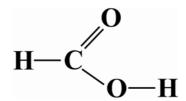
7 - GRASSI (LIPIDI)

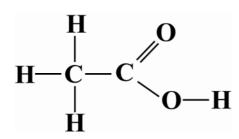
Gli **acidi carbossilici** sono sostanze costituite da molecole più o meno grandi. La molecola più piccola è quella dell'acido formico (che richiama alla mente il morso delle formiche rosse); tale sostanza ha formula CH₂O₂. L'atomo di carbonio è munito dei soliti quattro punti di aggancio (possibilità di formazione di

quattro legami), l'ossigeno ne ha due e l'idrogeno uno soltanto; uno dei due ossigeni è vincolato al carbonio con un doppio legame; l'altro ossigeno con un solo legame; quindi è disponibile ancora uno, utilizzato da uno dei due idrogeni. Ciò che è importante è la presenza del gruppo "-OH" definito, nella precedente sheda, gruppo "ossidrile"; esso rende la molecola dell'acido formico affine a quella dell'acqua e quindi tale sostanza è idrosolubile. L'acido formico si scioglie bene in acqua e forma una soluzione particolare. Nella scheda 5 avevamo fornito la definizione del pH di una soluzione in funzione della concentrazione degli ioni idrogeno [H⁺] in acqua. Un buon numero delle molecole di acido formico presenti nella soluzione acquosa si comportano nel seguente modo:



Per mettere in evidenza la particolare struttura della molecola dell'acido formico, i chimici usano descriverla con la formula **HCOOH**.

HCOOH ⇒ HCOO. + H₊



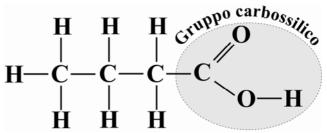
Per mettere in evidenza la struttura della molecola dell'acido acetico, i chimici usano descriverla con la formula **CH₃OOH**.

In altri termini una parte delle molecole si dissocia in anioni relativamente complessi (ioni negativi HCOO) e cationi costituiti dall'idrogeno (ioni positivi H⁺); questi ultimi vanno ad aumentare la concentrazione [H⁺] della soluzione e quindi il valore del pH diminuisce. Ciò significa che l'acido formico ha una reazione acida.

Un altro acido carbossilico è quello acetico; il comune aceto che, come è ben noto, si scioglie bene in acqua e fornisce una reazione tipicamente acida. La molecola è più grande (infatti è costituita da due atomi di carbonio). Ciò che preme mettere in evidenza è la presenza del cosiddetto **gruppo carbossilico** "COOH", che caratterizza una estremità delle molecole di tutti gli acidi carbossilici. Un ulteriore esempio è dato dall'acido

butirrico, responsabile dell'odore tipico del burro rancido.

L'acido formico ha una molecola con un solo atomo di idrogeno (H) legato a quello di carbonio costituente il gruppo carbossilico. L'acido acetico ha una molecola con un gruppo CH3 legato a quello di carbonio costituente il gruppo carbossilico. La molecola dell'acido butirrico è più complessa; ad una estremità è presente il solito gruppo carbossilico (COOH); l'estremità opposta è caratterizzata dal gruppo CH3 (detto gruppo *metilico*, perché simile alla molecola del metano CH4 con un atomo di idrogeno in meno); in mezzo sono presenti due gruppi CH2. Per mettere in evidenza tali



Per mettere in evidenza la struttura della molecola dell'acido butirrico, i chimici usano descriverla con la formula CH₃(CH₂)₂COOH. Nella figura è evidenziato il **gruppo carbossilico** "COOH".

caratteristiche i chimici scrivono la formula di tale sostanza nel seguente modo: CH₃(CH₂)₂COOH.

Quelle descritte sono molecole piccole, nelle quali le caratteristiche del gruppo carbossilico (solubilità in acqua e acidità) risultano prevalenti. Vi sono altri acidi carbossilici costituiti da molecole più grandi. L'acido stearico ha formula $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. La molecola è tipicamente quella di un acido carbossilico, con le estremità identiche a quella dell'acido butirrico, ma con una lunga catena di 16 atomi di carbonio (altrettanti gruppi CH_2) fra le estremità CH_3 e COOH. Altri esempi sono l'acido oleico, l'acido benzoico, ecc.... Molti acidi carbossilici sono costituiti da molecole ancora più complesse, ma ciò rappresenta un argomento che interessa maggiormente i chimici. Ciò che preme sottolineare è il fatto seguente: in generale gli acidi carbossilici costituiti da molecole grandi, sono poco o nulla solubili in acqua e danno una reazione meno acida.

Gli **alcooli** sono sostanze organiche le cui molecole sono caratterizzate dalla presenza del gruppo ossidrile "**-OH**". Le molecole possono essere più o meno complesse e più o meno grandi; ciò che importa è la presenza del gruppo ossidrile. Nella figura sottostante sono rappresentate le molecole di tre alcoli; l'alcool metilico (anche detto metanolo, quello con molecola più templi-ce, talora presente nel-le bevande alcoliche

e capace di produrre seri danni all'organismo), l'alcool etilico (anche detto etanolo, quello più noto e diffuso) ed il **glicerolo** (che più ci interessa per quanto studieremo più avanti).

La presenza del gruppo ossidrile permette di classificare gli alcoli come sostanze idrosolubili. Il glicerolo è caratterizzato dalla presenza di ben tre gruppi ossidrili, è un alcool molto solubile in acqua ed è molto importante, in quanto può legarsi agli acidi carbossilici con modalità che non descriveremo nei dettagli. Ci deve bastare il sapere che sono i gruppi ossidrili (OH⁻) ed i gruppi carbossilici (COOH⁻) i responsabili di questa unione di più molecole per formarne di molto più grandi.

La molecola di glicerolo è formata da 14 atomi. L'acido stearico, che abbiamo citato prima, ha una molecola formata da 56 atomi; altri acidi carbossilici hanno molecole paragonabili; l'acido oleico, che ha formula $CH_3(CH_2)_8CH=CH(CH_2)_7COOH$, ha una molecola costituita da 57 atomi; l'acido palmitico, che ha formula $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, ha una molecola un po' più piccola, con 50 atomi. Queste quattro molecole possono unirsi per formarne una sola molto più grande, costituita da oltre 170 atomi. Attenzione! Sappiamo che gli atomi sono molto piccoli, a tal punto che un insieme formato anche da un numero molto elevato costituisce comunque un'entità sempre microscopica. La molecola risultante dall'unione di una di glicerolo e da quelle dei tre acidi carbossilici succitati è poco più grande di 10^{-7} cm, oltre 10 volte più grande di un singolo atomo di carbonio, ma circa 100.000 volte più piccola di un millimetro.

Si conoscono numerosi acidi carbossilici, con catene di gruppi CH₂ più o meno lunghe. In ogni caso **l'unione delle molecole di tre acidi carbossilici con una di glicerolo costituisce un grasso (lipide)**. Questi lipidi vengono anche detti **trigliceridi**. I grassi hanno una funzione prevalentemente energetica. Bruciando un grammo di trigliceridi si ottiene energia per un valore di 9,3 kcal (38,9 kjaule), più del doppio di quella che si ottiene bruciando 1 grammo di zuccheri (3,8 kcal = 15,9 kjaule).

Esercizio. Quanti grammi di zuccheri (mz) o di grassi (mg) occorre bruciare per portare ad ebollizione un litro d'acqua (m=1.000 g), a partire da una temperatura di 20 °C ($\Delta T=100-20=80$ °C)? La quantità di calore "Q" necessaria è pari a $Q=\Delta T\cdot m$ 80·1.000 = 80.000 cal. = 80 kcal. Per cui mz=80:3,8=22,2 g. Sembrerebbe che per far bollire un litro d'acqua in un pentolino sia sufficiente scaldarlo con un fuoco ottenuto bruciando due cucchiai di zucchero. Ciò è vero in teoria, cioè alla condizione che tutta l'energia liberata dalla combustione venga assorbita dall'acqua senza dispersioni. In realtà occorre bruciarne ben di più, in quanto buona parte del calore finisce con lo scaldare anche il metallo del pentolino e soprattutto l'aria che sta intorno. In linea di massima vale il principio per cui l'energia chimica contenuta nelle sostanze organiche, quando viene liberata in un processo di combustione, non viene tutta utilizzata per gli scopi previsti, ma la maggior parte viene "sprecata". Il calcolo sopra descritto per gli zuccheri può essere effettuato anche per i grassi: mz=80:9,3=8,6 g, quindi un valore pari a 2,5 volte inferiore a quello ottenuto precedentemente a conferma del maggiore valore energetico dei lipidi rispetto ai glicidi.

I lipidi sono sostanze comuni nel mondo vivente. Gli **olii** sono "grassi liquidi" presenti prevalentemente nelle piante (per esempio l'olio di oliva e tutti gli oli ottenuti dai semi quali colza, mais, noci,...). I grassi animali sono in genere (con un linguaggio poco ortodosso) "solidi" (meglio dire "hanno una più alta temperatura di fusione"). Esempi sono il lardo ed il burro. In generale le carni, in misura più o meno rilevante (meno nel pesce e molto nella carne di maiale) contengono grassi. Essi sono presenti, in quantità significativa, anche nel latte e quindi nei formaggi.

In generale i grassi sono utilizzati come riserva energetica negli organismi animali. Essi sono accumulati durante i periodi nei quali le disponibilità alimentari sono abbondanti (per es, stagione calda). Quando è

necessario consumare energia per compiere i processi vitali, ma non vi è sufficiente cibo a disposizione, vengono intaccate le riserve di grassi accumulate precedentemente. Alcuni animali, per esempio, che devono superare le critiche condizioni invernali dominate da neve e gelo, alla fine della stagione invernale, si ritrovano con una riduzione di quasi il 50 % del loro peso; quasi tutto grasso accumulato nel periodo estivo. Alcuni piccoli animali, caratterizzati da un elevato consumo energetico giornaliero, subiscono forti variazioni di peso (anche fino al $20 \div 30$ %) nell'arco della giornata; per esempio i piccoli uccelli o i micromammiferi hanno un metabolismo basale così elevato (consumo energetico minimo indispensabile per il mantenimento in vita, senza compiere attività di qualunque tipo) che, durante il riposo notturno, perdono un quinto ed anche un quarto del loro peso.

Le donne hanno maggiori capacità di accumulare grassi rispetto agli uomini. Questo aspetto è oggi poco apprezzato, ma indispensabile migliaia di anni fa, quando gli uomini erano fortemente condizionati dalla Natura e quindi dalla alternanza di periodi di abbondanza di cibo e di carestia. La capacità di accumulare grassi di riserva, era indispensabile per la sopravvivenza, non solo della donna adulta ma, ciò che più interessa ai fini della sopravvivenza della specie, del feto e del neonato. Oggi, con le diete e con le attività sportive, si cerca di ridurre al minimo gli effetti della capacità di accumulare grassi che la Natura ci ha fornito nel corso dei tempi geologici dell'evoluzione.

Non sempre i grassi vengono accumulati come riserva energetica. Un tipico esempio è dato dalle masse di lipidi che circondano i reni dei mammiferi per fini protettivi; addirittura neppure soffrendo la fame si ha una riduzione di tali accumuli. Un altro esempio è lo strato di grasso sottocutaneo dei mammiferi che vivono in ambienti freddi; i casi più eclatanti sono le balene, i delfini, le foche,... ma vale la pena citare anche alcuni uccelli, fra i quali i pinguini.

I "trigliceridi" vengono denominati in tal modo perchè tutti e tre i siti della molecola di glicerolo adatti all'attacco di altre molecole sono impegnati da acidi carbossilici. Ma vi sono alcuni lipidi che concedono uno dei tre siti per la formazione di legami con molecole diverse.

Il fosforo (**P**) è un elemento secondario indispensabile (oligodinamico; vedi **scheda 1**), costituito da atomi con numero atomico Z = 15. L'atomo di fosforo può dare origine a 5 legami; per esempio può legarsi ad alcuni atomi di ossigeno e di idrogeno per formare le molecole dell'acido fosforico (H_3PO_4). Si tratta di una sostanza che si scioglie facilmente in acqua liberando ioni idrogeno (H^+) e quindi dando una reazione tipicamente acida (con diminuzione del pH; vedi **scheda 5**):

$$H_3PO_4 \Rightarrow H_2PO_4^{-} + H^{+}$$

 $H_2PO_4^{-} \Rightarrow HPO_4^{2-} + H^{+}$

Quindi si formano cationi H^+ (piccoli nuclei di idrogeno positivi responsabili dell'incremento dell'acidità della soluzione acquosa) ed anioni $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (ioni negativi recanti una o due cariche negative), cioè

gruppi di atomi fra loro legati in una sorta di frammento di molecola che, nel linguaggio chimico, sono detti "gruppi fosfati"; questi sono molto reattivi e tendono a legarsi facilmente a molecole di altre sostanze, fra le quali, anche quelle del glicerolo.

I **fosfolipidi** sono costituiti dall'unione di una molecola di glicerolo, con due di acidi carbossilici e con un gruppo fosfato (questo, a sua volta, può ancora essere legato ad una ulteriore molecola). In sintesi si tratta di una grande molecola caratterizzata da due estremità dal comportamento opposto. Una estremità è costituita dal gruppo fosfato, che è idrofilo (affine all'acqua o ai solventi polari); l'estremità opposta è costituita (come i trigliceridi) da un gruppo CH₃ che è idrofugo (affine ai solventi apolari come, per esempio, i solventi per vernici e la benzina).

I **glicolipidi** sono costituiti dall'unione di una molecola di glicerolo, con due di acidi carbossilici e con una molecola piccola di carboidrato (al posto del gruppo fosfato); anche in questo caso abbiamo una estremità idrofila (quella con lo zucchero) ed una idrofuga (CH₃).

Nei viventi i fosfolipi ed i glicolipidi hanno funzione prevalentemente plastica, cioè non servono tanto per la produzione di energia, ma vengono utilizzati come sostanze per la costruzione di strutture cellulari. Le **cere** sono un esempio di fosfolipidi utilizzati come rivestimento protettivo di tegumenti, del pelo, del piumaggio degli uccelli e si trova sulle foglie e sui frutti di molte piante e sull'esoscheletro di molti insetti.

Fra questo gruppo di sostanze vengono generalmente compresi anche gli steroidi; tuttavia non hanno struttura facilmente richiamabile a quella dei lipidi sopra descritti. La loro struttura molecolare è più complessa e non è il caso, in questa sede, procedere ad una descrizione dettagliata. Conviene invece ricordare che tra queste sostanze è compreso anche il **colesterolo**. Esso è un costituente essenziale delle membrane cellulari e forma gran parte delle guaine che "foderano" le cellule del sistema nervoso. È presente in molti cibi (carne, formaggio, tuorlo d'uovo) ed è sintetizzato dal fegato a partire da acidi carbossilici. Una eccessiva quantità di colesterolo nel sangue può comportare l'otturazione dei vasi sanguigni (arterosclerosi). Molti ormoni, infine, sono costituiti da steroidi.