

Les Lipides

I- Généralités

- Rôles biologiques et propriétés fonctionnelles des lipides
- Classification

II- Les acides gras

- les acides gras saturés et insaturés
- nomenclatures
- propriétés physico-chimiques et réactivité

III- Les lipides simples

- les acylglycérols : structures et propriétés
- les cérides et stérides

IV- Les lipides complexes

- les glycérophospholipides
- les sphingolipides

V- Les lipides polyisopréniques

Définition

'Lipides' désigne les matières grasses, huileuses ou cireuse que l'on extrait à l'aide de solvants organiques

Famille où toutes les molécules ont en commun un caractère **hydrophobe** important

Rôles biologiques des lipides

Fonctions biologiques :

1- Source énergétique

2- Éléments de structure :

- Constituants des biomembranes (plasmiques ou intracellulaires)
- Composants des cuticules cireuses des végétaux (protège de la déshydratation)

3- Précurseurs de métabolites essentiels :

- Vitamines
- Hormones
- Récepteurs cellulaires

Propriétés fonctionnelles

Les lipides sont très largement utilisés en industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. et ponctuellement utilisés dans les industries textiles métallurgiques et pétrolières

1- Propriétés tensio-actives :

- agent émulsifiant / surfactant
- agent moussant
- agent mouillant
- détergent

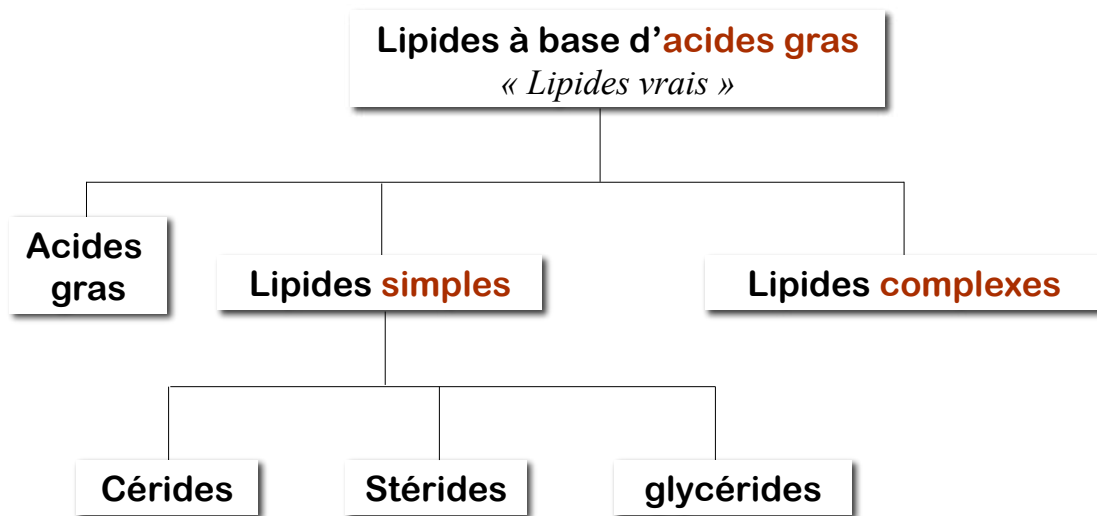
Propriétés fonctionnelles

- 2- Propriétés anti-oxydante (β -carotènes/tocopherol)
- 3- Dépresseur de l'activité de l'eau (agent de conservation)
- 4- Pouvoir colorant (β -carotènes)
- 5- Pouvoir aromatique (terpènes) / Sapidité
- 6- Agent de texture : onctuosité, malléabilité (point de fusion bas)
- 7- Conducteur de chaleur

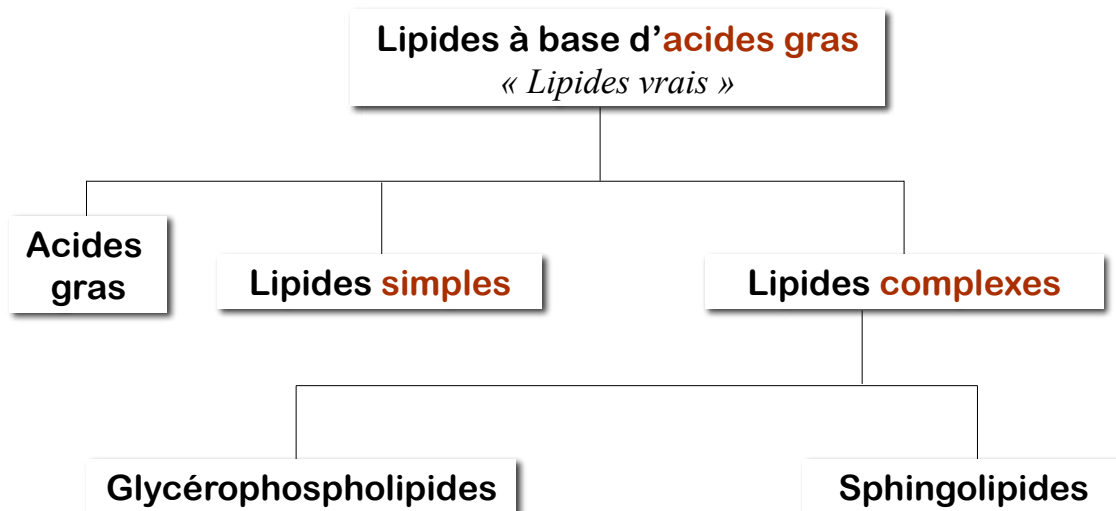
Classification



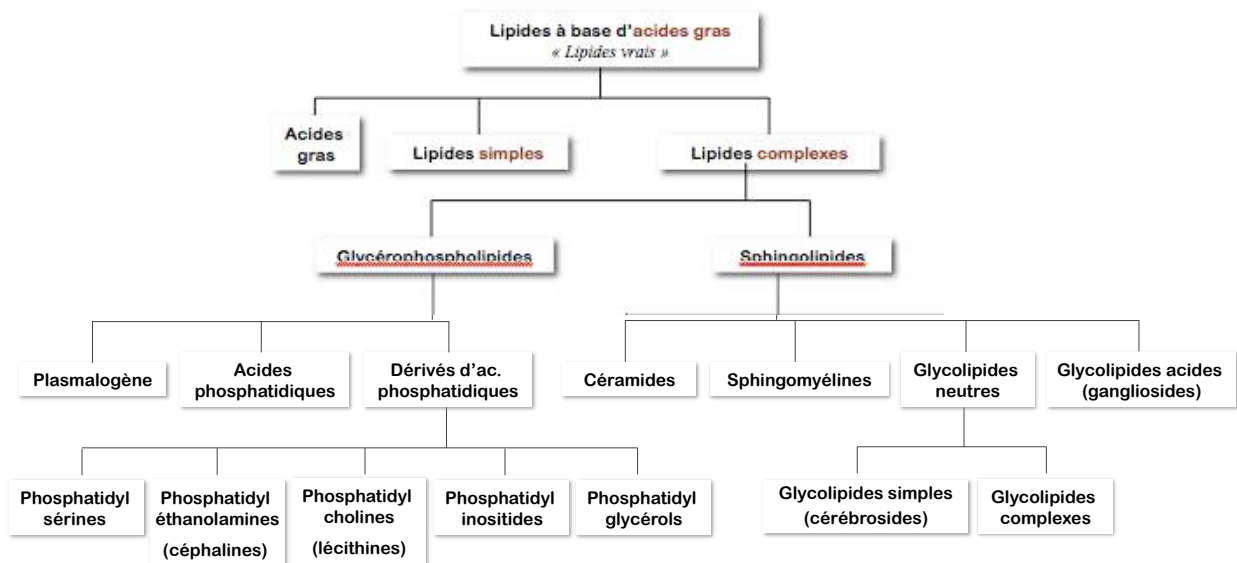
Classification



Classification

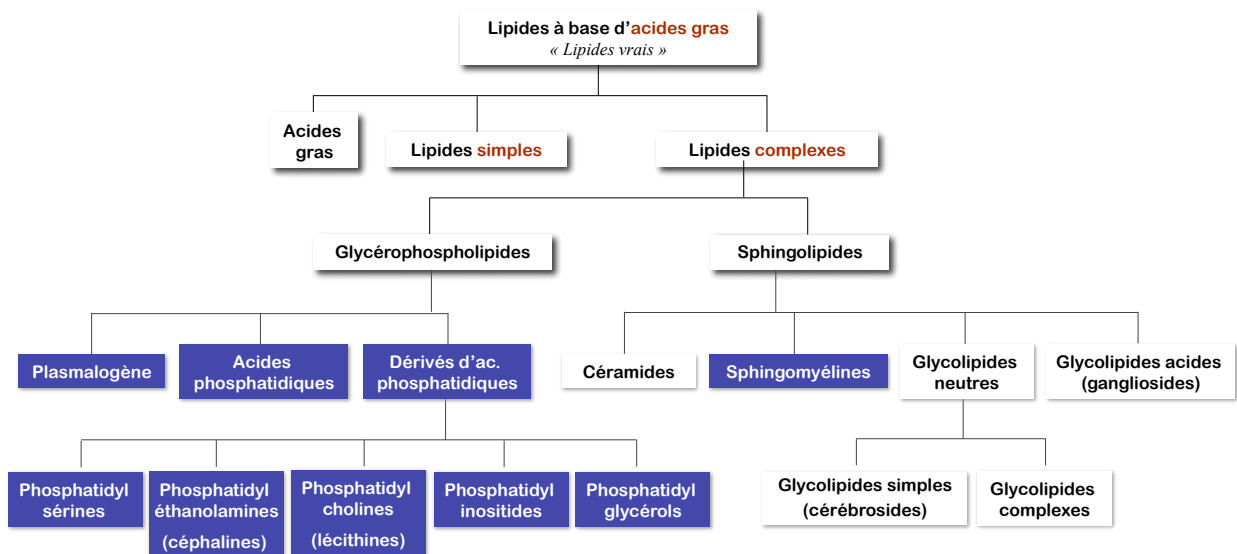


Classification



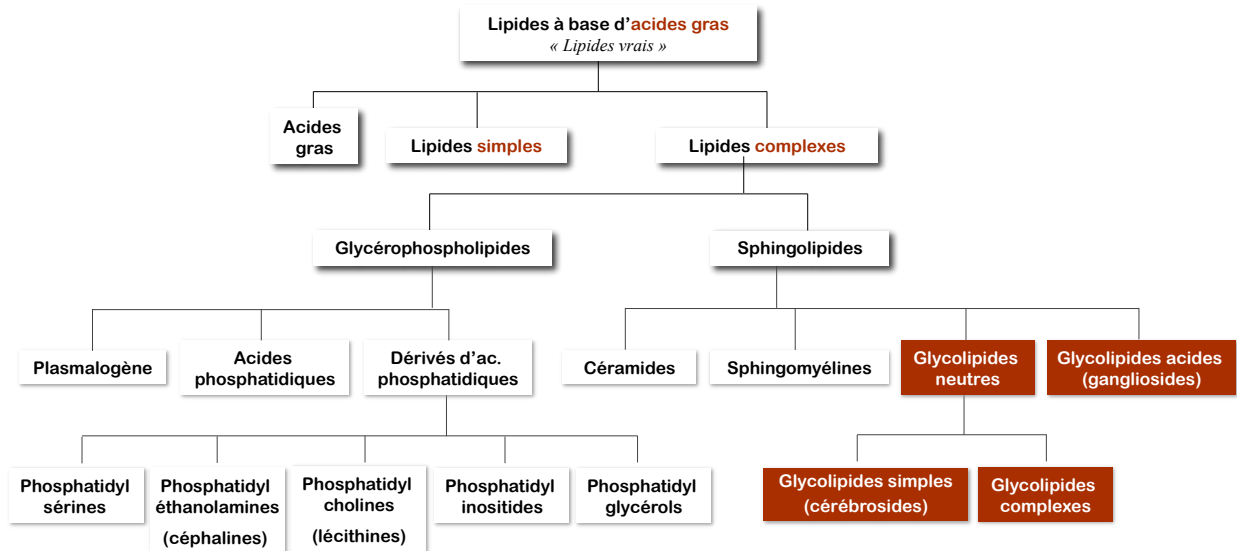
Classification

Les Phospholipides :

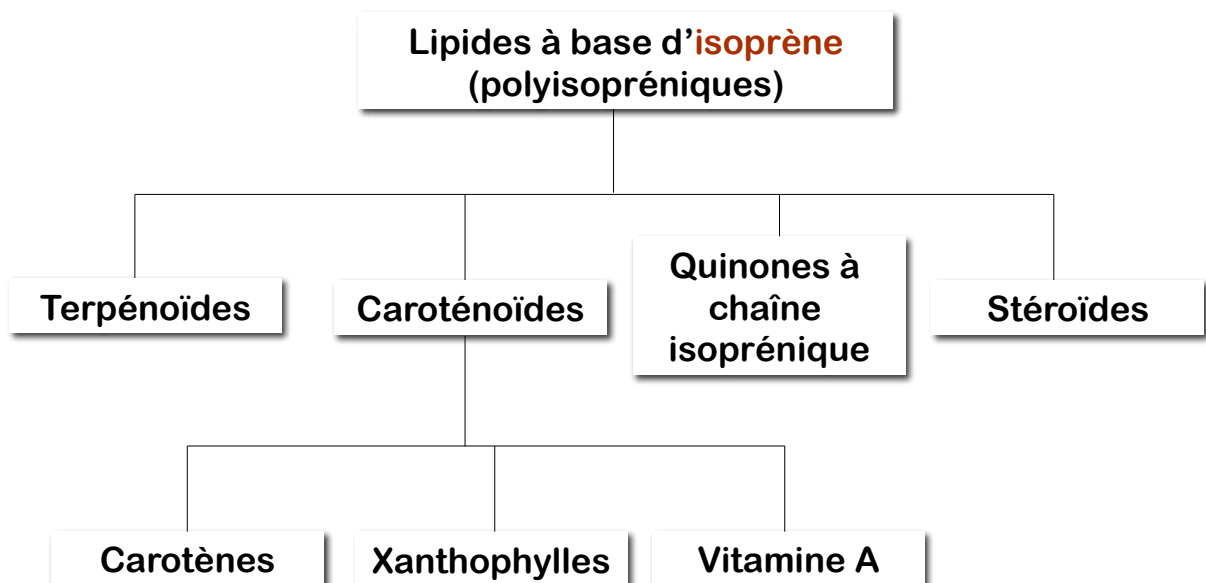


Classification

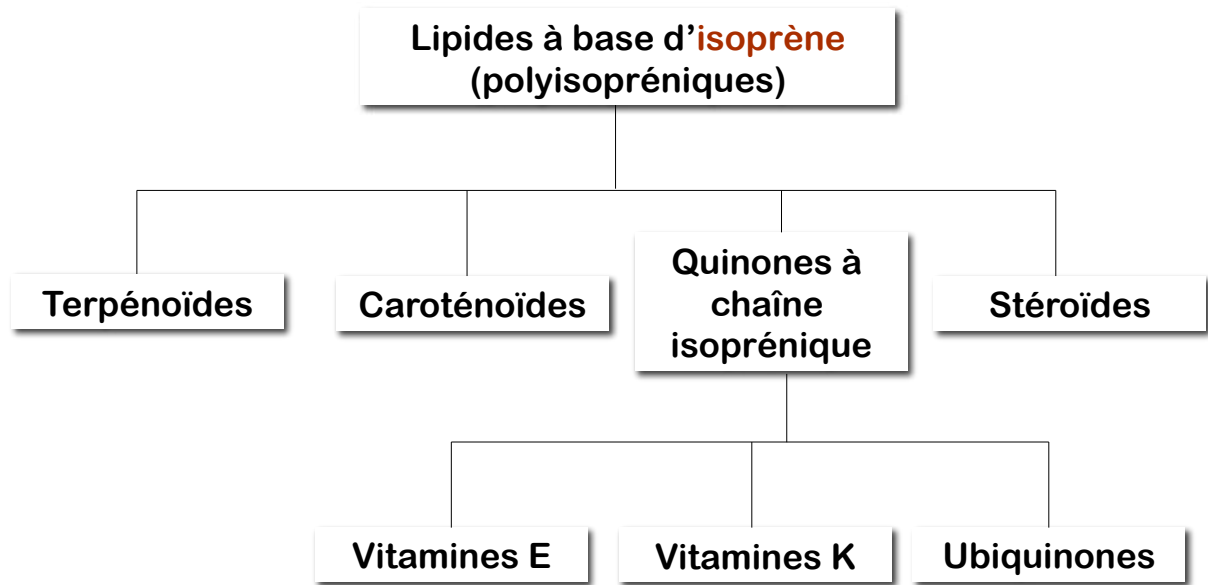
Les Glycolipides :



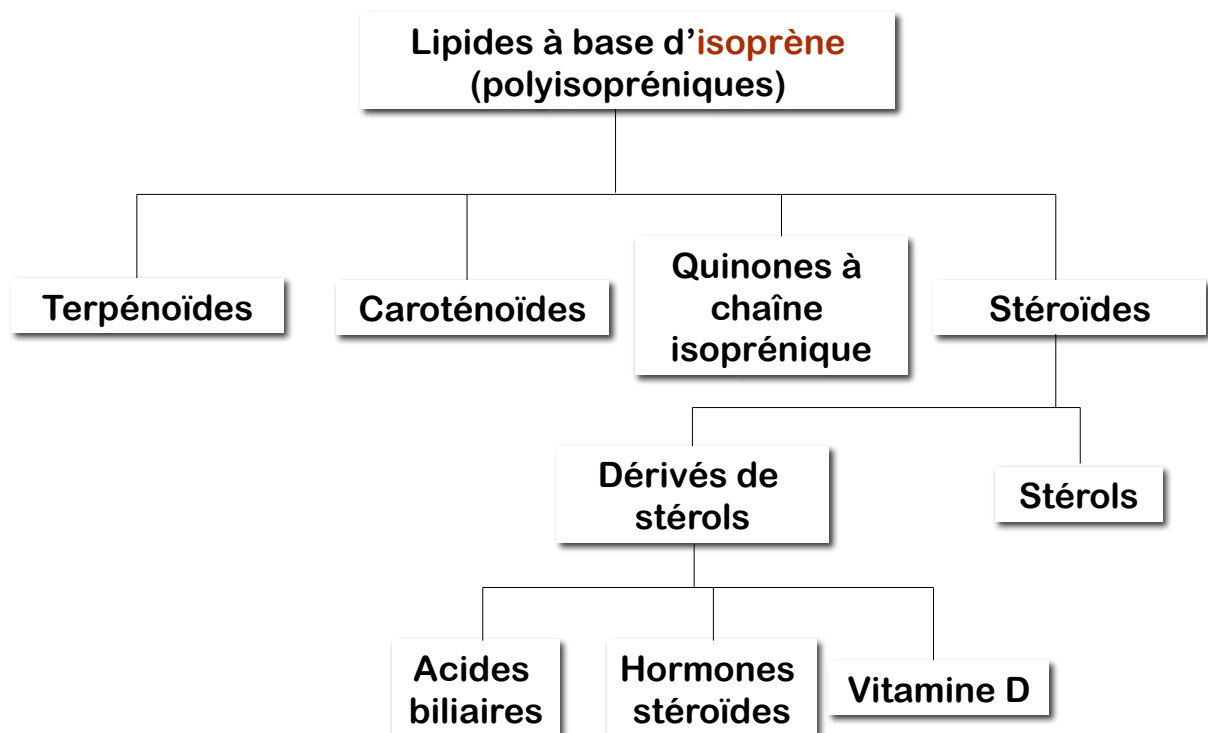
Classification



Classification



Classification



Les acides gras : présentation

I- Généralités
- Rôles biologiques et propriétés fonctionnelles des lipides
- Classification
II- Les acides gras
- les acides gras saturés et insaturés
- nomenclatures
- propriétés physico-chimiques et réactivité
III- Les lipides simples
- les acylglycérols : structures et propriétés
- les cériques et stérides
IV- Les lipides complexes
- les glycérophospholipides
- les sphingolipides
V- Les lipides polyisopréniques



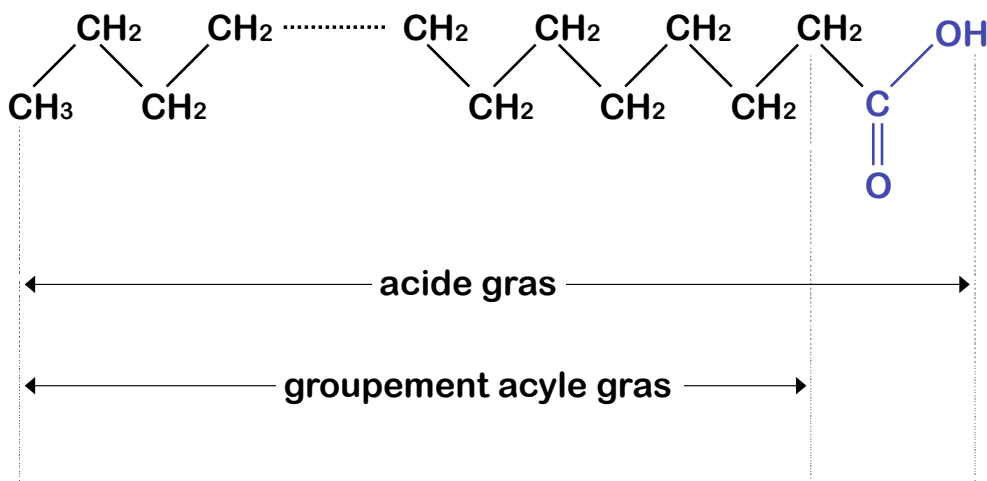
Chaîne aliphatique de type hydrocarbure (caractère hydrophobe)

groupement carboxyle (caractère acide et polaire)

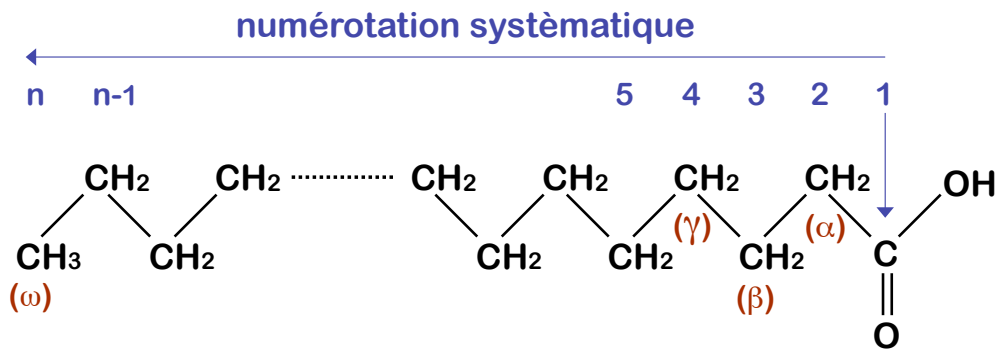
La majorité des acides gras naturels présente les caractères communs suivants :

- **monocarboxylique**
- chaîne **linéaire** avec un nombre pair de carbones (de 4 à 36)
- **saturés** ou en partie **insaturés** avec un nombre de double liaisons maximal de 6

Les acides gras : nomenclature

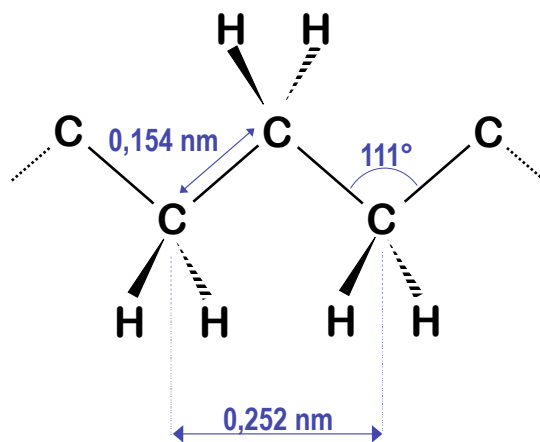


Les acides gras : nomenclature



Les acides gras saturés

Formule générale : $C_n H_{2n} O_2$



La structure des différents acides gras saturés ne **diffère** que **par le nombre de carbone** de la chaîne hydrocarbonée

Les acides gras saturés

- Nom systématique : n-[nC] « an oïque »

n : indique qu'il s'agit d'une chaîne linéaire non branchée

[nC] : nombre de carbones

« an » : indique que la chaîne est saturée

- Symbole : C_n:0 (0 indique que la chaîne est saturée)

- Le nom courant rappelle l'origine

Les acides gras saturés : exemple

- Nom systématique : « acide n-hexanoïque »

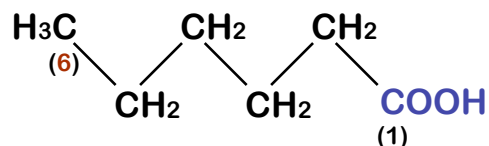
n : indique qu'il s'agit d'une chaîne linéaire non branchée

[nC] = 6

« an » : indique que la chaîne est saturée

- Symbole : C₆:0 (0 indique que la chaîne est saturée)

- Le nom courant = acide caproïque



Les acides gras saturés : exemple

- Nom systématique : « acide **n-hexadécanoïque** »

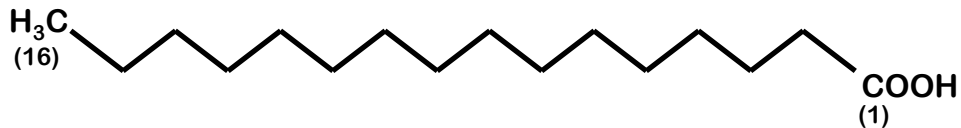
n : indique qu'il s'agit d'une chaîne linéaire non branchée

[nC] = **16**

« an » : indique que la chaîne est saturée

- Symbole : **C16:0** (0 indique que la chaîne est saturée)

- Le nom courant = acide **palmitique**



Les acides gras saturés

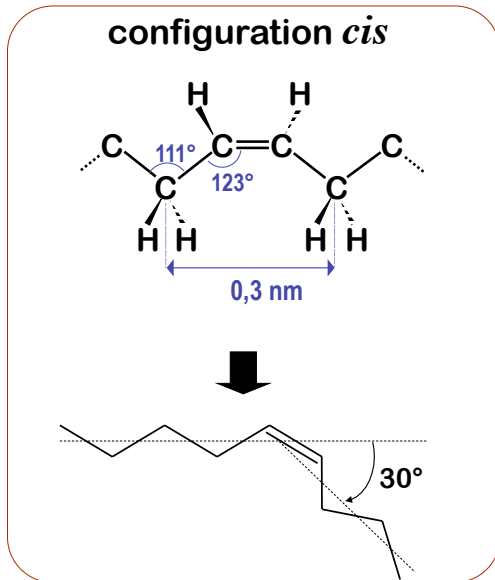
<i>longueur relative</i>	<i>nC</i>	<i>nom systématique</i>	<i>nom courant</i>	<i>origine</i>
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	beurre
	6	n-hexanoïque	caproïque	lait de chèvre
	8	n-octanoïque	caprylique	
	10	n-décanoïque	caprique	
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	huile,
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	graisses animales et
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	végétales
chaîne longue	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
	20	n-icosanoïque	arachidique	
	22	n-docosanoïque	béhénique	graines
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	cires des plantes,
	28	n-octacosanoïque	montanique	bactéries,
	30	n-triacontanoïque	mélissique	insectes
	32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque	

Les acides gras **insaturés**

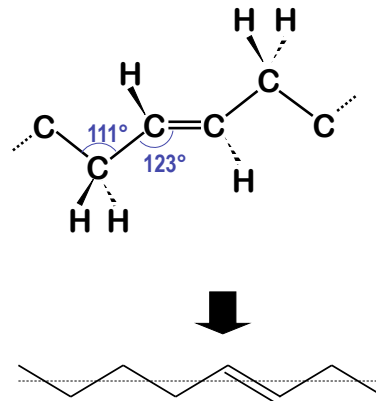
Formule générale : $C_n H_{2n-2x} O_2$ (x = nombre d'insaturation)

les plus courants : $C_{16} \rightarrow C_{20}$

2 isomères pour chaque liaison éthylénique :



configuration *trans*



Les acides gras **insaturés**

- Nom systématique : *conf-p*-[nC] x « én oïque »

conf-p- : configuration (*cis/trans*) et position des doubles liaisons

[nC] : nombre de carbones

x : indique le nombre de double liaisons (di,tri...)

$\left\{ \begin{array}{l} x = 1 : \text{acide monoénique ou } \underline{\text{monoinsaturé}} \\ x > 1 : \text{acide polyénique ou } \underline{\text{polyinsaturé}} \end{array} \right.$

- Symbole : $C_n:m\Delta^{(p,p')}$

C_n : nombre de carbones

$m\Delta$: nombre de double liaisons

p,p' ... : position des doubles liaisons

Les acides gras **insaturés** : exemple

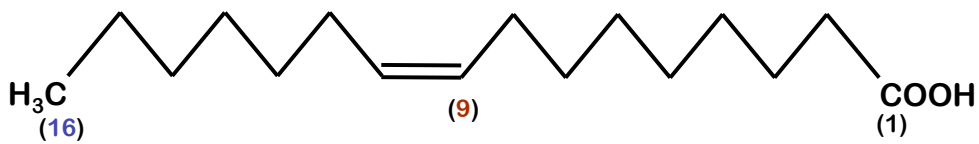
- Nom systématique : *cis*-9-hexadécénoïque

conf-p- : *cis*-9-

[nC] : 16

$x = 1$

- Symbole : C₁₆:1 Δ ⁽⁹⁾



- Nom courant = acide palmitoléique

Les acides gras **insaturés** : exemple

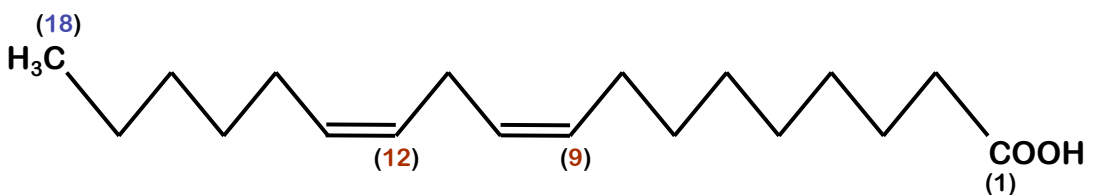
- Nom systématique : *cis, cis*-9,12-octadécadiénoïque

conf-p- : *cis, cis*-9,12-

[nC] : 18

$x = 2$

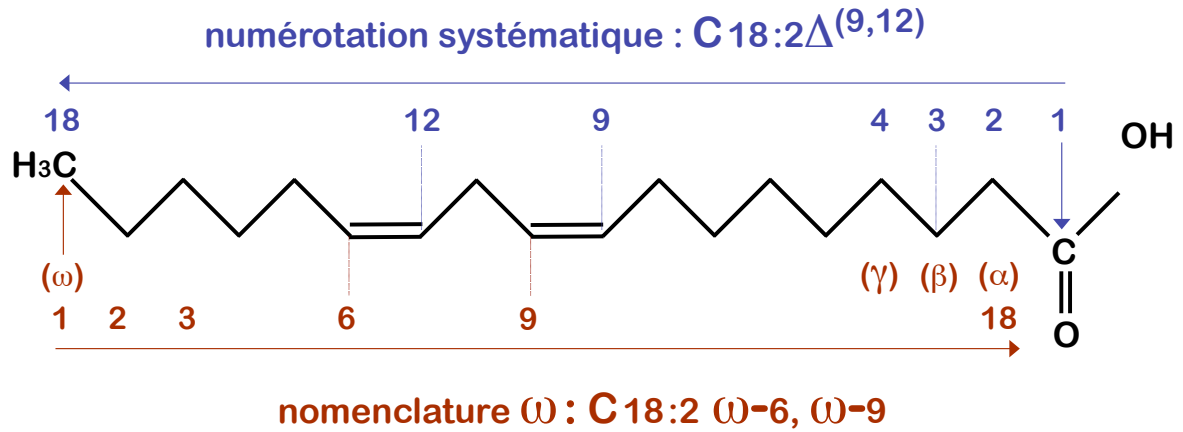
- Symbole : C₁₈:2 Δ ^(9,12)



- Nom courant = acide linoléique

La nomenclature ω

exemple de l'acide linoléique :



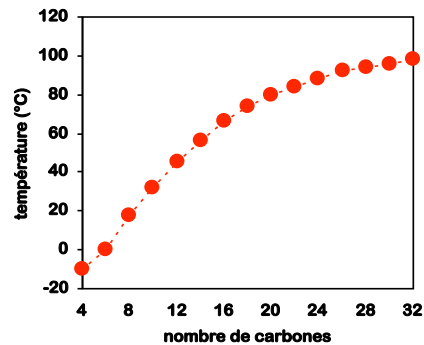
Les acides gras insaturés

<i>nC</i>	<i>nom systématique</i>	<i>nom courant</i>	<i>symbole</i>	<i>série</i>
16	<i>cis</i> -9-hexadécénoïque	palmitoléique	$C_{16}:1\Delta^{(9)}$	$\omega 7$
	<i>cis</i> -9-octadécénoïque	oléique	$C_{18}:1\Delta^{(9)}$	$\omega 9$
18	<i>cis</i> -11-octadécénoïque	vaccénique	$C_{18}:1\Delta^{(11)}$	$\omega 7$
	<i>cis, cis</i> -9,12-octadécadiénoïque	linoléique	$C_{18}:2\Delta^{(9,12)}$	$\omega 6$
	<i>tout cis</i> -9,12,15-octadécatriénoïque	linoléinique	$C_{18}:3\Delta^{(9,12,15)}$	$\omega 3$
20	<i>tout cis</i> -5,8,11,14-icosatétraénoïque	arachidonique	$C_{20}:4\Delta^{(5,8,11,14)}$	$\omega 6$
	<i>tout cis</i> -5,8,11,14,17-icosapentaénoïque		$C_{20}:5\Delta^{(5,8,11,14,17)}$	$\omega 3$
24	<i>cis</i> -15-tétracosénoïque	nervonique	$C_{24}:1\Delta^{(15)}$	$\omega 9$

Le point de fusion des acides gras

Le point de fusion est dépendant de la longueur de la chaîne* et du nombre d'insaturations* :

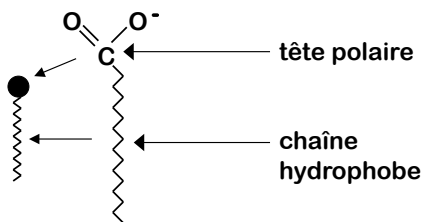
* Pour les acides gras saturés le point de fusion augmente avec la longueur de chaîne



* Pour les acides gras possédant le même nombre carbones, le point de fusion diminue lorsque le nombre d'insaturations augmente

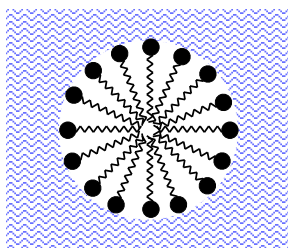
<i>ac. gras</i>	<i>symbole</i>	<i>point de fusion</i>
stéarique	C18:0	69,6 °C
oléique	C18:1	16,3 °C
linoléique	C18:2	- 5,0 °C
linoléinique	C18:3	- 11,0 °C

La solubilité des acides gras

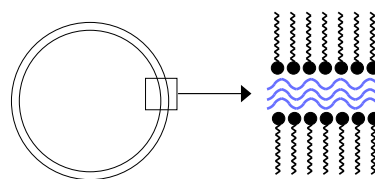


Diminution de la solubilité dans l'eau avec le nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée
(insolubilité pour $nC > 5$)

organisation en micelle dans l'eau

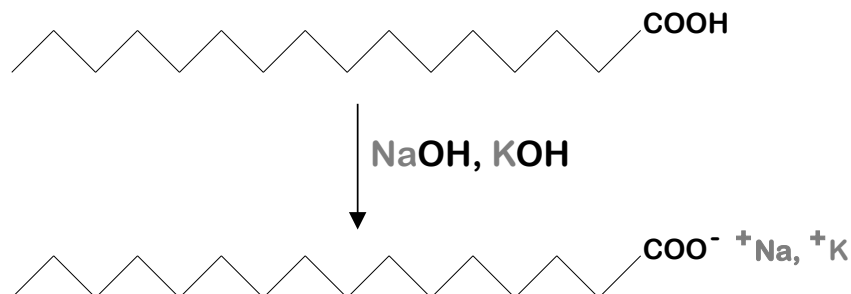


film moléculaire à l'interface air-eau



Réactivité chimique : formation de savons

En présence d'hydroxides métalliques les acides gras ce mettent sous forme de sels alcalins (« savons ») : calcul de l'**indice de saponification**



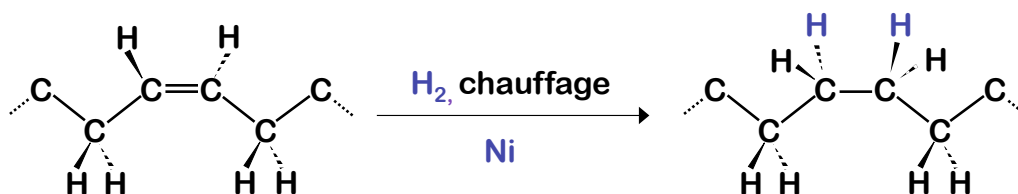
Indice de saponification (IS) = masse (mg) de potasse nécessaire à l'hydrolyse (saponification) d'1g d'ac.gras



$$IS = \frac{PM_{KOH} \times 1000}{PM_{AG}} \iff PM_{AG} = \frac{56 \times 1000}{IS}$$

Réactivité chimique : réduction

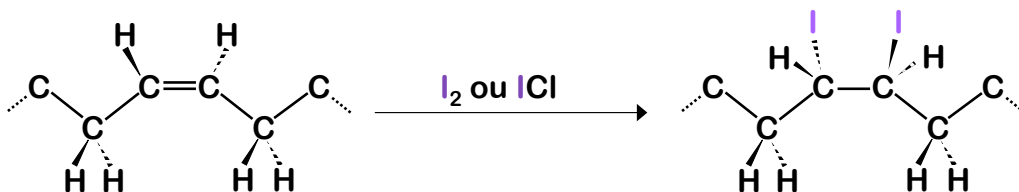
Saturation de la double liaison par hydrogénation catalytique.



ex : ac palmitoléique → ac. palmitique
ac. oléique → ac. stéarique

Réactivité chimique : addition d'iode

Fixation d'une mole d'iode par double liaison → réaction utilisée pour évaluer le taux d'insaturation d'une solution d'acides gras : "calcul de l'indice d'iode"



Indice d'iode = masse d'iode fixée / 100g d'acides gras

Réactivité chimique : addition d'iode

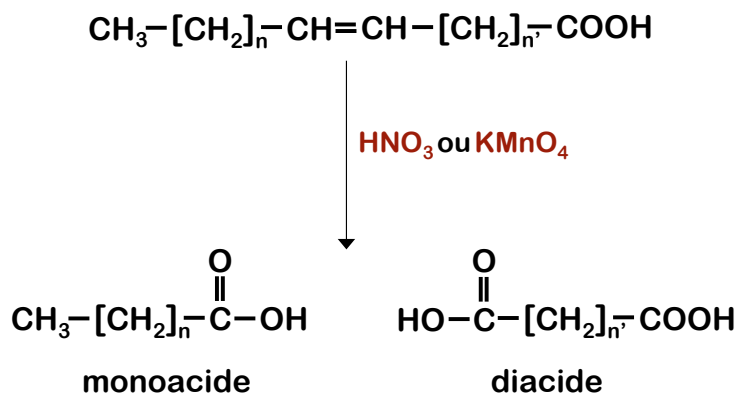
Calcul de l'indice diode :

$$I_{\text{iode}} = \frac{\text{Nbre doubles liaisons de l'AG insaturé} \times \text{PM } I_2}{\text{PM AG insaturé}} \times 100$$

	I_{iode}
$C_{16:1}$	100
$C_{18:1}$	90
$C_{18:2}$	181
$C_{18:3}$	274

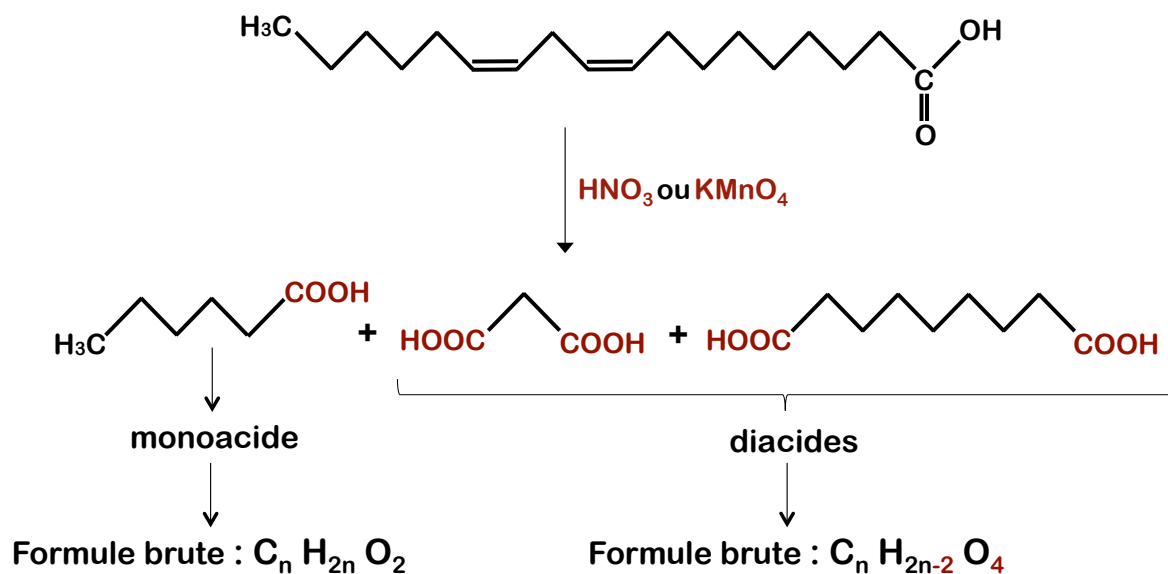
Réactivité chimique : oxydation forte

Rupture des doubles liaisons des acides gras insaturés / formation de **groupe carboxyle** sur chaque carbone engagé dans la double liaison



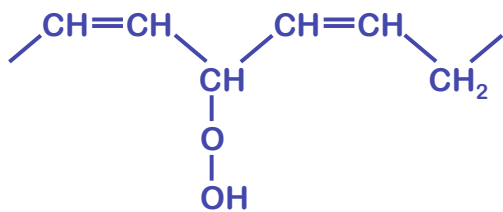
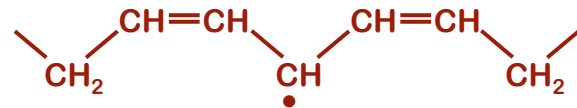
Réactivité chimique : oxydation forte

Exemple de l'acide linoléique

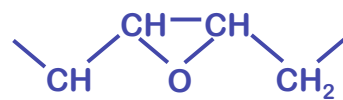


Réactivité chimique : auto-oxydation

En présence d'oxygène radicalaire, les ac. gras insaturés peuvent se transformer spontanément pour former des **radicaux libres lipidiques** ainsi que des **dérivés peroxydes**



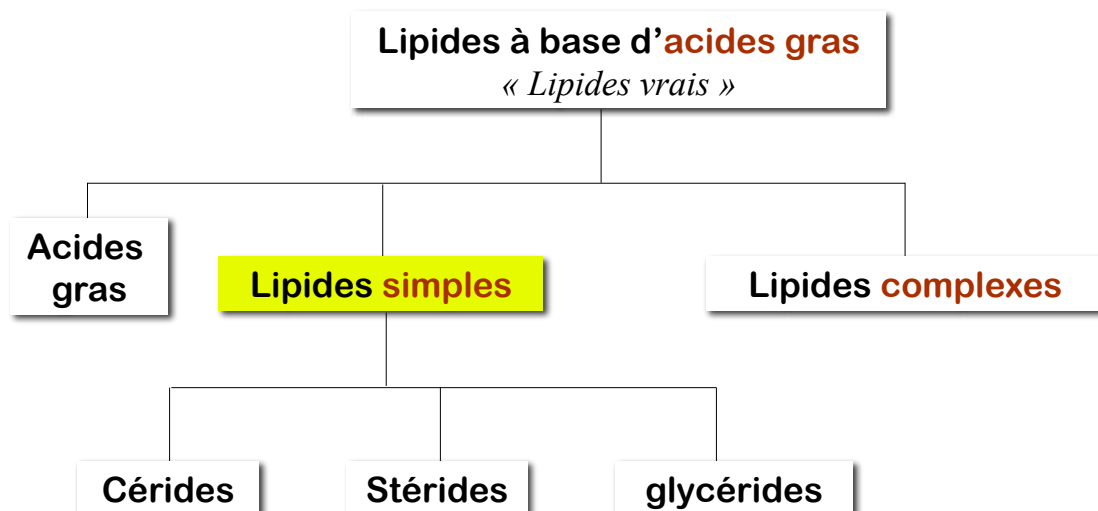
hydroperoxydes



époxydes

(rancissement des matières grasses)

Classification



Les lipides simples : présentation

Aussi appelés « *homolipides* »
= corps ternaires (C, H, O)

I- Généralités
- Rôles biologiques et propriétés fonctionnelles des lipides
- Classification
II- Les acides gras
- les acides gras saturés et insaturés
- nomenclatures
- propriétés physico-chimiques et réactivité
III- Les lipides simples
- les acylglycérols : structures et propriétés
- les cériques et stériques
IV- Les lipides complexes
- les glycérophospholipides
- les sphingolipides
V- Les lipides polyisopréniques

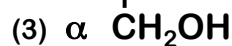
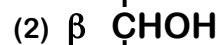
3 familles {

- les acylglycérols (ou glycérides)
- les cériques (esters d'alcool gras)
- les stériques (esters d'alcool polycyclique)

Dans chacune des familles, les **acides gras** sont reliés par une **liaison ester** à une autre molécule comportant une ou plusieurs fonctions **alcool**

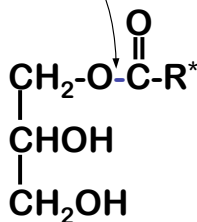
Les acylglycérols

= Association entre un, deux ou trois **acide(s) gras** à une molécule de **glycérol**

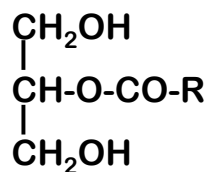


glycérol

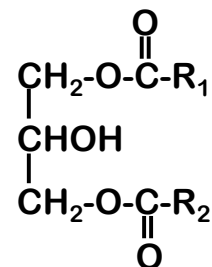
liaison ester



α monoglycérade



β monoglycérade



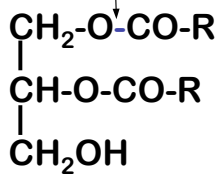
α, α' diglycérade

*R = chaîne hydrocarbonée de l'acide gras

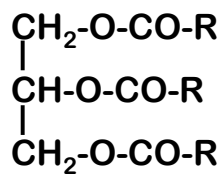
Les acylglycérols

Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di- ou triester sont identiques, on parlera de di- ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de di- ou triacylglycerol **mixtes** (ou hétérogènes)

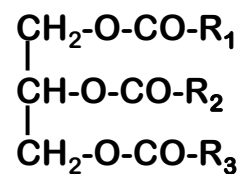
liaison ester



α,β diglycéride
homogène



triglycéride
homogène

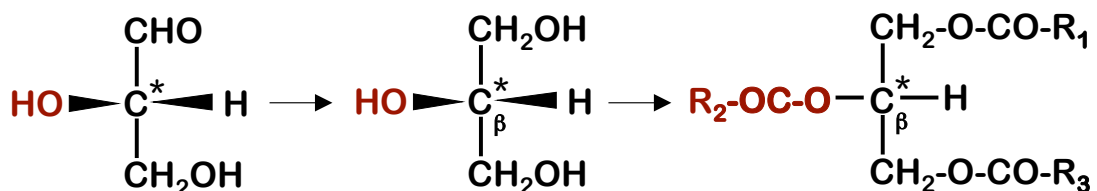


triglycéride
mixte

Les acylglycérols : configuration des TAG

Pour les α -monoglycéride
 α,β diglycéride mixtes
triglycérides mixte } Porte un carbone chiral

La configuration du carbone asymétrique peut être précisée selon la représentation de Fischer :



L-glycéraldéhyde

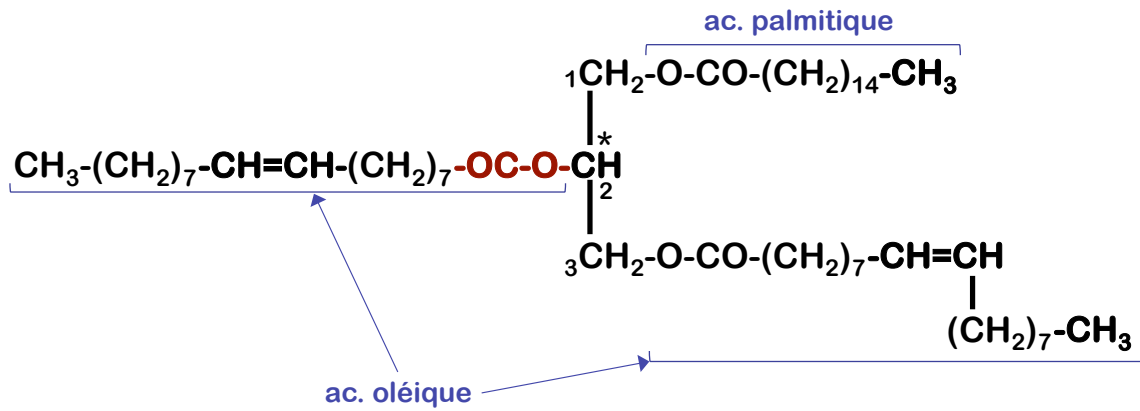
glycérol

triacyl *sn** glycérol

**système numérotation spécifique*

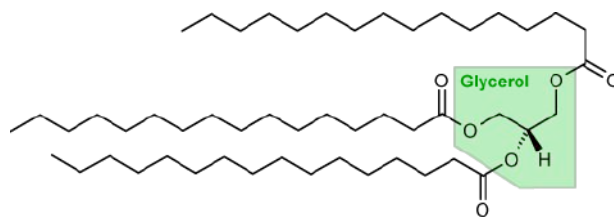
Les acylglycérols : configuration des TAG

Exemple:

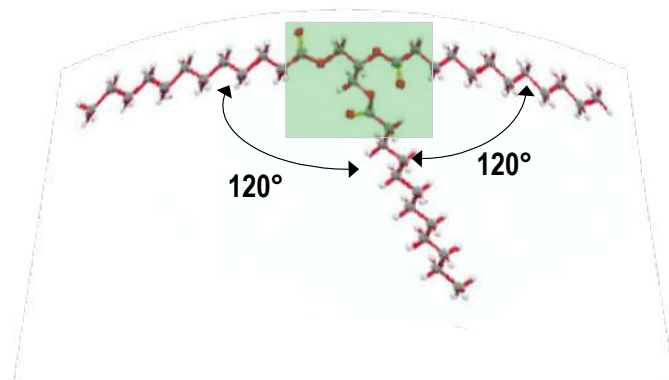


1-palmityl-2,3-dioléyl *sn* glycérol

Les acylglycérols = structure spatiale



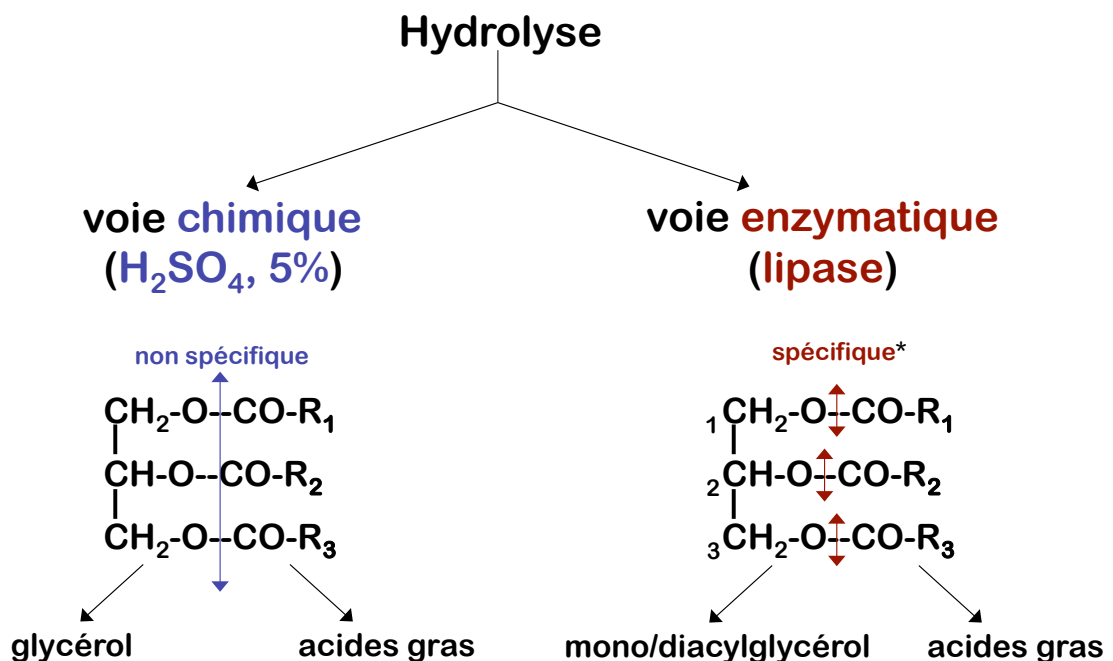
A l'état liquide les triglycérides sont organisés avec des angles réguliers de 120° entre les chaînes d'acides gras



Les acylglycérols = propriétés physiques

- faible solubilité dans l'eau (caractère très **apolaire** surtout pour les triacylglycérols)
- solubilité dans des solvants apolaires (acétone, éther, chloroforme...)
- propriétés dépendantes des acides gras constitutifs (point de fusion, viscosité...)

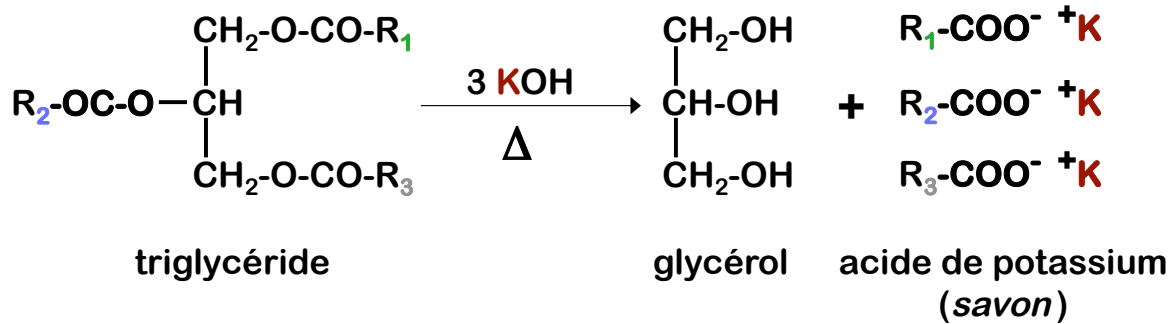
Les acylglycérols = propriétés chimiques



*(ex) la lipase pancréatique produit une hydrolyse en C₁ et C₃

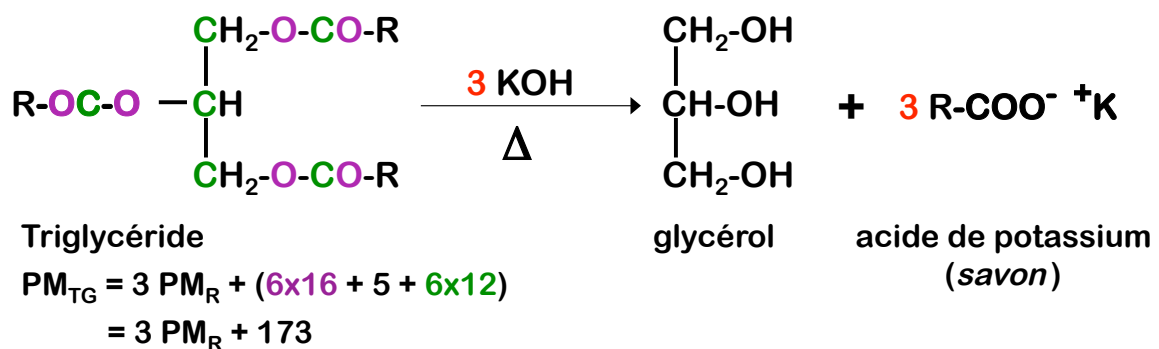
Les acylglycérols = propriétés chimiques

Réaction de saponification : traitement **à chaud** par un excès de **NaOH** ou **KOH**



Les acylglycérols = propriétés chimiques

Caractérisation d'un triglycéride homogène :



$$\text{Indice de saponification, IS} = \frac{3 \times \text{PM}_{\text{KOH}} \times 1000}{\text{PM}_{\text{TG}}} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{3 \text{ PM}_R + 173}$$

Les acylglycérols = propriétés chimiques

Caractérisation d'un triglycéride homogène, exemple :

Si IS = 190

$$PM_{TG} = 3 PM_R + 173 = \frac{3 \times 56 \times 1000}{IS} = \frac{168 \cdot 10^3}{190} = 884 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$PM_R = \frac{884 - 173}{3} = 237 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse molaire de l'AG (R-COOH), $PM_{AG} = 237 + 45 = 282 \text{ g.mol}^{-1}$

Si R comprend une insaturation : formule brute de l'AG = $C_n H_{2n-2} O_2$:

$$PM_{AG} = 12n + 2n - 2 + 32 = 282$$

$$14n = 252$$

$$n = 18$$

AG = Acide Oléique (C_{18:1})