

CARACTERES GENERAUX DES LIPIDES

I/Définition

C'est un groupe de molécules hétérogènes sur le plan chimique et ils sont définis sur la base d'un caractère physique commun :

Ils sont peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques (éther, benzène, chloroforme, ...).

Les lipides sont :

- Soit hydrophobes, s'ils ne contiennent que des groupements non polaires.
- Soit amphiphiles (ou amphipathiques), s'ils contiennent à la fois des groupements polaires et non polaires comportent une tête polaire (hydrophile), et une queue hydrophobe (chaîne carbonée).

II/Classification selon la structure

a- Les lipides simples

Ils sont constitués de C, H et O, et comprennent :

- glycérides : l'alcool est le glycérol
- cériques : les alcools sont à longue chaîne (gras)
- stériques : l'alcool est un stérol (polycyclique)

b- Les lipides complexes:

Ils sont formés de C, H et O ainsi que de N, S, P...

On y trouve les glycérophospholipides et les sphingolipides et les stérols quand ils sont sulfatés.

Il existe des structures plus complexes comme les glycolipides (contenant des sucres).

III/Rôles biologiques des lipides

Dans l'organisme, ces lipides ont plusieurs rôles biologiques importants:

- rôle structural comme les phospholipides dans les membranes cellulaires,
- rôle de réserve énergétique, comme les matières grasses,
- rôle de médiateur comme les hormones,
- rôle dans le métabolisme (cofacteurs, vitamines, ..)

La connaissance des molécules lipidiques est essentielle en médecine, on peut citer : **l'athérosclérose**, maladie caractérisée par le dépôt de cholestérol dans l'intima des artères et les préoccupations de **nutrition** et de **diététique**.

STRUCTURE ET PROPRIETES DES ACIDES GRAS

I/Définition :

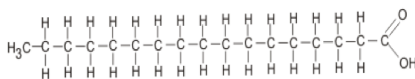
Les acides gras (AG) sont des acides carboxyliques $R-COOH$ dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe.

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

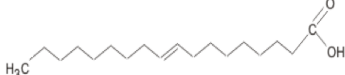
- chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones
- saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6.



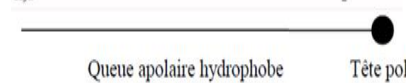
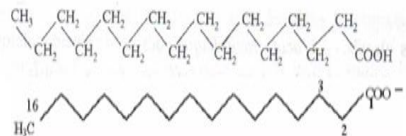
Formule générale des acides carboxyliques



Formule développée d'un acide gras saturé (acide palmitique)



Formule topologique d'un acide gras insaturé (acide oléique)



Queue apolaire hydrophobe Tête polaire hydrophile

II/Classification :

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 C_4 : l'acide butyrique (il produit l'odeur du beurre rance et celle des aisselles...).

La plupart des AG naturels ont un nombre d'atome de carbone compris entre 14 et 24.

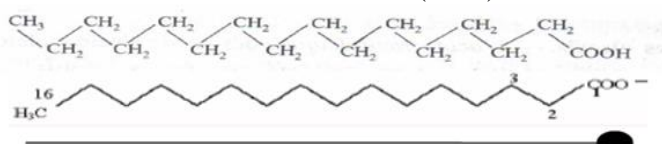
- **Le nombre de doubles liaisons**, on distingue :

- Les acides gras saturés (sans double liaison), dont la molécule est à la fois souple (totale liberté de rotation autour de chaque liaison $C-C$), et étirée (conformation la plus stable).

Formule générale des acides gras saturé $CH_3-(CH_2)(n-2)-COOH$ ($C_nH_{2n}O_2$).

Exemple d'un acide gras saturé :

l'acide palmitique en C_{16} (n-hexadécanoïque) $C_{16}H_{32}O_2$
de formule $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$.



Queue apolaire hydrophobe Tête polaire hydrophile

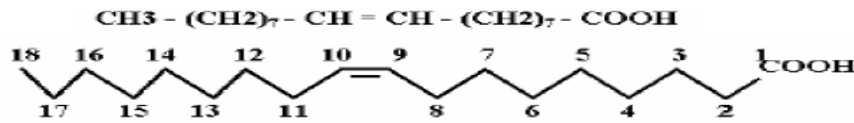
- Les acides gras insaturés (avec une ou plusieurs doubles liaisons), On dit qu'ils sont mono ou poly-insaturés, la double liaison crée un coude rigide à 30° dans la molécule.

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



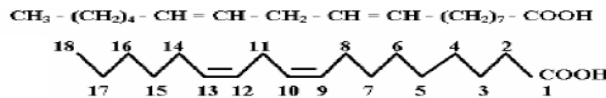
Exemple d'un acide gras mono-insaturé :

L'acide oléique en C_{18} possède une double liaison en position 9, c'est un acide gras (non essentiel) très abondant dans les graisses végétales et animales.



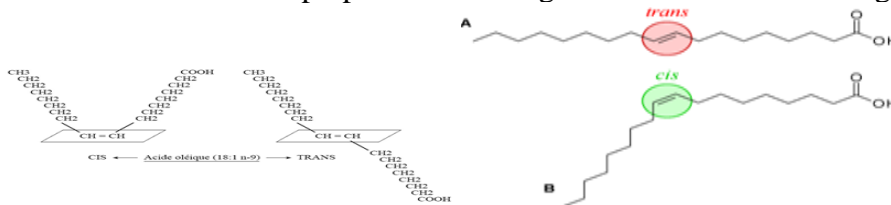
Exemples d'acides gras poly-insaturés :

L'acide linoléique en C18 possède deux doubles liaisons en positions 9 et 12 c'est un oméga 6



La présence d'une double liaison, donne à la chaîne aliphatique deux configurations possibles: la configuration **Cis (Z)**, et la configuration **Trans (E)**.

Si elles sont du même côté, la liaison est dite cis, si elles sont au-dessus et en dessous la liaison est dite trans. La plupart des acides gras naturels sont de configuration Cis (Z).



III/Nomenclature

Il existe 3 types de nomenclature 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**, des positions des doubles liaisons ainsi

que leur configuration spatiale (cis) et (trans) 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

b) Nomenclature usuelle

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

Exemple: l'acide gras saturé à 16C est appelé acide palmitique du latin palmus (palme),

l'acide gras saturé à 12C est appelé acide laurique (laurier)

c) Nomenclature physiologique (oméga)

-Utilisée surtout par les nutritionnistes.

-Ne concerne que les acides gras insaturés.

-Elle tient compte de la première double liaison rencontrée, mais en commençant le décompte à partir du groupement méthyle (CH3).

-Elle permet une identification des acides gras par famille.

De symbole **Cn: mωp** où :

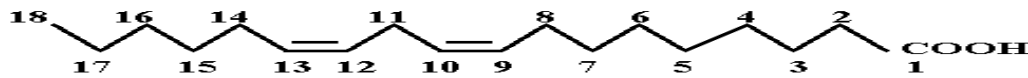
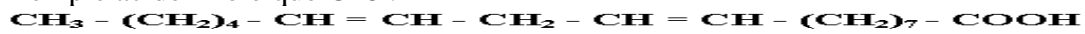
- n= nombre d'atomes de C
- m = nombre de doubles liaisons
- p= position de la première double liaison à partir du groupement méthyle

Exemple, la dénomination de l'acide gras insaturé à 3 doubles liaisons est

C18: 3ω6 ce qui signifie:

- C18: 18 atomes de carbone.
- 3: 3 doubles liaisons
- ω 6: La première double liaison se trouve sur le 6ème atome de carbone en partant du CH₃ terminal.

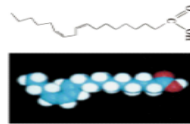
Exemple acide linoléique C18 :2^{Δ9,12}



Acide linoléique

Notation chimique

C18:2^{Δ9, 12} 18 C, = C9-C10 et = C12-C13



Notation biochimique

C18:2 ω-6



Série des AG C18	
1 • C18:0 Acide stéarique	C18:0
2 • C18:1 Acide oléique	C18:1 ω-9
3 • C18:2 Acide linoléique	C18:2 ω-6
4 • C18:3 Acide linoléique	C18:3 ω-3

Quelques acides gras importants:

Acide palmitique	C16 :0	} sont indispensables chez l'homme, ils doivent être apportés par l'alimentation, on les appelle les oméga-6 et les oméga-3
Acide palmitoïque	C16 :1 ^{Δ9}	
Acide stéarique	C18 :0	
Acide oleique	C18 :1 ^{Δ9}	
Acide linoleique	C18 :2 ^{Δ9,12}	
Acide linoléique	C18 :3 ^{Δ9,12,15}	

Les acides gras atypiques : les AG peuvent être ramifiés, cycliques ou porteurs d'autres fonctions que la fonction acide.

Nomenclatures des acides gras saturés linéaires de 1 à 32 carbones⁶

nombre de carbones	Nom usuel	Nom IUPAC	Nomenclature physiologique	Formule chimique semi-développée
1	acide formique	acide méthanoïque	C1:0	HCOOH
2	acide acétique	acide éthanoïque	C2:0	H ₃ C-COOH
3	acide propionique	acide propanoïque	C3:0	H ₃ C-CH ₂ -COOH
4	acide butyrique	acide butanoïque	C4:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂ -COOH
5	acide valérique	acide pentanoïque	C5:0	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -COOH
6	acide caproïque	acide hexanoïque	C6:0	H ₃ C-(CH ₂) ₄ -COOH
7	acide énanthique	acide heptanoïque	C7:0	H ₃ C-(CH ₂) ₅ -COOH
8	acide caprylique	acide octanoïque	C8:0	H ₃ C-(CH ₂) ₆ -COOH
9	acide pélargonique	acide nonanoïque	C9:0	H ₃ C-(CH ₂) ₇ -COOH
10	acide caprique	acide décanoïque	C10:0	H ₃ C-(CH ₂) ₈ -COOH
11	acide undécylique	acide undécanoïque	C11:0	H ₃ C-(CH ₂) ₉ -COOH
12	acide laurique	acide dodécanoïque	C12:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH
13	acide tridécylique	acide tridécanoïque	C13:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -COOH
14	acide myristique	acide tétradécanoïque	C14:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH
15	acide pentadécylique	acide pentadécanoïque	C15:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₃ -COOH
16	acide palmitique	acide hexadécanoïque	C16:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH
17	acide margarique	acide heptadécanoïque	C17:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₅ -COOH
18	acide stéarique	acide octodécanoïque	C18:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH
19	acide nonadécylique	acide nonadécanoïque	C19:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₇ -COOH
20	acide arachidique	acide eicosanoïque	C20:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₈ -COOH
21	-	acide hénéicosanoïque	C21:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₉ -COOH
22	acide béhénique	acide docosanoïque	C22:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₀ -COOH
23	-	acide tricosanoïque	C23:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₁ -COOH
24	acide lignocérique	acide tétracosanoïque	C24:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₂ -COOH
25	-	acide pentacosanoïque	C25:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₃ -COOH
26	acide cérotique	acide hexacosanoïque	C26:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₄ -COOH
27	-	acide heptacosanoïque	C27:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₅ -COOH
28	acide montanique	acide octacosanoïque	C28:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₆ -COOH
29	-	acide nonacosanoïque	C29:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₇ -COOH
30	acide mélissique	acide triacontanoïque	C30:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₈ -COOH
31	-	acide hentriacontanoïque	C31:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₉ -COOH
32	acide lacéroïque	acide dotriacontanoïque	C32:0	H ₃ C-(CH ₂) ₃₀ -COOH

Nomenclature des acides gras insaturés

nombre de carbones	Nom usuel	Abrév. en biochimie	Nom <u>chimique</u> international	Nomenclature physiologique
<i>Acide gras mono-insaturés</i>				
16	<u>acide palmitoléique</u>		acide 9Z-hexadécénoïque	C16:1 ω-7
18	<u>acide oléique</u>		acide 9Z-octadécénoïque	C18:1 ω-9
22	<u>acide érucique</u>		acide 13Z-docosaénoïque	C22:1 ω-9

24	acide nervonique		acide 15Z-tétracosanoïque	C24:1 ω-9
<i>Acide gras poly-insaturés</i>				
18	acide linoléique	AL	acide 9Z,12Z-octadécadiénoïque	C18:2 ω-6
18	acide α-linolénique	ALA	acide 9Z,12Z,15Z-octadécatriénoïque	C18:3 ω-3
18	acide γ-linolénique	AGL ou GLA	acide 6Z,9Z,12Z-octadécatriénoïque	C18:3 ω-6
20	acide di-homo-γ-linolénique	DGLA	acide 8Z,11Z,14Z-éicosatriénoïque	C20:3 ω-6
20	acide arachidonique		acide 5Z,8Z,11Z,14Z-éicosatétraénoïque	C20:4 ω-6
20	acide éicosapentaénoïque	EPA	acide 5Z,8Z,11Z,14Z,17Z-éicosapentaénoïque	C20:5 ω-3
22	acide docosahexaénoïque	DHA	acide 4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z-docosahexaénoïque	C22:6 ω-3

IV/ Propriétés physico-chimiques des AG

A/ Propriétés physiques

Elles sont essentiellement déterminées par la longueur et les degrés d'insaturation de la chaîne carbonée.

➤ Point de fusion

Température à laquelle l'AG existe sous forme liquide.

Il varie selon deux paramètres: le nombre de C et le degré d'insaturation.

* Plus le nombre de C est important, plus la température de fusion est élevée.

* Une augmentation du nb de double liaison entraîne une diminution de la t°.

-Ils sont liquides si n < 10 C

Solides si n ≥ 10 C

➤ 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**, ni dans le visible, ni dans l'UV a 280nm car les doubles liaisons ne sont **pas conjuguées**.

-Les AG polyinsaturés chauffés en milieu alcalin s'isomérisent en AG à double liaisons conjuguées et absorbent dans l'UV.

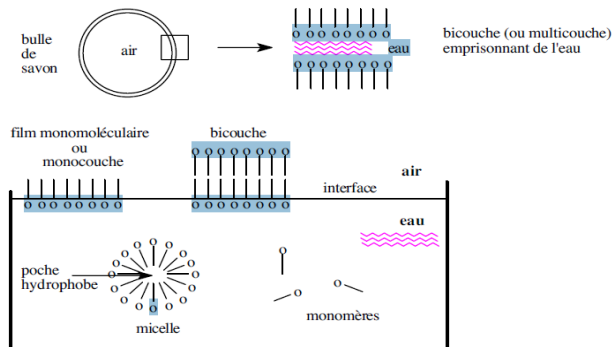
➤ Solubilité

Les AG possèdent un pôle hydrophile (-COOH) et un pôle hydrophobe (-R).

- Seuls les AG à chaîne courte (C4, C6) sont solubles dans l'eau.
Les autres ont un radical trop long et le caractère apolaire l'emporte au caractère polaire.
- Les doubles liaisons diminuent le caractère apolaire.

Si les AG sont en surface, ils forment **un film moléculaire** (mono ou bicouche, ou multicouche)

Si on les agite fortement dans l'eau, il y a création de **micelles** = création **d'une émulsion**.
Pour solubiliser la plupart des AG on utilise des solvants organiques apolaires (éther, benzène).



B/Propriétés chimiques

Elles dépendent de la présence du groupement -COOH, de la présence éventuelle de double liaison, la présence éventuelle d'autres radicaux. La chaîne hydrocarbonée ne présente pas de propriété chimique particulière.

1/Dues à la fonction -COOH

➤ Formation de sels alcalins = Les Savons

En présence de Base (KOH, NaOH), les AG donnent des sels appelés communément **SAVONS**.



- Les savons sodiques sont durs
- Les savons potassiques sont mous

Industriellement, les savons sont préparés par saponification des glycérides.

Indice d'acide ou de saponification

IA = masse de potasse, en mg, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 g de matière grasse

Les propriétés des savons.

-Propriété mouillante:

-Propriété moussante: Les savons peuvent emprisonner l'air au sein des micelles.

-Propriété émulsionnante: Les savons enrobent à l'intérieur des micelles stables des substances hydrophobes (comme l'huile).

➤ Formation de sels de métaux lourds

Les savons peuvent être précipités en présence de sels de métaux lourds (Ca²⁺, Mg²⁺, ...)



Application: quand les eaux sont riches en Ca^{2+} (« dures »), on a du mal à obtenir de la mousse en présence de lessive par exemple.

➤ **Estérification:**



Ce qui explique la formation de lipides plus complexes.
Il existe des enzymes qui réalisent cette réaction.

2/Dues à la présence éventuelle de doubles liaisons

a) Réaction d'addition:

-Hydrogénation:



Application: procédé utilisé pour faire de la margarine à partir d'huile notamment. La margarine résiste mieux à l'oxydation que les huiles.

-Halogénéation:

Détermination de l'indice d'iode (ID). On détermine le nombre de doubles liaisons dans un AG.

Par définition l'**indice d'iode** est:

Nombre de g d'iode que peuvent fixer 100g de matières grasses



b) Réaction d'oxydation:

✚ 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.

Cette réaction, suivit de l'analyse des produits formés, permet de déterminer la position de la double liaison dans la molécule.

- ✚ L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses
- ✚ L'oxydation enzymatique intracellulaire de l'acide arachidonique par la cyclo oxygénase (cyclisation + oxydation) conduit aux **prostaglandines** qui sont des médiateurs très actifs, très rapidement dégradés.

- Action biologique des prostaglandines. Elles interviennent :
 - dans la contraction des muscles lisses (intestin, utérus, vaisseaux) ;
 - dans la régulation des métabolismes ;
 - dans l'agrégation plaquettaire. L'inhibition de la cyclo oxygénase des plaquettes par l'aspirine est utile en thérapeutique (antiagrégant plaquettaire).

c) isomérisation

Le chauffage isomérisé les formes Cis en formes Trans thermodynamiquement plus stables