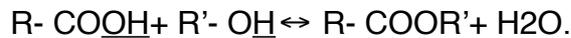


Estérification= acide+ alcool.

Cet acide peut être carboxylique (a) ou minéral (b).

(a): R- COOH

L'alcool va fournir le H⁺, tandis que l'acide carboxylique va fournir le OH⁻, ce qui donne:

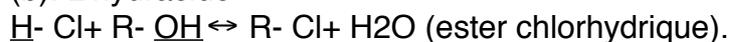


Cette réaction est possible dans les deux sens mais elle est favorisée de gauche à droite comme nous l'avons représenté.

L'estérification est favorisée avec un alcool primaire (44 à 46%), un peu moins avec un alcool secondaire (16 à 17%) et encore moins avec un alcool tertiaire (1 à 2%).

Avec un acide acétique et un alcool primaire, 0,5 moles d'ester sont formées à l'équilibre, avec un alcool secondaire, 0,6 moles et avec un alcool tertiaire, 0,05 moles.

(b): L'hydracide



L'estérification est favorisée avec un alcool tertiaire plutôt que secondaire ou pire encore, primaire.

3. L'action des déshydratants.

Nécessite des catalyseurs chimiques en laboratoire ou des déshydratases dans l'organisme. La première synthèse possible des déshydratases sur les alcools est un carbure éthylénique (a) ou un étheroxyle (b).

(a): Nécessite au moins un hydrogène en position α .

Exemple:

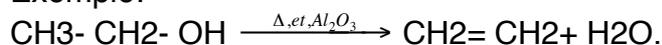


Schéma 1

L'on parle parfois de "trans élimination".

Cette réaction est quasiment spontanée avec les alcools tertiaires ce qui n'est pas le cas avec un alcool secondaire ou primaire.

(b): Caractère alcalin, libération de OH⁻. Consommation de deux molécules d'alcools.



Exemple:



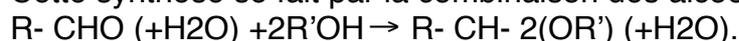
Ici, les deux molécules d'éthanol forment de l'éther médical, aussi appelé sulfurique du fait que la réaction est catalysée par H₂SO₄.

Si l'on prend un alcool primaire et un alcool tertiaire, la réaction sera quasi-spontanée.

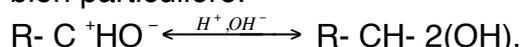
4. Synthèse des hémi- acétals et des acétals.

Confère la chimie des glucides.

Cette synthèse se fait par la combinaison des alcools et des aldéhydes:



Du fait de leur groupement carbonyle, les aldéhydes ont une forme réactionnelle bien particulière.



L'eau sous forme d'ions va s'associer à C⁺ et O⁻ pour former de l'hydrate d'aldéhyde.

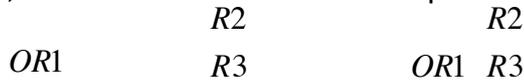
Rq: Forte tendance à redonner aldéhyde + eau.

S'il y a des alcools:



Ceci est la formule générale d'un héli- acétal.

Pour former un acétal, il faut poursuivre la réaction grâce à une autre molécule d'alcool, semblable ou différente à la première:



L'alcool tertiaire opère selon le mode alcalin puisqu'il libère OH^- .

5. Oxydation des alcools (surtout primaire et secondaire).

Le produit sera différent si l'on opère avec un alcool primaire ou secondaire.

C'est une oxydation indirecte puisque c'est une déshydrogénation par catalyseurs chimiques ou biologiques. Elle s'opère en deux temps en commençant par le caractère acide:

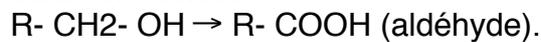
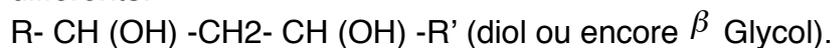


Schéma 2

Il s'agit de la même réaction avec un alcool secondaire sauf que le produit ne sera plus un aldéhyde mais une cétone.

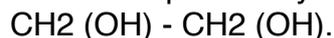
Polyols: Plusieurs groupements hydroxyles sont portés par des carbones saturés différents:



Exemple: Un ribose dans l'ARN est une molécule de sucre appartenant aux pentoses car doté de 5 carbones: Ribose sous sa forme linéaire:

Schéma 3

Diol: Exemple: L'éthylène glycol qui est un α Glycol:



Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles des monoalcools sauf qu'il y a deux sites réactionnels. Mais, les α Glycols (a) et les β Glycols (b) ont des propriétés chimiques propres.

(a): Formation de complexe avec les métaux du à l'acidité des diols supérieure à celle des alcools:

Schéma 4

Triol: Exemple: Le glycérol (= propane- triol) ou la glycérine:

Schéma 5

Le propane- triol est souvent estérifié et lorsqu'il l'est trois fois, il forme la triglycérine (TG). Il faut savoir que les acides gras sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés composés de 4 à 32C. Pour les TG, ce nombre est réduit à 14 à 24C sachant que le nombre de carbone est pair. Un acide gras saturé signifie qu'il se compose de simples liaisons, et un acide gras insaturé signifie qu'il se compose de une ou plusieurs double liaisons.

Hydrolyse du TG donne du glycérol et des acides gras:

Schéma 6

Propriétés chimiques:

Oxydation d'une fonction alcool primaire ou secondaire par déshydrogénation par départ d'un ion hydrure:

Schéma 7

Le glucose lors de son catabolisme (digestion):

Schéma 8

2/ Estérification du glycérol.

Schéma 9

Les alcools primaires s'estérifient plus facilement que les alcools secondaires et a fortiori que les alcools tertiaires.

Nous allons étudier l'estérification du glycérol par deux acides minéraux différents.

Tout d'abord l'acide nitrique HNO₃:

Schéma 10

puis l'acide phosphorique H₃PO₄:

Schéma 11

Fonction thiol ou mercaptan:

R- SH est une fonction voisine de la fonction alcool R- OH car O et S sont des isostères c'est à dire qu'ils sont dans la même colonne dans la classification de Mendeleïev. Les thiols ont un caractère acide plus marqué que les alcools. Notons aussi que la liaison R-S est stable et que par conséquent elle ne subit que rarement une rupture.

Propriétés chimiques:

Estérification entre un thiol et un acide carboxylique:

$R-SH + R'-COOH \rightarrow R'-COSR$ (thioester).

Exemple: Acétyl coenzyme A (= Acétyl Co A).

Cf Schéma 8

Schéma 12

2/ Oxydation.

$2R-SH + 1/2 (O_2) \rightarrow R-S-S-R + H_2O$

Rq: Le disulfure S-S possède une liaison covalente forte.

Par oxydation des thiols, nous n'obtenons pas de fonctions semblables aux aldéhydes ou aux cétones comme avec les alcools bien que thiols et alcools soient semblable au point d'être considérés comme des isostères.

Cystéine/ Cystine est capitale dans les organismes vivants.

La cystéine est un acide aminé sur lequel se trouve une fonction thiol à une extrémité:

Schéma 13 a

Le système thiol- disulfure comporte deux fonctions thiols:

Schéma 13 b

Lors de son oxydation, il y a formation d'un pont disulfure. En effet, les deux cystéines sont oxydées en se polymérisant pour former la cystine:

Schéma 13 c

Le deuxième rôle du couple RedOx thiol- disulfure se fait ressentir chez certains peptides (au moins 2 acides aminés) tels que le glutathion avec ses 3 acides aminés:

Glu + Cys- (SH) +Gly.

Notons qu'ici, SH est sous forme réduite.

Le glutathion (G) élimine l'eau des globules rouges car délétère pour eux.

$2G- (SH) + H_2O \rightarrow G- S-S- G + H_2O$.

Ici, la fonction thiol (SH) par oxydation par déshydrogénation devient le disulfure S-S.

Les fonctions sont classées par ordre de priorité c'est à dire de la moins prioritaire à la plus prioritaire:

Alcane, alcène, alcyne, halogénure d'alkyle (R- X), éther-oxyde (R- O- R'), amine (R- \overline{N} <), alcool (R- OH) et phénol (cycle- OH), cétone, aldéhyde, nitrile (R- C \equiv \overline{N}),

= O

= O

R - C > O

amide (R- C - \overline{N} <), ester (R- C -O- R'), anhydride d'acide (R - C = O), acide carboxylique (R- COOH).