

4-2-4 Les lipides membranaires

Au moins une membrane essentielle à la vie sépare les milieux intérieur et extérieur dans la cellule de façon à maintenir son intégrité et à contrôler ses échanges. Le noyau de la cellule et les autres organites des cellules eucaryotes ont également une enveloppe, qui est double pour le noyau.

Une seule membrane externe appelée membrane plasmique délimite la cellule animale. Cette membrane hydrophobe présente une structure complexe formée par l'assemblage *non covalent* (interactions ioniques, de van der Waals, liaisons hydrogène) de phospholipides, de glycolipides, de cholestérol, de protéines et glycoprotéines. Les sucres au caractère hydrophile fixés sur des protéines et sur des lipides sont en contact avec l'eau à l'extérieur de la cellule. Le cholestérol et les parties hydrophobes des protéines sont insérés dans la membrane au niveau du cœur formé par les lipides et phospholipides. Ces derniers, *amphiphiles*, présentent un élément de structure polaire et un autre hydrophobe. L'association de ces deux caractères contrôle leur assemblage déterminé par la présence d'eau comme dans le cas des savons constitués d'espèces amphiphiles (effet détergent). Les éléments polaires de lipides identiques ou différents vont se placer en interaction avec l'eau à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane. Les éléments hydrophobes qui sont de longues chaînes grasses, alkyles ou alcényles, se regroupent pour éviter le contact avec l'eau (effet hydrophobe) et former une bicouche autour de la cellule, appelée bicouche lipidique.

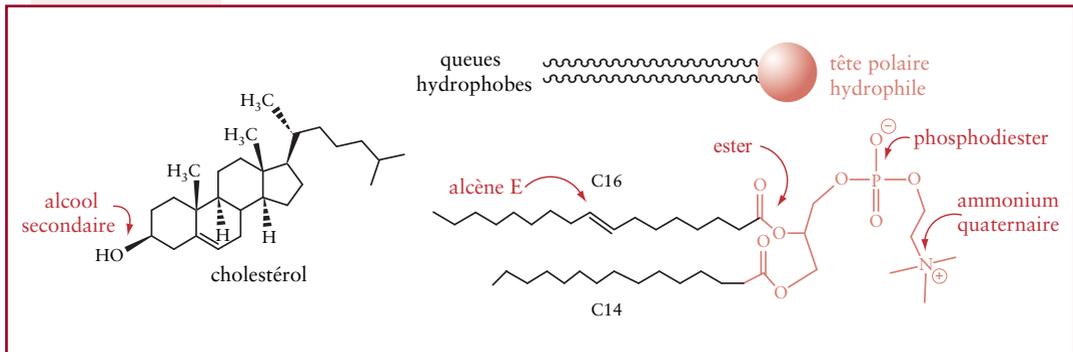


Figure 4.5 Structures du cholestérol et d'un phospholipide.

Une autre famille d'espèces amphiphiles naturelles est la famille des acides gras, acides carboxyliques présentant une chaîne lipophile alkyle qui peut être insaturée (de 4 à 28 atomes de carbone). Ces acides gras sont une source d'énergie. Après stockage sous forme d'esters du glycérol appelés triglycérides, ils sont dégradés pour libérer de l'énergie. Ils sont également impliqués dans la biosynthèse de phospholipides et d'hormones.

Les fonctions chimiques portées par les biomolécules

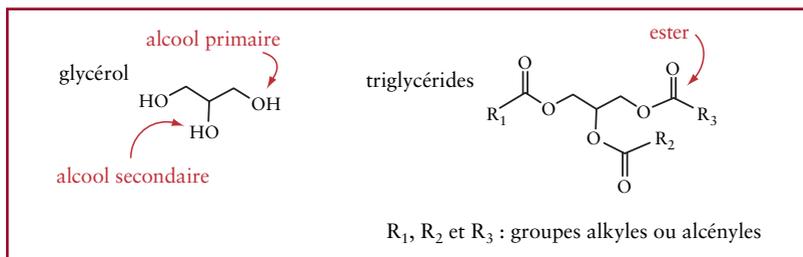


Figure 4.6
Fonction esters :
triglycérides.

Exemples d'acides gras essentiels à la santé

Les acides gras oméga-3 et oméga-6 sont des acides gras polyinsaturés (respectivement, trois et deux *doubles liaisons de configuration cis*) dits essentiels parce que l'organisme en a absolument besoin pour la biosynthèse de messagers chimiques. Les acides linoléique ou α -linoléique (oméga-3) et linoléique (oméga-6) à 18 atomes de carbone se trouvent en forte proportion dans les graines et l'huile de lin. Une balance correcte en acides gras oméga-3 et oméga-6 est donc nécessaire dans l'alimentation pour la santé.

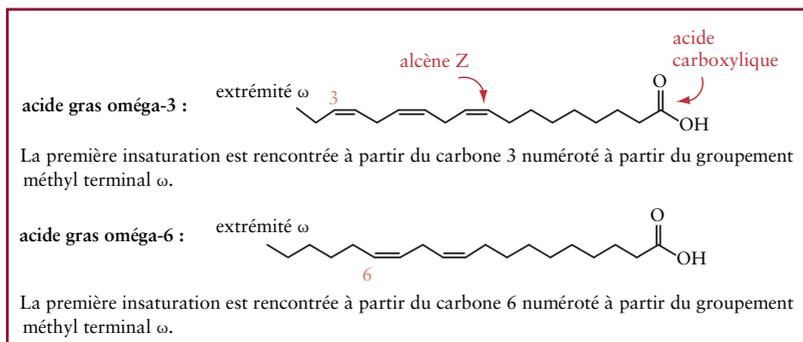


Figure 4.7
Structure des acides gras
oméga-3 et oméga-6.

4.3 Les grandes familles de composés et de fonctions

Comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre, les composés organiques sont constitués d'atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone et associés à d'autres éléments, tels que H, O, N et plus rarement S. La présence, au sein des espèces organiques, de ce que l'on appelle des hétéroatomes O, N, S, P (P est lié à O) confère donc à ces espèces leurs spécificités chimiques et biologiques.

D'après les différences d'électronégativité entre éléments (*cf.* tab. 4.2), la liaison C–H est peu polarisée, alors que la liaison C–O est très polarisée, par effet attracteur de O, ainsi que la liaison C–N, à un degré moindre. Les liaisons O–H et N–H sont donc, elles aussi, très polarisées. À l'opposé, les liaisons C–S et S–H sont peu polarisées.

Les groupes OH et NH sont facilement accepteurs de liaisons H (à partir d'un ou plusieurs doublet(s) non liant(s) de la couche de valence) et donneurs de liaisons H (à partir de leur(s) atome(s) d'hydrogène), alors

que le groupe SH l'est beaucoup moins. La présence et le nombre de groupes OH et NH au sein d'espèces organiques en modulent donc la capacité d'interagir de façon intra- et/ou intermoléculaire ainsi que la réactivité, de même que la présence et le nombre d'atomes d'oxygène et d'azote ne portant pas d'atomes d'hydrogène qui sont accepteurs de liaison(s) H.

	H	C	N	P	O	S
électronégativité selon Pauling	2,2	2,5	3,0	2,2	3,4	2,6
rayon covalent (Å)	0,37	0,77	0,70	1,06	0,66	1,02
longueur de la liaison X – H (Å)	0,74	1,09 CH ₄	1,01 NH ₃	1,44 PH ₃	0,96 H ₂ O	1,36 H ₂ S
longueur de la liaison C – X (Å)	1,06-1,2	1,53 C ₂ H ₆	1,47 (CH ₃) ₃ N	–	1,43 CH ₃ OH	1,82 CH ₃ SH
énergie de liaison X – H ou enthalpie de dissociation (kJ · mol ⁻¹)	436	415	395	325	460	370
énergie de liaison C – X ou enthalpie de dissociation (kJ · mol ⁻¹)	415	350	275	265	350	255
énergie de liaison C=X ou enthalpie de dissociation (kJ · mol ⁻¹)	–	810	890	–	725	475

Tableau 4.2 Caractéristiques des principaux éléments composants des molécules bio-organiques et caractéristiques de leurs liaisons.

4-3-1 Les familles de composés hydrophobes

Les composés de ces familles, alcanes, alcènes, alcynes et arènes, sont constitués de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène peu ou pas polarisées (*cf.* tab. 4.3).

a) Les alcanes

Les *alcanes* sont formés exclusivement de liaisons C–H et de liaisons C–C σ simples. Lorsque le nombre d'atomes de carbone liés est grand, on nomme cet enchaînement une chaîne (carbonée). Les alcanes peuvent être constitués de chaînes ouvertes linéaires ou ramifiées (présence d'atomes de C liés à plus de deux atomes de C) et/ou bien de chaînes formant un ou plusieurs cycles. Les angles entre liaisons sont voisins de 109°, chaque atome de carbone étant au centre d'un tétraèdre.

La nomenclature des alcanes est importante car elle sert de base à celle de tous les composés organiques. Pour les alcanes linéaires, le nom des quatre premiers est consacré par l'usage: méthane (1C), éthane (2C), propane, butane. Le nom des alcanes supérieurs est composé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone et de la terminaison « ane ». Le nom du radical alkyle correspondant est obtenu en remplaçant la terminaison « ane » par « yl » (dans le nom) ou « yle » lorsque l'on nomme le radical seul. Un radical est dit *primaire* lorsque

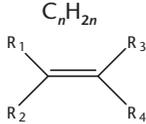
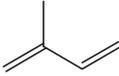
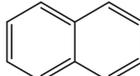
Nom de la fonction	Formule brute et/ou développée	Exemple de composés	Présence de la fonction dans des espèces d'intérêt biologique ou pharmaceutique
alcanes (radical alkyle)	C_nH_{2n+2} C_nH_{2n+1}	linéaires dit normaux (n): $n = 1$: méthane (méthyle) $n = 2$: éthane (éthyle) $n = 3$: propane (propyle) $n = 4$: butane $n = 5$: pentane $n = 6$: hexane $n = 8$: octane $n = 10$: décane $n = 12$: dodécane ramifié:  isopropane (isopropyle)	chaîne des acides gras saturés
cycloalcanes	C_nH_{2n}	cyclopropane  cyclobutane  cyclopentane  cyclohexane 	stéroïdes pyréthrénoïdes
alcènes (radical alcényle)	C_nH_{2n} 	éthène ou éthylène $H_2C=CH_2$  2-méthylbuta-1,3-diène	chaîne des acides gras insaturés isoprénoïdes terpènes β -carotène
cycloalcènes		cyclopentadiène 	terpènes, stéroïdes
alcynes	C_nH_{2n-2} $R \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} R'$ $R = H$: alcyne vrai	éthyne ou acétylène $H-C \equiv C-H$	calichéamicine, dynémicine RU486 Mylotarg
arènes ou hydrocarbures aromatiques	C_6H_6 C_nH_{n-2}	 benzène (phényle)  naphthalène (naphthyle)	œstrogènes Tamoxifène

Tableau 4.3 Familles de composés hydrophobes : alcanes, alcènes, alcynes et arènes.