
Chapitre 3. Structure et propriétés physico-chimiques des lipides

I. Définition et importance en biologie

Contrairement aux glucides qui constituent une famille de composés relativement homogène, les lipides forment un groupe très hétérogène de composés, dont les structures sont très différentes, et que l'on a réunis en raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur solubilité dans les solvants organiques (éther, benzène, acétone...)

Les lipides sont les dérivés naturels des acides gras, résultant de leur condensation avec des alcools par une liaison ester ou des amines par une liaison amide.

Dans l'organisme, les lipides ont plusieurs rôles biologiques important:

- rôle structural comme les phospholipides dans les membranes cellulaire ;
- rôle de réserve énergétique, essentiellement localisés au niveau du tissu adipeux, ils constituent la principale réserve de l'organisme, ce sont les triglycérides.
- rôle de médiateur comme les hormones ;
- rôle dans le métabolisme (cofacteurs, vitamines, ..).

II. Classification selon la structure

Basée sur leur structure chimique, on distingue :

1- Acides gras

2- Lipides simples :

- glycérides
- stérides
- cérides

3- Lipides complexes :

- phospholipides
- sphingolipides
- plasmalogènes

4- Lipides isopréniques :

- carbures isopréniques
- stérols et stéroïdes
- quinones et vitamines liposolubles (Figure 1).

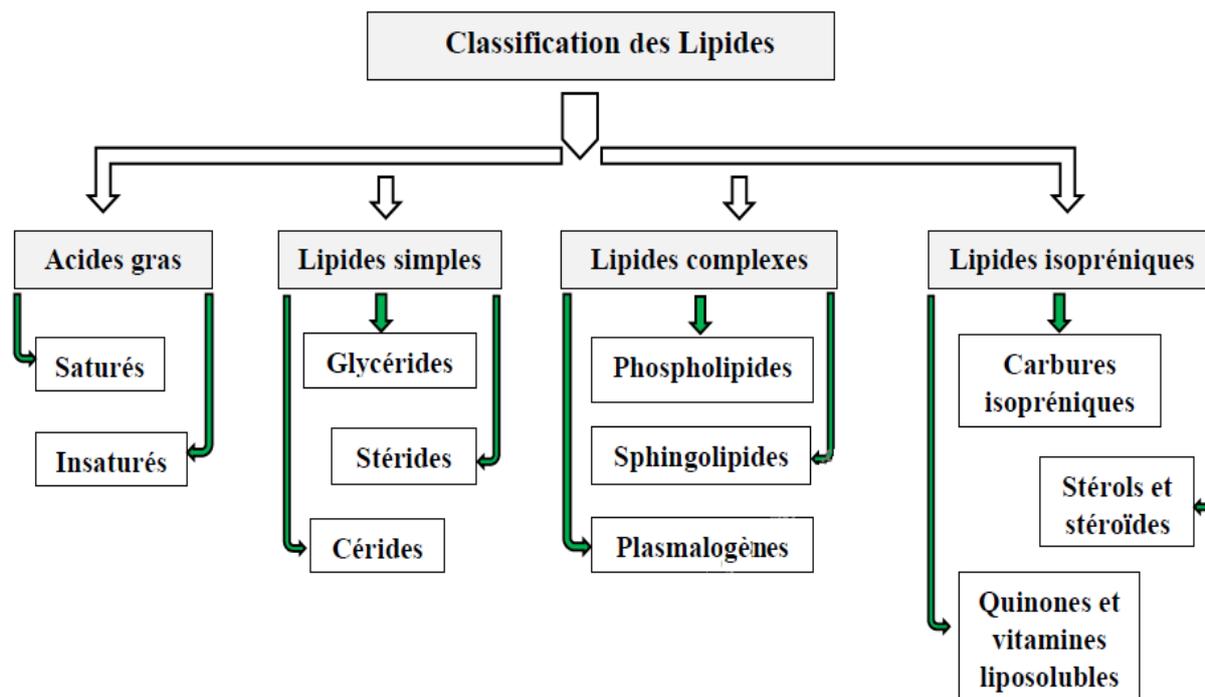


Figure 1. Classification des lipides selon la structure.

III. Structure et propriétés des acides gras

Les acides gras (AG) sont des acides carboxyliques $R\text{-COOH}$ dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe.

La grande majorité des acides gras naturels présentent les caractères communs suivants:

- chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones ;
- saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6

(Figure 2).

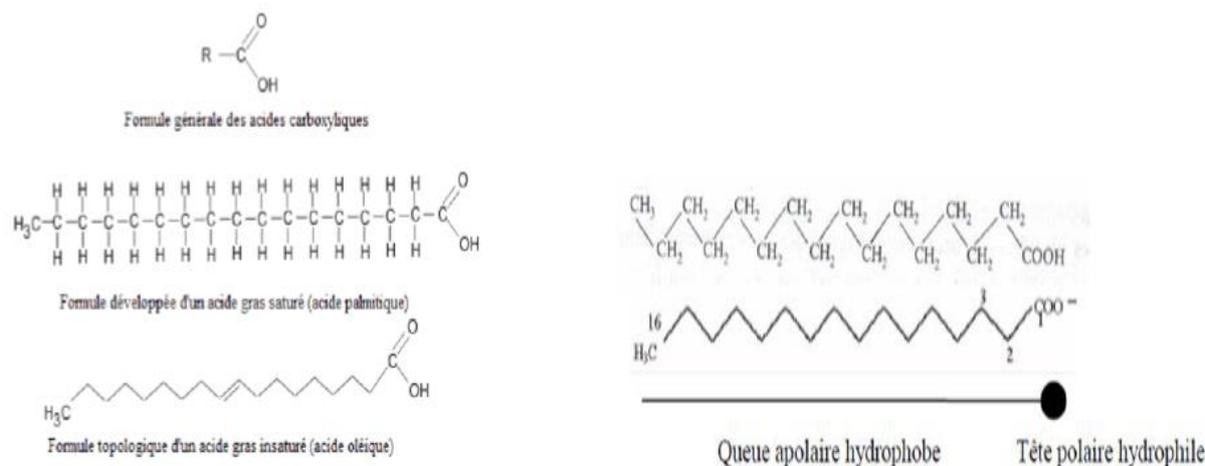


Figure 2. Structure des acides gras [1].

III.1. Classification des acides gras

La classification des AG se fonde sur :

- **Le nombre d'atomes de carbone** (n compris entre 4 et 36), numérotés à partir de l'atome de carbone carboxylique.

n est presque toujours pair, le plus petit AG est en C4 : **l'acide butyrique (acide butanoïque)**. La plupart des AG naturels ont un nombre d'atome de carbone compris entre 14 et 24.

- **Le nombre de doubles liaisons**, on distingue :

- **Les acides gras saturés** (sans double liaison). Leur formule générale est : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{(n-2)\text{-COOH}}$: $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)$.

Exemple d'un acide gras saturé : **l'acide palmitique (acide hexadécanoïque)** en C16 : $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$; de formule $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$ (Figure 3).

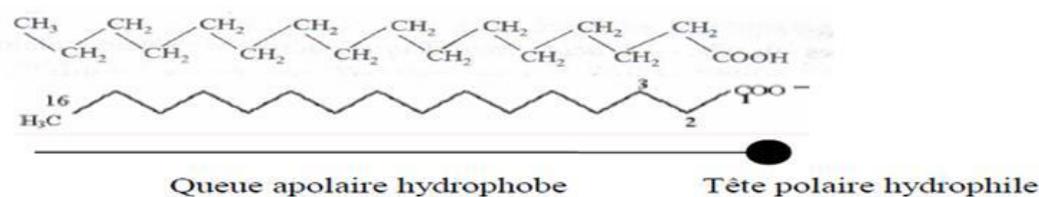


Figure 3. Structure de l'acide palmitique [1].

- **Les acides gras insaturés** (avec une ou plusieurs doubles liaisons), Ils sont mono ou poly-insaturés.

Pour les AG polyinsaturés, les doubles liaisons sont en générale non-conjugués, c.-à-d. qu'elles sont séparées par un groupement CH_2 .



Exemple d'un acide gras mono-insaturé : **L'acide oléique** en C18 possède une double liaison en position 9 (Figure 4), c'est un acide gras très abondant dans les graisses végétales et animales.

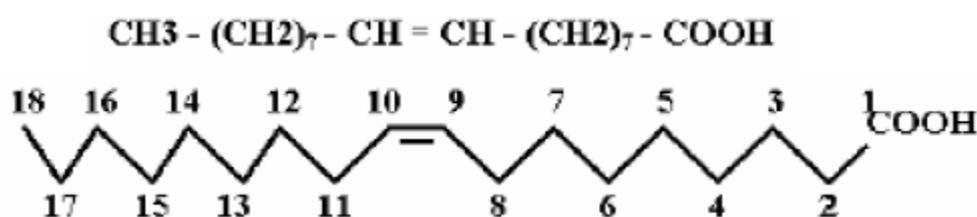


Figure 4. Structure de l'acide oléique [1].

Exemples d'acides gras poly-insaturés : **L'acide linoléique** en C18 possède deux doubles liaisons en positions 9 et 12 (Figure 5).

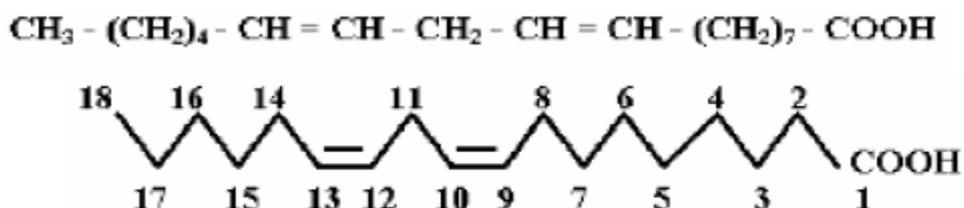


Figure 5. Structure de l'acide linoléique [1].

III.2. Nomenclature des acides gras

Il existe la nomenclature internationale et la nomenclature usuelle des acides gras :

a. Nomenclature internationale :

Il s'agit de la nomenclature chimique de la molécule, caractérisée par :

- L'addition du radical **anoïque** pour les acides gras saturés ;
- L'addition du radical **énoïque** et des positions des doubles liaisons pour les acides gras insaturés.

La numérotation à partir du groupement carboxyle COOH (toujours noté 1), les autres carbones portent leur numéro d'ordre.

Le symbole utilisé pour les acides gras saturés est **Cn:0** et pour les acides gras insaturés **Cn: mΔ (p, p')**.

- n= nombre d'atomes C ;
- 0 = absence de doubles liaisons ;
- m= nombre de doubles liaisons ;
- p, p' ...= positions des doubles liaisons.

Quelques acides gras importants:

- Acide palmitique C16 :0
 - Acide palmitoïque C16 :1Δ⁹
 - Acide stéarique C18 :0
 - Acide oleïque C18 :1Δ⁹
 - Acide linoléique C18 :2Δ^{9,12}
 - Acide linoléinique C18 :3Δ^{9,12,15}
 - Acide arachidonique C20 :4Δ^{5,8,11,14}
- } sont indispensables chez l'homme, ils doivent être apportés
par l'alimentation, on les appelle les oméga-6 et les oméga-3

b. Nomenclature usuelle :

Pour chaque acide gras est attribué un nom propre, généralement selon sa découverte.

III.3. Propriétés physico-chimiques des acides gras

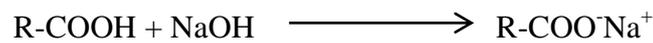
III.3.1. Propriétés physiques

- **Point de fusion** : Il dépend de 2 critères ; La longueur de la chaîne et le taux d'insaturation. Une augmentation du nb de C entraîne une augmentation de la t° de fusion et une augmentation du nb de double liaison entraîne une diminution de la t° de fusion.
- **Solubilité** : les AG sont amphiphiles (ou amphipathiques), ils possèdent 2 pôles ; une chaîne hydrophobe (une chaîne carbonée) et une fonction acide hydrophile.
- **Densité** : La densité des AG est faible, l'huile flotte sur l'eau.
- **Propriétés spectrales** : Qu'ils soient saturés ou non, les AG n'absorbent la lumière dans le visible, mais ils absorbent dans l'ultra-violet. Le maximum d'absorption dépend du nombre de double liaisons.

III.3.2. Propriétés chimiques

- **Propriétés liées à la fonction carboxyle**

- **Formation de sels alcalins (Saponification)** : En présence de base (KOH, NaOH), les AG donnent des sels (sels de sodium ou de potassium) appelés communément savons.



- **Estérification des alcools**: La fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour donner un ester d'acides gras, afin de former de lipides plus complexes.

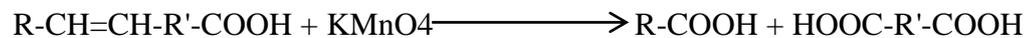


- **Propriétés dues à la présence éventuelle de doubles liaisons**

- **Réactions d'hydrogénation** : Saturation des doubles liaisons



- **Oxydation des doubles liaisons** : L'oxydation par KMnO_4 en milieu alcalin provoque la coupure de l'acide gras au niveau de la double liaison ce qui donne deux acides carboxyliques.



Il y a formation d'un acide et d'un diacide pour chaque double liaison

- L'oxydation par l'oxygène de l'air ou par des enzymes dans la cellule.

VI. Lipides simples

Ce sont des esters d'acides gras et d'alcool. Ils sont constitués de C, H et O, et comprennent (Figure 6) :

- Glycérides : l'alcool est le glycérol ;
- Cérides : les alcools sont à longue chaîne (gras) ;
- Stérides : l'alcool est un stérol (polycyclique).

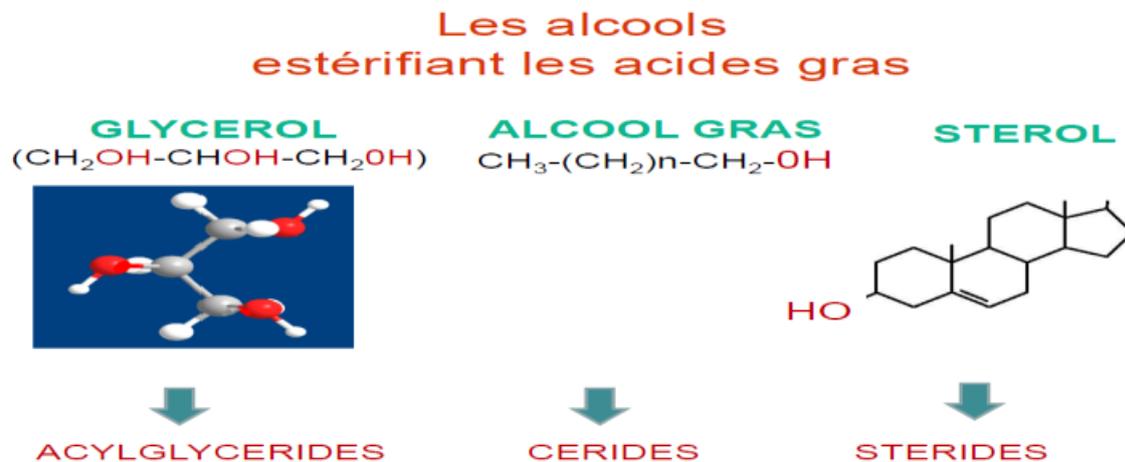


Figure 6. Les alcools estérifiant les acides gras [1].

VI.1. Glycérides

Sont des esters d'acides gras et de glycérol, ils constituent 90% des lipides du tissu adipeux. Le glycérol est un trialcool avec trois positions d'estérifications (1,2,3) ou (α,β,γ) (Figure 7).

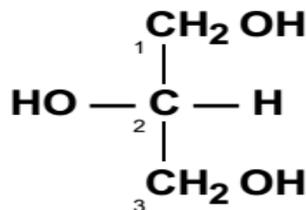


Figure 7. Structure du glycérol [2].

La nomenclature des glycérides se fait selon 2 critères :

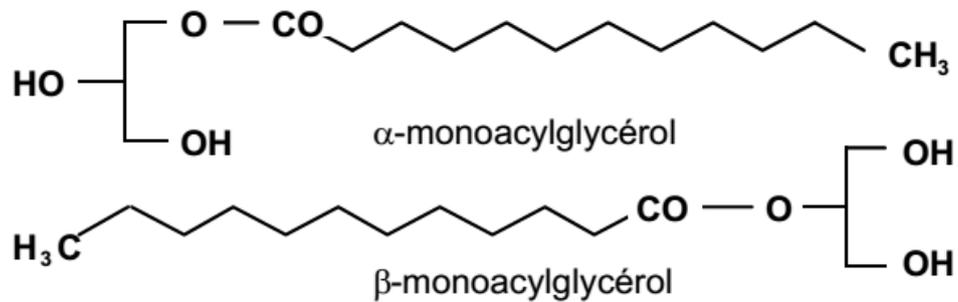
1- Nature des Acides Gras :

- **Glycéride homogène** : les AG estérifiants sont du même type.
- **Glycéride hétérogènes** : composés de plusieurs types d'AG.

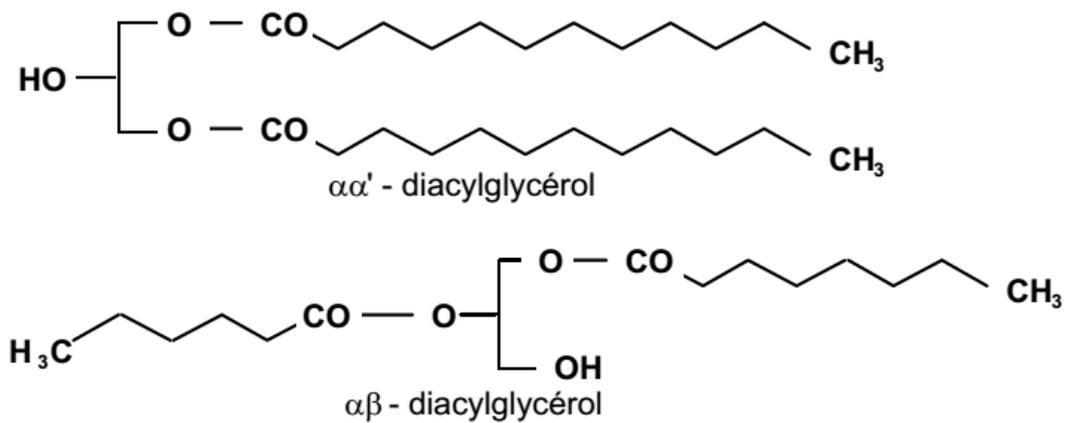
2- Nombre et positions des estérifications : La combinaison AG, glycérol peut donner :

- **Un monoglycéride** : estérification d'une seule fonction alcool ;
- **Un diglycéride** : estérification de deux fonctions alcools ;
- **Un triglycéride** : estérification des trois fonctions alcools (Figure 8).

a. Les monoglycérides



b. Les diglycérides



c. Les triglycérides

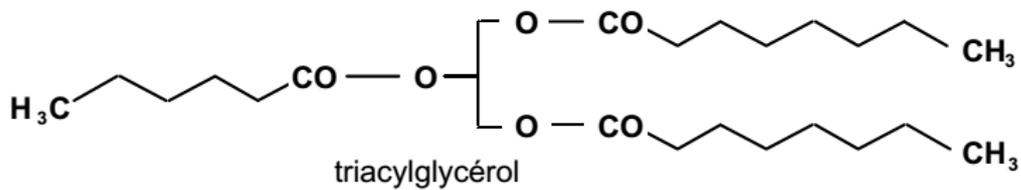


Figure 8. Types des glycérides [2].

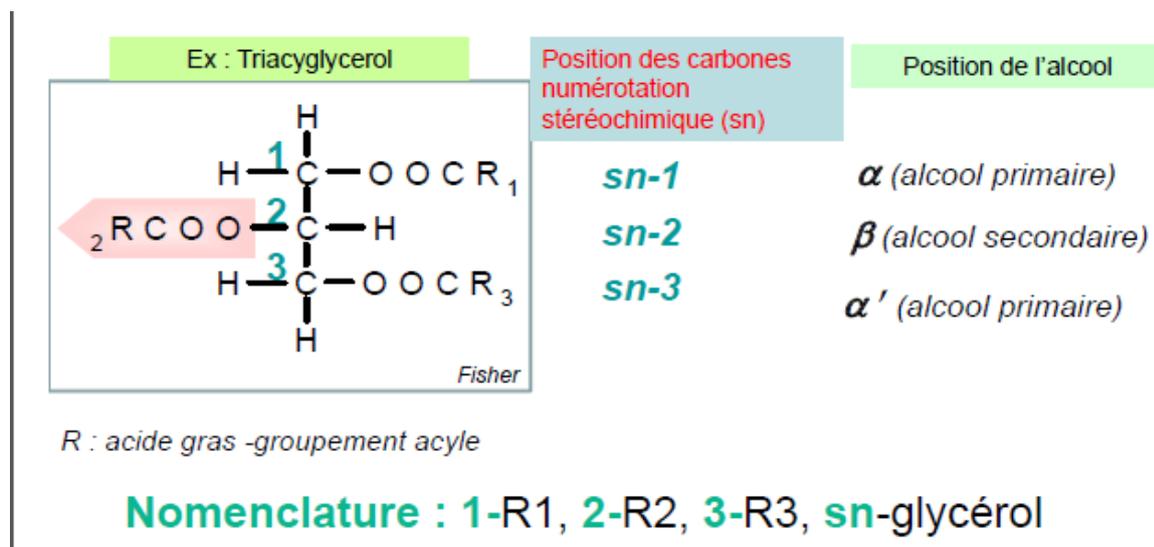
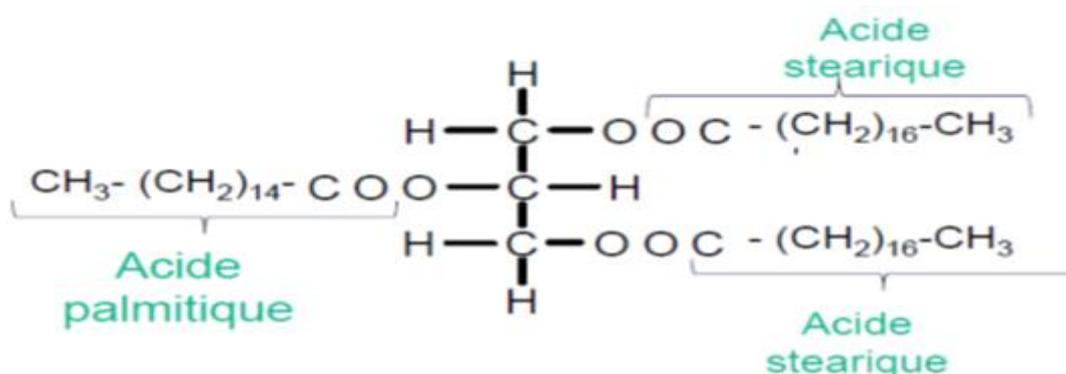


Figure 9. Nomenclature des glycérides [2].

Exemple : le glycéride naturel β -Palmitodistéarine : 1,3-distéaryl-2palmityl-sn-glycérol.



VI.2. Propriétés physicochimiques des glycérides:

a. Propriétés physiques

- **Solubilité :** ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants apolaires comme (éther, benzène, chloroforme), l'alcool chaud et dans l'acétone.
- **Le point de fusion** dépend de la nature des AG, il est abaissé lorsque la quantité des AG insaturés augmente.

b. Propriétés chimiques

- Hydrolyse des glycérides en glycérol et AG (chimique par des acides ou enzymatique).

- La saponification : correspond à la coupure des liaisons esters par l'action de la soude ou de la potasse, à chaud avec libération du glycérol et d'AG sous forme de savon.

VI. 3. Cérides

Ce sont des esters d'acide gras et d'alcool à poids moléculaire élevé (Figure 10). Ils ont un point de fusion élevé (80°C), sont insolubles dans l'eau et soluble (à chaud seulement) dans les solvants organiques.

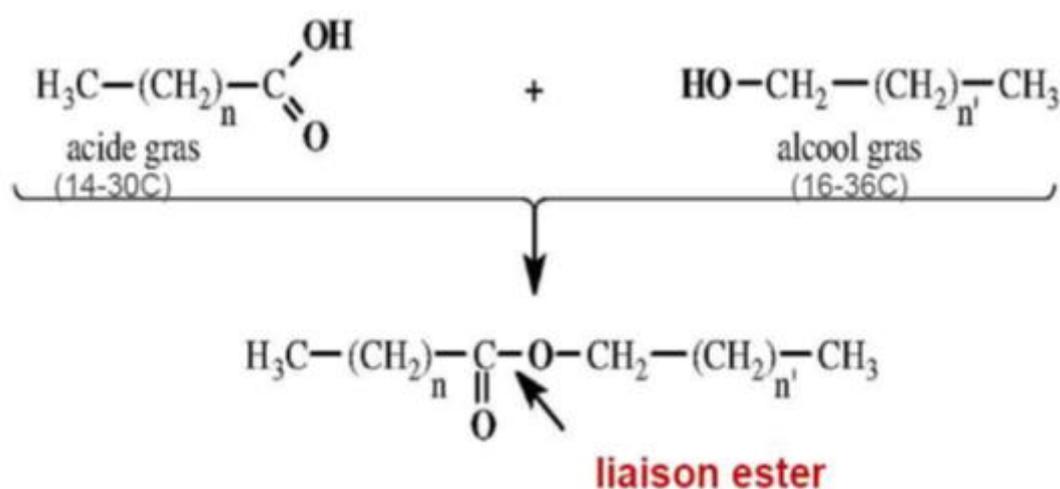


Figure 10. Structure des cérides [2].

Les cérides ont en générale un rôle de revêtement de protection, rarement un rôle de réserve, selon les espèces.

VI.4. Stérides

Ils proviennent de l'estérification d'acides gras par des stérols (alcools tetracycliques portent des substituants méthylés). Le représentant principal des stérols d'origine animale est le cholestérol (Figure 11).

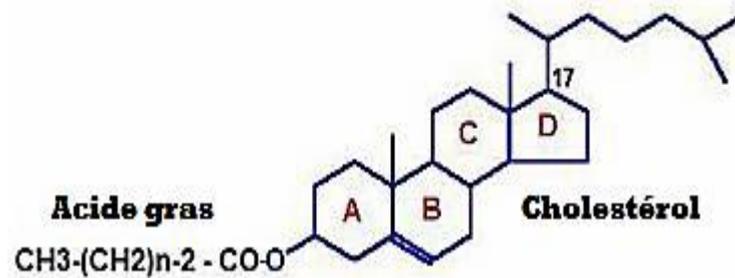


Figure 11. Structure chimique d'un stéride.

Exemple: le palmitate de cholestérol.

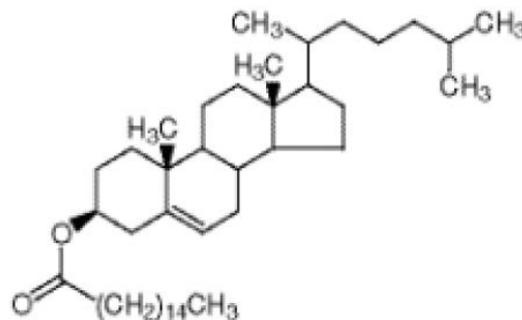


Figure 12. Structure chimique du palmitate de cholestérol [3].

V. Lipides complexes

Ils sont des hétéros lipides qui renferment en plus des éléments C, H, O du phosphore (P), de l'azote (N) ou du soufre (S).

Ils sont formés d'un alcool qui fixe un acide gras et/ou d'autres composés. On peut les classer en fonction de l'alcool :

- Soit le glycérol : on distingue : Les glycérophospholipides (Phosphore) et les glycéro glycolipides (sucre) ;
- Soit un alcool aminé: sphingosine qui définit les sphingolipides.

Ils sont des molécules amphiphiles car elles possèdent à la fois une fonction alcool polaire, et une chaîne hydrocarbonée apolaire.

Les lipides complexes sont les constituants essentiels des membranes biologiques (Figure 13). Par contre, ils n'ont aucun rôle énergétique.

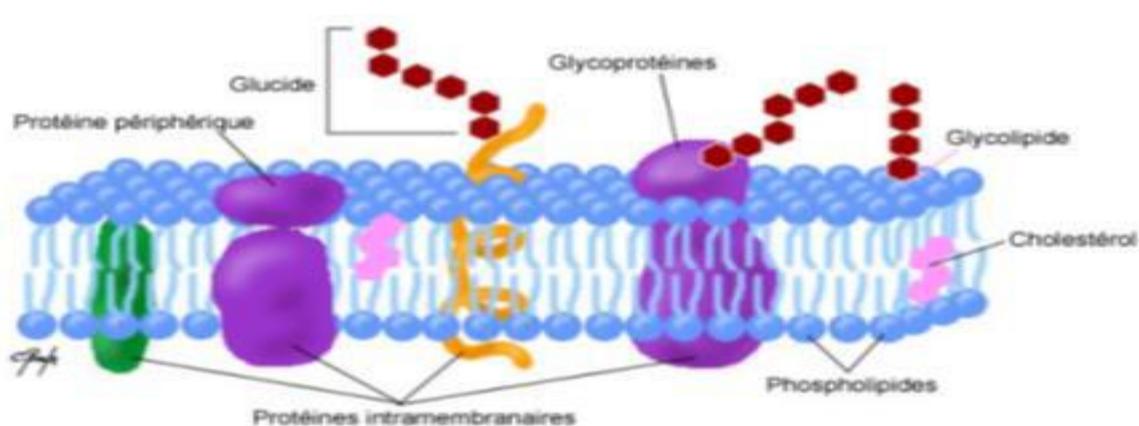


Figure 13. La composition des membranes biologiques [1].

V.1. Structure et propriétés des 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 sont constitués d'une molécule de glycérol sur laquelle sont estérifiées deux acides gras, la troisième fonction est estérifiée par une molécule d'acide phosphorique (Figure 14).

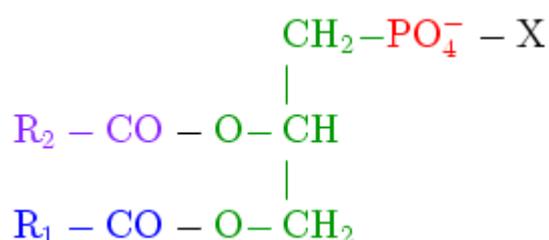


Figure 14. Formule générale d'un glycérophospholipide [3].

L'acide phosphatidique est l'élément de base des glycérophospholipides (Figure 15).

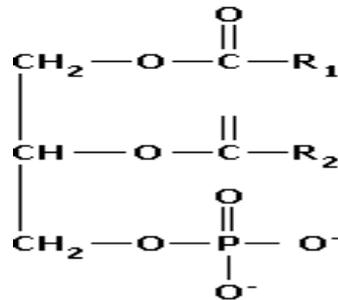


Figure 15. Structure d'un acide phosphatidique [3].

L'estérification de l'acide phosphatidique au niveau de son groupement phosphorique par un alcool donne naissance aux glycérophospholipides (Figure 16), on a 04 types selon la nature de l'alcool impliqué :

- **Phosphatidylsérines** : Acides Phosphatidiques + Sérine
- **Phosphatidyléthanamines** : Acides Phosphatidiques + Ethanolamine
- **Phosphatidylcholines (lécithines)** : Acides Phosphatidiques + Choline
- **Phosphatidylinositols** : Acides Phosphatidiques + Inositol

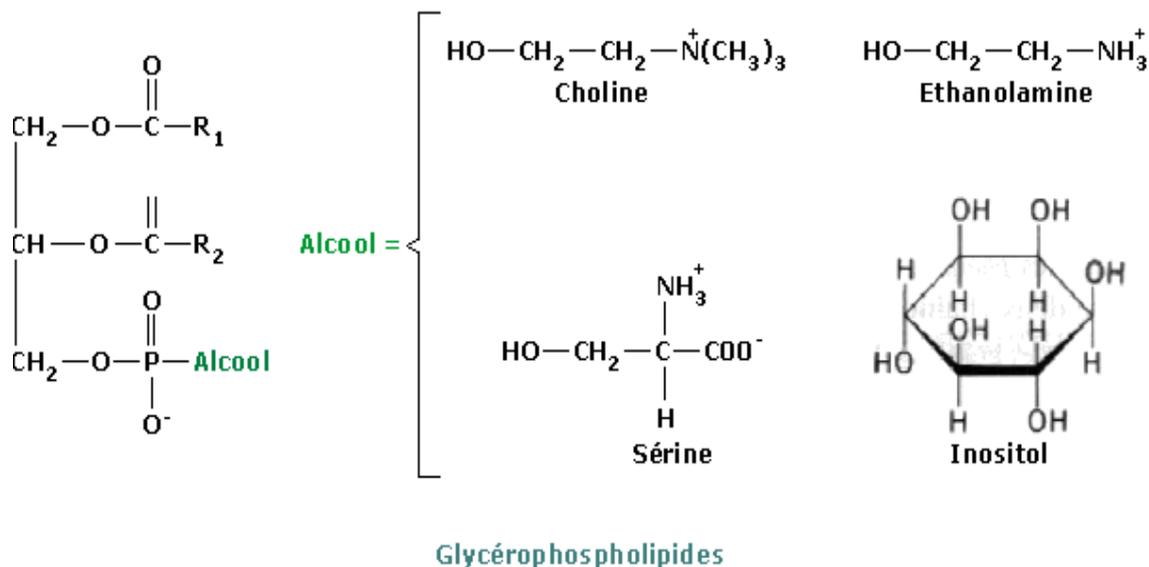


Figure 16. Formules des glycérophospholipides [3].

Assez rares sous cette forme les céramides font l'objet de substitutions au niveau de la fonction alcool primaire donnant naissance à d'autres sphingolipides : sphingomyelines et glycolipides.

La **Sphingomyéline** est un sphingosine+AG+Phosphorylcholine (Figure 19). On la trouve dans les tissus nerveux (gaine de myéline) et dans les membranes.

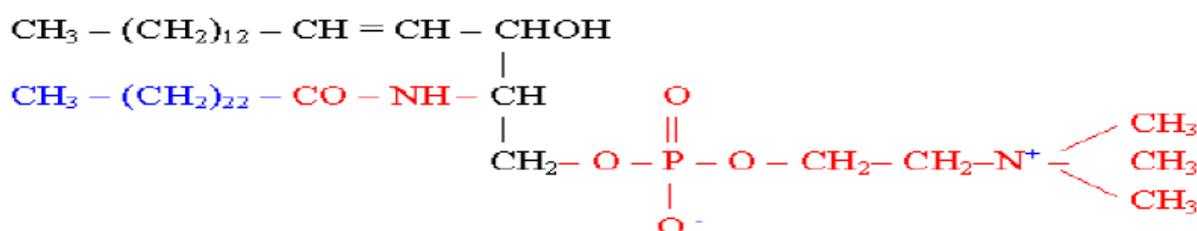


Figure 19. Structure d'un Sphingomyéline [2].

Dans les glycosphingolipides, le OH terminal de la sphingosine d'une ceramide est lié à un ose (hexose : glucose ou galactose) ou dérivé d'ose (hexosamine) par une liaison osidique, on obtient les glycosphingolipides (Figure 20). Ils sont abondants dans les membranes des neurones du cerveau.

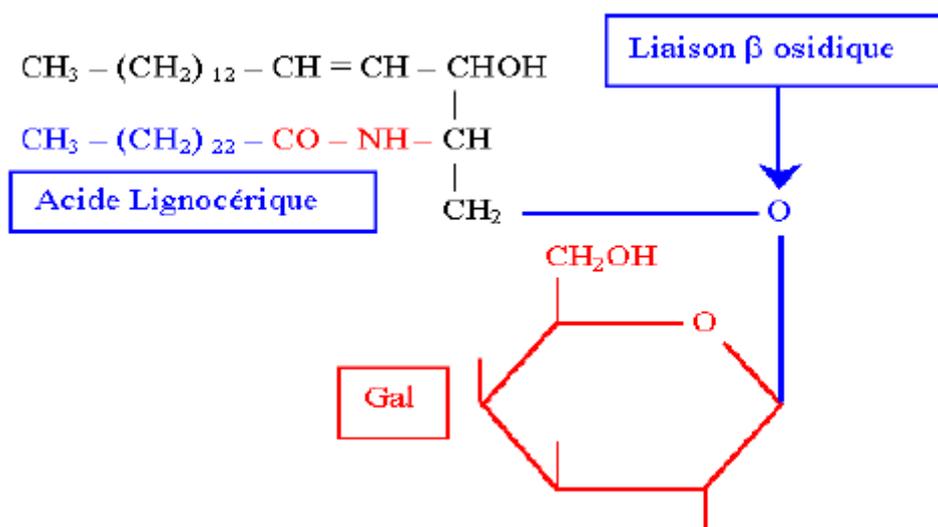


Figure 20. Structure d'un glycosphingolipide [3].