
Ch.O4 – Dérivés d'acides

Dans ce chapitre

I. Esters	2
I.1. Estérification de Fischer	2
I.2. Hydrolyse des esters	2
I.3. Esters de phosphates	3
I.4. Saponification	3
II. Triglycérides	4
II.1. Acides gras	4
II.2. Synthèse de triglycérides	5
II.3. Saponification d'un triglycéride	5
III. Amides	6
IV. Polymérisations	7

I. Esters

I.1. Estérification de Fischer

L'estérification de Fischer est la réaction entre **un acide carboxylique** et **un alcool**, pour produire **un ester**.

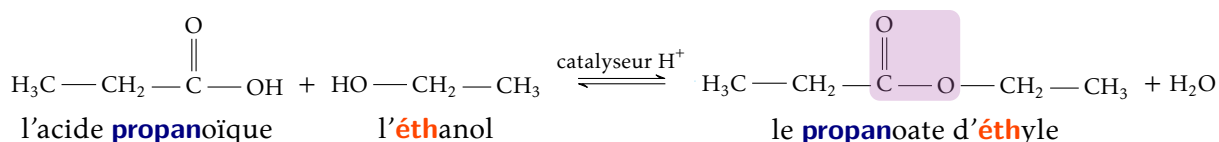


FIG. 1 – Un exemple d'estérification de Fischer. Le nom de l'ester se forme à partir du nom des réactifs ayant servi à le former.

Caractéristiques de l'estérification de Fischer.

Cinétique. Cette estérification est **lente** à température ambiante. Le milieu réactionnel est porté à ébullition pour l'accélérer. Elle est également **catalysée**, avec un **acide**.

Équilibre chimique. La constante d'équilibre est proche de 4, et **indépendante de la température**. L'estérification est donc peu favorisée vers la gauche ou vers la droite. Expérimentalement, on parvient à déplacer l'équilibre dans le sens direct, en éliminant au fur et à mesure l'ester formé, par condensation des vapeurs.

Étapes de la réaction. L'alcool réagit par ses propriétés **nucléophiles**, dues à ses doublets non-liants. Le carbone du groupe carboxylique est **électrophile**, du fait de l'effet **inductif attracteur** des deux atomes d'oxygène qui l'entourent.

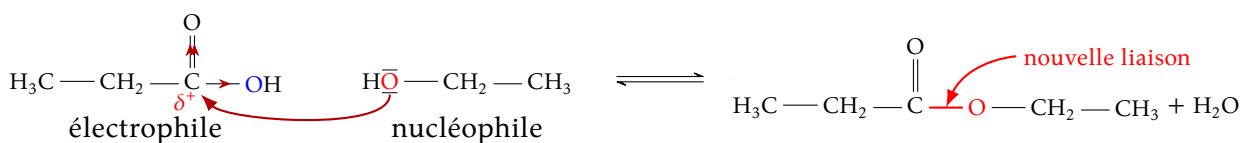


FIG. 2 – Caractère nucléophile de l'alcool, et électrophile de l'acide. Dans l'ester obtenu, l'oxygène est celui qui appartenait à l'alcool initialement. Quant à l'oxygène de la fonction acide carboxylique, il se retrouve dans la molécule d'eau.

I.2. Hydrolyse des esters

Définition

Une **hydrolyse** est une réaction caractérisée par une **coupure de liaison** en présence d'eau.

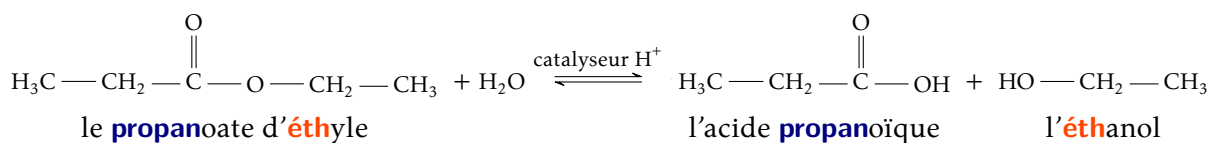
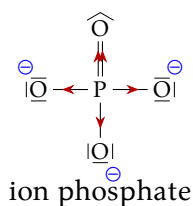


FIG. 3 – L'hydrolyse d'un ester est la réaction **inverse** de l'estérification. C'est une réaction lente, avec une constante proche de $1/4$.

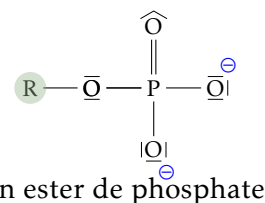
I.3. Esters de phosphates

L'ion phosphate est constitué d'un atome de phosphore *hypervalent*, c'est-à-dire comportant davantage de doublets liants que ne le prévoit la règle de l'octet.

Entouré de quatre atomes d'oxygène, le phosphore subit un très fort **effet inductif attracteur** qui l'appauvrit en électrons et fait de lui un atome **très électrophile**.



Il peut réagir de la même façon que le carbone d'un groupe acide carboxylique, en subissant une estérification avec un alcool $\text{R}-\text{OH}$. Le résultat est **un ester de phosphate**.



Cette estérification joue un rôle fondamental dans le métabolisme. En biochimie, on désigne par *phosphorylation* la fixation d'un groupe phosphate sur une molécule organique, comme ici un alcool.

Par exemple, le métabolisme du glucose débute par sa transformation en glucose-6-phosphate grâce à une molécule d'ATP.

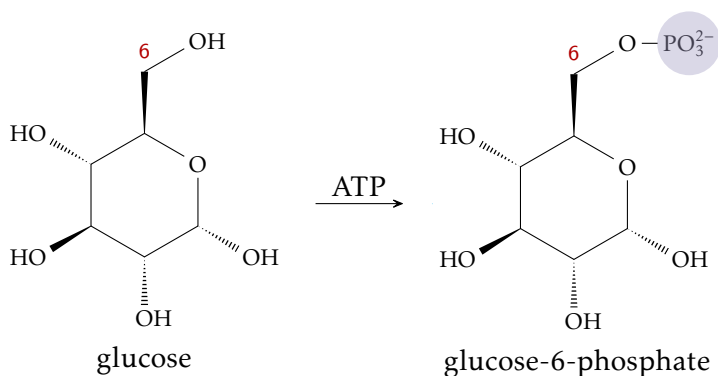


FIG. 4 – Phosphorylation du glucose en glucose-6-phosphate. C'est une estérification entre un groupe phosphate et une fonction alcool du glucose (portée par le carbone n° 6).

I.4. Saponification

La saponification est **une hydrolyse en milieu basique**.

La **FIG. 5** donne un premier exemple de saponification d'un ester simple.

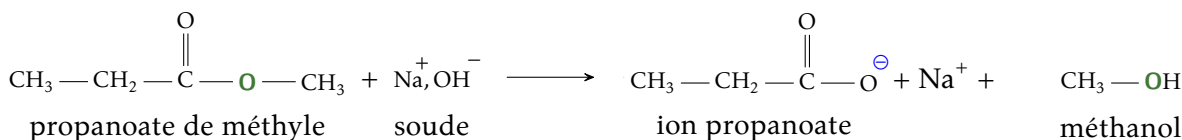


FIG. 5 – Saponification d'un ester simple.

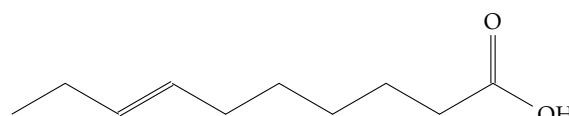
L'ion OH^- , nucléophile, se fixe sur le carbone de la fonction acide carboxylique. La liaison simple $\text{C}-\text{O}$ de l'ester se brise.

Contrairement à une hydrolyse classique, la saponification est **une réaction totale** (mais lente).

II. Triglycérides

II.1. Acides gras

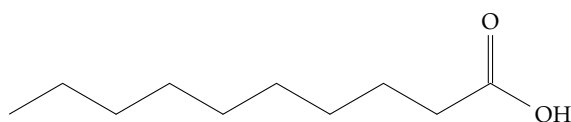
Un **acide gras** est un acide carboxylique comportant **une longue chaîne carbonée**. On les écrit souvent sous une forme abrégée.



un acide gras ($C_9H_{17}-COOH$)

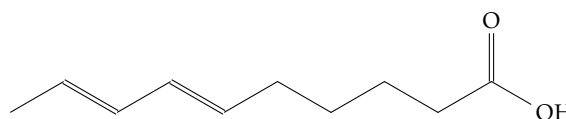
On distingue deux catégories d'acides gras.

Les acides gras **saturés** ne comportent **aucune liaison $C=C$** .



un acide gras **saturé** ($C_9H_{19}-COOH$)

Les acides gras **insaturés** comportent **une ou plusieurs liaisons $C=C$** , qu'on appelle des **insaturations**.



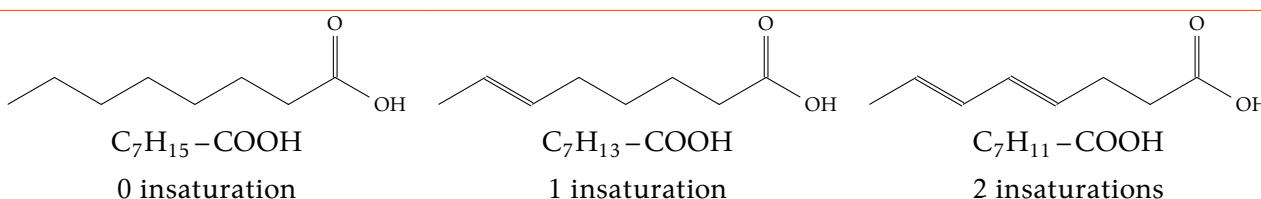
un acide gras **insaturé** ($C_9H_{15}-COOH$)

Les acides gras **saturés** s'écrivent sous la forme $C_nH_{2n+1}-COOH$.

Les acides gras **insaturés ne s'écrivent pas** sous la forme $C_nH_{2n+1}-COOH$.

En effet, chaque ajout d'un carbone dans la chaîne s'accompagne de 2 atomes H supplémentaires. Seul le 1^{er} carbone comporte 3 atomes H.

En effet, **chaque insaturation présente entraîne l'absence de 2 atomes H**, par rapport à l'écriture d'un acide gras saturé contenant autant de carbones.



TAB. 1 – Écriture abrégée des acides gras insaturés, en fonction du nombre d'insaturations.

Ainsi, l'écriture abrégée conserve l'information sur le nombre de liaisons doubles (mais pas sur leur position dans la chaîne).

Nutrition.

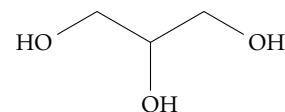
Les acides gras saturés et insaturés présentent des différences dans leurs propriétés physico-chimiques et dans leur métabolisation.

Plus il y a d'insaturations, plus la température de fusion est basse, c'est-à-dire que les acides gras saturés sont plutôt solides, et les insaturés plutôt liquides (cela dépend aussi de la longueur de la chaîne).

Les acides gras insaturés sont à privilégier dans l'alimentation.

II.2. Synthèse de triglycérides

Le **glycérol** est un trialcool. En nomenclature conventionnelle, son nom est le **propan-1,2,3-triol**.



Définition

Un **triglycéride** est un triester formé à partir d'**acide gras** et de **glycérol**.

Les triglycérides sont les principaux constituants des matières grasses naturelles (huiles, beurre...).

Une estérification entre un acide gras et le glycérol produit un triglycéride.

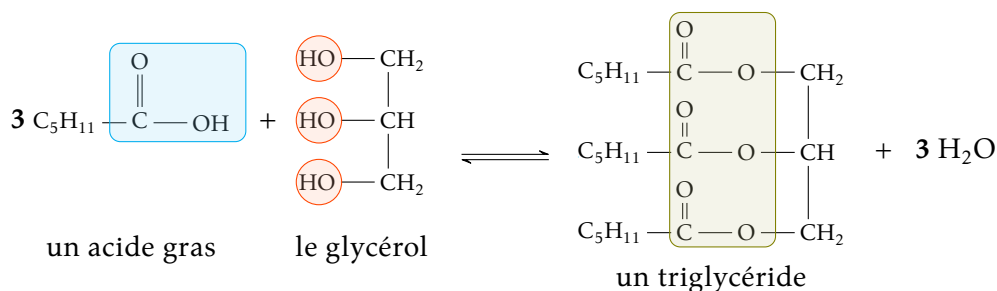
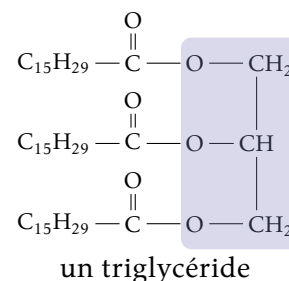


FIG. 6 – Exemple de synthèse d'un triglycéride. Noter la stœchiométrie de la réaction : 3 mol d'acide réagissent avec 1 mol de glycérol, ce qui produit 1 mol de triglycéride et 3 mol d'eau.

3 molécules d'acide gras réagissent avec les 3 fonctions alcool du glycérol.

L'**hydrolyse acide d'un triglycéride** est la réaction inverse.

II.3. Saponification d'un triglycéride

Appliquée à un triglycéride, la saponification permet de synthétiser un **savon**. En effet, un ion carboxylate à longue chaîne carbonée possède les propriétés d'un savon (pouvoir moussant, détergent.)

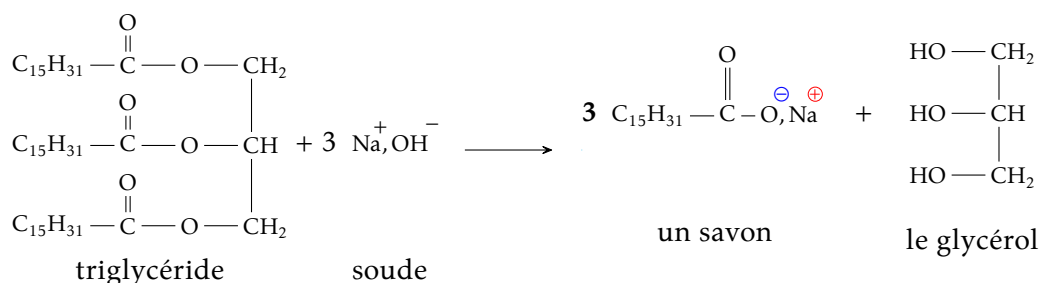


FIG. 7 – Saponification d'un triglycéride. Noter la stœchiométrie : chaque mol de triglycéride réagit avec 3 mol de soude, et produit 3 mol de carboxylate de sodium.

Remarque.

La présence d'huile dans certains savons (huile d'olive, par exemple) est liée au fait que les huiles végétales servent de source de triglycérides, et qu'il peut rester des traces d'huile en excès en fin de réaction.

III. Amides

Le groupe fonctionnel amide peut être créé par réaction entre un acide carboxylique et une amine.

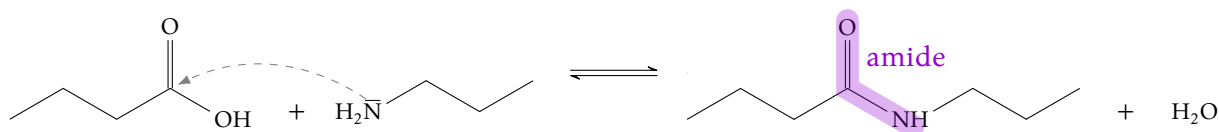


FIG. 8 – Synthèse d'un amide.

Si les deux réactifs sont des **acides aminés**, le produit obtenu est un **dipeptide**.

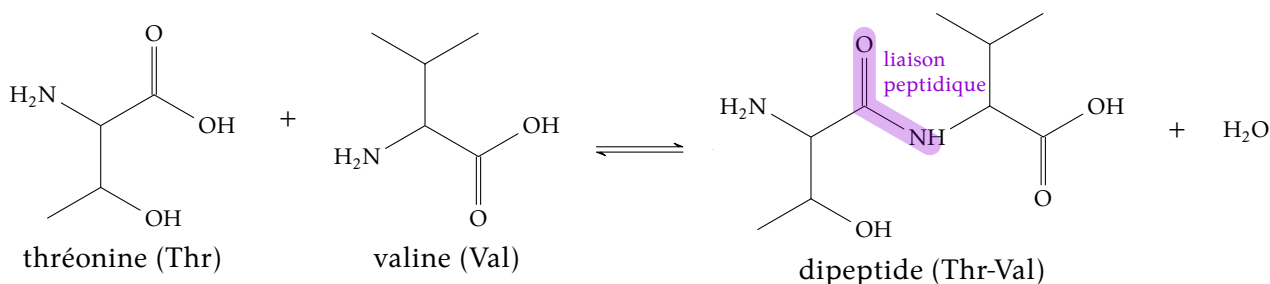


FIG. 9 – Synthèse d'un dipeptide, que l'on peut nommer en s'appuyant sur le code à 3 lettres des acides aminés. Puisque le produit obtenu comporte un groupe carboxyle et un groupe amino disponibles, la même réaction peut se poursuivre avec d'autres acides aminés pour donner des peptides de plus en plus grands.

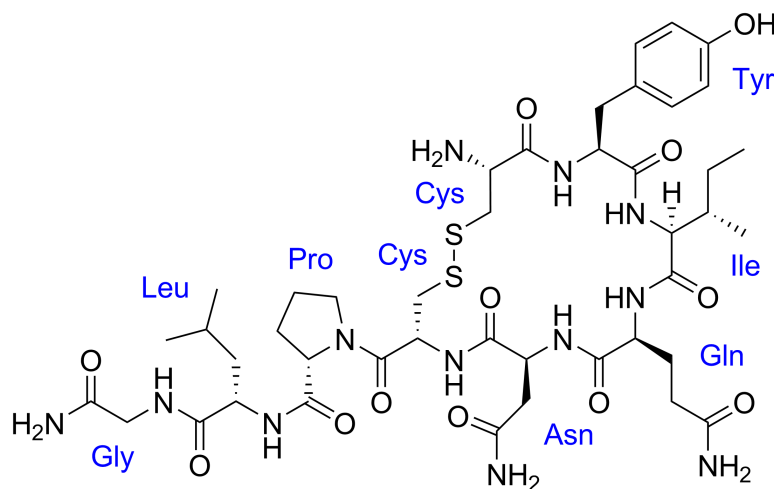


FIG. 10 – Structure de l'ocytocine, un peptide constitué de 9 acides aminés. Crédits : Wikipedia/Edgar181.

Cette réaction chimique est lente, parce que le groupe carboxyle est peu électrophile, et le groupe amino peu nucléophile. C'est pourquoi il est préférable de faire la réaction en deux étapes, en transformant d'abord l'acide carboxylique en un chlorure d'acide, beaucoup plus électrophile (FIG. 11).

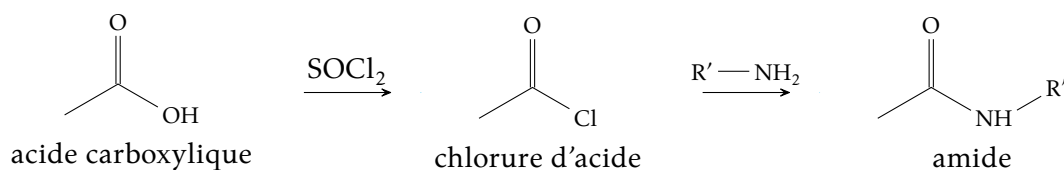


FIG. 11 – Formation d'un amide avec passage par un chlorure d'acide.

IV. Polymérisations

Définition : un polymère

Les **polymères** sont des macromolécules constituées d'un groupe d'atomes (le motif) répété un très grand nombre de fois.

Il existe des polymères **naturels** (soie, laine, coton...) et des polymères **synthétiques** (nylon, plastiques...).

On peut produire :

- des **polyesters** par une succession de réactions d'estérification.
- des **polyamides** par une succession de réactions formant des amides.

La formule d'un polymère est écrite avec des parenthèses contenant le motif répété ; ces parenthèses sont traversées par des liaisons covalentes. L'indice n de la parenthèse finale symbolise le nombre de répétitions du motif.

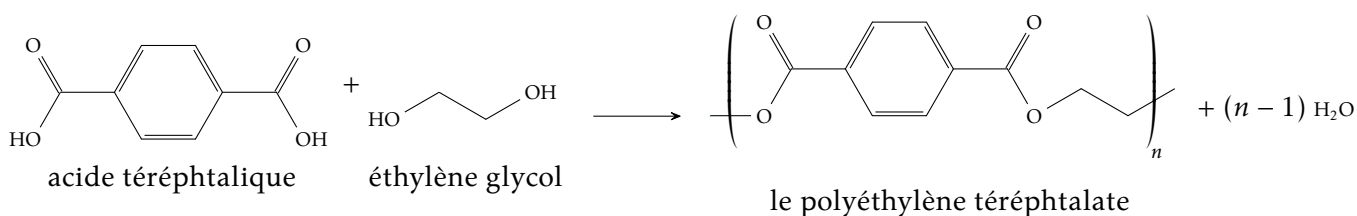


FIG. 12 – Synthèse d'un **polyester**. Les réactifs sont un acide carboxylique et un alcool, tous les deux **bifonctionnels**, ce qui permet de répéter l'estérification.

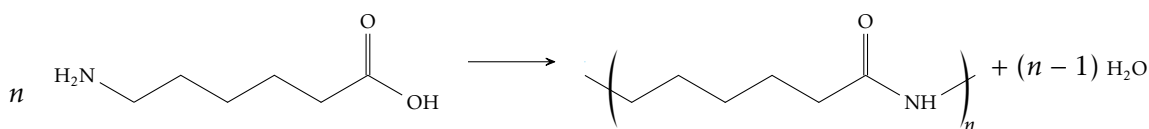


FIG. 13 – Synthèse d'un **polyamide**.

Vocabulaire.

monomères. C'est le rôle joué par la ou les petites molécules qui se lient pour former un polymère.

motif. C'est le groupe d'atomes qui est répété dans la structure du polymère. Il est écrit entre parenthèses dans sa formule.

degré de polymérisation. C'est le nombre de fois qu'un motif est répété dans le polymère. Il peut atteindre des centaines ou des milliers.