

Les caractères généraux des lipides

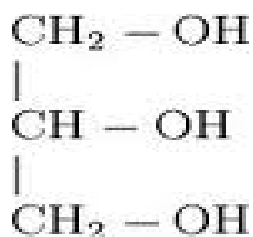
I. Définition des lipides:

- Les lipides sont les dérivés naturels des acides gras(AG).
- Résultent de la condensation **d'acides gras** avec des alcools par une liaison ester ou avec des amines par une liaison amide.

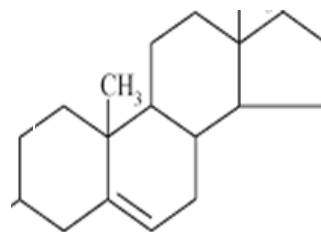
II. Classification des lipides :

1. Les lipides simples ou ternaires :

- Ne contenant dans leurs molécules que le carbone , l'hydrogène et l'oxygène.
 - Ils sont neutres.
- A. **Les Glycérides** : l'alcool estérifiant les AG est le **Glycérol**.
- B. **Les Cériques** : les alcools sont à longue chaîne aliphatique HOCH₂-(CH₂)_n-CH₃.
- C. **Les Stérides** : l'alcool est un stérol.



Glycérol



Stérol

2. Les lipides complexes

Ils contiennent en plus des précédents du phosphore, de l'azote, du soufre ou des oses.

- a. Les glycerophospholipides .
- b. Sphingolipides.

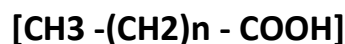
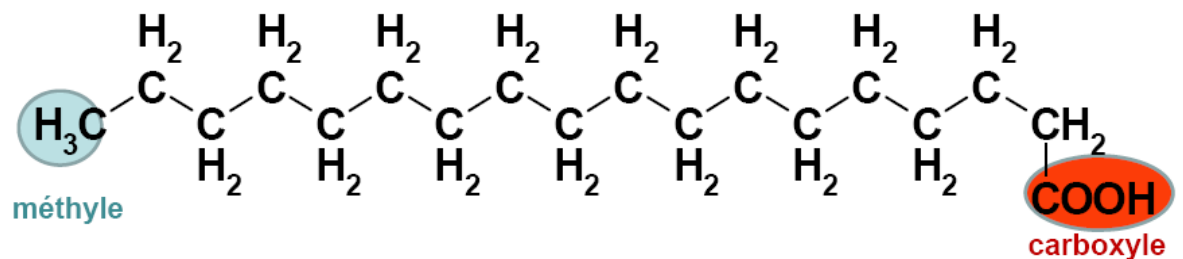
N .B : Les seules structures constamment présentes dans les lipides sont les AG et les alcools.

III. Importance biologique des lipides :

- **Rôle énergétique** : les lipides stockés dans le tissu adipeux constituent une excellente réserve énergétique.
- **Rôle structurale** : élément fondamental des membranes biologiques des cellules et organites.
- **Rôle métabolique** : précurseurs de molécules biologique comme les hormones stéroïdes, jouent aussi un rôle dans la régulation métabolique.
- **Rôle de transport** : les vitamines liposolubles .

IV. Définition des acides gras:

- Les acides gras (AG), sont le plus souvent des acides monocarboxyliques R-COOH .
- Le radical R est une chaîne aliphatique hydrocarbonée de longueur variable (de 2 à 32 atomes de carbone),ce qui donne à la molécule son caractère hydrophobe.
- Un AG possède donc une extrémité carboxyle et une extrémité méthyle.

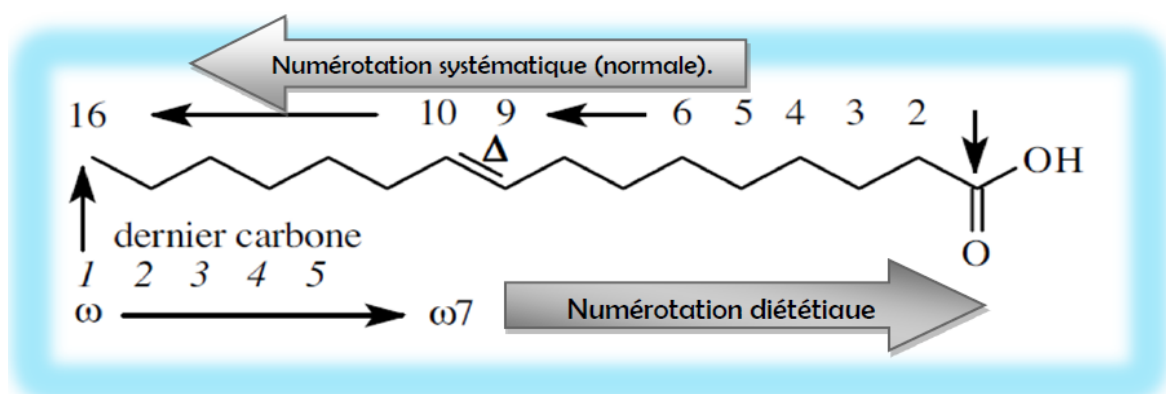


- La majorité des AG naturels ont un nombre pair d'atome de carbone(il existe des AG à nombre impair d'atome de carbone chez les animaux marin mais jamais chez les animaux terrestres).
- Ils sont généralement non ramifiés.
- Parfois cyclique ou porteur d'une autre fonction acide.
- Ils peuvent être Saturés (ne portant pas de double liaison) ,ou insaturés (porteurs de doubles liaisons rarement d'une triple liaison).

V. Nomenclature des acides gras :

- Au PH physiologique, les AG sont ionisés ,on leur donne le nom de la forme carboxylate , exp :forme carboxylate de l'acide palmitique :palmitate.

- les principales nomenclatures utilisées sont :
- ✓ **Nomenclature internationale normalisée** : la chaîne aliphatique est numérotée à partir du carbone du groupement carboxylique, le symbole est Δ .
La structure de l'AG est représentée par la formule : $C_n : x, \Delta$
 - **n**: nombre d'atome de carbone.
 - **x**: nombre de double liaison.
 - **Δ** : position de la double liaison en partant de l'extrémité carboxyle. **Exp** : acide linoléique $C_{18} : 2, \Delta_{9,12}$.
- ✓ **Nomenclature physiologique** : commence par le carbone de l'extrémité méthyle appelé carbone oméga ω . **exp** : acide linoléique : ω_6 .



VI. Etude descriptive des acides gras :

A. Les acides gras saturés ($C_n : 0$)

Tous les AG saturés couramment rencontrés dans l'alimentation sont synthétisables par l'organisme.

- le nom systématique s'écrit : n- [nC] an-oïque
 - ✓ **n**: indique que l'acide gras est normal (chaîne non ramifiée).
 - ✓ **[nC]**: nombre de carbones.
 - ✓ **an**: indique que la chaîne est saturée.
- le nom courant rappelle son origine.

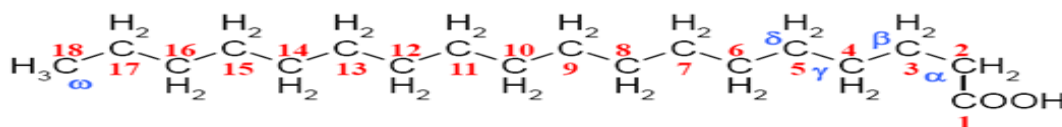
a. Les acides gras saturés à chaîne droite :

- Les plus répandus dans la nature.
- Formule brute: $C_n H_{2n} O_2$.

Exemple :

Nom : Acide octadécanoïque (ou stéarique)

Formule : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$



Nomenclature des différents acides gras saturés :

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
Chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	

b. Les acides gras saturés à chaîne ramifiée:

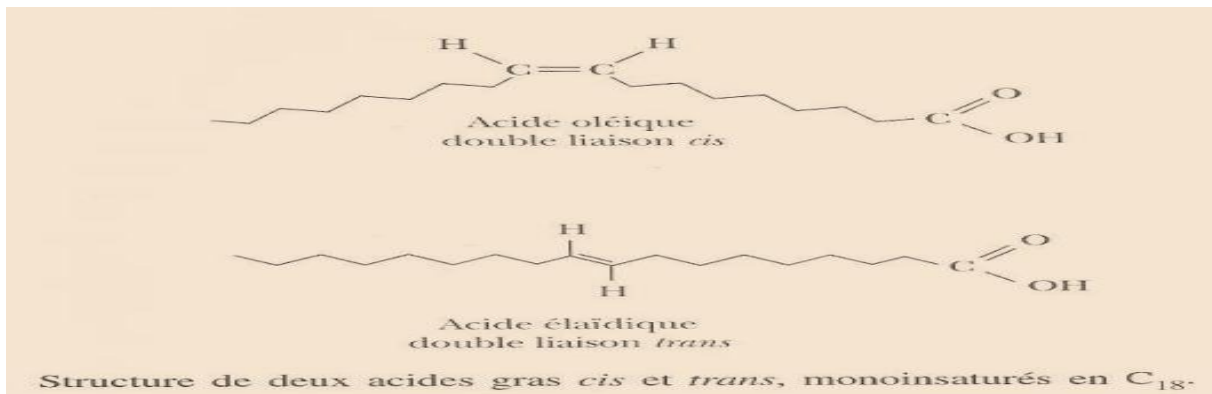
Les acides gras ramifiés des bactéries en particulier du bacille de Koch(BK):

- ✓ L'acide tuberculo-stéarique.
- ✓ l'acide mycocérosique.

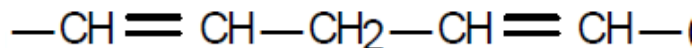
B. acides gras insaturés :

Ils possèdent :

- une double liaison : acides monoéniques ou monoinsaturés ou monoéthylénique.
- ou plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques ou polyinsaturés ou polyéthyléniques.
- le symbole est Cn: x
- La présence de double liaison entre 2 carbones crée la possibilité d'isomérisation Cis – Trans.



- Les doubles liaisons se succèdent habituellement tous les 3 carbones (**Position malonique**) et leur configuration est toujours Cis.

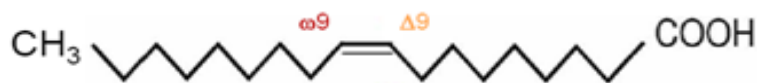


- le nom systématique s'écrit : **conf-p-[nC] x énoïque**
 - ✓ conf-p: configuration et position des doubles liaisons
 - ✓ [nC]: nombre de carbones.
 - ✓ x: nombre de doubles liaisons (di, tri...).
- le nom courant rappelle son origine.

➤ **Les acides gras monoinsaturés (Cn :1)**

Acide oléique : C18 :9 /cis-9 –octadécénoïque

Il représente 80% des acides gras de l'huile d'olive.

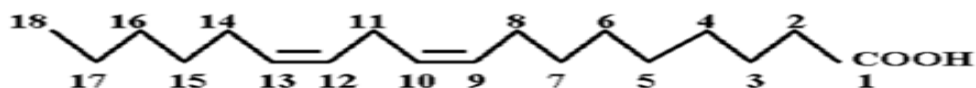


➤ **Les acides gras polyinsaturés Cn :x**

❖ **Ac linoléique** : AG appelé indispensable ou essentiel (ne pouvant pas être synthétisé par les mammifères, et doit être apporté par l'alimentation).

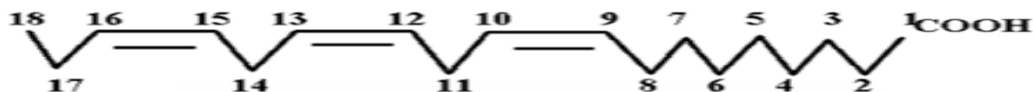
C18 : 2 Δ 9,12 /cis-cis-9,12-octadécadiénoïque./ω6

Il conduit par voie enzymatique à l'acide arachidonique.



❖ **Ac linoléique** : AG indispensable.

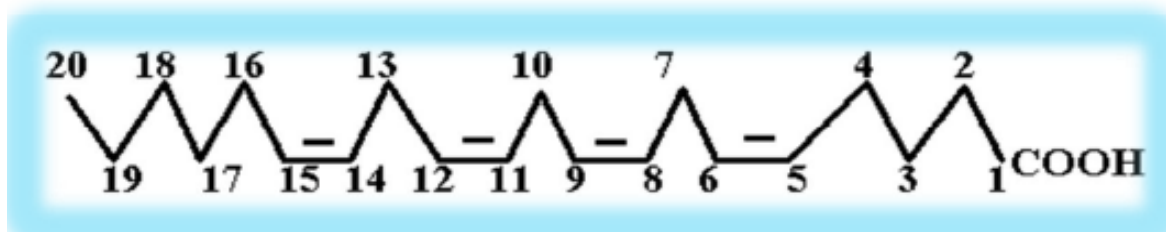
C18 : 3 Δ 9,12,15 /tout Cis 9-12-15 octadécatriénoïque/ω3



❖ **Ac arachidonique**

Deviens indispensable lorsque l'acide linoléique est absent dans l'alimentation.

C20 : 4 Δ 5,8,11,14 / tous cis 5-8-11-14 icosatetraénoïque/ω6



L'oxydation de l'acide arachidonique donne naissance à des composés appelés eicosanoïdes: **Prostaglandine , thromboxane et leucotréines**

- Les prostaglandines ont une action vasodilatatrice sur l'appareil cardio-vasculaire le système nerveux, le système reproducteur etc.
- Les leucotréines sont impliqués dans les réactions allergiques.
- Les thromboxanes ,entraînent une vasoconstruction et aggrégation plaquettaire .

La nomenclature des différents acides gras insaturés :

nC	nom systématique	nom courant	symbole	série	
16	cis-9-hexadécénoïque	palmitoléique	C16: 1(9)	ω 7	<i>très répandu</i>
18	cis-9-octadécénoïque	oléique	C18: 1(9)	ω 9	<i>très répandu</i>
	cis-11- octadécénoïque	vaccénique	C18: 1(11)	ω 7	<i>bactéries</i>
	cis, cis-9-12 octadécadiénoïque	linoléique	C18: 2(9, 12)	ω 6	<i>graines</i>
	tout cis-9-12-15 octadécatriénoïque	linoléinique	C18: 3(9, 12, 15)	ω 3	<i>graines</i>
20	tout cis-5-8-11-14 icosatétraénoïque	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	ω 6	<i>animaux</i>
	tout cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoïque	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	ω 3	<i>huiles de poissons</i>
24	cis-15-tétracosénoïque	nervonique	C24: 1(15)	ω 9	<i>cerveau</i>

VII. Propriétés physiques des acides gras:

1. Solubilité :

- Les AG à courte chaîne sont solubles dans l'eau telle que l'acide butyrique à 4C.
- Dès que le nombre d'atome de carbone augmente ils deviennent insolubles dans l'eau.
- Ils sont solubles dans les solvants organiques comme le benzène , l'éther ou le chloroforme.
- La solubilité des AG insaturé est plus grande que celle des AG saturé et notamment s'ils sont en configuration cis.

2. Point de fusion, point d'ébullition :

- Le point de fusion des AGS augmente avec la longueur de la chaîne:
- **à température ordinaire:**
 - ✓ Les AG à C < 10 sont liquides.
 - ✓ Les AG à C > 10 sont solides.
- Le point de fusion des AGIS diminue avec le nombre de double liaisons, il est inférieur à celui des AGS.
- Plus la chaîne carbonée est longue plus le point d'ébullition est élevée.
- La présence de double liaison n'a pas d'influence sur le point d'ébullition.

3. Les Propriétés spectrales:

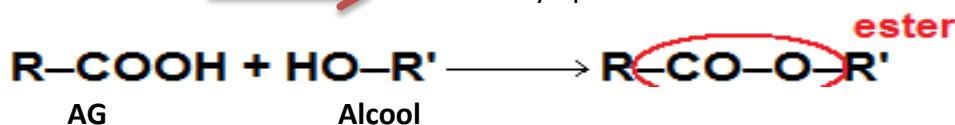
- A l'état pur les AG sont incolores.
- La présence de doubles liaisons conjuguées confèrent à l'AG un spectre caractéristique dans l'UV dont le maximum d'absorption dépend du nombre de liaisons conjuguées ce qui permet le dosage des acides gras insaturés.

VIII. Propriétés chimiques des acides gras:

A. Propriété liée au groupement carboxylique :

1) Formation d'esters:

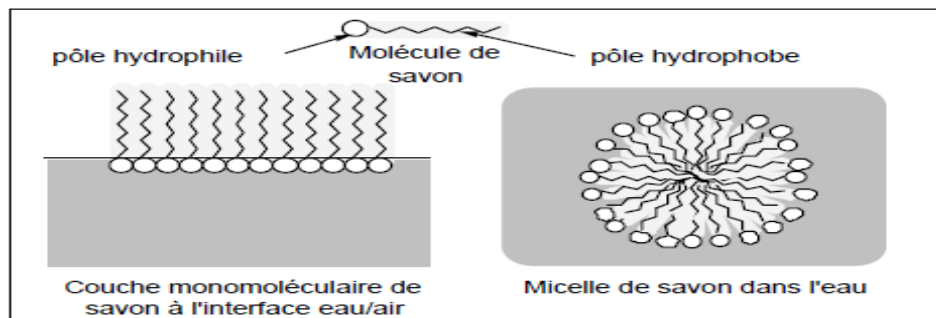
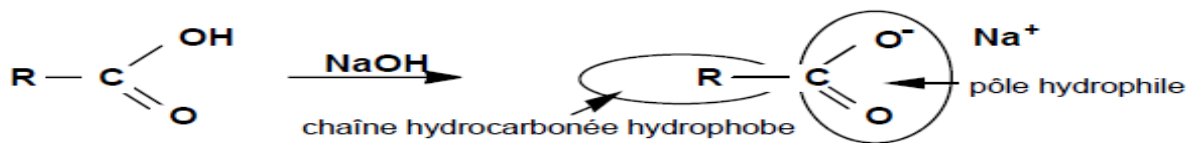
AG + Méthanol \longrightarrow esters méthylique



2) Formation de sels métalliques alcalins :

Le traitement d'AG par un hydroxyle métallique NaOH ou KOH donne un sel alcalin d'acide gras : ce sont les **Savons**.

- Les sels alcalins obtenus sont solubles dans l'eau , possèdent une :
 - ✓ **région apolaire** (la chaîne aliphatique).
 - ✓ **et une région polaire** (partie ionique).
 - **C'est une molécule amphiphile.**
- La molécule de savon à les propriétés **mouillantes, émulsifiantes et moussantes** dont découlent leurs applications pratiques.



B. Propriétés liées à la double liaison :

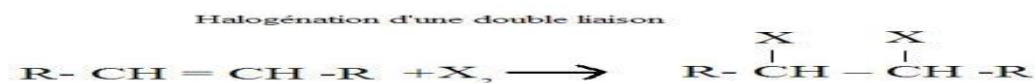
1. Réaction d'addition:

a. l'hydrogénation:

- Les acides gras insaturés fixent l'hydrogène pour donner des acides gras saturés correspondant.
- $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - + \text{H}_2 \longrightarrow - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- C'est un procédé permettant le durcissement des huiles qui deviennent solides moins sensibles à l'oxydation et donc plus stables.

b. Halogénéation :

- Un acide gras mono insaturé fixe rapidement un halogène ($\text{Br}_2, \text{I}_2, \dots$) à température ordinaire, donnant un dérivé dihalogéné



- Cette propriété permet de déterminer l'**indice d'iode** d'un acide gras qui est la quantité d'iode en gramme fixée par 100g de lipide.
- L'indice d'iode est d'autant plus élevé que l'AG porte de doubles liaisons.
- L'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation d'un AG.

2. Isomérisation :

- **L'isomérisation cis-trans** : est possible par voie chimique.

Exp : acide oléique/ acide elaidique .

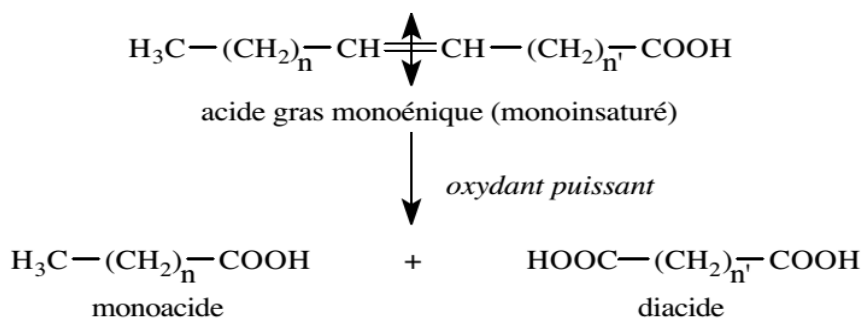
- **Migration des doubles liaisons** :

La réactivité chimique d'un groupement $-CH_2$ à côté d'une double liaison peut entraîner la transformation d'une double liaison malonique en double liaison conjuguée $CH=CH-CH=CH$ (étape nécessaire pour le dosage spectrophotométrique des AGI).

3. L'Oxydation

- **Oxydation chimique** :

Le traitement par un oxydant puissant tel qu'une solution concentrée de $KMnO_4$ (permanganate de potassium) , conduit à la coupure de la double liaison avec formation de deux fragments acides.



- **Auto oxydation:**

- C'est le rancissement des graisses.
- c'est un phénomène qui se déroule à l'air ambiant .
- cette auto oxydation peut être inhibée par les anti-oxydants.
- Plus le nombre de double liaison est élevé plus l'auto-oxydation est rapide.