

LES LIPIDES :

I. INTRODUCTION

Définition	substances biologiques sans unité structurale bien définie. Leur principale caractéristique connue est physiques : insolubilité dans l'eau, et solubilité plus grande dans les solvants organiques (éthanol, éther, acétone, benzène...)	
Rôles	Métabolique	Reserve d'énergie, catabolisme (fournie de l'E), et isolant thermique
	Architecturale	Constitution des membranes cellulaires (PL + cholestérol)
	Physiologique	Hormones, messages intracellulaires...

Classification :

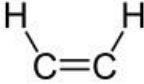
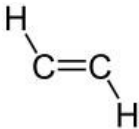
Classification chimique	ACIDES GRAS ET DERIVES	Acides gras Eïconoïdes
	ALCOOLS DES LIPIDES	Glycérol Alcools gras Stérois = alcool polycyclique
	LIPIDES SIMPLES	Glycérides = ester de glycérol et d'acide gras Cérides = ester d'alcool avec un grand nombre de carbone et d'acides gras Stérides = esters de stérois et d'acides gras
	LIPIDES COMPLEXES	Glycérophospholipides = glycérols + phosphate Sphingolipides = sphingosine Dérivés isopréniques Lipoprotéines

Basée sur saponification	Lipides HYDROLYSABLES (saponifiables)	- Glycérides - Glycérophospholipides - Cérides - Stérides
	Lipides NON HYDROLYSABLES (insaponifiables)	- Alcools gras - Stérois - Dérivés isopréniques - Hydrocarbures - Eïcosanoïdes

1. LES ACIDES GRAS

On les retrouve en petite quantité libre, et en grande quantité engagés dans des liaisons ester ou amide

I. STRUCTURE :

Acides gras saturés	Acides gras insaturés
Formule : $C_nH_{2n}O_2$ ou $CH_3(CH_2)_n - COOH$	AG qui comporte au moins une double liaison. 2 types de configurations :
Ex : Acide palmitique : $C_{16}:0$ Acide stéarique : $C_{18}:0$ $C_4:0 \rightarrow$ AG à chaîne courte $C_{16}:0 \rightarrow$ AG à chaîne moyenne $C_{18}:0 \rightarrow$ AG à chaîne longue	<p>CIS (+ naturel)</p>  <p>TRANS</p> 

II. NOMENCLATURE :

Nomenclature chimique	Nomenclature biochimique
Le premier carbone est le $COOH$ $C_x : \Delta y, z, \dots$	Le premier carbone est le CH_3 $C_x : \omega y, z, \dots$
<p>x : nombre de carbones y, z, \dots : numéro du premier carbone participant à la double liaison Si $\Delta > 2$: AGP Si $\Delta = 1$: AGMI</p>	

ACIDES GRAS NATURELS :

Nom	Formule	Distribution
Acide butyrique	$C_4 : 0$	Crème de lait de vache et chèvre
Acide palmitique	$C_{16} : 0$	Présent dans toutes les graisses
Acide stéarique	$C_{18} : 0$	Graisses animales et végétales
Acide arachidique	$C_{20} : 0$	Graisses animales
Acide palmitoléique	$C_{16} : 1 \Delta 9$	Présents dans toutes les graisses
Acide oléique	$C_{18} : 1 \Delta 9$	AGI, et toutes les huiles
Acide linoléique	$C_{18} : 2 \Delta 9,12$	Tournesol, colza, PL membrane
Acide α linoléique	$C_{18} : 3 \Delta 9,12,15$	Noix, colza, soja, poissons d'eau douce
Acide γ linoléique	$C_{18} : 3 \Delta 6,9,12$	Peu présents
Acide arachidonique	$C_{20} : 4 \Delta 5,8,11,14$	Produits animaux
DHA	$C_{22} : \omega 3,6,9,12,15,18$	Huile de thon, foie de morue, sardines, crustacées, PL cérébraux
EPA	$C_{20} : \omega 3,6,9,12,15$	

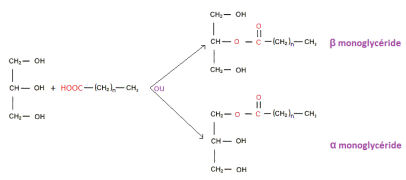
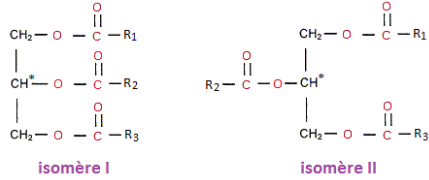
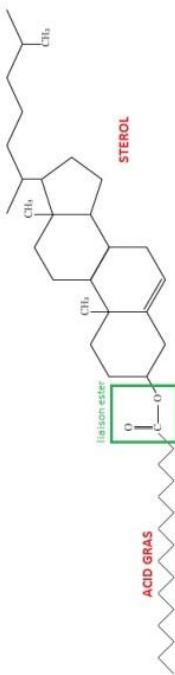
III. PROPRIETES :

Chimiques	Saponification	$CH_3 - (CH_2)_n - COOH \xrightarrow{KOH} (CH_3 - (CH_2)_n - COO^-, K^+) + H_2O$
	Dosage	L'acide peut être dosé par une base forte (NaOH ou KOH) Indice d'acide : masse de KOH nécessaire (mg) pour neutraliser 1g de lipide.
	çRéactions d'addition	Certains composés peuvent se fixer sur les doubles liaisons comme les halogènes (iode) Indice d'iode : masse d'iode (g) nécessaire pour se fixer sur les doubles liaisons de 100g de lipide.
	Oxydation par l'oxygène	- Rancissement : les antioxydants (vitamines E, C) protègent les AGI de l'ox. - Siccativité : formation de substance volatiles et changement de consistance. - Thermoxydation : à haute température, l'oxydation s'accélère et donne des réactions secondaires variées. Les produits formés sont cancérogènes.
	Formation d'esters	Les AG peuvent former des liaisons ester avec les fonctions hydroxyles du glycérol, sphingosine et cholestérol.

Physiques	Etat	<p>Les AGS s'associent entre eux pour former des liaisons faibles (Van Der Waals) Les AGI non à cause de la présence des doubles liaisons qui induit des contraintes géométriques</p> <p>Les mélanges d'AGS sont plus stables que ceux comportant des AGI. LE POINT DE FUSION augmente avec le nombre de C, et baisse avec le nombre de double liaison</p>
	Solubilité	<p>- la chaîne carbonée non polaire : faible solubilité dans l'eau</p> <p>- la solubilité diminue avec le nombre de carbone</p> <p>- Les AG sont solvants dans les solvants organiques.</p> <div style="text-align: right;"> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ <p style="text-align: center;"> apolaire polaire </p> </div>

Biologiques	AG indispensables	AG ne pouvant être synthétisés par l'organisme. Ils servent de précurseurs aux AG essentiels.
	AG essentiels	<p>Ils dérivent des AG indispensables. Ils ont différents rôles métaboliques essentiels à la croissance et au fonctionnement normal des tissus.</p> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 10px;"> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 10px;">$\omega 6$</div> <ul style="list-style-type: none"> - acide γ linoléique : constituants PL membranaire, hypercholestérolémiant - acide arachidonique : épiderme, système immunitaire, réponse inflammatoire, ... </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 10px;">$\omega 3$</div> <ul style="list-style-type: none"> - acide α linoléique : fibrillation ventriculaire, rétine, cerveau, système nerveux - EPA/DHA : hypotriglycéridémiant, rétine, cerveau, système nerveux </div> </div>

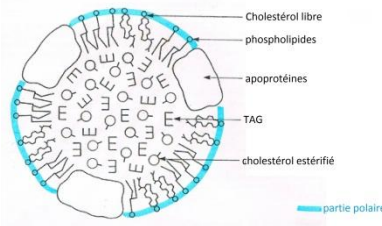
2. LES LIPIDES SIMPLES OU HOMOLIPIDES :

	Glycérides ou acylglycérols	Stérides	Cérides
Structure	<p>Condensation entre :</p> <ul style="list-style-type: none"> - groupement COOH d'AG - OH du glycérol 	<p>Esters d'AG et de stérols</p> <p><u>Stérols et cholestérol :</u> Constituants fondamentaux des membranes cellulaires</p> <p><u>Stérides :</u> Les esters du cholesterol sont présents dans l'organisme sous forme de linoléate de cholestérole.</p>	<p>Esters d'AG et d'alcool à longue chaîne non ramifiée. Ils sont saponifiables</p> <p>Ex : palmitate de myristille</p> $H_3C - (CH_2)_{14} - \overset{\text{Liaison ester}}{CO - O} - (CH_2)_{19} - CH_3$
Nomenclature	<ul style="list-style-type: none"> - Si les AG sont de même type : triglycéride simple ou homotriacylglycérol Le nom dérive de l'AG qu'il contient. - Si les AG sont différents : triglycéride mixte ou hétérotriacylglycérol Le nommer avec précision la position occupée par chaque AG. <p>ISOMERIE : Lorsque les AG estérifiés e, position 1 et 2 sont différents, le CH du glycérol est *.</p> 		
Propriétés chimiques	<p>Solubilité : La fonction alcool et carboxyle étant impliquée dans des liaisons ester, les TG sont des molécules non polaires, hydrophobes</p> <p>Saponification : L'hydrolyse alcaline des TG produit des savons L'hydrolyse enzymatique est catalysée par des lipases.</p>	<p>Solubilité : insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques</p> <p>Estérification : Ils sont estérifiables par des AG donc forment des lipides. Dans le sang, les 2/3 des stérols se retrouvent sous forme estérifiés.</p>	
Rôles biologiques	<ul style="list-style-type: none"> - constituant des tissus de tous les êtres vivants (90% des lipides du tissu adipeux), muscle et foie synthétisent aussi les TAG. - Thermogénèse et isolation thermique - Protection contre les chocs 	<ul style="list-style-type: none"> - Précurseur de nombreuses substances stéroïdes (hormones, les acides biliaires, la vitamine D3) - Lipides membranaires des cellules eucaryotes : rigidité membranaire. 	

3. LES LIPIDES COMPLEXES ou HETEROLIPIDES

		STRUCTURE	PROPRIETES / ROLES BIOLOGIQUES																		
PHOSPHOLIPIDES	glycérophosphatidiques	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nom</th> <th>Structure</th> <th>Propriétés / rôles biologiques</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>acides phosphatidiques</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> glycérol 2 AG 1 acide phosphorique </td> <td>C'est le précurseur de tous les phospholipides</td> </tr> <tr> <td>Phosphatidylcholine (ou lecithines)</td> <td> </td> <td> Les charges (+ et -) et les chaînes aliphatiques = AMPHIPHATIQUE ou BIPOLAIRE Au contact de l'eau, elles donnent des micelles ou des bicouche : chaîne aliphatiques stabilisées par des liaisons de Van Der Waals et interactions électrostatiques entre pôles hydrophiles et l'eau. Les lecithines sont utilisées dans la margarine : augmente la capacité de rétention d'eau ; en cosmétique fabrication de liposomes. </td> </tr> <tr> <td>Phosphatidyléthanolamine</td> <td> </td> <td>Différent de la PC par le groupement aminé - éthanol amine et sérine</td> </tr> <tr> <td>Phosphatidylsérine</td> <td> </td> <td>Elles entrent dans la composition des membranes cellulaires et ont les mêmes propriétés que la PC.</td> </tr> <tr> <td>Phosphatidylinositol</td> <td> </td> <td>La phosphatidylinositol diphosphate participe à la transmission des messages extracellulaires vers l'intérieur de la cellule PIP2 + hormone → IP3 + DAG</td> </tr> </tbody> </table>	Nom	Structure	Propriétés / rôles biologiques	acides phosphatidiques	<ul style="list-style-type: none"> glycérol 2 AG 1 acide phosphorique 	C'est le précurseur de tous les phospholipides	Phosphatidylcholine (ou lecithines)		Les charges (+ et -) et les chaînes aliphatiques = AMPHIPHATIQUE ou BIPOLAIRE Au contact de l'eau, elles donnent des micelles ou des bicouche : chaîne aliphatiques stabilisées par des liaisons de Van Der Waals et interactions électrostatiques entre pôles hydrophiles et l'eau. Les lecithines sont utilisées dans la margarine : augmente la capacité de rétention d'eau ; en cosmétique fabrication de liposomes.	Phosphatidyléthanolamine		Différent de la PC par le groupement aminé - éthanol amine et sérine	Phosphatidylsérine		Elles entrent dans la composition des membranes cellulaires et ont les mêmes propriétés que la PC.	Phosphatidylinositol		La phosphatidylinositol diphosphate participe à la transmission des messages extracellulaires vers l'intérieur de la cellule PIP2 + hormone → IP3 + DAG	
	Nom	Structure	Propriétés / rôles biologiques																		
	acides phosphatidiques	<ul style="list-style-type: none"> glycérol 2 AG 1 acide phosphorique 	C'est le précurseur de tous les phospholipides																		
	Phosphatidylcholine (ou lecithines)		Les charges (+ et -) et les chaînes aliphatiques = AMPHIPHATIQUE ou BIPOLAIRE Au contact de l'eau, elles donnent des micelles ou des bicouche : chaîne aliphatiques stabilisées par des liaisons de Van Der Waals et interactions électrostatiques entre pôles hydrophiles et l'eau. Les lecithines sont utilisées dans la margarine : augmente la capacité de rétention d'eau ; en cosmétique fabrication de liposomes.																		
Phosphatidyléthanolamine		Différent de la PC par le groupement aminé - éthanol amine et sérine																			
Phosphatidylsérine		Elles entrent dans la composition des membranes cellulaires et ont les mêmes propriétés que la PC.																			
Phosphatidylinositol		La phosphatidylinositol diphosphate participe à la transmission des messages extracellulaires vers l'intérieur de la cellule PIP2 + hormone → IP3 + DAG																			
enzymes	Les liaisons esters des PL peuvent être hydrolysés par des enzymes spécifiques.																				
sphingolipides	sphingosine	Dérivés amino-alcool en C18 	Précurseurs des céramides, des sphingomyélines et des glycérols.																		
	céramide	Liaison amide entre la sphingosine et l'AG 	Tissus nerveux																		
	sphingomyéline	Formés de sphingosine + AG + phosphorylcholine 	Gaines de myéline																		
GLYCOLIPIDES	Cérébrosides																				
	Gangliosides	Groupe de sphingoglycolipides les plus complexes. La phosphorylcholine est remplacé par une chaîne polysaccharidique. Localisation : dans le cerveau																			
COMPOSES LIPOSOLUBLES	Stéroïdes	Il existe 3 types de stéroïdes naturels - les acides biliaires : sécrétés dans la vésicule biliaire, leur synthèse débute dans le foie. Ils favorisent la digestion et l'absorption des lipides en les émulsionnant et en activant les lipides. - hormones stéroïdes : synthétisés à partir du cholestérol. Elles se répartissent en 3 groupes selon le nombre de C : œstrogènes (C18, développement des caractères secondaires de la femme), progestatives (C21, prépare la muqueuse utérine à la nidation), hormones corticosurrénales (C21), et androgènes (C19).																			
	vitamine	- Vitamine A (rétinale) : caroténoïde (dérivé du β carotène) - Vitamine D₃ : stéroïde - Vitamine E et K : antioxydants naturels, quinones.	A → transport sucre, vision D → métabolisme du calcium E → protection contre l'oxydation K → coagulation, hémostase																		

4. LES ARCHITECTURES LIPOPROTEIQUES

LES LIPOPROTEINES	Structure	<p>→ partie lipidique : PL, TG, AGNE, lipides isopréniques (cholestérol libre, estérifié, et autres)</p> <p>→ constituants protéiques : 7 protéines identifiées appelées apoprotéines (A,B,C,D,E,F,G)</p> <p>L'ensemble forme une sphère dont :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la surface est recouverte de groupements polaires - le « noyau » es totalement apolaire 	
	Classification	Elle est basée sur leur densité. La densité varie selon la teneur et la nature des lipides constitutifs, plus la teneur en glycérides est élevée, plus la densité est faible.	
	Rôle	Les lipoprotéines constituent la forme de transport de lipides , mais chaque groupe de lipoprotéine a un rôle spécifiques .	
LES MEMBRANES BIOLOGIQUES	Structure	Elles sont constituées de deux couches lipidiques formé de lipides bipolaires (PL) et de cholestérol dans lesquelles et sur lesquelles sont associés des protéines , le tout étant stabilisé par des liaisons de faible énergie . <ul style="list-style-type: none"> - Les lipides : phospholipides, cholestérol, glycolipides - Les protéines : intrinsèques ou extrinsèques, également des glycoproéines. 	
	Propriété	Les membranes sont : <ul style="list-style-type: none"> - des structures fluides : les lipides sont mobiles, ils tournent autour de leur axe et se déplacer latéralement - des structures asymétriques : les deux couches ont des compositions différentes. 	
	Rôles	Elles jouent le rôle de barrière et de lieu d'échange avec le milieu extérieur, elles délimitent aussi les compartiments intracellulaires. <ul style="list-style-type: none"> - Chylomicrons : transport des lipides dont le cholestérol de l'intestin vers le tissu - VLDL : transport des TAG du foie vers les tissus - LDL : transport du cholestérol vers les cellules. Un excès de LDL provoque un dépôt de cholestérol sur les parois des artères formant des plaques d'athéromes - HDL : décharge les artères et les tissus extra-hépatiques et les ramène vers le foie où il sera dégradé 	