

Résumé – Lipides, classification et propriétés

I. Introduction

A. Quelques généralités sur les lipides

Les lipides :

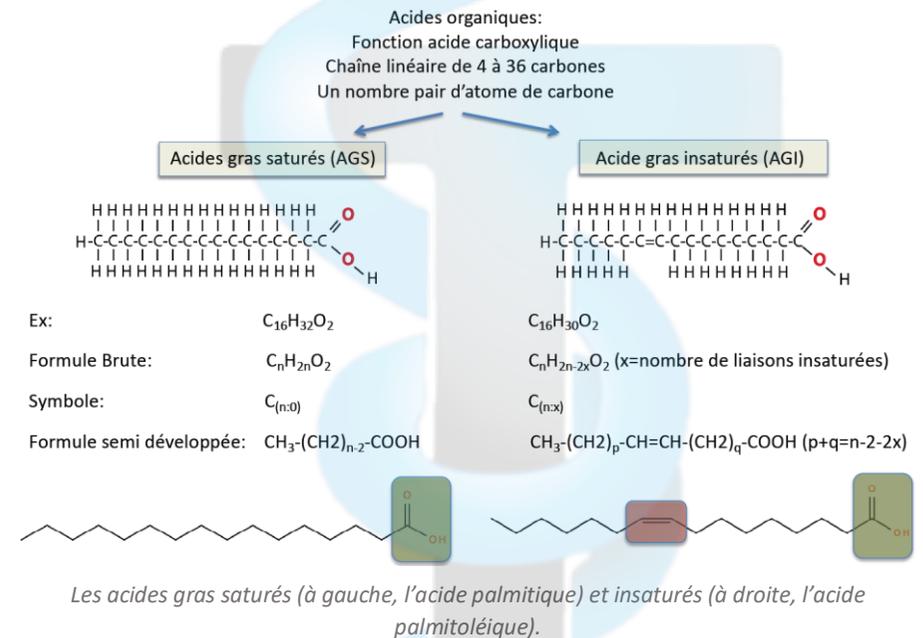
- **20 % du poids du corps** chez les êtres humains ;
- Les triacylglycérols (TAG) sont impliqués dans le **stockage de l'énergie** (exemple : permettent l'hibernation des animaux) ;
- **Protègent de la déshydratation** grâce à leurs propriétés hydrophobes (cire végétales) et fonctionnent comme un isolant thermique (ours polaire) ;
- De **nombreuses vitamines** sont des composés liposolubles ;
- Ils composent les **bicouches membranaires biologiques** qui pourront avoir des caractéristiques spécifiques (les différents organites ont des membranes biologiques adaptées à leur fonction) ;
- Sont impliqués dans la **régulation du système immunitaire** (utilisés comme messagers).

B. Propriétés et caractéristiques des lipides

- Non solubles dans l'eau = lipophile = hydrophobe ;
- composées uniquement d'hydrogènes et de carbones, d'où leur nom : **hydrocarbures** :
 - elles vont être des alcanes (pas de double liaison) ou des alcènes (au moins une double liaison) ;
- Nomenclature : suffixe selon fonction chimique, longueur, saturation (insaturation) de la chaîne carbonée.

II. Classification des lipides

Lipides : **non soluble dans l'eau** mais **soluble dans les solvants organique**.



Nomenclature et numérotation :

Nombre de carbones	Radical	Nombre de carbones	Radical
1	méth-	2	éth-
3	prop-	4	but-
5	pent-	6	hex-
7	hept-	8	oct-
9	non-	10	déc-
11	undéc-	12	dozé-
13	tridé-	14	tétradéc-
15	pentadéc-	16	hexadéc-
17	heptadéc-	18	octadéc-
19	nonadéc-	20	icos-
21	hénécos-	22	docos-
23	tricos-	24	triacont-
25	pentacos-	26	hexacos-
27	heptacos-	28	octacos-
29	nonacos-	30	triacont-
31	hentriacont-	32	dotriacont-

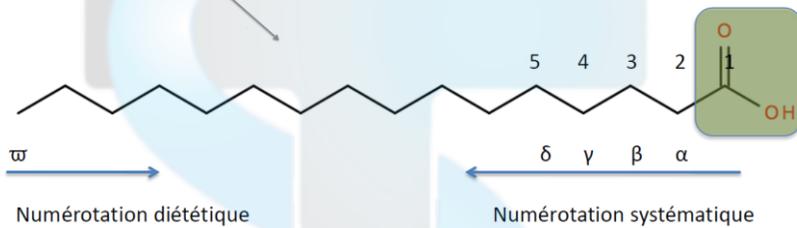
Acides gras saturés

Nom systématique: n-[nC]anoïque

Symbole: C_(n:0)

Exemple de l'acide palmitique: acide n-Hexadécanoïque

C_{16:0}

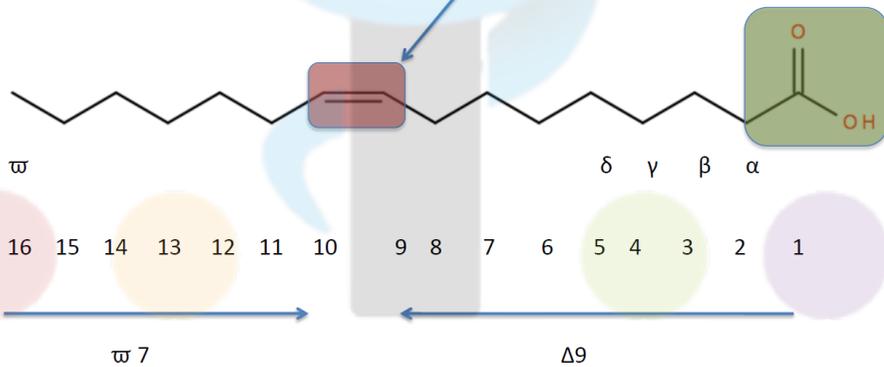


Sens de lecture de la chaîne carbonée pour la numérotation de l'acide hexadécanoïque (AGS).

Nom systématique: conf-p-[nC] (x) enoïque

Symbole C_{16:1}

Exemple de l'acide palmitoléique: acide cis-9-Hexadécénoïque



Sens de lecture de la chaîne carbonée pour la numérotation de l'acide hexadécénoïque (AGI).

A. Acides gras saturés (AGS)

Schéma général de la nomenclature d'un AGS :

Le nom systématique s'écrit : n-[nC]anoïque

chaîne linéaire

nombre de carbone

fonction carboxylique

chaîne est saturée (alcane)

Schéma explicatif de la nomenclature d'un lipide saturé.

Tableau à connaître +++

nC	Nom commun	Nom systématique	Symbole	Origine	Remarques
12	Acide Laurique	n-dodécanoïque	(12:0)	Laurier	Huiles, graisses animales et végétales
14	Acide Myristique	n-tétradécanoïque	(14:0)	Myrte	
16	Acide Palmitique	n-hexadécanoïque	(16:0)	Palme	
18	Acide Stéarique	n-octadécanoïque	(18:0)	Suif	
20	Acide Arachidique	n-icosanoïque	(20:0)		

B. Acides gras insaturés (AGI)

Insaturation = double liaison → modifier leurs **propriétés physico-chimiques** (température de fusion, la fluidité qu'ils vont donner aux membranes biologiques).

Schéma général de la nomenclature d'un AGI :

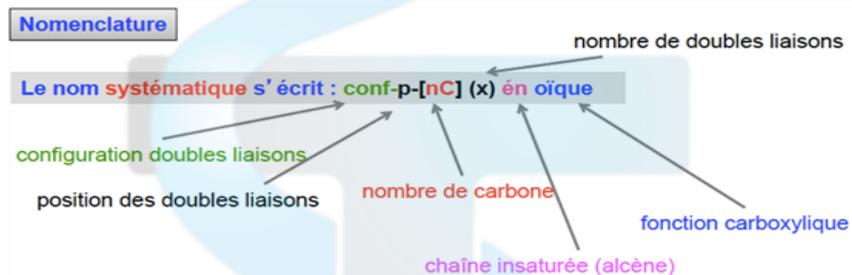


Schéma explicatif de la nomenclature d'un lipide insaturé.

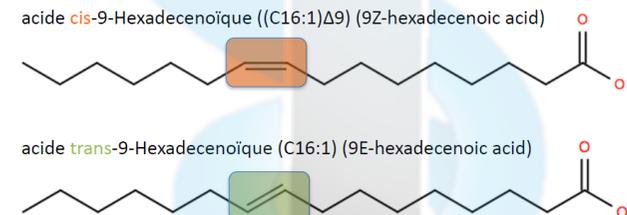
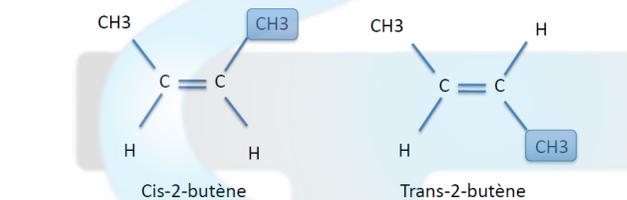
Une insaturation peut être en configuration :

- **trans** si les groupements sont de part et d'autre de la double liaison (E en nomenclature internationale) :
 - rares dans les AGI naturels ;
 - espèce d'intermédiaire entre les AGS et les AGI cis ;

Tableau à connaître +++

nC	Nbre de C=C	Nom commun	Nom systématique	Symbole	Série	Remarques
16	1	Acide Palmitoléique	cis-9-hexadécénoïque	(16:1) ^{Δ9}	ω7	Très répandu
18	1	Acide Oléique	cis-9-octadécénoïque = 9Z-octadécénoic acid	(18:1) ^{Δ9}	ω9	Abondant Huile d'olive
18	2	Acide Linoléique	cis-9,cis-12-octadécadiénoïque = 9Z, 12Z -Linoleic acid	(18:2) ^{Δ9,12}	ω6	Huile de lin, graines
18	3	Acide α-Linolénique	tout cis-9,12,15-octadécatriénoïque = 9Z, 12Z, 15Z - octadécatrienoic acid	(18:3) ^{Δ9,12,15}	ω3	Graines, huiles de poisson
18	3	Acide γ-Linolénique	tout cis-6,9,12-octadécatriénoïque	(18:3) ^{Δ6,9,12}	ω6	Isomère de position du α
20	4	Acide Arachidonique	tout cis-5,8,11,14-icosatétraénoïque	(20:4) ^{Δ5,8,11,14}	ω6	Animaux

- de + en + retrouvés dans le régime alimentaire → à cause de l'**hydrogénation industrielle des graisses** ;
- ex : acide ruménique (bovinique) : dans le rumen des ruminants et les produits laitiers ;
- **cis** si les groupements sont du même côté de la double liaison. (Z en nomenclature internationale).



Configurations des chaînes d'acides gras insaturés.

- Insaturations : par des désaturases.

L'acide linoléique et l'acide α -linoléique sont des acides gras essentiels (EFA = *essential fatty acids*) \rightarrow ne sont pas synthétisables par le métabolisme humain et indispensables au fonctionnement de l'organisme.

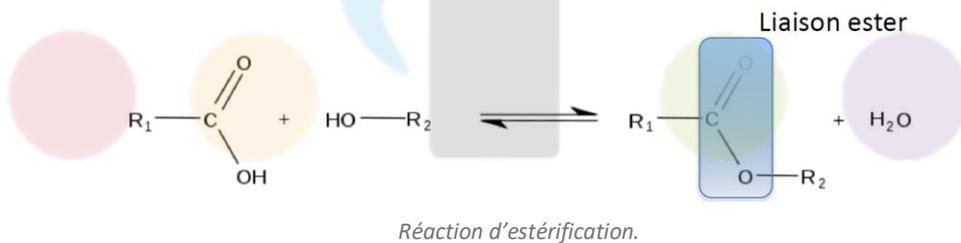
- Pas de désaturases $\Delta 12$ et $\Delta 15$, qui vont être nécessaire pour la formation des $\omega 6$ et $\omega 3$ à partir de l'acide stéarique, chez l'homme :
 - **acide α -linoléique** : chef de file de tous les dérivés $\omega 3$, comme l'**EPA** (acide eicosapentaénoïque) ;
 - **acide linoléique** : chef de file de tous les dérivés $\omega 6$, comme l'**acide arachidonique**, qui donne des **leucotriènes** et des **prostaglandines** (rôle dans l'inflammation) ;
- Température de fusion : varie selon configuration, du nombre de liaisons et du nombre de liaisons insaturées :
 - pas de corrélation directe entre végétal/insaturé et animal/saturé.

C. Modifications

- Hydroxylation ;
- Méthylation.

III. Lipides simples : homolipides

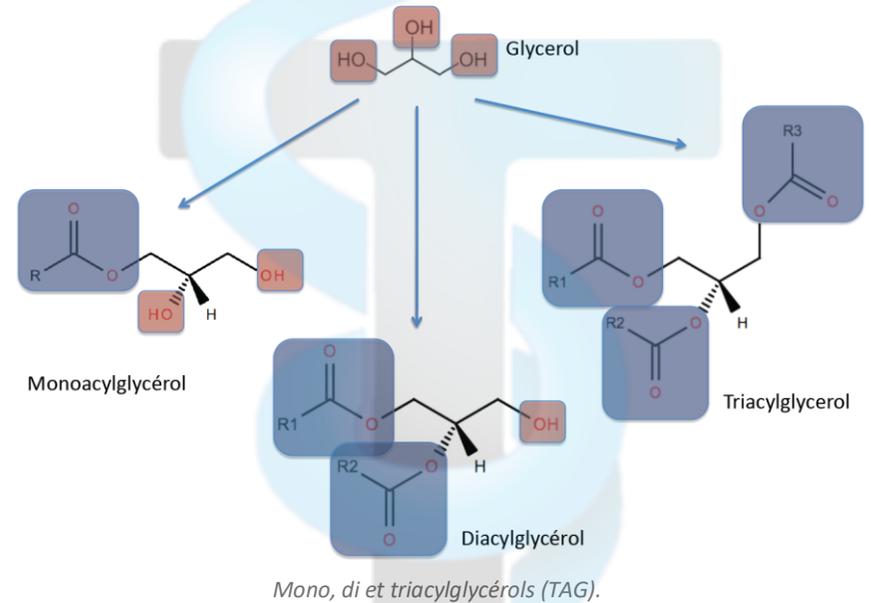
Esters d'AG classés selon l'alcool impliqué dans la liaison ester avec l'AG.



- Si l'alcool impliqué est un glycérol, on parle **d'acylglycérol** ;
- Si l'alcool impliqué est un alcool gras, on parle de **céride**.

A. Acyl-glycérol

- Une ou plusieurs **liaisons ester** entre une **fonction alcool d'un glycérol** et une **fonction carboxylique d'un acide gras**.



TAG homogène si trois AG estérifiées identiques, hétérogènes sinon.

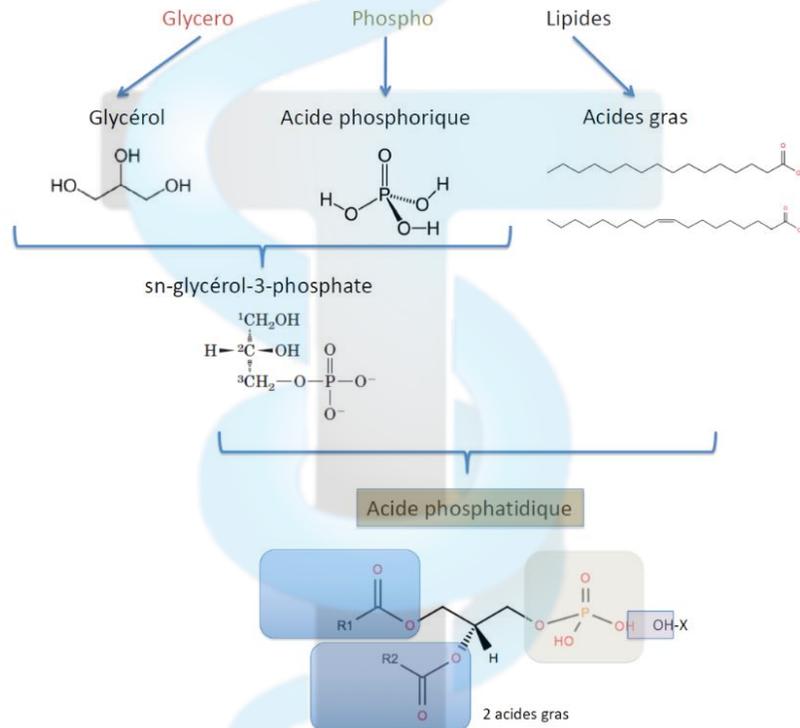
B. Les cérides

- **Deux chaînes carbonées** (alcool + acide gras) directement reliées entre elles par **une liaison ester** (OH + COOH) ;
- **Toutes les cires sont des cérides** ;
- Ex : lauryl-palmitoléate, composé d'acide palmitoléique et d'un dodécanol.

IV. Lipides complexes : hétérolipides

Atomes d'azote et de phosphate (N, P) en plus de C, H et O.

A. Glycérophospholipides



Éléments entrants dans la composition d'un glycérophospholipide.

Tableau présentant les radicaux principaux pouvant être liés à un acide phosphatidique :

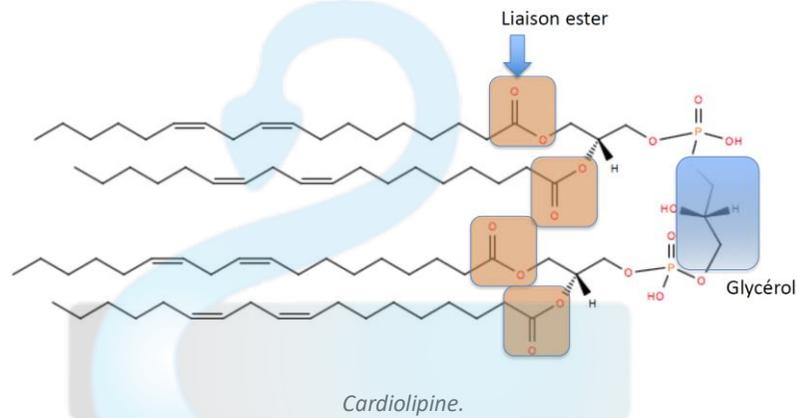
Alcool X-OH	Glycérophospholipides		
X	Nom complet	Symbole	Nom d'usage
sérine	phosphatidylsérine	PS	céphalines
éthanolamine CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺	phosphatidyléthanolamine	PE	céphalines
choline CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃	phosphatidylcholine	PC	lécithines
myoinositol C ₆ H ₁₂ O ₆	phosphatidylinositol	PI	inositides
Glycérol	phosphatidylglycérol	PG	
phosphatidylglycérol	1,3-diphosphatidylglycérol	CL	cardiolipides, cardiolipines

Ces glycérophospholipides sont retrouvés en composants principaux des membranes biologiques des cellules eucaryotes :

- Céphalines : cerveau ;
- Lécithine : partout, possède des propriétés émulsifiantes.

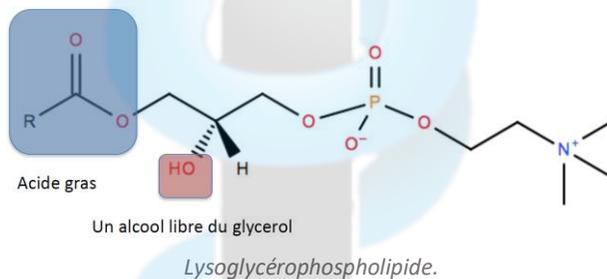
B. Cardiolipines

- Formées lorsqu'un phosphatidylglycérol est associé avec un acide phosphatidique : **deux acides phosphatidiques sont reliés par un glycérol** ;
- Possède 4 liaisons ester ;
- Composant dans les membranes bactériennes et mitochondriales.



1. Lysoglycérophospholipides

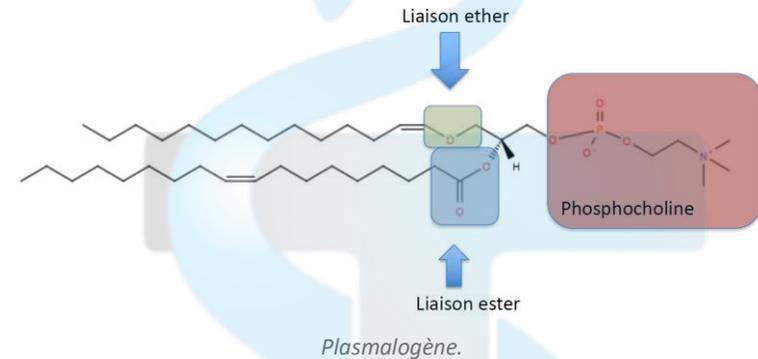
- Glycérophospholipides où **un seul alcool du glycérol est engagé dans une liaison ester** avec un radical acyl : un acide phosphatidique avec un seul radical acyl ;
- Le glycérol a une fonction OH libre.



2. Plasmalogène (=éther phospholipide)

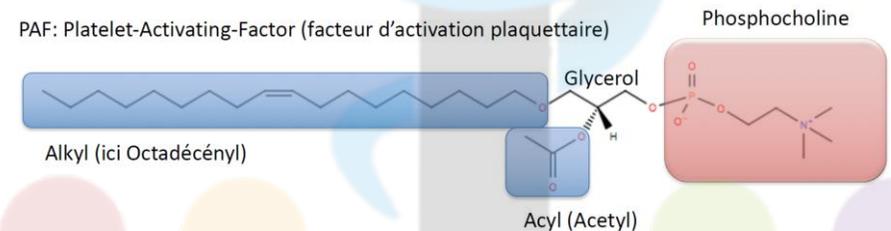
- Glycérophospholipides dans lesquels un des radical acyl fait une **liaison éther le glycérol** (perte d'une double liaison =O) ;

- Importants au niveau du cœur (surtout quand ils sont associés à la choline) et du cerveau (surtout quand ils sont associés à l'éthanolamine) ;
- Représentent **23 % des glycérophospholipides du cerveau.**



3. PAF

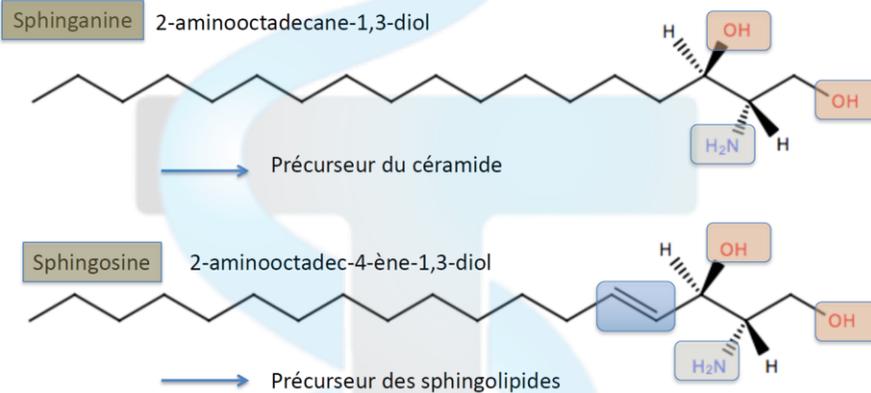
- Un plasmalogène ;
- **Facteur d'activation plaquettaire** ;
- Constitué d'un glycérol lié à un **alkyl**, à un **acetyl** et à une phosphocholine ;
- Lipide impliqué dans les **phénomènes de coagulation.**



Formule développée du 1-(9Z-octadécényl)-2-acétyl-sn-glycéro-3-phosphocholine (PAF).

C. Sphingolipides

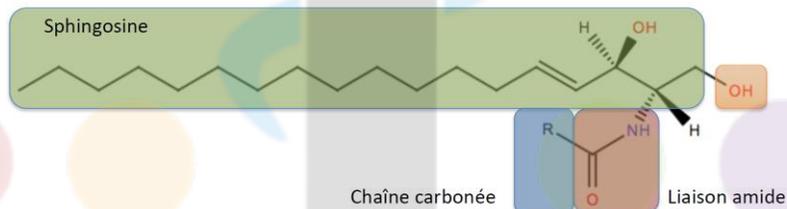
- Précurseur : sphinganine ;
- Sphingolipides : céramides, sphingophospholipides, glycosphingolipides.



Sphingolipides : 2-amino-octadécane-1,3-diol (en haut) et 2-amino-octadéc-4-ène-1,3-diol (en bas).

1. Céramides

- Dérivés de la sphingosine par acylation de la fonction amine : ce sont des sphingolipides-N-acylés ;
- Formation d'une liaison **amide** avec l'AG.



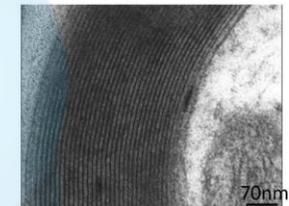
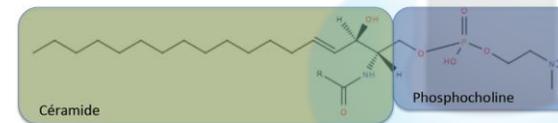
Squelette des céramides : la sphingosine.

Les céramides sont des sphingolipides, ce sont les précurseurs des sphingophospholipides.

2. Sphingophospholipides

Obtenus par une **liaison ester d'un phosphate sur l'alcool au bout de la chaîne d'une céramide.**

Exemple (à connaître !) – Les **sphingomyélines** (= sphingophosphocholine) : une **céramide** + une **phosphocholine**, sont des composantes de la gaine de myéline des axones. Elles servent d'isolant qui aide la transduction du signal des cellules nerveuses. C'est ce qui sera détruit dans les maladies auto-immunes (sclérose en plaque). Dans la **sclérose en plaque**, on a une destruction de la gaine de myéline.



Molécule de sphingomyéline (à gauche) et sa localisation dans la composante des gaines de myéline (à droite).

3. Glycosphingolipides

Obtenus par **ajout d'un ou plusieurs glucides sur la dernière fonction alcool de la céramide.**

- Cérébrosides** si ajout d'un glucose simple comme le glucose ou le galactose ;
- Globosides** si ajout d'oligosides courts ;
- Gangliosides** si ajout d'enchaînements glycosidiques ramifiés (plus complexes).

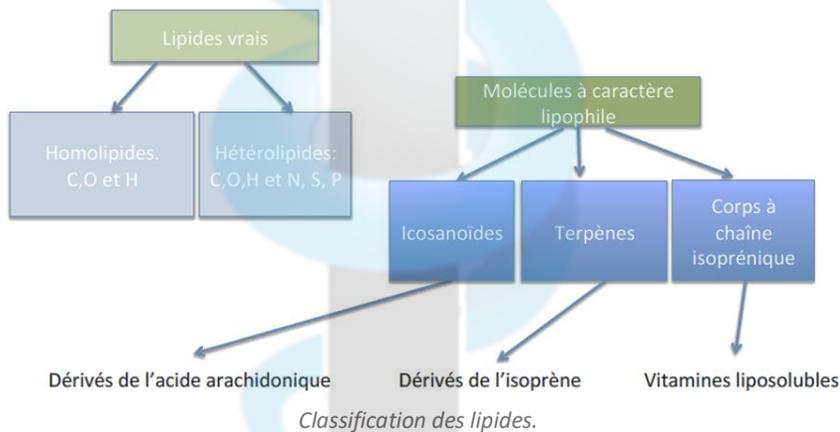
Les oses peuvent être **sulfatées** : on obtient un sulfatide.

Dans l'ordre : sphinganine (précurseur sphingosine) > sphingosine (précurseur sphingolipide, dont la céramide qui est un sphingolipide) > céramide (précurseur sphingophospholipide > sphingophospholipide.

Les phospholipides et les sphingolipides (dont les glycolipides) sont les éléments majeurs de la formation des **lipides membranaires**.

Les **triacylglycérols** sont utilisés la plupart du temps comme **lipides de stockage** chez les animaux.

V. Molécules lipophiles

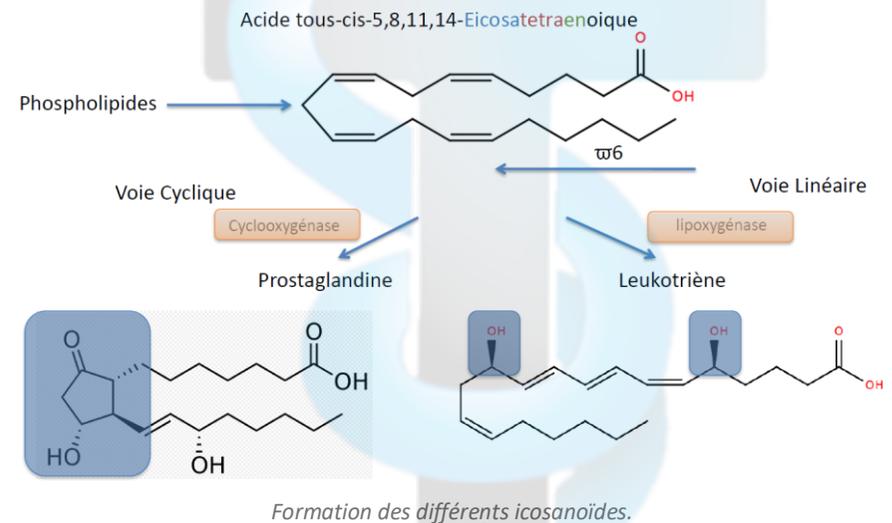


- Molécules à caractère lipophile : **solubles dans des solvants apolaires** MAIS **ne possèdent pas d'acide gras** dans leur structure :
 - Icosanoïdes ;
 - Terpènes ;
 - Corps à chaîne isoprénique.

A. Icosanoïdes

- **Dérivés hydroxylés de l'acide arachidonique** :
 - **voie cyclique** : les cyclooxygénases (voie cyclique) → **les prostaglandines** ;
 - **voie linéaire** : les lipoxygénases (voie linéaire) → **les leukotriènes**.

→ Les prostaglandines et leukotriènes ont pour rôle biologique d'être des **médiateurs cellulaires de la réponse inflammatoire**.



B. Terpènes

Produits par les plantes, présents notamment dans la résine végétale (conifères).

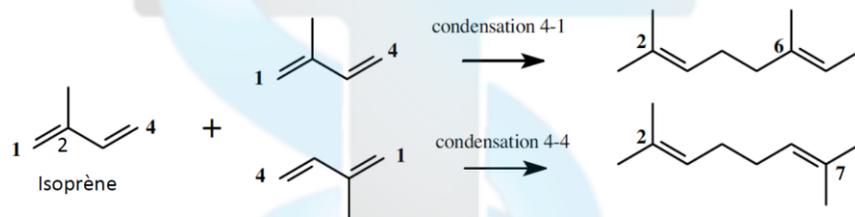
1. Définition

Polymérisations (réarrangements) et remaniements de **l'isoprène** (aussi appelé **2-méthyl-1,3 butadiène**).

L'isoprène n'est pas un lipide en lui-même mais sa condensation va créer de chaînes carbonées d'une longueur importante qui vont lui conférer des **caractéristiques lipidiques**, c'est-à-dire **l'insolubilité dans les solvants polaires**.

Les condensations entre deux isoprènes peuvent avoir lieu entre :

- Le carbone 4 du premier isoprène et le carbone 1 l'isoprène suivant :
 - **condensation 4-1** ;
- Le carbone 4 du premier isoprène et le carbone 4 l'isoprène suivant :
 - **condensation 4-4**.



Formation des monoterpènes à partir de deux isoprènes.

Un isoprène : 5C → 2 isoprènes : 10 C.

- **Motif de base** d'un terpène : 10 C (2 isoprènes), **monoterpène** (une molécule d'isoprène : hémiterpène) ;
- 20 carbones = deux motifs = **diterpène**.

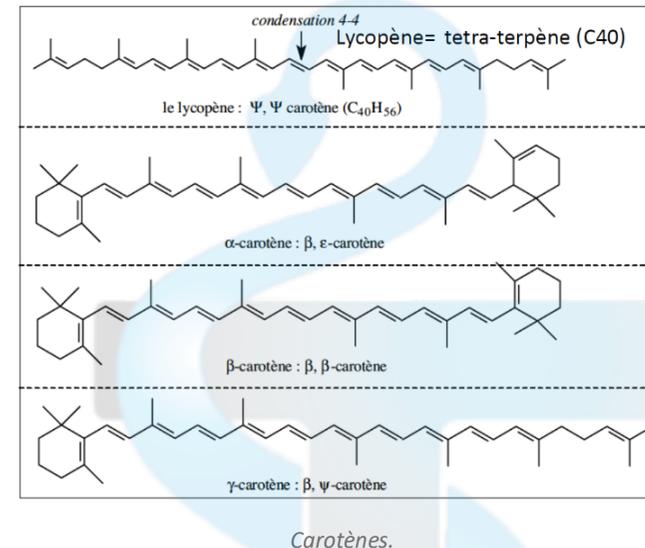
On appelle **polyterpènes** ceux qui ont un nombre très important de carbone, comme le caoutchouc :

- Le squalène : triterpène précurseur du cholestérol ;
- Les **tétraterpènes** sont à l'origine de la famille de **carotènes**.

2. Formation des carotènes

Obtenus par cyclisation du **lycopène** (tétraterpène) :

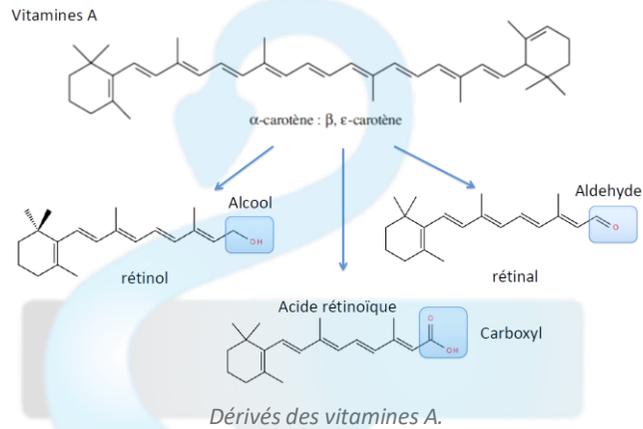
- À l'origine de la vitamine A,



- α-carotène et β-carotène : précurseurs des rétinoïdes (dont vitamine A) ;
- Vitamine A : nom fonction du statut d'oxydation de la fonction à l'extrémité de sa molécule :
 - si cette fonction est un alcool : rétinol ;
 - si c'est un aldéhyde : rétinal ;
 - si c'est un acide carboxylique : acide rétinoïque.

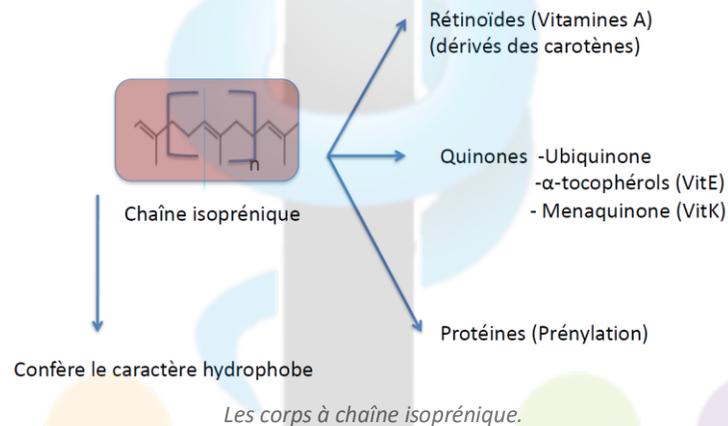
La vitamine A est importante dans la synthèse des os et des pigments de l'œil.

- Carence : xérophtalmie (sécheresse de l'œil) ;
- Source de vitamine A : le foie des animaux, légumes colorées (carottes, la patate douce, le potiron (couleur orange due au spectre d'absorption des carotènes)).



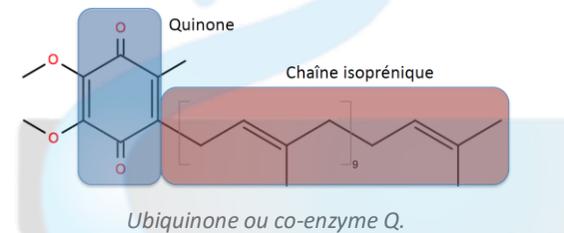
C. Corps à chaîne isoprénique

Chaîne isoprénique (longue chaîne carbonée) \rightarrow confère le caractère hydrophobe + un groupement fonctionnel.



1. Ubiquinone (coenzyme Q)

Possède un cycle **quinone** (benzène au niveau duquel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'oxygène) qui est greffé sur une chaîne isoprénique.

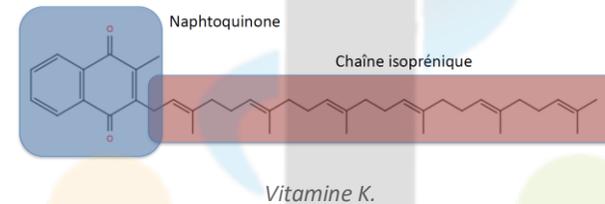


Élément important dans la **membrane interne des mitochondries**. (rôle dans la **phosphorylation oxydative**).

2. Vitamine K (K1 = phylloquinone)

La chaîne isoprénique (triterpène) + **naphtoquinone** qui porte le groupement fonctionnel :

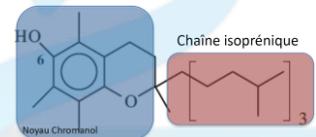
- Accepteur d'électrons (sur le même principe que la co-enzyme Q) au niveau des chloroplastes (chez les végétaux) ;
- Rôle important dans la coagulation ;
- Carence : défauts de coagulation.



3. Vitamine E (α -tocophérol)

Noyau chromanol sur une chaîne isoprénique.

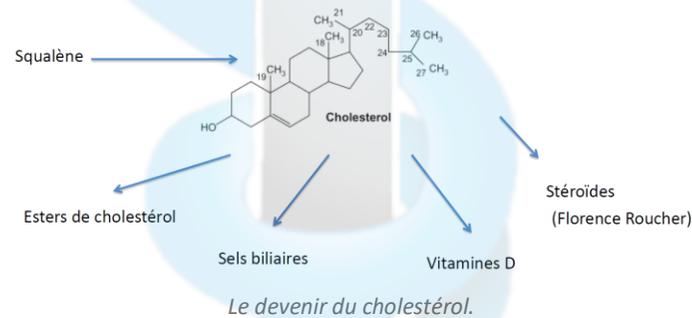
- Présente des propriétés antioxydantes (participe à la détoxification des espèces réactives à l'oxygène) ;
- Source : légumes verts, noix, noisettes, amandes ;
- Carence : faiblesse musculaire ainsi que des difficultés de coordination.



Alpha-tocophérol ou vitamine E.

4. Cholestérol

NDLR – Cf. cours de la Pr. Roucher.

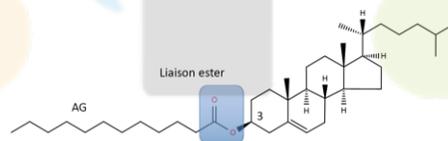


Le devenir du cholestérol.

5. Esters de cholestérol

Liaison ester entre l'alcool du cholestérol (sur le carbone 3) et le carboxylate d'un acide gras :

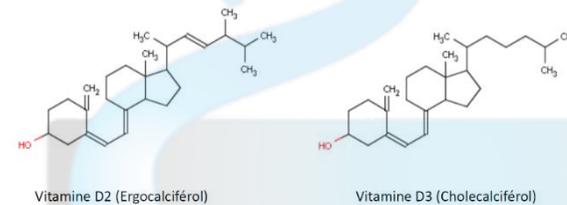
- Forme de transport** du cholestérol dans les **lipoprotéines**.



Ester de cholestérol.

6. Vitamine D

Vitamine **liposoluble** qui peut être présente dans l'alimentation ou transformée au niveau de la **peau**, sous l'effet de la lumière (UV des rayons du soleil).



Vitamine D2 et D3.

- La lumière du soleil va transformer la structure du cholestérol et va former la vitamine D :
 - vitamine D2 (ergocalciférol) ou vitamine D3 (cholécalficérol) ;
- Rôle dans : l'absorption et le maintien du niveau de calcium → important notamment dans la **minéralisation osseuse** ;
- Carence : risque ostéoporose.

Résumé des vitamines liposolubles (ADEK) :

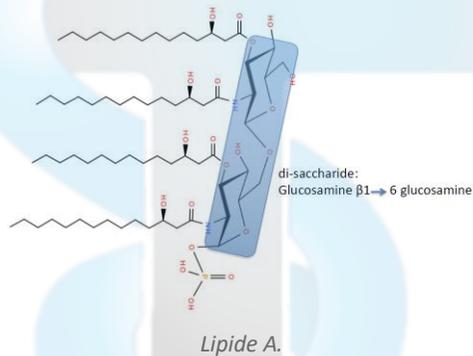
- Vitamines liposolubles à chaîne isoprénique :
 - vitamine A : dérivée des carotènes, synthèse des pigments des yeux ;
 - vitamine K : co-facteur des réactions de la coagulation ;
 - vitamine E : gestion du stress oxydant.
- Dérivés du cholestérol :
 - vitamine D : régulation du taux de calcium, importante pour les os.

VI. Molécules lipophiles : les lipides bactériens et les métabolites secondaires

A. Saccharolipides et lipide A

Lipides composés d'un saccharose.

Lipide A, retrouvé chez les **bactéries gram négatives** au sein du LPS (lipopolysaccharide) :



Les LPS :

- Présents dans la membrane externe des bactéries gram – ;
- Reconnus par les récepteurs de reconnaissance de motifs moléculaires → molécules de reconnaissance du système immunitaire des infections bactériennes qui peuvent être différents selon la souche bactérienne ;
- Leur reconnaissance par les récepteurs → la stimulation du système immunitaire inné.

Les LPS sont constitués :

- D'une partie lipidique : **lipide A** ;
- D'une partie polysaccharidique : composée de différents **saccharides** notamment l'antigène O, important pour le sérogroupage bactérien.

B. Polycétides

Lipides résultants de la condensation itérative de sous-unité acétyl ou malonyle.

- Métabolites secondaires retrouvés principalement chez les bactéries, les champignons et les végétaux ;
- Sert pour fabrication d'antibiotique.

VII. Conclusion

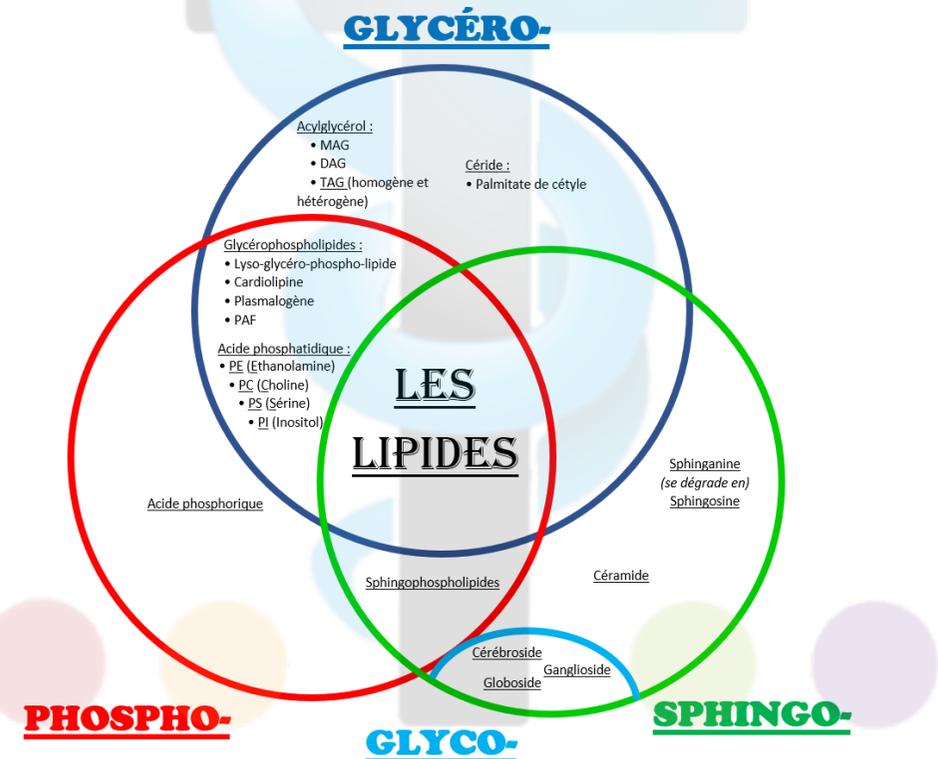


Diagramme en rosace récapitulatif des principales catégories de lipides (non exhaustif).