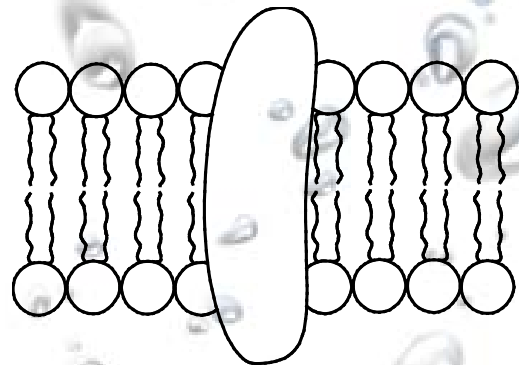
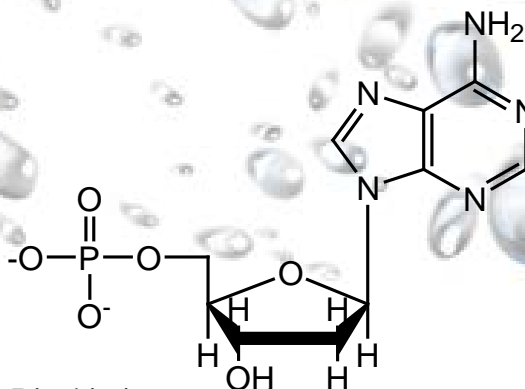
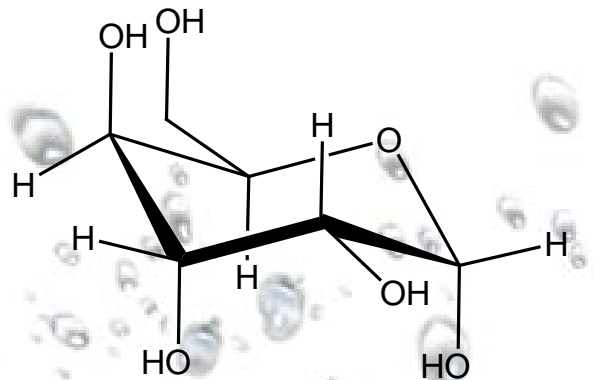
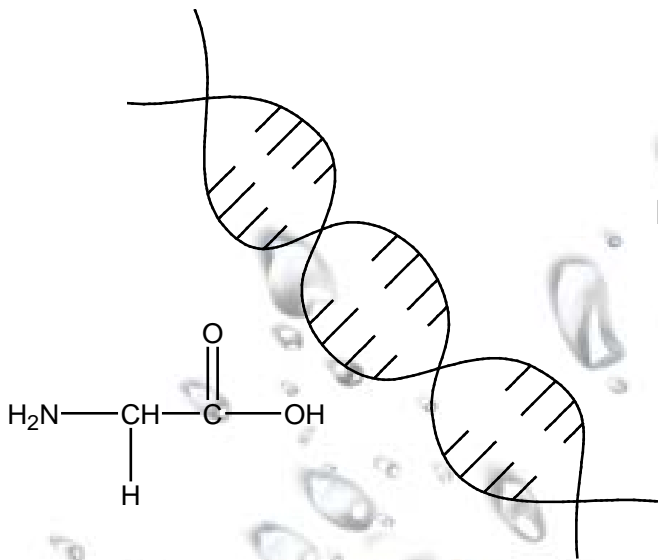


# Cours

## Biochimie structurale

### Structure et propriétés des lipides



# LES LIPIDES

## Généralités

Contrairement aux glucides qui constituent une famille de composés relativement homogènes, les lipides forment un groupe très **hétérogène** de composés, dont les structures sont très différentes et que l'on réunit en raison de leur **insolubilité dans l'eau** et leur **solubilité dans les solvants organiques** (éther, acétone, alcools...etc).

Les lipides ont des structures et des fonctions très diverses ; chez les êtres vivants, certains sont abondants, d'autres sont présents en faible quantité. On classe les lipides en fonction de leur nature chimique et du rôle qu'ils tiennent dans la structure et le fonctionnement des organismes.

Les lipides de réserve, c'est-à-dire les huiles et les graisses, sont des triacylglycérols qui représentent une importante réserve d'énergie sous forme concentrée chez la plupart des êtres vivants ; de plus, lorsqu'ils sont localisés sous la peau, ils apportent une protection efficace contre le froid. Les lipides de structure sont des phospholipides et des sphingolipides qui s'associent pour former une double couche lipidique ; cette dernière constitue, avec le cholestérol, les membranes biologiques qui délimitent les cellules ou les organites intracellulaires tels que le noyau, les mitochondries, les chloroplastes, le réticulum endoplasmique, les peroxysomes ou les lysosomes ; pour cette raison, les phospholipides et des sphingolipides sont appelés habituellement lipides membranaires. Tous ces lipides contiennent dans leur structure des acides gras où ces derniers apparaissent comme les constituants élémentaires clés.

Par ailleurs, d'autres lipides, bien que présents en quantité moindre, jouent des rôles fonctionnels d'une grande importance. Ainsi, appartiennent au groupe des lipides les sels biliaires qui participent à la digestion et l'assimilation des lipides de l'alimentation, les hormones stéroïdes, les hormones eicosanoïdes, les vitamines liposolubles A, D, E et K qui interviennent dans la régulation de nombreux processus biologiques fondamentaux, des pigments susceptibles d'absorber la lumière, des cofacteurs enzymatiques, des transporteurs d'électrons, des ancras hydrophobes et des messagers intracellulaires.

Ainsi on distingue :

- lipides de réserve (triglycérides)
- lipides de membrane (phospholipides, sphingolipides, cholestérol)
- lipides d'émulsification (acides biliaires)
- lipides messagers (hormones stéroïdes, éicosanoïdes)
- lipides de protection et de revêtement (Cires)

## I- ACIDES GRAS (R-COOH)

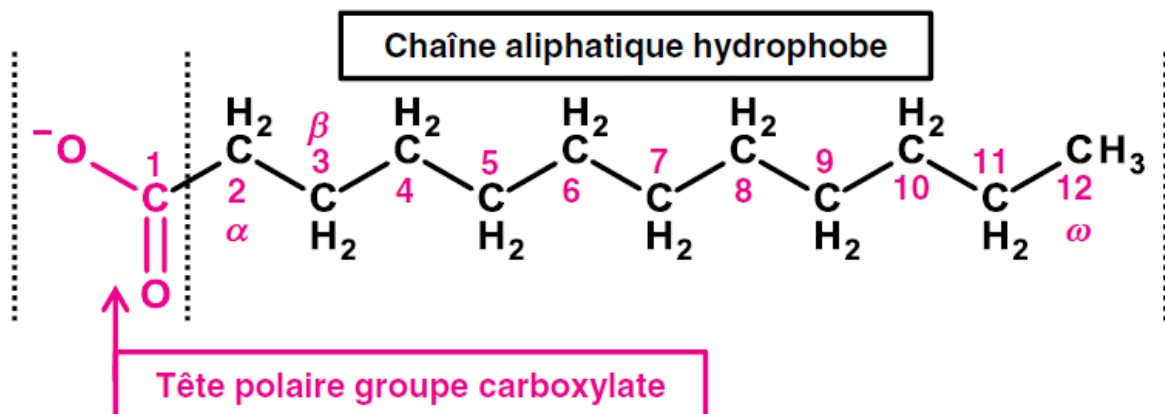
On les trouve en petite quantité à l'état libre, mais en grande quantités engagés dans des liaisons ester (ou parfois amide).

En règle générale, ces acides sont monocarboxyliques, à chaîne linéaire non ramifiée comprenant un nombre pair d'atomes de carbone (entre 4 et 30). Ils peuvent être saturés (pas de double liaisons) ou insaturés (présence de doubles liaisons) et parfois hydroxylés ou ramifiés.

On note deux caractères importants pour les acides gras:

- un groupement carboxyle – COOH, à une extrémité, qui donne le caractère acide. Il est dissocié à pH 7, et de caractère hydrophile ;
- une chaîne linéaire hydrocarbonée à caractère hydrophobe.

On identifie les carbones par des numéros : C1 est le carbone du carboxyle de tête, on a ensuite C2, C3, etc., jusqu'au C terminal du groupement méthyle. Une autre identification attribue la lettre  $\alpha$  au C2 et  $\beta$  au C3..., le C terminal est noté oméga  $\omega$ .



### I-1- acides gras saturés

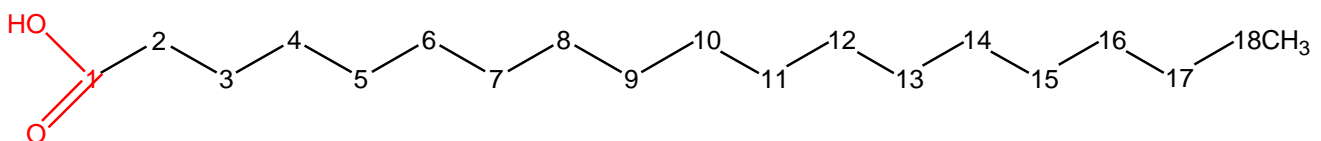
Ils ont pour formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ou  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Les plus fréquemment rencontrés sont :

- l'acide palmitique (C16) :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

- l'acide stéarique (C18) :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

#### Acide stéarique 18:0



En moins grande concentration on trouve les acides gras à 14 ou 20 atomes de carbones.

Quelques tissus spécialisés et certains organismes comportent des acides gras plus long (tissu nerveux, certaines bactéries). Ou plus court (lait).

A côté de ces acides gras à nombre pair d'atomes de carbone, on trouve généralement en faible quantités des acides gras ayant 15, 17 ou 19 atomes de carbones.

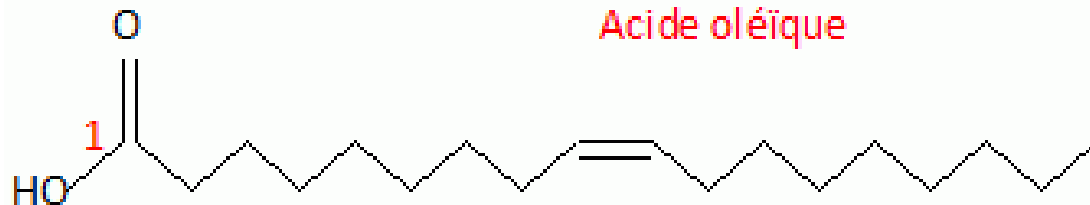
### ***1-2- acides gras insaturés***

La numérotation des acides se fait à partir du carboxyle terminal (carbone 1) vers le groupe CH<sub>3</sub> (carbone n). La double liaison est indiquée par le signe Δ, accompagné du chiffre correspondant au premier atome de carbone participant à la double liaison.

Pratiquement dans tous les acides gras insaturés biologiques, la double liaison se trouve sous l'isomère Cis (Z). Les principaux acides gras insaturés sont :

#### ***a- Acides gras monoinsaturés (1 double liaison)***

Exemple : l'acide oléique (C<sub>18</sub>) avec double liaison entre C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub> ; on abrège (C<sub>18</sub>, Δ<sup>9</sup>).

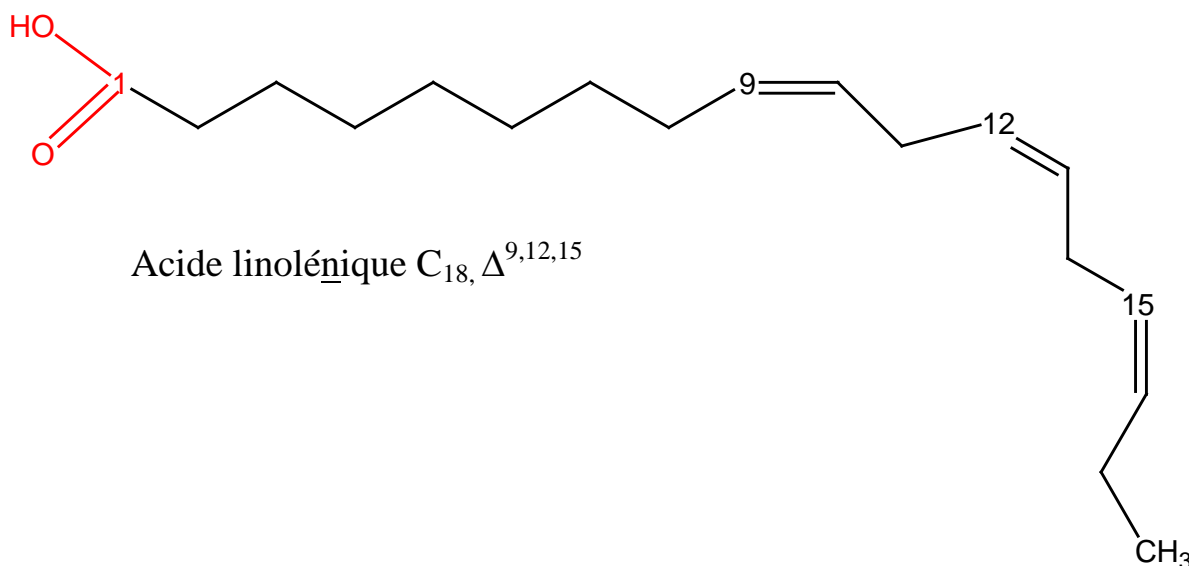


#### ***b- Acides gras polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons)***

Les plus courants ont des doubles liaisons non conjuguées, séparées par un groupe méthylène (CH<sub>2</sub>).



Acide linoléique C<sub>18</sub>, Δ<sup>9,12</sup>



Une propriétés physique (voir même alimentaire) importante des acides gras est leur point de fusion. Celui-ci est d'autant plus bas que le nombre des doubles liaisons est élevé (voir tableau).

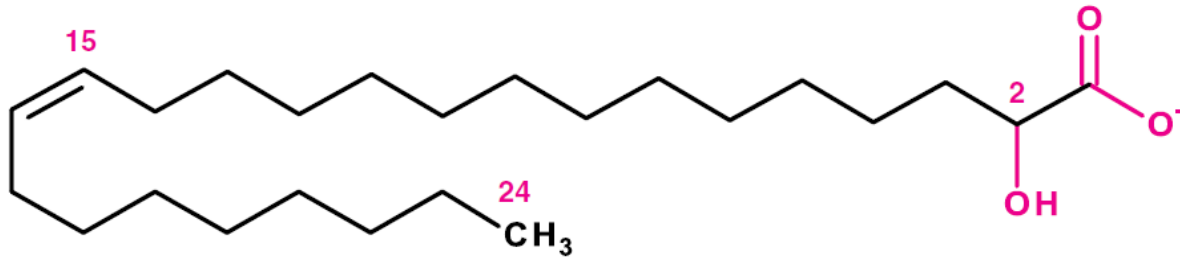
De même, le **point de fusion** (PF) dépend à la fois de la longueur et du degré d'insaturation de la chaîne. Dans les acides gras saturés le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne. Les associations inter-chaîne, par interactions de **Van der Waals**, sont d'autant plus nombreuses que la chaîne est longue et l'énergie nécessaire à la fusion sera alors plus élevée. Par contre, les acides gras insaturés ayant peu de liaison inter-chaîne le point de fusion est abaissé : l'acide stéarique (18 :0) saturé, a un PF proche de 70 °C alors que celui de l'acide oléique (18 :1 Δ<sup>9</sup>) est de 13,4 °C pour une même longueur de chaîne.

n	d.l.	Nom commun	P.F. (°C)	Formule moléculaire	Symbole
12	0	laurique	44,2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COO <sup>-</sup>	C12 :0
14	0	myristique	53,9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COO <sup>-</sup>	C14 :0
16	0	palmitique	63,1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COO <sup>-</sup>	C16 :0
18	0	stéarique	69,6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COO <sup>-</sup>	C18 :0
20	0	arachidique	76,5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO <sup>-</sup>	C20 :0
22	0	béhénique	80,0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COO <sup>-</sup>	C22:0
16	1	palmitoléique	-0,5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	16:1Δ <sup>9</sup>
18	1	oléique	13,4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	18:1 Δ <sup>9</sup>
18	2	linoléique	-5,0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	18:2 Δ <sup>9,12</sup> ω6
18	3	α linoléique	-11,0	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	18:3 Δ <sup>9,12,15</sup> ω3
18	3	γ linoléique	-11,0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	18:3 Δ <sup>6,9,12</sup> ω6
20	4	arachidonique	-49,5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	20:4 Δ <sup>5,8,11,14</sup> ω6

Col. 1 = Nombre de carbones ; Col. 2 = nombre de doubles liaisons

**I-3- acides gras hydroxylés**

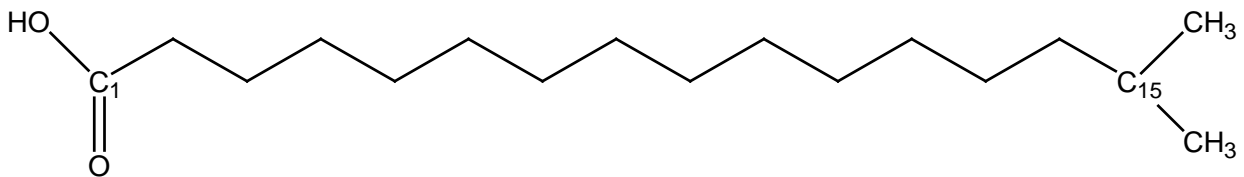
Les acides gras hydroxylés comportent un ou plusieurs groupements hydroxyle (OH) se substituant aux atomes d'hydrogène. Chez les animaux on rencontre des OH sur le C2 dans l'acide nervonique : 2-OH C24  $\Delta^{15}$ , présent dans les glycosphingolipides des tissus nerveux.



Acide nervonique 2 hydroxy C24:1  $\Delta^{15}$

**I-4- acides gras ramifiés.**

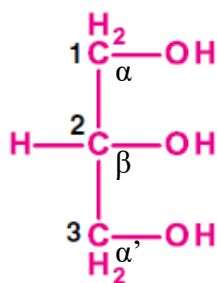
Exemple: acide 15 méthylhéxadécanoïque



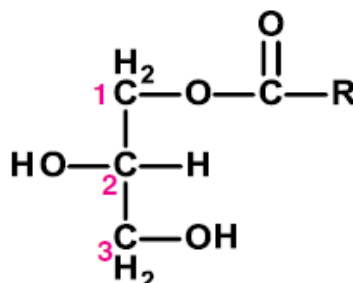
**II- GLYCEROLIPIDES**

**II.1 Glycérides**

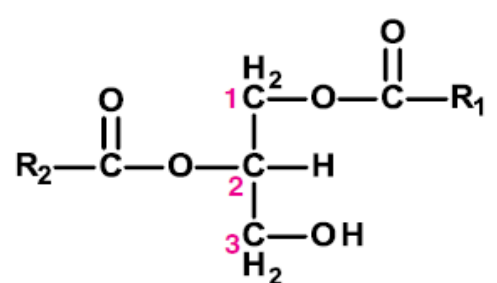
Ce sont des composés obtenus par estérification des fonctions alcool du glycérol par des acides gras, et on distinguera des mono, di et des tri-glycérides.



Glycérol



Mono- glycérides



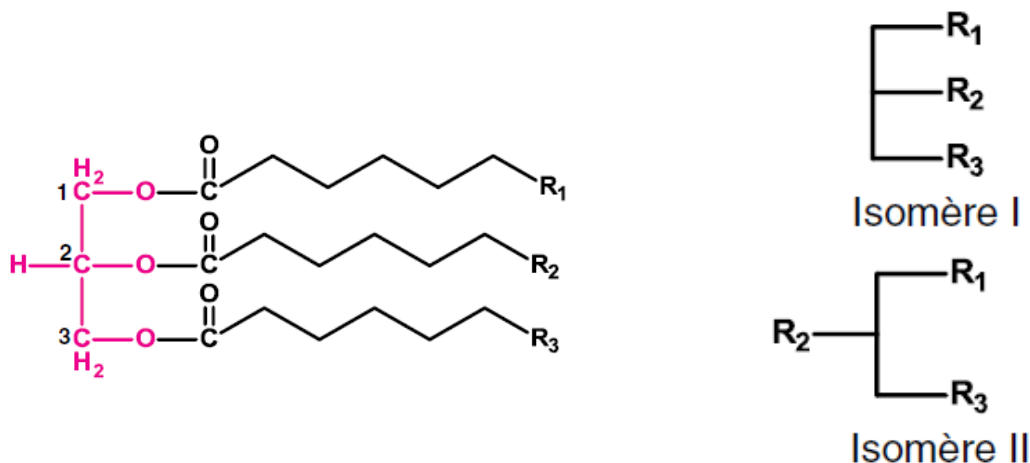
Di- glycérides

Le R= acide gras

En outre, les glycérides pourront différer par la nature et la position des acides gras estérifiés.

Pour indiquer la position des acides gras, on peut désigner les atomes de carbones du glycérol soit par 1, 2, 3 ou  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ .

Lorsque les acides gras estérifiés en position 1 et 3 sont différents, un centre d'asymétrie apparaît au niveau du carbone 2 et on peut donc avoir les isomères I et II



**La plupart des glycérolipides naturels sont de types II**

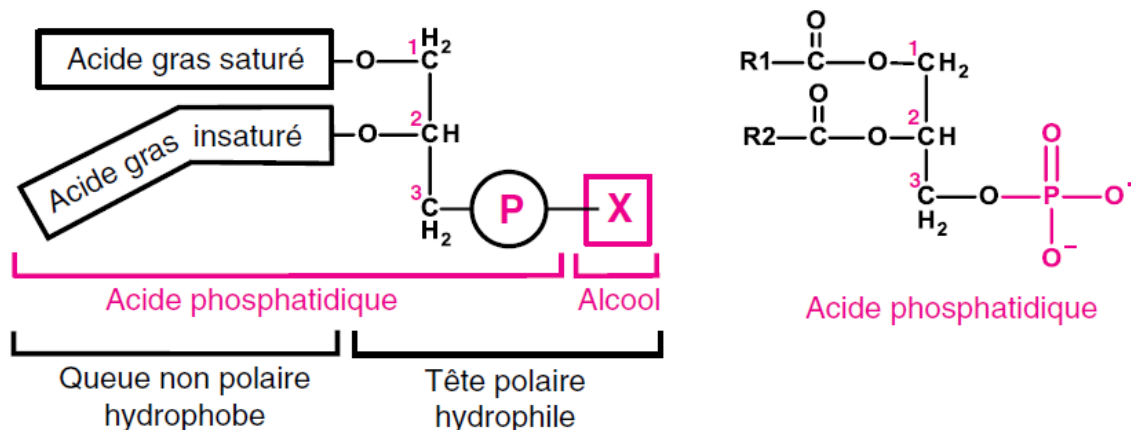
## II.2 Glycérophospholipides (ou phosphatides)

On rencontre les phosphatides en grande concentration dans les membranes cellulaire et subcellulaires de tous les organismes vivants (à l'exception de virus).

### II.2.1 Diacylphosphatides.

#### a- Acides phosphatidiques

Les acides phosphatidiques sont constitués d'une molécule de glycérol dans laquelle les hydroxyles des carbones 1 et 2 sont estérifiés par des acides gras de 16 à 20 atomes de carbone. L'acide gras en position 2 est toujours insaturé. L'hydroxyle en 3 est estérifié par l'acide phosphorique.

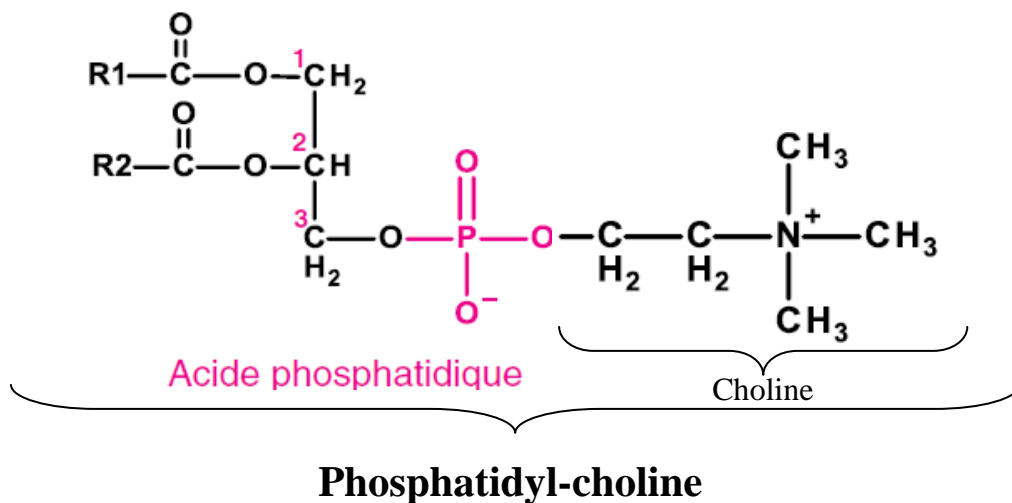


Chapitre II : Structure et propriétés des lipides

Substituant	Formule de X	Nom du phospholipide
Choline	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Phosphatidyl choline (PC)
Éthanolamine	$-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2$	Phosphatidyléthanolamine (PE)
Sérine	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ / \\ -\text{C}-\text{HC} \\   \quad \backslash \\ \text{H}_2 \quad \text{COO}^- \end{array}$	Phosphatidylsérine (PS)
Glycérol	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HC}-\text{OH} \\   \\ -\text{C} \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$	Phosphatidyl glycérol (PG)
Phosphatidyl glycérol		Diphosphatidyl-glycérol ou cardiolipide (CL)
Myo-inositol		Phosphatidyl inositol (PI)

**b- Phosphatidyl-choline ou (Lécithine)**

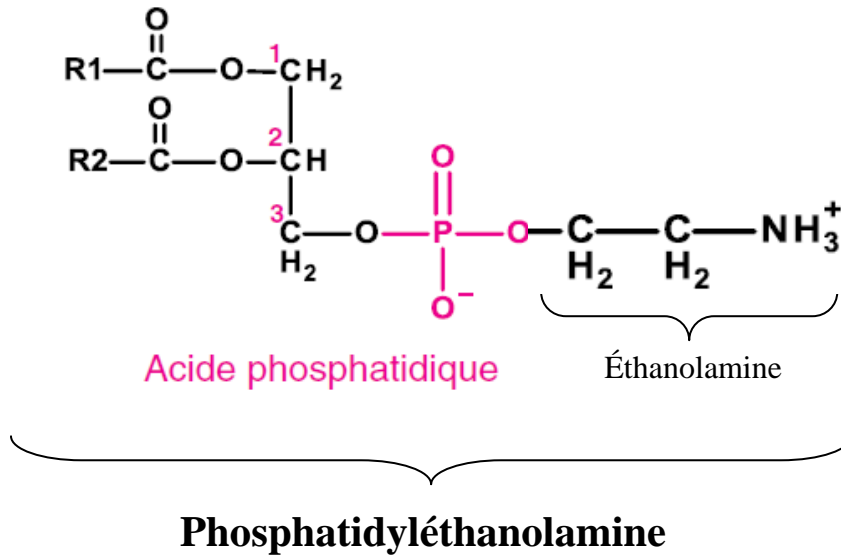
Les lécithines sont particulièrement abondant dans le foie, le cerveau, le jaune d'œuf ...



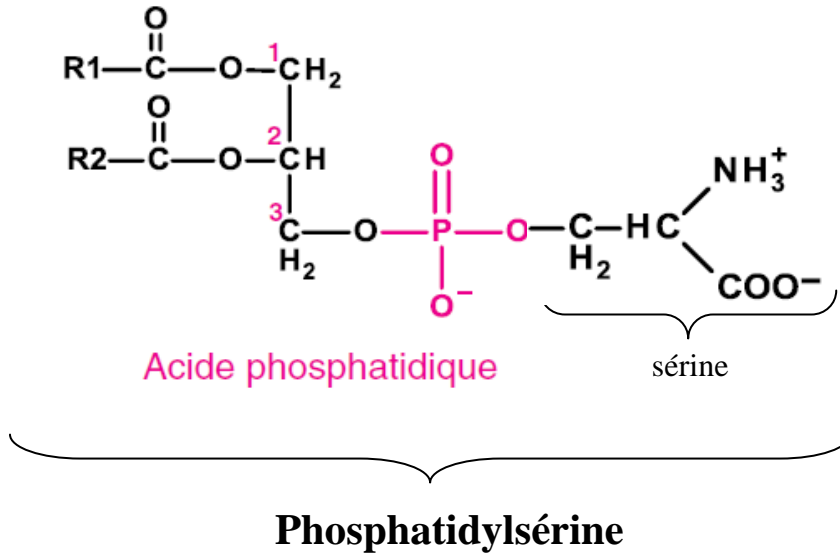


**c- Céphalines**

Ce sont des composés très voisins des lécithines où la choline est remplacée par :  
 -L'éthanol amine dans les Phosphatidyléthanolamine



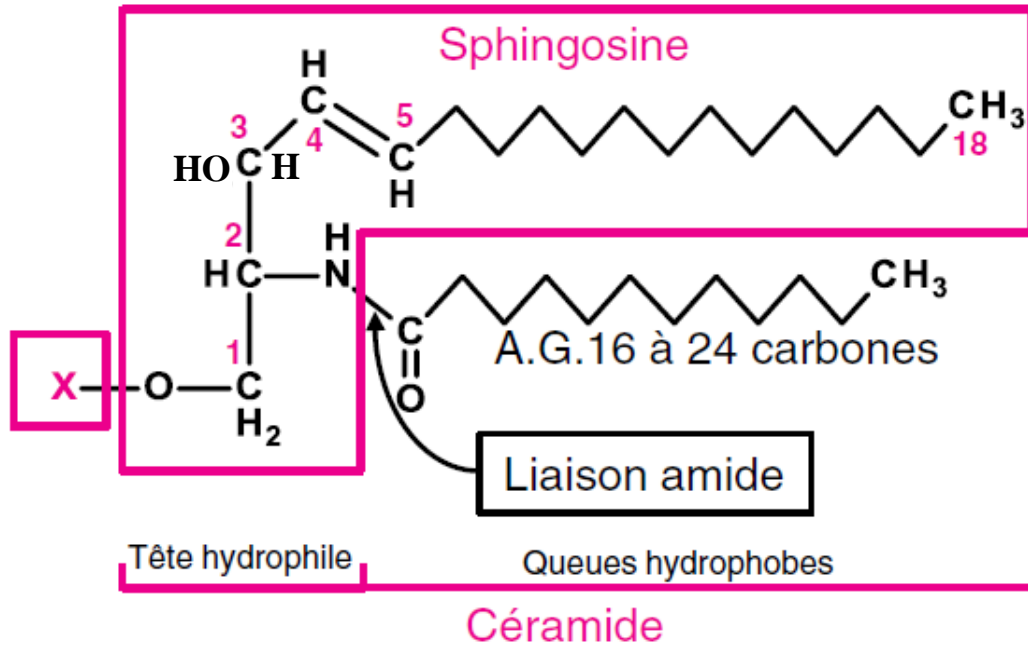
- La sérine dans les Phosphatidylsérine.



Ils représentent 50% des glycérophospholipides du cerveau.

### III- LES SPHINGOLIPIDES

L'alcool n'est plus le glycérol, mais la sphingosine qui est un amino-alcool à 18 atomes de carbone et une double liaison.

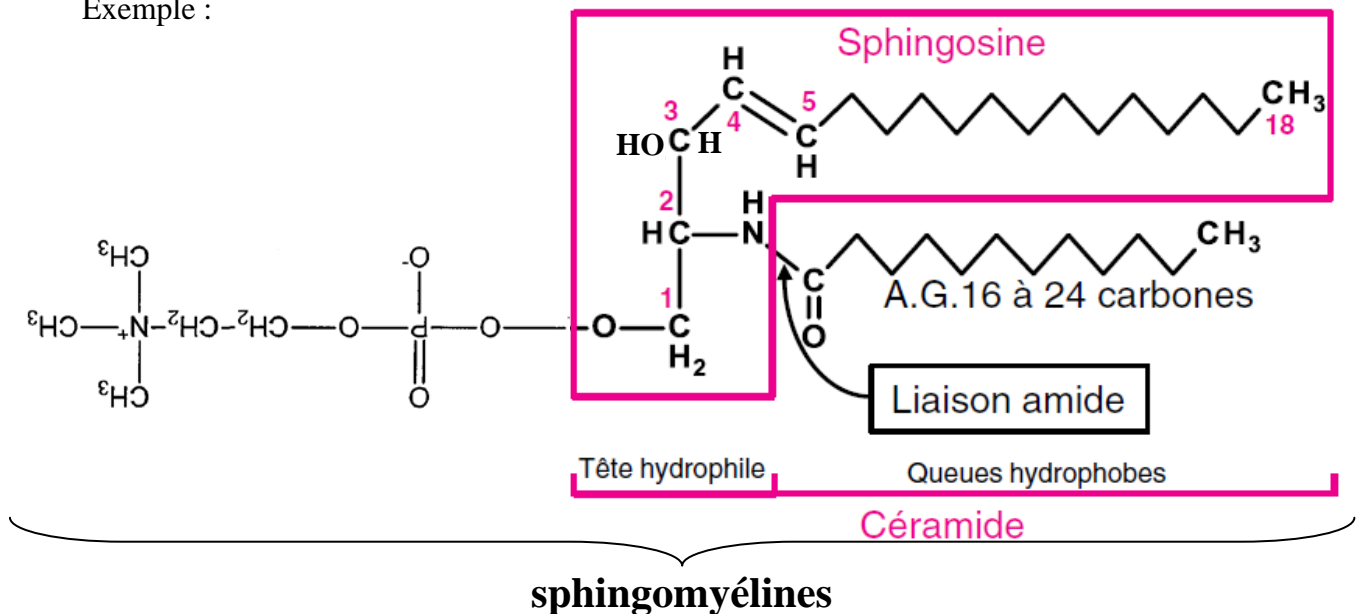


Le sphingosine est liée à un acide gras par sa fonction amine, c'est donc une liaison **amide** et non ester comme dans le cas des glycérolipides.

#### III-1 Sphingophospholipides ou sphingomyélines.

La sphingosine est liée d'une part à un **phosphocholine**, par sa fonction alcool primaire, et d'autre part à un acide gras par sa fonction amine.

Exemple :



La sphingomyéline est présente dans la membrane cellulaire et particulièrement dans la membrane plasmique.

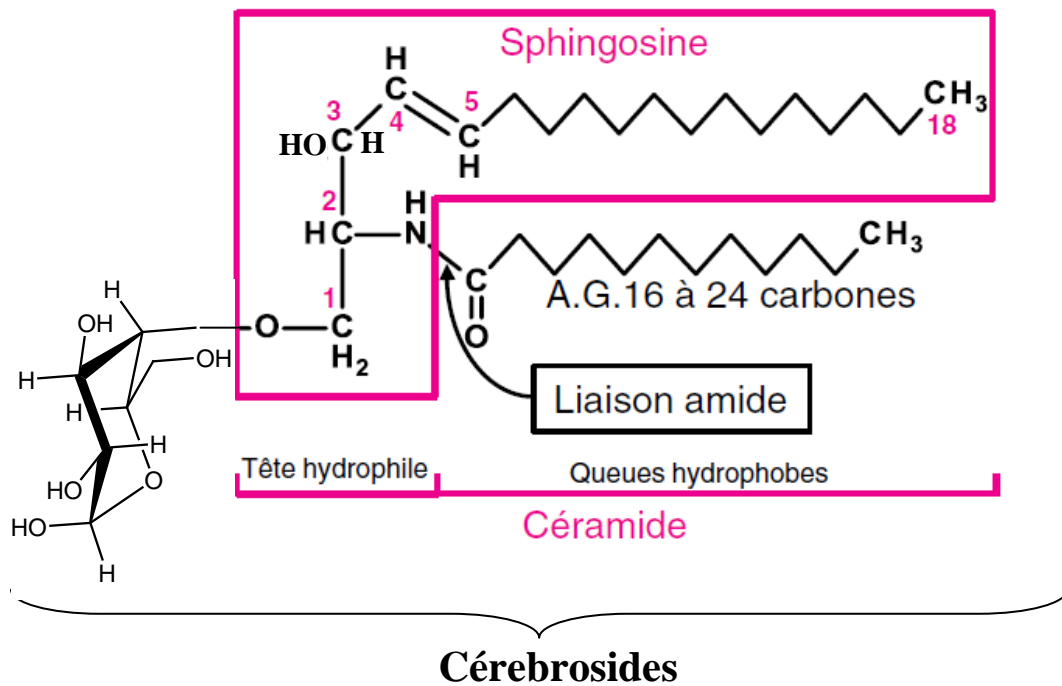
**III-2 Sphingolipides.**

Ce sont des lipides non phosphorés, caractérisés par la présence dans leur molécules d'un ou plusieurs oses.

**a- Galactolipides (cérebrosides, sulfatides)**

Les cerébrosides sont, comme les sphingomyélines, formés d'un céramide, c'est-à-dire : sphingosine liée à un acide gras par une fonction amide ; par contre sur la fonction alcool primaire il y a, non pas une phosphoryl-choline mais une molécule de galactose.

Exemple :

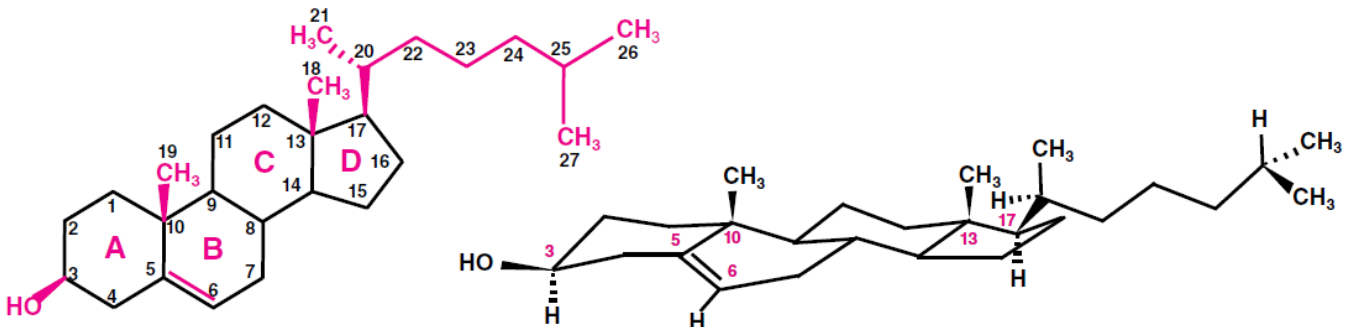


#### IV- LES LIPIDES ISOPRENIQUES OU LIPOÏDES

Ces composés complexes possèdent un noyau cyclique ou polycyclique.

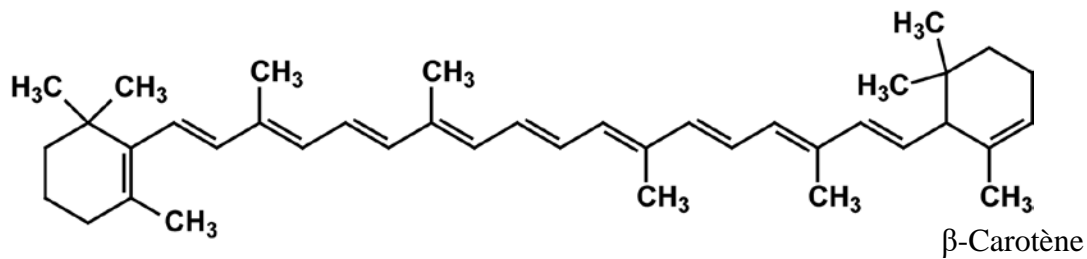
##### IV-1- les stéroïdes

Exemple : le cholestérol

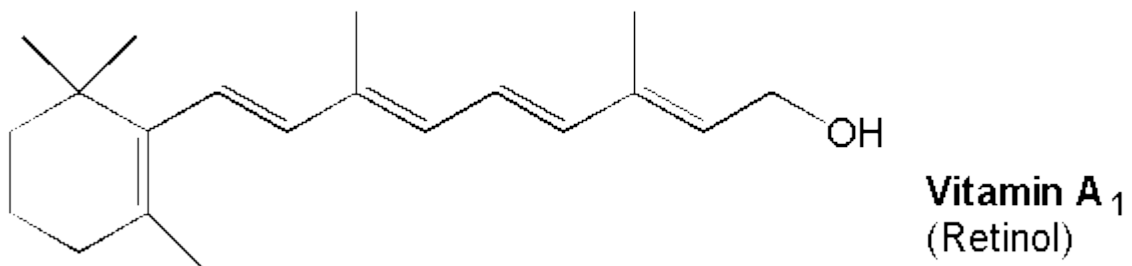


Formule développée et vue en perspective de la molécule de cholestérol.

##### IV-2- les caroténoïdes



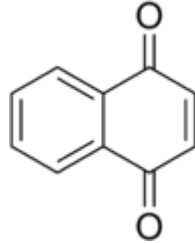
##### IV-3- vitamine A



**IV-4- les quinones**

Les quinones sont des transporteurs d'électrons dans la membrane mitochondriale interne et dans la membrane des thylakoïdes.

Exemple : la naphtoquinone



La naphtoquinone

**V- LES CERIDES**

Ils sont formés par l'union d'acides gras et d'alcools à longues chaînes.

**VI- Méthodes d'étude**

**VI-1 Détermination des indices.**

- indice d'acide ou  $I_A$  : masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en mg nécessaire pour neutraliser l'acidité libre (acides gras libres) contenus dans 1g de lipide.

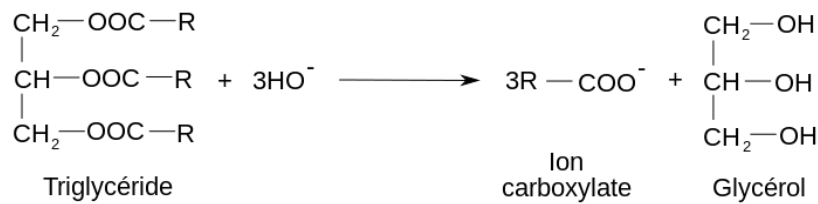
- indice d'ester ou  $I_E$  : masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1g de lipide.

- indice de saponification ou  $I_s$  : masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg nécessaire pour neutraliser l'acidité libre et pour saponifier les esters contenus dans 1g de lipide.

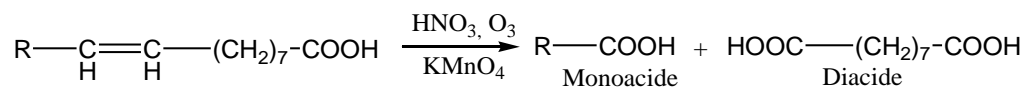
$$I_s = I_A + I_E$$

- indice d'iode : masse en diiode ( $I_2$ ) pouvant se fixer par addition sur doubles liaisons de 100 g de lipide

**VI-2 Saponification**



**VI-3 Oxydation des acides gras insaturés.**



En présence d'un acide gras à n doubles liaisons, il y a formation de n diacides et un monoacide.