

Les lipides

1° Définition :

Ce sont des molécules organiques insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques apolaires comme benzène, chloroforme, éther. Ils sont caractérisés par la présence dans la molécule d'au moins un acide gras ou chaîne grasse. Ils sont rattachés aux lipides, en raison de leur insolubilité dans l'eau, le cholestérol, les stéroïdes, la vitamine D, qui sont des dérivés poly-isopréniques.

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 polyinsaturés sont des facteurs nutritionnels essentiels car ils ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent lui être apportés par l'alimentation. Ce sont des acides gras indispensables : acide linoléique et acide linoléique.
- Les membranes ont une structure lipidique.
- Les plaques d'athérome constituées de dépôt lipidique entraînent le durcissement des artères (athérosclérose).

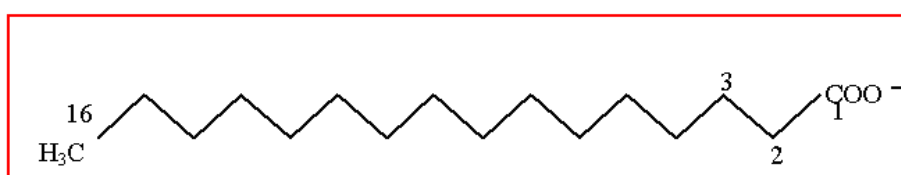
3° Les acides gras :

Ils sont monoacides, linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, soit insaturés.

3.1. Les acides gras saturés :

- 4C : acide butyrique.
- 16C : acide palmitique.
- 18C : acide stéarique.
- 24C : acide lignocérique.

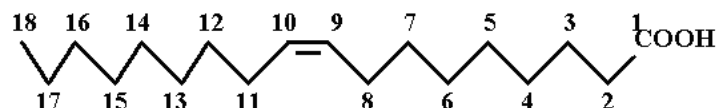
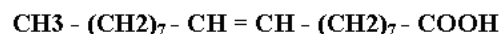
Le premier carbone est le carboxyle.



3.2. Les acides gras mono-insaturés :

Dans les acides gras insaturés, la position de la première double liaison peut s'exprimer :

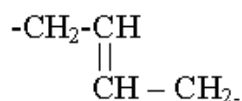
- Soit en partant du carboxyle (1^{er} carbone).
- Soit en partant du méthyle (dernier carbone).



C'est un acide gras très abondant dans les graisses végétales et animales.

La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisie cis-trans.

Les acides gras naturels sont cis :



isomère trans



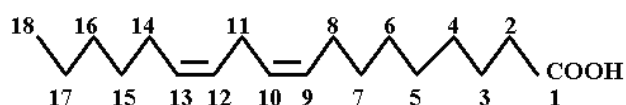
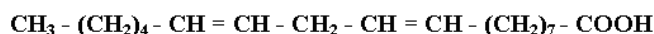
isomère cis naturel (malonyl)

3.3. Les acides gras polyinsaturés :

3.3.1. Famille linoléique :

• Acide linoléique C₁₈ :

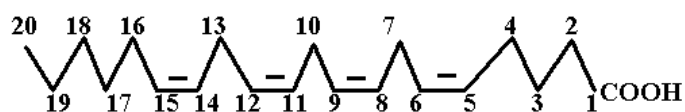
L'acide linoléique est un acide gras indispensable. C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons.



Il conduit par voie enzymatique à l'acide arachidonique dans l'organisme.

• Acide arachidonique C₂₀ :

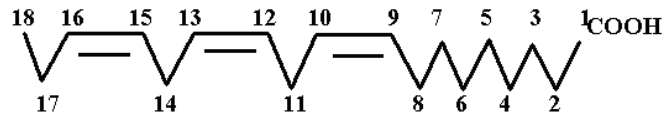
Il possède 4 doubles liaisons. L'acide linoléique donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique à 20 carbones et 4 doubles liaisons. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable.



3.3.2. Famille linoléique :

- **Acide α-linolénique C₁₈ :**

Il possède 3 doubles liaisons.



3.4. Propriétés des acides gras :

3.4.1. Propriétés physiques :

3.4.1.1. Solubilité :

- L'acide butyrique à 4 carbones est soluble dans l'eau, puis la solubilité des acides gras baisse progressivement et ils sont insolubles à partir de 10 carbones.
- Ils sont solubles dans les solvants organiques apolaires : benzène, chloroforme.

3.4.1.2. Le point de fusion :

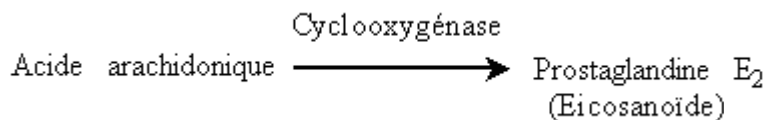
- Il augmente avec le nombre de carbone.
- Il diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente.

Ils sont liquides à 20° C si n < 10 carbones et solides si n = 10 carbones.

3.4.2. Propriétés chimiques :

3.4.2.1. Oxydation des doubles liaisons :

- L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses.
- L'oxydation enzymatique intracellulaire de l'acide arachidonique par la cyclooxygénase (cyclisation + oxydation) conduit aux prostaglandines qui sont des médiateurs très actifs, très rapidement dégradés.

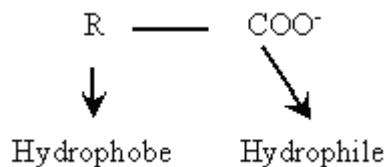


- Action biologique des prostaglandines. Elles interviennent :
 - ✓ Dans la contraction des muscles lisses (intestin, utérus, vaisseaux).
 - ✓ Dans la régulation des métabolismes.
 - ✓ Dans l'agrégation plaquettaire. L'inhibition de la cyclo-oxygénase des plaquettes par l'aspirine est utile en thérapeutique (antiagrégant plaquettaire).

3.4.2.2. Formation de sels de sodium ou potassium :

Ce sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes. Dans l'eau les savons se dissocient en $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$

L'anion a 2 pôles :



Ces molécules appelées amphiphiles, ou amphipatiques, sont tensioactives, elles abaissent la tension superficielle de l'eau d'où leurs propriétés.

3.5. Classification des lipides :

On distingue :

- **Les lipides simples :**

Glycérides et Stérides.

- **Les lipides complexes :**

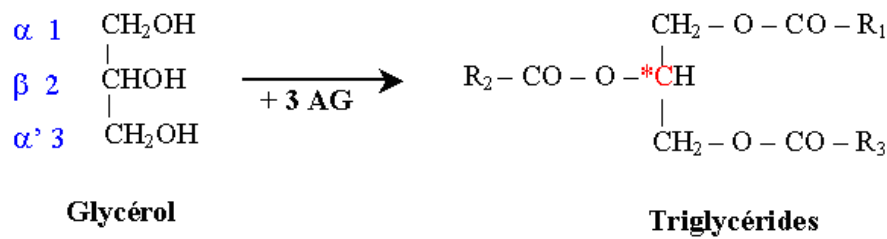
Glycérophospholipides et Sphingolipides.

4° Les lipides simples :

- Ce sont des lipides simples, composés ternaires constitués de C, H, O. Ce sont des esters d'acides gras + Alcool.
- 3 types d'alcool sont estérifiés par des acides gras :
 - ✓ Glycérol → Glycérides.
 - ✓ Cholestérol → Stérides.
 - ✓ Alcool à PM élevé (cérides).

4.1. Les glycérides :

Ce sont des esters d'Acides Gras et de Glycérol



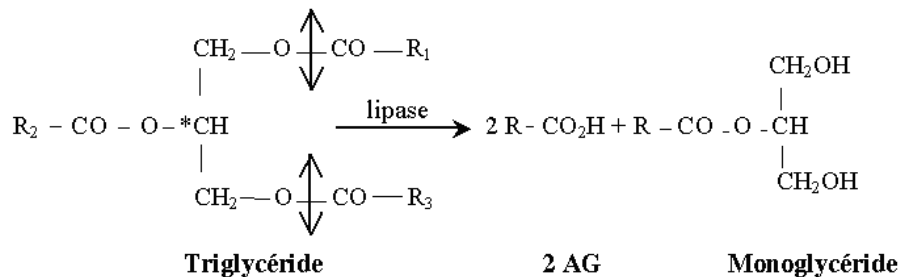
Si les 3 AG sont identiques, le triglycéride est homogène ; s'ils sont différents, il est hétérogène.

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.

Ils sont solubles dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très apolaires).

Hydrolyse des triglycérides :

- La lipase, enzyme du suc pancréatique, hydrolyse les triglycérides alimentaires en monoglycéride + 2 acides gras :



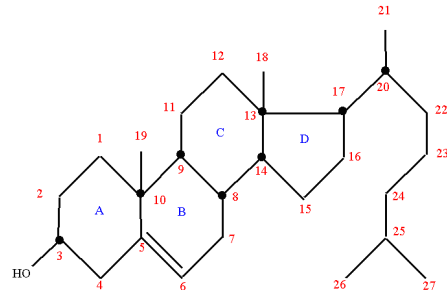
- Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la lipase hormonosensible, puis une monoglycéride lipase pour donner :

Glycérol + 3 AG

4.2. Les stérides :

Ce sont des esters du cholestérol. Le cholestérol est une structure composée de 3 cycles hexagonaux + un cycle pentagonal correspondant au cyclo-pentanoperhydrophénanthène. Il possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en 5.

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. C'est un constituant des membranes (rôle dans la fluidité).

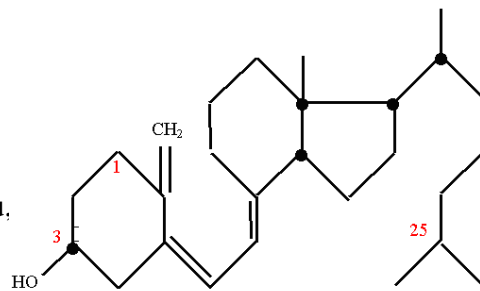


Le cholestérol sert dans l'organisme à la synthèse de 3 groupes de molécules :

- Les hormones stéroïdes (cortisol, testostérone...).
- La vitamine D3.
- Les acides biliaires.

4.3. La vitamine D3 ou cholécalciférol :

Elle est synthétisée à partir d'un précurseur le 7-dé-hydro-cholestérol, présent dans la peau, qui se transforme en vitamine D₃ (qui est une pro-hormone), sous l'effet des UV.



Elle est métabolisée dans le foie où une 25-hydroxylase la transforme en 25-OH-vitamine D₃ puis cette dernière est hydroxylée dans le rein par une 1-hydroxylase pour donner la 1,25-di-hydroxy-vitamine D₃ ou calcitriol qui est une hormone. Le calcitriol est responsable de toutes les propriétés de la vitamine D₃.

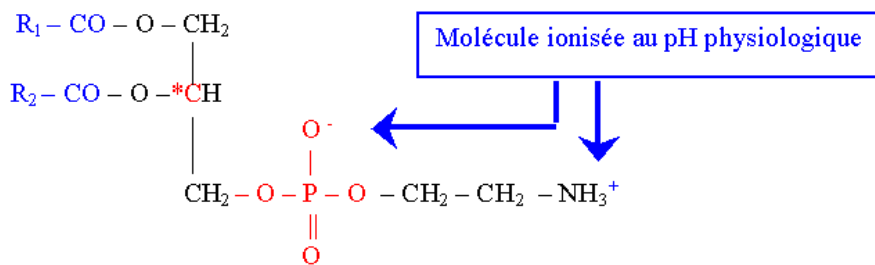
La vitamine D₃ est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os.

5.2.2. Les différentes classes de glycérophospholipides :

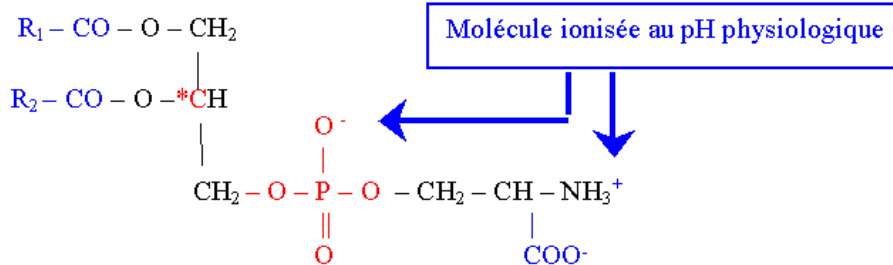
Le lipide se forme par fixation d'un alcool sur l'acide phosphatidique.
Selon l'alcool, on obtient des classes différentes de lipides.

- Phosphatidylsérines = Acides Phosphatidiques + Sérine
- Phosphatidyléthanolamines = Acides Phosphatidiques + Ethanolamine
- Phosphatidylcholines = Acides Phosphatidiques + Choline
- Phosphatidylinositols = Acides Phosphatidiques + Inositol

5.3. Les phosphatidyléthanolamines et phosphatidylsérines :



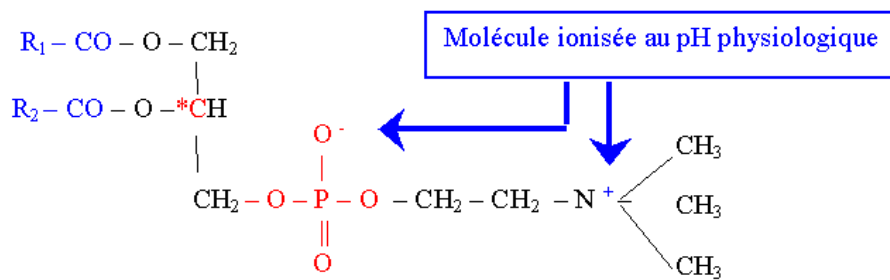
Phosphatidyl-Ethanolamine



Phosphatidyl-Sérine

Au pH du sang (7,35 - 7,45) les molécules sont ionisées.

5.4. Les phosphatidylcholines ou lécithines :



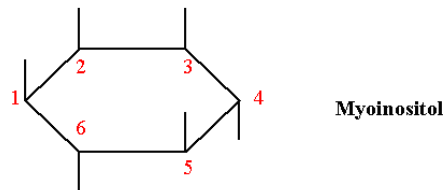
Exemples : R_1 = Acide palmitique ; R_2 = Acide oléique

On les trouve dans le cerveau, le foie, le jaune d'œuf.

5.5. Les phosphatidylinositols :

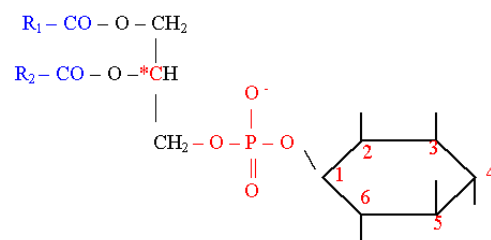
5.5.1. Structure de l'inositol :

L'inositol est un hexa-alcool cyclique qui a 9 isomères possibles. Le mvoinositol est le plus fréquent dans les lipides.



C'est un méso-inositol inactif sur la lumière polarisée.

5.5.2. Structure du phosphatidylinositol :



5.6. Propriétés des glycérophospholipides :

Ce sont des molécules amphipatiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :

- l'un hydrophobe dû aux AG.
- l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.

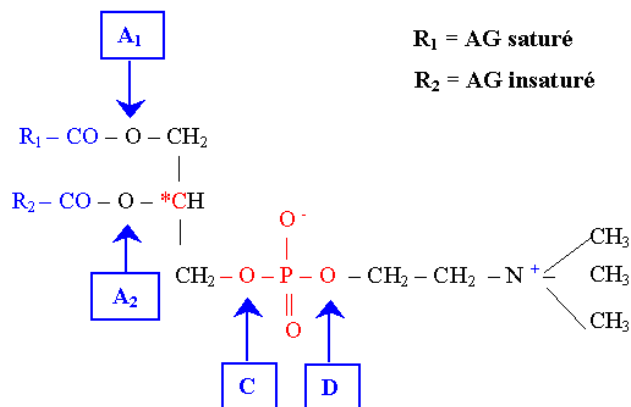
Elles ont donc des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...).

Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois :

- Une fonction acide apportée par H_3PO_4 .
- Une fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, thréonine) ou par la choline.

5.7. Hydrolyse des phospholipides par les phospholipases :

5.7.1. Quatre phospholipases :



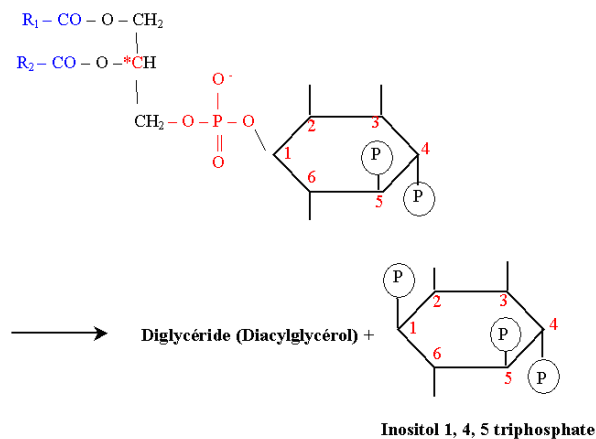
Si hydrolyse par la phospholipase A_1 :

AG saturé + Lyso1 phospholipide

Si hydrolyse par la phospholipase A_2 :

AG insaturé + Lyso-2-phospholipide

Si hydrolyse du phosphatidylinositol 4, 5 diphosphate par une phospholipase C :



Si hydrolyse par la phospholipase D :

Acide phosphatidique + alcool (choline par exemple).

5.7.2. Rôle des phospholipases :

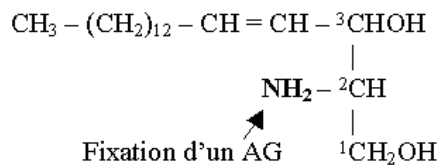
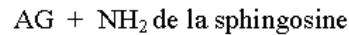
L'hydrolyse des phospholipides alimentaires lors de la digestion est réalisée par la phospholipase A₂ pancréatique.

L'hydrolyse des phospholipides membranaires permet la synthèse de médiateurs lipidiques :

- Une phospholipase A₂ conduit aux prostaglandines, leucotriènes, lysophospholipides.
- Une phospholipase C conduit aux DAG (Diacylglycérol), IP₃ (inositol 1, 4, 5 triphosphate).
- Une phospholipase D conduit à l'Acide phosphatidique.

6° Sphingolipides :

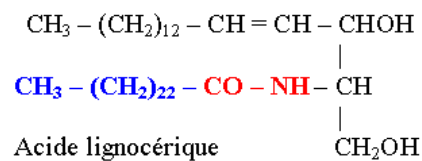
Ce sont des amides de la sphingosine qui se forment par liaison du carboxyle de l'AG sur le -NH₂ de la sphingosine :



Sphingosine

6.1. Acylsphingosine ou céramide :

Le plus simple des sphingolipides est la céramide ou acylsphingosine.



L'acide gras est saturé et à longue chaîne.

Le Céramide est un second messager intracellulaire.

