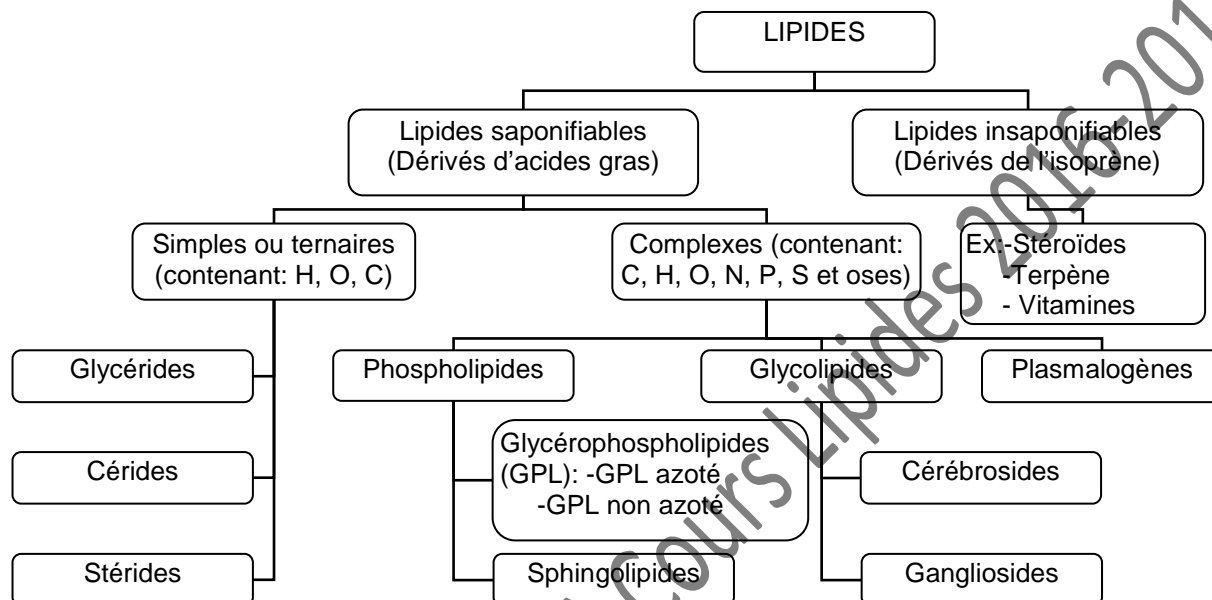


LES LIPIDES

I- Définition :

- Molécules organiques insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques apolaires (alcool, benzène, chloroforme et éther).
- Tous les lipides contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans certains lipides complexes, on trouve du phosphore.



Classification des lipides

II- Rôles :

Les lipides représentent environ 20 % du poids du corps et jouent de nombreux rôles :

- Réserve énergétique mobilisable : 1g lipides → 9 Kcal
- Rôle de précurseurs : stéroïdes, vitamines, prostaglandines.
- Eléments de structure des membranes biologiques.

III- Classification :

On distingue :

- Les lipides simples : Glycérides, Cérides et Stérides
- Les lipides complexes : Glycérophospholipides, Sphingolipides et plasmalogènes

IV- Les acides gras (AG) :

- Monoacides, linéaires, à nombre pair d'atomes de carbone, soit saturés, soit insaturés. Si toute la série allant de 2 à 38 atomes de carbone est représentée chez les êtres vivants, les AG à 16 et 18 atomes sont les plus abondants.
- Formule générale est : R-COOH (R : chaîne latérale hydrocarbonée (C et H), non polaire et non chargée (chaîne latérale hydrophobe) et -COOH : fonction carboxylique ionisable et peut être chargée (tête hydrophile).

IV-1 Nomenclature : (Voir cours)

Deux numérotations coexistent : systématique et l'autre utilisée en diététique qui permet de regrouper les acides gras insaturés en série. Il faut tout d'abord indiquer le nombre de carbone de l'acide gras, ensuite indiquer le nombre de double liaisons et leurs positions (Tableau I).

IV-2 Classification des acides gras :

Classés selon la nature de la chaîne R c'est-à-dire selon sa longueur, présence ou absence des doubles liaisons et positions des doubles liaisons.

IV-2-1 Acides gras saturés : (Voir cours)

Chaque acide gras est constitué par une chaîne hydrocarbonée, plus ou moins longue, fortement apolaire et un groupement carboxyle polaire (ex : acide butyrique (C4 :0), acide palmitique (C16 :0), acide stéarique (C18 :0) et acide lignocérique (C24 :0). Les plus abondants sont l'acide palmitique et l'acide stéarique (Tableau I).

IV-2-2 Acides gras insaturés : (Voir cours)

Les AG insaturés contiennent une ou plusieurs doubles liaisons (acides gras mono- ou poly-insaturés). La position de la première double liaison peut s'exprimer par le symbole Δ ou ω .

Les chaînes aliphatiques peuvent avoir deux configurations *cis* et *trans*. A l'état naturel, la majorité des acides gras ont la configuration *cis* (malonyl).

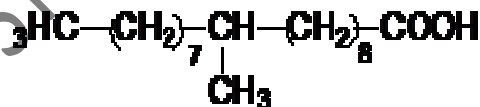
IV-2-2-1 Acides gras mono-insaturés : (Voir cours)

IV-2-2-2 Acides gras polyinsaturés : (Voir cours)

Les doubles liaisons des acides gras polyinsaturés ne sont jamais conjuguées ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), mais sont séparées de la première double liaison par un groupement $-\text{CH}_2-$ ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). La double liaison est en position malonyl.

IV-2-3 Acides gras atypiques :

✓ Acides gras ramifiés :



✓ Acides gras cycliques :

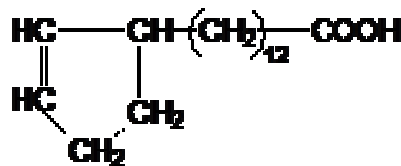


Tableau I : Principaux acides gras saturés et insaturés.

Exemples d' <u>acides gras saturés</u>		
<u>Nom d'usage</u>	<u>Structure</u>	<u>C:D</u>
<u>Acide caprique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	10:0
<u>Acide laurique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	12:0
<u>Acide myristique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	14:0
<u>Acide palmitique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	16:0
<u>Acide stéarique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	18:0
<u>Acide arachidique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	20:0
<u>Acide lignocérique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	24:0

<u>Formule semi-développée</u>	Exemples d' <u>acides gras insaturés</u>		<u>C:D</u>
<u>Acide myristoléique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		14:1
<u>Acide palmitoléique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		16:1
<u>Acide oléique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		18:1
<u>Acide linoléique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2(-\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		18:2
<u>Acide arachidonique</u>	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4(-\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$		20:4

IV-3 PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES ACIDES GRAS

IV-3-1 Propriétés physiques des acides gras

- Solubilité :

- La solubilité dans l'eau des acides gras **diminue avec l'augmentation du nombre de carbones**.
- Bien que les acides gras à longues chaînes soient insolubles dans l'eau, **leurs sels alcalins (Na^+ , K^+) appelés savons sont solubles dans l'eau**.
- Les acides gras sont **solubles dans les solvants organiques (benzène éther et chloroforme)**. Leur solubilité dans les solvants augmente avec le nombre d'atomes de carbone et le nombre de doubles liaisons.

- Point de fusion :

- Plus l'acide gras est saturé, plus son point de fusion est élevé. Il est solide à la température ambiante.
 - Plus l'acide gras est insaturé, plus son point de fusion est bas. Il est liquide à température ambiante.
- « Le point de fusion augmente avec le nombre de carbones et inversement avec le nombre de doubles liaisons ».

IV-3-2 Propriétés chimiques des acides gras

IV-3-2-1 Propriétés liées à la fonction carboxylique ($-\text{COOH}$):

- Formation de sels (saponification) : Avec la soude (NaOH) ou la potasse (KOH), les acides gras constitutifs des graisses forment des sels ou « savons » solubles dans l'eau. Dans l'eau les savons se dissocient en : $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$ ((Voir cours)

- Formation d'esters : Les acides gras réagissent avec les alcools pour donner des esters ((Voir cours).

V-3-2-2 Propriétés dues à la présence de la double liaison :

- Addition des halogènes : Les halogènes (brome et iode) se fixent sur les 2 carbones porteurs de la double liaison. Il se fixe **2 atomes d'iode (ou une molécule) par double liaison**.

L'indice d'iode « Ii » : permet d'évaluer le degré d'insaturation d'un acide gras. Cet indice représente la quantité d'iode fixée par 100 g de lipide. Cette valeur est d'autant plus élevée que le nombre de doubles liaisons est important ((Voir cours).

- Addition d'hydrogène : Les acides gras insaturés peuvent fixer 2 atomes d'hydrogène par double liaison et former les acides gras saturés correspondants. *Ex : Acide oléique ($\text{C}_{18}\Delta^9$) \Leftrightarrow Acide stéarique (C_{18}).*

- Oxydations :

✓ Oxydation ménagée :

- Le traitement d'un acide gras insaturé par un peracide à froid conduit à un époxyde ((Voir cours).
- Le traitement d'un acide gras insaturé à 50°C par un acide minéral donne un glycol ((Voir cours).

✓ Oxydation poussée :

Le **permanganate de potassium (KMnO_4)** en solution alcaline concentrée permet la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides dont l'identification permettra de déterminer la position et le nombre de double liaison ((Voir cours).

V- Les Lipides simples (*Voir cours*)

Esters d'acides gras + Alcool que l'on classe en fonction de l'alcool.

V- 1 Les Glycérides (*Voir cours*)

Le glycérol pourra par estérification avec des acides gras donner des monoesters, des diesters et des triesters. Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou triester sont identiques, on parlera de diacylglycérol ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de diacylglycérol ou triacylglycérol **hétérogènes**. Les triacylglycérols sont des lipides neutres.

V-1-1 Propriétés physiques :

- Apolaire (essentiellement des triacylglycérols).
- Les TG sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants comme l'acétone.

V-1-2 Propriétés chimiques :

- **Hydrolyse chimique** : Le traitement acide libère les constituants (les acides gras et du glycérol) mais en général de façon incomplète.

- **Hydrolyse enzymatique** : Des lipases hydrolysent les TG avec différentes spécificités (*Voir cours*).

- **Saponification** : Les bases en solution alcoolique (hydroxyde de sodium ou de potassium) et à chaud coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous leurs formes de sels de sodium ou de potassium. Cette réaction permet de caractériser les graisses par leur **Indice de saponification (Is)**. Cela permet d'évaluer la longueur des chaînes des acides gras entrant dans la constitution des glycérides d'un mélange. L'indice de saponification « **I_s** » est la quantité de KOH ou NaOH en mg nécessaire pour saponifier 1g de lipide (*Voir cours*).

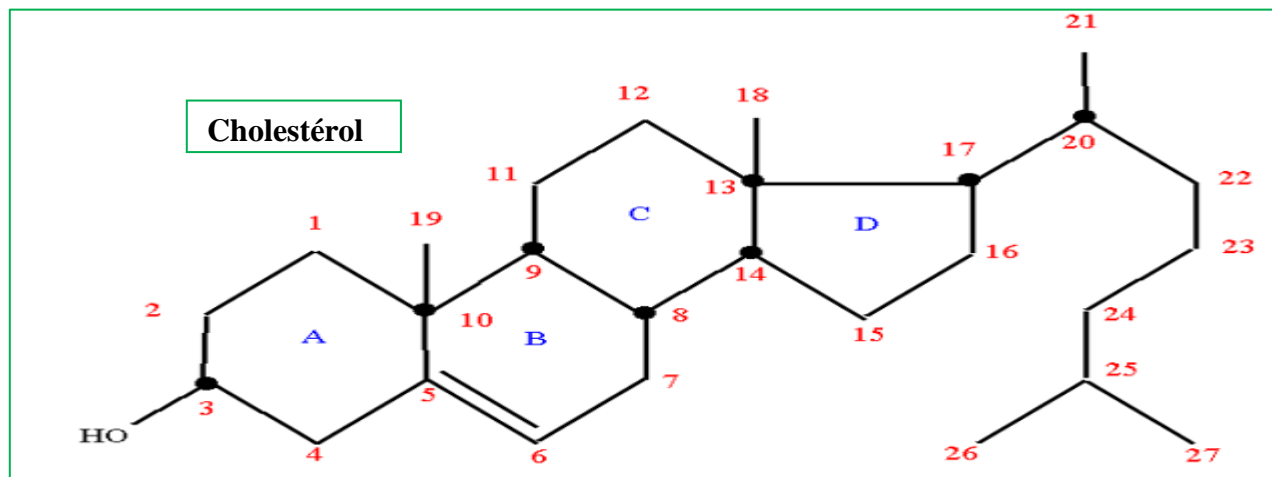
- **Alcoolyse** : Le traitement des glycérides par le méthanol ou l'éthanol en milieu chlorhydrique libère du glycérol et des esters méthyliques ou éthyliques d'acide gras (*Voir cours*).

V-2 Les Cérides :

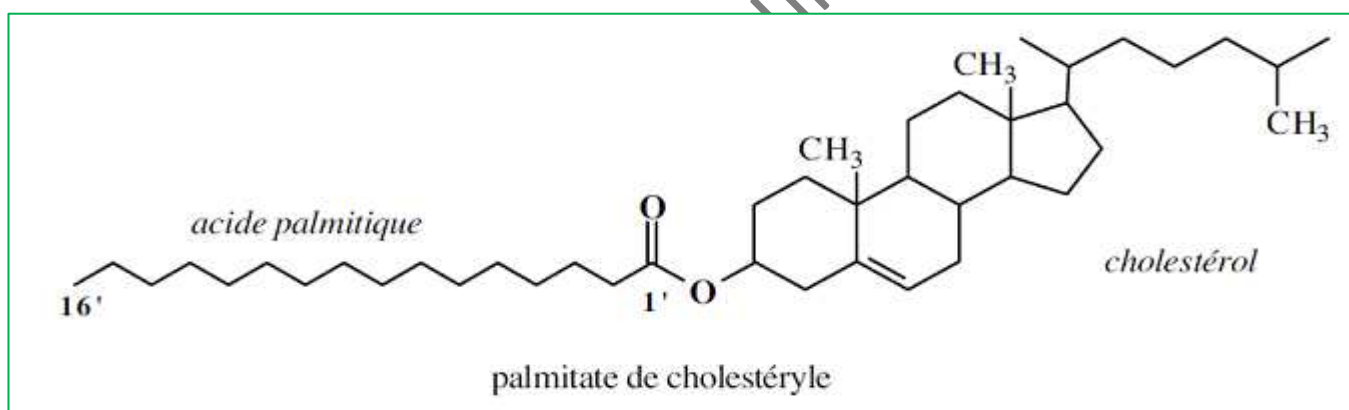
Les cérides sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne $H_3C-(CH_2)_n-CH_2OH$ qui sont en général des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés. La longueur des chaînes carbonées varie de 14 à 30 carbones pour l'acide gras et de 16 à 36 carbones pour l'alcool gras. Il est assez fréquent que le nombre de carbone de l'acide gras soit égal au nombre de carbone de l'alcool.

V- 3 Les Stérides

Esters d'acide gras et de stérol (alcool cyclique) comme le cholestérol. Ce dernier à une structure composée de 3 cycles hexagonaux + un cycle pentagonal. Le cholestérol possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en Δ^5 .



- Le **stéride** est formé par estérification d'un AG sur la fonction alcool en 3 du cholestérol.



VI- Les lipides complexes :

Ces hétérolipides contiennent des groupes phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras (*Voir cours*).

VI-1- Les Glycerophospholipides : (Voir cours)

A)- Acide phosphatidique ou acide glycérophosphorique (Voir cours)

- Les deux acides gras ont une chaîne longue ($\geq 14C$). L'acide gras en position 2 est souvent insaturé.
- L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique.
- Au pH sanguin (7,35 - 7,45) les 2 fonctions acides sont ionisées.

B)- Les différentes classes de glycérophospholipides (Voir cours)

VI-1-2- Propriétés physiques des Glycérophospholipides

VI-1-2-1 Propriétés physiques :

- Solubles dans des mélanges de solvants organiques (chloroforme (apolaire) + méthanol (plus polaire), mais insolubles dans l'acétone. Leur solubilité dans l'eau est très limitée.
- Propriétés identiques à celles des savons (émulsifiants, ...).
- Ce sont des molécules amphotères (fonction acide apportée par H_3PO_4 et fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, thréonine) ou par la choline).

VI-1-2-2 Propriétés chimiques :

- Un traitement acide à chaud agit sur les liaisons esters et libère les acides gras et les autres constituants du phosphoglycéride.
- L'action à chaud des bases en solution alcoolique hydrolyse aussi les liaisons esters (saponification).
- L'hydrolyse enzymatique est réalisée par les phospholipases spécifiques des différentes liaisons esters (*Voir cours*).

VI-2- Les Glycéroglycolipides :

Les alcools des carbones C1 et C2 du glycérol est lié à un ose par une **liaison glycosidique** (*Voir cours*).

VI-3 Les Sphingolipides (Voir cours).

A)- Les Céramides : (Voir cours).

Les acides gras entrant dans la composition des ces molécules sont :

- à nombre pair de carbones, de 16 à 24C.
- saturés ou monoinsaturés.

B)- Les Sphingomyélines (Voir cours).

- L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique ($C_{24}:O$).
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.

C)- Les Glycosphingolipides

La fonction alcool primaire de la céramide fixe une partie glucidique par liaison osidique avec le carbone anomérique d'un ose. La partie osidique ne dépasse pas en général une dizaine d'unités. Ils sont classés selon le substituant portée par la partie glucidique en :

1)- Les Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides : (Voir cours).

2)- Les Cérébroglucosides ou Glucosylcéramides : (Voir cours).

3) Les Gangliosides ou Oligosylcéramides (Voir cours).