saponificabili e in saponificabili:

Si prende un pallone da 250 ml ad un collo, si aggiungono 7 g di grasso, si aggiungono 80 ml di idrossido di potassio e si fa scaldare a ricadere con cuffia termostata sotto cappa per circa un'ora e mezzo. Si raffredda e si travasa il tutto nell'imbuto separatore da 250 ml. Si aggiungono 50 ml di etere di petrolio (50°C 70°C)nell'imbuto separatore. Si sbatte cautamente facendo sfiatare, si attende che il tutto si stratifica. Si versa lo strato inferiore costituito da acqua, si ripete in un altro imbuto separatore da 250 ml, la stessa operazione. La fase eterea contiene i lipidi insaponificabili la fase acquosa contiene i sali dei lipidi saponificabili. Si riuniscono le fasi acquose che vengono acidificate con acido solforico. Si aggiunge 70 ml di etere si agita si lascia stratificare. Ripetere l'operazione di estrazione un'altra volta quindi neutralizzare. Distillare l'etere sotto cappa con molta cautela. Si essicca il pallone in stufa a 100°C. il residuo è formato da acidi grassi saponificabili.

Tutte le fasi eterree della prima parte di estrazione contengono gli acidi grassi insaponificabili, ovvero quelle che per mancanza del gruppo carbossile non hanno reagito con la potassa. Lavare le fasi eterree con alcol etilico a 50°, separare la fase eterea dall'alcol, l'etere è eliminato per distillazione usare una cuffia termostata sotto cappa con molta precauzione, perché l'etere è molto volatile ed infiammabile. Il residuo costituito dal residuo insaponificabile si mette in stufa a 100°C e si pesa per calcolare la resa.

Cromatografia su strato sottile per i lipidi e fosfolipidi:

Preparata la miscela di lipidi o fosfolipidi si può eseguire una separazione con la cromatografia su strato sottile. Si attiva la lastrina riponendola in stufa a 100°C per eliminare l'acqua, si prepara la miscela eluente che è costituita da **cloroformio, metanolo, acido acetico, acqua nei rapporti 82:10:5:3** in volume. La miscela si mette in un bicchiere o nella vaschetta per cromatografia, si lascia saturare la vaschetta per un tempo minimo di un'ora. Si procede all'inseminazione dei campioni sulla lastrina; la lastrina è posta nel bicchiere o nella vaschetta e si procede all'analisi. Quando il solvente ha raggiunto la sommità della lastrina che è stata segnata in precedenza, si estrae la lastrina si mette in stufa o si secca in aria. Si possono osservare le lastrine in UV oppure spruzzare con una soluzione così costituita:

Solfato di ammonio al 20%, con 4 ml di acido solforico concentrato. Il tutto in stufa a 200°C per almeno 15 minuti. Si estrae la lastrina dalla stufa si calcolano gli Rf degli acidi grassi. Si evidenziano delle macchie di colore marrone scuro.

Estrazione dei grassi dal rosso d'uovo:

Si fanno bollire due uova e si estraggono i rossi d' uovo. Si aggiunge una miscela formata cloroformio-metanolo in rapporto 2:1 nella misura di 90 ml nell'imbuto separatore, si estrae, la soluzione è filtrata su filtro a pieghe. Si estrae ancora con altri 30 ml di cloroformio. Si filtrano ancora gli estratti di cloroformio. Si distilla il solvente sotto cappa con molta cautela non utilizzare fiamme libere, all'estratto si aggiungono 50 ml di acetone si raffredda per precipitare i fosfolipidi. Si filtra e nella soluzione passano i lipidi ed il colesterolo, nel filtro rimangono i fosfolipidi. I fosfolipidi si sciolgono in 40 ml di etere di petrolio (40 60° C), la beuta viene conservata in frigo per la cromatografia.

La soluzione acetonica viene trattata con 30 ml di KOH al 15% in alcol, si monta il refrigerante a ricadere, il tutto per almeno 30 minuti. Si raffredda e si tratta la miscela con 80 ml di etere etilico in due porzioni, nell'acqua ci sono i lipidi saponificabili, nell'etere è presente il lipide insaponificabile il colesterolo Si filtra si distilla l'etere sotto cappa con molta cautela senza usare fiamme libere. Si determina il punto di fusione (150°C) il colesterolo si può riconoscere con il saggio di **Salkowski**. *Sciogliere il colesterolo in 2 ml di cloro metano, con molta cautela aggiungere 2 ml di acido solforico concentrato, facendolo scivolare lungo le pareti della provetta. Si osserva una colorazione gialla nello strato inferiore e rossa nello strato superiore.*

La spettrofotometria e la gascromatografia verranno trattate dall'analisi tecnica.