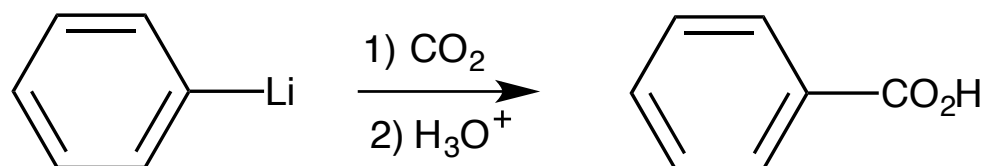
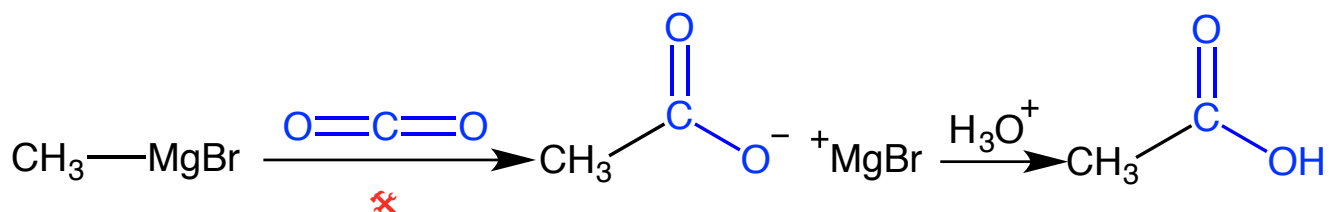


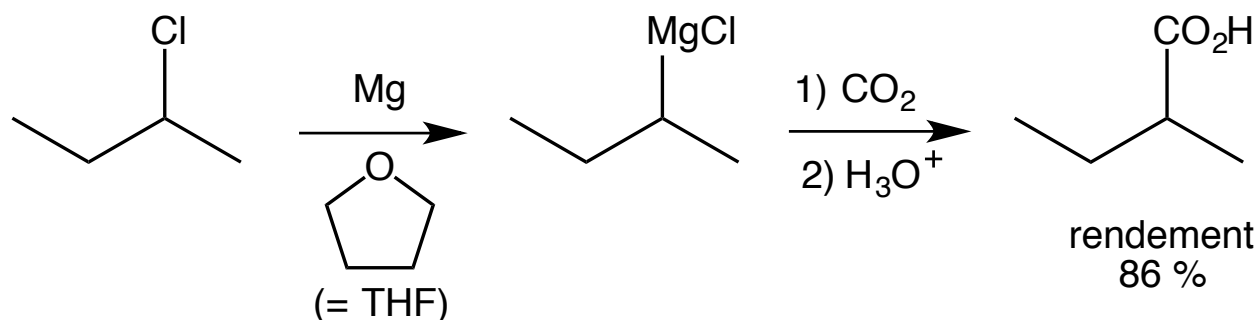
- 1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde
- 1.2. Carbonatation d'un organométallique
- 1.3. Hydrolyse d'un nitrile
- ...

1.2. Carbonatation d'un organométallique

- ☒ Les organolithiens et les réactifs de Grignard réagissent avec CO_2 (habituellement solide) pour donner les acides carboxyliques correspondants.

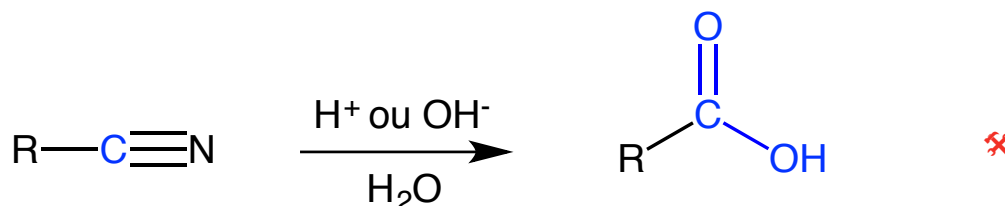


- ☒ Les réactifs organométalliques s'obtiennent souvent au départ des dérivés halogénés (primaires, secondaires ou tertiaires) correspondants. La carbonatation d'un organométallique permet donc de transformer en deux étapes RX en RCOOH .

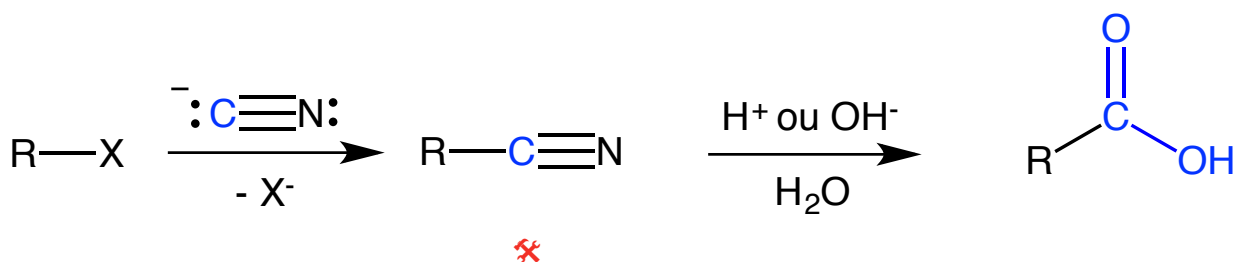


- 1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde
- 1.2. Carbonatation d'un organométallique
- 1.3. Hydrolyse d'un nitrile
- ...

1.3. Hydrolyse d'un nitrile

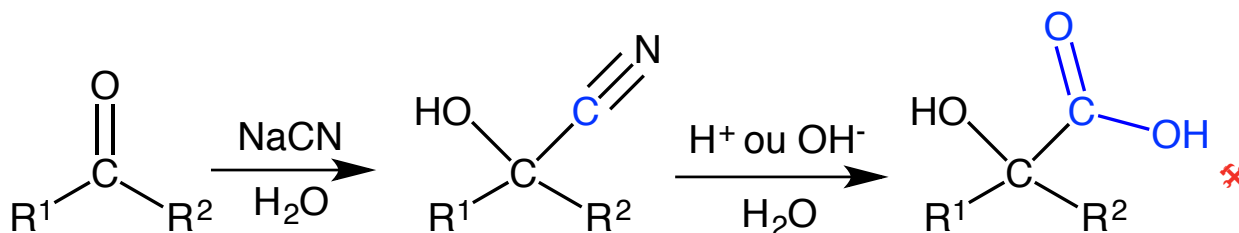


- ☑ L'hydrolyse peut être effectuée en condition acide ou basique. En condition basique, on obtient initialement un carboxylate que l'on protonne ensuite en acide carboxylique.
- ☑ L'ion cyanure étant un bon nucléophile pour synthétiser des nitriles au départ des composés halogénés, on peut donc produire un acide carboxylique au départ d'un dérivé halogéné.

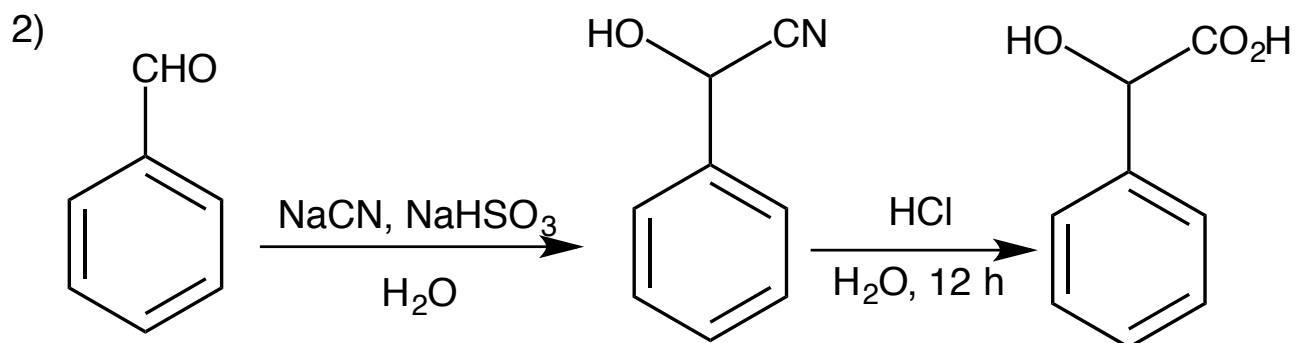
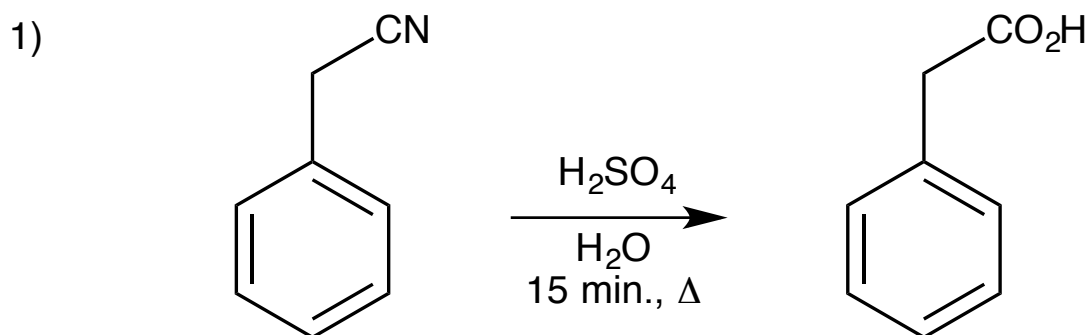


1.3. Hydrolyse d'un nitrile (suite)

- ☒ L'hydrolyse d'une cyanhydrine, obtenue par addition de cyanure d'hydrogène sur un dérivé carbonyle, conduit à un acide 2-hydroxy carboxylique.



Exemples



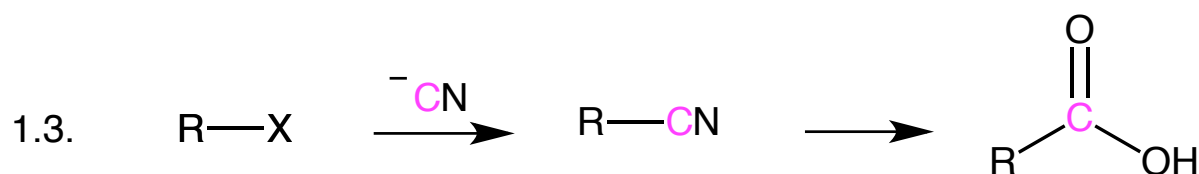
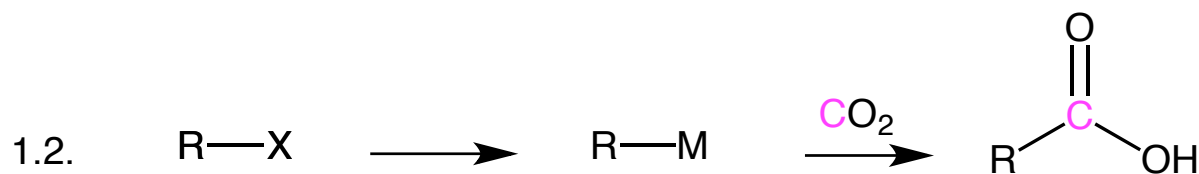
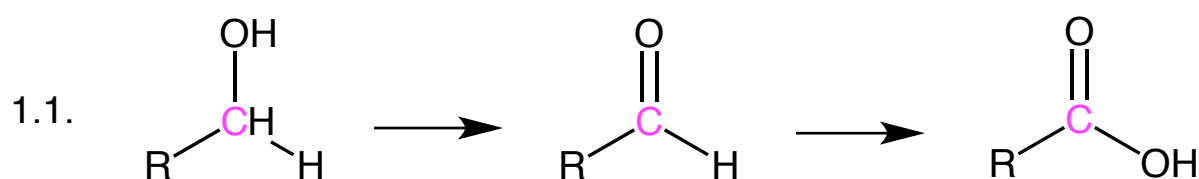
En résumé, pour :

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

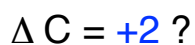
Divers réactifs permettent d'oxyder les alcools primaires et les aldéhydes en acides carboxyliques. Dans ce cas, le nombre d'atomes de carbone contenus dans l'acide est identique au nombre de carbones du dérivé de départ (**1.1.**).

Les halogénoalcanes sont transformés en acides carboxyliques contenant un atome de carbone surnuméraire soit par conversion en un réactif organométallique que l'on carbonate (**1.2.**), soit par substitution de l'halogène suivie de l'hydrolyse du nitrile obtenu (**1.3.**).

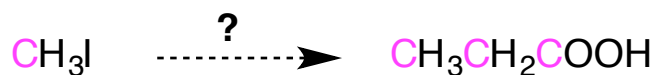
	ΔC
Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde	0
Carbonatation d'un organométallique	+1
Hydrolyse d'un nitrile	+1



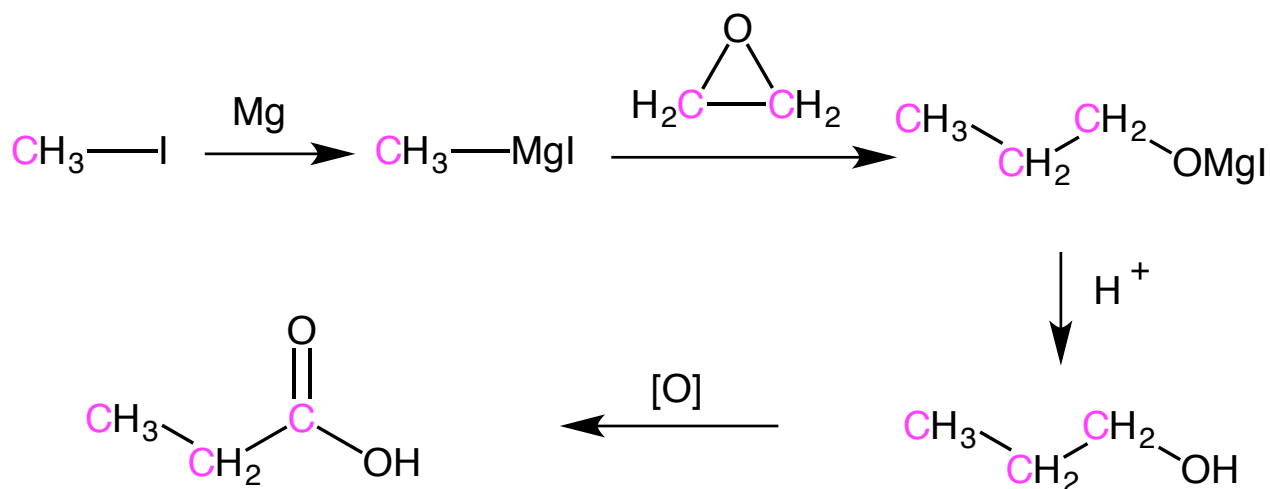
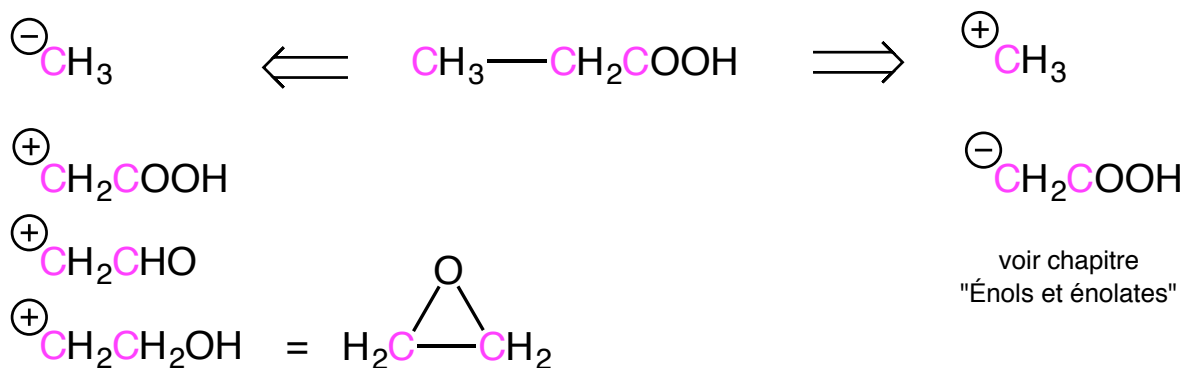
⇒ Question : comment introduire 2 atomes de carbone supplémentaires ??



comment faire :



Solution :



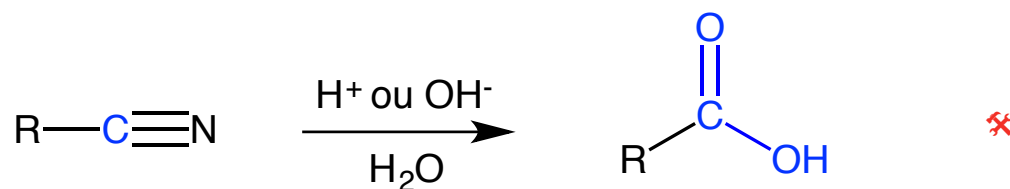
⇒ En résumé, introduire 1 C supplémentaire dans un composé organique ($\Delta C = +1$) peut se faire en essayant de tirer parti de CN^- ou de CO_2

⇒ Introduire 2 C supplémentaires dans un composé organique ($\Delta C = +2$) peut se faire en essayant de tirer parti de l'époxyde de l'éthylène comme électrophile

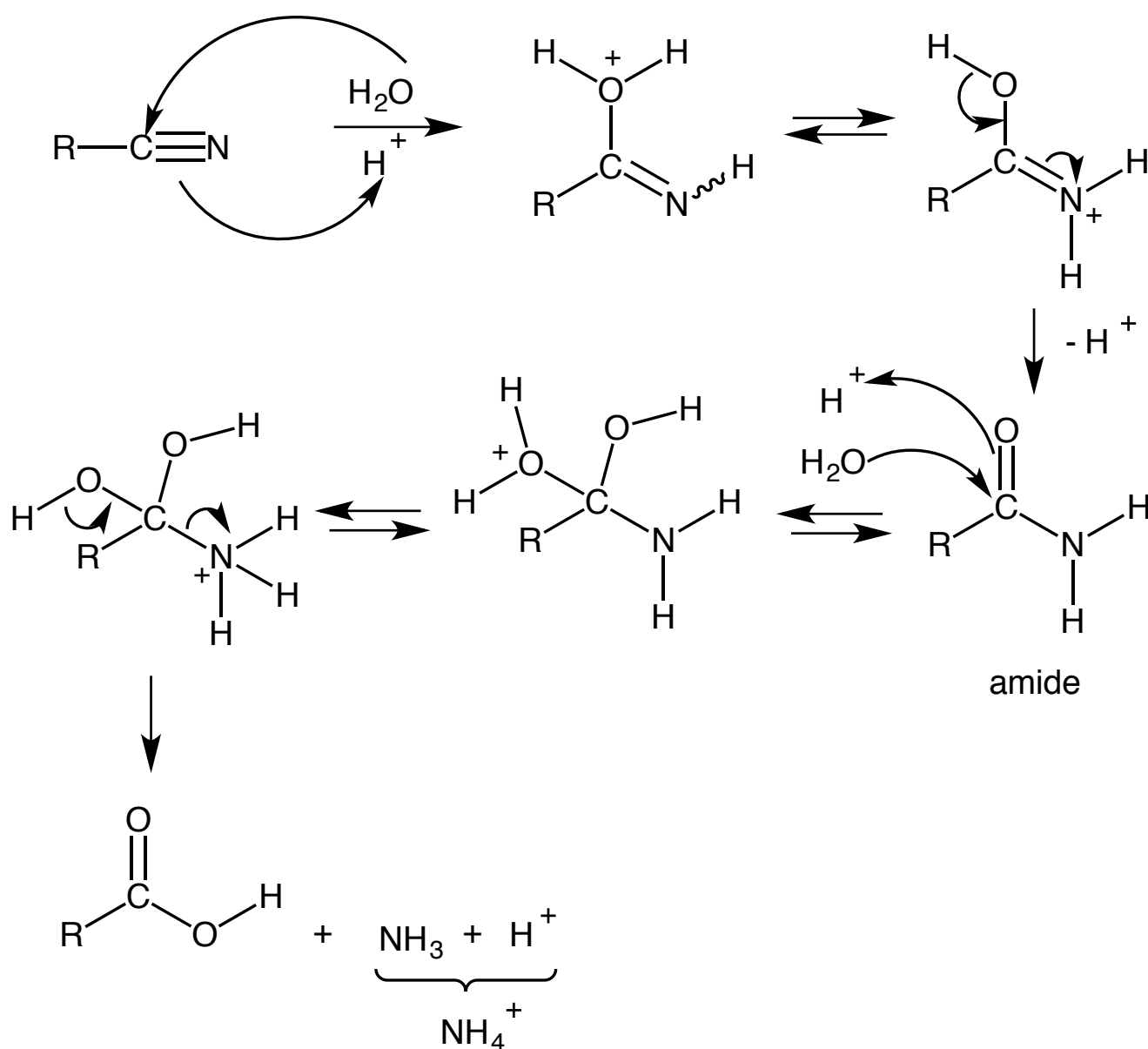
	ΔC
Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde	0
Carbonatation d'un organométallique	+1
Hydrolyse d'un nitrile	+1
Ouverture de l'époxyde de l'éthylène	+2

Quand on allonge un composé d'1 ou de 2 carbones (en gardant tous les groupes fonctionnels identiques !), on parle d'une "homologation".

1.3. Hydrolyse d'un nitrile (suite)

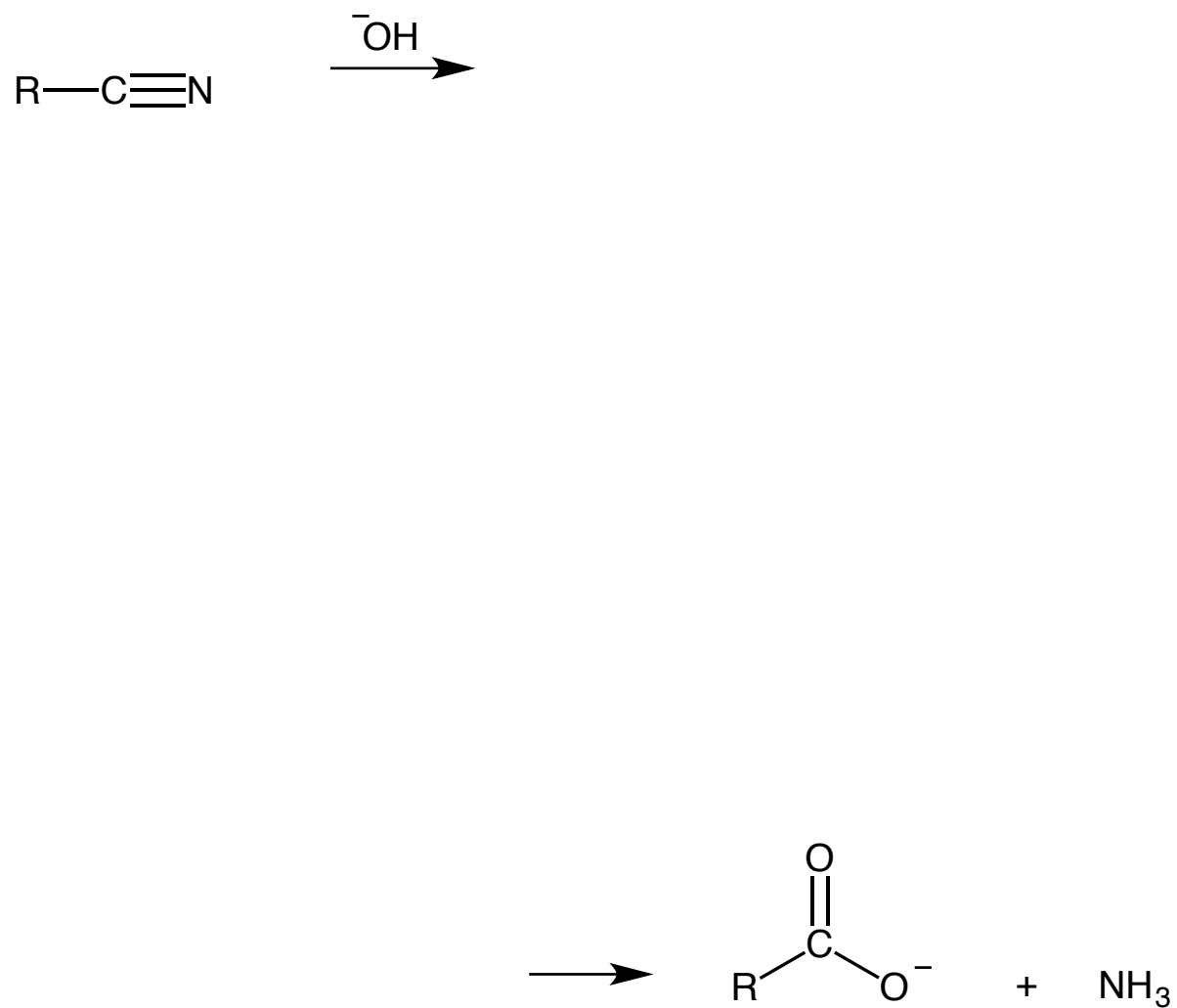


Mécanisme d'hydrolyse en milieu acide aqueux



1.3. Hydrolyse d'un nitrile (suite)

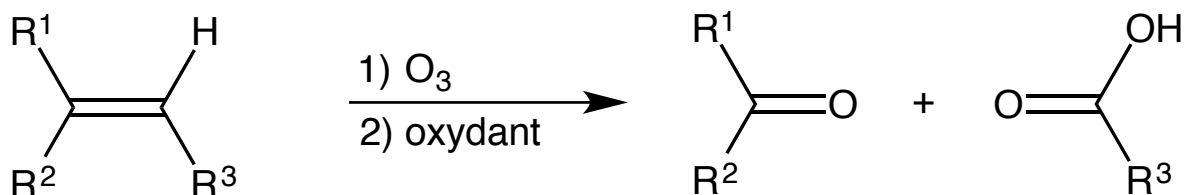
Mécanisme d'hydrolyse en milieu basique aqueux



1. Préparation des acides carboxyliques (suite)

- 1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde (nb. de C conservé)
- 1.2. Carbonatation d'un organométallique (homologation d'1 C)
- 1.3. Hydrolyse d'un nitrile (homologation d'1 C)
- 1.4. Oxydation d'un alcène
- ...

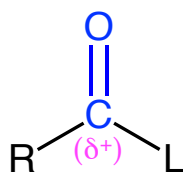
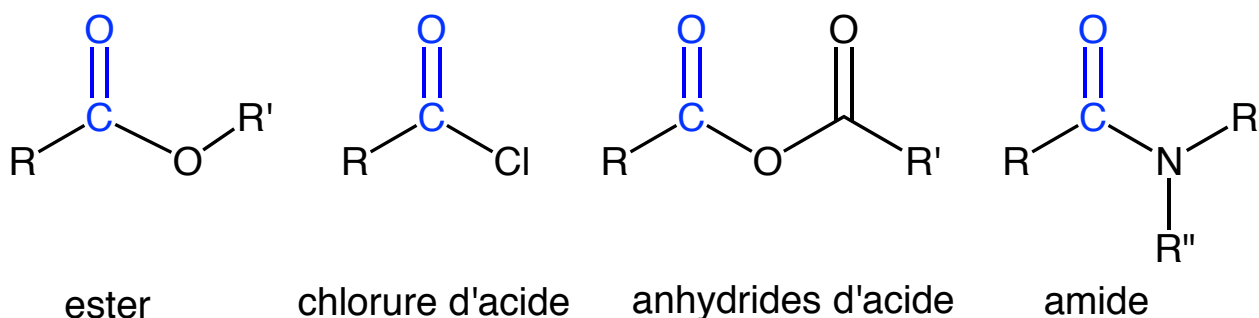
1.4. Oxydation d'un alcène

oxydant = H_2O_2 , $\text{Ag}_2\text{O-NaOH}$ 

Dans ce cas-ci, l'acide (RCO_2H) contient 1 C de moins que dans l'alcène de départ ($\Delta \text{C} = -1$).

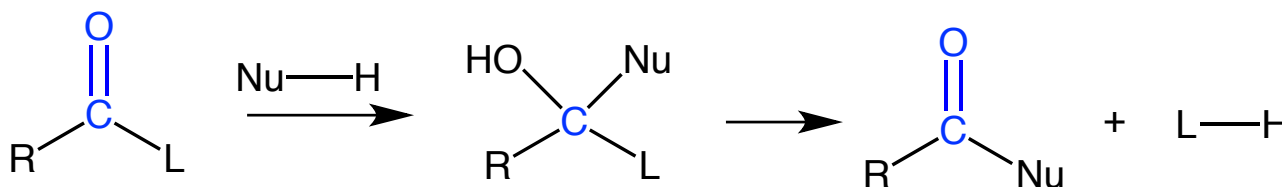
- 1.1. Oxydation d'un alcool primaire ou d'un aldéhyde
 1.2. Carbonatation d'un organométallique
 1.3. Hydrolyse d'un nitrile
 1.4. Oxydation d'un alcène
 1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, ...
 1.6. Protonation d'un carboxylate

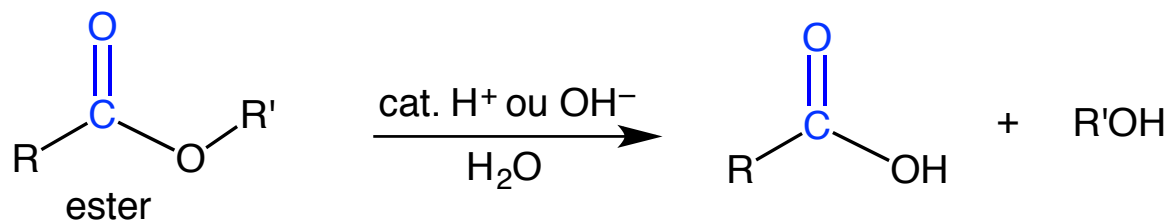
1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, ...



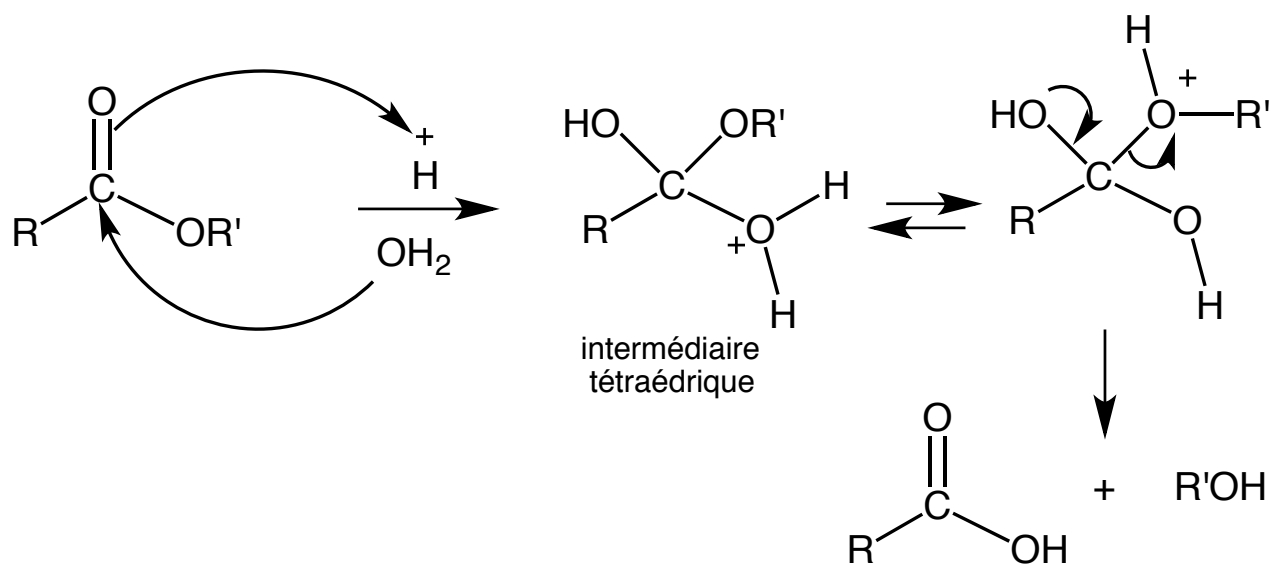
L représente le groupe sortant.

Le carbone du groupement carboxylique est électrophile et est susceptible d'être attaqué par un nucléophile. L'intermédiaire qui se forme via l'attaque du carbone carboxylique par un nucléophile est un intermédiaire tétraédrique. Cet intermédiaire se décompose ensuite car L est un groupe partant.

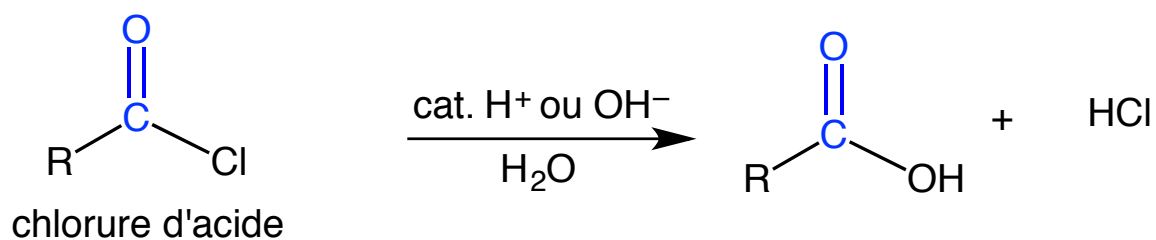


1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, ...

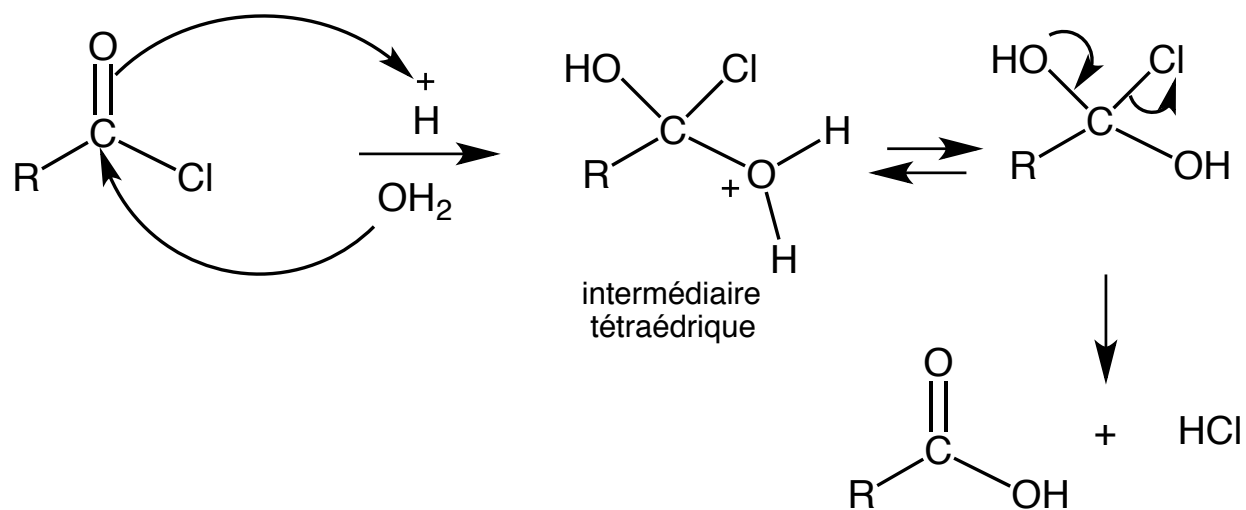
Mécanisme d'hydrolyse en conditions acides



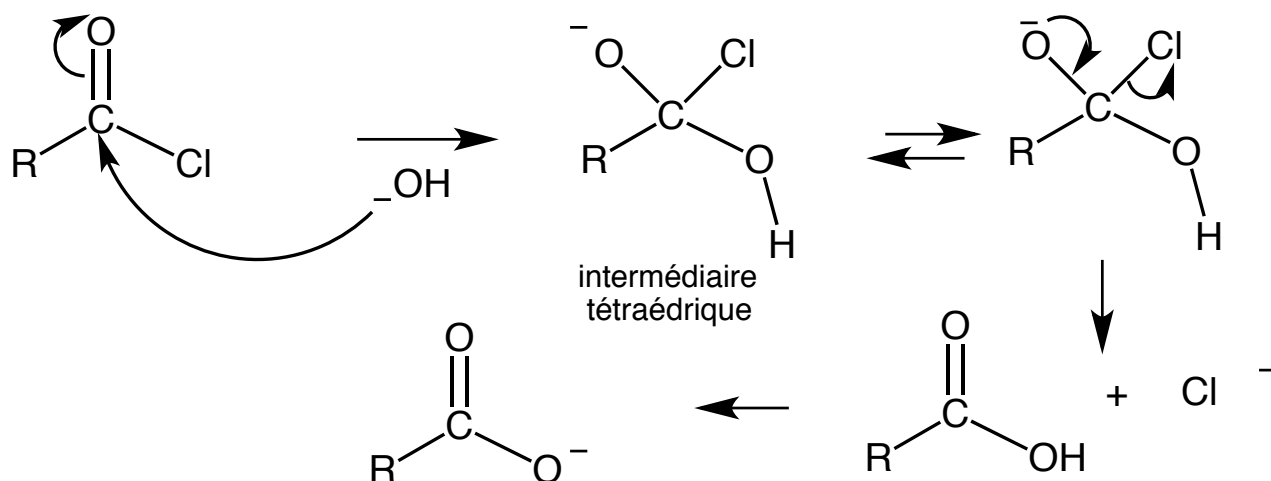
Mécanisme d'hydrolyse en conditions basiques ("saponification")

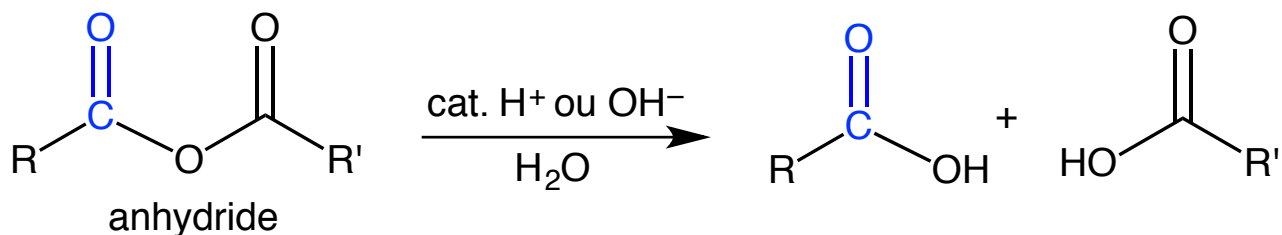
1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, ...

Mécanisme d'hydrolyse en conditions acides

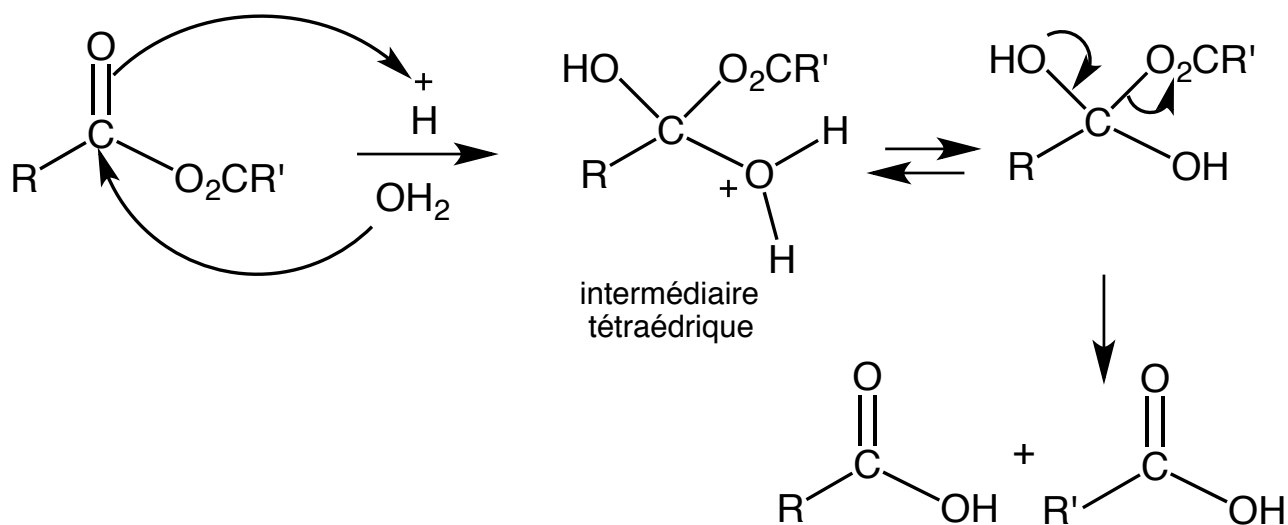


Mécanisme d'hydrolyse en conditions basiques

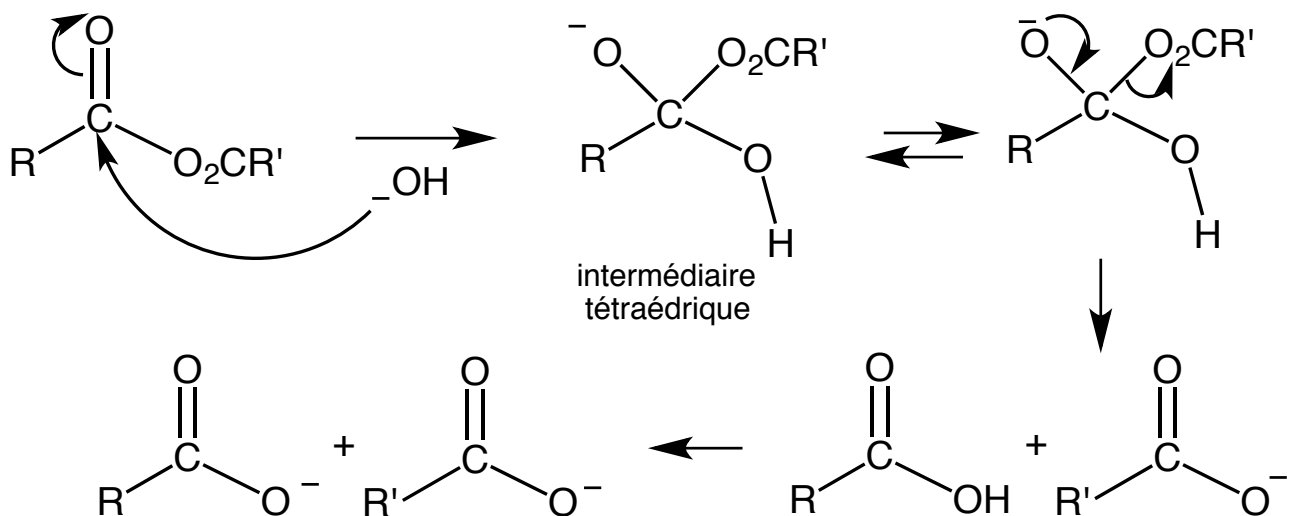


1.5. Hydrolyse d'un ester, d'un chlorure d'acide, d'un anhydride d'acide,...

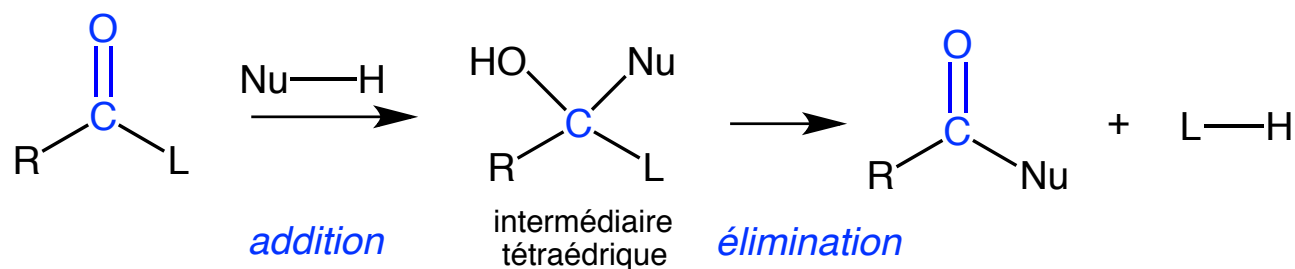
Mécanisme d'hydrolyse en conditions acides



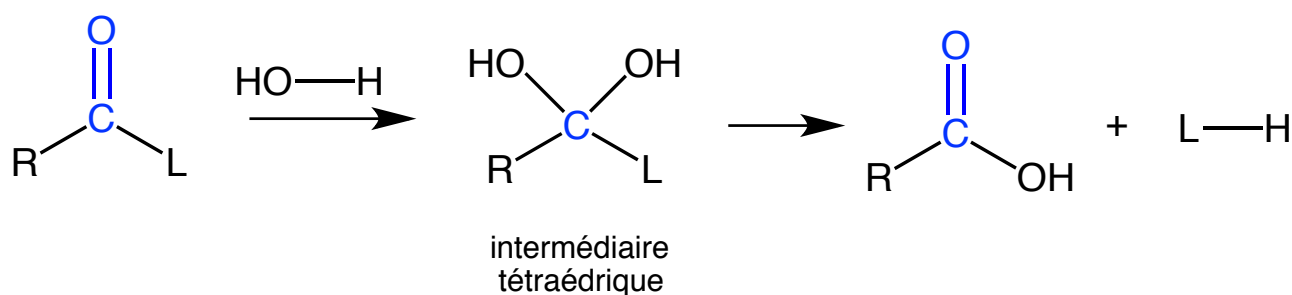
Mécanisme d'hydrolyse en conditions basiques



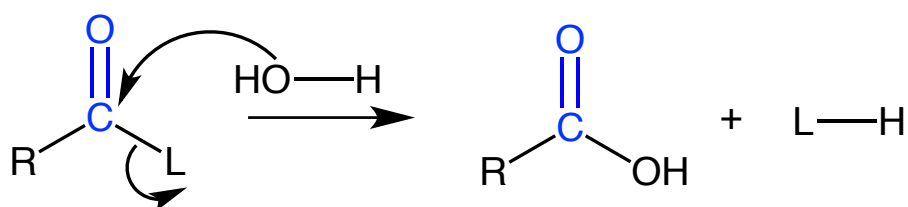
De manière générale :



Réaction d'hydrolyse :



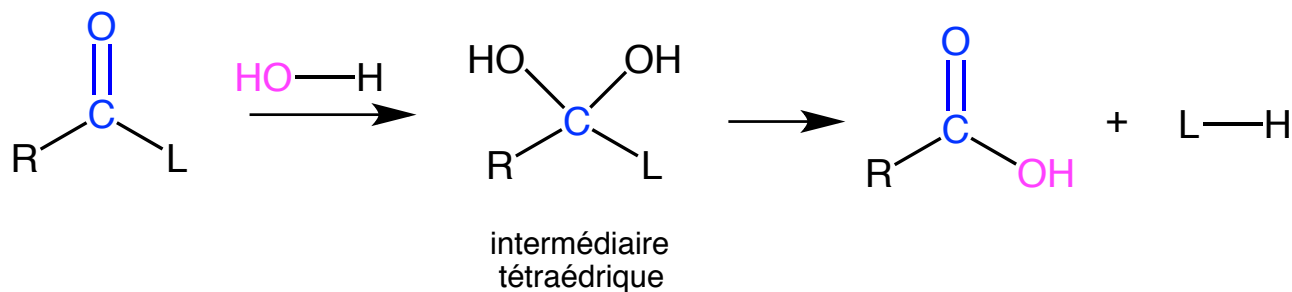
Ne pas écrire :



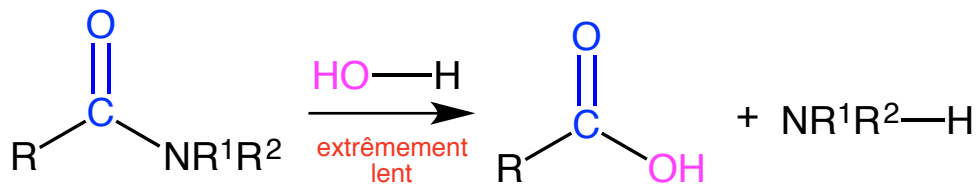
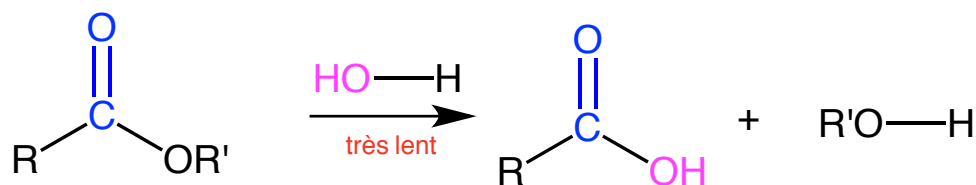
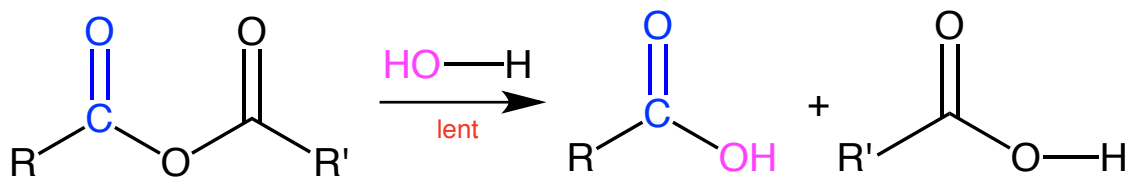
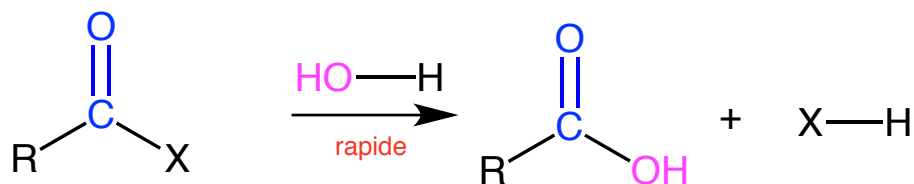
... ce n'est pas une substitution directe !

Toujours écrire l'intermédiaire tétraédrique dans les mécanismes !

Réactivités relatives des dérivés des acides carboxyliques lors de l'addition-élimination nucléophile avec l'eau

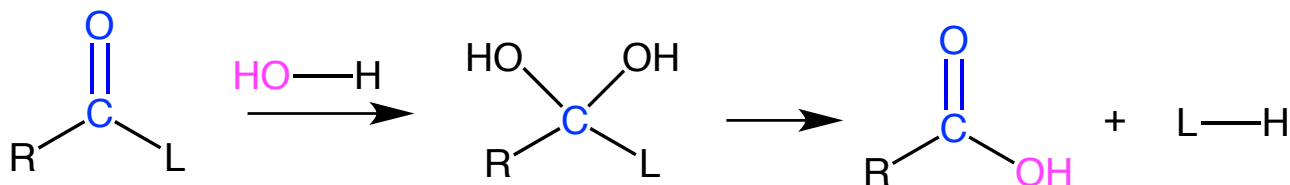


le plus réactionnel



le moins réactionnel

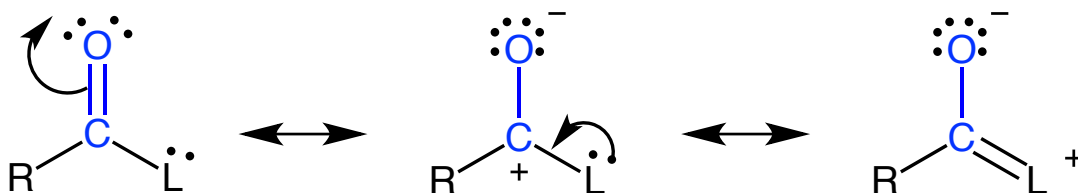
Réactivités relatives des dérivés des acides carboxyliques lors de l'addition-élimination nucléophile avec l'eau



halogénure d'acide > anhydride > ester > amide

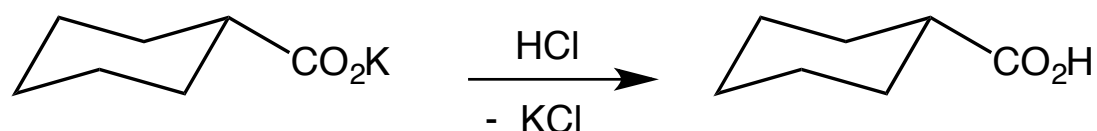
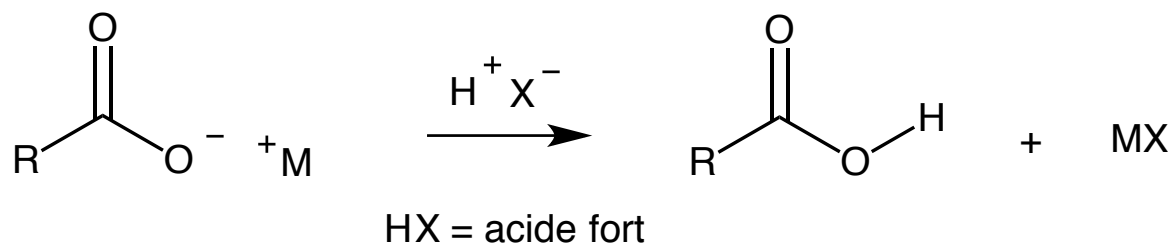
Cet ordre de réactivité est observé expérimentalement. Il dépend directement de la nature du groupe sortant L. Les paires libres présentes sur le substituant L du carboxyle peuvent se délocaliser vers l'oxygène.

Résonance dans les dérivés des acides carboxyliques



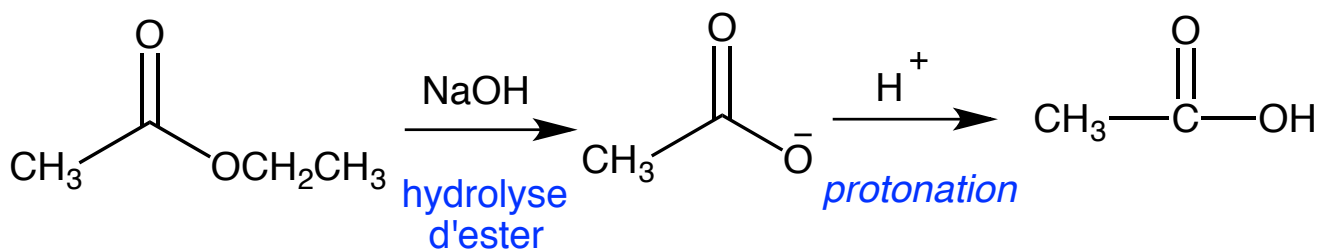
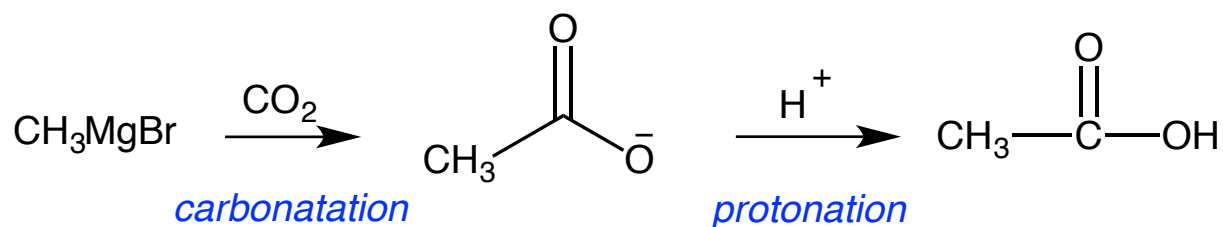
Plus cette stabilisation est facile à écrire, moins le carbone du carboxyle est électrophile et moins la réaction d'hydrolyse aura tendance à se faire.

1.6. Protonation d'un carboxylate



Ceci ne constitue pas une méthode de synthèse en soi si le carboxylate provient lui-même de la déprotonation d'un acide !!

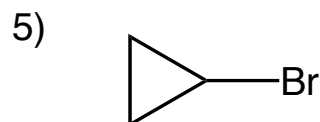
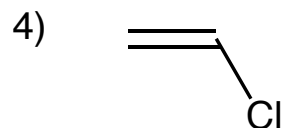
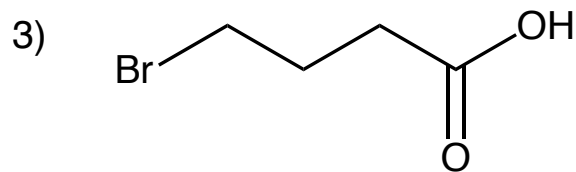
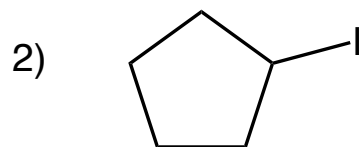
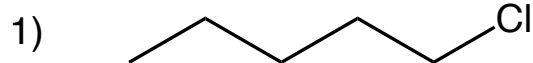
Par contre, un carboxylate provient parfois d'une autre réaction et il doit être reprotéiné avant d'obtenir l'acide carboxylique.



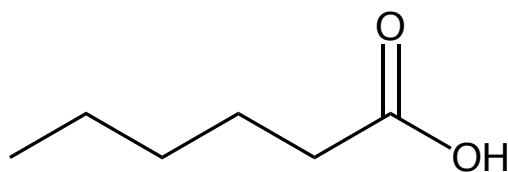
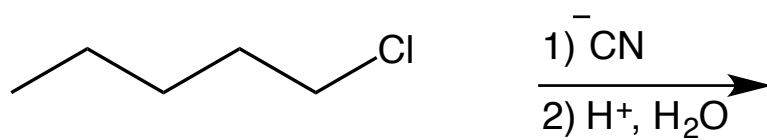
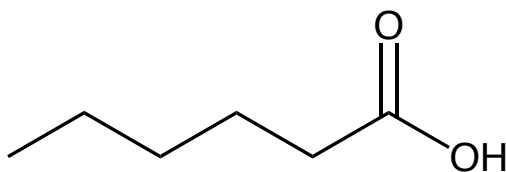
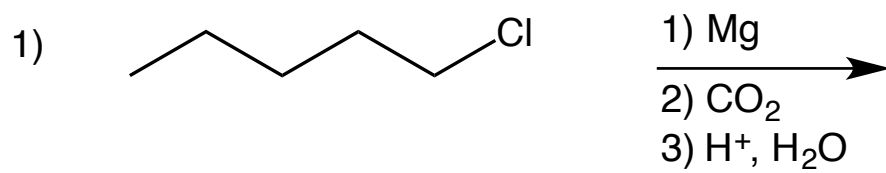
**Exercices**

Montrez, à l'aide d'équations chimiques, comment vous convertiriez chacun des composés halogénés suivants en un acide carboxylique possédant un atome de carbone surnuméraire.

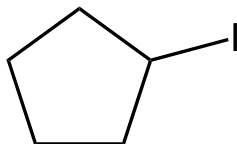
Si plus d'une méthode peut être appliquée avec succès, indiquez-les toutes. Si ce n'est pas le cas, précisez les motivations qui ont guidé votre choix.



Solutions

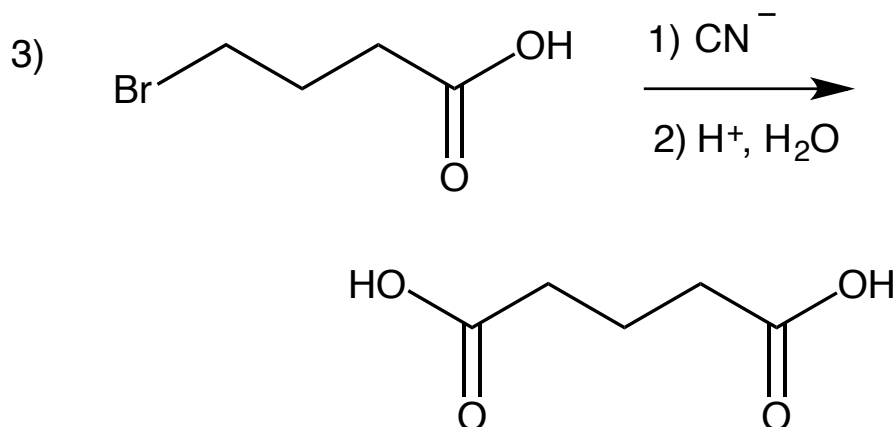


2)

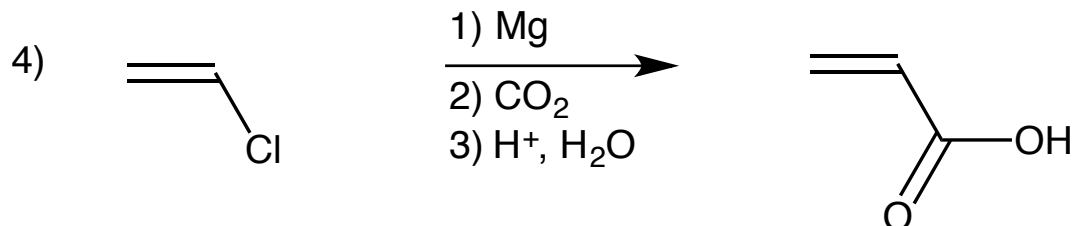


mêmes conditions qu'en 1)

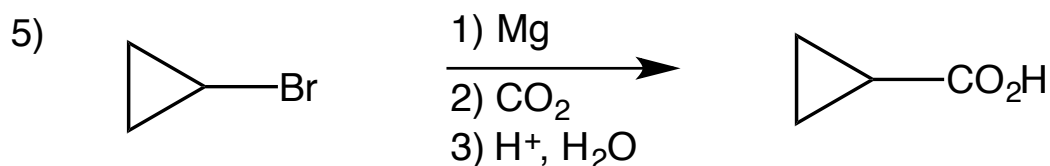
Solutions



L'alternative (1. Mg, 2. CO₂, 3. H⁺, H₂O) est vouée à l'échec parce que la formation d'un Grignard n'est pas possible en présence d'un groupe carboxyle.



L'alternative (1. CN⁻, 2. H⁺, H₂O) est vouée à l'échec parce que les réactions S_N2 ne sont pas possibles sur des carbones hybridés sp².



L'alternative (1. CN⁻, 2. H⁺, H₂O) est vouée à l'échec parce que les réactions S_N2 avec des halogénocycloalcanes tendus sont très lentes.