

# **STRUCTURE ET PROPRIETES DES LIPIDES**

# PARTIE LIPIDES

## Introduction

I- Nature et propriétés des acides gras

II-Structure des principaux lipides membranaires

1- Glycéroglycolipides

2- Sphingolipides

3- Stérols

III-Structure des lipides non membranaires

1- Généralités

2- Nomenclature

3- Acides gras saturés

4- Acides gras insaturés

5- Propriétés physicochimiques

1- Lipides contenant des acides gras

2- Lipides issus d'unités isoprène

Propriétés communes :

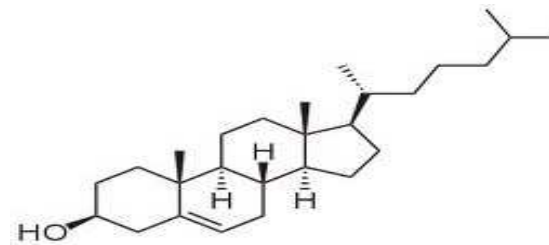
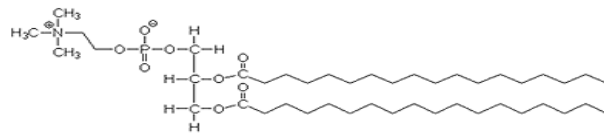
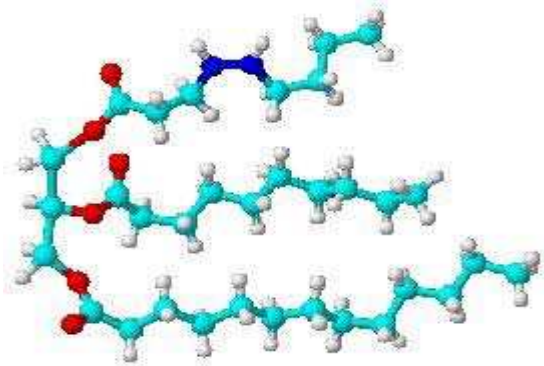
- peu ou pas solubles dans l'eau
- solubilité élevée dans les solvants organiques non polaires (chloroforme, éther éthylique, cyclohexane,...)

Les graisses, les huiles, certaines vitamines et hormones ainsi que la plupart des constituants non protéiques des membranes biologiques sont des lipides.

Fonctions biologiques diverses :

- stockage d'énergie
- rôle structurale dans les membranes biologiques
- transport de l'informations (hormones)
- catalyse de réactions enzymatiques (vitamines)

## Lipides de stockages : triglycérides



## **Nature et propriétés des acides gras**

Acides organiques à longue chaîne hydrocarbonée

**formule générale :  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$**

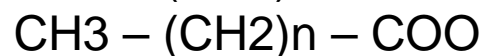
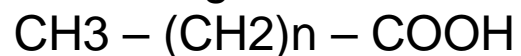
**à pH physiologique :  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^-$**

### **modifications**

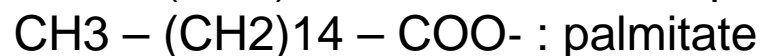
de la chaîne aliphatique : insaturation, hydroxylation, ramification

## Nomenclature

Formule générale, structure semi développée plane :



Exemple pour  $n = 14$  :

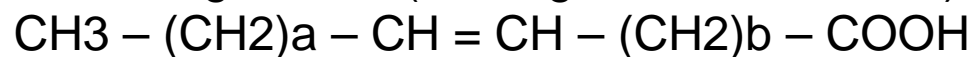


### **C16:0**

0: nombre de doubles liaisons

16: nombre total d'atome de C

Formule générale (acide gras monoinsaturé)



en général : **C<sub>n</sub>:1 Δ<sub>p</sub>**

en nutrition : **série ω**

P : Numéro du 1er carbone portant l'insaturation

Delta : Symbole d'une insaturation

## 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)

## 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,...)

## Classification

- Basée sur leur structure chimique, on distingue :
- \* Les acides gras
- \* Les glycérolipides : glycérides et glycérophospholipides
- \* Les sphingolipides : amides de la sphingosine
- \* Les cérides : esters d'alcools à nb élevé de C
- \* Les stérides : esters de stérol
- \* Les lipides isopréniques comprenant :
  - Les carbures isopréniques
  - Les stérols et stréroïdes
  - Les quinones et vitamines liposolubles

## LES ACIDES GRAS

### 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 :

## **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  $109^\circ$ .

***Formule d'un AG saturé :  $CH_3-(CH_2)_{n-2}-COOH$***

***Nomenclature:***

acide n-nombre de C-ane-oïque

Numérotation de C à partir de la fonction acide-carboxylique

Symbolisation :  $C_n:0$  ou  $n:0$  avec  $n$  = nombre de carbone et 0 :  
zéro double liaison

## Acides gras insaturés

- Ils possèdent 1 ou plusieurs doubles liaisons.
- Ceci entraîne une isomérisie 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 :  $C_nH_{2(n-x)}O_2$  ( $n = \text{nb de C et } x = \text{nb de dbl}$ )***

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

## 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)

### 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.

acide arachidonique

*endoperoxyde synthase (cyclo-oxygénase)*

*arachidonate-lipoxygénase*

endoperoxyde

thromboxane

prostaglandines

prostacyclines

leucotriènes

***Nomenclature : C<sub>n</sub> :xa,b,c avec n = nb de C ; x = nb de dbl ;***

a,b et c = position des dbl

**Exemples des AG insaturés les plus courants :**

**Acide oléique : AG monoéthylénique de formule C18 : 19**

**Acide linoléique : AG diéthylénique en C18 de formule C18 : 9,12**

**Acide linoléique : AG tri éthylénique en C18 de formule C18 : 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.

# Propriétés physiques des AG

## Point de fusion

Il dépend de 2 critères :

\*La longueur de la chaîne :

*Exemples : ac. butyrique (C4) :  $F = - 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$*

ac. palmitique (C16) :  $F = + 63^{\circ}\text{C}$

ac. stéarique (C18) :  $F = + 69^{\circ}\text{C}$

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 (0) :  $F = + 69 \text{ }^{\circ}\text{C}$*

ac. oléique (1) :  $F = + 16^{\circ}\text{C}$

ac. linoléique (2) :  $F = - 5^{\circ}\text{C}$

ac. linoléinique (3) :  $F = - 11^{\circ}\text{C}$

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

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

## **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 C4 (voire C6) 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

**Propriétés chimiques des AG**

**Propriétés liées à la fonction  
carboxyle**

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

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

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 ou d'amande).*

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

*Propriétés des savons :*

o 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.

o réaction avec les métaux lourds :

o  $2 \text{R-COO-Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons (\text{R-COO})_2\text{Ca (insoluble)} + 2 \text{Na}^+$

Les savons moussent mal en milieu calcaire.

o combinaison avec les protéines

Prot + ; Savons-

l'albumine transporte les acides gras

o 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.

## **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 :**

**o Réactions d'hydrogénation selon :**

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

**o Réactions d'addition d'halogène tel que  $I_2$  ou  $Br_2$  ou  $ICl$  :**

***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 énergétique :  $KMnO_4$  ,  $H^+$***

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.***

## **Séparation et dosage des AG**

La méthode employée : chromatographie en phase gazeuse

Appliquée sur des dérivés méthylés des acides gras :  $-\text{COOCH}_3$   
= esters méthyliques d'AG obtenus par méthylation à l'aide du méthanol.

Ils 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 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  $-CH_3$  terminal.  
ex : acide linoléique :

biochimiste (notation par rapport au groupe carboxylique) :

C18: 9,12

physiologiste ( notation par rapport au groupe  $-CH_3$ ): C18:

6,9

De là sont définies différentes familles d'acides gras :

série ou famille	définition	exemple
Omega 3 ou série linolénique	dernière double liaison entre Cn-3 et Cn-2	ac.linolénique C18:3,9,12,15 15 = 18 - 3
6 ou série linoléique	dernière double liaison entre Cn-6 et Cn-5	ac linoléique C18:2,9,12 12 = 18-6 ac. linolénique ac. arachidonique
9 ou série oléique	dernière double liaison entre Cn-9 et Cn-8	ac. oléique C18:1