

Caractères Généraux Des Lipides Structure des acides gras

PLAN :

1. Introduction

- 1.1. Définition
- 1.2. Classification des lipides
- 1.3. Rôle biologique des lipides

2. Les acides gras

- 2.1. Définition
- 2.2. Nomenclature
- 2.3. Etude descriptive des acides gras

3. Propriétés physico chimiques des acides gras

- 3.1. Propriétés physiques.
- 3.2. Propriété chimiques.

1. introduction

1.1. Définition:

Les lipides sont définis sur la base d'une propriétés physique commune: ils sont peu ou insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques non polaires (éther, chloroforme, benzène...).

Les lipides sont des dérivés naturels des acides gras, résultant de leur Condensation avec des alcools.

1.2. Classification des lipides

1/Lipides simples: ne contiennent dans leur structure que du C, H et O.

Acide gras+ alcool

Si l'alcool est un : glycérol → **Glycérides**

Stérol → **Stérides**

Alcool aliphatique → **Cérides**

2/lipides complexes:

En plus du C, H et O, ils contiennent dans leurs structures de N, P, S et parfois des glucides.

Deux groupes de lipides complexes, en fonction de l'alcool qu'ils contiennent.

- **Les glycérophospholipides** = glycérol + Acide Gras + Phosphore.
- **Les sphingolipides** = sphingosine + Acide Gras .
La sphingosine est un alcool.

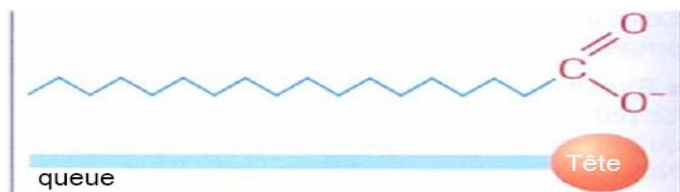
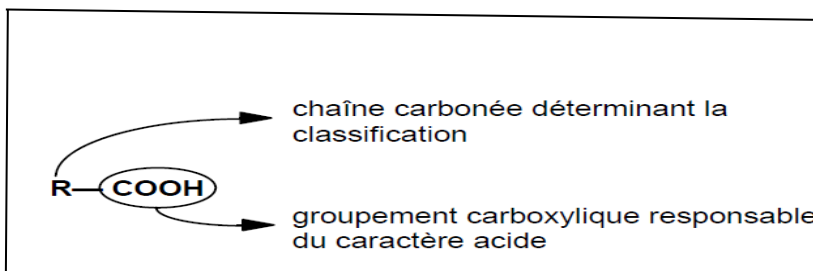
3.1 Rôle biologique des lipides:

1. Rôle énergétique: les graisses et les huiles sont les principales formes de **Stockage énergétique** de nombreux organismes. les lipides sont les constituants fondamentaux du tissu adipeux.
2. Rôle structural: structures des membranes biologiques (phospholipides et stéroïdes)
3. transport de l'information (hormones) .

2. Les acides gras

- 2.1. Définition: les acides gras sont des acides mono-carboxyliques à chaîne linéaire, ou ramifiée à nombre pair ou impair de carbones. ils peuvent être saturés ou insaturés, parfois hydroxylés, ou cycliques.

La formule brute est : $C_nH_{2n}O_2$ ou $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$.



2.2. Nomenclature:

- Utilise la représentation suivante: $C_n : X$

n = Nombre d'atomes de carbone.

X = Nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans la chaîne.

La nomenclature attribue le numéro **1** à l'atome de carbone du groupement carboxylique.

Exemples:

- C16:0 acide palmitique (16 carbones, saturé).
- C18:1 acide oléique (18 carbones, insaturé, 1 double liaison).
- C 18:2 acide linoléique. (18 carbones, insaturé, 2 doubles liaisons)

Les acides gras naturels ont un nombre pair d'atomes de carbones.

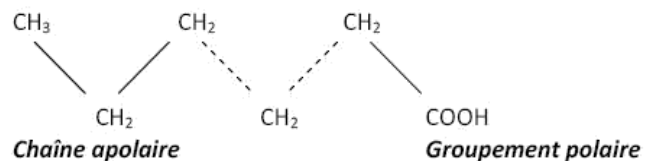
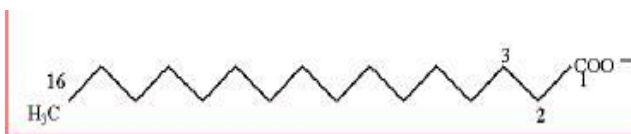
Si un acide gras ne présente pas de double liaison on dit qu'il est **saturé**. Si il présente une ou plusieurs doubles liaisons il est **insaturé**.

2.3 Etude descriptive des acides gras:

2.3.1 acides gras saturés: Cn:0

Formule brute: C_n H_{2n} O₂
[CH₃ -(CH₂)_n - COOH]

n est compris entre 4 et 32.



Exemples d'acides gras :

C4:0 acide butyrique (c'est le plus petit acide gras saturé).

Les plus retrouvés dans la nature sont:

* C16:0 Acide palmitique (ac.hexadécanoïque)

* C18:0 Acide stéarique (ac.octadécanoïque)

Et à un moindre degré:

l'acide myristique C14:0

l'acide lignocérique C24:0

.2.3.2 Acides gras insaturés:

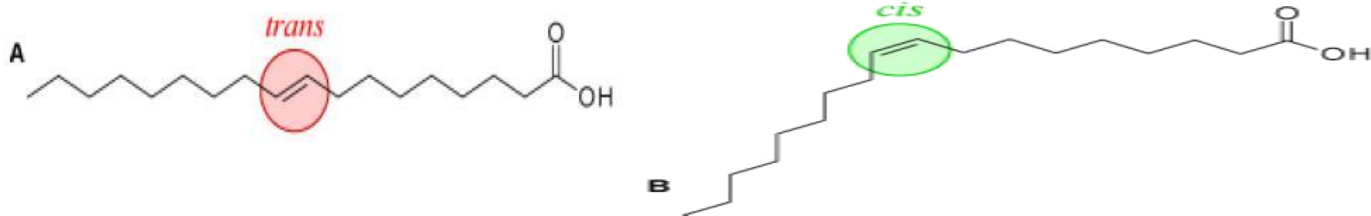
Leur chaîne aliphatique présente au moins une double liaison.

On les classe en :

-Acide gras mono éthyléniques, di, tri, et poly éthyléniques.

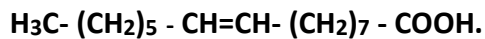
- La présence d'une double liaison induit une possibilité d'isomérisation CIS-TRANS.

- La configuration CIS est la plus importante sur le plan biologique.
- Dans les acides gras naturels, la conformation de la double liaison est de type cis. Ceci induit une courbure rigide de la chaîne aliphatique



a/Acide gras mono-éthylénique: Cn:1

Exp: l'acide palmitoleique: C16:1(acide 9-10 hexadécénoïque)



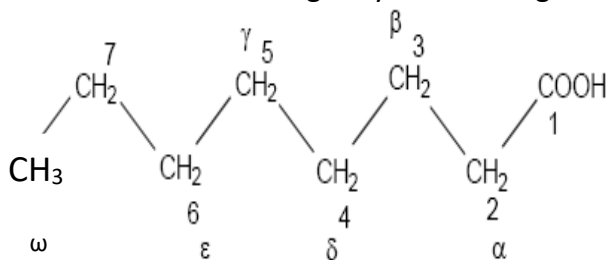
Il va être nécessaire d'utiliser une règle pour montrer la position de la double liaison.

Il existe 2 possibilités de numérotation pour déterminer la position de la double liaison.

Position de la première double liaison:

- Soit en partant du carboxyle: le symbole est Δ . (nomenclature chimique)
- Soit en partant du méthyl: le symbole est oméga ω . (nomenclature biochimique)

En médecine et biologie: symbole oméga



Exemples:

- Ac.palmitoleique :C16:1 Δ^9 ou C16 ω_7

Δ_9 : indique le premier carbone en contact de la double liaison, en

numérotant la chaîne à partir de l'extrémité carboxylique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

b/acides gras di, tri et poly-éthyléniques:

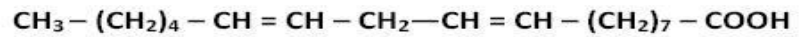
Ils comportent 2 ou plusieurs doubles liaisons. Une nomenclature simplifiée:

$\text{C}_n:\Delta^{m,n,o}$ (m,n,o: position des doubles liaisons à partir du carbone 1). Selon la position de la double liaison.

On distingue:

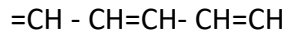
✓ **AG polyinsaturés à double liaison malonique:**

- *Acide linoléique, C₁₈:2^{Δ^{9,12}} ou C₁₈ ω₆, ω₉*



C'est l'Ac.9-10, 12-13 octadécadiénoïque

✓ **acide gras à doubles liaisons conjuguées:** (rares)

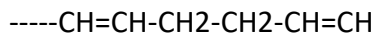


Ces acides gras ont un spectre UV caractéristiques.

Cette disposition est rarement présente dans les acides gras polyinsaturés Sont caractéristiques des vitamines D et A

Exemple : Ac éléostéarique C₁₈:3Δ^{9,11,13}

✓ **AG à doubles liaisons en position succinique:**



Les acides linoléiques et linoléniques sont indispensables à l'homme.

- ils ne sont pas synthétisés par l'organisme
 - Ils doivent être apportés par l'alimentation.
- **L'ac.linoleique est indispensable à la synthèse de l'acide arachidonique qui est un AG essentiel (synthèse des hormones eicosanoïdes)**

2.3.3 Acides gras cycliques:

Les eicosanoïdes : Dérivés oxydés d'acides gras insaturés à 20C (acide arachidonique)

➤ **Les prostaglandines:**

Isolées du poumon, cerveau et prostate.

Possèdent des propriétés hormonales

Agissent sur la contraction de l'utérus et les muscles lisses.

Dérivent d'un acide gras polyinsaturés 20C l'acide arachidonique: C₂₀:4Δ^{5,8,11,14}

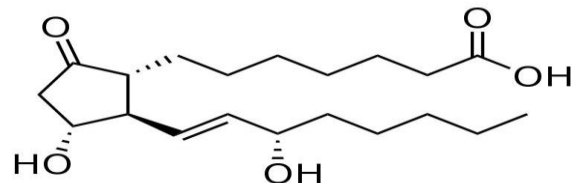
2 groupes de prostaglandines:

PGE (E: soluble dans l'éther)

PGF (F: soluble dans les phosphates)

Exemple :

Structure chimique de la prostaglandine E₁ (PGE₁).



3. Propriétés physico chimiques des acides gras

3.1 Propriétés physiques:

1/Point de fusion:

Le point de fusion est le **passage de l'état solide à l'état liquide**.

Le point de fusion varie en fonction de:

- ✓ la longueur de la chaîne carbonée
- ✓ le nombre de doubles liaisons.

Le point de fusion des acides gras saturés augmente avec la longueur de la chaîne:

À température ordinaire:

- Les acides gras sont à l'état liquide si $C < 10$.
- À l'état solide si le nombre de $C > 10$.

Le point de fusion des acides gras insaturés diminue avec le nombre de double liaisons est < celui des acides gras saturés

Exemple :

- Il augmente si l'acide gras est grand et le nombre de double liaison petit.exp:
Acide arachidique C20:0 (+76.5°C)
- Il diminue si l'acide gras est petit et le nombre de double liaisons élevé.
Acide arachidonique C20:4 (-49.5°C)

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

2/ Point d'ébullition:

Le point d'ébullition est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée est plus longue.
La présence de doubles liaisons n'a aucune influence sur le point d'ébullition

3/solubilité:

Les acides gras à courte chaîne jusqu'à 4 C sont solubles dans l'eau telle que l'acide butyrique à 4C puis la solubilité des acides gras baisse progressivement pour devenir insolubles.

- Un nombre élevé de Carbones dans la chaîne aliphatique les rend insoluble.
- Solubles dans les solvants organiques (benzène, éther, chloroforme...)

4/ Propriétés spectrales:

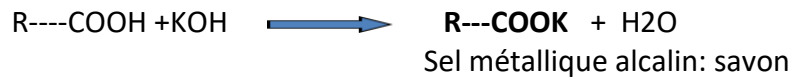
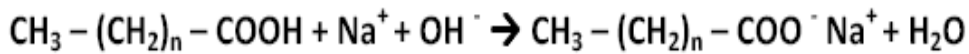
- Les acides gras (AG) sont incolores, donc n'absorbent pas dans le visible.
- Les AG à double liaisons conjugués absorbent dans l'ultra violet.
(Le maximum d'absorption dépend du nombre de doubles liaisons conjuguées).
- Les AG à doubles liaisons malonique n'ont pas de spectre UV.

3.2 Propriétés chimiques des acides gras:

A/ propriétés dues à la présence du groupement carboxylique:

a/ formation de sels:

Traités par une base (NaOH ou KOH), les AG forment des sels alcalins appelés savons.



- En solution aqueuse, les savons se dissocient en:

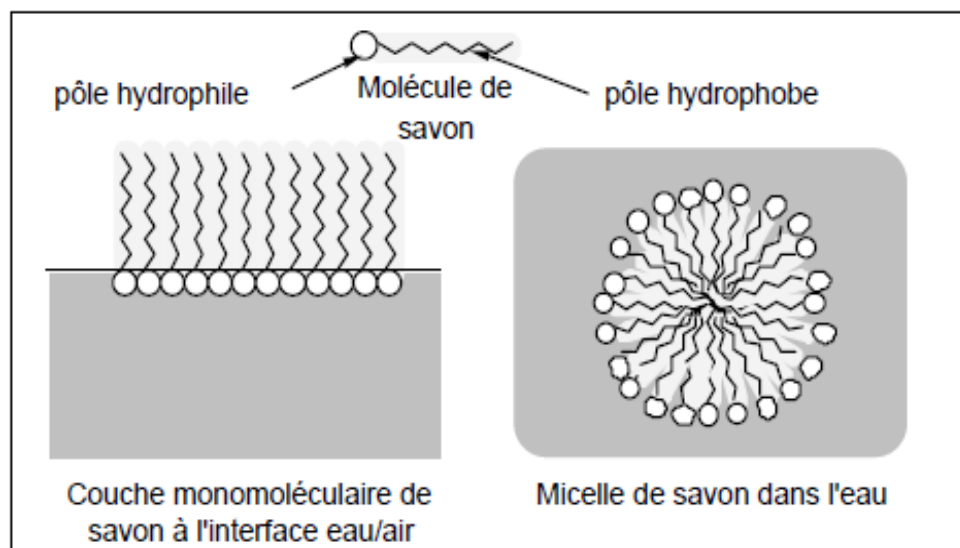
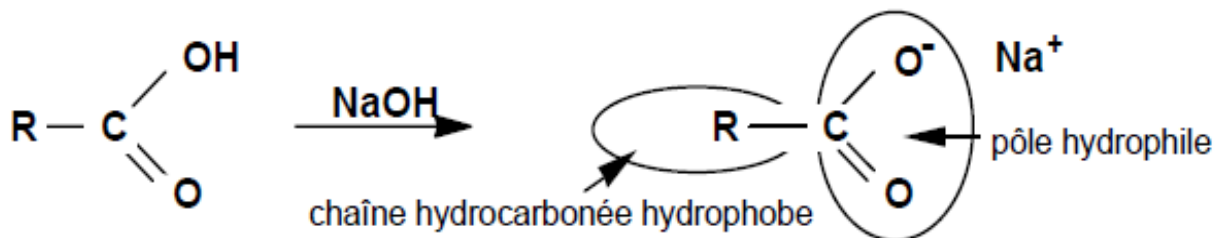


- Les savons ou sels alcalins d'AG sont formés de 2 pôles:

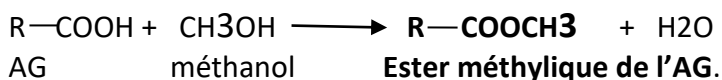
- Un pôle ionisé hydrophile (COO^-)
- Un pôle hydrophobe (lipophile R).

- Le savon est donc une molécule **amphiphile** ou **amphipathique**.

- Les savons sont solubles dans l'eau, mais la présence de la chaîne hydrophobe donne des orientations particulières avec le pôle hydrophile orienté vers l'eau.



b/ formation d'esters:

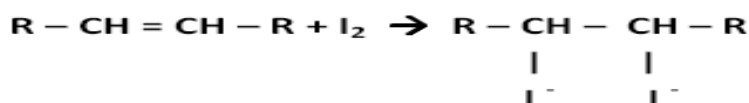


Les esters d'acide gras (AG) sont volatiles, propriété utilisée pour séparer les AG par chromatographie en phase gazeuse.

B/Propriétés dues à la présence de la double liaison:

1/ réaction d'addition:

a/AG + halogène (iode, brome...) =dérivé di halogéné



Une double liaison permet la fixation d'une mole d'iode (I₂)

- Cette propriété permet de déterminer l'indice d'iode d'un AG.
- L'indice d'iode est la quantité d'iode fixé par 100g de lipides.
- Il est d'autant plus élevé que le nombre de doubles liaisons est grand.
- Indice d'iode= $127 \times 2 \times X \times 100 / \text{PM}$ du lipide.

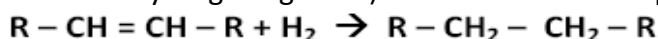
PM= Poids Moléculaire

127: poids atomique de l'iode.

X: nombre de doubles liaisons

b/hydrogénation: réduction des AG insaturés

(NaBH₄ ou hydrogène gazeux) en AG saturés correspondant.



2/ isomérisation:

a/Isomérisation cis-trans:

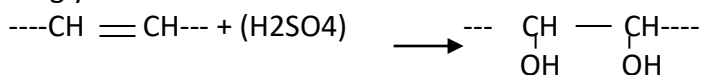
Acide oléique C18:1(cis) Acide.élaïdique C18:1(trans).

b/ migration de doubles liaisons:

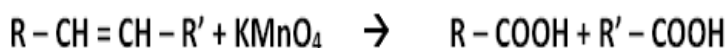
AG à double liaison malonique \longrightarrow AG à double liaison conjuguées

3/réactions d'oxydations:

a/ l'oxydation d'un AG insaturé par un acide minéral (oxydant doux) à 50°C donne du glycol.

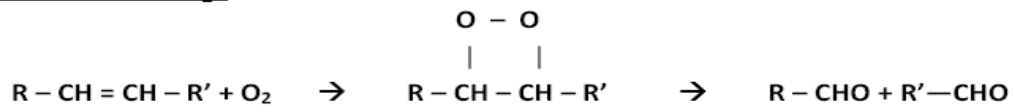


b/l'action d'une solution concentrée de permanganate (oxydant puissant) entraîne une coupure de la molécule au niveau de la double liaison.il apparait 2 acides.



c/auto oxydation de graisses insaturées:

Au contact de l'air (O₂):



On assiste à la formation de **peroxydes toxiques** qui se scindent ensuite en **aldéhydes malodorants** :
Qui confèrent une odeur rance caractéristique, évité par les anti oxydants.

