

Lipides

Lipides : définitions

- Esters d'acides gras ($\geq C_{12}$) et d'alcools
- Autres molécules organiques des êtres vivants de même propriétés :
 - *insolubilité aqueuse*
 - *grande solubilité dans les solvants organiques*
- Composés biologiques comportant une chaîne aliphatique d'au moins 8 carbones

Lipides : définitions (2)

➤ Usuellement : lipides = huiles et graisses



Les lipides, c'est la vie

- *régulation thermique et protection mécanique*
- *transmissions nerveuses dans le cerveau et la moelle épinière*
- *carburant cellulaire (à côté des glucides)*
- *constituants principaux des membranes cellulaires*
- *précurseurs d'hormones et de vitamines liposolubles, de molécules de signalisation*



Lipides : classification

➤ Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

➤ Lipides simples ou homolipides (CHO)

- Glycérides
- Stérides
- Cérides

➤ Lipides complexes ou hétérolipides (CHO, S, P, ...)

- Glycolipides
- Glycérophospholipides
- Sphingolipides

➤ Molécules liposolubles

- Terpènes
- Stéroïdes

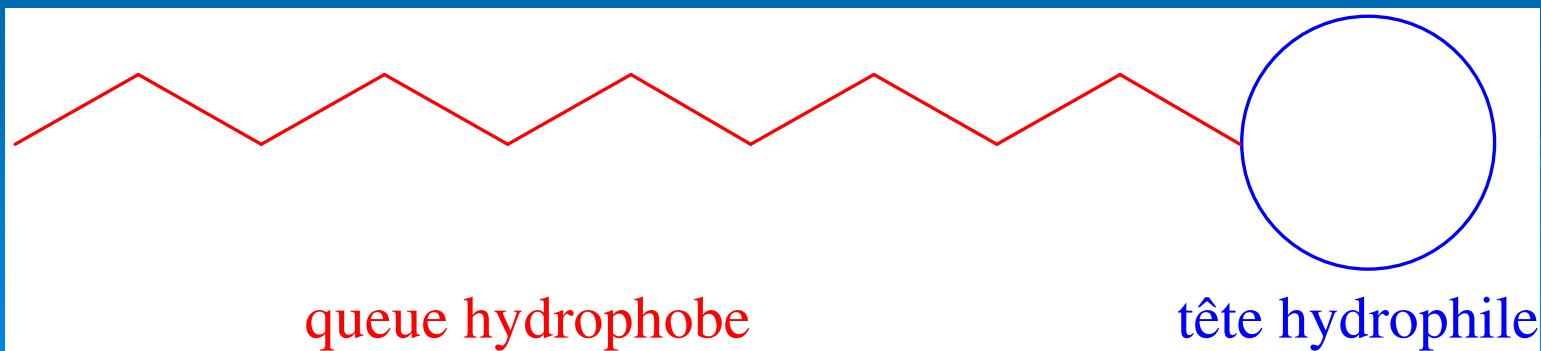
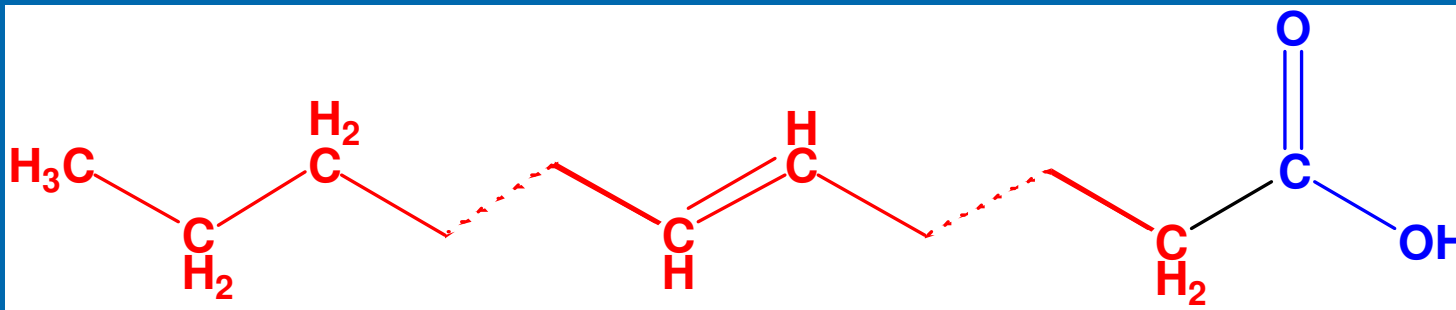
Lipides simples ou homolipides

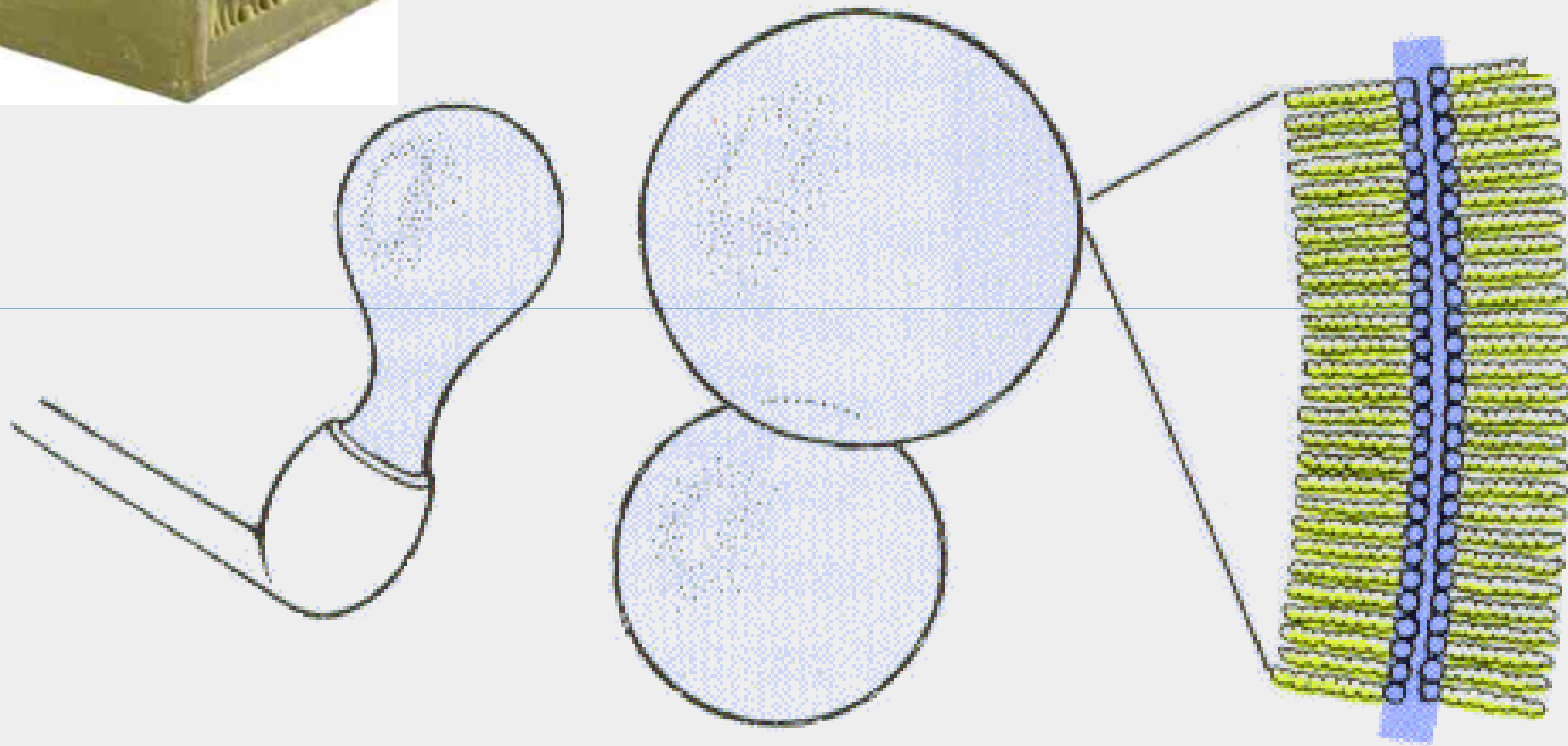
Esters d'acides gras et d'alcools



Acides gras

Acides gras (acides carboxyliques à $\geq C_{12}$)
comportement amphiphile (hydrophobe et hydrophile)





Acides gras

1. Saturés (la plupart du temps à nombre pair d'atomes de carbone)

C₁₂ acide laurique (dodecanoïque)

C₁₄ acide myristique (tétradecanoïque)

C₁₆ acide palmitique (hexadecanoïque)

C₁₈ acide stéarique (octadecanoïque)

C₂₀ acide arachidique (eicosanoïque)

- Plus abondants dans les graisses animales
- Solide à température ambiante
- Consommation liée à des problèmes cardio-vasculaires

Acides gras

2. Insaturés (une ou plusieurs doubles liaisons, le plus souvent en Z [cis])

4 acides gras **essentiels**

$C_{18}H_{34}O_2$ acide oléique, C_{18}, Δ^9 ou $C_{18}:1(9)$

33% des acides gras naturels, 85 % huile d'olive

$C_{18}H_{32}O_2$ acide linoléique, $C_{18}, \Delta^{9,12}$ ou $C_{18}:2(9,12)$

$C_{18}H_{30}O_2$ acide linolénique, $C_{18}, \Delta^{9,12,15}$ ou $C_{18}:3(9,12,15)$

$C_{20}H_{32}O_2$ acide arachidonique, $C_{20}, \Delta^{6,9,12,15}$ ou
 $C_{20}:4(6,9,12,15)$

➤ Plus abondants dans les huiles végétales (beaucoup d'exceptions)

➤ Liquide à température ambiante

Propriétés physiques

La Tf augmente avec le nombre de carbone

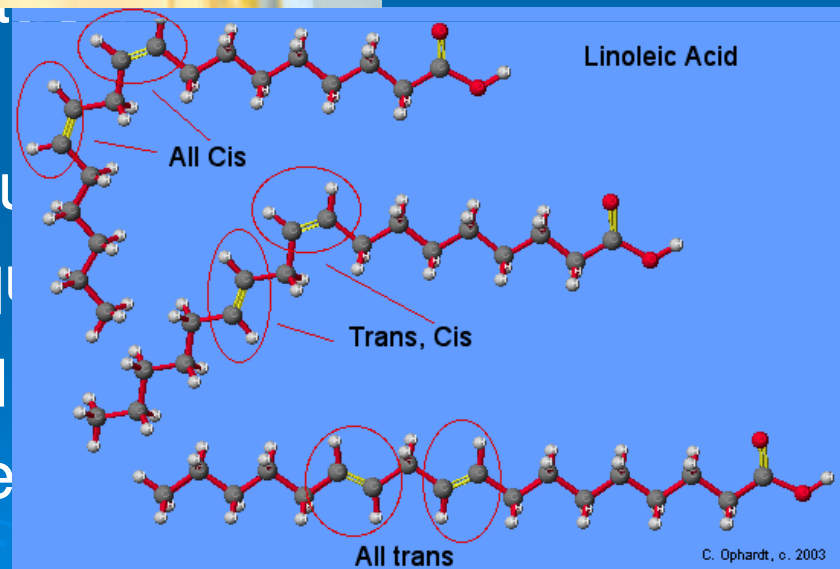
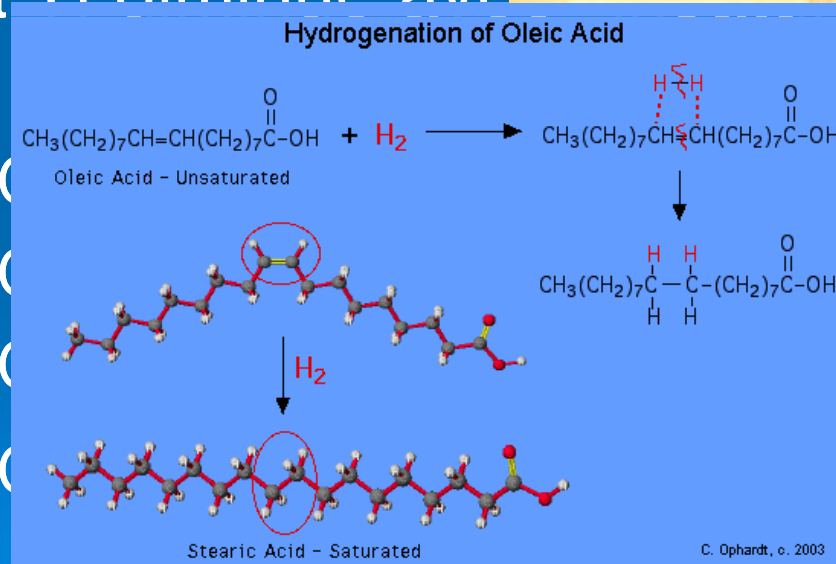
Acide

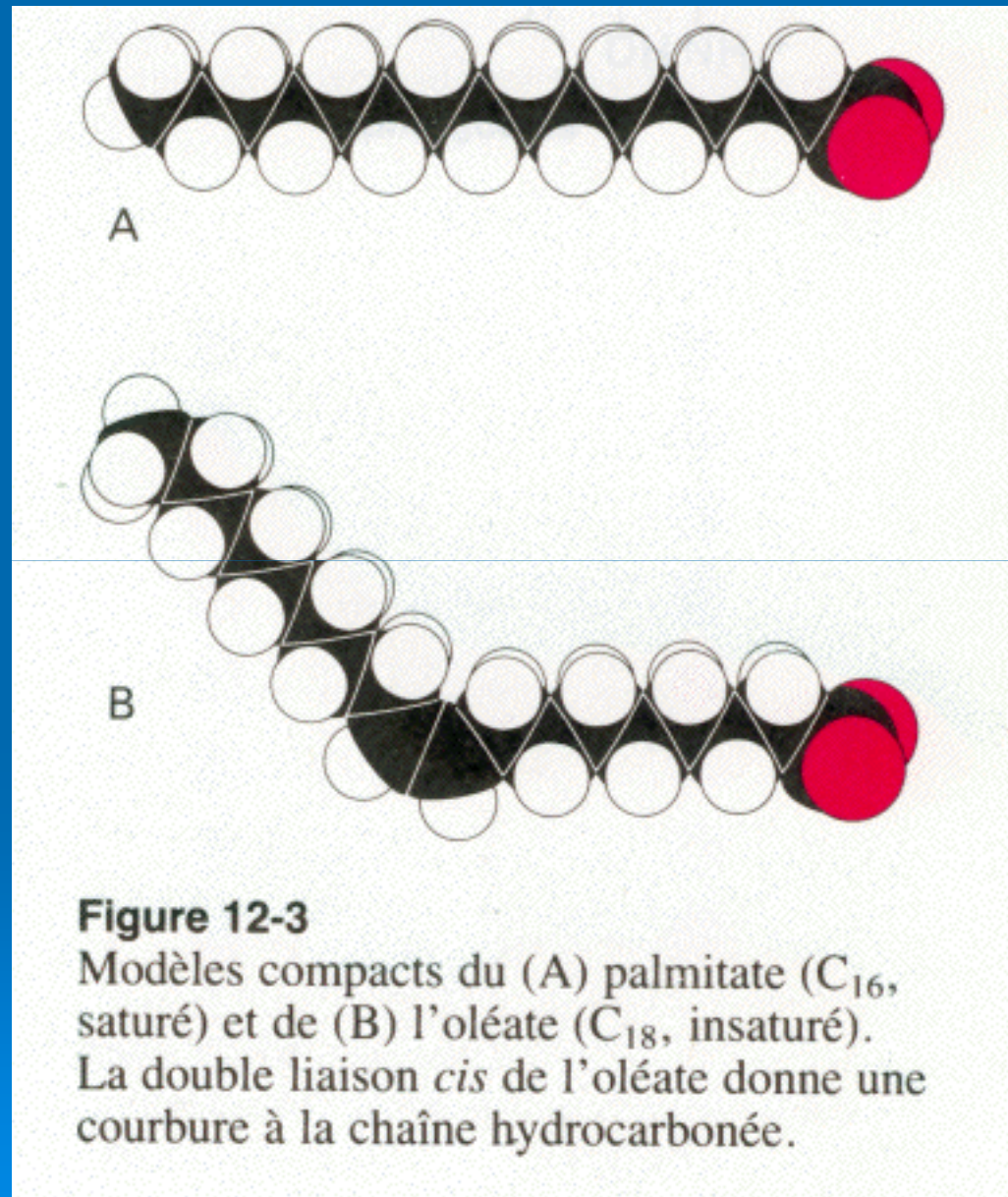
$n < 10$

$n > 10$



La Tf diminue avec





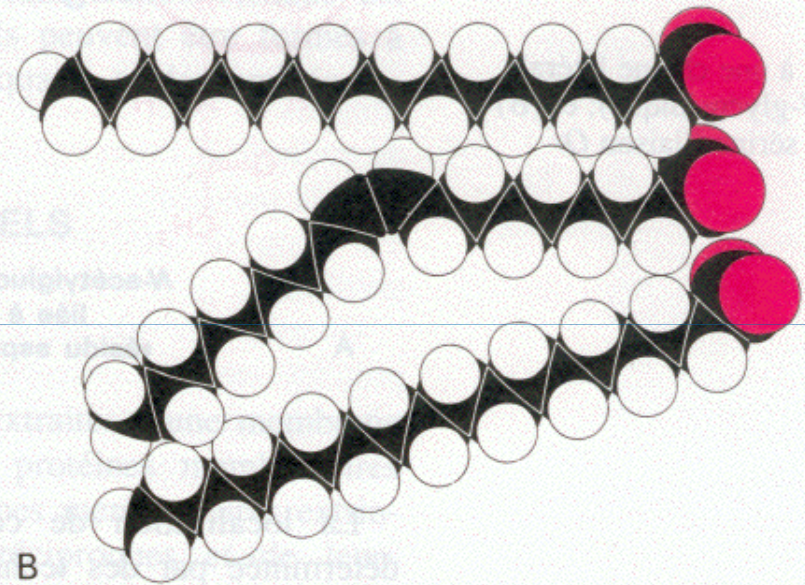
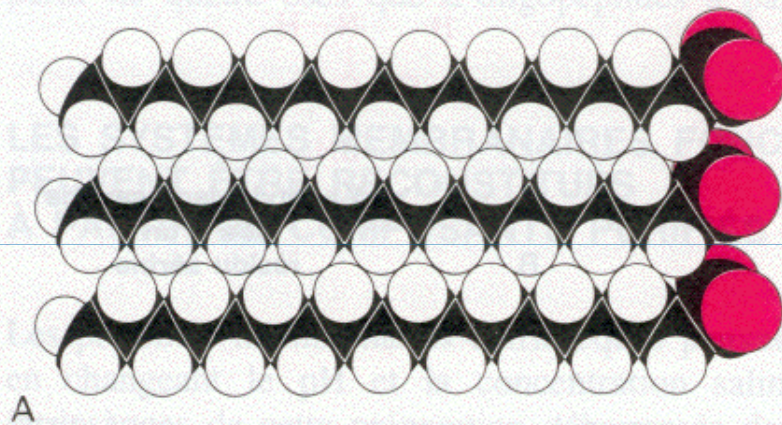
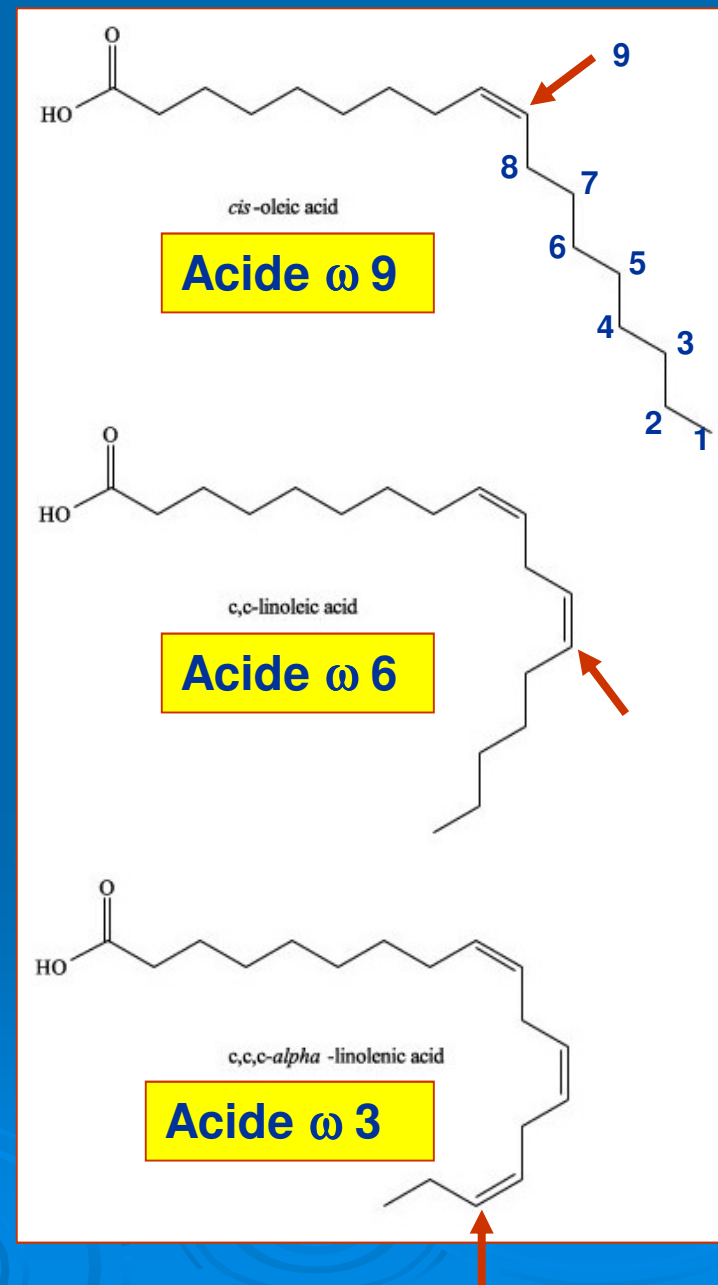


Figure 12-28

L'empilement très ordonné des chaînes d'acides gras est rompu par la présence de doubles liaisons *cis*. Ces modèles compacts montrent l'empilement de : (A) trois molécules de stéarate (C_{18} , saturé); et (B) d'une molécule d'oléate (C_{18} , insaturé) entre deux molécules de stéarate.

Les acides gras ω 3 seraient meilleurs pour la santé, on les retrouve dans les poissons gras d'eau froide (saumon, truite, hareng, maquereau)



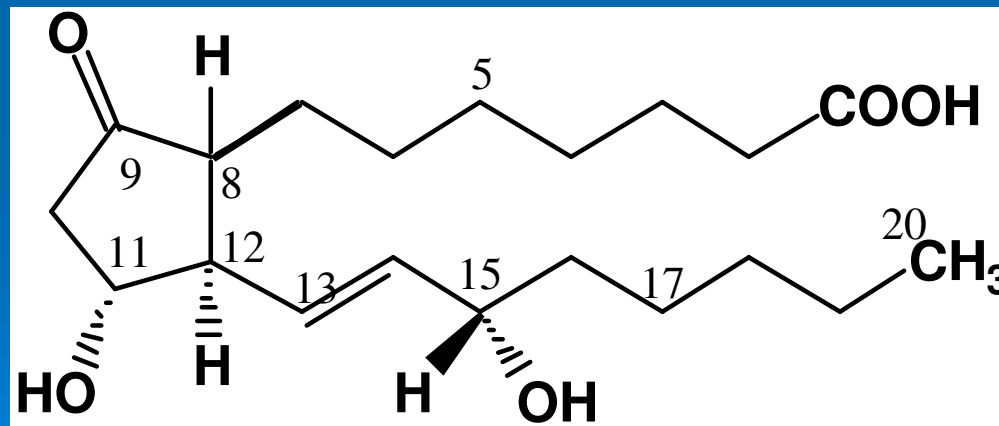
Acides gras

3. Spéciaux :

ramifiés (-CH₃) : bacille de Koch, canard

hydroxylés (-OH) : cerveau, huiles et cires végétales

cycliques : ex. des prostaglandines (médiateurs biologiques)



Composition en acides gras (%)

		h. coco	g.mouton	g.boeuf	lard
Ac saturés	<C ₁₈	92	33	30	29
	C ₁₈	2	32	7	11
	>C ₁₈				
Ac insaturés	<C ₁₈		2	14	4
	C _{18:1}	5	32	48	44
	C _{18:2}	1	2	2	11
	C _{18:3}			1	
	>C _{18:n}				
Indice sapon.		257	193	198	199
Indice d'iode		9	40	42	58

Composition en acides gras (%)

Huiles		olive	arachide	blé	tournesol	hareng
Ac saturés	<C ₁₈	10	13	13	6	21
	C ₁₈	2	3	3	6	19
	>C ₁₈	0,4	4	0,5		
Ac insaturés	<C ₁₈	1				7
	C _{18:1}	78	32	31	18	
	C _{18:2}	7	4	52	69	
	C _{18:3}	1		1		
	>C _{18:n}		2			46
Indice sapon.		190	192	191	191	186
Indice d'iode		84	93	116	127	138

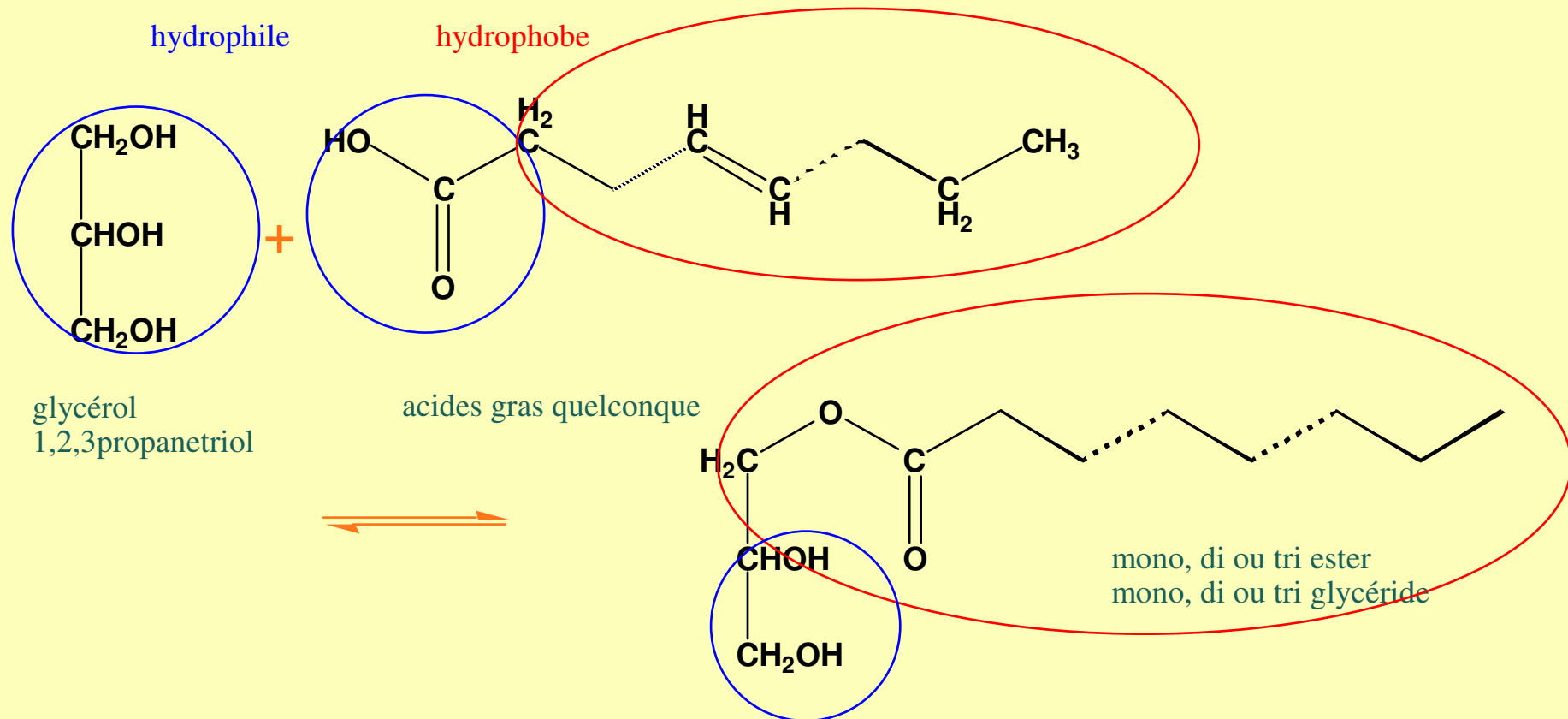
Lipides : classification

Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

Lipides simples ou homolipides (CHO)

- Acides gras + glycérine = glycérides
- Acides gras + stéroïls = stérides
- Acides gras + (cérols) = cérides

Lipides simples ou homolipides : glycérides



Lipides simples ou homolipides : **glycérides**

Triglycérides

- Propriétés :
 - insolubles dans l'eau
 - peu solubles dans l'éthanol à froid
 - solubles dans l'éthanol chaud, le benzène, le chloroforme, l'acétone
 - les insaturés sont liquides à température ambiante, les saturés solides
- Identité : tristéarine, tripalmitine, trioléine, mixtes
- Usages : réserve énergétique, isolement thermique, protection mécanique

Lipides simples ou homolipides : **glycérides**

Réactions chimiques

saponification : $\text{ester} + \text{OH}^- \rightarrow \text{alcool} + \text{acide ionisé}$

$\text{triglycérade} + 3 \text{ OH}^- \rightarrow \text{glycérol} + 3 \text{ acides ionisés}$

$$\text{MM}_{\text{lipide}} = \frac{56 \times 1000 \times n}{I_s}$$

iodation : $\text{acide gras insaturé} + \text{I}_2 \rightarrow \text{acide gras diiodé}$
 $\text{triglycéride homogène} + 3 \text{ I}_2 \rightarrow \text{triglycéride diiodé}$

Lipides simples ou homolipides : **glycérides**

- hydrolyse enzymatique par des lipases (analogue saponification)
- oxydation atmosphérique des doubles liaisons (rancissement)



- lipoxygénases : décarboxylation avec formation de cétone méthylée (fromages..)



Lipides : classification

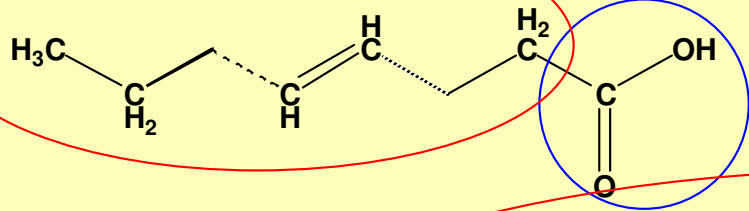
Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

Lipides simples ou homolipides (CHO)

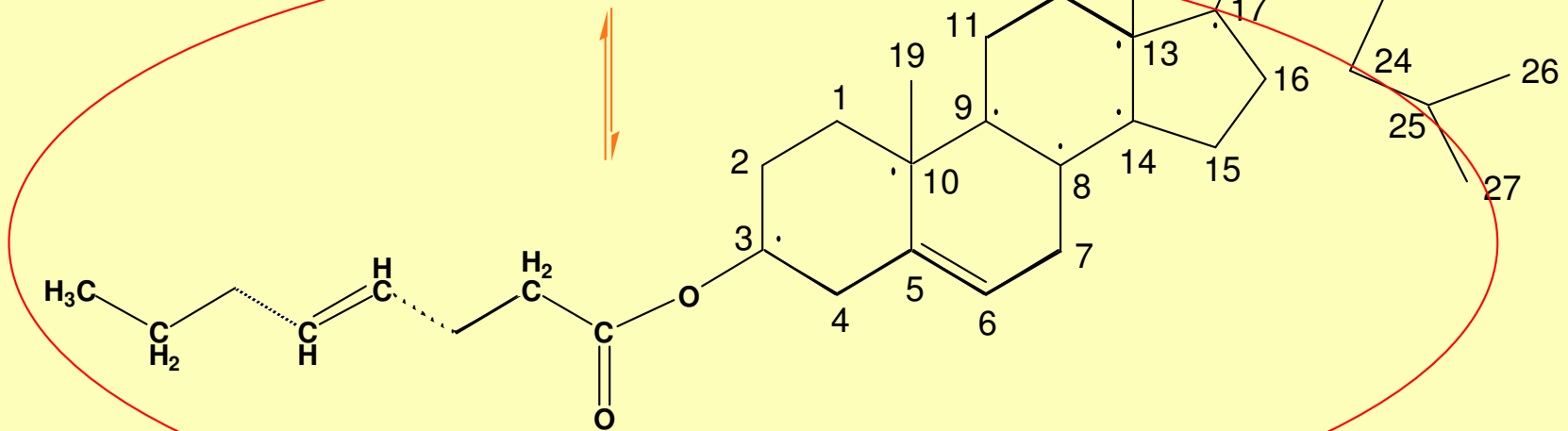
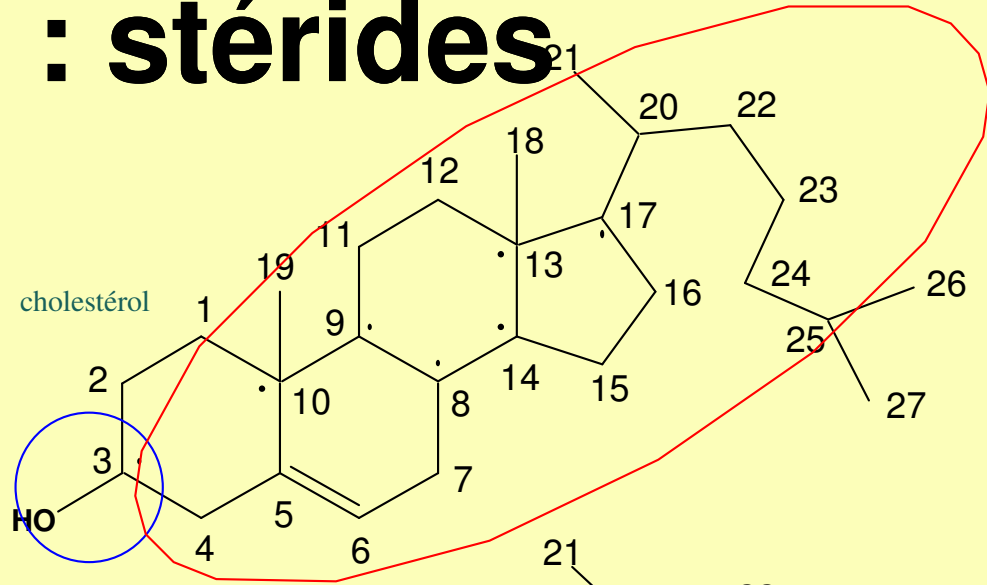
- Acides gras + glycérine = glycérides
- Acides gras + stéroïls = stérides
- Acides gras + (cérols) = cérides

Lipides simples ou homolipides : stérides

acide gras quelconque



cholestérol



stérides

➤ Propriétés :

insolubles dans l'eau

solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétone

➤ Acides gras en C₁₆ ou C₁₈ (palmitique, stéarique, oléique, linoléique)

➤ Véhicules du cholestérol (lipoprotéines dans le sang environ 2 g L⁻¹)

➤ Cholestérol : constituant des membranes cellulaires, précurseur d'hormones stéroïdienne, d'acides biliaires, de la vitamine D3

Lipides : classification

Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

Lipides simples ou homolipides (CHO)

- Acides gras + glycérine = glycérides
- Acides gras + stéroïls = stérides
- Acides gras + (cérols) = cérides

Lipides simples ou homolipides : **cérides**

- Caractéristiques : monoester d'acide gras à longue chaîne (C_{16} , C_{18} , ...) et d'alcools à longue chaîne (C_{16} , C_{18} , ...)
- Propriétés :
 - insolubles dans l'eau
 - solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, insoluble dans acétone
- Usages : rôle de protection
- Cérides = cires (végétaux, bactéries, insectes), certaines graisses de mammifères (blanc de baleine, graisse de laine [lanoline])

Lipides : classification

➤ Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

➤ Lipides simples ou homolipides (CHO)

➤ Acides gras + glycérine = glycérides

➤ Acides gras + stérols = stérides

➤ Acides gras + (cérols) = cérides

➤ Lipides complexes ou hétérolipides (CHO, S, P, ...)

➤ Glycolipides

➤ Glycérophospholipides

➤ Sphingolipides

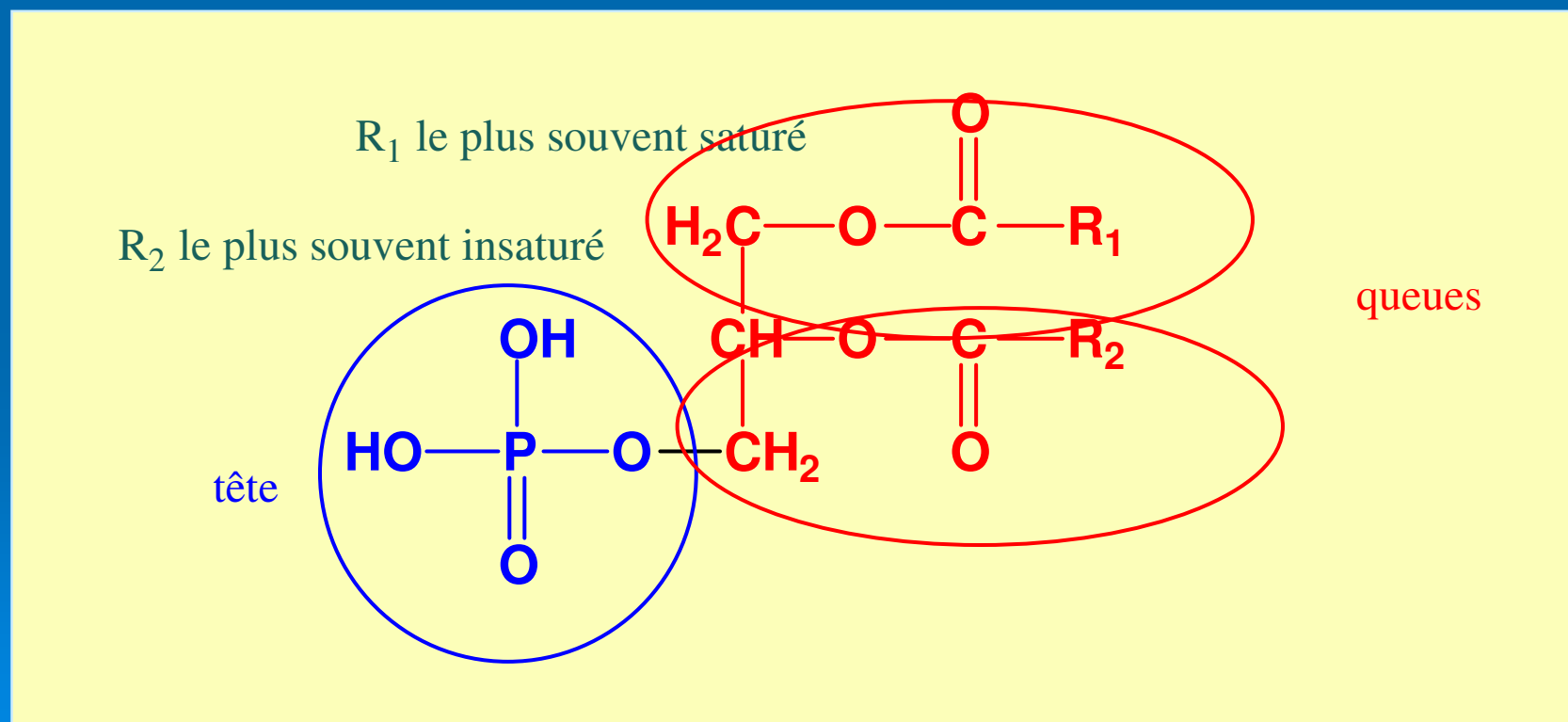
Lipides complexes ou hétérolipides : **glycolipides**

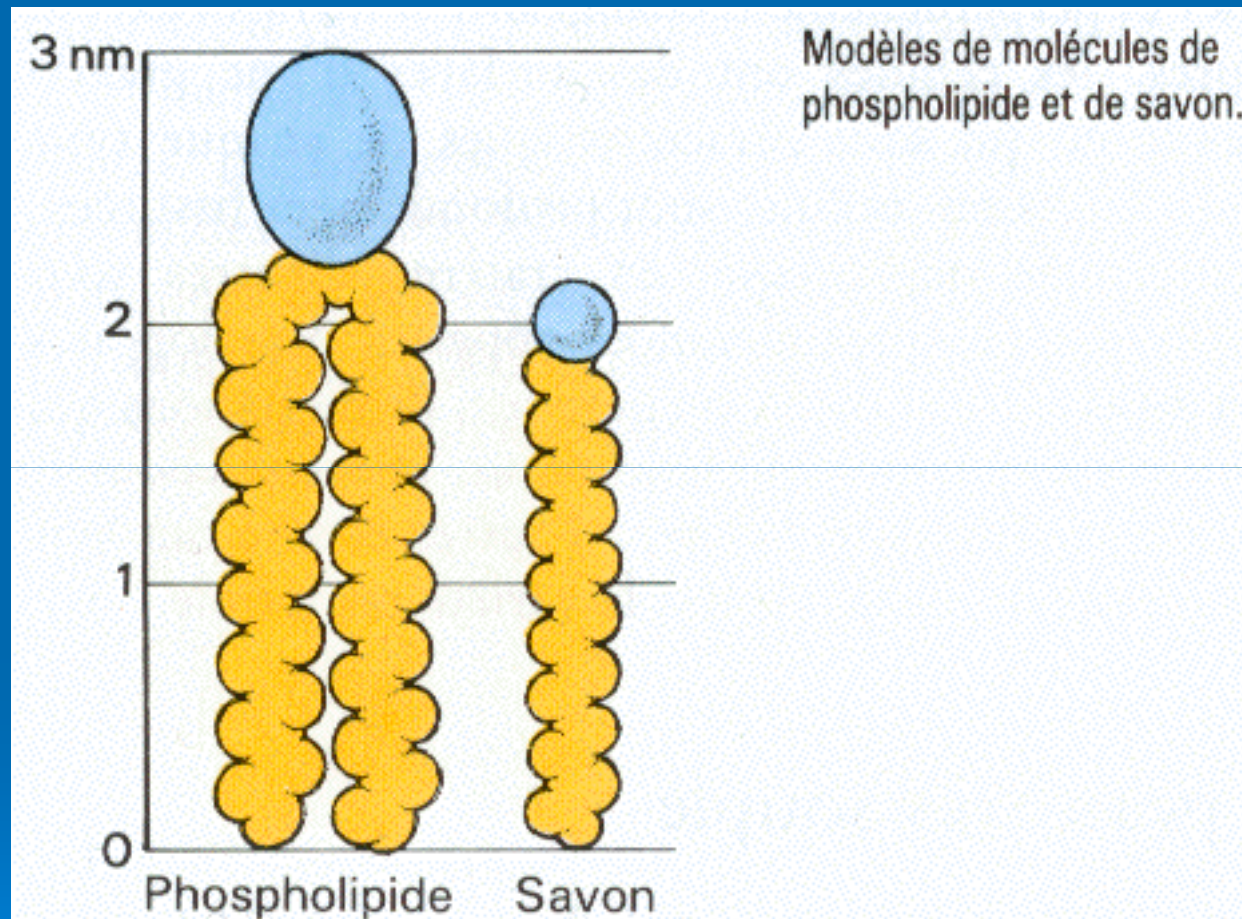
- Un ou deux glucides, un ou deux acides gras, associés à un glycérol
- Adhésion cellulaire, reconnaissance intercellulaire, récepteurs de certaines substances et virus

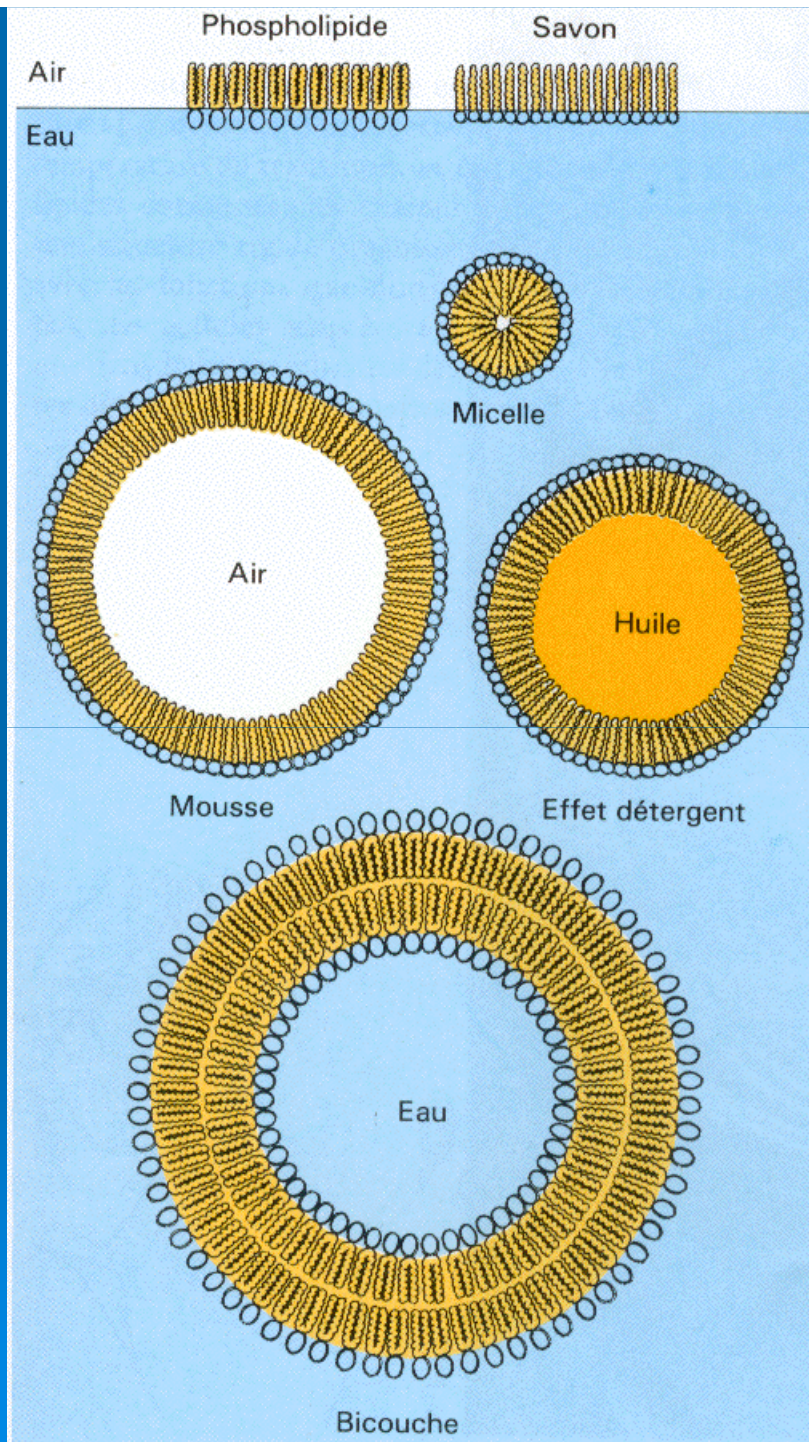
Lipides complexes ou hétérolipides : **phospholipides**

Phospholipides ou **glycérophospholipides**

Dérivés de l'acide phosphatidique







Lipides complexes ou hétérolipides : **phospholipides**

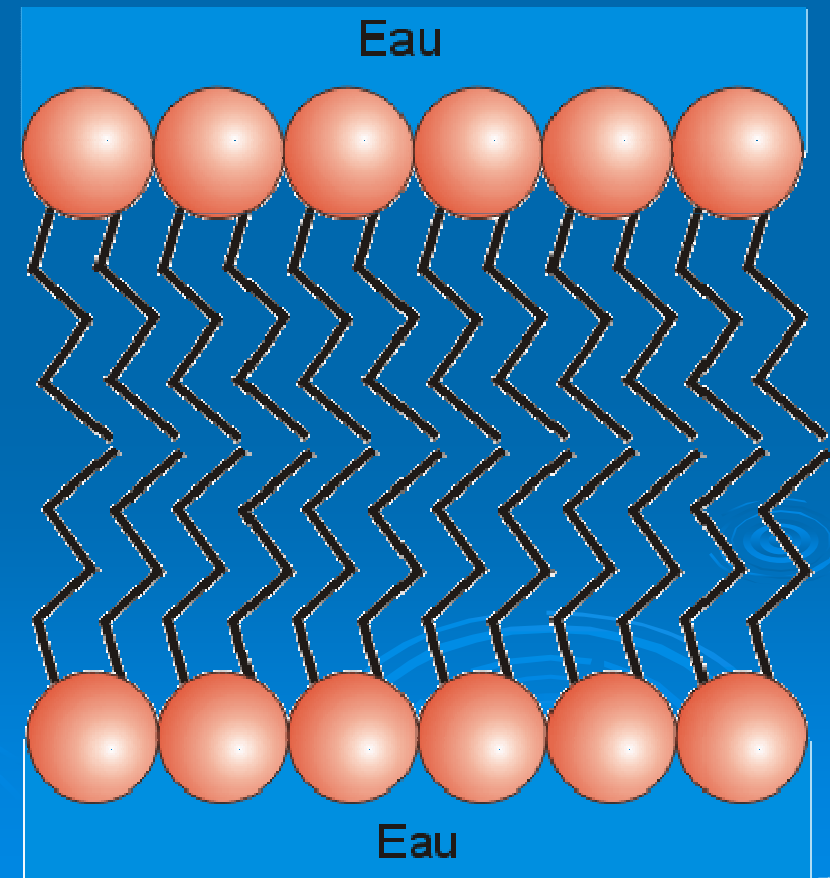
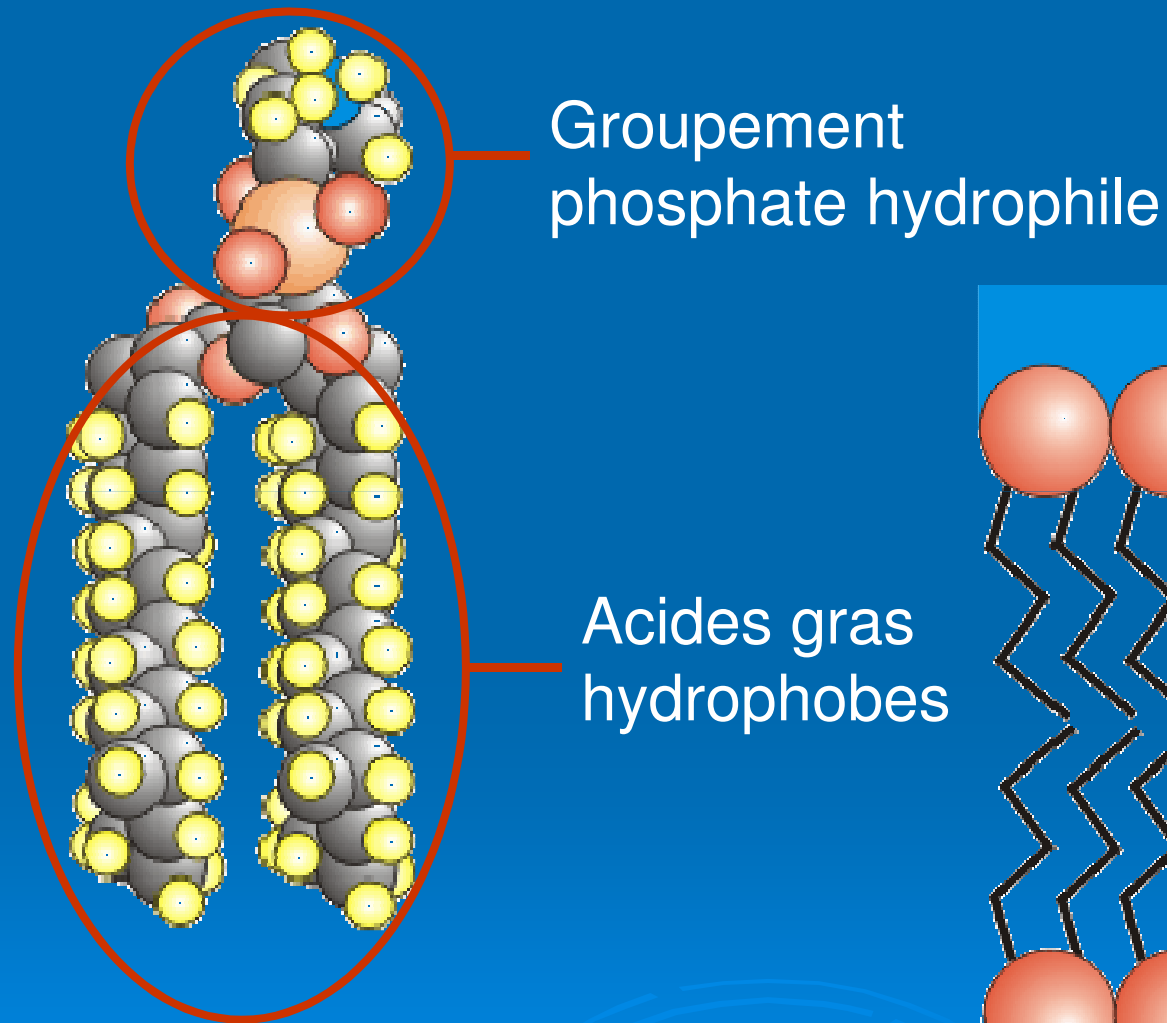
Insolubles dans l'acétone mais solubles dans l'éthanol

Constituant principal des membranes cellulaires

- se présentent en double couche hydrophobe d'épaisseur ± 7 nm
- imperméables aux molécules chargées (ions),
- faiblement perméables aux molécules de petite taille non chargées (CO_2 , H_2O , O_2)
- analogues à un isolant électrique

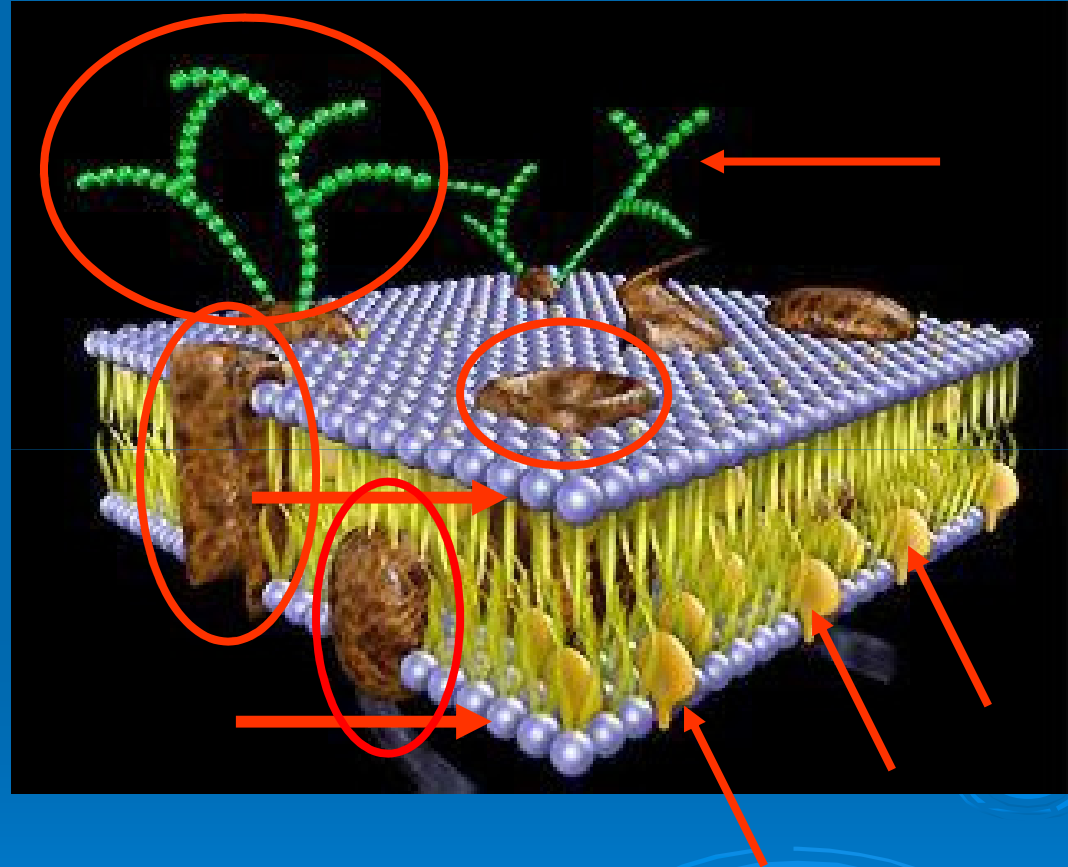
L'acide phosphorique peut se lier à d'autres molécules, essentiellement par estérification

Comportement des phosphoglycérolipides face à l'eau

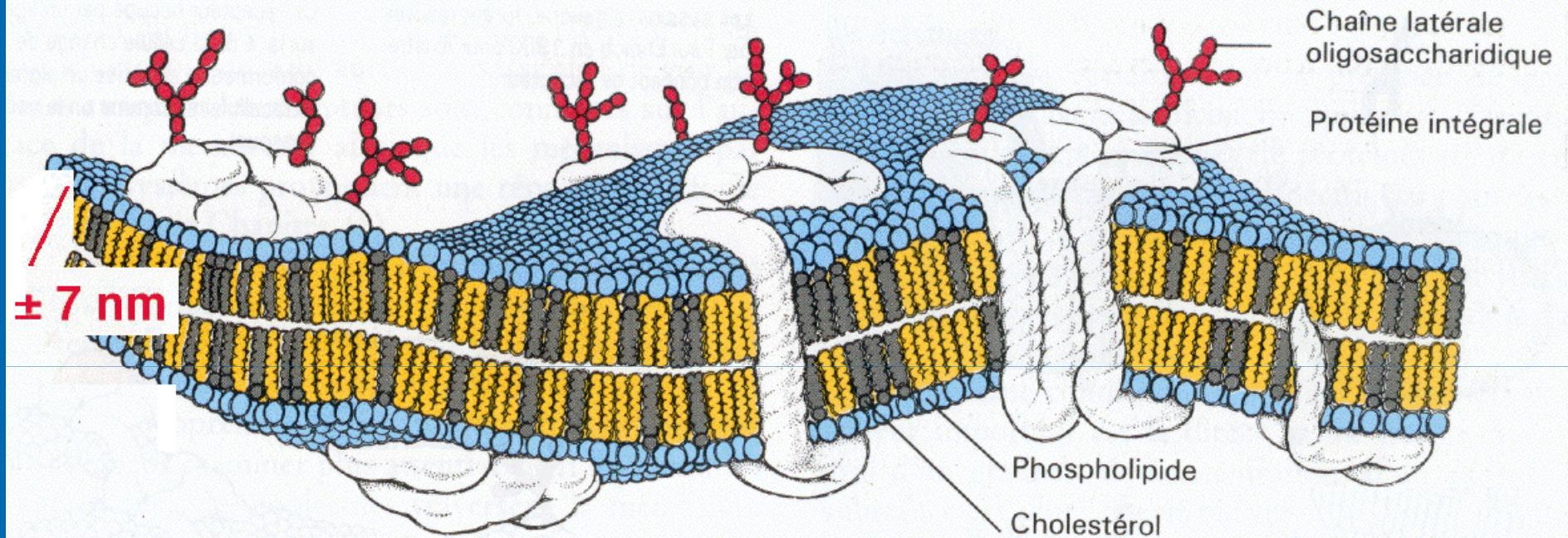


Modèle de la mosaïque fluide

- Deux couches de phospholipides
- Protéines à la surface et à travers
- Polysaccharides attachés aux lipides ou aux protéines
- Cholestérol entre les phospholipides



Les molécules se déplacent sans arrêt les unes par rapport aux autres.



Organisation moléculaire de la membrane plasmique. Les protéines intégrales flottent comme des icebergs sur la bicouche lipidique ou la traversent; elles se déplacent par

diffusion latérale. Les chaînes oligosaccharidiques des glycoprotéines forment un duvet moléculaire — une forêt d'antennes — à la surface de la cellule.

Lipides complexes ou hétérolipides : **phospholipides**

Insolubles dans l'acétone mais solubles dans l'éthanol

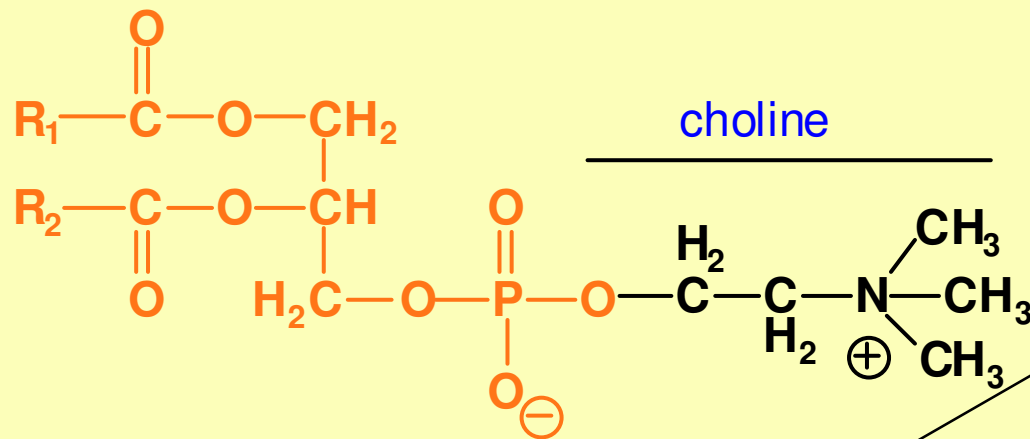
Constituant principal des membranes cellulaires

- se présentent en double couche hydrophobe d'épaisseur ± 7 nm
- imperméables aux molécules chargées (ions),
- faiblement perméables aux molécules de petite taille non chargées (CO_2 , H_2O , O_2)
- analogues à un isolant électrique

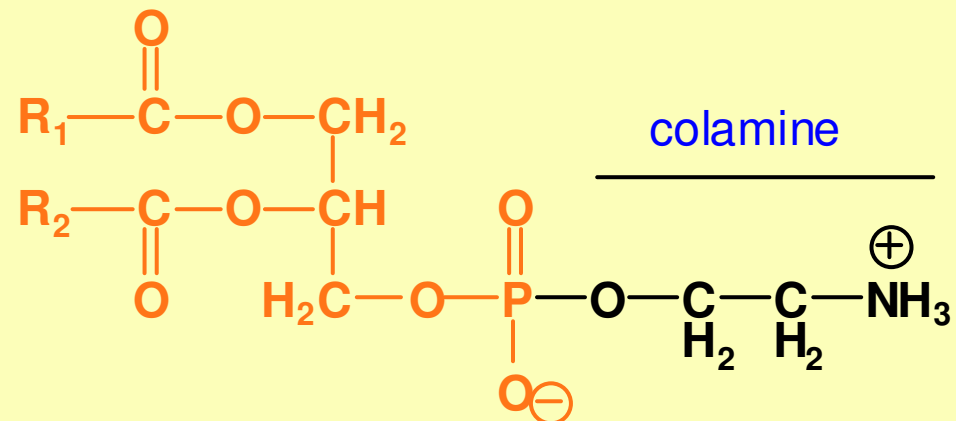
L'acide phosphorique peut se lier à d'autres molécules, essentiellement par estérification

Lipides complexes ou hétérolipides : **phospholipides**

Phosphatidylcholine (lécithine)
jaune d'oeuf, cerveau

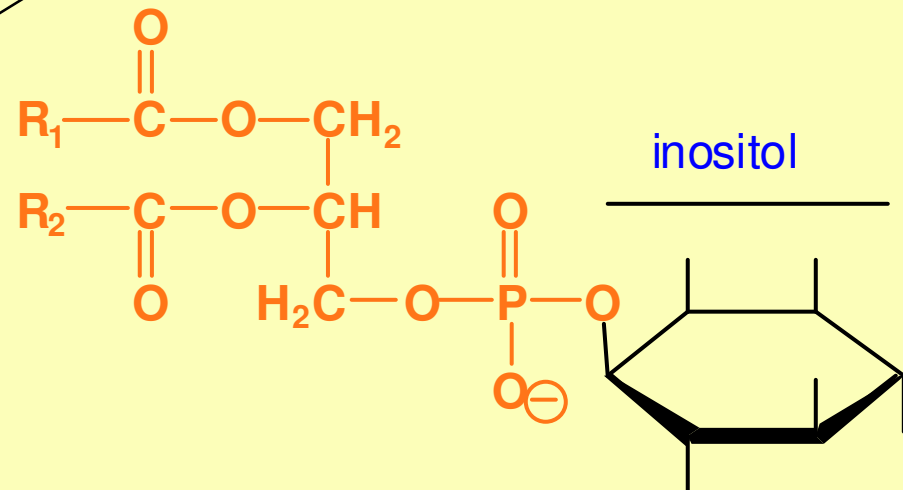
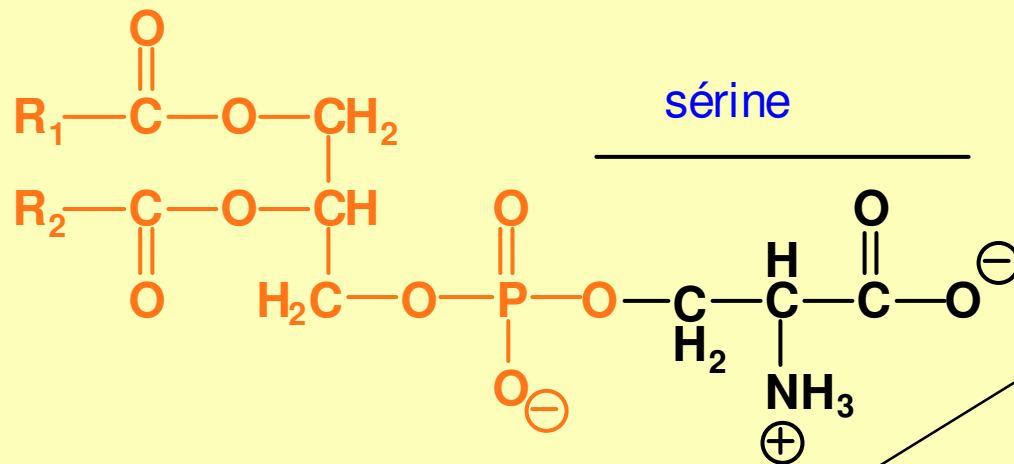


Phosphatidylcolamine (céphaline)



Lipides complexes ou hétérolipides : **phospholipides**

Phosphatidylsérine



Lipides : classification

➤ Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

➤ Lipides simples ou homolipides (CHO)

➤ Acides gras + glycérine = glycérides

➤ Acides gras + stérols = stérides

➤ Acides gras + (cérols) = cérides

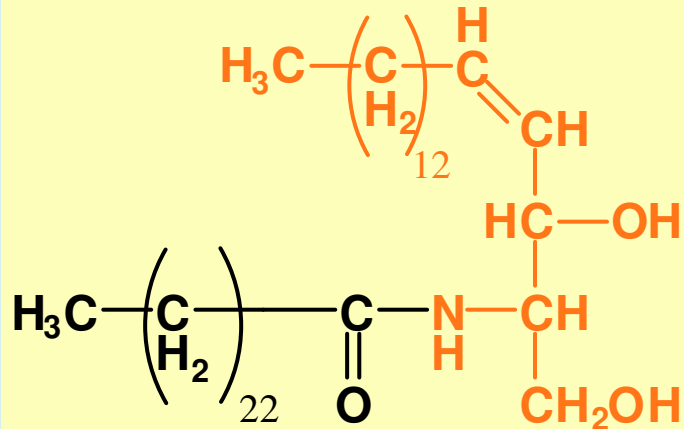
➤ Lipides complexes ou hétérolipides (CHO, S, P, ...)

➤ Glycolipides

➤ Glycérophospholipides

➤ Sphingolipides

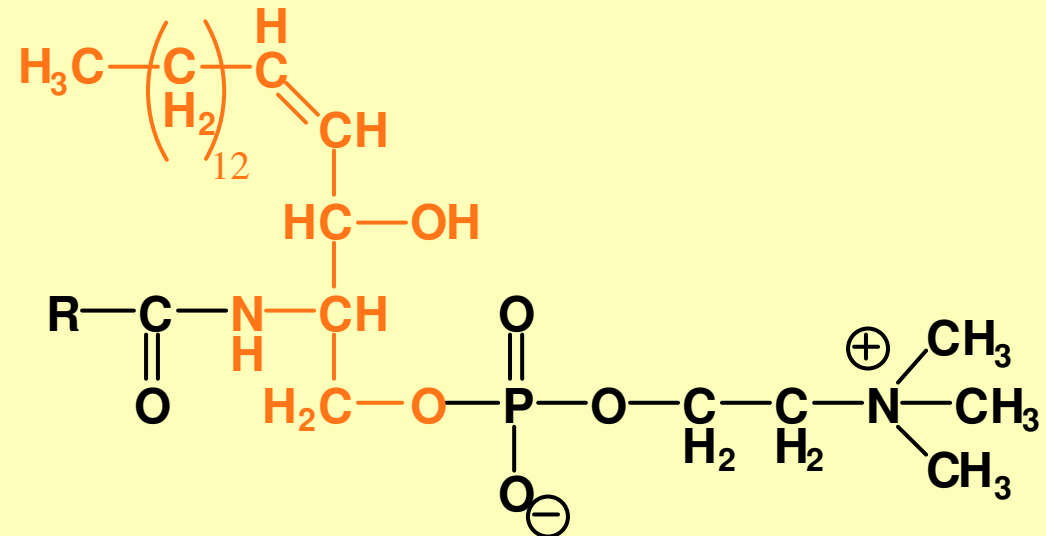
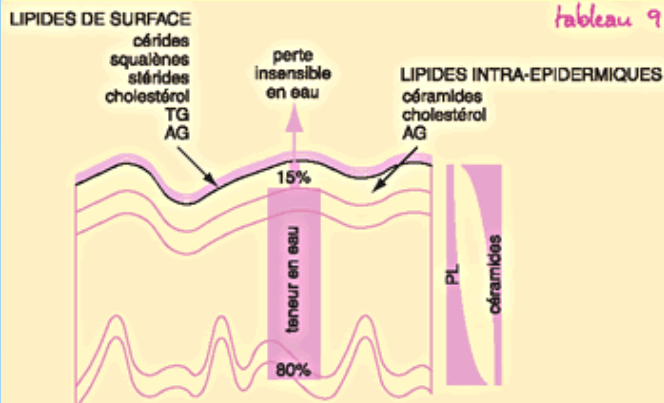
Lipides complexes ou hétérolipides : sphingolipides



acide
lignocérique

sphingosine

céramide

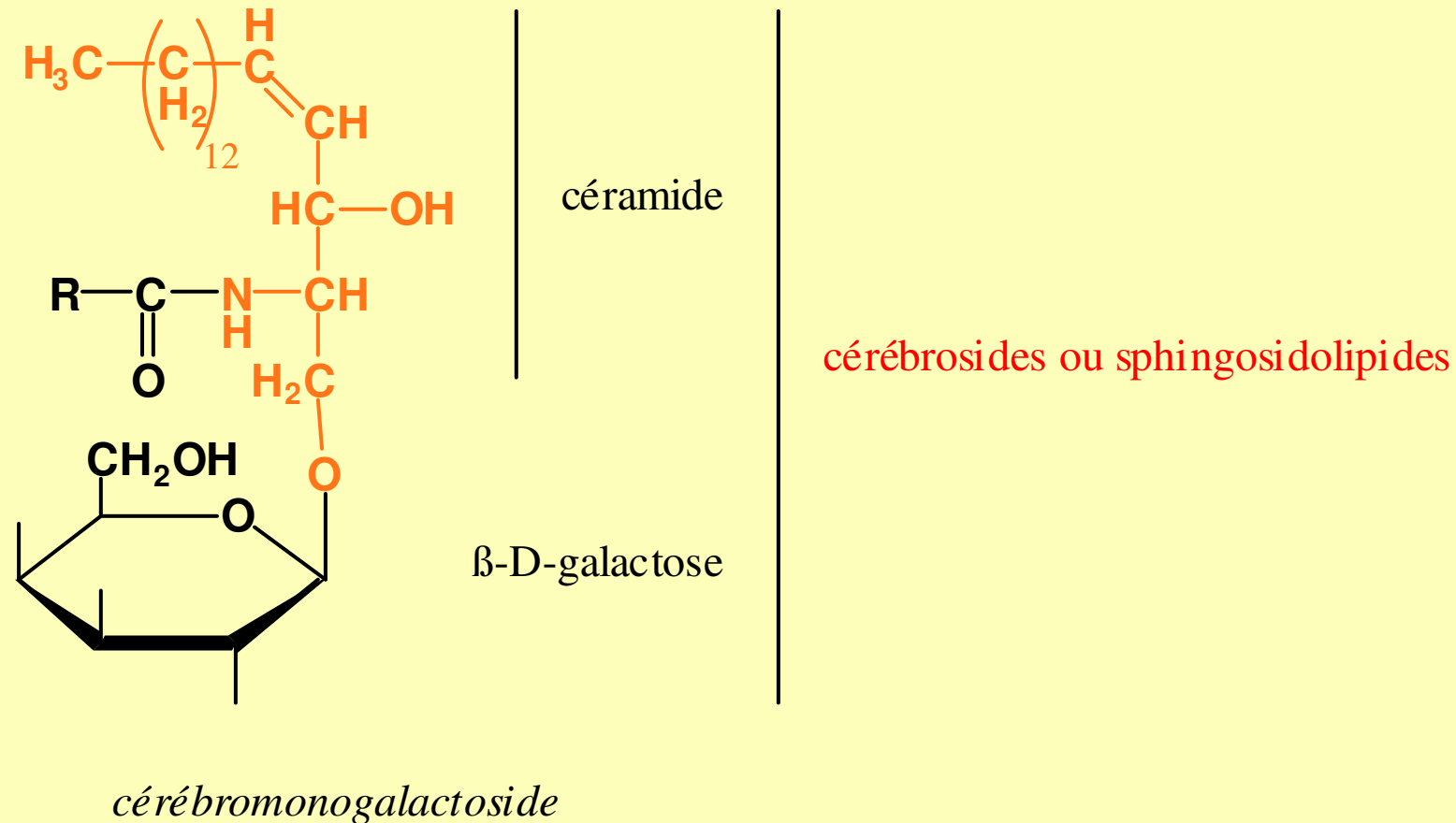


céramide

phosphorylcholine

sphingomyélines

Lipides complexes ou hétérolipides : **sphingolipides**



Lipides : classification

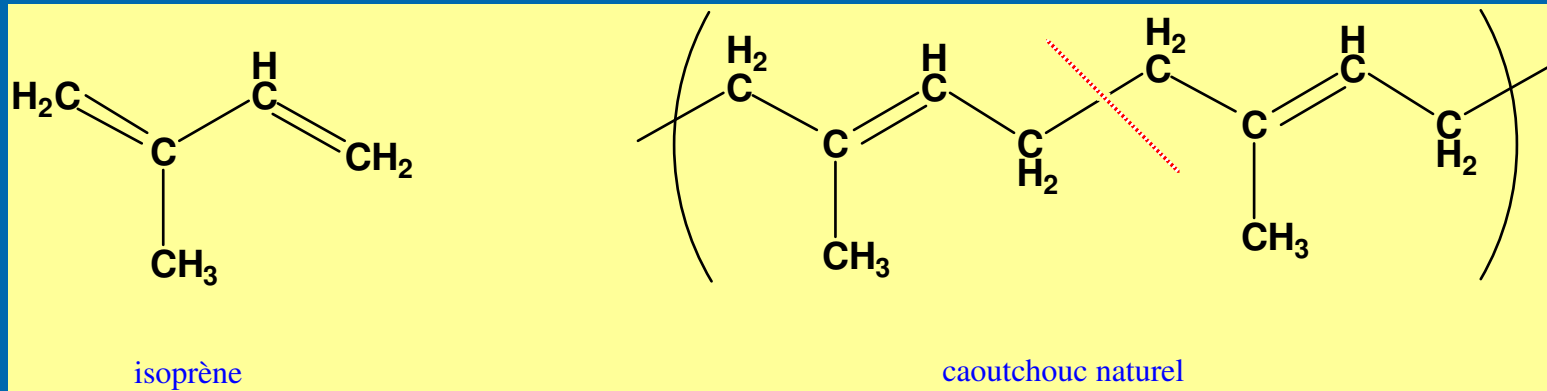
Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

Molécules liposolubles

- Terpènes
- Stéroïdes

Molécules liposolubles : terpènes

➤ Dérivés de l'isoprène :



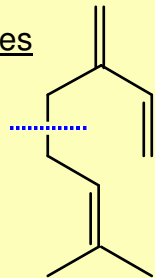
➤ Constituants mineurs des cellules, mais biologiquement importants

➤ Constituants des essences végétales odorantes

monoterpènes	C ₁₀	sesquiterpènes	C ₁₅
diterpènes	C ₂₀	triterpènes	C ₃₀
tétraterpènes	C ₄₀		

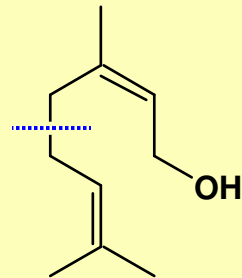
Monoterpènes

Acycliques



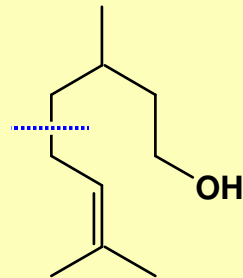
Myrcène

*laurier
verveine*



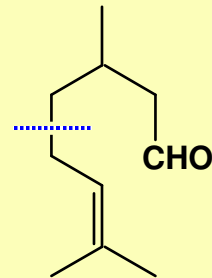
Géraniol

géranium



Citronellol

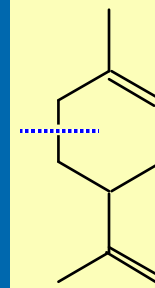
rose



Citronellal

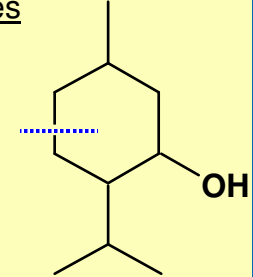
citronelle

Monocycliques



Limonène

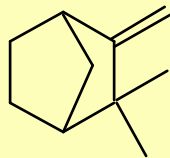
*orange
citron*



Menthol

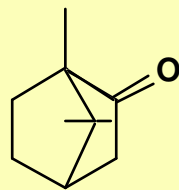
menthe poivrée

Bicycliques



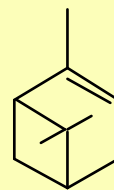
Camphène

gingembre



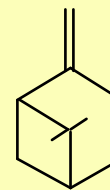
Camphre

camphrier



α-pinène

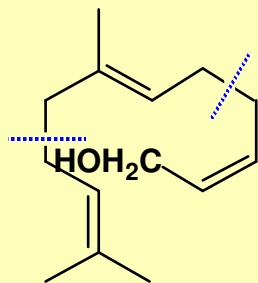
pin (térébenthine)



β-pinène

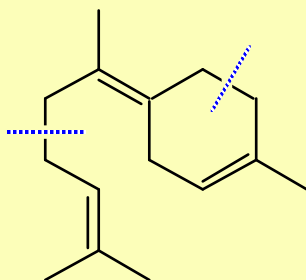
Sesquiterpènes et diterpènes

SESQUITERPENES (C₁₅)



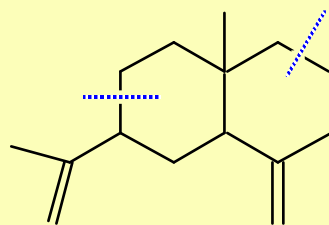
Farnésol

muguet



Zingibérène

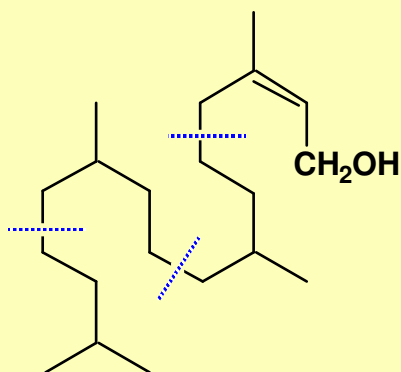
gingembre



β-sélinène

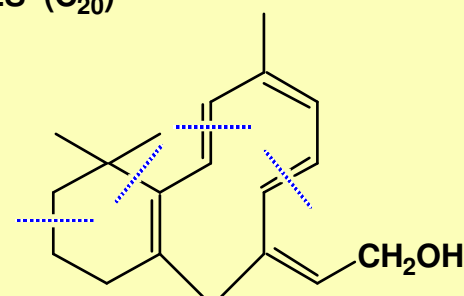
céleri

DITERPENES (C₂₀)



Phytol

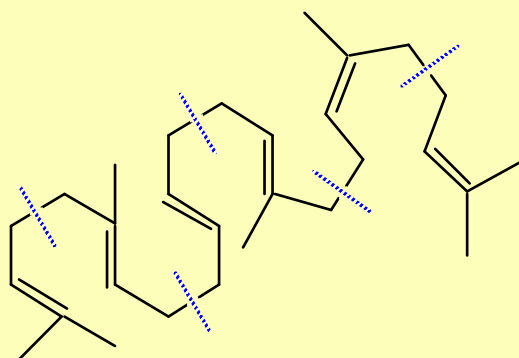
--> *chlorophylle*



Vitamine A

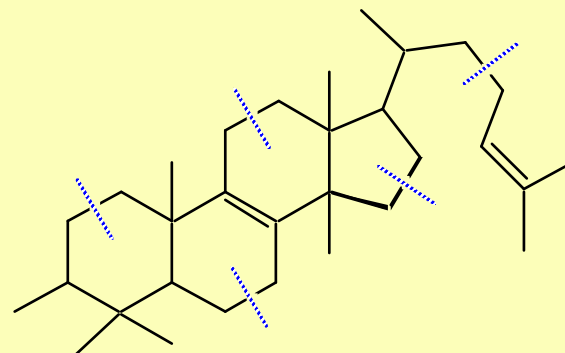
Triterpènes

TRITERPENES (C₃₀)



Squalène

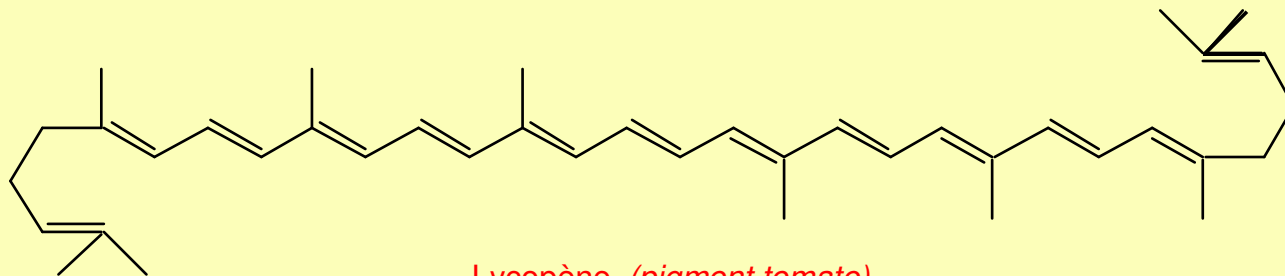
*huile de foie de requin
précurseur du lanostérol*



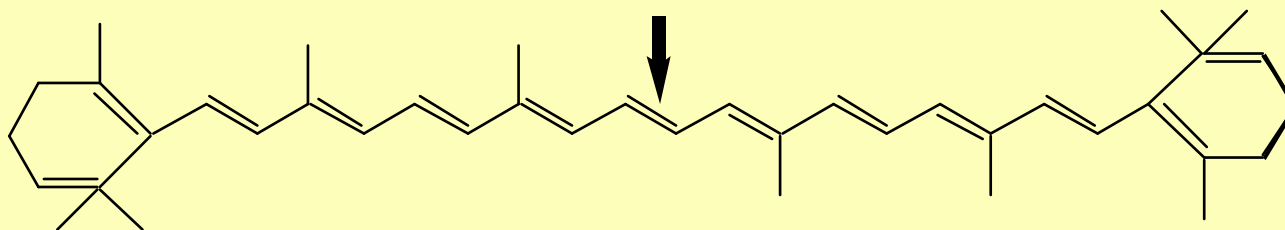
Lanostérol

*laine brute
précurseur du cholestérol*

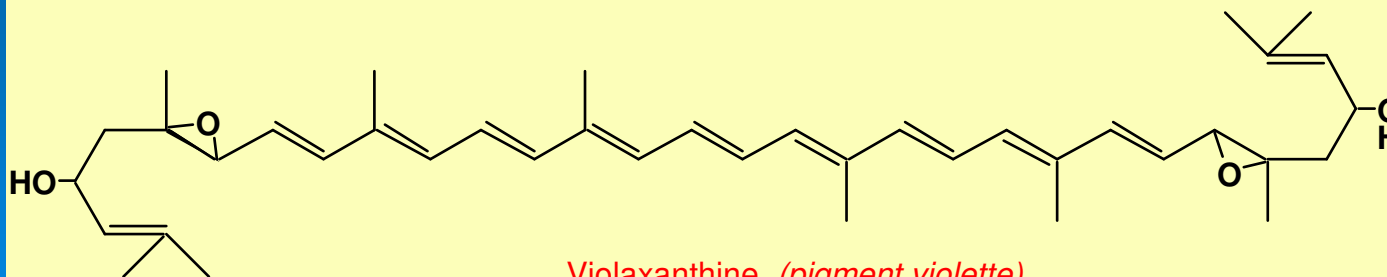
Tétraterpènes



Lycopène (*pigment tomate*)



β-carotène (*pigment carotte*)



Violaxanthine (*pigment violette*)

Lipides : classification

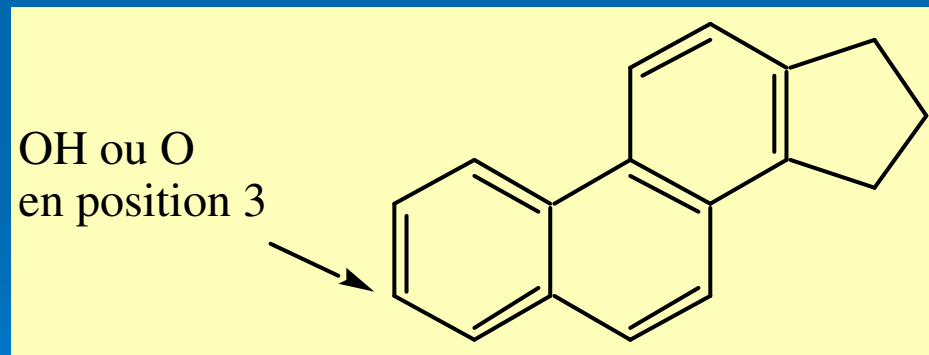
Lipides : esters d'acides gras et d'alcools

Molécules liposolubles

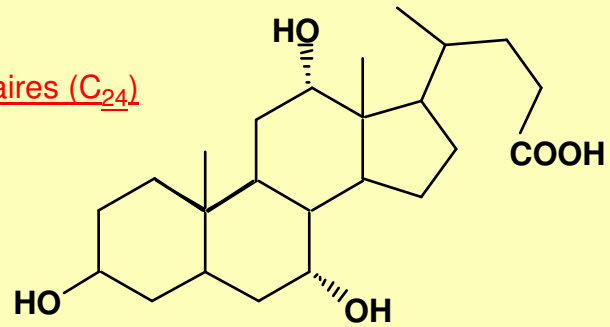
- Terpènes
- Stéroïdes

Molécules liposolubles : **stéroïdes**

Molécule possédant le noyau
cyclopentaphénanthrénique

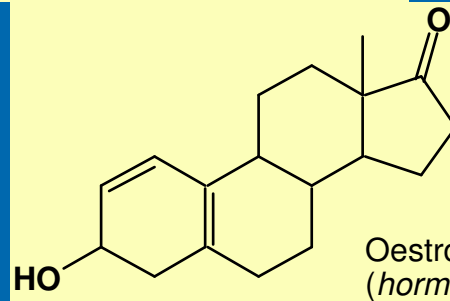


Acides biliaires (C₂₄)

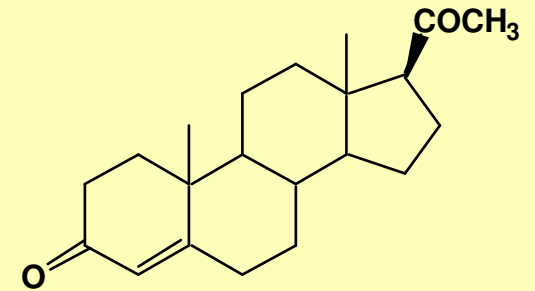


Acide cholique

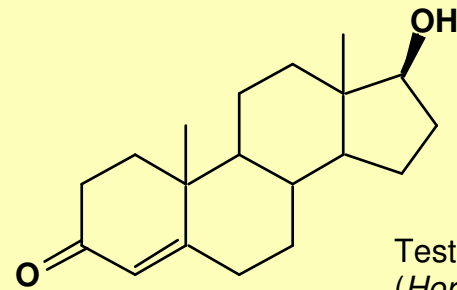
Hormones sexuelles (C₁₈, C₁₉, C₂₀)



Oestrone
(*hormone femelle*)

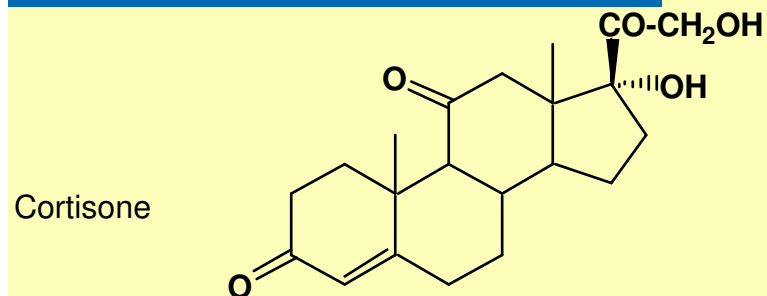


Progestérone
(*hormone grossesse*)



Testostérone
(*Hormone mâle*)

Hormones corticosurrénales (C₂₀)



Cortisone

3. Stéroïdes végétaux

