

Chapitre V. Lipides

1. Définition

Les lipides (du grec *lipos*, graisses) ils correspondent à ce qu'on appelle communément les corps gras cependant il est relativement difficile de les définir du point de vue de leur structure chimique. On les définira donc en fonction d'une propriété physique, la solubilité, comme des composés organiques, peu ou pas solubles dans l'eau, que l'on trouve dans les systèmes biologiques.

Leur caractère hydrophobe est une propriété utilisée pour leur extraction et leur séparation des autres composés biochimiques. Les mots huiles, de graisse ou de cires ne reflètent que leur état physique à température ambiante, liquide, solide)

2. Classification

La polarité de la molécule conditionne les propriétés biologiques de ces composés, selon le fait qu'ils soient totalement apolaires (lipides de réserve) ou amphiphiles (une partie polaire et une apolaire : lipides de structure).

Une 3eme catégorie de composés, présents en plus faible quantité, et possédant des activités biologiques (hormones, vitamines, liposolubles, icosanoides) constitue des lipides fonctionnels.

Ce type de classification en est parmi d'autres, on peut les classer de manières différentes, comme le montre la figure1.

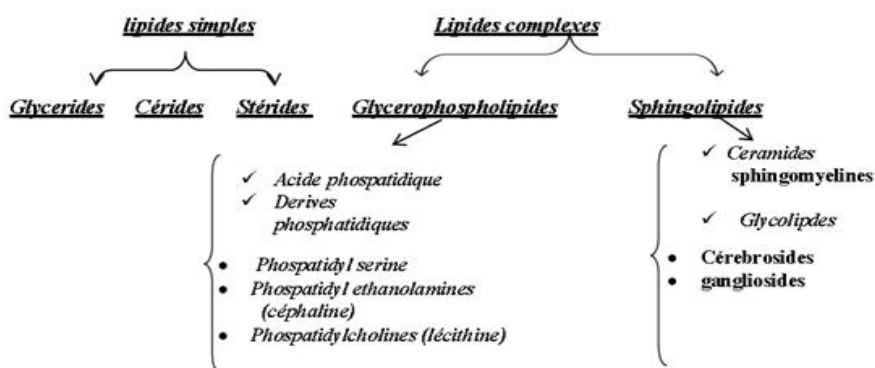


Figure 1 : Classification des lipides

- ❖ Lipides simples (uniquement constitués de C, H, O) qui sont neutres et apolaires :
 - Les acylglycerols ou glycerides : ce sont des esters de glycerol (alcool en C3) et d'acides gras. Ils constituent les lipides de réserve. Ce sont les constituants des graisses animales et huiles végétales.
 - Les cérides : esters d'alcools à longue chaîne (alcool gras) et d'acides gras. Ils sont constituants des cires (lipides de structure).
 - Les stérides : esters d'acides gras et de stérol (alcool polycyclique)

- ❖ Lipides complexes (en plus de C, H, O, ils renferment P,N et parfois S) ils sont amphiphiles et constituants des membranes biologiques :
 - Les glycerophospholipides contiennent du glycerol, 2 acides gras, du phosphate et un composé polaire. Ils renferment 2 sous classes ; les plasmalogènes et les phosphatidates.
 - Les sphingolipides dérivés d'un alcool aminé en C18 la sphingosine et d'acides gras. La liaison entre la sphingosine et l'acide gras se fait par une liaison amide et forme les céramides. Il existe aussi des sous classes dérivés des céramides : les sphingomyélines (qui renferment en plus du phosphate et un groupement polaire) et les cébrosides et les gangliosides (glycosphingolipides qui renferment en plus une partie glucidique)

3. Acides gras

Les doubles liaisons acides gras sont les principaux constituants des lipides. La formule générale des acides gras est : $R-COOH$,

R : chaîne latérale hydrocarbonée (C et H),

$-COOH$: fonction carboxylique (acide), La chaîne latérale (R) n'est ni polaire ni chargée

On classe les AG selon la nature de la chaîne R c'est-à-dire selon :

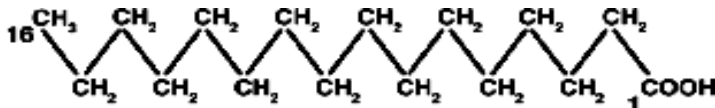
- Sa longueur
- Présence ou absence des doubles liaisons et positions

3.1.Acides gras saturés : Les AG saturés ne contiennent que des liaisons simples

Formule générale : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.Les AG saturés sont différents par le nombre de carbone

Exemples les plus importants :

- **Acide Palmitique** : (nombre de C = 16) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$



- **Acide Stéarique** : (nombre de C = 18) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

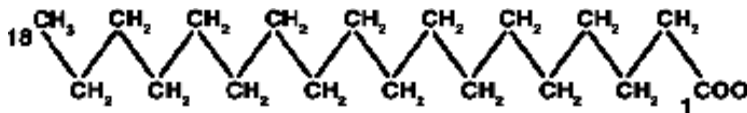


Tableau 1. Récapitulatif des acides gras naturels:

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	<i>cires des plantes bactéries insectes</i>
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	
	28	n-octacosanoïque	montanique	
	30	n-triacontanoïque	mélistique	
	32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque	

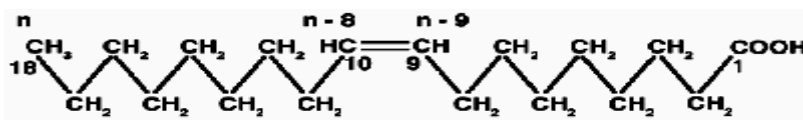
3.2. Acides gras insaturés

- Les AG insaturés contiennent une ou plusieurs doubles liaisons

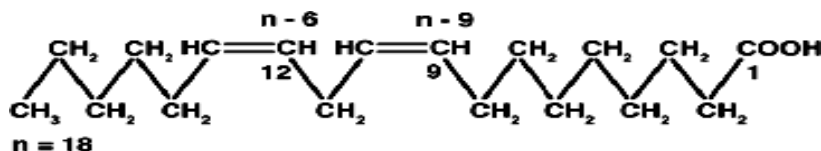


Exemples :

- **Acide oléique** (nombre de C = 18, Δ^9)
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$



- **Acide linoléique** (nombre de C = 18, $\Delta^{9,12}$)
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$



- **Acide linolénique** (nombre de C = 18, $\Delta^{9,12,15}$)
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

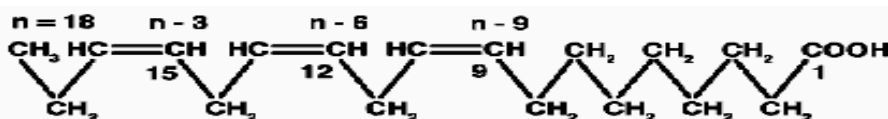


Tableau 2. Récapitulatif des acides gras insaturés:

nC	nom systématique	nom courant	symbole	série	
16	cis-9-hexadécénoïque	palmitoléique	C16: 1(9)	$\omega 7$	<i>très répandu</i>
18	cis-9-octadécénoïque	oléique	C18: 1(9)	$\omega 9$	<i>très répandu</i>
	cis-11- octadécénoïque	vaccénique	C18: 1(11)	$\omega 7$	<i>bactéries</i>
	cis, cis-9-12 octadécadiénoïque	linoléique	C18: 2(9, 12)	$\omega 6$	<i>graines</i>
	tout cis-9-12-15 octadécatriénoïque	linolénique	C18: 3(9, 12, 15)	$\omega 3$	<i>graines</i>
20	tout cis-5-8-11-14 icosatétraénoïque	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	$\omega 6$	<i>animaux</i>
	tout cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoïque	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	$\omega 3$	<i>huiles de poissons</i>
24	cis-15-tétracosénoïque	nervonique	C24: 1(15)	$\omega 9$	<i>cerveau</i>

3.3. Propriétés des acides gras

- Les AG sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques
- Les AG saturés (liaisons simples) sont flexibles avec un point de fusion élevé.
- Les AG insaturés (liaisons doubles) sont rigides avec un point de fusion faible.

3.3.1. Propriétés physicochimiques des acides gras

3.3.1.1. *Solubilité* : diminue lorsque le nombre 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

3.3.1.2. *Point de Fusion* ; augmente avec le nombre de C, diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente. Ils sont liquides à 20° C si $n < 10$ C et solides si $n > 10$ C

- Effet du nombre de carbones: Le point de fusion augmente avec le nombre de carbone
- Effet du nombre de doubles liaisons: Le point de fusion diminue quand le nombre de doubles

Liaison augmente

3.3.1.3. Point d'ébullition

Plus la chaîne carbonée est longue plus le point d'ébullition est élevé. La présence de double liaison n'influence pratiquement pas le point d'ébullition.

3.3.1.4. L'oxydation chimique

- Les oxydants puissants (ozone, ion permanganate en milieu alcalin) provoquent la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides : permettant de localiser les doubles liaisons.

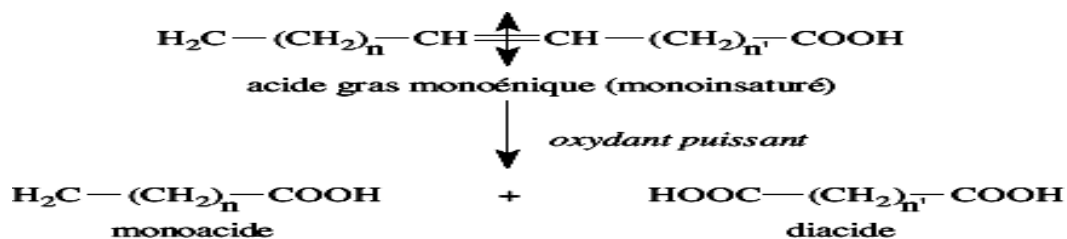


Figure 2. Oxydation chimique

3.3.1.5. La saponification

Les bases en solution alcoolique (hydroxyde de sodium Na OH ou de potassium KOH) et à chaud coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous leurs formes de

sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous).

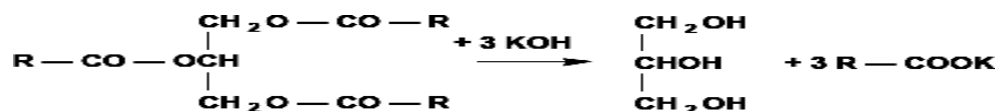
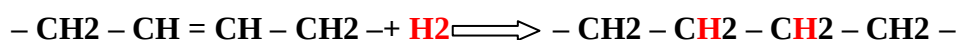


Figure 3. Réaction de saponification

Cette réaction peut aussi servir à :

- doser la fraction non saponifiable d'un extrait lipidique qui contient les lipides non acides et non esters (hydrocarbures, isoprénoides...)
- déduire un *indice de saponification* défini comme la masse de KOH (en mg) nécessaire pour saponifier une masse de 1g de corps gras

3.3.1.6. Réactions d'hydrogénation selon la réaction suivante :



En industrie alimentaire : permet la fabrication des margarines après saturation (par hydrogénation) d'un mélange d'huiles végétales.

Réactions d'addition d'halogène tel que I₂ ou Br₂:

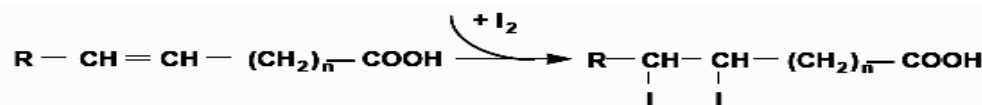


Figure 4. Réaction d'halogénéation

Cette réaction est utilisée pour évaluer le degré d'insaturation (= Indice d'iode)

Indice d'Iode : Masse d'iode en g que l'on peut fixer par addition sur 100 g de matière grasse.

4. Les lipides simples

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

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

4.1. Les glycérides.

Les glycérides ou graisses neutres, constituent l'essentiel sur le plan quantitatif des lipides. se sont des esters d'acides gras formés avec le glycérol.

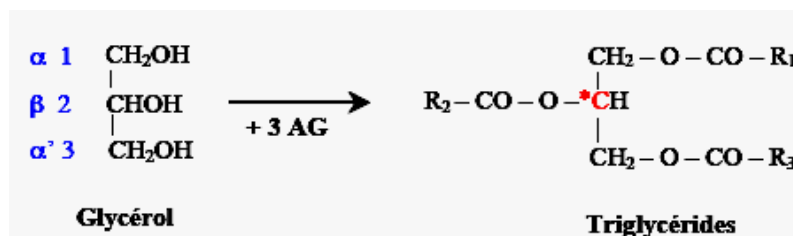
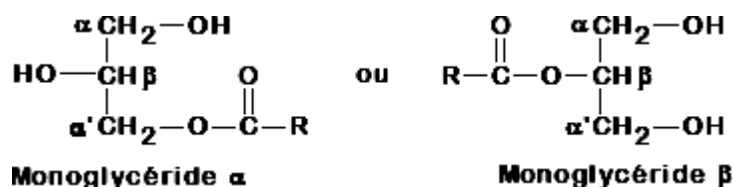


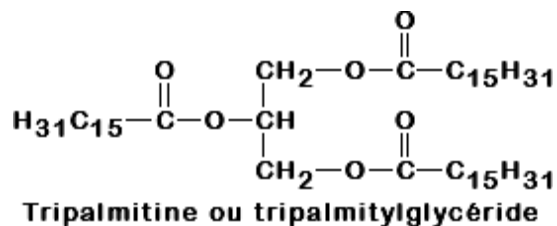
Figure 5. Réaction de triglycerides

- Si le glycérol est estérifié par un acide gras, on obtient un monoglycéride. Un monoglycéride peut être α ou β :



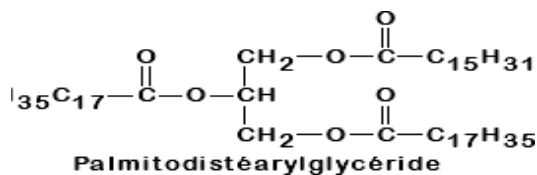
- Si le glycérol est estérifié par **trois** acides gras, on obtient un **triglycéride**. Ces derniers représentent la famille la plus abondante des lipides dans la nature. Ils constituent la majeure partie des lipides de réserve (énergétique) des cellules animales et végétales. On qualifie les triglycérides d'**homogènes ou simples** s'ils comprennent 3 radicaux acyles identiques.

Exemple



Les triglycérides **mixtes** (hétérogènes) s'ils comprennent 2 ou 3 radicaux acyles différents. Ils sont les plus courants.

Exemple:



4.2. Les cerides

Ils sont les principaux constituants des cires animales, végétales et 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. 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.

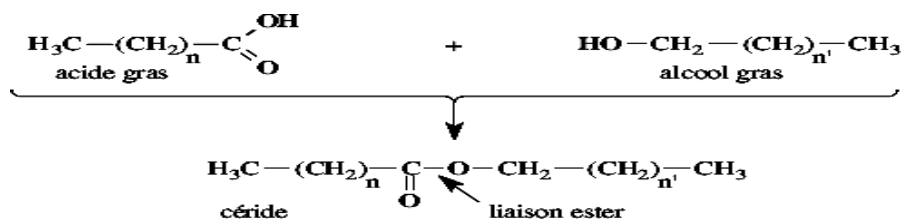


Figure 6. Cerides

Exemple:

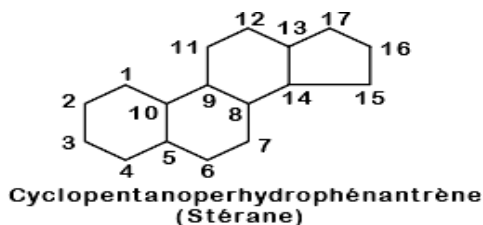
- Le blanc de baleine est constitué à 92% d'une cire simple: le palmitate de cétyle
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$



- La **cire d'abeille** est de composition complexe :

Le palmitate de céryle (C26) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_3$
acide palmitique
alcool ceryle

Le palmitate de myricyle (C30) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$



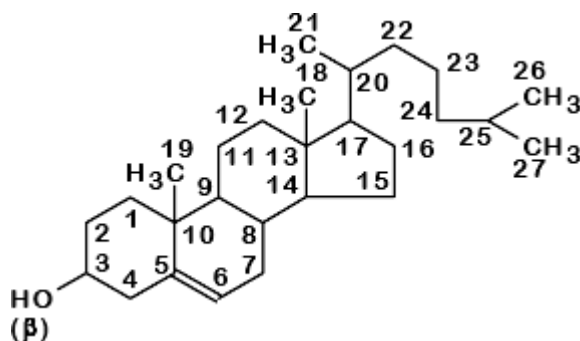
4.3. Les stérides.

Ils sont des esters d'acides gras et de stérols qui font partie de la catégorie des stéroïdes. On appelle stéroïdes, tous les composés porteur du noyau cyclo pentano perhydro phénantrène (ou noyau stérane).

Ce noyau de base peut porter diverses fonctions ou insaturations ainsi que des chaînes latérales sur le C₁₇. Les stéroïdes sont abondamment présents dans la nature tant chez les végétaux que chez les animaux.

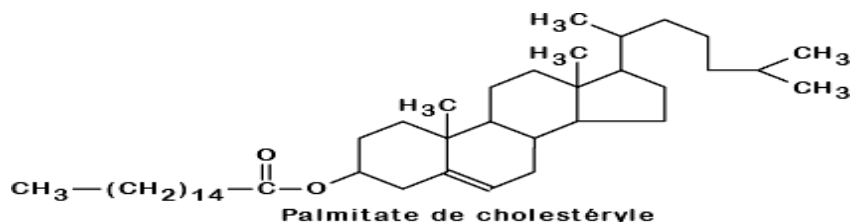
Le cholestérol.

Le cholestérol est le stérol animal principal :



Tous les acides gras peuvent se combiner au cholestérol mais seuls les acides oléiques, stéariques et palmitiques sont vraiment fréquents.

Exemple



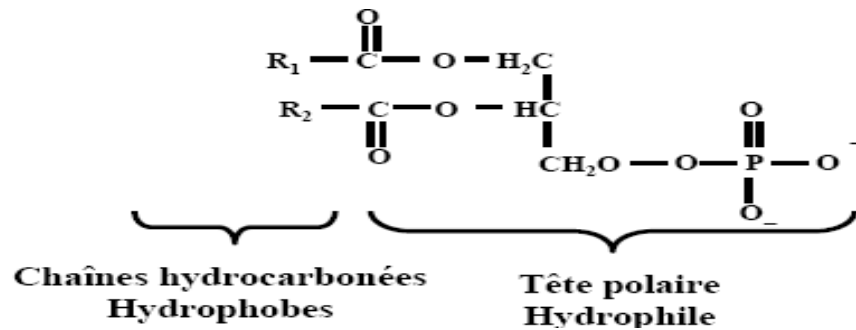
5. Les lipides complexes.

Ce sont des esters d'acides gras et d'alcools (le glycérol ou la sphingosine) mais contiennent en plus divers groupements phosphate, sulfate ou glucidique qui permettent de les subdiviser en trois catégories : les glycérophospholipides, les glycéroglycolipides et les sphingolipides.

5.1. Les glycérophospholipides.

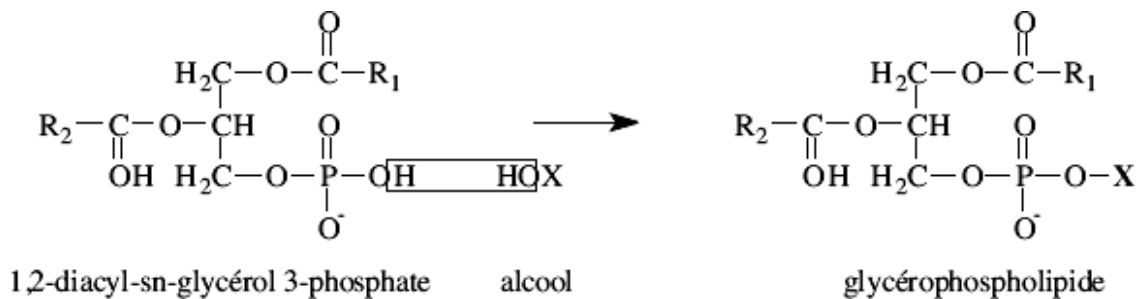
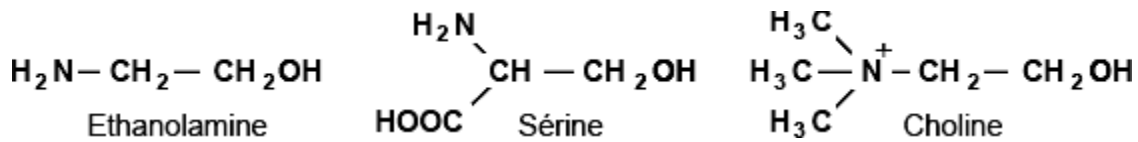
Ce sont des dérivés des acides phosphatidiques. Pour cette raison, ils sont appelés

glycérophosphatides. Les acides phosphatidiques ont pour formule générale

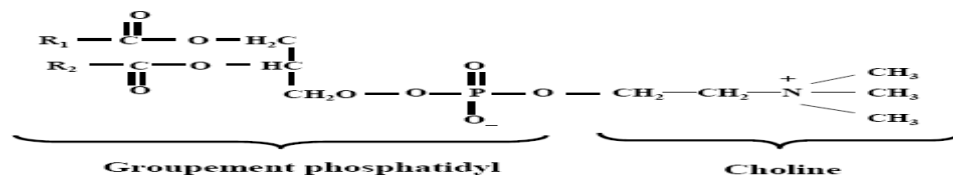


Acide phosphatidique

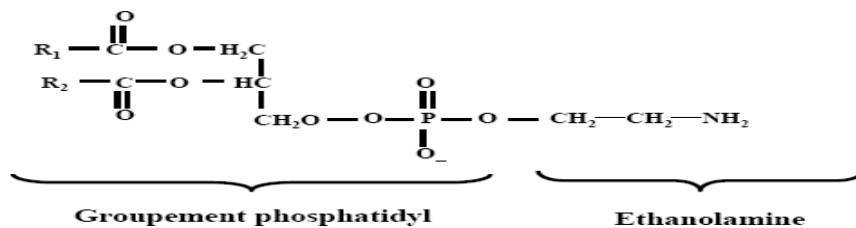
Les différents types de glycérophospholipides dépendent de la nature de l'alcool (X) estérifiant le groupement phosphate qui soit un ethanolamine, serine, choline ou l'inositol (hexa-alcool)



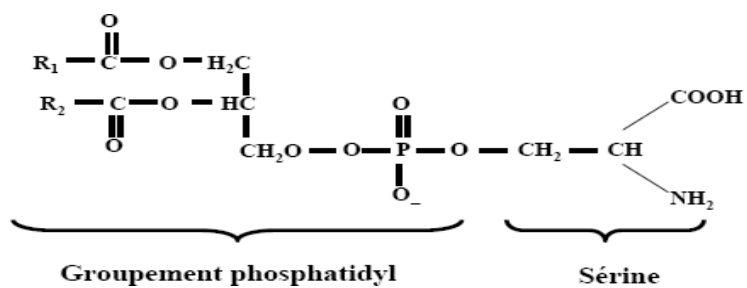
Exemple : les phosphatidyl-cholines ou **lécithines**.



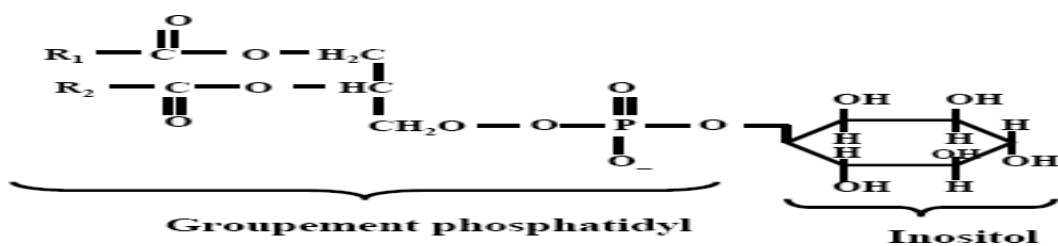
phosphatidyl-cholines ou lécithines.



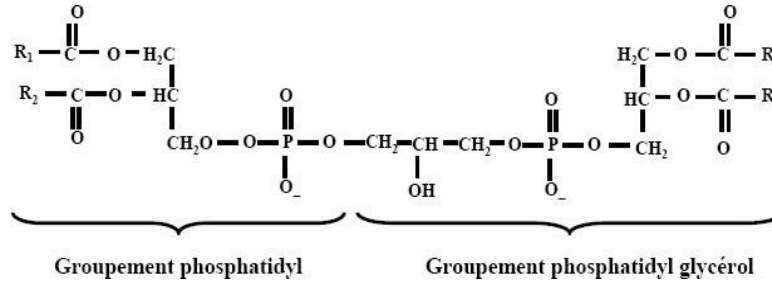
Phosphatidyl-ethanolamine ou cephaline



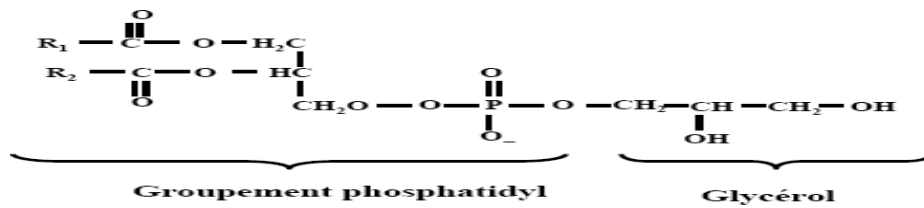
Phosphatidyl-serine



Phosphatidyl-inositol



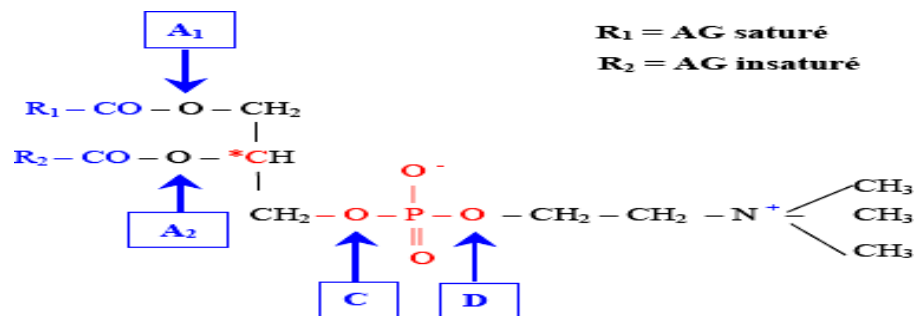
Diphosphatidyl glycerol



Phosphatidyl glycerol

5.1.1. Hydrolyse des phospholipides

5.1.1.1. Hydrolyse chimique



- **A1, A2:** hydrolyse alcaline douce : libération des acides gras sous forme de savons, il reste un glycerol- ac-phosphorique-alcool(x) choline par exemple
- **C:** hydrolyse acide: sépare le glycerol de ll'acide phosphatidique

- **D:** hydrolyse alcaline forte : libération des acides gras sous forme de savon, alcool(X), et glycerol-acide phosphorique

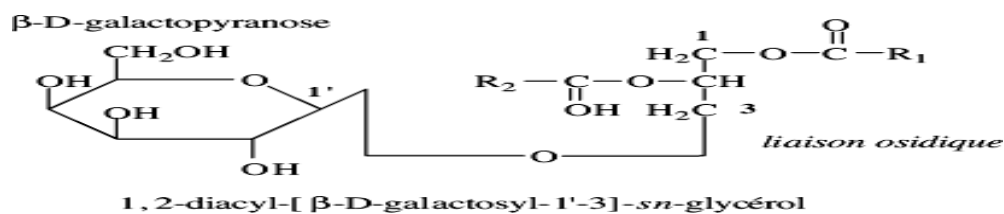
5.1.1.2. Hydrolyse enzymatique par les phospholipases

1 – Il existe 4 phospholipases spécifiques A1, A2, C et D :

- Si hydrolyse par la phospholipase A1 : AG saturé + Lyso1 phospholipide
- Si hydrolyse par la phospholipase A2 : AG insaturé + Lyso 2 phospholipide
- Si hydrolyse par une phospholipase C : diglyceride + phosphoryl-choline
- Si hydrolyse par la phospholipase D : Acide phosphatidique + alcool (choline par exemple).

5.2. Les glycéroglycolipides

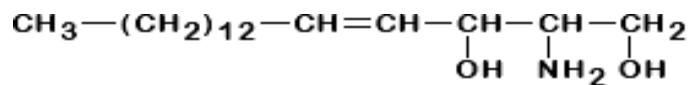
Les alcools des carbones C1 et C2 du glycérol sont estérifiés par des acides gras et l'alcool du carbone C3 à la différence des glycérolipides n'est pas estérifié, mais il est lié à un ose par une



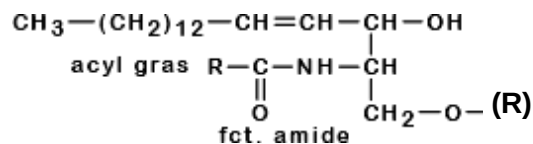
liaison glycosidique (avec le carbone anomérique de l'ose).

5.3. Les sphingolipides

Le squelette à partir duquel sont constitués ces lipides n'est pas le glycérol mais un alcool aminé



La fixation d'un acide gras sur le groupe amine donne une **céramide** qui est la molécule précurseur des **sphingolipides**.



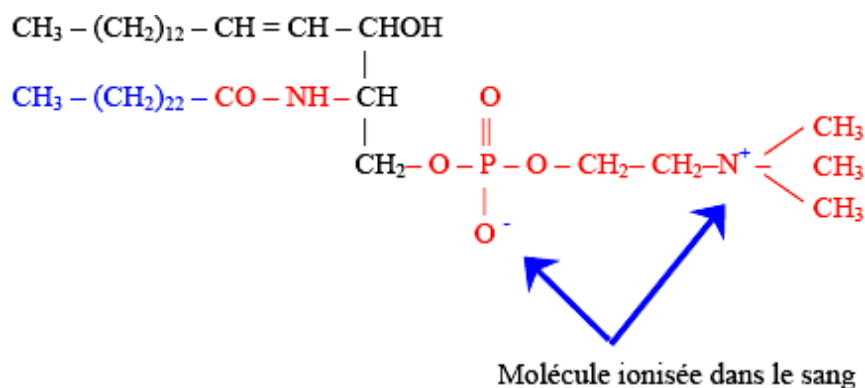
Céramide

Tableau 4 : Classification des sphingolipides est basée sur la nature du groupement **R** liée à l'hydroxyle.

Radical(R)	Noms
H	céramides
Phosphorylcholine	sphingomyélines
Glucides	glycosphingolides
Ose	cérébrosides
Oside neutre	Glycosphingolides neutres
Oside acide	Glycosphingolides acides

5.3.1. Les Sphingomyélines

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

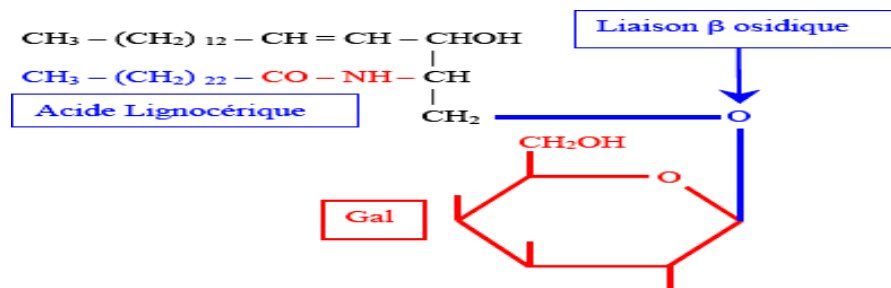


5.3.2 Les glycosphingolipides

Les glycosphingolipides sont obtenus par formation d'une liaison glycosidique entre le carbone porteur de l'alcool primaire d'un céramide et le carbone anomère porteur de la fonction hydroxyle réductrice libre d'un ose ou d'un holoside.

a) Les glycosphingolipides neutres

Le groupement glucidique ne porte pas de fonction acide. Les monoglycosylcéramides neutres sont les plus simples et portent le nom de **cérébrosides**. L'unité osidique est de type D-Glucose ou D-Galactose, et adopte la forme anomère β lors de la formation de la liaison osidique.



Les oligoglycosylcéramides neutres: contiennent généralement de deux à six unités osidiques de types D- Glucose, D-Galactidose, N-acétyl-D-Glucosamine, Nacétyl-D-Galactosamine, L-fuctose. Dans la membrane des hématies humaines, ils contribuent à la spécificité des groupes sanguins.

b) Les glycosphingolipides acides

Le groupement glucidique porte une fonction acide minérale (acide **sulfurique**) ou organique : **l'acide sialique(NANA)**. Les sulfoglycosphingolipides résultent de l'estérification par l'acide sulfurique de la position C3 du galactose porté par un galactosylcéramide. Les sialoglycosphingolipides contiennent une ou plusieurs unités d'acide.