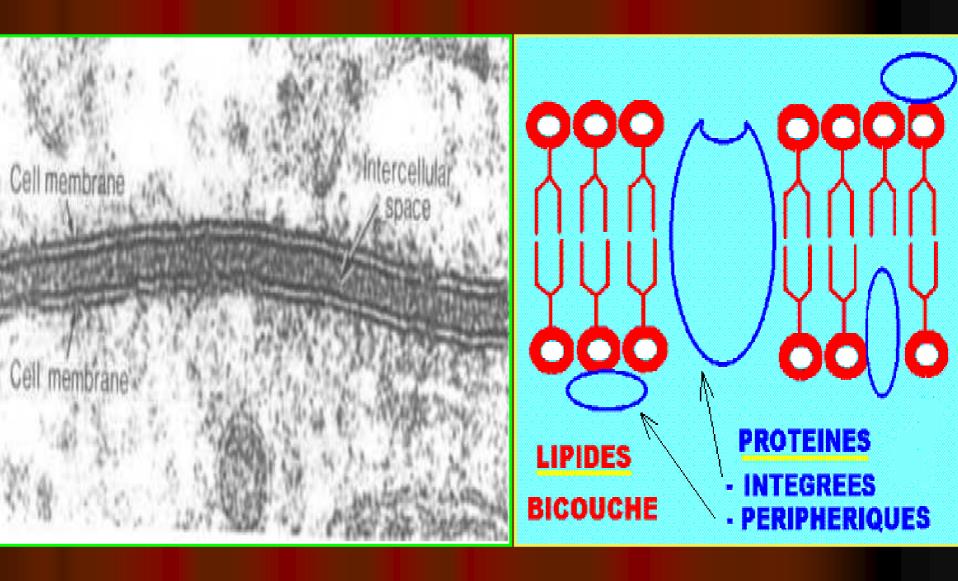
Chapitre 2. Les lipides

2.1. Définition

Ce sont des molécules organiques insolubles dans l'eau (lipos) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme le benzène, le chloroforme, l'éther, ... comprenant au moins un acide gras. Sont attachés aux lipides rattachés aux lipides, en raison de leur insolubilité dans l'eau, le cholestérol, les stéroïdes, la vitamine D, qui sont des dérivés polyisopréniques.

2.2. Rôle biologique

- Les lipides représentent environ 20 % du poids du corps.
- Ils sont une réserve énergétique mobilisable : 1g lipides 9 Kcal
- Ils ont un rôle de précurseurs : stéroïdes, vitamines, prostaglandines.
- Deux acides gras insaturés sont des facteurs nutritionnels essentiels: acide linoléique et acide linolénique.
- Les membranes ont une structure lipidique.



La structure membranaire est bicouche lipidique

2.3. Les acides gras

2.3.1 Les acides gras saturés: Constitués d'une chaîne hydrocarbonée de caractère hydrophobe pouvant servir dans la classification des AG et une fonction acide à caractère hydrophile. Ils ont la formule générale suivante:

 $[CH_3 - (CH2)_n - COOH]$ tel que n≥1: $C_nH_{2n}O_2$, Le premier C est le carboxyle



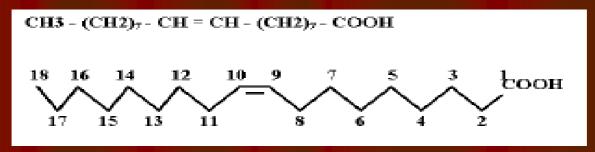
Classification des AGS: On peut classer Les AG en fonction du nombre de C dans la chaîne carbonée

NOMBRE DE	NOM SYSTEMATIQUE	NOM USUEL
CARBONES		
4	n-butanoïque	butyrique
6	n-hexanoïque	caproïque
8	n-octanoïque	caprylique
10	n-décanoïque	caprique
12	n-dodécanoïque	laurique
14	n-tétradécanoïque	myristique
16	n-hexadécanoïque	palmitique
18	n-octadécanoïque	stéarique
20	n-eicosanoïque	arachidique
22	n-docosanoïque	béhénique
24	n-tétracosanoïque	lignocérique

2.3.2 Les acides gras insaturés

- a. Les acides gras monoinsaturés: Dans les acides gras insaturés, la position de la première double liaison peut s'exprimer :
 - soit en partant du carboxyle (1er carbone) ; le symbole est Δ
- soit en partant du méthyl (dernier carbone) ; le symbole est oméga ω . En médecine clinique et en biologie, la désignation des acides gras insaturés la plus courante est celle qui fait appel au symbole oméga (ω).

Exemple: L'acide oléique C18 : 1 ω_9 , L'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω_9).

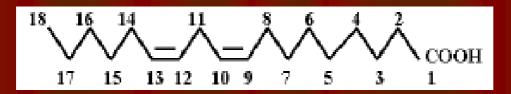


Classification des AGI:

NOM USUEL	POSITIONS DES DOUBLES LIAISONS	SYMBOLE
acide palmitoléique	C9	C16 : 1 Δ ⁹
acide oléique	C9	C18 : 1 ∆ ⁹
acide linoléique	C9 et C12	C18 : 2 ∆9,12
acide linolénique	C9, C12 et C15	C18: 3 ∆9,12,15
acide arachidonique	C5, C8, C11, et C14	C20: 4 \(\Delta 5,8,11,14 \)

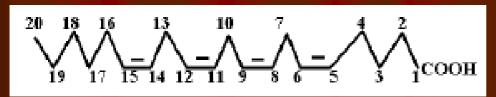
b. Les AG polyinsaturés:

- 1. Famille linoléique (ω_6)
- Acide linoléique C18 : 2 ω_6 ; L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3-4 g). C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons (ω 6, 9). Il conduit par voie enzymatique à l'acide arachidonique dans l'organisme.

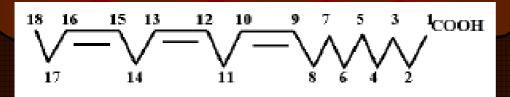


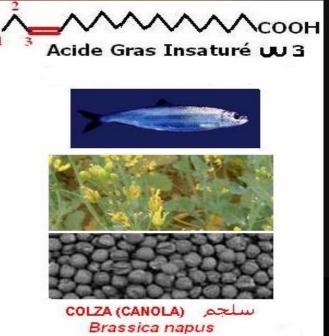
• Acide arachidonique C20 : 4 ω_6 , Il possède 4 doubles liaisons en $\omega_{6,\,9,\,12,\,15}$. L'acide linoléique donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique à 20 C et 4 doubles liaisons. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide

arachidonique devient indispensable.



- 2. Famille linolénique (ω_3)
 - Acide α linolénique C18 : 3 ω_3 . Il possède 3 doubles liaisons en $\omega_{3,6,9}$



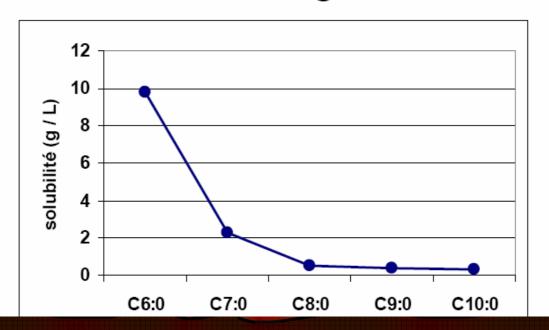


2.3.3. Propriétés des acides gras a. Propriétés physiques :

1. Solubilité:

- La solubilité baisse en fonction du nombre de C, et à partir de 10C, l'AG devient insoluble dans l'eau.
- Ils sont soluble dans les solvant apolaire tels que le chloroforme, le benzène....

Solubilité des acides gras dans l'eau



Lipides et phase aqueuse

La formation de cages de solvatation autour de la partie apolaire est endergonique, elle nécessite la rupture des liaisons hydrogènes de l'eau.

2. Point de fusion:

- Augmente avec le nombre de C.
- diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente.
 Ils sont liquides à 20° C si n <10 C solides si n ≥ 10 C

b. Propriétés chimiques :

- a. Oxydation des doubles liaisons:
- L'oxydation énergique par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses

- L'oxydation enzymatique intracellulaire de l'acide arachidonique par la cyclooxygénase donne les prostaglandines:
- ✓ Rresponsables sur la contraction des muscles lisses.
- ✓ La régulation métabolique
- ✓ l'agrégation plaquettaire.

L'inhibition de la cyclooxygénase des plaquettes par l'aspirine est utile en thérapeutique (antiagrégant plaquettaire).

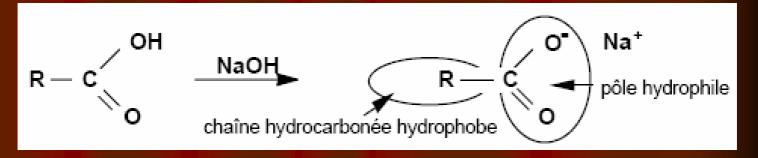
b. Estérification:

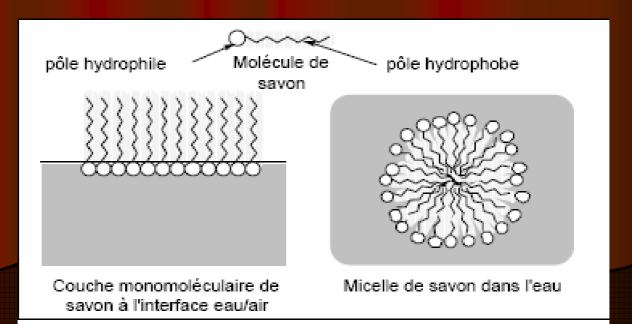
La présence du carboxyle permet l'estérification des AG avec les alcools.

C. Formation de sels de sodium ou potassium:

- Le savon, de propriété moussante, mouillante et émulsionnante.
- Les savons se dissocient en Na⁺ + R-COO⁻

L'anion a deux pôles appelé amphiphile ou amphipathique, il est tensioactif donc abaisse la tension superficielle de l'eau.





d. Réaction d'Addition :

On peut additionner les halogènes aux doubles liaisons des AGI tel que chaque in saturation fixera 2 atomes d' Iode par exemple. De ce fait on peut déterminer le nombre de double liaison dans l'AGI.

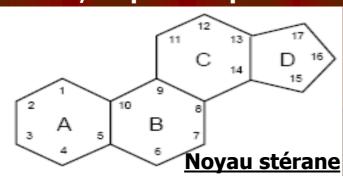
$$R - CH = CH - (CH2)_{n} - COOH \xrightarrow{+ I_{2}} R - CH - CH - (CH2)_{n} - COOH$$

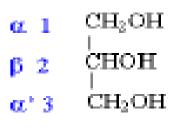
2.4 Les alcools

On retrouve dans lipides différents alcools à savoir:

a. Le glycérol: C'est un trialcool qui se rattache à la formule des sucres par sa structure chimique, il est soluble dans l'eau.

b. Les stérols: c'est une structure tétracyclique, c'est le noyau stérane, le plus fréquent est le cholestérol





Glycérol

cholestérol

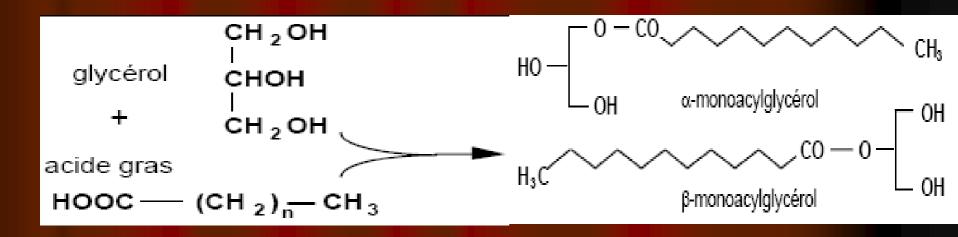
HO

c. Alcools aliphatiques: Alcools à langue chaîne qui entre dans la structures des <u>cérides</u>.

2.5. Structure des lipides et classification

A. Lipides simples.

- 1. Les glycérides:
- a. Les monoglycéride: C'est une estérification d'un AG par le glycérol.



b. Les diglycérides: Estérification de deux AG par le glycérol

$$H_3C \longrightarrow CO - O = \begin{bmatrix} O - CO & CH_3 \\ OH \\ \alpha\beta - \text{diacylglycérol} \end{bmatrix} HO = \begin{bmatrix} O - CO & CH_3 \\ O - CO & CH_3 \\ \alpha\alpha' - \text{diacylglycérol} \end{bmatrix} CH_3$$

- c. Les triglycérides: Estérification de 3 AG par le glycérol.
- Le TG est homogène s' il renferme les 3AG estérifiés sont identiques, sinon il est hétérogène.
- Les AGI sont préférentiellement estérifiés en position β.

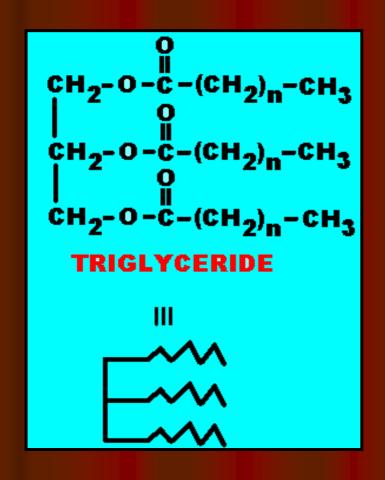
$$H_3C$$
 $CO - O - CO$ CH_3 $CO - CO$ CH_3 CH_3

d. Propriétés physicochimiques des glycérides:

- Solubilité: Ils sont solubles dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très apolaires).
- Saponification: la soude et la potasse permettent la saponification des Glycérides en donnant le sel du savon
- Oxydation: à l'air libre les doubles liaisons sont oxydées en aldéhydes, acides et peroxydes, ainsi qu'en présence des oxydants tel que le permanganate de potassium en solution alcaline concentrée.

e. Propriétés biologiques des TG:

- Ce sont les lipides naturels les plus nombreux, présents dans le tissu adipeux (graisses de réserve) et dans de nombreuses huiles végétales. Ils représentent une réserve énergétique importante chez l'homme.
- La lipase, enzyme du suc pancréatique, hydrolyse les triglycérides alimentaires en monoglycéride + 2 acides gras.
- Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la lipase hormonosensible, puis une monoglycéride lipase pour donner : Glycérol + 3 AG.



Lipide de réserve: Les TG neutres



Une réserve lipidique pathologique

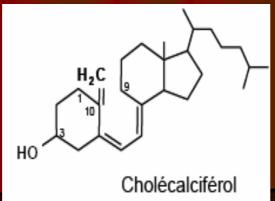
2. Les cérides:

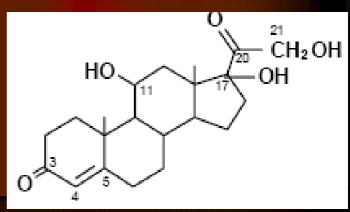
Ce sont des esters d'AG avec un alcool aliphatique outre que le glycérol. Ces esters sont des constituants des Cires.

3. Les stérides: Ce sont les esters d'AG avec les stérols.

EX: Estérification avec le cholestérol

- Le cholestérol possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en Δ5.
- Le stéride est formé par estérification d'un AG sur la fonction alcool en 3 du cholestérol.
- Le cholestérol est apporté dans l'alimentation et synthétisé par le foie ; il est transporté dans le sang dans les lipoprotéines.
- Le cholestérol sert dans l'organisme à la synthèse de 3 groupes de molécules :





Les acides biliaires La vitamine D3

Les hormones stéroïdes, cortisol

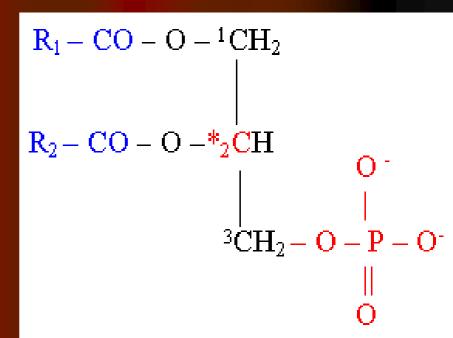
B. Les lipides complexes.

1. Les phospholipides (PL) = Les lipides phosphorés.

a. Les glycérophospholipides.

L'acide phosphatidique:

- C'est l'élément de base des glycérophospholipides.
 Acide phosphatidique = Glycérol + 2
 Acides Gras + H3PO4.
- Les deux acides gras ont une chaîne longue (≥ 14C), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.

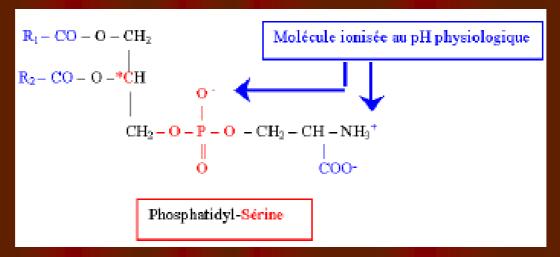


- L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique.
- Au pH sanguin (7,35 7,45) les 2 fonctions acides sont ionisées.
- L'acide phosphatidique est un second Messager intracellulaire.

Phosphatidylsérine:

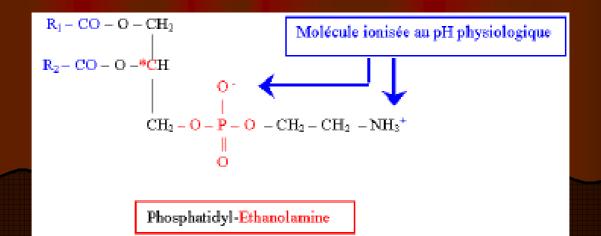
Le lipide se forme par fixation d'une sérine(alcool) sur l'acide

phosphatidique.



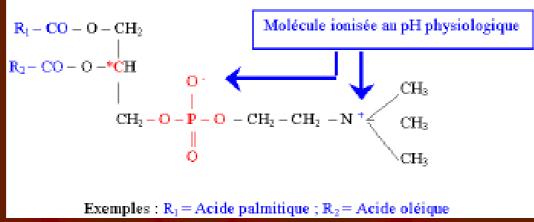
Phosphatidyléthanolamine:

C'est la céphaline, dans ce cas l'alcool est l'éthanolamine



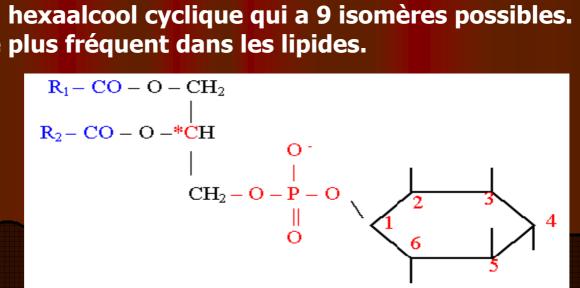
<u>Phosphatidylcholine= Lécithine.</u>

L'alcool est une choline, On les trouve dans le cerveau, le foie, le jaune d'oeuf.



Les Phosphatidylinositols

L' inositol est un hexaalcool cyclique qui a 9 isomères possibles. Le myoinositol est le plus fréquent dans les lipides.

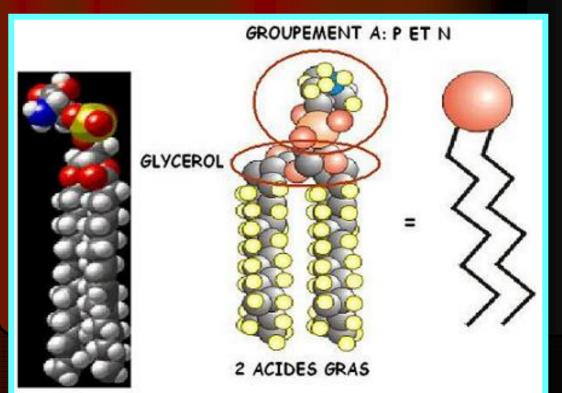


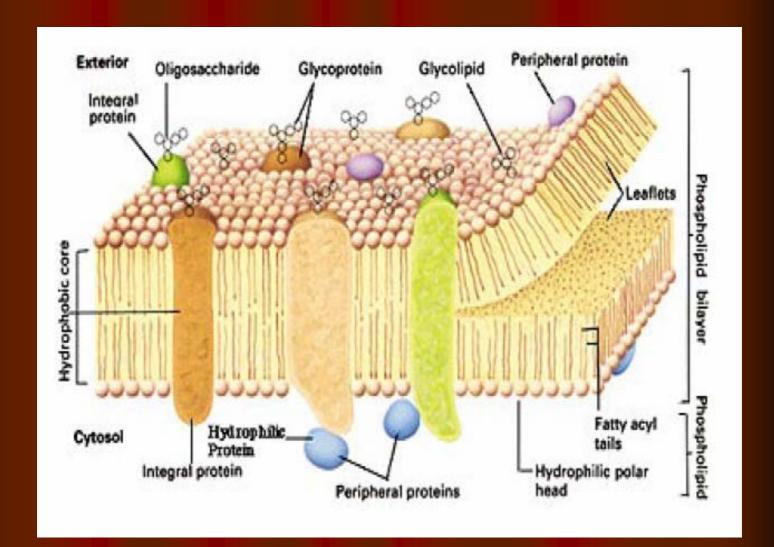
b. Propriétés des Glycérophospholipides

- Ce sont des molécules amphipathiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :
 - l'un hydrophobe dû aux AG;
 - l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.
- Elles ont donc des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...).
- Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois :
 - une fonction acide apportée par H₃PO₄

— une fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, éthanolamine) ou

par la choline.





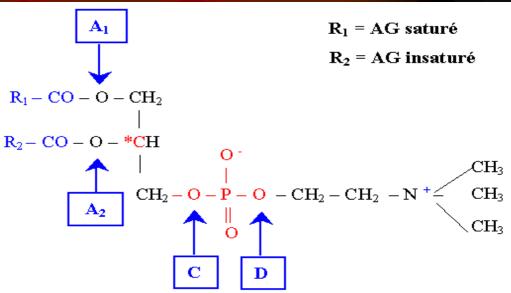
Agencement des lipides en bicouche dans les membranes

c. Hydrolyse des phospholipides par les phospholipases

Il existe 4 phospholipases spécifiques

A1, A2, C et D:

Les résultats de l'hydrolyse

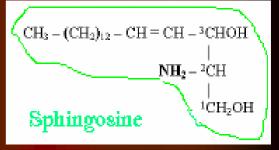


- Si l'hydrolyse est par la phospholipase A1, on obtient : AG saturé + Lyso1 phospholipide
- Si l'hydrolyse est par la phospholipase A2, on obtient: AG insaturé + Lyso 2 phospholipide
- Si l'hydrolyse du phosphatidylinositol 4, 5 diphosphate est par une phospholipase C, on obtient: un diglycérides + inositol 1,4,5 triphosphate
- Si hydrolyse est par la phospholipase D, on obtient: Acide phosphatidique + alcool (choline par exemple).

2. Les sphingolipides

Ce sont des amides de la sphingosine qui se forment par liaison du

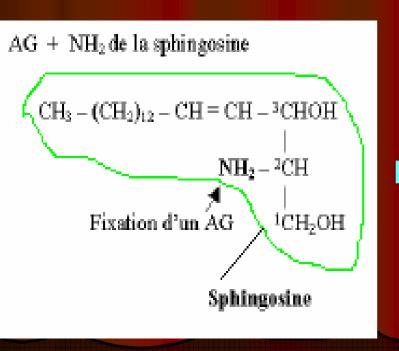
carboxyle de l'AG sur le -NH₂ de la sphingosine.

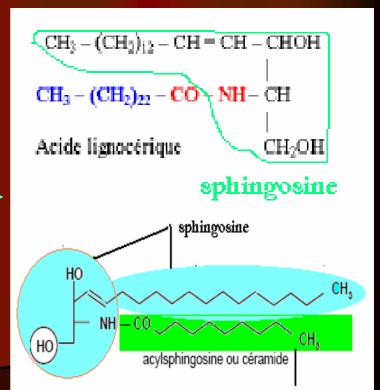


a. Acylsphingosine ou Céramide

Le plus simple sphingolipide c'est le céramide, l'AG estérifié dans ce cas c'est

un AG saturé à longue chaîne.

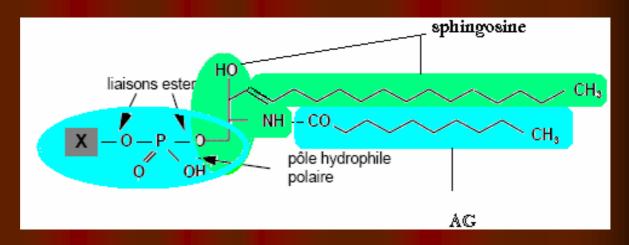




AG

b. Les Sphingophospholipides

Elles sont constituées de l'association Sphingosine + AG + Phosphorylcholine ou éthanolamine:



Classification:

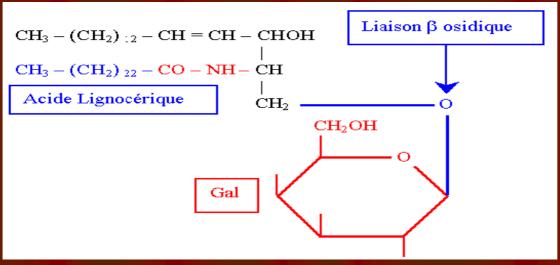
NATURE DE X	COMPOSES
choline	choline sphingomyélines
éthanolamine	éthanolamine sphingomyélines

Propriétés:

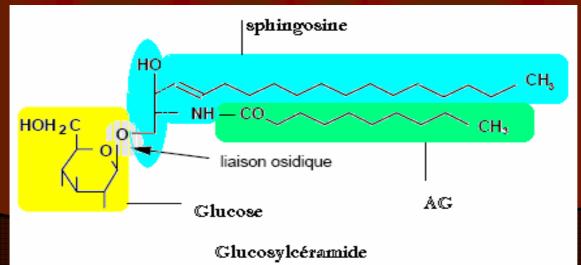
- L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique (C24:O).
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.
- On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dans les membranes.
- La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie.

3. Les sphingosidolipides

a. Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + β-D-Galactose



b. Les Cérébroglucides ou Glucosylcéramides Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + βD Glucose.



c. Les Gangliosides ou Oligosylcéramides

• Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + chaîne de plusieurs oses et dérivés d'oses (NANA), (= oligoside).
Ils sont abondants dans les ganglions d'où leur nom.

HOH2C-CHOH
CHOH
CHOH
Acide sialique : NeuNAc

HOH₂C-CHOH

CHOH

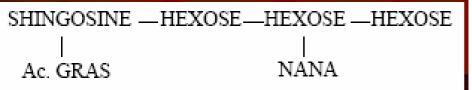
O 1 COO

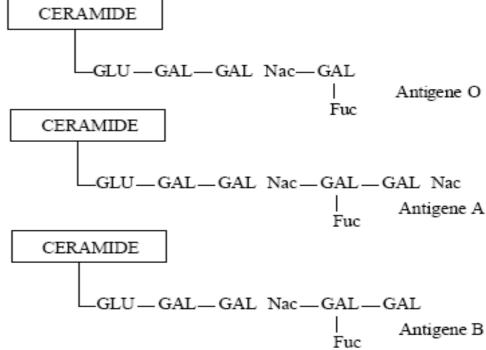
Acide sialique : NeuNAc
acide N-acétylneuraminique

NANA

NANA

 Ces oligosides sont présents sur la face externe de la membrane plasmique. Ils sont spécifiques, donc reconnus par des protéines (toxines bactériennes, lectines). Exemple: antigènes des groupes sanguins.

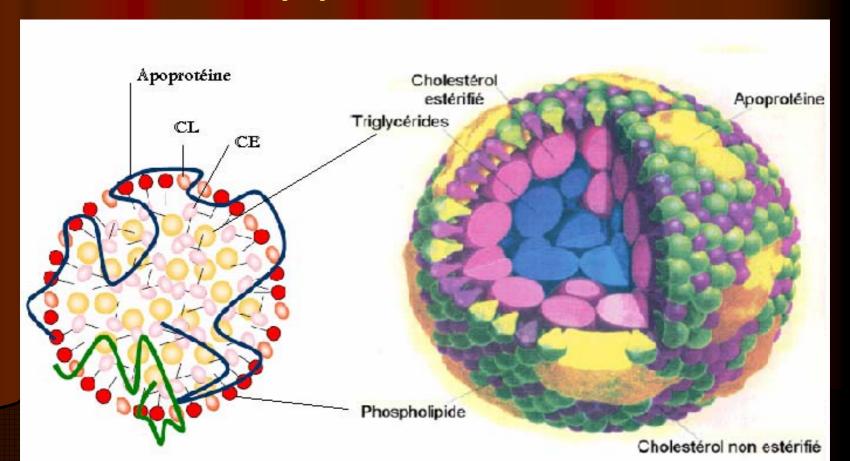




4.Les lipoprotéines

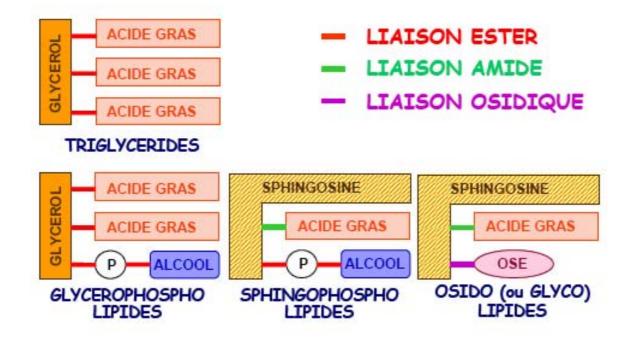
Ce sont des lipides hétérogènes, la partie non lipidique est une protéine qui varie en fonction du type et le PM de la fraction lipidique, appelée Apoprotéine. Ces lipoprotéines de forme sphérique transportant les lipides.

- Apo, cholestérol libre (CL) et phospholipides(PL) se trouvent à la surface
- Le cholestérol estérifié(CE) et les TG se trouvant à l'intérieur

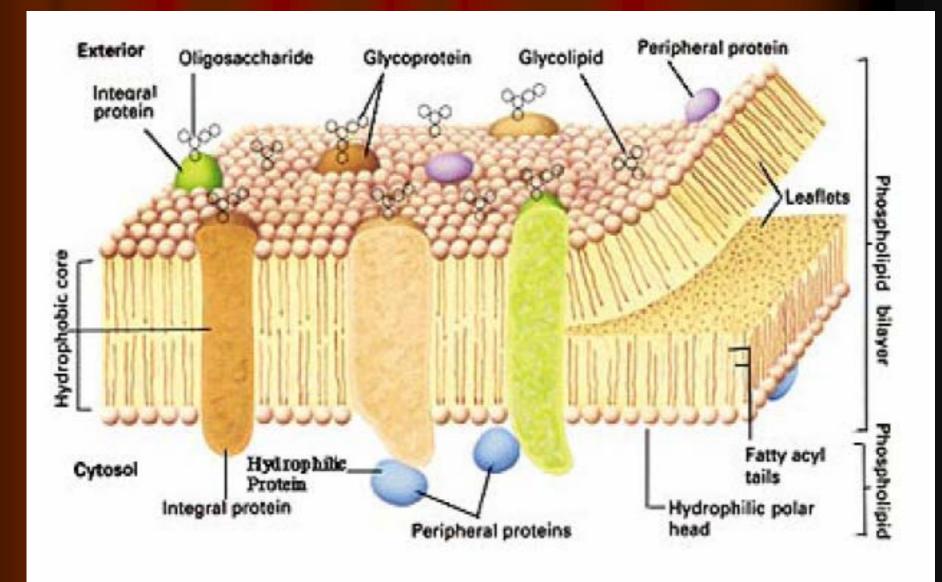


LIPIDES COMPOSES

- Elément important : liaison entre composés
 - ester, amide, acétal



Le passage d'un lipide simple à un lipide complexe



Agencement des différents lipides en bicouche dans les membranes