

II-Les lipides

1. Introduction:

Alors que la plupart des familles de molécules de base du monde vivant sont définies par leurs structures chimiques, les lipides (du grec lipos, graisse) sont caractérisés par une propriété physique : la solubilité. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...). Les termes d'huiles, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la température ambiante.

2. Définition et rôles :

Les **lipides** constituent la matière grasse des êtres vivants. Ce sont des molécules **hydrophobes** ou **amphipathiques** principalement constituées de **carbone**, **d'hydrogène** et **d'oxygène** et ayant une **densité** inférieure à celle de l'eau. Les lipides peuvent se présenter à l'état solide, comme dans les cires, ou liquide, comme dans les **huiles**.

La **biochimie** pourrait compléter cette définition en ajoutant que les lipides peuvent provenir, en totalité ou en partie, de condensations de **thioesters** basées sur des **carbanions** et/ou de condensations d'unités **d'isoprène** basées sur des **carbocations**. Ceci fait référence à la manière dont les êtres vivants synthétisent les lipides. Il existe plusieurs **voies de synthèse** qui peuvent se regrouper en deux catégories selon la « brique de base » utilisée : un thioester ou un isoprène. Cependant, il n'existe pas encore de définition unique d'un lipide reconnue par l'ensemble de la communauté scientifique. Ceci tient probablement au fait que les lipides forment un ensemble de molécules aux structures et aux fonctions extrêmement variées dans le monde du vivant.

Exemples de rôles biologiques

Les lipides naturels jouent de nombreux rôles dans le monde vivant :

- 1) réserves intracellulaires d'énergie
- 2) matériaux de structure
 - couches de protection de cellules
 - composants des membranes biologiques
- 3) molécules en concentration faible qui peuvent être :
 - des précurseurs d'activité biologique : hormones stéroïdes, médiateurs extracellulaires et messagers intracellulaires, vitamines liposolubles...
 - sensibles à des stimuli comme celles des photorécepteurs

3. Classification

Les lipides peuvent être classés selon la structure de leur **squelette carboné** (atomes de carbone chaînés, cycliques, présence d'insaturations, etc.). Toutefois, du fait de leur diversité et de la difficulté à adopter une définition universelle, il n'existe pas de classification unique des lipides. Selon l'**IUPAC** (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), par exemple, sont inclus dans la catégorie « lipides » les acides gras et dérivés, ainsi que leurs **esters** respectifs :

- les **acides gras**

- les **glycérides**
- les **phospholipides** (essentiellement les **phosphoglycérides** et les **sphingolipides**)
- les **glycolipides**

La catégorie des lipides définie par l'IUPAC n'inclut pas le cholestérol, classé dans les terpénoïdes, soit :

- les **stéroïdes** (dont le cholestérol)
- les **terpène**
- les **réti-noïdes**

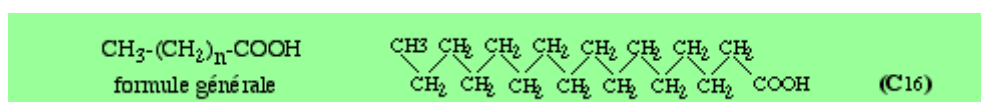
Or, les composés tels que le cholestérol sont effectivement considérés comme des lipides depuis longtemps, y compris dans la définition faite par l'IUPAC. Différentes études ont donc été faites pour intégrer les lipides de type acide gras et de type cholestérol dans un même système de classification. La dernière en date définit 8 catégories et dérive en partie de la classification faite par l'IUPAC :

- les acides gras
- les acylglycérols (ou glycérides)
- les phosphoacylglycérols (ou phosphoglycérides)
- les sphingolipides
- les stérols
- les prénols
- les polykétides
- les saccharolipides (ou glycolipides)

Il y a de nombreux termes redondants ou ayant plusieurs significations. Par exemple, dans la classification ci-dessus, les stérols sont une catégorie qui inclut les stéroïdes. Dans la classification de l'IUPAC, les stéroïdes sont une catégorie incluant les stérols. Cette remarque est aussi valable pour les prénols et les terpénoïdes.

I-Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques R-COOH dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe (gras).



La grande majorité des acides gras naturels présentent les caractères communs suivants :

- monocarboxylique
- chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones
- saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6

I-1- Les acides gras saturés

Une série continue d'acides gras de nombre de carbones pair (4 à plus de 30) a été isolée des lipides de source animale, végétale et microbienne.

Tableau récapitulatif des acides gras naturels :

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	<i>cires des plantes bactéries insectes</i>
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	
	28	n-octacosanoïque	montanique	
	30	n-triacontanoïque	mélissique	
32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque		

I-2- Les acides gras insaturés

Ils représentent plus de la moitié des acides gras des plantes et des animaux, ils possèdent :

- une double liaison : acides **monoéniques** ou **monoinsaturés**
- ou plusieurs doubles liaisons : ils sont **polyéniques** ou **polyinsaturés**

La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones. En règle générale :

- la première, ou la seule, double liaison est établie entre les **C9** et les **C10**
- les doubles liaisons multiples ne sont pas conjuguées mais séparées par un groupe méthylène, ce qui les place, par exemple, en $\Delta 9$, $\Delta 12$, $\Delta 15$...
- les doubles liaisons sont de configuration *cis*.

nC	nom systématique	nom courant	symbole	série	
16	cis-9-hexadécénoïque	palmitoléique	C16: 1(9)	$\omega 7$	<i>très répandu</i>
18	cis-9-octadécénoïque	oléique	C18: 1(9)	$\omega 9$	<i>très répandu</i>
	cis-11-octadécénoïque	vaccénique	C18: 1(11)	$\omega 7$	<i>bactéries</i>
	cis, cis-9-12 octadécadiénoïque	linoléique	C18: 2(9, 12)	$\omega 6$	<i>graines</i>
	tout cis-9-12-15 octadécatriénoïque	linoléique	C18: 3(9, 12, 15)	$\omega 3$	<i>graines</i>
20	tout cis-5-8-11-14 icosatétraénoïque	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	$\omega 6$	<i>animaux</i>
	tout cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoïque	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	$\omega 3$	<i>huiles de poissons</i>
24	cis-15-tétracosénoïque	nervonique	C24: 1(15)	$\omega 9$	<i>cerveau</i>

EPA : abréviation pour Acide EicosaPentaénoïque

I-3- Les acides gras atypiques

Des acides gras à nombre impair de carbones sont présents dans les graisses animales ou dans des lipides microbiens. On trouve aussi des acides gras avec des modifications de la chaîne carbonée portant sur l'insaturation, ou ayant subi des substitutions, des cyclisations dans le monde végétal, microbien ou animal.

Exemples d'acides gras atypiques

Les insaturations particulières

- *configuration trans* : très rare, on la trouve chez les bactéries de la microflore du rumen de l'estomac des ruminants, dans l'acide trans-vaccénique, isomère trans de l'acide oléique.

- *des positions "anormales"* : l'acide monoinsaturé C22:1(13) (acide érucique) du colza. Un acide, à nombre impair de carbones, du cheveu porte une double liaison terminale (C11:1(10)) : c'est un antifongique contre les teignes, abondant dans la graisse des cheveux de l'adulte et presque absent chez l'enfant. Des doubles liaisons conjuguées existent dans des acides gras de plantes (C18:3(9, 11, 13)).

- *dérivés acétyléniques très insaturés* : des végétaux fabriquent des acides gras à triples liaisons conjuguées : acide érythrogénique C18 avec une double liaison en C17 et 2 triples liaisons conjuguées en C9, C11. La moisissure *Nocardia* fabrique un acide gras impair C13 avec 2 triples liaisons conjuguées en C10 et C12, 2 doubles liaisons en C7 et C8 et enfin 2 doubles liaisons conjuguées en C3 et C5, dont la C3 est de conformation trans : c'est l'amycomycine, antibiotique puissant mais thermolabile et explosif à 75°C.

Les substitutions

- *hydroxylations* : ces substitutions sont présentes dans les acides gras du cerveau (acide cérébronique), de certains microbes, et des huiles ou cires végétales. La graine de ricin contient un hydroxyle en position C12. Attention le carbone portant l'hydroxyle devient alors un carbone asymétrique.

- *ramification* : très souvent celle-ci a lieu par méthylation. La graisse dont le canard enduit ses plumes contient des acides gras en C10 ou C11 tétraméthylés sur les positions 2, 4, 6, 8. Les

parois cireuses très résistantes des mycobactéries sont des acides gras polyméthylés (acide mycocérosique du bacille de Koch : C28 tétraméthylé sur les positions 2, 4, 6, 8).

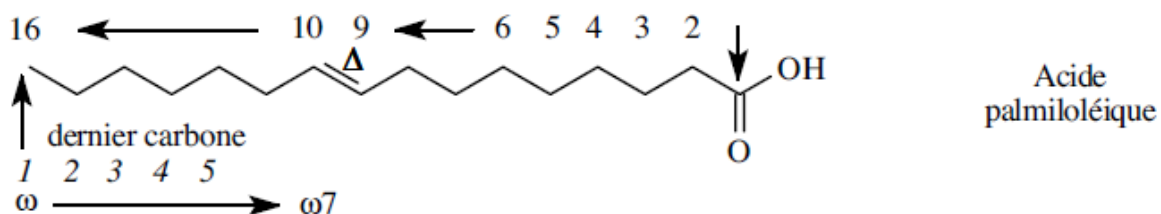
- *dérivés ramifiés et hydroxylés* : dans les mycobactéries, on trouve une famille d'acides gras alkylés en C2 et hydroxylés en C3 qu'on désigne sous le nom d'acides mycoliques.

Les cyclisations

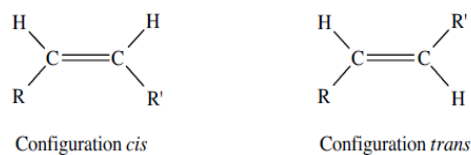
- *acides gras à propane (3C)* : l'acide lactobacillique, facteur de croissance est un acide gras C18 avec un cycle propane. Dans la famille des acides mycoliques, certains contiennent des cycles de propane : l'acide α -mycolique du bacille de Koch est un acide gras C52, avec un groupement butyle en C2, un hydroxyle en C3 et deux cycles propane en position C21-C22 et C33-C34.

I-4- La nomenclature

Des dénominations parallèles coexistent : la nomenclature systématique s'efface souvent devant les noms d'usage. Deux numérotations coexistent, l'une systématique et l'autre utilisée en diététique qui permet de regrouper les acides gras insaturés en série. Il faut tout d'abord indiquer le nombre de carbone de l'acide gras, ensuite indiquer le nombre de double liaisons (Δ), leurs positions et leurs configurations (cis ou trans).



Pour la double liaison entre les carbones C9 et C10 de l'exemple, les chaînes aliphatiques peuvent avoir deux configurations :



Pour les acides gras saturés :

- le nom systématique s'écrit : n- [nC] an oïque
 - **n** : indique que l'acide gras est normal (chaîne non branchée)
 - **[nC]** : nombre de carbones
 - **an** : indique que la chaîne est saturée
- le symbole est **Cn:0** (0 indique que la chaîne est saturée)
- le nom courant rappelle son origine

Pour les acides gras insaturés :

- le nom systématique s'écrit : **conf-p-[nC] x énoïque**
 - **conf-p** : configuration et position des doubles liaisons
 - **[nC]** : nombre de carbones
 - **x** : nombre de doubles liaisons (di, tri...)
- le symbole est **Cn: mΔ(p, p'..)**
 - **Cn**: nombre de carbones

- $m\Delta$: nombre de doubles liaisons
- ($p, p' \dots$) : positions des doubles liaisons en numérotation normale
- la série est de la forme ωn où n est la position de la première double liaison notée par rapport à la position ω , dernier carbone de la chaîne aliphatique
- le nom courant rappelle son origine.

4- Propriétés des acides gras

A. Propriétés physiques :

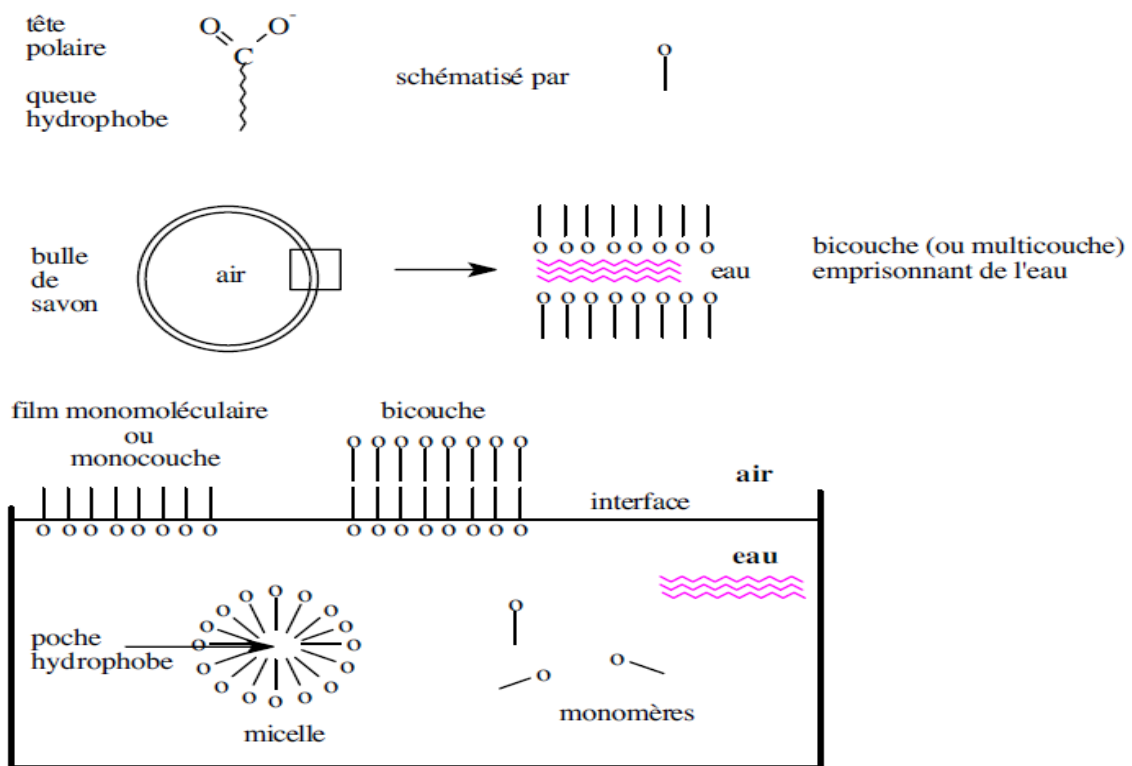
1. Solubilité :

La "tête" des acides gras qui porte la fonction carboxylique est polaire dans l'eau à un pH supérieur à 5,5, par contre la chaîne carbonée est apolaire ("queue" hydrophobe). Ceci implique que la solubilité dans l'eau des acides gras diminuera lors de l'augmentation du nombre de carbones : en-dessus de C4 et C5, les acides gras sont insolubles et s'organisent :

- soit en film moléculaire (mono ou bicouche, ou multicouche) à l'interface eau-air
- soit en micelles (émulsion)

Les anions de type $R-COO^-$ abaissent la tension superficielle aux interfaces : ils sont tensioactifs.

De cet ensemble de caractéristiques, résultent les propriétés mouillantes, moussantes et émulsionnantes des acides gras.

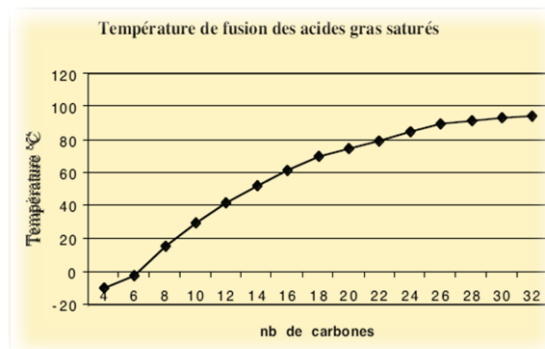


2-Le point de fusion

L'état physique des acides gras en fonction de la température peut avoir des conséquences vitales pour les organismes vivants. De manière générale :

- la longueur de la chaîne des acides gras saturés élève la température de fusion (passage à l'état liquide)
- la méthylation diminue la température du point de fusion
- l'insaturation de la chaîne carbonée diminue la température du point de fusion, par exemple dans la série des C18, la différence de température du point de fusion entre un acide

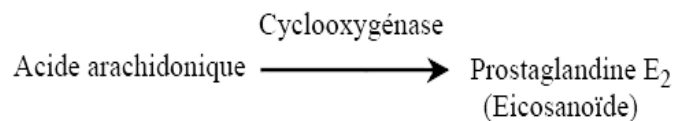
grassaturé et un acide gras insaturé avec une seule double liaison en configuration *cis* est de 50°C.



B. Propriétés chimiques :

1. Oxydation des doubles liaisons

- L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses
- L'oxydation enzymatique intracellulaire de l'acide arachidonique par la cyclooxygénase (cyclisation + oxydation) conduit aux prostaglandines qui sont des médiateurs très actifs, très rapidement dégradés.

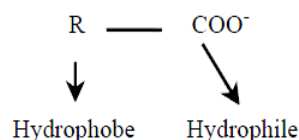


- Action biologique des prostaglandines. Elles interviennent :
 - dans la contraction des muscles lisses (intestin, utérus, vaisseaux) ;
 - dans la régulation des métabolismes ;
 - dans l'agrégation plaquettaire. L'inhibition de la cyclooxygénase des plaquettes par l'aspirine est utile en thérapeutique (antiagrégant plaquettaire)

2. Formation de sels de sodium ou potassium

Ce sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes. Dans l'eau les savons se dissocient en $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$

L'anion a 2 pôles :



Ces molécules appelées amphiphiles ou amphipathiques, sont tensioactives : elles abaissent la tension superficielle de l'eau d'où leurs propriétés.

* Indice d'acide :

IA = masse de potasse, en mg, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 g de matière grasse

Le groupe carboxyle

Dans les lipides, ce groupement est rarement libre. Le pKa du groupe est d'environ 4,75 à 25°C. L'acidité libre des lipides est dosable : elle sert de marqueur de la dégradation des corps gras en contrôle alimentaire.

L'addition d'halogènes (double liaison)

C'est un procédé de routine d'évaluation de l'insaturation d'un acide gras par addition d'iode dans des conditions particulières qui évitent les substitutions (catalyseur, obscurité).

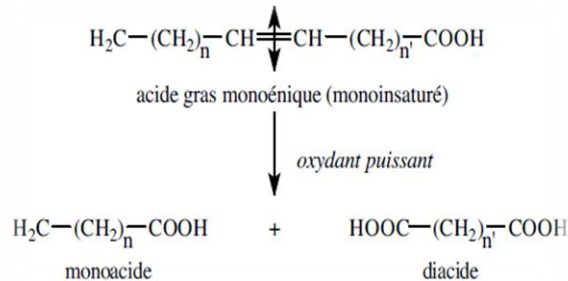
★ Indice d'Iode : Masse d'iode, en g, que l'on peut fixer par addition sur 100 g de matière grasse.

L'hydrogénation (double liaison)

Ce procédé est utilisé pour transformer des huiles comestibles d'acides gras insaturés en margarine qui est composée d'acides gras saturés qui sont solides à la température ambiante et qui de plus ne s'oxydent pas.

L'oxydation chimique

- Les oxydants puissants (ozone, ion permanganate en milieu alcalin) provoquent la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides :



L'oxydation biologique

- les lipides insaturés des membranes subissent une dégradation lors d'agression oxydative (irradiation ultra-violette, espèces réactives de l'oxygène comme les peroxydes ou les radicaux libres). La vitamine E, composé terpénique, a un effet protecteur contre cette dégradation.

- les oxygénations enzymatiques, par différentes oxygénases, du précurseur acide arachidonique conduisent aux médiateurs des familles des prostaglandines, leucotriènes et thromboxanes.

Classification des lipides :

On distingue :

- Les lipides simples : Glycérides et Stérides
- Les lipides complexes : Glycérophospholipides et Sphingolipides

I- Les lipides simples : glycérides et stérides

- Ce sont des lipides simples, composés ternaires constitués de C, H, O
- Ce sont des esters d'acides gras + Alcool

Que l'on classe en fonction de l'alcool :

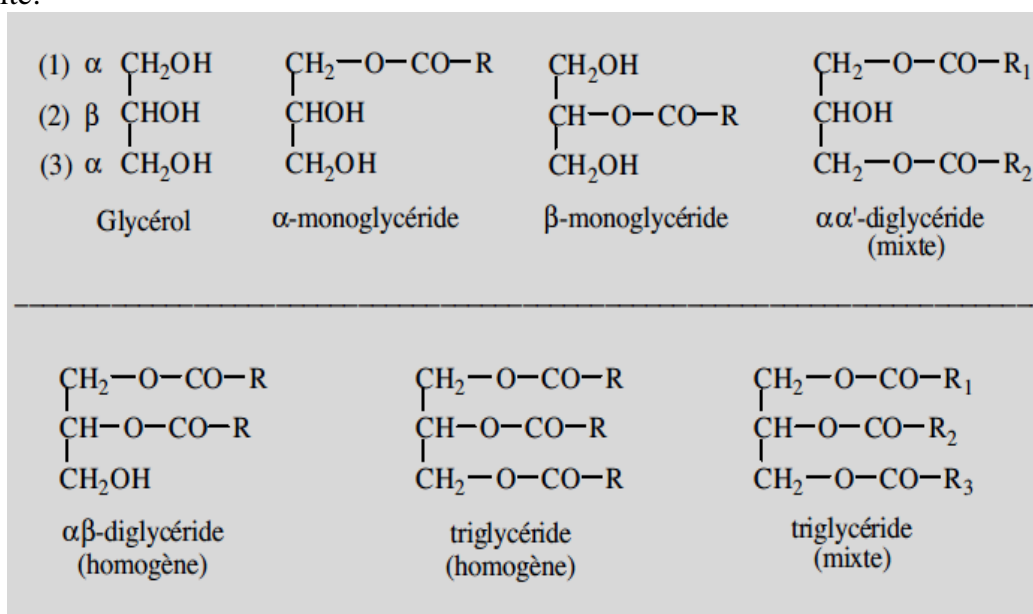
- **acylglycérols** (ou glycérides) sont des esters du glycérol
- **cérides** sont des esters d'alcools à longue chaîne (alcool gras)
- **stérides** sont des esters de stérols (alcool polycyclique)

I.1. Les acylglycérols

Le glycérol est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des monoesters (**monoacylglycérol** ou encore monoglycéride), des diesters (**diacylglycérol** ou encore diglycéride), et des triesters (**triacylglycérol** ou triglycéride).

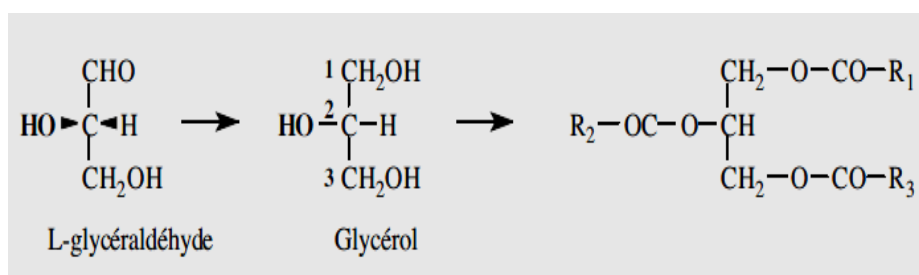
Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou triester sont identiques, on parlera de diacylglycérol ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de diacylglycérol ou triacylglycérol **mixtes**. Les triacylglycérols sont des lipides neutres.

La nomenclature doit permettre d'écrire la formule développée d'un glycéride sans ambiguïté:

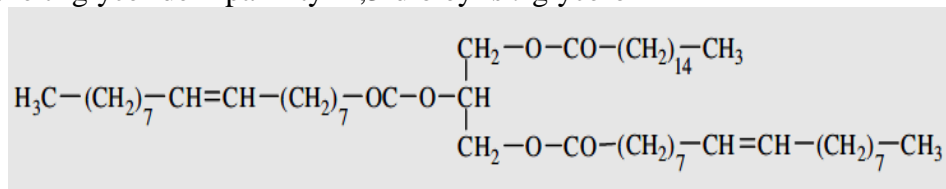


Pour les triacylglycérols (TAG), la nomenclature adoptée est celle du système numérotation stéréospécifique (sn), sachant que la **configuration des TAG mixtes naturels peut être rattachée à la configuration du L-glycéraldéhyde** :

- 1) on considère le glycérol comme dérivant du L-glycéraldéhyde
- 2) la formule du TAG est écrite en sachant que l'OH secondaire est à gauche en projection de Fisher
- 3) on numérote le squelette du glycérol de haut en bas
- 4) on décline les groupements acyle précédés du numéro du carbone du squelette du glycérol sur lequel à lieu la liaison ester, suivi de sn-glycérol



Exemple : le triglycéride 1-palmityl-2,3-dioléyl-*sn*-glycérol



I.1.1. Propriétés physiques

La propriété physique dominante est le caractère complètement apolaire des acylglycérols naturels, essentiellement des triacylglycérols. Les groupes polaires (hydroxyle ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters.

- ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants les plus apolaires comme l'acétone.

- agités dans l'eau, ils forment des émulsions très instables qui se transforment en système biphasique. Les tensioactifs, comme les savons, les dispersent et stabilisent ces émulsions où les TAG se mettent en suspension sous forme de micelles.

I.1. 2. Propriétés chimiques

Elles sont celles des chaînes d'acides gras et celles des esters :

L'hydrolyse chimique

Le traitement acide libère les constituants : les acides gras et du glycérol mais en général de façon incomplète.

L'hydrolyse enzymatique

Des lipases hydrolysent les TAG avec différentes spécificités. Par exemple, la lipase pancréatique les hydrolyse par étape et ce en émulsion (sels biliaires présents dans l'intestin) et en présence d'un facteur protéique la colipase. Un TAG est hydrolysé en diglycéride avec libération d'un acide gras et le diglycéride en 2-monoacylglycérol et un acide gras qui sont absorbés par l'intestin.

La saponification

Les bases en solution alcoolique (hydroxyde de sodium ou de potassium) et à chaud coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous leurs formes de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous).

I.1. 3. Rôles biologiques

Réserve énergétique

La plupart des eucaryotes stockent ces lipides neutres dans des inclusions huileuses dans le cytosol : graines de plantes oléagineuses, tissu adipeux des mammifères. Cette réserve énergétique offre des avantages par rapport aux glucides :

- leur catabolisme par oxydation s'accompagne d'une production d'énergie 2 fois plus grande
- neutres et très hydrophobes, leur stockage se fait sous une forme physique compacte et sans eau.

- alors que le glycogène est une source rapide de glucose épuisable en une journée, les acylglycérols sont une réserve à long terme de quelques mois. Citons le rôle de réserve pour les oiseaux migrateurs, pour les animaux hibernants ou polaires.

Citons aussi le rôle de réserve d'eau chez le chameau (bosse de graisse), produite lors du catabolisme.

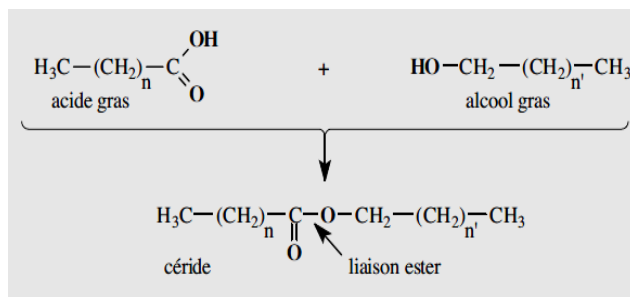
Isolant thermique

Le tissu adipeux sous-cutané est un isolant thermique très efficace chez les animaux à sang chaud des régions polaires, chez les animaux hibernants. Chez ces derniers, le tissu adipeux est de couleur brune à cause de sa richesse en mitochondries : il fait fonction de "calorifère" par dégradation sur place par les mitochondries.

I.2. Les cérides

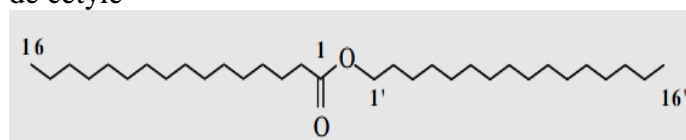
Ils doivent leur nom générique au fait qu'ils sont les principaux constituants des cires animales, végétales et bactériennes.

Les cérides sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne qui sont en général des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés.



La longueur des chaînes carbonées varie de 14 à 30 carbones pour l'acide gras et de 16 à 36 carbones pour l'alcool gras.

Exemple : palmitate de cétyle



I.2.1. Propriétés

- La structure à deux longues chaînes carbonées saturées fait des cérides des composés :
- à température de fusion élevée (60 à 100°C) et solides à température ordinaire
 - à très forte insolubilité dans l'eau (très apolaires) : ils sont seulement solubles à chaud dans les solvants organiques
 - inertes chimiquement : ils résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables.

I.2.2. Rôles biologiques

Les propriétés énumérées dans le paragraphe précédent en font des molécules essentielles des "revêtements" de protection des organismes vivants :

- enduit imperméabilisant les plumes d'oiseaux aquatiques. On les trouve aussi dans la peau des animaux marins et dans les fourrures
- pellicule de fruits qui a un rôle de prévention contre l'évaporation, le développement des moisissures et l'infection par des parasites
- paroi résistante de bacilles

Ils peuvent quelquefois constituer des réserves énergétiques comme dans le cas du plancton marin. Les animaux supérieurs et l'homme ne métabolisent pas les cires, seuls les insectes en sont capables.

I.3. Les stérides

Ils résultent de l'estérification d'acides gras par des stérols.

Les stérols

Ces alcools dérivent du noyau stéroïde, produit de la condensation de 4 cycles dont l'hydroxyle est une fonction alcool secondaire toujours à la même position. Le plus représentatif est le **cholestérol**.

Le cholestérol

Il est présent dans les structures membranaires en association avec des lipides simples ou complexes.

Il est abondant dans le tissu nerveux, mais aussi dans le rein, la peau et le foie.

Certains calculs biliaires sont formés de cholestérol presque pur.

C'est un monoalcool secondaire, polycyclique et insaturé, de formule $\text{C}_{27} \text{H}_{45} \text{OH}$.

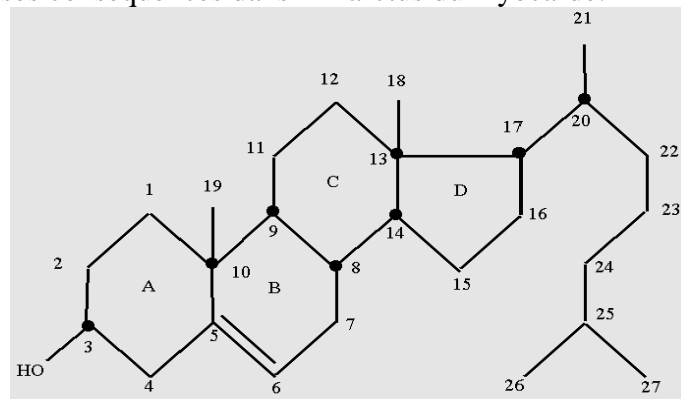
C'est un solide blanc, d'aspect brillant et bien cristallisé.

Il est facilement estérifiable. Les esters d'acides gras naturels (palmitique et oléique) représentent l'une des formes de cholestérol dans les tissus, l'autre forme correspond au cholestérol libre.

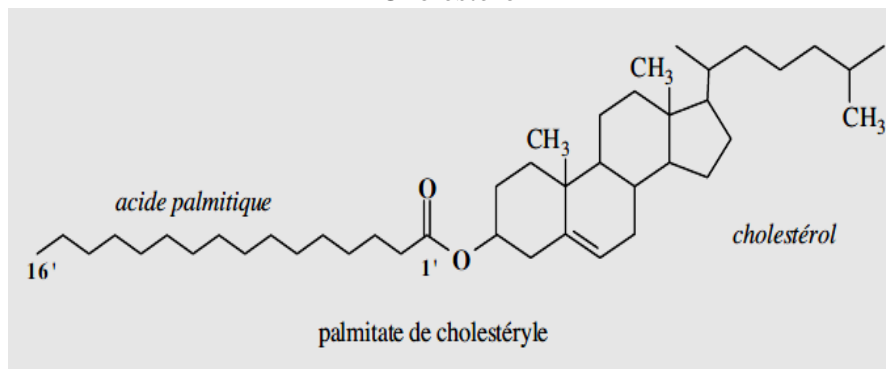
Il est le précurseur de nombreuses substances stéroïdes : hormones stéroïdes sexuelles et cortico-surréaliennes, acides et sels biliaires, vitamines D.

Il intervient dans le métabolisme de l'eau en réglant l'hydrophilie du cytoplasme.

Une mauvaise élimination biliaire ou des dérèglements du métabolisme conduisent à des troubles graves : formation de calculs vésiculaires, dépôt dans certains tissus, la paroi des vaisseaux sanguins en particulier. Ces dépôts de cholestérol sont responsables de l'athérosclérose et de ses conséquences dans l'infarctus du myocarde.



Cholestérol



Celui-ci est très rare dans le règne végétal ou dans les bactéries hormis les mycoplasmes. Sur ce modèle, des stérols variés, se distinguant par l'insaturation et la nature des substituants. En voici quelques exemples :

- **ergostérol** : le plus insaturé que l'on trouve dans l'ergot de seigle (maladie due à un champignon ascomycète) dans des champignons et des levures
- **lanostérol** et **agnostérol** : composants de la graisse de la laine de mouton
- **stigmastérol** : on le trouve dans les lipides de plantes supérieures
- **fucostérol** : synthétisé par les algues

Les esters de stérols

- Les tissus d'animaux contiennent peu d'acylcholestérols au contraire du plasma qui contient une forme estérifiée par des acides gras à 16 ou 18C qui représente les 3/4 du cholestérol total. Le cholestérol et ses formes estérifiées sont transportés avec les autres lipides sous la forme d'associations non covalentes : les **lipoprotéines**.

Les esters de cholestérol alimentaire sont hydrolysés par une cholestérol esterase pancréatique.

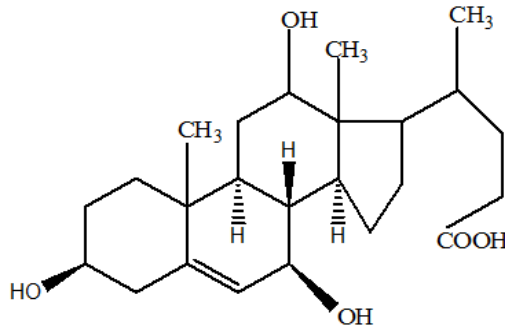
Les acides biliaires

Ils sont tensioactifs.

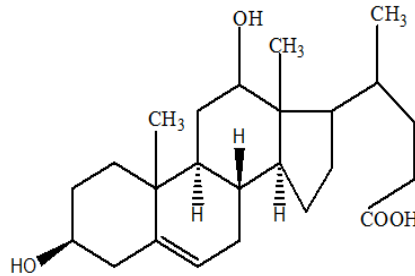
Ils favorisent la digestion et l'absorption des lipides. La majeure partie d'entre eux est réabsorbée au niveau de l'intestin et retourne au foie pour être de nouveau excrétée.

Ils ont un rôle antiseptique vis-à-vis de certains germes.

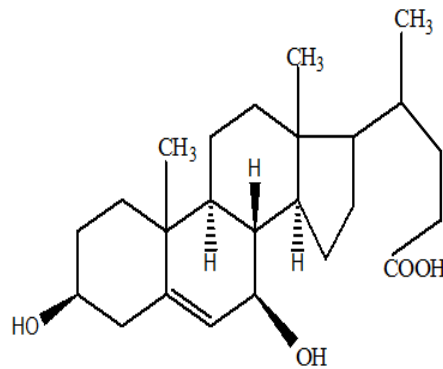
Ils absorbent dans l'U.V.



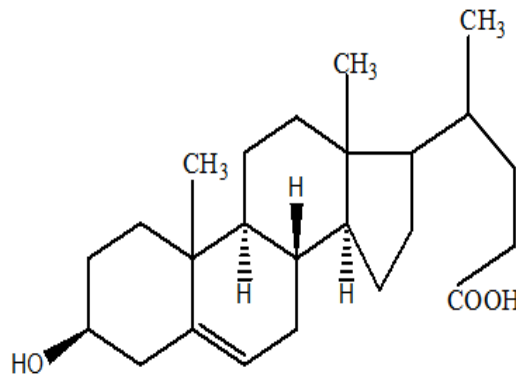
Acide cholique hydroxylé en 3, 7 et 12



Acide désoxycholique hydroxylé en 3 et 12



Acide chénodésoxycholique hydroxylé en 3 et 7



Acide lithocholique hydroxylé en 3

II. Les lipidscomplex:

Ces hétérolipides contiennent des groupes phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras :

- soit le glycérol qui se distingue des acylglycérols par l'hétérogroupe et qui sont subdivisés en :- glycérophospholipides
 - glycéroglycolipides
- soit une base sphingoïde (dialcool aminé) qui définit les sphingolipides

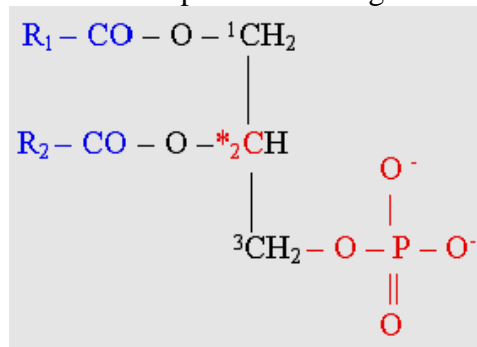
II.1. Les glycérophospholipides

Ce sont les lipides les plus nombreux et les plus représentés qui sont construits à partir du squelette d'un monoester du glycérol.

II.1.1. Structure

a. Le squelette : les acides phosphatidiques

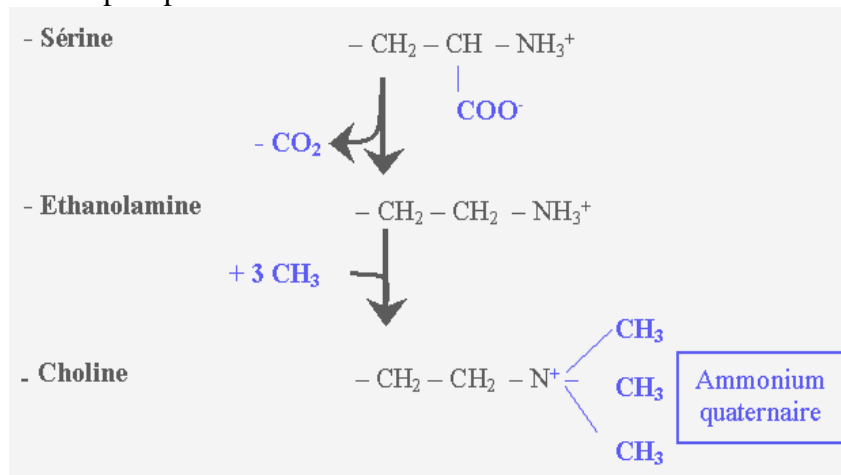
Les acides phosphatidiques sont construits à partir du **sn-glycérol 3 phosphate**. Les hydroxyles du carbone 1 et 2 sont estérifiés par des acides gras.



b. L'alcool supplémentaire

L'acide phosphorique est estérifié par un alcool qui peut être un alcool aminé ou un polyols sans azote :

- les alcools aminés peuvent être, la **sérine**, son produit de décarboxylation, l'**éthanolamine**, le dérivé N-triméthyle de cette dernière, la **choline**
- les polyols non azotés comme le glycérol, un stéréoisomère de l'**inositol**, le **myo-inositol** ou de ses ester-phosphates.



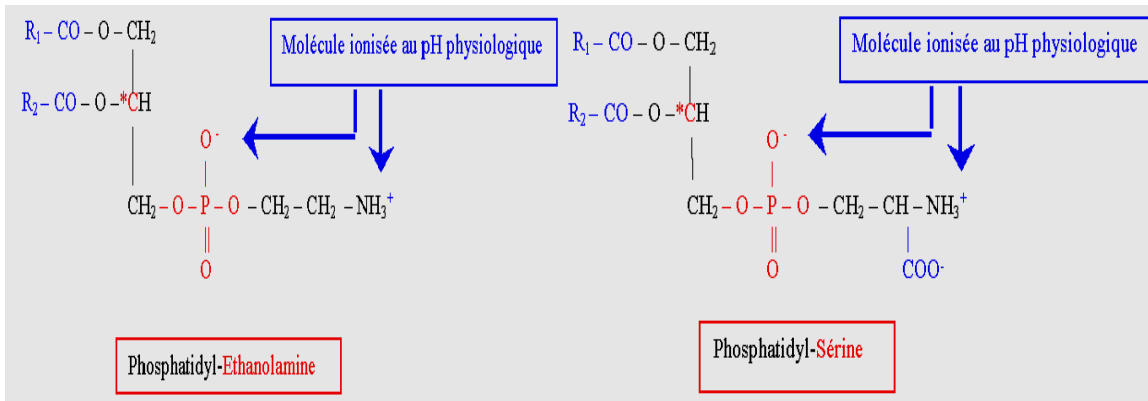
c. Les différentes classes de glycérophospholipides

Le lipide se forme par fixation d'un alcool sur l'acide phosphatidique. Selon l'alcool, on obtient des classes différentes de lipides.

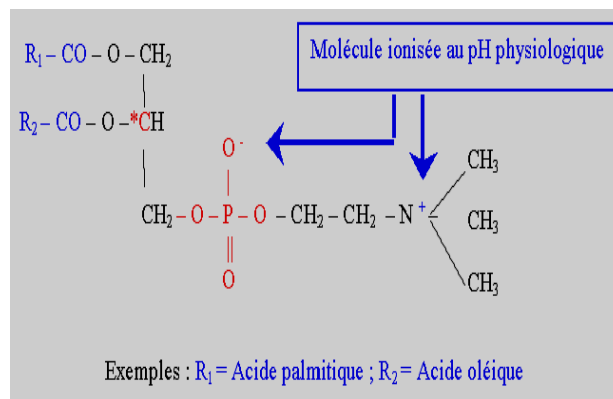
- Phosphatidylsérines = Acides Phosphatidiques + Sérine
- Phosphatidyléthanolamines = Acides Phosphatidiques + Ethanolamine
- Phosphatidylcholines = Acides Phosphatidiques + Choline

Phosphatidylinositols = Acides Phosphatidiques + Inositol

1-Les Phosphatidyléthanolamines et Phosphatidylsérines



2-Les Phosphatidylcholines ou Lécithines :

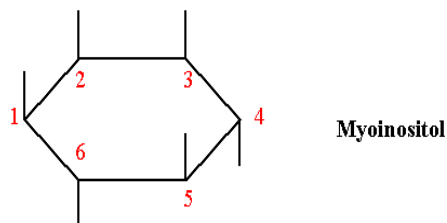


On les trouve dans le cerveau, le foie, le jaune d'œuf.

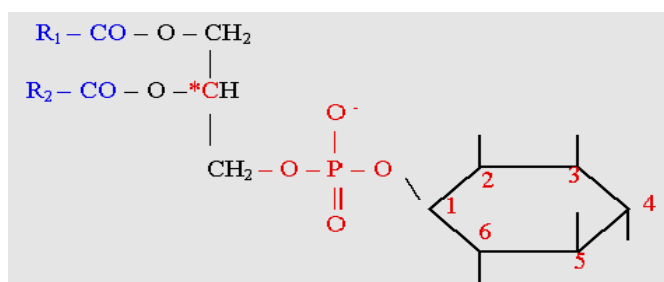
3-Les Phosphatidylinositols

1. Structure de l'inositol

• L'inositol est un hexaalcool cyclique qui a 9 isomères possibles. Le myoinositol est le plus fréquent dans les lipides.



L'inositol 1, 4, 5 triphosphates ou IP3 est un second messenger.



Structure du phosphatidylinositol

Alcool X-OH		Glycérophospholipides		
Nom	symbole	nom complet	nom d'usage	symbole
sérine	Ser	(3-sn-phosphatidyl)sérine	céphalines	PtdSer
éthanolamine	Etn	(3-sn-phosphatidyl)éthanolamine	céphalines	PtdEtn
choline	Cho	(3-sn-phosphatidyl)choline	lécithines	PtdCho
inositol	Ins	1-(3-sn-phosphatidyl)inositol	inositides	PtdIns
glycérol	Gro	1-(3-sn-phosphatidyl)sn-glycérol		PtdGro
phosphatidyl glycérol	PtdGro	1,3bis(3-sn-phosphatidyl)glycérol	cardiolipides cardiolipines	bisPtdGro

Les noms d'usage évoquent en général l'origine de leur première caractérisation :

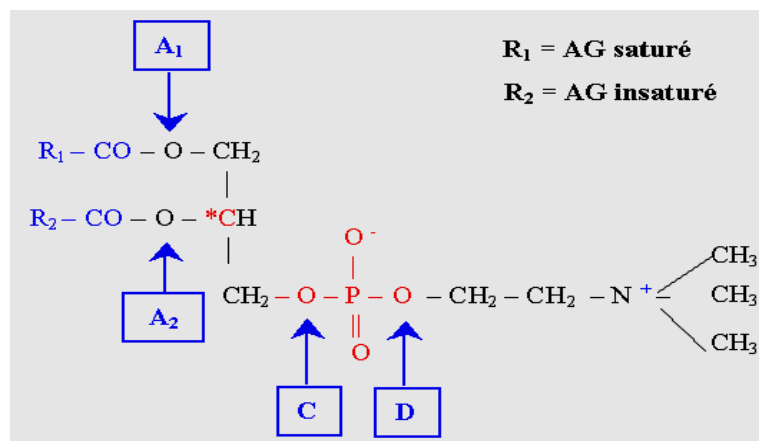
- lécithine : (racine grecque : jaune d'œuf)
- céphalines : présence dans le tissu cérébral
- cardiolipides : isolé du muscle cardiaque

II-1-2- Propriétés des Glycérophospholipides :

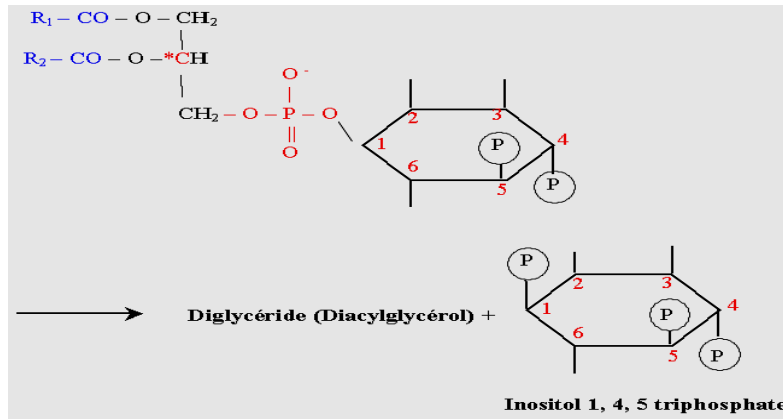
- Ce sont des molécules amphipathiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :
 - l'un hydrophobe dû aux AG ;
 - l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.
- Elles ont donc des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...).
- Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois :
 - une fonction acide apportée par H_3PO_4
 - une fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, thréonine) ou par la choline.

II-1-3- Hydrolyse des phospholipides par les phospholipases :

1. Il existe 4 phospholipases spécifiques A1, A2, C et D :



- Si hydrolyse par la phospholipase A1 : AG saturé + Lyso1 phospholipide
- Si hydrolyse par la phospholipase A2 : AG insaturé + Lyso 2 phospholipide
- Si hydrolyse du phosphatidylinositol 4, 5 diphosphate par une phospholipase C :



- Si hydrolyse par la phospholipase D :Acide phosphatidique + alcool (choline par exemple).

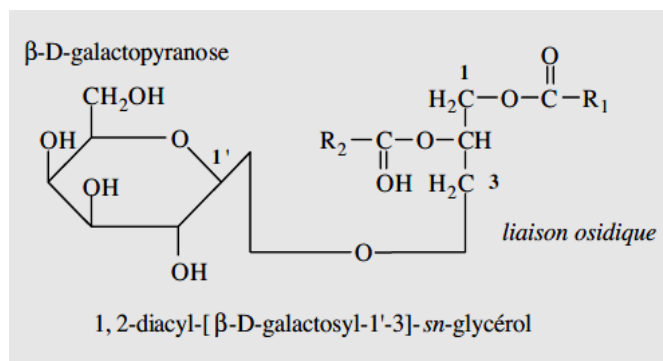
2. Rôle des phospholipases

- L'hydrolyse des phospholipides alimentaires lors de la digestion est réalisée par la phospholipase A2 pancréatique.
- L'hydrolyse des phospholipides membranaires permet la synthèse de médiateurs lipidiques :
 - une phospholipase A2 conduit aux prostaglandines, leucotriènes, lysophospholipides
 - une phospholipase C conduit aux DAG (Diacylglycérol), IP3 (inositol 1, 4, 5 triphosphate)
 - une phospholipase D conduit à l'Acide phosphatidique.

II-2-Les glycéroglycolipides:

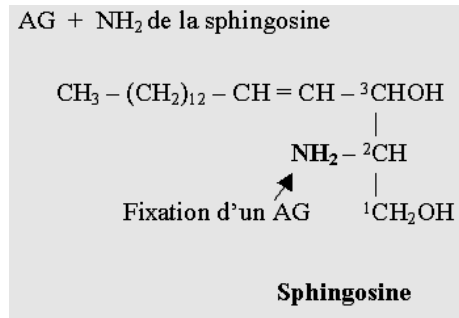
Les alcools des carbones C1 et C2 du glycérol sont estérifiés par des acides gras et l'alcool ducarbone C3 à la différence des glycérolipides n'est pas estérifié, mais il est lié à un ose par une **liaison glycosidique** (avec le carbone anomérique de l'ose).

Très rares dans le monde animal, ils constituent par contre la moitié des lipides desthylacoides, sacs fermés aplatis, formés à partir de la membrane interne des chloroplastes devégétaux verts : ce sont les 1, 2-diacyl-3-galactosyl-sn-glycérol. Avec les dérivés digalactosylet un dérivé 6-désoxyglucose sulfoné, ils forment presque la totalité des lipides de cesmembranes, au point qu'on les trouve souvent sous la dénomination des lipides duchloroplaste.



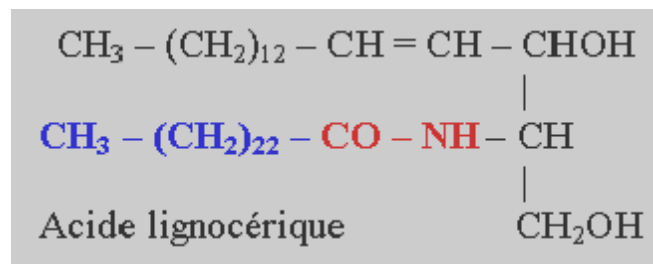
II-3-Sphingolipides :

Ce sont des amides de la **sphingosine** qui se forment par liaison du carboxyle de l'AG sur le -NH₂ de la sphingosine :



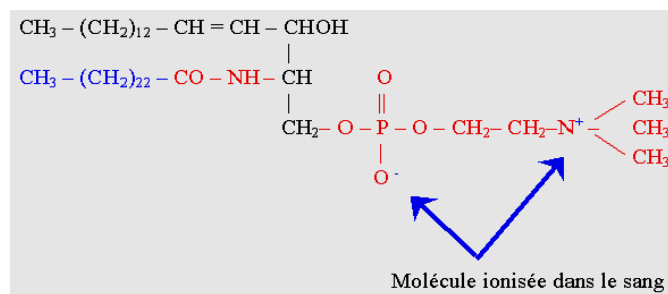
II-3-1-Acylsphingosine ou Céramide

Le plus simple des sphingolipides est la céramide ou acylsphingosine. L'acide gras est saturé et à longue chaîne. Le Céramide est un second messenger intracellulaire.



II-3-2- Les Sphingomyélines

• Elles sont constituées de l'association : Sphingosine + AG + Phosphorylcholine

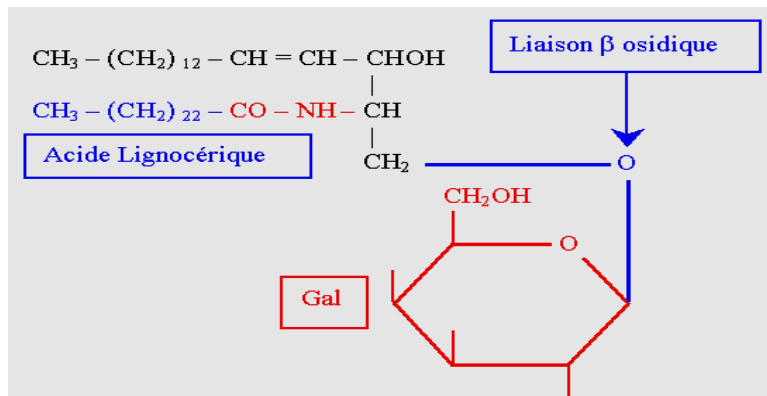


- L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique (C24:O).
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.
- On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dans les membranes.
- La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie.

II-3-3- Les Glycolipides

A. Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides

Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + β D Galactose



- Le galactose est uni à l'alcool primaire de la sphingosine par une liaison β osidique

B. Les Cérébroglucides ou Glucosylcéramides

Ils sont constitués de :Sphingosine + AG + β D Glucose

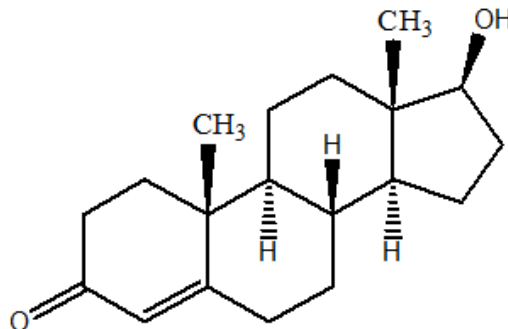
La liaison est β osidique.

C. Les Gangliosides ou Oligosylcéramides

Ils sont constitués de :Sphingosine + AG + chaîne de plusieurs oses et dérivés d'oses (NANA). Ils sont abondants dans les ganglions d'où leur nom.Ces oligosides sont présents sur la face externe de la membrane plasmique. Ils sont spécifiques, donc reconnus par des protéines (toxines bactériennes, lectines).Exemple : antigènes des groupes sanguins.

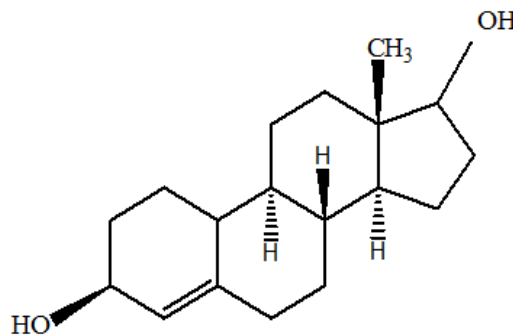
Les hormones stéroïdes

Les hormones sexuelles mâles ou androgènes, à 19 atomes de carbone : la testostérone.



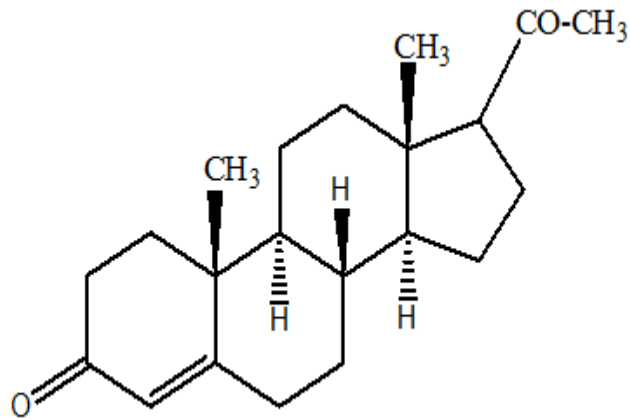
Structure de la testostérone

Les hormones sexuelles femelles ou oestrogènes, à 18 atomes de carbone : l'oestradiol



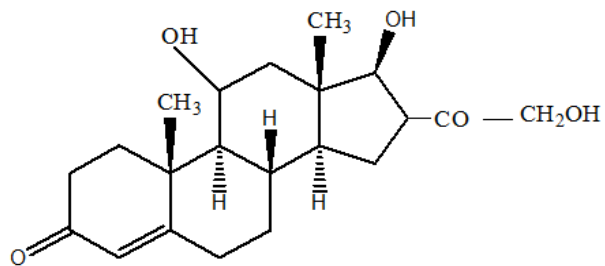
l'oestradiol

et la progestérone (à 21 atomes de carbone).



progestérone

Les hormones corticostéroïdes, à 21 atomes de carbone : le cortisol qui possède une activité anti-inflammatoire et provoque l'hyperglycémie.



Le cortisol

Le cortisol possède une activité anti-inflammatoire et provoque l'hyperglycémie.