

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL

Faculté des Sciences

Rabat



Biochimie structurale

Partie lipides

Objectifs

Connaître pour chacun des lipides

- La structure chimique
- Les propriétés physico chimiques
- Le rôle biologique
- Le lien entre structure, propriétés et fonctions
- Les différents types de liaisons
- Sa classification et sa composition
- L'analyse chimique (extraction, fractionnement, et chromatographie)

Pr Naima IBA
Faculté des Sciences Rabat
Laboratoire Biochimie Immunologie
E-mail :naima.iba@gmail.com

Sommaire

1. DEFINITION.....	- 1 -
2. ROLE BIOLOGIQUE	- 1 -
3. CLASSIFICATION DES LIPIDES.....	- 1 -
3.1. Acides gras (AG)	- 1 -
3.1.1. AG saturés.....	- 2 -
3.1.2. AG insaturés	- 2 -
3.1.3. Séries d'acides gras.....	- 2 -
3.1.4. Structure et noms systématiques de certains acides gras	- 3 -
3.1.5. AG spéciaux	- 3 -
3.1.6. Propriétés physiques.....	- 4 -
3.1.7. Propriétés chimiques.....	- 4 -
3.2. GLYCERIDES.....	- 6 -
3.2.1. Définition et structure	- 6 -
3.2.2. Propriétés physiques.....	- 6 -
3.2.3. Propriétés chimiques.....	- 7 -
3.2.4. Rôle biologiques	- 8 -
3.3. PHOSPHOGLYCERIDES	- 9 -
3.3.1. Définition et structure	- 9 -
3.3.2. Grandes familles des phosphoglycérides	- 10 -
3.3.3. Phospholipides éther.....	- 11 -
3.3.4. Propriétés chimiques.....	- 11 -
3.4. SPHINGOLIPIDES.....	- 12 -
3.4.1. Définition et structure	- 12 -
3.4.2. Classification.....	- 12 -
3.4.3. Rôle biologique	- 13 -
3.5. CERIDES.....	- 14 -
3.5.1. Définition et structure	- 14 -
3.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	- 14 -
3.5.3. Rôles biologiques.....	- 14 -
3.6. STEROIDES	- 15 -
3.6.1. Définition et Structure.....	- 15 -
3.6.2. Stéroïls	- 15 -
3.6.3. Acides biliaires.....	- 16 -
3.6.4. Hormones stéroïdes.....	- 16 -
3.6.5. Vitamines.....	- 17 -
3.7. TERPENES OU LIPIDES ISOPRENIQUES.....	- 18 -
3.7.1. Définition	- 18 -
3.7.2. Propriétés	- 18 -
3.7.3. Vitamines A (rétinol).....	- 18 -
3.7.4. Vitamines E	- 18 -
3.7.5. Vitamines K	- 19 -
3.7.6. Pigments	- 19 -

3.8.	Analyse des lipides	- 20 -
3.8.1.	Extraction.....	- 20 -
3.8.2.	Extraction à chaud : l'ensemble soxhlet.....	- 20 -
3.8.3.	Extraction à froid	- 21 -
3.8.4.	Analyse chromatographique.....	- 21 -
3.8.5.	Chromatographie en phase gazeuse(CPG)	- 22 -

1. DEFINITION

Les lipides biologiques constituent un groupe divers sur le plan chimique.

Ils possèdent des caractères physiques communs : Insolubilité dans l'eau, et solubilité dans les solvants organiques, (l'acétone, l'éther de pétrole, benzène, chloroforme, éthanol chaud, etc).

Ils sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'au moins un acide gras ou une chaîne grasse.

2. ROLE BIOLOGIQUE

Fonctions biologiques cosmopolites

Substances constitutives de matrice membranaire,

Cofacteurs enzymatiques, transporteurs d'électrons, pigments absorbants la lumière, points d'ancrage hydrophobe, agents émulsionnants, hormones et messagers intracellulaires.

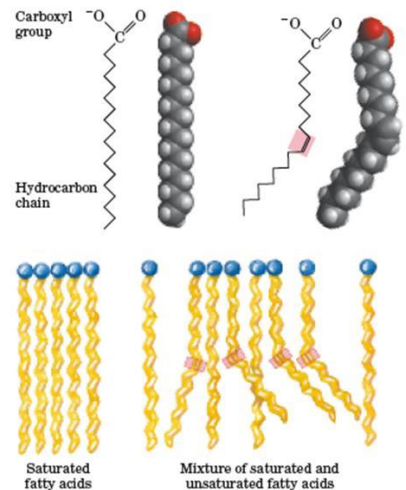
Substances de réserves énergétiques (triglycérides)

3. CLASSIFICATION DES LIPIDES

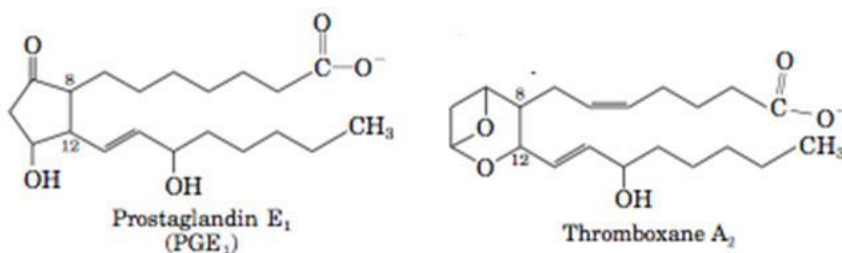
3.1. Acides gras (AG)

Un AG comporte : un groupement COOH et un groupement R de nature aliphatique.

La formule générale est R-COOH.



Exemples : Prostaglandines, Prostanoides



La classification des AG repose sur deux critères principaux :

Le nombre d'atome de carbone,

La présence ou l'absence des doubles liaisons.

3.1.1. AG saturés

Une chaîne aliphatique constitue leur groupement R.

3.1.2. AG insaturés

Le nombre et la localisation des doubles liaisons vont créer une nouvelle diversité. Il en découle une nouvelle classification des acides gras.

3.1.3. Séries d'acides gras

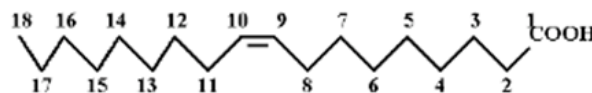
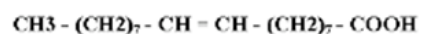
La position de la (ou des) doubles liaisons est très importante pour l'établissement des séries d'acides gras.

Exemple 1 : Acide oléique ou le C18 : 1 (n-9)

n = le nombre d'atome de carbone = 18

(n – 9) indique que la première double liaison rencontrée est située entre le Cn - 8 et le

Cn – 9 c'est à dire le C9 et le C10.



Exemple 2 : Acide linoléique ou le C18 : 2 (n-6)

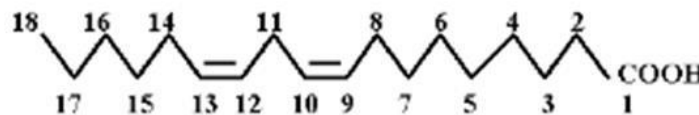
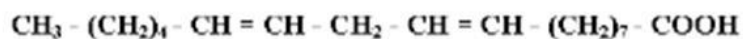
n = 18

(n – 6) indique que la première double liaison rencontrée est située entre le Cn - 6 et le Cn - 5 c'est à dire entre le C12 et le C13

La 2ème double liaison est 3 crans plus loin, entre le Cn - 9 et le Cn - 8 c'est à dire le C9 et le C10.

Le nom systématique est alors l'acide octadéca Δ^{9-12} diénoïque.

La position des doubles liaisons est régulière.



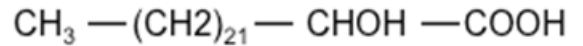
3.1.4. Structure et noms systématiques de certains acides gras

Number of carbons	Number of double bonds	Common name	Systematic name	Formula
12	0	Laurate	<i>n</i> -Dodecanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$
14	0	Myristate	<i>n</i> -Tetradecanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$
16	0	Palmitate	<i>n</i> -Hexadecanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-$
18	0	Stearate	<i>n</i> -Octadecanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$
20	0	Arachidate	<i>n</i> -Eicosanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}^-$
22	0	Behenate	<i>n</i> -Docosanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}^-$
24	0	Lignocerate	<i>n</i> -Tetracosanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COO}^-$
16	1	Palmitoleate	<i>cis</i> - Δ^9 -Hexadecenoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$
18	1	Oleate	<i>cis</i> - Δ^9 -Octadecenoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$
18	2	Linoleate	<i>cis, cis</i> - Δ^9, Δ^{12} -Octadecadienoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$
18	3	Linolenate	<i>all-cis</i> - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$ -Octadecatrienoate	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$
20	4	Arachidonate	<i>all-cis</i> - $\Delta^5, \Delta^8, \Delta^{11}, \Delta^{14}$ -Eicosatetraenoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$

3.1.5. AG spéciaux

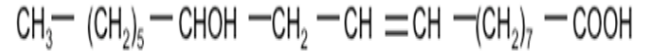
AG ramifiés (saturés et insaturés)

- Acides gras hydroxylés



L'acide cérébronique, se trouve en quantité notable dans les lipides du cerveau. Le groupement hydroxyle est porté par le C2.

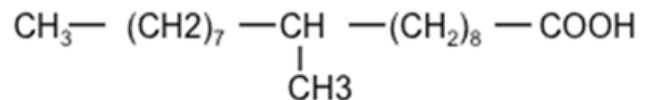
L'acide ricinoléique isolé dans l'huile de ricin :



- Acides gras méthylés

ils existent dans de nombreuses espèces bactériennes. Ils sont responsables des propriétés très particulières de certaines bactéries, comme la résistance chimique et physiologique.

Exemple : l'acide tuberculostéarique = acide méthyl-10 stéarique



AG cycliques (saturés et insaturés)

3.1.6. Propriétés physiques

Point de fusion :

Il dépend du nombre d'atome de carbone et du taux d'insaturation.

Solubilité est liée à la structure bipolaire.

L'hydrophobie de la chaîne hydrocarbonée apolaire l'emporte sur la faible hydrophilie du groupement COOH.

3.1.7. Propriétés chimiques

- Oxydation des doubles liaisons

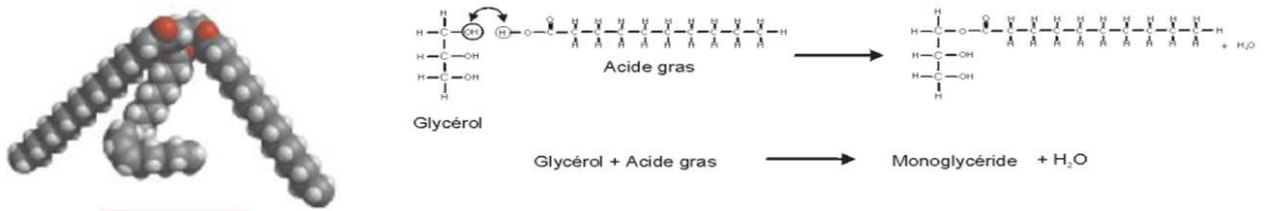
- Formation des sels de sodium ou potassium

3.2. GLYCERIDES

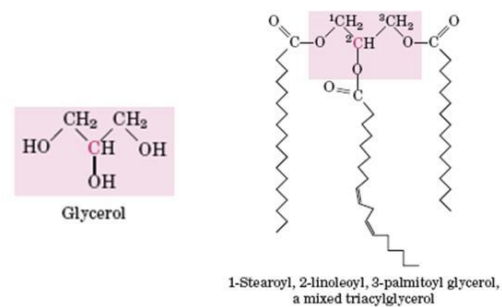
3.2.1. Définition et structure

Les hydroxyles polaires du glycérol et les carboxylates polaires des acides gras étant liés par les liaisons esters.

Un, deux ou trois molécules d'AG estérifient le glycérol. (monoglycérides, diglycérides, et triglycérides).



Les triacylglycérols mixtes contiennent deux ou plusieurs AG différents.



3.2.2. Propriétés physiques

Les glycérides se présentent soit à l'état liquide ou solide onctueux au toucher. Leur point de fusion dépend de leur composition en AG. En général la température de fusion s'élève avec :

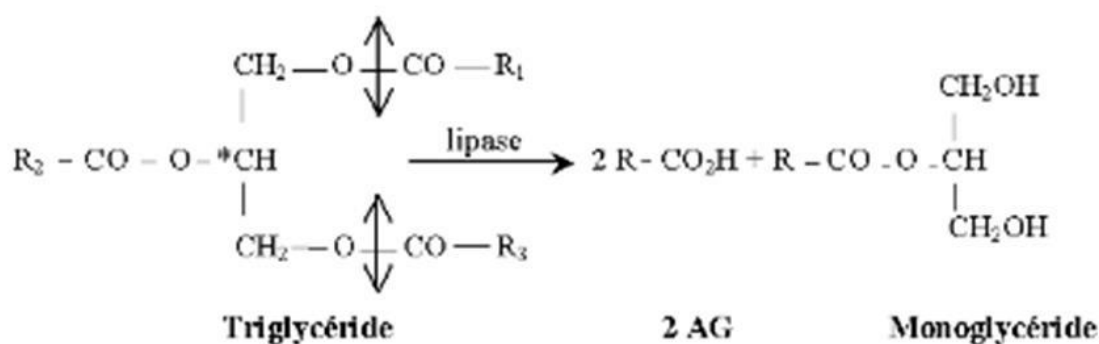
- le nombre des AG saturés,
- la longueur de leurs chaînes.

Exemple : à 20 °C, la tristéarine (C18) et la tripalmitine (C16) sont solides, alors que la trioléine et la trilinoléine sont liquides.

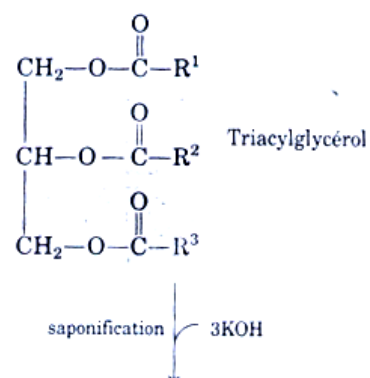
3.2.3. Propriétés chimiques

Réactions d'hydrolyse

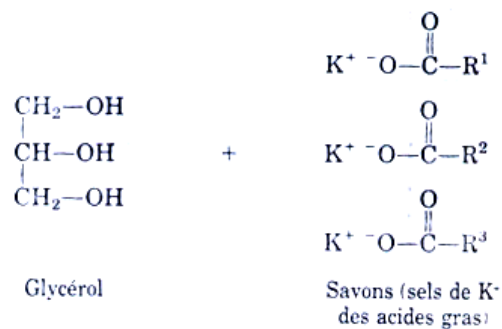
- Par voie enzymatique



- Par voie chimique



On en déduit l'indice de saponification (IS) qui permet de déterminer le PM du glycéride. **Il est défini comme étant la quantité en mg de potasse nécessaire pour saponifier 1 g de matière grasse.**

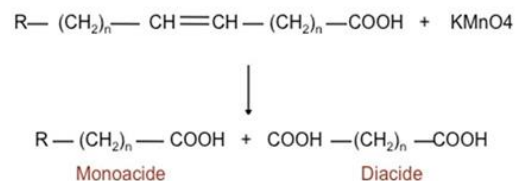


Réactions d'addition

Elles concernent surtout les glycérides qui renferment dans leurs molécules des AG insaturés.

L'ozone oxyde les doubles liaisons en formant d'abord des aldéhydes qui s'oxydent en acides.

Le permanganate et l'acide nitrique rompent la molécule.



Autres indices

L'indice d'acidité et l'indice d'ester permettent le contrôle de la qualité d'une huile comestible.

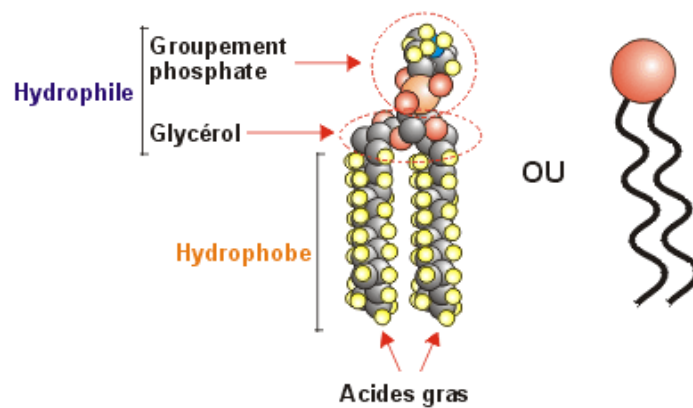
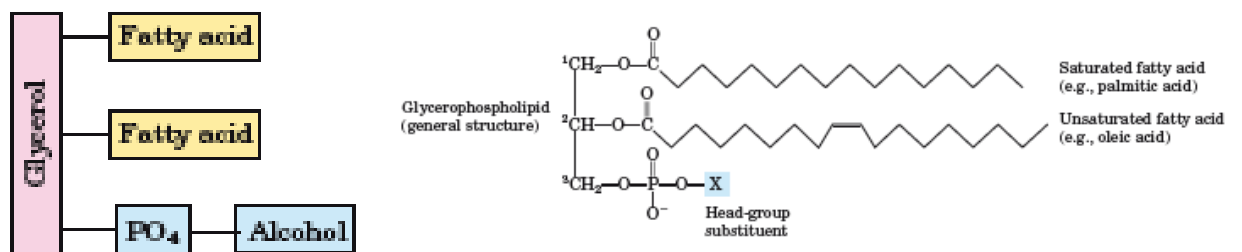
L'indice d'acidité (IA) est la quantité en mg de KOH nécessaire pour neutraliser l'acidité libre de 1 g de matière grasse.

L'indice d'ester (IE) est égal à IS – IA, c'est la quantité de KOH en mg nécessaire pour saponifier les esters de 1 g de matière grasse.

3.2.4. Rôle biologiques

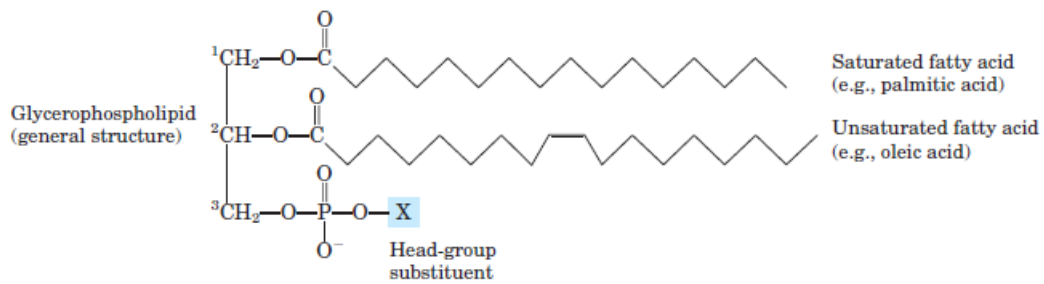
3.3. PHOSPHOGLYCERIDES

3.3.1. Définition et structure



La partie glycérol-phosphate est **hydrophile** alors que les acides gras sont **hydrophobes**. On représente souvent les phospholipides par une boule, la portion hydrophile, et deux "pattes", les acides gras hydrophobes.

En absence de groupement X, on a les acides phosphatidiques :



Tous les glycérophospholipides sont des dérivés de l'acide phosphatidique. C'est un intermédiaire important dans la biosynthèse des autres phosphoglycérides.

3.3.2. Grandes familles des phosphoglycérides

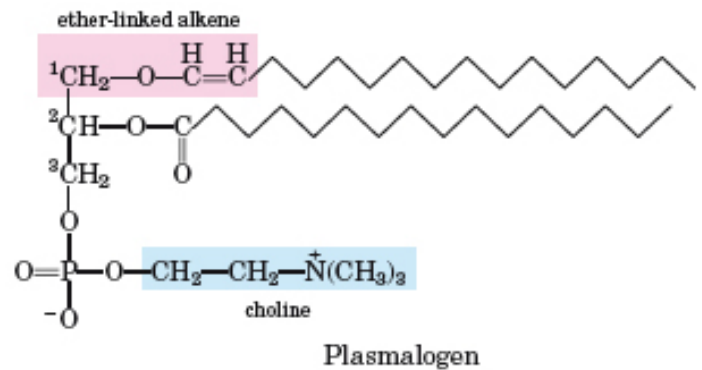
La diversification des phosphoglycérides est liée au groupement X.

Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	— H	-1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	— CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺	0
Phosphatidylcholine	Choline	— CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Phosphatidylserine	Serine	— CH ₂ -CH(NH ₃ ⁺)COO ⁻	-1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	— CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	-1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	<i>myo</i> -Inositol 4,5-bisphosphate		-4
Cardiolipin	Phosphatidylglycerol		-2

3.3.3. Phospholipides éther

- Plasmalogène : Le tissu cardiaque des vertébrés et les membranes de certaines bactéries sont riches en lipides éther.

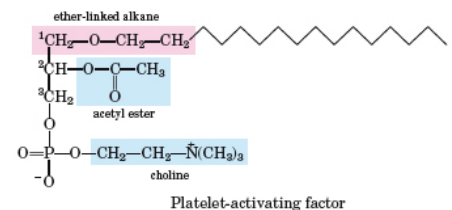
Rôle mal connu. Ils confèrent peut être une résistance à l'action des phospholipases.



Activateur des plaquettes :

Il possède une longue chaîne alkyle liée par liaison éther au C1 du glycérol, Le C2 lié par une liaison ester à l'acide acétique.

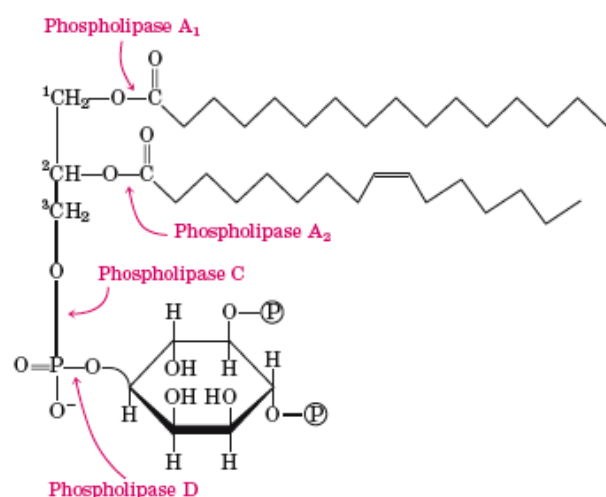
Rôle hormonal important. Elle stimule l'agrégation plaquettaire. Elle exerce divers effets sur différents organes et joue un rôle important dans l'inflammation et la réponse allergique.



3.3.4. Propriétés chimiques

- Hydrolyse alcaline douce :
- Hydrolyse alcaline forte :
- Hydrolyse enzymatique :

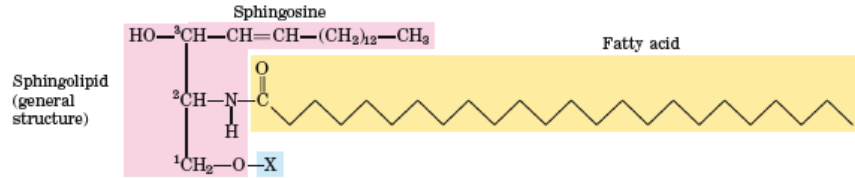
La destruction des phospholipides fait partie de processus de signalisation dans les cellules animales :



3.4. SPHINGOLIPIDES

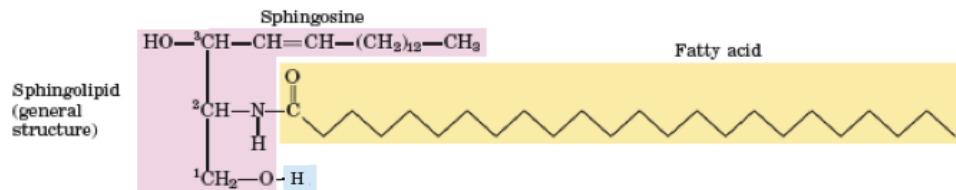
3.4.1. Définition et structure

Ils ne contiennent pas du glycérol. Ils sont composés :



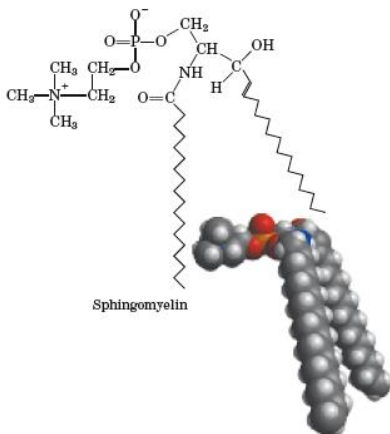
3.4.2. Classification

Céramides : X = H, un AG attaché par une liaison amide au NH_2



Trois sous catégories de sphingolipide dérivent de la céramide.

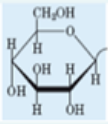
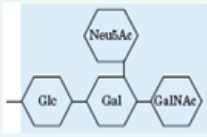
Sphingomyélines : Contiennent de la phosphocholine ou de la phosphoéthanolamine dans leur tête polaire.



Nom de X	Formule de X	Nom de sphingolipide
Phosphocholine	$\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Sphingomyéline

Glycolipides neutres et gangliosides

Appelés aussi glycosphingolipides. Ils ont un ou plusieurs glucides dans leurs têtes, liés directement au OH du C1 de la céramide. Ils ne contiennent pas de phosphate

Nom de X	Formule de X	Nom du sphingolipide
Glucose		Glucosylcérebrosides
Di-, tri-, ou tétrasaccharide		Lactosylcéramide
Oligosaccharide complexe		Ganglioside

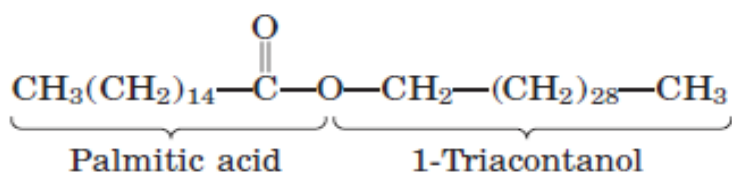
Glycolipides
neutres

3.4.3. Rôle biologique

3.5. CERIDES

3.5.1. Définition et structure

Substances largement distribués dans les règnes végétal et animal. Ce sont des esters d'acides gras saturés et insaturés à longues chaînes (14 à 36 C) avec des alcools aliphatiques (16 à 30 C).



Le triacontanylpalmitate, le composant essentiel de la cire d'abeille

3.5.2. Propriétés physico-chimiques

3.5.3. Rôles biologiques

3.6. STEROIDES

3.6.1. Définition et Structure

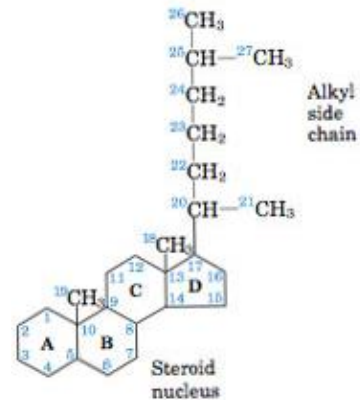
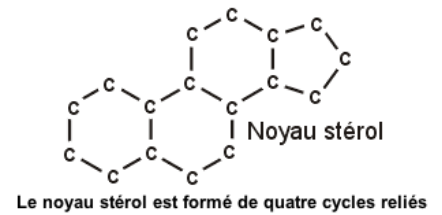
Ce sont des esters de stérols. La plupart des stéroïdes sont construits sur un noyau à quatre cycles : noyau stérane.

Il existe toujours des atomes de carbone extra cycliques sur le noyau stérane :

- CH_3 se détache de C_{10} et C_{13} .
- Un long bras ramifié se détache de C_{17} .

Les stéroïdes naturels sont répartis en quatre séries :

- Les stérols.
- Les acides biliaires.
- Les hormones stéroïdes.
- Les vitamines D.



3.6.2. Stérols

A l'exception des bactéries, tous les êtres vivants contiennent des stérols.

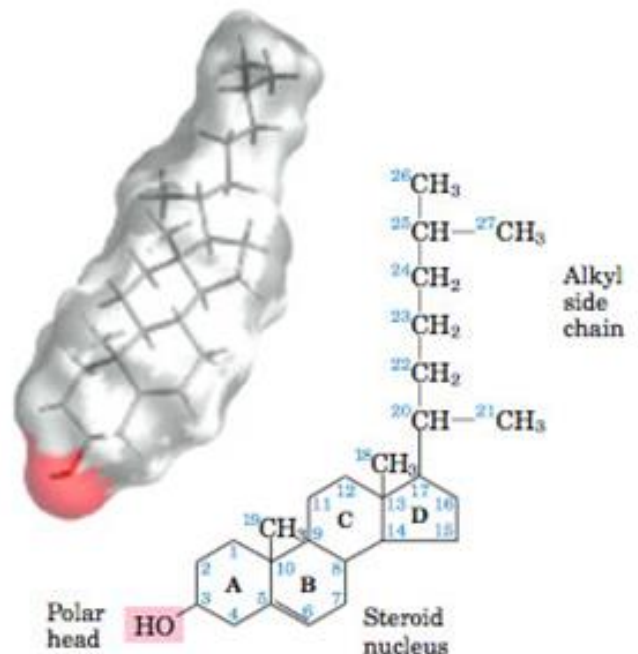
Le noyau stérane porte au niveau du C_3 un groupement OH. Ils se trouvent sous deux forme, soit :

- à l'état libre
- à l'état d'ester

Ce sont des constituants membranaires.

Ils servent aussi de précurseurs aux acides biliaires, aux hormones sexuelles, aux hormones de la surrénale, et à la vitamine D

Exemple : 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.

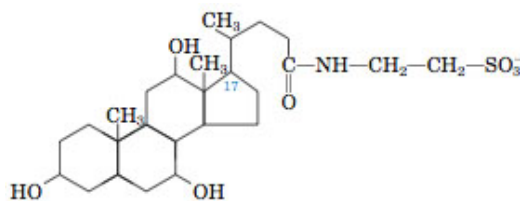
Il est facilement estérifiable. Les esters d'acides gras naturels (palmitique et oléique) représentent l'une des formes de cholestérol dans les tissus, l'autre forme correspond au cholestérol libre.

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

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.

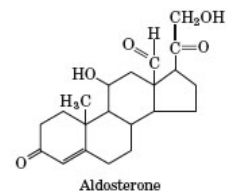
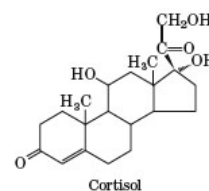
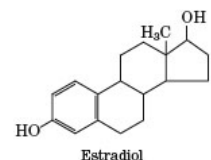
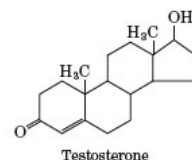
3.6.3. Acides biliaires

Les acides biliaires représentent les produits du catabolisme du cholestérol.



Exemple d'acide biliaire : Acide taurocholique

3.6.4. Hormones stéroïdes

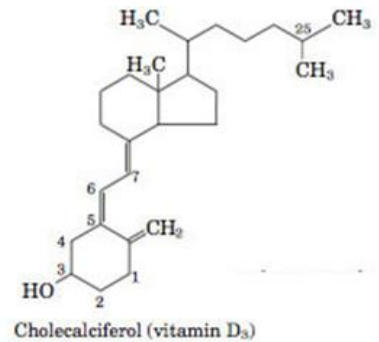


3.6.5. Vitamines

La vitamine D est un dérivé du cholestérol. Elle est précurseur d'une hormone indispensable au métabolisme phosphocalcique chez les vertébrés.

Il existe plusieurs vitamines D, de structure très voisine, qui possèdent toutes des propriétés antirachitiques.

La vitamine D₃ (cholécalférol) est normalement formée dans la peau par une réaction photochimique réalisée sous l'influence des composants ultra-violetts de la lumière solaire.



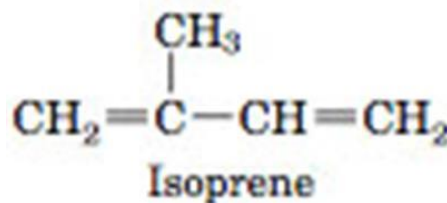
Elle est abondante dans l'huile du foie du poisson et elle est ajoutée au lait commercialisé comme supplément nutritionnel.

3.7. TERPENES OU LIPIDES ISOPRENIQUES

3.7.1. Définition

Les terpènes font partie des constituants mineurs des cellules.

Ils résultent de la polymérisation d'un hydrocarbure insaturé à 5 carbones : l'isoprène



3.7.2. Propriétés

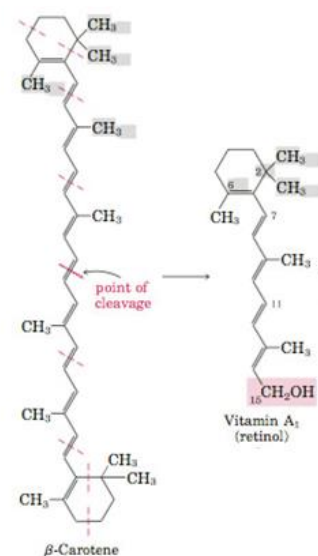
3.7.3. Vitamines A (rétinol)

La vitamine A est un pigment indispensable à la vision et à la croissance.

Elle n'existe pas chez les végétaux. Par voie enzymatique, les caroténoïdes, pigments absorbant la lumière, sont transformés en vitamine A par la plupart des animaux.

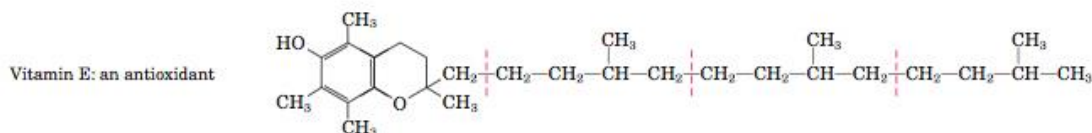
Exemple : la vitamine A formée par clivage du β carotène.

La molécule subit une série de réactions photochimiques qui seront la base de la transduction visuelle.



3.7.1. Vitamines E

La vitamine E est un ensemble de lipides étroitement apparentés appelés tocophérols. Ils contiennent tous un noyau aromatique substitué une longue chaîne latérale hydrocarbonée.



Rôle de la vitamine E

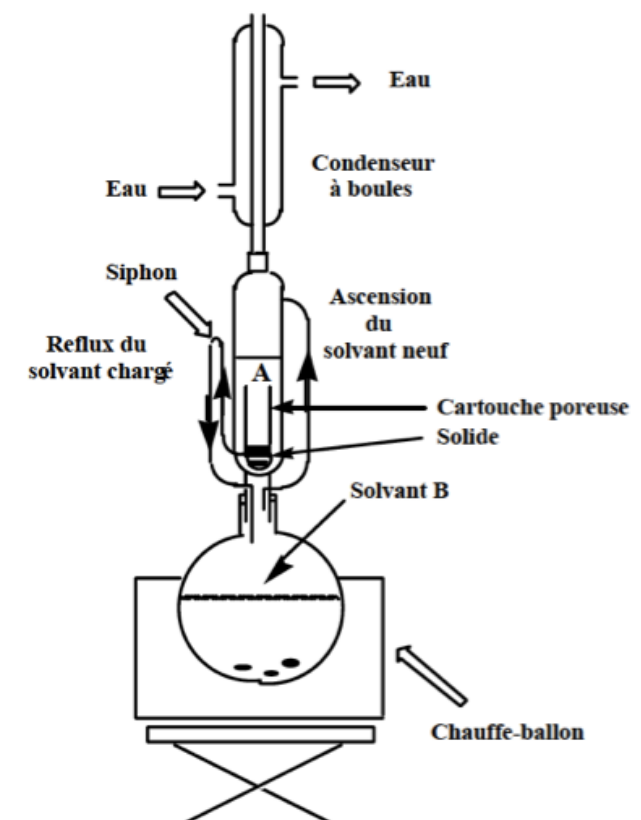
- 19 -

3.8. Analyse des lipides

3.8.1. Extraction

3.8.2. Extraction à chaud : l'ensemble soxhlet

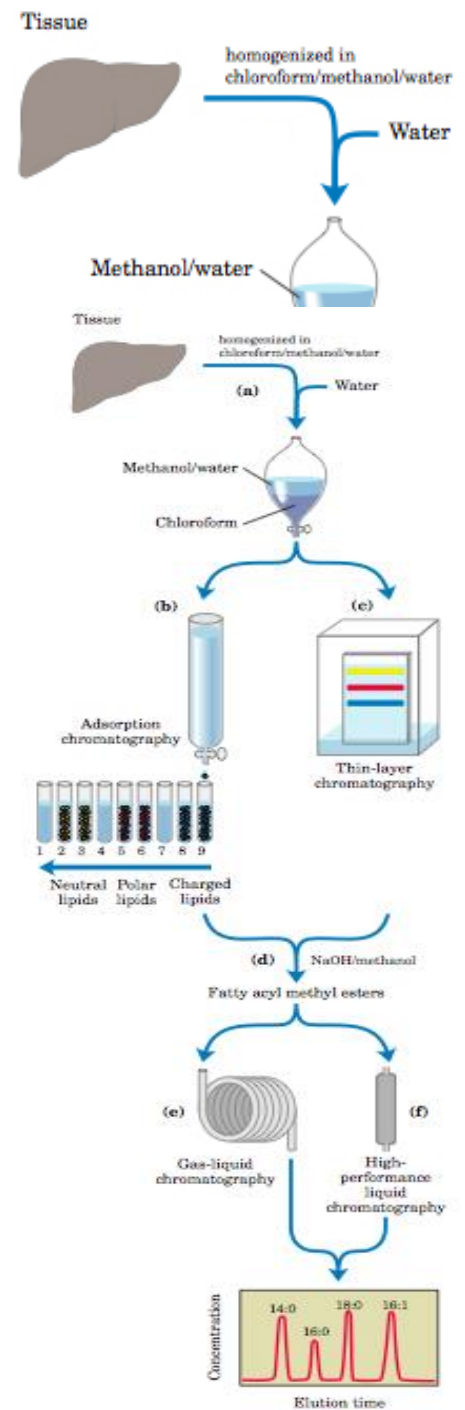
L'extracteur de Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide-liquide.



3.8.3. Extraction à froid

Les lipides neutres (triacylglycérols, cires, pigments) sont aisément extraits des tissus par l'éther éthylique, le chloroforme, ou le benzène.

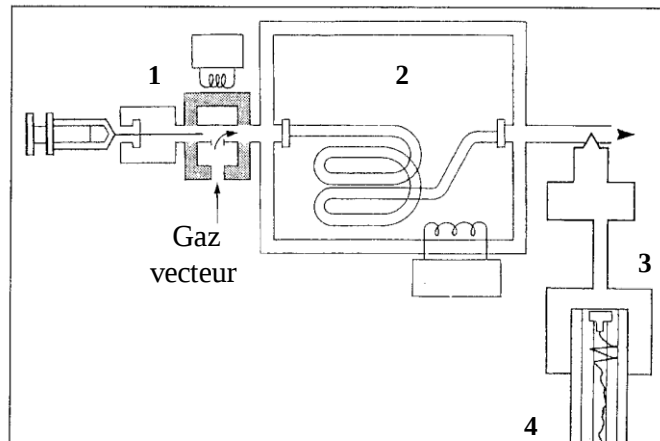
3.8.4. Analyse chromatographique



3.8.5. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

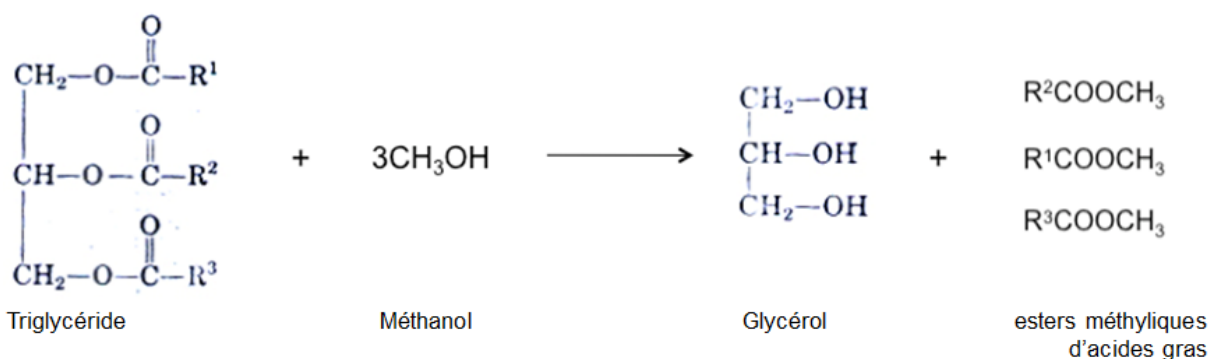
La CPG permet la séparation de mélange de dérivés lipidiques volatils.

Un appareil de CPG comprend schématiquement 3 modules spécifiques :



Exemples : analyse des triglycérides par CPG

Avant d'analyser les lipides par CPG, on procède à une transestérification en présence du méthanol/NaOH ou méthanol/KOH selon la réaction suivante :



Les méthyles esters d'acides gras sont alors placés sur la colonne de CPG qui est chauffée pour volatiliser les composés. Ils sont séparés en fonction :

- du nombre d'atome de carbone de l'acide gras,
- de la présence des doubles liaisons.

L'ester de méthyle d'un acide gras mono insaturé a un temps de réapparition supérieur à celui de l'acide gras saturé correspondant.

Le temps d'apparition augmente avec le nombre de double liaison pour un même nombre d'atome de carbone.