**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 courantacide | Nom systématiqueAcide | Symbole |   Formule  | RépartitionDans la nature |
| butyrique caproiquecaprylique caprique laurique myristiquepalmitiquestéarique arachidiquebéhéniquelignocérique  | Butanoïquehexanoïqueoctanoïquedécanoïquedodécanoïquetétradécanoïquehexadécanoïqueoctadécanoïqueeicosanoïquedocosanoïquetétracosanoïque | C4: 0C6: 0C8: 0C10: 0C12: 0C14: 0C16: 0C18: 0C20: 0C22: 0C24: 0 | CH3-(CH2)2-COOHCH3-(CH2)4-COOHCH3-(CH2)6-COOHCH3-(CH2)8-COOHCH3-(CH2)10-COOHCH3-(CH2)12-COOHCH3-(CH2)14-COOHCH3-(CH2)16-COOHCH3-(CH2)18-COOHCH3-(CH2)20-COOHCH3-(CH2)22-COOH | Beurre de vacheou de chèvreHuiles 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 |
| palmitoléiqueoléiquelinoléiquelinoléniquearachidonique | C16 :1Δ9C18 :1Δ9C18 :2Δ9,12C18 :3Δ9,12,15C20 :4Δ5,8,11,14 | CH3-(CH2)5-CH=CH-(CH2)7-COOHCH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOHCH3-(CH2)4-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOHCH3-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOHCH3-(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 |
| HydrogèneEthanolamineCholineSerineGlycérolInositol | -H-CH2-CH2-NH3+-CH2-CH2-N+-(CH3)3-CH2-CH(COO-)-NH3+-CH2-CHOH-CH2OH    | Acide phosphatidiquePhosphatidyléthanolaminePhosphatidylcholinePhosphatidylserinePhosphatidylglycérolPhosphatidylinositol |

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−