

Les lipides

1° Définition :

Ce sont des molécules organiques insolubles dans l'eau (lidos) 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.

Sont rattachés aux lipides, en raison de leur insolubilité dans l'eau, le cholestérol, les stéroïdes, la vitamine D, qui sont des dérivés polyisopréniques.

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 :

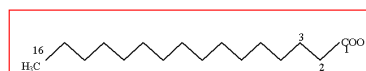
Ils sont monoacides, linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, soit insaturés.

3.1. Les acides gras saturés :

- 4C Acide butyrique.
- 16C Acide palmitique.
- 18C Acide stéarique.
- 24C Acide lignocérique.

Le premier carbone est le carboxyle.

Exemple : Acide palmitique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$



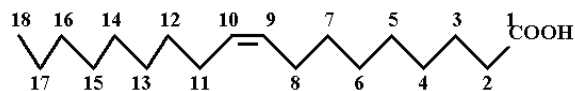
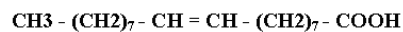
3.2. Les acides gras monoinsaturés :

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

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

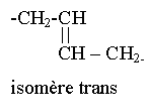
L'acide oléique C₁₈ : 1 ω₉

L'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω₉) ce qui s'écrit C₁₈ : 1 ω₉.



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 :

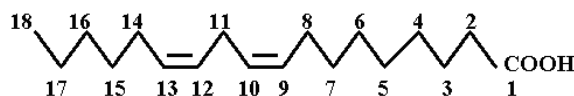
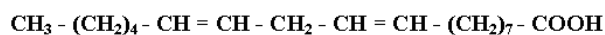


3.3. Les acides gras polyinsaturés :

3.3.1. Famille linoléique :

• Acide linoléique C₁₈ : 2 ω₆.

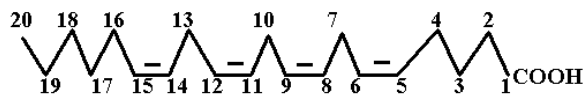
L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3-4 g). C'est un acide gras en C₁₈ avec 2 doubles liaisons (ω_{6,9})



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

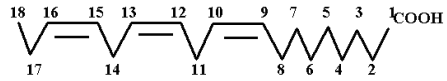
• Acide arachidonique C₂₀ : 4 ω₆

Il possède 4 doubles liaisons en Δ_{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.



3.3.2. Famille linoléique :

Acide α -linoléique $C_{18} : 3 \omega_3$.
Il possède 3 doubles liaisons en $\omega_3, 6, 9$.



3.4. Propriétés des acides gras :

3.4.1. Propriétés des acides gras :

3.4.1.1. Solubilité :

L'acide butyrique à 4C est soluble dans l'eau, puis la solubilité des acides gras baisse progressivement et ils sont insolubles à partir de 10C.

Ils sont solubles dans les solvants organiques apolaires : benzène, chloroforme, ...

3.4.1.2. Point de fusion :

- Augmente avec le nombre de C.
- Diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente.

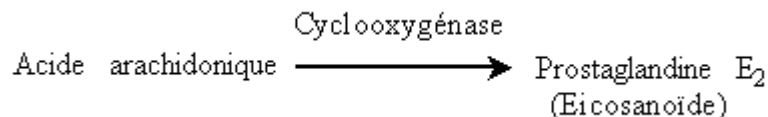
Ils sont :

- Liquides à 20° C si $n < 10$ C.
- Solides si $n = 10$ C.

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 cyclo-oxygénase (cyclisation + oxydation) conduit aux prostaglandines qui sont des médiateurs très actifs, très rapidement dégradés.



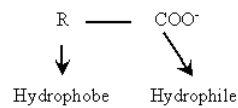
Action biologique des prostaglandines. Elles interviennent :

- 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 (glycérides et stérides) :

Ce sont des lipides simples, composés ternaires constitués de C, H, O - Ce sont des esters d'acides gras + Alcool

Il y a 3 types d'alcool qui sont estérifiés par des acides gras :

- Glycérol → Glycérides.
- Cholestérol → Stérides.
- Alcool à PM élevé → Cérides (non étudiés ici).

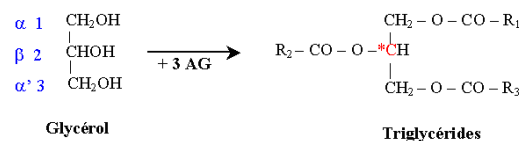
4.1. Les glycérides :

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.

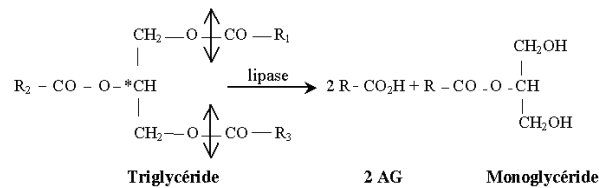
Ce sont les lipides naturels les plus nombreux, présents dans le tissu adipeux (graisses de réserve) et dans de nombreuses huiles végétales. Ils représentent une réserve énergétique importante chez l'homme.

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

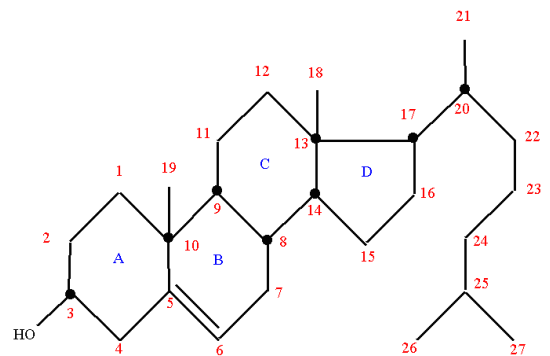
4.2. Les stérides :

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 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.

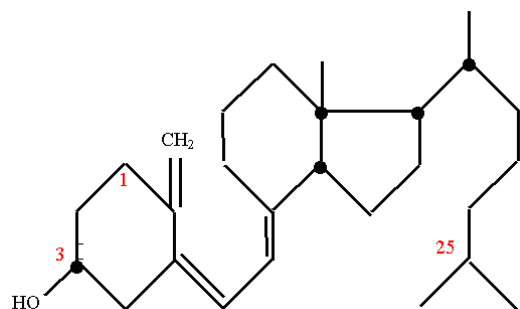
C'est un constituant des membranes (rôle dans la fluidité). Le cholestérol sert dans l'organisme à la synthèse de 3 groupes de molécules :

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



4.3. La vitamine D3 ou cholécalférol :

Elle est synthétisée à partir d'un précurseur le déhydrocholestérol, présent dans la peau, qui se transforme en vitamine D₃ (qui est une prohormone), 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-dihydroxy-vitamine D₃ ou calcitriol qui est une hormone. Le calcitriol est responsable de toutes les propriétés de la vitamine D₃.

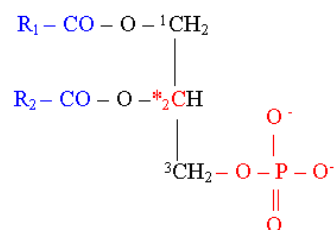
La vitamine D₃ est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os.

5° Glycérophospholipides :

5.1. 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 ($\geq 14C$), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.

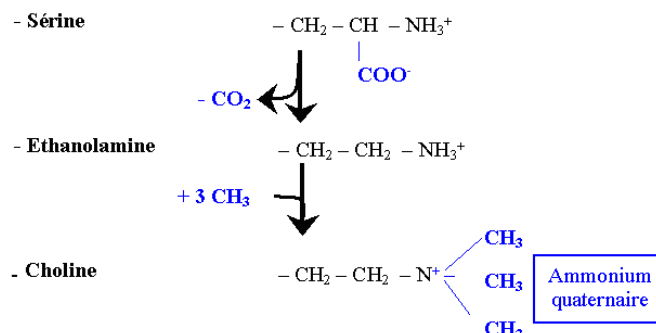
L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique. Au pH sanguin (7,35 - 7,45) les 2 fonctions acides sont ionisées.

L'acide phosphatidique est un second messager intracellulaire.

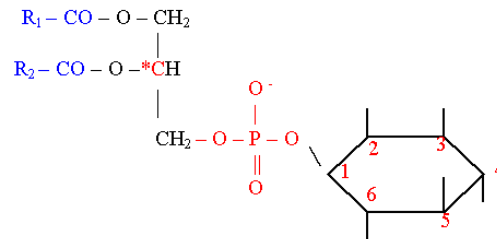
5.2. Les glycérophospholipides :

Ils sont constitués d'acide phosphatidique + alcool

5.2.1. Nature de l'alcool :



5.5.2. Structure du phosphatidyinositol :



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 spécifiques (A1, A2, C et D) :

Si hydrolyse par la phospholipase A_1 :

AG saturé + Lyso1 phospholipide

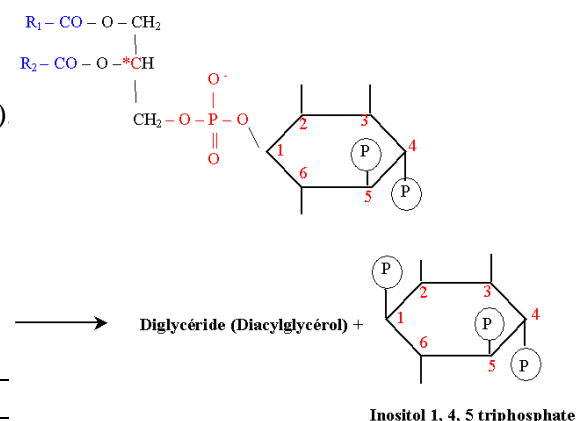
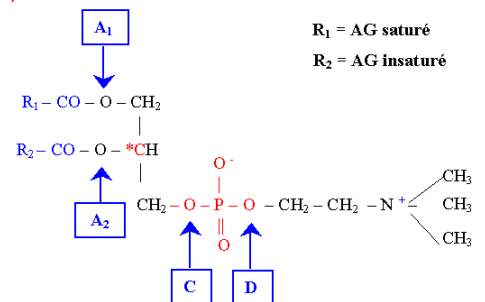
Si hydrolyse par la phospholipase A_2 :

AG insaturé + Lyso 2 phospholipide

Si hydrolyse du phosphatidyinositol 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 :

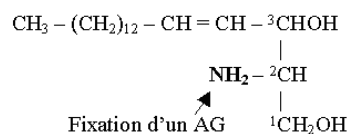
L'hydrolyse des phospholipides alimentaires lors de la digestion est réalisée par la phospholipase A₂ pancréatique.

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 : AG + NH₂ de la sphingosine

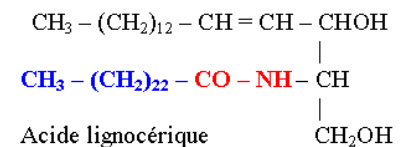


Sphingosine

6.1. Acylsphingosine ou céramide :

Le plus simple des sphingolipides est le céramide ou acylsphingosine.

L'acide gras est saturé et à longue chaîne. Le Céramide est un second messager intracellulaire.



6.2. Les sphingomyélines :

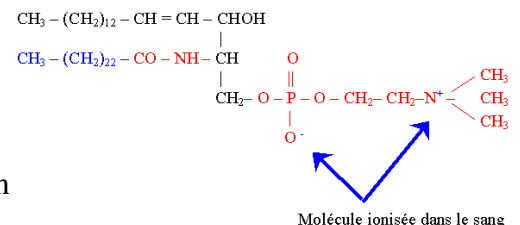
Elles sont constituées de l'association Sphingosine + AG + Phosphorylcholine

L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique (C24:0).

Au pH du sang, la molécule est ionisée.

On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dan

La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie.

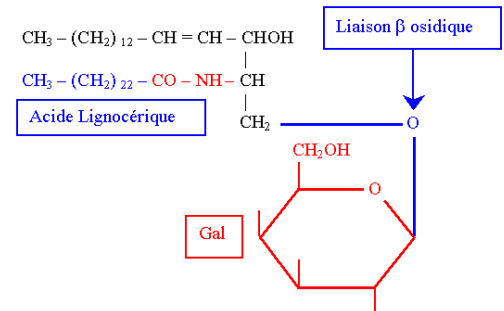


6.3. Les glycolipides :

6.3.1. Cérébrogalactosides ou galactosylcéramides :

Ils sont constitués de Sphingosine + AG + βD Galactose

Le galactose est uni à l'alcool primaire de la sphingosine par une liaison β osidique.



6.3.2. Les cérébroglucides ou glycosylcéramides :

Ils sont constitués de Sphingosine + AG + βD Glucose. La liaison est β-osidique.

6.3.3. 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.

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