



# **HARMONISATION GLUCIDES ET LIPIDES**

**Pascale Chalier**

**[pascale.chalier@umontpellier.fr](mailto:pascale.chalier@umontpellier.fr)**



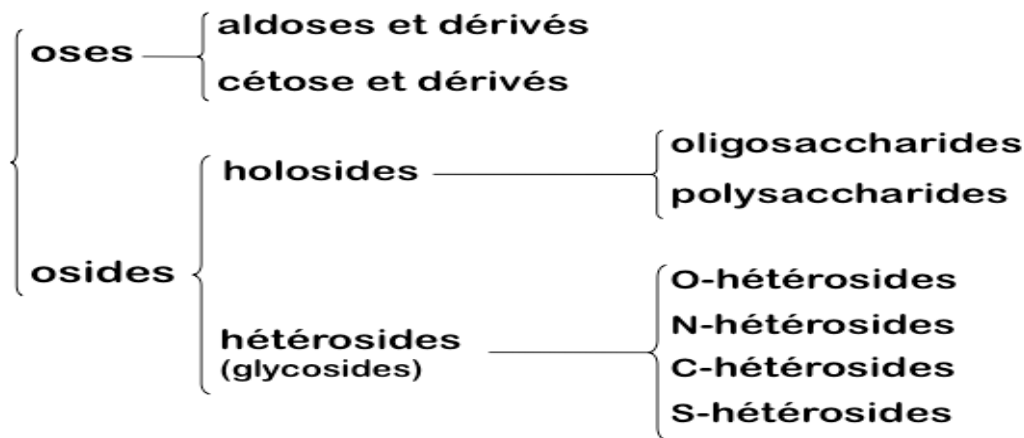
## I. Les glucides

Les glucides sont les principaux constituants de nombreux aliments comme le sucre, les fruits, le pain, le riz, les pâtes. Ils représentent une source d'énergie immédiatement utilisable (glucose) mais aussi de réserve (amidon, glycogène) Ils ont aussi un rôle structural (cellulose).

On distingue 2 classes de glucides :

- les oses simples comme les pentoses et les hexoses (5 à 6 C)
- les osides dans lesquels, on distingue
  - **les holosides**
    - ✓ avec les diholosides et les oligosides ou oligoholosides qui sont des tri, tétra etc -oses
    - ✓ les polyholosides formés par l'association de plusieurs (>100) oses dont les plus connus sont le glycogène, l'amidon et la cellulose.
  - **les hétérosides** dont l'hydrolyse libère un ou des oses et une autre molécule (phénols, terpènes, lipides). La liaison peut se faire avec un atome d'oxygène, d'azote, de carbone, de soufre.

### Classification



### 1- Structure commune des glucides

Les oses sont des composés non ramifiés dont tous les carbones **sauf un** portent une fonction alcool, l'une des fonctions alcools est primaire.

Les oses sont des composés poly-hydroxylés.

Le carbone ne portant pas de fonction alcool porte une fonction réductrice :

- soit aldéhydrique : aldose
- soit cétonique : cétose.

**La classification repose sur la nature de la fonction réductrice et sur le nombre de carbone.**

#### 1-1 Définition des aldoses et des cétoses

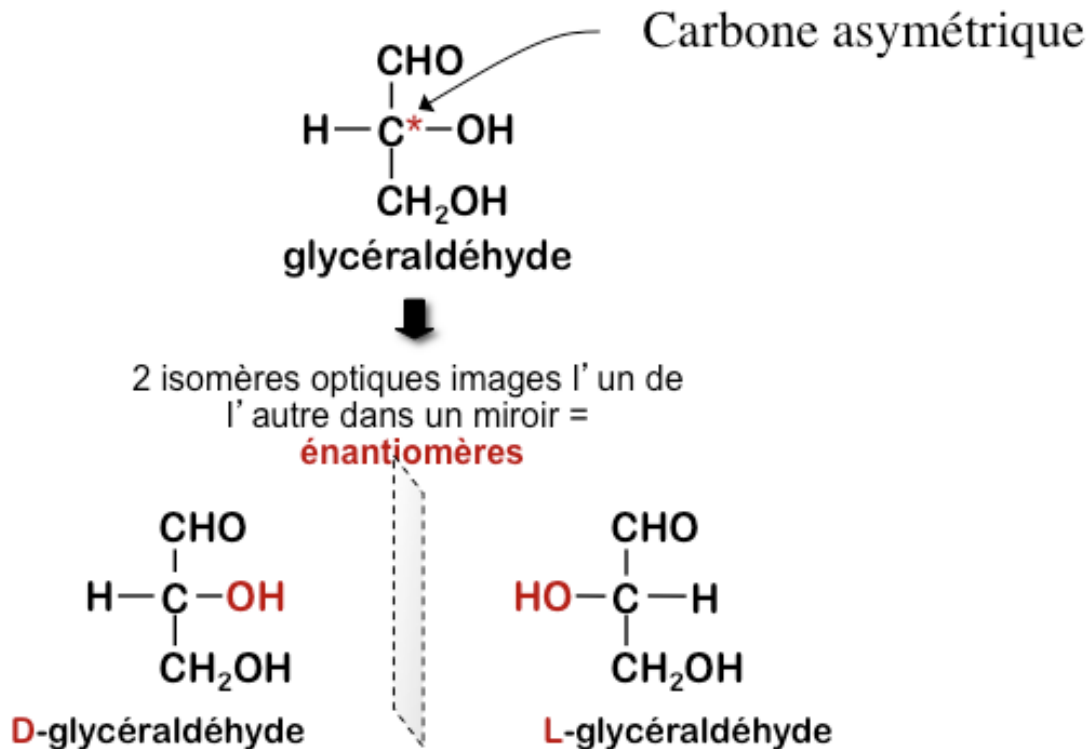
- **Les aldoses**

L'aldose le plus simple est un triose : le glycéraldéhyde. Il possède un carbone asymétrique ce qui entraîne 2 propriétés :

- ✓ Cette molécule existe sous deux formes symétriques mais non superposables qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir : **deux énantiomères** (1 seul carbone asymétrique : on a seulement deux formes différentes).

On parle de deux configurations D et L,

- si la fonction alcool secondaire porté par le carbone asymétrique, est située à droite du plan formé par la chaîne carbonée : configuration D,
- si elle est située à gauche : configuration L.



✓ La présence du carbone asymétrique lui confère un pouvoir rotatoire ; la molécule dévie le plan de polarisation d'une lumière monochromatique d'un angle donné. D et L n'indique pas dans quel sens la substance fait dévier la lumière. Si on veut préciser le sens du pouvoir rotatoire, on indique celui-ci par les signes (+) ou (*d*) dextrogyre et (-) ou (*l*) lévogyre.

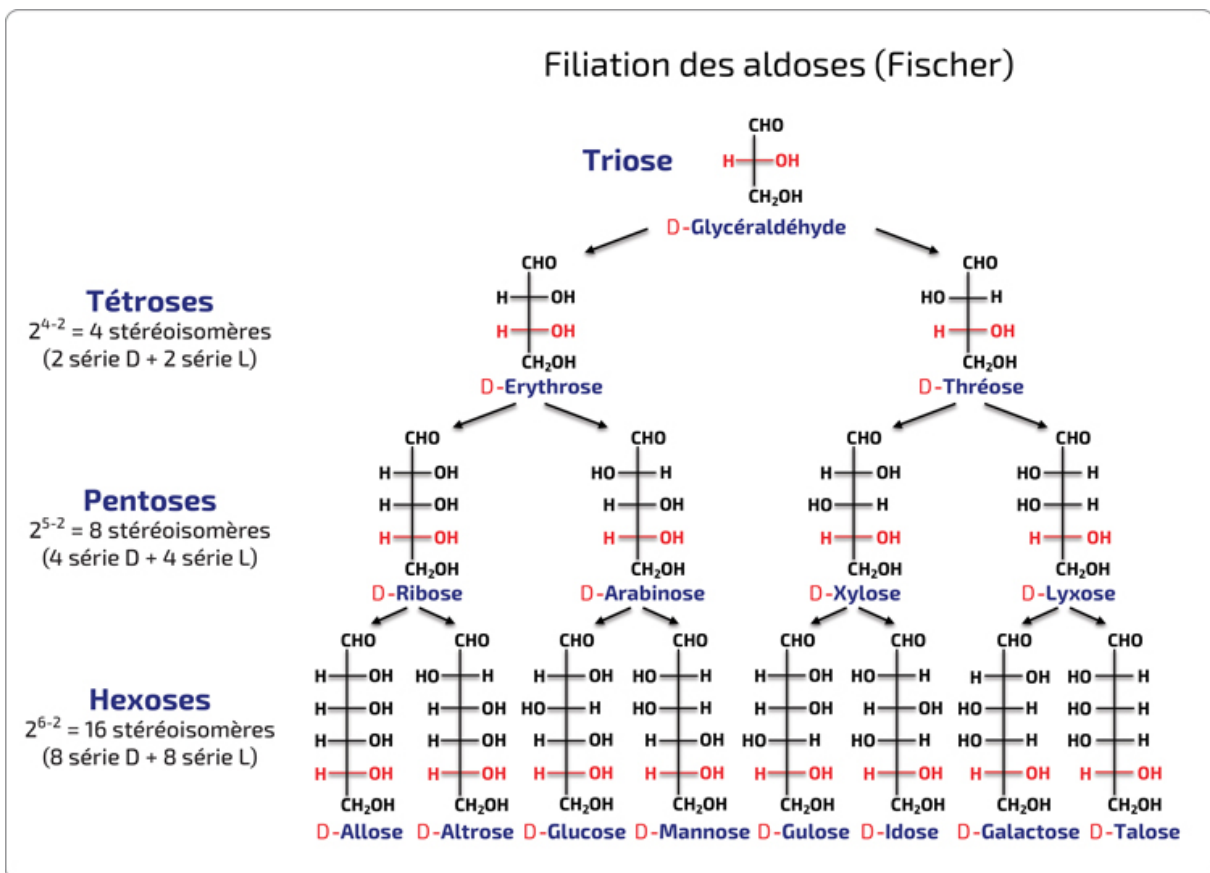
Dans la nomenclature chimique, les molécules sont nommées de la façon suivante : D(+) glycéraldéhyde et L(-) glycéraldéhyde.

- De la structure du glycéraldéhyde, on a déduit celle de tous les autres oses : série D dérivant du D-glycéraldéhyde et série L dérivant du L-glycéraldéhyde. => Voir la filiation
- La partie dérivant du D-glycéraldéhyde se retrouve toujours du côté de la fonction alcool primaire de la molécule.
- La numérotation des carbones se fait à partir du carbone portant la fonction réductrice dans le cas des aldoses
- Pour un composé à  $n$  carbone asymétrique, il existe en tout  $2^n$  stéréoisomères.  
Pour un aldotérose : 4 stéréoisomères.  
Pour un aldohexose : nb de  $C^* = 4$  soit 8 stéréoisomères

- Le D-glucose et le D mannose se distinguent par la configuration d'un seul  $C^*$  (2) : **ceux sont des épimères.**

Les énantiomères et les épimères sont des isomères optiques. Les isomères optiques sont une sous-classe des stéréoisomères.

- Les oses L sont rares dans la nature (hormis L-arabinose et fucose (6 deoxy-galactose) et ne sont pas fermentés par les levures.
- FILIATION de la série L => à écrire

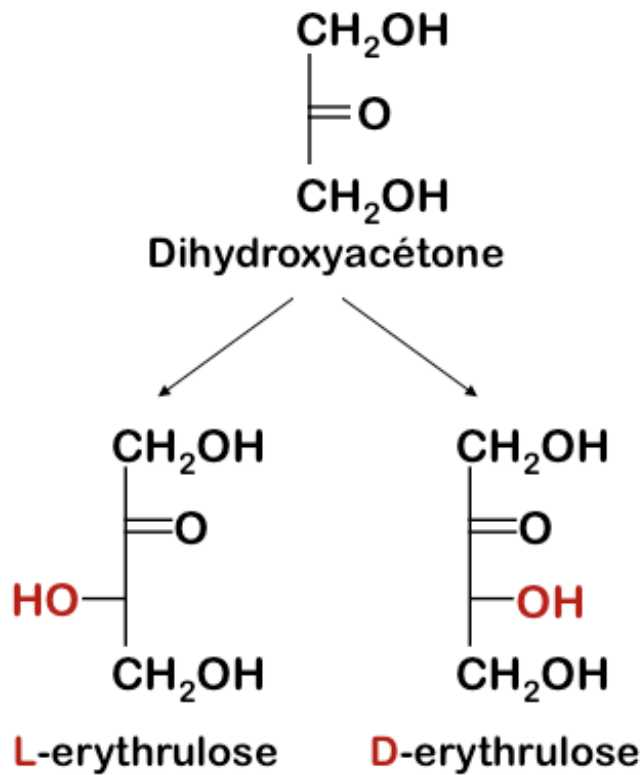


- **Les cétooses :**

La fonction réductrice se trouve sur le carbone 2 : fonction cétone.

La structure la plus simple dont se déduit toutes les cétooses est la **dihydroxyacétone** sur laquelle il va y avoir adjonction d'une fonction alcool secondaire et apparition d'un C\* et donc de 2 stéréoisomères : D-érythrulose et L-érythrulose. On retrouve la partie du D et L-érythrulose à chaque addition.

**D-fructose ou lévulose** : cétohexose naturel le plus important (même formule que le glucose = isomérisation de position). Nombre de stéréoisomères : 8



Pas de C asymétrique



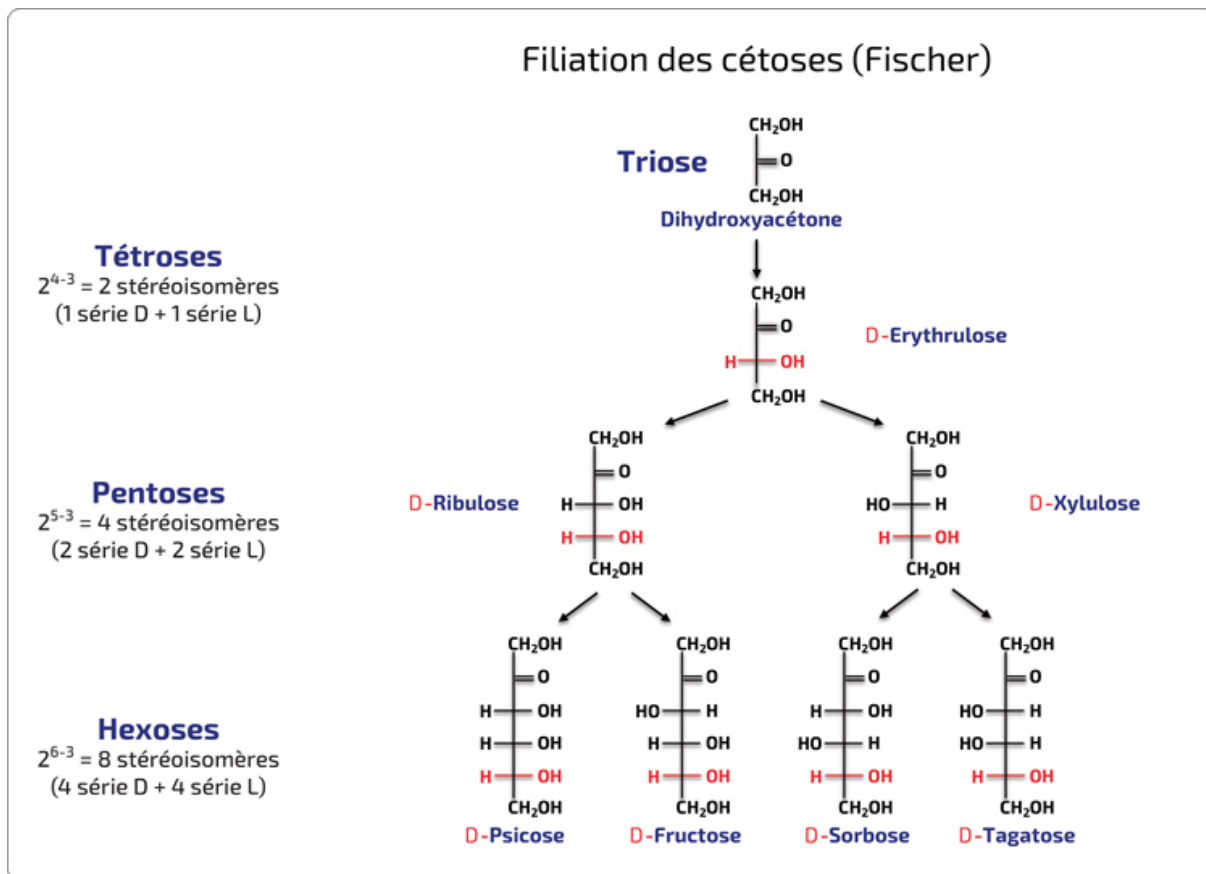
Un céto triose unique

Présence d'un C\* à partir du céto tétrose



2 isomères D et L

La numérotation des carbones pour les cétooses se fait en débutant avec le carbone portant une fonction alcool juste au-dessus de celui portant la fonction réductrice qui est donc portée par le carbone 2.



## 1-2 Les différentes représentations

Il existe plusieurs représentations dans l'espace : la représentation plane correspond à la représentation de Fischer (vue précédemment).

Les oses possèdent des propriétés chimiques et physiques (dites anormales) que la structure linéaire ne permet pas d'expliquer.

- **Propriétés chimiques**

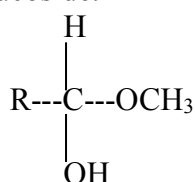
- ✓ Réaction d'addition du bisulfite de sodium sur une fonction aldéhydique donne à pH=7 un composé insoluble dans l'eau.  $\text{RCHO} + \text{NaSO}_3\text{H} \Rightarrow \text{RCHOSO}_3\text{H} + \text{Na}$

Le glucose ne réagit pas  $\Rightarrow$  on en conclut que la fonction aldéhydique est dans un état particulier.

- ✓ Réaction d'acétylisation

Aldéhyde + 2 méthanol  $\Rightarrow$  Acétal ( $\text{RCO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ ) + eau

Les acétals sont obtenus par addition nucléophile d'un alcool sur une aldéhyde en milieu acide. Le glucose ne réagit qu'avec une molécule de méthanol et forme un semi-acétal ou méthylglucoside.



Celui-ci se trouve sous 2 formes différentes ayant un pouvoir rotatoire différent.

$\alpha$  méthyl-glucoside :  $+159^\circ$  d'angle

$\beta$  méthyl-glucoside :  $-34^\circ$  d'angle

- **Propriétés physiques**

Le pouvoir rotatoire d'une solution de glucose change alors que c'est une constante caractéristique d'une substance.

Cette mutarotation traduit donc une modification de structure : on a isolé 2 formes différentes du D-glucose ou anomères ayant un pouvoir rotatoire différent :

**$\alpha$ -D-glucose :  $+112^\circ$  d'angle et  $\beta$ -D-glucose :  $+18^\circ$  d'angle**

En solution, il y a un équilibre entre les deux formes avec une valeur de  $+52^\circ$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Il fallait donc envisager l'existence d'un carbone asymétrique supplémentaire.

- **Structure cyclique**

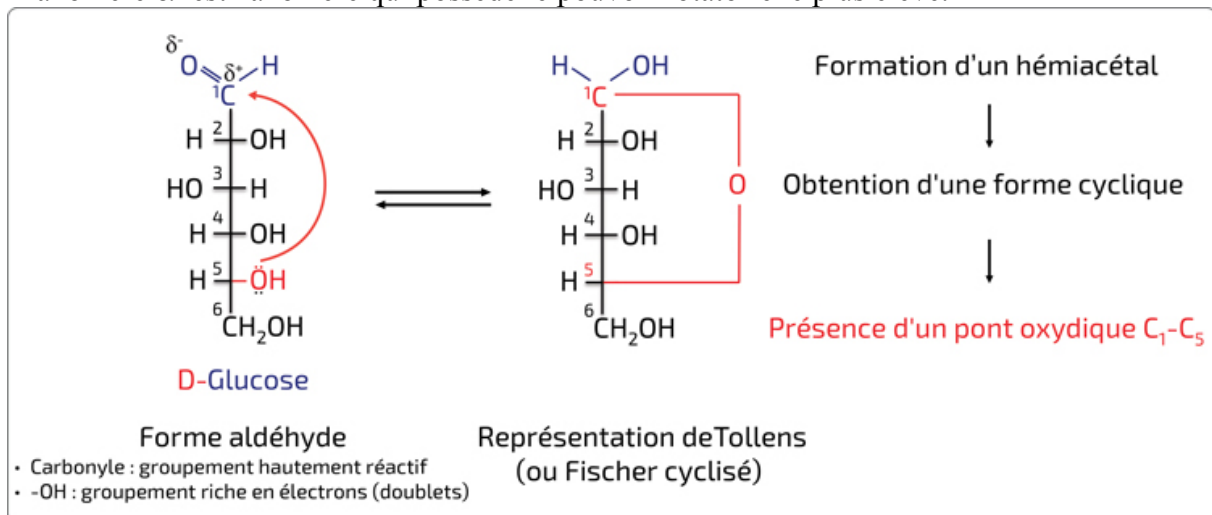
- ✓ **Tollens** propose une structure où le  $\text{C}_1$  devient asymétrique par formation d'un pont oxydique entre l'aldéhyde et l'hydroxyle porté par le  $\text{C}_5$  ou le  $\text{C}_4$ . Il y a donc formation d'un cycle. En effet, ces groupements hydroxyles sont proches dans l'espace de la fonction aldéhydique, cette réaction correspond à une réaction de semi-acétalisation intramoléculaire.

Cette représentation explique donc pourquoi il n'y a formation que d'un semi-acétal en présence de méthanol.

Le carbone 1 devient asymétrique et selon la position du groupement hydroxyle, on a 2 anomères  $\alpha$  et  $\beta$ .

**Dans la série D la fonction hydroxyle se trouve à droite pour l'anomère  $\alpha$  et à gauche pour l'anomère  $\beta$ . C'est donc l'inverse dans la série L.**

L'anomère  $\alpha$  est l'anomère qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.



- ✓ **Représentation de Haworth**

Passage de la représentation de Tollens à la représentation cyclique de Haworth



Pour les aldoses en C<sub>6</sub>, le pont oxydique peut se former entre le C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> et donne un **pyranose** ou encore entre C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et donne un **furanose**.

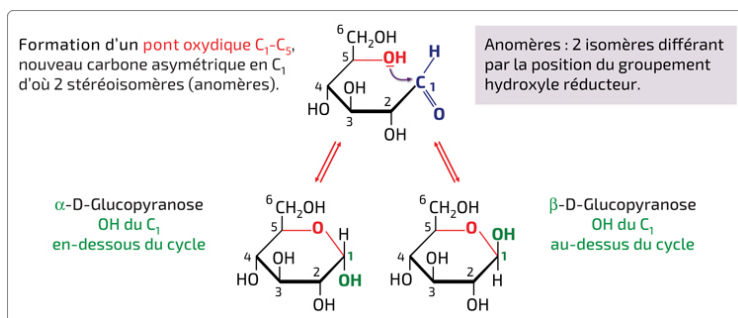
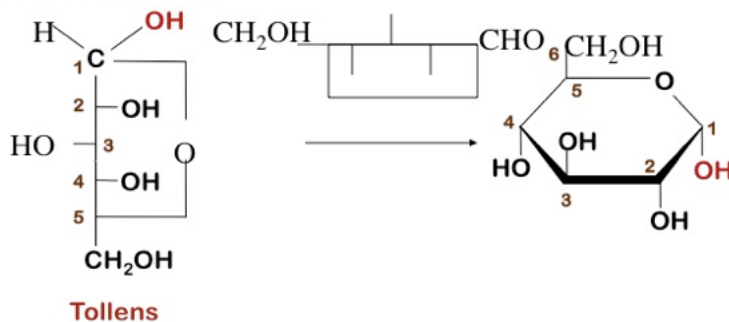
Pour les aldoses en C<sub>5</sub>, le pont oxydique peut se former entre le C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> et donne un **pyranose** ou encore entre C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et donne un **furanose**

- **Règle générale** tout les groupements OH à droite passent en bas pour série L ou D excepté pour l'anomère
- **Règle pour les anomères** : L'anomère  $\alpha$  correspond au positionnement *trans* de l'hydroxyle en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> par rapport au groupement CH<sub>2</sub>OH (C<sub>5</sub> pour les hexoses).

**Pour la série D uniquement** : l'OH de l'anomère qui est à droite passe en bas

forme  $\alpha$  : OH en bas

forme  $\beta$  : OH en haut



**pour la série L** => La règle générale des OH et de l'anomère s'applique mais la conséquence est que l'anomère voit la position de son OH inversé

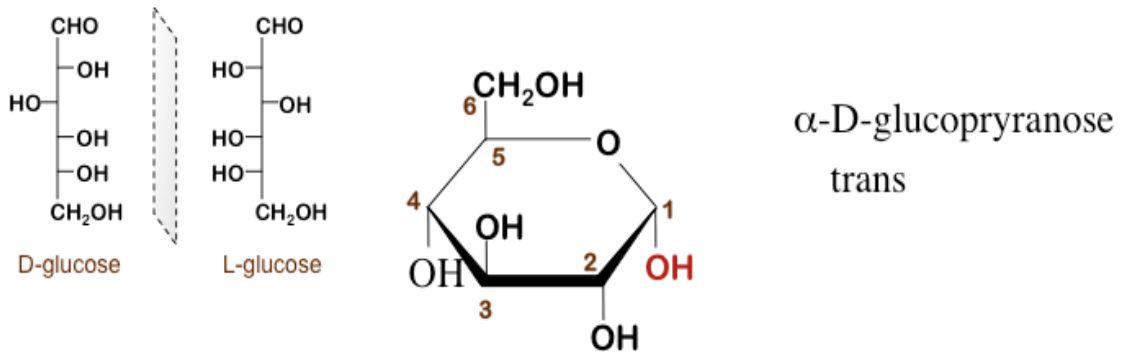
forme  $\alpha$  : OH en haut

forme  $\beta$  : OH en bas

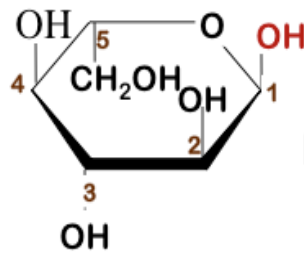
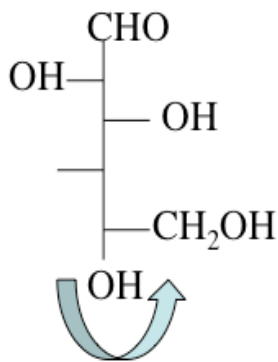
Plusieurs techniques existent pour dessiner un ose de la série L en projection de Haworth ;

- la première consiste à faire la représentation de l'ose en D, en appliquant les règles citées ci-dessus, puis à faire **une symétrie par rapport à un plan** pour obtenir le conformère L en projection de Haworth.

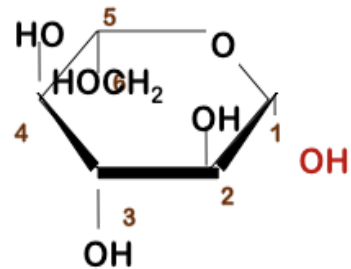
- la deuxième consiste à appliquer une rotation vers la droite du CH<sub>2</sub>OH (6) et à établir le cycle entre le C1 et le C5 : on voit bien de cette façon que le OH du C3 est à droite et en bas comme le CH<sub>2</sub>OH.



$\alpha$ -L-glucopyranose

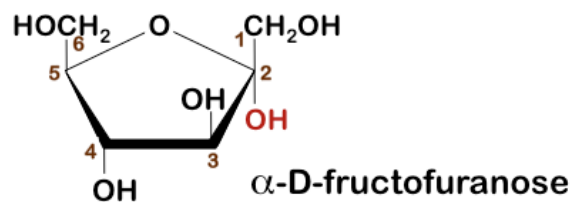
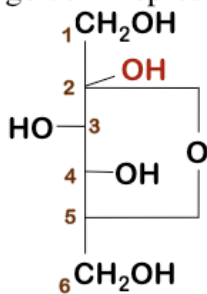


$\beta$ -L-glucopyranose

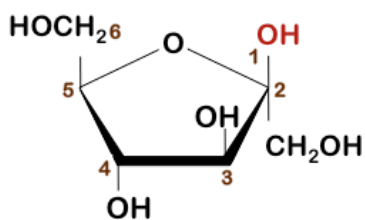


On retrouve la même cyclisation pour les cétooses mais c'est le carbone en 2 qui devient asymétrique : pour cétoose avec 6 carbones C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> donne un **pyranose** et entre C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> donne un **furanose**.

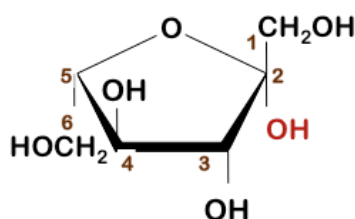
Passage de la représentation de Tollens à la représentation de Haworth



$\beta$ -D-fructofuranose

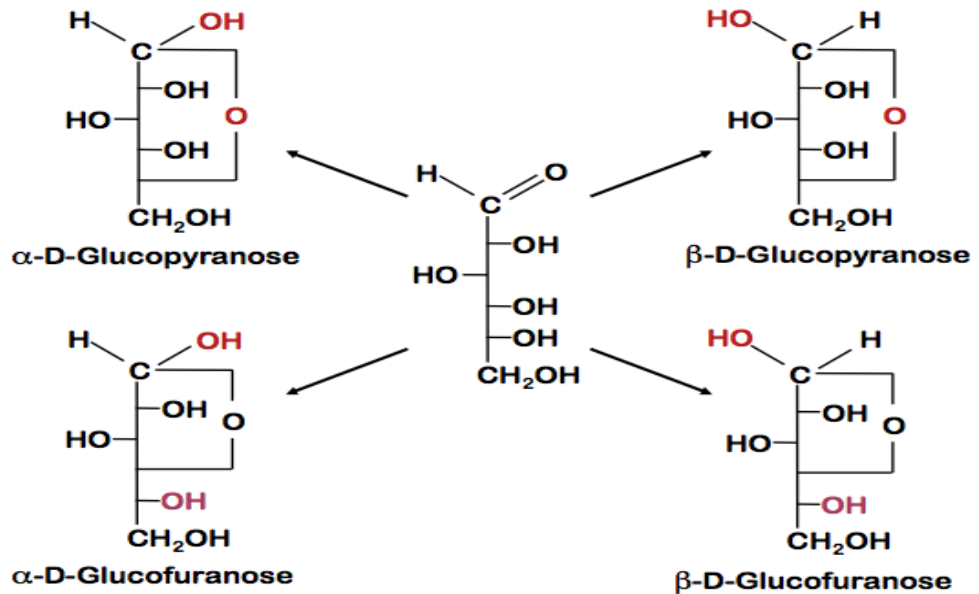


$\beta$ -L-fructofuranose

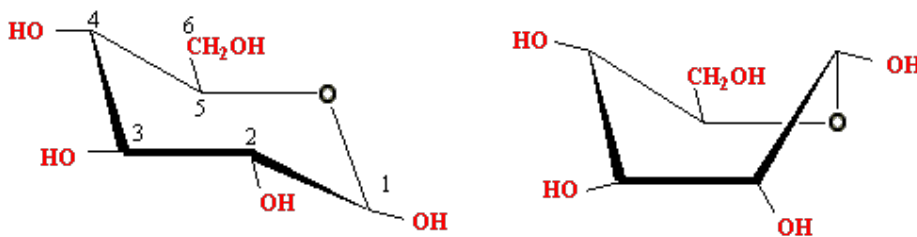


**Donc le glucose et les autres oses existent en solution sous trois formes** : une forme linéaire et 2 formes cycliques (chacune existant sous forme d'anomères). Ces différentes formes sont en équilibre. La position d'équilibre dépend du pH des oses :

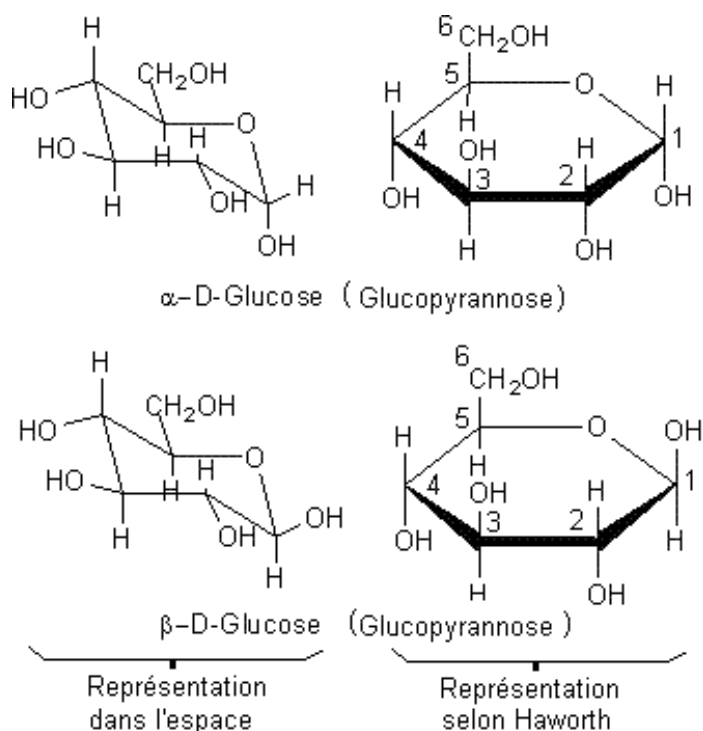
- à pH neutre D-glucose à 99,9 % sous forme cyclique
- alors qu'à pH basique D-glucose à 99.9% sous sa forme linéaire, c'est à dire que la fonction aldéhydique est libre. On se placera donc à ce pH pour les dosages mettant en jeu la fonction aldéhydique des sucres.



En réalité le cycle hexagonal n'est pas plan ; il existe 2 formes : chaise ou bateau. La forme chaise étant la plus stable et pour laquelle il existe 2 conformères C-1 et 1-C. Le conformère C-1 ne permet pas la formation de faisceaux de chaînes consolidés par des liaisons hydrogènes alors que le 1-C le permet et est fortement présent dans les polysides.



**CONFORMATIONS CHAISE ET BATEAU DU  $\beta$  -D-GLUCOPYRANOSE**



Conformation chaise et de Haworth de l' $\alpha$  et  $\beta$ -glucopyranose

- Les différentes isoméries rencontrées dans la famille des oses :

Type d'isomérie	Représentation	Observations
Stéréoisomères de configuration : Isomérie de position C-O	---CHOH-CHO ----CO-CH <sub>2</sub> OH	Passages des aldoses aux cétooses
Enantiomères : isomérie optique	Série D et L	Formules développées selon Fisher image dans un miroir
Epimères : Isomérie ne touchant qu'un carbone assymétrique sur plusieurs	Glucose---Galactose Glucose----Mannose	Pas image dans un miroir
Anomères : Dans la forme hémiacétalique position du OH par rapport au plan	Forme $\alpha$ et $\beta$	Forme en solution (forme de Haworth)
Conformères : cycle non plan	chaise et bateau	Conséquence d'une modification de substitution

## 2- Les différentes classes de glucides

### 2-1 Oses simples

**Pentoses :** Arabinose : forme furanique et L, la plus répandue dans fruit et gommés, forme D quand lié à une partie non sucre

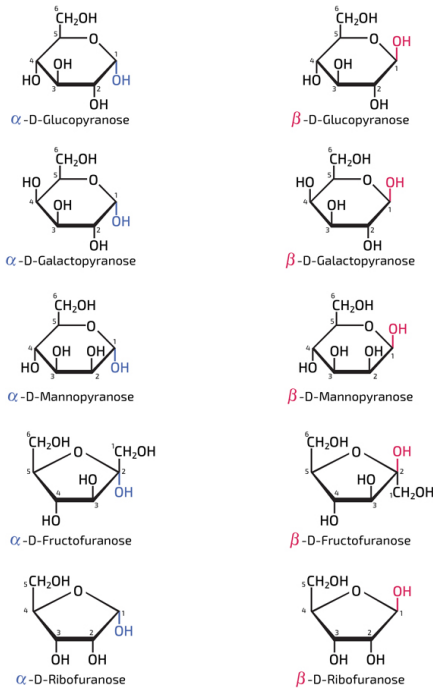
Xylose : forme pyranique et D peu abondant à l'état libre mais associé pour former du xylane (bois et gomme)

Ribose : forme furanique et constituant des acides nucléiques

**Hexoses :** Glucose : forme pyranique et D la plus courante  
 Mannose : forme pyranique et D la plus courante ; gomme  
 Galactose : forme pyranique et D la plus courante mais forme L existe aussi (lait lactose, polysides algues)

Ils sont trouvés communément dans toutes les plantes et exclusivement sous forme combinée ou liée. Seul le glucose peut se trouver sous forme libre dans les produits naturels.

Cétose le plus courant : Fructose principalement sous forme furanique, abondant dans fruit ou miel (40% des sucres réducteurs) sous forme combinée et libre.



21

## 2-2 Les holosides

### 2-2-1 les diholosides

Les diholosides sont formés de deux oses reliés par une liaison osidique due à la perte d'une molécule d'eau : c'est une liaison éther due à la condensation de 2 groupes OH dont l'un est le groupe semi-acétalique d'un ose. Il existe plusieurs types de diholosides car plusieurs types de grpts OH peuvent être impliqués dans la liaison osidique.

- Diholosides réducteurs : un des oses à garder son caractère réducteur.

- Diholosides non réducteurs : les 2 oses sont liés par leur fonction semi-acétalique

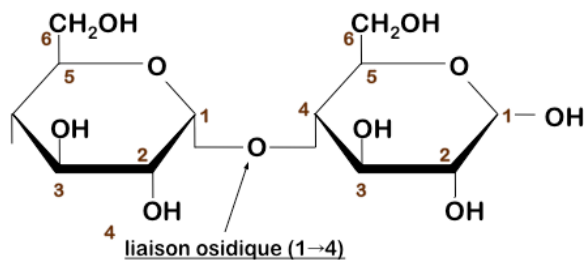
La nomenclature suivante est utilisée : la liaison osidique est définie par les unités osidiques qu'elle implique, par l'anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique, le numéro des carbones engagés. De plus selon la présence ou non d'une extrémité réductrice, on parlera d'ose ou d'oside.

#### ✓ Principaux diholosides :

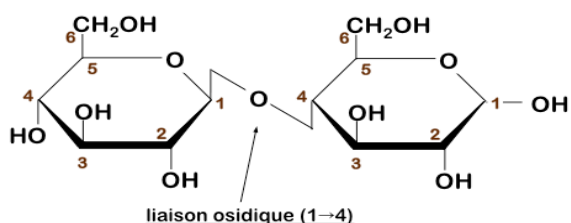
**Maltose** : formé de deux glucose : D-glucopyranosyl α(1-4)D-glucopyranose

sucré réducteur, existe sous forme libre mais le plus souvent il est un intermédiaire des formes de réserve du glucose : glycogène (animaux) ou amidon (végétaux).

Maltose D-glucopyranosyl  $\alpha(1\rightarrow4)$  D-glucopyranose



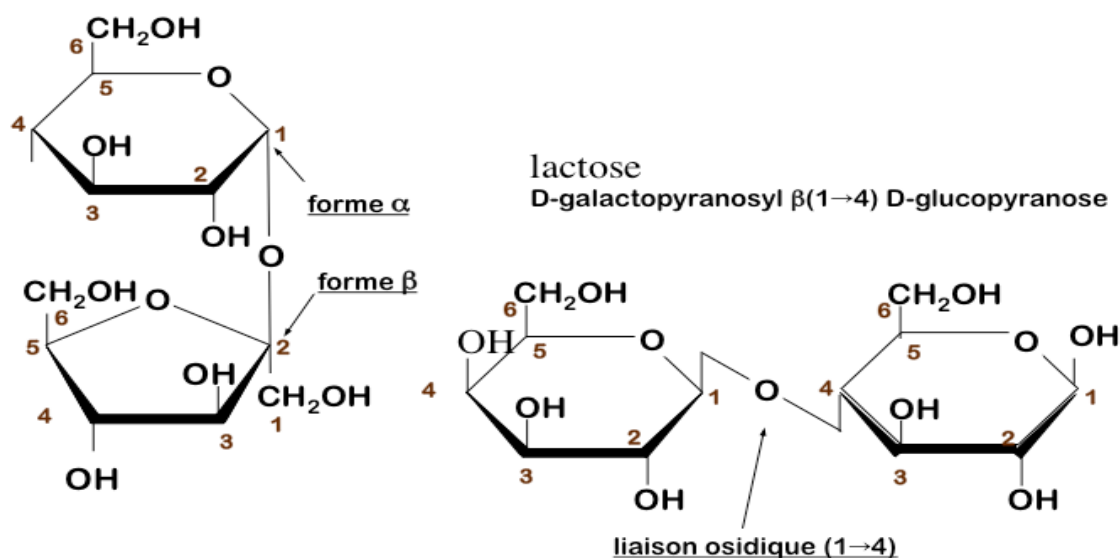
Cellulose : D-glucopyranosyl  $\beta(1\rightarrow4)$  D-glucopyranose, produit d'hydrolyse de la cellulose.



Saccharose : glucose et fructose D-glucopyranosyl ( $\alpha1-\beta2$ ) D-fructofuranoside non réducteur, issu de la canne à sucre et betterave, produit pur à 99% sans additifs chimiques.

Lactose : galactose et glucose : D-galactopyranosyl  $\alpha(1-4)$ D-glucopyranose sucre réducteur, présent dans le lait. Il existe sous 2 formes;  $\alpha$  et  $\beta$  qui ont des propriétés très différentes; la forme  $\alpha$  est le lactose commun.

Le saccharose D-glucopyranosyl  $\alpha1\rightarrow\beta2$  D- fructofuranoside



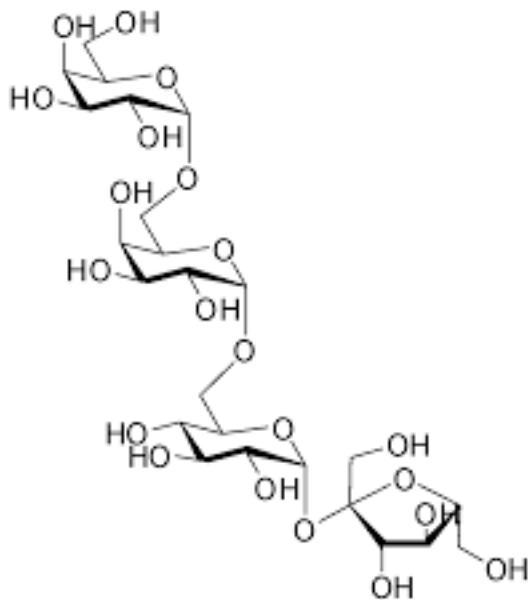
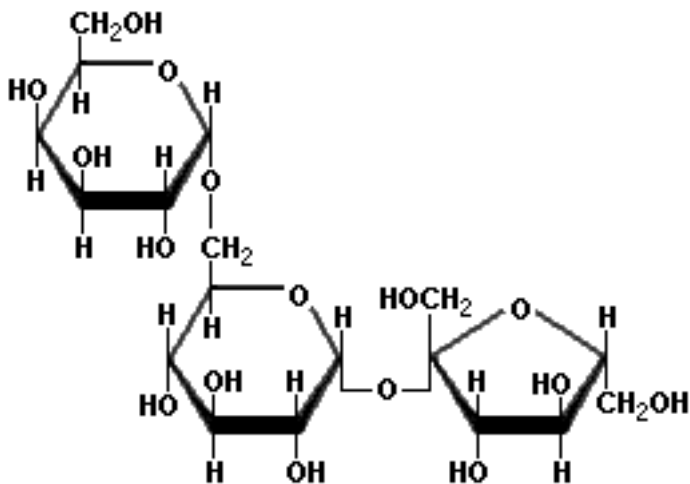
### 2-2-2 Les osides ou oligoholosides

Ils sont caractérisés par un nombre d'unités osidiques inférieur à 100. On les trouve dans de nombreux végétaux, comme substance de réserve.

Exemple : dans graines de soja, oligoholosides constitués d'un saccharose allongé par une ou plusieurs oses de  $\alpha$ -galactoside

Raffinose  $\Rightarrow$  Triose  $\alpha$ -D-galactose1-6  $\alpha$ -D-glucopyranosyl  $\alpha$ 1 $\rightarrow$   $\beta$ 2 D-fructofuranoside

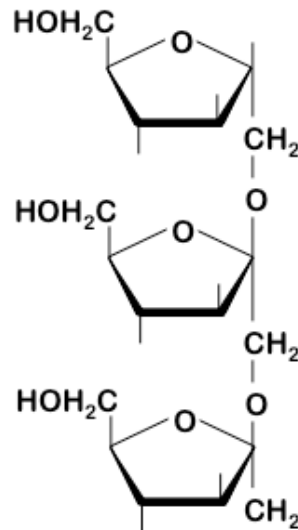
Stachyose (indigeste pour l'homme)  $\Rightarrow$  Tétraose



Stachyose

**Inuline** : glycane de réserve que l'on trouve dans la chicorée, ail, topinambour : une centaine d'unités fructose sous forme furanique et liées en  $\beta$  1-2. Le degré de polymérisation varie et conditionne la fonctionnalité des molécules. Les polymères contenant moins de dix unités de fructose sont nommés fructo-oligosaccharides et sont considérés comme une sous-catégorie d'inuline.

Inuline



### 2-2-3 Les polysaccharides ou polyosides

**Nombreuses molécules différentes : caractérisées par la structure de l'ose et l'enchaînement osidique.**

#### - L'amidon :

C'est un mélange de polymères de D-glucose présent principalement dans les graines de céréales et dans les tubercules comme la pomme de terre, le manioc, les ignames, dans les fruits et dans les légumes. Rôle nutritionnel important : principale source de calories de l'alimentation humaine après hydrolyse digestive en glucose.

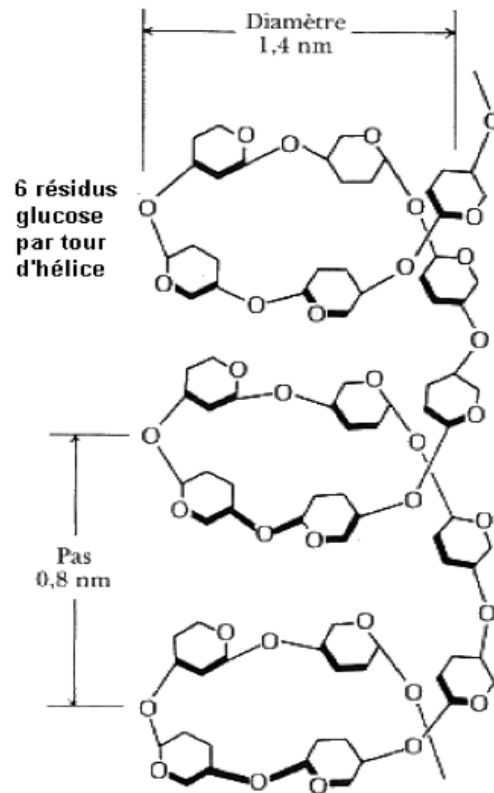
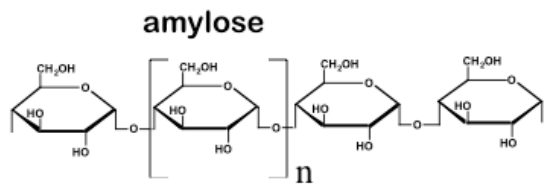
Les amidons sont des mélanges en proportion variable d'amylose et d'amylopectine.

**amylose** : 15 -30 % : polymère linéaire de résidus de D-glucose (600 à 6000) relié par des **liaisons  $\alpha$  1-4**. La structure linéaire et le mode de liaison expliquent la formation d'hélices à cavités hydrophobes susceptible de complexer de nombreux composés comme l'iode, des alcools, les lipides et les surfactants. Présent dans le grain sous forme de réseau cristallin par association des chaînes en raison de nombreuses liaisons hydrogènes.

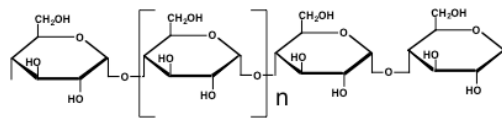
**amylopectine** : 70-85 % : polymère ramifié de D-glucose relié par **des liaisons  $\alpha$  1-4 et avec des liaisons de types  $\alpha$  1-6 au niveau des branchements**. Ces branchements représentent 5 à 6% de l'amylopectine. Elle se compose de chaînes courtes (15 à 20) reliées entre elles par des chaînes plus longues (40 à 45) et portées par une chaîne avec plus de 60 résidus et qui porte l'extrémité réductrice.



# Amidon

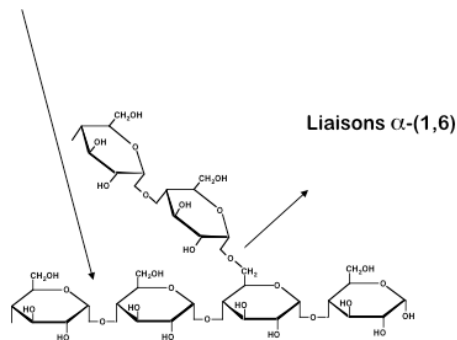


Hélice à cavité hydrophobe



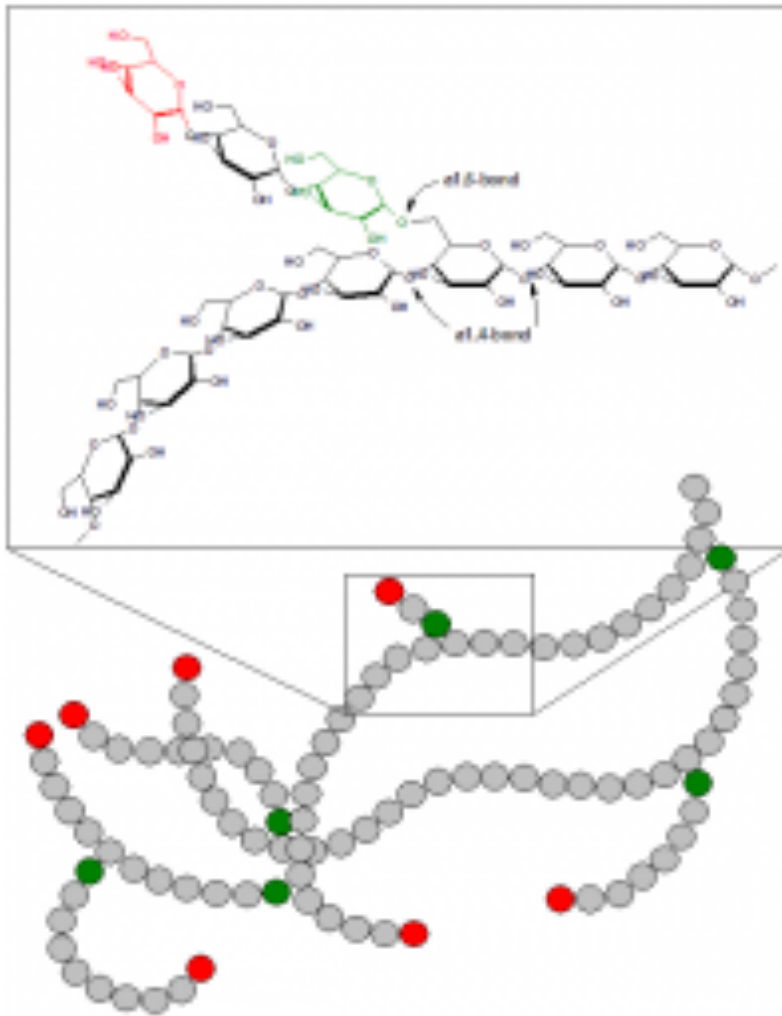
Liaisons  $\alpha$ -(1,4)

**amylopectine**



## - Le glycogène

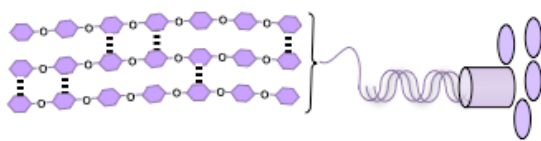
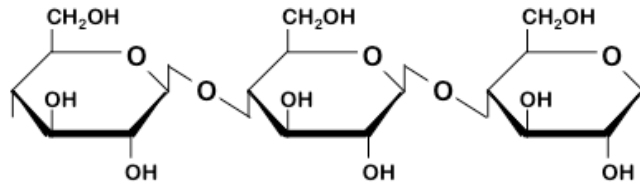
C'est la forme de réserve des oses chez les animaux. Il a une structure voisine de l'amylopectine avec ramifications plus nombreuses (tous les 8 à 12 résidus).



**- La cellulose :**

Polymère de haut poids moléculaire présent dans la paroi cellulaire des végétaux, constitué d'unité de  $\beta$ -D-glucose anhydre lié par des liaisons ( $\beta$ -1-4). indigestible par les humains : mais source de fibres insolubles dans l'eau due à sa structure rigide.

## Cellulose



Organisée en microfibrilles  
puis fibrilles

⇒ **Différence de liaisons osidiques entre cellulose et amidon explique propriétés différentes**

### 2-2-4 Les hétérosides

Liaison osidique entre une copule non glucidique et un ose. Le composé non glucidique est appelé aglycone. L'aglycone peut être :

- de nature protéique (glycoprotéines)
- de nature lipidique (glycolipides)
- une base azotée (nucléoside)
- un terpène, un alcool, un phénol, etc

Suivant la nature de l'élément chimique qui fait la liaison entre la partie glucidique et l'aglycone on parlera :

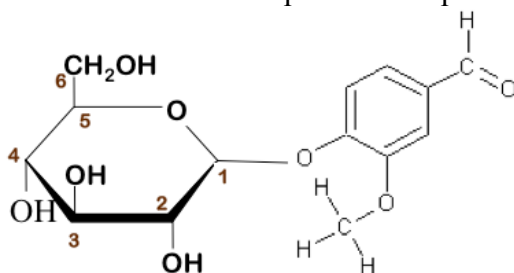
- de **O**-hétérosides,
- de **N**-hétérosides
- de **S**-hétérosides

#### Exemples de **O**-hétérosides

**-Hétérosides terpéniques** : précurseurs de composés d'arôme, la molécule de terpène est liée à un glucose ou disaccharides comprenant un glucose

**-Hétérosides phénoliques ou benzoïques** contribuent à la couleur et à l'arôme de nombreux fruits : ex glucovanilline

Oses associés à l'acide férulique ou caféique.

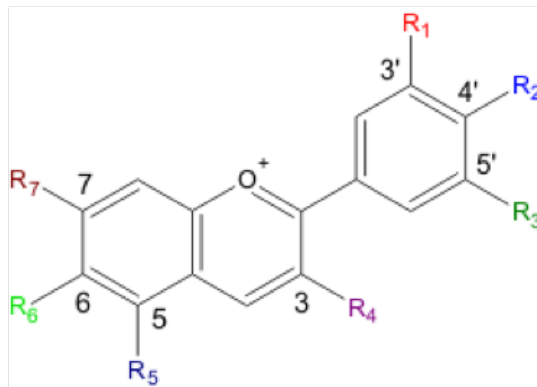


glucovanilline

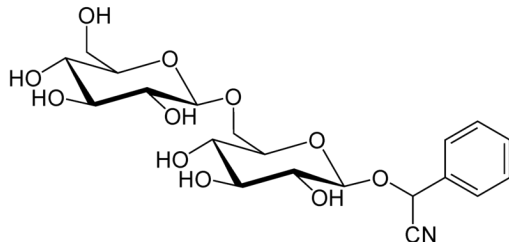
-**Anthocyanes** (E 163) : structure de base commune, benzopyrylium, se trouvent sous forme de glycosides.

Colorants responsables de la couleur rouge à, violette et bleu. Très sensibles aux variations de pH (acide : rouge, basique : bleu) à la lumière et à la température.

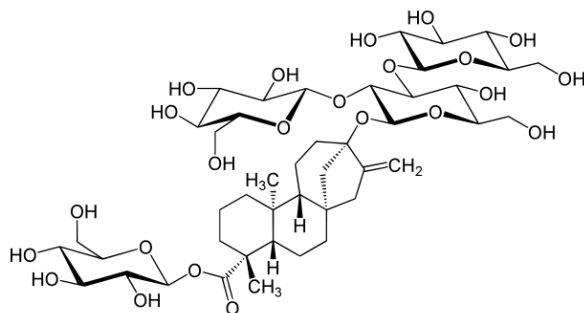
<b>Anthocyanidine</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>	
<b>Aurantidine</b>	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
<b>Cyanidine</b>	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
<b>Delphinidine</b>	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
<b>Europidine</b>	-OCH3	-OH	-OH	-OH	-OCH3	-H	



-**Agmydaline** : son hydrolyse libère un poison violent l'acide cyanhydrique



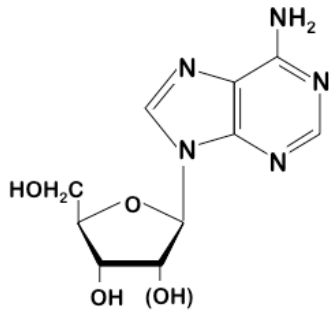
- **Stéviolide** : édulcorant issu de la stévia, plante tropicale (Amérique du sud), le plus courant le rébiaudioside A



- **Exemples de N-hétérosides**

**Les nucléosides** constituant des nucléotides donc des acides nucléiques :

Liaison covalente entre un élément azote d'une base purique ou pyrimidique et le groupement hémiacéta de l' $\alpha$ -D-ribofuranose ou de l' $\alpha$ -D-2 désoxyribofuranose.



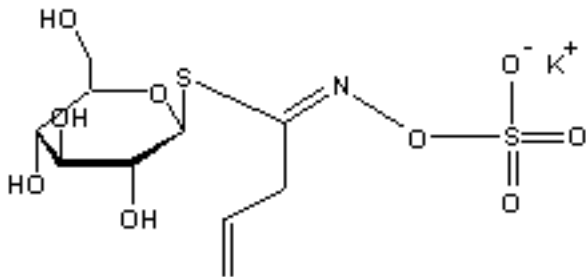
adénosine

liaison covalente entre un élément **azote** d'une base purique ou pyrimidique et le groupement **hémiacétal** de l' $\alpha$ -D-ribofuranose l' $\alpha$ -D-désoxyribofuranose.

- **Glycoprotéines** : grande variété de polymères, protéines auxquelles des résidus glucidiques ont été rattachés par des liaisons covalentes. La partie glucidique ne représente souvent que 5 à 10% excepté dans certains cas mannoprotéines (10 à 15% de protéines). Seuls, un nombre restreint d'acides aminés peuvent servir d'ancrage : sérine, thréonine et asparagine.

Exemple de **S**-hétérosides :

Thioglucoside  $\Rightarrow$  Sinigroside (moutarde, raifort, chou)



$\Rightarrow$  De nombreux hétérosides très différents chimiquement et en taille

## II- Structure des lipides

### 1- Lipides vrais

#### 1-1 Les Acides gras

*a- acides gras saturés*

*b- acides gras insaturés*

*c- acides gras minoritaire*

#### 1-2- Les Triglycérides

#### 1-3- Les Cérides

#### 1-4- Les Phospholipides

*- Les Glycérophospholipides*

*- Les Sphingolipides*

### 2- Lipides isopréniques

*- Les terpénoïdes*

*- Les stérides*

*- Les caroténoïdes*

*- Les vitamines liposolubles*

## II. Structure des lipides

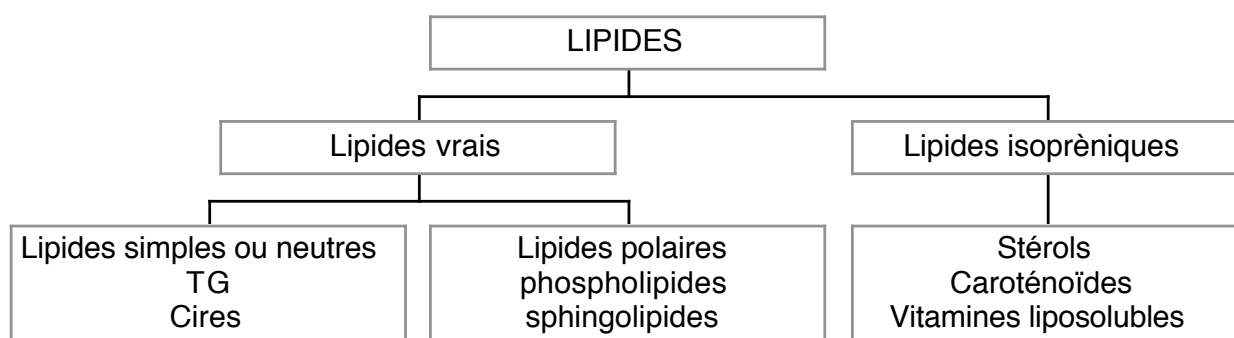
Les lipides qu'ils soient apparents comme dans le beurre ou dans les huiles ou dissimulés comme dans le lait, le fromage, la viande ou les œufs jouent un rôle important dans l'alimentation ; rôle nutritionnel grâce à l'apport énergétique d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles et un rôle organoleptique par leur contribution à la texture et à la sapidité des aliments.

Les lipides incluent une variété de composés de structure très différente, mais qui possèdent **une propriété commune : leur solubilité dans les solvants organiques.**

On peut les classer :

- **en lipides vrais** : les lipides simples ou neutres qui sont des esters d'acides gras et d'alcools comme les triglycérides (TG) et les cires, les composés lipidiques composés d'esters d'acides gras et d'autres groupes comme les phospholipides, les glycolipides, les sphingolipides et les sulfolipides.

- **en lipides isopréniques** comme les terpènes, stéroïdes, hydrocarbures, caroténoïdes et les vitamines liposolubles.



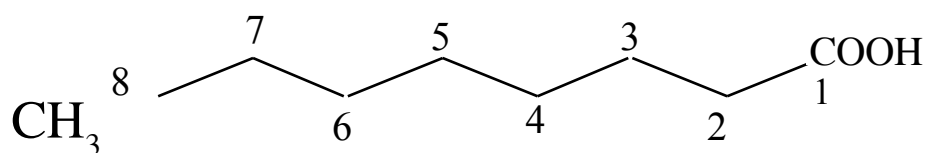
Ces deux grands groupes ont un précurseur métabolique commun : l'acétyl-CoA qui est un produit intermédiaire de la dégradation du glucose. Toutefois un autre précurseur permettant la synthèse de terpènes a été mis en évidence.

### 1- Les lipides vrais

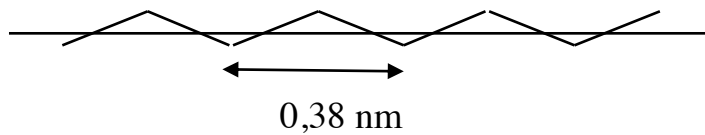
#### 1.1 Les acides gras

Les acides gras sont les constituants caractéristiques des lipides vrais, ils représentent 90 à 96 % du PM des TG. Ils sont peu abondants à l'état libre car toxiques. **Ce sont des acides généralement mono-carboxyliques, non ramifiés, à nombre pair de carbone et comprenant au moins quatre carbones et jusqu'à 24 atomes de carbones.**

Ils sont présents sous une forme en zig-zag avec des distances et des angles définis entre les carbones.



Forme en zig-zag



La distance entre 3 carbones est définie.  
Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés.

**a- acides gras saturés**

- *AG à courte chaîne* C4 et C6 : volatils et entraînés par la vapeur d'eau et solubles dans l'eau

acide butyrique,  
acide hexanoïque ou caproïque

- *AG à moyenne chaîne*

acide octanoïque C8 ou caprylique,  
acide décanoïque ou caprique C10,  
acide laurique C12

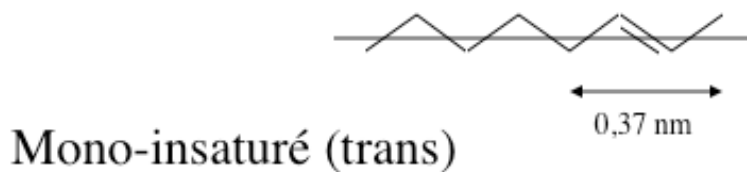
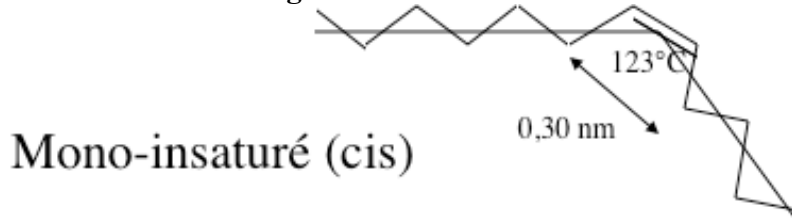
- *AG à longue chaîne*

acide myristique C14,  
acide palmitique C16,  
acide stéarique C18,  
acide arachidique C20,  
acide béhénique C22.

**b- acides gras insaturés**

l'isomérisation de la double liaison est presque toujours une **isomérisation en cis**

o **Acides gras mono-insaturés**



**Dans la nomenclature systématique, les atomes de carbones sont numérotés de 1 à n (avec n nombre total de carbone) à partir du groupe carboxyle vers l'extrémité CH<sub>3</sub>**

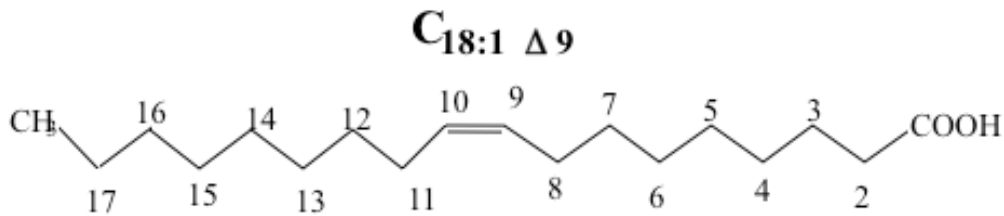
**Mais en biochimie, ils sont numérotés de 1 à n à partir du groupement CH<sub>3</sub> vers l'extrémité carboxyle. La numérotation est importante pour connaître la place de la double liaison**



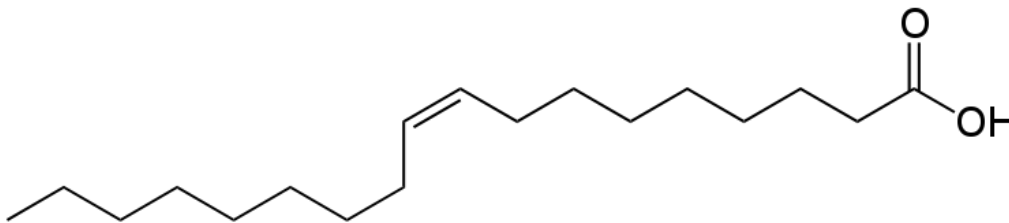
-acide cis 9-hexadécenoïque ou acide palmitoléique C<sub>16</sub>:1cis, n-7 ou C<sub>16</sub>:1, Δ<sub>9-10</sub>, C<sub>16</sub>:1ω 7-8

-acide cis 9-octadécenoïque ou acide oléique C<sub>18</sub>:1 cis, n-9 ou C<sub>18</sub>:1 Δ<sub>9-10</sub>

Cet acide appartient à la **série ω 9** : AG liés entre eux sur le plan métabolique, le premier de la série étant le précurseur de toute la série.



## Numérotation biochimique Série des ω 9

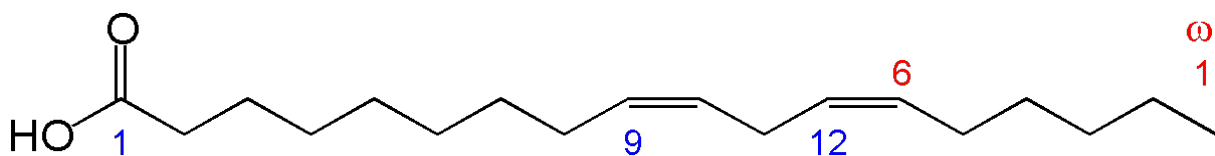


### o Acides gras di ou poly-insaturés

Les doubles liaisons ne sont pas conjuguées mais disposées selon le système dit **malonique** ; un méthylène central. Les systèmes conjugués s'oxydent plus rapidement et ont tendance à se polymériser sous l'effet de la chaleur. Les systèmes maloniques sont plus stables.

#### - série ω 6 :

➤ **acide linoléique** ou acide 9,12 octadécadiénoïque

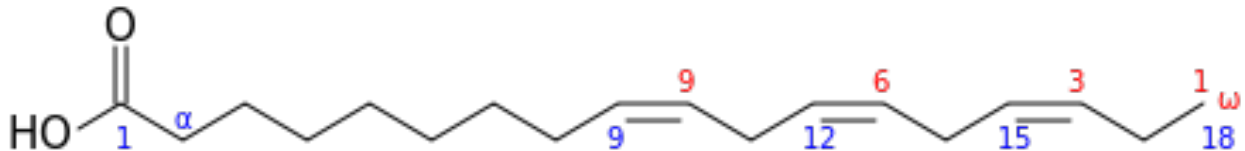


➤ **acide γ-linolénique** ou acide C<sub>18</sub>:3 6,9,12 octadécatriénoïque, acide gras à 3 double liaisons formés à partir de l'acide linoléique mais non essentiel pour l'homme

➤ **acide arachidonique** : acide 5,8,11,14 eicosatétraénoïque C<sub>20</sub>:4 5,8,11,14

- série ω3 :

- **acide α-linolénique** : acide 9,12,15 octadécatriénoïque C18:3 w 3, 6 , 9, acide gras essentiel



**L'acide linoléique et l'acide α linoléique sont des acides gras indispensables pour l'homme**

**précurseurs de métabolites:** ils sont dits essentiels pour l'homme qui ne peut les synthétiser : le plus important étant l'acide linoléique (seulement trouvé dans les plantes) qui donne naissance aux prostaglandines.

Les acides gras formés à partir de l'acide linoléique sont l'acide eicosapentaénoïque et docosaénoïque.

- **Acides gras polyinsaturés de la série ω 3**

**ACIDE EICOSAPENTAENOIQUE (EPA)**

**C 20:5**                      Δ 5,8, 11,14,17

PM 302

**ACIDE DOCOSAHEXAENOIQUE (DHA)**

**C 22:6**    Δ 4,7,10,13,16,19

PM 328

- ⇒ **Bien noté la différence entre l'acide α linoléique et γ linoléique, acide en C18 avec 3 doubles liaisons**

*c. acides gras mineurs*

**forme trans** : Acide vaccénique C 18 :1 liaison Δ11-12 existe sous forme trans dans le lait mais aussi cis dans l'huile de pulpe.

AG avec plus de 20 atomes de carbone jusqu'à 32, Acide érucique en C22 liaison 13-14 dans le colza, C24 lignocérique dans le cerveau, C26, C28, C30, C32 associés à des alcools (cires )

AG avec nombre impair de carbones : C15 beurre, C17 graisse mouton

AG cycliques comme les prostaglandines composés à action hormonale : formés à partir d' AG poly insaturés à 20 atomes de carbones, principalement arachidonique,

AG à chaînes ramifiées comme a. isostérique

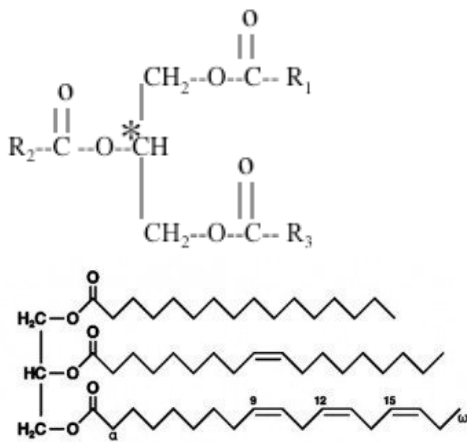
AG hydroxylés : acide ricinoléique C18 :1 hydroxylé en 12 (huile de ricin)

AG avec groupement époxy ou cétones

## 1.2 - Les triglycérides

Les acides gras se trouvent le plus souvent sous forme de tri-esters du glycérol : les triglycérides. Les triglycérides sont formés par estérification du glycérol un tri-alcool avec trois acides gras. Ils représentent 90% des lipides de réserves dans le tissu adipeux.

Numérotation stéréospécifique : sn L-glycérol en accord avec projection de Fisher avec 2 positions (1,3 et 2). Les trois positions ne sont pas identiques, la position interne comporte le plus souvent un acide gras insaturé.



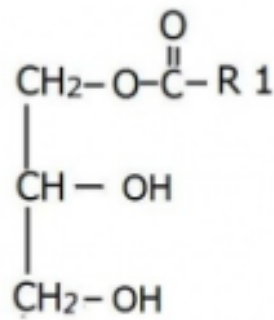
### Palmitoyl 1, oléoyl 2, linoléoyl 3 glycérol

Il existe des TG homogènes (même acide gras) ou des TG mixtes : possibilité d'isomères de position, des TG symétriques ou asymétriques si les acides gras en position 1 et 3 sont différents, possibilité d'isomères optiques ou énantiomères car existence en 2 d'un carbone asymétrique.

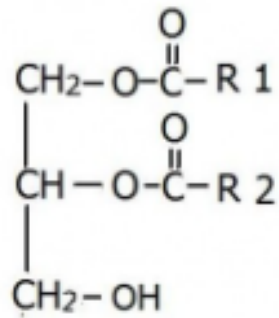
Ex : triglycéride POS mélange de six formes Sn POS, Sn OPS, Sn SOP, Sn PSO, Sn OSP, Sn SPO.

Répartition des AG sur un TG : hétérogénéité maximale.

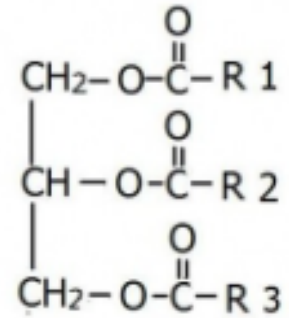
Il existe aussi dans les huiles et matières grasses des monoglycérides et des diglycérides (2 %) contre 95 à 99% de Triglycérides.



monoglyceride



diglyceride



triglyceride

### 1.3 Cérides

Les cérides sont des lipides simples constituants des cires, inodores et peu colorés, ceux sont des esters d'acides gras à longues chaînes et d'alcools à longue chaîne.

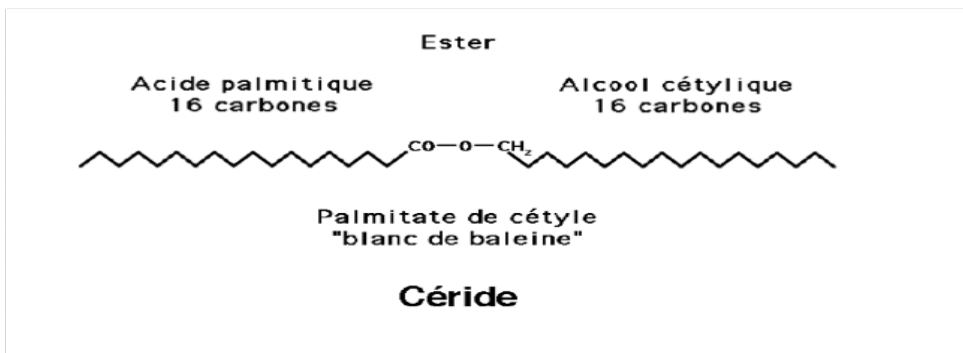
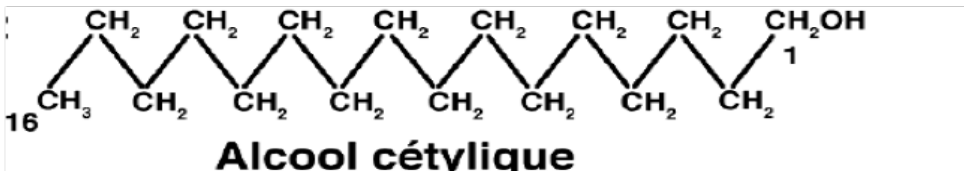
EX : cire d'abeille composition complexe : on trouve du palmitate de myricyle (C16+C30), de l'hypogéate de myricyle. Elles sont totalement insolubles dans l'eau, leur principale fonction biologique est le revêtement des surfaces pour éviter la déshydratation ou les risques d'infection. De nombreuses plantes sécrètent une cuticule cireuse, carnauba et candelilla =feuille de palmier.

## Cérides : lipides simples

Esters d'acide gras et d'alcools à longue chaîne  
Alcool stéarique, alcool cétylique

Exemple cire d'abeille

Palmitate de myricyle (alcool en C30)



### 1.4- Phospholipides

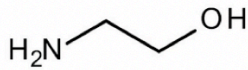
Les phospholipides sont des lipides complexes, subdivisés en 2 grands groupes selon que le groupement porteur du ou des acides gras est le glycérol (phosphoglycérides ou glycérophospholipides) ou un alcool la sphingosine (sphingolipides ou sphingomyelines)

- **Glycérophospholipides**

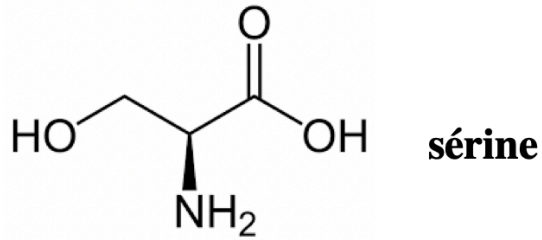
Ils sont présents en particulier dans les membranes externes ou internes des cellules végétales ou animales : lipides structuraux.

Ils dérivent de l'acide L-glycérophosphorique ou phosphoryl-3-glycerol. Les 2 fonctions alcools sont estérifiées par des acides gras similaires à ceux rencontrés dans les TG. En position 2, on trouve des acides poly-insaturés. La composition en acides gras est moins variée que celle des TG. Le groupement phosphatidique est estérifié par un amino-alcool ou un polyol. Ceux sont des molécules amphiphiles.

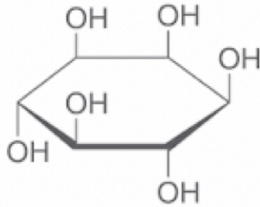
Glycérol + 2 AG + grpt Phosphatidique+ amino-alcool ou polyol



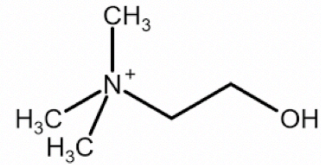
**éthanol amine**



**sérine**



**inositol**



**choline**

• **Sphingolipides**

Ils sont les constituants fondamentaux des biomembranes et notamment de celles du cerveau ainsi que de la gaine de myéline qui protège les fibres nerveuses.

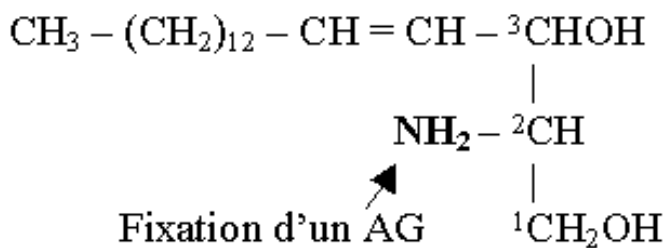
Ils comportent une liaison amide, un amino-alcool, un OH non substitué, et un OH lié à l'ester phosphorique de la choline.

L'unité de base est la sphingosine + acide gras = céramide

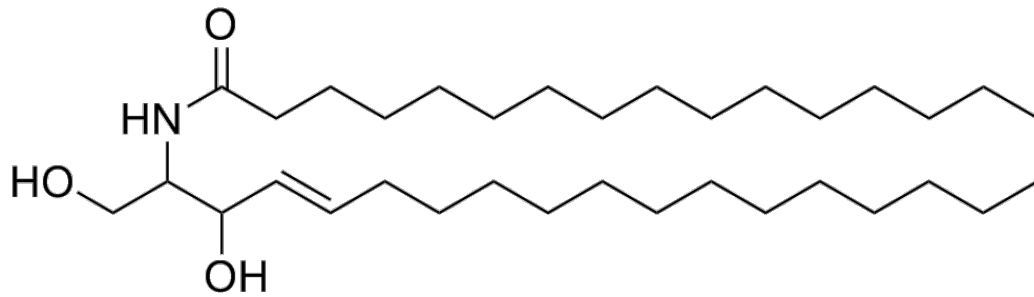
Ils possèdent une queue hydrophobe (ROH et acide gras).

Comme les phospholipides, ces molécules sont amphiphiles.

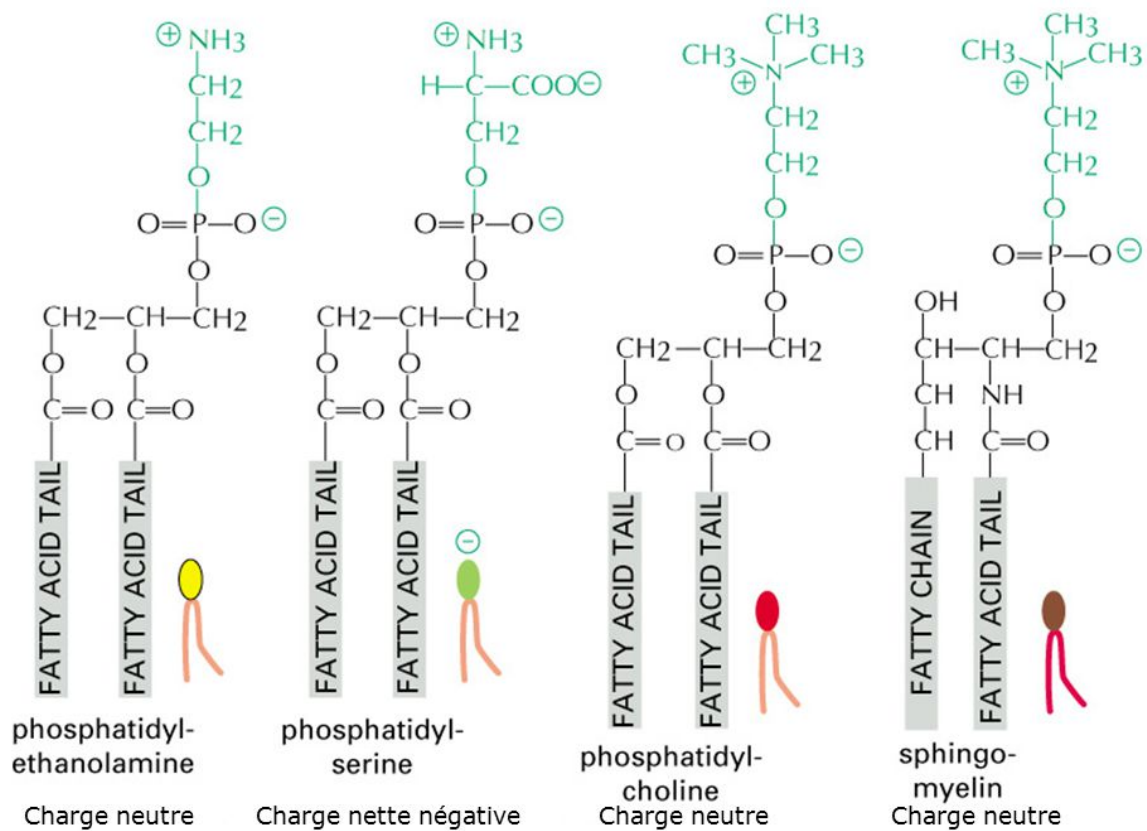
**AG + NH<sub>2</sub> de la sphingosine**



**Sphingosine**



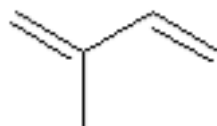
C16-Ceramide



Les 4 principaux phospholipides des membranes plasmiques

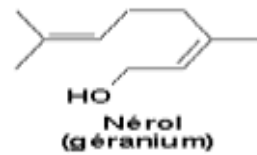
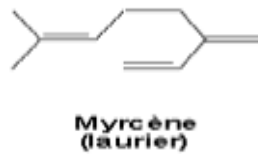
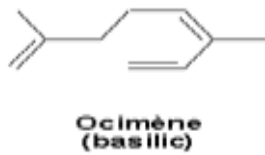
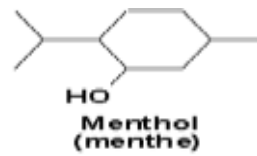
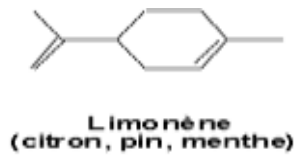
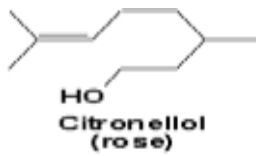
## 2- Lipides isopréniques

Les lipides isopréniques ont des structures différentes des lipides vrais, mais insolubles dans l'eau et solubles dans les corps gras comme ces derniers ; ils sont de plus insaponifiables. Ils sont formés par la polymérisation d'unité isoprénique : isoprène ou méthyl-2-butadiène. Composés importants par leur fonction : hormones, vitamines, colorant, composés d'arôme. On les classe selon le degré de polymérisation.



- **terpénoïdes**, terpènes ou alcools terpéniques, acyclique (myrcène, géraniol) ou cyclique (limonène) en C10 et sesquiterpènes en C15.

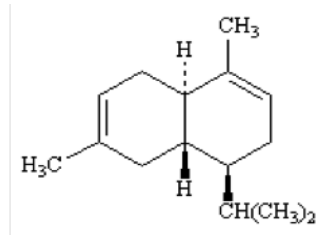
Ils sont présents dans les plantes aromatiques comme composés d'arômes.



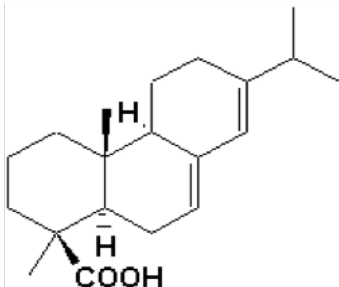


## Sesquiterpènes

### Cadinène

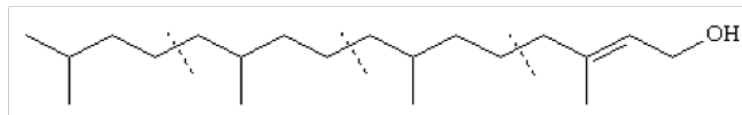


## Diterpènes



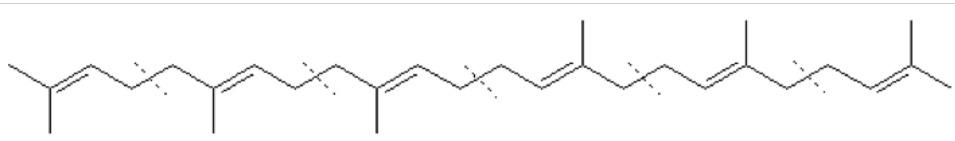
**L'acide abiétique (ou colophane)** est le constituant principal (80%) de la résine de pin. On l'utilise entre autres pour l'encollage du papier, ainsi que pour la préparation de vernis et de savons.

### La vitamine A



## Triterpènes

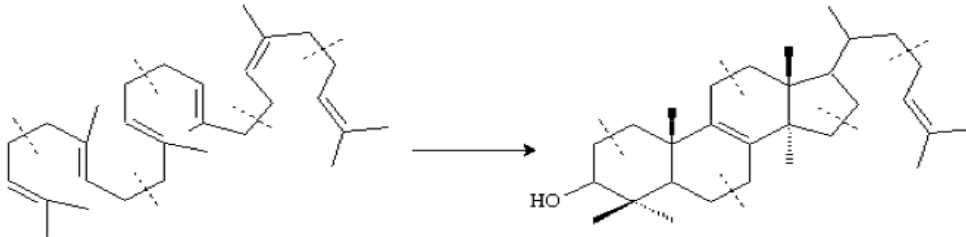
Le **squalène** précurseur du cholestérol et de nombreux stéroïdes



- les stéroïdes qui dérivent du squalène en C30

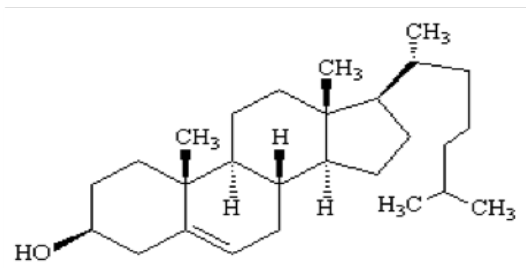
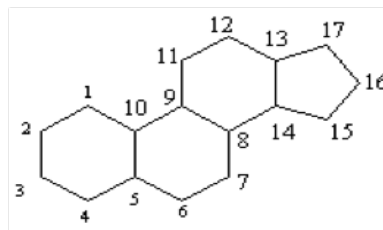
# Stéroïdes

## Squalène forme repliée



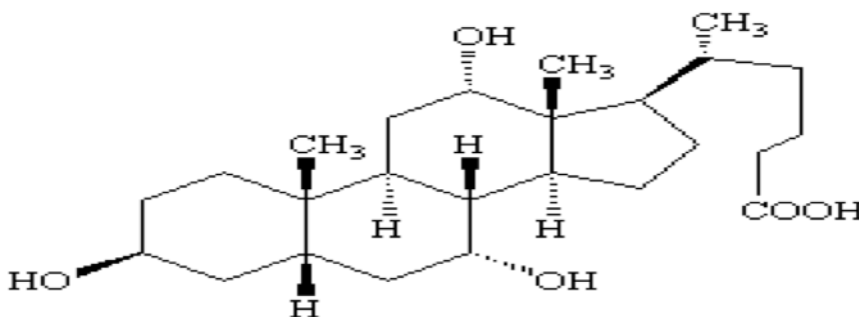
## lanostérol

perhydrocyclopentanophénatrène



## cholestérol

Les stérols sont constitués d'une longue chaîne d'hydrocarbures à 30 atomes de carbones et ayant une fonction alcool ou cétone. Ils possèdent un noyau polycyclique : perhydrocyclopentanophénanthrène. Le plus important est le cholestérol, présent dans les membranes et précurseur de différentes hormones stéroïdiennes (comme la testostérone) et des



sels biliaires (acide cholique).

- **Les caroténoïdes**

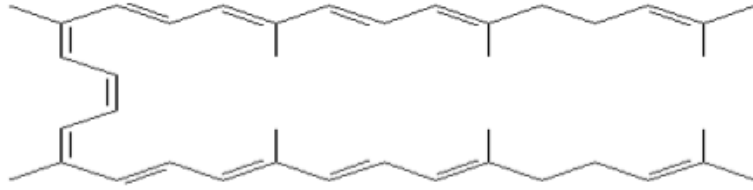
Les pigments caroténoïdes sont des tétra-terpènes, hydrocarbures fortement insaturés ; les plus connus sont les carotènes, les  $\beta$ -carotènes et  $\gamma$ -carotènes, les lycopènes et les xanthophylles (fonction oxygénées). Il existe jusqu'à 70 caroténoïdes différents allant du jaune au rouge.

Ils absorbent à 450-500nm. Ils sont utilisés comme colorants.

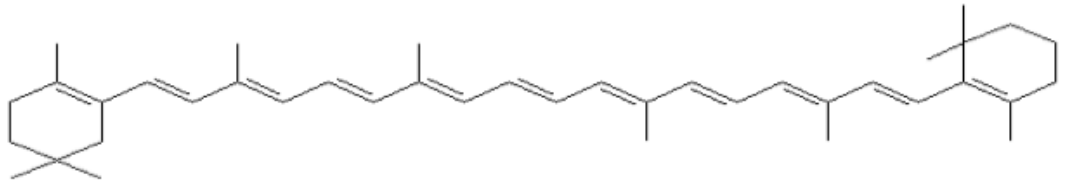
Ils peuvent être considérés comme des antioxydants car ils s'oxydent à la place des acides gras.

**CAROTENOÏDES : TÉTRATERPÈNES C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>**

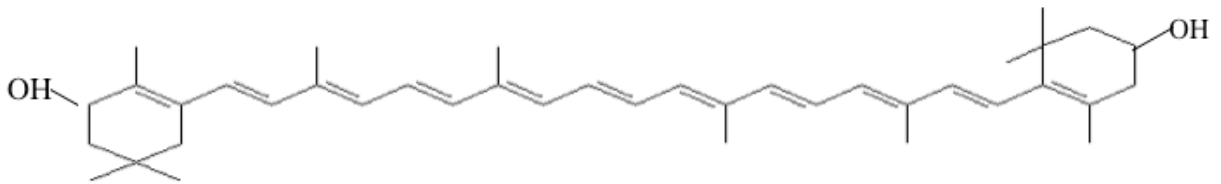
Lycopène



β-carotène



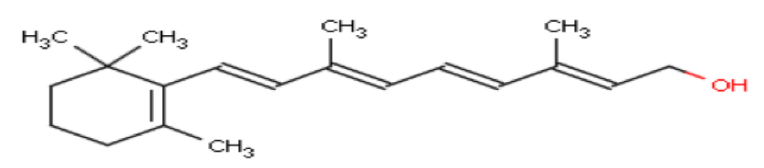
Xanthophylles: hydroxy, ceto ou époxy : Lutein (β,ε-carotène-3,3' diol)



• **Les vitamines liposolubles**

**La vitamine A :** dérive du β-carotène, elle est obtenue principalement après hydrolyse de celui-ci en rétinol puis réduction en rétinol dans l'organisme animal.

La plupart des huiles végétales ne contiennent pas de quantité significative de vitamine A, le beurre contient environ 0,0003-0,0015 % de vitamine A. Action sur la vision reproduction, croissance.



**CH<sub>2</sub>OH**

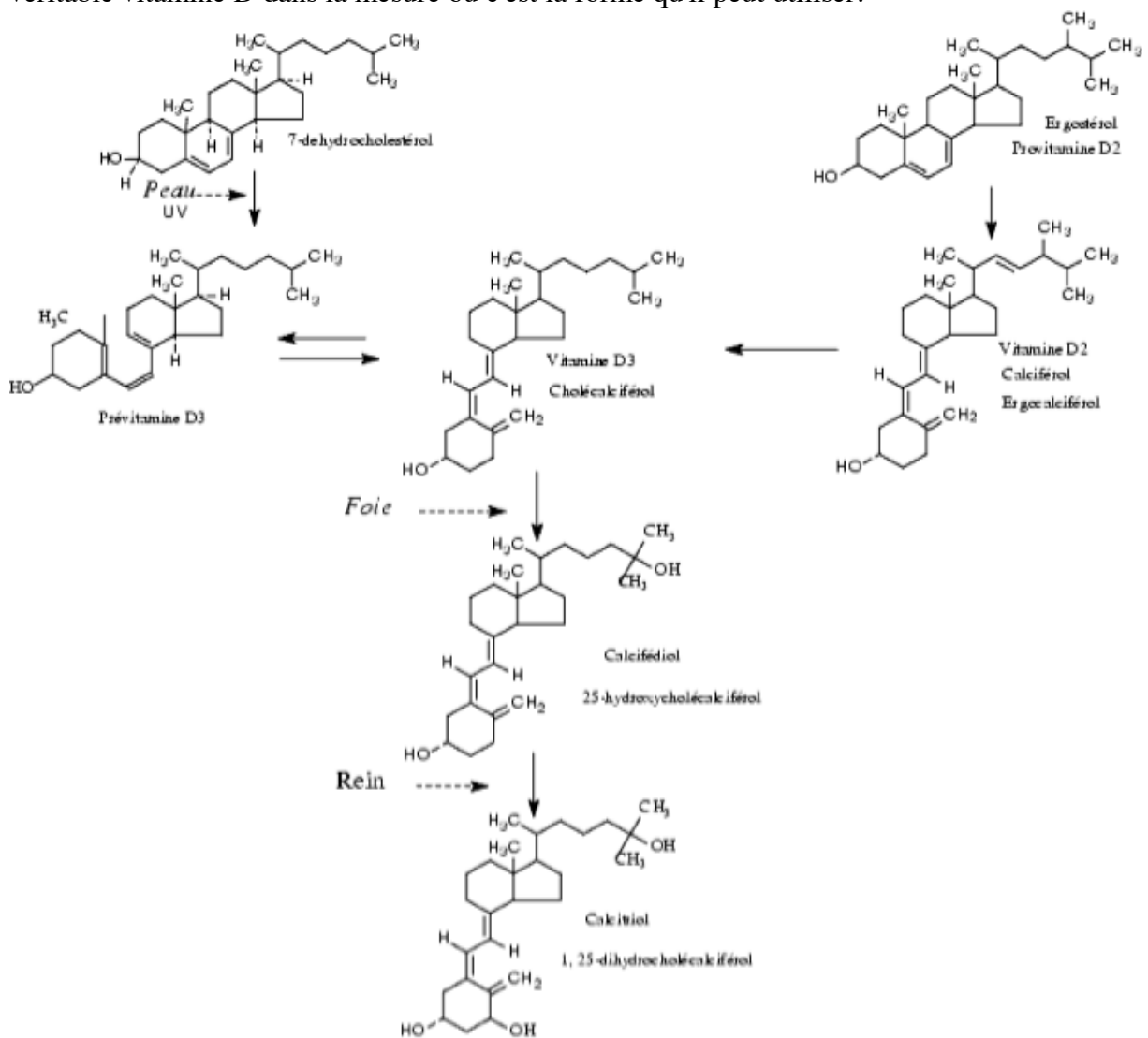
**Rétinal**  
**Acide rétinoïque**

**CHO**  
**COOH**

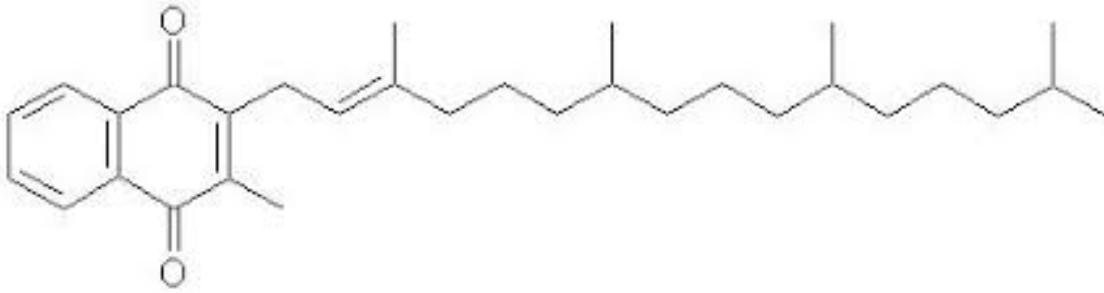
**La vitamine D :** à la fois vitamine et hormone, la vitamine D (ou calciférol) est vitale pour la santé des os et des dents, car elle joue un rôle essentiel dans le métabolisme du calcium dans l'organisme. Elle régularise le taux de calcium sanguin en améliorant l'absorption de ce minéral tout en minimisant son élimination par l'urine. « Calciférol », un des autres noms de la vitamine D vient du latin et signifie d'ailleurs « qui porte le calcium ». Le terme recouvre en

fait un ensemble de substances liposolubles (solubles dans un corps gras) qu'on nomme parfois provitamines D.

La vitamine D3 ou cholécalférol (que l'on trouve aussi dans l'huile de foie de morue) est formée par photolyse au niveau de la peau du 7 déhydrocholestérol. Les radiations ultraviolettes clivent spontanément le cycle pour donner la provitamine D3. La vitamine D2 ou ergocalciférol que l'on trouve dans le lait ou beurre, est formée à partir de l'ergostérol. L'organisme transforme ces substances en une forme active, le 1,25 dihydroxycholécalférol, qu'on peut qualifier de véritable vitamine D dans la mesure où c'est la forme qu'il peut utiliser.

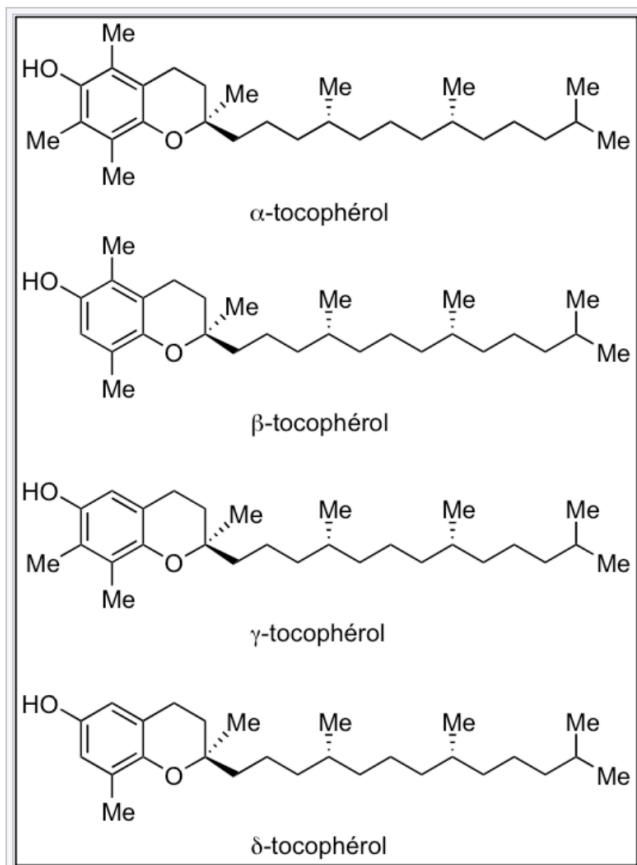


**La vitamine K** : K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> quinone à chaîne isoprénique +> naphtoquinone substituée porteuse d'une chaîne polyisoprénique. K<sub>1</sub> est abondante dans les huiles végétales, les légumes à feuille vertes et le son du blé. Elle joue un rôle dans le contrôle de la coagulation. K<sub>2</sub> produite par des bactéries.



**La vitamine E ou tocophérols** : Il existe 8 molécules naturelles qui se différencient par leur structure, tocophérols et tocotrienols le plus actif en tant que vitamine étant l' $\alpha$  tocophérol, la forme la plus abondante l' $\gamma$  tocophérol. Ils joueraient un rôle dans la fécondité, et leur déficience affecte l'absorption intestinale de certains constituants des graines. Ils sont surtout utilisés et connus pour leur pouvoir anti-oxydant.

Tocophérols naturels : E 306 =>  $\alpha$  E307,  $\beta$  E308,  $\gamma$  E 309, dose maximale 5 ppm. Les tocophérols sont présents en très faible quantité dans les graisses animales alors que les huiles végétales en contiennent des quantités appréciables.



**Tocotrienols : insaturation de la chaîne isoprénique**

