**STRUCTURE DES LIPIDES**

1- DEFINITION

Les lipides sont des composés organiques insolubles dans l’eau et solubles dans les solvants organiques peu ou non polaires (benzène, chloroforme, …) .

- Ils sont caractérisés par la présence d’acides gras dans leur molécule.

- Sont également rangés dans la catégorie des lipides des composés sans acides gras tels les dérivés isoprèniques (stérols, caroténoides, etc…) du fait de leur caractère de solubilité très proche de celui des lipides.

2- ROLE

Les lipides jouent plusieurs rôles :

- source d’énergie (constituants fondamentaux du tissu adipeux)

- structure de la membrane cellulaire

- hormones stéroides (hormones sexuelles mâles et femelles)

- vitamines agissant comme coenzymes (vit.A,D,E, et K) .

3- ELEMENTS CONSTITUTIFS DES LIPIDES

Les lipides sont des esters d’alcool et d’acides gras.

31- Les acides gras

Ce sont des acides monocarboxyliques, généralement à chaîne linéaire et à nombre pair d’atomes de carbone saturés ou insaturés .

On symbolise les acides gras par :

Cn : X n : nombre d’atomes de carbone

X : nombre de double liaisons (Δ)

On distingue plusieurs types d’acides gras :

- acides gras saturés

- acides gras insaturés

- acides gras hydroxylés (acide cérébronique : CH3-(CH2)21-CHOH-COOH).

- acides gras cycliques (ex : prostaglandine E1)

Les deux premiers types représentent les principaux acides gras (voir tableaux n° 1 et 2).

311-Acides gras saturés Cn : 0



- La numérotation commence à partir de COOH.

- Formule brute CnH2nO2

- Formule générale ou semi-développée CH3-(CH2)n-COOH.

- Les acides gras les plus abondants sont :

l’acide palmitique en C16

l’acide stéarique en C18

Remarques :

- acide gras saturé à nombre impair de carbone : acide propionique en C3.

- acide gras saturé ramifié : acide 10 méthyl stéarique.

Tableau n°1 : acides gras saturés

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Nom courant  acide | Nom systématique  Acide | Symbole | Formule | Répartition  Dans la nature |
| butyrique caproique  caprylique caprique  laurique  myristique  palmitique  stéarique arachidique  béhénique  lignocérique | Butanoïque  hexanoïque  octanoïque  décanoïque  dodécanoïque  tétradécanoïque  hexadécanoïque  octadécanoïque  eicosanoïque  docosanoïque  tétracosanoïque | C4: 0  C6: 0  C8: 0  C10: 0  C12: 0  C14: 0  C16: 0  C18: 0  C20: 0  C22: 0  C24: 0 | CH3-(CH2)2-COOH  CH3-(CH2)4-COOH  CH3-(CH2)6-COOH  CH3-(CH2)8-COOH  CH3-(CH2)10-COOH  CH3-(CH2)12-COOH  CH3-(CH2)14-COOH  CH3-(CH2)16-COOH  CH3-(CH2)18-COOH  CH3-(CH2)20-COOH  CH3-(CH2)22-COOH | Beurre de vache  ou de chèvre  Huiles ou graisses animales ou végétales |

312- Acides gras insaturés Cn : X

Peuvent présenter une, deux ou trois doubles liaisons sur la chaîne carbonée.

La présence de la double liaison introduit la possibilité d’une isomérie cis ou trans : la forme cis étant la plus fréquente.

Formule brute CnH2(n-x)O2

Les acides linoléique C18 2Δ9,12 , linoléniqueC18 3Δ9,12,15 et arachidonique

C20 4Δ5,8,11,14 sont des acides gras indispensables .

Tableau n° 2: acides gras insaturés

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nom courant  acide | Symbole | Formule |
| palmitoléique  oléique  linoléique  linolénique  arachidonique | C16 :1Δ9  C18 :1Δ9  C18 :2Δ9,12  C18 :3Δ9,12,15  C20 :4Δ5,8,11,14 | CH3-(CH2)5-CH=CH-(CH2)7-COOH  CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOH  CH3-(CH2)4-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH  CH3-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH  CH3-(CH2)4-(CH=CH-CH2)3-CH=CH-(CH2)3-COOH |

313- Propriétés des acides gras

3131- Point de fusion

Tous les acides gras saturés à nombre de carbones supérieur à dix sont solides à température ordinaire .

La présence de doubles liaisons diminue la température de fusion.

Le point de fusion augmente avec le nombre de carbones et est en relation inverse avec le nombre de doubles liaisons .

3132-Solubilité

Les acides gras sont très peu polaires et sont donc insolubles dans l’eau et solubles dans les solvants apolaires.

314- Propriétés chimiques des acides gras

3141-Propriétés liées au groupement COOH

La fonction COOH des acides gras permet la formation :

• de sels(savons) :

R COOH + KOH R-COOK**+** H2O

• d’amides :

R-COOH + R’-NH2 R-**CO-NH**-R’ + H2O

• d’esters:

R-COOH + CH3OH R-**COO-C**H3 + H2O

3142- Propriétés liées à la double liaison

• réaction d’addition :

L’addition d’iode est la réaction la plus importante car elle permetde nous renseigner sur le nombre de doubles liaisons (cf . propriétés des glycérides).

R-(CH2)n’-CH**=**CH-(CH2)n-COOH

**I2**

R-(CH2)n’-CH**I-**CH**I**-(CH2)n-COOH

• réaction d’oxydation par KMnO4 :

L’oxydation par le permanganate de potassium aboutit à la coupure de la molécule avec formation de deux acides :

R-(CH2)n’-**CH = CH**-(CH2)n-COOH

# KMnO4

R-(CH2)n’-**COOH** **HOOC**-(CH2)n-COOH

monoacide diacide

32- Les alcools

321- Glycérol

Le glycérol dérive du métabolisme des glucides . Il sert à former des lipides neutres par estérification avec les fonctions carboxyliques des acides gras .

**CHO** **CH2OH** CH2OH

⎮ ⎮ ⎮

CHOH CHOH CHOH

⎮ ⎮ ⎮

CH2OH CH2OH CH2O-**P**

Glycéraldéhyde glycérol phosphoglycérol

(forme libre) (forme active)

322- Les stérols  ex : cholestérol

CH3

Le cholestérol est un dérivé isoprénique (CH3-C=CH-CH2) comportant quatre noyaux A, B, C, D avec un hydroxyle en position 3 :



Le cholestérol est le précurseur d’une série de dérivés biologiquement importants : les sels biliaires , la vitamine D3 et les hormones stéroïdes (mâles et femelles) .

323- Alcools aliphatiques :

sont des alcools à longue chaine carbonée ; exemple l’alcool cétylique.

4- LIPIDES NEUTRES

Sont également appelés lipides simples.

Contiennent C, H et O uniquement.

On distingue :

- les glycérides : esters d’acides gras et glycérol

- les stérides : esters d’acides gras et de stérol

- les cérides : esters d’acides gras et d’alcools supérieurs

41- Les glycérides

411-Structure et nomenclature

1 ou α CH2OH OH O-CO-R O-CO-R O-CO-R

⎮

2 ou β CHOH ou OH OH O-CO-R’ O-CO-R’

⎮

3 ou α’ CH2OH OH OH OH O-CO-R’’

glycérol monoglycéride diglycéride triglyceride

Les cellules et les liquides biologiques renferment surtout des triglycérides (TG).

412- Propriétés physiques

Les propriétés des glycérides sont liées aux propriétés des acides gras qui les composent (cf. propriétés des acides gras).

413- Propriétés chimiques

Sont également liées aux propriétés des acides gras.

4131- Indice d’iode (Ii)

Représente la quantité en gramme d’iode fixée par cent grammes de lipide. Il permet d’évaluer le degré d’insaturation d’un glycéride.

4.1.3.2- Indice de saponification (Is)

Représente la quantité en milligramme de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser un gramme (1g) de lipide. Il permet d’évaluer la longueur des chaînes des acides gras qui composent le glycéride : plus l’acide gras est à courte chaîne plus l’indice de saponification est élevé.

La saponification d’une mole de triglycéride nécessite 3 moles de KOH :

CH2-O-CO-R1 CH2-OH + R1-COO**-** K**+**

⎮ ⎮

CH-O-CO-R2 + 3 KOH CH-OH + R2-COO**-** K**+**

⎮ ⎮

CH2-O-CO-R3 CH2-OH + R3-COO**-** K**+**

triglycéride glycérol savons

4133- Hydrolyse enzymatique

Sous l’action de lipases ( pancréas, adipocyte, paroi de l’endothélium vasculaire) l’hydrolyse libère des acides gras :

CH2-O-CO-R1 CH2-OH + R1-COOH

⎮ lipase ⎮

CH-O-CO-R2 CH-OH + R2-COOH

⎮ ⎮

CH2-O-CO-R3 CH2-OH + R3-COOH

triglycéride glycérol acides gras libres

4134- Oxydation des glycérides ( cf. oxydation des acides gras)

L’oxydation des glycérides permet la libération d’aldéhydes (1) et de méthyls cétones (2) :

R-**CH = CH**-R’ + **O2** R-**CHO** + R’-**CHO** (1)

rancissement aldéhydique

R-CH2-CH2-COOH R-**CO**-CH2-COOH R-**CO**-CH3 + CO2 (2)

rancissement cétonique

42- Les stérides

Ce sont des esters d’acides gras et de stérols. Le stérol le plus important est le cholestérol. Exemple : oléate de cholestérol



43- Les cérides

Esters d’acides gras et d’alcools tous deux ayant une longue chaîne carbonée. Ils sont insolubles dans l’eau et jouent un rôle protecteur (ex ; cires des abeilles).

R-COOH + HOCH2-(CH2)14-CH3 R-COO-CH2-(CH2)14-CH3 + H2O

alcool cétylique

5- LIPIDES COMPLEXES

Contiennent N et P en plus de C, H et O. On distingue :

- les glycérophospholipides (ou phospholipides : PL)

- les sphingolipides

- les lipoprotéines.

51- Glycérophospholipides (PL)

511- Structure

Ces composés dérivent des acides phosphatidiques :

O

||

O CH2⎯ O⎯C⎯ R1

⎢⎢ ⎮

R2⎯C⎯O⎯CH O

⎮ ⎢⎢

CH2⎯O⎯P⎯O⎯X

⎢

O−

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nature de X | Formule de X | Nom du phospholipide |
| Hydrogène  Ethanolamine  Choline  Serine  Glycérol  Inositol | -H  -CH2-CH2-NH3+  -CH2-CH2-N+-(CH3)3  -CH2-CH(COO-)-NH3+  -CH2-CHOH-CH2OH | Acide phosphatidique  Phosphatidyléthanolamine  Phosphatidylcholine  Phosphatidylserine  Phosphatidylglycérol  Phosphatidylinositol |

L’hydrolyse enzymatique des phospholipides se fait par des lécithinases ou phospholipases A(ouA1), B(ou B1), C et D

A

R1-CO-O⎯CH2

B ⎮

R2-CO-O⎯CH O

⎮ ⎢⎢

CH2⎯O⎯P⎯O⎯X

C ⎢ D

O-

L’hydrolyse peut se faire par voie chimique :

- hydrolyse alcaline douce (A et B)

- hydrolyse acide (C)

- hydrolyse alcaline forte (D).

512- Propriétés

5121- Caractère amphipatique

La présence d’un pôle hydrophile chargé négativement et d’un pôle hydrophobe formé par le reste de la molécule :

O

||

O CH2⎯ O⎯C CH3

⎢⎢ ⎮

H3C C⎯O⎯CH O pôle hydrophobe

⎮ ⎢⎢

CH2⎯O⎯P⎯O⎯X pôle hydrophile

ǀ

O−