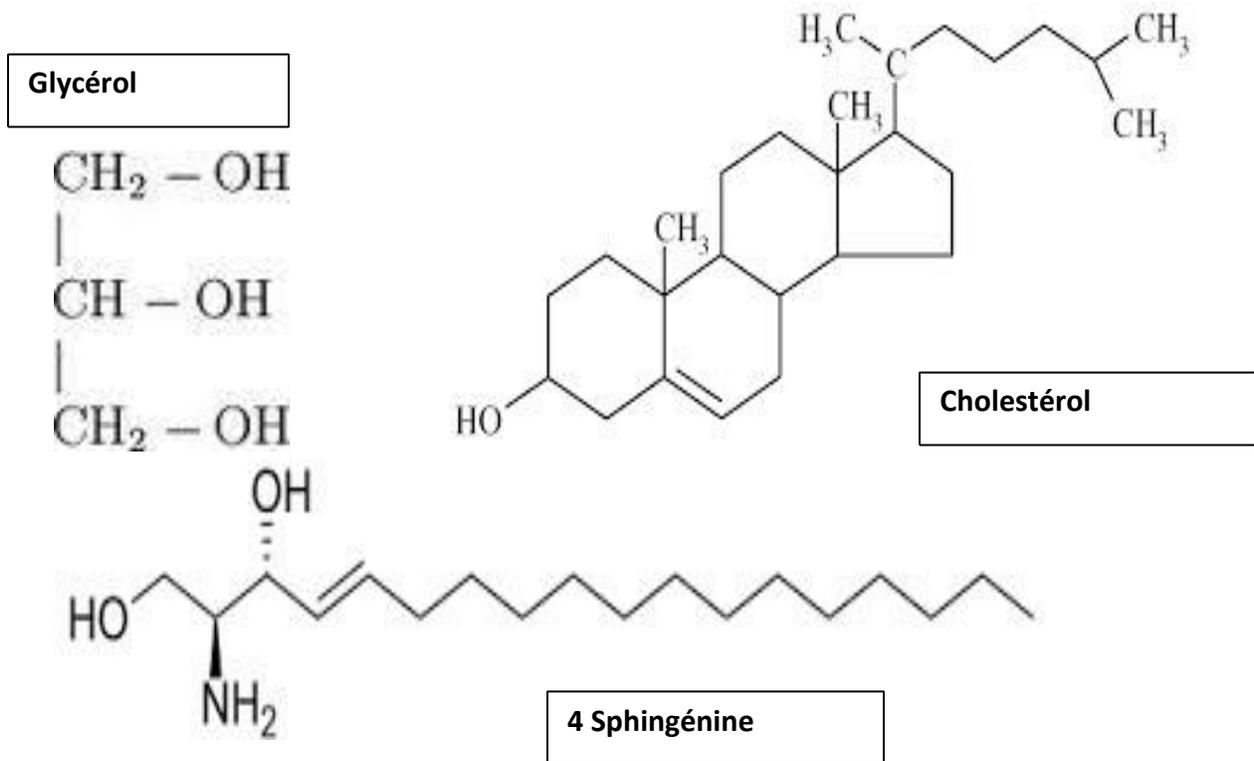


Les lipides

1. Définition - classification

- Résultent de la condensation **d'acides gras** avec des alcools (liaison ester) ou avec des amines (amide)

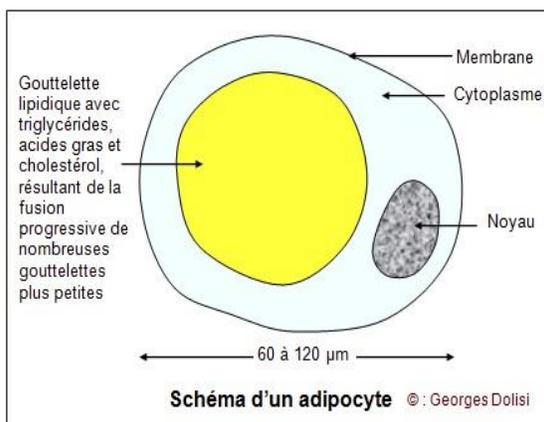
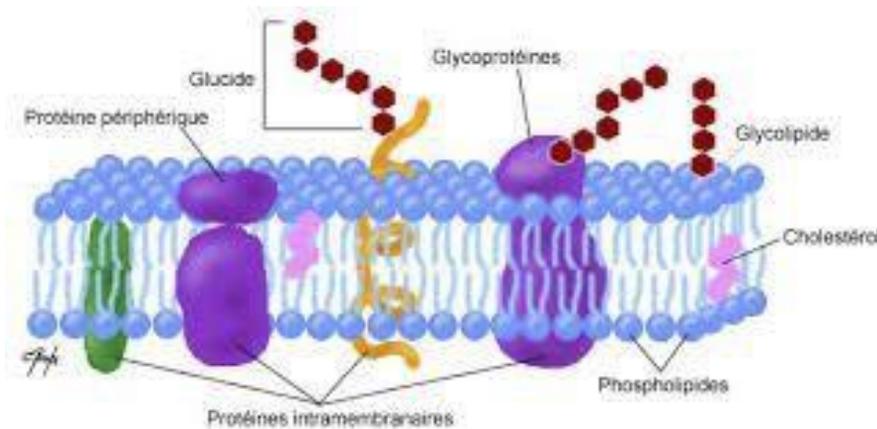


- on les subdivise en :
 - Les lipides simples qui sont neutres,
 - Glycérides : l'alcool est le glycérol
 - Cérides : les alcools sont à longue chaîne
 - Stérides : l'alcool est un stérol
- Les lipides complexes qui contiennent en plus des précédents du phosphore, de l'azote, du soufre ou des oses.
- Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau

- mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (chloroforme, éther éthylique, acétone).
- Un lipide est une molécule :
 - soit complètement apolaire (lipide neutre)
 - soit bipolaire, molécule amphiphile (ou amphipathique), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue).

2. Rôles biologiques

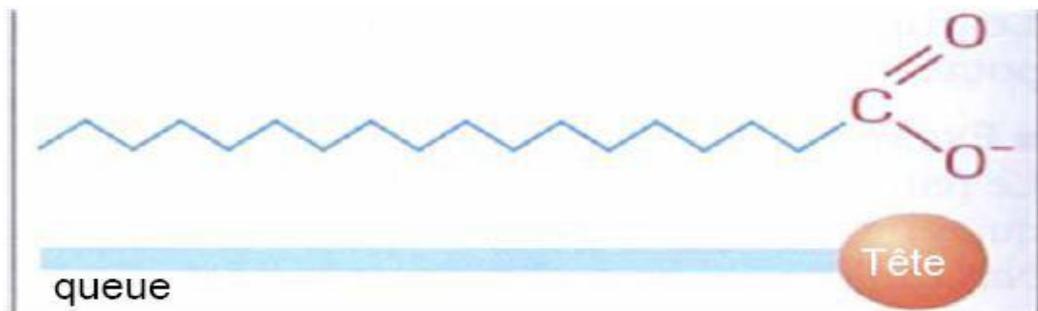
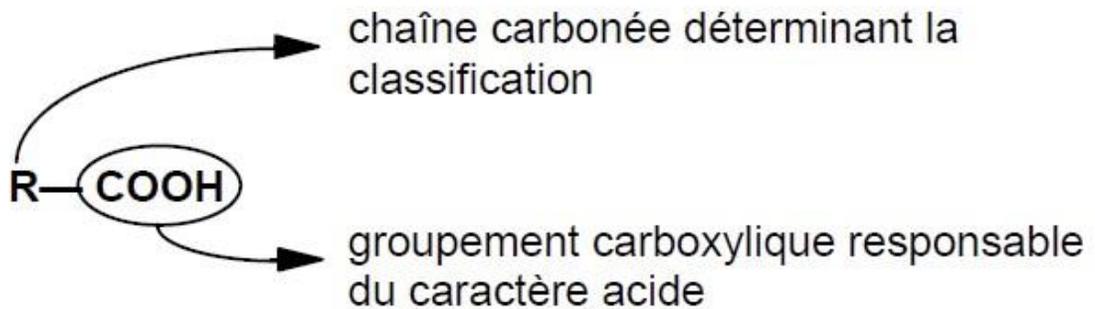
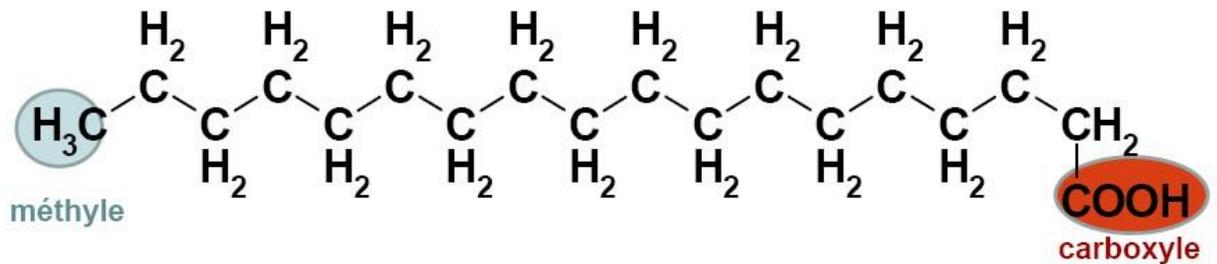
- Les lipides naturels jouent de nombreux rôles dans le monde vivant :
- Réserves intracellulaires d'énergie
- Matériaux de structure (membranes biologiques,)
- Précurseurs d'activité biologique (hormones stéroïdes,)



Les acides gras

1. Définition et structure

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



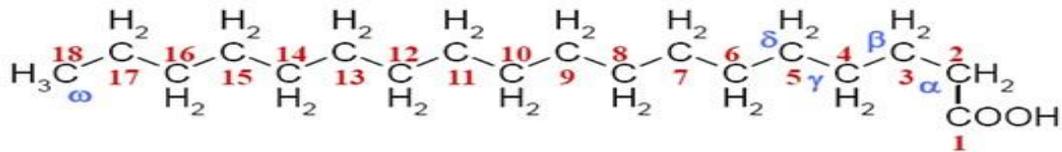
- La grande majorité des acides gras naturels présentent les caractères communs suivants :
 - Mono carboxylique,
 - Chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones (4 à 32),
 - Saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6.

2. Les AG saturés

- Les acides gras saturés à chaîne droite
- Les plus réponsus dans la nature.
- formule : $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}]$
- Formule brute: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
- Les acides gras saturés à chaîne ramifiée:
- ne possèdent qu'une seule ramification.
- les acides gras ramifiés des bactéries (BK):
- L'acide tuberculo-stéarique
- l'acide mycocérosique

a. Nomenclature (AG saturés)

- le nom systématique s'écrit : n- [nC] an oïque
- n: indique que l'acide gras est normal (chaîne non branchée)
- [nC]: nombre de carbones
- an: indique que la chaîne est saturée
- le symbole est $\text{C}_n:0$ (0 indique que la chaîne est saturée)
- le nom courant rappelle son origine



Exemple :

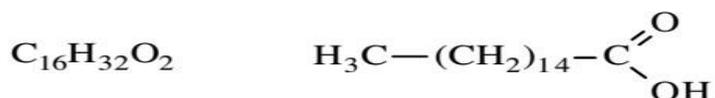
Nom : Acide octadécanoïque (ou stéarique)

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

C18 : 0

Biochimie structurale

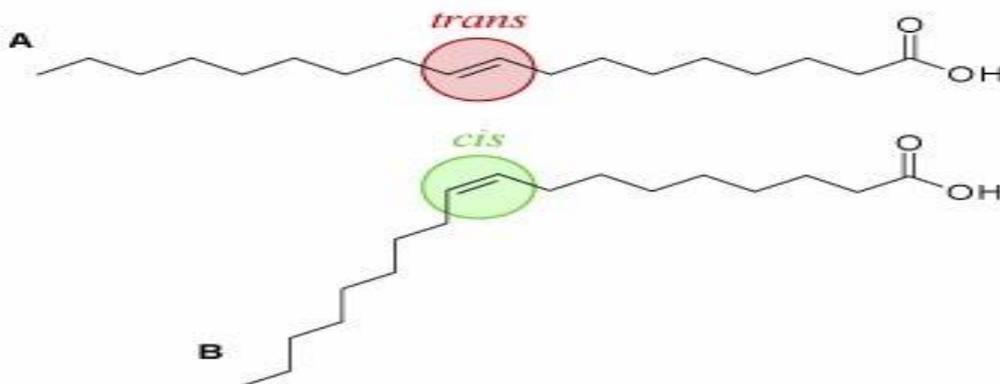
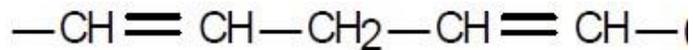
- Une série continue d'acides gras de nombre de carbones pair (4 à plus de 32) a été isolée des lipides de source animale, végétale et microbienne.
- Ex: acide palmitique (n-hexadécanoïque)

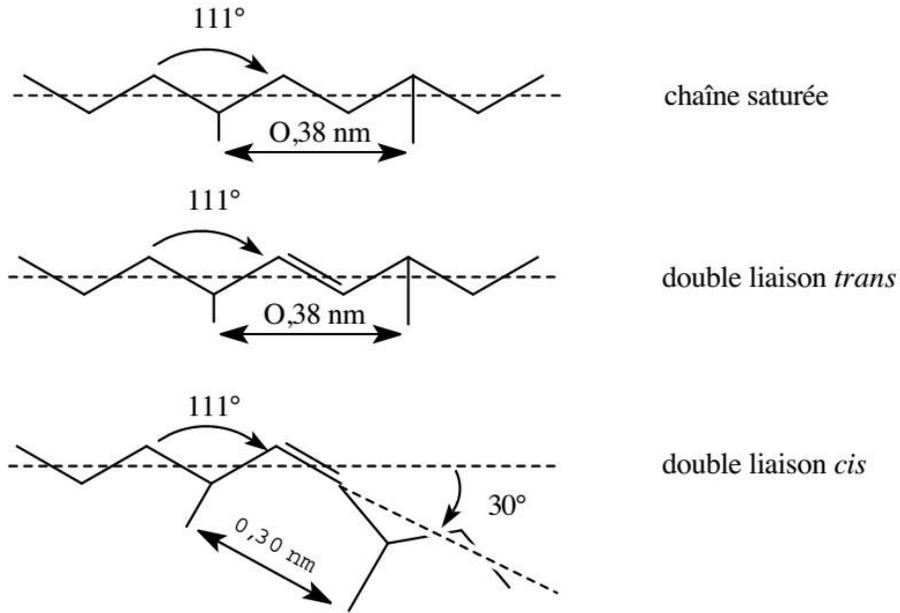


longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14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

3. AG insaturés

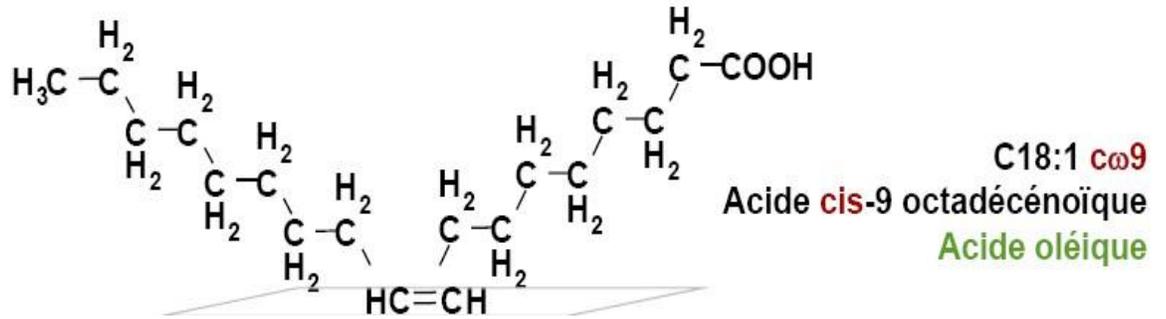
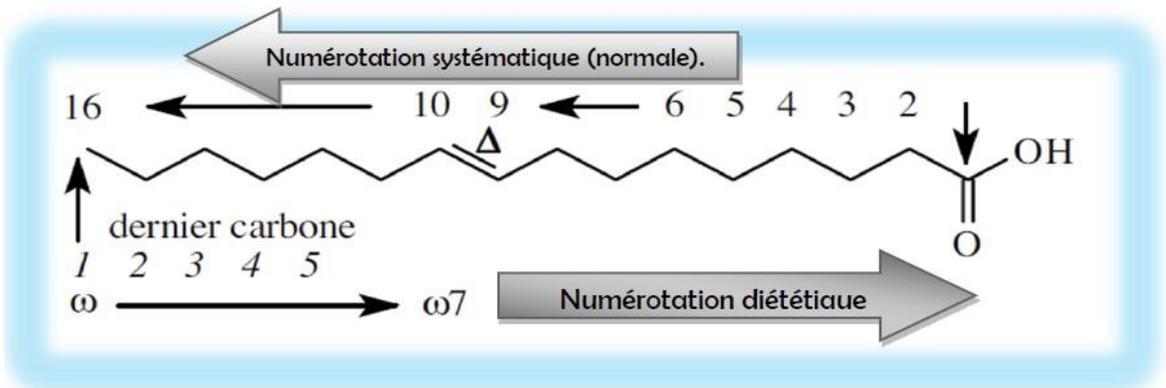
- Ils possèdent :
- une double liaison : acides monoéniques ou monoinsaturés
- ou plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques ou polyinsaturés
- La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones.
- En règle générale:
- la première, ou la seule, double liaison est établie entre les C9 et les C10
- les doubles liaisons multiples sont en position malonique ($\Delta 9$, $\Delta 12$, $\Delta 15$)
- les doubles liaisons sont de configuration cis.



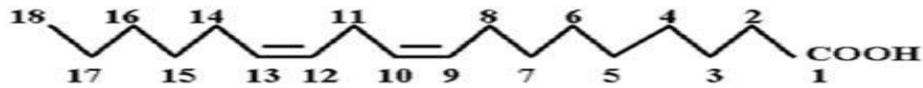
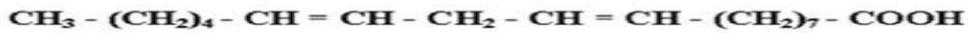


a. Nomenclature (AG insaturés)

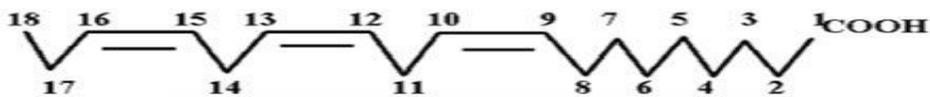
- le nom systématique s'écrit : conf-p-[nC] x én oïque
- conf-p: configuration et position des doubles liaisons
- [nC]: nombre de carbones
- x: nombre de doubles liaisons (di, tri)
- le symbole est C_n: x
- C_n: nombre de carbones
- le nom courant rappelle son origine
- la série est de la forme ω_n où n est la position de la première double liaison notée par rapport à la position ω, dernier carbone de la chaîne aliphatique



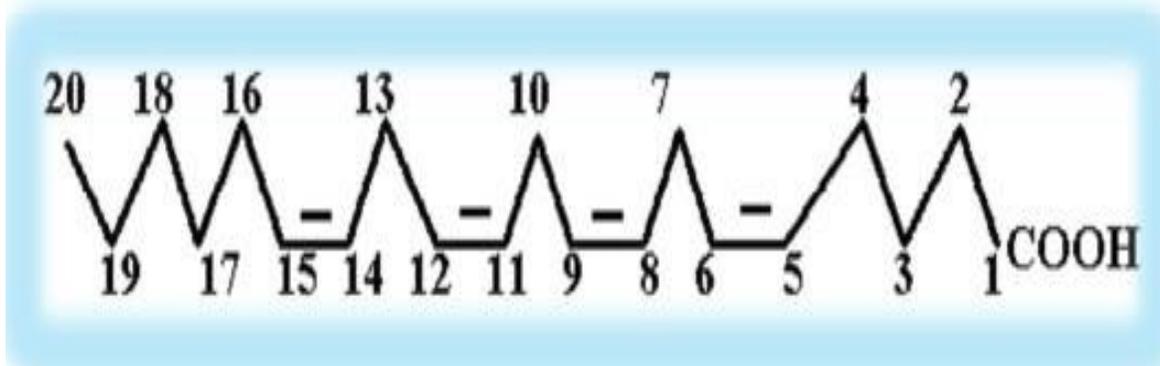
• Acide linoléique (C18:2, ω6)



▪ Acide linolénique (C18:3, ω3)



- Les acides gras de la série oméga-3 exercent un rôle essentiel au niveau du cerveau. Ils exercent un rôle fondamental dans le mécanisme de la mémoire.



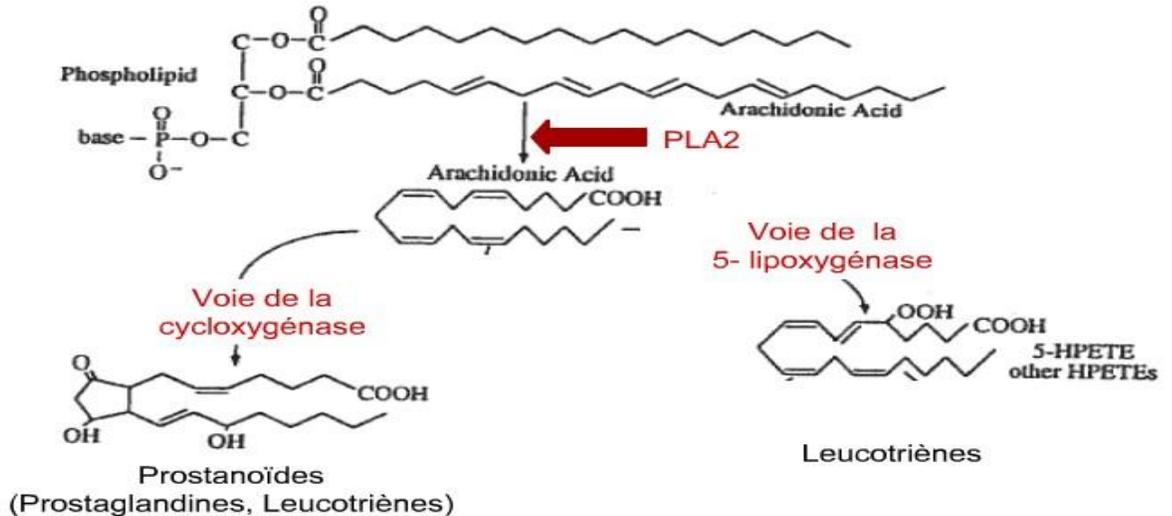
Acide arachidonique

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	linoléniq	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>

4. Les acides gras cycliques

• Les eicosanoïdes

- Dérivés oxydés d'acides gras insaturés à 20C (acide arachidonique)



- Les prostaglandines stimulent la contraction des muscles lisses. Ils ont une action sur le système nerveux, le système reproducteur et l'appareil cardiovasculaire.

5. Propriétés physiques

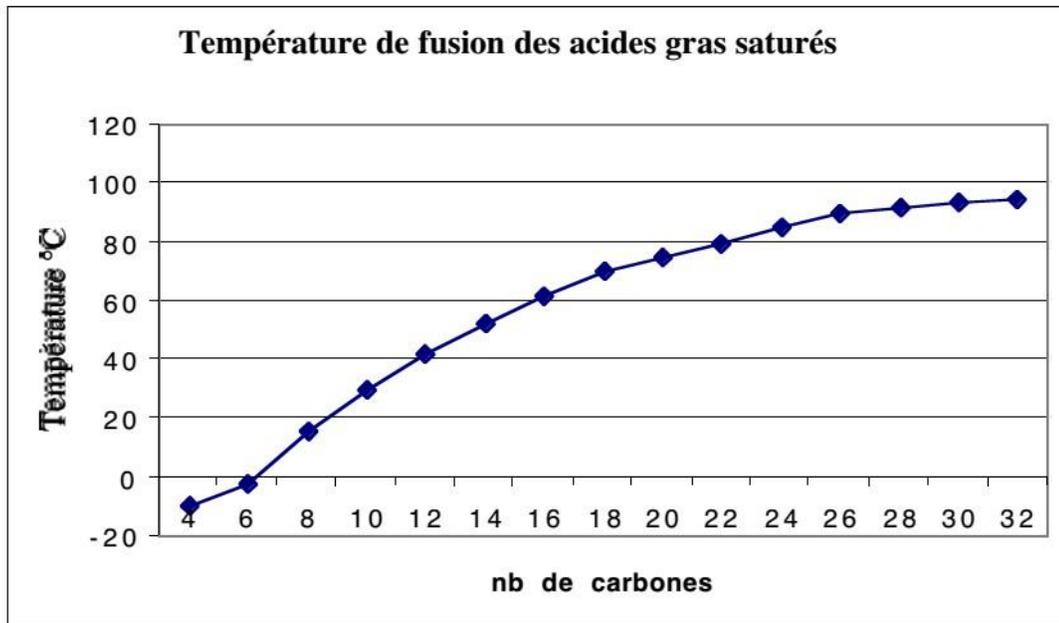
a. Solubilité

- Les AG à courte chaîne sont solubles dans l'eau telle que l'acide butyrique à 4C.
- La solubilité dans l'eau est d'autant plus **faible** que la chaîne est plus longue et que les doubles liaisons sont plus nombreuses.
- Les GIS sont plus solubles dans l'eau que les GS.

b. Le point de fusion:

- Il varie avec la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de doubles liaisons
- 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 **diminues** avec le nombre de double liaisons, il est < à celui des AGS



Ainsi,

- le beurre d'origine animale riche en acides gras saturés (ac.palmitique) est **solide**;
- les huiles végétales riches en acides gras insaturés (ac.oléique et linoléique) sont **liquides**

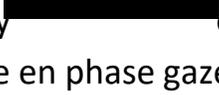
c. Les propriétés spectrales:

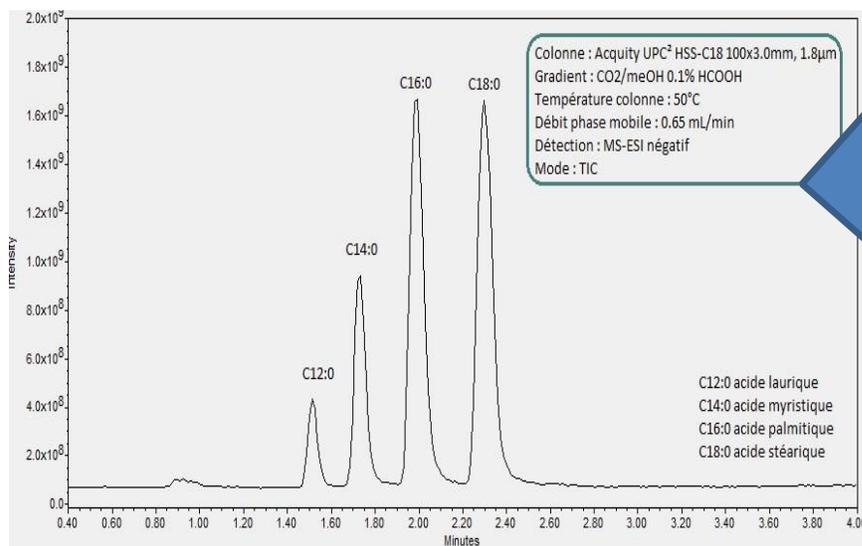
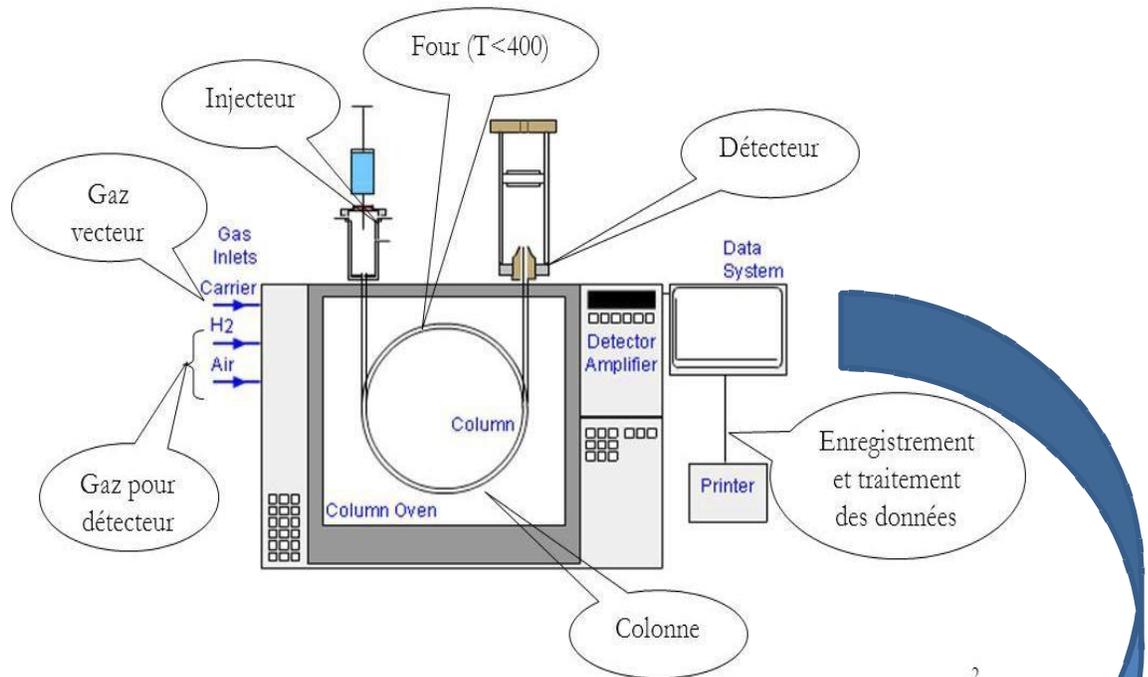
- l'état pur les G sont incolores.
- La présence de doubles liaisons conjuguées confèrent à l' G Un spectre caractéristique dans l'UV dont le maximum d'absorption dépend du nombre de liaisons conjuguées ce qui permet le dosage des acides gras insaturés.
- les AGIS a doubles liaisons maloniques doivent être traités par la potasse alcoolique à 180° pdt 1h ce traitement permet la conversion de l' G avec double liaison malonique en son isomère avec double liaison conjuguée On aura ainsi un spectre UV caractéristique.

6. Propriétés chimiques

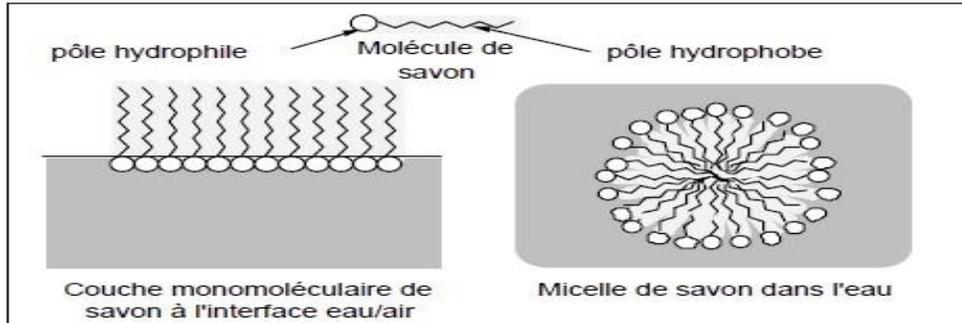
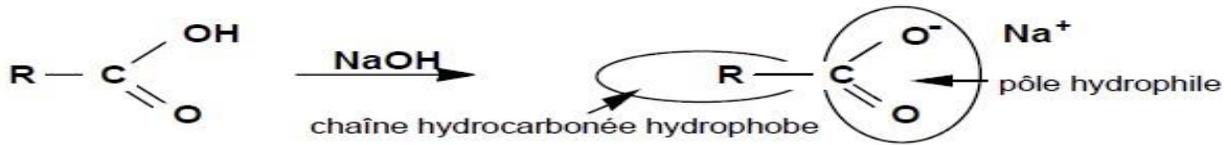
A. Propriété liée au groupement carboxylique

i. Formation d'esters

- AG + Méthanol  volatiles
- Les esters méthy  es obtenus sont séparés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse.



ii. Formation de sels métalliques alcalins



- Les sels alcalins obtenus possèdent une **région apolaire et une région ionisée. C'est une molécule amphiphile**
- La molécule de savon à les propriétés **mouillantes, émulsifiantes et moussantes**

iii. Formation de sels de métaux lourds

- les acides gras peuvent donner avec Ca, Mg, Pb, Cu, Zn, etc, des sels de métaux lourds, qui sont insolubles dans l'eau.
- Cette propriété est mise en profit dans l'hydrotimétrie pour mesurer la dureté de l'eau.

B. Propriétés liées à la double liaison

i. Réaction d'addition: l'hydrogénation

- Les acides gras insaturés fixent l'hydrogène pour donner des acides gras saturés correspondant.

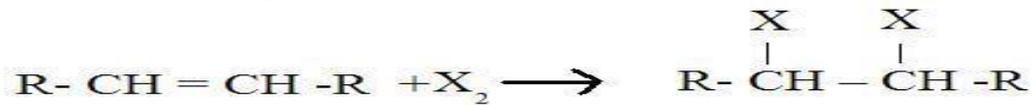


- C'est un procédé permettant le durcissement des huiles qui deviennent solides moins sensibles à l'oxydation et donc **plus stables**

ii. Halogénéation :

- Un acide gras insaturé fixe rapidement un halogène (Br₂, I₂,..) à température ordinaire, donnant un dérivé dihalogéné

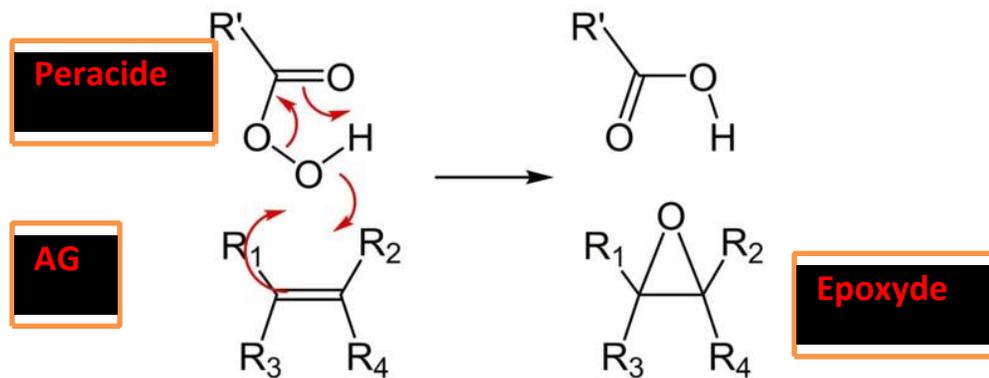
Halogénéation d'une double liaison



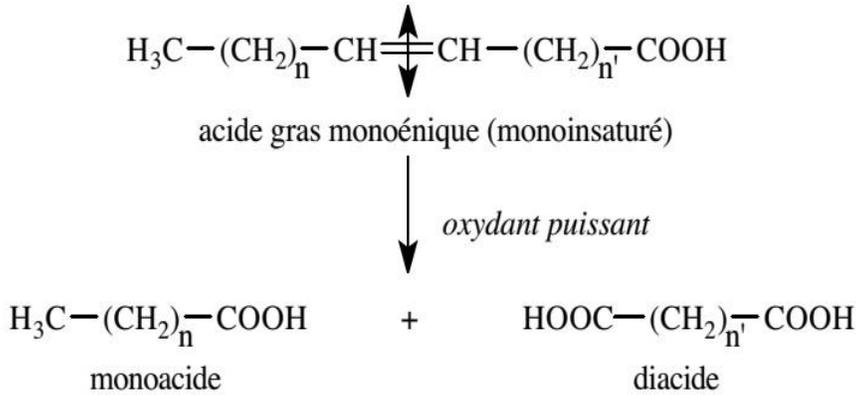
- Cette propriété permet de déterminer l'indice d'iode d'un acide gras qui est la quantité d'iode en g fixée par 100g de lipide.
- L'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation d'un AG

iii. Oxydation

- Un AGIS traité par un peracide à froid donne un époxyde.

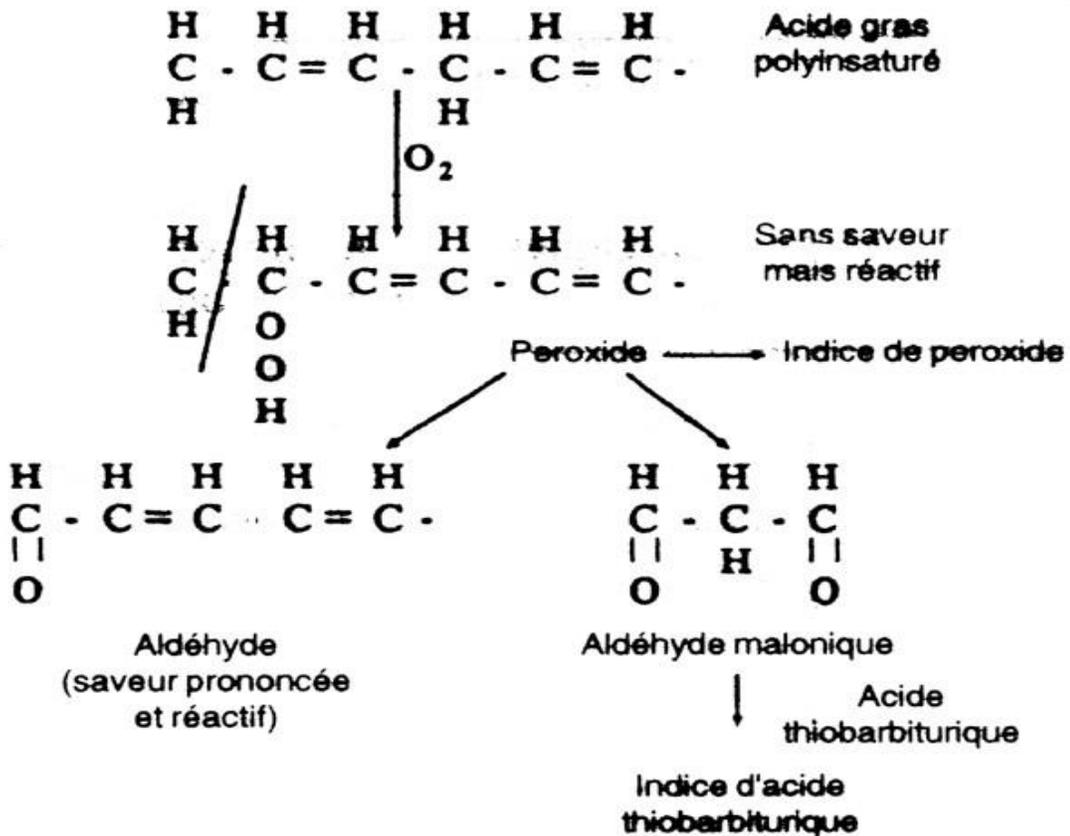


- Le traitement par un acide minéral à 50 ° donne un glycol.
- Le traitement par un oxydant puissant tel qu'une solution concentrée de KMnO₄ conduit à la coupure de la double liaison avec formation de deux fragments acides.



iv. Auto oxydation

- c'est un phénomène qui se déroule à l'air ambiant
- les peroxydes toxiques se scindent ensuite en aldéhydes malodorants : odeur rance caractéristique.
- cette auto oxydation peut être inhibée par les anti oxydants



LES LIPIDES SIMPLES

Introduction

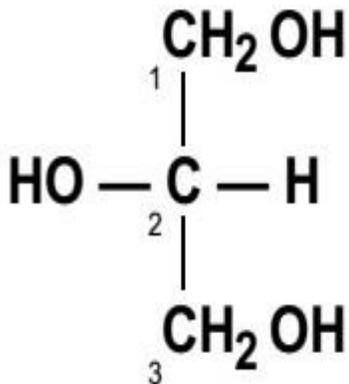
- Les lipides simples encore appelés homolipides sont des corps ternaires (C, H, O) composé uniquement de carbone, hydrogène et oxygène.
- Ils sont des esters d'acides gras que l'on classe en fonction de l'alcool :
- acylglycérols (ou glycérides) sont des esters du glycérol
- cérides sont des esters d'alcools à longue chaîne (alcool gras)
- stérides sont des esters de stérols (alcool polycyclique)

I. Les glycérides (acyglycérols)

- Les acyglycérols, également appelé glycérides ou glycérolipides sont des esters d'acides gras et de glycérol.
- Ils sont majoritairement présents dans le tissu adipeux (90 %).

A. Le glycérol

- Le glycérol, ou glycéline, est un composé chimique de formule HOH₂C-CHOH-CH₂OH.



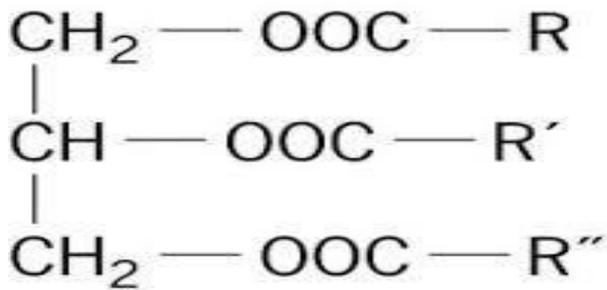
- C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré et faiblement toxique, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques.
- Le glycérol est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des:

- monoesters (monoacylglycérol ou encore monoglycéride),
- diesters (diacylglycérol ou encore diglycéride),
- triesters (triacylglycérol ou triglycéride).

B. Structure et propriétés physico-chimiques des glycérides :

1. Structure des glycérides :

- La formule chimique générale des triglycérides est :



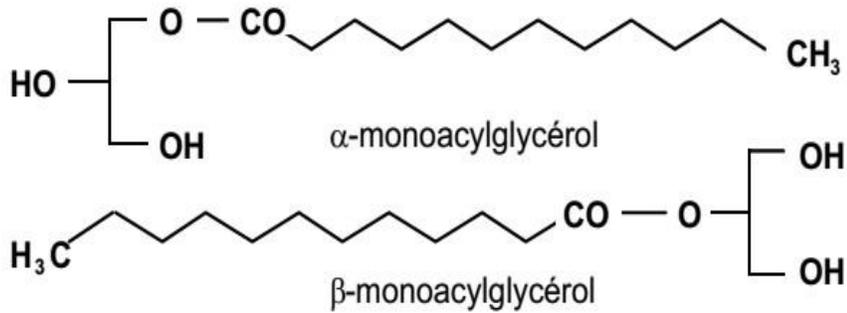
- où R, R' et R'' sont des acides gras. Les trois acides gras ne sont pas obligatoirement les mêmes.
- Les triglycérides simples (ou homotriglycérides) contiennent les mêmes acides gras (la tristéarine de la graisse de bœuf ne contient que de l'acide stéarique)
- Les triglycérides (ou hétérotriglycérides) contiennent 2 à 3 acides gras différents.
- Dans les triglycérides, les chaînes des acides gras peuvent comporter de 4 à 22 atomes de carbone, mais celles de 16 et 18 atomes sont les longueurs les plus courantes.
- Presque sans exception, les acides gras naturels comportent un nombre pair d'atomes de carbone.
- La plupart des corps gras naturels sont constitués d'un mélange complexe de triglycérides ; à cause de cela, ils fondent progressivement sur une large plage de température.
- Les triglycérides peuvent être saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés. Ces termes désignent la saturation en hydrogène des AG.

2. La nomenclature des glycéride

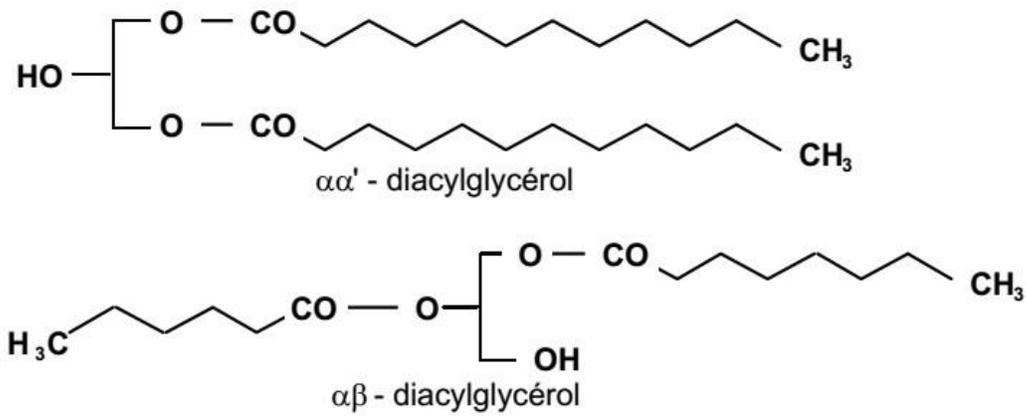
- La nomenclature doit permettre d'écrire la formule développée d'un glycéride selon 2 critères :

- **Nombre d'estérifications :**
- monoglycéride= 1 OH estérifiée
- diglycéride= 2 OH
- triglycéride= 3 OH

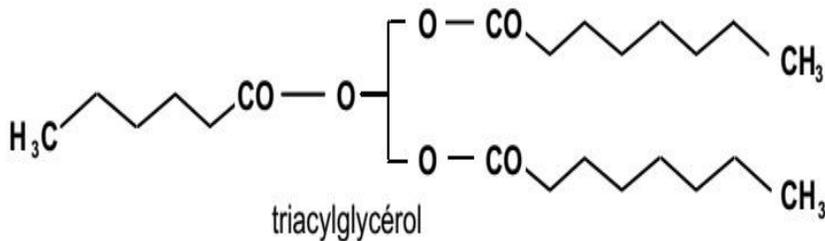
a. Les monoglycérides



b. Les diglycérides



c. Les triglycérides

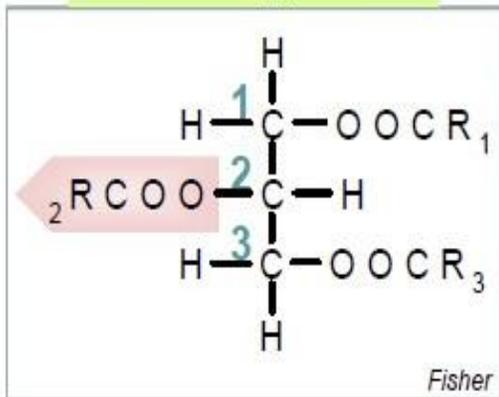


- **Nature des acides gras :**
- Glycérides homogène= A.G identiques
- Glycérides hétérogène= A.G différent

Esters d'acides gras et **de glycérol**

GLYCEROL (CH₂OH-CHOH-CH₂OH)

Ex : Triacylglycerol



Position des carbones numérotation stéréochimique (sn)

sn-1

sn-2

sn-3

Position de l'alcool

α (alcool primaire)

β (alcool secondaire)

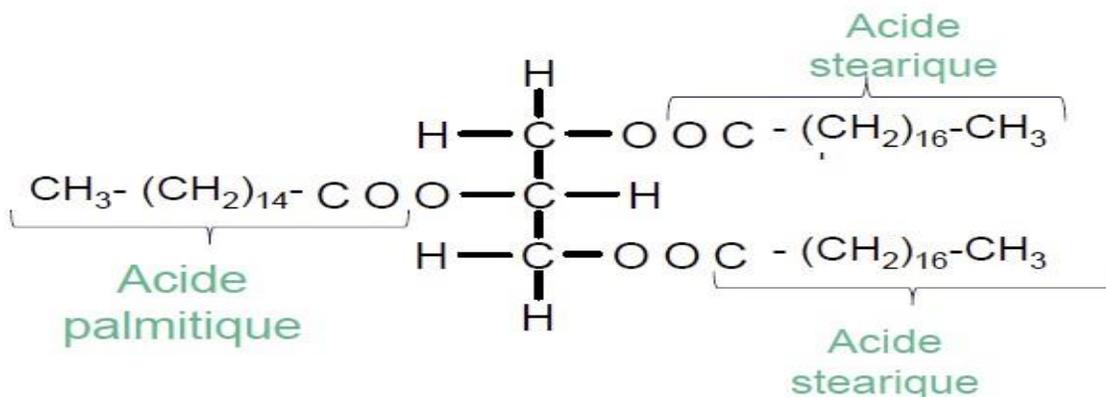
α' (alcool primaire)

R : acide gras -groupement acyle

Nomenclature : 1-R1, 2-R2, 3-R3, sn-glycérol

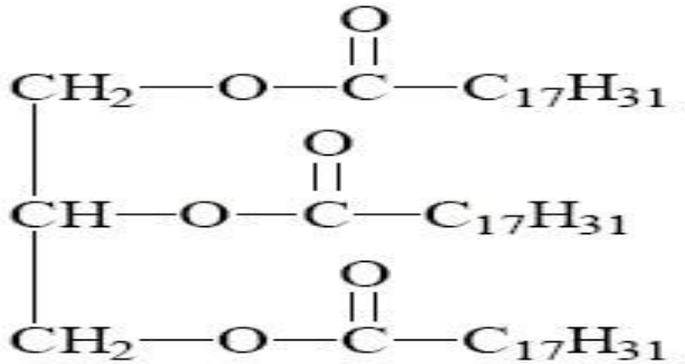
EXEMPLES DE TRIGLYCERIDES

1,3-distéaryl-2palmityl-sn-glycérol



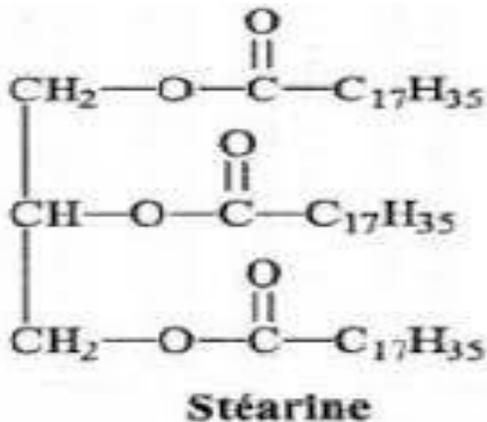
- **Linoléine**

- triester d'acide oleique et de glycérol. c'est un triglycéride naturellement présent dans les huiles et les matières grasses solides végétales. et sa formule brute est : $C_{57}H_{104}O_6$.



- **Tristéarine**

- Triester d'acide stéarique et de glycérol, présent dans les graisses végétales et animales.



3. **Propriétés physiques**

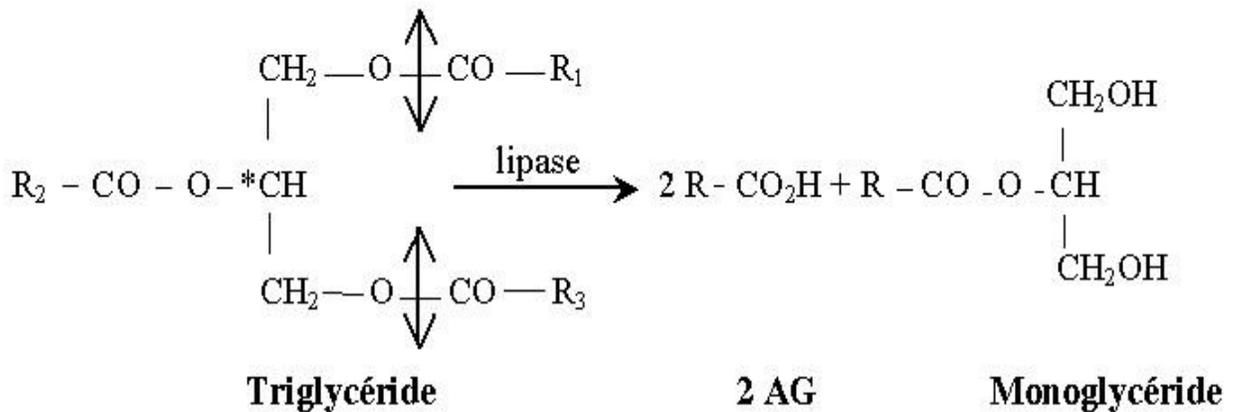
- **Solubilité**

- La propriété physique dominante est le caractère complètement apolaire des acylglycérols naturels, essentiellement des triacylglycérols. Les groupes polaires (hydroxyle ou carboxyle) disparaissent dans les liaisons esters.

- ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants apolaires comme (éther, benzène, chloroforme), l'alcool chaud ou encore dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides.
- **Point de fusion**
- Le point de fusion dépend de la nature des AG, il est abaissé lorsque la quantité des AGIS augmente.

4. **Propriétés chimiques**

- Elles sont celles des chaînes d'acides gras et celles des esters :
- **L'hydrolyse chimique**
- en milieu acide H_2SO_4 à 5% les liaisons esters sont rompues et on obtient un mélange de glycérol et d'AG.
- **L'hydrolyse enzymatique**
- La lipase pancréatique, hydrolyse les TG alimentaires en mono glycéride+ 2 acides gras qui sont absorbés par l'intestin.



- **La saponification :**
- correspond à la coupure des liaisons esters par l'action de la soude ou de la potasse, à chaud avec libération du glycérol et d'AG sous forme de savon.