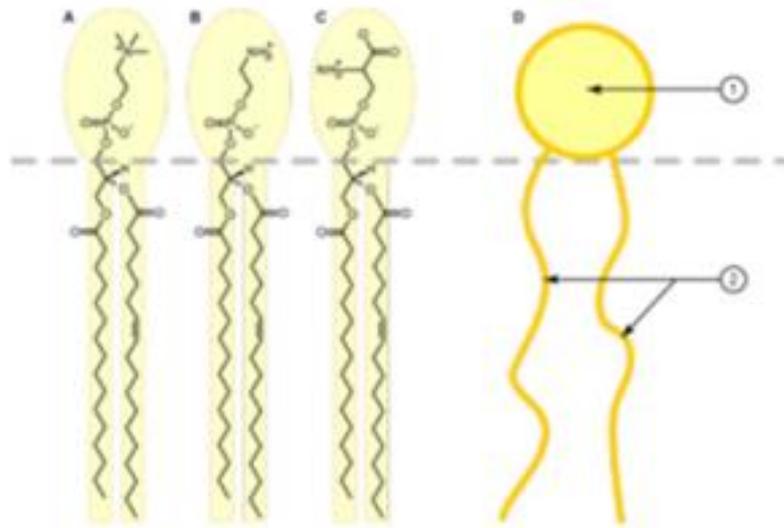


Module : **BIOCHIMIE**

Responsable du module : **Dr. AROUSSI Abdelkrim**

Classe : **Licence 2^{ème} année**





CHAPITRE 2 :

LES LIPIDES

BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Définition : Molécules insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques non polaires comme l'éther, le chloroforme, le méthanol ou le cyclohexane.

Rôles des lipides :

- 1) Réserves d'énergie
- 2) Matériaux de structure (Couches de protection des cell.)
- 3) Molécules actives : Précurseurs d'hormones stéroïdes, etc

Classification des lipides :

1 - Les lipides simples : (C,H,O)

Glycérides (glycérol), Cérides, Stérides (stérol= cholestérol)

2 - Les lipides complexes : (C,H,O + N, P, S ou du sucre)

Glycérophospholipides, Sphingolipides (sphingosine)

BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Différents types des lipides :

Acides gras :

AG saturé (pas de double liaison)



Acide gras saturé



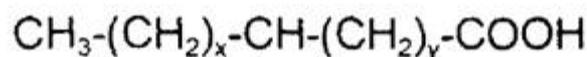
Acide gras monoinsaturé



Acide gras polyinsaturé

AG insaturé (avec double liaison)

AG hydroxylé (avec gpt OH sur la chaîne hydrocarbonée)



AG ramifié (ramification ex $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$)

Glycerophospholipides : (ou phosphatides)

Estérification du glycérol par 2 AG et l'acide phosphorique

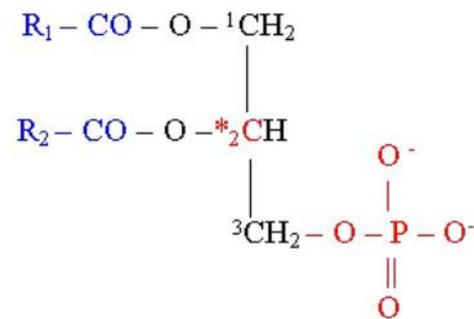
BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Différents types des lipides : (suite)

Glycerophospholipides : (ou phosphatides)

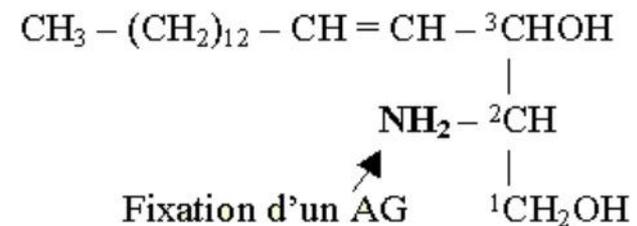
Estérification du glycérol par 2 AG et l'acide phosphorique



Sphingolipides :

- Dérivés de la sphingosine
- +++ dans les memb. plasm.
- L'amidification d'AG sur une sphingosine

AG + NH₂ de la sphingosine



Sphingosine

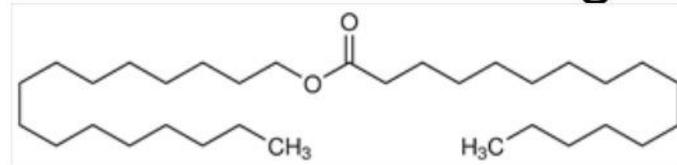
BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Différents types des lipides : (suite)

Cérides :

- Constituants des cires
- Esters formés par l'union d'AG et alcools de longues chaînes
- Ex: Palmitate de cétyle :



Hydrocarbures :

- Structure Gle : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$
- Parfois ramifiés ou insaturés
- En faible concentrations chez les organismes vivants

Lipides polyisopréniques :

- Formés par polymérisation d'unités d'isoprènes
- Divisés en quatre catégories : les terpénoïdes, les caroténoïdes, les quinones et les stéroïdes.

BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Les Acides Gras

BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

Acides Gras : Structure

Généralement monocarboxyliques et à nombre pair d'atomes de carbone de 4 à 32

Acides Gras Saturés :

+++ dans la nature



Saturés
(aucune double liaison)

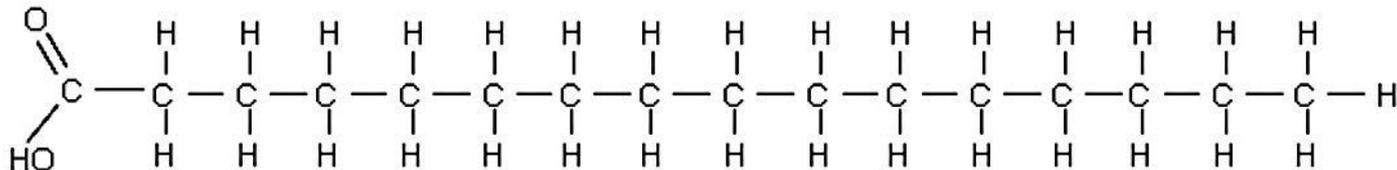


Mono-insaturés
(une double liaison)

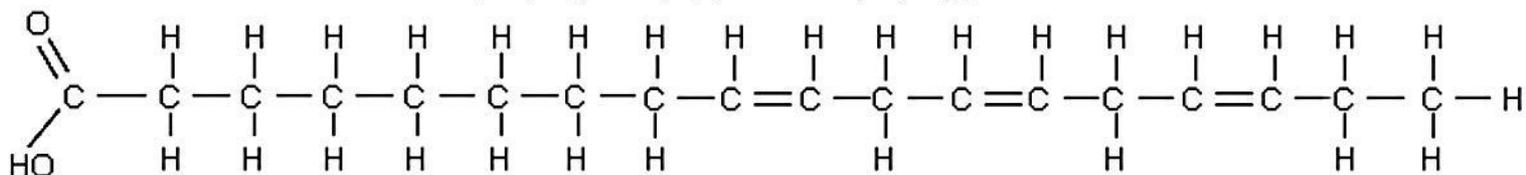


Poly-insaturés
(plus d'une double liaison)

acide gras saturé : -acide palmitique-



acide gras insaturé : -acide linoléique-



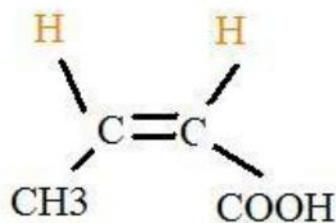
BIOCHIMIE

Les lipides (Structure des lipides)

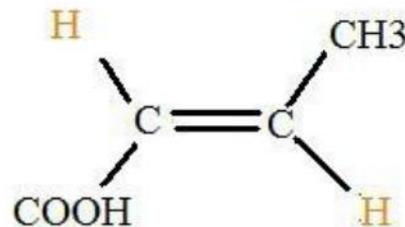
Insaturation des acides gras (doubles liaisons)

Les acides gras qui possèdent dans leur structure une ou plusieurs doubles liaisons (Δ).

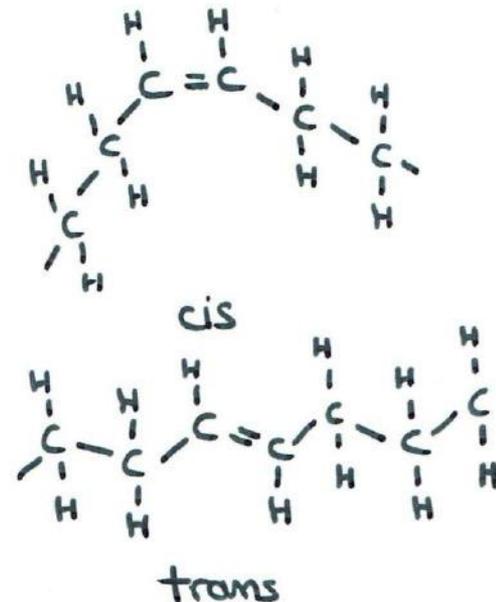
La présence de la double liaison introduit une possibilité d'isomérisation : **Cis** (+++ état naturel) ou **Trans** (soupçon pour cancer du sein et maladies cardiovasculaires)



Cis



Trans



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Définition:

Il s'agit de l'ensemble des processus chimiques grâce auxquels l'organisme **dégradent les graisses** et les assimile.

Les graisses qui proviennent de l'alimentation sont catalysées par des enzymes digestives qui les transforment en **Ac. gras**.

Le foie (organe essentiel au métabolisme des lipides) affecte les acides gras à la production :

- d'hormones,
- les utilise (AG) pour certains mécanismes cellulaires
- ordonner leur stockage dans les cellules du tissu grasseux.

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Définition (suite):

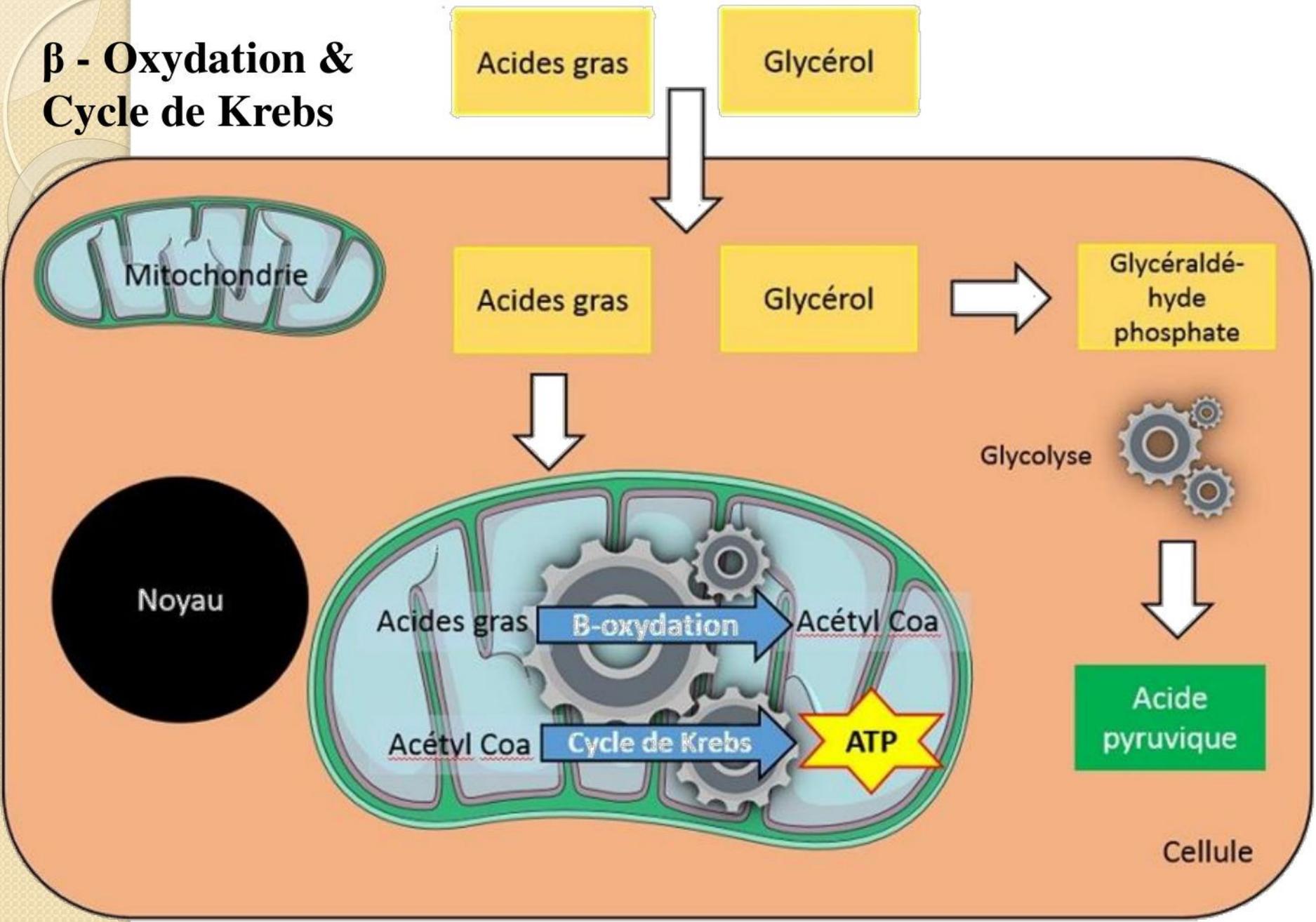
Les lipides sont la source d'énergie la plus concentrée :
1g de lipides génère 9kcal (1g glucide ou protéine – 4kcal).

Les Ac. gras subissent (mitochondries) des β -oxydation
→ Acétyl CoA (Cycle de Krebs et ATP)

Suite à l'absorption des AG et du Glycérol :

- Glycerol → Glyceraldehyde-P → Glycolyse → Ac. Pyruvique
- AG → β -oxydation → fragmentation des chaînes d'AG en Ac. acétique qui fusionne avec la coenzyme-A → Acétyl CoA.

β - Oxydation & Cycle de Krebs



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Définition (suite):

Contrairement au glycérol (qui entre dans la glycolyse), l'acétyl CoA (dégradation des AG) ne peut pas servir à la néoglucogenèse (synthèse du glucose à partir de composés non-glucidiques) car la voie métabolique devient irréversible au-delà de l'Ac. pyr.

→ « On ne peut pas produire du glucose à partir des lipides »

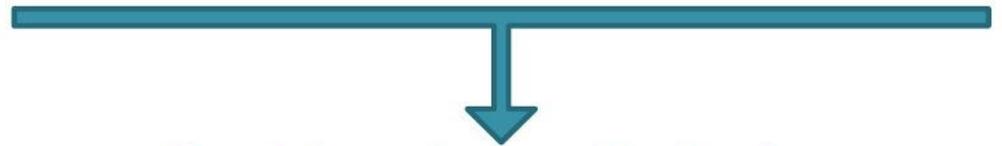
BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Lipogenèse : Voie de mise en réserve

Lorsque la glycémie est élevée (ATP et glucose \nearrow), la lipogenèse devient une activité importante du foie.

L'excès d'ATP entraîne : Acétyl CoA \nearrow et Glyceraldehyde-P \nearrow



Synthèse des triglycérides

Les Acétyl CoA s'assemblent et forment des chaînes d'AG. Glyceraldehyde-P transformé à nouveau en glycérol qui se lie à de AG pour former des **triglycérides**.

BIOCHIMIE

3. Lipogenèse

- Existe chez les animaux, les végétaux, les micro-organismes.
- Toutes nos cellules sont capables de synthétiser les AG (foie +++)
- Elle est cytosolique 16 C.
- Point de départ :
 - Acétyl CoA ($\text{CH}_3\text{-CO - S - CoA}$) (2C)
- Intermédiaire métabolique obligatoire:
 - malonyl CoA ($\text{COOH-CH}_2\text{-CO S CoA}$) (3C)
- Effectuées par l'acide gras synthase

The diagram illustrates the Citrate cycle within a mitochondrion. On the left, a schematic shows the cycle: Glucose is converted to Pyruvate, which enters the mitochondrion and is converted to Acetyl CoA. Acetyl CoA then enters the Citrate cycle, combining with Oxaloacétate to form Citrate. The cycle continues with Citrate being converted back to Oxaloacétate.

On the right, the chemical reaction for the first step of the cycle is shown:

acétyl-CoA

$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S-CoA} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Citrate synthase}} \text{CoA-SH} + \text{Citrate}$$

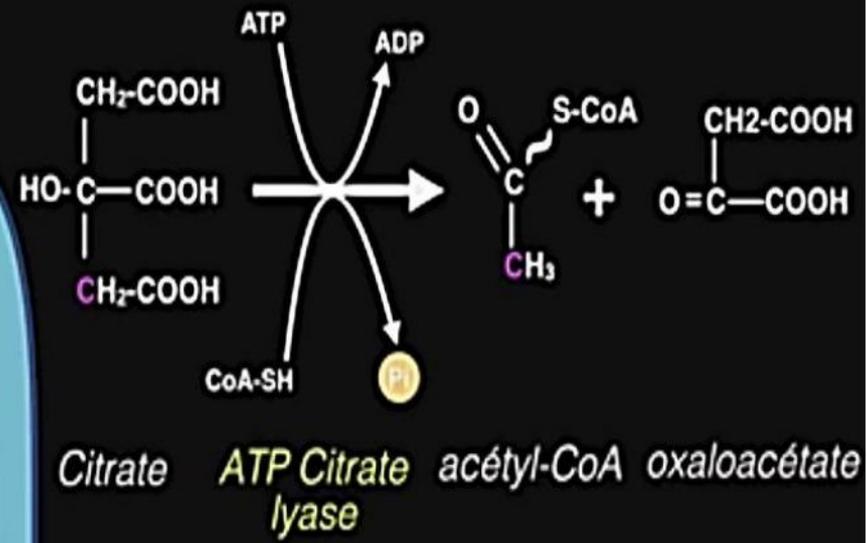
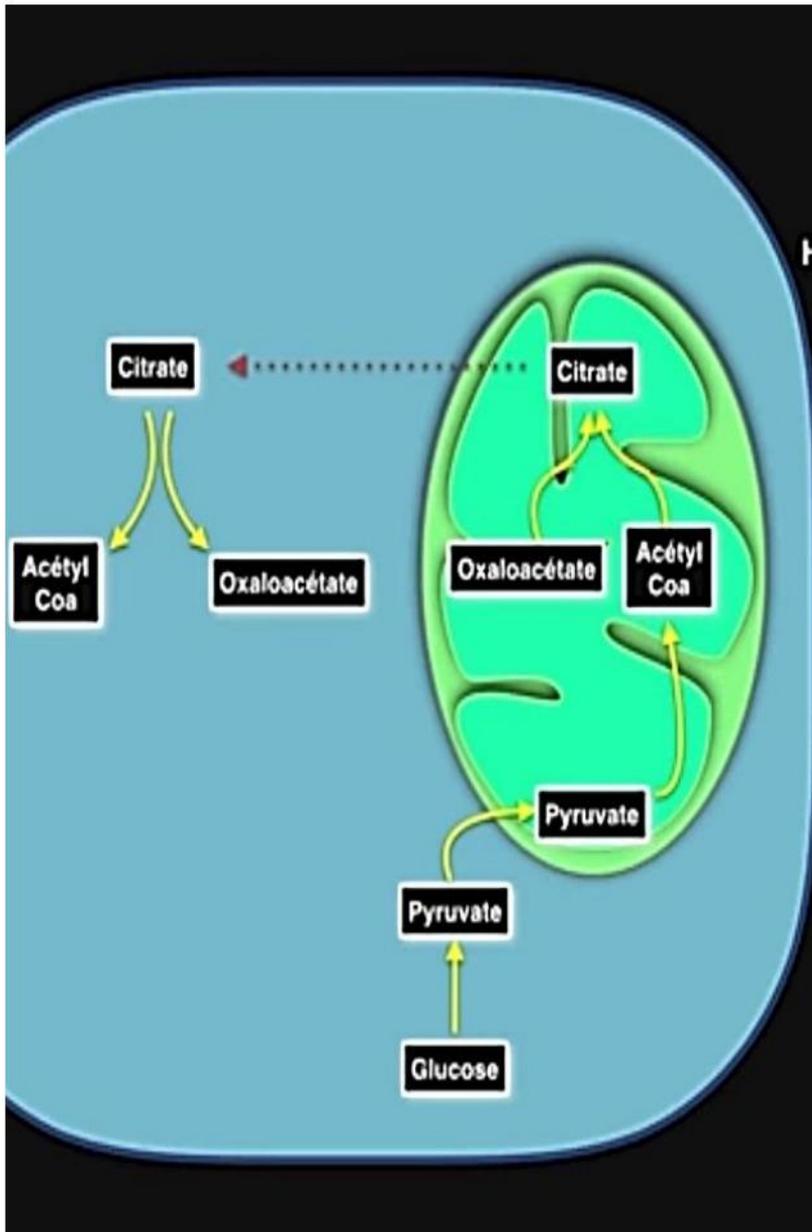
The chemical structures are as follows:

- Oxaloacétate:** $\text{O}=\text{C}-\text{COOH}$ with a CH_2-COOH group attached to the central carbon.
- Citrate:** $\text{HO}-\text{C}-\text{COOH}$ with CH_2-COOH groups attached to the top and bottom of the central carbon.

Réaction de condensation

Acétyl CoA formé dans la mitochondrie

Il doit ressortir au cytosol pour la synthèse des AG

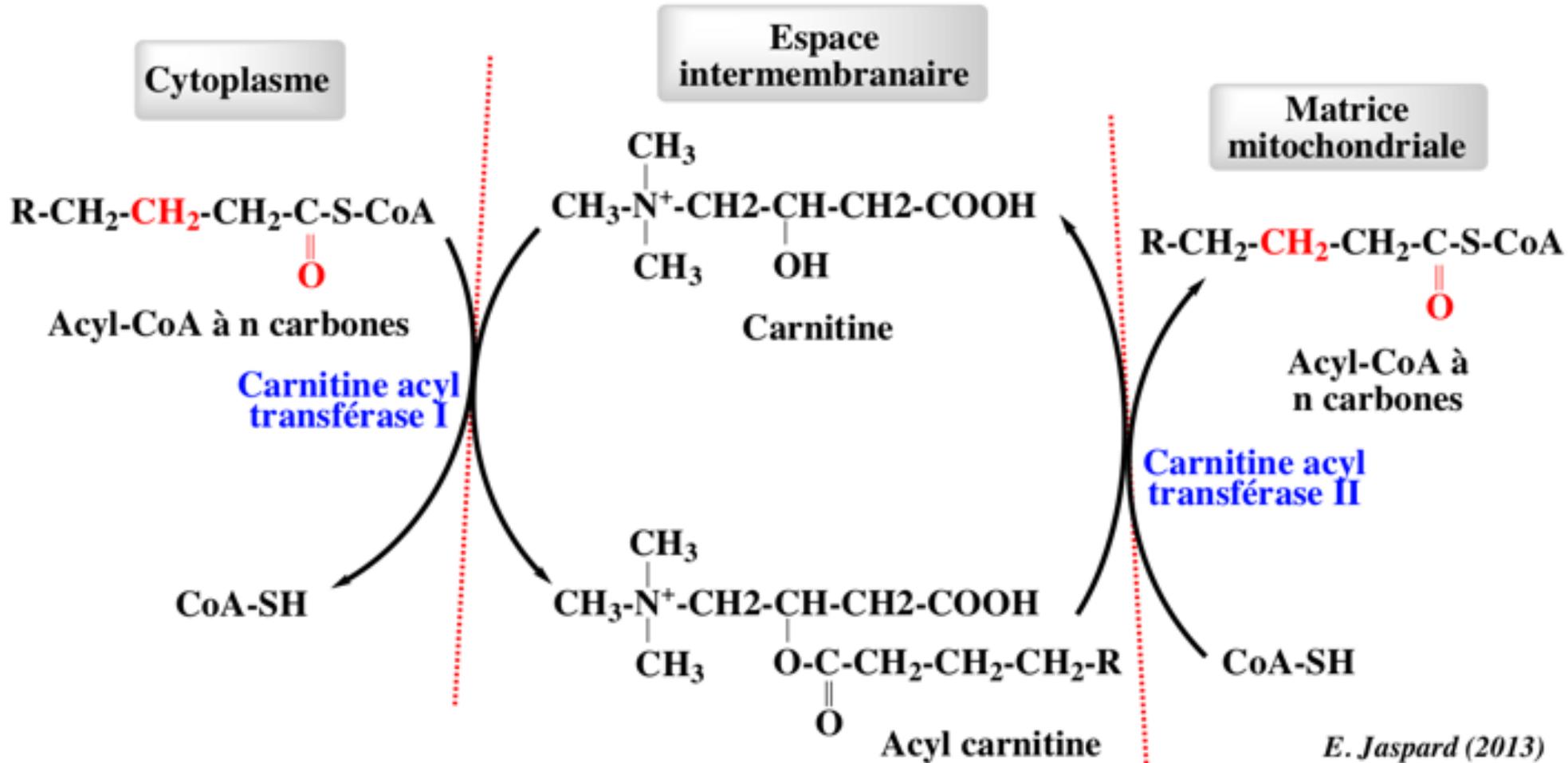


Libération de l'Acétyl CoA dans le cytosol

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides) La traversée de la membrane mitochondriale

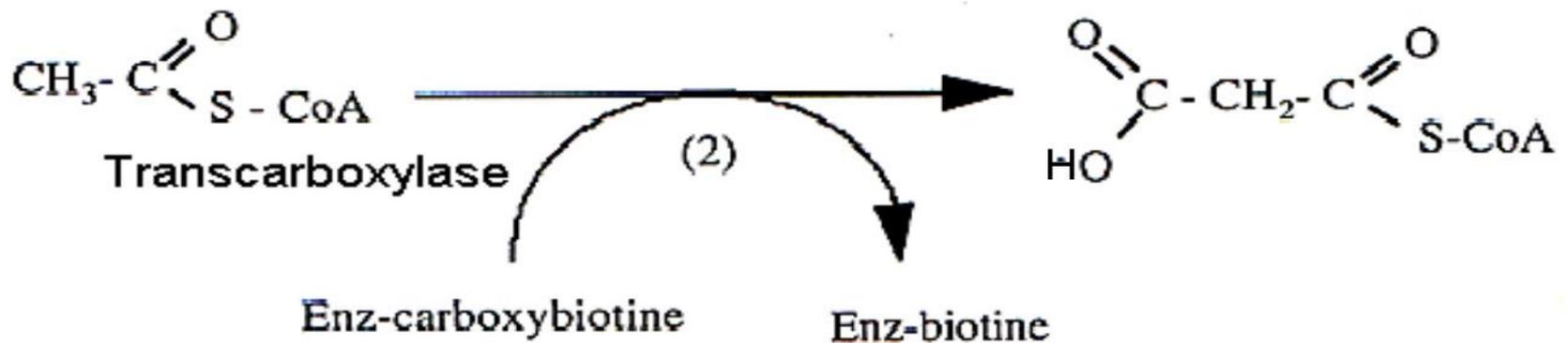
Lipolyse : Voie d'utilisation des réserves



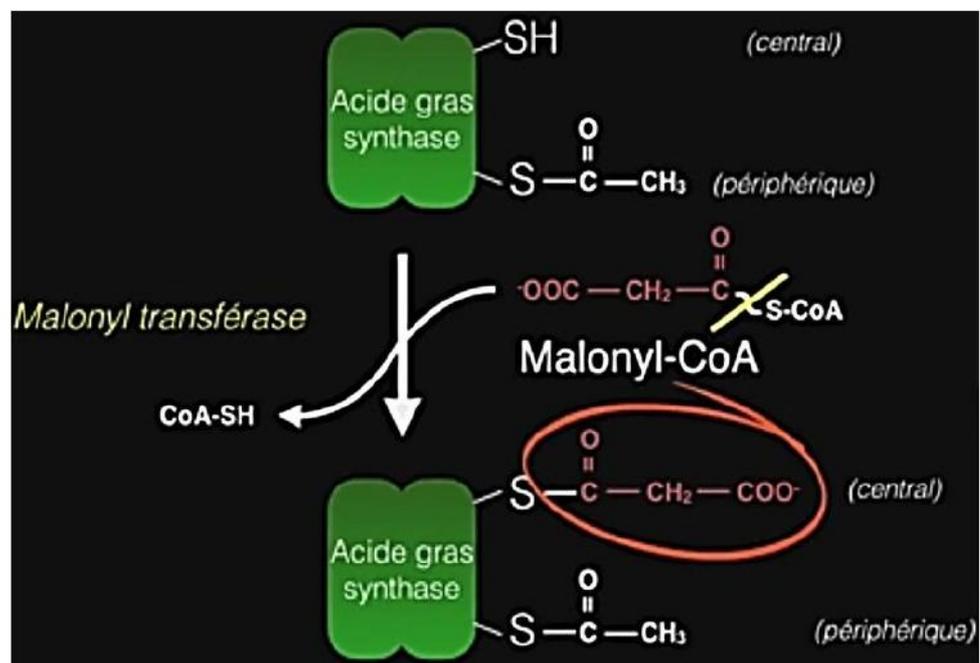
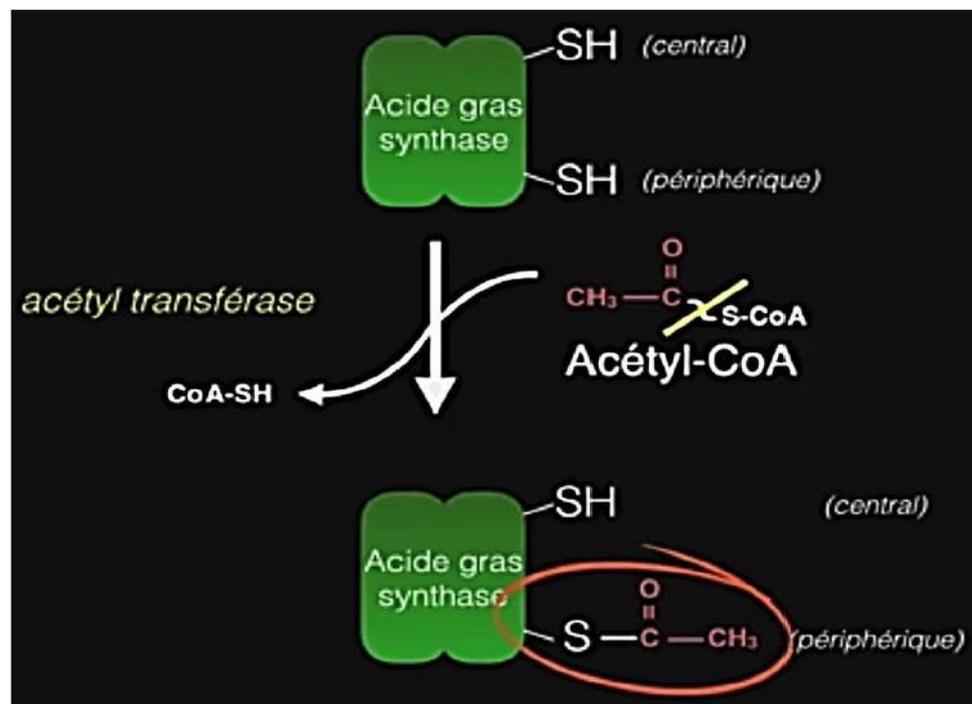
BIOCHIMIE

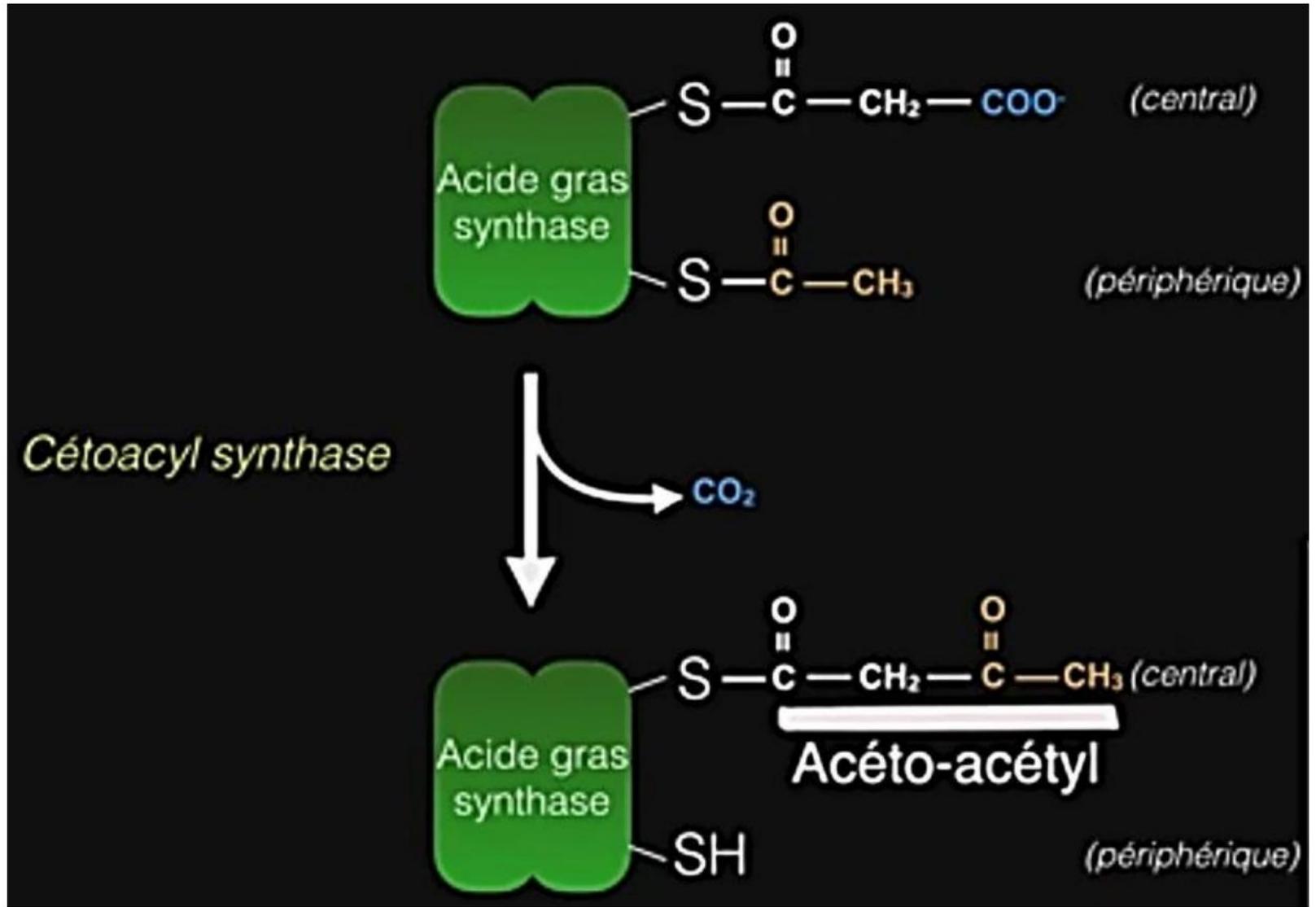
3. Lipogenèse : Formation du malonyl CoA

- $\text{CH}_3\text{-CO}\sim\text{SCoA} + \text{CO}_2 + \text{ATP} \quad \text{Acétyl CoA}$
↓ *acétyl CoA carboxylase*
- $\text{HOOC-CH}_2\text{-CO}\sim\text{SCoA} + \text{ADP} + \text{Pi} \quad \text{Malonyl CoA}$

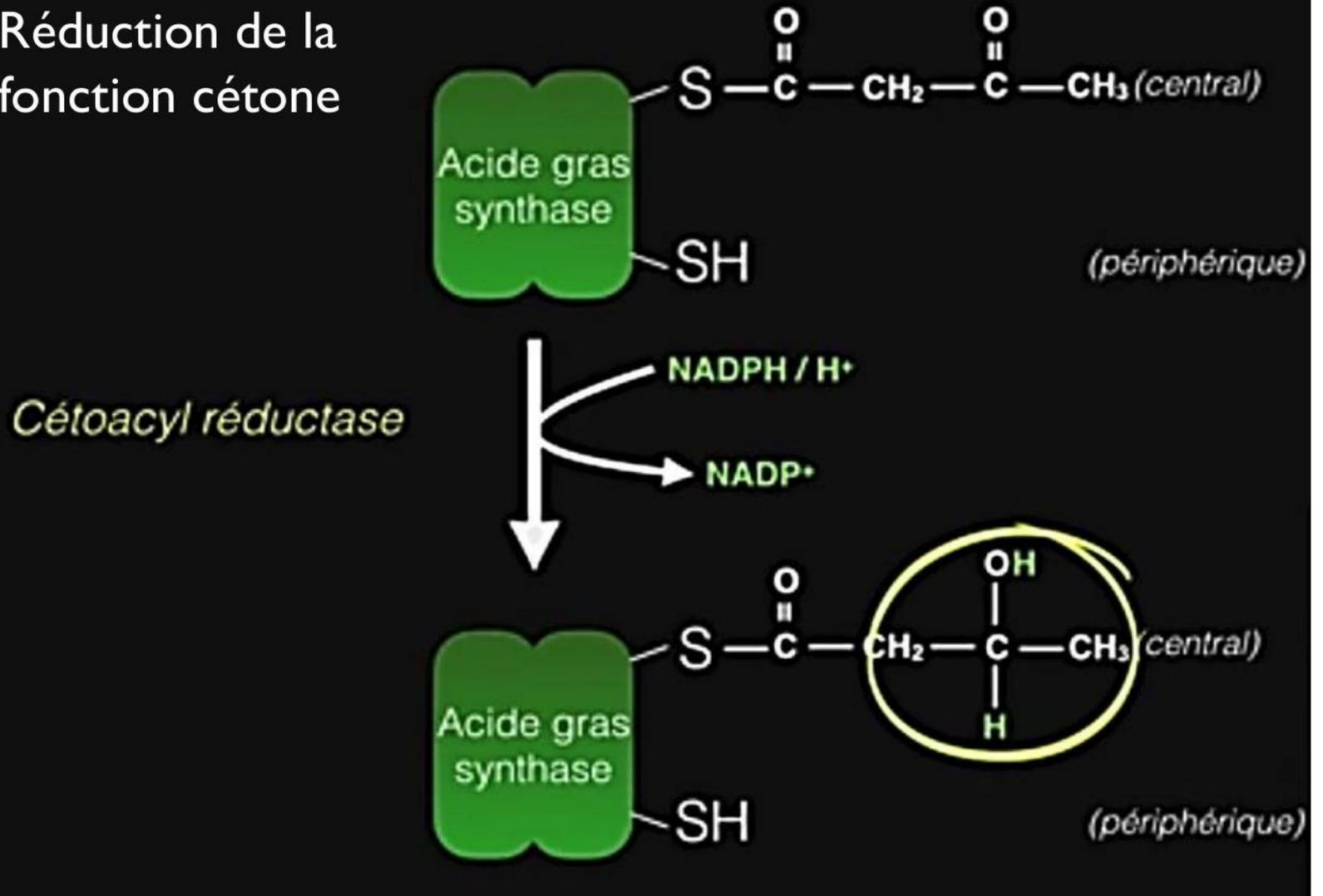


- Effectué par l'acétyl CoA Carboxylase = enzyme à biotine.
- Fixation de CO_2
- Malonyl CoA ($\text{COOH-CH}_2\text{-CO S CoA}$) = Acétyl CoA carboxylé ou Acétyl CoA activé.

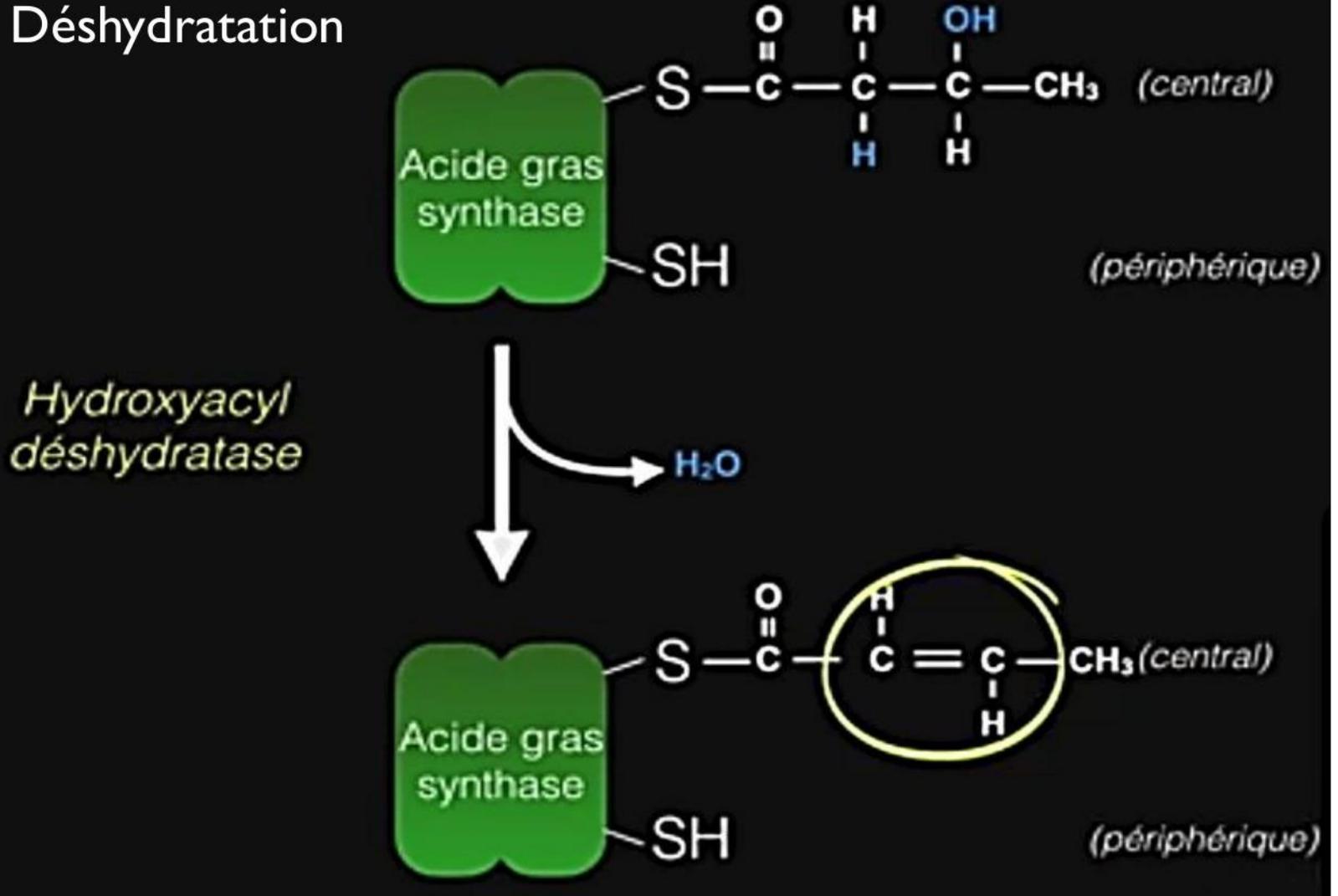




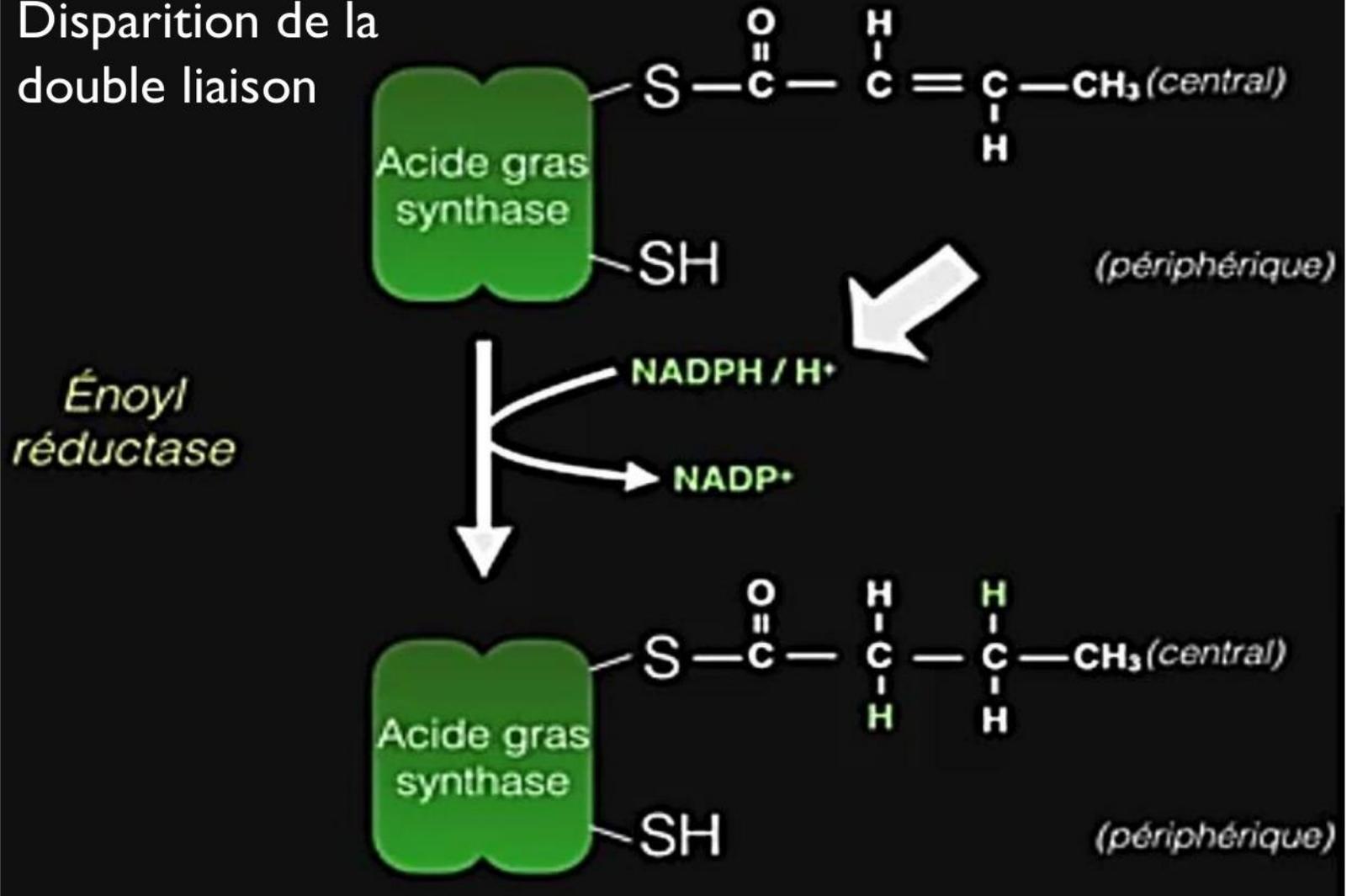
Réduction de la fonction cétone

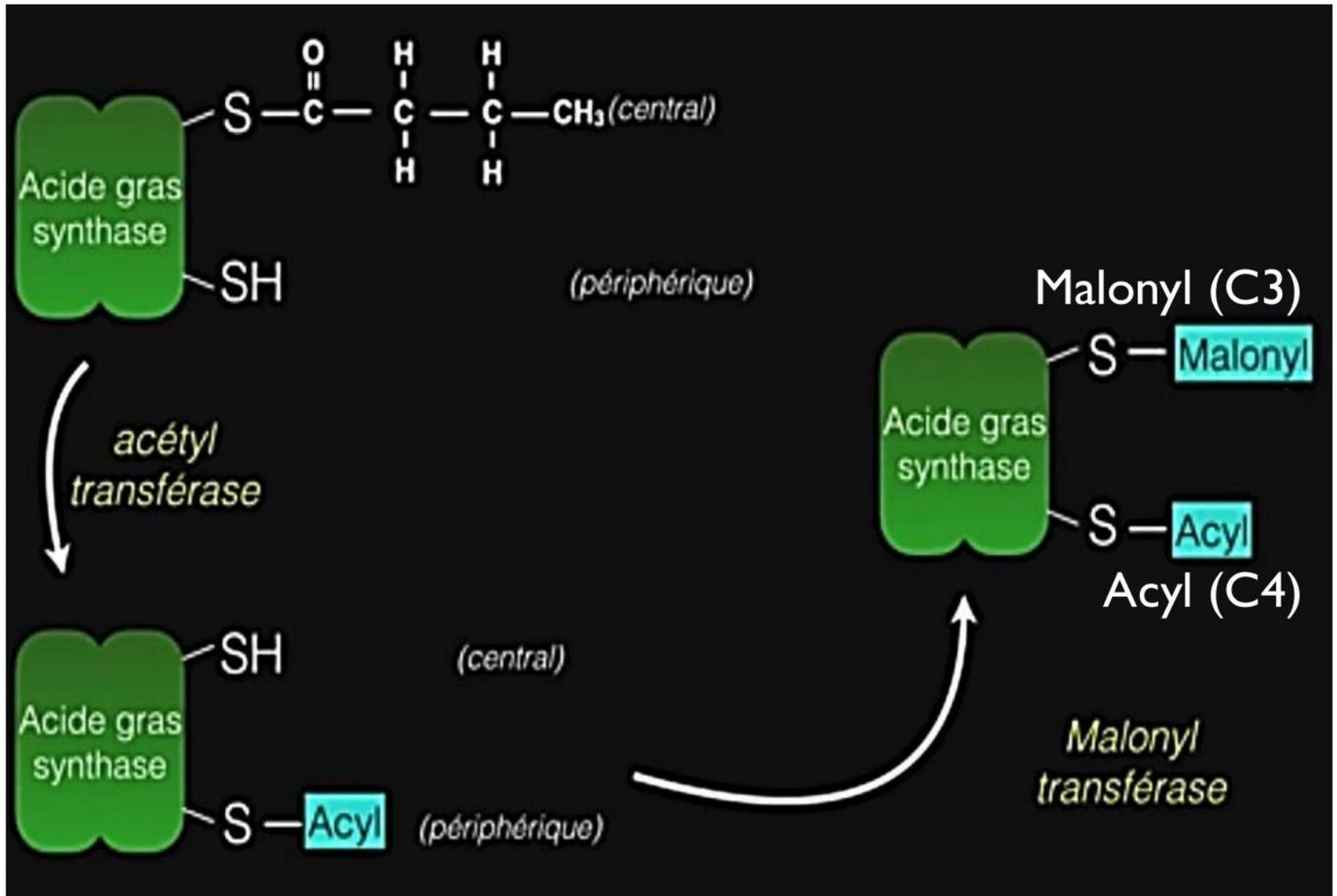


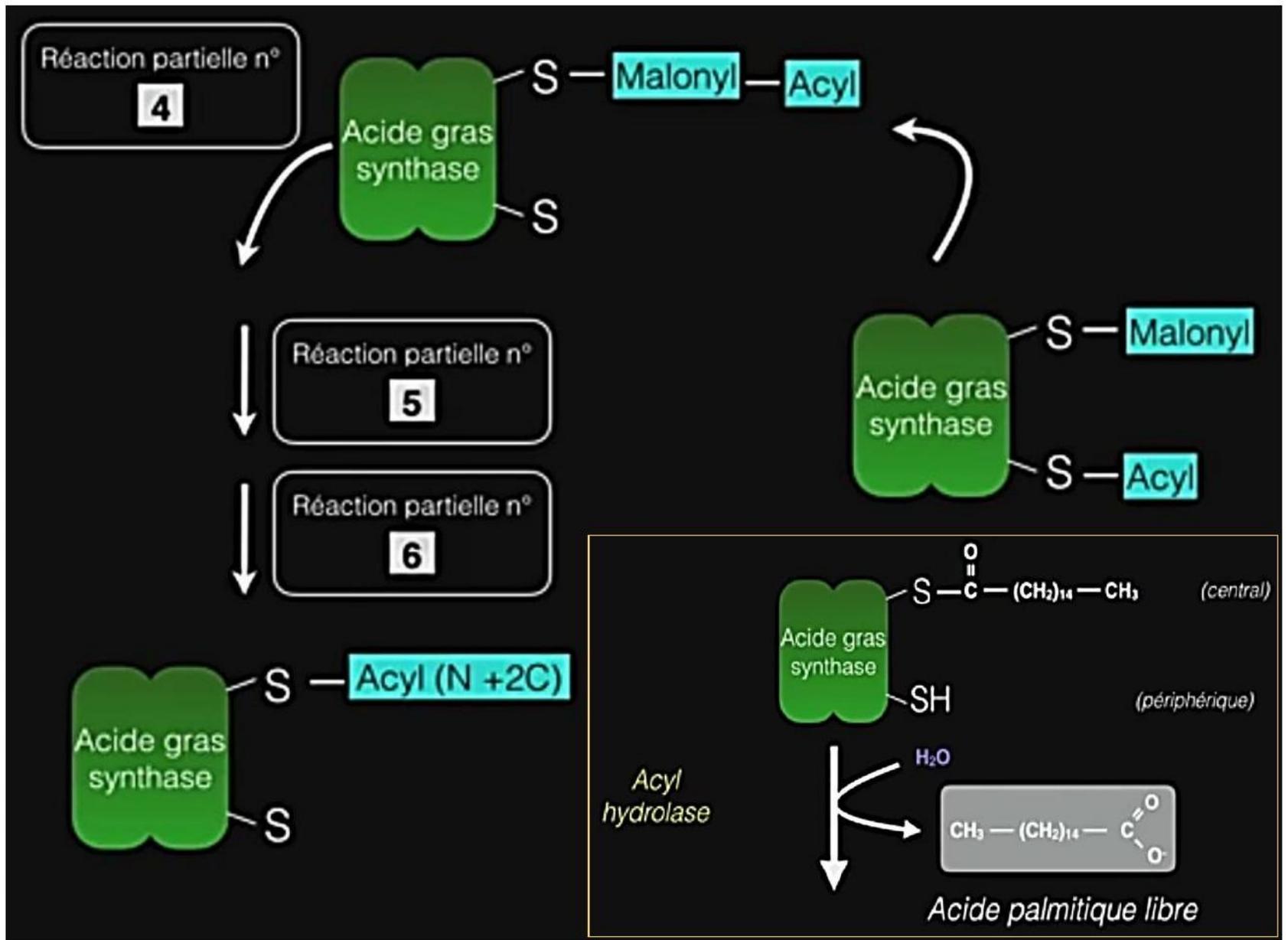
Déshydratation



Disparition de la double liaison







BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Lipolyse : Voie d'utilisation des réserves

Dégradation des lipides en glycérol et acides gras par la lipase-hormonosensible (qui dégrade les TG) et la phosphorylation de l'ADP en ATP (l'oxydation des graisses)

Elle comporte :

- la β -oxydation
- le cycle de Krebs
- la chaîne respiratoire mitochondriale

L'adrénaline est une molécule informationnelle (hormone) qui contrôle la libération des acides gras par le tissu adipeux.

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Lipase-hormonosensible :

Hydrolyse les TG de réserve

activée par phosphorylation par la P-kinase A, elle-même activée par l'AMPc (Adénosine monophosphate cyclique : intermédiaire, dans l'action des hormones ou des neurotransmetteurs).

Les récepteurs des hormones (adrénaline) augmentent le taux d'AMPc dans les cellules et activent cette lipase.

Les hormones (adrénaline) sont produites au cours du stress, de l'effort ou du jeûne pour permettre l'utilisation des triglycérides de réserve par la lipolyse.

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Adrénaline :

Hormone de réponse au stress :

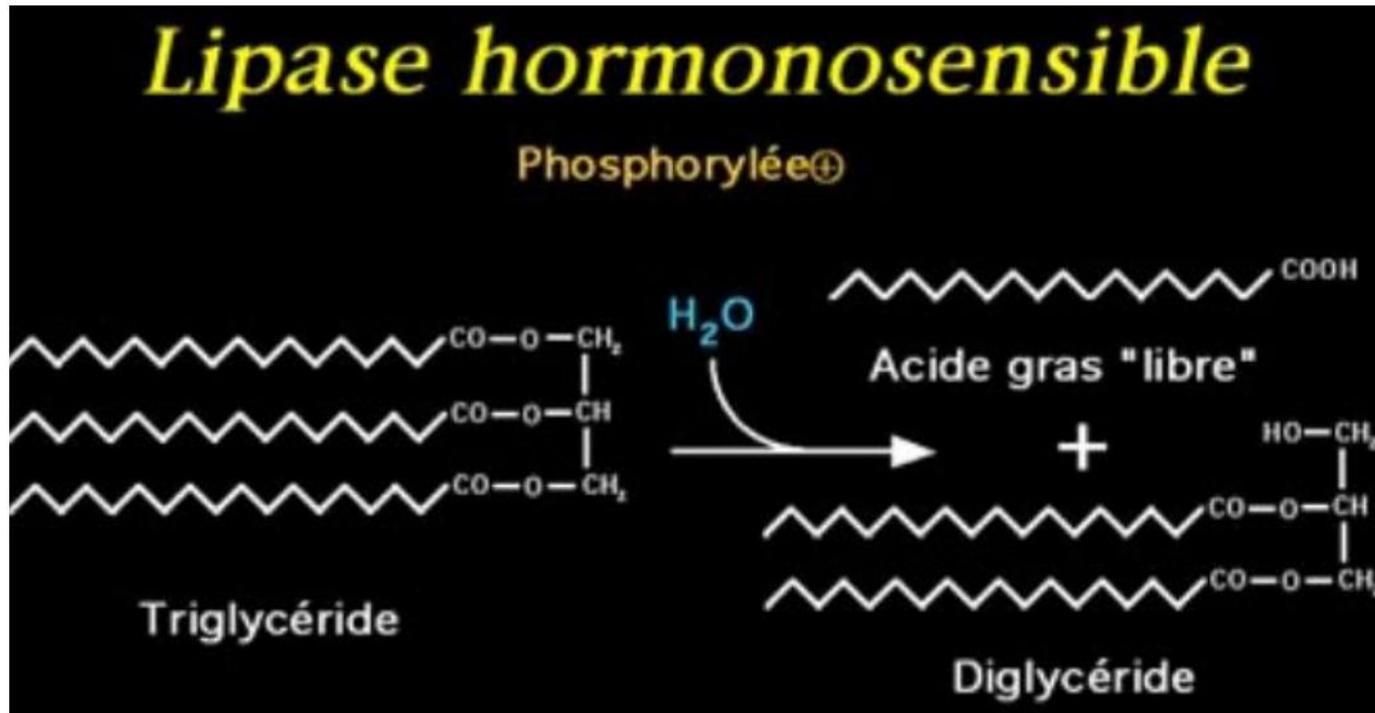
- activation de la lipolyse
- inhibition de la lipogénèse
- accélère le cœur, ce qui augmente le débit d'Oxygène pour la chaîne respiratoire mitochondriale



BIOCHIMIE

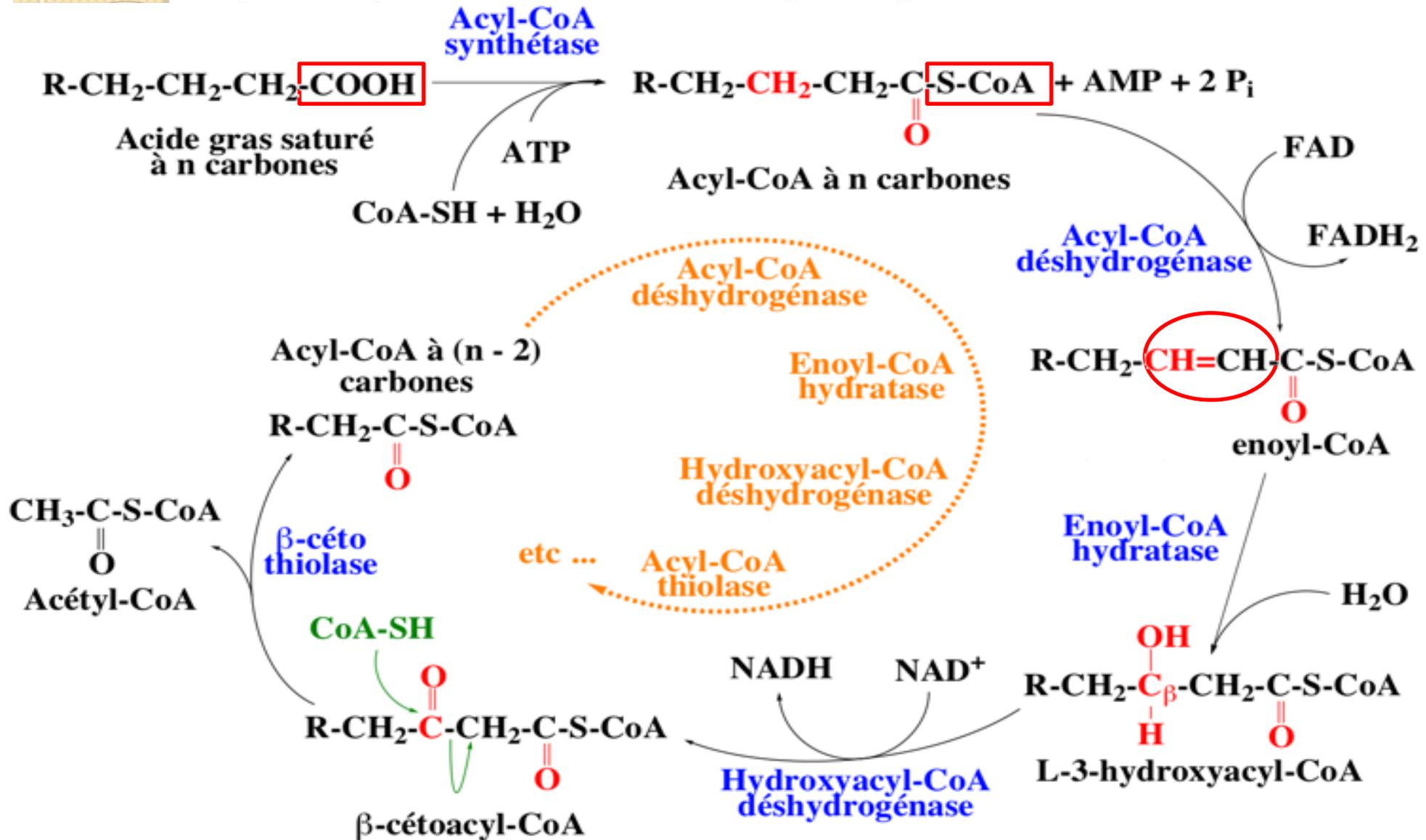
3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Lipase-hormonosensible :



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides) **B – Oxydation des AG**



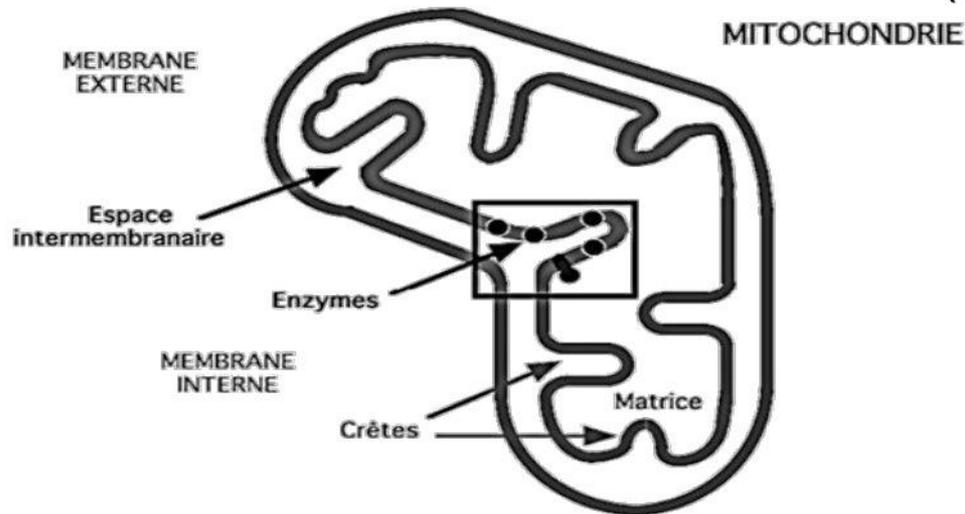
BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

La chaîne respiratoire mitochondriale

Voie métabolique de la mitochondrie permettant l'oxydation des coenzymes transporteurs d'(H⁺) ou d'(E⁻) par l'oxygène de la respiration et la phosphorylation de l'ADP en ATP

Réactions catalysées par (4) complexes enzymatiques de la membrane interne des mitochondries (eucaryotes)



BIOCHIMIE

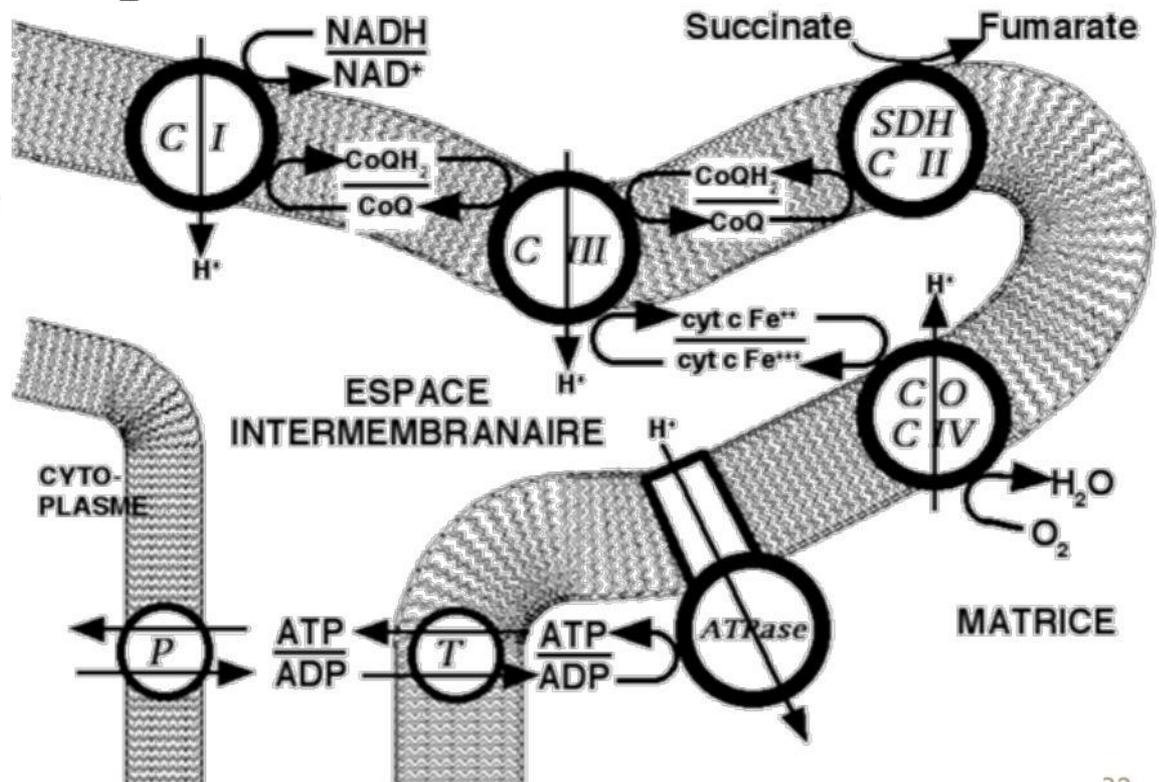
3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

La chaîne respiratoire mitochondriale :

- Transfert d'électrons par étapes successives
- Oxydation Co (NADH, Q_{10} , H_2) : Krebs et β -oxydation AG
- Réduction d' O_2 en H_2O et formation d'ATP

- Comporte :

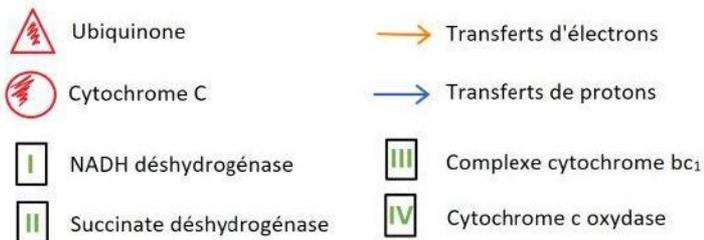
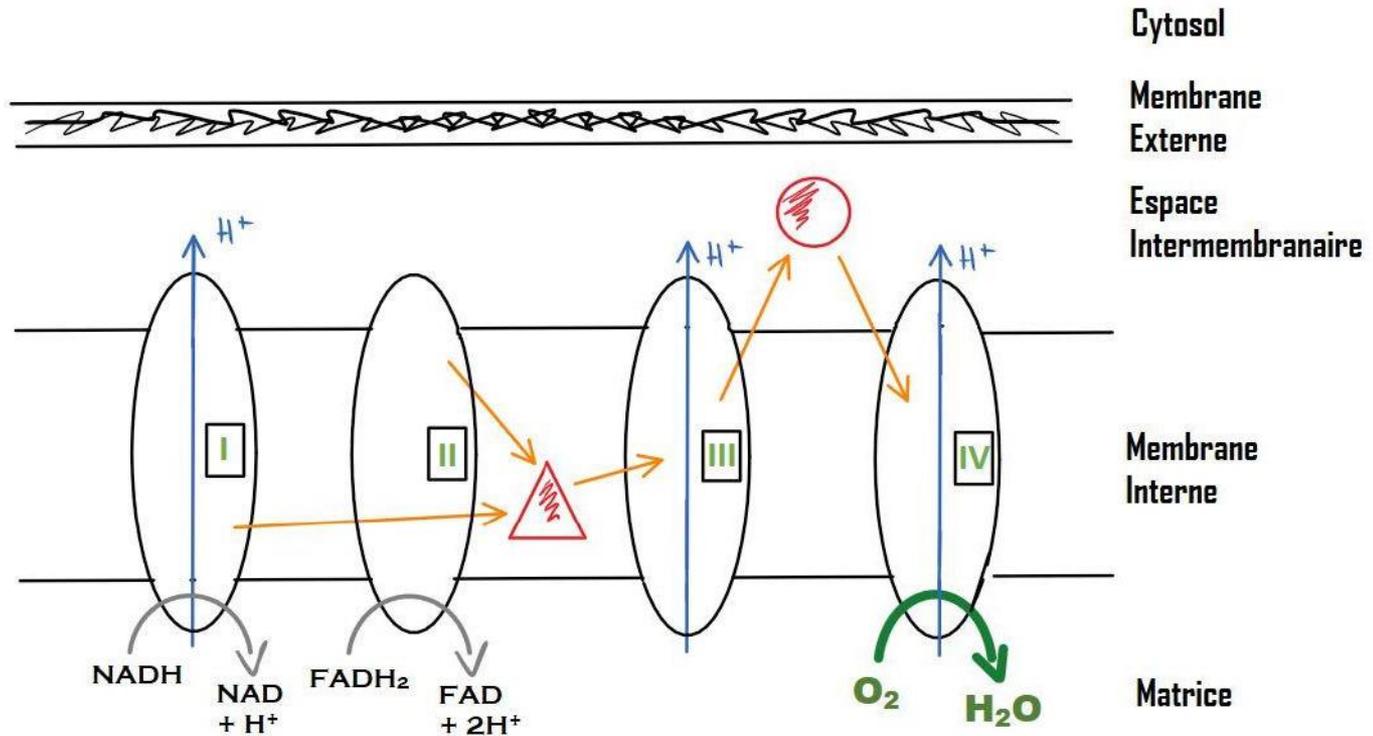
- * Déshydrogénase
- * NAD
- * CoQ
- * Cytochromes



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

La CRM schéma simplifié



J. GOY-MARTIN

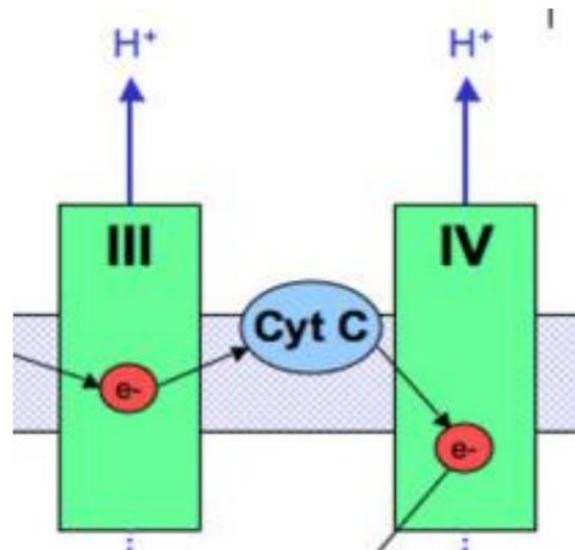
BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Cytochrome C : hémoprotéine, 100~n d'AA, masse ~12 kDa

Très soluble dans l'eau, à l'≠ autres cytochromes (liposolubles)

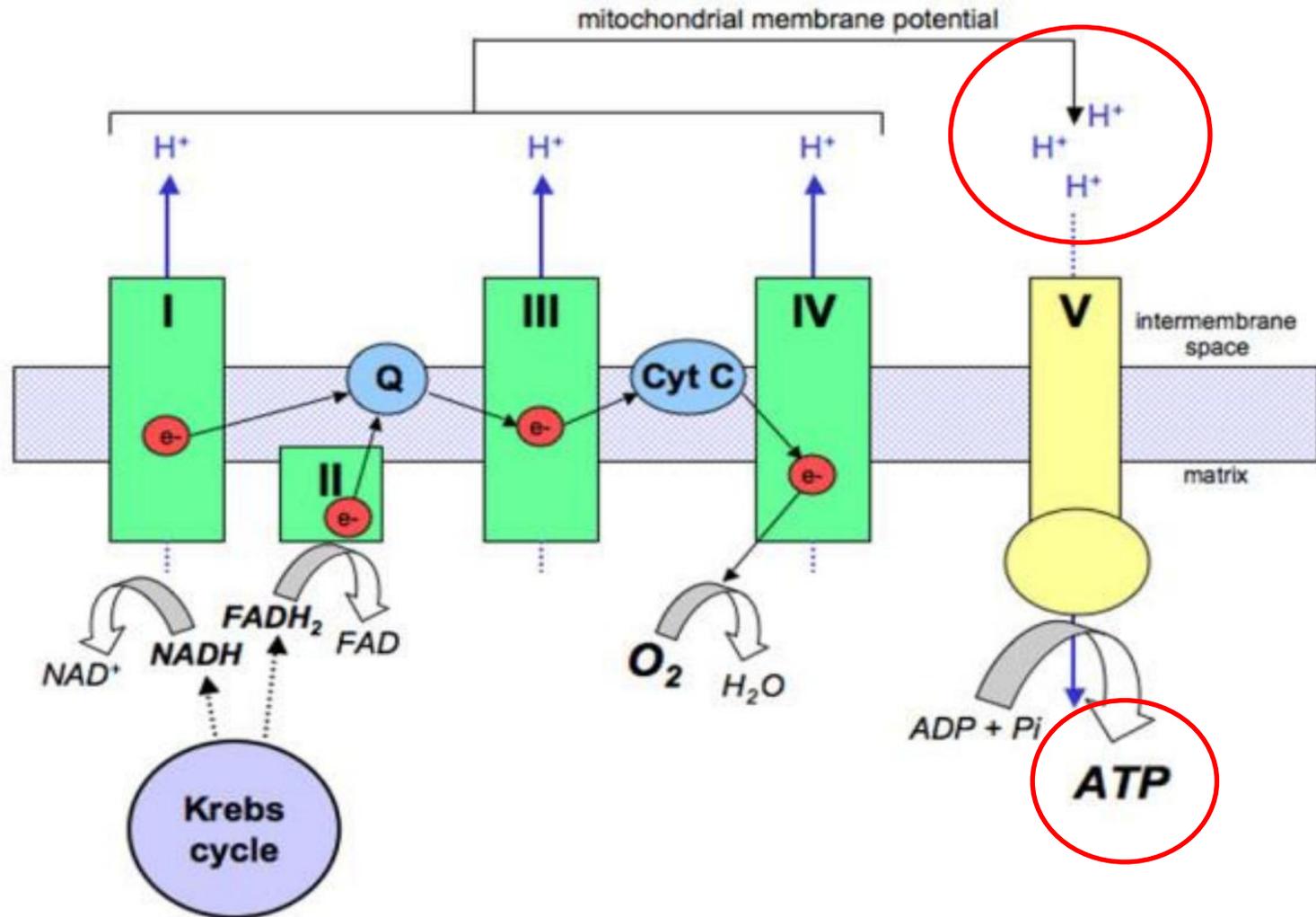
Transporte un électron par molécule, entre CoQ-cytochrome c réductase (C-III) et la cytochrome c oxydase (C-IV)



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

La CRM schéma simplifié



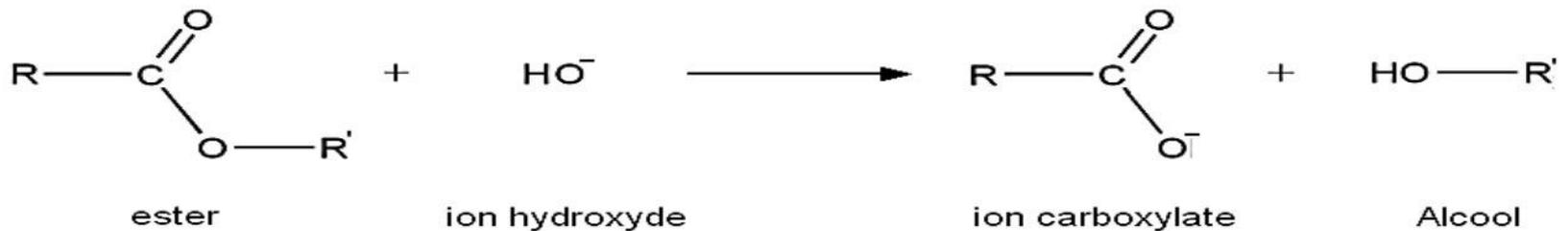
BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

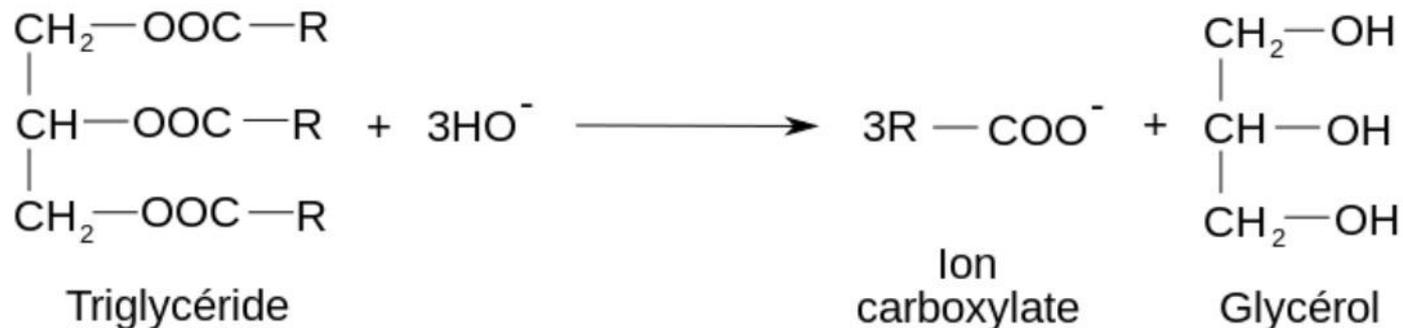
Saponification

Réaction chimique transformant un ester en ion carboxylate et un alcool.

Hydrolyse en milieu basique d'un ester (Synthèse du savon)



Exemple :



BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

L'indice de saponification (I_s)

Un des paramètres qui permettent d'apprécier la qualité d'une huile végétale. C'est la masse d'hydroxyde de potassium KOH, exprimée en (mg) nécessaire pour neutraliser les AG libres et saponifier les AG estérifiés dans un (g) de matière grasse

Formule :

56 (g/mol), la masse molaire de KOH

M, la masse molaire de l'acide gras étudié

$$I_s = \frac{56 \times 10^3}{M_{\text{acide gras}}}$$

Si le corps gras est un TG pur, I_s permet de connaître sa MM (donc sa composition moléculaire et sa structure)

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

L'indice d'iode :

La masse de diiode (I_2), exprimée en (g), capable de se fixer sur les insaturations (doubles liaisons) des AG dans 100g de matière grasse.

L'indice d'iode d'un AG saturé est **nul**.

1 mole d' I_2 liée = 1 mole de double liaison (C=C)

Si la MM de l'AG (déterminée par son indice d'acide) et son indice d'iode connus → nbr d'insaturations peut être déterminé

BIOCHIMIE

3. Les lipides (Métabolisme des lipides)

Exemple 1 Calcul de l'indice iode de l'acide linoléique

Acide linoléique $C_{17}H_{31}COOH = C_{18}H_{32}O_2$. Si il était saturé sa formule serait $C_{18}H_{36}O_2$

Chaque H_2 manquant représente 1 double liaison $C=C$

Donc ici 4 H manquant = 2 double liaison $C=C$.

Donc 2 mole d'iode réagiront avec 1 mole d'acide linoléique.

Étant donné que :

- Masse molaire acide linoléique = 280 g mol^{-1}
- Masse molaire $I_2 = 254 \text{ g mol}^{-1}$

Donc :

280 g d'acide linoléique réagiront avec 508 g (2 x 254g) de I_2

Indice iode :

$$\frac{508 \times 100}{280} = 181$$