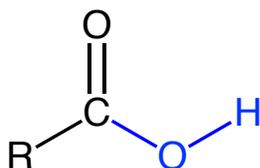
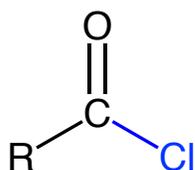


ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

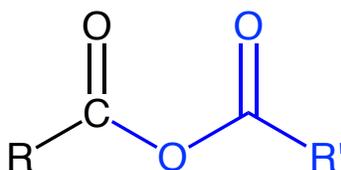
Introduction



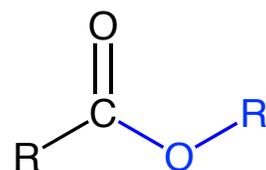
Acides carboxyliques



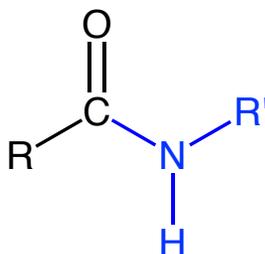
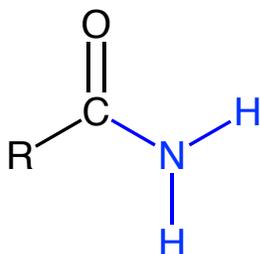
Chlorures d'acides



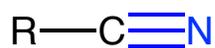
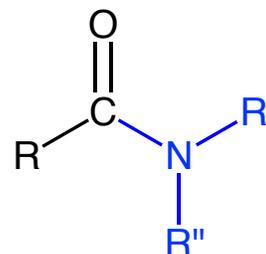
Anhydrides d'acides



Esters



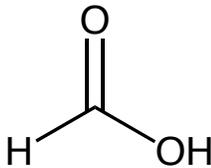
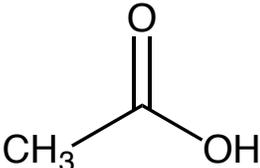
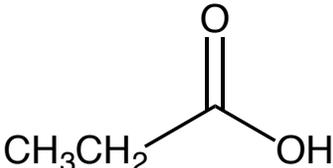
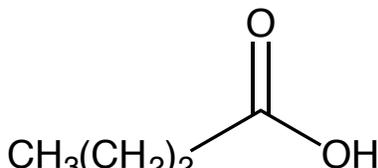
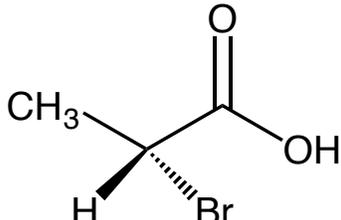
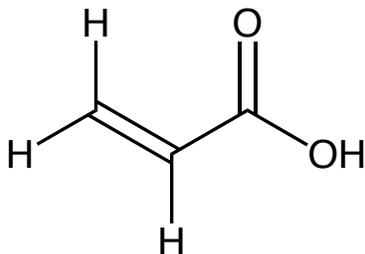
Amides



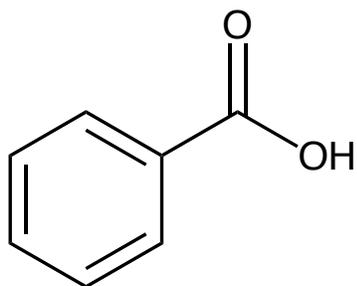
Nitriles

R = C sp^3 , sp^2 ou sp

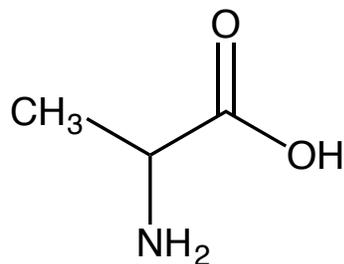
Nomenclature des acides carboxyliques

	<u>nom systématique</u>	<u>nom courant</u>
	acide méthanoïque	acide formique
	acide éthanoïque	acide acétique
	acide propanoïque	acide propionique
	acide butanoïque	acide butyrique
	acide (<i>R</i>)-2-bromopropanoïque	
	acide propénoïque	

Nomenclature des acides carboxyliques (suite)

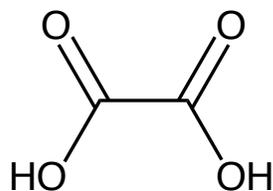
nom systématiquenom courant

acide benzoïque



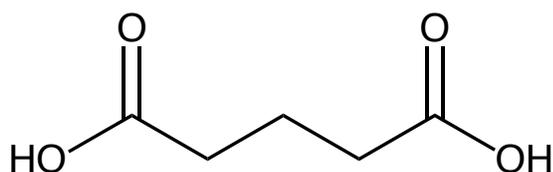
acide 2-aminopropanoïque

alanine

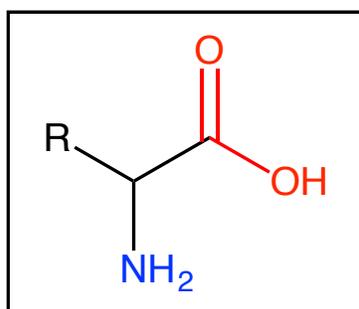


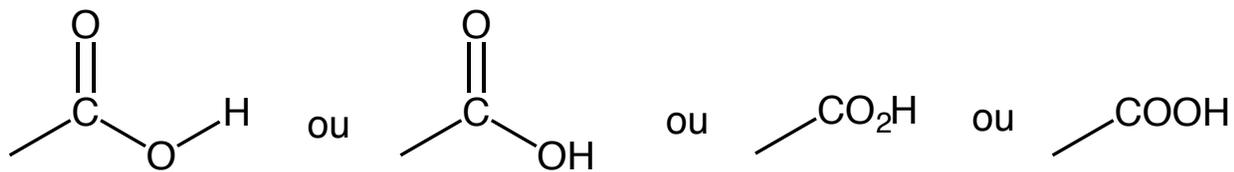
acide éthanedioïque

acide oxalique



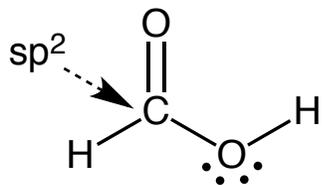
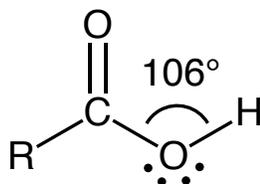
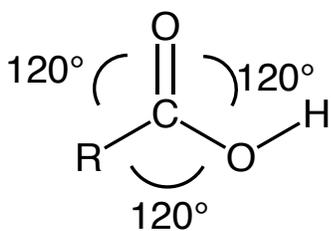
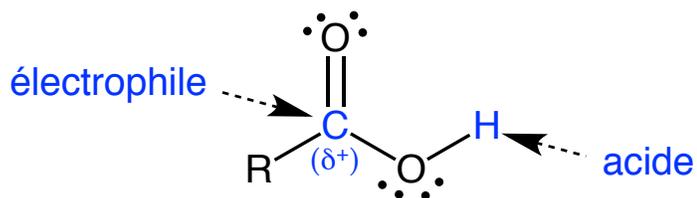
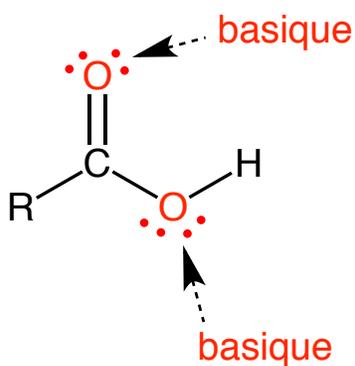
acide glutarique

acides α -aminés



= groupe carboxyle ou carboxylique

Structure



l'acide formique est une molécule plane !

Acidité des acides carboxyliques



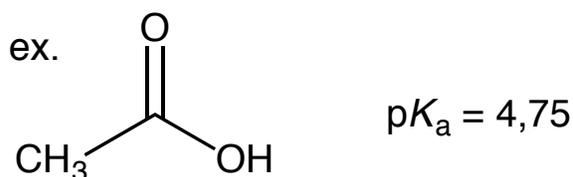
$$K_{\text{éq.}} = \frac{[\text{RCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K_{\text{éq.}} [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Plus R sera capable de stabiliser une charge négative, plus l'acide sera acide (K_a grand et $\text{p}K_a$ petit).

Les acides carboxyliques ont souvent des valeurs de $\text{p}K_a$ comprises entre 4 et 5.

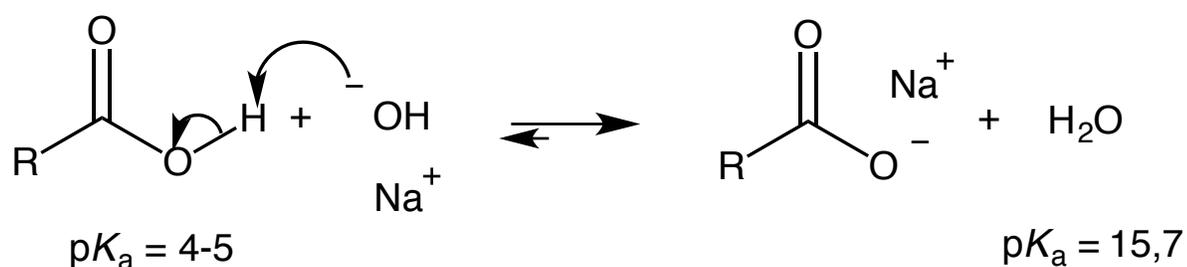


Dans le cas de groupes R particulièrement capables de stabiliser la charge négative dans l'ion carboxylate, les valeurs de $\text{p}K_a$ pourront être inférieures à 4-5.

Acidité des acides carboxyliques (suite)

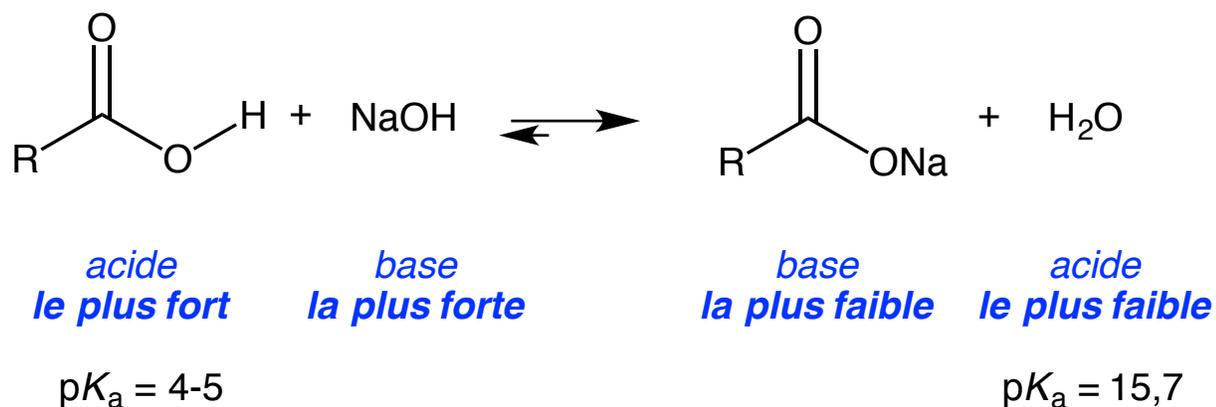
Une réaction acide-base (avec formation d'un sel) a lieu lorsqu'un acide carboxylique est mis en contact avec une base minérale ou organique.

Exemple 1



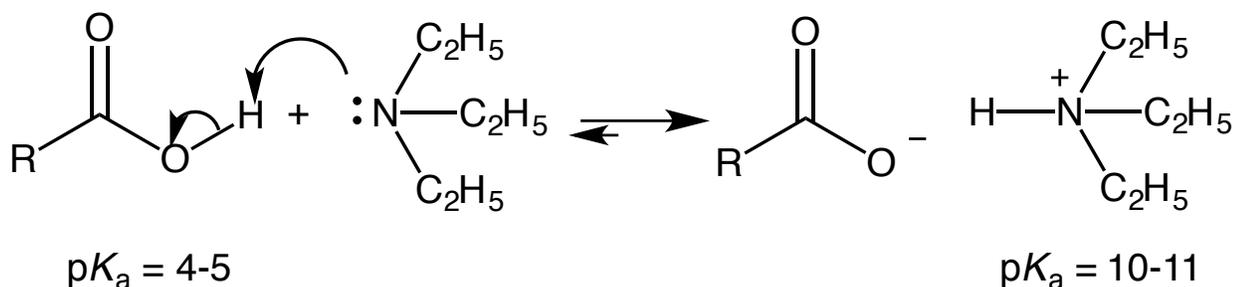
L'hydroxyde de sodium (base minérale) convertit complètement un acide carboxylique en carboxylate correspondant. Le contre-ion sodium ne fait pas partie fondamentalement des espèces acides ou bases en présence.

Raisonnement



Acidité des acides carboxyliques (suite)

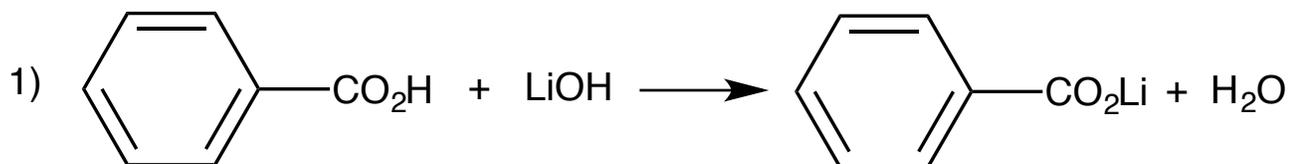
Exemple 2



La triéthylamine (base organique) convertit un acide carboxylique en carboxylate d'ammonium correspondant. L'ammonium est la forme acide conjuguée de l'amine.

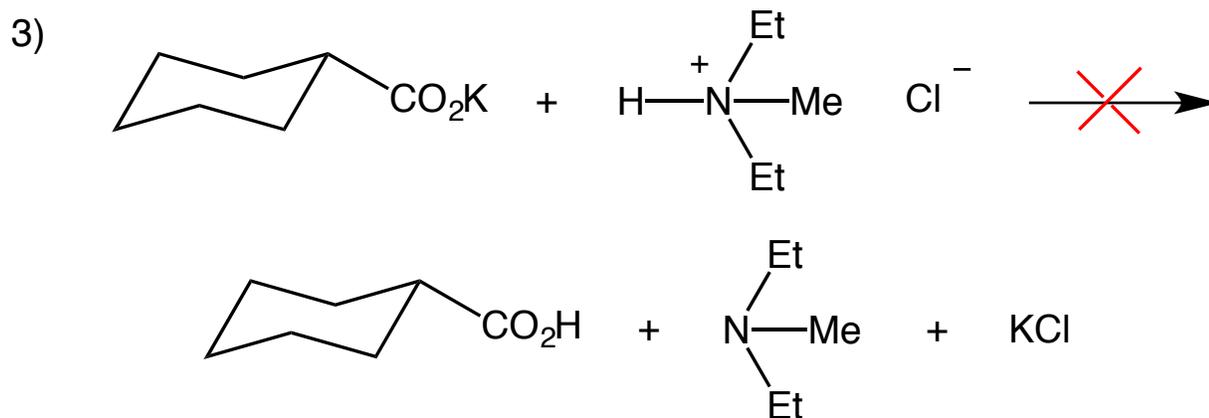
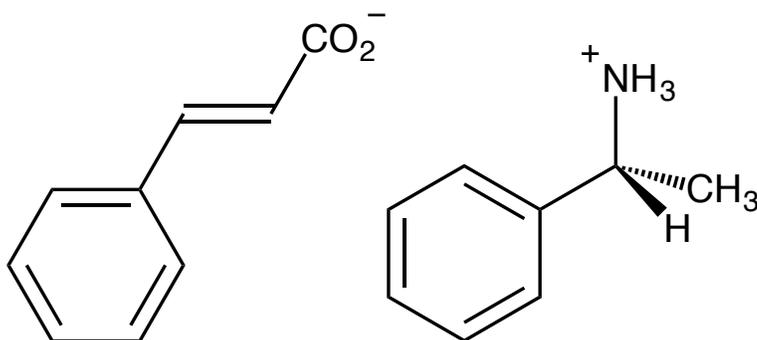
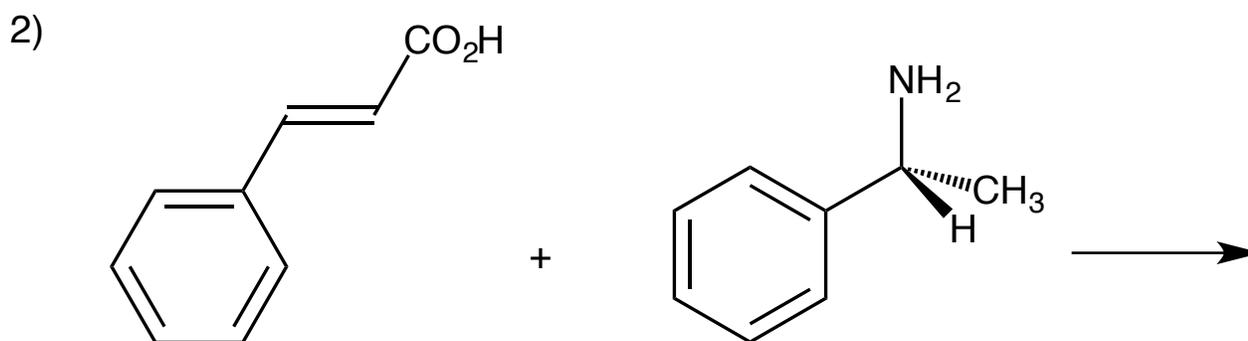
Dans le cas de la réaction avec l'hydroxyde de sodium (exemple 1), l'équilibre est plus déplacé vers la formation du sel (par rapport à l'équilibre de l'exemple 2) car l'hydroxyde de sodium est une base plus forte que la triéthylamine.

Exemples complémentaires



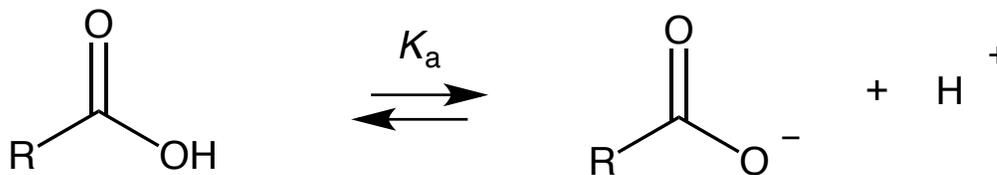
L'acide benzoïque est un acide plus fort que l'eau.

Acidité des acides carboxyliques (suite)



Pas de réaction : c'est la réaction inverse qui se produit !

Force des acides carboxyliques



Plus R sera capable de stabiliser une charge négative, plus l'acide sera acide (K_a grand et pK_a petit).

☞ Stabilisation de la charge négative - Comment ?

\Rightarrow par effet inductif
 ou
 \Rightarrow par effet mésomère

- a) Effet inductif et force des acides
- b) Effet de résonance et force des acides

☑ a) Effet inductif et force des acides

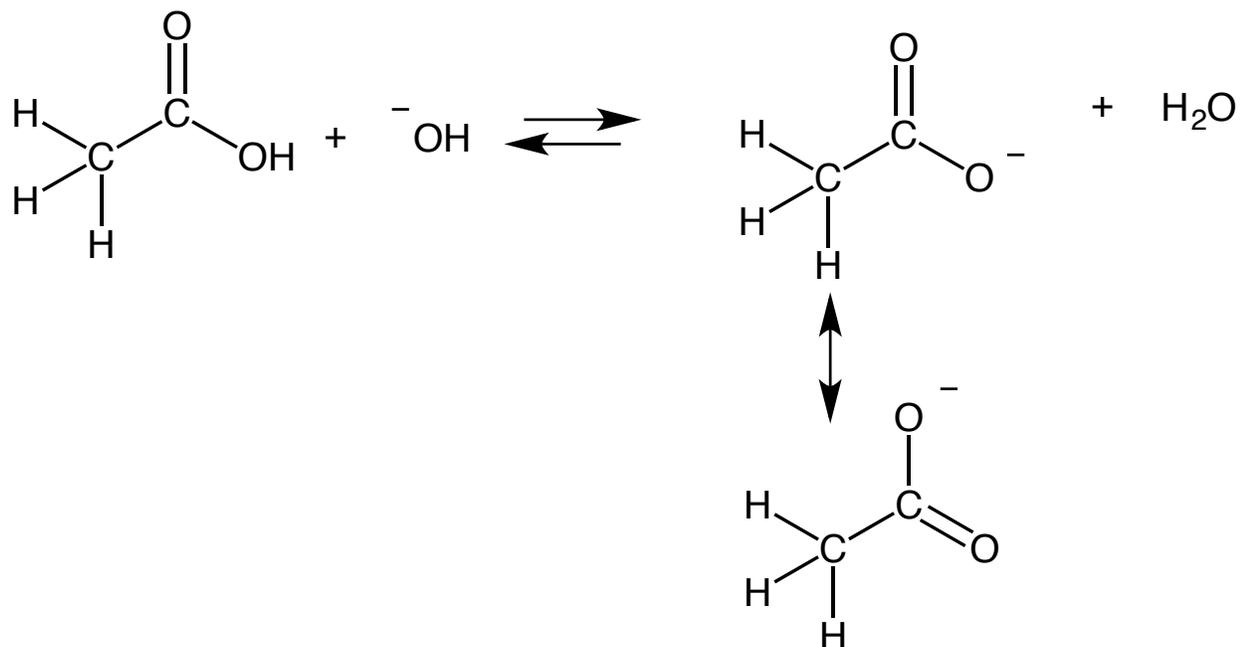
Constatation : l'acide trichloroacétique est environ 15 000 fois plus acide que l'acide acétique !

\Rightarrow Pourquoi ?

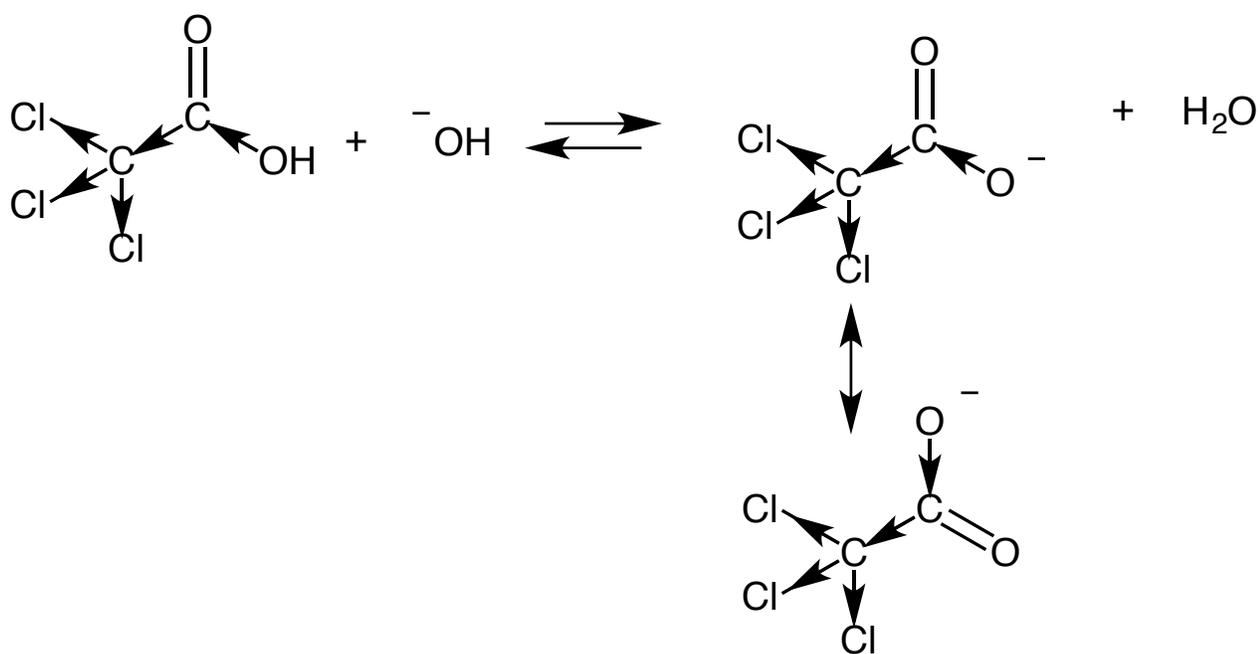
La différence d'acidité entre les deux composés est due à l'effet inductif des atomes de chlore.

Force des acides carboxyliques

Comparer :

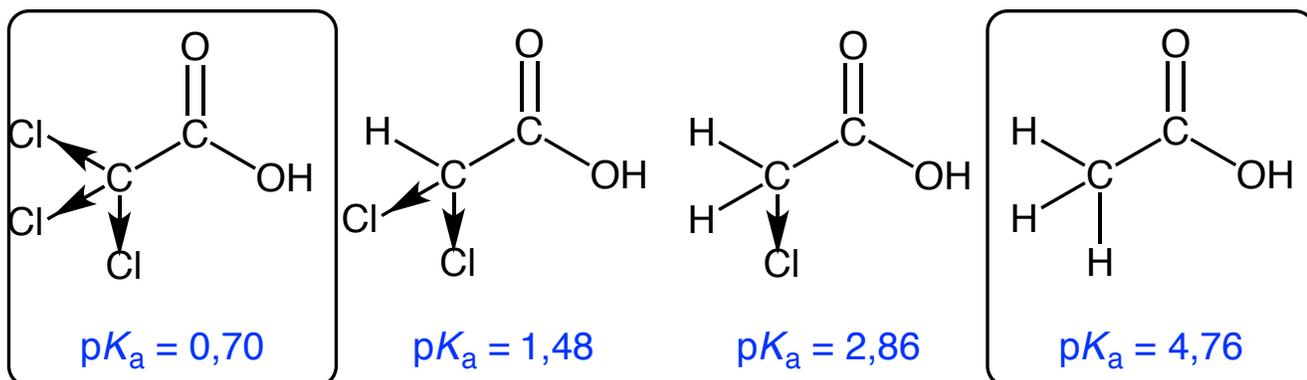


et

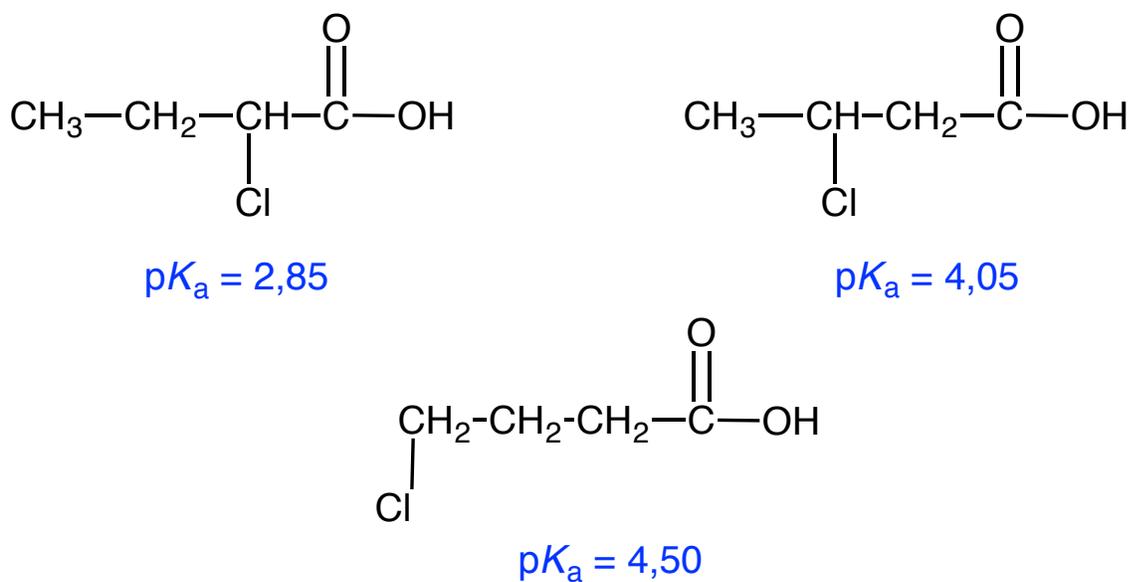


Force des acides carboxyliques

En effet :

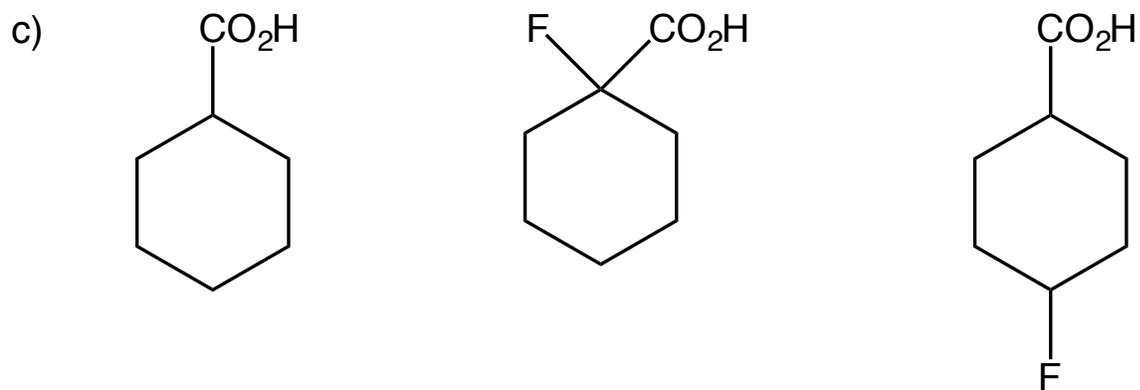
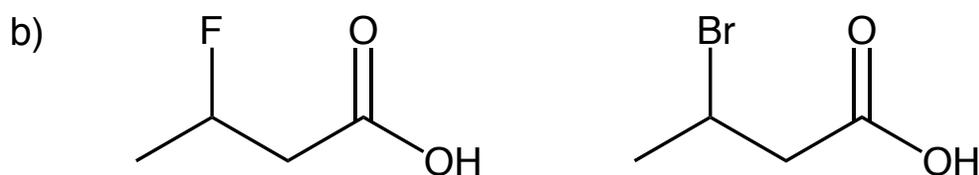
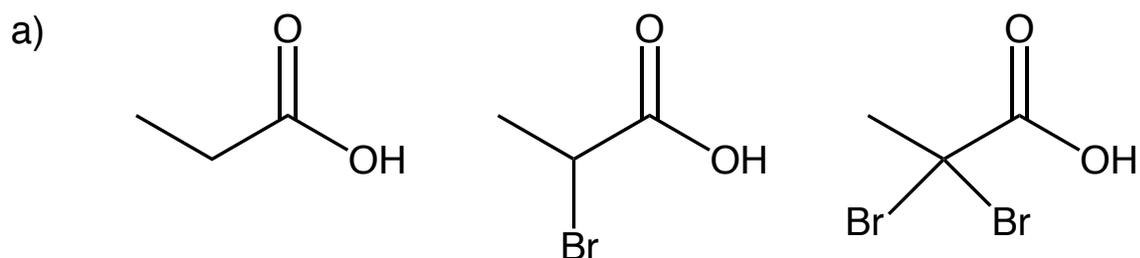
effet électroattracteur des atomes de chlore (effet $-I$)

L'effet diminue avec la distance du groupe carboxylique :



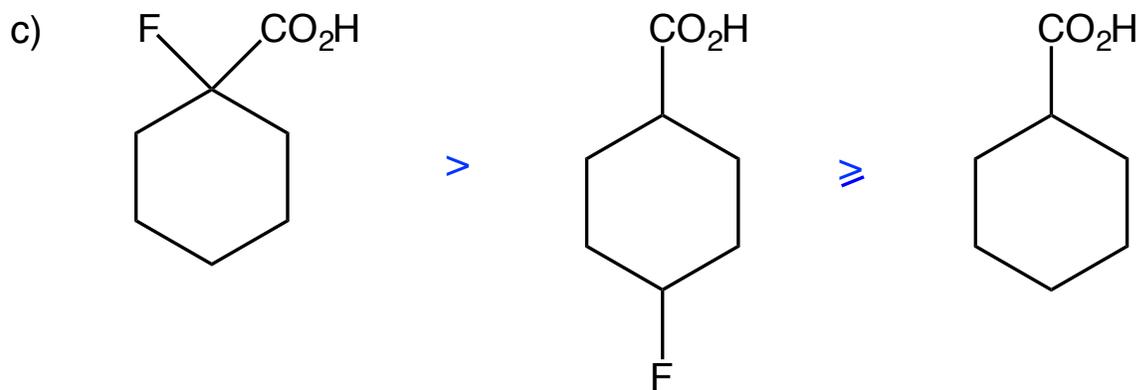
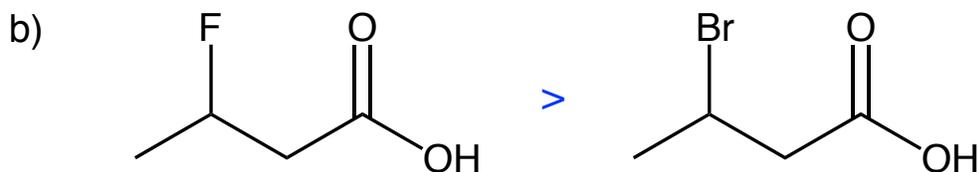
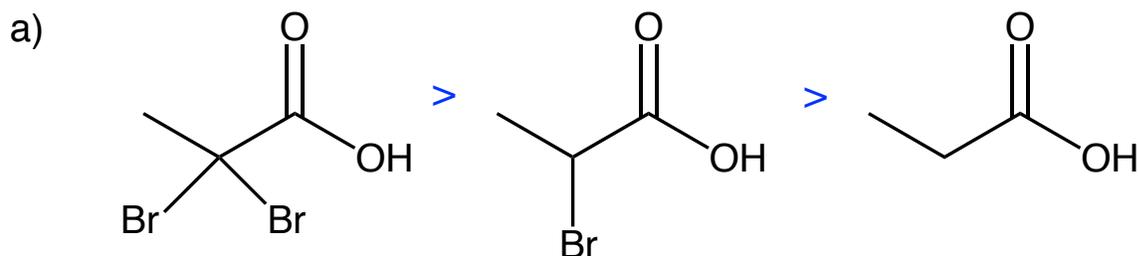
**Exercices**

Dans chacune des trois séries suivantes, classez les acides dans l'ordre de leur acidité décroissante.



Solutions aux exercices :

Dans chacune des trois séries suivantes, classez les acides dans l'ordre de leur acidité décroissante.

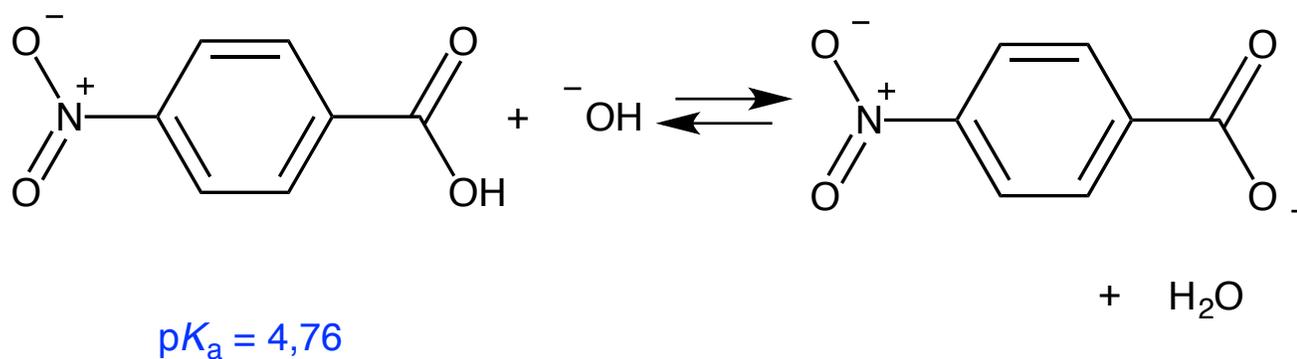
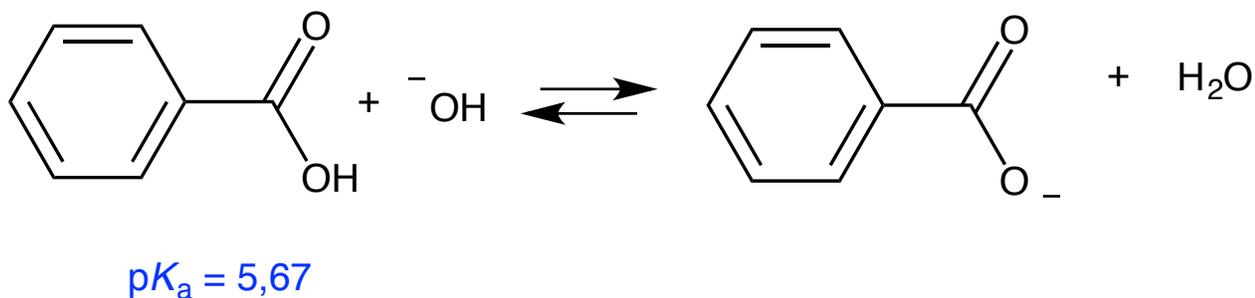


Force des acides carboxyliques

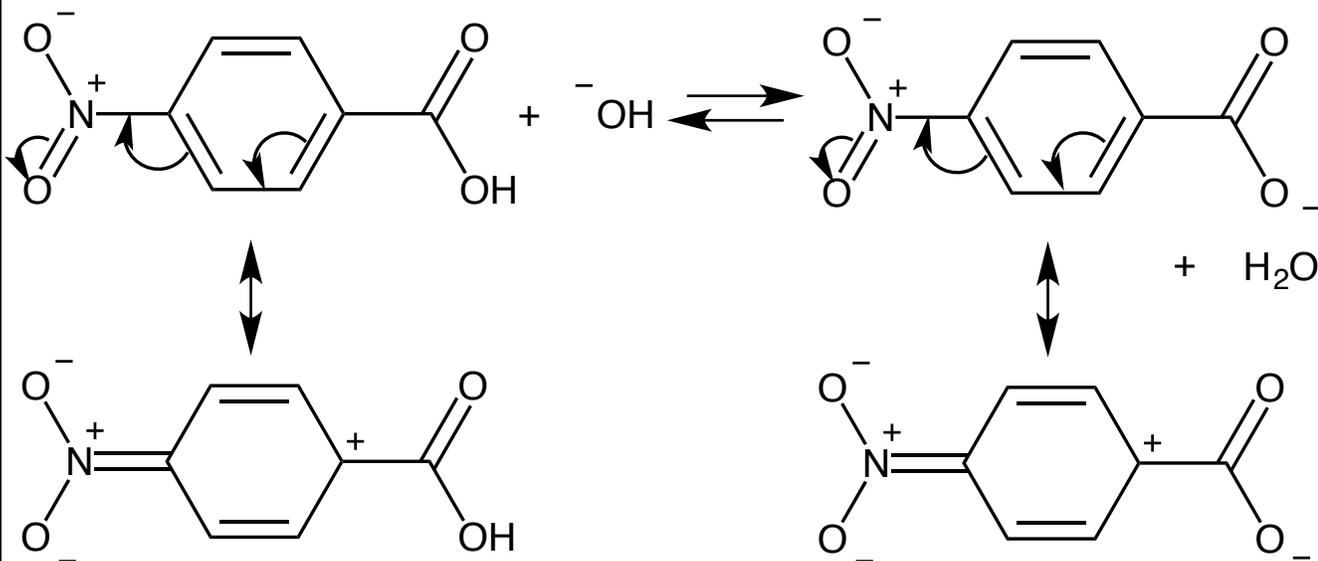
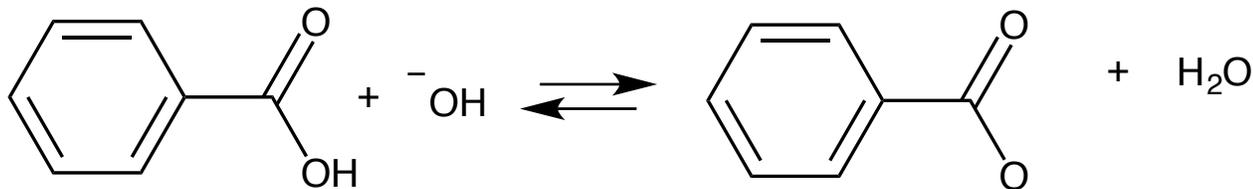
b) Effet mésomère et force des acides

Constatation : l'acide *p*-nitrobenzoïque est environ 8 fois plus acide que l'acide benzoïque

Comparer :

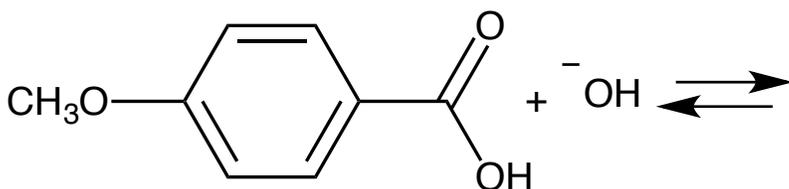


Comparer :



- Le caractère électroattracteur du groupement nitro s'exerce sur le phényle. L'effet du nitro est un effet mésomère attracteur ($-M$).
- Le groupe nitro a aussi un effet $-I$ (qui va dans le même sens !) mais l'effet $-M$ est plus important que l'effet $-I$.
- La résonance stabilise mieux la forme carboxylate que la forme acide de départ. L'acide sera donc plus fort qu'initialement prévu (comme dans le cas du dérivé ne possédant pas de groupe nitro).

- Situation inverse dans le cas de l'acide *p*-méthoxybenzoïque : le groupement méthoxy a tendance à donner des électrons au cycle benzénique (effet mésomère donneur $+M$), augmentant la densité électronique au niveau du carboxyle (l'effet $-I$ inverse est moins important).
- Cette densité de charge tend à augmenter la charge négative dans l'ion carboxylate.



- La comparaison des formes de résonance écrites pour la forme basique par rapport à celles écrites pour la forme acide montre que l'arrachement du proton de la forme acide n'est pas un événement souhaitable.
- Une comparaison analogue faite dans le cas de l'acide benzoïque n'avait pas conduit à relever une telle déstabilisation au niveau de la forme basique.

⇒ L'acide *p*-méthoxybenzoïque est moins acide que l'acide benzoïque.

1. Préparation des acides carboxyliques

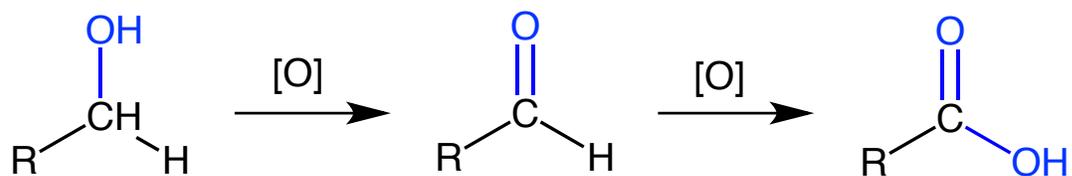
- 1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde
- 1.2. Carbonatation d'un organométallique
- 1.3. Hydrolyse d'un nitrile
- 1.4. Oxydation d'un alcène
- 1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, ...
- 1.6. Protonation d'un carboxylate

Cette liste de méthodes de préparation d'acides n'est pas exhaustive. Des méthodes supplémentaires seront vues dans les chapitres ultérieurs et viendront compléter cette liste.

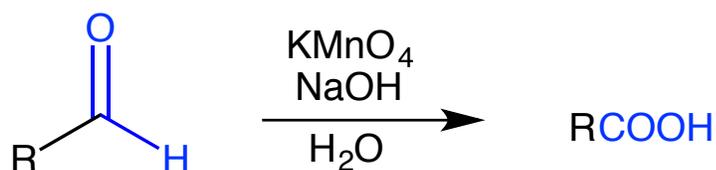
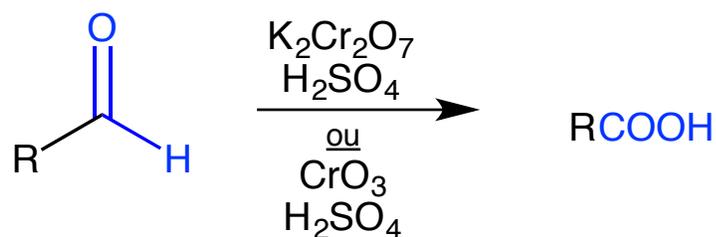
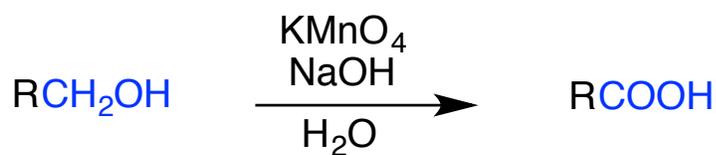
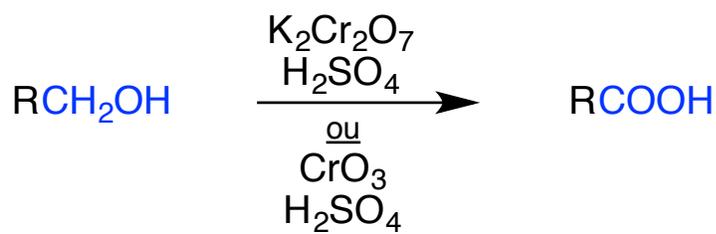
Les trois premières méthodes (1.1., 1.2., 1.3.), très importantes sur le plan synthétique, seront largement détaillées.

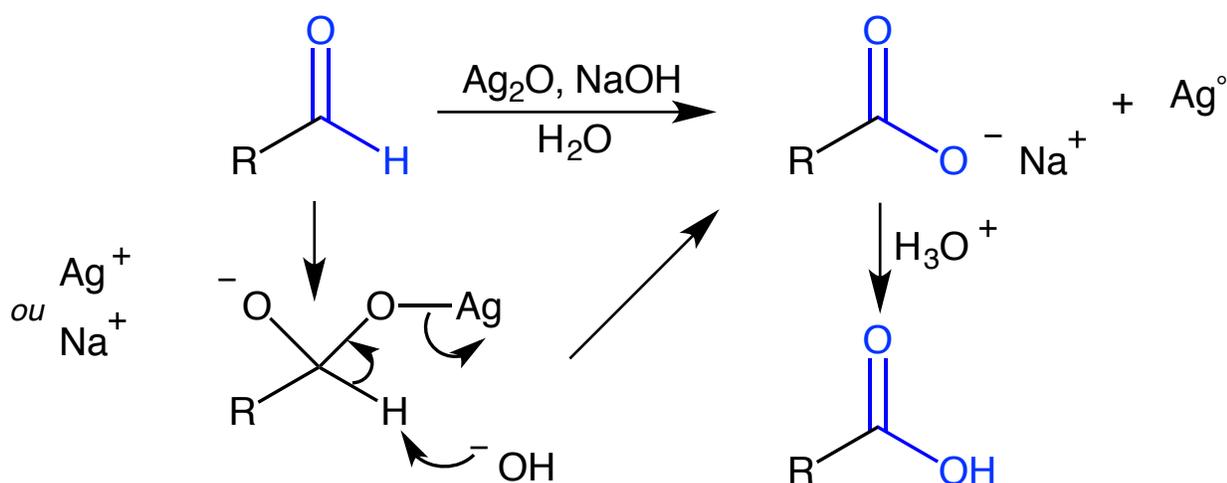
-  1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde
- 1.2. Carbonatation d'un organométallique
- 1.3. Hydrolyse d'un nitrile
- ...

1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde



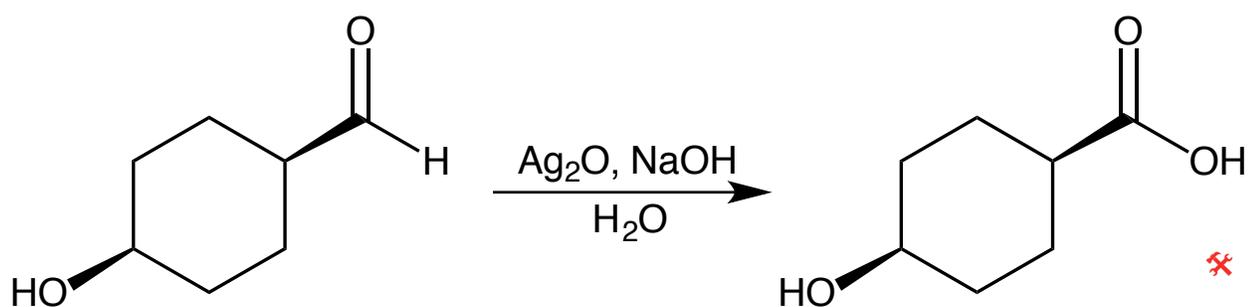
[O] = oxydation



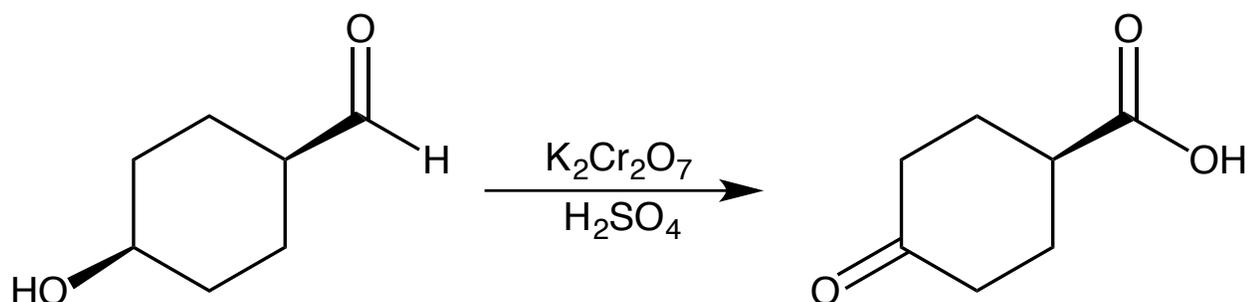


Il s'agit du test de détection des aldéhydes avec le réactif de Tollens (test du miroir d'argent). La précipitation d'argent métallique (Ag^0) est utilisée comme test de détection d'un aldéhyde).

Oxydation chémosélective d'un aldéhyde en présence d'un alcool



Avec un oxydant non sélectif...



... l'alcool aurait aussi été oxydé et on n'aurait pas obtenu le produit souhaité !

Une solution aurait pu être de protéger l'alcool, oxyder l'aldéhyde en acide et redéprotéger l'alcool :

Néanmoins, une méthode sélective sera toujours plus efficace et plus élégante qu'une méthode de protection-déprotection !!

La découverte de nouveaux réactifs hautement sélectifs qui permettent de gagner du temps par rapport aux méthodes de protection-déprotection reste un grand défi en chimie organique.