

Université Mohammed Seddik Benyahia -Jijel-

Département EF-SNV

2 ème Année Sciences Biologiques

Année universitaire : 2024-2025

Préparée par : Dr. AMIRAWIDAD

Structure et propriétés physico-chimiques des lipides

I- Définition

- Les lipides sont des molécules organiques (C, H, O) insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques comme le méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther, acétone et le benzène....
- Ils sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'au moins un acide gras ou une chaîne grasse (le plus souvent il s'agit d'esters d'alcool et d'acide gras).
- On range également dans la catégorie des lipides, des composés sans acides gras mais proches des lipides par leurs caractères de solubilité (lipoïdes).
- A température ordinaire les lipides peuvent se présenter à l'état solide, comme dans les cires et les graisses, ou liquide, comme dans les huiles.

II- Rôles biologiques des lipides

- Ce sont des constituants indispensables pour l'organisme puisque ils assurent différentes fonctions. On peut ainsi distinguer:
- **Les lipides de structure:** ce sont **les phospholipides** ou encore **les sphingolipides**, composants de base des membranes biologiques qui permettent de délimiter et de compartimenter la cellule.
- **Les lipides de réserve:** essentiellement localisés au niveau du tissu adipeux, ils constituent la principale réserve énergétique de l'organisme, ce sont **les triglycérides**. La dégradation des acides gras (β -oxydation) va permettre une production importante d'énergie sous forme d'ATP. Ce sont eux qui présentent le meilleur rendement calorique, les lipides ont donc un rôle énergétique important.
- **Les lipides ayant une activité biologique:** rôle de précurseurs de molécules biologiques comme hormones stéroïdes, médiateurs, vitamines (A, D, E, K), , prostaglandines...

III- Classification

Les **lipides vrais** ou **lipides saponifiables**, qui contiennent au moins un acide gras dans leur structure, sont classés en deux grands groupes:

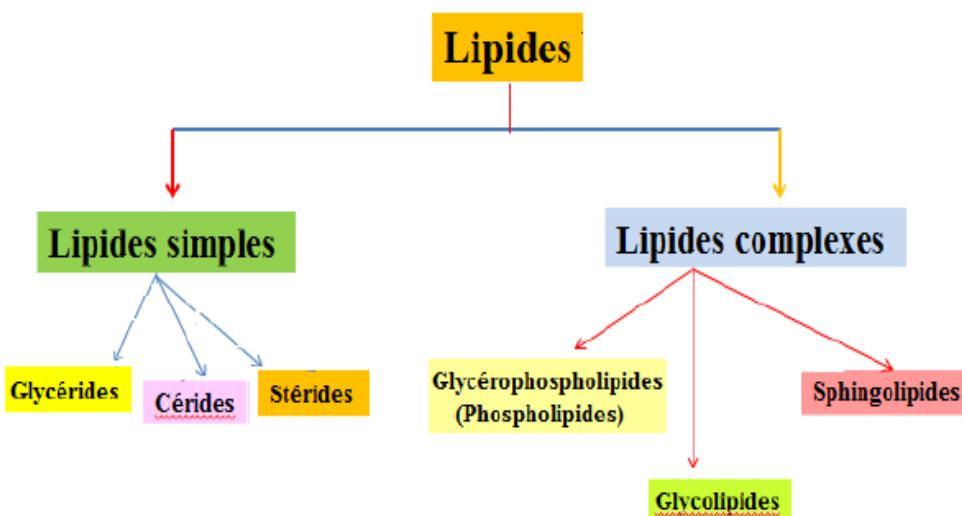
1- Les lipides simples: ils sont constitués d'atome de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). et selon la nature de l'alcool qui estérifier les acides gras on les subdivise en:

- **glycérides:** l'alcool est le glycérol
- **stérides:** l'alcool est un stérol (alcool cyclique)
- **cérides:** l'alcool est à longue chaîne aliphatique

Les acides gras non estérifiés sont classiquement rangés dans les lipides simples.

2- Les lipides complexes: Ils sont constitués des mêmes éléments que les lipides simples, mais ils contiennent en plus de l'azote, du phosphore, du soufre ou des oses (un seul ou plusieurs de ces éléments à la fois). On distingue :

- **Les Glycérophospholipides** (ou les phospholipides): dans lesquels l'alcool est le glycérol. Une des fonctions alcool primaire du glycérol est estérifiée par l'acide phosphorique H_3PO_4 .
- **Les Sphingolipides:** dans lesquels l'alcool est un alcool aminé à longue chaîne, la sphingosine.
- **Les Glycolipides:** fixant un résidu glucidique.



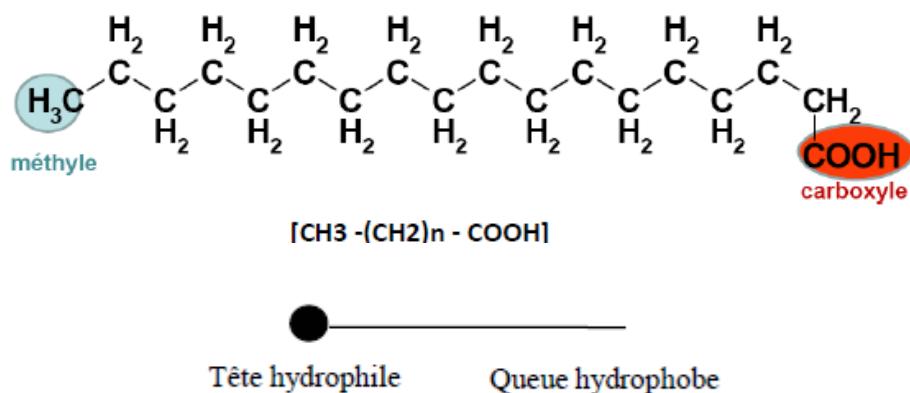
- On peut distinguer **un troisième groupe**, celui des composés à caractère lipidique (ou **lipoides**) (lipides insaponifiables), comme **les isoprenoïdes**. L'absence d'acides gras dans leur structure fait que ce ne sont pas de vrais lipides. Toutefois leur comportement hydrophobe (et liposoluble) fait qu'on les rattache aux lipides.

III-1 Les acides gras

Les acides gras sont des acides monocarboxyliques ($R-COOH$) à nombre d'atomes de carbone pair et supérieur à 4 (4 à 36).

- Le radical R est une chaîne carbonées aliphatique (C, H) hydrophobes, saturées ou insaturées.
- Le groupement carboxyle ($-COOH$) est ionisable et hydrophile.

Un acide gras possède donc une extrémité carboxyle (hydrophile) et une extrémité méthyle (hydrophobe).



Tous les acides gras peuvent être synthétisés dans l'organisme à partir d'un précurseur de base: l'**acetyl-coenzyme A** (ou acetyl-coA) à l'exception des acides gras essentiels ou indispensables (acide linoléique et acide linolénique) qui doivent être obligatoirement apportés par l'alimentation.

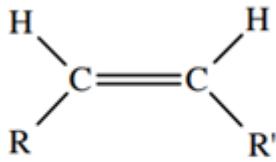
Les acides gras existent rarement à l'état libre dans la nature, et se trouvent essentiellement sous forme estérifiée comme constituants majeurs des différents lipides.

On distingue deux classes d'acides gras selon le nombre de doubles liaisons (ou insaturations) qu'ils renferment :

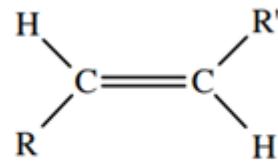
- Les acides gras saturés (aucune insaturation ou double liaison),
- Les acides gras insaturés (présence d'une ou plusieurs doubles liaisons).

La présence d'une double liaison, donne à la chaîne aliphatique deux configurations possibles: la configuration **Cis** (Z), et la configuration **Trans** (E).

Si elles sont du même côté, la liaison est dite cis, si elles sont au-dessus et en dessous la liaison est dite trans. La plupart des acides gras naturels sont de configuration Cis (Z).



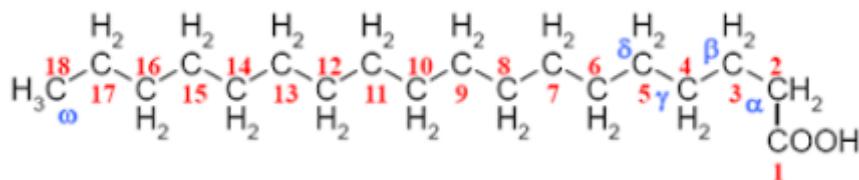
Configuration *cis*



Configuration *trans*

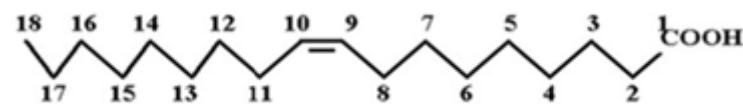
III-1-1 Numérotation des carbones des acides gras et notation symbolique

- La numérotation des carbones, des **acides gras saturés**, commence à partir du groupement carboxyle **COOH**, les autres carbones portent leur numéro d'ordre.



- Le **symbole** utilisé pour les acides gras saturés, est **Cn:0** (n représente le nombre des atomes de carbone et le 0 indique qu'il n'existe pas de doubles liaisons (la chaîne est donc saturée)).
- Pour les **acides gras insaturés** deux numérotations coexistent, l'une **systématique** et l'autre utilisée en **diététique** (qui permet de regrouper les acides gras insaturés en séries oméga: ω).
- Numérotation systémique:** la position de la première double liaison s'exprime en partant du carboxyle (1^{er} carbone) et le symbole est delta : Δ.
- **Le symbole** utilisé pour les acides gras insaturés est **Cn : m Δ (p, p',...)** (**cis/trans**)
 - **Cn** : nombre de carbones
 - **m Δ** : nombre de doubles liaisons
 - **(p, p',...)** : positions des doubles liaisons en numérotation normale
 - **(cis ou trans)** : configurations des doubles liaisons

Exp : acide oléique C₁₈ : 1 Δ⁹



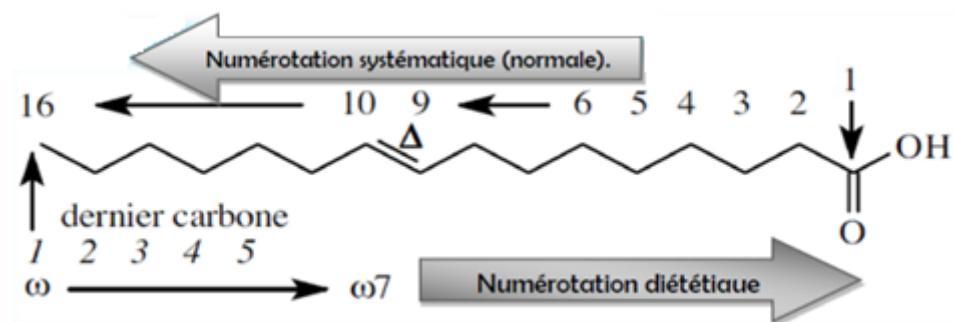
- o **Numérotation utilisée en diététique :** La position de la double liaison s'exprime en partant du **méthyl** (dernier carbone: **-CH₃**). Le symbole est oméga **ω**.

Le symbole utilisé est **C_n: mωp** où :

- n= nombre d'atomes de C
- m = nombre de doubles liaisons
- p= position de la première double liaison à partir du groupement méthyle.

Exp: la dénomination de l'acide gras insaturé à 2 doubles liaisons est **C₁₈:2 ω₆** ce qui signifie:

- C₁₈: 18 atomes de carbone.
- 2: 2 doubles liaisons
- ω 6: La première double liaison se trouve sur le 6ème atome de carbone en partant du CH₃ terminal.



III-1-2 Nomenclature des acides gras

Il existe 2 types de nomenclature des acides gras:

a- Nomenclature usuelle (nomenclature commune)

Pour chaque acide gras est attribué un nom commun ou courant (nom d'usage) qui est souvent en rapport avec l'origine de l'acide gras (la source importante de l'acide gras) Par exemple:

- **Acide caproïque** (du latin " capra ", chèvre) se trouve dans le lait de chèvre ;
- **Acide palmitique** (du latin palmus, palme) tient son nom de son abondance dans les huiles de palme.
- **Acide oléique** tient son nom de son abondance dans l'huile d'olive
- **Acide linoléique et acide linolénique**, leurs noms dérivent de la plante le lin.

b- Nomenclature systématique (internationale)

Il s'agit de la nomenclature chimique de la molécule décrivant sa structure.

- ❖ Pour les acides gras saturés le nom systématique s'écrit : **n- [nc] an oique**.

n: indique que l'acide gras est normal (chaine non branchée)

[nc]: nombre de carbones en grec

an: indique que la chaîne est saturée (il s'agit d'un alcan)

oique: indique qu'il s'agit d'un acide carboxilique

Exp : C₆ :0 n-hexanoïque

C₁₈ : 0 n-octadécanoïque

❖ Pour les acides gras insaturés le nom systématique s'écrit : **conf-p-[nC] x én oique**

conf-p : configuration spatiale (cis ou trans) et position des doubles liaisons

[nC]: nombre de carbones en grec

x : nombre de doubles liaisons (di, tri...)

én: indique que la chaîne est insaturée (il s'agit d'un alcén)

oique: indique qu'il s'agit d'un acide carboxilique

Exp : C₁₆ :1Δ⁹ cis-9-hexadécenoïque

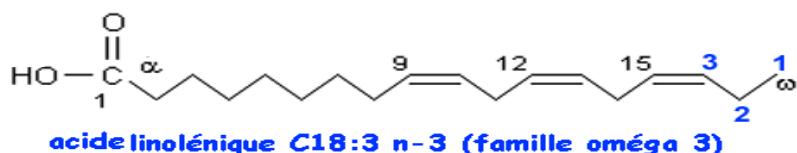
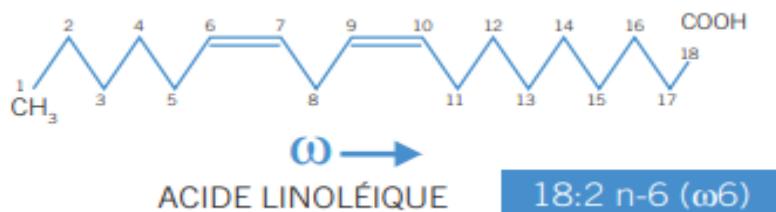
C₁₈ :2Δ^{9,12} cic,cis-9-12-octaddéciènoïque

- Remarque

❖ Les acides gras insaturés peuvent être classés en diététique par série **oméga** (les séries ou les familles ω). Cette nomenclature est utilisée surtout par les nutritionnistes et ne concerne que les acides gras insaturés.

- Elle tient compte de la première double liaison rencontrée, mais en commençant le décompte à partir du groupement méthyle (CH₃) terminal qui est noté ω1. Il existe 4 séries principales : **ω3, ω6, ω7 et ω9**.

Exp :



❖ à pH physiologique, les acides gras sont ionisés, COOH devient COO⁻.

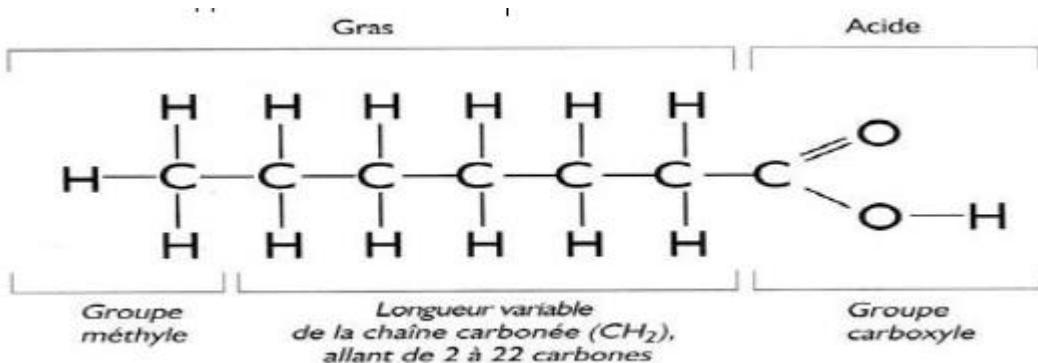
Exp : l'acide palmitique est dit palmitate.

L'acide linolénique est dit linolénate.

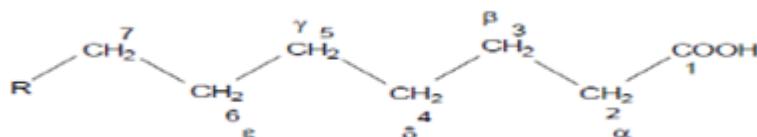
III-1-3 Les acides gras saturés

Les chaînes aliphatiques des acides gras saturés ne présentent pas de double liaison (Toutes les liaisons entre les carbones sont simples), Les AG saturés sont différents par le nombre de carbone.

Ces molécules présentent une formule générale **C_nH_{2n}O₂** où n est le nombre d'atomes de carbone. Leur formule développée s'écrit comme suit :



En raison d'un nombre élevé d'atomes de carbone, la formule développée peut s'écrire comme suit :



Ou encore selon cette représentation :



Les acides gras saturés se trouvent notamment dans les graisses animales (lait, fromage, beurre, viande, lard, etc.) mais aussi dans l'huile de coco et de palme. Ils ont tendance à être solide à température ambiante.

Le nombre de carbones, le nom systématique et courant des acides gras saturés naturels ainsi que leur localisation (source d'appartenance) est récapitulée dans le tableau ci-dessous.

	Symbol	Nom commun	Nom systématique	Formule développée	Origine habituelle
Acides gras à chaîne courte	C ₄ :0	Butyrique	Butanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Beurre et le lait
	C ₆ :0	Caproïque	Hexanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	
	C ₈ :0	Caprylique	Octanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	
	C ₁₀ :0	Caprique	Décanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Graisse de coco, de palmiste, ainsi que dans le lait de divers mammifères dont les chèvres
Acides gras à chaîne moyenne	C ₁₂ :0	Laurique	Dodécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Graisses végétales et animales
	C ₁₄ :0	Myristique	Tétradécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	
	C ₁₆ :0	Palmitique	Hexadécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	
	C ₁₈ :0	Stéarique	Octadécanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	
Acides gras à chaîne longue	C ₂₀ :0	Arachidique	Eicosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	Huile d'arachide Graines Graisses végétales et animales
	C ₂₂ :0	Béhenique	Docosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	Graines
	C ₂₄ :0	Lignocérique	Tétracosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	Graisses végétales et animales
	C ₂₆ :0	Cérotique	Hexacosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ -COOH	Cires (cires protectrices des plantes, bactéries et insectes)
	C ₂₈ :0	Montanique	Octacosanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₆ -COOH	
	C ₃₀ :0	Mélissique	Triacontanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -COOH	
	C ₃₂ :0	Acéroïque	Dotriacontanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₃₀ -COOH	

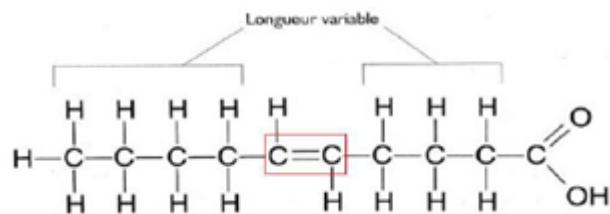
III-1-4 Les acides gras insaturés

Un acide gras insaturé est un acide gras qui comporte une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Il est possible de rompre une de ces liaisons pour ajouter des atomes d'hydrogène à l'acide gras. On parle d'acide gras **mono-insaturé** lorsqu'il n'y a qu'une seule double liaison et d'acide gras **poly-insaturé** lorsqu'il y en a plusieurs. Pour les AG polyinsaturés, les doubles liaisons sont en générale non-conjugués, c-à-d qu'elles sont séparées par un groupement CH₂.-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-.....

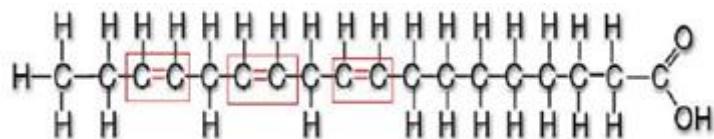
Les acides gras poly-insaturés sont notamment d'origine végétale.

Ces molécules présentent une formule générale C_nH_{2(n-x)}O₂ où n c'est le nombre de carbone et x le nombre de doubles liaisons. Leur formule développée s'écrit comme suit :

- La structure développée des acides gras mono-insaturés s'écrit :



- La structure développée des acides gras mono-insaturés s'écrit :



Les principaux acides gras insaturés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

nC	Nom systématique	Nom commun	symbole	série	répandu
16	Cis-9-hexadécénioïque	Palmitoléique	C16 :1Δ ⁹	ω7	Graines
18	Cis-9-octadécénioïque Cis,cis-9-12-octadécadiénoïque Tout Cis-9-12-15-octadécatrénoïque	Oléique Linoléique Linolénique	C18 :1Δ ⁹ C18 :2Δ ^{9,12} C18 :3Δ ^{9,12,15}	ω 9 ω 6 ω 3	Graines
20	Tout Cis-5-8-11-14-icosatétráenoïque	Arachidonique	C20 :4Δ ^{5,8,11,14}	ω 6	animaux

III-1-5 Propriétés des acides gras

1- Propriétés physiques

1-1- Solubilité

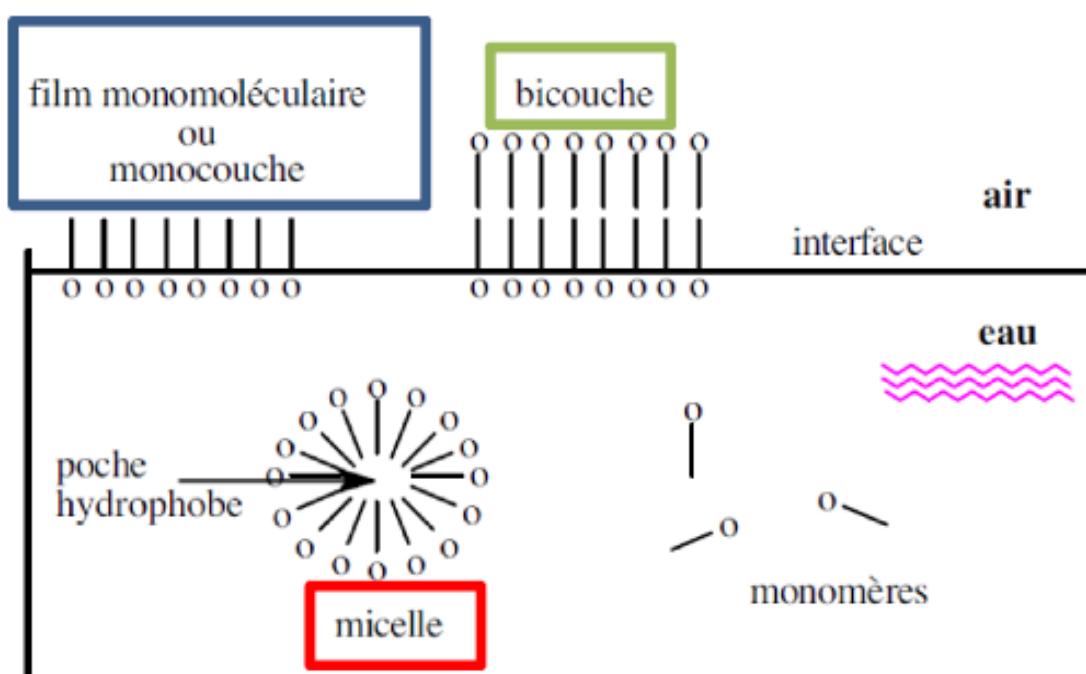
D'une manière globale, les acides gras sont des molécules **amphiphiles**, ils ont une **tête polaire (hydrophile)** qui aime l'eau et une **queue apolaire (hydrophobe)** qui pousse l'eau.

Les acides gras à courte chaîne (C4, C6) sont solubles dans l'eau, puis la solubilité baisse progressivement pour devenir insolubles à partir de 10 C (diminue lorsque le nombre de carbone de la chaîne carbonée augmente).

- La solubilité des acides gras insaturés est supérieure à celle des acides gras saturés surtout s'ils ont une configuration cis.

Pour solubiliser la plupart des AG on utilise des solvants organiques apolaires (éther, benzène, chloroforme...).

En milieu aqueux les acides gras s'organisent en **film moléculaire** (mono ou bicouche) à l'interface eau-air, si on les agite fortement dans l'eau, il y a création de **micelles** = création d'une **émulsion** (assemblages sphériques de molécules amphiphiles, délimitant un espace intérieur lipophile et une couronne polaire).



1-2 Point de fusion et Point d'ébullition

❖ **Le point de fusion** est la température à laquelle une molécule passe de l'état solide à l'état liquide. A la température ordinaire, les acides gras sont à l'état liquide si le nombre de leurs atomes de carbone est inférieur à 10; ils sont à l'état solide s'ils ont plus de 10 atomes de carbone. Le point de fusion varie selon deux paramètres: le nombre de C et le degré d'insaturation.

- Quand le nombre de carbone dans un acide gras augmente, cela augmente la valeur du point de fusion.

Exp : ac. Palmitique (C16:0) : PF = + 63°C

ac. Stéarique (C18:0) : PF = + 69°C

- La présence de doubles liaisons dans un acide gras abaisse son point de fusion par rapport à celui de l'acide gras saturé correspondant.

Exp : ac. Stéarique (C18:0) : PF = + 69°C

ac. Oléique (1Δ) : PF = + 13.4 °C

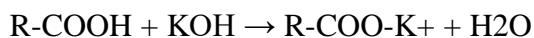
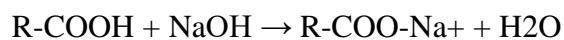
❖ **Le point d'ébullition** : Plus la chaîne carbonée de l'acide gras est longue plus le point d'ébullition est élevé. La présence de doubles liaisons n'a aucune influence sur le point d'ébullition.

2- Propriétés chimiques

2-1 Propriétés dues à la fonction –COOH

A- Formation de sels avec les bases (saponification)

Le traitement d'un acide gras par un **hydroxyde métallique** (NaOH ou KOH) donne naissance à un **sel alcalin** d'acide gras ou savons (sel solide avec le NaOH ou savons dures, liquide avec le KOH ou savons mouves). Les savons sont solubles dans l'eau, et possèdent alors des propriétés moussantes.

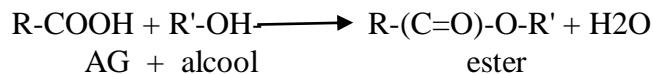


Il est possible d'utiliser cette propriété pour calculer l'indice de saponification, **Is**.

- **l'indice de saponification** correspond à la masse (en mg) d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour saponifier (neutraliser) les acides gras contenus dans 1 g de lipide. Il est inversement proportionnel au poids moléculaire (PM) du lipide.

B- Estérification

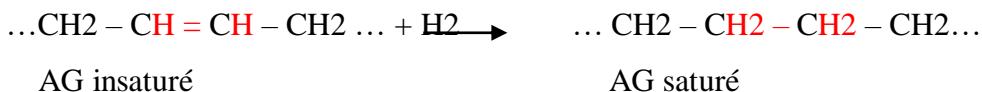
La fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acides gras. On fabrique surtout des esters méthyliques (par action du méthanol CH₃OH).



2-2 Propriétés dues à la présence de doubles liaisons

A- Réaction d'addition

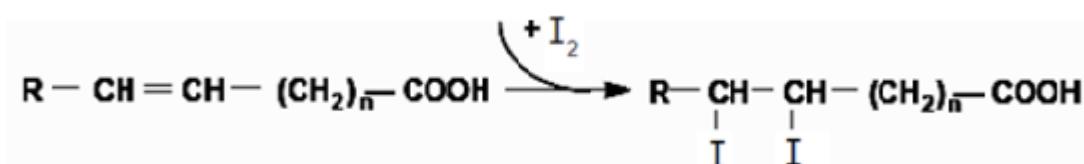
A1- Réaction d'hydrogénéation (Réduction): La fixation d'hydrogène sur la double liaison transforme l'acide gras insaturé en acide gras saturé. Il s'agit de réaction de saturation des doubles liaisons. Cette réaction se fait en présence d'un catalyseur métallique (platine, nickel, palladium...). L'hydrogénéation des huiles est importante dans l'industrie agro-alimentaire car elle permet la transformation des huiles végétales ou animales en graisses solides (margarine) et évite l'oxydation pendant leur utilisation (formation d'odeurs et de produits toxiques...).



A2- Réactions d'halogénéation

Lorsqu'un acide gras insaturé est traité par un halogène (**brome** Br₂ ou **iode** I₂) on obtient par addition un dérivé halogéné. Une des applications de cette propriété est la détermination de l'indice d'iodé ('Ii' (évaluation du degré d'insaturation= nombre des doubles liaisons).

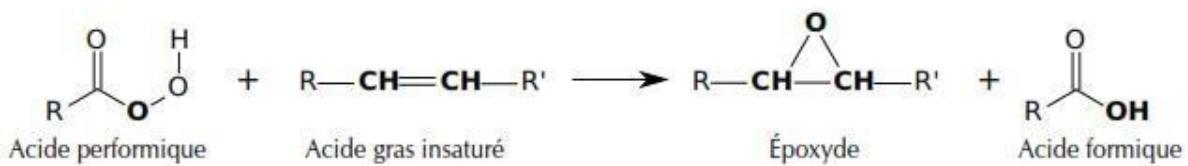
Ii : c'est la quantité d'iode (exprimé en g) fixée par 100 g de lipides. La valeur de l'indice d'iode est d'autant plus élevée que le nombre des doubles liaisons est plus grand. L'Ii étant nul, il s'agit d'un acide gras saturé.



B- Réactions d'oxydation

B1- Oxydation par un peracide

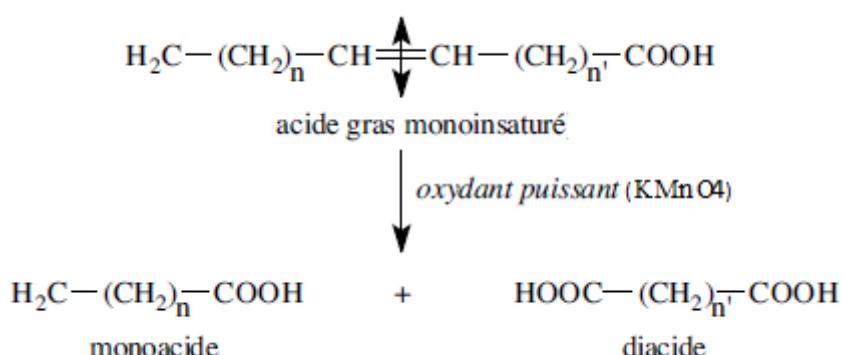
Un peracide comme l'acide performique oxyde l'acide gras insaturé en époxyde.



B2- L'oxydation puissante

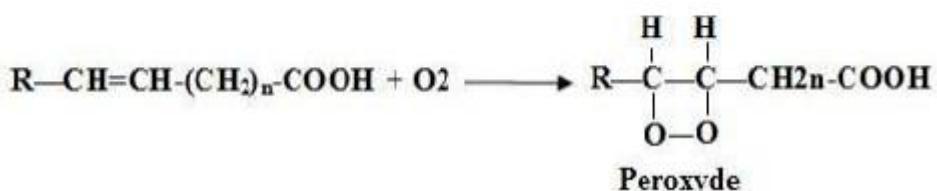
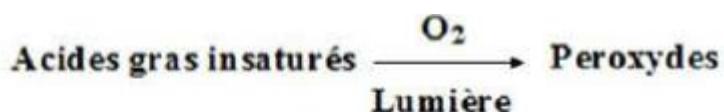
Le traitement d'un acide gras insaturé par un oxydant puissant tel qu'une solution concentrée de KMnO_4 (permanganate de potassium) ou l'ozone O_3 , provoque la coupure de l'acide gras au niveau de la double liaison ce qui donne deux acides carboxyliques; un monoacide et un diacide : permettant de localiser les doubles liaisons.

Le nombre de diacide est équivalent au nombre de double liaison.



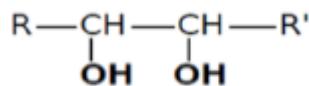
B3- L'auto-oxydation par l'oxygène de l'air (Oxydation ménagée)

Les acides gras insaturés s'oxydent sous l'action de l' O_2 atmosphérique et a pour résultat le rancissement, qui produit des peroxydes puis, par rupture de la chaîne carbonée, des composés volatils (aldéhydes ou cétones) responsables de l'odeur désagréable, et même des acides toxiques qui sont à l'origine des altérations lors de la conservation des produits alimentaires riches en matière grasse:



B4- Oxydation par l'acide minéral

Un acide gras insaturé traité par un **acide minéral** à 50° donne un **diol** (deux fonctions OH adjacentes au carbone de la double liaison).



Structure d'un diol

B5- L'oxydation biologique

Dans les cellules, l'oxydation des lipides peut être d'origine physiologique ou physiopathologique. En effet, les oxygénations enzymatiques (via des oxygénases) de l'acide arachidonique conduisent à la formation de plusieurs molécules informationnelles telles que les prostaglandines, leucotriènes et thromboxanes. Cependant 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). Cette oxydation peut être inhibée par les anti-oxydants (comme vitamine E).

III-2 Les lipides simples

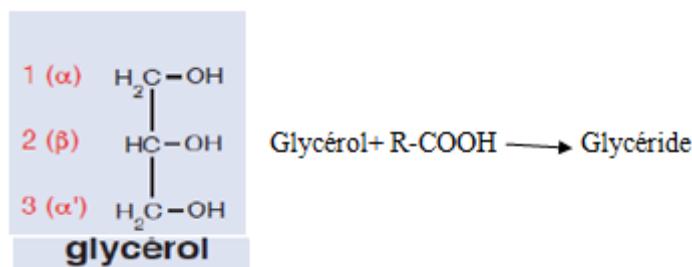
Les lipides simples sont des corps ternaires (C, H, O). Ils sont des esters d'acides gras que l'on classe en fonction de l'alcool en :

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

III-2-1 Les glycérides ou les acylglycérols

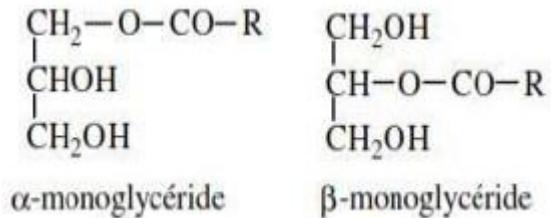
A- Structure

Les glycérides, sont des esters d'acide gras et de glycérol (un triol), les fonctions alcools du glycérol sont estérifiées par des acides gras. Il ya deux façon de distinguer les atomes du glycérol. Soit 1,2 et 3 soit α , β et γ .

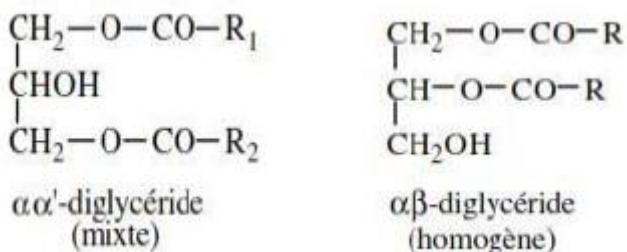


-Selon le nombre d'acides gras lié au glycérol, on distingue les **monoglycérides**, les **diglycérides** et les **triglycérides**.

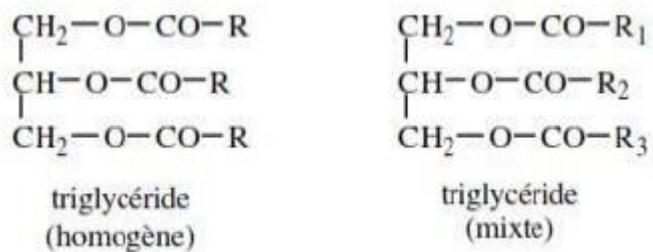
A1- Monoglycérides: le glycérol est estérifié par un **acide gras**, la liaison ester est établie soit sur la fonction alcool primaire (monoacylglycérol α) soit sur l'alcool secondaire (monoacylglycérol β).



A2- Diglycérides: le glycérol est estérifié par **deux acides gras**, on parlera d' $(\alpha; \alpha')$ diacylglycérol ou de $(\alpha; \beta)$ diacylglycérol.



A3- Triglycérides: le glycérol est estérifié par **trois acides gras**. Ces derniers représentent la famille la plus abondante des lipides dans la nature.



- Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou tri glycéride sont identiques, on parlera de diacylglycérol ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de diacylglycérol ou triacylglycérol **mixtes (hétérogène)**. Les triacylglycérols sont des lipides neutres, hydrophobes (car les fonctions hydroxyle ou acide carboxylique ne sont plus libres).
- Les matières grasses naturelles sont principalement composées de **triglycérides hétérogènes**. **Les mono et diglycérides** n'existent qu'en faibles quantités car ce sont des intermédiaires dans la biosynthèse des **triglycérides**.

B. Rôles biologiques

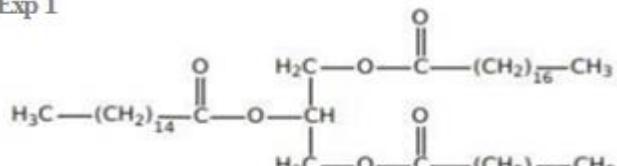
- Les glycérides servent principalement de réserve chez les animaux et les végétaux. Citons le rôle de réserve pour les oiseaux migrateurs, pour les animaux hibernants ou polaires. Et le rôle de réserve d'eau chez le chameau (bosse de graisse), produite lors du catabolisme.
- Leur catabolisme par oxydation libère une énergie deux fois plus forte que celle du glycogène.
- Les glycérides servent aussi d'isolants thermiques dans les tissus adipeux sous-cutanés chez les animaux à sang chaud des régions polaires, chez les animaux hibernants.

C- Nomenclature

On donne aux glycérides des noms officiels basés sur le principe que les radicaux acyl sont les substituant du glycérol. On indique sur quelle fonction alcool du glycérol a lieu l'estérification par chaque type d'acide gras en précisant à l'aide des numéros des atomes de carbone (dans la nomenclature internationale on n'utilise pas les lettres grecques α et β).

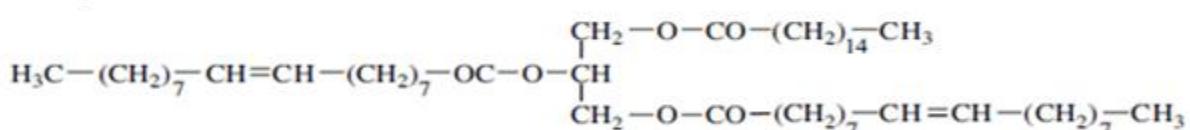
Nomenclature : 1-R1, 2-R2, 3-R3, glycérol.

Exp 1



1,3-distéaryl-2-palmitylglycérol

Exp 2



1-palmityl-2,3-dioleyl glycérol

D- Propriétés physiques

Les acylglycérols (surtouts les triglycérides) adoptent un caractère complètement apolaire car les groupes polaires (hydroxyle ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters.

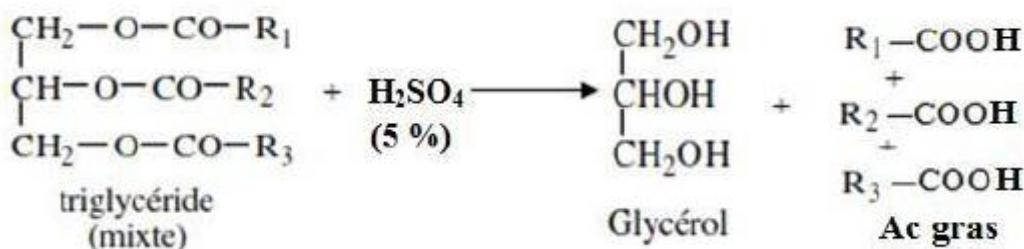
Comme les acides gras, les acylglycérols sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants les plus apolaires comme l'acétone. Le point de fusion des glycérides dépend des acides gras estérifiant le glycérol.

Dans les milieux aqueux, les triacylglycérols se mettent en suspension sous forme de micelles ou se transforment en système biphasique.

E- Propriétés chimiques

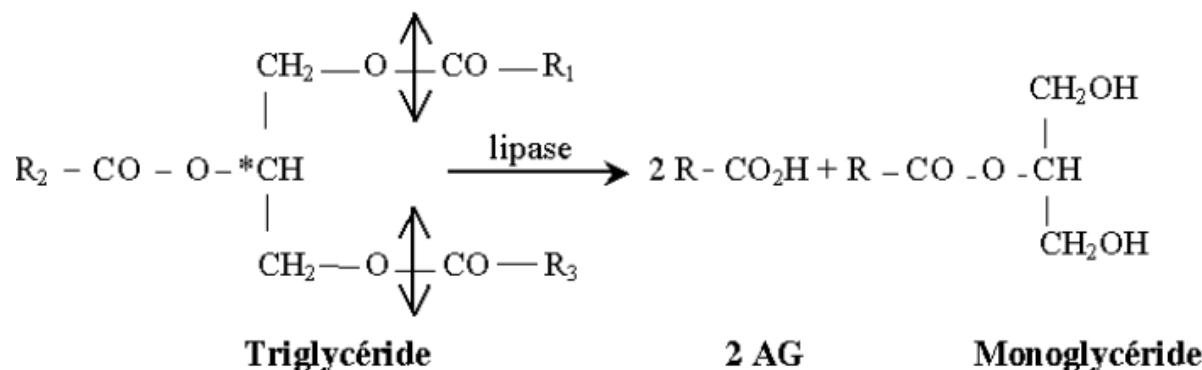
E1- Hydrolyse chimique

Le traitement acide (H_2SO_4 à 5%) du triglycéride entraîne la rupture (en général de façon incomplète) des liaisons esters et la libération des constituants : acides gras et glycérol.



E2- L'hydrolyse enzymatique

La lipase pancréatique hydrolyse les triglycérides alimentaires en monoglycérides et deux acides gras suivant la réaction suivante:

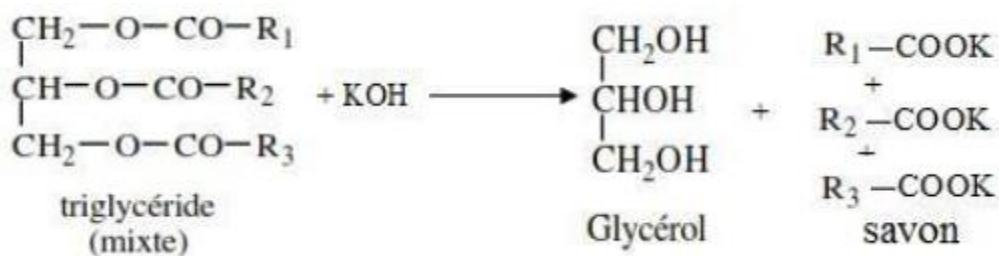


Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la lipase hormonosensible. Puis une mono glycéride lipase pour donner: Glycérol + 3AG.

E3- Saponification

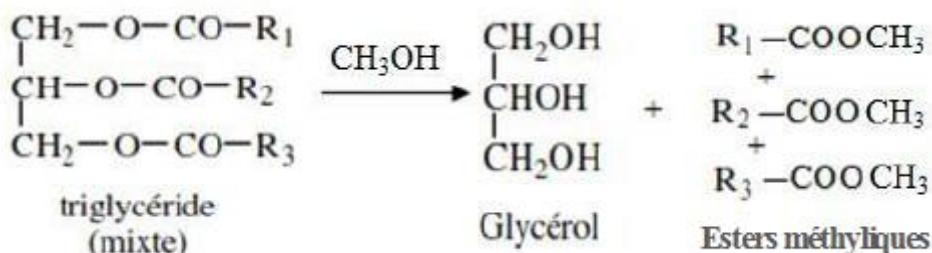
Les bases (hydroxyde de sodium $Na OH$ ou de potassium $K OH$), à chaud, coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous forme de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous).

Cette réaction peut servir à déduire un indice de saponification **IS** (voir la partie acide gras).



E4- Alcoolyse

L'action des alcools (méthanol ou éthanol) sur les glycérides libère les acides gras sous forme des esters méthyliques.



E5- Rancissement des glycérides

Dû à l'oxydation des doubles liaisons des AGI qui va libérer du peroxyde, elle peut conduire à la rupture des doubles liaisons et donner des aldéhydes et des AG volatils responsable de l'odeur rance.

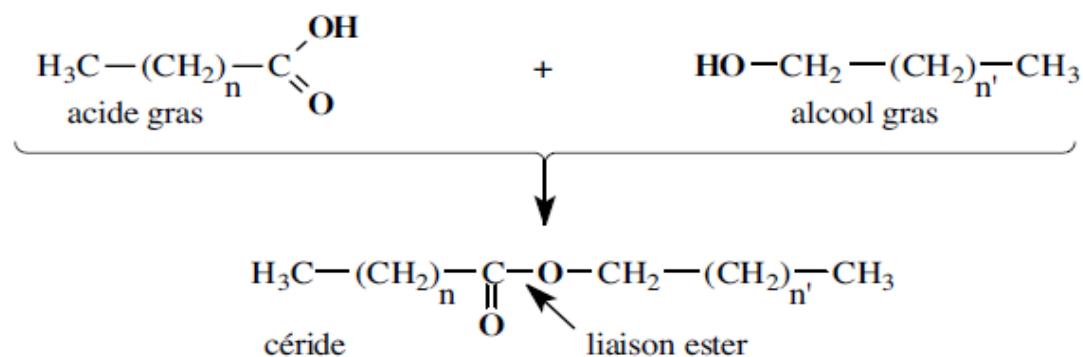
III-2-2 Les cérides

A- structure

Ce sont les principaux constituants des cires animales (blanc de baleine, cire d'abeilles), végétales (cuticule des feuilles) et aussi de certaines parois bactériennes.

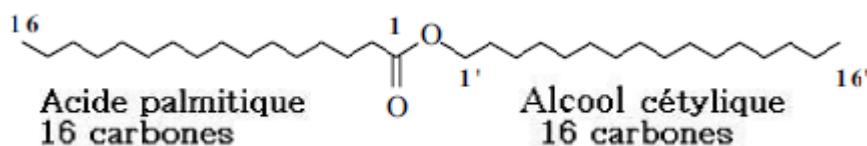
Les cérides sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne qui sont en général des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$), l'alcool le plus rependu est l'alcool cérylique ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$).

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:

- Le blanc de baleine est constitué de 92% d'une cire simple: le palmitate de cétyle
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO-O-CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$



B- Propriétés des cérides

- L'association de la chaîne carbonée de l'alcool avec celle de l'acide gras dans les cérides permet à ces derniers d'avoir un caractère très apolaire (insoluble dans l'eau), ils sont seulement solubles à chaud dans les solvants organiques.
 - Ils sont solides à température ordinaire et leur point de fusion est élevé (60 à 100°C).
 - Chimiquement, les cérides sont inertes et résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables.

C- Rôles biologiques

Les cérides sont des molécules essentielles des revêtements et de protection des organismes vivants (difficilement saponifiables et résistant à la plupart des réactifs chimiques).

- Chez les vertébrés, ils ont une fonction de protection, enduit imperméabilisant les plumes d'oiseaux aquatiques, on les trouve aussi dans la peau des animaux marins et dans les

fourrures. Les animaux supérieurs et l'homme ne métabolisent pas les cires, seuls les insectes en sont capables.

- Chez les végétaux, ils limitent l'évaporation au niveau des feuilles (cuticule des feuilles brillantes houx, carnauba, palmier américain...). Ils entrent dans la constitution de pellicule de fruits qui a un rôle de prévention contre l'évaporation, le développement de moisissures et l'infection par des parasites.

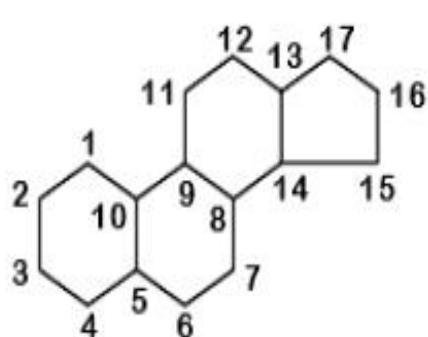
Ils peuvent quelquefois constituer des réserves énergétiques comme dans le cas du plancton marin.

III-2-3 Les stérides

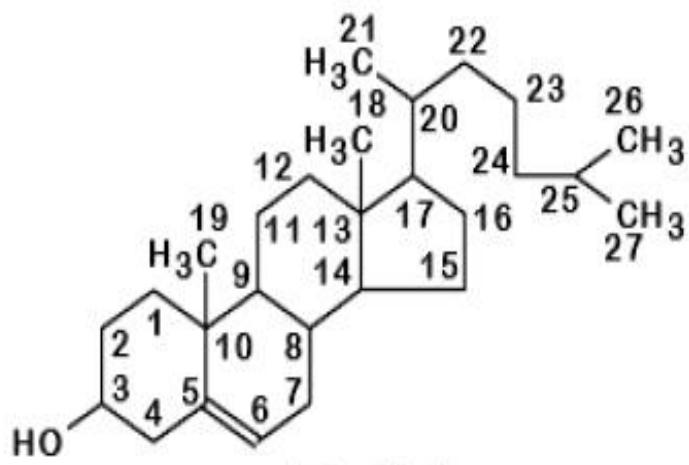
Ce sont des monoesters d'acides gras et d'alcool cyclique (stérols).

Les stérols dérivent du noyau stéroïde (noyau stérane), produit de la condensation de 4 cycles (trois cycles hexagonaux A, B, C et un cycle pentagonal D) dont l'hydroxyle est une fonction alcool secondaire toujours à la même position. Le cholestérol est le stérol animal principal : Il entre dans la composition des membranes cellulaires et il est aussi un précurseur d'autres stérols (hormones stéroïdes, acides biliaires, vitamine D).

Les stérides sont des lipides **apolaires** et **lipophiles**. Chez l'être humain et les animaux, ils sont une forme de **transport** et de **stockage du cholestérol**. Ils sont présents en faibles quantités dans les tissus mais en grandes quantités dans la circulation sanguine où ils sont transportés dans des complexes protéo-lipidiques, les **lipoprotéines**.

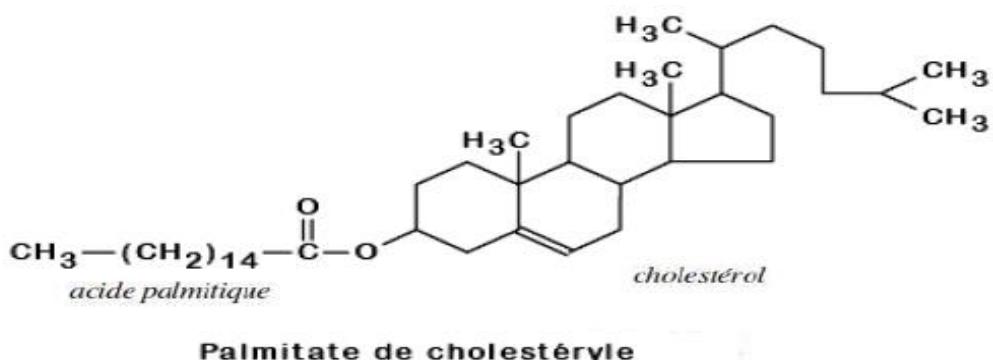


Noyau stérane



cholestérol

Exemple d'un stéride : palmitate de cholestérol



III-3 Lipides complexes

Les lipides complexes sont les constituants essentiels des membranes biologiques. Par leur imperméabilité ils permettent de délimiter les différents compartiments des cellules. Par contre, ils n'ont aucun **rôle énergétique**. Ils renferment en plus des éléments C, H, O : du phosphore (P), de l'azote (N), du soufre (S) ou un groupement glucidique. Ils sont classés selon la molécule qui fixe les acides gras :

❖ **Soit le glycérol** : on distingue : - Les glycérophospholipides (Phosphore)

- Les Glycéro glycolipides (sucre)

❖ **Soit un alcool aminé** : **Sphingosine** qui définit les sphingolipides.

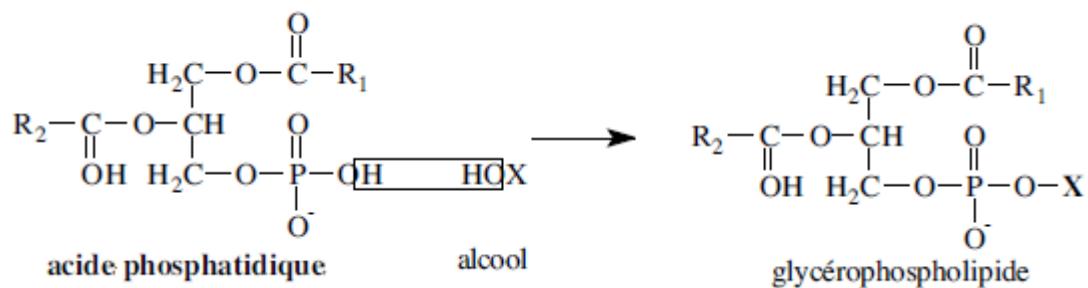
III-3-1 Les glycérophospholipides

Les phospholipides ou glycérophospholipides sont des composés lipidiques contenant du phosphore. Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques. Ils ont naturellement tendance à s'organiser en double couche.

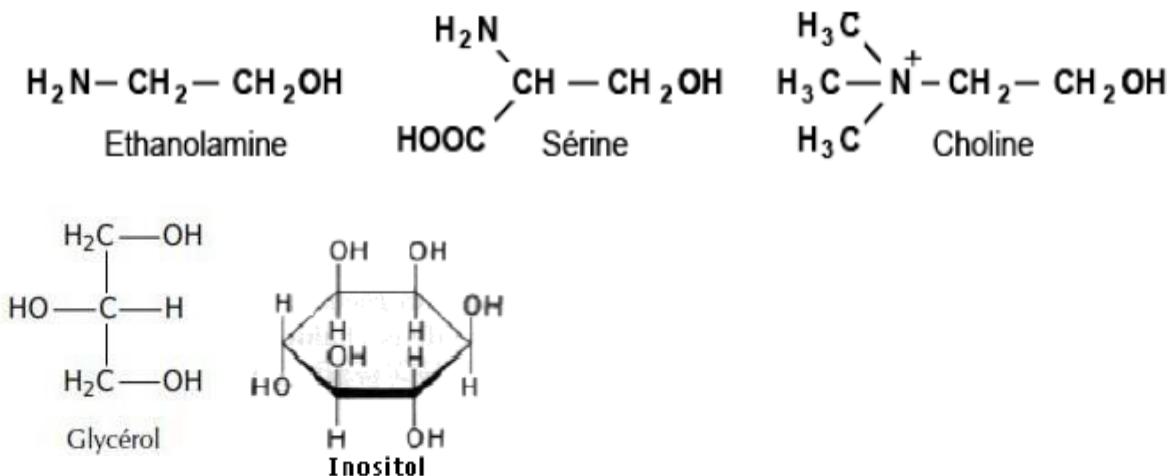
Ils dérivent de l'acide phosphatidique, qui est constitué d'une molécule de glycérol dans laquelle les hydroxyles de carbone 1 et 2 sont estérifiés par des acides gras de 16 à 20 atomes de carbone, et l'hydroxyle en position 3 est estérifié par l'acide phosphorique.

L'acide gras en position C1 du glycérol est généralement saturé, celui situé en C2 est généralement insaturé.

• L'acide phosphatidique est estérifié par un alcool, au niveau de son groupement phosphorique, et donne ainsi un glycérophospholipide.



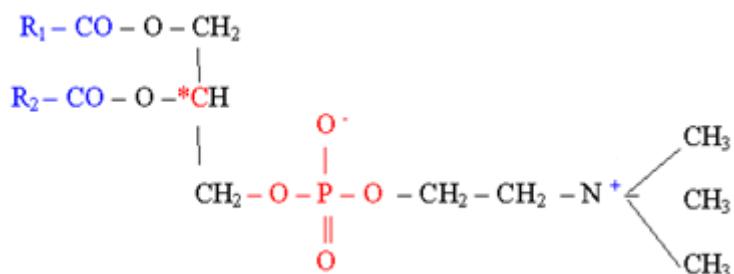
Les différents types de glycérophospholipides dépendent de la nature de l'alcool (X) estérifiant le groupement phosphate qui peut être un alcool **azoté** (la sérine, l'éthanol-amine, la choline) ou un polyol **non azoté** (l'inositol ou le glycérol).



A- Les phosphatidylcholine (les lécithines)

Acides Phosphatidiques + Choline (**lécithines**).

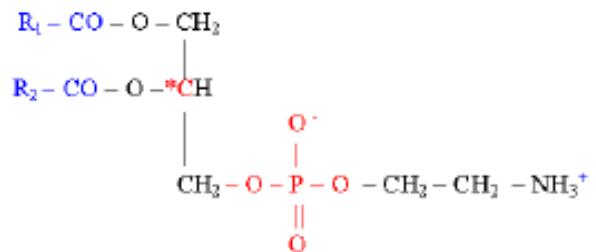
Les lécithines sont un des constituants du jaune d'œuf (acide oléique en 2, acide stéarique en 3), mais aussi des cellules du foie, du rein, des muscles et du tissu nerveux.



B- Les phosphatidyléthanolamine (céphalines)

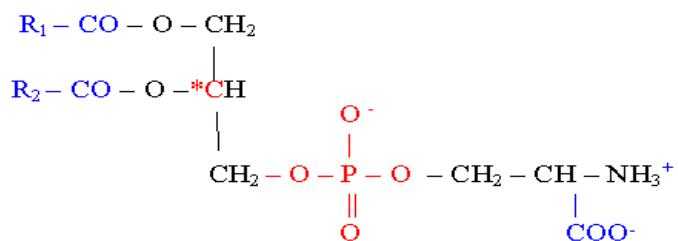
Acides Phosphatidiques + Ethanolamine (**céphalines**).

Les céphalines sont présentes dans tous les tissus animaux et beaucoup de végétaux. Elles sont abondantes dans le cerveau (d'où leur nom).



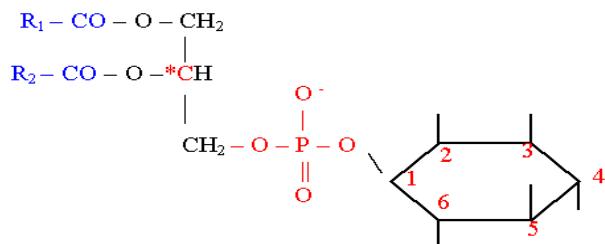
C- Phosphatidylsérine

Acides Phosphatidiques + Sérine



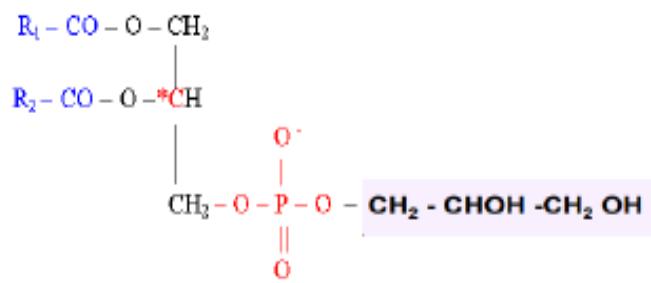
D- Phosphatidylinositol

Acides Phosphatidiques + inositol



E- Phosphatidyl-glycérols

Acides Phosphatidiques + glycérol



F- Propriétés des glycérophospholipides

Ce sont des molécules amphiphathiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :-l'un hydrophobe dû aux AG ; -l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.

- En milieu aqueux, ces molécules ont tendance à former des micelles.
- Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois : -une fonction acide apportée par H₃PO₄-une fonction basique apportée par l'acide aminé alcool (sérine, thréonine) ou par la choline.
- Hydrolyse acide : un traitement acide à chaud hydrolyse les liaisons esters et libère les acides gras et les autres constituants des phosphoglycérides.

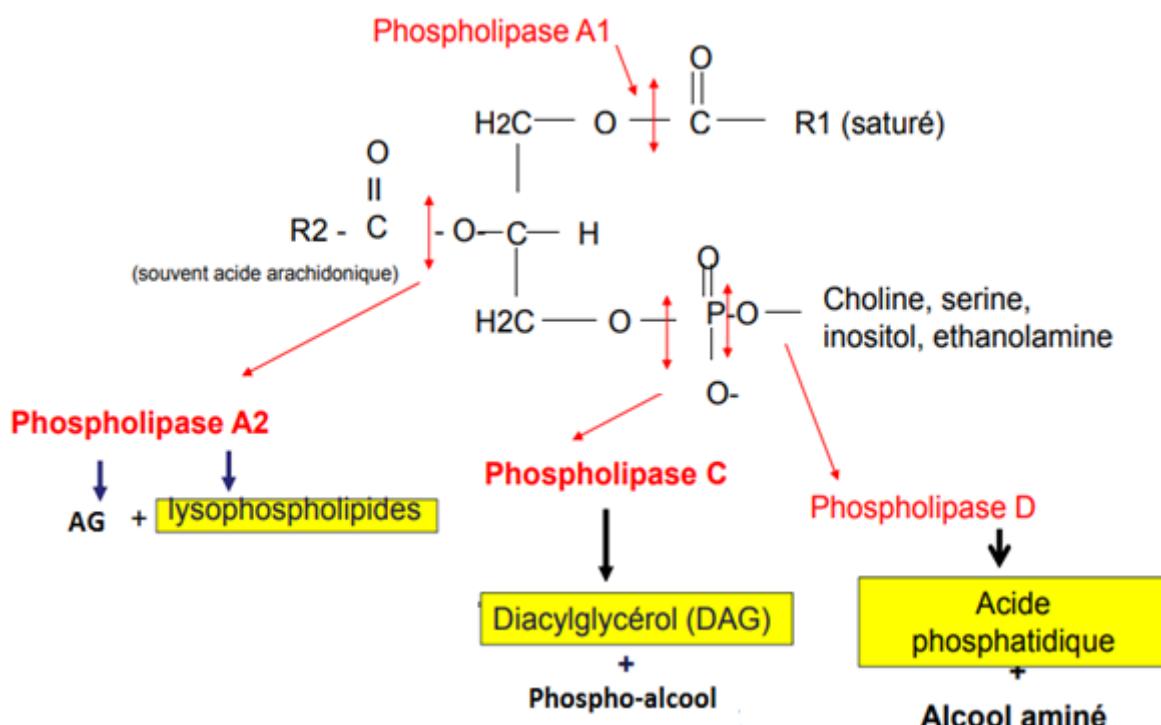
Hydrolyse alcaline : saponification :

- Alcaline douce : Libération des AG sous forme de savons + squelette (glycérol-acideP-alcool(X))
- Alcaline forte : Libération des AG sous forme de savons + Alcool (X) + squelette (glycérol-acideP).

G- L'Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique des phospholipides par les phospholipases permet la libération de composés biologiquement actifs.

Il existe 4 phospholipases A1, A2, C et D qui hydrolysent de façon hautement spécifique les liaisons esters.

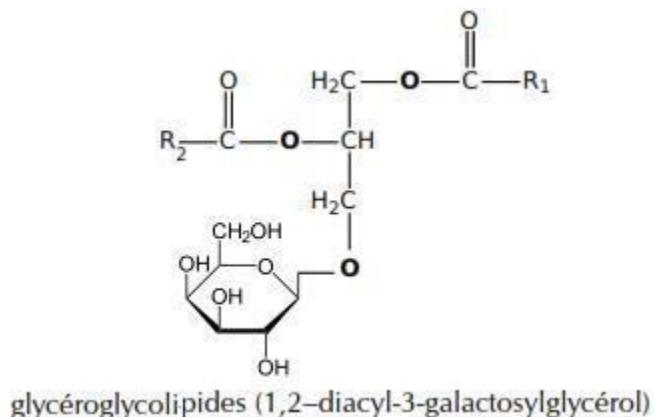


III-3-2 Glyceroglycolipides

Les carbones C1 et C2 du glycérol sont estérifiées par des acides gras. L'alcool du carbone C3 à la différence des glycérolipides n'est pas estérifié mais lié à un ose par une liaison glycosidique.

Ces lipides sont très rares dans le monde animal mais sont beaucoup plus nombreux dans le monde végétal. Ils sont également présents chez certaines bactéries.

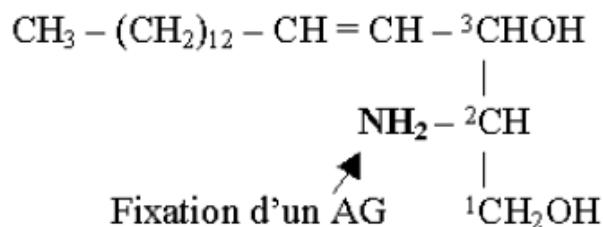
Exemple : 1,2-diacyl- α -D galactosyl (1-3) glycérol



III-3-3 Les sphingolipides

Le squelette à partir duquel sont constitués ces lipides n'est pas le glycérol mais **la sphingosine** : un amino-alcool à longue chaîne (C18):

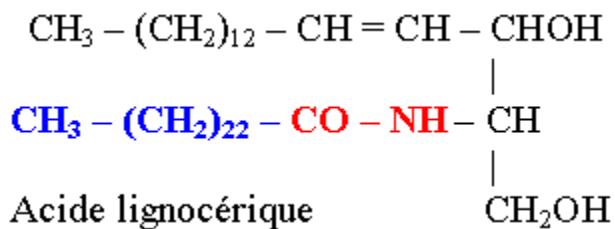
- avec deux fonctions alcools: une en C1 et une en C3,
- et une fonction amine primaire en C2.
- et une double liaison en C4 et C5.



Sphingosine

a- Les Céramides: Sphingosine + AG.

La fixation d'un acide gras (saturé et à longue chaîne) sur le groupe aminé de la sphingosine donne une **céramide**, elle se fait par une liaison amide. Cette molécule est le précurseur de tous les sphingolipides.

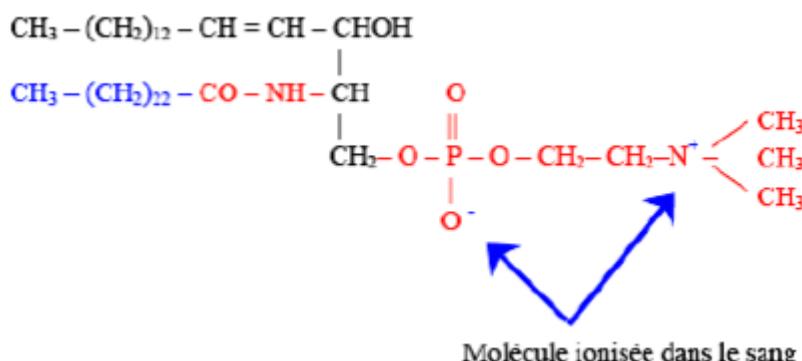


Le OH terminal de la sphingosine peut être lié à un autre groupement X.
X peut être une phosphocholine ou un ose (ou dérivé d'ose).

b- La Sphingomyéline

Elles sont constituées de l'association de sphingosine+AG+Phosphorylcholine .

L'alcool primaire de la sphingosine est estérifié par la partie phosphate de la 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 (gaine de myéline) et dans les membranes.

Cerveau : Matière grise : C18: 0 (Stéarique)

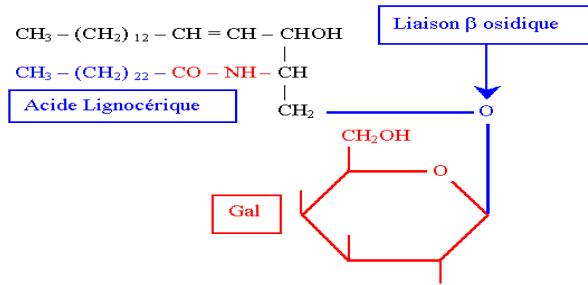
Substance blanche: (C24 :0; C24:1)

- Rôle dans la transduction cellulaire et activité neuronale

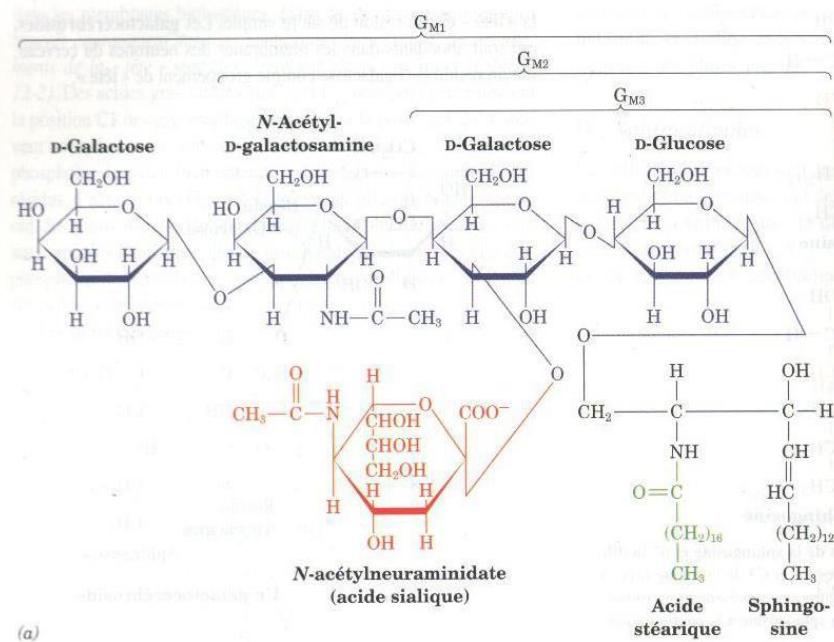
c- Glycosphingolipides

Le OH terminal de la sphingosine d'une céramide est lié à un ose (hexose : glucose ou galactose) ou dérivé d'ose (hexosamine), on obtient les glycosphingolipides.

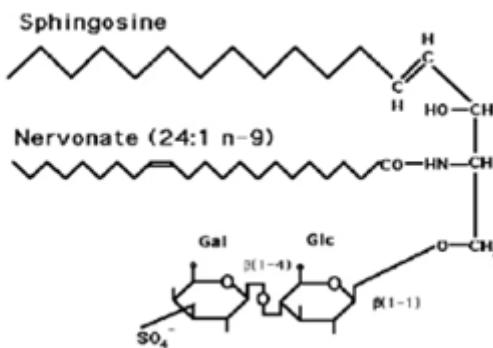
- un ose simple (glucose ou galactose) → **cérébrosides**



- plusieurs oses ou hexosamines dont l'acide neuraminique → **gangliosides**.
 - Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + chaîne de **plusieurs oses et dérivés d'oses** (NANA= acide sialique) (= oligoside).
 - Ils sont abondants dans les cellules ganglionnaires du cerveau d'où leur nom.

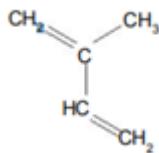


- Résidu glucidique estérifié par un acide sulfurique: sulfato-glycosphingolipide (**Sulfatides**). On les trouve dans le cerveau, le foie, la rate et les poumons.



III-4 Les lipides insaponifiables (composés à caractère lipidique ou lipoïdes)

Les lipides insaponifiables représentent 0,3 à 2% des lipides totaux. Ils jouent un rôle biologique fondamental (hormones, vitamines). On distingue deux groupes : les terpènes et les stéroïdes qui dérivent tous d'un précurseur commun à 5 carbones l'isoprène.



III-3-1 Les terpènes

Ce sont des polymères non ramifiés linéaires ou cycliques d'isoprène.

A- Quelques terpènes à intérêt biologique

A1- Les huiles essentielles des végétaux

Elles contribuent à l'odeur et à la saveur de certaines espèces. Elles sont constituées de 2 isoprènes → molécules en C₁₀.exemple : Géraniol, limonène, menthol, pinène, camphre.

A2- Pigments

Les caroténoïdes C₄₀, dont le carotène, donnent la couleur jaune orangé.

A3- Les vitamines A, E, K

A → croissance et vision nocturne.

K → coagulation sanguine.

E → tocophérol : antioxydant qui protège les membranes de l'oxydation par l'oxygène.

A4- Coenzymes

Coenzyme Q → transport d'électrons dans la membrane des mitochondries.

Plastoquinones, qui ont une fonction équivalente dans les chloroplastes.

A5- Autres

Phytol C₂₀ qui entre dans la composition de la chlorophylle.

Le squalène, précurseur de la synthèse du cholestérol.

III-3-2- Les stéroïdes

Ils dérivent d'un noyau polycyclique, le stérane. On les divise en 4 sous-classes :

A- Les stérols.

Le cholestérol est le stéroïde le plus abondant chez les animaux.

B- Les hormones stéroïdiennes : Le cholestérol est le point de départ de la synthèse des diverses hormones stéroïdes: les œstrogènes : la testostérone Progestérone

C- Les acides biliaires. Présents dans la bile, ils proviennent du catabolisme du cholestérol dans le foie. Libérés dans le tube digestif, ils facilitent la digestion des graisses, en favorisant les émulsions au cours de la digestion. De plus, ils activent les lipases.

D- La vitamine D ou calciférols. : La vitamine D est une vitamine liposoluble (soluble dans les graisses) synthétisée dans l'organisme humain à partir d'un dérivé du cholestérol sous l'action des rayonnements UV de la lumière. C'est l'hormone du métabolisme du calcium. Elle permet son absorption au niveau de l'intestin et sa fixation dans les os. Une partie de la vitamine D est fabriquée sur la peau (UV).