

# **STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DES LIPIDES**

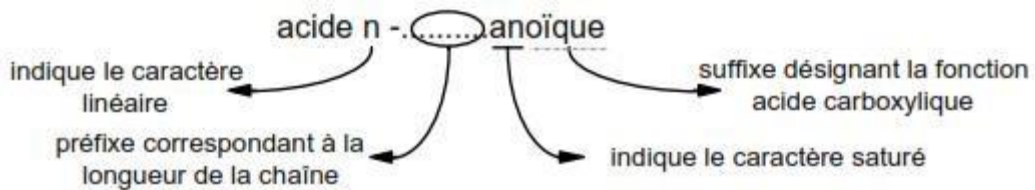
Proposé par PR LAMARI



### 3. Nomenclature

#### 1. Cas des acides gras saturés

Pour les acides gras saturés, le symbole est **Cn:0** (0 indique que la chaîne est saturée) et le nom courant rappelle son origine. Le nom de l'acide gras saturé est déterminé de la manière suivante :



**Exemple :** Acide palmitique (n-hexadécanoïque)  $C_{16}H_{32}O_2$  : C16:0

#### III.3.3.2. Cas des acides gras insaturés

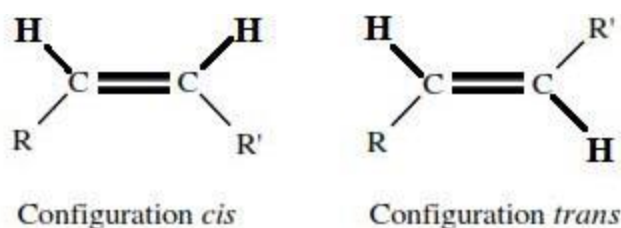
##### a. Numérotation

Dans 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.

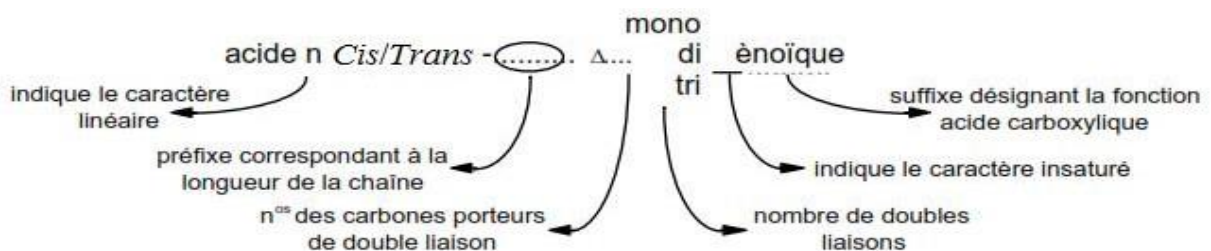
-**Numérotation systématique** : la position de la première double liaison s'exprime en partant du carboxyle (1<sup>er</sup> carbone) et le symbole est delta :  $\Delta$ . La nomenclature est **Cn : m  $\Delta$  (p, p',...)**

(cis/trans)

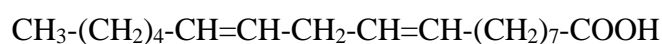
- **Cn** : nombre de carbones
- **m  $\Delta$**  : nombre de doubles liaisons
- **(p, p',...)** : positions des doubles liaisons en numérotation normale
- **(cis ou trans)** : configurations des double liaisons



Les acides gras insaturés sont nommés ainsi :



**Exemple :** Acide linoléique  $C_{18} : 2 \Delta^{9,12}$  : acide n-octadéca  $\Delta^{9,12}$ -diénoïque



- **Numérotation utilisée en diététique** : la position de la double liaison s'exprime en partant du méthyl (dernier carbone). Le symbole est de la forme  $\omega n$  où  $n$  est la position de la première double liaison notée par rapport à la position du dernier carbone de la chaîne aliphatique. Il existe 4 séries principales :  $\omega 3$ ,  $\omega 6$ ,  $\omega 7$  et  $\omega 9$  (d'autres secondaires comme par exemple  $\omega 4$  et  $\omega 5$ ).

Dans la série  $\omega 3$ , la première classe aura une double liaison en  $\omega 3$ , la deuxième classe aura 2 doubles liaisons, l'une en  $\omega 3$  et l'autre en  $\omega 6$ , etc.

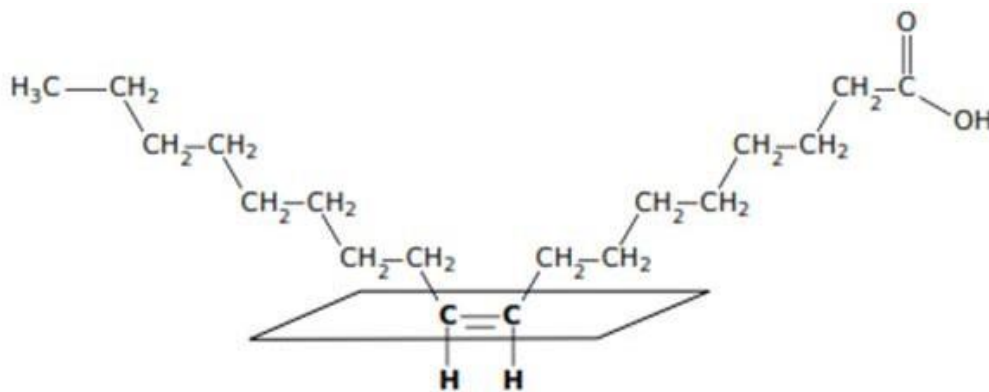
La notation symbolique qui mélange la notation systématique et la notion de série est quelquefois rencontrée.

**Exemple** : acide arachidonique est le  $C_{20} : 4 (5, 8, 11, 14)$ , ou encore  $C_{20} : 4 \omega 6$

### b. Configuration *Cis* et *Trans*

Les termes de configuration *Cis* et *Trans* sont dus au fait que la double liaison carbone-carbone peut adopter deux organisations différentes dans l'espace :

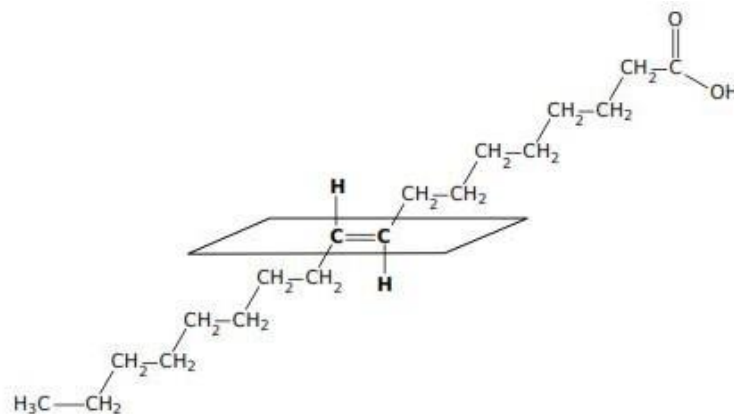
– lorsque les hydrogènes H sont du même côté, la liaison est dite *cis*.



**Figure 18** : structure de l'acide oléique

$C_{18:2} \Delta^9$ : *Cis*-9-octadécénoïque ou acide n-octadéca  $\Delta^9$ -monoénoïque (*Cis*)

– lorsqu'ils sont de part et d'autre de la double liaison, la liaison est dite *Trans*.



**Figure 19** : Acide élaïdique

$C_{18:2} \Delta^9$  : acide *trans*-9-octodécénoïque ou acide n-octadéca  $\Delta^9$ -monoénoïque (*Trans*)

L'orientation *Cis* ou *Trans* va modifier la structure tridimensionnelle des acides gras. Une double liaison *Cis* crée un coude dans la chaîne carbonée, tandis que la double liaison *Trans* a plutôt une structure étendue. Dans la nature, les acides gras ont très majoritairement une orientation *Cis*. La double liaison s'isomérisé en *trans*, lentement à température ordinaire, très vite si on chauffe.

**Exemple :** L'acide oléique (*cis*) s'isomérisé en acide élaïdique (*trans*) qui confère un mauvais goût aux lipides.

#### 4. Acides gras saturés $C_n : 0$

##### 1. Acides gras saturés non ramifiés ou à chaîne linéaire

Ils répondent à la formule générale  $C_nH_{2n}O_2$



**Exemple :** Acide palmitique (n-hexadécanoïque)  $C_{16}H_{32}O_2$



Il existe une série d'acides gras de nombre de carbones pair (4 à plus de 30) isolée des lipides de source animale, végétale et microbienne. Le nombre de carbones, le nom systématique et courant des acides gras naturels ainsi que leur localisation (source d'appartenance) est récapitulée dans le tableau 2.

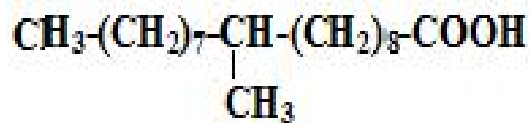
**Tableau 2 :** acides gras saturés les plus courants

longueur relative	nC	symbole	Nom de l'acide gras saturé		localisation
			systématique	courant	
chaîne courte	4	$C_{4:0}$	n-butanoïque	butyrique	lait de chèvre
	6	$C_{6:0}$	n-hexanoïque	caproïque	
	8	$C_{8:0}$	n-octanoïque	caprylique	
	10	$C_{10:0}$	n-décanoïque	caprique	
chaîne moyenne	12	$C_{12:0}$	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	huile, graisses animales et végétales
	14	$C_{14:0}$	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	
	16	$C_{16:0}$	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	
	18	$C_{18:0}$	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	

<b>chaîne longue</b>	20	C <sub>20:0</sub>	n-icosanoïque	arachidique	graines
	22	C <sub>22:0</sub>	n-docosanoïque	béhénique	
	24	C <sub>24:0</sub>	n-tétracosanoïque	lignocérique	
	26	C <sub>26:0</sub>	n-hexacosanoïque	cérotique	cires des plantes bactéries insectes
	28	C <sub>28:0</sub>	n-octacosanoïque	montanique	
	30	C <sub>30:0</sub>	n-triacontanoïque n-dotriacontanoïque	mélissique lacéroïque	

### III.3.4.2. Acides gras saturés à chaîne ramifiée

**Exemple :** l'acide tuberculo-stéarique fabriqué par les bacilles de KHOCK.



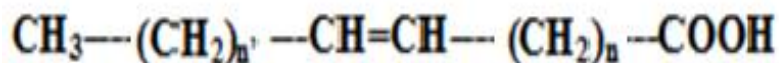
## 5. Acides gras insaturés

La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones. Ils possèdent soit :

- **une seule double liaison :** c'est les acides gras **monoéniques** ou **monoinsaturés**.
- **ou plusieurs doubles liaisons :** c'est les **polyéniques** ou **polyinsaturés**.

### III.3.5.1. Acides gras mono-insaturés

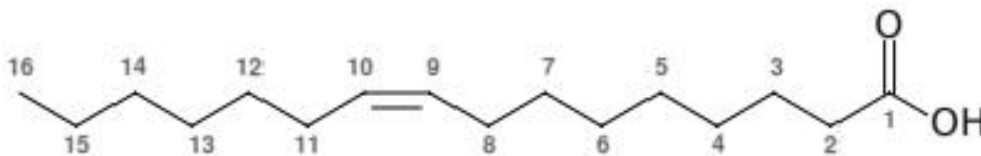
#### a. Structure



#### b. Principaux acides gras mono-insaturés

##### 1. Acide palmitoléique C<sub>16:1</sub> ω<sub>7</sub>

- **Nom systématique :** acide cis-9-hexadécénoïque ou acide n hexadéca Δ<sup>9</sup>-monoénoïque (*Trans*)
- **Notation :** C<sub>16:1</sub> Δ<sup>9</sup> ou C<sub>16:1</sub> ω<sub>7</sub>



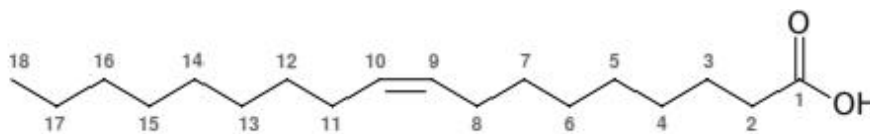
**Figure 20 :** Structure de l'acide palmitoléique

##### b.2. Acide oléique C<sub>18:1</sub> ω<sub>9</sub>

Le nom l'acide oléique vient de l'huile d'olive dont il constitue 55 à 80%.

- **Nom systématique :** acide cis-9-octadécénoïque ou acide n-octadéca Δ<sup>9</sup>-monoénoïque (*Trans*)

- **Notation** :  $C_{18:1}\Delta^9$  ou  $C_{18:1}\omega_9$



**Figure 21** : structure de l'acide oléique

### III.3.5.2. Acides gras polyinsaturés

#### a. Principaux acide gras poly-insaturés

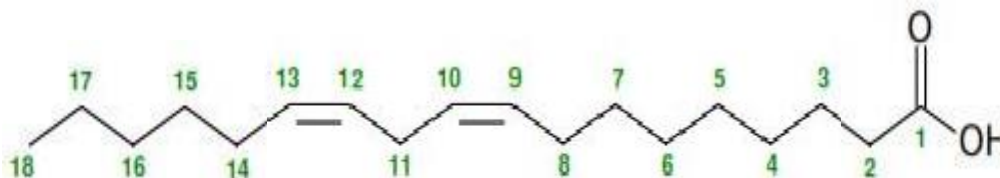
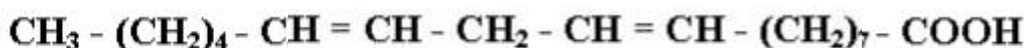
##### 1. Famille linoléique ( $\omega_6$ )

##### 2. Acide linoléique $C_{18:2}\omega_6$

L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3 à 4 g). Il est dit essentiel car c'est le précurseur des Acides Gras de la famille des oméga-6 ( $\omega_6$ ).

- **Nom systématique** : acide cis-cis-9,12-octadécadiénoïque ou acide n-octadéca  $\Delta^{9,12}$ -diénoïque (*Trans*)

- **Notation** :  $C_{18:2}\Delta^{9,12}$  ou  $C_{18:2}\omega_6$



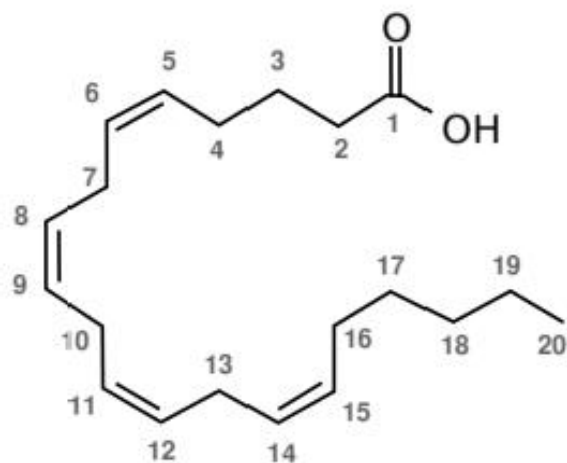
**Figure 22** : structure de l'Acide linoléique

##### a.2. Acide arachidonique $C_{20:4}\omega_6$

- **Nom systématique** : tout cis-5,8,11,14-éicosatétraénoïque ou acide n-oéicosa  $\Delta^{5,8,11,14}$ -tétraénoïque (*Trans*).

- **Notation** :  $C_{20:4}\Delta^{5,8,11,14}$  ou  $C_{20:4}\omega_6$

Il possède 4 doubles liaisons en  $\omega_6, 9, 12, 15$ . C'est l'acide linoléique qui donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable.



**Figure 23 :** Structure de l'Acide arachidonique

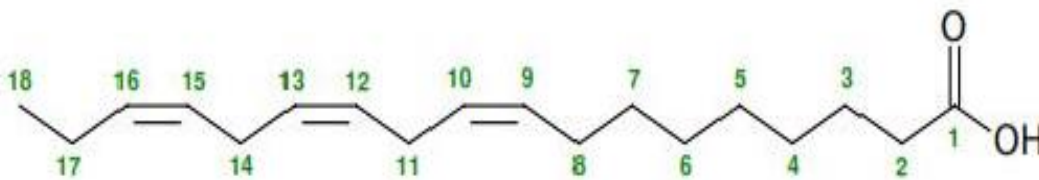
## b. Famille linoléinique ( $\omega_3$ )

### 1. Acide $\alpha$ -linoléinique $C_{18:3\ \omega_3}$

L'acide  $\alpha$ -linoléinique est un acide gras essentiel, c'est le principal acide gras du groupe des oméga-3 ( $\omega_3$ ).

- **Nom systématique :** acide cis-cis-9,12-octadécadiénoïque ou acide n-octadéca  $\Delta^{9,12}$ -diénoïque (*Trans*).

- **Notation :**  $C_{18:3}\Delta^{9,12,15}$  ou  $C_{18:3; \omega_3}$



**Figure 24 :** structure de l'Acide  $\alpha$ -linoléinique

## 4. PROPRIETES PHYTSICO-CHIMIQUES DES ACIDES GRAS

### 1. Propriétés physiques

#### 1. Solubilité

##### a. Dans l'eau

La solubilité des AG varie selon deux paramètres :

- la longueur de la chaîne carbonée ;
- la présence ou non d'une ou plusieurs liaisons insaturées

La fonction acide carboxylique est polaire et donne un caractère hydrophile à la molécule (soluble dans l'eau) alors que la chaîne carbonée est apolaire et donne un caractère hydrophobe à la molécule (insoluble dans l'eau). Les acides gras sont donc **amphiphiles**.



- Les acides gras à courtes chaînes jusqu'à 4 carbones sont miscibles dans l'eau (Ex : acide butyrique à 4 C), puis la solubilité des acides gras baisse progressivement pour devenir insolubles

à partir de 10 C. Ils s'organisent en **film moléculaire monocouche** à l'interface eau-air ou en **micelles** (assemblages sphériques de molécules amphiphiles, délimitant un espace intérieur lipophile et une couronne polaire) les micelles apparaissent lorsque la concentration en molécules amphiphiles dépasse un certain seuil. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé.



**Figure 25** : disposition en film monocouche et en micelles des acides gras

### b. Dans les solvants organiques

Les acides gras sont solubles dans les solvants organiques apolaires tels que : le benzène, le chloroforme, l'éther, l'hexane, etc.

#### 2. Densité (masse volumique)

La densité des AG est faible, l'huile flotte sur l'eau.

#### 3. Point de fusion

Le point de fusion est la température à laquelle une molécule passe de l'état solide à l'état liquide.

Celui-ci augmente avec l'augmentation du nombre de carbone de l'acide gras. Toutefois, la présence d'une ou plusieurs insaturations fait baisser le point de fusion diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente.

Les acides gras sont liquides à 20°C quand le nombre de carbone est inférieur à 10 et ils sont solides quand le nombre de carbone dépasse 10.

#### 4. Point d'ébullition

Le point d'ébullition d'un acide gras est d'autant plus élevé que le nombre de carbone est important. Par ailleurs, la présence de doubles liaisons n'a aucune influence sur le point d'ébullition.

### 2. Propriétés chimiques des acides gras

#### 1. Propriétés dues à la présence de COOH

##### a. Neutralisation par les bases : la saponification

Un acide gras soumis à l'action d'une base (NaOH, KOH) voit sa fonction carboxylique se neutraliser et donner un **sel d'acide gras**, que l'on appelle **savon**.



Les savons sont ionisables totalement grâce à la fonction carboxylique. Ils se dissocient en :



### b. Esterification

L'action d'un alcool sur un acide gras conduit à la formation d'un ester.



L'action du méthanol par exemple conduit à la formation d'ester méthylique utilisé lors de la séparation des acides gras en chromatographie en phase gazeuse.

Les acides gras sont presque toujours présents dans les êtres vivants sous forme d'esters, unis à divers types d'alcools.

### c. Amidation

L'action d'une amine sur un acide gras conduit à la formation d'un amide.

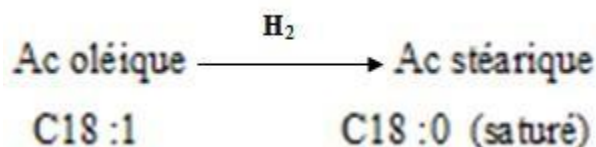


## III.4.2.2. Propriétés dues à la présence de la double liaison

### a. Réduction ou Hydrogénation

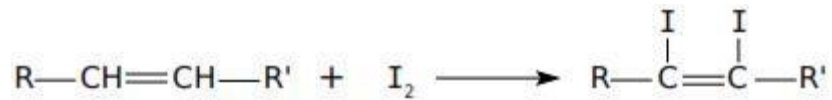
La fixation d'hydrogène sur la double liaison transforme l'acide gras insaturé en acide gras saturé. Il s'agit de réaction de saturation des doubles liaisons. Cette réaction se fait en présence d'un catalyseur métallique (platine, nickel de Raney, palladium, etc.).

L'hydrogénation 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 leur oxydation pendant leur utilisation (formation d'odeurs et de produits toxiques...).



### b. Fixation d'halogènes : Halogénéation

Les acides gras insaturés fixent les halogènes sur les doubles liaisons par une réaction d'addition :

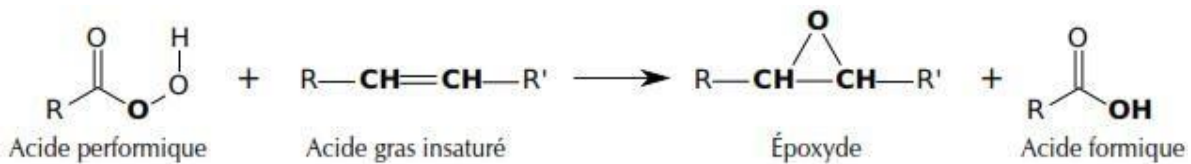


Cette réaction est surtout exploitée avec l'iode et le brome pour évaluer le degré d'insaturation des acides gras. Il s'agit en fait d'une évaluation de l'aptitude des acides gras à rancir : plus il y'a des insaturations sur l'acide gras, plus il serait sensible à l'O<sub>2</sub>.

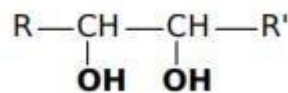
### c. Oxydation

À cause des doubles liaisons, les acides gras insaturés sont sensibles à l'oxydation. Les produits formés par oxydation sont différents selon le nombre d'insaturations de l'acide gras et selon la nature de l'oxydant. Ainsi, si l'oxydant est :

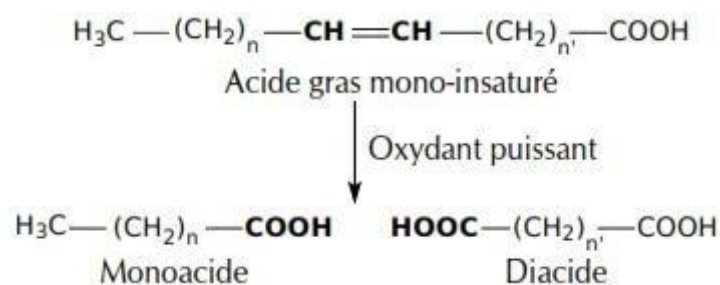
- **un peracide** comme l'acide performique l'acide gras insaturé est oxydé en époxyde :



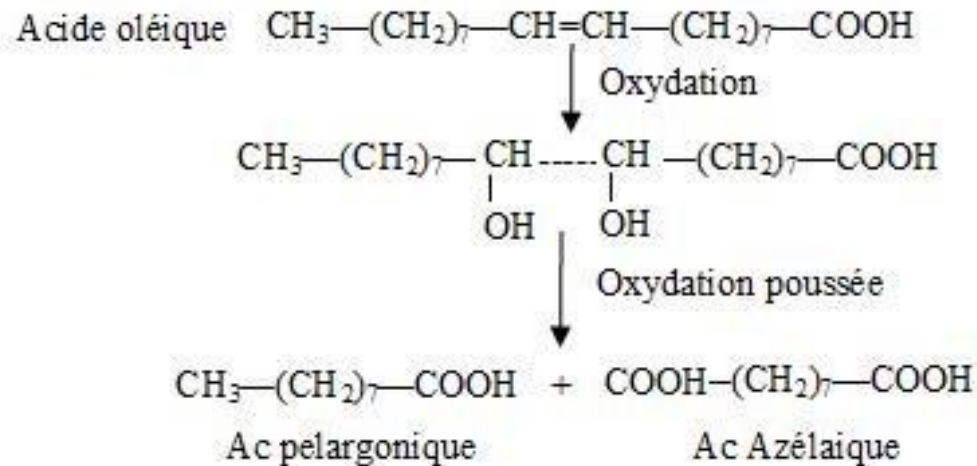
- **un acide minéral** à 50°C ou l'acide gras insaturé est oxydé en un diol (deux fonctions OH adjacentes au carbone de la double liaison).



- **un oxydant puissant** telle qu'une solution concentrée de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), l'acide gras insaturé traité conduit à la formation de deux acides par coupure de la double liaison.



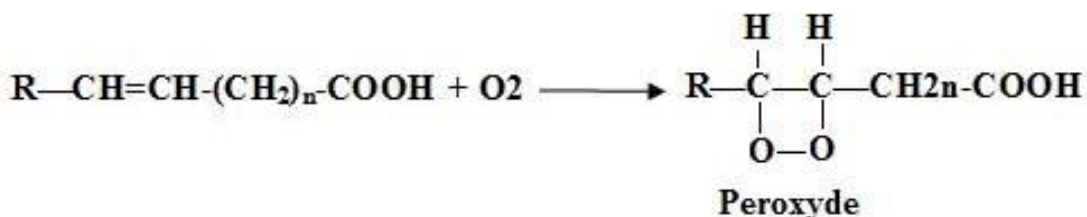
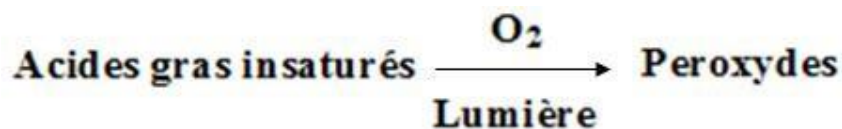
### Exemple : Oxydation de l'acide oléique par le $\text{KMnO}_4$



#### - l'oxygène atmosphérique $\text{O}_2$

Les acides gras insaturés s'oxydent sous l'action de l' $\text{O}_2$  atmosphérique (facilitée à température élevée, 60 °C) 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 est à l'origine :

- des altérations lors de la conservation des produits alimentaires riches en matière grasse ;
- des dégradations au niveau biologique des lipides insaturés des membranes lors d'agressions oxydatives (UV, radicaux libres, etc.).



Il y a encore d'autre exemple d'oxydation :

- par l'ozone ( $\text{O}_3$ )
- par les oxydases (oxydation enzymatique intracellulaire)

#### d. Détermination des indices

Les indices sont des caractéristiques, des constantes. Pour un lipide, ce sont des nombres qui sont donnés sans unité.

- **Indice d'acide  $I_A$** : l'indice d'acide d'un lipide est la quantité de potasse (KOH) en mg (déterminé à froid) nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 g de corps gras. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps : l'indice d'acide permet donc de

---

juger de leur état de détérioration. Quand il est déterminé sur un acide gras pur, il permet de déterminer sa masse molaire (donc sa structure).

- **Indice de saponification  $I_S$** : l'indice de saponification d'un lipide est la masse de potasse (KOH) exprimée en mg nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras estérifiés contenus dans 1 g de matière grasse.
- **Indice d'ester  $I_E$** : c'est le nombre de mg de potasse nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1g de lipide.  $I_E = I_S - I_A$
- **Indice d'iode  $I_i$** : l'indice d'iode d'un lipide est la masse du di-iode ( $I_2$ ) (exprimée en g) capable de se fixer sur les double liaisons des acides gras de 100 g de matière grasse.

### III.5. CLASSIFICATION DES LIPIDES

Il existe plusieurs classifications des lipides mais la plus usitée est celle basée sur la structure :

#### - Les lipides simples ou les homolipides

Ce sont de structure ternaire (C,H,O). Ils sont neutres et classés selon l'alcool qui estérifie l'acide gras :

- les **glycerides** estérifiés par le glycérol
- les **cérides** estérifiés par des alcools à longue chaîne (alcool gras)
- les **stérides** estérifiés par un alcool polycyclique

#### - Les lipides complexes ou hétérolipides

Ils sont polaire et contiennent des groupe phosphate, sulfate, azote ou glucidique. Ils sont classés en fonction de la molécule qui fixe les acides gras :

- Les **phosphoglycérolipides** fixant l'acide phosphatidique
- Les **sphingolipides** fixant de la sphingosine
- Les **glycéroglycolipides** fixant un glucide
- Les **stéroïdes**

### 1. Lipides simples

#### 1. Glycerides

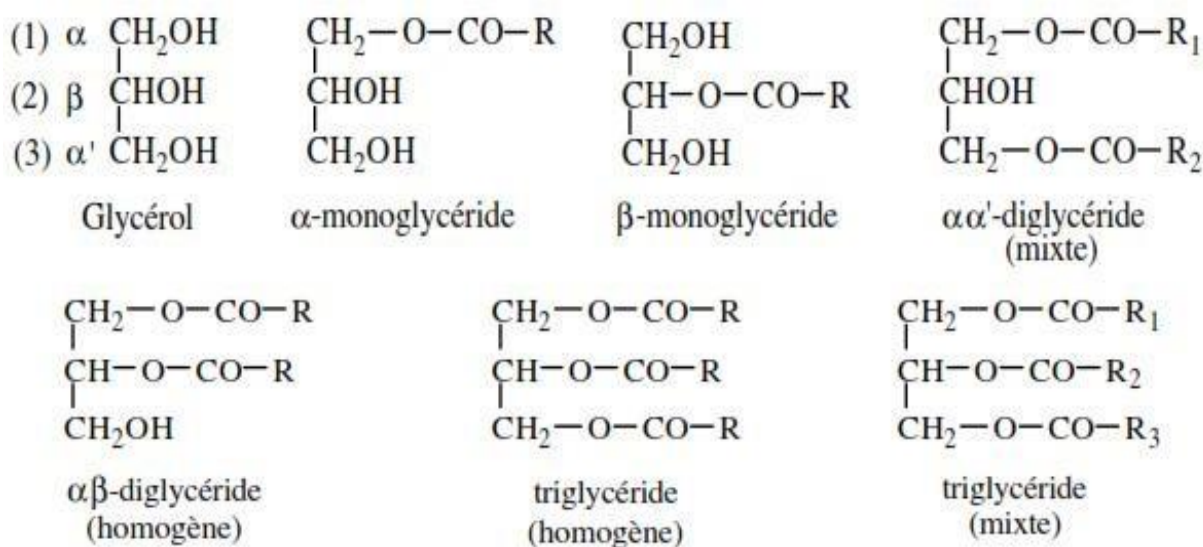
##### a. Définition et nomenclature

Ce sont des esters d'acides gras et de glycerol. Les fonctions alcool du glycerol se trouvent estérifiées par des acides gras. On distingue selon le nombre de fonction alcool estérifiées du glycérol :

- les **monoglycerides** ou monoacylglycerol
- les **diglycerides** ou diacylglycerol
- les **triglycerides** ou triacylglycerol

Il y a deux façon de distinguer les atomes du glycerol. Soit 1, 2, 3 soit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ . La nomenclature actuelle retient 1, 2, 3.

Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou triglycéride sont identiques, on parlera de diacylglycérol ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de diacylglycérol ou triacylglycérol **mixtes**. Les triacylglycérols sont des lipides neutres.



Les matières grasses naturelles sont principalement composées de triglycerides mixles (heterogènes). Les mono et les diglycerides n'existent qu'en faible quantité car sont des intermédiaires dans la biosynthèse des triglycerides.

### 1. Rôles biologiques

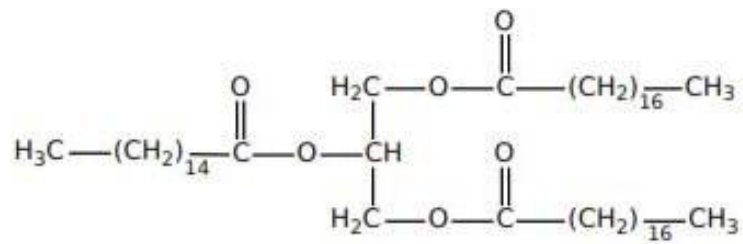
Les acylglycérols servent principalement de réserve chez les animaux et les végétaux. Leur catabolisme par oxydation libère une énergie deux fois plus forte que celle du glycogène.

Les acylglycérols servent aussi d'isolants thermiques dans les tissus adipeux sous-cutanés, d'émulsifiants et de messagers.

### 2. Nomenclature

On donne aux glycérides des noms officiels basés sur le principe que les radicaux acyl sont les substituants 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  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\alpha'$ ).

**Exemple :** 1,3-distéaryl-2-palmitylglycérol ou 1,3-dioctadecanoyl-2-hexadecanoylglycérol.

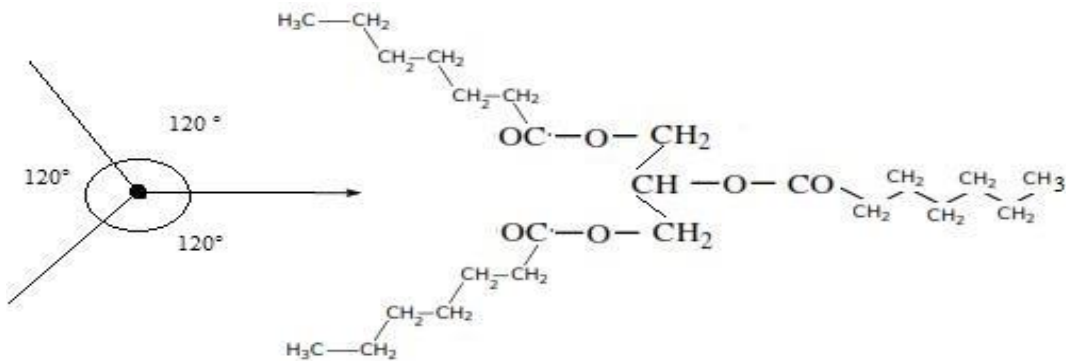


1,3-distéaryl-2-palmitylglycérol

**NB :** Les radicaux stéaryl, palmiyl, oléyl, palmitoléyl sont le plus souvent rencontrés.

### b. Configuration spatiale

la configuration spatiale des triglicérides est fonction de celle de la chaîne carboné du glycérol et que de ce fait, les 3 chaîne d'acides gras estérifiant les trois fonction alcooliques du glycérol se disposent dans l'espace en formant entre elles des angles d'environ 120° selon le schéma qui suit :



### c. Propriétés physiques des triglicérides (TG)

Ils sont insolubles dans l'eau mais soluble dans les solvants peu polaires ou apolaires comme l'acétone. Agités dans l'eau, ils forment des émulsions très instables qui se transforment en système biphasique. Les tensioactifs, comme les savons, les dispersent et stabilisent ces émulsions où les TG se mettent en suspension sous forme de micelles.

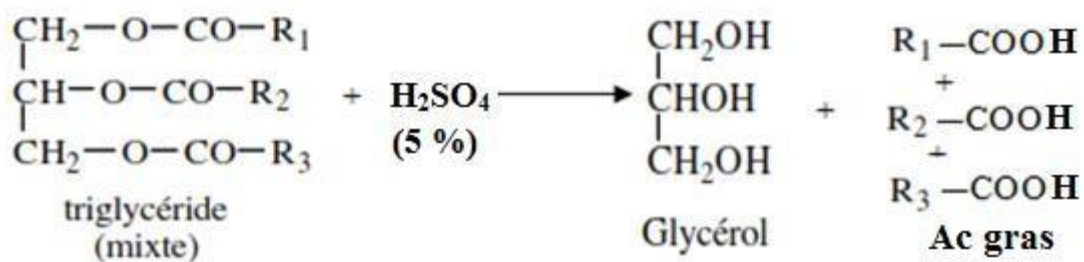
### d. Propriétés chimiques des triglicérides (TG)

#### 1. Hydrolyse

Deux types d'hydrolyse sont possibles : chimique et enzymatique.

#### 1. Hydrolyse chimique

Le traitement acide libère les constituants du TG : les acides gras et du glycérol mais en général de façon incomplète.



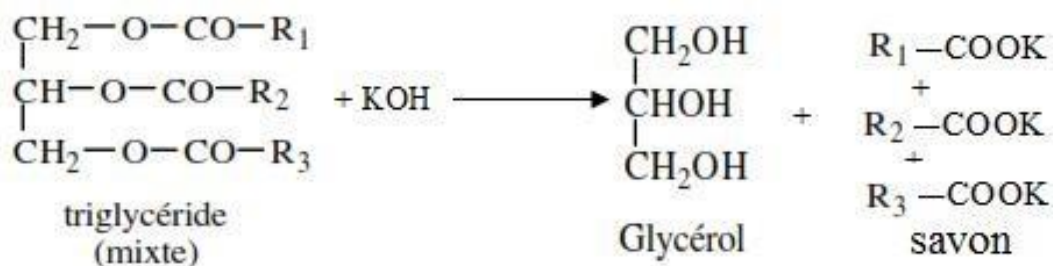
### d.1.1. Hydrolyse enzymatique

Elle se fait par les lipases pancr\u00e9atiques qui donne le m\u00eame r\u00e9sultat final que l'hydrolyse chimique. Elle est cependant progressive et passe par des interm\u00e9diaires di et mono glyc\u00e9rides. C'est de cette fa\u00e7on que l'absorption intestinale se fait.



### d.2. Saponification

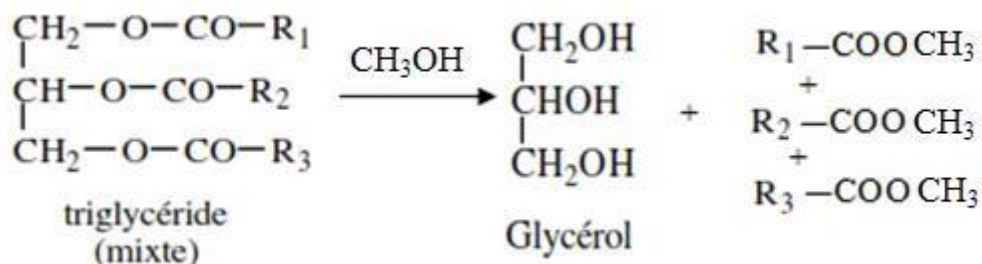
Sous l'action de la potasse (KOH) ; le glycerol est lib\u00e9r\u00e9 et il se forme des sels d'acides gras : les savons :



**Indice de saponification** : c'est le nombre de milligramme de potasse n\u00e9cessaire pour transformer en savon les acides gras et les glyc\u00e9rides en 1 gramme de corps gras. Cette indice est proportionnel \u00e0 leur poids mol\u00e9culaire (beurre =225, huile d'olive = 185).

### d.3. Alcoolyse

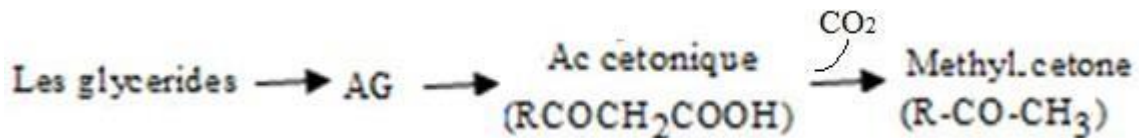
L'action des alcools (m\u00e9thanol ou \u00e9thanol) sur les glyc\u00e9rides lib\u00e8re les AG sous forme d'esters m\u00e9thyliques ou \u00e9thyliques.





#### d.4. Rancissement des TG (voir oxydation des AG)

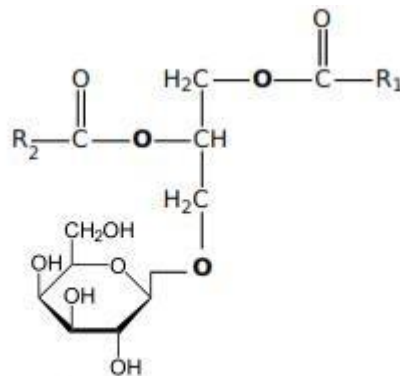
Ce phénomène est la conséquence de l'oxydation des liaisons éthyléniques des acides gras insaturés des glycérides. Il apparaît dans un premier temps des peroxydes. Ceux-ci peuvent secondairement se polymériser. L'oxydation des acides gras peut conduire à la rupture de la chaîne au niveau de la double liaison, libérant des aldéhydes et des acides gras volatils qui sont à l'origine de l'odeur rance, désagréable, des corps gras oxydés. Cependant, cette dégradation peut conduire à des acides cétoniques, qui libèrent, par décarboxylation des méthyl-cétones.



#### III.5.1.2. Glycéroglycolipides

Les carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> du glycérol sont estérifiés par des acides gras. L'alcool du carbone C à la différence des acylglycérols n'est pas estérifié mais lié à un ose par une liaison osidique.

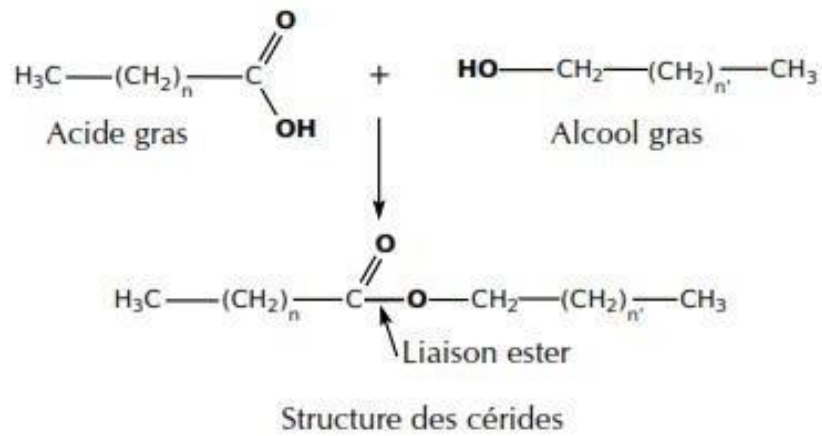
Ces lipides sont très rares dans le monde animal mais sont beaucoup plus nombreux dans le monde végétal. Ils sont également présents chez certaines bactéries.



glycéroglycolipides (1,2-diacyl-3-galactosylglycérol)

#### III.5.1.3. Cérides

Ce sont des esters d'acides gras et d'alcool gras de poids moléculaire élevé. Le plus répandu 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.

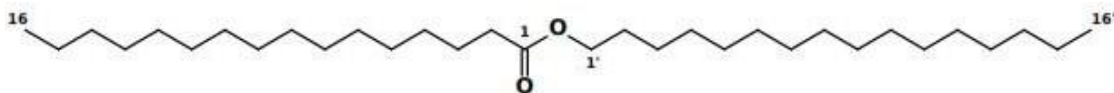
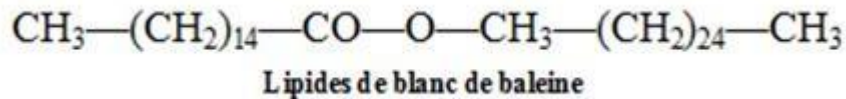


Les cérides sont des lipides des cires animales (blanc de baleine, cire d'abeilles) et végétales (cuticule des feuilles) et aussi de certaines parois bactériennes.

### a. Rôle biologique

Leur rôle biologique est variable selon les espèces. Mais dans l'ensemble, se sont surtout des revêtements de protection et, beaucoup plus rarement, des substances de réserve. Par ailleurs, les animaux supérieurs et l'Homme ne peuvent métaboliser les cérides.

**Exemple :** le palmitate de cétyle (92 % du blanc de baleine).



Molécule de palmitate de cétyle.

### b. Propriété physiques des cérides

- Ils sont solides à température ordinaire
- Ils ont une température de fusion élevée (60 à 100°C)
- Ils ont une très forte insolubilité dans l'eau (très apolaires) : ils sont seulement solubles à chaud dans les solvants organiques.

### c. Propriété chimiques des cérides

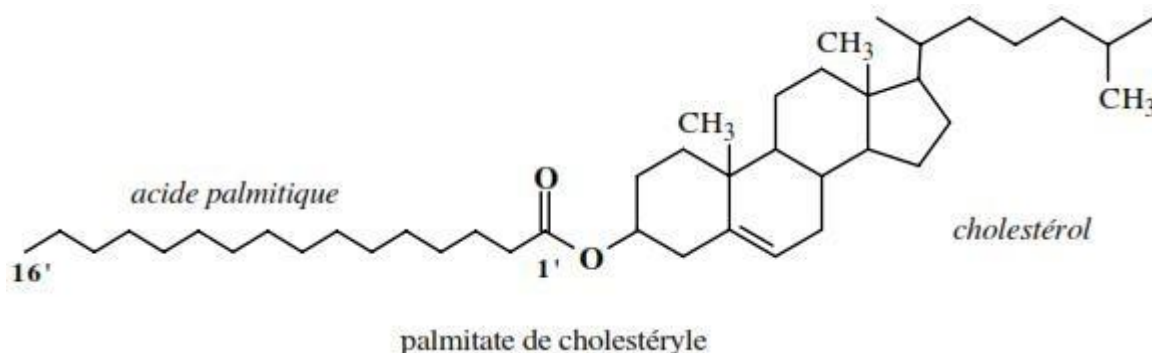
Ils sont inertes chimiquement car ils résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables.

### III.5.1.3. Stérides

Ce sont des esters d'acides gras et d'alcool cycliques : **les stérols**.

**Les stérols** : sont des alcools saturés ou non dérivant du noyau stéroïde, produit de la condensation de 4 cycles dont l'hydroxyle est une fonction alcool secondaire toujours à la même position. Le plus représentatif est le cholestérol.

**Exemple** : palmitate de cholestéryle

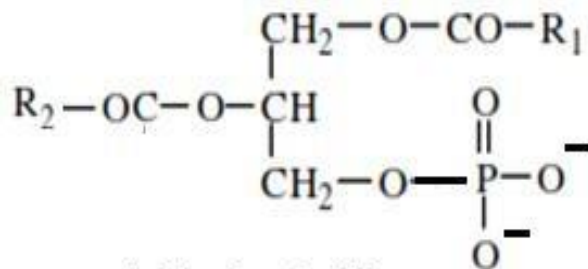


## 2. Lipides complexes

### 1. Phosphoglycérolipides ou phospholipides

#### a. Acide phosphatidique

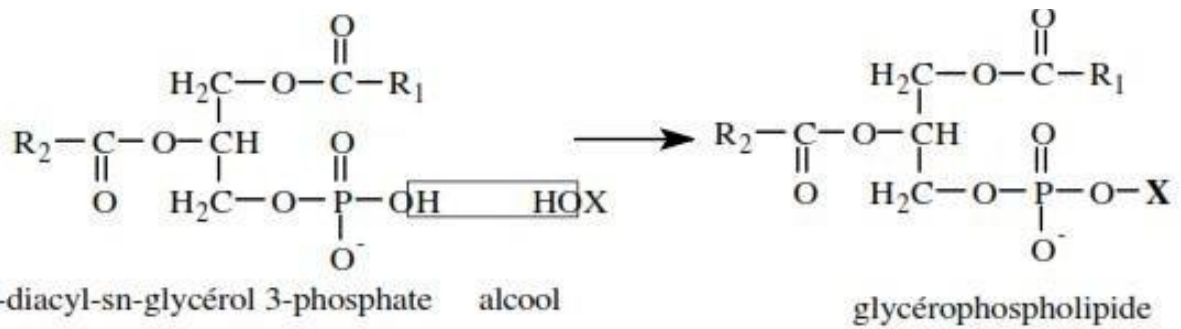
C'est le plus simple et le plus proche de la structure des TG. Isolé principalement des végétaux. Il est insoluble dans l'acétone et soluble dans le benzène et le chloroforme. Il est composé d'un glycérol, 2 acides gras et un acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ).



**Acide phosphatidique**

Les acides phosphatidiques n'existent que très rarement à l'état naturel, ce sont leurs dérivés, où une fonction acide estérifiée par un alcool de l'acide phosphorique que l'on trouve.

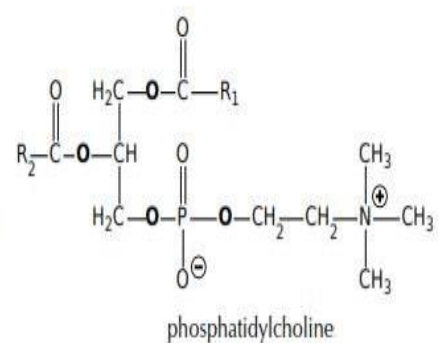
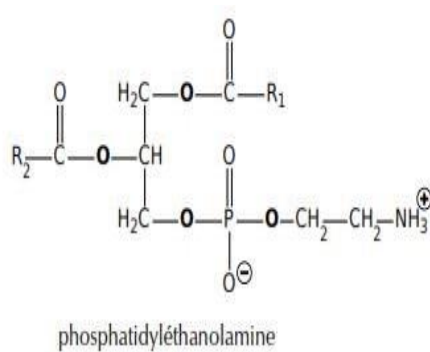
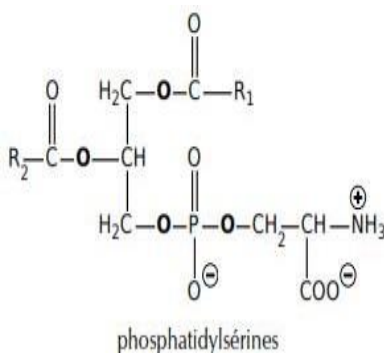
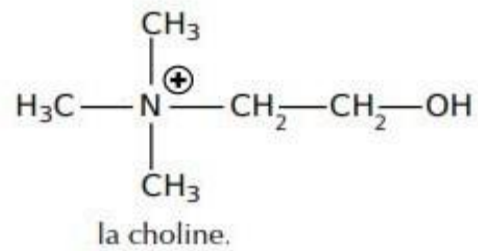
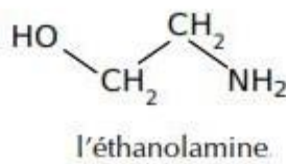
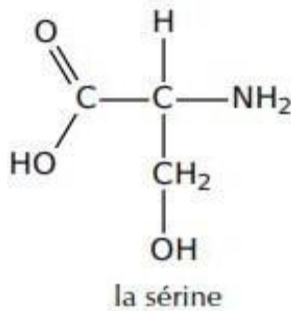
L'acide phosphorique est estérifié par un alcool qui peut être un alcool aminé ou un polyol sans azote.



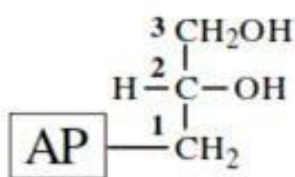
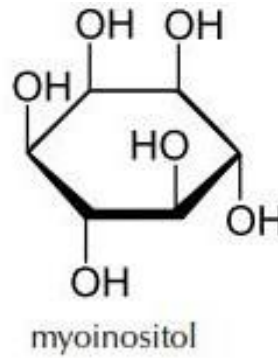
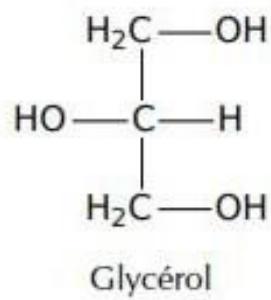
## 1. Classification des glycérophospholipides

Ils sont habituellement classés en fonction du deuxième alcool qui leur confère leurs propriétés spécifiques en :

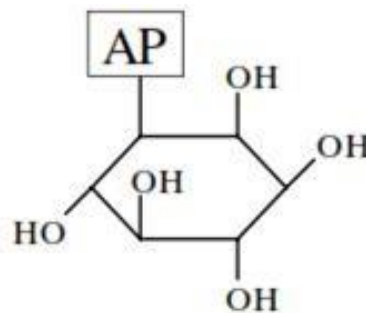
**1. Glycérophospholipides azotés :** l'acide phosphorique est estérifié par un alcool aminé qui peut être de la sérine, son produit de décarboxylation, l'éthanolamine, la choline (dérivé N-triméthyle).



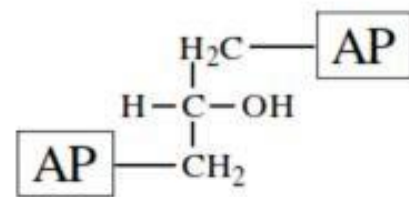
**a.1.2. Glycérophospholipides non azoté :** l'acide phosphorique est estérifié par des polyols non azotés comme le glycérol, un stéréoisomère de l'inositol (le myo-inositol) ou de ses ester-phosphates (le biphosphatidylglycérol : cardiolipide).



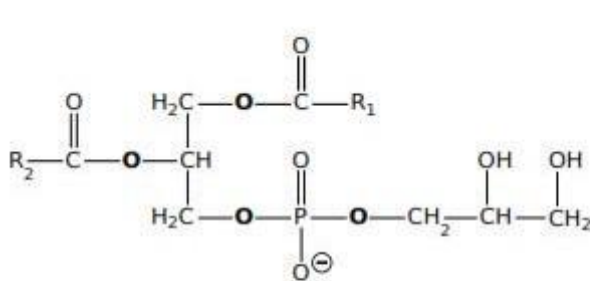
phosphatidylglycérol



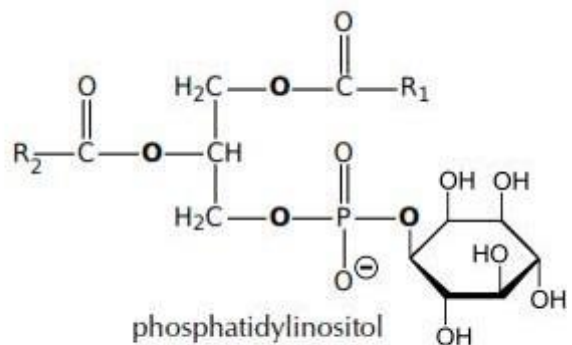
phosphatidylinositol



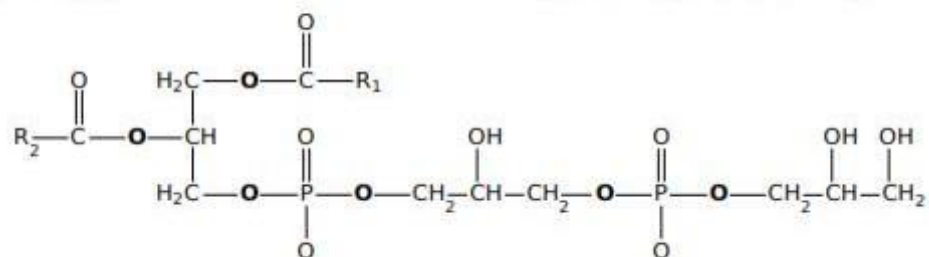
biphosphatidylglycérol



phosphatidylglycerol



phosphatidylinositol



cardiolipide

### a.3. Propriétés physiques des glycérophospholipides

Les glycérophospholipides sont des corps amphiphiles dotés :

- d'une tête polaire et ionisée : le phosphoglycérol substitué

- d'une partie apolaire : les deux queues constituées par les chaînes hydrocarbonées des acides gras.

Ils sont solubles dans des mélanges de solvants organiques [chloroforme (apolaire) + méthanol (plus polaire)], mais insolubles dans l'acétone.

Leur solubilité dans l'eau est très limitée, ils s'organisent en micelles ou en couches (bicouche lipidique sphérique) dont la face externe est hydrophile ainsi que la face interne.

Cette organisation joue un rôle fondamental dans la constitution des membranes biologiques. Ce sont des molécules tensio-actives.

#### a.4. Propriétés chimiques des glycérophospholipides

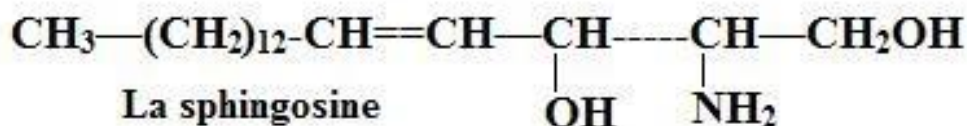
-Un traitement acide à chaud agit sur les liaisons esters et libère les acides gras et les autres constituants du phosphoglycéride.

- L'action à chaud des bases en solution alcoolique hydrolyse aussi les liaisons esters (saponification).

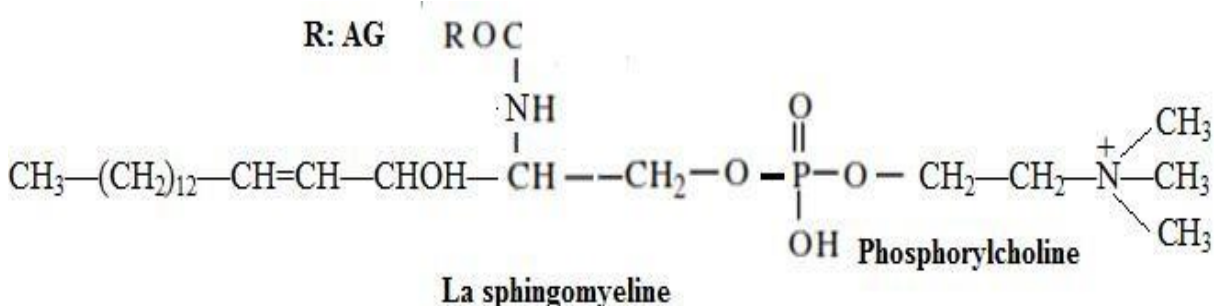
- L'hydrolyse enzymatique est réalisée par les phospholipases (PL) spécifiques des différentes liaisons esters : PLA1 pour la liaison ester sur le carbone 1, PLA2 sur le carbone 2 et PLC et PLD pour la liaison ester avec l'acide phosphorique.

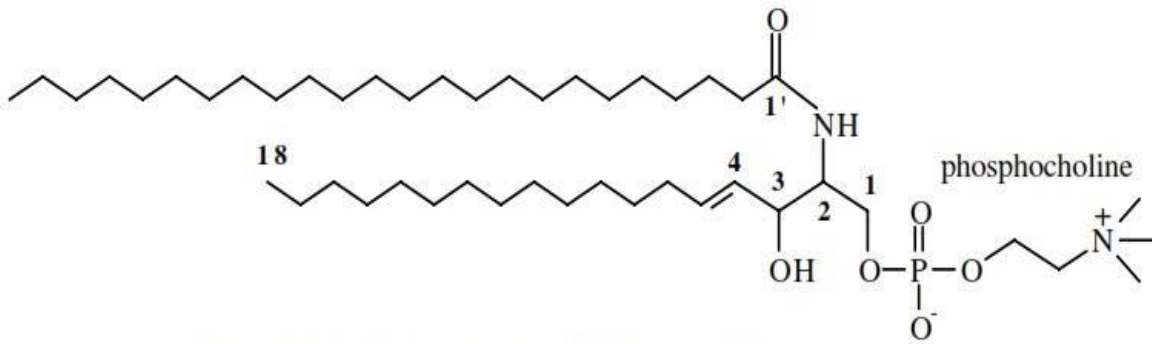
#### III.5.2.2. Sphingolipides

L'alcool est la sphingosine qui est un aminoalcool à longue chaîne de carbone (18 carbones et une double liaison).



Le principal sphingolipide est la sphingomyéline. Ce sont des lipides membranaires du tissu nerveux.





Une sphingomyéline : la céramide-1-phosphocholine

L'hydrolyse de la sphingomyéline donne : 1 mole de sphingosine ; 1 mole de  $H_3PO_4$  ; 1 mole de choline et 1 mole d'acide gras. La principale différence avec les autres lipides est que la liaison de l'acide gras avec l'alcool (ici la sphingosine est une liaison amide ; alors que la fonction alcool primaire de la sphingosine est estérifiée par le phosphoryl choline.

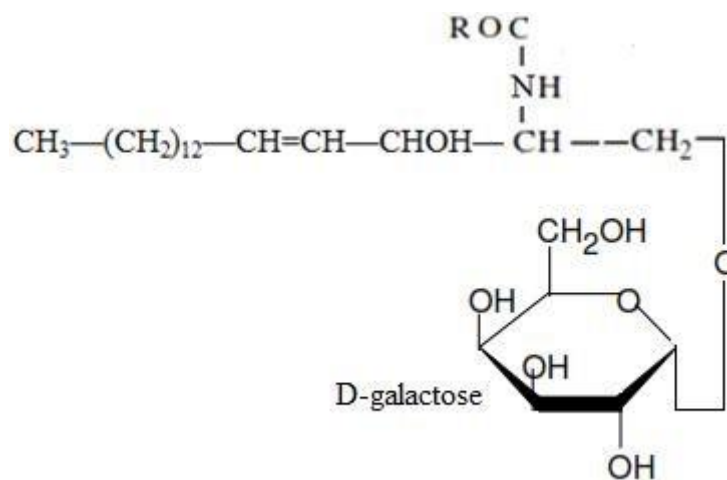
### III.5.2.3. Glycolipides

Ce sont des lipides non phosphorés, caractérisés par la présence dans leur molécule d'un ose : monoglycolipides ou de plusieurs oses les polyglycolipides.

#### Exemple de monoglycolipides : les cérébrosides

L'hydrolyse des cérébrosides donne :

- une mole de sphingosine
- une mole de D-galactose
- une mole d'acide gras



Si l'acide gras est l'acide lignocérique : c'est **la cerasine**

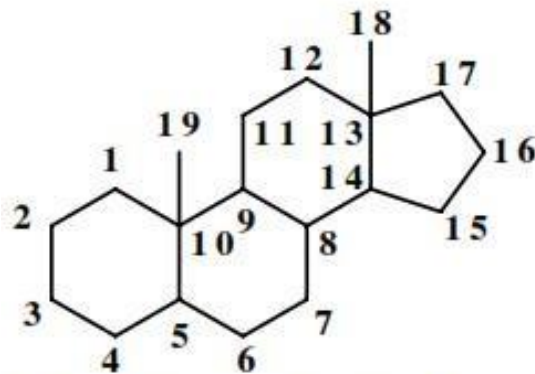
Si l'acide gras est l'acide cerbronique : c'est **la phenosine**

Si l'acide gras est l'acide nervonique : c'est **la nevrone**

**Exemple de polyglycolipides : les gangliosides Sphingosine—Hexose—Hexose—  
Hexose—Ac neuraminique (sialique)**

**III.5.2.4. Stéroïdes**

Leur squelette est un carbure tétracyclique : le **stérane** (cyclopentanoperhydrophénantrène), résultant de la condensation du cyclohexane sur le phénantrène réduit.



Noyau stérane des stéroïdes

Les stéroïdes diffèrent les uns des autres par la nature et la position des différents groupements portés par ce noyau, par la présence éventuelle de doubles liaisons et leur nombre.

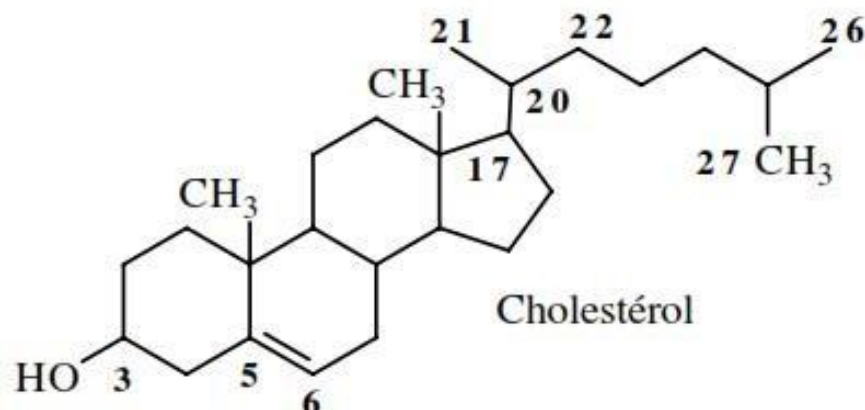
**a. Classification des stéroïdes**

Les stéroïdes naturels sont répartis en quatre séries :

**1. Stérols**

Ils ont déjà été mentionnés dans le sous-groupe des stérides des lipides simples. Le principal stérol est le cholestérol qui est d'origine animale.

Le **cholestérol** : C'est un monoalcool secondaire, polycyclique et insaturé de formule brute  $C_{27}H_{45}OH$ . Il dérive du noyau **stérane** par substitution de groupement méthyles (en 10 et 13), d'un hydroxyle en 3, d'une double liaison dans le cycle B en 5-6 et enfin d'une chaîne latérale à 8 atomes de carbones en 17.

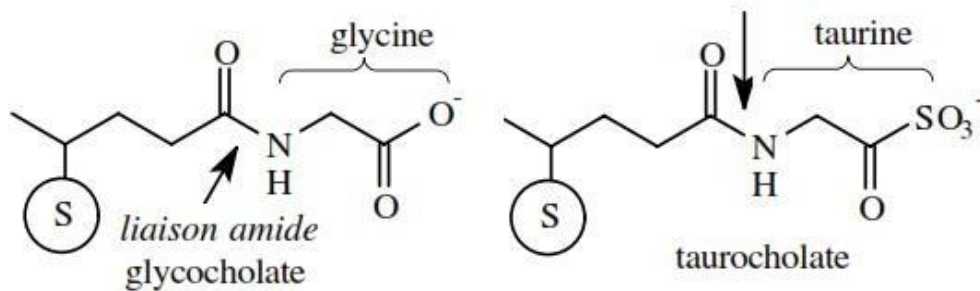




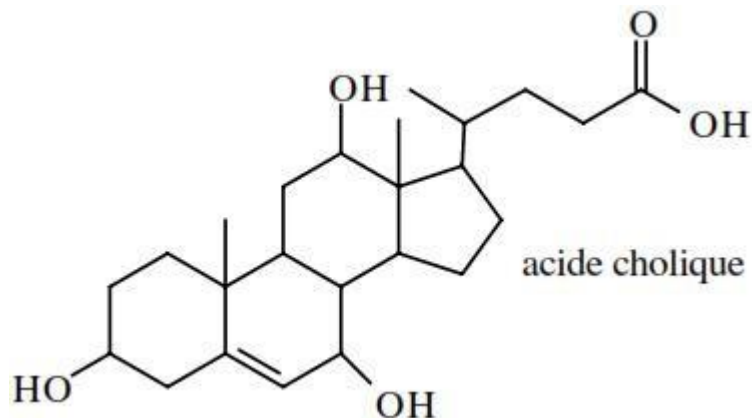
Il est présent dans les structures membranaires en association avec des lipides simples et complexes (tissu nerveux, rein, peau, foie, hématies...). Il est aussi le précurseur de nombreuses substances stéroïdes, hormones sexuelles et cortico-surréaliennes, d'acides et sels biliaires, et de la vitamine D.

### a.2. Acides et sels biliaires

Les acides biliaires interviennent au cours de la digestion des lipides. Ce sont des molécules tensioactives qui émulsionnent les lipides et activent les lipases. Leur synthèse se fait dans le foie à partir du cholestérol qui devient actif par association avec la taurine (dérivé d'acide aminé) ou avec la glycine (acide aminé).



Le plus abondant dans la bile est l'acide cholique.



### 3. Stéroïdes hormonaux

Le cholestérol est le précurseur du pregnenolone qui est à l'origine de la synthèse de la progestérone et d'autres hormone (l'aldostérone, la testostérone, l'œstradiol, le cortisol).

### 4. Vitamines D et autres dérivés

Les deux substances naturelles abondantes que l'on trouve sont la vitamine D<sub>2</sub> ou **ergocalciférol**, formée à partir de l'ergostérol (végétaux), et la vitamine D<sub>3</sub> ou **cholécalfiérol** formée à partir du 7-déhydrocholestérol (huiles de poissons).

