

2-Les lipides simples

Dr.BELAHADJI

Année 2022/2023

PLAN

- **GLYCERIDES:**

- Structure des glycérides
- Propriétés physico-chimiques des glycérides

- **CERIDES:**

- Structure des cérides
- Propriétés des cérides

- **STERIDES:**

- Structure des stérides(exemple le cholestérol)
- Propriétés des stérides

DEFINITION

- Les lipides appelés également corps ternaires (C, H, O) ; sont des esters d'acides gras et d'alcools
- Les triacylglycerols (TG) forment la réserve énergétique la plus importante pour l'organisme et représentent 95% des graisses neutres.
- Ils sont présents sous forme de **gouttelettes huileuses** dans le **cytoplasme** des cellules spécialisées appelées **adipocytes**.

Les glycérides (ou acyglycéroles)

- Les acyglycérols, également appelés glycérides ou glycérolipides sont des esters d'acides gras et de glycérol.
- Ils sont majoritairement présents dans le tissu adipeux (90 %).

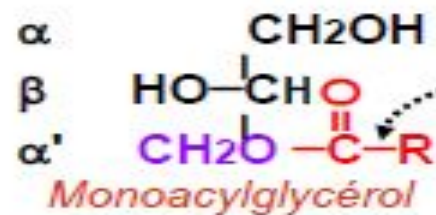
Le glycérol:

- Le glycérol, ou glycérine, est un composé chimique de formule **$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$** .
- C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré et faiblement toxique, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques.
- Le glycérol est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des monoesters (ou encore monoglycéride), des diesters (diglycérides), et des triesters (ou triglycérides).

Structure des glycérides

Monoacylglycérol :

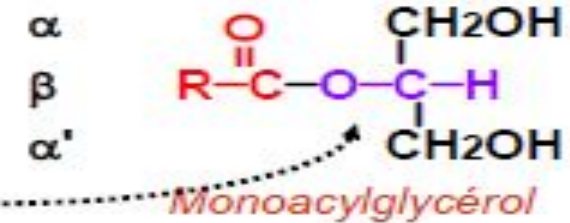
combinaison d'une molécule d'acide gras avec une molécule de glycérol



La liaison ester est établie :

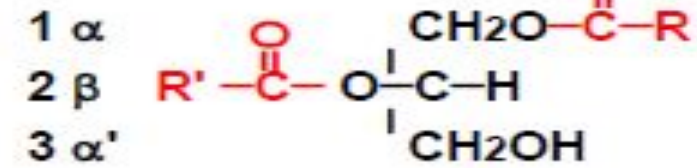
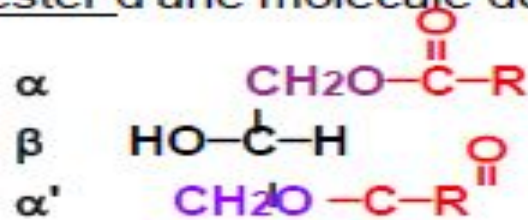
- soit sur une des fonctions alcool primaire α ou α'

- soit sur l'alcool secondaire β



Diacylglycérol :

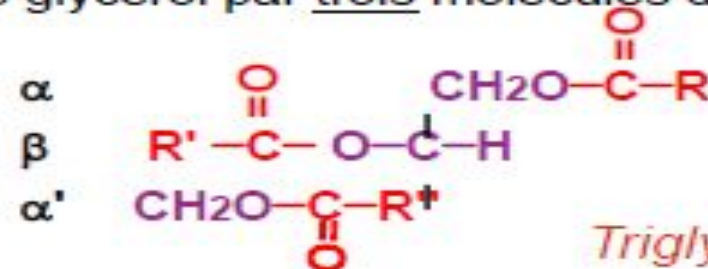
Diester d'une molécule de glycérol par deux molécules d'acide gras, identiques ou non.



Diacylglycérol

Triacylglycérol :

Triester d'une molécule de glycérol par trois molécules d'acides gras, identiques ou non.



Triglycéride ou triacylglycérol

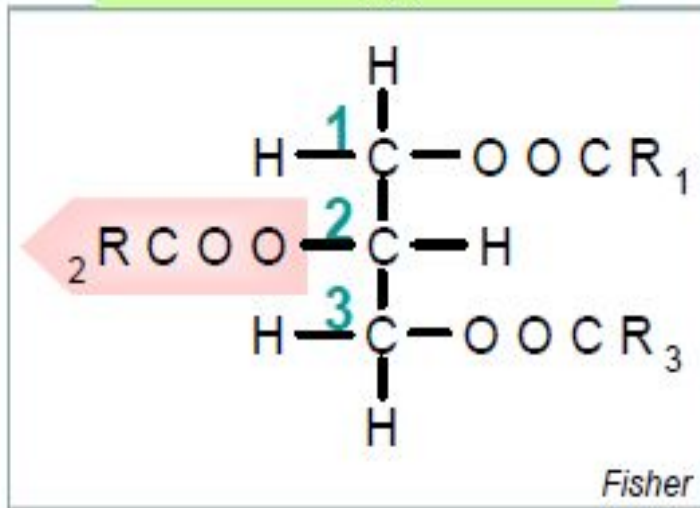
La nomenclature des glycérides

- La nomenclature doit permettre d'écrire la formule développée d'un glycéride selon 2 critères :
- **Nombre d'estérifications :**
 - - monoglycéride= 1 OH estérifié
 - - diglycérides = 2 OH
 - - triglycérides = 3 OH
- **Nature des acides gras :**
 - - Glycérides homogène= A.G identiques
 - - Glycérides hétérogène= A.G différents

Esters d'acides gras et **de glycérol**

GLYCEROL ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$)

Ex : Triacylglycerol



Position des carbones
numérotation
st  reochimique (sn)

sn-1

sn-2

sn-3

Position de l'alcool

α (alcool primaire)

β (alcool secondaire)

α' (alcool primaire)

R : acide gras -groupement acyle

Nomenclature : 1-R1, 2-R2, 3-R3, sn-glycérol

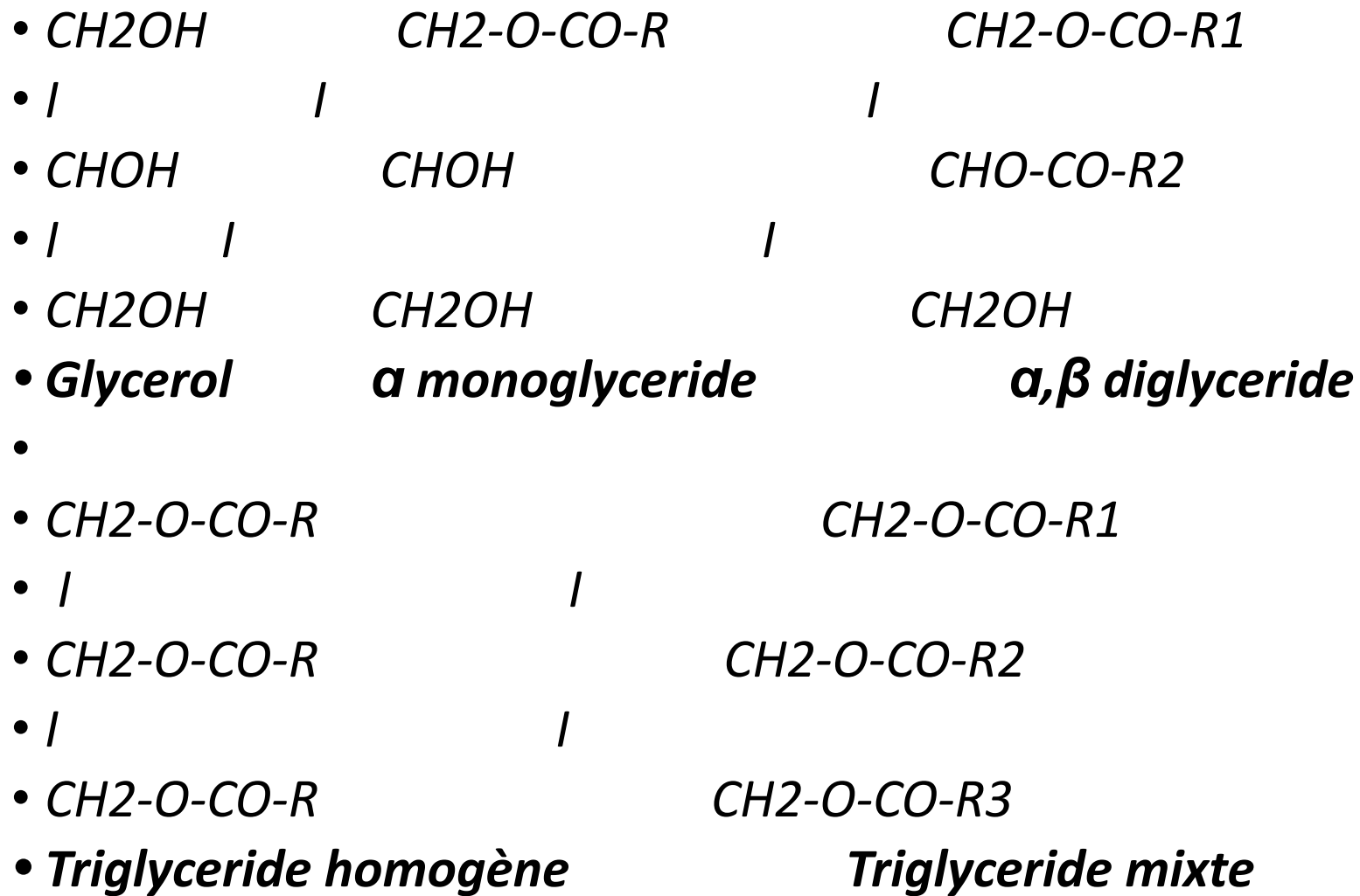
- 1) on considère le glycérol comme dérivant du **glycéraldéhyde**
- 2) la formule du TG est écrite en sachant que l'OH secondaire est à gauche en projection de Fisher
- 3) on numérote le squelette du glycérol de haut en bas

- **Classification:**

- Il existe différents type de triacylglycerols classés selon l'identité et la position des 3 acides gras qui estérifient le glycérol
- Ceux qui contiennent un seul type d'acides gras sont dit homogènes ou simples
- **Ex** : tri-stéaroyl-glycérol, tri-palmitoyl-glycérol, tri-oléyl-glycérol

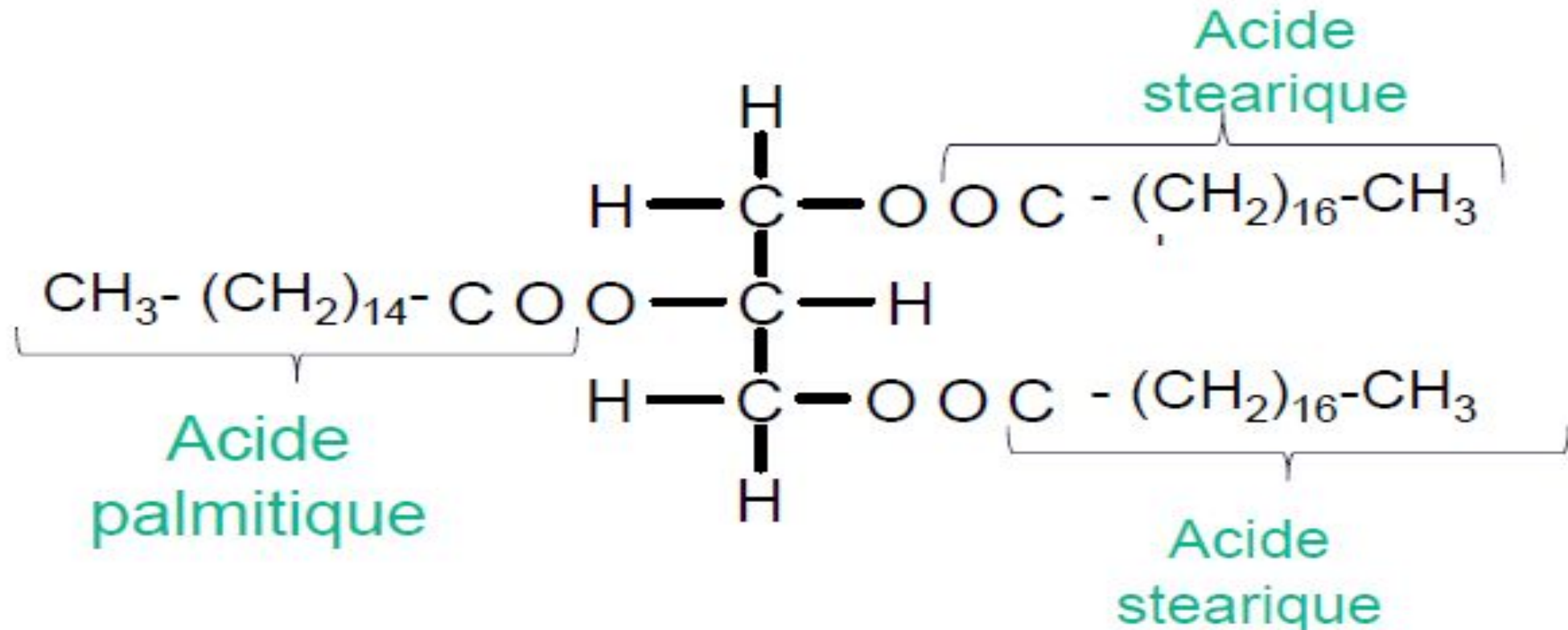
qui contiennent respectivement de l'acide stéarique, de l'acide palmitique et de l'acide oléique .

- Ceux qui contiennent plusieurs types AG sont dits mixtes ou hétérogènes.



EXEMPLE D'UN TRIGLYCERIDE

1,3-distéaryl-2palmityl-sn-glycérol



Propriétés des glycérides

- **a) Propriétés physiques**

- La propriété physique dominante est le caractère complètement apolaire des acylglycérols naturels, essentiellement des TG.
- Les groupes polaires (hydroxyles ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters.
- - Ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants les plus apolaires comme l'acétone,
- - Agités dans l'eau, ils forment des émulsions très instables qui se transforment en système biphasique .

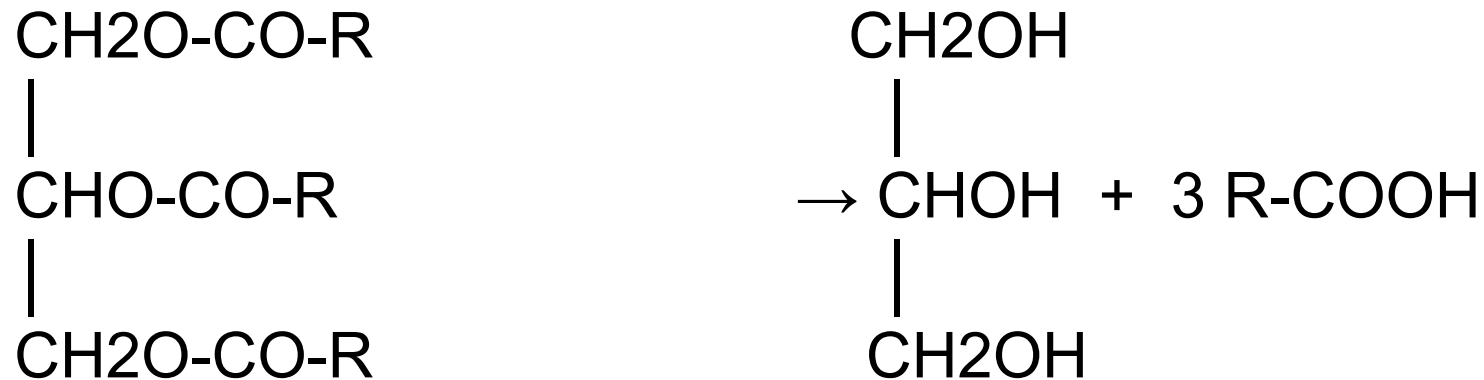
b) Propriétés chimiques

- Elles sont celles des chaînes d'acides gras et celles des esters :

- **L'hydrolyse chimique**

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

- En milieu acide par l'acide sulfurique H_2SO_4 à 5%

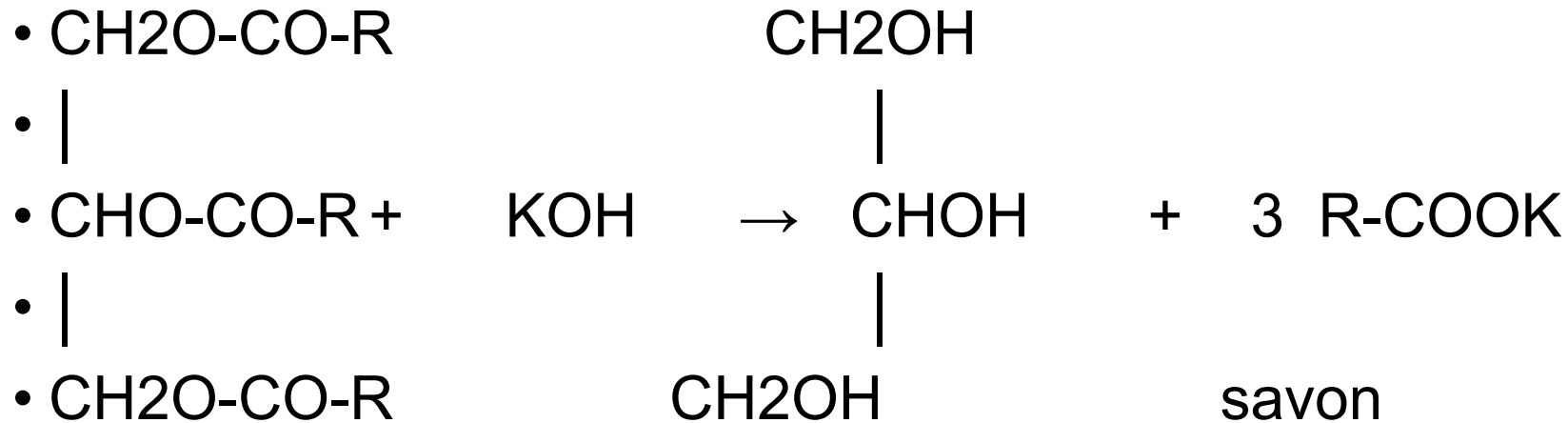


- **L'hydrolyse enzymatique**

Des lipases hydrolysent les TG avec différentes spécificités.

La saponification:

- Les triglycérides traités par des bases en solution alcoolique (hydroxyle de sodium ou de potassium (la potasse = KOH)) et à **chaud** coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous forme de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous):



- Cette réaction a reçu une application industrielle très large et permet de caractériser les graisses selon leur indice de saponification.

L'indice de saponification (Is) :

- Est la quantité de KOH (mg) nécessaire pour saponifier 1 g de graisse.
- Plus le poids moléculaire des glycérides est faible (acides gras à courte chaîne), plus le nombre de molécules sera grand et par conséquent le nombre de molécules de KOH nécessaires à sa saponification sera également élevé.

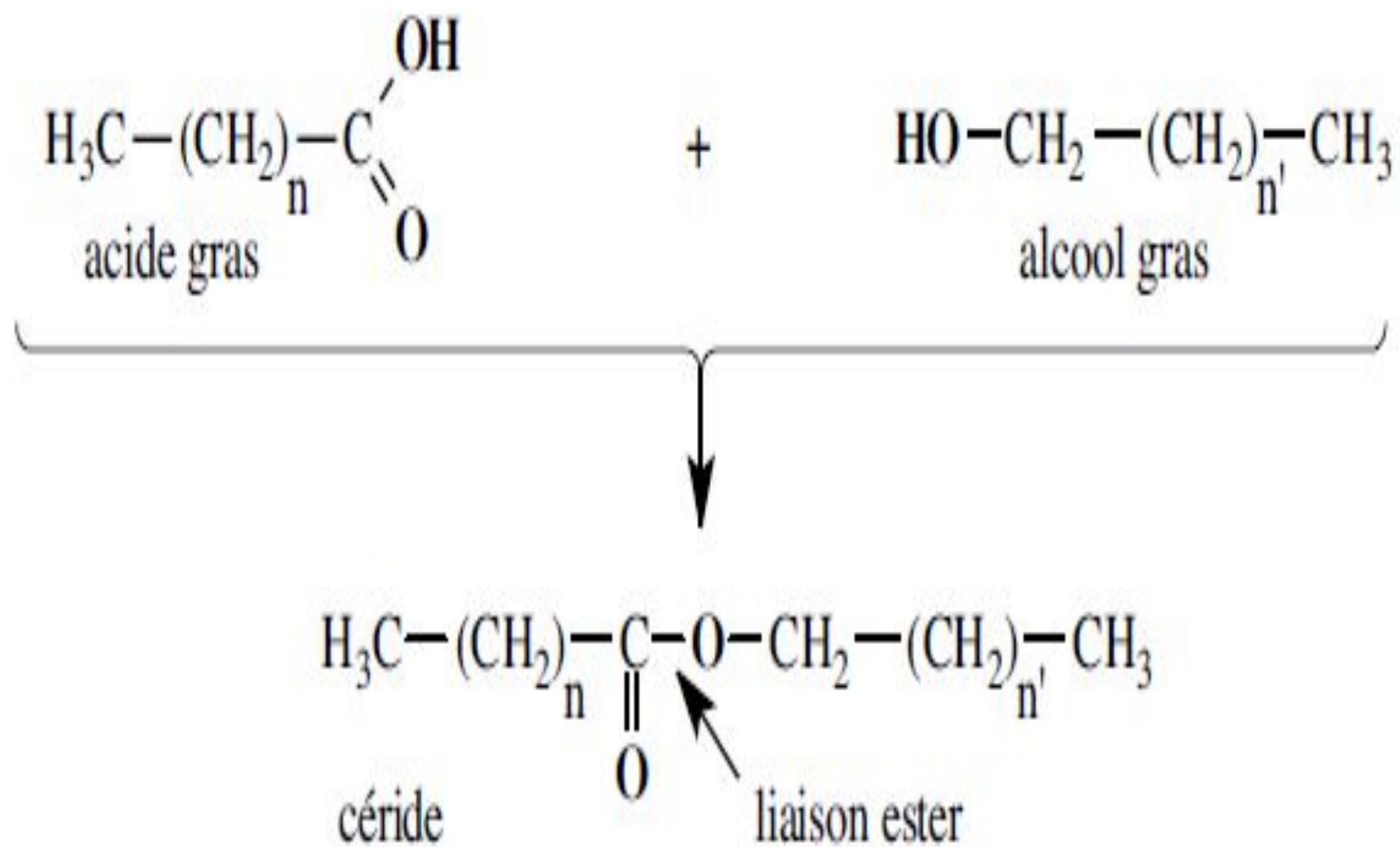
Les cérides :

LES CERIDES

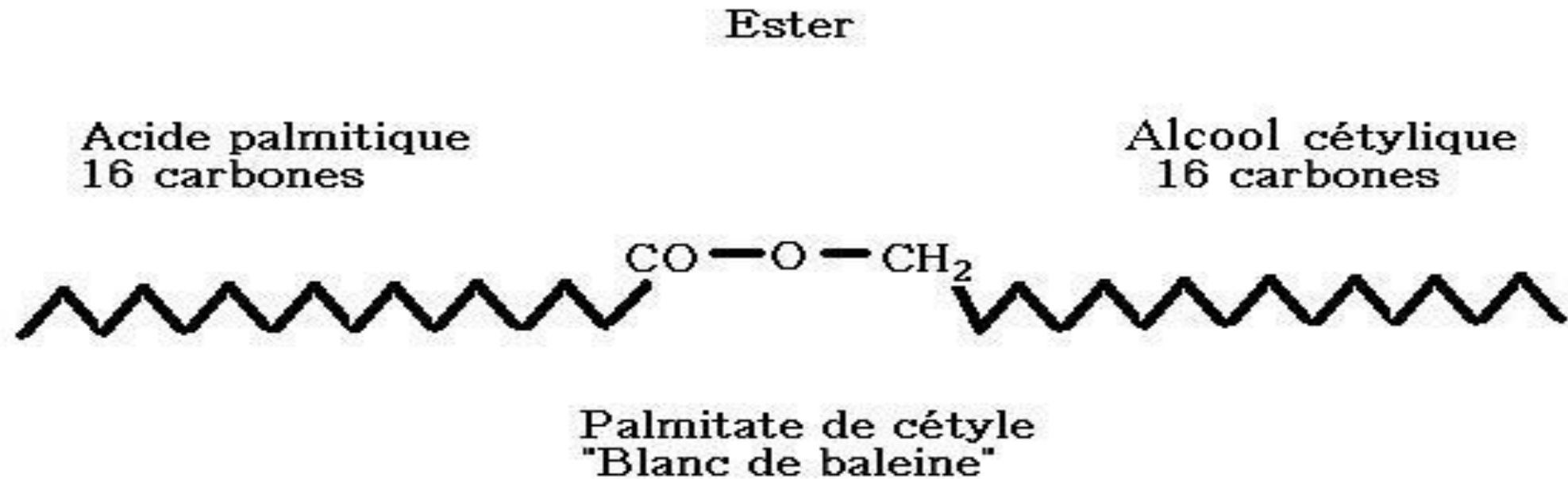
- Ce sont des mono-esters d'AG et d'alcool primaire, **saturés** et à chaîne non ramifiée ayant un nombre **paire** d'atomes de carbone.
- Ils doivent leur nom au fait qu'ils sont les principaux constituants de **cires** animales, végétales et bactériennes.

Alcool aliphatique





Ex : Alcool cétylique



Céride

- **Propriétés physiques :**

- Hydrophobe
- Apolaire
- Solubles à chaud dans les solvants organiques
- **Solide a température ambiante**
- Température de passage de l'état solide à l'état liquide est très élevée (60° à 100°)

- **Propriétés chimiques :** inerte chimiquement ils résistent aux acides et à la plupart des réactifs et sont difficilement saponifiables.

- **Utilisation :** en cosmétique et enduit.

- Les cires sont le plus souvent solides mais on connaît au moins une cire liquide «l'huile de jojoba»



Huile de jojoba

- L'huile de jojoba est un mélange d'esters céridiques, possédant des chaînes de 36 à 46 atomes de carbone
- L'huile de jojoba est la cire liquide contenue dans la graine de Jojoba.
- L'huile de jojoba non raffinée est, à température ambiante, un liquide transparent jaune d'or, avec une légère odeur de gras.
- Raffinée, l'huile de jojoba est incolore et inodore.
- Point de fusion est d'environ 10°C
- Indice d'iode est environ = 80
- Vu ses propriétés hydratantes exceptionnelles, elle est utilisée comme ingrédient des produits cosmétiques et les soins de la peau et des cheveux.



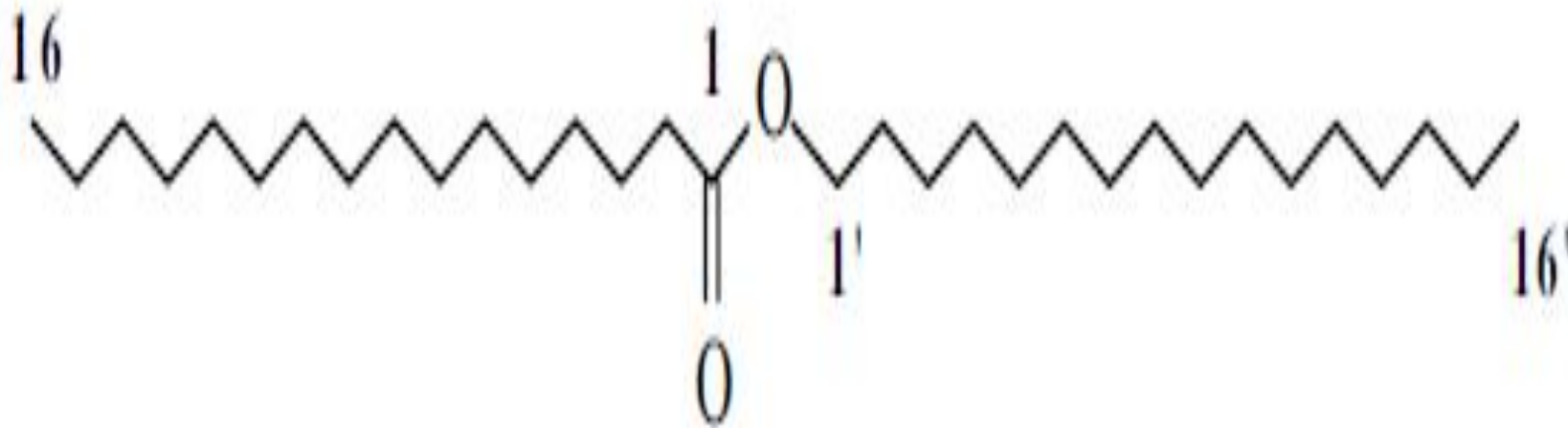
Tonto National Monument
NPS Photo

Rôles biologiques

- Ce sont des molécules essentielles des revêtements de protection des organismes vivants ;
- Enduits imperméabilisant les plumes d'oiseaux aquatiques.
- On les trouve aussi dans la peau des animaux marins et dans les fourrures
- - Pellicule des fruits, qui a un rôle de prévention contre l'évaporation, le développement des moisissures et l'infection par les parasites.
- - Paroi résistante des bacilles
- Ils peuvent quelquefois constituer des réserves énergétiques.
- Les animaux et l'homme ne métabolisent pas les cires, seuls les insectes en sont capables.

- 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.

Exemple : palmitate de cétyle



- La composition des cires est relativement complexe, elles contiennent à côté des esters, des alcools et acides gras libres et souvent des hydrocarbures saturés à longue chaîne.
- Le blanc de baleine est un mélange de triacylglycérols insaturés et d'une cire simple constitué à plus de 90% de palmitate de cétyle.
- La cire d'abeille de composition complexe est riche en palmitate de céryle (1-hexaeicosanol (26 Carbones)) et de myricyle (1-triacontanol (30 Carbones)).
- Les cires des parois bactériennes sont des acides mycoliques estérifiés par des alcools à longue chaîne (eicosanol 20 Carbones) ou des hydroxyles d'osides.

Remarque :

- Les cérides sont utilisés comme bases des lotions, pommades, crèmes et aussi dans les enduits et en cosmétique.

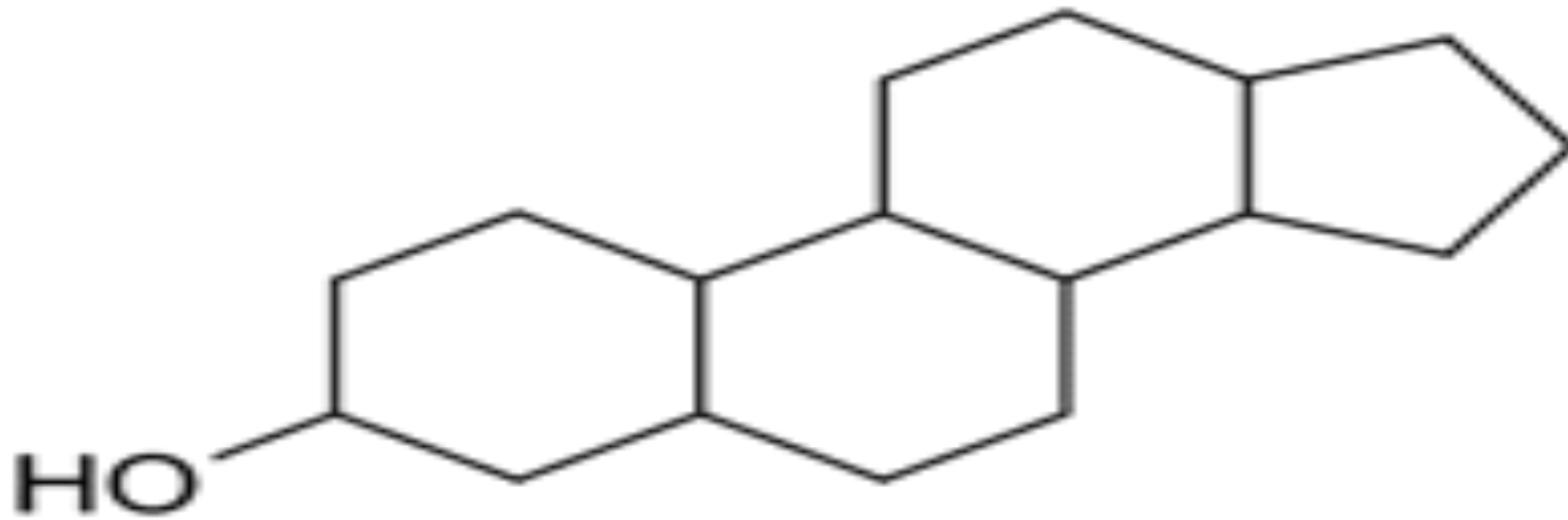
Les stérides:

Les stérides :

- **Structure:**

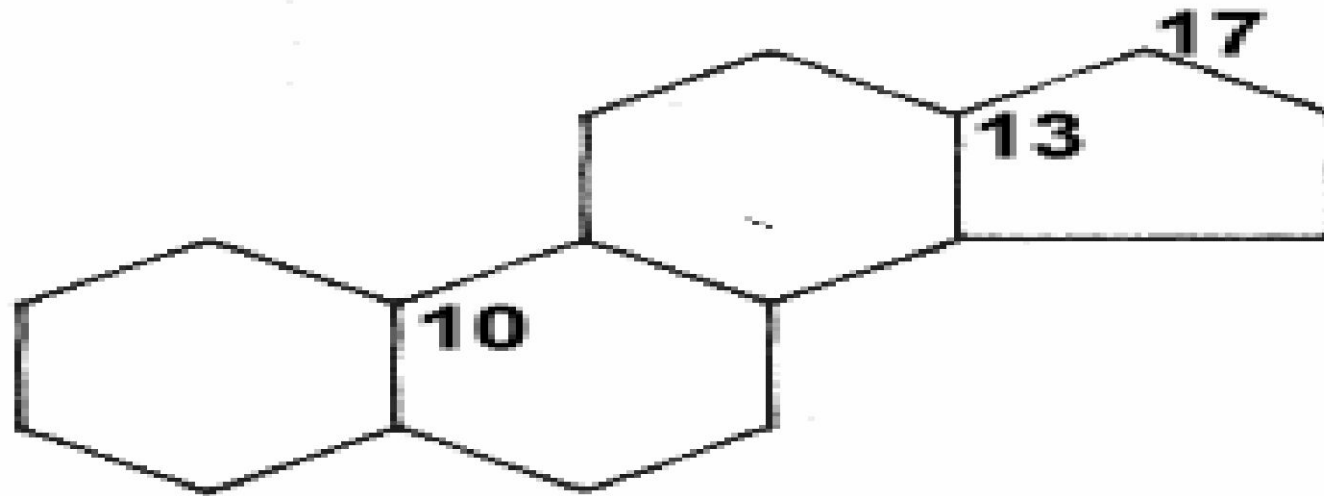
- Sont des esters d'acides gras et d'alcools : **les stérols.**
- Les stérols constituent une large famille de composés à fonction biochimique et hormonale variée.
- Le noyau de base des stérols (noyau cyclo-pentano-perhydrophantrène) est formé de 4 cycles dont un pentagonal, désignés par les lettres A, B, C et D et, d'une chaîne latérale portant des ramifications.

STEROL



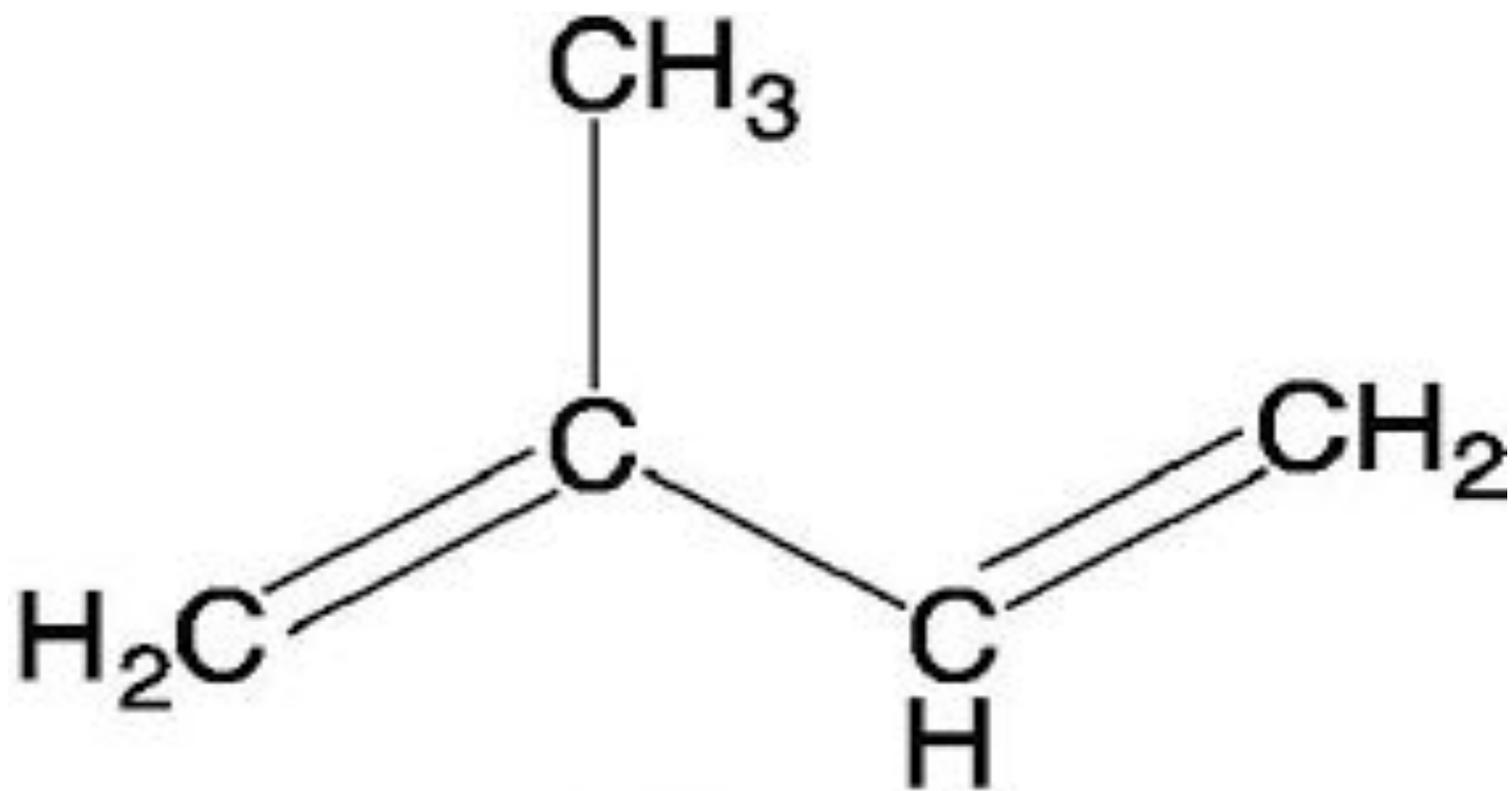
STERIDES

- Les stérols sont des dérivés isopréniques portant des substituants méthylés.

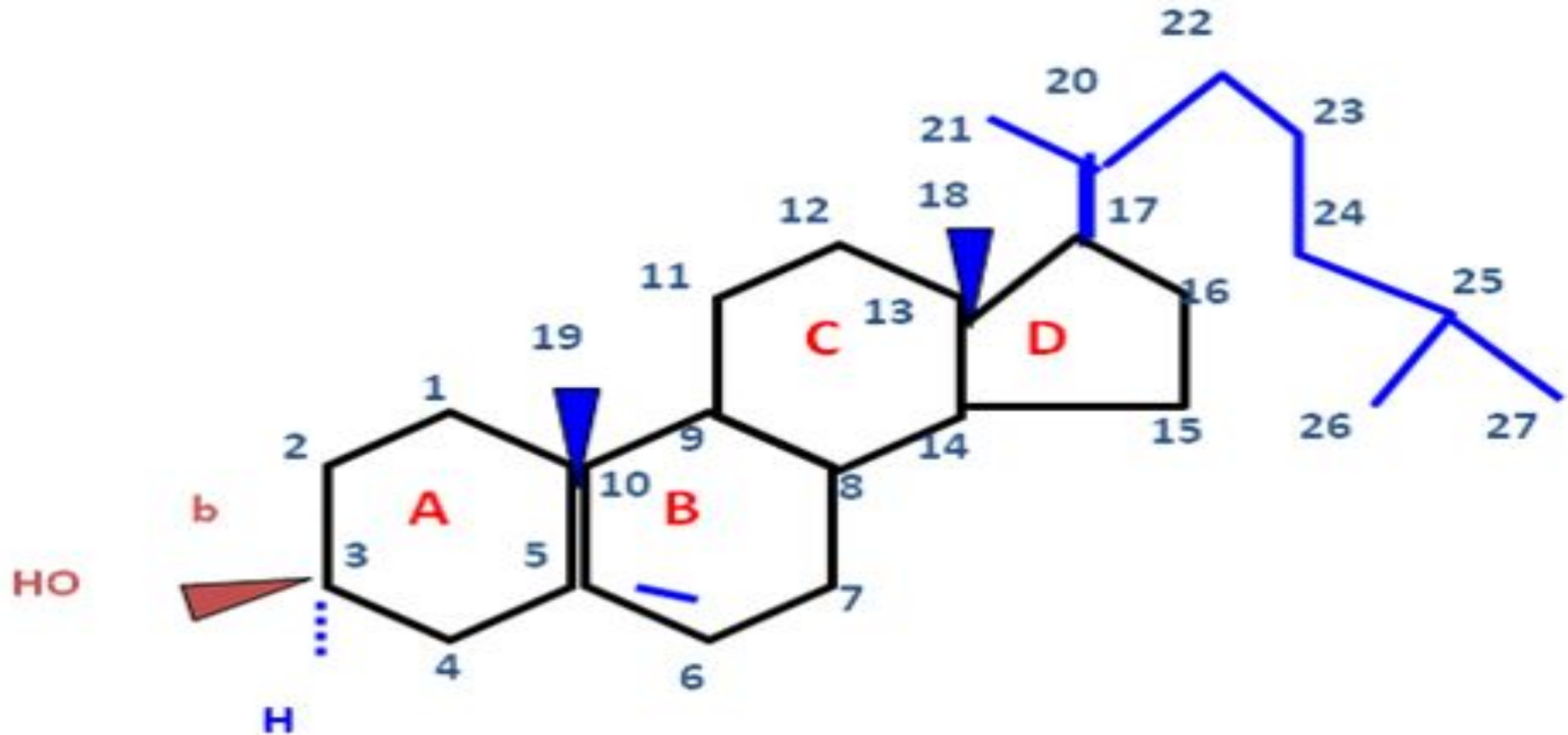


Sterane

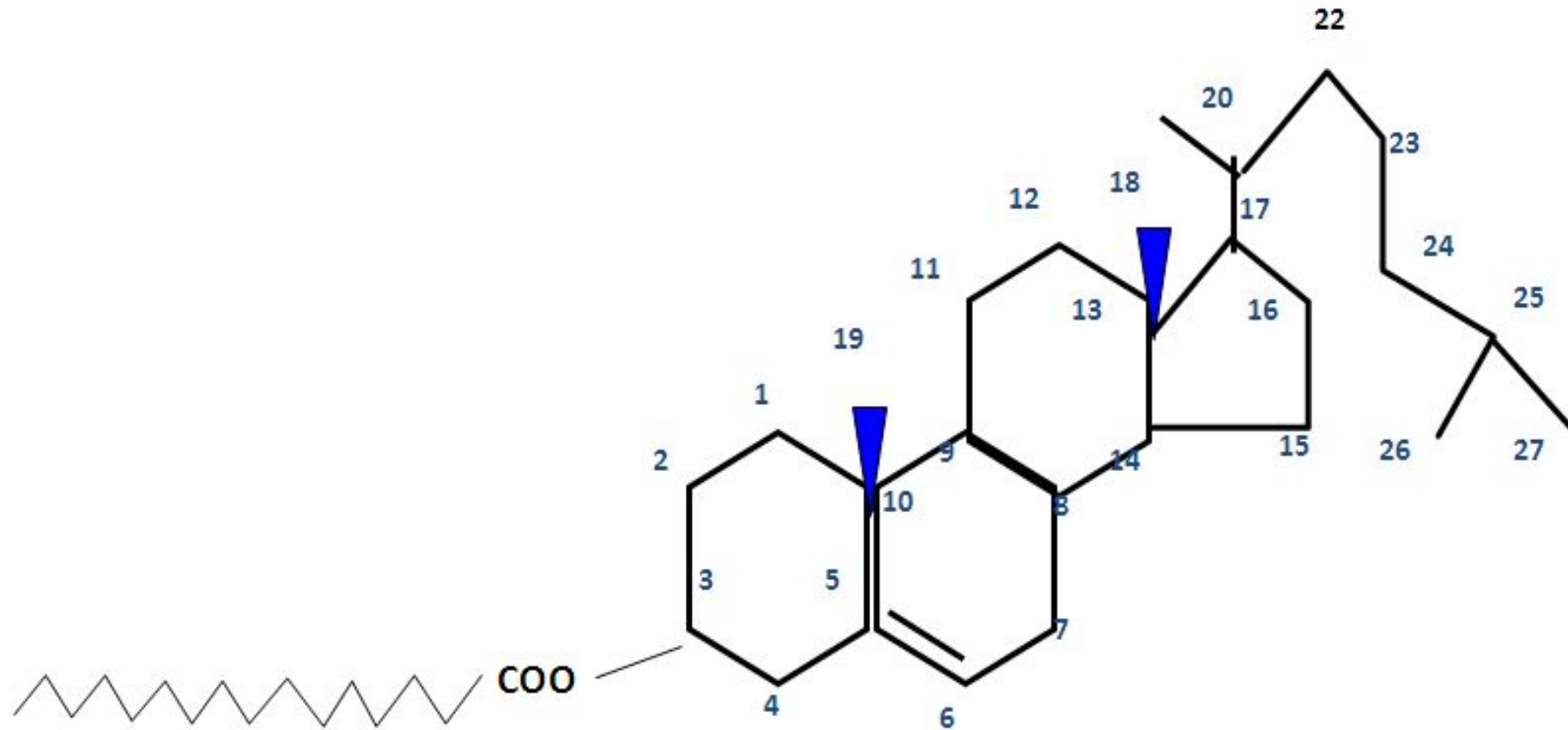
ISOPRENE



Structure du cholestérol

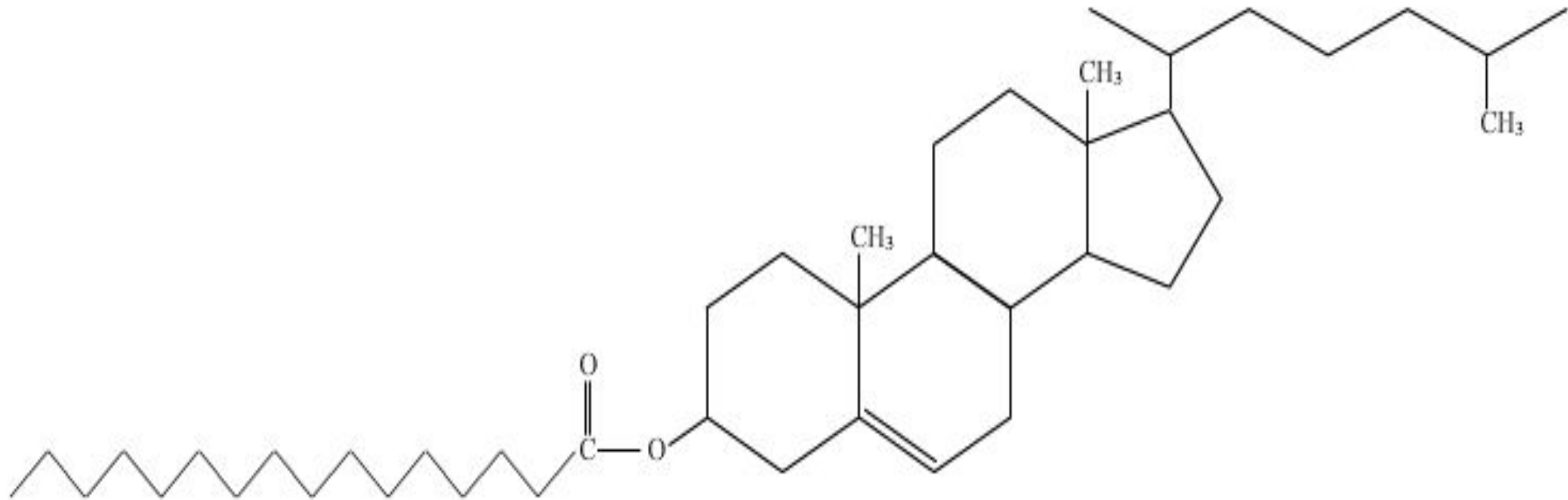


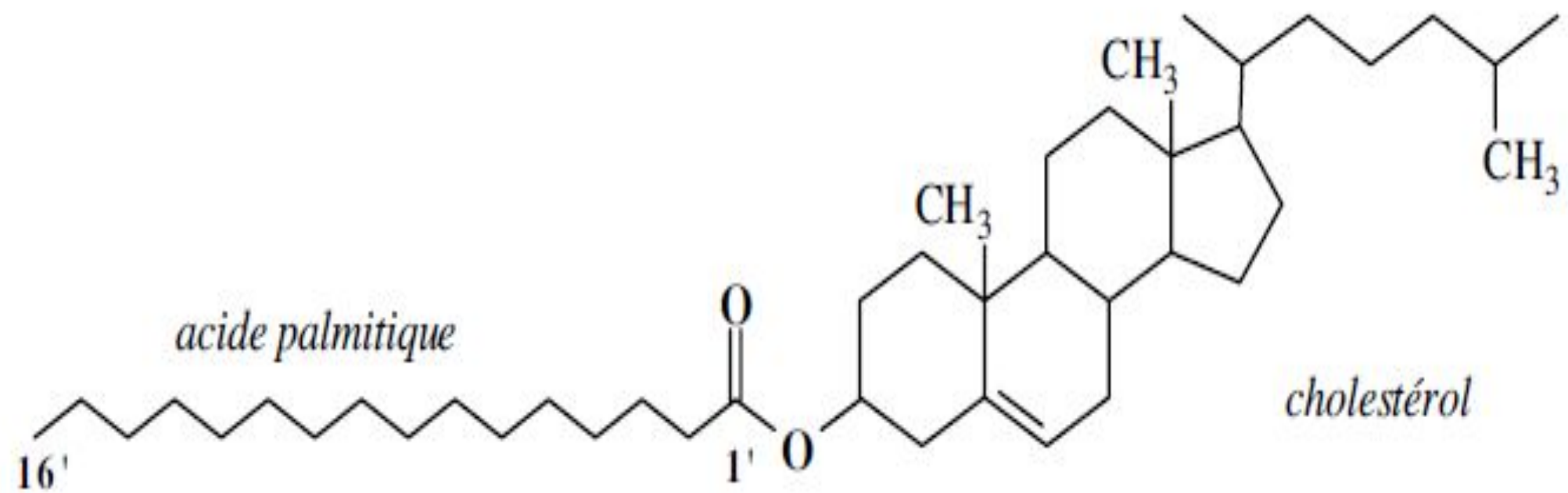
Exemple de cholestérol estérifié (stéride): Palmitate de cholestérol



Ex : *palmitate de cholesteryl*:

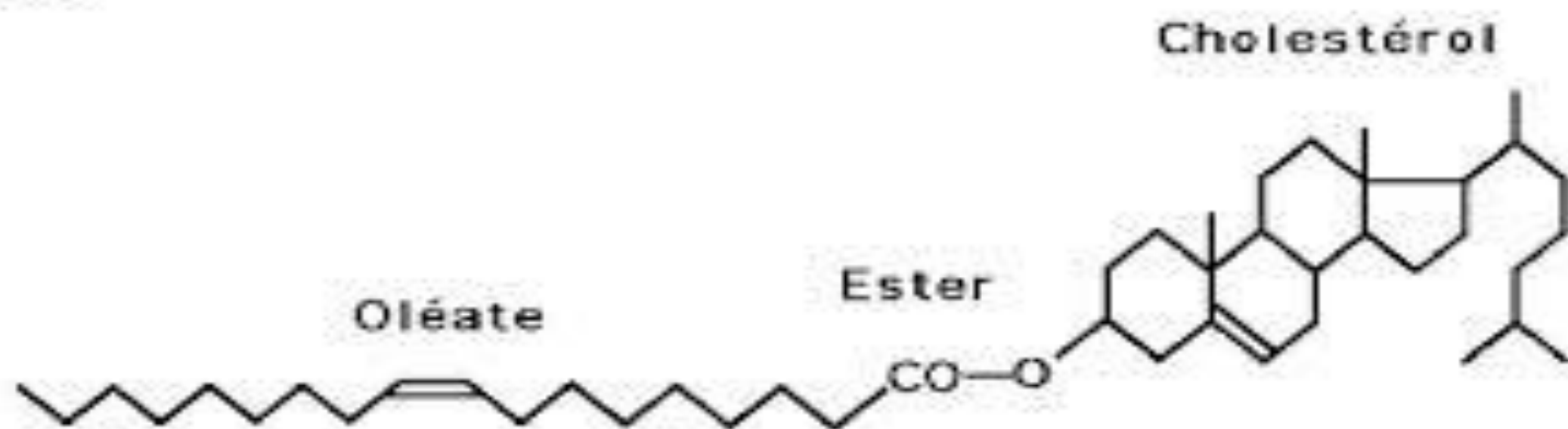
- très rare dans le règne végétal ou dans les bactéries
- Chez les animaux, on le trouve en tant que constituant membranaire et comme précurseur de molécules biologiques comme les acides biliaires, hormones stéroïdes et vitamines.





palmitate de cholestéryle

651



Stéride

Besoins et apport en cholestérol

Les besoins de l'organisme en cholestérol sont de l'ordre de 1.2 à 1.5 g par jour ; provenant de :

- la **synthèse endogène** (1g), qui a lieu dans le **foie**, dans l'**intestin** et un peu dans la **peau**, normalement suffisante pour couvrir les besoins de l'organisme ; s'y ajoute le recyclage du cholestérol biliaire ; cet apport endogène couvre environ les 4/5 de nos besoins.
- l'**apport exogène par l'alimentation** : selon le régime, il est de l'ordre de 0.5 à 2g par jour ;

L'estérification du cholestérol :

- Se fait différemment, sur le **OH** du 3ème Carbone selon le lieu:
 - Au niveau des tissus : (le foie, intestin, corticosurrénale), l'estérification se fait par une enzyme = **ACAT** ou Acyl-CoA Cholestérol Acyl transférase :

Acyl-CoA + cholestérol (cholestérol estérifié)

- Au niveau du sang circulant : l'enzyme =

LCAT ou lécithine cholestérol Acyl transférase:

Lécithine + cholestérol (Lysolecithine + cholestérol estérifié)

L'hydrolyse

- L'hydrolyse des esters de cholestérol se fait grâce à des estérases et libère

Cholestérol estérifié -----> cholestérol libre + AG

PROPRIÉTÉS DES STÉRIDES

- Les stérides sont des lipides insolubles dans l'eau.
- Ils peuvent être hydrolysés en milieu acide, in vitro, en libérant le cholestérol et l'acide gras, ou saponifiés en milieu alcalin, ce qui fournit le cholestérol et un savon.
- Dans ce cas, le cholestérol reste dans l'insaponifiable.

PROPRIÉTÉS DES STÉRIDES

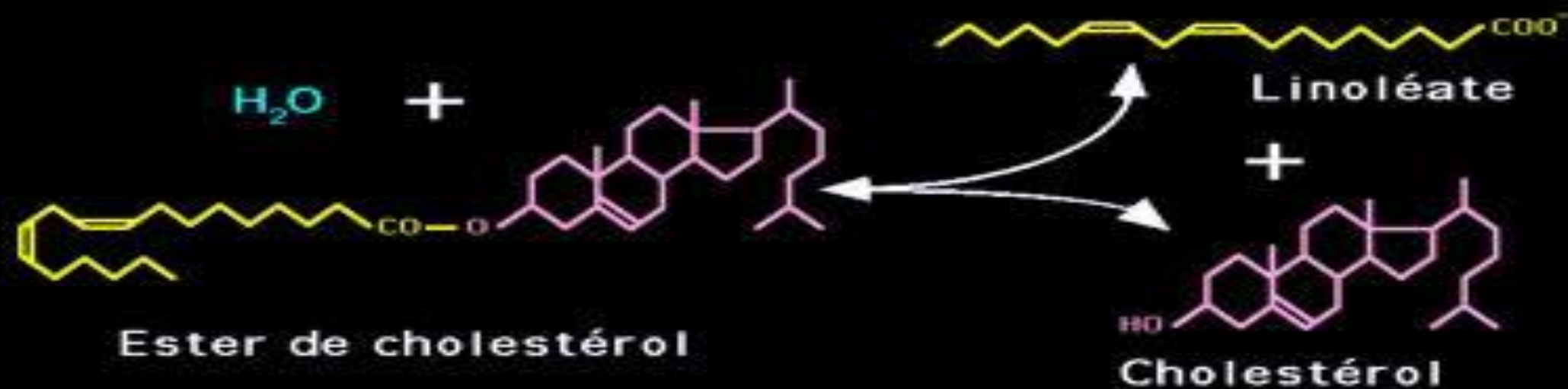
- In vivo, les stérides sont présents dans les membranes cellulaire, toutefois ils y sont relativement peu abondants par comparaison avec les phospholipides qui y prédominent.

PROPRIÉTÉS DES STÉRIDES

- Les tissus d'animaux contiennent peu d'acylcholestérols au contraire du plasma qui contient une forme estérifiée par des acides gras à 16 ou 18C qui représente les 3/4 du cholestérol total.
- Le cholestérol et ses formes estérifiées sont transportés avec les autres lipides sous la forme d'associations non covalentes : les **lipoprotéines**.
- Les esters de cholestérol alimentaire sont hydrolysés par une cholestérol-esterase du suc pancréatique.

3.1.1.13

Cholestérol estérase



Destinées du cholestérol:

- Cholestérol
 - Mb biologiques
- Hormones stéroïdes:
 - Glucocorticoïdes
 - Minéralocorticoïdes
 - Androgènes
- Vit D
- Acides biliaires
- Voies d'élimination:
 - Coprostérol
 - Sels biliaires
 - cholestérol



MERCI POUR VOTRE ATTENTION