

## Lipides simples et complexes

### Plan :

#### **A. LES LIPIDES SIMPLES**

##### **1. LES GLYCÉRIDES**

- 1.1 Définition
- 1.2. Nomenclature
- 1.3. Propriétés physiques des triglycérides
- 1.4. Propriétés Chimiques des triglycérides

##### **2. LES CÉRIDES**

##### **3. STÉRIDES**

#### **B. LES LIPIDES COMPLEXES**

##### **1. Introduction**

##### **2. les glycérophospholipides**

- 2.1 Acides phosphatidiques
- 2.2 Propriétés des glycérophospholipides
  - 2.2.1 Propriétés physique
  - 2.2.2 Propriétés chimiques
- 2.3 Phosphatidylcholines
- 2.4 Phosphatidyl sérine
- 2.5 Phosphatidyl éthanolamine (céphaline)

##### **3. les sphingolipides**

- 3.1 acyl-sphingosine ou céramide
- 3.2 phosphosphingolipides
- 3.3 glycosphingolipides ou glycolipides

## A. LES LIPIDES SIMPLES

### Définition

Les lipides simples ou homolipides sont des composés ternaires (C, H, O). Ils sont neutres et classés selon l'alcool qui estérifie l'acide gras:

- LES GLYCÉRIDES : l'alcool est le glycérol.
- LES CÉRIDES. estérifiés par des alcools à longue chaîne.
- LES STÉRIDES. estérifiés par un alcool polycyclique

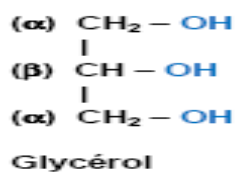
## 1. LES GLYCÉRIDES

### 1.1. Définition:

Les glycérides sont:

- des lipides simples.
- les lipides les plus répandus chez les animaux et les végétaux.
- Ce sont des lipides de réserve.
- Les glycérides sont des esters de glycérol et d'acides gras.

Le glycérol: est un trialcool (2 positions  $\alpha$  et 1 position  $\beta$ )



### 1.2. Nomenclature:

La nomenclature dépend de:

#### a) la nature des AG:

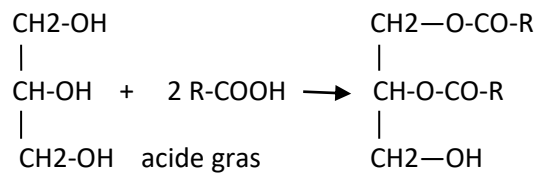
- Un glycéride est homogène ou simple, lorsque les molécules d'acides gras sont identiques.
- Un glycéride est hétérogène ou mixte lorsque les molécules d'acides gras estérifiant le glycérol sont différentes.

#### b) Nombre et positions des estérifications:

##### 1) Estérification du glycérol par un acide gras :



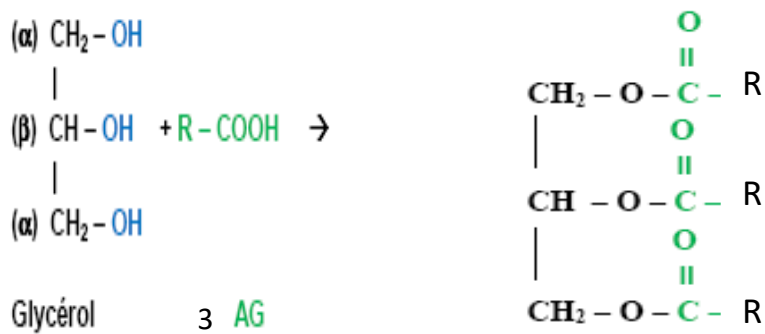
2) Estérification de 2 fonctions alcoolique du glycérol:



$\alpha, \beta$  Diglycérade ou  $\alpha, \beta$  Diacylglycérol

3) Estérification des 3 fonctions alcools du glycérol:

- Si l'on estérifie le glycérol avec trois acides gras, on obtient un triglycérade ou triacylglycérol

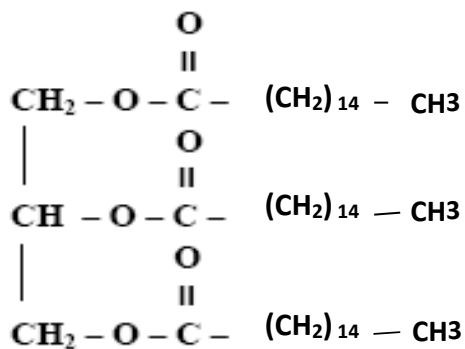


Exemples:

- Glycérol estérifié par 3 acides palmitique C16:0

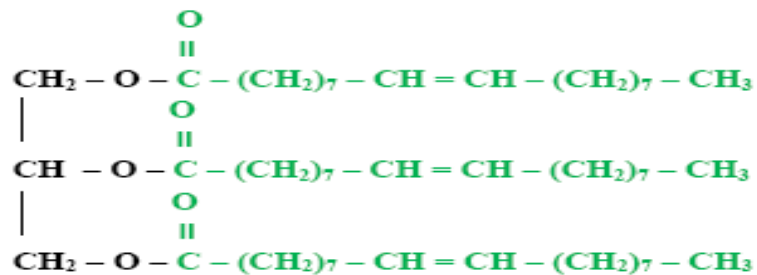
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$  TG Homogène.

Tripalmitine



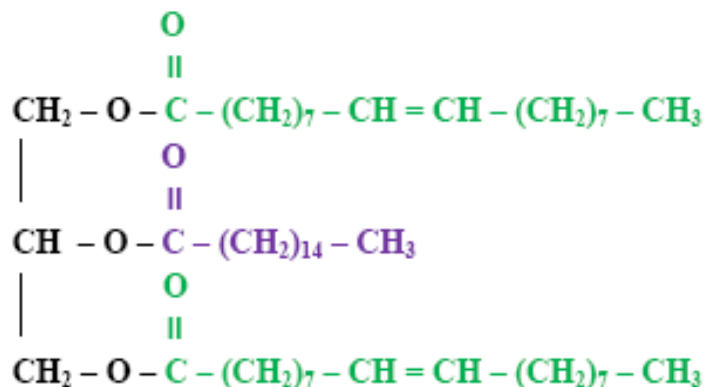
- Triglycéride homogène:

**Trioléine** (glycérol estérifié par 3 acides oléiques C18:1 $\Delta^9$ .TG de l'huile d'olive)



- Triglycéride hétérogène:

$\beta$  palmito dioleine



### 1.3. Propriétés physiques des triglycérides:

#### 1.3.1 Solubilité:

- Les triglycérides sont insolubles dans l'eau (non polaire, hydrophobe).
- ils sont solubles dans le benzène, chloroforme, l'éther, l'alcool à chaud et l'acétone.

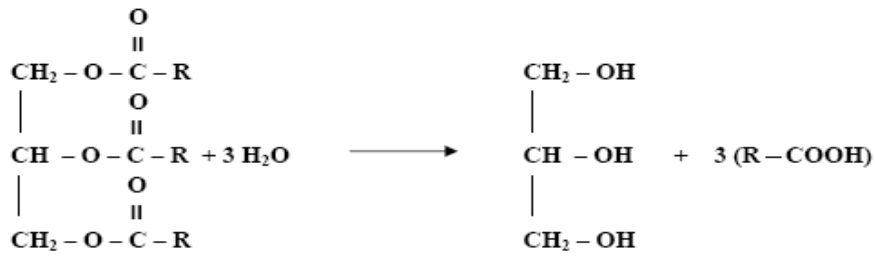
#### 1.3.2. Point de fusion:

- il est abaissé lorsque la quantité des acides gras insaturés augmente.

### 1.4. Propriétés Chimiques des triglycérides

#### 1.4.1 HYDROLYSE DES TRIGLYCERIES :

- L'hydrolyse chimique des TG est une réaction longue et difficile. elle se fait à chaud en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5%, les liaisons esters vont être rompues avec libération du glycérol et des acides gras.



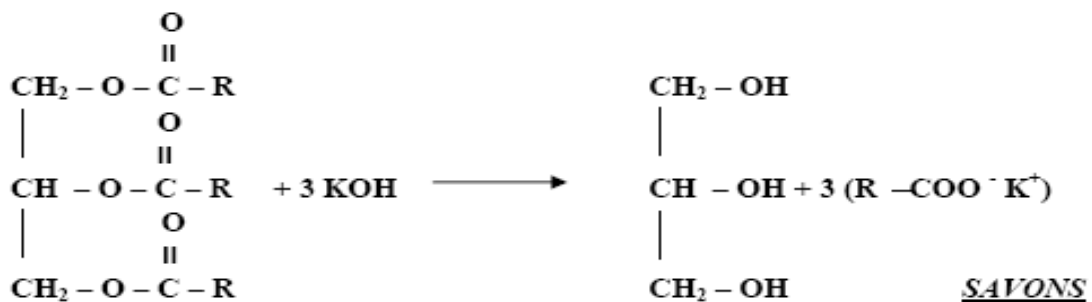
➤ l'hydrolyse enzymatique est progressive, mais le résultat final est le même.

- Triglycéride  $\longrightarrow$  Diglycéride+ AG (acide gras)
- Diglycéride  $\longrightarrow$  Monoglycéride+ AG.
- Monoglycéride  $\longrightarrow$  Glycérol+ AG.

L'enzyme est une lipase présente dans le suc pancréatique, les parois intestinales, le tissu hépatique et le tissu adipeux.

#### 1.4.2 SAPONIFICATION DES TRIGLYCERIDES:

- La réaction de saponification correspond à la coupure des liaisons esters par l'action la soude(NaOH) ou la potasse(KOH) à chaud.



Ce procédé est utilisé pour la fabrication des savons.

Cette réaction permet de caractériser les huiles et les graisses par leur indice de saponification.

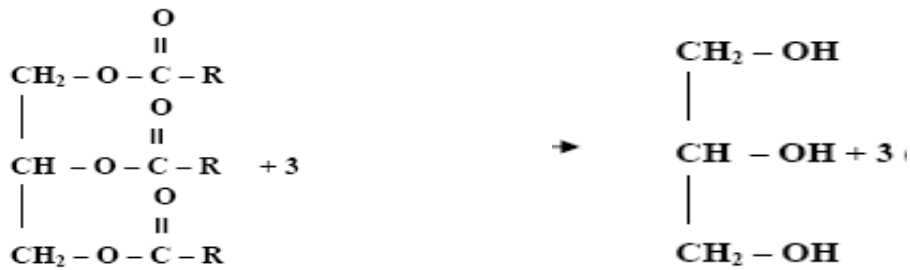
Il faut 3 KOH par molécule de triglycéride.

- **Définition de l'indice de saponification:**

**C'est la quantité de KOH en (mg) nécessaire pour saponifier 1 g de graisse.**

- Donc : plus le poids moléculaire des triglycérides sera faible (acide gras à chaînes courtes), plus le nombre de ces molécules sera grand et plus le nombre de molécules de KOH nécessaire sera élevé.
- L'huile d'olive a un indice de saponification bas, donc elle contient des triglycérides dont les acides gras sont à longue chaîne.

### 1.4.3 Alcoolyse des triglycérides:



TG homogène

Esters méthylique d'AG

- TG + méthanol=glycérol+esters méthylique d'AG.
- TG + éthanol=glycérol+esters éthylique d'AG.

### 1.4.4 Rancissement des triglycérides:

C'est la conséquence de l'oxydation des liaisons éthyléniques des acides gras.

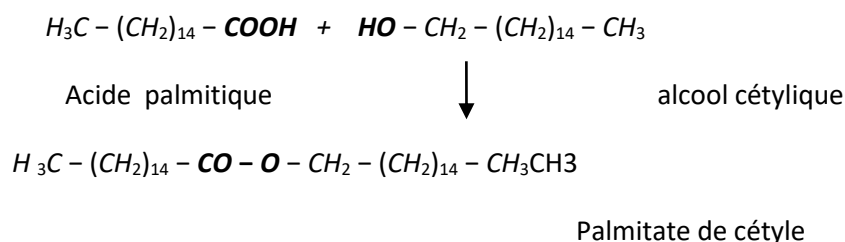
L'oxydation de la chaîne peut conduire à la rupture de la chaîne au niveau de la double liaison libérant des aldéhydes et des acides volatiles. Ceci est à l'origine des corps gras oxydés.

## 2. LES CÉRIDES

- Ce sont des esters d'acides gras à longues chaînes (C14 à C36) et d'alcools à longues chaînes (16 à 30 C).
- Ce sont des lipides constitutifs **des cires animales** (Abeilles, blanc de baleine), végétales (revêtement des feuilles) et bactériennes (paroi des bacilles comme dans le cas du BK).
- Insolubles dans l'eau.
- Solubles dans les solvants organiques à chaud.
- Leur point de fusion est élevé (60° à 100°).
- Rôle biologique: revêtement de protection (imperméable à l'eau.)

**Les cérides = Association d'un acide gras avec un alcool à longue chaîne hydrocarbonée**

**Exemple :** Par exemple, le **palmitate de cétyle** présent dans le [spermaceti](#) (blanc de baleine):

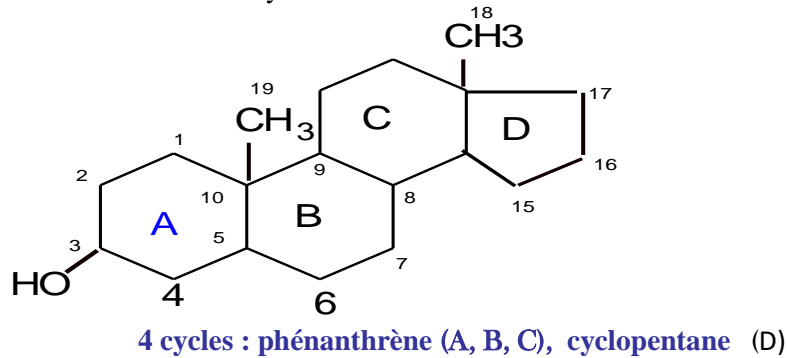


## 3. LES STÉRIDES

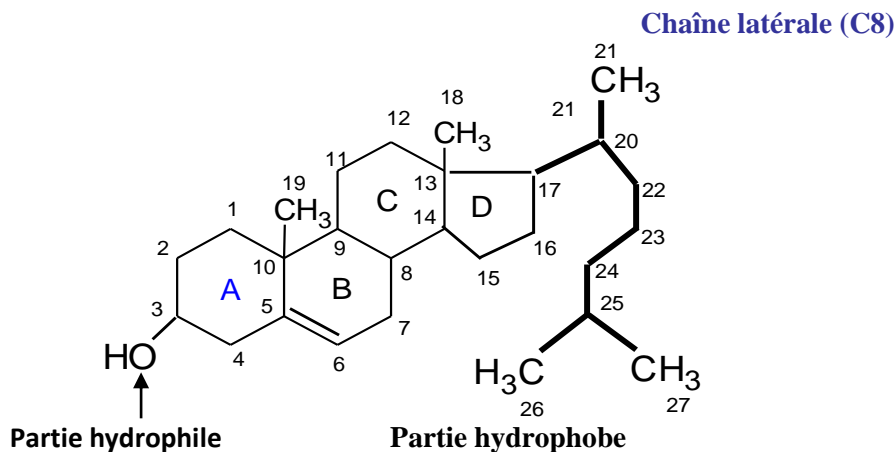
- Ce sont des esters d'acides gras et d'alcools: les stérols dont le représentant majeur est le **cholestérol**.  
**Exemple:** oléate de cholestérol, palmitate de cholestérol et stéarate de cholestérol.
- Le mélange des 3 stérides constitue la lanoline (extraite de la graisse de laine de mouton), et employée en thérapeutique dermatologique.

Ce sont des composés qui sont uniquement d'origine animale. Le cholestérol est estérifié par du palmitate, du stéarate et de l'oléate

**Stérol** = noyau stéroïde



### Structure du Cholestérol



Existe sous 2 formes :

- \* **Cholestérol libre** (amphipatique)
- \* **Cholestérol estérifié** (hydrophobe)

#### 3.1 Cholestérol libre

Le cholestérol  $C_{27}H_{45}OH$  est une molécule amphipathique, présente:

- Une tête polaire hydrophile, le groupement hydroxyl (OH) en C3.
- Une partie non polaire donc hydrophobe, le noyau stéroïde prolongé de la chaîne latérale en C17
- Le cholestérol est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool chaud....

#### 3.2 Cholestérol estérifié

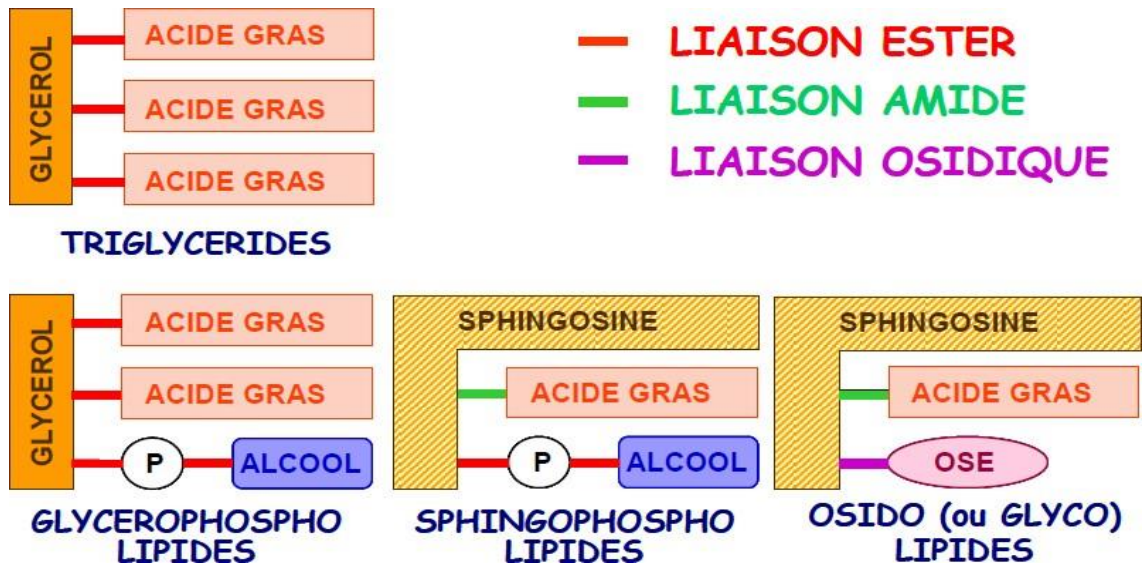
La fonction OH du cholestérol peut être estérifiée par un acide gras qui rend la molécule totalement insoluble dans l'eau.

Le cholestérol estérifié donne des stérides.

Exemple: palmitate de cholestérol.







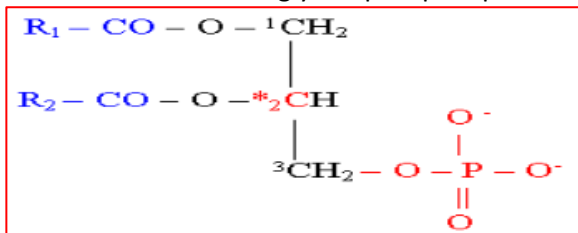
## 2. les glycérophospholipides:

Sont des dérivés de l'acide phosphatidique.

### 2.1. Acides phosphatidiques

Ce sont des esters phosphoriques de diglycérade ( diglycérades avec un phosphate en Cα').

- Les acides gras ont un nombre de carbone > à 14, habituellement 16 à 18 C.
- L'acide gras en β est insaturé.
- Présence d'une charge négative sur le groupement phosphate à pH=7.
- Tous les glycérophospholipides dérivent de cette structure.



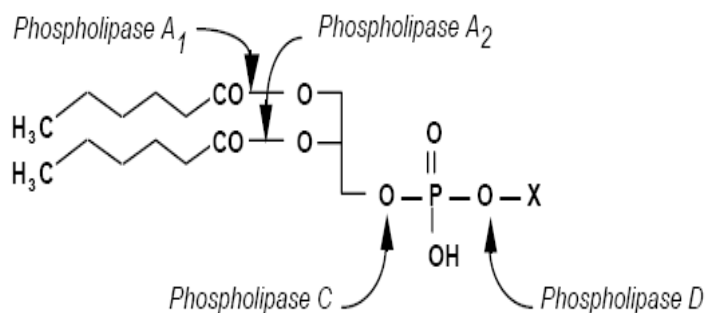
Dans les glycérophospholipides, un alcool polaire(X) est uni au Cα' du glycérol par une liaison phosphodiester.



## b) Hydrolyse enzymatique:

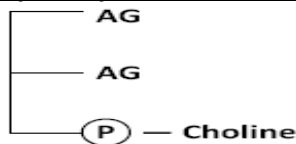
Réalisée par des phospholipases spécifiques de chaque liaison: phospholipase A1, A2, B, C, D.

- **Phospholipase A1** enlève l'acide gras lié à la fonction alcool primaire du **glycérol**, libérant un acide gras et un lysophospholipide ;
- **Phospholipase A2** enlève l'acide gras lié à la fonction alcool secondaire du glycérol, libérant un acide gras et un lysophospholipide ;
- **Phospholipase B** enlève les deux acides gras liés aux fonctions alcool primaire et secondaire du glycérol, libérant deux acides gras et un glycérophosphorylcool ;
- **Phospholipase C** intervient sur la fonction **ester** liant le glycérol et le **phosphate**, libérant un diglycéride et un phosphoalcool ;
- **Phospholipase D** (EC 3.1.4.4.) lyse la fonction ester entre la fonction acide du phosphate et l'alcool, libérant un phosphatidate et un alcool.

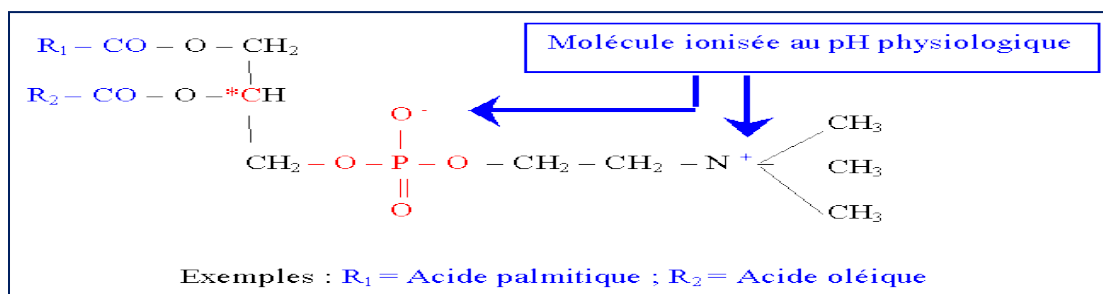


On distingue:

### 2.3 Phosphatidyl choline = **lécithine**: Le phosphate est estérifié par la choline



- Retrouvés dans le cerveau, foie, jaune d'œuf.
- Les **lécithines** sont des substances jaunes, cireuses, solubles dans le benzène, l'éther, mais insolubles dans l'acétone



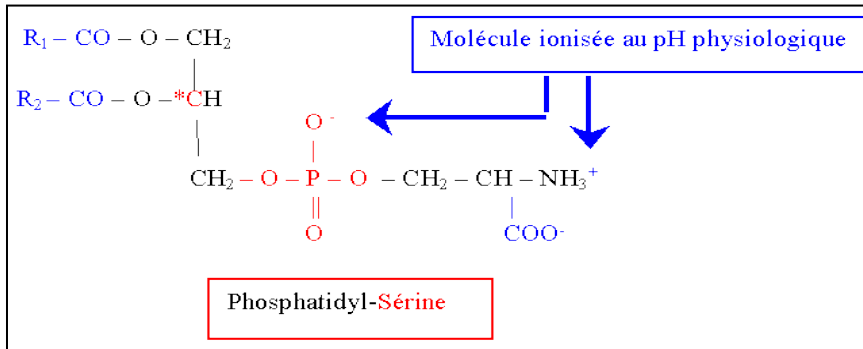
- Les **lécithines** ont un caractère **amphotère**:
  - Acide par l'acide phosphorique.
  - Basique par l'azote quaternaire de la choline (la choline est une base forte).
- Les **lécithines** sont **amphipathiques** ou amphiphiles (présentent 2 pôles):
  - Un pôle hydrophile par les groupements polaires.
  - Un pôle hydrophobe par ses acides gras.

## 2.4 Phosphatidyl sérine:

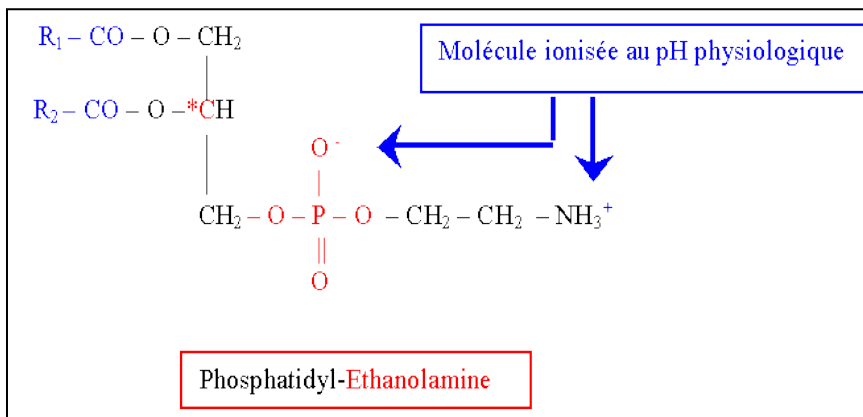
les PS ont un caractère acide marqué

Constituant des membranes cellulaires,

Présent dans la gaine de myéline des tissus nerveux

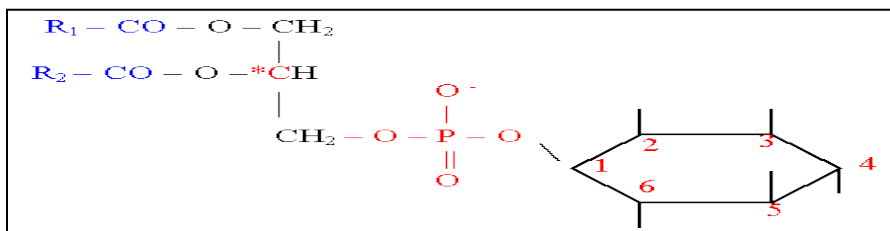


## 2.5 Phosphatidyl éthanolamine (céphaline)



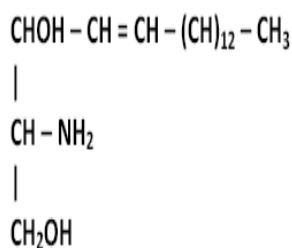
## Phosphatidyl inositol:

L'inositol est un hexa alcool cyclique qui a 9 isomères possibles. Le myoinositol est le plus fréquent dans les lipides. L'inositol 1, 4, 5 triphosphate ou IP3 est un second messager.



## 3. les sphingolipides:

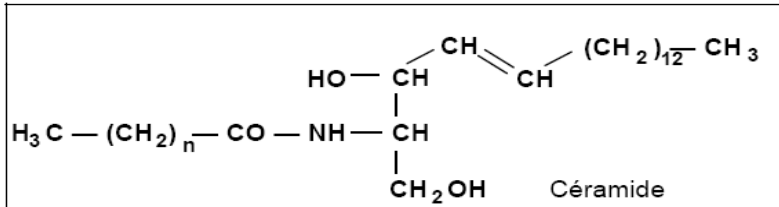
Les sphingolipides contiennent dans leur structure un alcool aminé à 18C: la sphingosine ou 4 sphingénine. C'est la seconde catégorie de lipides membranaires.



## Étude descriptive des sphingolipides:

### 3.1 acyl-sphingosine ou céramide:

- Ce sont les sphingolipides les plus simples.
- La fonction amine de la sphingosine est unie à acide gras par une liaison amide.
- L'acide gras est saturé et à longue chaîne (ac.lignocérique C24, cérébronique...)

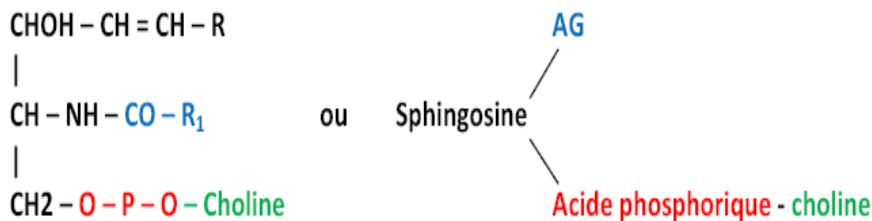


- La substitution de la fonction alcool primaire(en C1) de la sphingénine permet de distinguer 2 groupes de sphingolipides:
  - Les phosphosphingolipides.
  - Les glycosphingolipides.

### 3.2 phosphosphingolipides:

Les plus importants: les sphingomyélines extraites du poumon, de la rate, du cerveau et de tous les tissus nerveux.

- Sphingomyélines: Dans leurs structures la fonction amine de la sphingosine est unie à un acide gras, et la fonction alcool primaire à une phosphocholine.



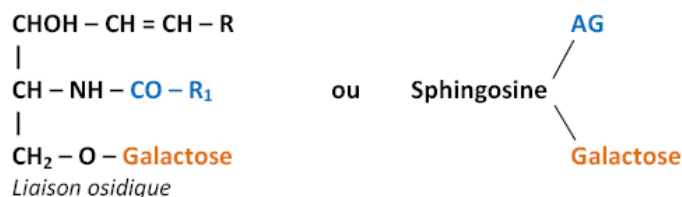
### 3.3 glycosphingolipides ou glycolipides:

Résultent de l'union d'un ou plusieurs glucides à l'OH en C1 du céramide par une liaison osidique.

Glycolipides neutres: contiennent 1 à 6 molécules glucidiques et parfois plus.

**a/ cérébrosides**: un seul ose est lié au céramide.

- Retrouvés dans le tissu rénal et nerveux (rétine notamment).



Galactosyl cérébroside

**b/ gangliosides**: \_Contiennent plusieurs unités glucidiques avec de l'acide sialique.