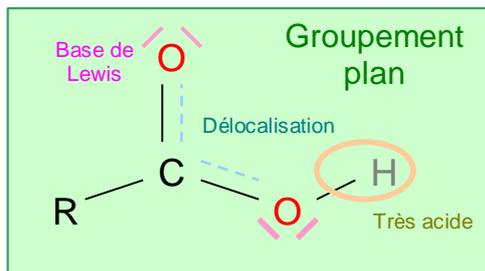


Les acides carboxyliques et dérivés

I Généralités

Cette fonction est très répandue dans les molécules biologiques et très utilisée dans l'industrie. C'est une fonction terminale, c'est-à-dire qu'elle termine une chaîne de carbone aliphatique.

A. Groupement carboxyle



B. Nomenclature

- à Chaîne aliphatique : **Acide** alcanoïque
- à Chaîne aromatique : **Acide** cycloalcanocarboxylique

Les acides carboxyliques ont souvent des noms triviaux

Nom officiel	Nom trivial
Acide méthanoïque	Acide formique (fourmi)
Acide éthanoïque	Acide acétique
Acide propanoïque	Acide propionique
Acide butanoïque	Acide butyrique (beurre)
Acide cyclohex-1,3,5-trienocarboxylique	Acide benzoïque
Acide éthandioïque	Acide oxalique

Remarque : Les acides carboxyliques qui ont plus de 10 atomes de carbones constituent les acides gras.

C. Propriétés physiques

Les acides carboxyliques peuvent former beaucoup de liaisons hydrogènes. Ceci leur confère une bonne stabilité, il faut donc fournir beaucoup d'énergie pour les dissocier. Ainsi la température d'ébullition des acides carboxyliques est plus élevée que celle des alcools et des alcanes.

Plus leur chaîne est longue, moins les acides sont faciles à dissocier. Ainsi, plus la chaîne est grande, plus leur température d'ébullition est élevée.

D. Solubilité

Plus la chaîne carbonée est longue, moins l'acide est soluble dans l'eau. Un *carboxylate* est quant à lui, toujours soluble dans l'eau. Ainsi :

à De 1 à 4 carbones, l'acide est soluble en toutes proportions

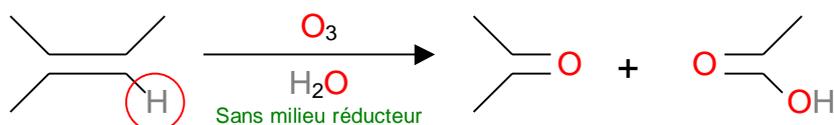
à Les aromatiques sont toujours insolubles

II Préparation des acides

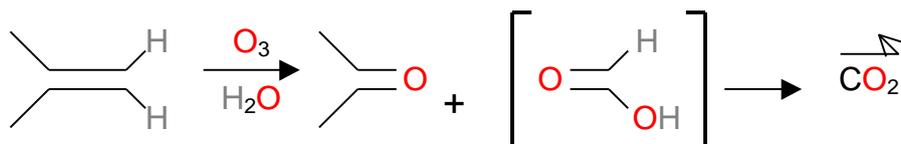
A. Oxydation des alcènes

à On peut utiliser les mêmes réactions sur les alcynes

I Ozonolyse :



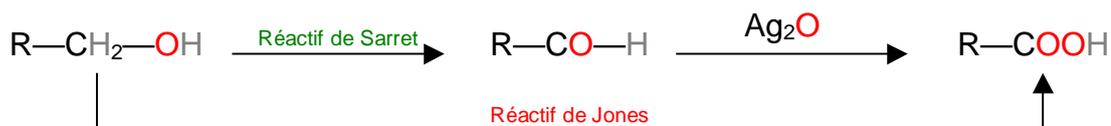
Remarque : s'il y a formation d'acide formique, celui-ci ne reste pas stable est devient du dioxyde de carbone



I On peut aussi utiliser KMnO_4 concentré à chaud

B. Oxydation des alcools

à Seuls les alcools primaires donneront des acides carboxyliques

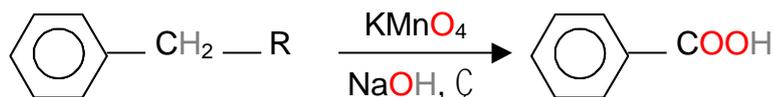


Réactif de Sarret : $\text{CrO}_3 + 2$ pyridines

Réactif de Jones : $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

C. Oxydation des alkylbenzènes

à On forme de l'acide benzoïque

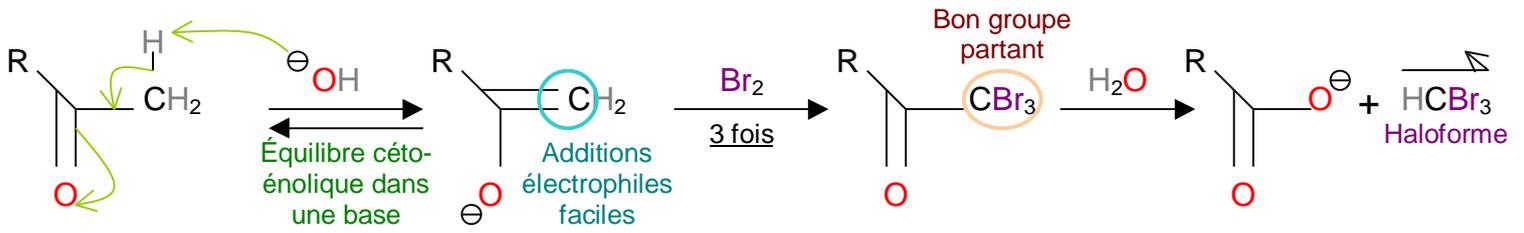


Remarque : la réaction est très difficile avec les alkyles tertiaires

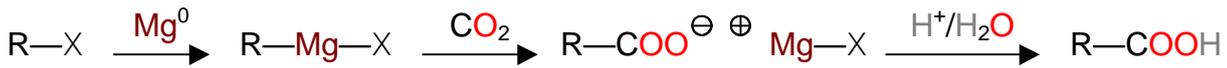
à On peut aussi utiliser $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à pH acide.

D. Oxydation des méthylcétones

I Réaction aux haloformes :

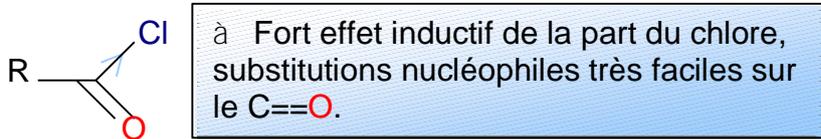


E. Organomagnésiens



F. Hydrolyse des dérivés d'acides

1) Chlorure d'acide

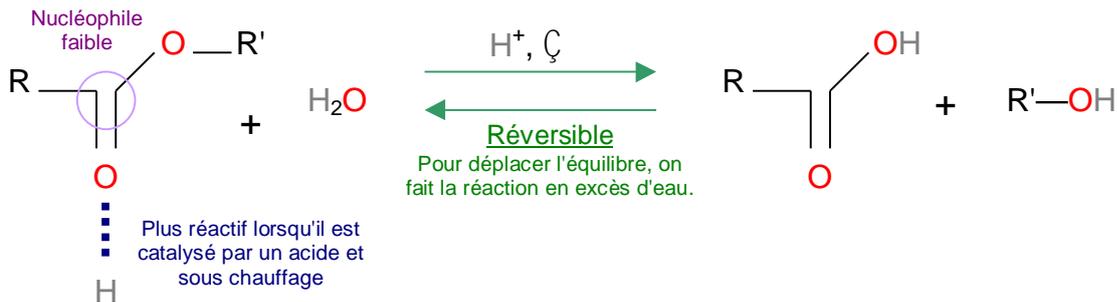


à Hydrolyse :

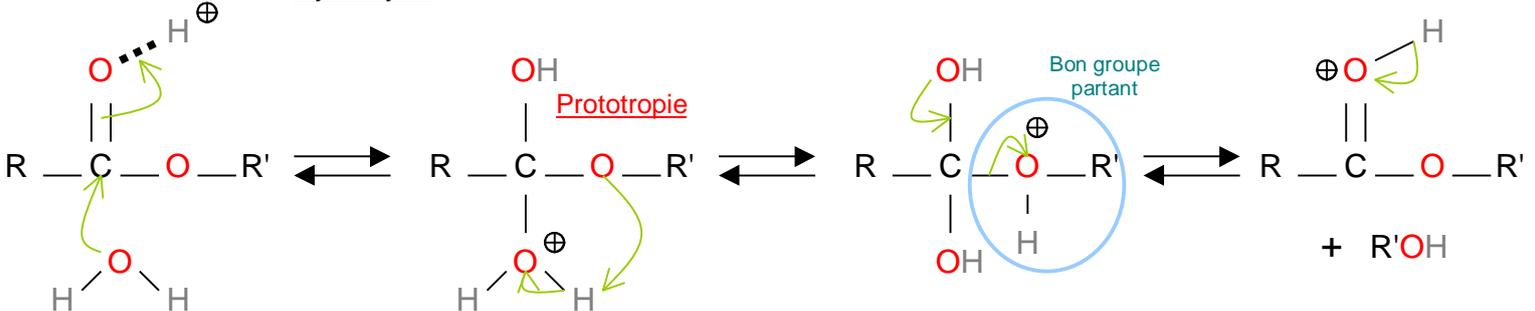


Remarque : une hydrolyse n'est pas une SN_1 , c'est une addition suivie d'une élimination.

2) Ester

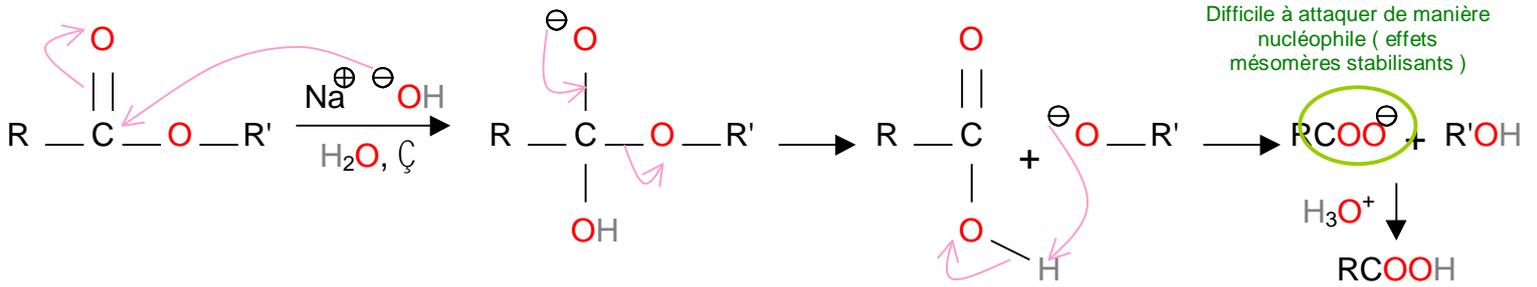


à Hydrolyse :

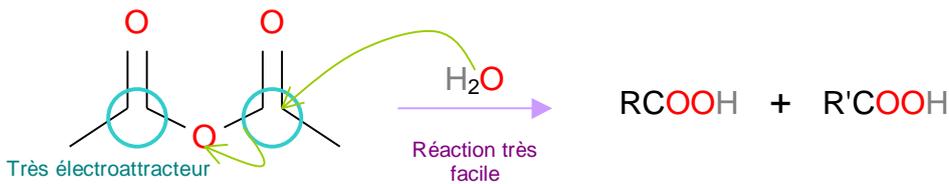


Remarque : Un R encombré défavorise cette réaction.

à Saponification :

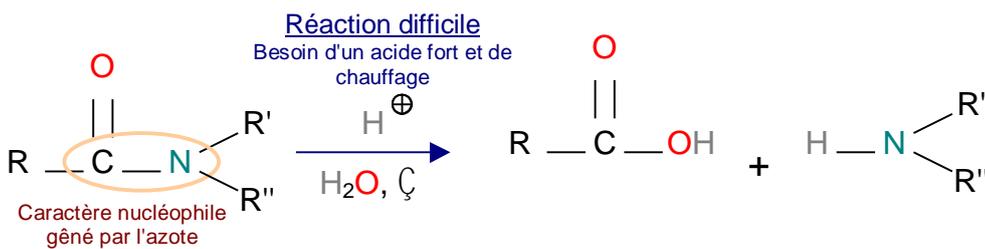


3) Anhydride d'acide

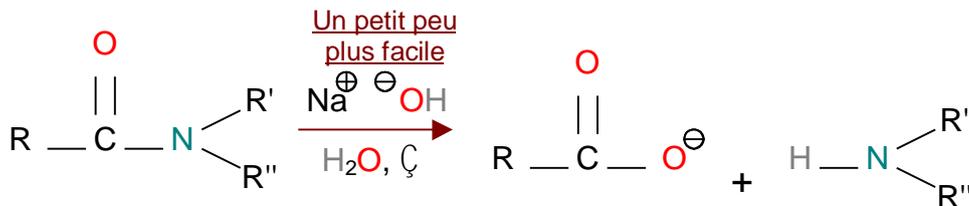


4) Amides

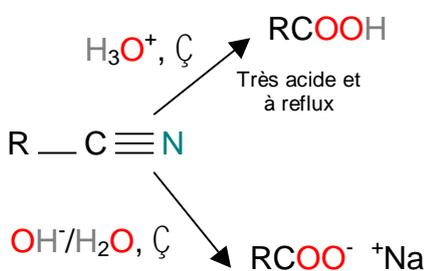
à Milieu acide :



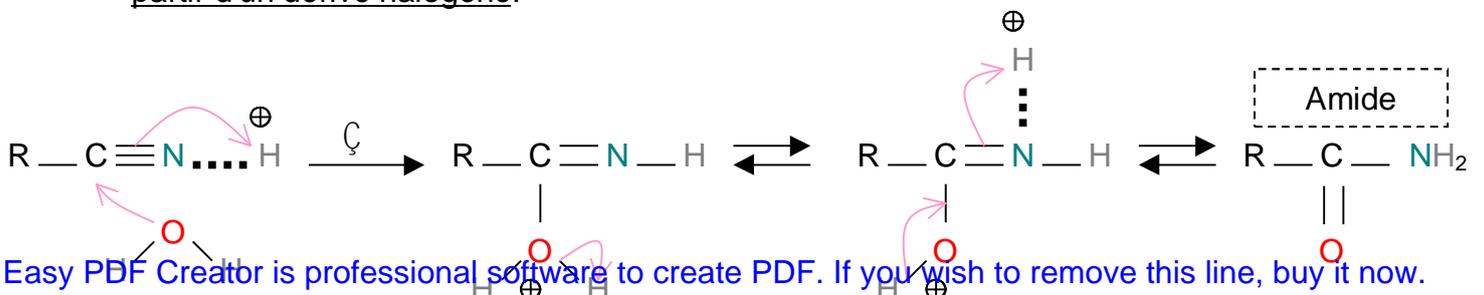
à Milieu basique :



5) Nitriles

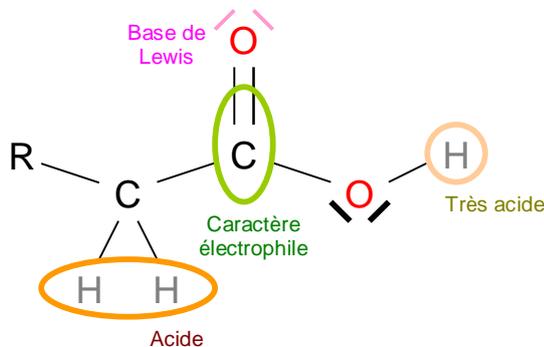


Remarque : Cette réaction est très intéressante car on obtient facilement un nitrile à partir d'un dérivé halogéné.

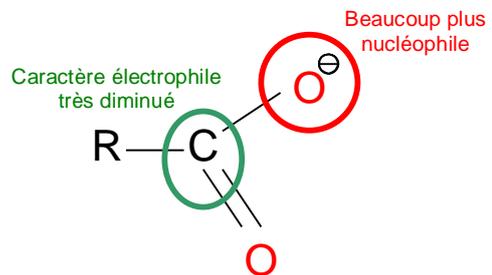


IV Réactivité

A. Particularités Chimiques



Acide carboxylique



Cette molécule a une équivalence infinie (même forme mésomère).

Carboxylate

B. Réactions dues au caractère acide

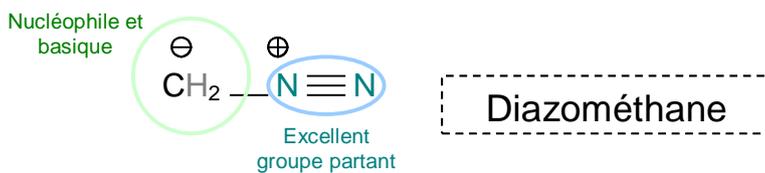
1) Avec les organomagnésiens

La réaction doit se faire dans un solvant anhydre afin d'empêcher la réaction violente du magnésium avec l'eau, et polaire qui a un effet stabilisant sur les magnésiens.

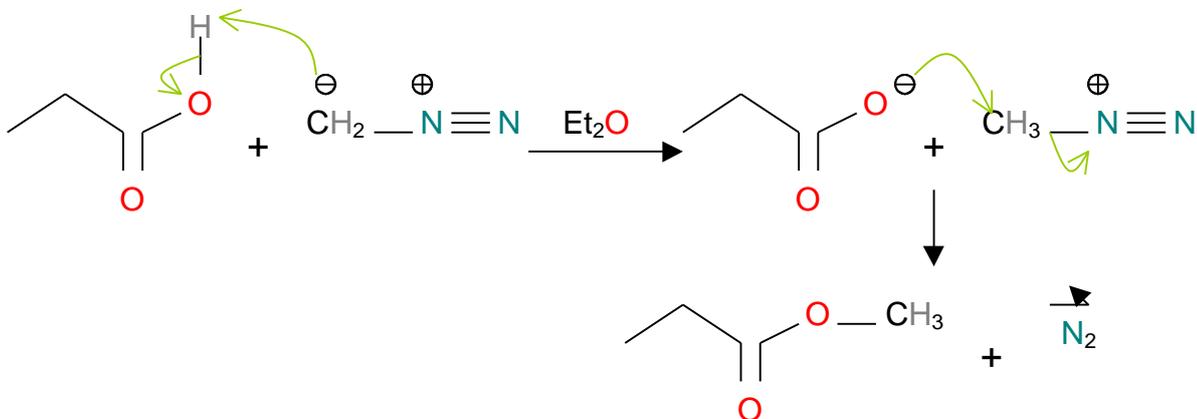
On n'observe qu'une réaction acido-basique.



2) Avec le diazométhane

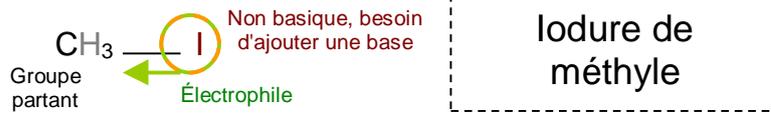


Ex :

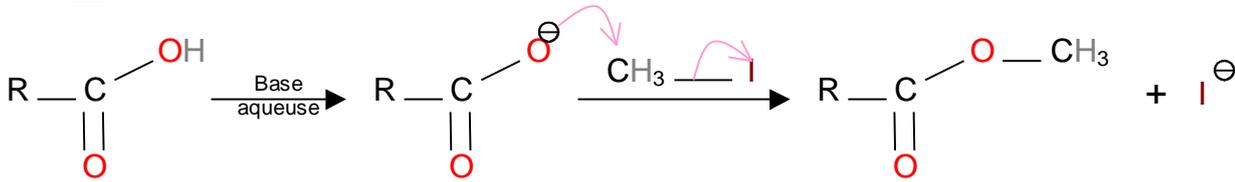


Remarque : C'est une réaction très rapide et très facile (explosive si non contrôlée), mais le diazométhane est hautement cancérigène.

3) Avec l'iodure de méthyle

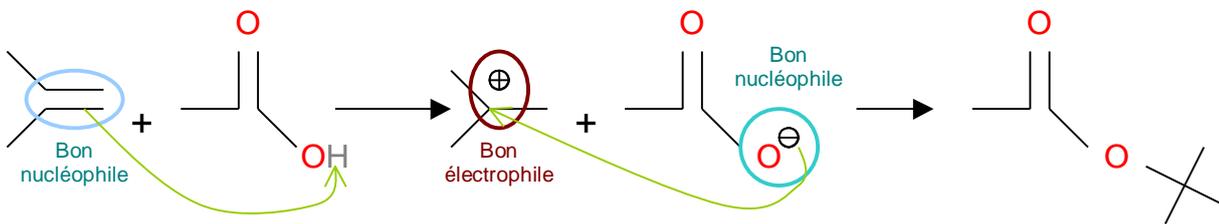


Ex :



Remarque : CH_3I est cancérigène

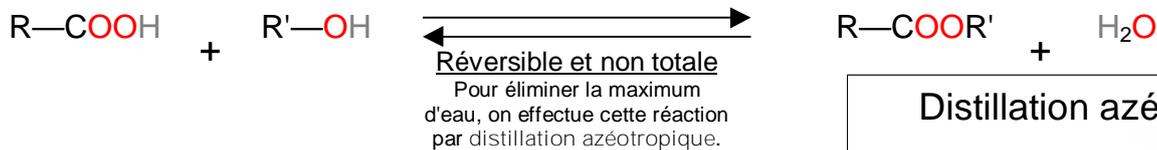
4) Avec les alcènes



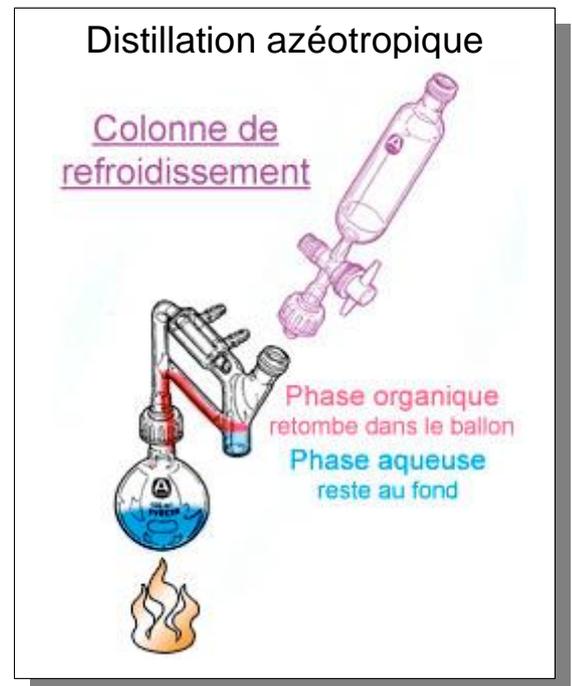
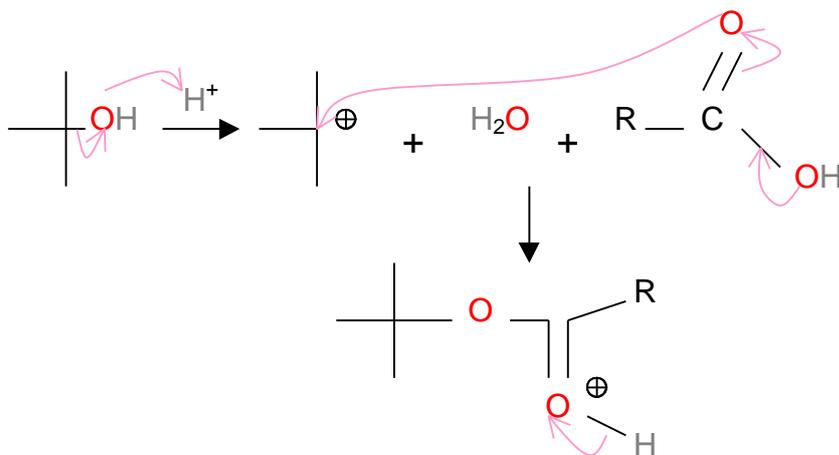
C. Réactions d'addition sur la fonction carbonyle

1) Estérification de Fischer

Seuls les alcools primaires et secondaires ont un rendement suffisant pour être employés.

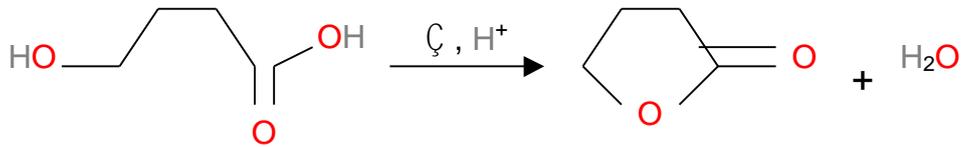


Avec les alcools tertiaires, une réaction parasite a lieu :

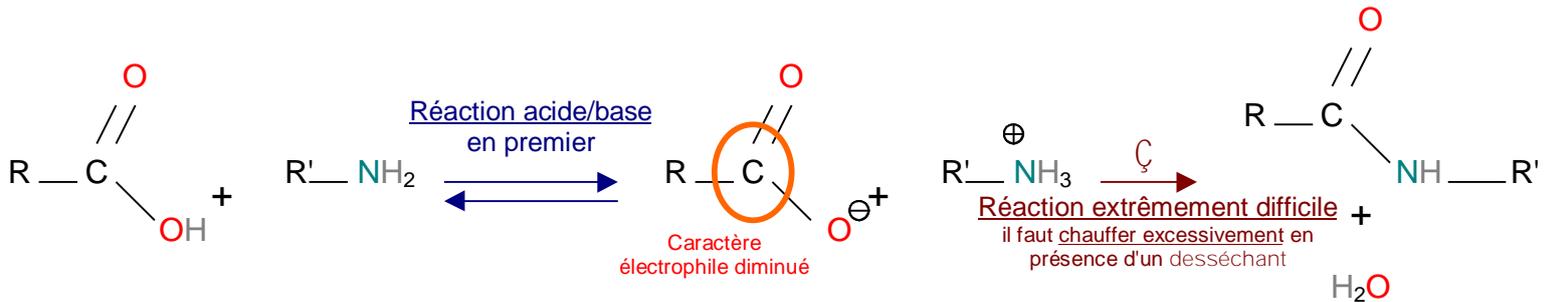


| Cas des lactones :

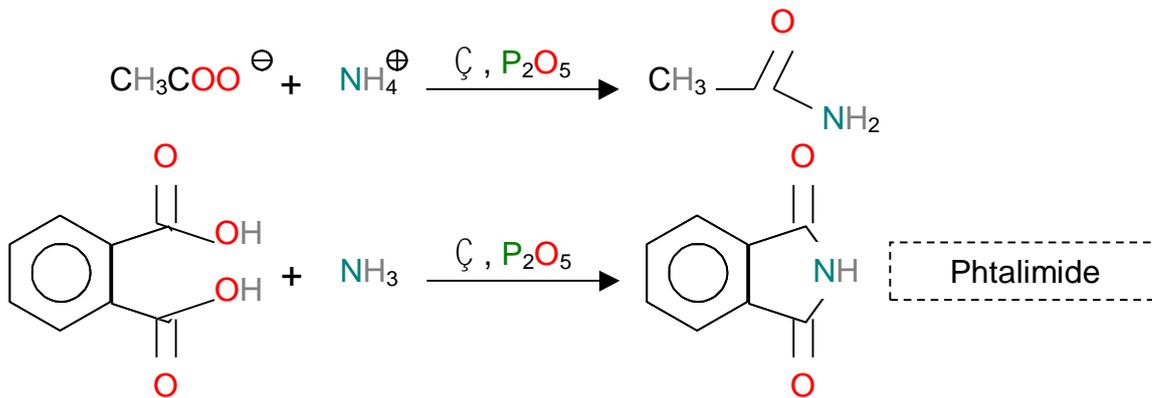
Ces molécules possèdent un groupement hydroxyle ainsi qu'un groupement carboxyle. La réaction qui s'effectue est alors intramoléculaire. Les cycles à 5 produits par cette réaction sont plus stables que les cycles à 6 atomes. Au delà ou en deçà, cette réaction est trop difficile.



2) Amidification

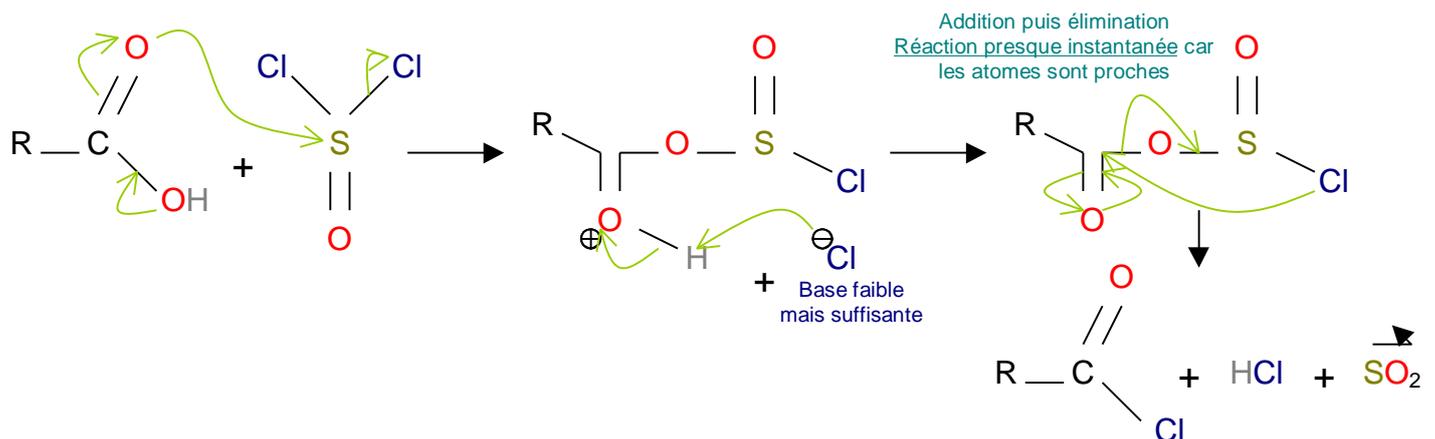
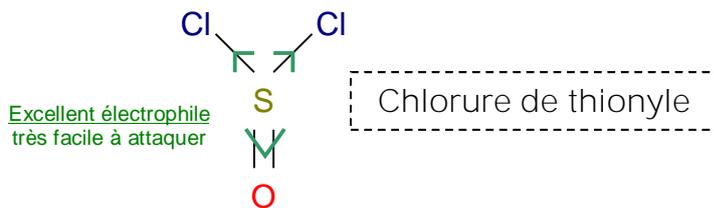


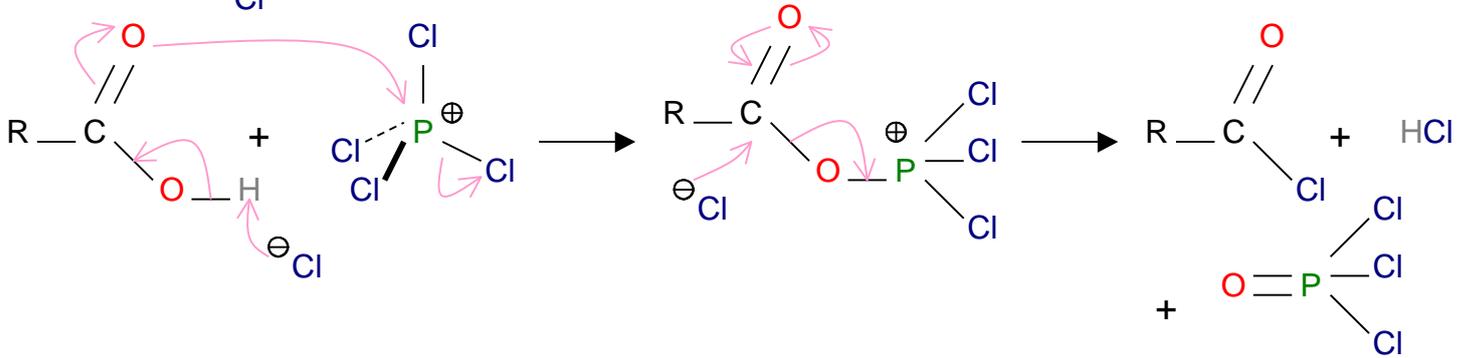
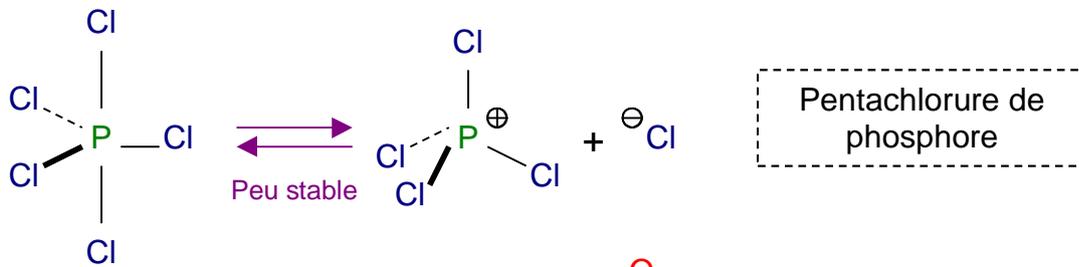
De manière industrielle, on peut obtenir :



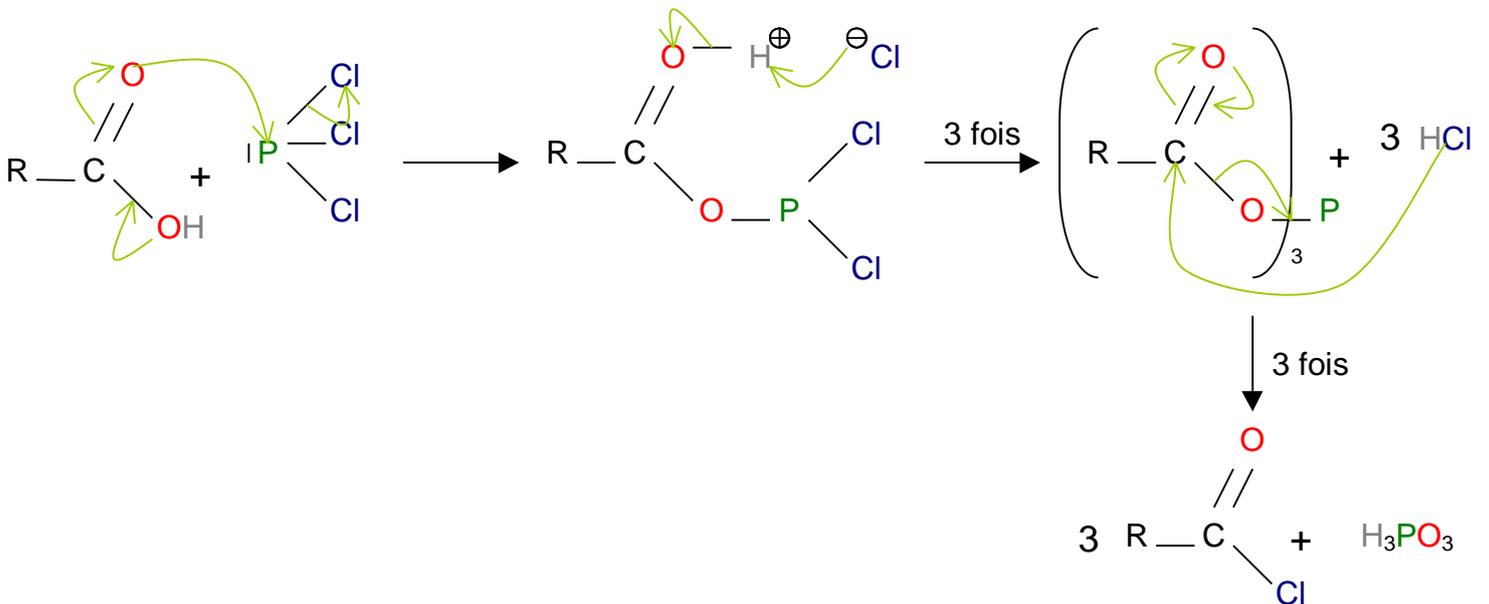
3) Formation de chlorure d'acide

Chlorures d'acides inorganiques :

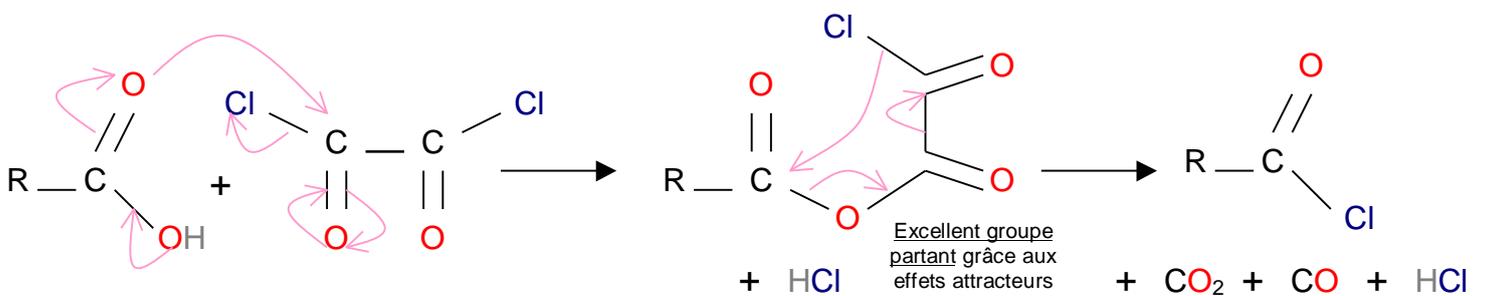




Avec Le trichlorure de phosphore, la réaction est toujours possible mais moins favorable.



I Chlorures d'acide organiques :



D. Réduction du carboxyle

1) Avec un métal

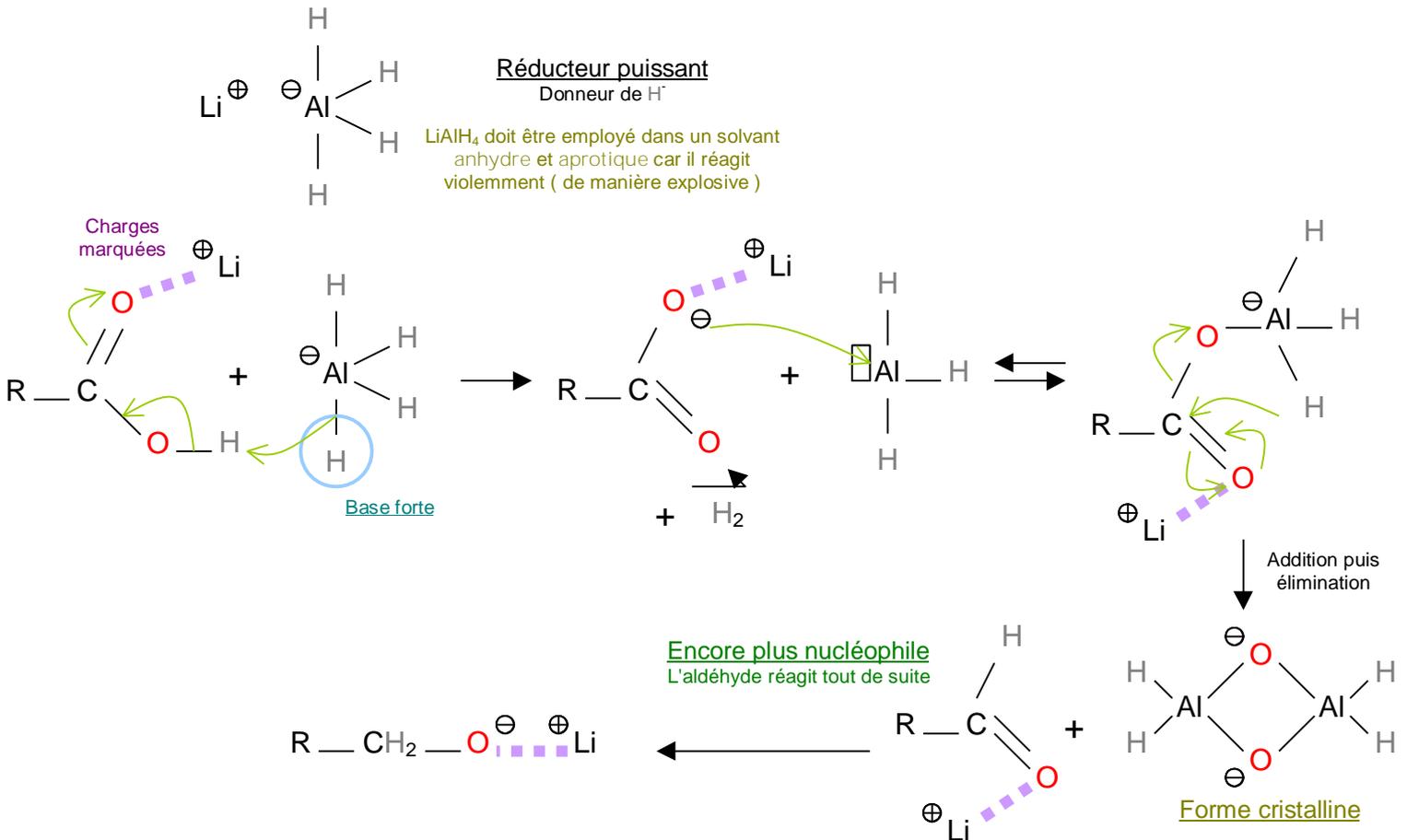
La réduction est trop difficile sur le carboxyle, on n'observe qu'une réaction acide/base entre l'acide et le métal. Cette particularité peut être mise à profit pour effectuer des attaques métalliques sur d'autres groupements sans toucher l'acide.

2) Dans du dihydrogène avec catalyseur

Il est presque impossible de réduire un acide, ou très difficilement avec H_2/Ni Raney.

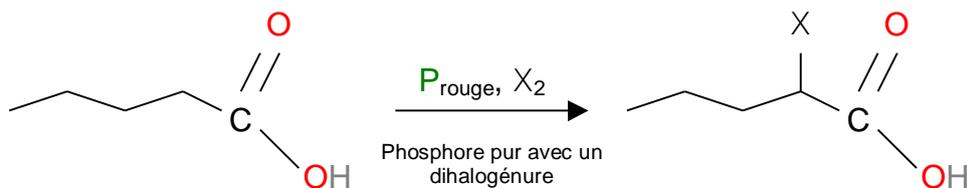
3) $LiAlH_4$

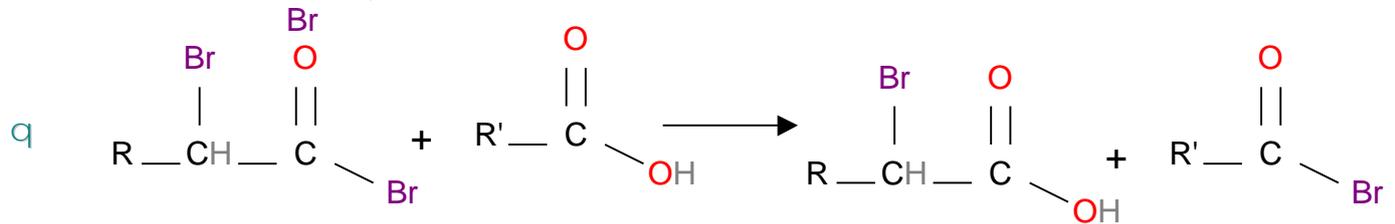
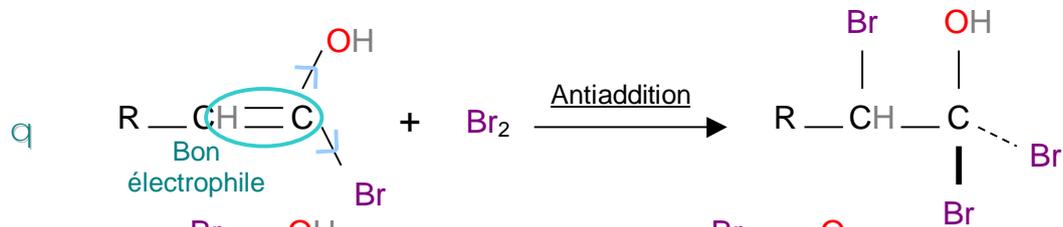
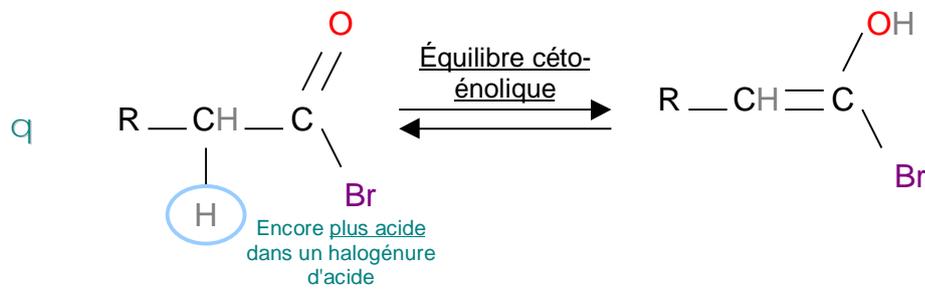
Remarque : $NaBH_4$ n'est pas un réducteur assez puissant pour réduire les acides



E. Réactions sur la position \tilde{N} du carboxyle

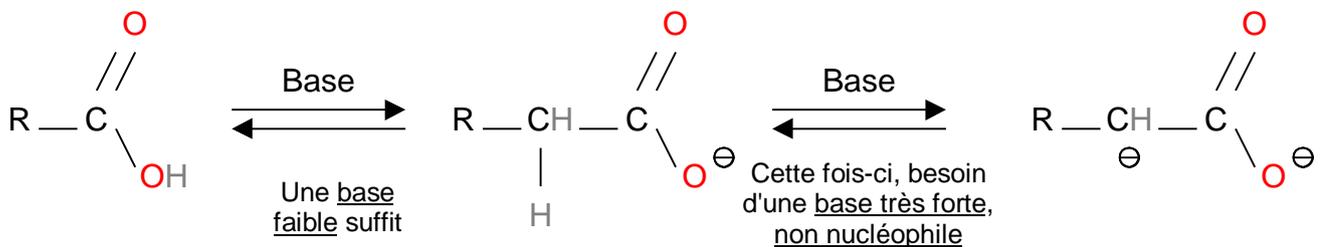
1) Halogénéation de Hell-Vollardt-Zelinski



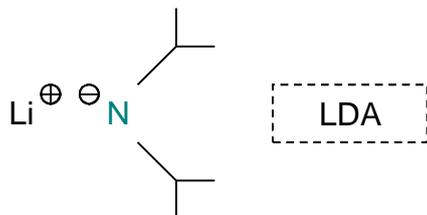


G
 Cette espèce est très intéressante pour effectuer des substitutions nucléophiles.

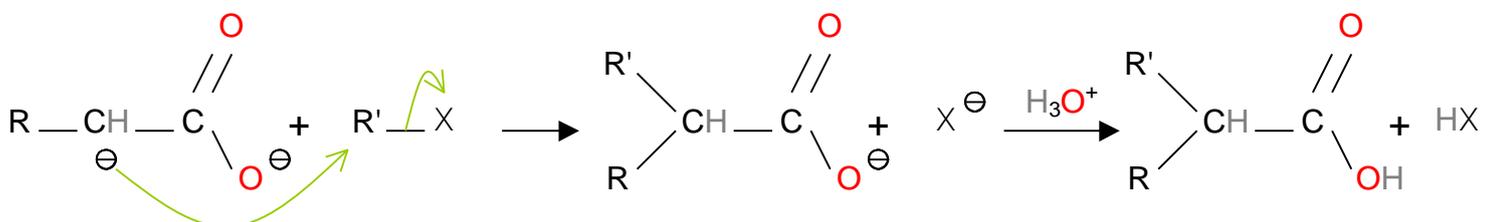
2) Dans une base



On utilise souvent des lithiens en tant que base forte non nucléophile. Attention, certains lithiens peuvent être nucléophiles ; pour limiter ce risque, on utilise souvent des lithiens encombrés, tels que le LDA (*Lithium Diisopropyl Amine*).



Une fois le double anion obtenu, il est très facile d'alkyler l'acide.



Remarque : il existe une légère compétition entre les deux anions. On peut alors protéger l'acide en l'estérifiant.

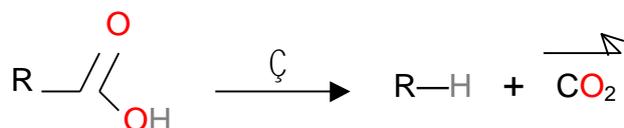
V Réaction de décarboxylation

A. Réaction de Ruzicha / réaction de Paris

La **connasse** de prof a effacé le tableau quand je suis arrivé ...

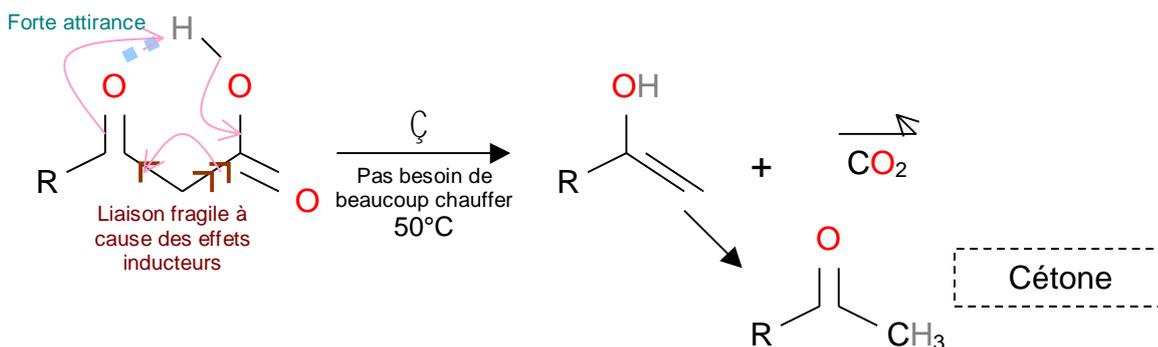
B. Décarboxylation par voie thermique

La réaction générale nous donne :

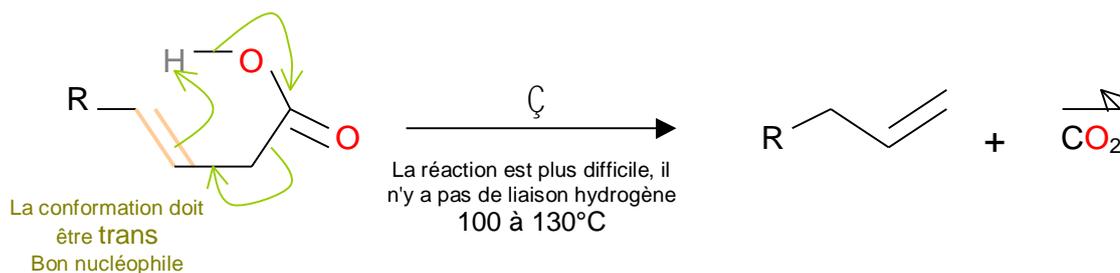


La facilité à effectuer la réaction dépendra de R.

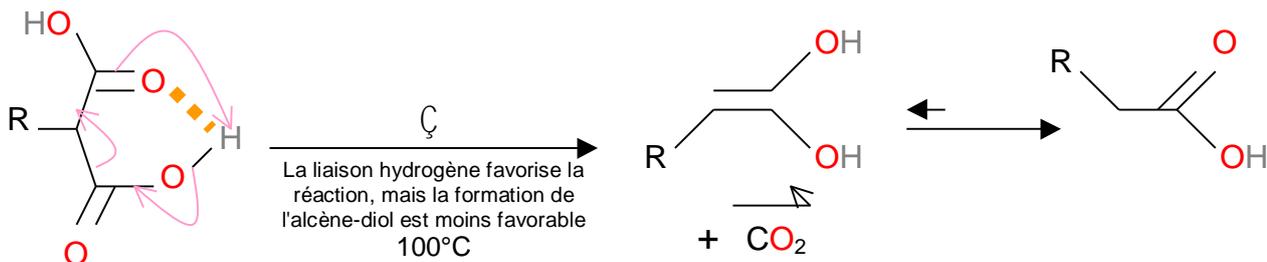
1) δ -cétacide



2) Alcène en δ

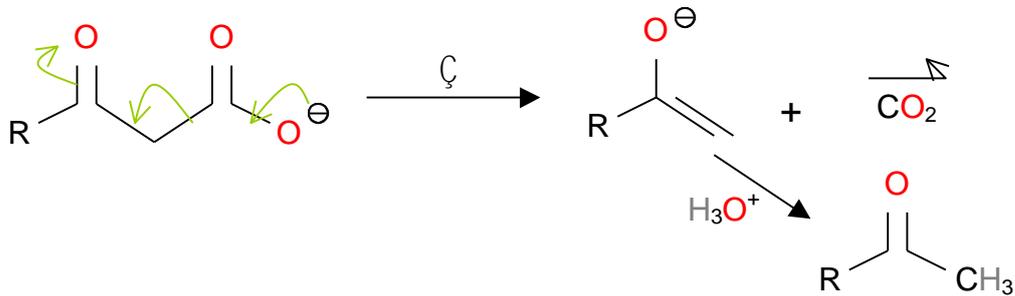


3) Diacide



C. Décarboxylation des carboxylates

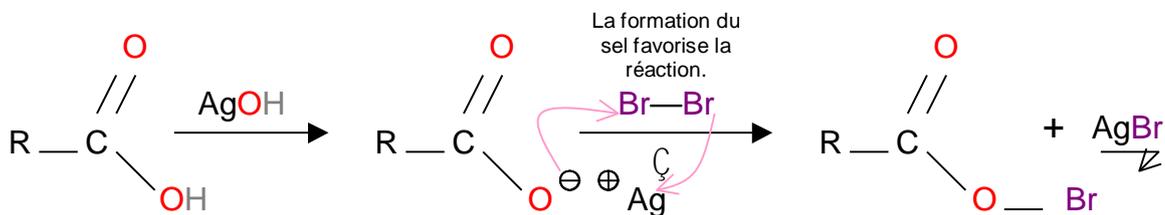
Pour les carboxylates d'une chaîne alkyle, la réaction est très difficile. Seule les carboxylates avec une cétone en α peuvent réagir.



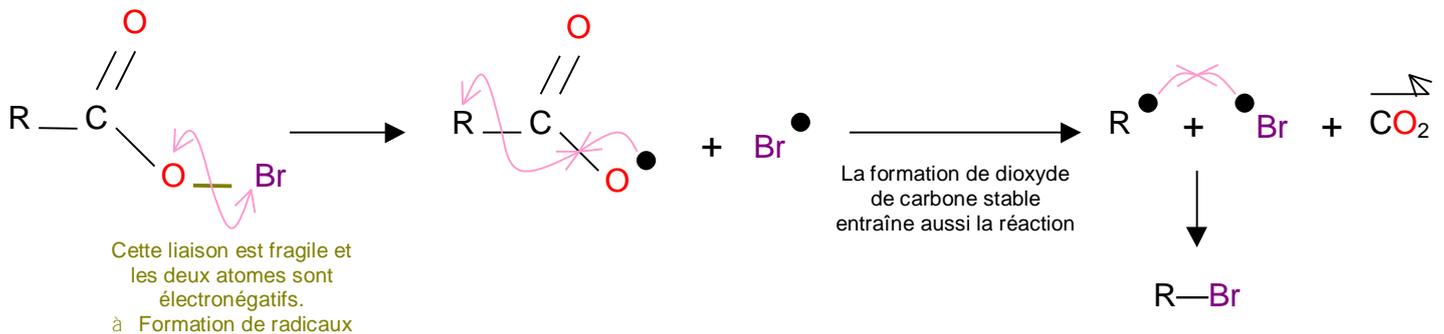
D. Décarboxylation de Hunsdiecker / Borodine

Cette réaction permet de passer d'un acide carboxylique à un dérivé halogéné.

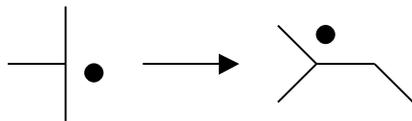
I Formation du sel :



I Coupure homolytique :



Attention aux réarrangements du radical R^\bullet :



Remarques : _ La réaction fonctionne mieux avec un alkyle primaire, moins bien avec un secondaire et encore moins avec un tertiaire.

_ Si R est un alcène, le dibrome réagit avec la double liaison en premier.

_ Si R est aromatique, un groupement attracteur sur le cycle favorisera la réaction, tandis qu'un groupement donneur l'inhibera.

E. Électrolyse de Kolbe

à Cette réaction s'effectue par électrolyse, au niveau de l'anode.

Plus R est substitué, moins le rendement est important.

