

LES LIPIDES

1. Fonctions des lipides

Les lipides possèdent une large diversité au niveau de leurs **structure** et de leurs **fonctions**.

- Fonction n°1 : **Réserve d'énergie**.

En effet, le stockage au niveau du **tissu adipeux** est beaucoup moins limité que pour le stockage de **sucre** ! Le tissu adipeux peut augmenter son volume et ainsi stocké beaucoup de lipide. Un excès de stockage peut néanmoins conduire à ce qu'on appelle **l'obésité**.

- Fonction n°2 : **Structure des membranes/lipoprotéines**

Les lipides jouent un **rôle important** dans la **structure** des **membranes cellulaires** et des **substances circulantes** comme les **lipoprotéines**.

- Fonction n°3 : **Rôles biologique spécifique**

Les lipides pourront agir comme des messagers secondaires, des coenzymes ou encore des transporteurs d'électrons. Également, ils serviront de précurseurs à la synthèse de vitamines ou encore de stéroïdes.

2. Généralités

Les lipides forment un groupe extrêmement **hétérogène** de **molécules organiques** définies par leur caractère pouvant être **hydrophobe** ou **amphipatique**.

Ils sont principalement constitués de **Carbone**, **Hydrogène** et **Oxygène**.

Les lipides sont **insolubles dans l'eau**, mais solubles dans les **solvants organiques** (acétone, éther, chloroforme)

Les lipides peuvent être :

- Complètement **APOLAIRES** (= lipide neutre) complètement **hydrophobe**.
- **BIPOLAIRES** → Ce sont des molécules **amphipatiques** avec une tête polaire en contact avec l'eau, liée à une chaîne fortement apolaire = hydrophobe.

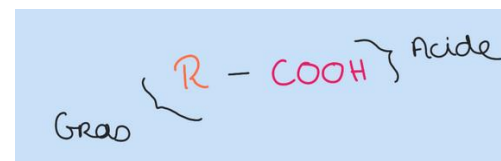
Les lipides simples

Les lipides Simples sont constitués de C, H et O :

Les Acides gras (AG)	Chaînes aliphatiques saturées ou non saturées
Les Stéroïdes	Molécule non-glycérides avec une structure polycyclique
Les Glycérides	Esters d'acides gras (saturés ou non) avec un alcool glycérol
Les Cérides	Esters d'acides gras avec un alcools « gras » (à longue chaîne), molécule non-glycérides

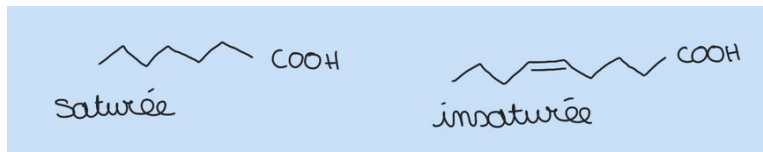
Les acides gras sont des acides **monocarboxylique** (=qui ne comporte qu'un seul acide carboxylique) **R-COOH** où R est une **chaîne aliphatique** :

- De longueur variable, **minimum 4 carbones**
- Plus fréquemment composé de **14 à 22 carbones**
- Responsable du caractère **hydrophobe** de la molécule



La plupart des **Acides gras naturels** possèdent plusieurs caractéristiques :

- Ils sont **monocarboxyliques**, qui correspond à la partie **hydrophile**.
- Possèdent une **chaîne aliphatique** avec en général un **nombre PAIR** de carbones, qui correspond à la partie **hydrophobe**.
- Selon la longueur de la **chaîne aliphatique**, les acides gras peuvent être **amphiphile** (si c'est une chaîne courte) ou **hydrophobe** (chaîne longue).
- Possèdent une **chaîne aliphatique saturée** (aucune double liaison) ou en **partie insaturée** (avec 1 ou plusieurs doubles liaisons) avec un maximum de **6 double liaisons**, le plus souvent en configuration **CIS**.



1. Les acides gras saturés

Dénomination usuelle

C'est souvent le nom donné à l'AG dans le **contexte** où il a été découvert :

- huile de palme → Acide palmitique

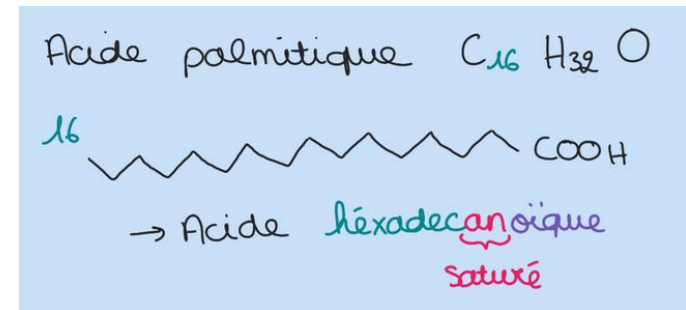
Dénomination officielle

Les acides gras linéaires saturés sont nommés grâce à leur :

- **Alcanes correspondant** (nombre de Carbones)
- Le suffixe **-oïque**

Il faut également **préciser** :

- Le nombre de C de l'AG à partir du **COOH**
- L'absence ou non de **doubles liaisons** et indiquer leur **nombre**
- Si **double liaison** : préciser leurs **positions** et leurs **configurations** (**CIS** ou **Trans**)



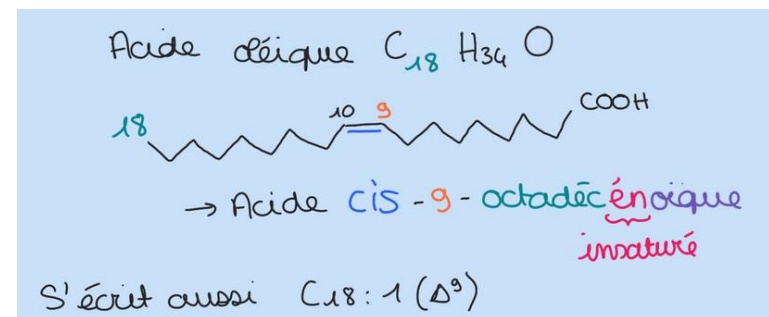
Donc ici vous avez l'Acide palmitique qui comporte 16 carbones, donc l'alcane correspondant sera l'hexadécane. Ensuite il faut rajouter le suffixe -oïque et cela donne l'acide hexadécanoïque. Ici il n'y a pas la présence de doubles liaisons donc pas besoin de le spécifier

2. Les acides gras insaturés

Ils sont de 2 types : les **AG monoinsaturés** (une seule double liaison) et **polyinsaturés** (plusieurs doubles liaisons).

La nomenclature va permettre de préciser :

- La **longueur** de sa chaîne
- La **fonction carboxylique**
- Le **nombre** et la **position** des **doubles liaisons**
- La **stéréochimie** → **CIS** en général, ou **TRANS**

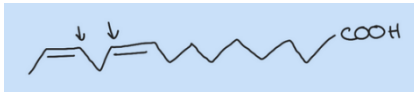


L'acide oléique est un AG **monoinsaturé**.

Ici, on compte le nombre de carbone qui est de 18 donc sa chaîne alcane sera octadécane. On remarque qu'il y a une double liaison, on note donc la position de celle-ci (Carbone 9) ainsi que sa configuration (ici c'est CIS) et on rajoute le « èn » qui permet de préciser le caractère insaturé de notre molécule. On a tous nos éléments pour nommer notre AG qui se nomme : Acide CIS-9-octadécénoïque

3. Les acides gras polyinsaturés

Chez les **mammifères**, les **double liaisons** sont **TOUJOURS** en position **MALONIQUE**, c'est-à-dire qu'il y a toujours **3 carbones** entre **2 doubles liaisons** et celles-ci sont toujours de **stéréoisomérisation CIS**



4. Les acides gras indispensables

1- **L'acide Linoléique** : C'est un **AG indispensable**, c'est-à-dire qu'il n'est pas synthétisé par l'organisme et que son apport se fait uniquement via **l'alimentation**.

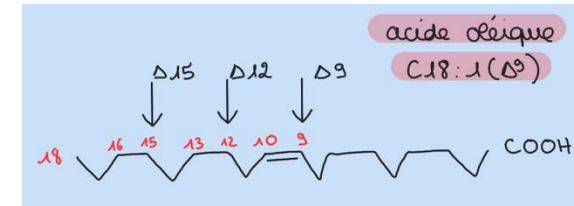
2- **L'acide Alpha-linolénique** : C'est aussi un **AG indispensable**, apporté uniquement via **l'alimentation** !

Acide linoléique C18:2 ($\Delta^9,12$)
Acide α -linoléique C18:3 ($\Delta^9,12,15$)

Il existe plusieurs types de **désaturase** qui vont varier en fonction de l'endroit qu'elles vont **catalyser**. Quand la Δ^9 **désaturase** agit, elle va ajouter une **double liaison** au niveau de la liaison C9-C10 permettant la production de **l'acide oléique**.

A partir de cet **acide oléique**, il faudrait tout simplement **désaturer** C6 et C3 à l'aide d'une Δ^{12} **désaturase** et d'une Δ^{15} **désaturase** pour obtenir un **acide linoléique** puis un **acide alpha-linolénique**.

Mais au cours de leur évolution, les mammifères ont **perdu** les enzymes responsables des **désaturations** au-delà de C9. Les Δ^{12} **désaturase** et Δ^{15} **désaturase** ne sont plus synthétisées par l'Homme.



C'est pour cela que **l'acide α -linoléique** et **l'acide linoléique** sont des acides gras **indispensables** et qu'ils ne peuvent pas être synthétisés.

5. Les stérols et stéroïdes

Dans la **classification classique**, les **stérols** comprennent :

- **Stérols**
- **Stérides**
- **Acides biliaires**
- **Stéroïdes conjugués**
- **Hormones stéroïdiennes** : oestrogène, androgènes, minéralocorticoïdes et glucocorticoïdes
- **Les dérivées des stérols** = sécostéroïdes (Vitamine D)

Dans la **classification de l'union internationale de chimie**, tous les lipides ayant un **noyau stérane** ou dérivant de celui-ci sont des **stéroïdes**

6. Les stérols et stérides

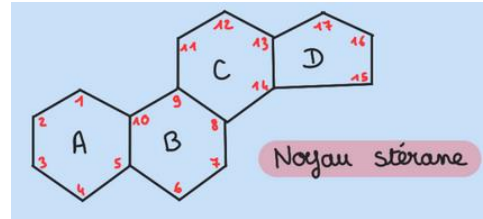
Les stérols sont des composés **amphiphiles** polycycliques dont certains sont **hydrophobes** et d'autres **amphiphiles**.

Leur structure de base est le **noyau stérane** (**hydrophobe**) qui résulte de la condensation de 4 cycles : 3 cyclohexanes + 1 cyclopentane.

Cela forme une **structure rigide** de 17 atomes de carbone au total.

A partir de ce **noyau stérane**, différentes molécules en sont dérivées suite à des modifications.

Les stérides sont des **esters d'acides gras** et de **stérols**.



7. Les dérivés des stérols : le cholestérol

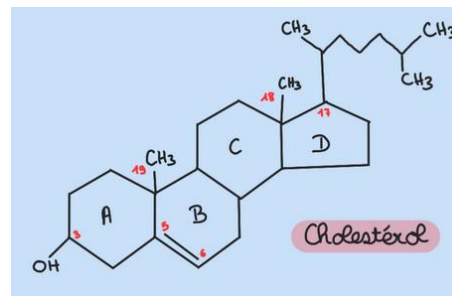
Parmi les dérivés des **stérols**, le **cholestérol** est une molécule très centrale au niveau de la physiologie et de la médecine.

C'est le principal stérol **d'origine animale**, il est :

- Présent dans les **structures membranaires** en association avec des **lipides**
- Le précurseur de nombreux **dérivés stéroïdes**, **d'hormones sexuelles**, **d'hormones corticosurréaliennes** et de la **vitamine D**.

Structure du **cholestérol** à partir du **noyau stérane**, on a :

- Un méthyl (CH_3) en C19 et en C18
- Un hydroxyle en C3 du cycle A (il rend la molécule **amphiphile**)
- Une double liaison entre C5 et C6 du cycle B
- Une ramification aliphatique de 8C sur le C17 du cycle D



8. Les molécules dérivées du cholestérol : les acides et sels biliaires

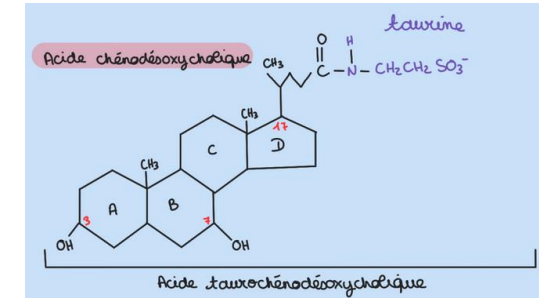
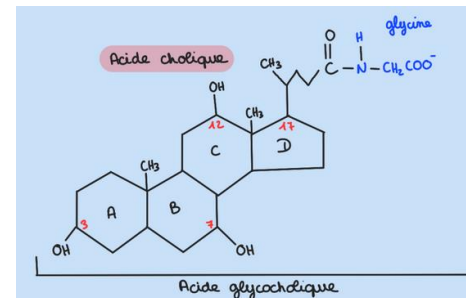
Les **acides biliaires** sont synthétisés par le **foie** puis **stockés** au niveau de la **vésicule biliaire**. Puis lors du processus de **digestion**, cette **bile** va être relarguée par la **voies biliaires** dans le **duodénum**.

Ces **acides biliaires** possèdent deux fonctions importantes :

- Permettent **l'émulsification** des lipides, pour favoriser **l'action de la lipase pancréatique** au niveau de nos lipides afin de favoriser la digestion des lipides.
- **Participent** à l'élimination du **cholestérol**

L'acide cholique et **l'acide chénodésoxycholique** dérivent du **cholestérol** par :

- Raccourcissement de la chaîne latérale de 3C
- Réduction de la double liaison du cycle B
- Apparition du groupement carboxylique (COOH)
- Ajout de 2 ou 3 hydroxyles (OH) en C3, C7, C12



Avant de quitter le foie, une grande partie des **acides biliaires** sont **conjugués** à 2 acides aminés : la **glycine** ou la **taurine**. A partir de ce moment, on appelle ces molécules des **sels biliaires**.

Sels biliaires = **acides biliaires conjugués**

Attention, une glycine peut aussi se conjuguer avec un acide chénodésoxycholique et une taurine peut aussi se conjuguer avec un acide cholique !

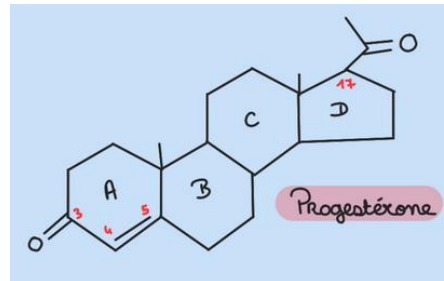
Les conséquences de cette conjugaison sont importantes puisque la totalité des **sels biliaires** sera ionisée, ce qui augmente la nature **amphipatique** et permet un meilleur effet **détergent** car l'accès aux graisses est plus facile.

9. Les molécules dérivées du cholestérol : les hormones stéroïdiennes

Hormones sécrétée par les glandes sexuelles et par le placenta	Hormones sécrétées par les glandes cortico-surrénales
<ul style="list-style-type: none"> - Androgènes - Oestrogène et progestagène 	<ul style="list-style-type: none"> - Minéralocorticoïdes qui sont très important dans l'équilibre minéral. - Glucocorticoïdes jouant un rôle dans le métabolisme des lipides, protéine et glucide. <p>→ Action anti-inflammatoire</p>

La **progestérone** est obtenue à partir du **cholestérol**, on a :

- La présence d'un carbonyle en C3 sur le cycle A
- La présence d'une double liaison entre C4 et C5 du cycle A
- Réduction double liaison à C5-C6 du cycle B
- Raccourcissement de la ramification à C21
- Présence d'un carbonyle au niveau de la ramification aliphatique



10. Les glycérides

Ce sont des lipides attachés à l'alcool **glycérol** qui a **3 fonctions OH** pouvant accueillir les AG.

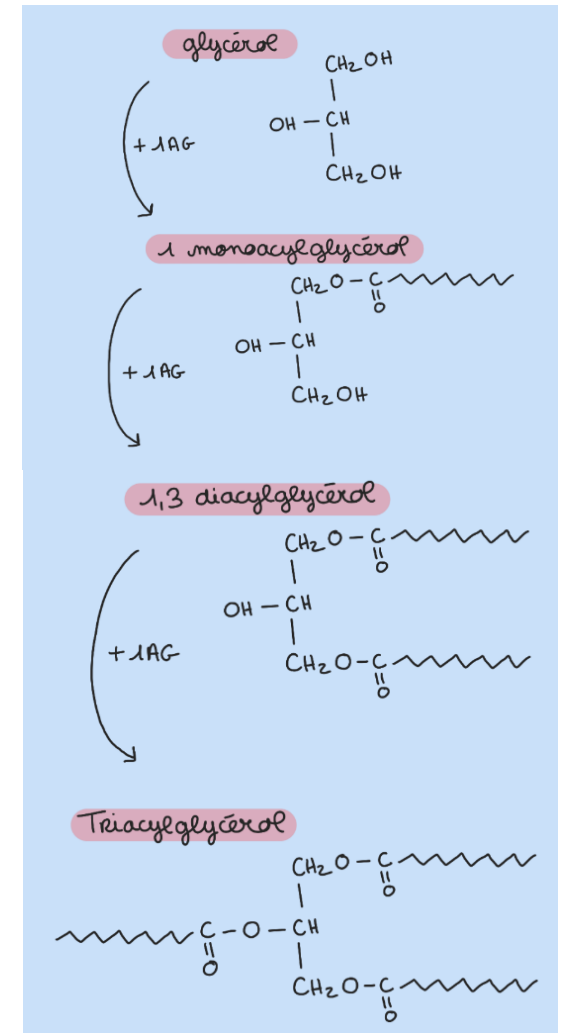
Leur formation se fait de **façon séquentielle** :

- Le 1er AG peut se mettre en position 1, 2 ou 3 → donne un 1 ou 2 ou 3-**monoacyglycerol**
- Le 2ème AG se met → donne 1,2 ou 1,3 ou 2,3 **diacylglycérol**
- Puis le 3ème AG se met → donne un **Triacylglycérol** (=TG)

Les TG peuvent être :

- **Simple**s (les 3 acides gras sont identiques)
- **Mixtes** (Au moins 2 acides gras sont différents)
- **Saturés** ou **insaturé**

Remarque : pour des raisons **enzymatiques** s'il y a un acide gras **insaturé** en générale il est en **C2** ++



Les lipides complexes

Ce sont des **hétérolipides**, qui possèdent en plus du C, H, O, des atomes de P, N, S ou des oses.

Il y a 3 grands groupes :

- Les **Glycérophospholipides** : glycérol (alcool) + phosphate
- Les **Sphingolipides phosphatés** : la base est une sphingosine (alcool) + phosphate
- Les **Sphingolipides non phosphatés** : sphingosine + **PAS** de phosphate

On classe ces groupes en **2 grandes familles** selon la présence du **groupe phosphate** :

Les phospholipides : (**avec** du phosphate)

- Les **glycérophospholipides**
- Les **sphingolipides phosphorylés** ou **sphingophospholipides**

Les glycolipides : (**sans** phosphate)

- Les **glycosphingolipides** ou **cérébrosides** : Ils ne sont pas phosphorylés mais possèdent en plus une partie cyclique glucidique.

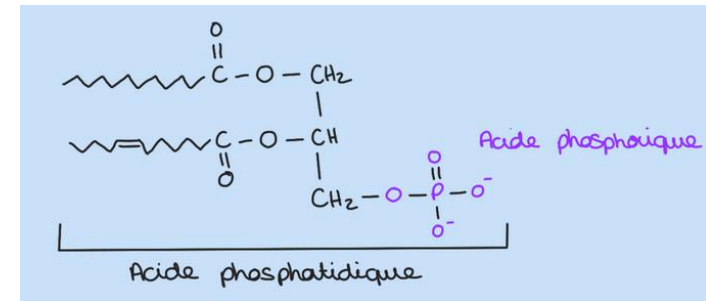
1. Les phospholipides : les glycérophospholipides

Ils ont un rôle très important pour la **structure** et la **fonction** de la cellule puisqu'ils sont les **constituants majeurs** des **membranes biologiques**.

Il dérive tous d'un précurseur : **l'acide phosphatidique**.

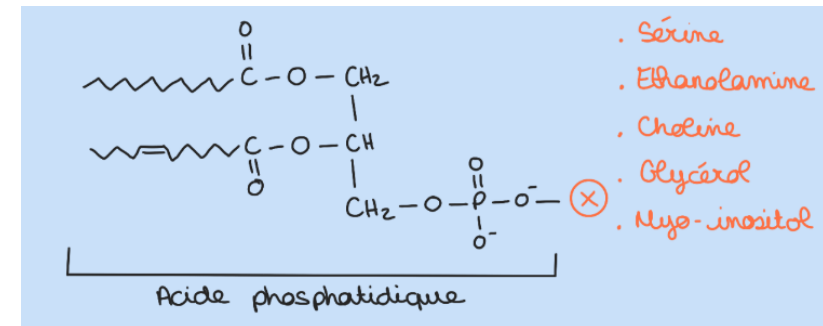
Pour sa structure, il s'agit d'un glycérol estérifié par :

- 2 AG relativement long (>14C) en position C1 (AG saturé) et C2 (AG souvent insaturé). Ils forment la **queue hydrophobe**
- Un **acide phosphorique** en C3 qui forme la **tête hydrophile**. L'acidité de la molécule provient des 2 H libres de **l'acide phosphorique**.

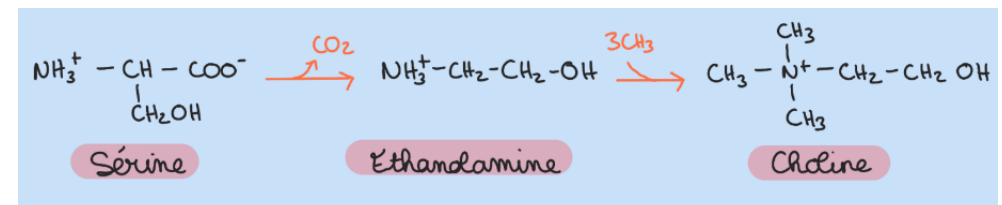


La structure des **glycérophospholipides** est plus **complexe** car une des fonction OH de **l'acide phosphorique** peut être estérifiée par différent type de molécule X qui peut être :

- Un **alcool aminé** : sérine, éthanolamine ou choline
- Un **polyol sans azote** : glycérol ou myo-inositol



Concernant les **alcools aminés**, la **sérine** peut être décarboxylée pour donner **l'éthanolamine** qui peut être tri-méthylée pour former de la **choline**.



Du coup, on peut définir 5 classes de **glycérophospholipides** différentes en fonction du **groupement X** qui s'est estérifié :

X = alcools aminés			X = polyols sans azote	
Sérine :	Éthanolamine :	Choline :	Glycérol :	Myo-inositol :
Phosphatidyl-sérine	Phosphatidyl-éthanolamine	Phosphatidyl-choline	Phosphatidyl-glycérol	Phosphatidyl-inositol

Les caractéristiques des glycérophospholipides

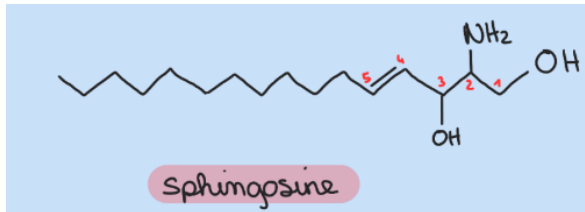
Ce sont des molécules **amphiphiles** et ils sont une composante majeure de la **bicouche lipidique** des **membranes cellulaires**.

Ce sont aussi des molécules **amphotère** donc **acide** et **basique** en même temps.

2. Les phospholipides : les sphingophospholipides

Ce sont des composants essentiels des **membranes biologiques**, notamment dans les cellules **nerveuses** dans le **système nerveux central**.

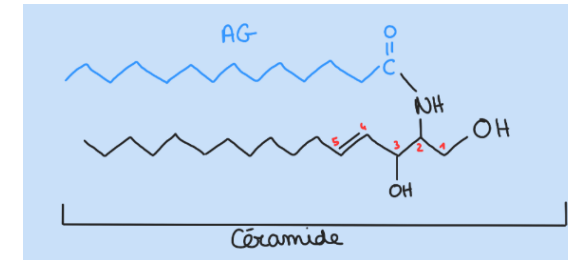
Attention : Le **squelette de base** de ces lipides n'est pas le **glycérol** mais l'**alcool sphingosine**.



Structure de la **sphingosine** :

- Chaîne aliphatique de 16 à 18C insaturée (caractère **hydrophobe**)
- Une seule double liaison en **TRANS** entre C4 et C5
- Deux fonction alcool (OH) en C1 et C3 (caractère **hydrophile**)
- Une fonction amine en C2

La **sphingosine** avec sa fonction amine (NH₂) peut capter un AG (en général saturé ou insaturé) et le tout forme une **céramide**.



La **céramide** est le précurseur de tous les **sphingolipides** et en fonction du groupement qui va s'estérifier au niveau de la fonction OH de C1, on va produire **différents groupes de molécule**.

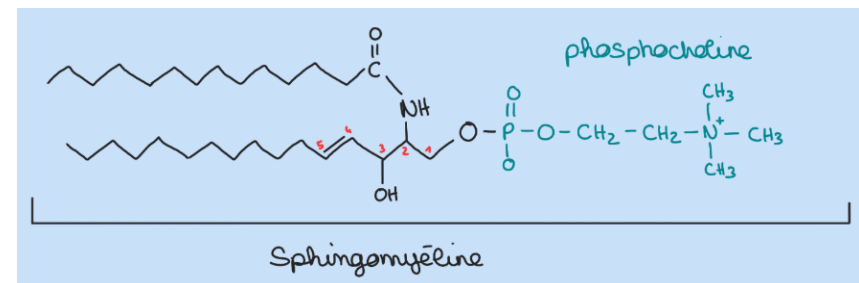
Sphingophospholipides

C'est une **phosphocholine** ou une **phosphoéthanolamine** qui est attachée en C1.

Exemple : la **sphingomyéline**, un constituant majeur des **membranes des cellules animales** en particulier dans la **myéline du cerveau**. Certaines d'entre elles sont donc impliquées dans la **transduction du message nerveux**.

Structure de la sphingomyéline :

- **Céramide**
- Une **phosphocholine** lié au OH en C1



3. Les glycolipides : les glycosphingolipides

Structure des glycosphingolipides

- **Partie lipidique** : l'alcool primaire (en C1) du **Céramide** est lié par une **liaison O-glycosidique** à un ou plusieurs sucres (**glucose, galactose**)
- **Partie glucidique** : les mêmes oses que ceux des glycoprotéines avec fréquemment du glucose, du galactose, N-acétyl-hexosamines, NANA... Le nombre et le type de résidus osidiques déterminent **la nature du glycosphingolipide**.
- Attention : Il n'y a **PAS de phosphate** !

Les principales Fonctions :

- Ils sont fortement impliqués dans les **interactions cellulaires**, la **croissance** et le **développement**
- Ce sont des composants majeurs du **SNP** et du **SNC**
- Ils sont très **antigéniques** (ex : **les groupes sanguins**)
- Ils peuvent agir comme des **récepteurs de surface** pour des **toxines** et des **virus**.

Glycosphingolipides (cérébrosides)

Si c'est un **glucose** ou un **galactose** qui est attaché en C1.

- Le **galactocérébroside** a un galactose accroché en C1, il est présent dans la myéline du **SNC** et du **SNP**.
- Le **ganglioside** a plusieurs sucres accrochés en C1, il est présent dans les membranes des cellules du **SNC** et du **SNP**.

