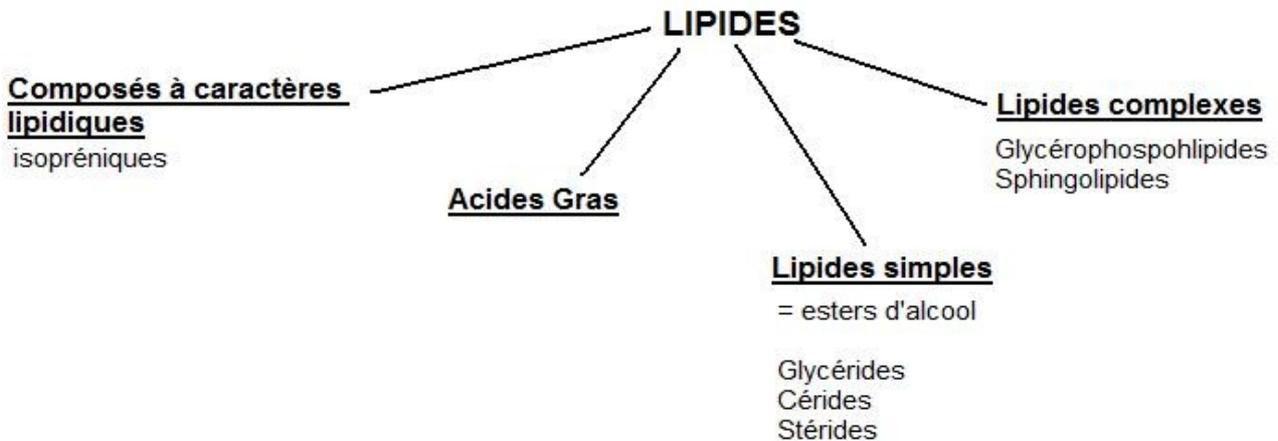


Les Lipides

Ils forment un groupe de molécules organiques très hétérogènes sur un plan structural, mais dont la caractéristique commune est leur insolubilité dans l'eau (= hydrophobe) et leur solubilité dans les solvants organiques non-polaires (éther, benzène, chloroforme, ...). Ils sont difficilement classables. On peut les classer selon leur structure chimique, leur rôle, leur charge, ...

Néanmoins:



Dans l'organisme animal, ces lipides ont plusieurs rôles biologiques importants:

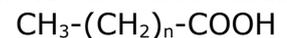
- rôle structural comme les phospholipides dans les membranes cellulaires,
- rôle de réserve énergétique, comme les matières grasses,
- rôle de médiateur comme les hormones,
- rôle dans le métabolisme (cofacteurs, vitamines, ..)

1. Les Acides Gras (AG)

• Structure

Définition

Les AG sont des acides carboxyliques ($R-COOH$), dont le radical R est une chaîne hydrocarbonnée plus ou moins longue.

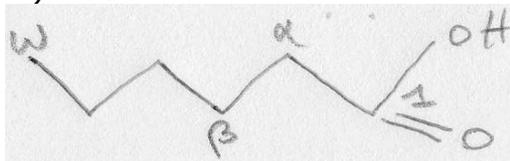


Le radical R donne à la molécule d'AG son caractère hydrophobe.

La majorité des AG naturels présente donc une chaîne linéaire à nombre pair de C. Ils sont saturés ou en partie insaturés avec un nombre de doubles liaisons inférieur à 6.

AG les plus simples: saturés, à chaîne linéaire

Formule chimique: $C_nH_{2n}O_2$ (avec n pair en général)



Stéréochimie: compte-tenu des angles de valence, on a 1AG en 3D:

Nomenclature: Par convention le C_1 et le C portant la fonction $-COOH$. Il existe une numérotation grecque telle que le C suivant le C_1 est dit C_α ; C_β ; ... et le dernier C est toujours appelé le C_ω

Il existe une nomenclature usuelle et une autre plus systématique (officielle).

Principaux AG: buta, hexa, octadécanoïque à connaître.

AG insaturés

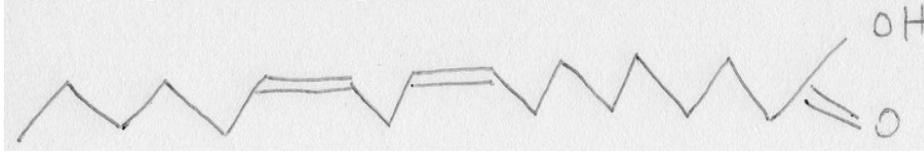
Dans la nature, ils sont plus abondants que les saturés.

Dans leur structure il y a au moins une double liaison.

Nomenclature: $C_{n;x}; \Delta_{y1z1}; y2z2$

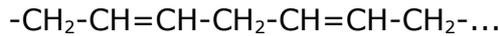
n: nombre de C
x: nombre de doubles liaison
Δ: double liaison

Stéréochimie: De façon générale les Ag sont en « cis »



Le principal Ag monoinsaturé a un nombre pair de C = acide oléique = 85% des Ag d'huile olive.

Pour les Ag polyinsaturés, les double liaisons sont en générale non-conjugués, cad qu'elles sont séparés pa un groupement CH₂.



Les mammifères ont besoin des AG polyinsaturés, mais la majorité ne peuvent pas être synthétiser. On dit que sont des AG indispensables (ou essentiels), on doit les retrouver dans notre alimentation.

AG atypiques

Ils peuvent être AG cyclique, AG à chaîne ramifiée, AG à double liaison conjuguées, AG substitués...

Propriétés Physiques

Elles sont essentiellement déterminées par la longueur et les degrés d'instauration de la chaîne carbonée.

Point de fusion

Température à laquelle l'AG existe sous forme liquide.

Il varie selon deux paramètres: le nombre de C et le degrés d'instauration.

* Plus le nombre de C est important, plus la température de fusion est élevée.

* La température de fusion diminue avec le nombre de d'instauration.

Densité

La densité des AG est faible, l'huile flotte sur l'eau.

Solubilité

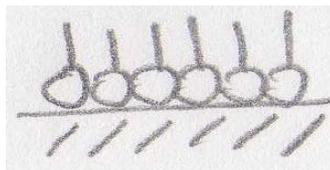
Les AG possèdent un pôle hydrophobe (-COOH) et un pôle hydrophobe (-R).

Seuls les AG à chaîne courte (C₄, C₆) sont solubles dans l'eau. Les autres ont un radical trop long et le caractère apolaire l'emporte au caractère polaire.

Les doubles liaisons diminue le caractère apolaire.

En milieu aqueux, les AG s'associent par leur chaîne C, ils établissent des liaisons hydrophobes, pour évacuer les molécules d'eau auxquelles elles ne présentent que la partie polaire (-OH).

Si les AG sont en surface, ils vont se disposer en « palissade ».



Ils forment « un film monomoléculaire ».

Si on les agitent fortement dans l'eau, il y a création de micelles = création d'une émulsion.

Pour solubiliser la plupart des AG on utilise des solvants organiques apolaires (éther, benzène).

Séparation des AG en Chromatographie en Phase Gazeuse

(CPG)

*On méthyle les AG pour les rendre plus volatiles

*On injecte le mélange qui va être entraîné par la phase mobile = gaz inerte (azote, hélium, ...). Les AG seront plus ou moins retenus dans la colonne par une phase stationnaire qui est apolaire (généralement), on fait alors « une chromato. en phase inverse ».

*Les AG sont détectés à la sortie de la colonne, on obtient les résultats du type chromatogrammes = pics.

Le temps de rétention varie en fonction du nombre de C et du nombre de double liaisons.

+ AG est long, + il est retenu dans la colonne

+ double liaisons imp, + le temps de rétention est important

Chaque pic est caractérisé par son temps de rétention et par sa surface (S proportionnelle à la concentration).

Cette technique de séparation permet la séparation, l'identification et le dosage des AG présent dans le mélange.

• **Propriétés Chimiques**

Elles dépendent de la présence du groupement -COOH, de la présence éventuelle de double liaison, la présence éventuelle d'autres radicaux. La chaîne hydrocarbonnée ne présente pas de propriétés chimique particulière.

Dues à la fonction -COOH

➤ Formation de sels alcalins = Les Savons

En présence de Base (KOH, NaOH), les AG donnent des sels (ions) appelés communément **SAVONS**.



Ces savons alcalins sont (fortement) ionisés et dissociés dans l'eau. Les anions obtenus ($R-COO^-$) sont hydrophiles.

Le caractère polaire se trouve alors renforcé, ce qui rend les savons solubles dans l'eau.

Ces anions ($R-COO^-$) restent toutefois amphiphiles, mais la formation du film monomoléculaire et des micelles dans l'eau se fait bcp plus facilement qu'avec les acides gras.

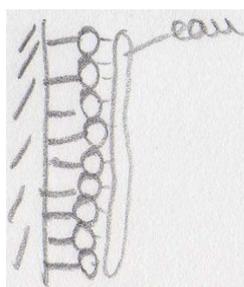
L'action des savons est donc multiples. Ils permettent une meilleure solubilisation des lipides, d'abaisser la Tension Superficielle aux interfaces. On dit qu'ils sont des Tensio-Actifs (TA).

Tension Superficielle: Force qui se manifeste entre 2 phases différentes (eau/air; eau/huile). Elle tend à diminuer au minimum la surface de contact entre ces 2 phases.

Conséquences: lors d'une émulsion sans savon, les gouttes formées ont tendance à fusionner entre elles du fait des tensions superficielles pour diminuer la surface de contact entre les 2 phases.

Si on ajoute du SAVON, on obtient un grand nombre de fines gouttelettes qui sont stabilisées. Ceci explique les propriétés des savons.

Propriété mouillante:



Propriété moussante: Les savons peuvent emprisonner l'air au sein des micelles.

Propriété émulsionnante: Les savons enrobent à l'intérieur des micelles stables des substances hydrophobes (comme l'huile). Sur le même principe, dans l'air il peut y avoir formation de bulles de savon. Un mince film d'eau est comprimé au centre de la bicouche constituée des têtes hydrophiles des savons. Les queues hydrophobes sont orientées vers l'air.

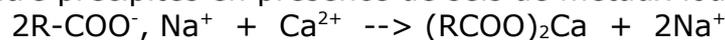
Remarque: Salification / Saponification

Salification: formation de savons à partir d'Ag purs.

Saponification: même réaction mais à partir de matières grasses naturelles qui sont en générales des mélanges complexes d'Ag. On traite les lipides avec des bases jusqu'à ébullition, on obtient alors 2 phases: une hydrosoluble = savons = « fraction saponifiable », et une autre hydrophobe = « l'insaponifiable »

➤ Formation de sels de métaux lourds

Les savons peuvent être précipités en présence de sels de métaux lourds (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...)

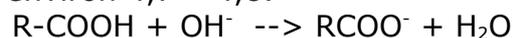


Application: quand les eaux sont riches en Ca^{2+} (« dures »), on a du mal à obtenir de la mousse en présence de lessive par exemple.

➤ Dosage des AG

Détermination de l'indice d'acide:

Le radical $-\text{COOH}$ a un pK_A d'environ 4,7 - 4,8.



Ce dosage permet d'apprécier la quantité d'Ag libres au sein d'un mélange lipidique (application en agroalimentaire).

Pour cela on utilise l'indice d'acide:

nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1g de matière grasse.

Calcul de l'indice d'acide IA:

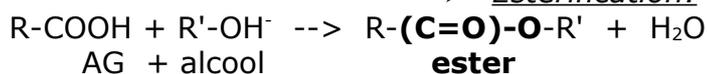


A l'équivalence on a: $n_{\text{KOH}} = n_{\text{AG présent}}$

$$m_{\text{KOH}} / M_{\text{KOH}} = m_{\text{AG}} / M_{\text{AG}} \Rightarrow m_{\text{KOH}} = (m_{\text{AG}} \times M_{\text{KOH}}) / M_{\text{AG}}$$

$$\text{IA} = 1\,000 \times (M_{\text{KOH}} / M_{\text{AG}})$$

➤ Estérification:



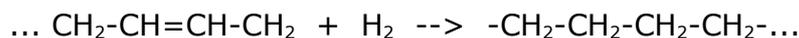
Ce qui explique la formation de lipides plus complexes.

Il existe des enzymes qui réalisent cette réaction.

Dues à la présence éventuelle de doubles liaisons

➤ Réaction d'addition:

Hydrogénation:



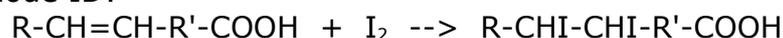
Application: procédé utilisé pour faire de la margarine à partir d'huile notamment. La margarine résiste mieux à l'oxydation que les huiles.

Halogénéation: détermination de l'indice d'iode (ID). On détermine le nombre de double liaisons dans un AG.

Par définition l'indice d'iode est:

nombre de g d'iode que peuvent fixer 100g de matières grasses

Calcul de l'indice d'iode ID:



A l'équivalence on a: $n_{\text{I}_2 \text{ fixé}} = x \cdot n_{\text{AG présent}}$ avec x le nombre de doubles liaisons

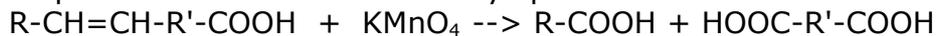
$$m_{\text{I}_2} / M_{\text{I}_2} = x \cdot (m_{\text{AG}} / M_{\text{AG}}) \Rightarrow m_{\text{I}_2} = x \cdot ((m_{\text{AG}} \times M_{\text{I}_2}) / M_{\text{AG}})$$

$$\text{ID} = 100 \times M_{\text{I}_2} / M_{\text{AG}}$$

mAG = 100 car on par sur la base de 100g de matière grasses

➤ Réaction d'oxydation:

L'oxydation par KMnO_4 en milieu alcalin provoque la coupure de l'acide gras au niveau de la double liaison ce qui donne deux acides carboxyliques.



Il y a formation d'un acide et d'un diacide pour chaque double liaison.

Cette réaction, suivit de l'analyse des produits formés, permet de déterminer la position de la double liaison dans la molécule.

Les AG peuvent s'oxyder lentement avec le dioxygène de l'air. On dit qu'ils subissent une auto-oxydation. On obtient des époxydes qui peuvent aboutir à la rupture de la double liaison et à la formation d'acide ou d'aldéhydes, responsable de la mauvaise odeur des matières grasses. Ce mécanisme peut-être facilité par les radiation (comme les UV). L'auto-oxydation des huiles insaturés s'accompagne secondairement d'une polymérisation provoquant le durcissement de ces huiles à l'air; c'est appelé la siccativité.

En milieu biologique, l'oxydation est particulièrement importante notamment l'oxydation des lipides insaturés des membranes biologiques qui produit des dérivés très toxics. Les UVA peuvent notamment favoriser ce phénomène, tout comme les radicaux libres.

2. Les lipides simples

Se sont des composés ternaires (C, H, O); se sont des esters d'acides gras et d'alcools. Ils sont classés en fonctions de l'alcool qui compose la molécule.

- Glycérides : alcool = glycérol
- Cérides : alcool à nombre important de C
- Stérides : alcool = stérols ou dérivés

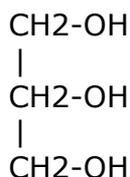
• Acides glycérols = Glycérides

Définition

Ester d'acide gras + Glycérol, selon le nombre de fonction -OH du Glycérol estérifié, on distingue mono, di, triglycérides.

Se sont les plus important. Ils constituent la majeure partie des matières grasses.

Glycérol

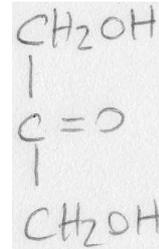
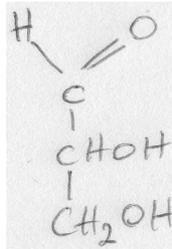


➤ Propriétés chimiques:

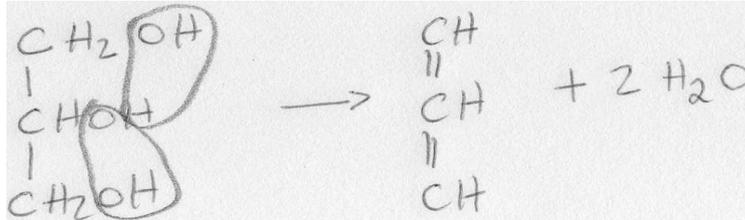
Liquide visqueux, incolore, saveur sucrée et plus dense que l'eau. Il est soluble dans l'eau du fait des -OH, donc insoluble dans les solvants organiques. Il est non actif optiquement. Il a un point de fusion bas (utilisé comme antigel notamment).

➤ Propriétés chimiques:

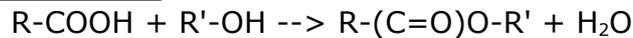
Soumis a des estérifications par des AG il peut donner des dérivés important comme le glycéraldéhyde, dihydroxyacétone.



Par déshydratation intramoléculaire on obtient l'acrotéine.



Estérification



En fonction du nombre d'AG on obtient mono, di, triglycérides.

Monoglycérides: On peut obtenir des amonoglycérides si le radical se fixe sur un carbone en bout de chaîne. On peut donc également obtenir des β monoglycérides si le radical se fixe sur le carbone du milieu.

Diglycérides: On peut avoir des $\alpha\alpha'$ diglycérides si les radicaux sont fixés sur les carbones extrêmes, mais également des $\alpha\beta$ diglycérides si les radicaux sont fixés un sur le carbone du milieu et l'autre à un des carbones des extrémités.

Triglycérides: Les radicaux sont fixés aux trois « branches » du Glycérol. Si $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$ alors on parle de « triglycérides homogènes » (a contrario ils sont hétérogènes). Les triglycérides homogènes sont très rares dans la nature. En général on trouve R_1 et R_3 en AG saturés et R_2 en AG insaturés préférentiellement.

Nomenclature

On rajoute le radical « oyl » ou « yl » pour l'AG et ensuite la terminaison « Glycérol ».

ex: TriPalmitoylGlycérol

ex: 1,3dipalmitoyl,2oléylglycérol

Remarque: la plupart des glycérides sont des triglycérides.

Propriétés physiques

La propriété physique dépend de la nature et du nombre d'AG consécutifs.

➤ Point de fusion

Qd l'AG a une chaîne insaturée, la température de fusion = 15°C , il est donc liquide à des températures ordinaires => huiles

Qd l'AG a une chaîne saturée et courte, la température de fusion = 25°C , => beurres

Q l'AG a une chaîne saturée et longue, la température de fusion = 35°C => graisses animales

Qd l'AG a une chaîne saturée et longue, la température de fusion = 45°C => suifs (graisse de bœuf)

➤ Solubilité

Ils sont totalement hydrophobes, donc totalement insolubles dans l'eau, et donc très solubles dans les solvants organiques.

➤ Activité optique

Les amonoglycérides, les $\alpha\beta$ diglycérides et les triglycérides hétérogènes ont des C^* ils ont donc un pouvoir rotatoire.

Propriétés chimiques

➤ Hydrolyse enzymatique

Les triglycérides sont hydrolysés par des lipases:

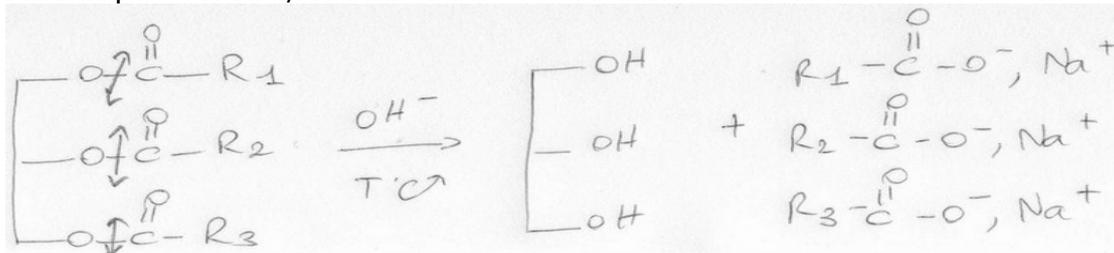


Dans l'organisme humain, l'absorption digestive des lipides dépend non seulement d'enzymes lipidiques mais également du degrés d'émulsion des lipides dans l'intestin. La bile assure cette émulsion naturelle.

Remarque: dans les tissus adipeux, il existe une lipase dite hormosensible qui hydrolyse les Tg en AG libre + Glycérol au fur et à mesure des besoin.

➤ Hydrolyse alcaline

Il s'agit de la saponification, elle se fait en milieu alcalin et à chaud.



On obtient alors que des produits hydrosolubles appelé « le saponifiable ». Cette réaction a permis de définir un critère en analyse alimentaire, c'est l'indice de saponification I_s

Par définition l'indice de saponification est:

nombre de mg de KOH nécessaire pour saponifier ET neutraliser l'acidité libre d'1g de corps gras (à ébullition)

Cet indice varie donc selon le nombre d'AG libres présents dans le corps gras (I_{acide}) mais aussi du degrés d'estérification des glycérides.

Rappel: l'indice d'acide : quantité en mg de KOH nécessaire pour neutraliser l'acidité d'1 g de corps gras.

Le KOH coupe les liaisons esters, puis neutralise l'acidité des AG libérés. Dans le cas d'un AG pur, $I_{\text{sap}} = I_{\text{acide}}$.

Dans le cas où le corps gras est constitué de TG et d'AG libres, le KOH utilisé va servir à la fois à la saponification des esters ainsi qu'au dosage de l'acidité libre des AG. On définit ainsi un autre indice: l'Indice d'Esters I_E .

Par définition l'indice d'esters est:

le nombre de mg de KOH nécessaire pour saponifier les ester d'1 g de matières grasses.

Ainsi on a $I_s = I_A + I_E$



$$n_{\text{OH}^-} = 3n_{\text{TG}} \rightarrow \frac{m_{\text{OH}^-}}{M_{\text{KOH}}} = 3 \times \left(\frac{m_{\text{TG}}}{M_{\text{TG}}} \right)$$

$$\rightarrow m_{\text{OH}^-} = 3 \times \left(m_{\text{TG}} \times M_{\text{KOH}} \right) / M_{\text{TG}}$$

$$\text{d'où } I_s = 3 \times 1000 \times \left(M_{\text{KOH}} / M_{\text{TG}} \right)$$

Répartition des rôles biologiques

➤ Rôles principaux des TG = réserve d'énergie

Se sont des molécules de stockage des AG. Ce stockage se fait dans des tissus spécialisés.

Pour les végétaux se sont les graines ou les fruits;

Pour les animaux se sont les tissus adipeux où les TG représentent 90% des lipides composants ce tissus.

Il existe deux types de tissu adipeux:

- le blanc, où l'hydrolyse des Tg assure la production d'énergie,
- le brun, assure une production de chaleur (on le retrouve chez les animaux exposés au froid).

➤ Rôle d'isolement thermique

Par ex. les phoques, les pingouins ont une grande quantité de Tg stocké sous la peau.

- **Les cérides = cires**

Se sont des esters d'AG avec un alcool estérifié à une grande chaîne carbonée (jusqu'à 50 C), avec un chaîne généralement saturée.

Nomenclature

Ex: acide palmitique + alcool céthylique (C16) => Palmitate de céthyle

Propriétés

Ils sont très hydrophobes, donc insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants.

Si on les saponifie cela donne un alcool à grande chaîne et un AG sous forme de savon.

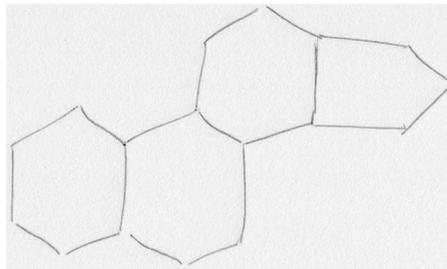
Ici les alcools à longue chaîne sont hydrophobes, ils constituent le saponifiable.

Rôle

Les cires donnent donc des couchent imperméables et sont de bons isolant thermiques. Par exemple elles recouvrent les ailes des oiseaux, par ex les cires végétales, ..

- **Les stéroïdes**

Se sont des esters d'AG et de stérols



Chez les humains, les stéroïdes sont issus de l'estérification du cholestérol qui porte les groupement -OH en C3. Quand il y a saponification, cela donne un stérol et un savon où le stérol est insoluble dans l'eau.