

## 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
- cérides : les alcools sont à longue chaîne (gras)
- stérides : 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).

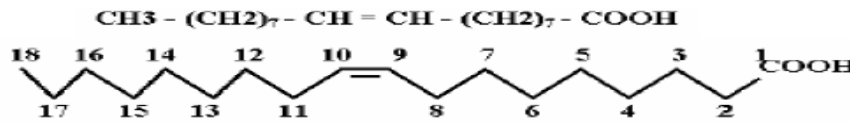
### III/Rôles biologiques des lipides

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

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

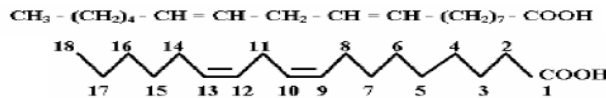
La connaissance des molécules lipidiques est essentielle en médecine, on peut citer : **l'athérosclérose**, maladie caractérisée par le dépôt de cholestérol dans l'intima des artères et les préoccupations de **nutrition** et de **diététique**.





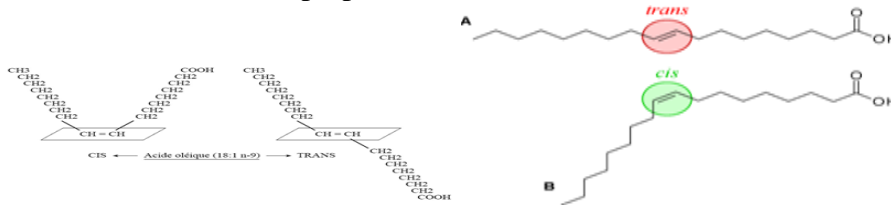
Exemples d'acides gras poly-insaturés :

**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 :

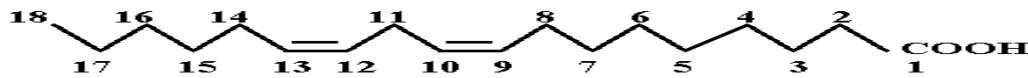
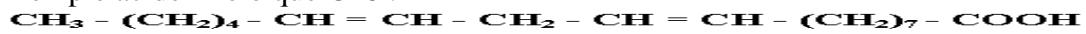
- n= nombre d'atomes de C
- m = nombre de doubles liaisons
- p= position de la première double liaison à partir du groupement méthyle

Exemple, la dénomination de l'acide gras insaturé à 2 doubles liaisons est

C18: 2ω6 ce qui signifie:

- C18: 18 atomes de carbone.
- 2: 2 doubles liaisons
- ω 6: La première double liaison se trouve sur le 6ème atome de carbone en partant du CH<sub>3</sub> terminal.

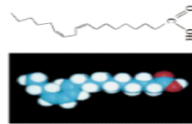
Exemple acide linoléique C18 :2<sup>Δ9,12</sup>



Acide linoléique

Notation chimique

C18:2<sup>Δ9,12</sup> 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 linolénique	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 <sup>Δ9</sup>	
Acide stéarique	C18 :0	
Acide oleique	C18 :1 <sup>Δ9</sup>	
Acide linoleique	C18 :2 <sup>Δ9,12</sup>	
Acide linolénique	C18 :3 <sup>Δ9,12,15</sup>	

**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 carbones<sup>6</sup>**

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 <sub>3</sub> C-COOH
3	acide propionique	acide propanoïque	C3:0	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -COOH
4	acide butyrique	acide butanoïque	C4:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
5	acide valérique	acide pentanoïque	C5:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH
6	acide caproïque	acide hexanoïque	C6:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH
7	acide énanthique	acide heptanoïque	C7:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH
8	acide caprylique	acide octanoïque	C8:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH
9	acide pélargonique	acide nonanoïque	C9:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH
10	acide caprique	acide décanoïque	C10:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH
11	acide undécylique	acide undécanoïque	C11:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -COOH
12	acide laurique	acide dodécanoïque	C12:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH
13	acide tridécylique	acide tridécanoïque	C13:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -COOH
14	acide myristique	acide tétradécanoïque	C14:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH
15	acide pentadécylique	acide pentadécanoïque	C15:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -COOH
16	acide palmitique	acide hexadécanoïque	C16:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH
17	acide margarique	acide heptadécanoïque	C17:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH
18	acide stéarique	acide octodécanoïque	C18:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH
19	acide nonadécylique	acide nonadécanoïque	C19:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -COOH
20	acide arachidique	acide eicosanoïque	C20:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -COOH
21	-	acide hénéicosanoïque	C21:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -COOH
22	acide béhénique	acide docosanoïque	C22:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -COOH
23	-	acide tricosanoïque	C23:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> -COOH
24	acide lignocérique	acide tétracosanoïque	C24:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> -COOH
25	-	acide pentacosanoïque	C25:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>23</sub> -COOH
26	acide cérotique	acide hexacosanoïque	C26:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> -COOH
27	-	acide heptacosanoïque	C27:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>25</sub> -COOH
28	acide montanique	acide octacosanoïque	C28:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> -COOH
29	-	acide nonacosanoïque	C29:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> -COOH
30	acide mélistique	acide triacontanoïque	C30:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> -COOH
31	-	acide hentriacontanoïque	C31:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>29</sub> -COOH
32	acide lacéroïque	acide dotriacontanoïque	C32:0	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> -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	<a href="#">acide nervonique</a>		acide 15Z-tétracosaénoïque	C24:1 ω-9
<i>Acide gras poly-insaturés</i>				
18	<a href="#">acide linoléique</a>	AL	acide 9Z,12Z-octadécadiénoïque	C18:2 ω-6
18	<a href="#">acide α-linolénique</a>	ALA	acide 9Z,12Z,15Z-octadécatriénoïque	C18:3 ω-3
18	<a href="#">acide γ-linolénique</a>	AGL ou GLA	acide 6Z,9Z,12Z-octadécatriénoïque	C18:3 ω-6
20	<a href="#">acide di-homo-γ-linolénique</a>	DGLA	acide 8Z,11Z,14Z-éicosatriénoïque	C20:3 ω-6
20	<a href="#">acide arachidonique</a>		acide 5Z,8Z,11Z,14Z-éicosatétraénoïque	C20:4 ω-6
20	<a href="#">acide éicosapentaénoïque</a>	EPA	acide 5Z,8Z,11Z,14Z,17Z-éicosapentaénoïque	C20:5 ω-3
22	<a href="#">acide docosahexaénoïque</a>	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.

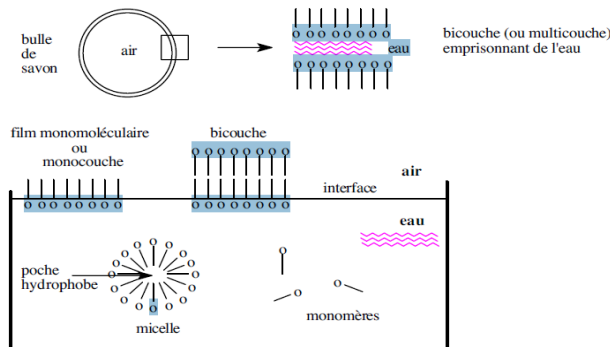
### ➤ Solubilité

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 (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, ...)



Application: quand les eaux sont riches en  $\text{Ca}^{2+}$  ( « 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  $\text{KMnO}_4$  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, suivie 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