

# ***STRUCTURE ET PROPRIETES DES LIPIDES***

## **1. Définition, rôles et classification des lipides**

### **1.1. Définition**

Les lipides forment un groupe hétérogène de composés ayant des structures très différentes qui sont réunis pour leur propriété de solubilité :

- ✓ Ils sont tous **insolubles dans l'eau** (ou très faiblement solubles)
- ✓ Ils sont **solubles dans les solvants organiques apolaires** (benzène, éther, cyclohexane, isobutanol/éthanol, chloroforme,...)

Rq/ Traité par l'hydroxyde de sodium à chaud on obtient 2 fractions :

- fraction saponifiable donnant des composés hydrosolubles : alcool + sels d'acides gras (savons)
- fraction insaponifiable : extractible par l'éther (stéroïdes, vitamines A,D,E et K; dérivés isopréniques)

### **1.2. Rôles**

Les lipides naturels constituent :

- Des réserves énergétiques
- Des constituants structuraux de la cellule (membranes)
- Pour certains, ils sont doués d'activité biologique (hormones stéroïdes, vitamines liposolubles, médiateurs cellulaires,...)

### **1.3. Classification**

Basée sur leur structure chimique, on distingue :

- \* Les acides gras
- \* Les glycérolipides : glycérides et glycérophospholipides
- \* Les sphingolipides : amides de la sphingosine
- \* Les cériques : esters d'alcools à nb élevé de C
- \* Les stérides : esters de stérol
- \* Les lipides isopréniques : comprenant :
  - Les carbures isopréniques
  - Les stéroïdes et stéroïdes
  - Les quinones et vitamines liposolubles

## **2. Les acides gras**

### **2.1. Structure et classification**

Ce sont :

- ❖ Des monoacides aliphatiques : R-COOH
- ❖ A chaîne hydrocarbonée linéaire (= non ramifiée)
- ❖ A nombre pair d'atomes de C

Leur nombre de C varie de 2 à 38 chez les êtres vivants, mais les + abondants sont à 16 et 18 °C.

D'après leur structure chimique, on distingue :

#### **2.1.1. Acides gras saturés**

Ils possèdent une chaîne hydrocarbonée sans double liaison. En fait cette chaîne n'est pas "linéaire" car les angles de valence entre les C font 109°.

**Formule d'un AG saturé :**  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$

**Schéma :**

**A compléter**

**Nomenclature:**

acide n-nombre de C-ane-oïque

Numérotation de C à partir de la fonction acide-carboxylique

**Symbolisation :** C<sub>n</sub>:0 ou n:0 avec n = nombre de carbone et O : zéro double liaison

**Exemples: cf. document : Formules des principaux acides gras**

[http://www.webbioch.net/modules/mydownloads/cache/files/lip\\_ag.pdf](http://www.webbioch.net/modules/mydownloads/cache/files/lip_ag.pdf)

#### **2.1.2. Acides gras insaturés**

- ❖ Ils possèdent 1 ou plusieurs doubles liaisons.
- ❖ Ceci entraîne une isomérisation cis/trans dans la molécule : généralement, la configuration adoptée est CIS
- ❖ Lorsqu'il y a plusieurs doubles liaisons, elles sont en position malonique (séparées par un -CH<sub>2</sub>)

**Formule générale d'un AG insaturé :**  $\text{C}_n\text{H}_{2(n-x)}\text{O}_2$  (n = nb de C et x = nb de dbl)

- \* Les AG à 1 double liaison sont dits monoéthyléniques
- \* Les AG à plusieurs doubles liaisons sont dits polyéthyléniques
- \* Les doubles liaisons sont notées Δ
- \* les doubles liaisons sont toujours séparées par 1 CH<sub>2</sub> (non conjuguées) (sauf exception chez végétaux)

**Nomenclature :**  $C_n : x\Delta^{a,b,c}$  avec  $n$  = nb de C ;  $x$  = nombre de double liaison  
a,b et c = position des doubles liaisons

**Exemples des AG insaturés les plus courants :** cf. document : ***Formules des principaux acides gras***

[http://www.webbioch.net/modules/mydownloads/cache/files/lip\\_ag.pdf](http://www.webbioch.net/modules/mydownloads/cache/files/lip_ag.pdf)

❖ **Acide oléique** : AG monoéthylénique de formule  $C_{18} : 1\Delta^9$

❖ **Acide linoléique** : AG diéthylénique en  $C_{18}$  de formule  $C_{18} : 2\Delta^{9,12}$

❖ **Acide linoléique** : AG triéthylénique en  $C_{18}$  de formule  $C_{18} : 3\Delta^{9,12,15}$

Ces 2 AG polyinsaturés (linoléique et linoléique) correspondent à des AGE = acides gras essentiels : indispensables, non synthétisés par l'organisme, doivent être apportés par l'alimentation.

### **2.1.3. Acides gras atypiques**

On distingue :

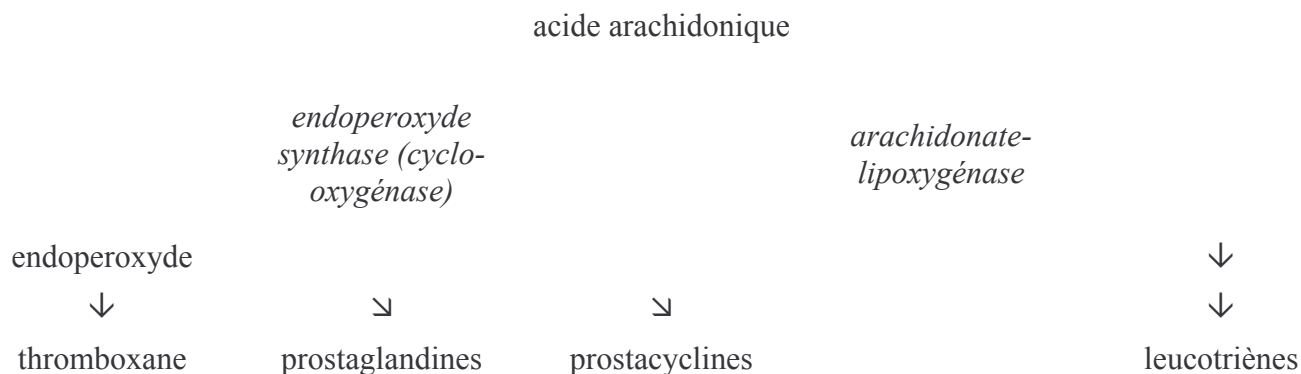
- Des AG alcools, portant une fonction OH sur 1 C de la chaîne
- Des AG ramifiés ou à nombre impair de C : (certains lipides bactériens, notamment les cires des mycobactéries)

### **2.1.4. les eicosanoïdes :**

Ce sont des dérivés de l'acide arachidonique qui ont des activités biologiques diverses:

- seconds messagers
- hormones contrôlant la contraction musculaire ou la sécrétion d'autres hormones
- signaux puissants au niveau des récepteurs de la douleur

Ce sont des dérivés cycliques oxygénés.



## 2.2. Propriétés physiques des AG

### 2.2.1. Point de fusion

Il dépend de 2 critères

❖ La longueur de la chaîne :

Exemples : ac. butyrique (C<sub>4</sub>) : F = - 8°C  
 ac. palmitique (C<sub>16</sub>) : F = + 63°C  
 ac. stéarique (C<sub>18</sub>) : F = + 69°C

Une augmentation du nb de C entraîne une augmentation de la t° de fusion

donc, à température ordinaire,  
 les AG à nb de C < 10 sont liquides  
 les AG à nb de C > 10 sont solides

❖ Le taux d'insaturation

Exemples : ac. stéarique (0Δ) : F = + 69°C  
 ac. oléique (1Δ) : F = + 16°C  
 ac. linoléique (2Δ) : F = - 5°C  
 ac. linoléique (3Δ) : F = - 11°C

Une augmentation du nb de dbl entraîne une diminution de la t° de fusion

donc, à température ordinaire, tous les AG insaturés sont liquides

Rq : Ce sont les AG qui imposent leur état à la majorité des lipides

### 2.2.2. Solubilité

Les AG sont amphiphiles : possèdent 2 pôles :

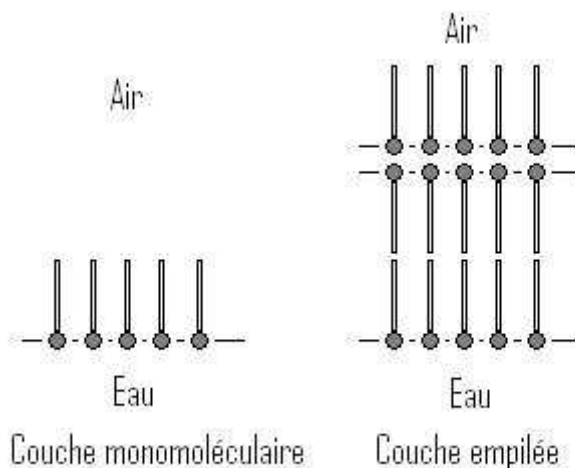
- Une chaîne hydrophobe
- Une fonction acide hydrophile

Rapidement, le caractère apolaire de la chaîne l'emporte, seuls les AG en C<sub>4</sub> (voire C<sub>6</sub>) sont un peu solubles dans l'eau.

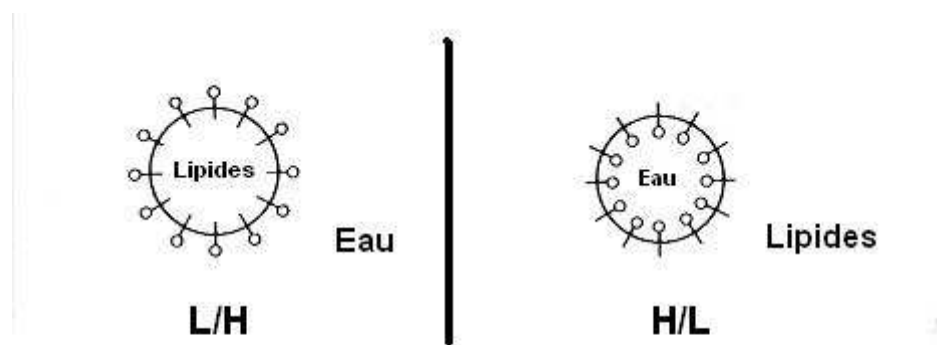
Les sels de sodium ou de potassium des AG forment des savons, solubles dans l'eau

En milieu aqueux, les AG s'associent spontanément pour former :

- Des films (structures feuilletées)



- Des structures micellaires



*Structures micellaires*

## 2.3. Propriétés chimiques des AG

### 2.3.1. Propriétés liées à la fonction carboxyle

#### ★ Salification des acides gras : les savons

Les savons sont des sels d'acides gras :  $\text{R-COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{R-COO}^-\text{Na}^+$

- Les savons sodiques sont durs
- Les savons potassiques sont mous

Industriellement, les savons sont préparés par saponification des glycérides.

Les savons alcalins possèdent des propriétés mouillantes, moussantes et émulsifiantes (rôles des tensioactifs)

En cosmétologie : les savons sont produits par saponification en faisant agir de la soude ou de la potasse sur un mélange de triglycérides d'origine animal (suif) et/ou d'origine végétale (huile d'olive, de palme, de coprah ou d'amande).

Un savon de toilette est généralement constitué de 80% de suif et 20% d'huile végétale.

#### ★ Propriétés des savons :

- pouvoir détersif : les savons sont solubles dans l'eau et permettent de mouiller les surfaces et de d'enrober les particules hydrophobes. Le résultat est une mise en solution ou e suspension des particules hydrophobes.
- réaction avec les métaux lourds :
  - $2 \text{R-COO}^-\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{R-COO})_2\text{Ca (insoluble)} + 2 \text{Na}^+$

Les savons moussent mal en milieu calcaire.

- combinaison avec les protéines



l'albumine transporte les acides gras

- insolubilisation des savons : par déplacement d'équilibre en milieu très acide, ou par excès de  $\text{Na}^+$  dans le milieu

#### ★ Indice d'acide :

IA = masse de potasse, en mg, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 g de matière grasse

★ **Estérification des alcools :**

La fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acides gras. Les principaux alcools sont le glycérol et le cholestérol. (cf. chapitres correspondants)

### 2.3.2. Propriétés liées à la chaîne aliphatique

★ **Les chaînes saturées** sont très peu réactives

★ **Les chaînes insaturées** : présentent les propriétés des doubles liaisons, en particulier les réactions d'addition :

○ **Réactions d'hydrogénation** selon :  $\longrightarrow$

En industrie alimentaire : permet la fabrication des margarines après saturation (par hydrogénation) d'un mélange d'huiles végétales comestibles

○ **Réactions d'addition d'halogène** tel que  $I_2$  ou  $Br_2$  ou  $ICl$  :  
(à compléter)  $\longrightarrow$

Réaction utilisée pour évaluer le degré d'insaturation (= Indice d'iode) **cf.TP**

★ **Indice d'Iode** : Masse d'iode, en g, que l'on peut fixer par addition sur 100 g de matière grasse.

★ **Oxydation des doubles liaisons :**

★ **oxydation énergique :  $KMnO_4, H^+$**   
(à compléter)  $\longrightarrow$

Formation d'un monoacide et d'un diacide permettant de localiser les doubles liaisons.  
formation de peroxydes .

Sous l'action des UV, il se forme des peroxydes par réaction radicalaire.

**Indice de peroxyde** : nombre de meq oxygène contenus dans 1 kg de matière grasse et oxydant l'iodure de potassium avec libération de diiode.

### 2.4. Séparation et dosage des AG

La méthode employée : chromatographie en phase gazeuse

Appliquée sur des dérivés méthylés des acides gras :  $-COOCH_3$

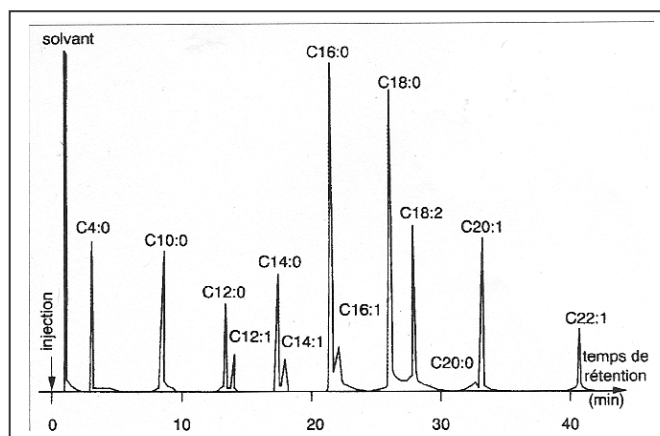
★ = esters méthyliques d'AG obtenus par méthylation à l'aide du méthanol.

★ ont un point de fusion plus petit que les AG donc seront plus volatils.

**Profil d'un mélange d'acides gras témoin :**

Les acides gras sortent d'autant plus lentement :

- \* qu'ils sont longs
- \* qu'ils ont de doubles liaisons



Permet l'identification et le dosage des acides gras.

### **3. Séries $\omega$ 3, 6 et 9**

La nomenclature des physiologistes diffère de celle des biochimistes au niveau de la position des doubles liaisons.

Les physiologistes numérotent à partir du  $-\text{CH}_3$  terminal.

ex : acide linoléique :

- biochimiste (notation par rapport au groupe carboxylique) :  $\text{C18:2}\Delta^{9,12}$
- physiologiste ( notation par rapport au groupe  $-\text{CH}_3$ ):  $\text{C18:2}\omega^{6,9}$

De là sont définies différentes familles d'acides gras :

série ou famille	définition	exemple
$\omega$ 3 ou série linoléique	dernière double liaison entre $\text{C}_n-3$ et $\text{C}_n-2$	ac.linoléique $\text{C18:3}\Delta^{9,12,15}$ $15 = 18 - 3$
$\omega$ 6 ou série linoléique	dernière double liaison entre $\text{C}_n-6$ et $\text{C}_n-5$	ac linoléique $\text{C18:2}\Delta^{9,12}$ $12 = 18-6$ ac. $\gamma$ linoléique ac. arachidonique
$\nu$ 9 ou série oléique	dernière double liaison entre $\text{C}_n-9$ et $\text{C}_n-8$	ac. oléique $\text{C18:1}\Delta^9$