

Les lipides

I Généralités

1. Nature chimique et fonction biologique

Les natures chimiques des lipides sont très diversifiées, mais tous les lipides se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau.

Les lipides naturels possèdent des fonctions biologiques variées :

- | Réserves intracellulaires en énergie
- | Matériaux de protection thermique, mécanique ou électrique
- | Composants majoritaires des membranes biologiques
- | Molécules porteuses d'information dans la régulation cellulaire, hormones, médiateurs extracellulaires, messages intracellulaires, vitamines liposolubles

2. Classification

Plusieurs classifications des lipides sont possibles ; celle présentée ici est fondée sur les propriétés chimiques de lipides.

- q Les acides gras :
 - _ acides gras conventionnels saturés et insaturés
 - _ acides gras atypiques
- q Les lipides simples : C, H, O
 - _ glycérolipides
 - _ cérides
 - _ stérides
- q Les lipides complexes : C, H, O, N, P, S
 - _ glycérolipides complexes
 - _ sphingolipides
- q Les lipoïdes : composés à caractère lipidique :
 - _ isoprénoïdes : terpènes et stérols
 - _ icosanoïdes
- q Les lipides conjugués
 - _ adduits lipides-osides
 - _ adduits lipides-protéines

II Les acides gras

1. Considérations générales

Un acide gras est un acide carboxylique : chaîne carbonée R-COOH

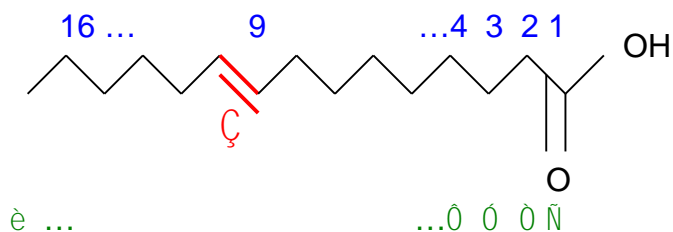
b) les acides gras insaturés

Un acide monoénique est monoinsaturé (un Ç).

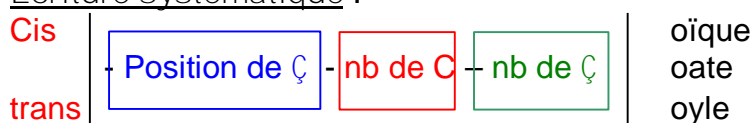
Un acide polyénique est polyinsaturé (plusieurs Ç).

Une double liaison s'écrit Ç .

Nomenclature :



Écriture systématique :



Ex : cis-9-hexadécénoïque

Écriture symbolique :

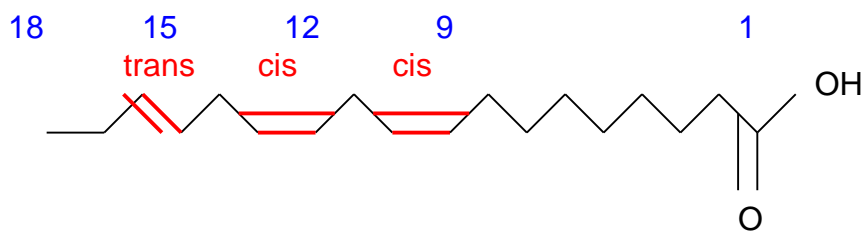
nb de C : nb de Ç (position des Ç)

Ex : 16 : 1(9) ou 16 : 1(è 7)

Écriture courante :

Ex : Acide palmitoléïque

Autre exemple :



Cis,cis,trans-9,12,15-hexadectriénoïque

Soit 18 : 3(cis Ç⁹, cis Ç¹², trans Ç¹⁵)

à Dans la nature :

- ⊖ insaturé de 16 à 20 C
- ⊖ première double liaison à C⁹
- ⊖ double liaisons non accolées
- ⊖ préfèrent la forme isomère cis

3. Les acides gras atypiques

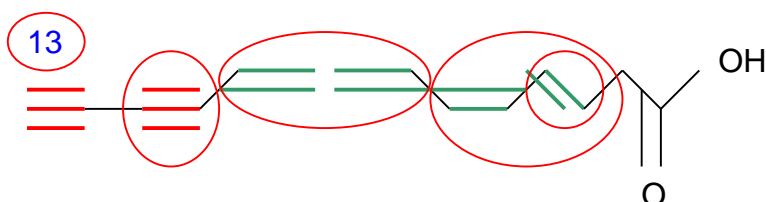
a) Nombre impair de carbonnes C impair

à graisse de cheveux, lipides microbiens

b) Insaturations particulières

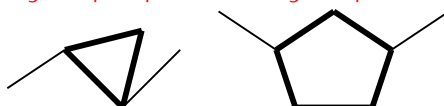
- _ Insaturations trans **trans**
- _ Double ou triple liaison terminale **Ç terminale**
- _ Double liaisons consécutives **Ç Ç**
- _ Double liaisons conjuguées **Ç -Ç**
- _ Triple liaisons **≡**

Exemple :



c) Substitutions

- _ Hydroxylations **-OH**
- _ Ramifications par groupement méthyles **-CH₃**
- _ association d'hydroxylations et de ramifications
- _ cyclisations : **cyclopropane** ou **cyclopentène**



3. Propriétés physiques et chimiques

a) Propriétés physiques

à Point de fusion :

- _ **+ acide gras long, + T_{fusion} R**
- _ **+ chaîne insaturée, + T_{fusion} T à avec cis, T_{fusion} TT**

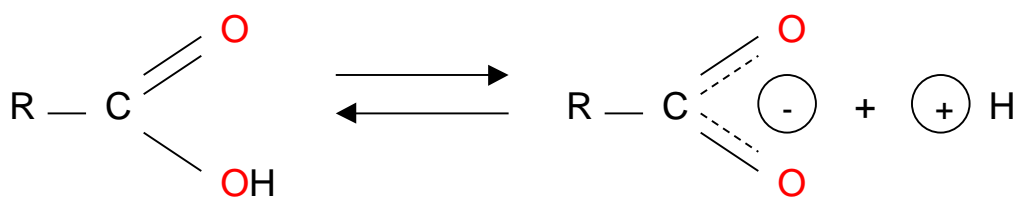
à Structure tridimensionnelle de la chaîne carbonée :

- _ Les liaisons simples C-C de la chaîne adoptent principalement une conformation **trans** à basse température (angle de torsion $\pm 180^\circ$)
- _ Une élévation de température permet d'adopter également la conformation **décalée gauche+** et **gauche-** (angle de torsion $\pm 60^\circ$)
- _ la courbure de la chaîne carbonée est d'autant plus importante que le nombre d'insaturations cis augmente.

b) Propriétés chimiques

à Le groupe carboxyle :

- _ La dissociation du groupement carboxyle d'un acide gras s'écrit :



- _ À pH = 7, la forme **carboxylate** est prépondérante.

_ Dans les sels de sodium et de potassium, les acides gras sont des agents tensioactifs ioniques détenteurs de propriétés détergentes.

_ Les acides carboxyliques sont peu réactifs et subissent une activation cellulaire sous forme de thioester avant d'être transformés.

à La chaîne carbonée :

_ Seules les liaisons double sont réactives en offrant des possibilités d'addition qui altèrent les acides gras : addition d'halogènes, hydrogénation, ou oxydation par les peroxydes et les radicaux libres dérivés de l'oxygène.

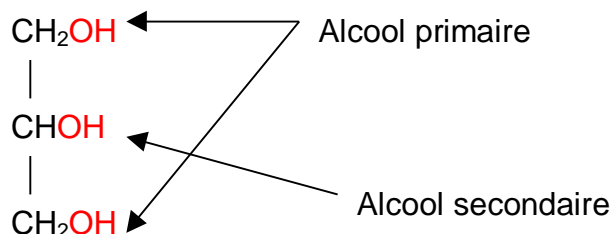
III Les lipides simples

1. Les glycérolipides simples : les acylglycérols

a) Structure et nomenclature

à l'alcool glycérol :

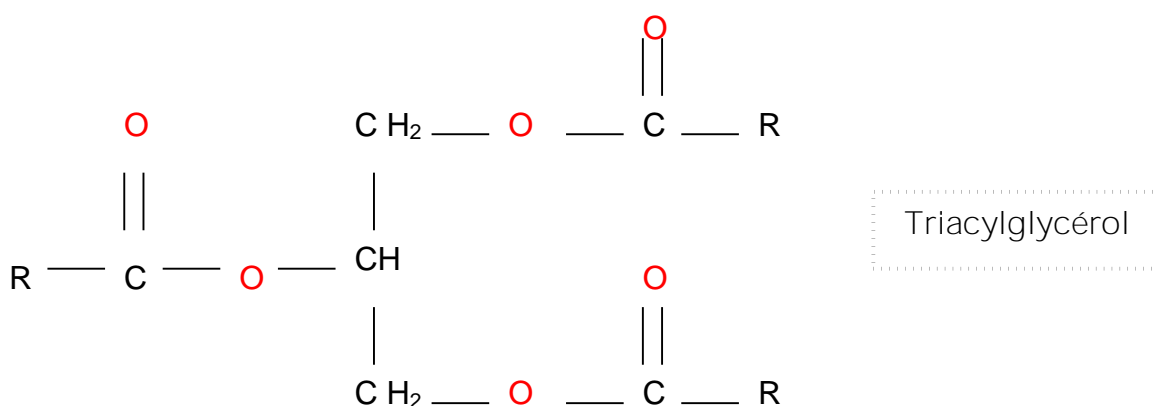
C'est un triol à trois carbones, non chiral, miscible à l'eau en toutes proportions.



à les acylglycérols :

Ils résultent de l'estérification du glycérol par un (monoacylglycérol, monoacyl Gro), deux (diacylglycérol, diacyl Gro) ou trois (triacylglycérol, triacyl Gro) acides gras.

Les triacylglycérols simples (homogènes) contiennent trois acides gras identiques.



Les triacylglycérols neutres (hétérogènes) contiennent des acides gras différents qui peuvent rendre la molécule chirale.

à Le nomenclature stéréochimique propre aux dérivés biochimiques du glycérol est appelée système sn (pour Numérotation Stéréochimique).

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₂ * ?
Monoacyl Gro	R			oui
		R		non
			R	oui
Diacyl Gro	R	R/R'		oui
	R		R	non
	R		R'	oui
		R/R'	R	oui
Triacyl Gro	R	R/R'/R''	R'	oui
	R	R/R'	R	non

On considère que le glycérol dérive du S-glycéraldéhyde et on le représente en projection de Fischer avec l'alcool secondaire à gauche, on numérote alors le squelette glycérol de haut en bas de façon à spécifier la nomenclature sn.

b) Propriétés chimiques et physiques

Les triacylglycérols naturels sont appelés lipides neutres en raison de leur caractère apolaire. Ils sont insolubles dans l'eau.

Par rapport aux acides gras constitutifs, les propriétés chimiques nouvelles proviennent des liaisons **ester** ; celles-ci peuvent être hydrolysées par voie chimique (traitement acide), par voie enzymatique (lipases), saponifiées par voie chimique (action à chaud des bases hydroxydes de sodium ou de potassium en solution alcoolique) et transestérifiées par le méthanol. On obtient respectivement des acides gras libres, des sels de sodium ou de potassium d'acides gras, les esters méthyliques.

2. Les cérides et les stérides

a) Les cérides

Réaction entre un acide gras saturé et un alcool gras saturé qui donne un céride (ester) et de l'eau.

b) Les stérides

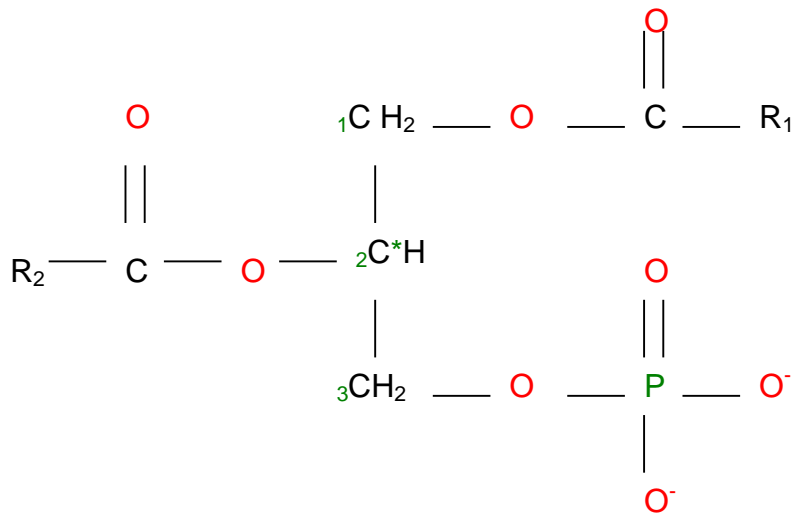
Les stérides sont des monoesters d'acides gras et de stérols. Les stérols sont des alcools secondaires dérivant du noyau stéroïde lui-même obtenu à partir du **cyclopentanoperhydrophénanthrène**.

IV Les lipides complexes

1. Les glycérophospholipides

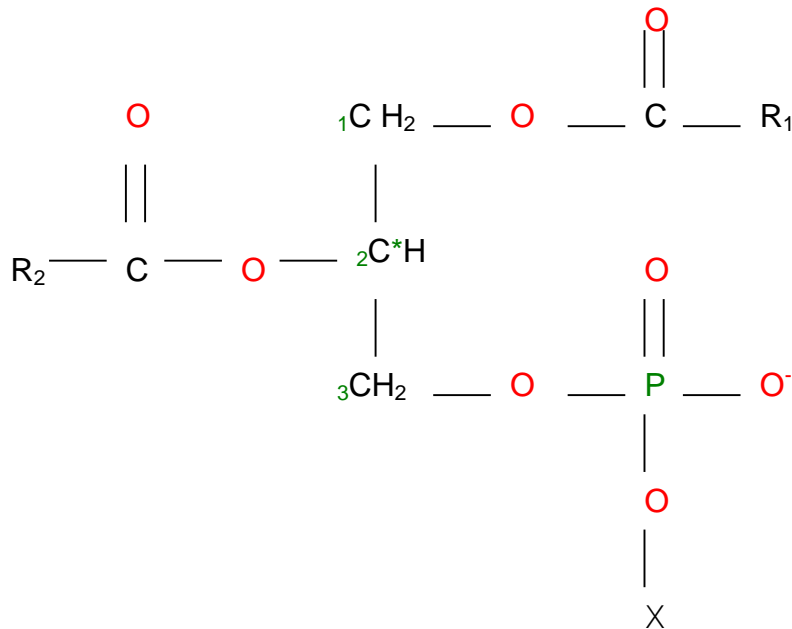
a) Structures et nomenclature

Le squelette des glycérophospholipides est asymétrique et consiste en un monoester phosphorique du glycérol en position sn3 (sn-glycérol-3-phosphate). Les groupes hydroxyles en position sn1 et sn2 sont estérifiés par des molécules d'acides gras qui conduisent aux **acides phosphatidiques** (forme neutre) ou **phosphatidates** (forme anionique).



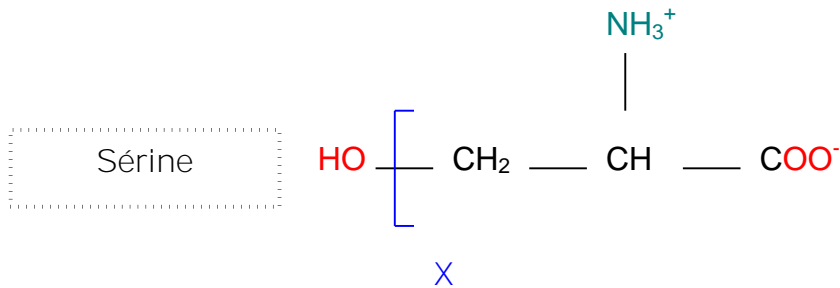
Phosphatidate

L'acide phosphorique est estérifié par un deuxième alcool qui peut être un alcool aminé ou un polyol sans azote.

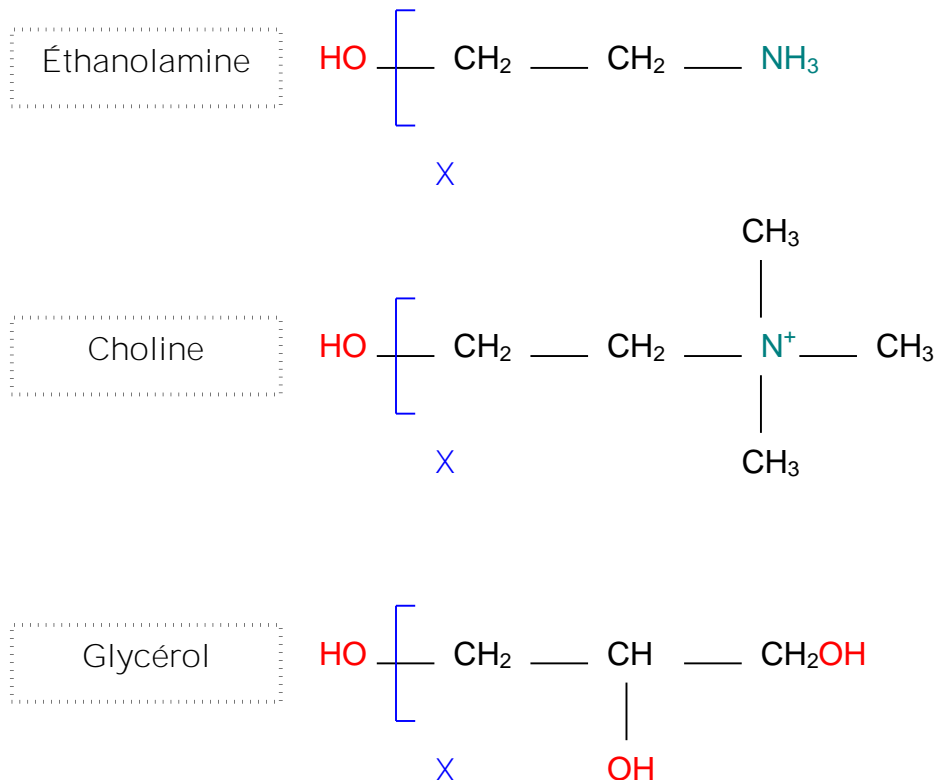


Glycérophospholipide

Et X peut être :



Sérine



Nomenclature des glycérophospholipides :

Sérine : (3-sn-phosphatidyl)sérines ou **Ptd Ser** ou PS

Éthanolamine : (3-sn-phosphatidyl)éthanolamines ou **Ptd Etn** ou PE

Choline : (3-sn-phosphatidyl)cholines ou **Ptd Cho** ou PC

Glycérol : 1-(3-sn-phosphatidyl)-sn-glycérols ou **Ptd Gro** ou PG

Remarque : (3-sn-phosphatidyl) signifie (1,2-diacyl-sn-glycéro(3)phospha)

à Le plus fréquemment, les deux acides gras d'un glycérophospholipide sont différents avec :

- _ En position 1, un acide gras saturé à 16 ou 18 carbones
- _ En position 2, un acide gras mono ou polyinsaturé

b) Les glycérophospholipides modifiés

La déacylation par hydrolyse de l'une des liaisons ester d'acide gras (en position 2 majoritairement) transforme un glycérophospholipide en **lysoglycérophospholipide**.

L'une des chaîne carbonée (généralement celle de C₁) peut être liée à un glycérol par une fonction éther : C-O-C.

Ceci provient du remplacement de l'acide gras par un alcool gras. Les **plasmalogènes** sont des dérivés aliphényl-éthers formés avec un alcool gras vinylique adoptant la forme isomère cis.

Dans les plasmalogènes, l'acide phosphorique en position sn3 est en général estérifié par l'éthanolamine ou la choline.

c) Propriétés des glycérophospholipides

Ces composés sont des corps ionisés à pH physiologique :

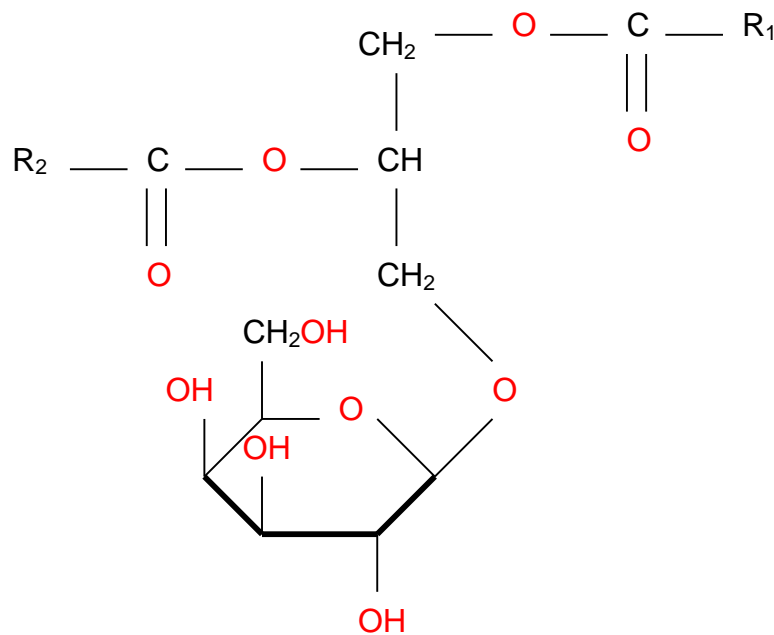
<u>Glycérophospholipide</u>	<u>Charge nette</u>
Ptd Ser	-1
Ptd Gro	-1
Ptd Ins	-1
Ptd Etn	0
Ptd Cho	0
Bis Ptd Gro	-2

Ces composés sont des corps amphiphiles constitués d'une tête polaire et d'une tête apolaire.

Ces composés sont hydrolysables du fait de la rupture des liaisons ester par traitement chimique (hydrolyse acide et saponification) ou traitement enzymatique (phospholipases).

2. Les glycéroglycolipides

Les positions sn1 et sn2 sont estérifiées par des acides gras. En position sn3, un ose ou un holoside est fixé par son carbone anomère à l'aide d'une liaison glycosidique.



II Les sphingolipides

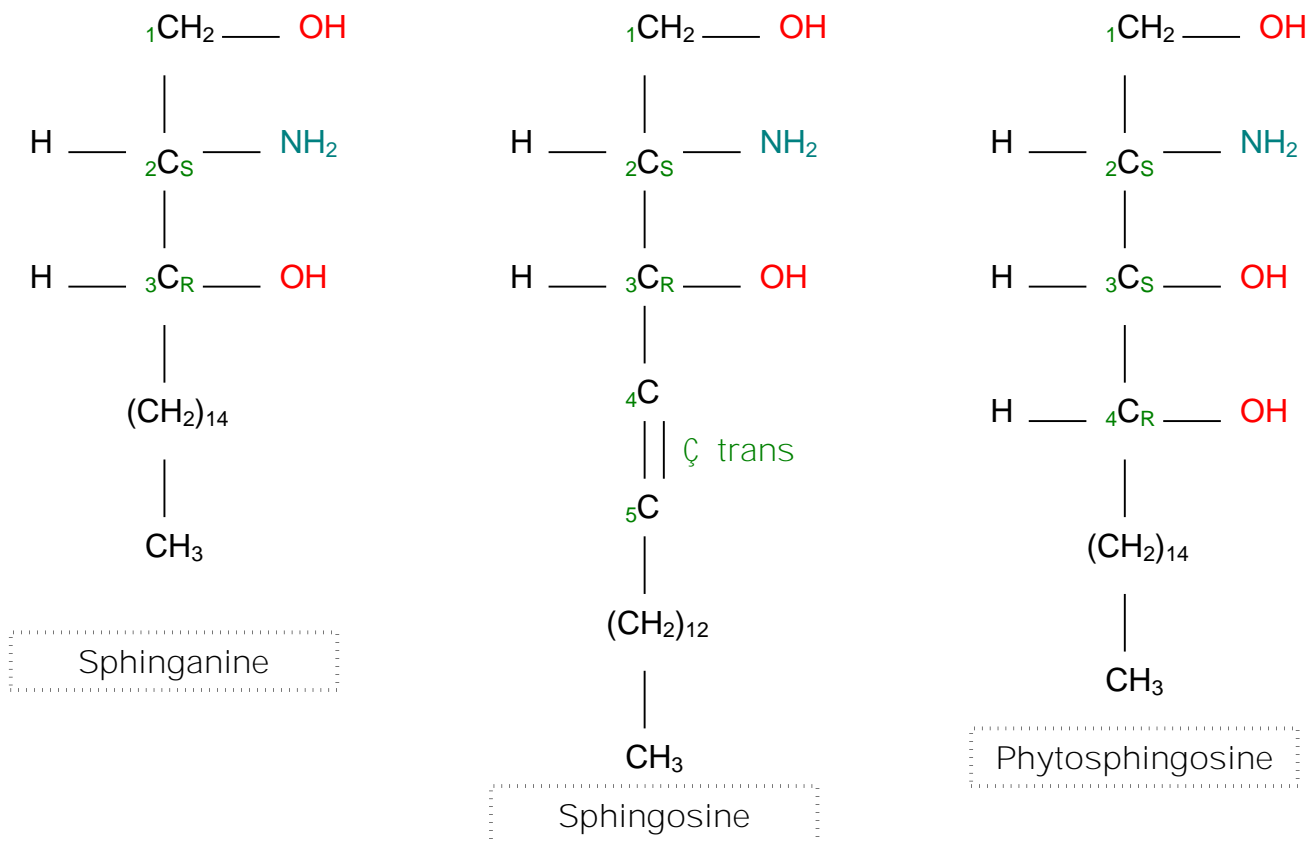
1. Les sphingolipides et les céramides

a) Les bases sphingolipides

La condensation par l'acide palmitique de l'acide X-aminé Sérine donne, après décarboxylation, la **sphinganine**, dont les caractéristiques sont :

- _ Une chaîne carbonée linéaire à 18 carbones **18 C**
- _ Deux fonctions alcool, l'une primaire, l'autre secondaire **C₁OH C₃OH**
- _ Une fonction amine primaire **C₂HNH₂**
- _ Deux carbones asymétriques, de configurations absolues S pour C₂ et R pour C₃ (**S**) C₂ (**R**) C₃

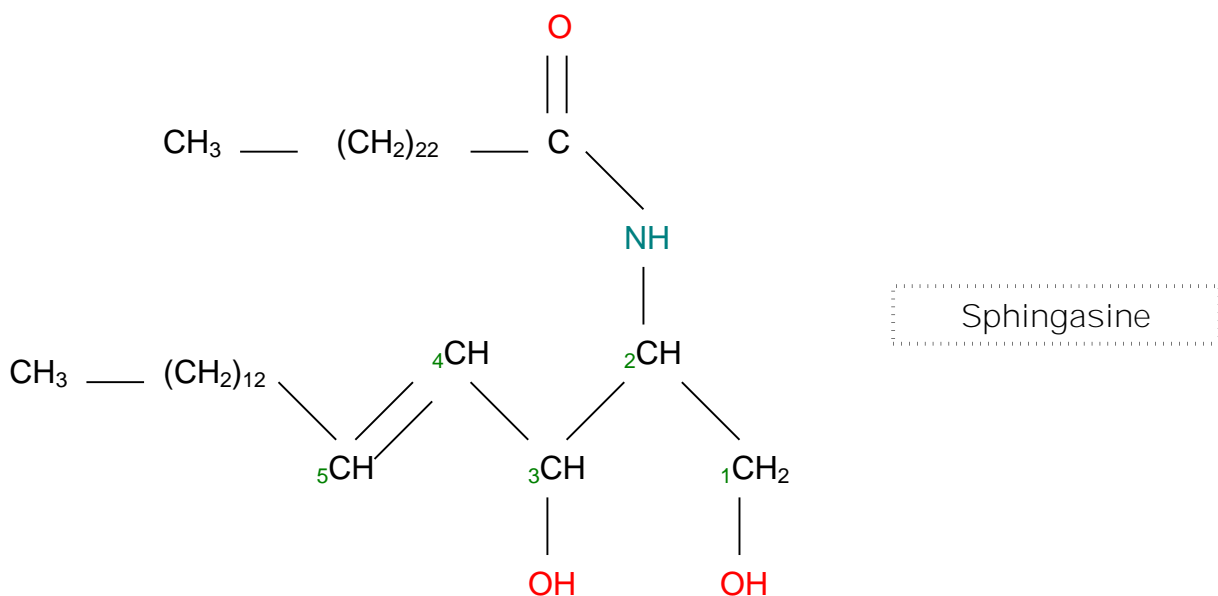
La sphingosine et la phytosphingosine dérivent de la sphinganine.



Les bases sphingoides ne se trouvent pas à l'état libre mais servent de squelette à des réactions de condensation avec les groupes amine et alcool primaires.

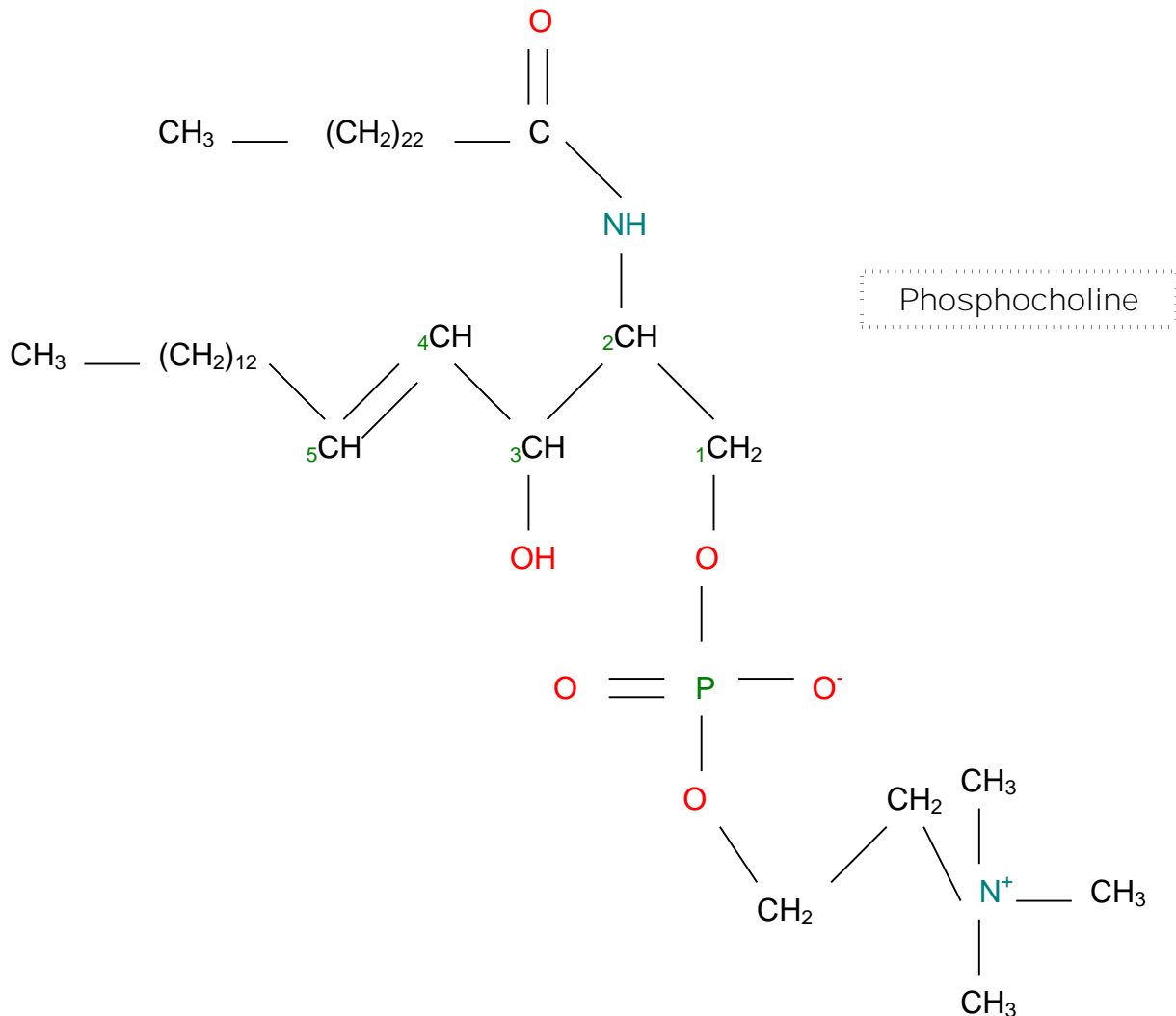
b) Les céramides : sphingoides N-acylés

Les céramides résultent de la condensation d'un acide gras sur la fonction aminé primaire d'une base sphingoïde avec formation d'une liaison amide ; les céramides sont les précurseurs de la biosynthèse des sphingolipides.



2. Les sphingomyelines

Les sphingomyelines sont des **phosphosphingolipides** obtenus à partir de l'estérification de la fonction alcool primaire d'un céramide par l'un des dérivés phosphate **phosphocholine (P-Cho)**, **phosphoéthanolamine (P-Etn)**, **Phosphoinositol (P-Ins)**, **phosphoglycérol (P-Gro)**.



3. Les glycosphingolipides

Les glycosphingolipides sont obtenus par formation d'une liaison glycosidique entre le carbone porteur de l'alcool primaire d'un céramide et la carbone anomère porteur de la fonction hydroxyle réductrice libre d'un ose ou d'un holoside.

a) Les glycosphingolipides neutres

Le groupement glucidique ne porte pas de fonction acide.

Les monoglycosylcéramides neutres sont les plus simples et portent le nom de **cérébrosides**. L'unité osidique est de type D-Glucose ou D-Galactose, et adopte la forme anomère \hat{O} lors de la formation de la liaison osidique.

Les oligoglycosylcéramides neutres contiennent généralement de deux à six unités osidiques de types D-Glucose, D-Galactoside, N-acétyl-D-Glucosamine, N-

acétyl-D-Galactosamine, L-fucose. Dans la membrane des hématies humaines, ils contribuent à la spécificité des groupes sanguins.

b) Les glycosphingolipides acides

Le groupement glucidique porte une fonction acide minérale (acide sulfurique) ou organique : l'acide sialique.

Les sulfoglycosphingolipides résultent de l'estérification par l'acide sulfurique de la position C₃ du galactose porté par un galactosylcéramide.

Les sialoglycosphingolipides contiennent une ou plusieurs unités d'acide.