1-CARACTERES GENERAUX DES LIPIDES

Dr.BELAHADJI

belhadj.ahmed@live.fr

Année 2022/2023

PLAN

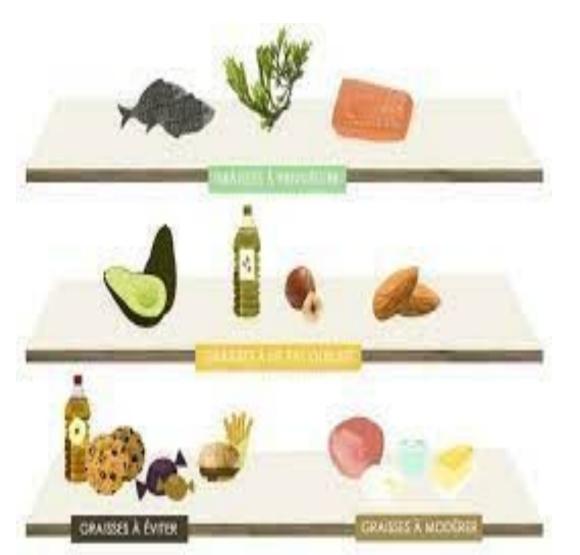
- Définition
- Classification
- Fonctions
- Acides gras

• STRUCTURE DES ACIDES GRAS:

- Acides gras saturés
- Acides gras insaturés

• NOMENCLATURES:

- Nomenclature internationale normalisée
- Nomenclature usuelle
- Nomenclature physiologique(oméga)
- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES ACIDES GRAS





Définition:

- Les lipides sont des substances très hétérogènes dont le critère commun est d'être **insolubles dans l'eau** et solubles dans les solvants organiques apolaires tel que le benzène ;le chloroforme; l'acétone ou le méthanol
- Les termes d'huile, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la **température ambiante**.
- Ce sont des molécules qui peuvent être :
 - complètement apolaire (lipides neutres)
 - ou bipolaires ou amphiphiles ; à la fois hydrophiles et hydrophobes (groupement polaires et non polaires).

- Chez les êtres vivants, les lipides représentent la forme de réserve énergétique la plus importante sous forme de graisses.
- Ils ont une double origine:
- - Une origine exogène ; c'est l'alimentation qui apporte environ 100 à 150 g de graisses par jour qu'on appelle les graisses exogènes dont 95 % sont des graisses neutres (triglycérides) et 5 % représentant les phospholipides, les sphingolipides et le cholestérol.
- - Et une origine endogène synthétisé par l'organisme et qu'on appelle les graisses endogènes.

Les lipides ont des points communs :

Métabolique :

Ils ont les mêmes origines à partir d'unités à 2 atomes de carbone (acétate) ou à 5 carbones (Isoprène).

TOUS LES LIPIDES SONT SYNTHETISER A PARTIR D'ACETYL- COA

• Structural:

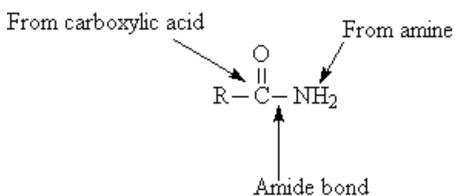
Leur molécule comporte au moins une chaine aliphatique hydrocarbonée de **4 atomes de carbone**.

Transport:

- Les lipides étant insolubles dans l'eau; ils doivent être transportés dans la circulation générale, sous forme d'une association moléculaire lipidoprotéique solubles appelé lipoprotéines (c'est le cas pour les triglycérides, le cholestérol et les phospholipides)
- ou bien par l'albumine comme c'est le cas des acides gras libres

2 – Classification des lipides :

• Les lipides vrais : résultent de la condensation d'acides gras avec des alcools par une liaison ester ou amide

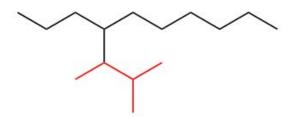


D'un point de vue structural, on les subdivise en :

- lipides simples et
- lipides complexes.

I - Les lipides simples :

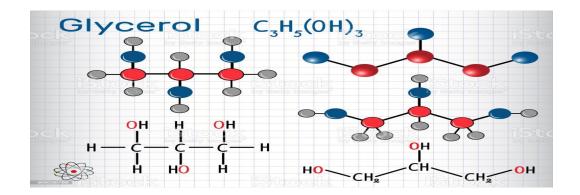
- Ne contiennent dans leurs structures **que du carbone**, de **l'hydrogène** et de **l'oxygène** (C, H, O), ils résultent de **l'estérification de l'alcool par des acides gras** et regroupent :
- - les glycérides dont l'alcool est le glycérol
- - Les cérides dont l'alcool est un alcool à longue chaîne aliphatique



• - Les stérides dont l'alcool est le stérol.

II - Les lipides complexes :

- En plus des constituants des lipides simples, renferment de **l'azote**, du **phosphore** et du **soufre** (N, P, S) ou des **oses** et regroupent :
- - Les glycérophospholipides
- - Les sphingolipides



$$CH_3 - (CH_2)_{12} - C = C - C - C^2 - C^1H_2OH$$
 Sphingosine H OH NH₂

Lipides simples

C, H, O

Glycérides Glycérol + AG Cérides alcool ht PM + AG Stérides Stérol+ AG

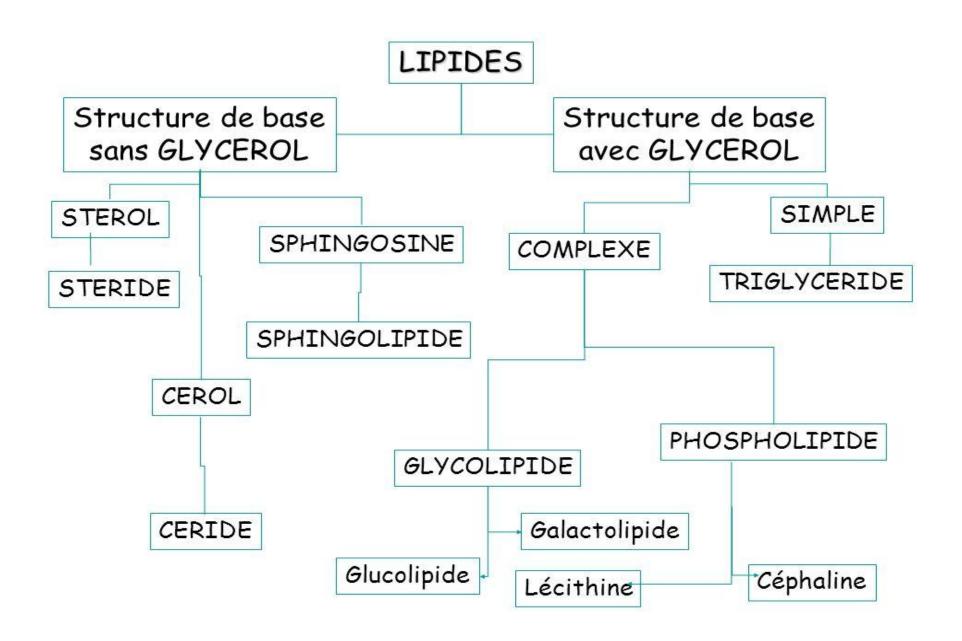
Lipides complexes

C, H, O, P, N, S, oses, etc

Glycerophospholipides
Glycérol + AG + P + comp. azoté ou poly ol

comp. azoté: choline, éthanolamine, sérine, comp. poly ol: Inositol

Sphingolipides
Sphingosine +AG + 1 sucre, etc



III- Les composés à caractères lipidiques (lipoïdes)

- - Isoprénoides, dérivés d'unités isoprène (à 5 C): on classe dans cette catégorie les dérivés du stérol et les vitamines liposolubles A D E K.
- - Eicosanoides qui sont des médiateurs dérivés d'acides gras :

Exemple: Les prostaglandines (ce sont des cytokines)....., etc.

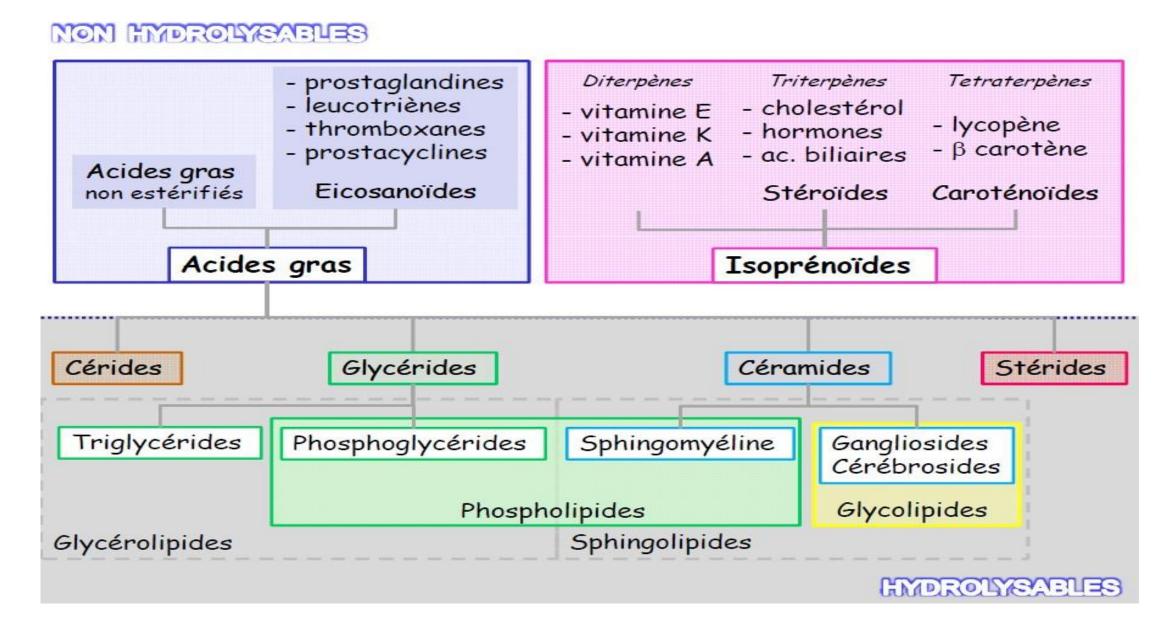
•Selon le critère de saponification.



Classification des lipides selon les critères de saponification

	LES ACIDES GRAS : R – COOH Sans doubles liaisons : Acides Gras Saturés Avec 1 ou plusieurs doubles liaisons : Acides Gras Insaturés		
LIPIDES SAPONIFIABLES	Lipides simples ou HOMOLIPIDES (composés de C, H et O)	Acides Gras + alcool Si l'alcool est un: Glycérol → Glycérides Stérol = → Stérides Alcool aliphatique → Cérides	
	Lipides complexes ou HÉTÉROLIPIDES	Glycérol + AG + Phosphate → Glycérophospholipides Si alcool = sphingosine → Sphingolipides	
LIPIDES INSAPONIFIABLES	 LES TERPÈNES Vitamines E, A, K Menthol, camphre Huiles essentielles : parfums 		
	LES STÉROÏDES Cholestérol Hormones stéroïdiennes		

Classification des lipides selon les critères de l'hydrolyse



Remarque:

• En fonction de leur solubilité dans l'eau, les lipides sont subdivisés en 2 groupes.

• 1 - Lipides non polaires ou apolaire:

Ce sont les lipides insolubles dans l'eau qui regroupent :

- Les triglycérides.
- Les esters de cholestérol.

• 2 - Lipides polaires:

- Renferment dans leur structure un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe qui leur donnent un caractère amphipathique et qui regroupent :
- Les phospholipides (qui permettent l'édification des membranes plasmiques)
- Le cholestérol.

Amphipathic

Phosphatidylcholine

Cholesterol

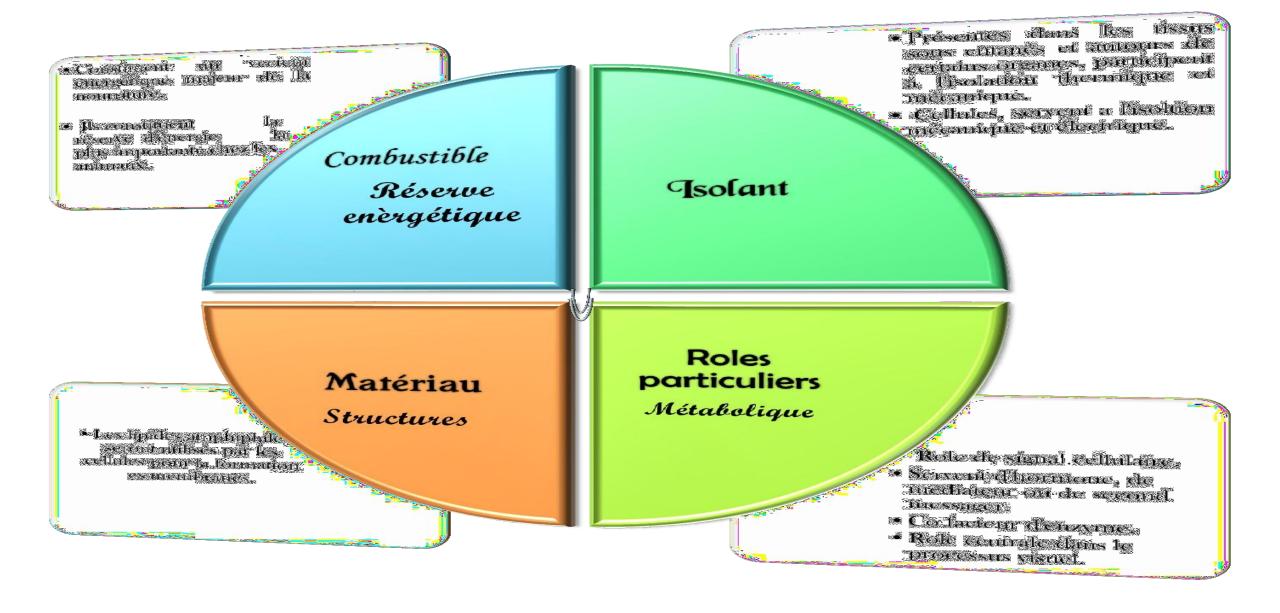
Triglyceride

Cholesterol ester

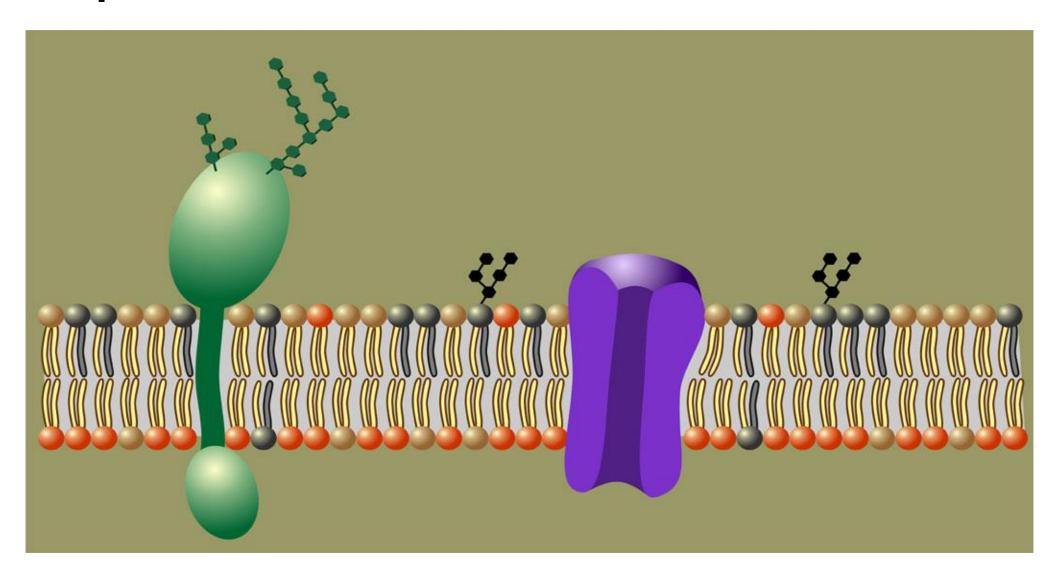
FONCTIONS:

- Les lipides naturels sont :
- 1) réserves intracellulaires d'énergie (triglycérides)
- 2) matériaux de structure
 - couches de protection de cellules
 - composants des membranes biologiques (phospholipides et cholestérol)
- 3) molécules en concentration faible qui peuvent être des précurseurs d'activité biologique :
 - -hormones stéroïdes,
 - -médiateurs extracellulaire
 - -messagers intracellulaires,
 - -vitamines liposolubles.

II. Rôles biologiques



Exemple de médiateur extracellulaire



Structure des acides gras

Définition:

- Ce sont des acides généralement **mono-carboxyliques(COOH)** à nombre d'atome de carbone de 4 à 32
- Ils peuvent être saturés ou non saturés et le plus souvent non ramifiés.
- Dans leur grande majorité les acides gras ont un nombre pair d'atome de carbone.
- On parle de:
- - chaîne courte (< C10)
- chaîne moyenne (C12 et C16)
- - chaîne longue (> C16)

Fonctions

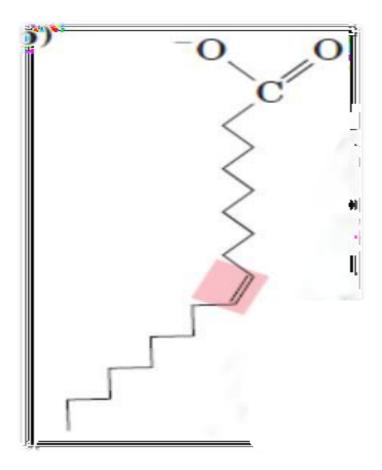
- □ Carburant cellulaire
- Synthèse des membranes comme composant des glycérophospholipides ou des sphingolipides.
- ☐ Un acide gras membranaire, l'acide **arachidonique**, a un rôle particulier ; il donne naissance à des molécules variées constituant des **signaux intercellulaires**, les eicosanoides (Prostaglandine, les leucotriènes et les thromboxanes).

- ☐ Dans le cytoplasme, ils sont rapidement activés par le Co-enzymeA puis **estérifiés** pour être stockés sous forme de triglycérides ou servir pour la synthèse de phospholipides ou importés dans la matrice mitochondriale pour l'oxydation.
- ☐ Au niveau sanguin, il existe une petite quantité d'acides gras libres circulante liés à **l'albumine.**

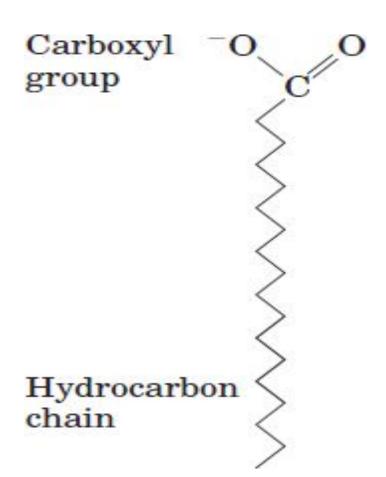
Acide gras saturé

Acide gras insaturé

Acide gras insaturé



Acide gras saturé



Les acides gras saturés

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

Un acide gras possède une extrémité carboxylique et une chaine carboné saturée ou non saturé ayant une extrémité méthyle.

Acides gras saturés :

- Sont les plus répandus dans la nature,
- Leur formule brute est :

Cn H2nO2 ou Cn (HnO)2 ou CH3-(CH2)(n-2)-COOH

• Leur formule développée est :

```
CH3- CH2-CH2-CH2......CH2-CH2-COOH
n n-1 3 2 1
```

- Les acides gras saturés les plus répandus dans la nature sont :
- L'acide palmitique (n-hexadécanoique) (C16 H32 O2) ; CH3-(CH2)14-COOH
- L'acide stéarique (C18) ; CH3-(CH2)16-COOH
- L'acide myristique (C14)
- et l'acide lignocérique (C24).

Tableau : Liste de quelques acides gras saturés :

Longueur relative	nC	Nom systématique	Nom commun	Répartition dans la nature
Chaine courte	4 6 10	n-butanoique n-hexanoique; n-décanoique	Butyrique caproique caprique	Beurre de vache Lait de chèvre
Chaine moyenne	12 14 16 18	n-dodécanoique n-tetradécanoique n-hexadécanoique n-octadécanoique	Laurique Myristique Palmitique stéarique	Huiles ou graisses animales ou végétales
Chaine longue	20 24	n-eicosanoique n-tétracosanoique	Arachidique Lignocérique	Graines

Forme ramifiée

- · Les acides gras peuvent également se présenter sous forme ramifiée.
- La plupart de ces acides ne possèdent qu'une seule ramification dont les plus importants sont ceux présents dans des bactéries du bacille de Koch
 - Acide tuberculo-stéarique ou acide 10-methyl-stéarique :

- Acide mycocérosique ou acide 2, 4, 6, 8 – tetraméthyl-octa-cosanoique.

Les acides gras insaturés

Ils représentent plus de la moitié des acides gras des plantes et des animaux,

Une double liaison : acides monoéniques ou mono insaturés.

Plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques polyinsaturés.

ou

La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones.

• La présence de la double liaison induit une possibilité d'isomérie : Cis ou Trans

Nomenclature des acides gras :

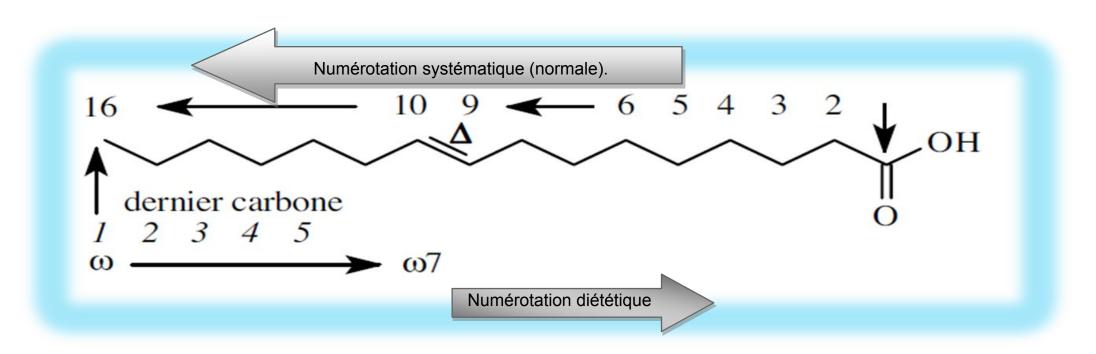
• - La nomenclature systématique :

pour désigner un acide gras, il faut indiquer son **nombre de carbone**, ensuite indiquer le **nombre de double liaison** (Δ), leurs **position** et leurs **configurations** (cis ou trans) et on utilise la représentation **du type : Cn : x**

- n : nombre d'atome de carbone
- x : nombre de doubles liaisons carbone carbone
- - La nomenclature en série :
- Est de la forme ω n: où n est la position de la première double liaison notée par rapport à la position ω, dernier carbone de la chaîne aliphatique.

Particularités des Acides gras insaturés

- •Deux numérotations coexistent, **l'une systématique** et l'autre utilisée en diététique (ω) qui permet de regrouper les **acides gras insaturés en série.**
- •II faut d'abord indiquer le nombre de carbone de l'acide gras, ensuite indiquer le nombre de double liaisons (Δ), leurs positions et leurs configurations (cis ou trans).



- Acides gras mono-insaturés (Cn :1) ou monoéthyléniques ou mono-éniques:

- Ils renferment dans leurs structures une seule double liaison.
- Exemples :
- Acide palmitoléique ou acide 9,10- hexadécanoique (C16 Δ9).
- CH3- (CH2)5- CH = CH (CH2)7 COOH
- Acide oléique ou acide 9,10-octadécenoique (C18 Δ9).
- CH3- (CH2)7- CH = CH (CH2)7 COOH
- Ces acides gras sont très répandus dans la nature et présents dans toutes les graisses animales et les huiles végétales.

Acides gras poly-insaturés ou di-tri-et poly-éthyleniques

- Sont les acides gras qui renferment dans leurs structures 2, 3 ou plusieurs doubles liaisons.
- Les 2 plus importants sont:
- - **Acide linoléique** ou acide 9,10 -12,13 octadécadienoique (C18 :2 Δ9 , 12). CH3- (CH2)4- CH = CH CH2 CH = CH (CH2)7 COOH.
- - **Acide linolénique** ou acide 9,10-12,13-15,16-octadécatrienoique (C18 :3 Δ9 , 12,15).
- CH3-(CH2)-CH=CH-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH.

Remarque:

- Du point de vue nutritionnel, certains acides gras polyinsaturés sont dits indispensables, car ils ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme et doivent, par conséquent, être apportés par l'alimentation ; ils sont au nombre de 3 :
 - Acide linoléique C18 :2 Δ9, 12
 - Acide linolénique C18 :3 Δ9, 12,15
 - Acide arachidonique C 20 : 4 Δ5,8,11,14.

Noter que les acides gras sont classés aussi par série ; Il existe 4 séries principales : ω 3, ω 6, ω 7, ω 9.

• Dans la série ω 3, 3 est la position de la **première double liaison** notée par rapport à la **position** ω , dernier carbone de la chaîne aliphatique ;

Tableau II : principaux acides gras insaturés

nC	nom systématique	nom courant	symbole	série	
16	cis-9-hexadécénoique	palmitoléique	C16: 1(9)	ω7	très répandu
	cis-9-octadécénoique	oléique	C18: 1(9)	ω9	très répandu
18	cis-11- octadécénoique cis, cis-9-12 octadécadiénoique	vaccénique linoléique	C18: 1(11) C18: 2(9, 12)	ω7 ω6	bactéries graines
	tout cis-9-12-15 octadécatriénoique	linolénique	C18: 3(9, 12, 15)	ω3	graines
	tout cis-5-8-11-14 icosatétraénoique	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	ω6	animaux
20	tout cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoique	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	ω3	huiles de poissons
24	cis-15-tétracosénoique	nervonique	C24: 1(15)	ω9	cerveau

famille linoléique

Acide linoléique C18:2 W6

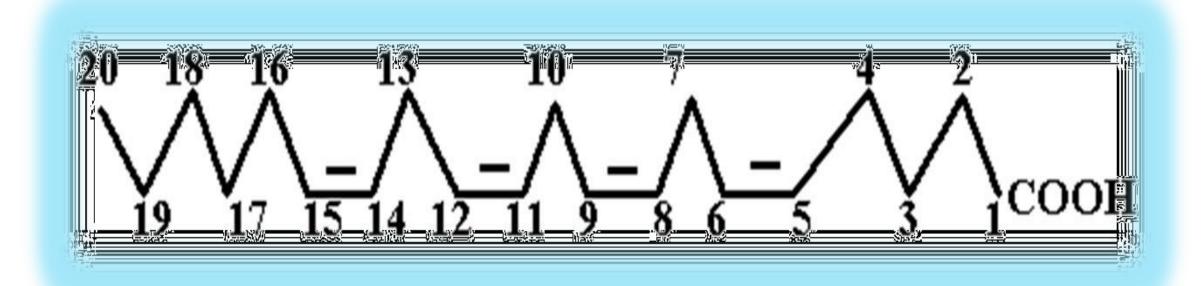
- L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3-4 g).
- •C'est un acide gras a C18 avec 2 doubles liaisons (ω6, 9).

$$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

$$18 \underbrace{) 16 \quad 14}_{17} \underbrace{) 15 \quad 13 \quad 12 \quad 10 \quad 9}_{17} \underbrace{) 7 \quad 5}_{7} \underbrace{) COOH}_{5}$$

Acide arachidonique C20:4 w6

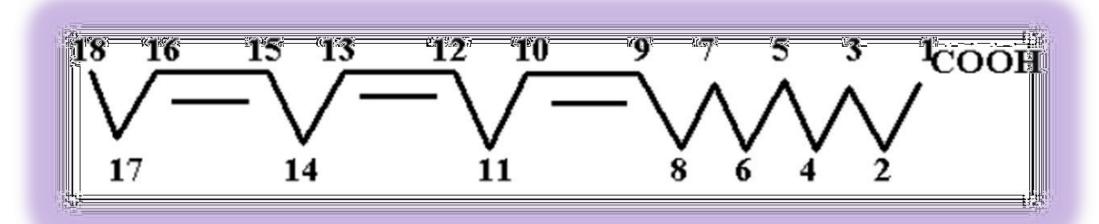
- •Il possède 4 doubles liaisons en ω 6, 9, 12, 15
- •L'acide linoléique donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique à 20 C et 4 doubles liaisons.



l'acide linolénique

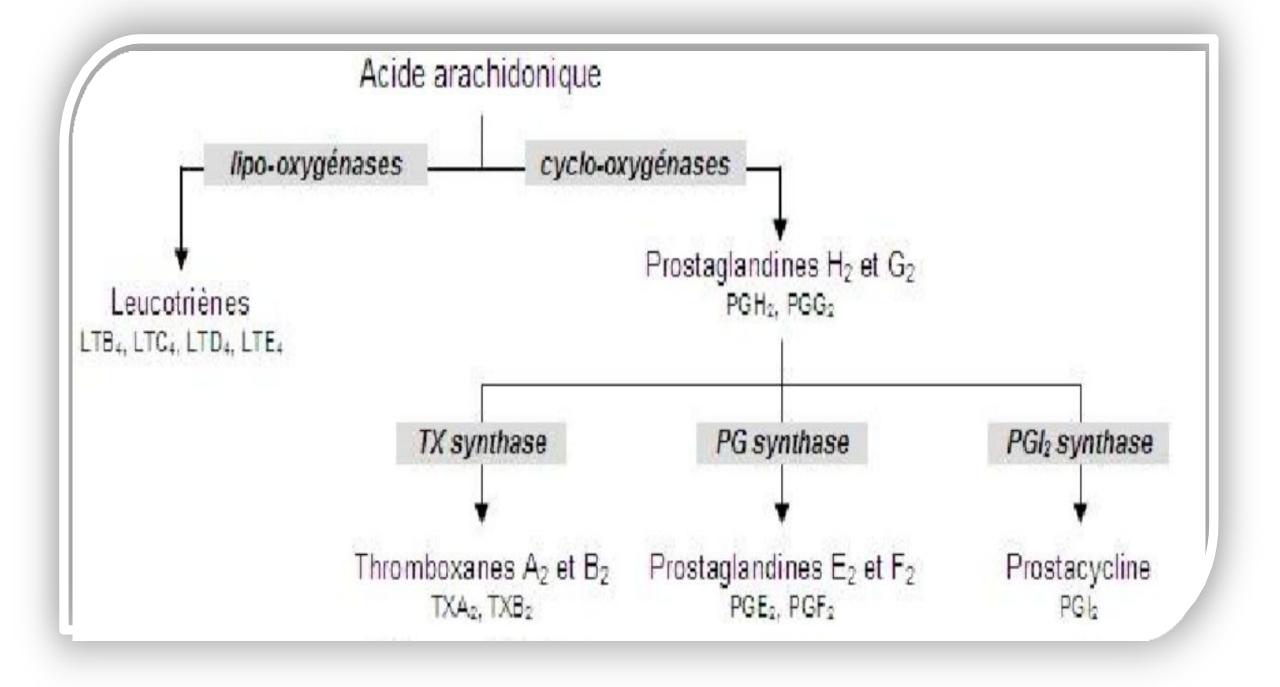
Acide linolénique C18 : 3 ω3

- •II possède 3 doubles liaisons en ω3, 6, 9
- •Il ne peut pas être synthétisé dans l'organisme . Provient de l'alimentation (huile végétale).
- •Les animaux peuvent synthétiser des doubles liaisons par des désaturases à l'extrémité carboxylique, mais pas à l'extrémité méthyle.



Les eicosanoides

- •Les prostaglandines et les leukotriènes dérivent des acides gras poly-insaturés à 20 carbones ω3 et ω6 (d'où le nom d'eicosanoides donné à l'ensemble) et plus particulièrement de l'acide arachidonique,
- •sous l'action de la cyclo-oxégénase (prostaglandines)
- •et de la lipo-oxégénase (leukotriènes).



Prostaglandines

Remarque : Les composés à caractère lipidique :

- Ce sont des composés naturels dépourvus d'acides gras, mais qui leur sont apparentés par leurs propriétés physiques et en particulier leur solubilité.
- Ce sont surtout les **prostaglandines** qui sont des acides gras qui dérivent de l'acide arachidonique.
- Ces prostaglandines sont des **médiateurs biologiques** à action extracellulaire : facteurs d'adhérence, d'agrégation plaquettaire, de perméabilité vasculaire ou encore intermédiaire de réaction inflammatoire ou allergique.
- Leur nom dérive de leur localisation (prostaglandines ou PG = sécrétion de la prostate).

Propriétés physico-chimiques des acides gras.

- Les AG sont des composés amphotères avec deux pôles : hydrophile et hydrophobe et on les représente comme ceci
- CH3-(CH2)n-----COOH:
- Pôle non réactif ou hydrophobe pôle réactif ou hydrophile

Remarque:

La solubilité des **AG** insaturés est supérieure à celle des AG saturés surtout s'ils sont en **configuration Cis**.

Propriétés physiques :

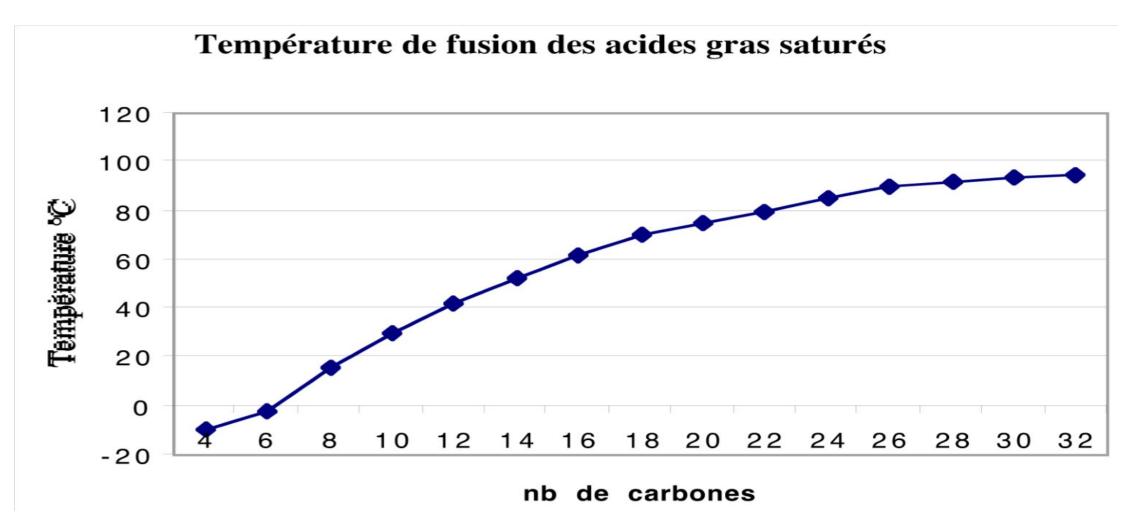
- a) Point de fusion
- C'est la température de passage entre l'état liquide et l'état solide.
- Les acides gras ayant une chaîne de moins de 10 carbones sont à **l'état liquide à température ambiante**,
- Etat solide si le nombre de carbone est supérieur à 10.
 - La présence de la **double liaison abaisse** le point de fusion d'un acide gras, c'est à dire que pour une même chaîne celui qui a une double liaison aura le point de fusion le plus bas.
 - La méthylation d'un AG diminue son point de fusion.

b) Point d'ébullition

- C'est la température ou le lipide bout.
- Plus le nombre de C augmente plus le point d'ébullition augmente.

Les AG insaturés en configuration **trans** sont moins fluides et possèdent une température de fusion plus élevée que la forme *cis* : ils sont donc plus solides à température ambiante, ce qui est une propriété recherchée par l'industrie agroalimentaire.

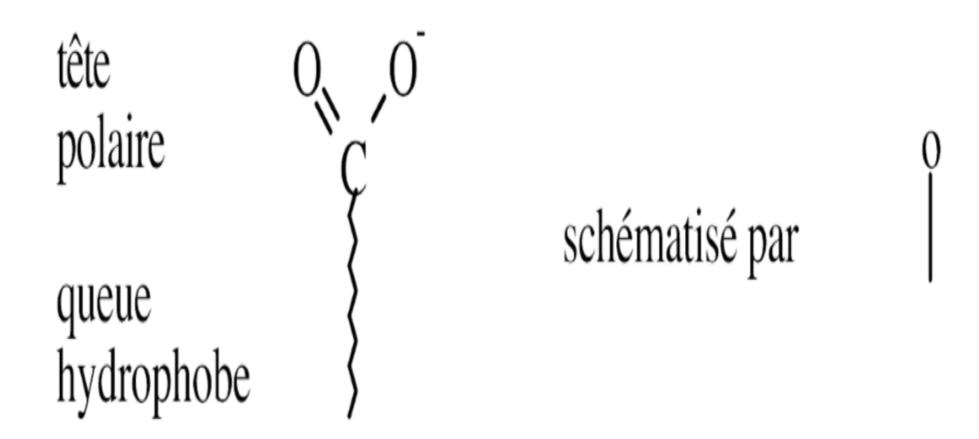
Graphique : variation du point de fusion d'un AG en fonction de la longueur de la chaine carbonée



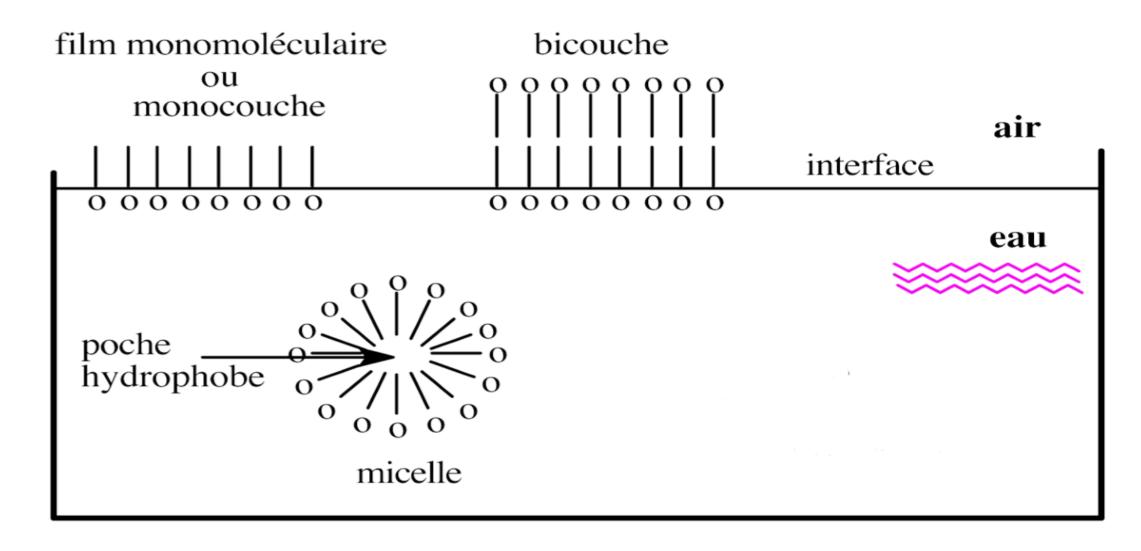
C) Solubilité des acides gras

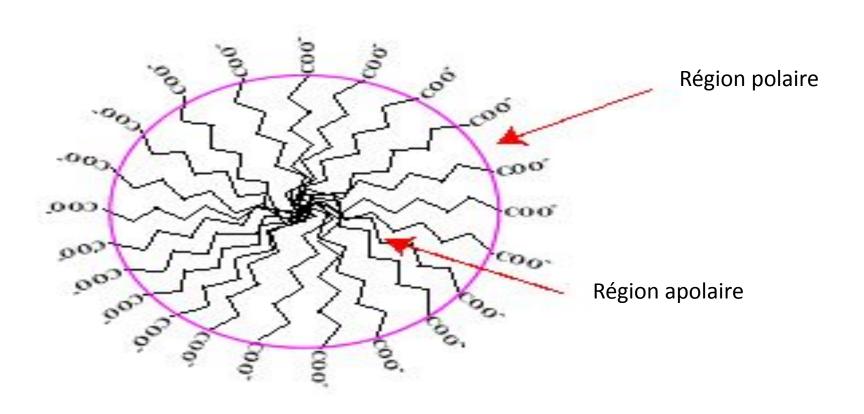
- Les acides gras sont des molécules amphiphiles.
- Cela permet l'orientation des AG en phase aqueuse, sous forme de micelles (micelle huile dans l'eau et micelle eau dans l'huile).
- Ceci favorise la digestion des graisses.
- La "tête " des acides gras qui porte la fonction carboxylique est polaire dans l'eau par contre la chaine carbonée est apolaire ("queue" hydrophobe).
- Ceci implique que la solubilité dans l'eau des acides gras diminue lors de l'augmentation du nombre de carbones :
- En dessus de C4 et C5, les acides gras sont insolubles et s'organisent :
 - En film moléculaire (mono ou bicouche, ou multicouche) à l'interface eau-air.

Caractère amphiphile des AG



Organisation des AG en film moléculaire et en micelle





micelle

d)-Propriétés spectrales

- Les AG saturés ainsi que les AG insaturés dont les doubles liaisons sont en **position** maloniques n'ont pas de spectre d'absorption dans l'UV.
- Par contre les AG insaturés à **doubles liaisons conjuguées** ont un spectre caractéristique dans l'UV, le maximum d'absorption dépend du nombre de doubles liaisons conjuguées.

2 doubles liaisons :
$$\lambda_{max}$$
 = 232 nm

3 doubles liaisons :
$$\lambda_{max}$$
 = 268 nm

- Par chauffage à 180°c pendant 1h en présence de potasse alcoolique on transforme l'AG à doubles liaisons en position malonique en son isomère à doubles liaisons conjuguées.
- Intérêt : identification et dosage des AG insaturés.

Propriétés chimiques :

- Propriétés dues au groupement carboxylique :
- Formation de sels:
- Le traitement d'un acide gras par un hydroxyle métallique (NaOH, KOH) aboutit à un sel alcalin : savons.
- R-COOH + NaOH -----> R-COO- Na⁺ + H₂O
- En milieu aqueux, les savons peuvent se dissocier en anions R-COO-, ce qui leur donne le pouvoir de solubiliser les graisses.

Formation d'esters:

- Cette réaction est à la base de la formation de toute les classes de lipides avec une variété d'alcool (glycérol, alcools aliphatiques, cholestérol).
- R-COOH + R'OH -----> R-COOR' + H₂O
- Avec le méthanol, on a des esters d'acides gras volatiles ; cette propriété est utilisée pour la séparation et l'identification des acides gras par Chromatographie en phase gazeuse. (HPCG)
- Ceci a une grande importance en pathologie.

Réactions d'hydrogénation:

- mécanisme enzymatique ou industriel qui consiste à fixer de l'hydrogène sur une liaison insaturée et conduit aux acides gras saturés correspondants.
 C'est le durcissement des huiles.
- CH3-(CH2)x-CH=CH-(CH2)y-COOH + **H**₂
- CH3-(CH2)x-CH2-CH2-(CH2)y-COOH
- L'application industrielle de cette opération permet de transformer les huiles végétales en margarine solide à la température ordinaire.
- Elle fait appel à un catalyseur (nickel); l'opération se fait à chaud (100 200°
 C), l'hydrogène étant introduit sous pression.

Isomerie Cis ; Trans

- Cette isomérisaton est possible par voie chimique en présence de catalyseurs.
- Acide oléique qui est en Cis donne l'acide Elaidique en Trans.
- Cet acide Elaidique n'est pas un acide gras naturel, il se forme en quantité appréciable au cours de l'hydrogénation catalytique des huiles végétales liquides (fabrication des graisses de cuisson solide comme la margarine).

Oxydation par un oxydant puissant

 Un acide gras insaturé traité par un oxydant puissant tel que: une solution concentrée de KMnO4 fait apparaître 2 acides par coupure au niveau de la double liaison.

• CH3—(CH2)5—COOH + HOOC—(CH2)7—COOH Monoacide Diacide

Auto oxydation des acides gras :

- - le rancissement est un processus qui se déroule normalement au contact de l'air et produit des peroxydes puis, par rupture de la chaine des aldéhydes responsables de l'odeur rance des graisses, et des acides (tous toxiques).
- Les doubles liaisons sont facilement oxydables ; la chaîne carbonée peut être rompue au niveau de la double liaison avec formation de 2 fragments acides :

R-CH=CH-(CH2)n-COOH + 2 O2 ------ R-COOH + HOOC-(CH2)n-COOH

• Plus le nombre de liaison de l'AG insaturé est élevé, plus l'auto-oxydation est rapide.

Oxydation biologique

- les lipides insaturés des membranes subissent une dégradation lors d'agression oxydation (irradiation par ultra-violet, espèces réactives de l'oxygène comme les peroxydes ou les radicaux libres).
- La vitamine E, composé terpénique, a un effet protecteur contre cette dégradation.
- Les oxygénations enzymatiques, par différentes oxygénases, du précurseur acide arachidonique conduisent aux prostaglandines, etc.

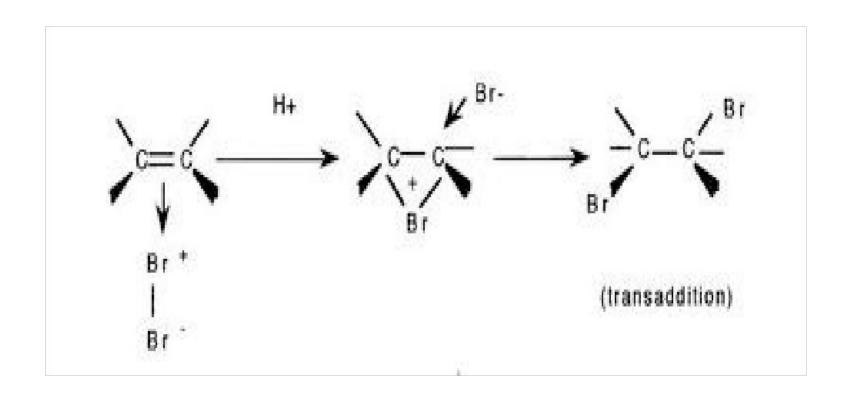
Propriétés liées à la présence de doubles liaisons

Réaction d'addition

- Le traitement d'un AG par un halogène (**Brome, lode**) aboutis à la suite d'une réaction d'addition à un dérivé halogéné.
- Cette propriété permet d'apprécier le **degré d'insaturation** des AG par l'intermédiaire de la détermination de l'indice d'iode.

Propriétés dues à la présence de doubles liaisons:

- Réactions d'halogénation:
- Ou réaction d'addition; quand un acide gras mono-insaturé est traité par un halogène (Br, I²); on obtient un dérivé di-halogène au niveau des doubles liaisons.
- CH3-(CH2)x-CH=CH-(CH2)y-COOH + I₂
- CH3-(CH2)x-CHI-CHI-(CH2)y-COOH
- Une des applications de cette propriété est la détermination de l'indice d'iode.
- Indice d'iode(li) = quantité d'iode en g fixée par 100 g de lipides.
- La valeur de l'indice d'iode est d'autant plus élevée que le nombre de double liaisons est plus grand.



Indice d'iode : Quantité d'iode en mg fixée par 100g de MG. L'indice d'iode est d'autant plus élevé que le nombre de doubles liaisons est plus grand.

L'indice d'acidité : l'acidité libre des corps gras est dosable, elle sert de marqueur de la dégradation des corps gras en contrôle alimentaire.

L'indice d'acidité correspond à la quantité en mg de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1g de corps gras.