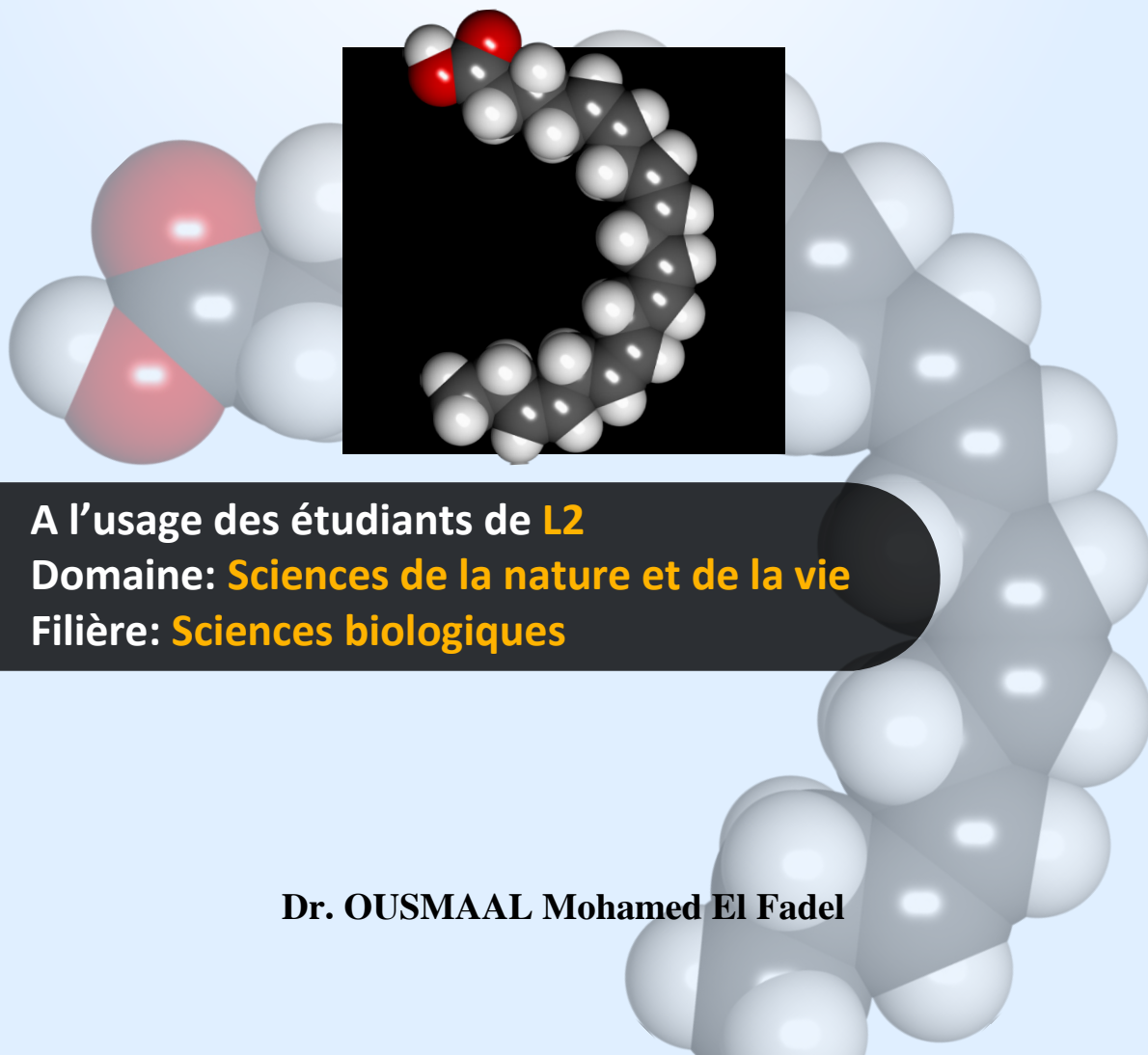


République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Benyoucef Benkhedda – Alger1



# COURS DE BIOCHIMIE

## Les lipides



A l'usage des étudiants de L2

Domaine: **Sciences de la nature et de la vie**

Filière: **Sciences biologiques**

Dr. OUSMAAL Mohamed El Fadel

# Les lipides

## Sommaire

|   | Page |
|---|------|
| 1- Définition.....  | 01   |
| 2- Importance biologique.....                                       | 01   |
| 3- Les acides gras.....   | 01   |
| 3.1. Les acides gras saturés.....                                   | 02   |
| a) La nomenclature.....   | 02   |
| 3.2. Les acides gras insaturés.....                                 | 03   |
| a) Classification .....   | 03   |
| b) La nomenclature.....   | 04   |
| 3.3. Les acides gras atypiques.....                                 | 07   |
| a) Les acides gras hydroxylés.....                                  | 07   |
| b) Les acides gras méthylés.....                                    | 07   |
| c) Les acides gras ramifiés.....                                    | 07   |
| d) Les acides gras cycliques.....                                   | 08   |
| 3.4. Propriétés physico-chimiques.....                              | 08   |
| a) Propriétés physiques.....  | 08   |
| a.1- La solubilité des acides gras.....                             | 08   |
| a.2- Le point de fusion.....  | 09   |
| a.3- Propriétés spectrales.....                                     | 09   |
| b) Propriétés chimiques.....  | 10   |
| b.1- Propriétés chimiques dues à la présence du carboxyle.....      | 10   |
| • Indice d'acidité.....   | 10   |
| • Formation des sels.....   | 10   |
| b.2- Propriétés chimiques dues à la présence de double liaison...10 |      |
| • Addition d'halogènes.....   | 10   |
| • Réaction d'isomérisation (hydrogénation): .....                   | 10   |
| • L'oxydation chimique.....   | 11   |
| • L'oxydation biologique.....                                       | 11   |
| 4. Classification des lipides.....                                  | 11   |
| 4.1. Les lipides vrais.....   | 12   |
| a) Les lipides simples.....   | 12   |
| a.1. Les glycérides.....  | 13.  |
| • Nomenclature .....  | 13   |
| • Propriétés physiques.....   | 15   |
| • Propriétés chimiques.....   | 15   |
| - L'hydrolyse chimique.....   | 15   |
| - L'hydrolyse enzymatique.....                                      | 16   |
| - La saponification.....  | 16   |
| a.2. Les cérides.....   | 16   |
| • Propriétés physicochimiques.....                                  | 17   |

|  |    |
|--|----|
| • Rôles biologiques.....                                 | 17 |
| a.3. Les stérides.....                                   | 17 |
| b) Les lipides complexes.....                            | 18 |
| b.1. Les glycérophospholipides.....                      | 19 |
| • Glycérophospholipides membranaires.....                | 19 |
| • Un glycérophospholipide modifié : le plasmalogène...23 |    |
| b.2. Les glycéroglycolipides.....                        | 23 |
| b.3. Les sphingolipides.....                             | 24 |
| • Les sphingomyélines.....                               | 25 |
| • Les cérébrosides.....                                  | 25 |
| • Les gangliosides.....                                  | 25 |
| Liens Internet et références bibliographiques            |    |

## 1- Définition

On regroupe sous le nom de lipide (du grec *lipos*, graisse) des substances naturelles insolubles dans l'eau mais solubles dans certains solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...).

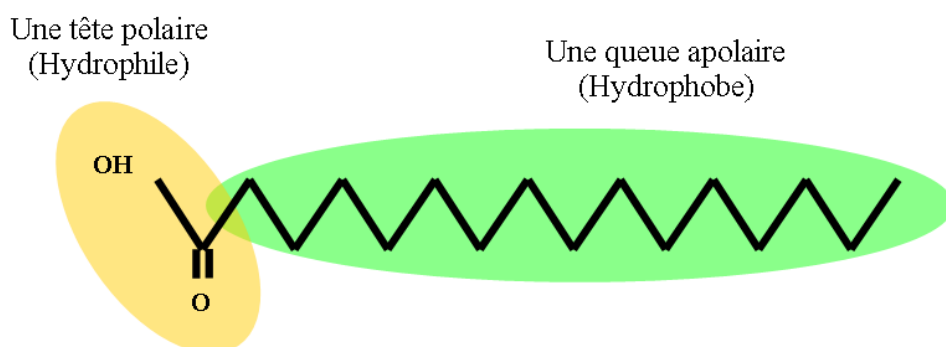
A température ambiante et selon leur état physique, les lipides peuvent constituer des huiles, beurres, graisses ou cires. Leurs propriétés physico-chimiques leur confèrent d'être soit complètement apolaire (lipide neutre) ou bipolaire, molécule amphiphile (ou amphipathique), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue).

**2- Importance biologique :** les lipides se présentent dans les cellules comme:

- **Eléments de structure :** les lipides sont à la base des structures de toutes les membranes cellulaires.
- **Eléments de réserve énergétique :** les lipides peuvent constituer des réserves sous forme de triglycérides au niveau du tissu adipeux.
- **Eléments de la signalisation cellulaire :** à cause de leur petite taille et leur lipophilie, les lipides sont d'excellents candidats pour la signalisation cellulaire puisqu'ils traversent la membrane plasmique sans avoir recours aux récepteurs membranaires.

## 3- Les acides gras

Les acides gras (AG) constituent la majorité des lipides. Il s'agit d'une chaîne carbonée de longueur variable (donnant à la molécule son caractère hydrophobe (gras)) qui se termine par une fonction acide (carboxyle -COOH).



**Acide gras : Une molécule amphiphile (ou amphipathique)**

### 3.1. Les acides gras saturés

Les acides gras saturés sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée ne comportant que des liaisons simples. Ils ont en général un nombre pair de carbones (4 à plus de 30). La formule générale est : **CH<sub>3</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> – COOH**

Il s'agit des acides gras les plus répandus dans la nature. Etant donné que les distances peuvent être importantes, on symbolise la chaîne carbonée par des zigzags. Dans la cellule, les chaînes d'acides gras juxtaposées, établissent entre elles des liaisons de Van der Waals en nombre proportionnel à la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Dans la chaîne carbonée la distance entre 2 carbones est de 0,154 nm et l'angle formé par 2 liaisons successives C–C est de 111°.

#### a) La nomenclature

Il existe pour chaque acide gras saturé un nom systématique et un symbole qui se basent sur sa composition chimique, et un nom courant qui rappelle son origine.

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>NOM SYSTEMATIQUE</b> | <b>n- [nC] an oïque</b>  |
|                         | <p><b>n</b> : indique que l'acide gras est normal (chaîne non branchée)</p> <p><b>[nC]</b> : nombre de carbones</p> <p><b>an</b> : indique que la chaîne est saturée</p> |
| <b>LE SYMBOLE</b>       | <b>C<sub>n</sub>:0</b>   |
|                         | <p><b>C<sub>n</sub></b> : nombre de carbones</p> <p><b>0</b> : indique que la chaîne est saturée (absence de double liaison)</p>   |
| <b>LE NOM COURANT</b>   | Rappelle son origine   |

**Exemple:** Acide palmitique



|                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| <b>NOM SYSTEMATIQUE</b> | <b>Acide n-hexadécanoïque</b> |
| <b>LE SYMBOLE</b>       | <b>16:0</b>                   |
| <b>LE NOM COURANT</b>   | <b>Acide palmitique</b>       |

**Tableau récapitulatif de quelques acides gras saturés naturels:**

| <i>Le nom courant</i>     | <i>Formule semi-développée</i>                     | <i>Symbole</i> |
|---------------------------|--|----------------|
| <i>Acide butyrique</i>    | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{2}-\text{COOH}$  | <b>4:0</b>     |
| <i>Acide caproïque</i>    | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{4}-\text{COOH}$  | <b>6:0</b>     |
| <i>Acide caprylique</i>   | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{6}-\text{COOH}$  | <b>8:0</b>     |
| <i>Acide caprique</i>     | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{8}-\text{COOH}$  | <b>10:0</b>    |
| <i>Acide laurique</i>     | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{10}-\text{COOH}$ | <b>12:0</b>    |
| <i>Acide myristique</i>   | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{12}-\text{COOH}$ | <b>14:0</b>    |
| <i>Acide palmitique</i>   | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{14}-\text{COOH}$ | <b>16:0</b>    |
| <i>Acide stéarique</i>    | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{16}-\text{COOH}$ | <b>18:0</b>    |
| <i>Acide arachidique</i>  | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{18}-\text{COOH}$ | <b>20:0</b>    |
| <i>Acide béhénique</i>    | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{20}-\text{COOH}$ | <b>22:0</b>    |
| <i>Acide lignocérique</i> | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{22}-\text{COOH}$ | <b>24:0</b>    |
| <i>Acide cérotique</i>    | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\mathbf{24}-\text{COOH}$ | <b>26:0</b>    |

### 3.2. Les acides gras insaturés

Les acides gras insaturés ont au moins une double liaison au sein de leur chaîne carbonée.

**a) Classification:** selon la présence d'une seule double liaison ou plusieurs, on distingue:

- **Les acides gras mono-insaturés:** ces acides gras ont une seule double liaison située, en général, entre les carbones C9 et C10.
- **Les acides gras poly-insaturés :** comportent dans leurs chaînes plusieurs doubles liaisons toujours séparées par un ou plusieurs groupements méthylènes :



La double liaison empêche la rotation des deux carbones successifs et limite les liaisons inter-chaînes de Van der Waals qui sont rendues impossibles d'où la flexibilité réduite de la molécule.

## b) La nomenclature

Il existe pour chaque acide gras insaturé:

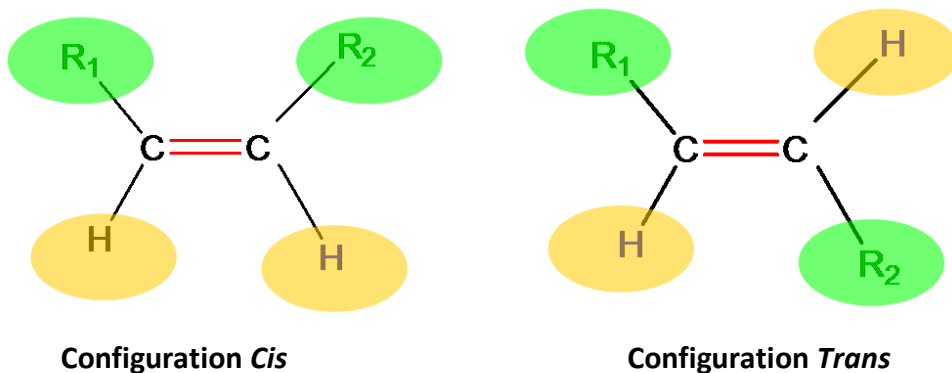
- une nomenclature systématique et un symbole qui se basent sur sa composition chimique,
- une nomenclature diététique, qui permet de le regrouper en série.
- un nom courant qui rappelle son origine

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| <p><b>NOM SYSTEMATIQUE</b></p> | <p><b>conf-p-[nC] x énoïque</b></p> <p><b>conf-p</b> : configuration (<i>cis</i> ou <i>trans</i>) et position des doubles liaisons</p> <p><b>[nC]</b> : nombre d'atomes de carbone.</p> <p><b>x</b> : le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée (di, tri...)</p>   |
| <p><b>LE SYMBOLE</b></p>       | <p><b>C<sub>n</sub>: mΔ<sup>(p, p'..)</sup></b></p> <p><b>C<sub>n</sub></b> : nombre d'atomes de carbone.</p> <p><b>m</b> : le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée.</p> <p><b>Δ</b> : signifie qu'il y a une insaturation dans la chaîne.</p> <p><b>(p, p'...)</b> : positions des doubles liaisons en numérotation normale (le carbone 1 est celui du groupement COOH)</p> <hr/> <p><b>C<sub>n</sub>: m ω n ou C<sub>n</sub>: m (n-p)</b></p> <p><b>C<sub>n</sub></b> : nombre de carbones</p> <p><b>m</b> : le nombre de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée.</p> <p><b>ω</b> : signifie qu'il y a une insaturation dans la chaîne.</p> <p><b>p</b> : positions de la première double liaison notée par rapport à la position ω. (le carbone 1 est celui du groupement méthyle terminal).</p> |
| <p><b>LA SERIE</b></p>         | <p><b>ωp</b></p> <p><b>p</b> : est la position de la première double liaison notée par rapport à la position ω (le carbone 1 est celui du groupement méthyle terminal).</p>   |
| <p><b>LE NOM COURANT</b></p>   | <p>Rappelle son origine</p>   |

**Exemple:** Acide palmitoléique

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
|                  |                                     |
| NOM SYSTEMATIQUE | Acide <i>cis</i> -9--hexadécénoïque |
| LE SYMBOLE       | 16:1Δ <sup>9</sup><br>16:1ω7        |
| LA SERIE         | ω7                                  |
| LE NOM COURANT   | Acide palmitoléique                 |

La présence d'une double liaison dans les acides gras insaturés peut faire apparaître une configuration isomérique *cis* où les substituants H sont localisés du même côté par rapport à la double liaison, ou au contraire de part et d'autre, dans la configuration dite *trans*.



La double liaison (C=C) est plus rigide que la simple liaison (C-C). La configuration *cis* provoque une courbure de la chaîne d'un angle de flexion de 30°.



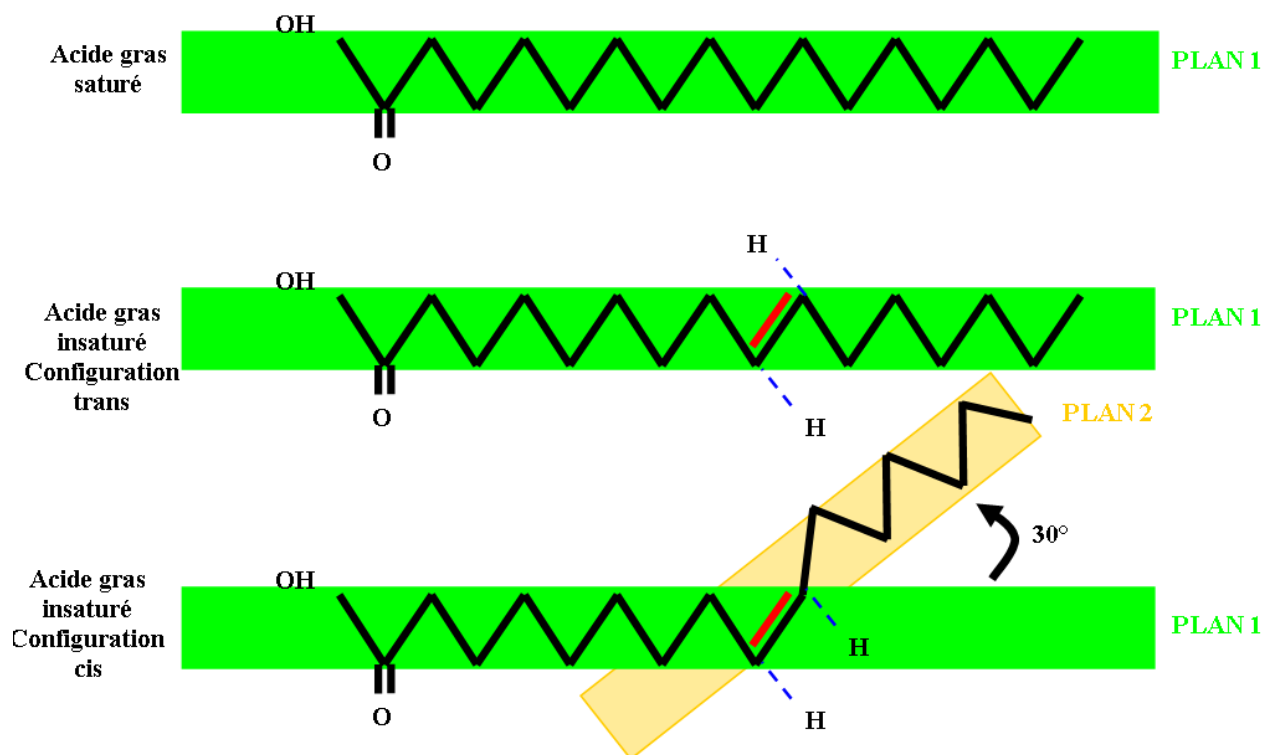


Tableau récapitulatif de quelques acides gras insaturés:

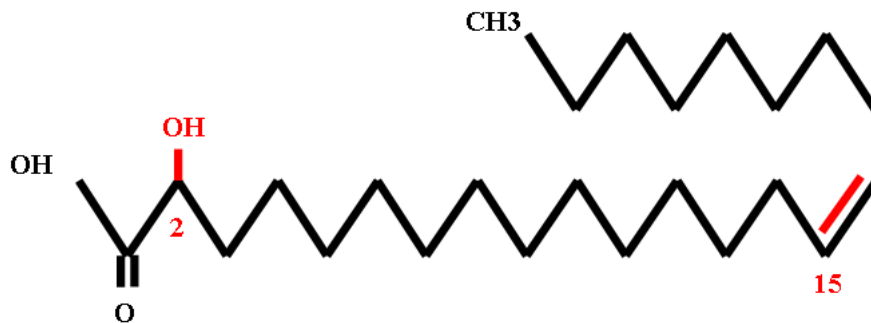
| Le nom courant                       | Formule semi-développée   |      | Symbole + $\Delta$ ou $\omega$        |    |
|--------------------------------------|---|------|---------------------------------------|----|
| Acide myristoléique                  | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                 | 14:1 | cis-9                                 | 5  |
| Acide palmitoléique                  | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                 | 16:1 | cis- $\Delta$ 9                       | 7  |
| Acide sapiénique                     | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$                 | 16:1 | cis- $\Delta$ 6                       | 10 |
| Acide oléique                        | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                 | 18:1 | cis- $\Delta$ 9                       | 9  |
| Acide élaïdique                      | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                 | 18:1 | trans- $\Delta$ 9                     | 9  |
| Acide trans-vaccénique               | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$                 | 18:1 | trans- $\Delta$ 11                    | 7  |
| Acide linoléique                     | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ | 18:2 | tout-cis- $\Delta$ 9,12               | 6  |
| Acide linolélaïdique                 | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ | 18:2 | tout-trans- $\Delta$ 9,12             | 6  |
| Acide $\alpha$ -linoléinique         | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                 | 18:3 | tout-cis- $\Delta$ 9,12,15            | 3  |
| Acide $\gamma$ -linoléinique         | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3(-\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ | 18:3 | tout-cis- $\Delta$ 6,9,12             | 6  |
| Acide dihomo- $\gamma$ -linoléinique | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3(-\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ | 20:3 | tout-cis- $\Delta$ 8,11,14            | 6  |
| Acide arachidonique                  | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4(-\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ | 20:4 | tout-cis- $\Delta$ 5,8,11,14          | 6  |
| Acide eicosapentaénoïque             | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_5(-\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$                 | 20:5 | tout-cis- $\Delta$ 5,8,11,14,17       | 3  |
| Acide clupanodonique                 | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_5(-\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$                 | 22:5 | tout-cis-<br>$\Delta$ 7,10,13,16,19   | 3  |
| Acide docosahexaénoïque              | $\text{CH}_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_6(-\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$                 | 22:6 | tout-cis-<br>$\Delta$ 4,7,10,13,16,19 | 3  |

Les  $\omega$ 3 ont une double liaison sur le troisième carbone (C1 et celui du  $\text{CH}_3$  terminal), ainsi l'acide gras 18:3  $\omega$ 3 est l'acide  $\alpha$ -linoléinique. Les  $\omega$ 6 ont une double liaison sur le sixième

carbone, ainsi l'acide gras 18:2  $\omega$ 6 est l'acide linoléique. Les végétaux produisent ces acides gras, par contre les mammifères n'ayant pas l'enzyme qui permet l'introduction des doubles liaisons sur les atomes de carbone au-delà du carbone C9, ne peuvent pas synthétiser ces deux acides gras appelés « acides gras essentiels ». L'homme doit trouver les acides gras  $\omega$ 3 et  $\omega$ 6 dans son alimentation. L'importance des  $\omega$ 3 et  $\omega$ 6 est due à leur rôle de précurseurs de la synthèse des prostaglandines et d'autres molécules biologiques indispensables.

### 3.3. Les acides gras atypiques:

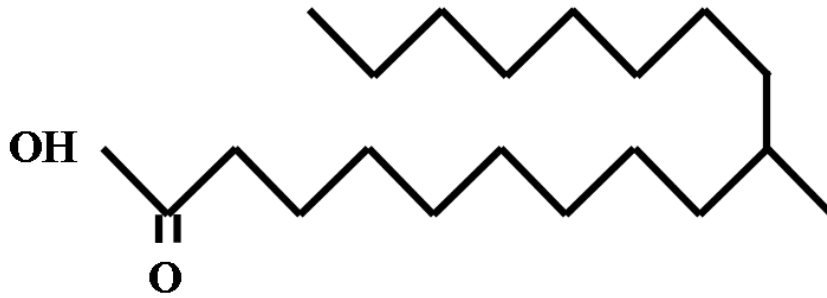
a) **Les acides gras hydroxylés:** ils comportent un ou plusieurs groupements hydroxyle (-OH) se substituant aux atomes d'hydrogène. Chez les animaux, on rencontre des hydroxyles sur le C2 dans l'acide cérébronique (2-hydroxy C24 :0) et l'acide nervonique (2-hydroxy C24 :1 $\Delta$ 15).



**Acide nervonique 2 hydroxy C24:1 $\Delta$**

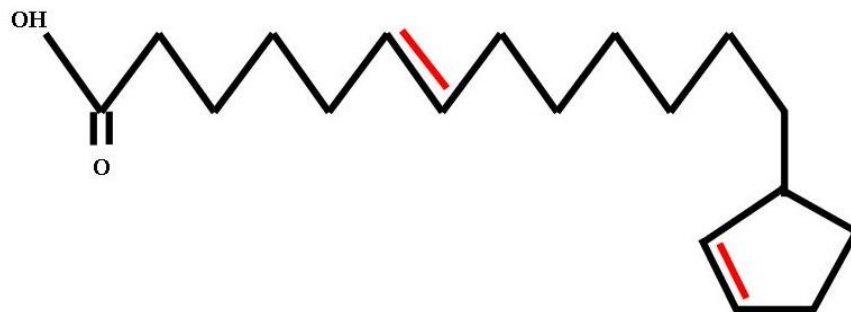
b) **Les acides gras méthylés:** portent un méthyle (-CH<sub>3</sub>) qui se substitue à un hydrogène, généralement, d'un des carbones terminaux. Ils sont en général saturés et communs chez les bactéries.

c) **Les acides gras ramifiés:** portent une ramification au niveau de la chaîne carbonée. Le bacille de Koch, *Mycobacterium tuberculosis*, responsable de la tuberculose, est riche en acides tuberculostériques C18:0. Ce dernier est porteur d'un méthyle en position 10 caractéristique du genre de cette bactérie.



**Acide tuberculostéarique C18:0**

d) **Les acides gras cycliques:** portent une structure cyclique au niveau de la chaîne carbonée. L'acide gorlique est un acide gras à 18 atomes de carbone dont la chaîne aliphatique contient une double liaison et se termine par un cycle cyclopenténique. Il est extrait de l'huile de chaulmoogra (*Hydnocarpus wightiana*), un arbre d'Asie du sud-est, dont il constitue 12,8 % de ses acides gras. Cette huile est l'un des plus anciens remèdes connus contre la lèpre.



**Acide gorlique**

### 3.4. Propriétés physico-chimiques:

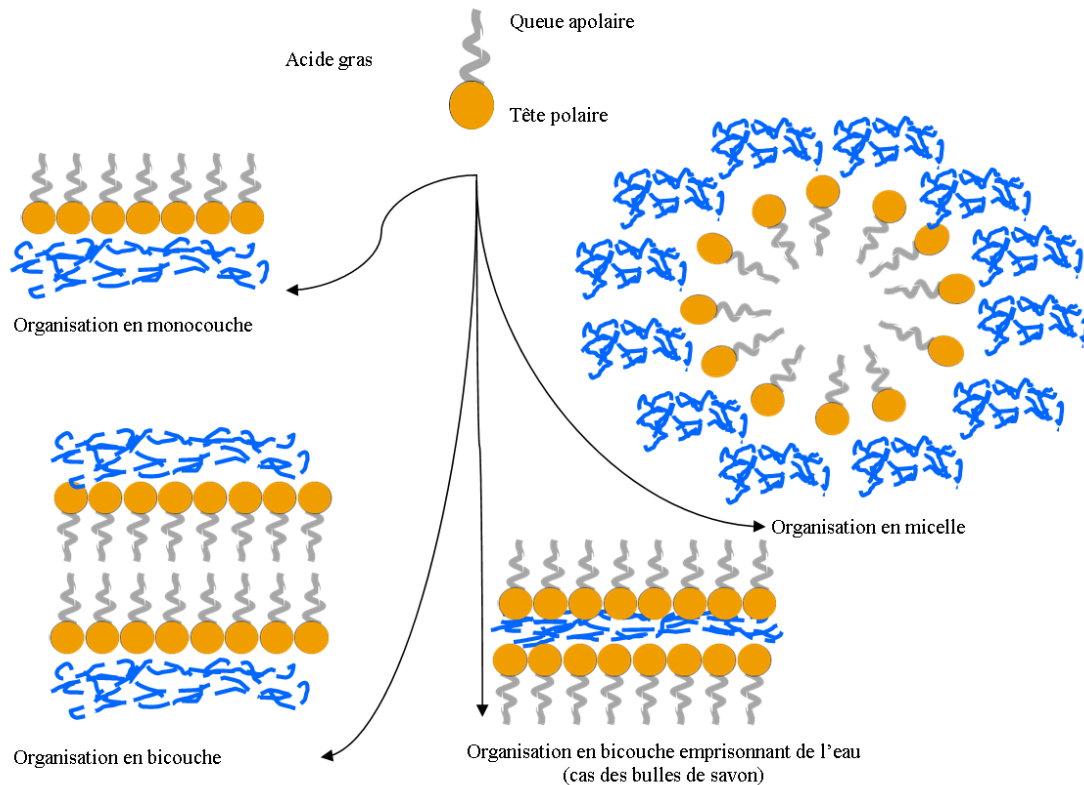
#### a) Propriétés physiques:

##### a.1- La solubilité des acides gras

Elle dépend de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras et de son degré d'insaturation. La chaîne carbonée ne porte pas de charge, elle est non polaire, par conséquent, les acides gras sont très peu solubles dans l'eau. Plus la chaîne carbonée est longue est plus la solubilité est faible et d'autant plus faible que le nombre de doubles liaisons est élevé.

**Remarque:** l'acide butyrique (à 4C) est soluble dans l'eau.

- Selon leur concentration dans le milieu aqueux, les acides gras insolubles soit en monocouche, en bicouche, ou en micelles.



### a.2- Le point de fusion

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-chaînes, 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 interchaîne présentent un point de fusion très faible. **Exemple** : l'acide stéarique (18:0) est un acide gras saturé, il présente un PF proche de 70 °C alors que celui de l'acide oléique (18 :1 Δ9) est de 13,4 °C malgré qu'ils ont la même longueur de chaîne carboné.

### a.3- Propriétés spectrales

Les acides gras absorbent dans le spectre ultraviolet. Leurs propriétés spectrales dépendent du nombre, du type (*cis* ou *trans*) et de la position de, ou des, doubles liaisons.

## b) Propriétés chimiques:

### b.1- Propriétés chimiques dues à la présence du carboxyle

- **Indice d'acidité:**

Les acides gras présentent un pKa d'environ 4,8. Leur acidité est donc dosable et peut être définie par un indice d'acidité (Ia). Cet indice correspond à la masse de potasse (KOH) exprimé en (mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1g d'échantillon.

- **Formation des sels**

Les sels de sodium et de potassium des acides gras sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes. Dans l'eau, les savons se dissocient en  $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$ . On les obtient par traitement alcalin des lipides : **la saponification**. La saponification est une réaction chimique transformant un ester et un alcool en un ion carboxylate.



On obtient un sel métallique qui est beaucoup plus hydrophile que l'acide gras.

L'indice de saponification (Is) correspond à la quantité de KOH (ou une autre base) exprimée en (mg) nécessaire pour saponifier 1g d'acide gras ou de lipide.

### b.2- Propriétés chimiques dues à la présence de double liaison

- **Addition d'halogènes**

C'est un procédé d'évaluation de l'insaturation d'un acide gras par addition d'iode. L'indice d'insaturation (Ii) égal à la masse d'iode i (exprimé en g) capable de se fixer sur les insaturations des acides gras contenus dans 100g de corps gras. L'Ii étant nul, il s'agit d'un acide gras saturé.

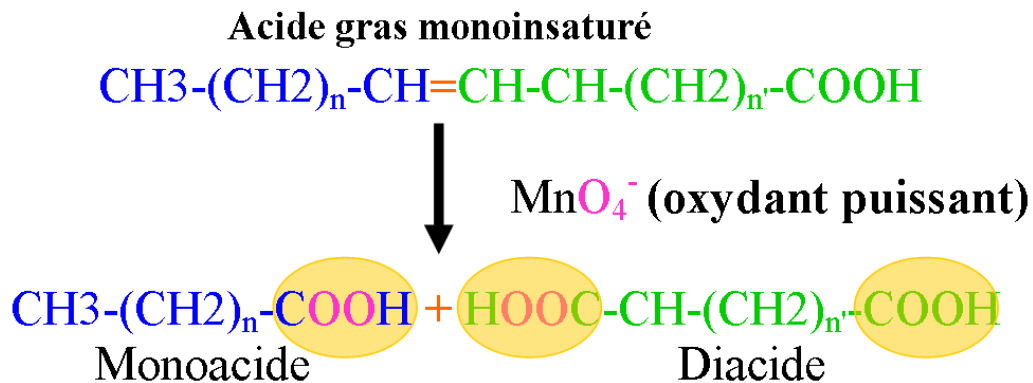
- **Réaction d'isomérisation (hydrogénation):**

Les acides gras ont la double liaison qui se trouve le plus souvent en position *cis*, il existe un procédé technique pour passer de la configuration *cis* à *trans*. Ce procédé est utilisé pour transformer les huiles comestibles d'acides gras insaturés en margarine, une forme solide à la température ambiante et qui, de plus, ne s'oxydent pas.

Cependant, ces acides gras *trans* peuvent augmenter les risques de la survenue des maladies cardio-vasculaires.

• **L'oxydation chimique**

A chaud, les oxydants puissants, tel que l'ozone et le  $MnO_4$ , provoquent la scission d'une molécule d'acide gras insaturé en un monoacide et un diacide.



A l'air libre, les huiles et les graisses subissent une auto-oxydation qui a pour résultat :

- le **rancissement** : Ils produisent des aldéhydes (mauvaises odeurs) et des acides toxiques. Dans le corps humain, le taux d'oxydation d'acide gras est limité essentiellement par la vitamine E.
- la **siccativité** : les huiles d'acides gras poly-insaturés (huiles de lin) se polymérisent, par fixation d' $O_2$ , en vernis solide imperméable. Cette propriété est utilisée pour permettre un séchage plus rapide des peintures.

• **L'oxydation biologique**

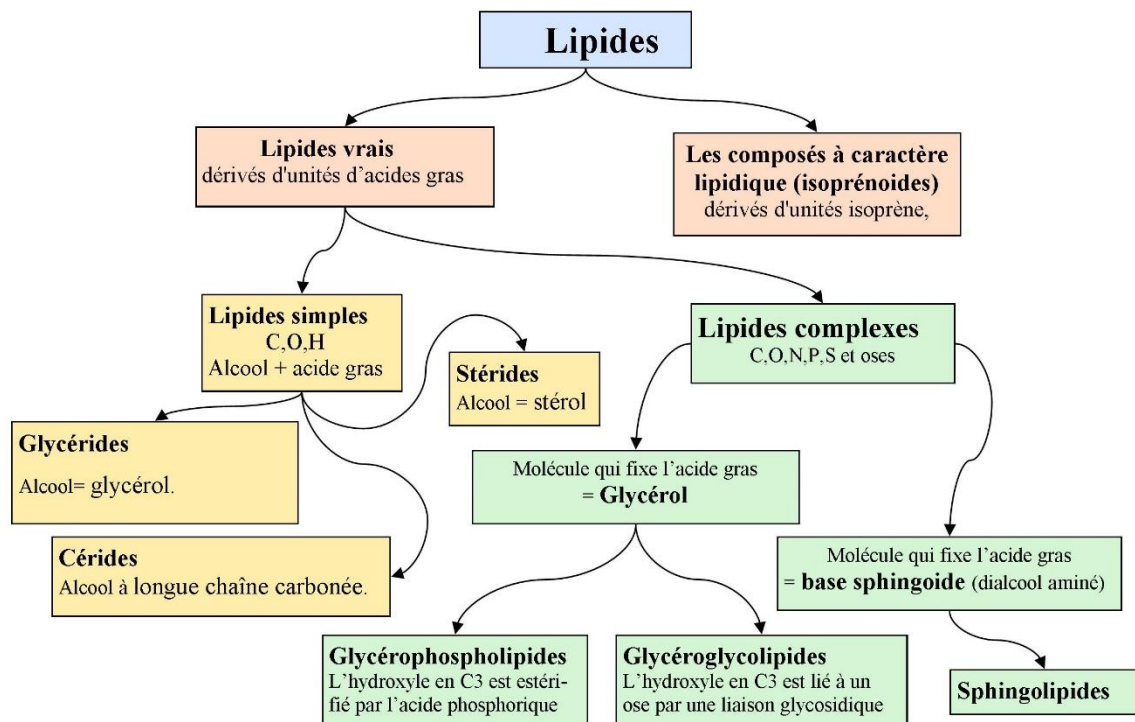
Dans les cellules, l'oxydation des lipides peut être d'origine physiologique ou physiopathologique. En effet, les oxygénations enzymatiques (via des oxygénases) de l'acide arachidonique conduisent à la formation de plusieurs molécules informationnelles telles que les prostaglandines, leucotriènes et thromboxanes. Cependant, l'oxydation par l'irradiation ultra-violet et par les espèces réactives de l'oxygène peuvent avoir un effet négatif en affectant les lipides insaturés des membranes cellulaires.

**4. Classification des lipides**

Il existe plusieurs classifications pour les lipides, on peut citer celles basées sur:

- les propriétés chimiques (lipides saponifiables et lipides insaponifiables)
- le comportement dans les milieux aqueux (lipides polaires et lipides apolaires)
- la fonction (lipides de réserves, lipides de structure et lipides informationnels)

**Mais**, elles ont été toutes abandonnées au profit d'une classification basée sur la structure chimique du lipide. En effet, selon leur structure chimique, les lipides sont subdivisés en lipides vrais et en composés à caractère lipidique (lipoïde).



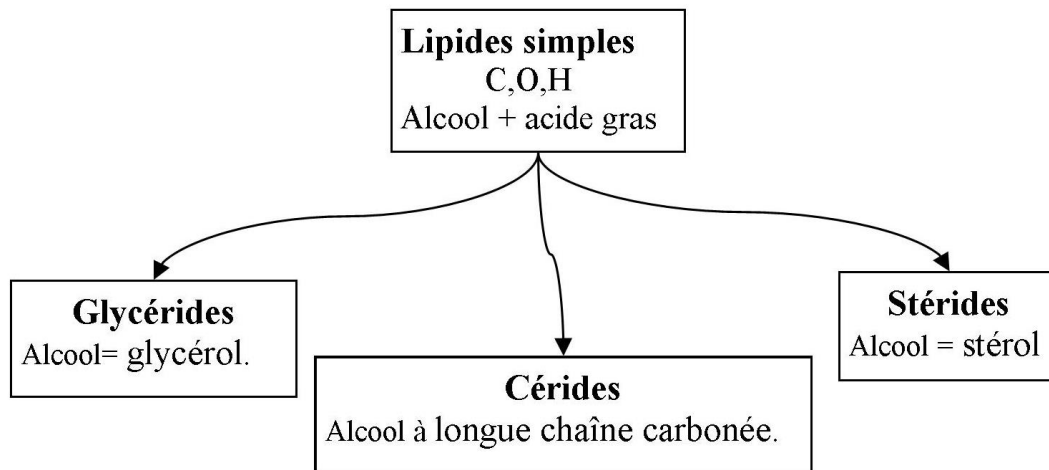
#### 4.1. Les lipides vrais

Ce sont des composés ternaires constitués de **C, H, O**, et sont le résultat d'une combinaison d'un acide gras et des alcools reliés par une liaison de type ester ou amide. Ces lipides présentent une propriété chimique commune puisqu'ils sont tous saponifiables. Il existe deux types de lipides vrais : les lipides simples et les lipides complexes

##### a) Les lipides simples

Ils sont constitués par une estérification d'acide gras. En fonction de l'alcool qui a été estérifié, on trouve trois classes de lipides simples:

- Si l'alcool est un glycérol, on obtient des acides glycérols (glycérides).
- Si l'alcool a une longue chaînes ont obtient des cérides.
- Si l'alcool est un stérol, on obtient des stérides.



### a.1. Les glycérides

Ce sont des esters du glycérol. Le glycérol est un trialcool qui pourra donc être estérifié par :

- Un seul acide gras pour donner des monoesters (**monoacylglycérol** ou encore monoglycéride),
- Deux acides gras pour donner des diesters (**diacylglycérol** ou encore diglycéride),
- Trois acides gras pour donner des triesters (**triacylglycérol** ou triglycéride), ce sont des lipides neutres.

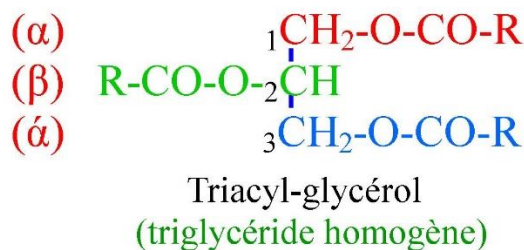
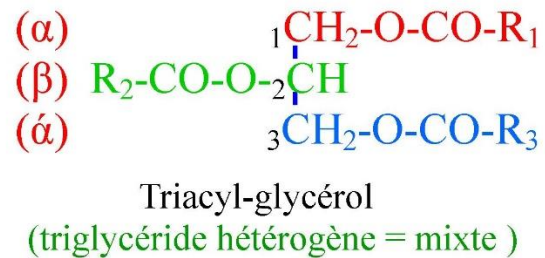
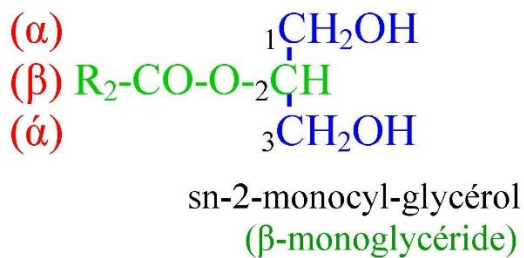
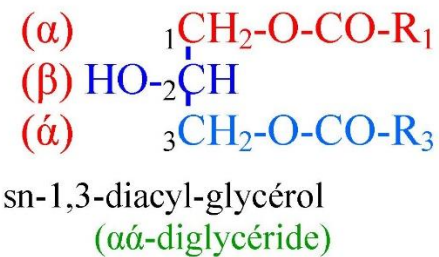
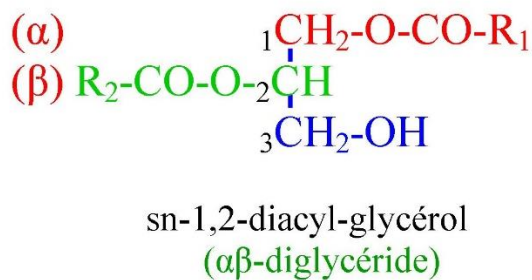
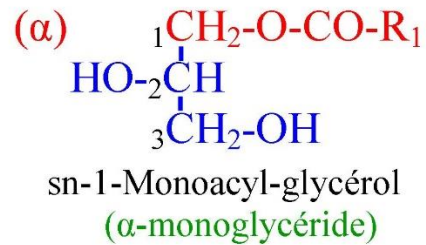
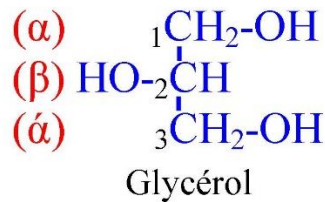
- **Nomenclature :**

La nomenclature des acylglycérols est la combinaison de deux critères :

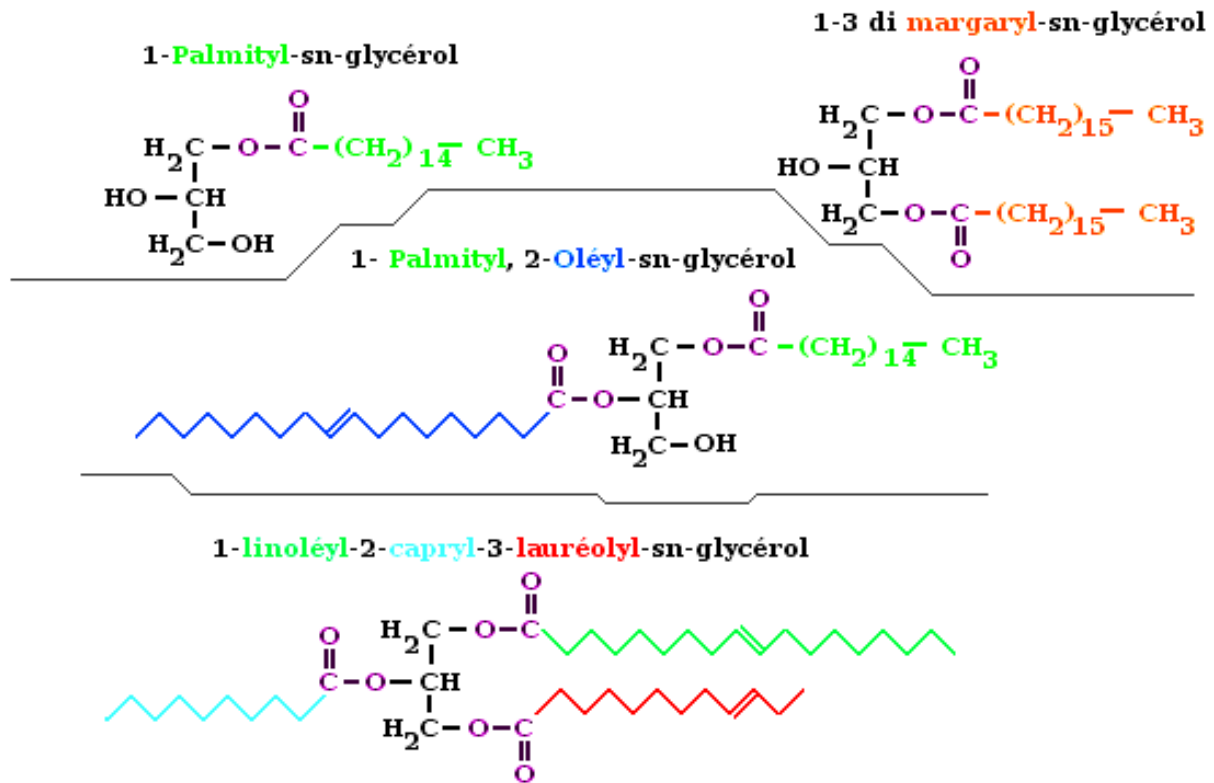
- La nature des acides gras qui estérifient le glycérol. Si les trois acides gras sont identiques, le glycéride est dit « homogène », s'ils sont différents, il est dit « hétérogène ou mixte »
- Le nombre et la position d'estérification des acides gras avec le glycérol. Pour localiser la position des acides gras on numérote les atomes de carbone : en utilisant la projection de Fischer, si le groupe alcool secondaire est orienté à gauche du carbone C2 (on numérote le squelette du glycérol de haut en bas), le carbone au-dessus est appelé C1 et l'autre C3. La position de l'acide gras est indiquée par le préfix *sn* (*stereospecifically numbered*) ou usuellement par le numéro du carbone. Le carbone **C2** (ou  $\beta$ ) du squelette du glycérol devient un carbone chiral.



Selon le nombre et la position d'acides gras estérifiant le glycérol, on distingue les structures suivantes :



Exemples :



- **Propriétés physiques**

Les groupes polaires (hydroxyle ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters. Les acylglycérols adoptent un caractère complètement apolaire. Dans les milieux aqueux, les triacylglycérols se mettent en suspension sous forme de micelles. Tels que les acides gras, les acylglycérols sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants les plus apolaires comme l'acétone. Le point de fusion des glycérides dépend des acides gras estérifiant le glycérol.

- **Propriétés chimiques**

Elles sont celles des chaînes d'acide gras et des esters. Toutes les propriétés des chaînes aliphatiques des acides gras existent dans les acides glycérols (oxydation, hydrogénation addition d'halogène).

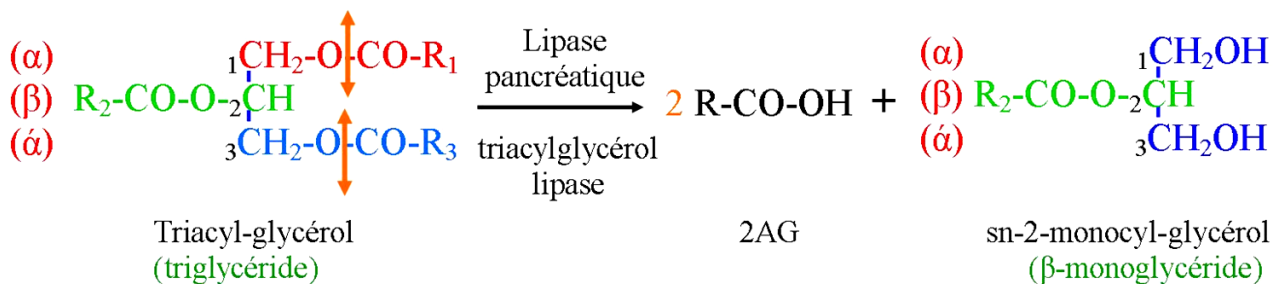
- **L'hydrolyse chimique**

Cette hydrolyse peut être acide (ajout d'acide sulfurique à 5%), les molécules d'eau vont participer à couper le triglycéride et on obtient du glycérol et trois acides gras.

### -L'hydrolyse enzymatique

La lipase agit sur les triacylglycérols alimentaires dans l'intestin. Elle catalyse l'hydrolyse des triacylglycérols en position 1 et 3 pour donner des 1,2-diacylglycérols puis des 2-monoacylglycérols.

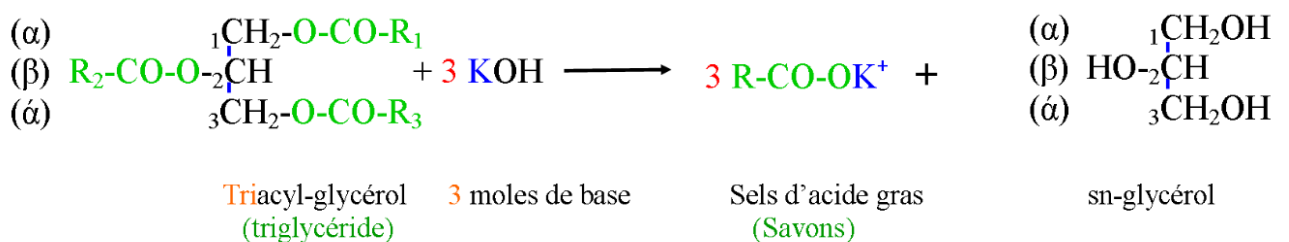
Cependant les triglycérides hydrophobes sont inaccessibles à la lipase qui est en solution aqueuse ; c'est pourquoi ils sont émulsifiés par les sels biliaires sécrétés par la bile, formant des micelles dans lesquelles les liaisons esters sont orientées en surface.



### - La saponification

A chaud et en présence de KOH. Le triglycéride libère des acides gras sous leurs formes de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous).

Grace à cette réaction, on peut déduire un indice de saponification défini comme la masse de KOH (en mg) nécessaire pour saponifier une masse de 1g de corps gras.

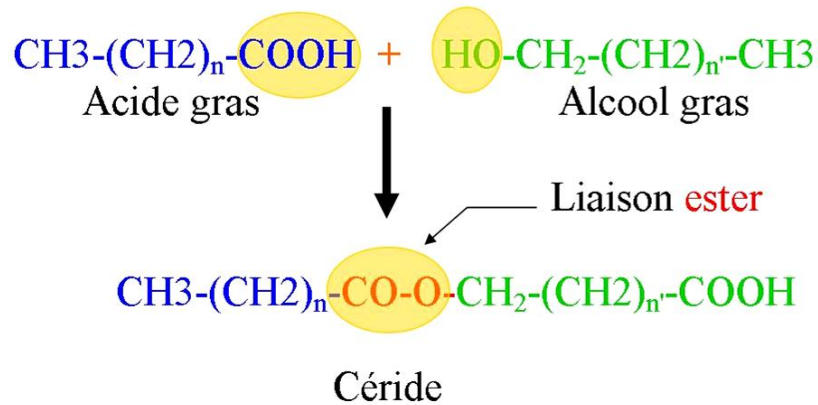


1 mole de lipide **mono-**, **di-** ou **tri-**glycéride est saponifiée par 1, 2 ou 3 moles de KOH, respectivement.

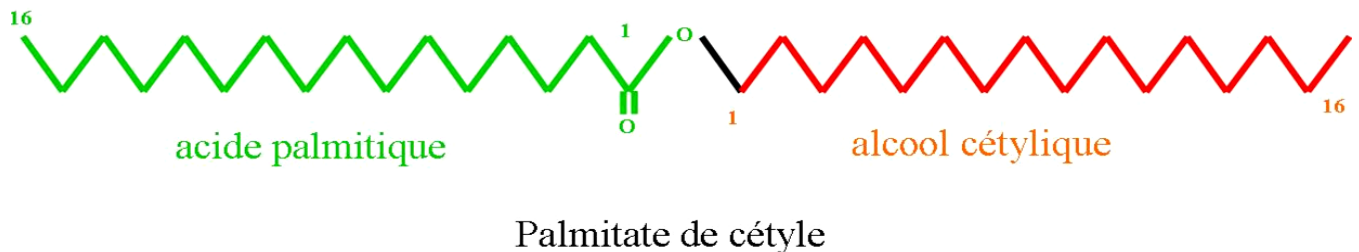
$I_s = 1g \times [ \text{Masse molaire de la base (PM}_{KOH}=56 \text{ g/mol, PM}_{NaOH}=40 \text{ g/mol)} \times \text{Nombre de mole de la base} ] / \text{masse molaire du lipide}$ .

#### a.2. Les cérides

Ils sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne. Ces alcools aliphatiques sont en général des alcools primaires à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés. Ils constituent les cires animales, végétales et bactériennes.



**Exemple:** palmitate de cétyle



- le blanc de baleine et la cire d'abeille sont constitués essentiellement de palmitate de cétyle.

- **Propriétés physicochimiques**

L'association de la chaîne carbonée de l'alcool avec celle de l'acide gras dans les cérides permet à ces derniers d'avoir un caractère très apolaire et une température de fusion élevée (60 à 100°C) et par conséquent, un état solide à température ordinaire. Chimiquement, les cérides sont inertes et résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables.

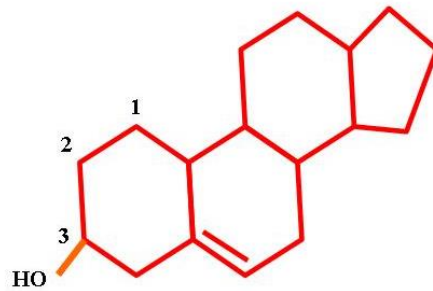
- **Rôles biologiques**

Chez les vertébrés, elles ont une fonction de protection, de lubrification et d'imperméabilisation des cheveux, laines, fourrures et plumes. Chez les végétaux, elles limitent l'évaporation au niveau des feuilles. Elles constituent des réserves chez le plancton ou elles ont une importance alimentaire.

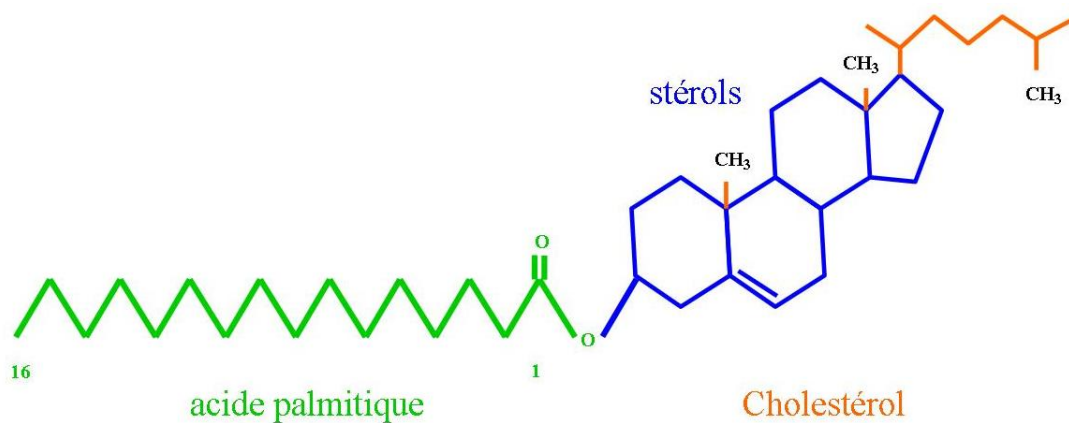
### a.3. Les stérides

Ce sont des esters d'acide gras et de stérol, créés par une estérification entre le groupe hydroxyle d'un stérol et un acide gras. Les stérols dérivent du noyau stéroïde produit de la

condensation de 4 cycles ayant une fonction alcool secondaire toujours au même endroit. Le stérol possède un noyau de stérane dont le carbone 3 est porteur d'un groupe hydroxyle.



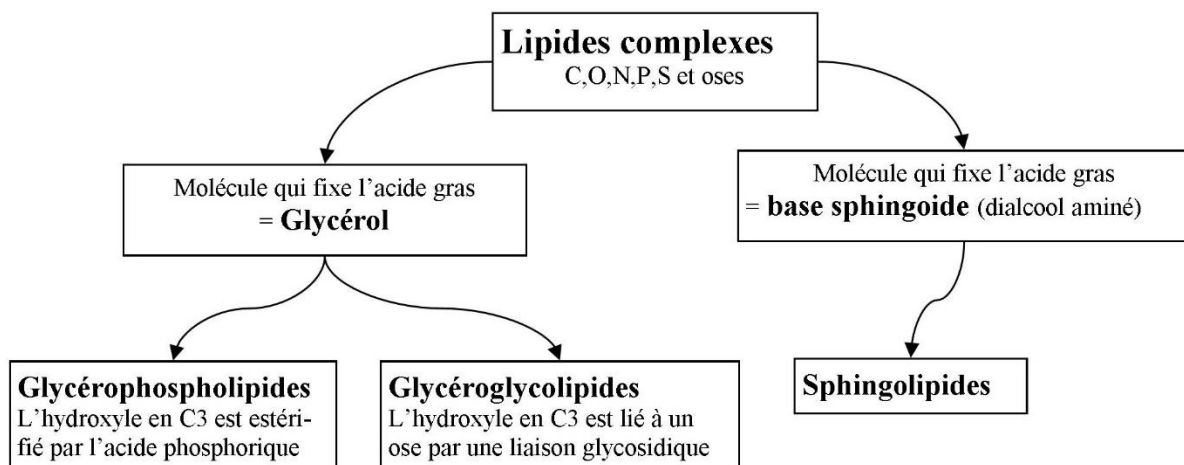
Noyau de base des stérols



Palmitate de cholestéryle

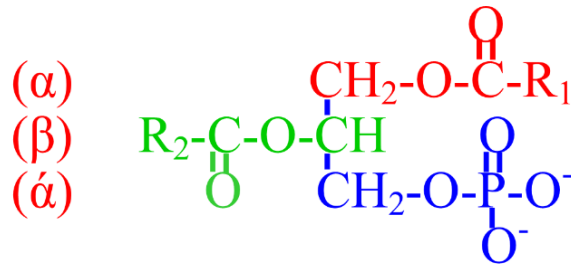
### b) Les lipides complexes

Ils contiennent, en plus des constituants des lipides simples (C,O,H), des groupements phosphates, sulfate ou glucidique. Par rapport à la molécule qui fixe les acides gras, on distingue:



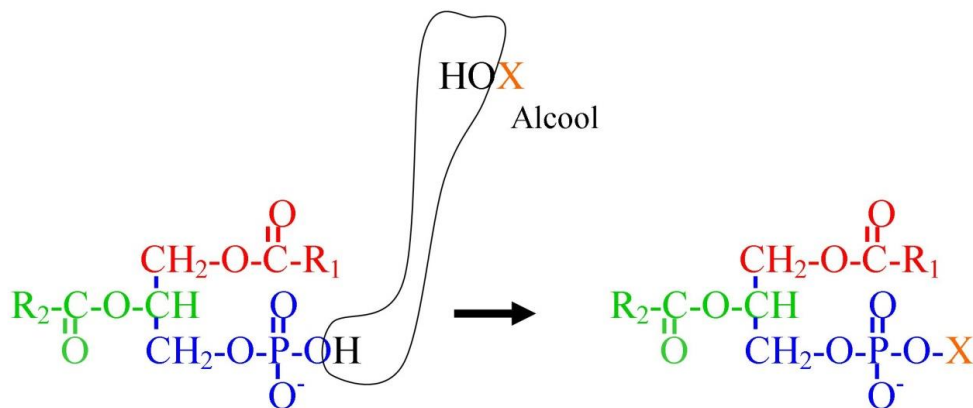
### b.1. Les glycérophospholipides

Ce sont les principaux lipides des membranes des eucaryotes et des bactéries. Ils dérivent de l'acide phosphatidique, constitué 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 et l'hydroxyle en position 3 est estérifié par l'acide phosphorique.



### Acide phosphatidique

L'acide phosphatidique peut être estérifié par un alcool et constituer un glycérophospholipide.

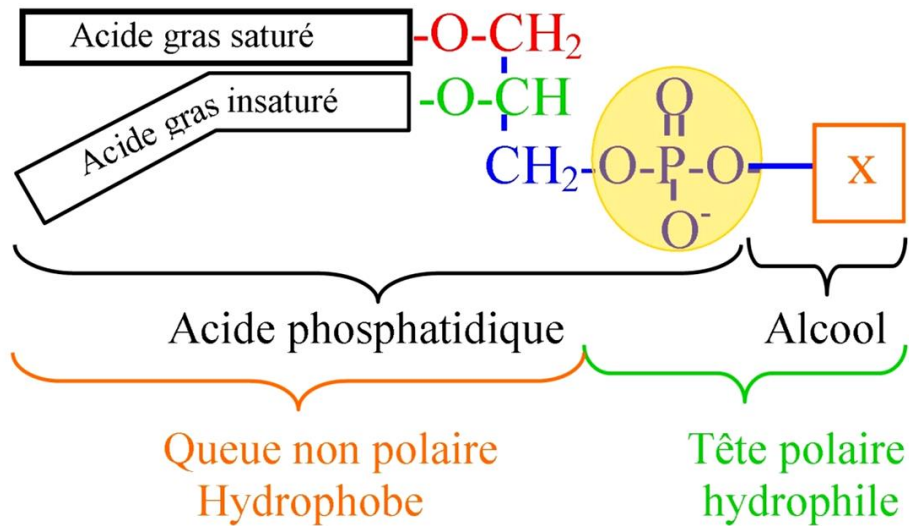


1,2-diacyl-sn-glycérol 3-phosphate

glycérophospholipide

- **Glycérophospholipides membranaires**

Dans son ensemble, la molécule de phospholipide est amphiphile, présentant une partie apolaire qui est constituée des chaînes hydrocarbonées des acides gras et une partie polaire, le phosphoglycérol substitué.

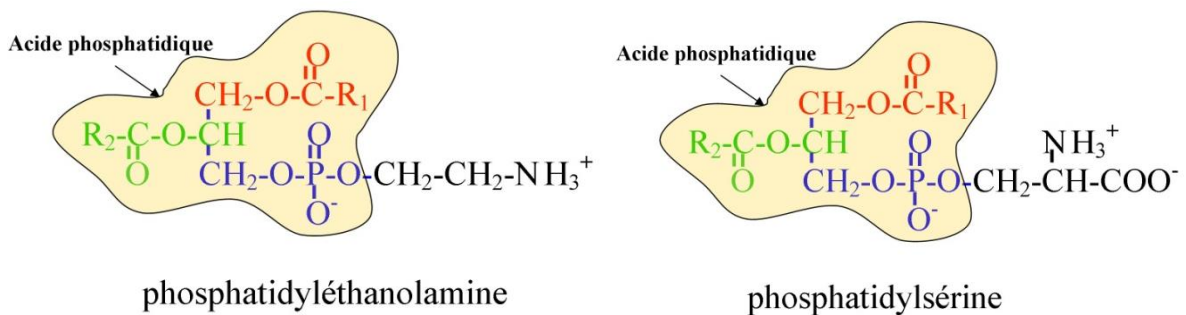


Le groupement phosphoryle des phospholipides est ionisé et il porte donc une charge négative aux pH physiologiques. La charge globale de chaque phospholipide dépend de la nature du substituant X. Si ce dernier est neutre, la molécule de phospholipide est chargée négativement. Si le substituant X porte une charge positive, le phospholipide est électriquement neutre.

L'alcool intervenant dans l'estérification de l'acide phosphorique peut être un alcool **azoté** (la sérine, l'éthanolamine, la choline) ou un polyol **non azoté** (l'inositol, le glycérol).

**Les dérivés d'alcools azotés :**

➤ **Sérine, éthanolamine:**



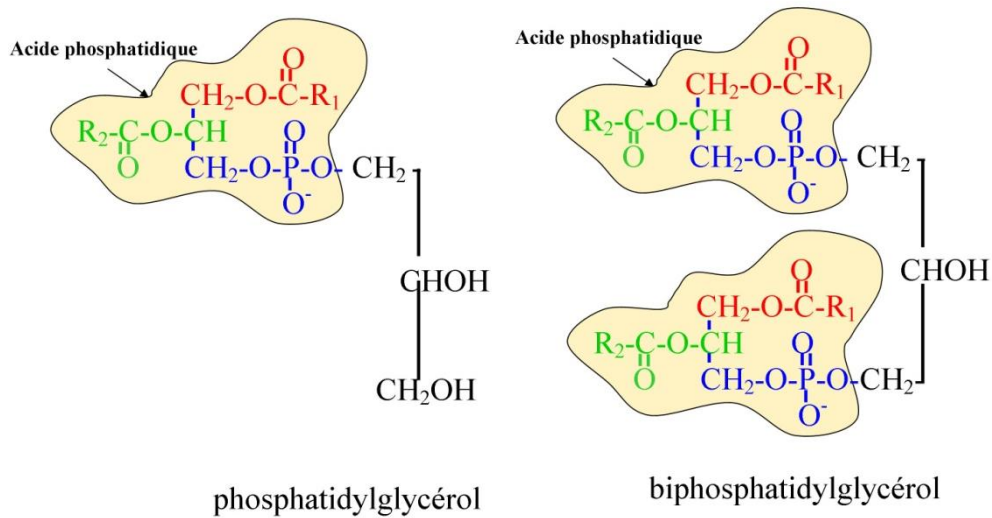
| Alcool                | Nom         | sérine                                       | éthanolamine                     |
|-----------------------|-------------|--|----------------------------------|
| Glycérophospholipides | nom         | (3-sn-phosphatidyl)                          | (3-sn-phosphatidyl) éthanolamine |
|                       | nom complet | sérine                                       |                                  |
|                       | nom d'usage | Céphalines (présence dans le tissu cérébral) |                                  |







• **Glycérol, phosphatidyl glycérol:**

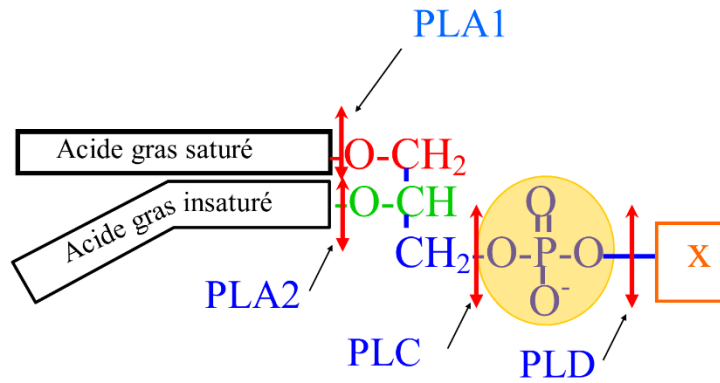


| Alcool                | Nom                | Glycérol                             | Phosphatidyl glycérol                                       |
|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|---|
| Glycérophospholipides | <b>nom complet</b> | 1-(3-sn-phosphatidyl)<br>sn-glycérol | 1,3bis (3-sn-phosphatidyl)<br>sn-glycérol                   |
|                       | <b>nom d'usage</b> |                                      | Cardiolipides, cardiolipines<br>(isolé du muscle cardiaque) |

• **Hydrolyse enzymatique des glycérophospholipides**

Les phospholipides peuvent être hydrolysés par l'action de quatre phospholipases **PLA1**, **PLA2**, **PLC** et **PLD**. Les phospholipases **A1** (présente dans le pancréas, moisissures) et **A2** (présente dans les venins des serpents, abeilles, scorpions et suc pancréatique) conduisent à l'élimination des acides gras situés en position **1** et **2** et à la formation de lysophospholipides. La phospholipase **A2** libère des acides gras insaturés qui sont utilisés par la cellule, tel l'acide arachidonique qui conduit aux eicosanoïdes.

- La phospholipase **C** (présente chez les bactéries) intervient sur la fonction ester liant le glycérol et le phosphate, libérant un diglycéride et un phospho-alcool.
- La phospholipase **D** (présente chez les végétaux) conduit à l'élimination d'un acide phosphatidique et un alcool.
- Une phospholipase **B** est une hydrolase qui libère indifféremment l'acide gras estérifiant l'hydroxyle du carbone 1 ou du carbone 2 du glycérol d'un phosphoglycéride pour donner un lysophospholipide. Elle cumule à ce titre les activités enzymatiques d'une phospholipase A1 et d'une phospholipase A2.

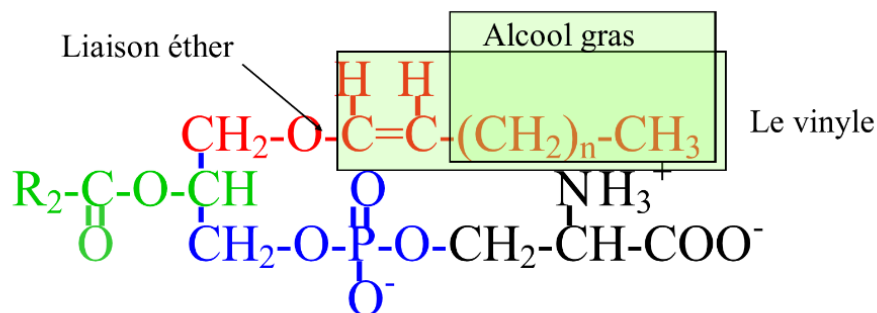


### Actions des phospholipases PLA1, PLA2, PLC et PLD

#### • Un glycérophospholipide modifié : le plasmalogène

Ou encore étherphospholipide, il est constitué d'une base glycérol, à laquelle sur le premier carbone ( $\alpha$ ) se lie un alcool gras (par une liaison vinyl-éther), sur le deuxième carbone ( $\beta$ ) se lie un acide gras et sur le troisième carbone ( $\alpha'$ ) se lie, par l'intermédiaire d'un phosphate, un alcool (azoté ou non) comme la choline, l'éthanolamine, la sérine ou l'inositol.

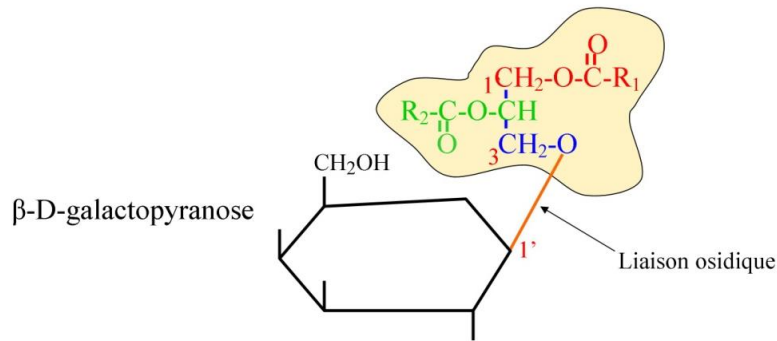
**Exemple:** la présence de la sérine dans les plasmalogènes du cœur.



### Plasménylsérine

#### b.2. Les glycéroglycolipides

Les carbones **C1** et **C2** du glycérol sont estérifiés par des acides gras. L'alcool du carbone **C3** à la différence des glycérolipides n'est pas estérifié mais lié à un ose par une liaison glycosidique. On les retrouve rarement dans les animaux, les glycéroglycolipides constituent par contre la moitié des lipides des thylakoïdes des chloroplastes de végétaux verts, ce sont les 1, 2- diacyl-3-galactosyl-sn-glycérol.



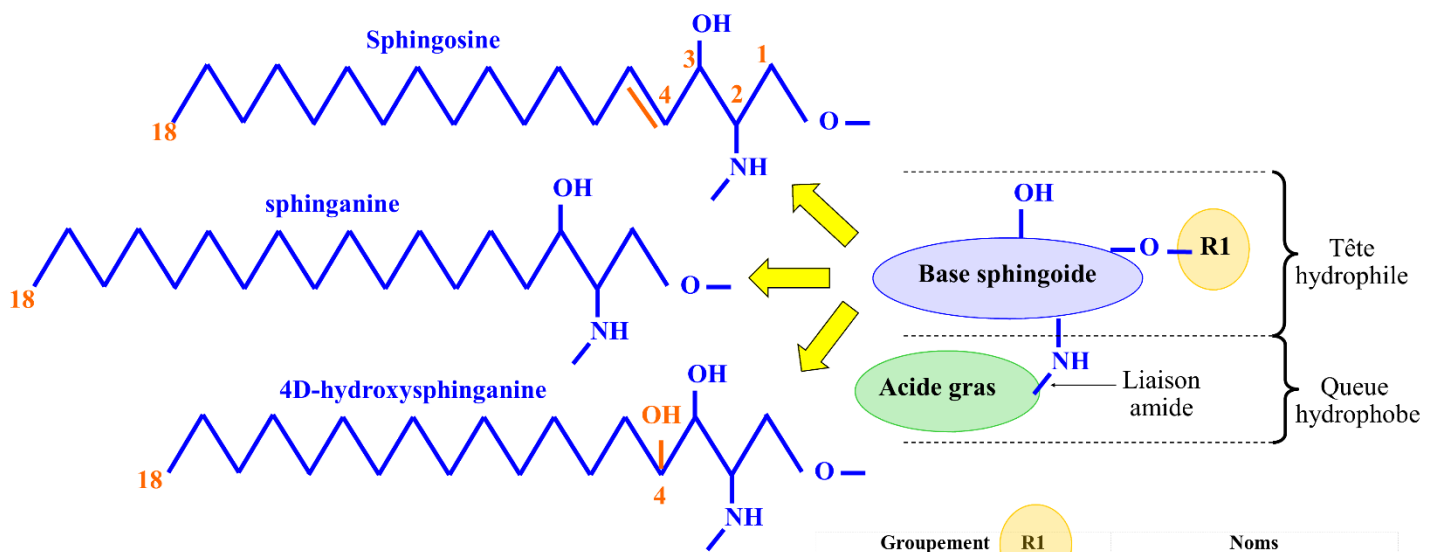
1,2-diacyl-(β-D-galactosyl-1'-3)-sn-glycéról

### b.3. Les sphingolipides

Contrairement aux glycérophospholipides qui sont constitué d'un squelette du type 'glycéról', les sphingolipides sont constitué d'un squelette de type 'sphingoide', un diolamine à chaîne carbonée longue.

Le squelette sphingoide peut être une molécule dite:

- **sphinganine** (18C), une combinaison de l'acide palmitique (16C) et de l'acide aminé sérine (3C), ou;
- **sphingosine** (sphinganine + double liaison en position 4 en configuration *trans*), ou;
- **4-hydroxysphinganine** (sphinganine + un hydroxyle en position 4).



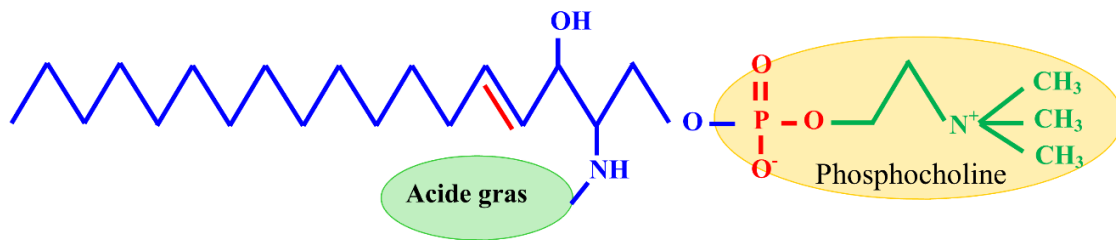
### La composition des sphingolipides

| Groupement                            | R1 | Noms                                     |
|---------------------------------------|----|--|
| H                                     |    | céramides                                |
| phosphate                             |    | céramides-1-phosphate                    |
| phosphocholine ou phosphoéthanolamine |    | sphingomyélines                          |
| glucide                               |    | glycosphingolipides                      |
| ose                                   |    | cérebrosides                             |
| oside neutre                          |    | glycosphingolipides neutres              |
| oside acide                           |    | glycosphingolipides acides               |
| - sulfate                             |    | sulfo glycosphingolipides                |
| - acide sialique                      |    | sialoglycosphingolipides ou gangliosides |

- **Les sphingomyélines**

Le substituant R1 est une phosphocholine ou phosphoéthanolamine. Ce sont les constituants fondamentaux de la gaine de myéline des nerfs et sont donc de bons isolants électriques. La perte de sphingomyéline autour des nerfs dans le système nerveux central est une des caractéristiques de la sclérose en plaques.

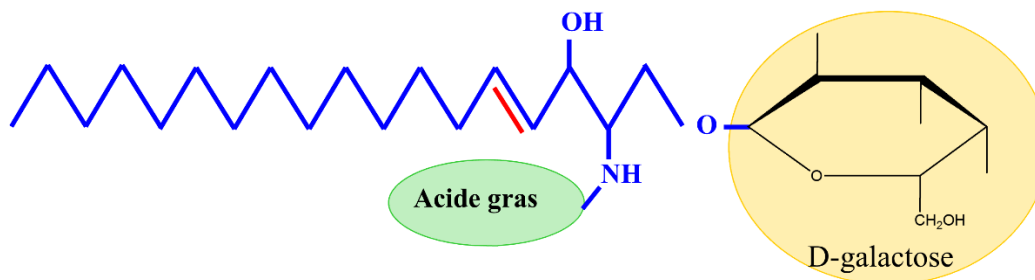
**Exemple** : sphingomyéline à phosphocholine.



**Sphingomyéline**

- **Les cérébrosides**

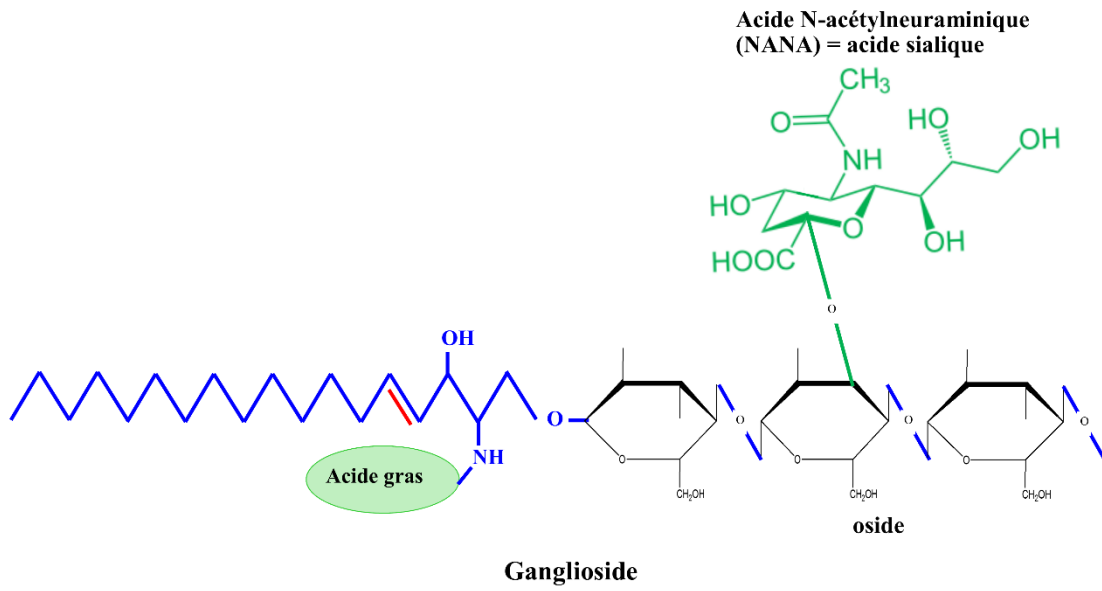
Le substituant **R1** est un ose lié par une liaison  $\beta$ -osidique. Lorsque **R1** est un galactose (Gal), on appelle le sphingolipide : le galactosyl-cérébroside. Ce sont des glycolipides neutres, très abondants sur la surface externe des membranes plasmiques.



**Cérébroside**

- **Les gangliosides**

Le substituant **R1** est une chaîne glycanique ramifiée avec les mêmes oses que les glycolipides neutres, mais aussi la N-acétylgalactosamine (GalNAc) et la N-acétylglucosamine (GlcNAc) ainsi que des molécules d'acide sialique (acide N-acétyl neuraminique ou NeuNAc ou NANA) branchées sur la chaîne oligosaccharidique. Tous les sphingolipides sont essentiellement localisés dans la partie externe de la bicouche, les chaînes glycaniques formant un revêtement à la surface des cellules.



## *Liens Internet et références bibliographiques*

### **Références bibliographiques :**

- 1- Françoise Quentin, Paul-françois Gallet, Michel Guilloton, Bernadette Quintard. Biochimie en 84 fiches. 2e édition. Dunod, Paris, 2011, 2015.
- 2- Serge Weinman, Pierre Méhul. Toute la biochimie. Dunod, Paris, 2004.
- 3- Simon Beaumont. Biochimie-UE1, 1re année sante. 4e édition. Dunod, Paris, 2015.
- 4- Touitou .Y. Biochimie : structure des glucides et lipides. Université Paris-VI. PCEM1 2005 – 2006.

### **Lien internet :**

<http://www.phpage.fr/bioenergies/doc/hvc-lipides.pdf>