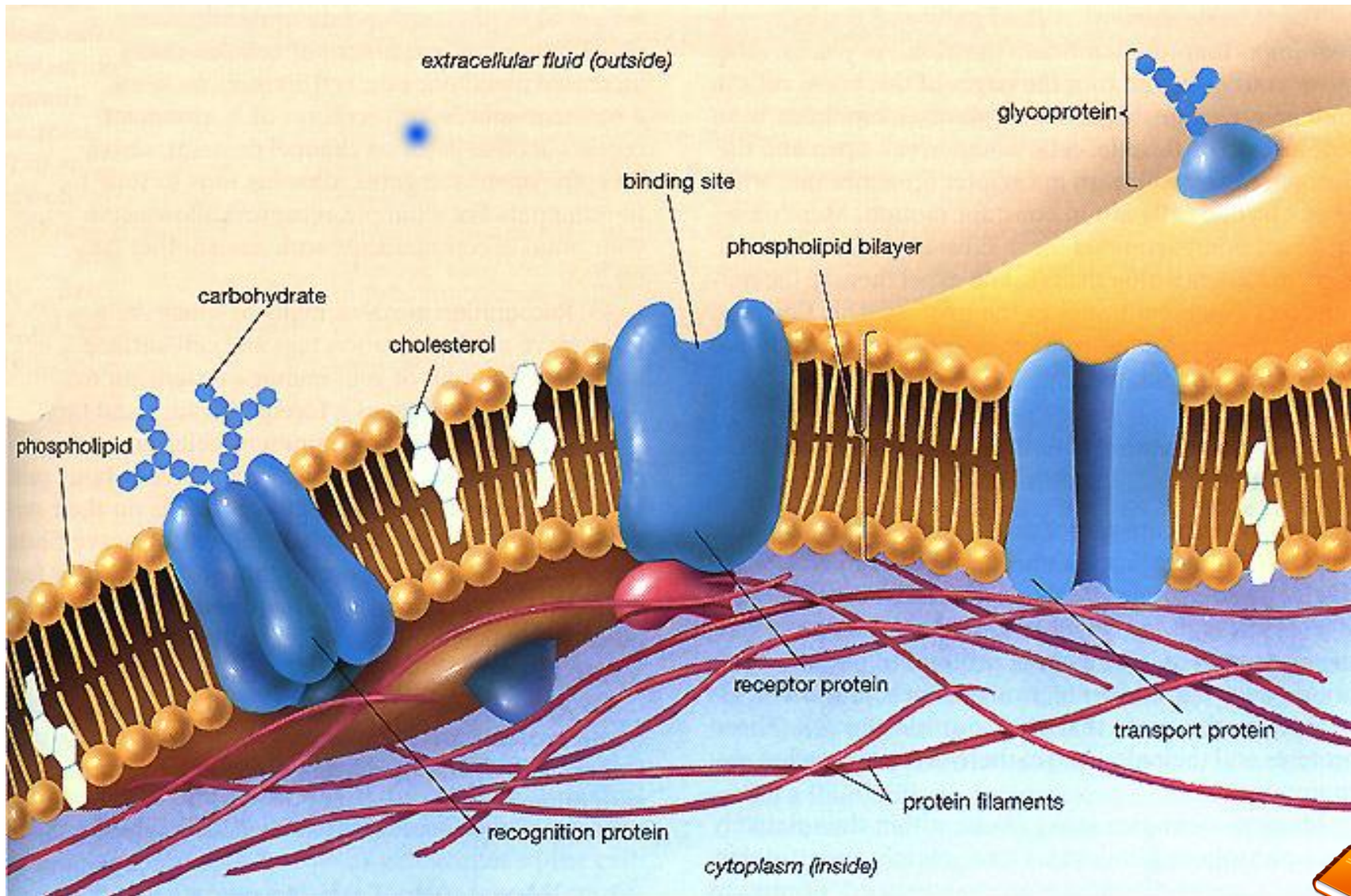


V – Les lipides

- 1- Introduction
- 2- Nature et propriétés des acides gras
- 3- Lipides contenant des acides gras
- 4- Lipides dérivés d'acides gras
- 5- Lipides issus d'unités isopréniques
- 6- Purification des lipides



1- Introduction



1- Introduction

- lipos (λιπος) : graisse
- Groupe hétérogène de composés
- Propriétés communes :
 - peu ou pas solubles dans l'eau
 - solubilité élevée dans les solvants organiques non polaires (chloroforme, éther éthylique, cyclohexane,...)

1- Introduction

- Les graisses, les huiles, certaines vitamines et hormones ainsi que la plupart des constituants non protéiques des membranes biologiques sont des lipides.
- Fonctions biologiques diverses :
 - stockage d'énergie
 - rôle structural dans les membranes biologiques
 - transport de l'information (hormones)
 - catalyse de réactions enzymatiques (vitamines)

2- Nature et propriétés des acides gras

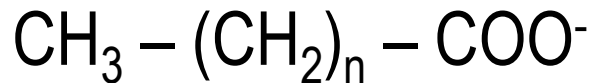
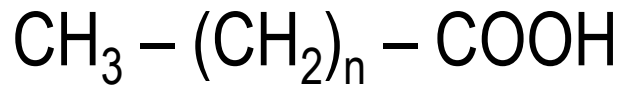
A- Généralités

- Acides organiques à longue chaîne hydrocarbonée
 - formule générale : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ $\text{pKa} \sim 4$
 - à pH physiologique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^-$
 - $n > 2$
 - en général, n pair, $14 \leq n \leq 24$
 - modifications de la chaîne aliphatique : insaturation, hydroxylation, ramification

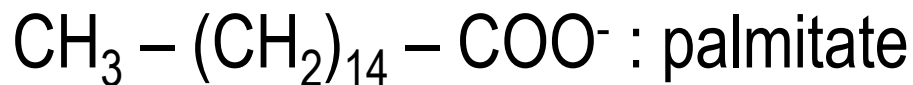
2- Nature et propriétés des acides gras

B- Nomenclature

- Formule générale, structure semi développée plane :



- Exemple pour $n = 14$:



Nomenclature : $\text{C}_{16:0}$

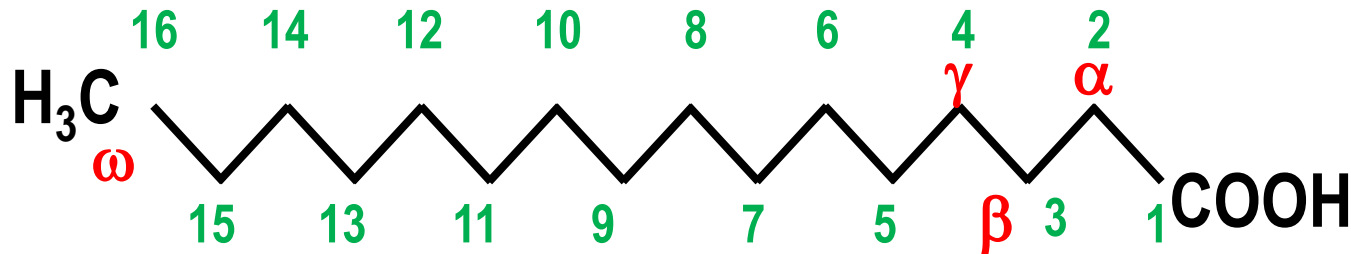
← nombre de doubles liaisons
← nombre total d'atome de C

2- Nature et propriétés des acides gras

C- Les acides gras saturés

Noms usuels

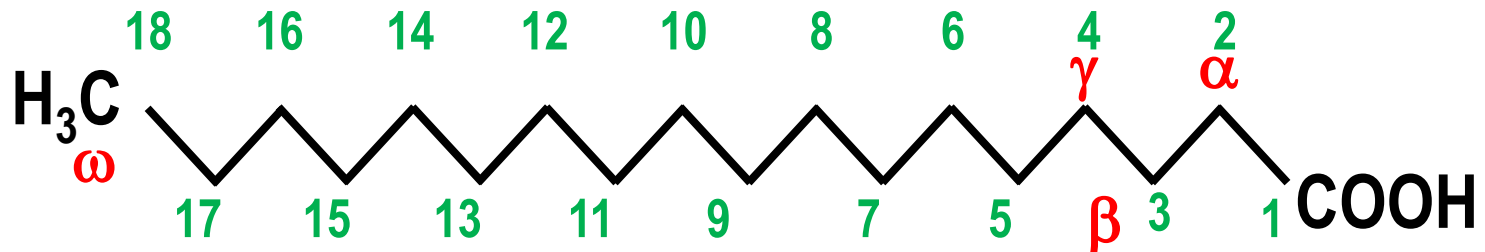
- Acide palmitique ($C_{16:0}$)



Noms systématiques

- Acide *n*-hexadécanoïque

Acide stéarique ($C_{18:0}$)



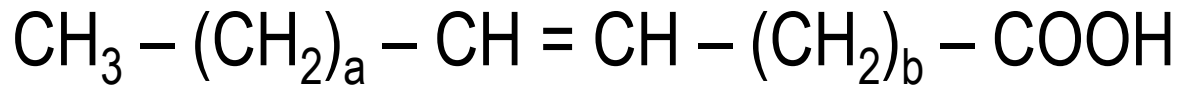
- Acide *n*-octadécanoïque



2- Nature et propriétés des acides gras

D- Les acides gras insaturés

- Formule générale (acide gras monoinsaturé)

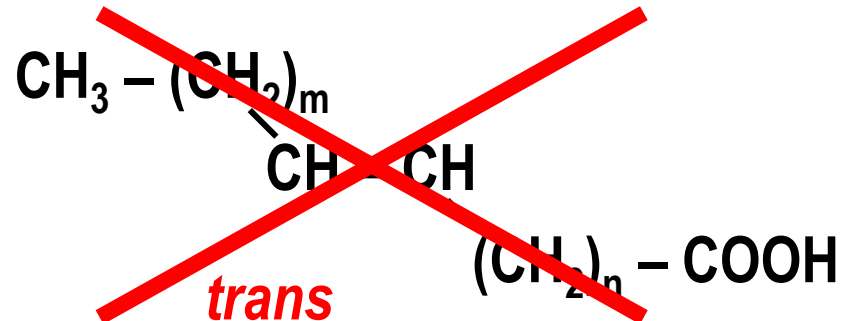
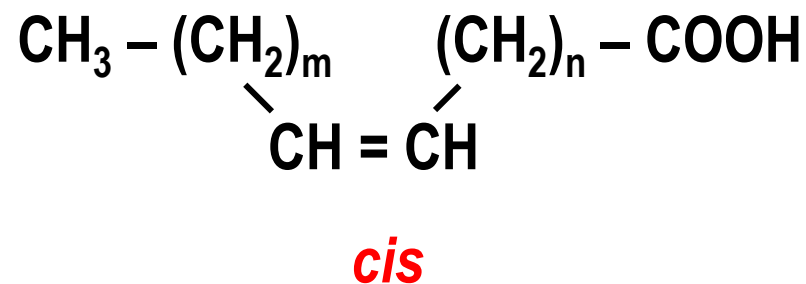


← positions des insaturations



en nutrition : **série ω**

- Géométrie de la double liaison



2- Nature et propriétés des acides gras

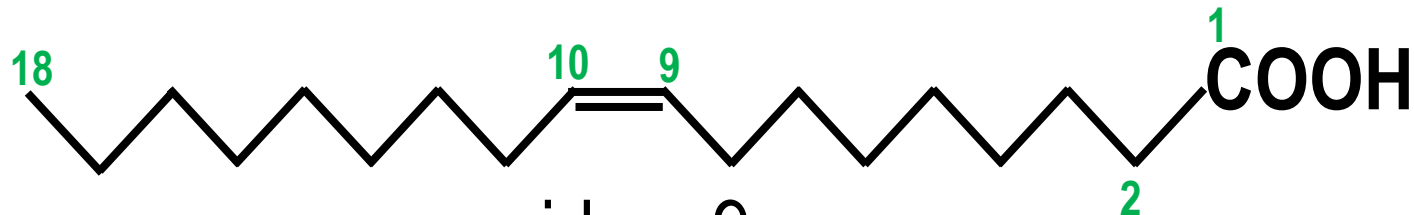
D- Les acides gras insaturés

- Acide palmitoléique $C_{16:1} \Delta^9$



acide $\omega 7$

- Acide oléique $C_{18:1} \Delta^9$



acide $\omega 9$

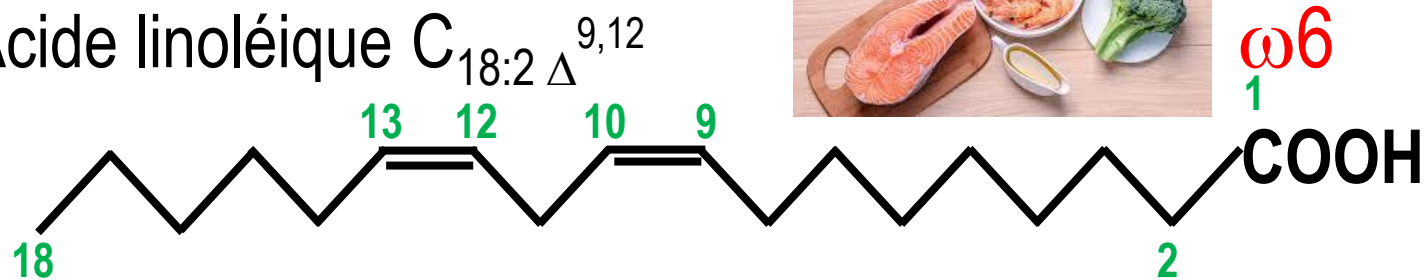


2- Nature et propriétés des acides gras

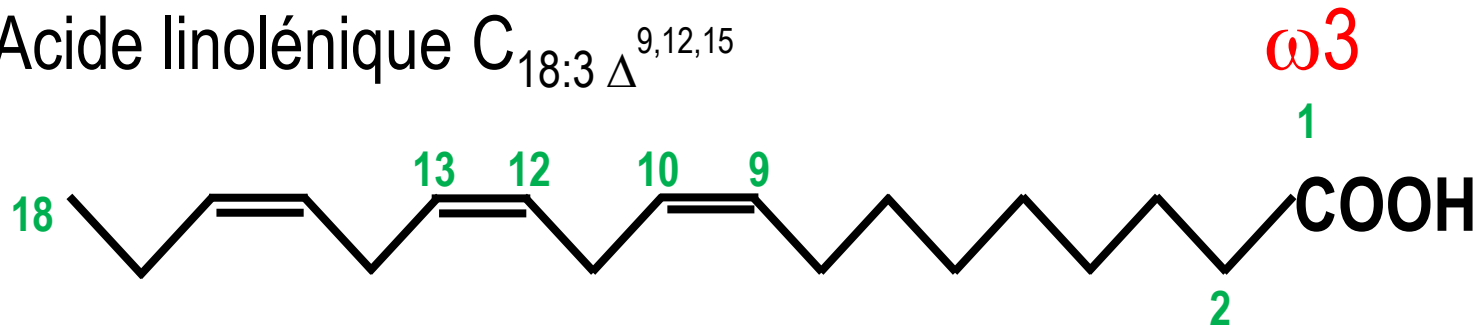
D- Les acides gras insaturés



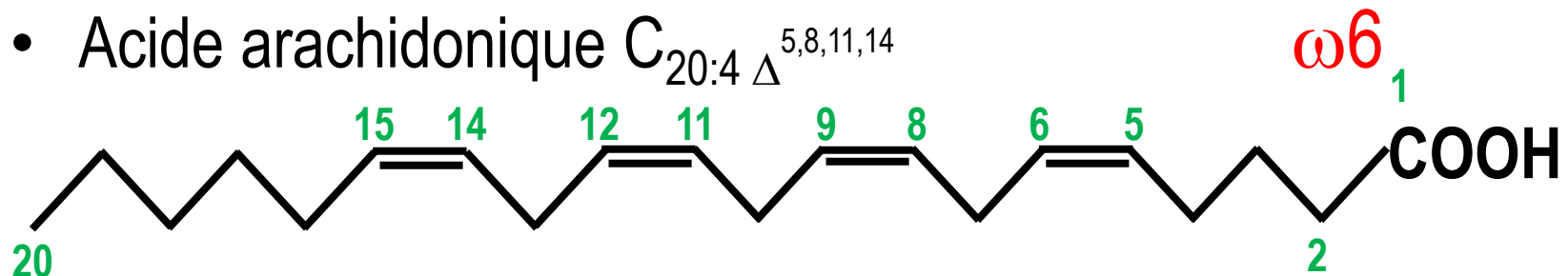
- Acide linoléique $C_{18:2} \Delta^{9,12}$



- Acide linolénique $C_{18:3} \Delta^{9,12,15}$



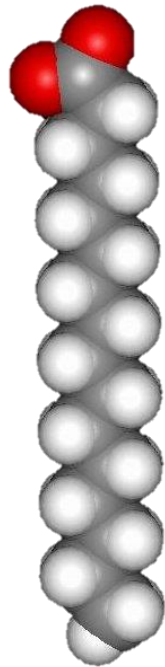
- Acide arachidonique $C_{20:4} \Delta^{5,8,11,14}$



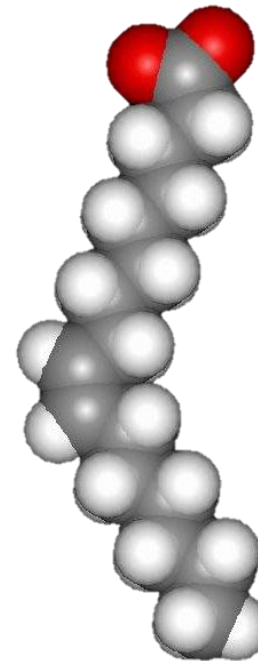
2- Nature et propriétés des acides gras

D- Les acides gras insaturés

La configuration *cis* de la double liaison induit une courbure rigide de la chaîne aliphatique



$C_{16:0}$

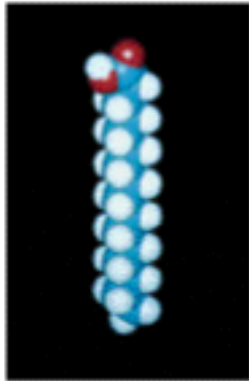


$C_{16:1} \Delta^9$

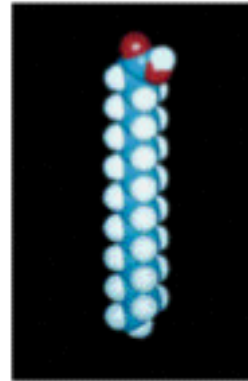


2- Nature et propriétés des acides gras

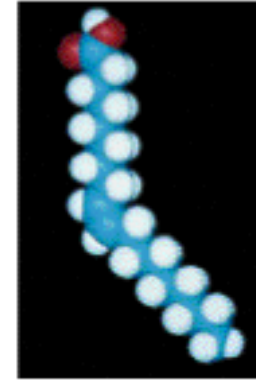
D- Les acides gras insaturés



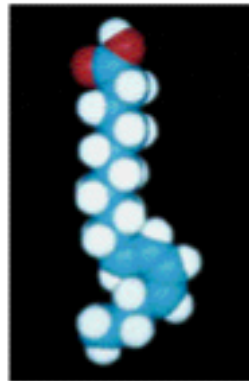
Palmitic acid



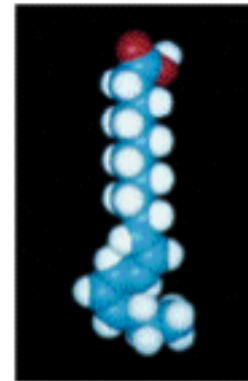
Stearic acid



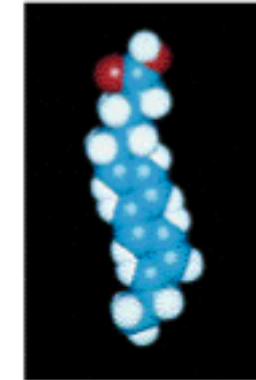
Oleic acid



Linoleic acid



α -Linolenic acid



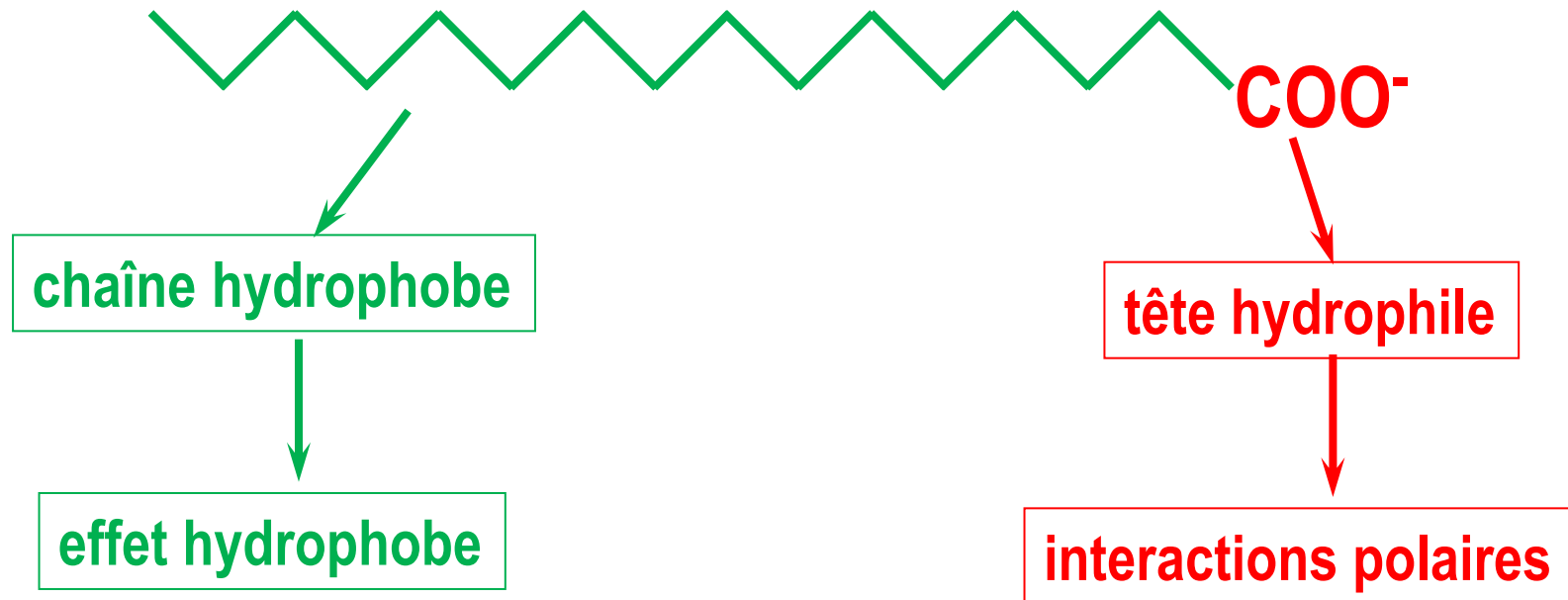
Arachidonic acid



2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

- Molécules amphiphiles (forme acylate)



2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

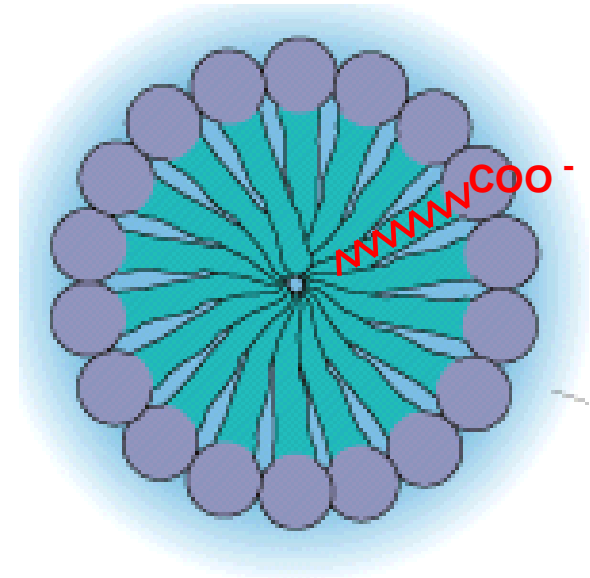
- Formation de micelles

- Formation de savons :

Acylate + cation → savon



acylate de potassium



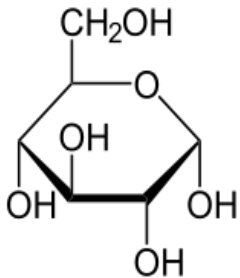
2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

Acide myristique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$ $\text{C}_{14:0}$

masse moléculaire : 228 Da

Solubilité dans l'eau : 24 $\mu\text{g/mL}$



Glucose

masse moléculaire : 180 Da

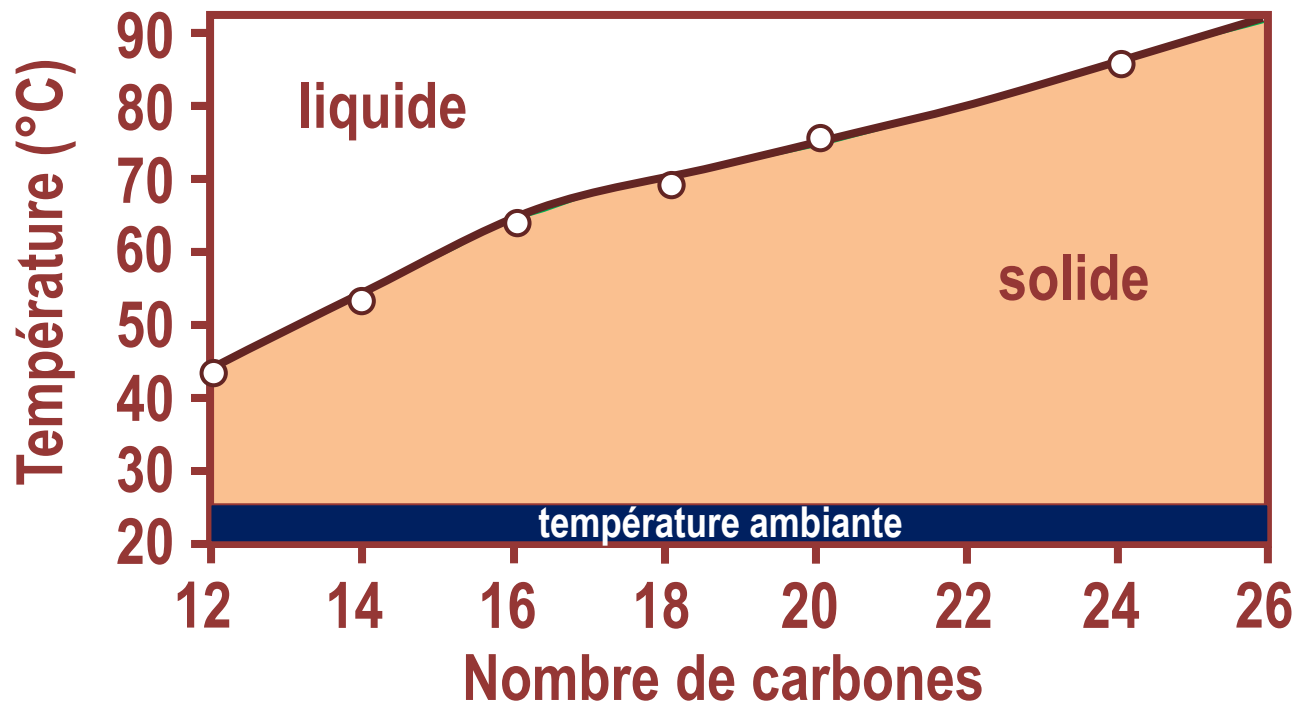
Solubilité dans l'eau : 1 100 000 $\mu\text{g/mL}$ soit 1,1 g/mL

soit 46 000 fois moins soluble

2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

- Point de fusion : température de passage de l'état gel à l'état fluide.
 - dépend de la longueur de la chaîne aliphatique

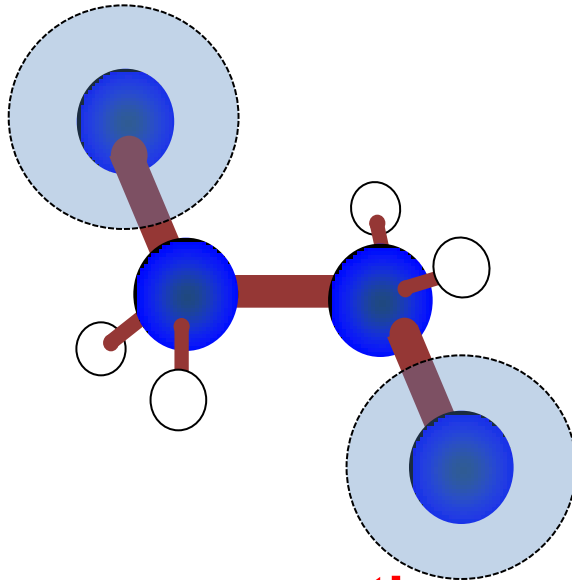


2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

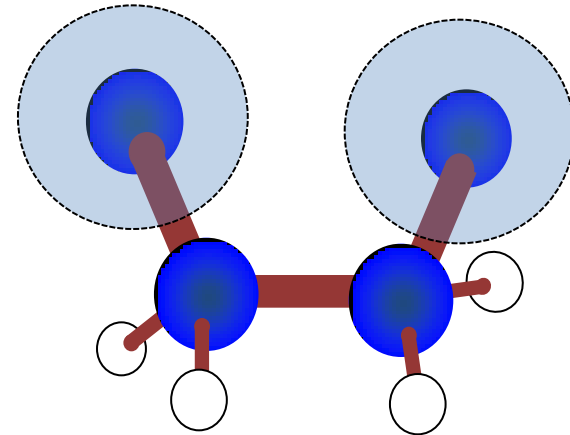
Liberté de rotation des liaisons simples C-C :

2 positions extrêmes appelées **anti** et **gauche**



anti

la plus stable



gauche

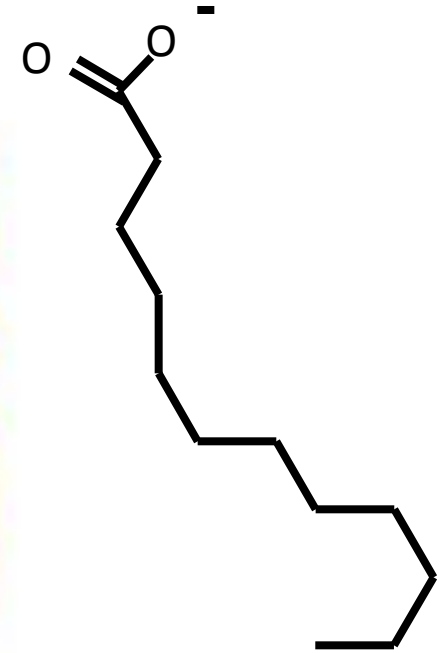
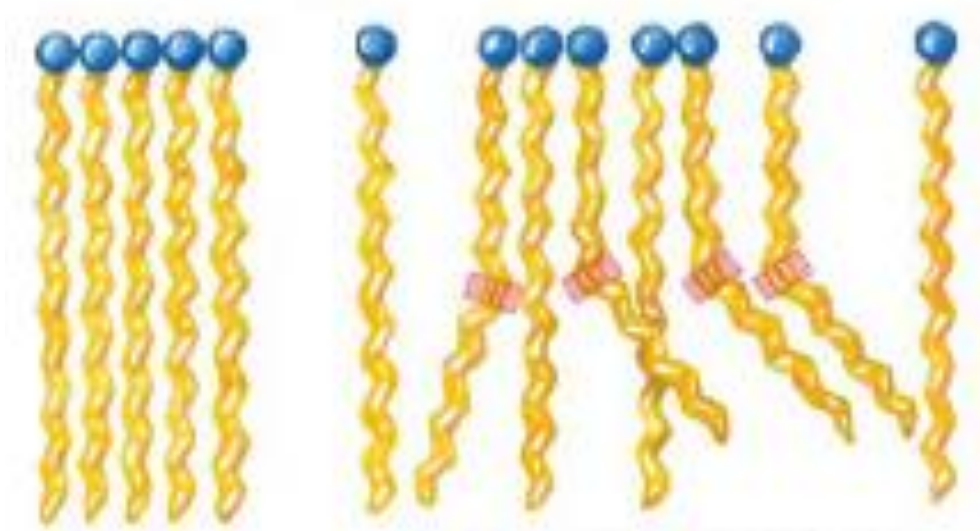
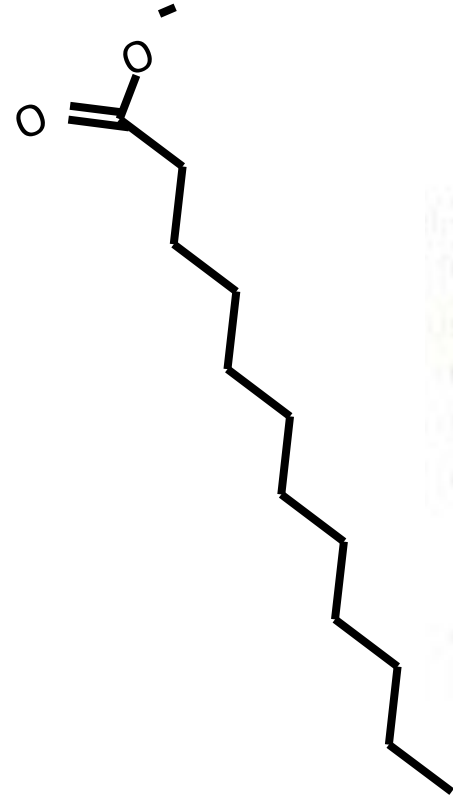


2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

Basse température : position **anti**
prédominante. Les acides gras sont
ordonnés : état **gel**

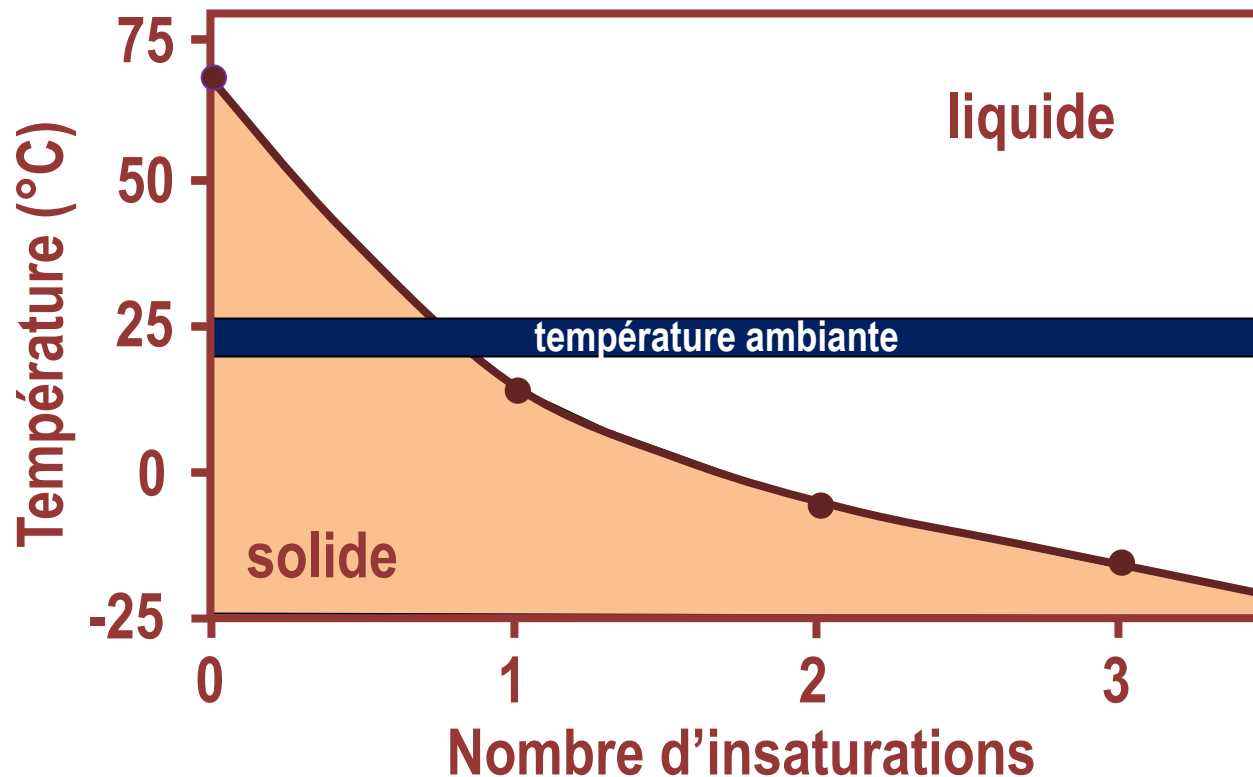
Température élevée : position **gauche**
prédominante. Les acides gras sont
désordonnés : état **fluide**



2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

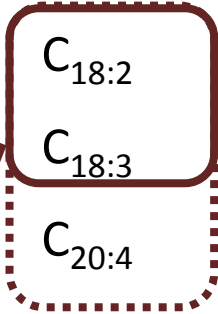
- dépend du nombre **d'insaturations**



2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras

Acide gras saturé	Point de fusion (°C)	Acide gras insaturé	Point de fusion (°C)
C _{12:0}	44,2	C _{16:1}	-0,5
C _{14:0}	53,9	C _{18:1}	13,4
C _{16:0}	63,1	C _{18:2}	5
C _{18:0}	69,6	C _{18:3}	-11
C _{20:0}	76,5	C _{20:4}	-49,5
C _{22:0}	86,0		

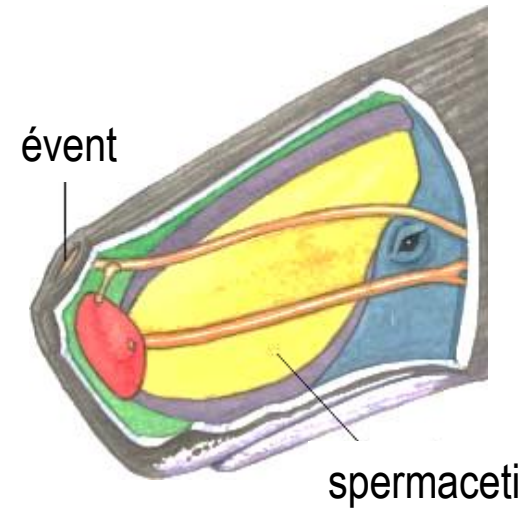


acides gras essentiels



2- Nature et propriétés des acides gras

E- Propriétés physicochimiques des ac. gras



4°C → état solide et dense, l'animal plonge

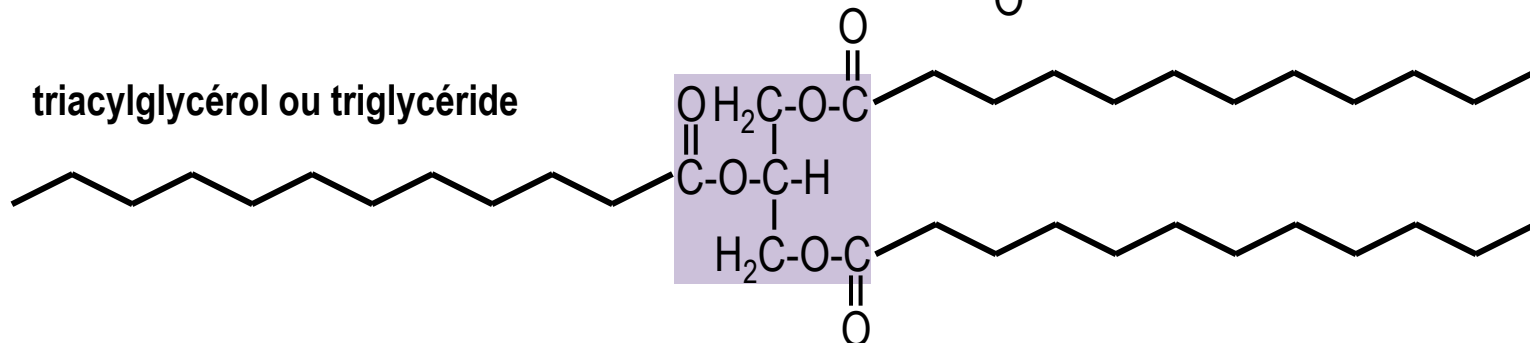
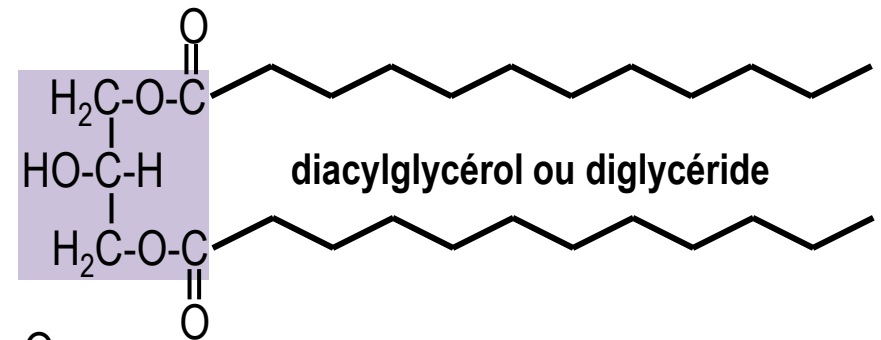
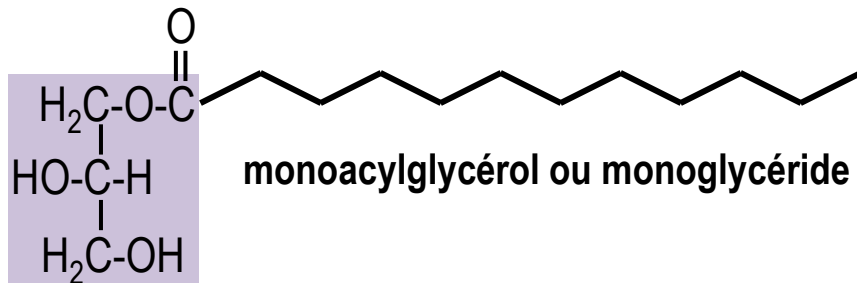
37°C → état liquide et léger, l'animal remonte



3- Lipides contenant des acides gras

Les glycérolipides ou glycérides

Le glycérol ($C_3H_8O_3$) est estérifié par un ou des acides gras pour donner des mono- di- ou triacylglycérol ou glycérides.



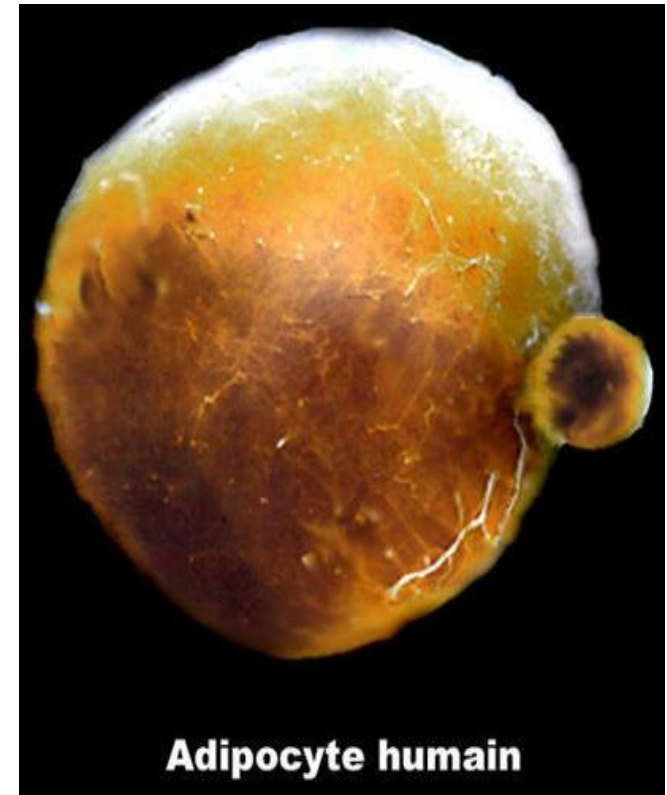
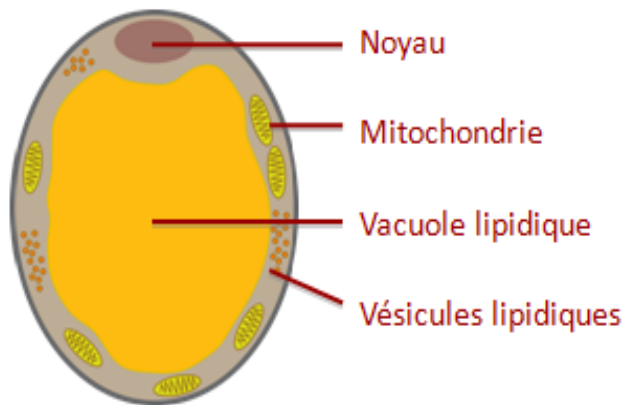
Ils constituent une des principales réserves d'énergie et sont stockés dans les tissus adipeux. Ce sont des molécules insolubles.



3- Lipides contenant des acides gras

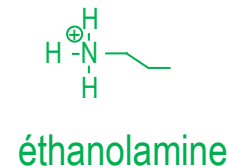
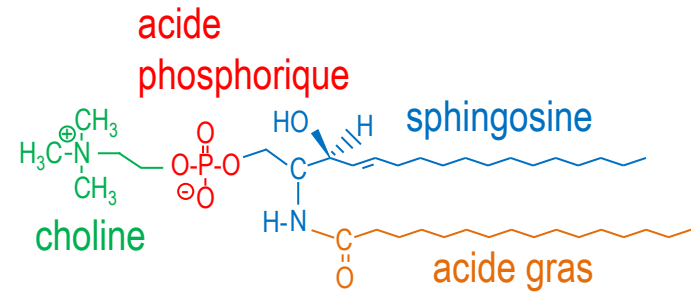
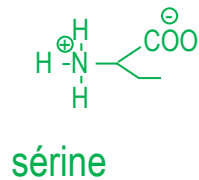
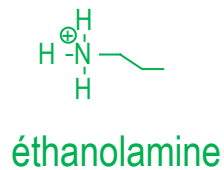
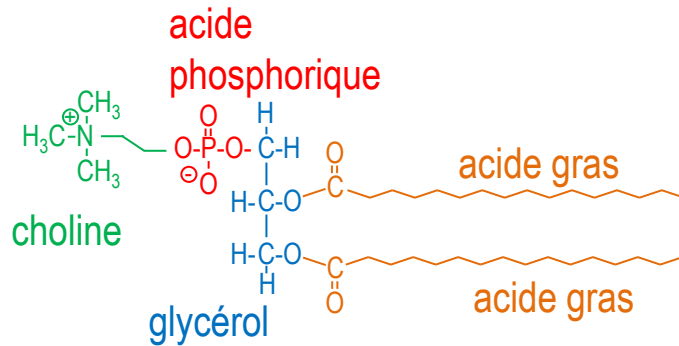
Les glycérolipides ou glycérides

Adipocytes



3- Lipides contenant des acides gras

Les lipides membranaires : glycérophospholipides et sphingolipides

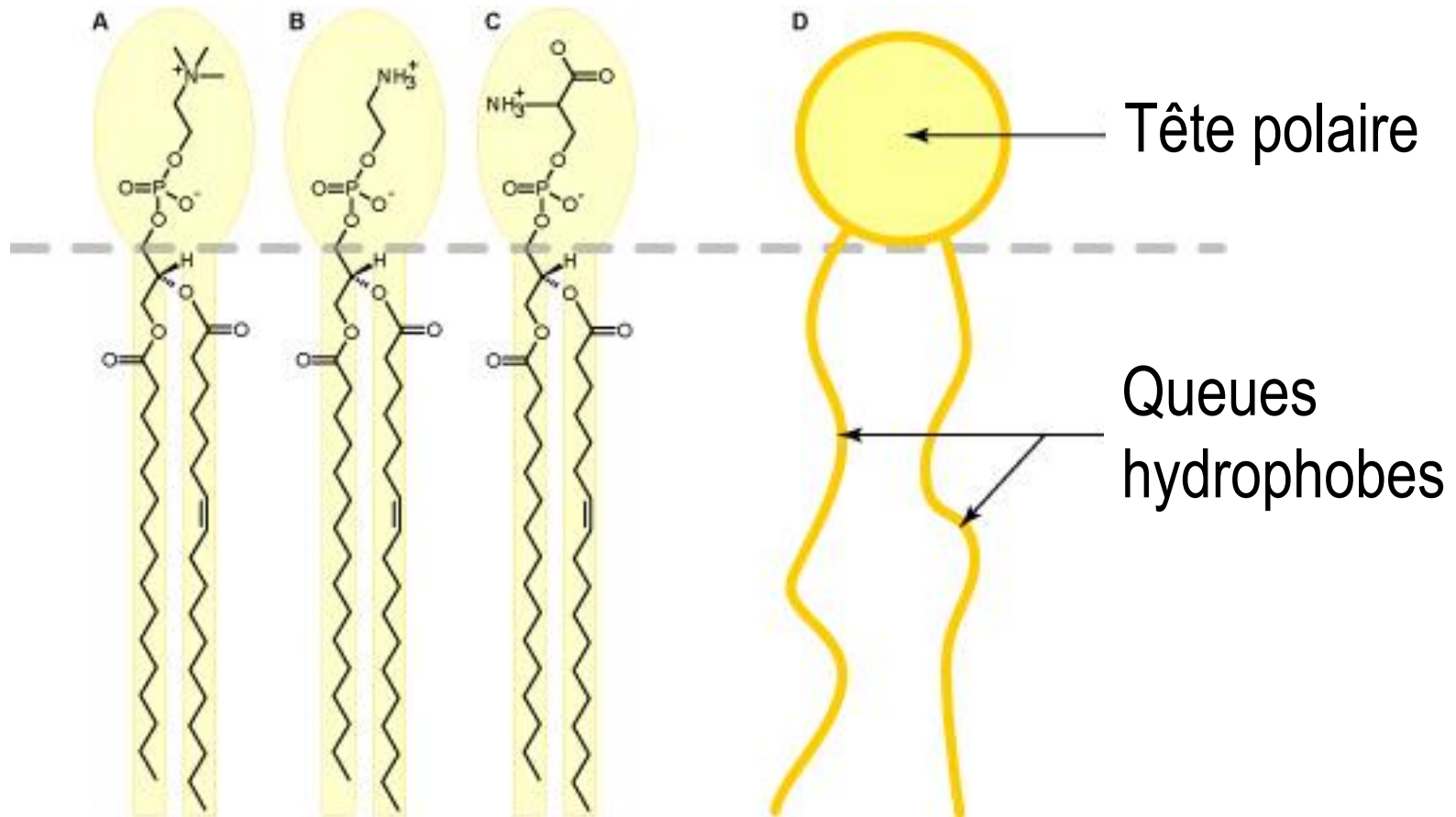


sphingomyélines



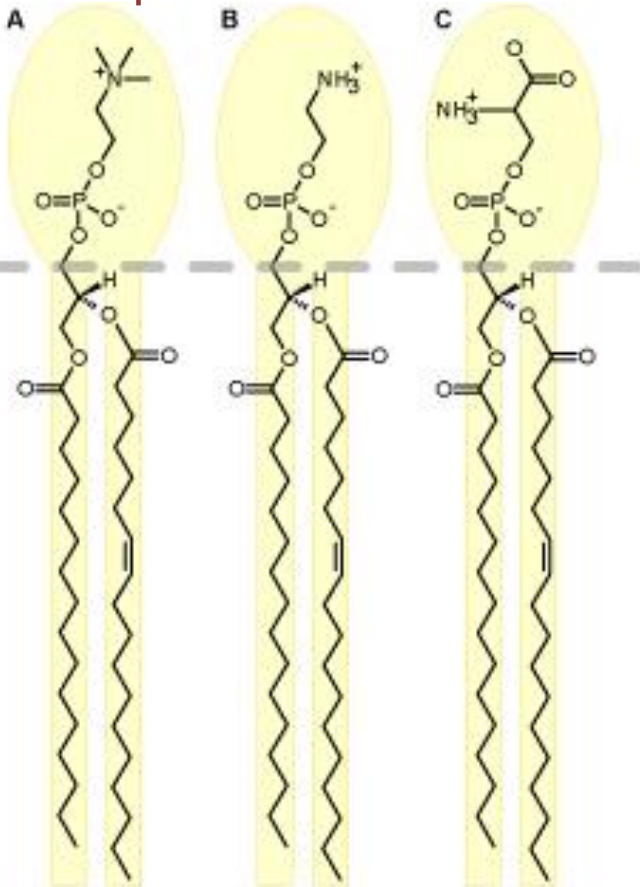
3- Lipides contenant des acides gras

Les lipides membranaires : glycérophospholipides et sphingolipides

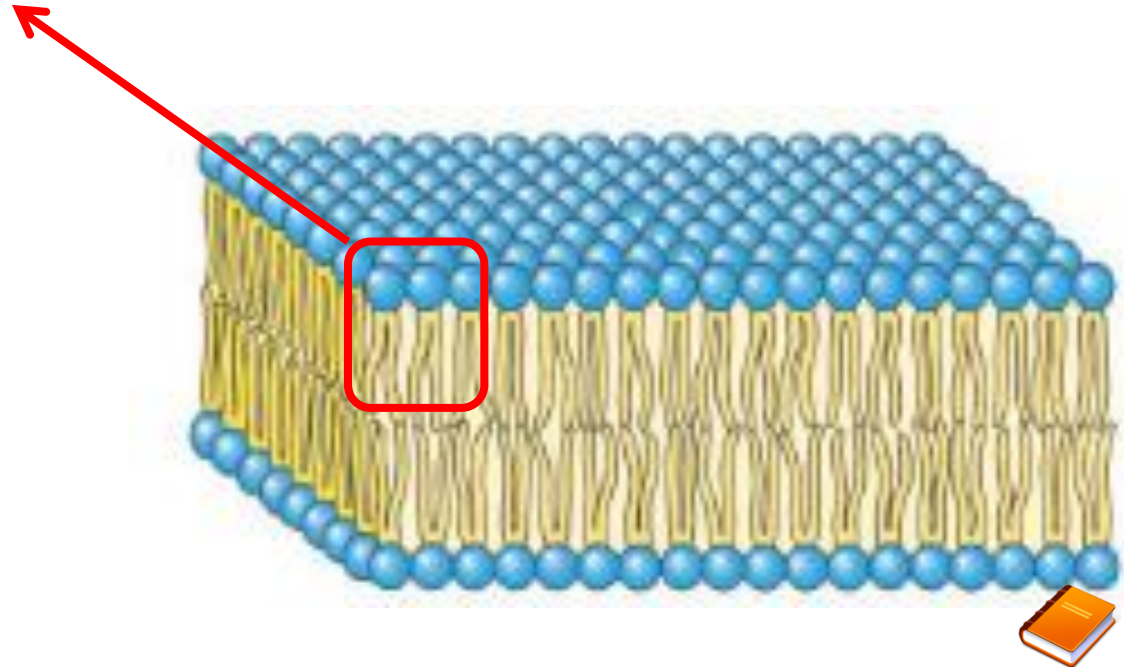


3- Lipides contenant des acides gras

Les lipides membranaires : glycérophospholipides et sphingolipides



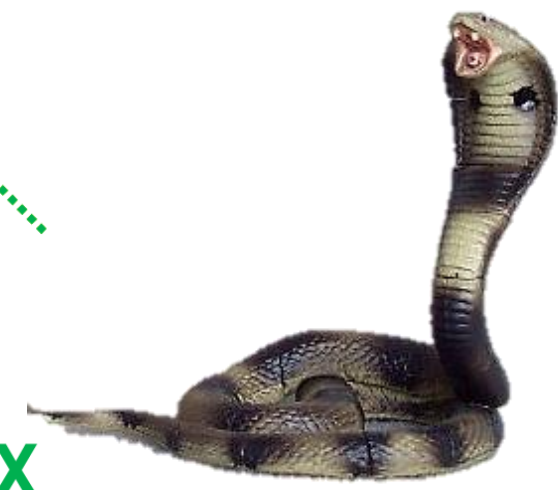
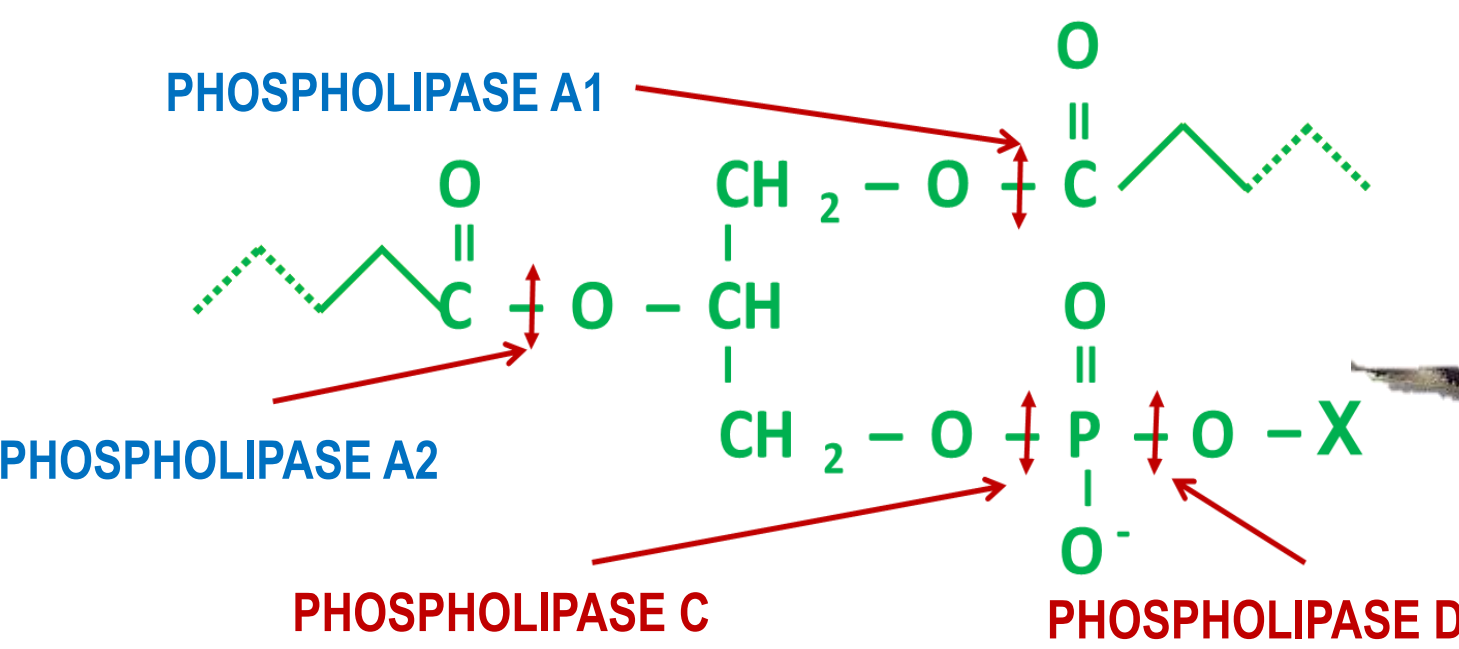
**VALABLE EGALEMENT
AVEC LES
SPHINGOMYELINES**



3- Lipides contenant des acides gras

Les lipides membranaires : glycérophospholipides et sphingolipides

Les phospholipides peuvent être dégradés par des enzymes : les **phospholipases**.

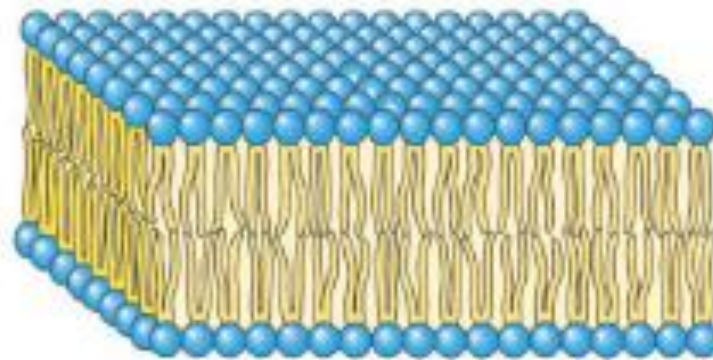
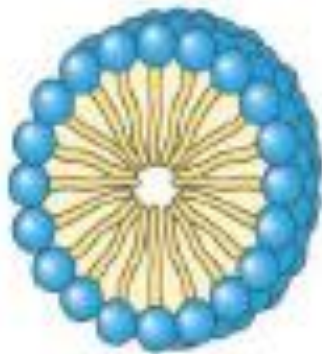
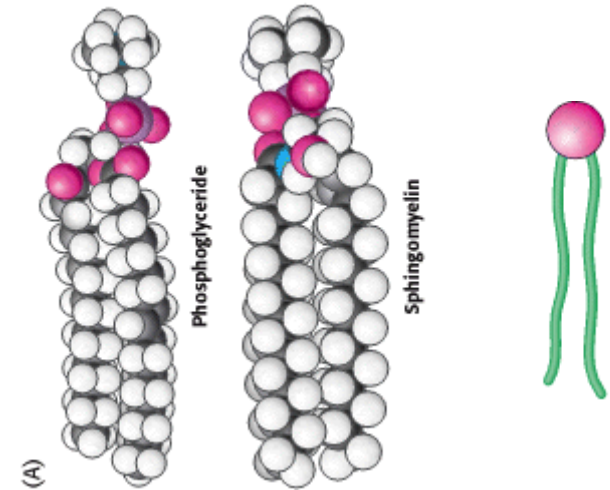
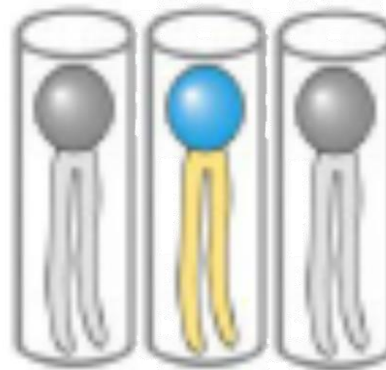
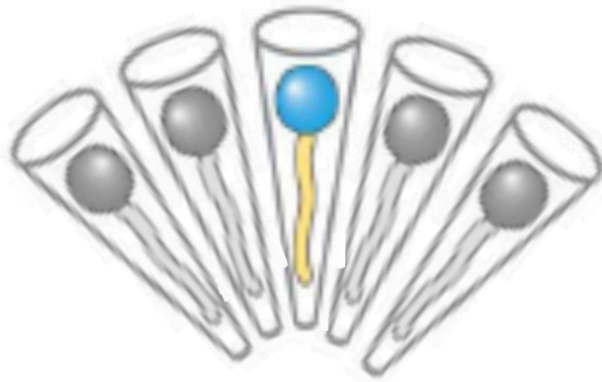


→ lysoglycérophospholipides



3- Lipides contenant des acides gras

Les lipides membranaires : glycérophospholipides et sphingolipides



3- Lipides contenant des acides gras

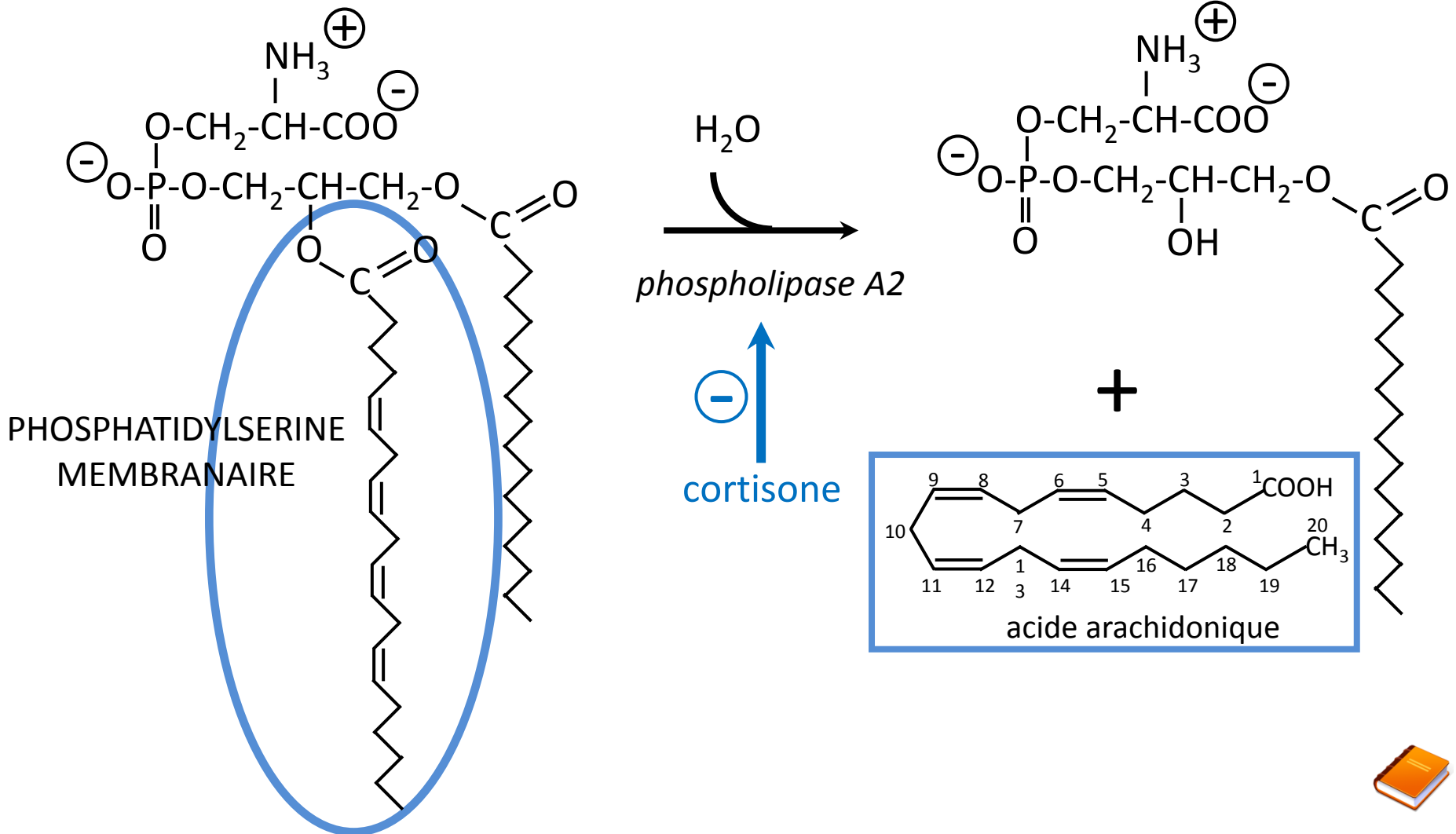
Propriétés des biomembranes

- Solvant à deux dimensions
- Barrière de perméabilité sélective
- Compartimentation

- Matrice lipidique fluide
- Homéostasie de viscosité : modulation de la fluidité membranaire

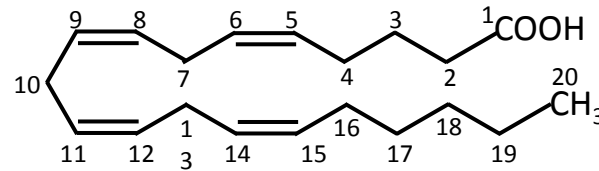
3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique



3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique

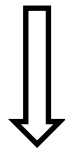


acide arachidonique

cyclooxygénase



Prostaglandines



Thromboxanes

lipoxygénase



Leucotriènes



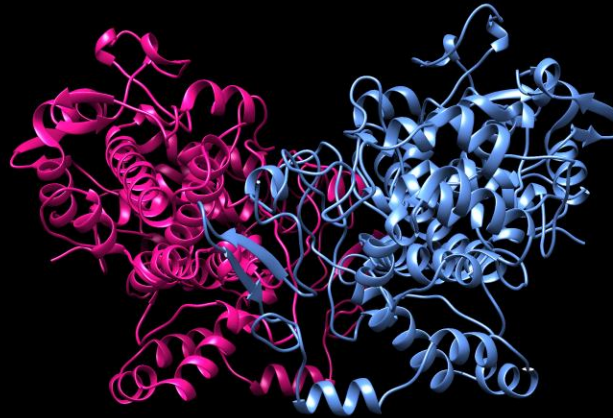
3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique



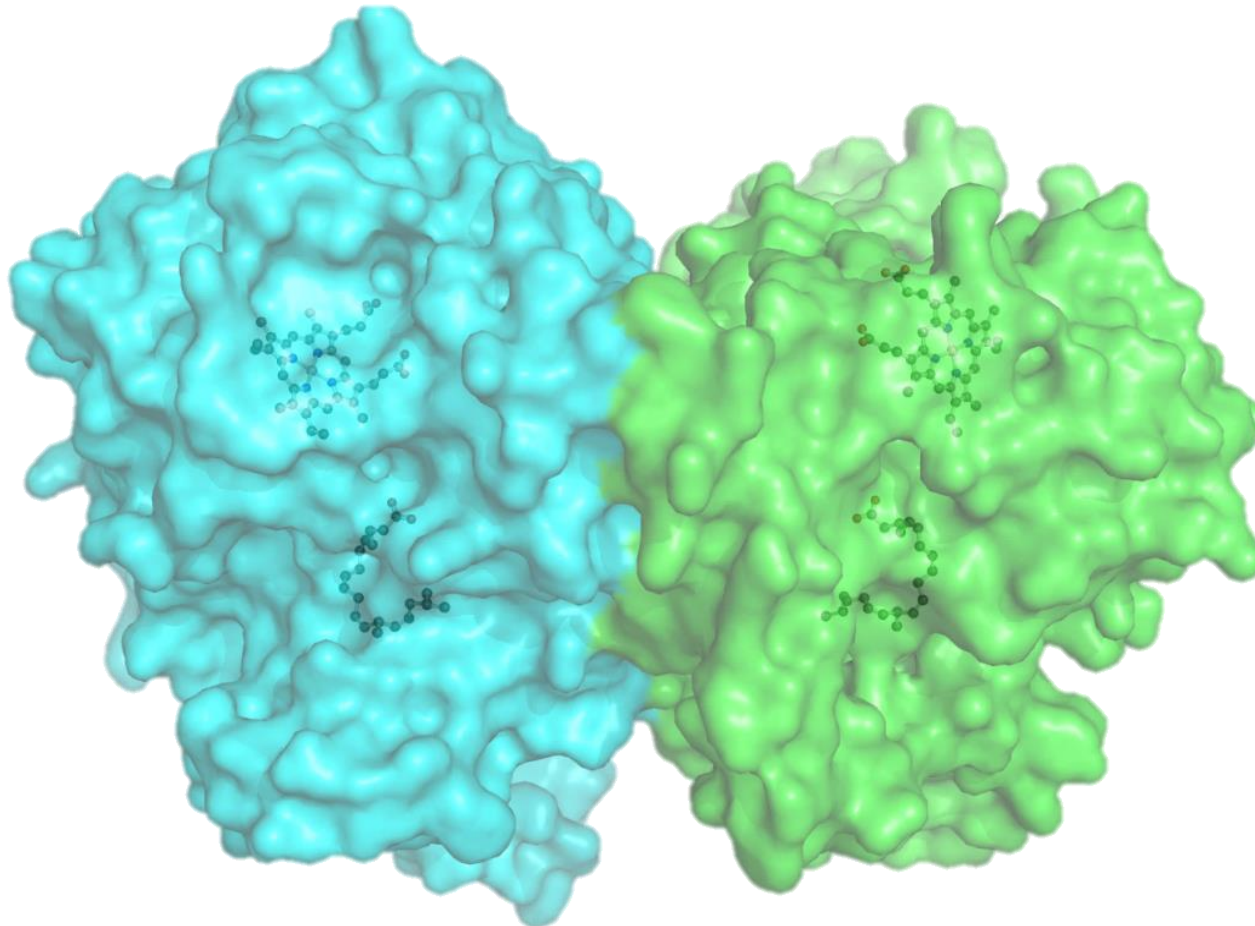
3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique



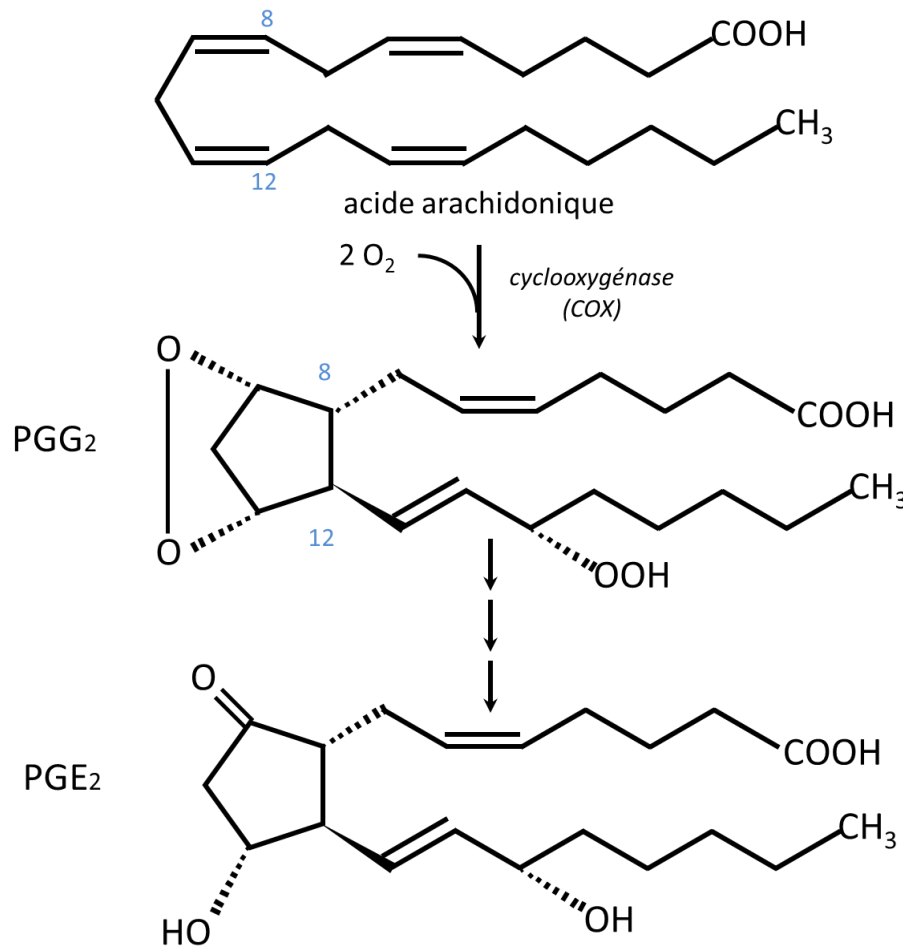
3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique



3- Lipides contenant des acides gras

Eicosanoïdes : dérivés d'acide arachidonique

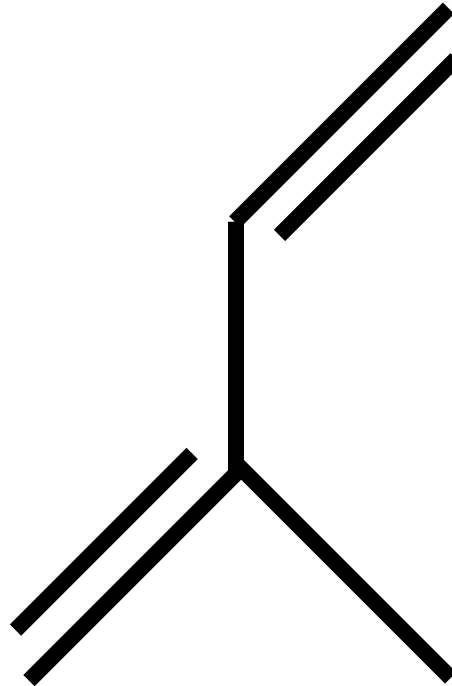


Provoque la fièvre



5- Lipides issus d'unités isopréniques

2-méthyl-1,3-butadiène



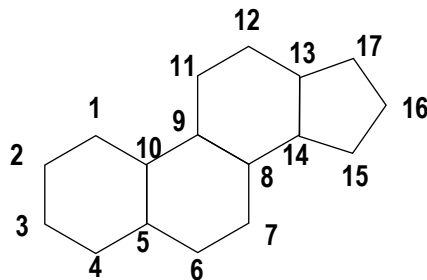
UNITE ISOPRENE : 5 CARBONES

5- Lipides issus d'unités isopréniques

A- stérols et dérivés

Lipide présent chez les eucaryotes (pas chez les procaryotes), sa structure de base est constituée d'un noyau stéroïde :

3 cycles à 6C + 1 cycle à 5C



noyau stérol



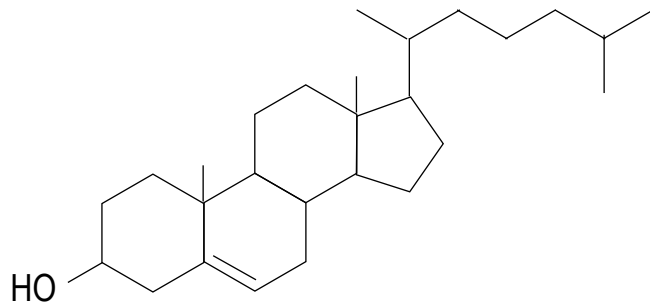
Ce système tétracyclique est relativement rigide.



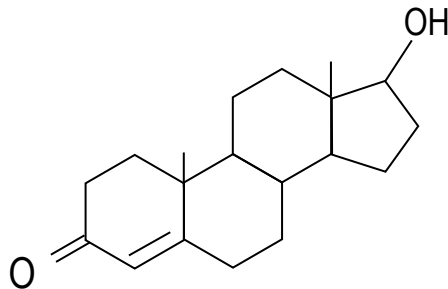
5- Lipides issus d'unités isopréniques

A- stérols et dérivés

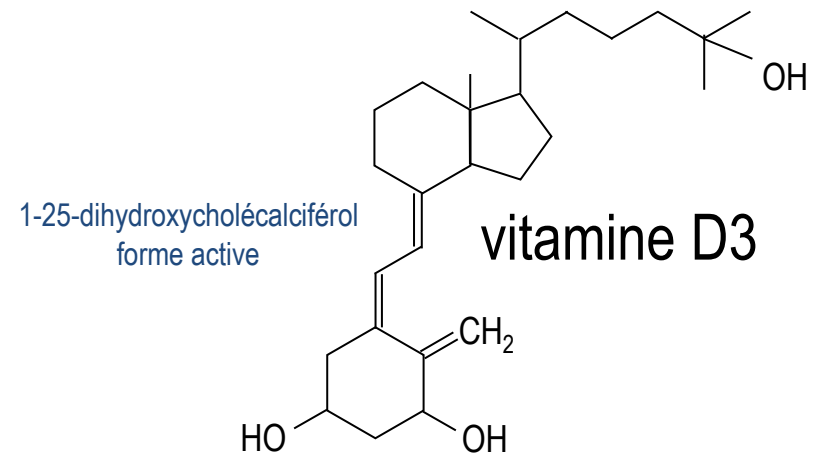
A partir de ce noyau stéroïde, on peut former des stérols, des hormones ou des vitamines.



cholestérol

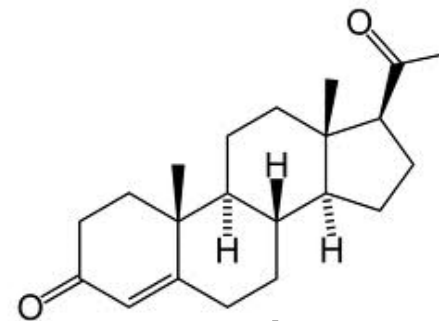


testostérone



1-25-dihydroxycholecalciférol
forme active

vitamine D3

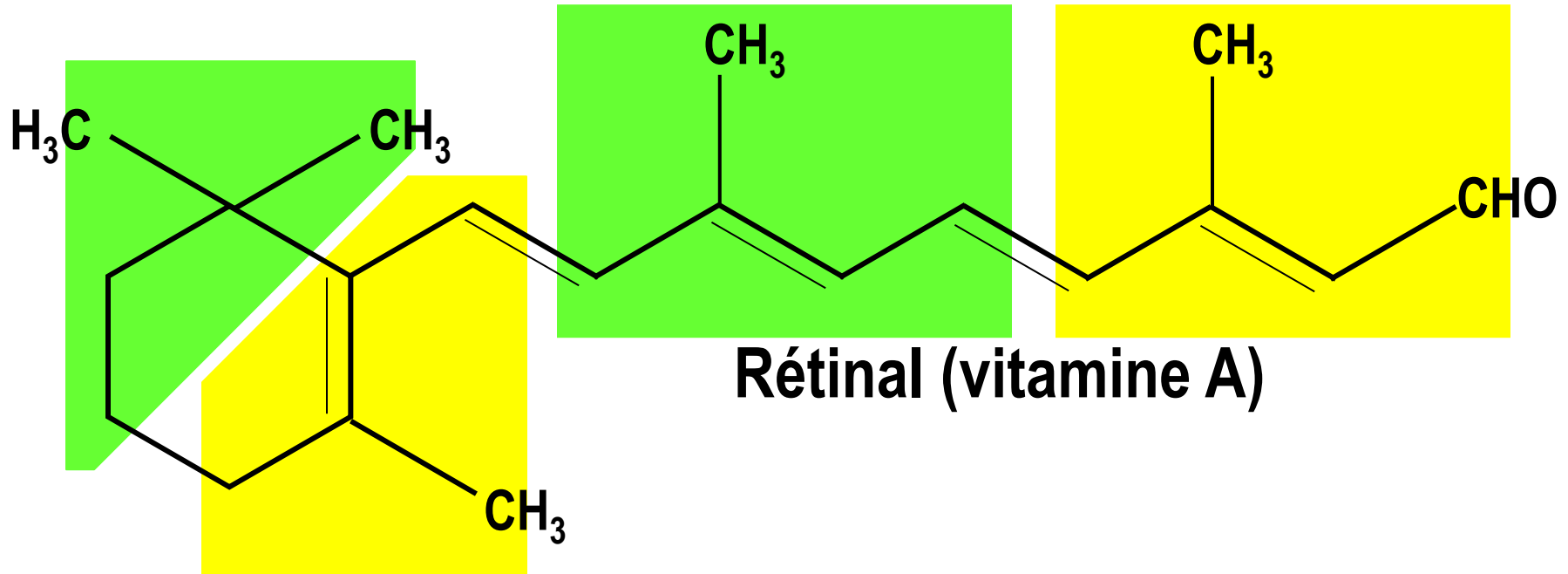


progestérone



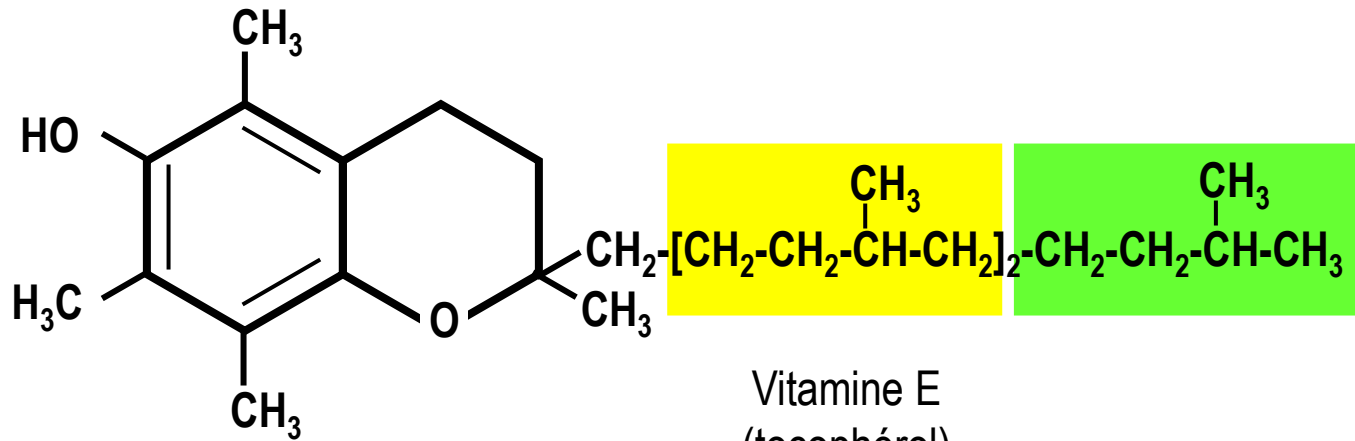
5- Lipides issus d'unités isopréniques

B- vitamines liposolubles

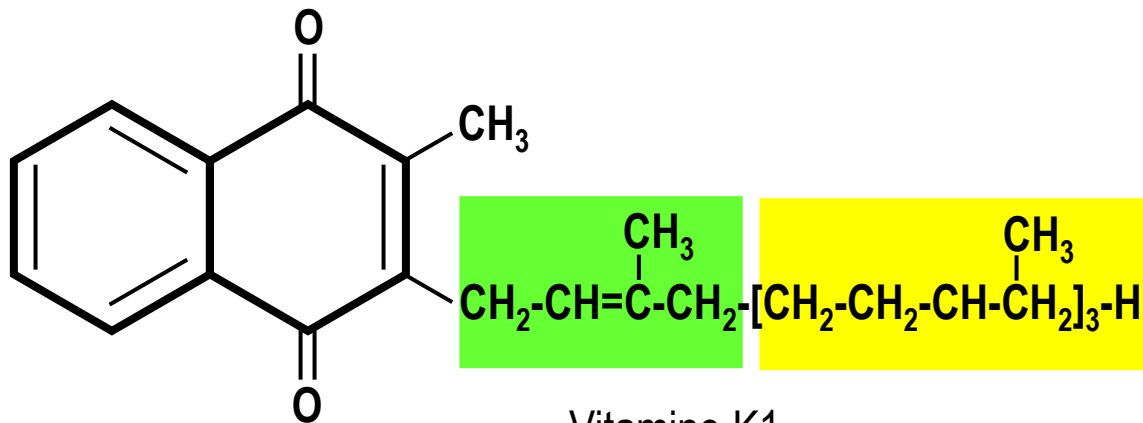


5- Lipides issus d'unités isopréniques

B- vitamines liposolubles



Vitamine E
(tocophérol)

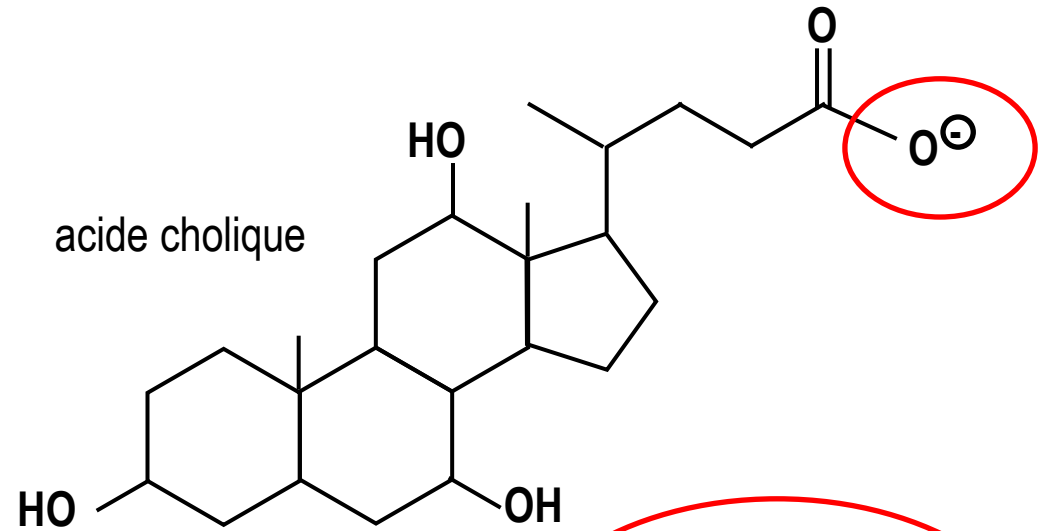
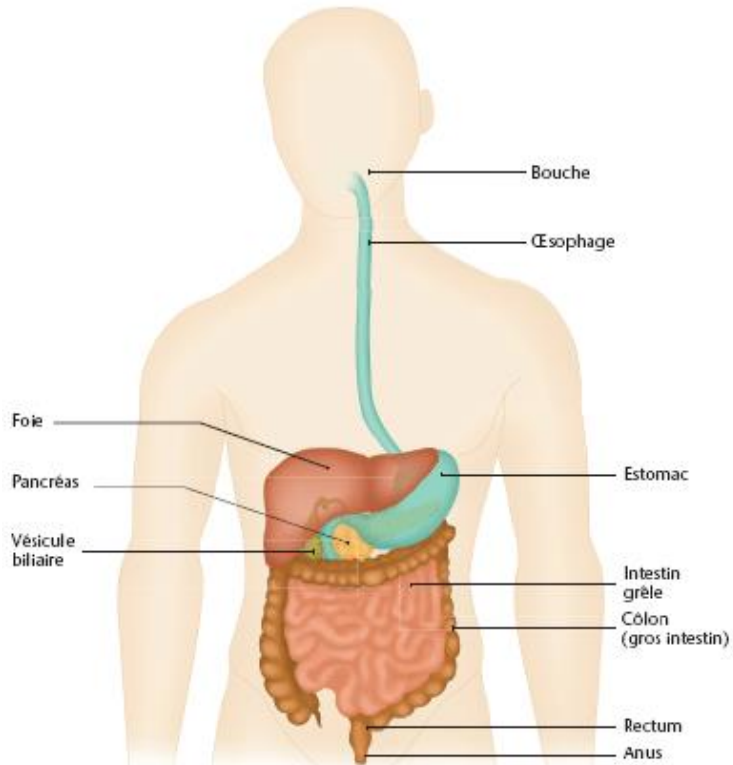


Vitamine K1
(phylloquinone)

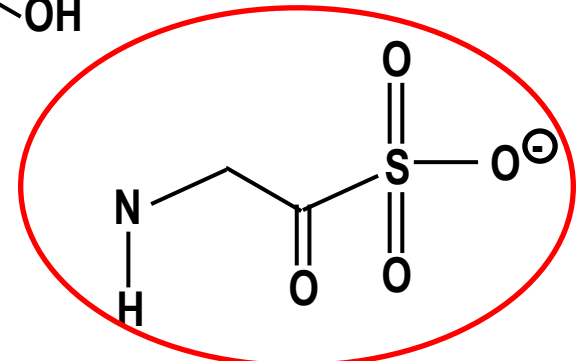


5- Lipides issus d'unités isopréniques

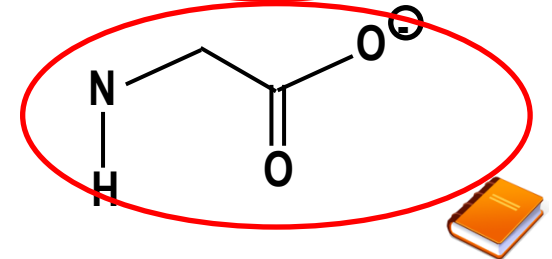
C- sels biliaires



acide taurocholique



acide glycocholique

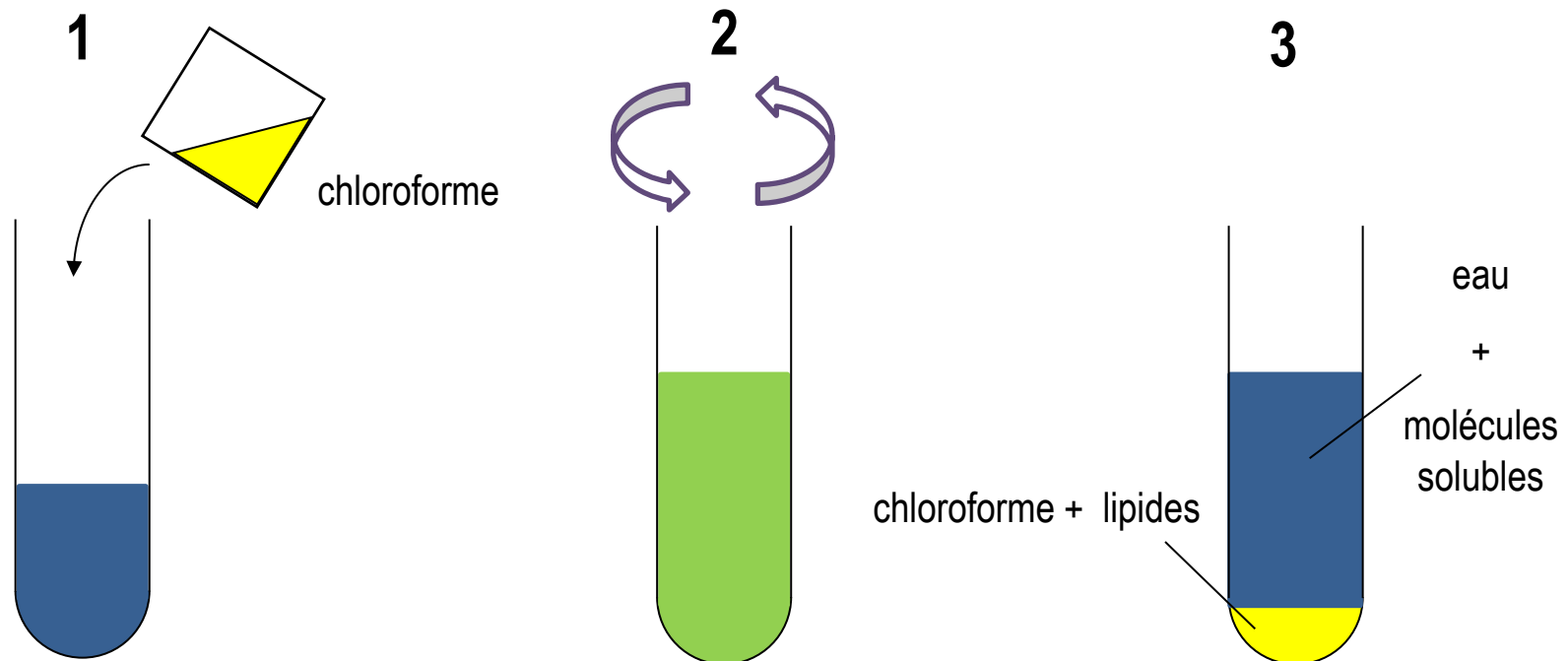


6- Purification des lipides

A - extraction

Les lipides ne sont pas solubles dans l'eau : ils sont extraits avec des solvants organiques non miscibles dans l'eau (chloroforme, acétone...).

Pour séparer les lipides des molécules solubles dans l'eau, une partition est effectuée (par exemple chloroforme/eau) :



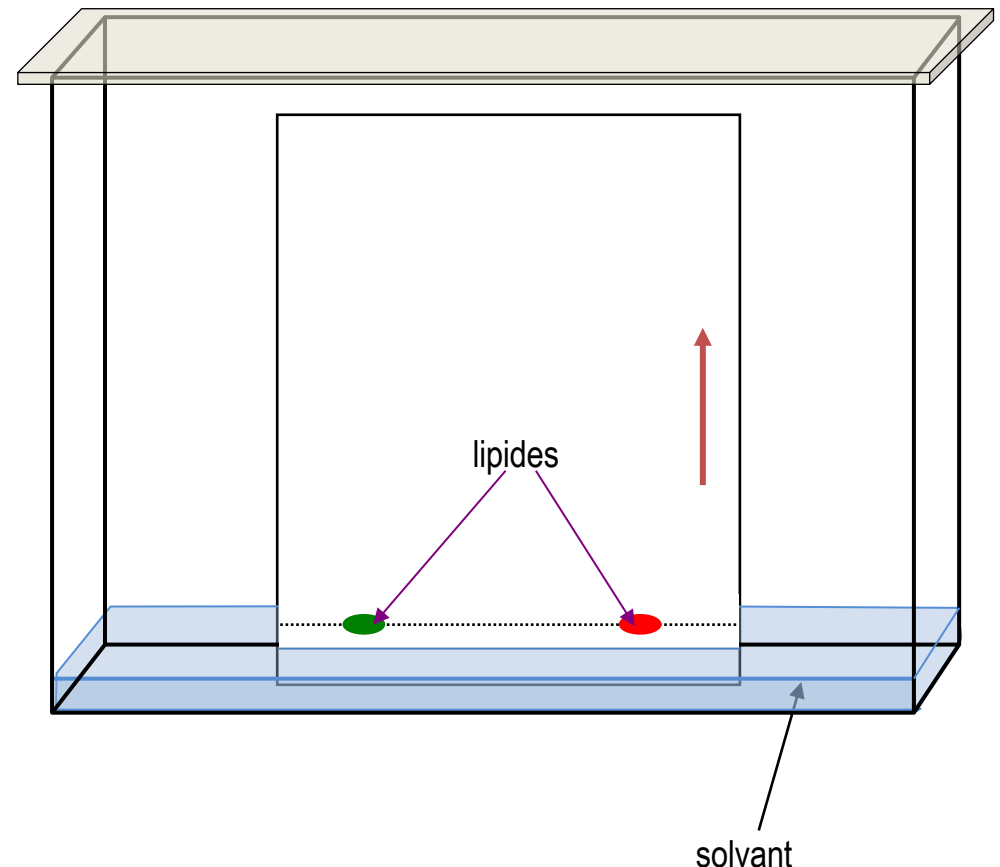
6- Purification des lipides

B - séparation

La chromatographie sur couche mince (CCM) permet de séparer de nombreuses molécules.

La phase stationnaire, souvent polaire (Al_2O_3 , SiO_2), est appliquée sur un support solide (plaque en verre ou aluminium).

Les lipides sont déposés sur la plaque dont le bas est ensuite immergé dans un solvant (migration par capillarité).

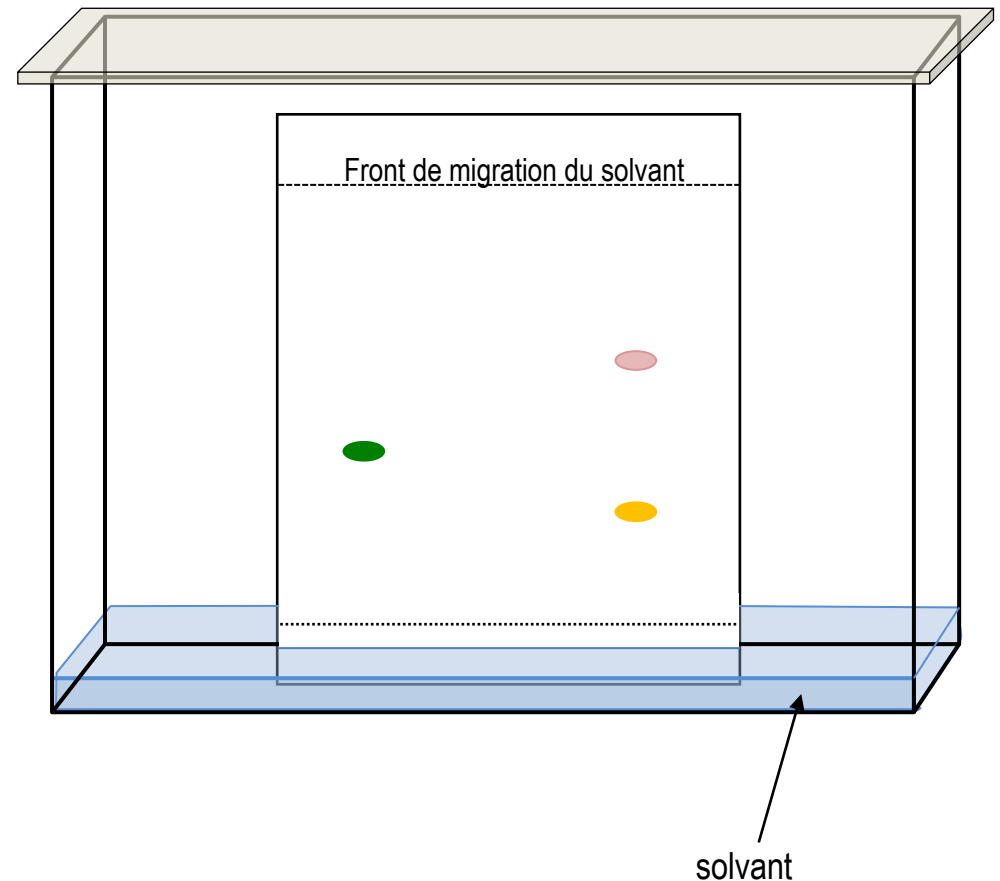


6- Purification des lipides

B - séparation

Les lipides sont en interaction avec la phase stationnaire. En fonction de la polarité du solvant, les lipides seront plus ou moins entraînés sur la phase stationnaire.

Les molécules les plus polaires (qui ont le plus d'affinité avec la phase stationnaire) seront les plus retenues.



6- Purification des lipides

B - séparation

Chromatographie des lipides :

- **chromatographie en phase directe :**

elle met en jeu des interactions polaires entre les lipides et la phase stationnaire.

Remarque : les techniques de purification des protéines (échange d'ions etc...) ne peuvent pas s'appliquer aux lipides en raison de la présence de solvants organiques qui détruisent la phase stationnaire des colonnes.

- **chromatographie en phase inverse :**

elle met en jeu des interactions hydrophobes entre phase stationnaire et lipides.

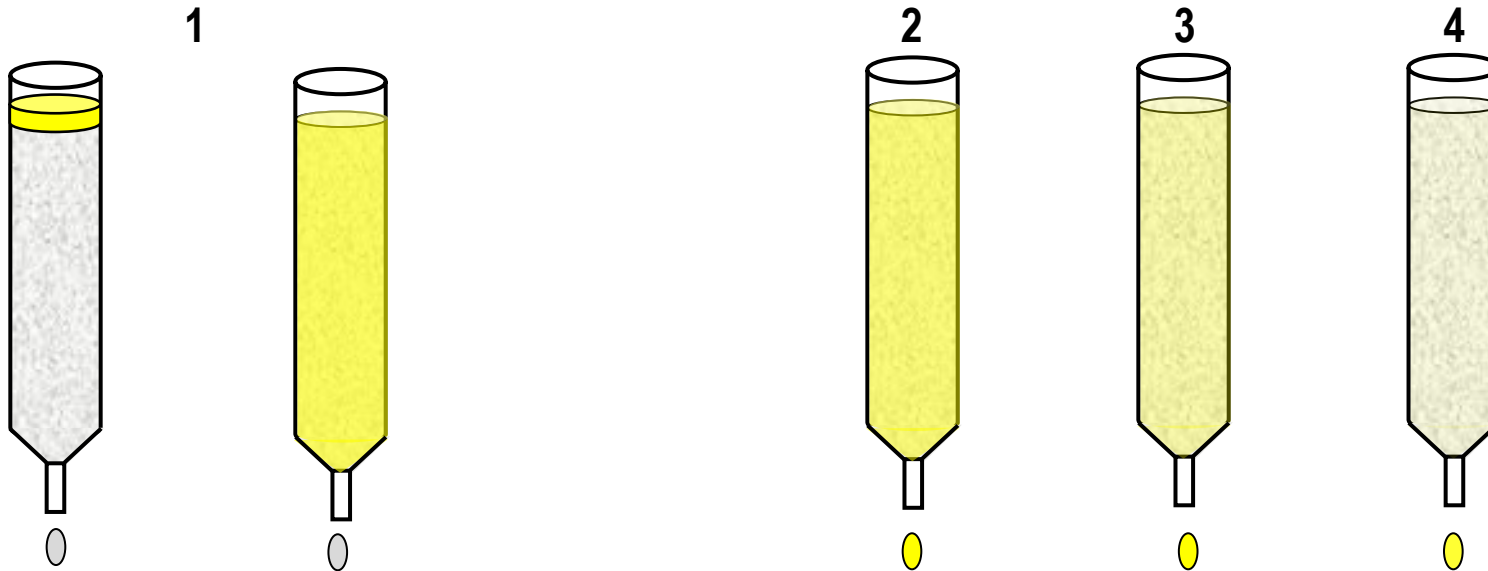
La phase stationnaire est constituée de billes de silice sur lesquelles sont greffées des chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues (4 à 18C).

Plus la chaîne est longue et plus la colonne est hydrophobe.

6- Purification des lipides

B - séparation

Chromatographie en phase inverse :



① les lipides sont déposés et se fixent sur la colonne.

Les lipides sont élués avec des solutions de plus en plus hydrophobes : ② méthanol, ③ acétonitrile, ④ acétone.

Les premiers lipides élués de la colonne sont les moins hydrophobes et les derniers, les plus hydrophobes.

