

Chapitre troisième : les lipides

Introduction

Les lipides sont des substances insolubles en milieu aqueux, mais solubles dans les solvants organiques : éthanol, chloroforme, éther, ... Ce sont les **huiles** (liquides) et les **graisses** (gélifiées ou solides). Ils représentent environ 20 % du poids du corps.

Ces substances sont caractérisées par la présence d'**acides gras** dans leurs molécules.

Les lipides possèdent des rôles essentiels :

- Rôle principalement énergétique, constituant une réserve considérable d'énergie disponible pour l'organisme. Ils peuvent être stockés en grande quantité dans les cellules adipeuses. Ces lipides sont appelés **lipides de réserve** (lipides simples).
- Ils sont une réserve énergétique mobilisable : 1g lipides → 9 Kcal.
- Contribution à la structure des parois, membranes, gaines. Ce sont des **lipides de structure** (lipides complexes).
- Rôle de transporteurs comme les lipoprotéines sériques, de protection et de défense comme les prostaglandines.
- Participation à la synthèse de certaines hormones stéroïdes (ex : le cholestérol) et certaines vitamines liposolubles : vitamines A, D, E et K.

1. Classification

Les lipides sont classés d'après les éléments qu'ils contiennent en :

1.1. Lipides simples

Ce sont des composés qui ne contiennent dans leurs molécules que du **carbone**, de l'**oxygène** et de l'**hydrogène**. Leur classification est basée sur la nature de l'alcool qui estérifie les acides gras :

- **Glycérides** : ce sont des esters de **glycérol** et d'acides gras ;
- **Stérides** : ce sont des esters de **stérol** et d'acides gras. Le stérol est un alcool de forme cyclique ;
- **Cérides** : ce sont des esters d'acides gras et d'alcools de longue chaîne aliphatique ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$).

1.2. Lipides complexes

Ils sont constitués des mêmes éléments que les lipides simples, mais ils possèdent en plus dans leurs molécules : de l'azote (N), du phosphore (P), ou des oses. On distingue, les glycérophospholipides, les sphingolipides et les plasmogènes.

2. Les acides gras

2.1. Structure

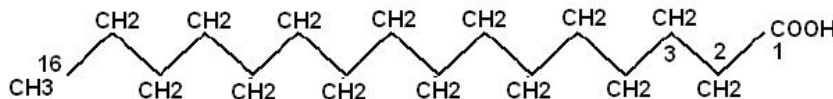
Ce sont des constituants caractéristiques des lipides. Ils sont peu abondants à l'état libre. Ce sont des acides généralement **monocarboxyliques** (COOH), **non ramifiés**, à **nombre pair** d'atomes de carbone, comprenant **au moins 4 carbones**. Ils peuvent être **saturés** ou possédant une ou plusieurs doubles liaisons (**insaturés**).

Par convention, on numérote les atomes de carbone à partir de celui qui porte la fonction **carboxyle**.

2.1.1. Les acides gras saturés

Leur formule est : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Leur point de fusion est d'autant plus élevé que le nombre d'atomes de carbone est grand (Weil, 1995).

La structure des acides gras les plus simples est du type :



Les principaux acides gras sont les suivants : indiqués avec le nombre de carbone et le point de fusion.

- Acide butyrique : C_4 $F = -8^\circ\text{C}$
- Acide myristique : C_{14} $F = +54^\circ\text{C}$
- Acide palmitique : C_{16} $F = +63^\circ\text{C}$
- Acide stéarique : C_{18} $F = +69^\circ\text{C}$
- Acide lignocérique : C_{24} $F = +84^\circ\text{C}$

Les acides gras sont insolubles dans l'eau car la majeure partie de la molécule (celle formée de CH_2) est hydrophobe. Seul le radical carboxylique est hydrophile. Ce caractère explique la disposition des lipides dans la membrane plasmique (Weil, 1995).

2.1.2. Les acides gras insaturés

Ils comportent **au moins** une double liaison $\text{C} = \text{C}$, c'est à dire qu'ils ne sont pas saturés en hydrogène. Un certain nombre d'acides gras importants ont une ou plusieurs doubles liaisons. Les acides gras *non saturés* (ou *désaturés*) ont un point de fusion toujours beaucoup plus bas que les acides gras saturés à même nombre d'atomes de carbones.

On indique la place de la double liaison par Δ suivi du numéro du carbone. Le carbone **n° 1** étant celui porteur du carboxyle (COOH). On distingue :

➤ Les acides gras monoinsaturés :

Ils ne comportent qu'une seule double liaison. Deux acides gras importants à 16 et 18 atomes de carbones (Weil, 1995) :

- L'**acide palmitoléique** : $\Delta^9 \text{C}_{16}$ ($F = +0.5^\circ\text{C}$) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
- L'**acide oléique** : $\Delta^9 \text{C}_{18}$ ($F = +16^\circ\text{C}$) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

- l'**acide nervonique** : $\Delta^{15} C_{24}$: $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{13}-COOH$ (dans les cellules nerveuses).

➤ **Les acides gras polyinsaturés :**

Ils comportent plusieurs doubles liaisons. Les doubles liaisons ne sont généralement pas conjuguées (elles sont séparées par un méthylène $-CH_2-$), mais on rencontre des cas de conjugaison chez certains végétaux. Les acides gras à plusieurs doubles liaisons sont indispensables pour l'homme, qui ne peut les synthétiser. Les principaux sont :

*** Deux doubles liaisons :**

l'**acide linoléique** : $\Delta^{9,12} C_{18}$ (F= $-5^\circ C$) : $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

*** Trois doubles liaisons :**

l'**acide linoléique** : $\Delta^{9,12,15} C_{18}$ (F= $-11^\circ C$) : $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

*** Quatre doubles liaisons :**

l'**acide arachidonique** : $\Delta^{5,8,11,14} C_{20}$ (F= $-50^\circ C$).

2.1.3. Les acides gras hydroxylés

* **Saturés** : l'**acide cérébronique** : C_{24} . $CH_3-(CH_2)_{21}-CH-OH-COOH$

* **Insaturé** : l'**acide ricinoléique** : C_{18} . $CH_3-(CH_2)_5-CH-OH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

2.1.4. Les acides gras inhabituels ou spéciaux

Certaines structures particulières peuvent se rencontrer ; ramification, nombre impair d'atomes de carbones, les deux (ramification et nombre impair d'atomes de carbone), triple liaison, cyclisation.

Exemple : Acide gras ramifié. L'acide 15 méthyl-héxadécaénoïque : $(CH_3)_2-CH-(CH_2)_{13}-COOH$

Ce type d'acides gras est particulièrement abondant chez les bactéries GRAM positif (G^+).

2.2. Propriétés physiques

2.2.1. Le point de fusion

Dans la série des acides gras saturés naturels, le point de fusion croît avec la condensation d'atomes de carbone. Les termes inférieurs, jusqu'à l'**acide caprique** C_{10} (F= $31,5^\circ C$) sont liquides à température ambiante. Puis on a des acides gras solides, l'**acide laurique** C_{12} (F= $44^\circ C$).

L'introduction dans la chaîne d'une double liaison provoque un abaissement du point de fusion. La présence de plusieurs doubles liaisons ne fait qu'accentuer le phénomène (Weil, 1995).

Tableau 2 : point de fusion de certains acides gras.

Acide gras	Point de fusion ($^\circ C$)
C_{18} : 0 (double liaison)	69
C_{18} : 1 double liaison	16
C_{18} : 2 doubles liaisons	-5

C ₁₈ : 3 doubles liaisons	-11
--------------------------------------	-----

2.2.2. Le point d'ébullition

Pour les acides gras saturés, le point d'ébullition (P.E) croit avec le poids moléculaire. Au-delà de l'acide laurique (C₁₂) sous pression ordinaire, on a décomposition avant ébullition (Acide palmitique C₁₆. PE=390°C). L'introduction d'une ou plusieurs doubles liaisons ne modifie que peu le point d'ébullition.

2.2.3. La solubilité

Les acides gras de 1 à 4 atomes de carbones sont solubles dans l'eau à toute proportion. Puis la solubilité décroît rapidement pour devenir pratiquement nulle au-delà de C₁₂. La solubilité dans l'eau est en effet due au groupement COOH polaire. La chaîne aliphatique étant hydrophobe, il vient un point où l'insolubilité de chaîne l'emporte sur la solubilité du groupement hydrophile COOH. Pour les acides gras insaturés naturels, ils sont tous à plus de 10 Carbone ; ils sont insolubles.

Les acides gras, qui sont des substances lipidiques sont solubles dans les solvants organique. Pour les acides gras saturés, la solubilité décroît, quelque soit le solvant considéré, avec la longueur de la chaîne. Elle croit avec la température.

L'insaturation accroît la solubilité, et à longueur de chaîne égale les acides gras insaturés sont d'autant plus solubles qu'il y a de doubles liaisons. Ils conservent cette solubilité élevée à basse température (-30°C à -70°C).

2.3. Propriétés chimiques

2.3.1. Propriétés dues au groupement carboxylique (COOH)

A. Saponification ou salification

Les acides gras sont des acides faibles. Ils réagissent avec les bases minérales pour donner des sels ou (**savon**). Les plus connus sont les savons de Na (sodium) et K (potassium).



Ces savons de bases alcalines sont solubles dans l'eau et ont des caractéristiques de détergence. On les prépare par action de NaOH ou KOH sur les acides gras, ou plutôt sur les matières grasses (huiles et graisses).

* **Indice d'acidité** : c'est la mesure de la quantité d'acides gras libres se formant au cours du temps, principalement sous l'action des lipases microbiennes. Elle s'exprime par le nombre de **mg de potasse (KOH)** nécessaires pour neutraliser les acides gras présents par **1 g de matière grasse**.

* **Indice de saponification** : correspond au nombre de **mg de potasse** nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans **1 g de matière grasse**. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de plus faible poids moléculaire.

B. Estérification

L'estérification est une condensation entre un *acide* et un *alcool*, différente de la réaction acide-base car l'acide réagit ici par un OH et non pas comme un acide par son H mobile, avec élimination d'une molécule d'eau.

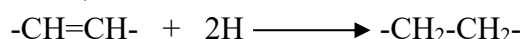


Les matières grasses sont des esters du **glycérol** et d'**acide gras**.

2.3.2 Propriétés dues à la présence de doubles liaisons

A. Hydrogénation

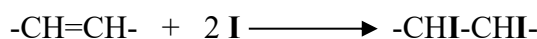
En présence d'un catalyseur convenable, la ou les doubles liaisons d'un acide gras insaturé peuvent fixer deux atomes d'hydrogène par double liaison en donnant l'acide saturé correspondant. C'est-à-dire un corps dont le point de fusion est nettement supérieur (une vingtaine de °C au minimum par double liaison saturée).



Cette technique appliquée industriellement est largement utilisée dans la fabrication de corps gras pour modifier la consistance des huiles et graisses tel que la fabrication de la margarine alimentaire. La margarine est constituée d'une émulsion stabilisée d'huiles et de graisses végétales (phase solide 85%) et d'eau (phase liquide 15%). Sa fabrication commence par une hydrogénation plus ou moins forte des huiles et des graisses puis un barattage suivi d'un refroidissement.

B. Halogénéation ou fixation des Halogènes

Il s'agit d'une réaction générale des doubles liaisons qui fixent facilement une molécule d'halogènes. Une des applications de cette propriété est la détermination de l'**indice d'iode** qu'on utilise d'un point de vu analytique pour évaluer le degré d'insaturation des acides gras entrant dans la constitution d'un lipide.



***Indice d'iode** : c'est la quantité en **g d'iode** que peuvent fixer **100g de matière grasse**.

C. Oxydation

➤ Oxydation par les réactifs chimiques

Si l'on fait réagir un oxydant relativement fort comme le KMnO_4 concentré en milieu alcalin, on provoque la rupture de la chaîne au niveau de la double liaison avec formation de deux acides dont l'identification permet de déterminer l'emplacement de la double liaison :

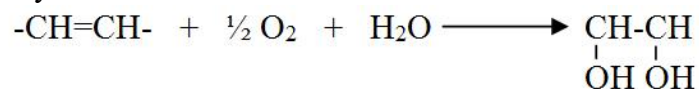


Ainsi par oxydation poussée de l'**acide oléique**, on obtient :

- l'**acide pélargonique**, monoacide en C_9 : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

- l'**acide azélaïdique**, diacide en C_9 : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Si l'on opère par contre avec des oxydant doux tel que le KMnO_4 dilué en solution alcaline, on a simplement hydroxylation de la double liaison et formation d'un dérivé hydroxylé :



➤ *Auto-oxydation à l'air*

La réaction d'oxydation spontanée des acides gras et de leurs esters abandonnés au contact de l'air a été beaucoup étudiée. Elle conduit en effet à la rupture des chaînes carbonées avec formation de produits volatils, carboxylés en général, à odeur souvent désagréable. Cette réaction est à l'origine d'une altération courante des matières grasses naturelles appelée « **le rancissement** ».

➤ *Oxydation enzymatique*

On s'intéresse actuellement à des phénomènes enzymatiques qui provoquent dans les graines de céréales ou des légumineuses et leurs dérivés (farines) des altérations du goût de type rancissement ou des décolorations (par destruction des pigments caroténoïdes ou même des chlorophylles).

Ces réactions sont catalysées par les lipoxygénases ou lipoxydases qui catalysent la fixation d'oxygène O₂ atmosphérique au niveau des doubles liaisons non conjuguées d'acides gras **di-** ou **tri-**insaturés de type linoléique ($\Delta^{9,12}$ C₁₈) ou linoléique ($\Delta^{9,12,15}$ C₁₈) avec formation d'hydroperoxyde.

3. Les glycérides ou Acylglycérols

3.1. Définition

Les glycérides sont des lipides simples. Ce sont des esters d'**acides gras** et du **glycérol**. Le glycérol est un tri alcool, liquide visqueux, incolore et de saveur sucrée dont la formule est :



Les glycérides sont présents dans la quasi-totalité des tissus, en particulier les tissus adipeux (90% des lipides).

3.2. Structure

Une molécule de glycérol peut estérifier **1**, **2** ou **3** molécules d'acides gras, ce qui donne respectivement des **mono**, **di**, ou **triglycérides**.

3.2.1. *Les monoglycérides*

Résultent de l'estérification d'une fonction hydroxyle du glycérol par un acide gras. On distingue deux configurations :

α -monoglycéride et β -monoglycéride selon si l'acide gras estérifie la fonction la fonction alcool secondaire ou primaire.



Figure 31 : structure d'un monoglycéride.

3.2.2. *Les diglycérides*

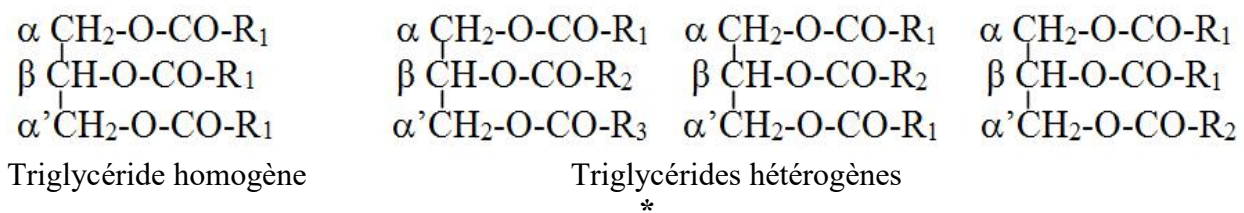
Résultent de l'estérification de deux fonctions hydroxyles du glycérol par deux acides gras identiques ou différents.

**Figure 32** : structure d'un diglycérider.

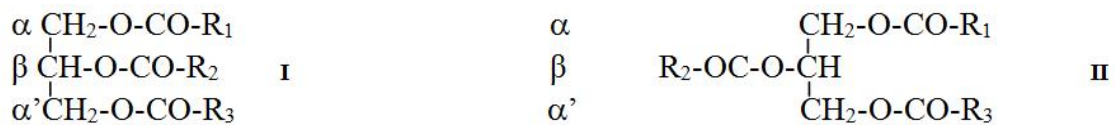
Si $R_1=R_2$ (les deux acides gras sont identiques), le diglycérider est dit homogène. Dans le cas contraire (les deux acides gras sont différents), le diglycérider est hétérogène.

3.2.3. Les triglycérider

Résultent de l'estérification des trois fonctions hydroxyles du glycérol par trois acides gras identiques ou différents. S'il s'agit du même acide gras, le triglycérider est homogène (ou simple) et s'il s'agit d'acides gras différents, le triglycérider est hétérogène (ou complexe, ou mixte).

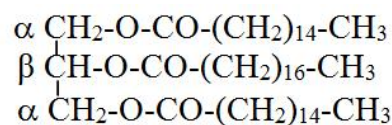
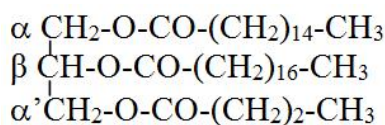
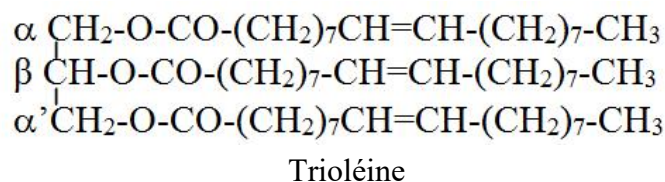
**Figure 33** : structure d'un triglycérider.

Dans le cas des triglycérider, le carbone β du glycérol est asymétrique. Deux isomères sont possibles :

**Figure 34** : isomères d'un triglycérider.

La plupart des glycérids naturels sont de type **II**.

- Quelques exemples de triglycérider :



α -palmito- β -stéaro- α' -butyrine

dipalmito-stéarine : (α -palmito- β -stéaro- α' -palmitine)

Figure 35 : exemples de triglycéride.

3.3. Propriétés physiques

3.3.1. Solubilité

Les glycérides sont solubles dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'alcool à chaud et l'acétone. Cependant, ils sont insolubles dans l'eau.

3.3.2. Point de fusion

Leur point de fusion dépend de leur composition en acides gras. Il est inversement proportionnel à la quantité d'acides gras insaturés. Le point de fusion diminue lorsque le nombre d'acides gras insaturés augmente.

3.4. Propriétés chimiques

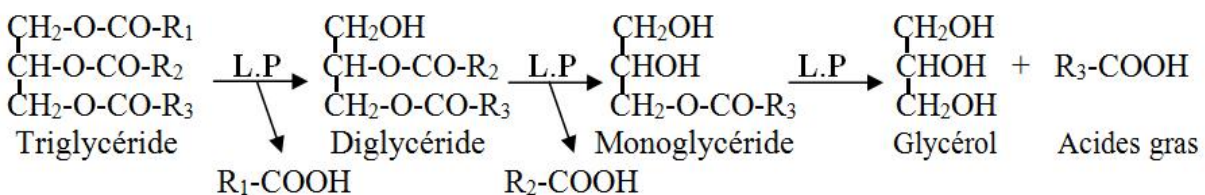
3.4.1. Hydrolyse des glycérides

Les liaisons esters sont facilement hydrolysables, soit dans un milieu acide ou en présence d'enzymes.

A. Hydrolyse acide : en présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 5%, les liaisons esters sont rompues en donnant dans l'hydrolysate, un mélange de glycérol et d'acides gras.

*Figure 36* : hydrolyse acide d'un triglycéride.

B. Hydrolyse enzymatique : par action des Lipases Pancréatiques, on observe une hydrolyse conduisant au même résultat final que celui de l'acide. Mais l'hydrolyse enzymatique se fait de manière progressive, en passant par les étapes intermédiaires de diglycérides et de monoglycérides.

*Figure 37* : hydrolyse enzymatique d'un triglycéride.

3.4.2. Saponification des glycérides

Le traitement d'une **glycéride** par une **base** telle que la potasse, conduit à la formation de **sels** ou de **savons** et du **glycérol** ; c'est la **saponification**. Pour saponifier une molécule de triglycéride, on utilise trois molécules de KOH.

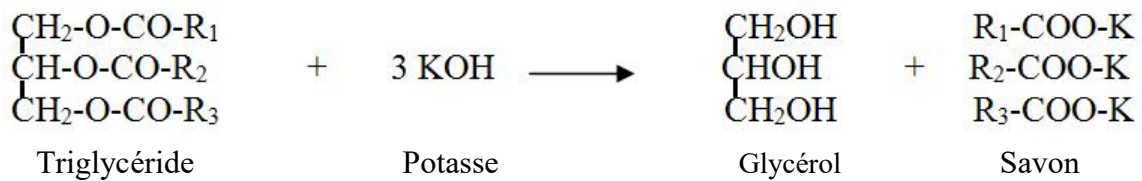


Figure 38 : saponification d'un triglycéride.

3.4.3. Alcoolyse des glycérides

Les **glycérides** traitées par un **alcool** (méthanol ou éthanol) fournissent des **esters** méthyliques ou éthyliques et du **glycérol**.

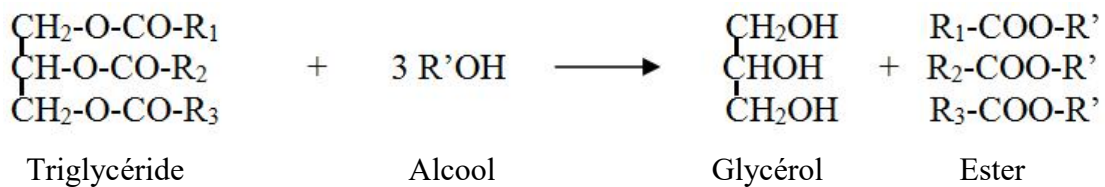
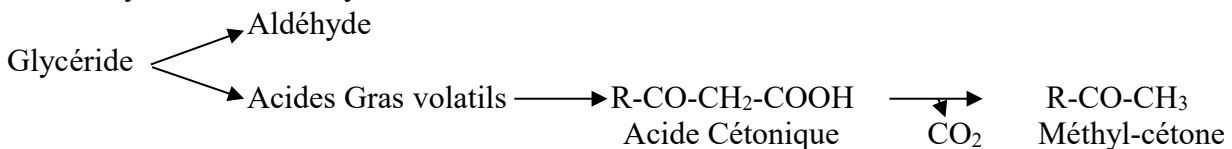


Figure 39 : alcoolyse d'un triglycéride.

3.4.4. Rancissement des glycérides

Le rancissement provient de l'oxydation des doubles liaisons des acides gras insaturés en liaisons éthyliques. Cette réaction d'oxydation entraîne la rupture de la chaîne carbonée au niveau de la double liaison en formant des aldéhydes et des acides gras volatils, ce qui donne une odeur rance désagréable des corps gras oxydés.

Cette dégradation peut conduire à des acides cétoniques qui donnent, suite à une décarboxylation, des méthyl-cétones.



4. Les lipides complexes

4.1. Les phosphoglycérides

L'acide phosphorique peut estérifier l'une des fonctions alcool du glycérol pour former un acide glycéro-phosphorique. Les phosphoglycérides sont des esters mixtes ; deux acides gras et un acide phosphorique (acide phosphatidique dans beaucoup de glycérides). Ils possèdent une extrémité polaire ou hydrophile, et une extrémité apolaire ou hydrophobe. De ce fait ils sont appelés : lipides polaires ou amphipatiques.

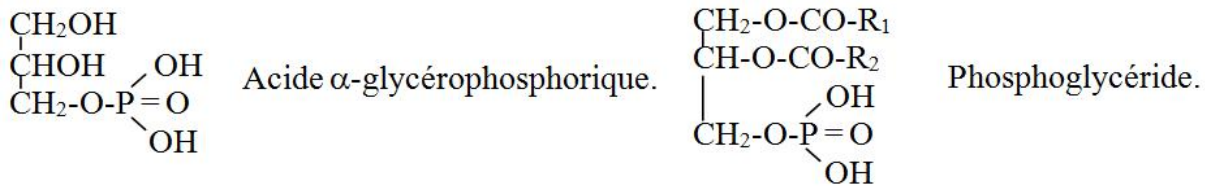


Figure 40 : structure d'un phosphoglycéride.

Les phosphoglycérides majeurs des végétaux supérieurs et des animaux sont :

- La phosphatidyl éthandamine (**Céphaline**), et la phosphatidyl choline (**Lécithine**) qui sont les lipides majeurs des membranes cellulaires.

Les phosphoglycérides sont présents notamment dans le tissu nerveux, cérébral, jaune d'œuf, graines, etc.

4.2. Les sphingolipides

Ce sont d'importants constituants des membranes cellulaires, et sont aussi présents en grandes quantités dans le cerveau et le tissu nerveux. Ce sont des lipides complexes dont l'alcool n'est plus le glycérol mais un **amino-alcool** à longue chaîne, le plus fréquent est la **sphingosine**, lié à un acide gras par sa fonction amine par une liaison amide (non plus une liaison ester comme dans les glycérides).

4.2.1. Sphingomyéline ou sphingophospholipides

La sphingosine est liée d'une part à une phosphoryl-choline par sa fonction alcool primaire et d'autre part à un acide gras par sa fonction amine.

4.2.2. Cérébrosides ou sphingoglycolipides

Les sphingoglycolipides sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs oses. Dans le cas des cérébrosides, l'ose est le galactose ; ce sont donc des galactolipides. Parfois le galactose est estérifié par une molécule d'acide sulfurique, ce qui donne une **sulphatide-cérébroside**. Les sulphatides sont localisées dans le tissu rénal et nerveux.

4.3. Les plasmalogènes

Ce sont des glycérophospholipides dont une molécule d'aldéhyde à longue chaîne est unie par une liaison cemi-acétalique avec une fonction alcool primaire du glycérol.

On rencontre ce type de lipides complexes dans les muscles, cœur, sperme, etc.

5. Les lipides insaponifiables

Les cellules contiennent en petite quantité des lipides dits **insaponifiables**. Ce sont des lipides qui ne peuvent être hydrolysés en milieu basique. Certains d'entre eux possèdent des fonctions biologiques très importantes comme dans la synthèse d'hormones et des vitamines.

5.1. Les stérides

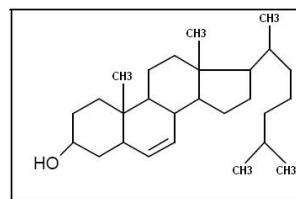
Ce sont des lipides insaponifiables possédant un noyau polycyclique. Les stérides sont le produit d'estérification de la fonction alcool des stérols par des acides gras. Exemple : l'oléate du cholestérol.

Les stéroïdes ou stérols constituent une famille de composés très nombreux et très variés d'activités biologiques très diverses.

5.1.1. *Le cholestérol*

Le cholestérol est un stéroïde animale de formule $C_{27}H_{45}OH$, répandu chez la plupart des animaux et très rare chez les végétaux et les microorganismes. C'est le stéroïde le plus abondant des membranes et lipoprotéines du plasma sanguin. Son point de fusion est très élevé ($180^{\circ}C$), insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, chloroforme, benzène ou l'alcool à chaud.

Le cholestérol est un précurseur de nombreux autres stéroïdes.



Cholestérol

Figure 41 : structure du cholestérol.

5.1.2. *Les acides biliaires*

L'acide glycocholique et l'acide taurocholique sont des détergents qui émulsionnent les lipides intestinaux.

5.1.3. *Hormones stéroïdes*

Les corticostéroïdes sont sécrétés par la corticosurrénale ou cortex-surrénalienne. Ils contrôlent le métabolisme hydrominéral, en déterminant l'élimination rénale du Na et la rétention du K.

5.1.4. *La vitamine D*

Calciférol ou facteur antirachidique, dont le rôle essentiel est de corriger l'apport calcique ou le déséquilibre dans le rapport Ca/P. Elle accroît l'absorption du calcium et son insolubilisation sur le tissu osseux.

5.2. Les terpènes

Ce sont des constituants lipidiques mineurs des cellules.

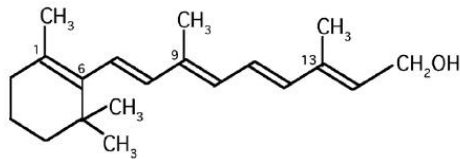
5.2.1. *Carotène*

Comportent un grand nombre de doubles liaisons conjuguées, ce qui leur confère une coloration jaune ou rouge, tel que les Carotènes α et β qui sont les pigments de la carotte.

5.2.2. Vitamine A

L'organisme scinde en effet le carotène en Rétinal (aldéhyde de la vitamine A), qui peut ensuite être réduit en alcool, **le Rétinol**.

La vitamine A, a un effet sur la croissance de l'animal, la protection des tissus épithéliaux et joue le rôle d'un cofacteur dans le processus de la vision.



Vitamine A : Rétinol

Figure 42 : structure du rétinol (vitaminé A).