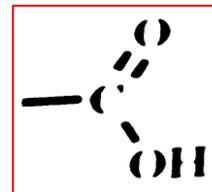


LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

Ils ont un groupement carboxyle -COOH ou $\text{-CO}_2\text{H}$.

Cette fonction est très répandue dans la nature, que ce soit au niveau des protéines (acides aminés) que des acides gras (huiles et graisses végétales et animales).



Nomenclature :

Toujours en **bout de chaîne**, toujours **prioritaire**, donc inutile de rajouter le -1-oïque.

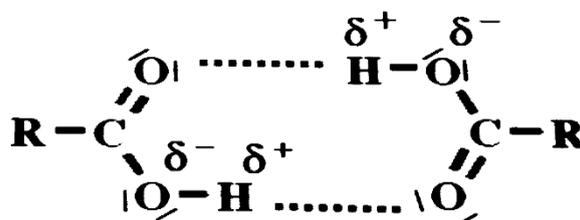
	Acide _____oïque	Usuelle
H-COOH	Acide méthanoïque	Acide formique
CH ₃ -COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acide propanoïque	Acide propionique
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique

Acide méthanoïque est appelé acide formique en nomenclature usuelle car découvert chez la fourmi.

Propriétés physiques :

Il y a des **liaisons hydrogène** qui sont plus marquées que dans les alcools, et formation de **dimère**. Le carbone donne moins d'électrons aux oxygènes (effet inductif très faible) et compense avec les hydrogènes qui se retrouvent donc **plus acides**.

Les points de fusion et d'ébullition seront plus élevés que pour les alcools.



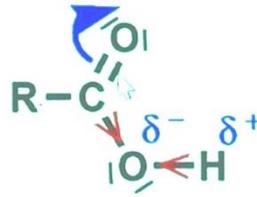
Réactivité :

:

Réactivité :

Doublets é de O
Réaction avec électrophile
(catalyse acide)

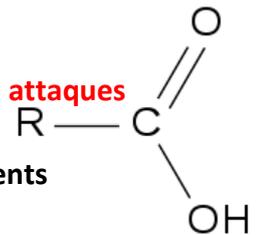
C déficitaire en é (effet mésomère O) subira des attaques nucléophiles



Liaison O-H très polaire pouvant se rompre facilement et libérer un H⁺ (H acide)

- ➡ Acidité
- ➡ Attaque nucléophile
- ➡ Réaction de décarboxylation

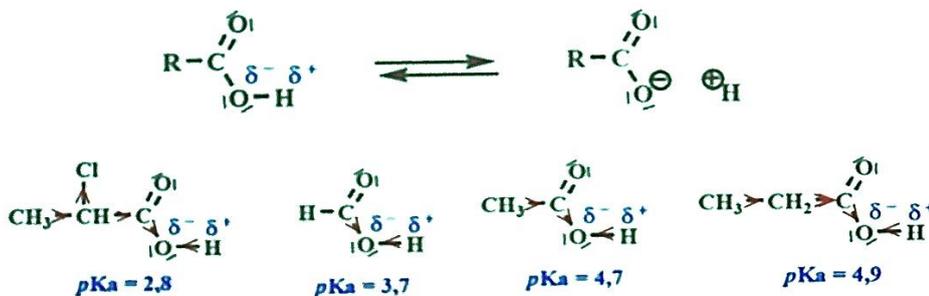
- ⇒ Le carbone est déficitaire en électrons (effet mésomère de l'oxygène) et subira des **attaques nucléophiles**.
- ⇒ Les doublets électroniques de l'oxygène facilitent des réactions avec des groupements électrophiles (**catalyse acide**).
- ⇒ La liaison O-H très polaire peut se rompre facilement et libérer un H⁺ (**acidité**).
- ⇒ On observera également des réactions de **décarboxylation** (=perdre un CO₂) et de **réduction**.



I. ACIDITÉ

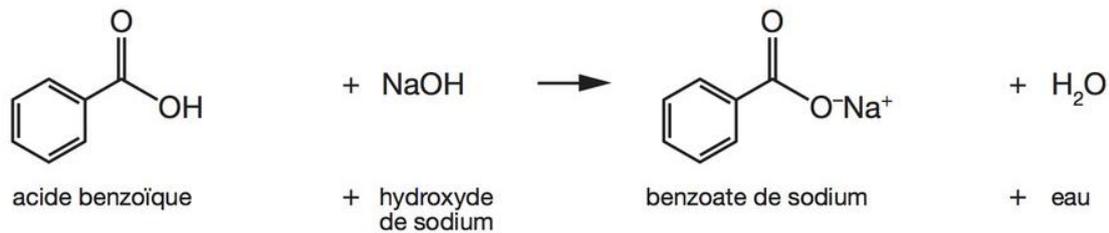
L'acidité de la molécule dépend de l'hydrogène, c'est la capacité de la molécule à perdre (libérer) un hydrogène (H⁺) et donc de l'acidité.

1. Acidité



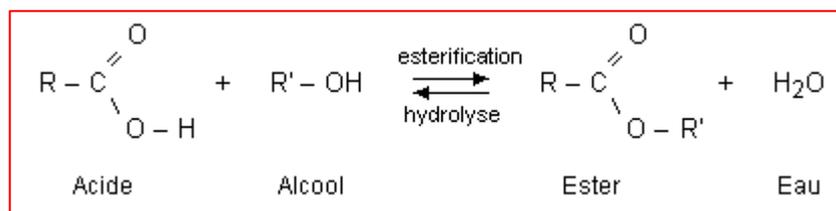
Les acides carboxyliques sont plus acides que les alcools (pKa de 16 à 19 et ici pKa entre 0 et 5).
(Différence d'acidité due à la chaîne carbonique)

Réaction résultant de cette rupture : formation de carboxylate (anion).



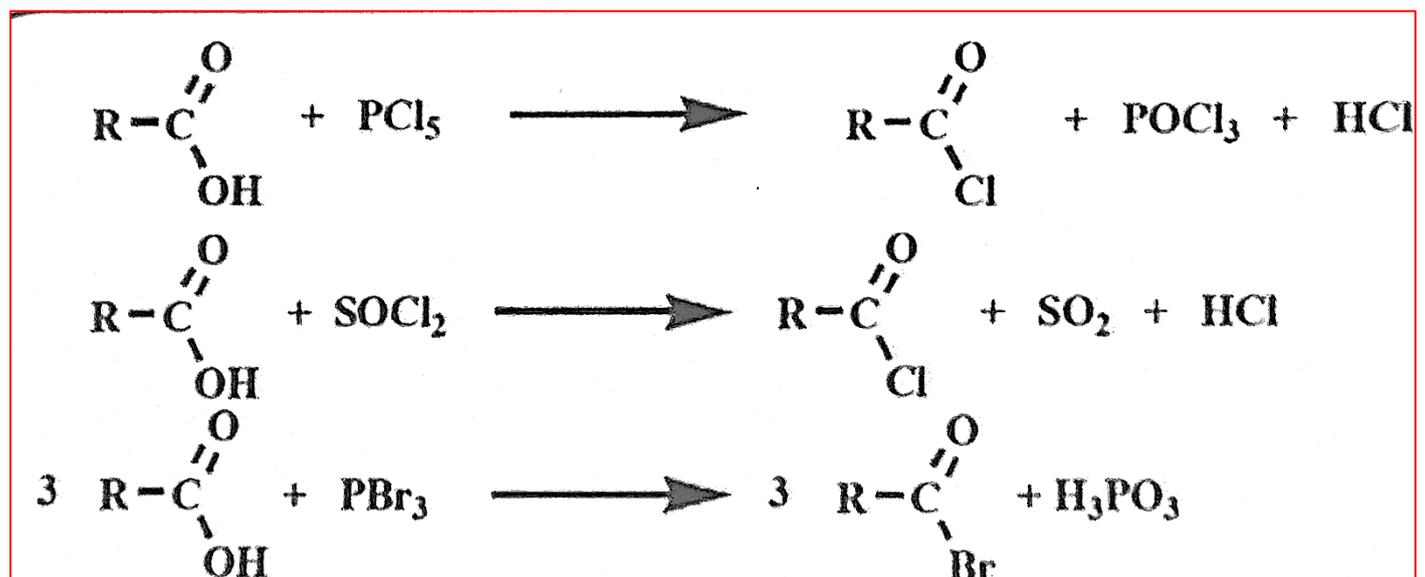
II. ATTAQUES NUCLEOPHILES SUR LE CARBONE FONCTIONNEL

1. Estérification



2. Halogénéation

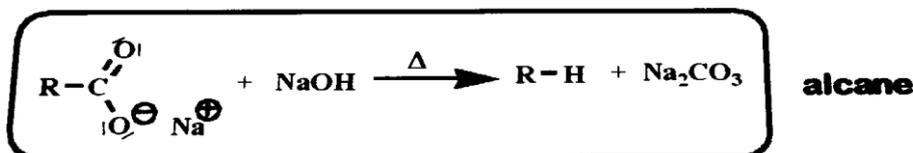
Utilisation d'un agent halogénant qui se substitue directement à la place de la fonction hydroxyle.



III. REACTION DE DECARBOXYLATION

1. Procédé thermique

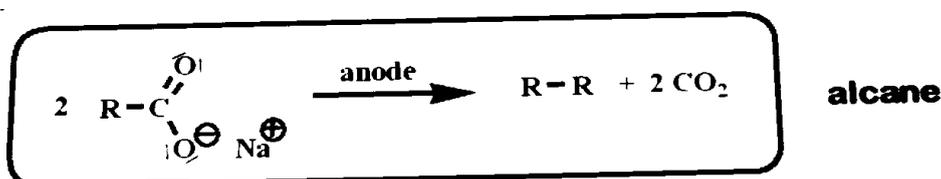
Chauffage des sels alcalins en présence de soude :



⇒ Perte de CO_2 sous la forme de carbonate de sodium Na_2CO_3

2. Procédé électrolytique (Kolbe)

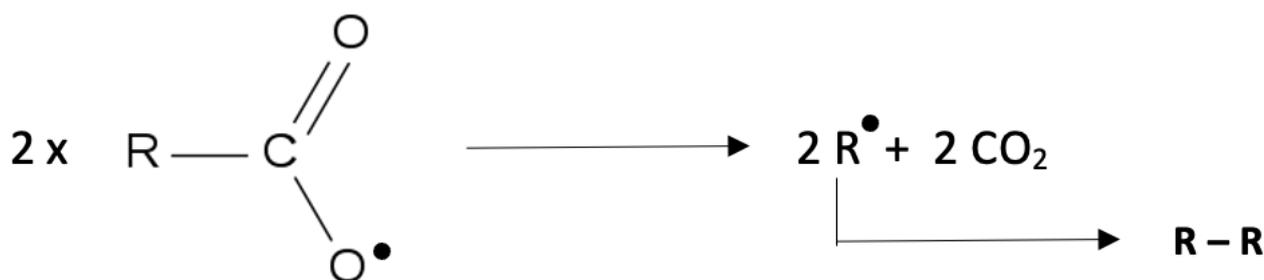
Electrolyse d'un carboxylate de sodium :



Obtention d'un alcane de type dimérique R-R.

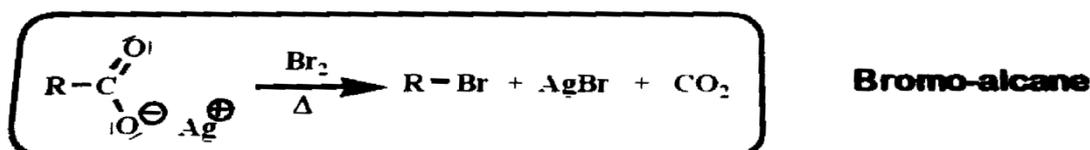
L'anion va céder un électron à l'anode.

⇒ Ce qui va donner un radical (mécanisme radicalaire) qui va évoluer par rupture homolytique de la liaison C-C et donc on va obtenir $\text{R}^\bullet + \text{CO}_2$

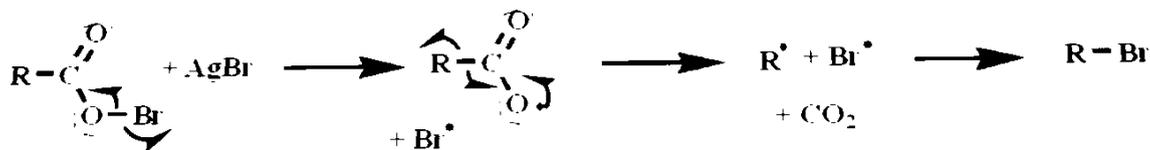


3. Réaction de Hunsdiecker

Chauffage des carboxylates d'Ag en présence de Br_2 :



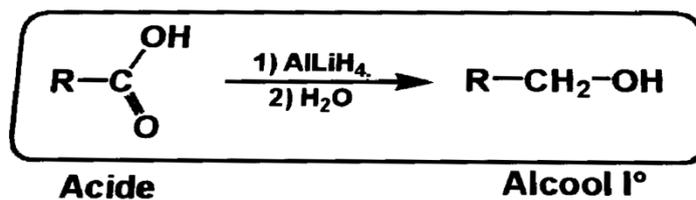
Mécanisme **radicalaire** :



Rupture homolytique de la liaison avec le Brome (sous l'effet de la chaleur) basé sur le même principe que la réaction de décarboxylation.

IV. REACTION DE REDUCTION

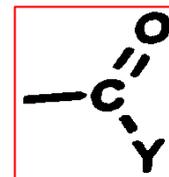
1. Réduction en alcool



AlLiH₄ est le seul **réducteur** qui sera vu cette année (*dès que vous le voyez = réduction*). Il va réduire notre acide en alcool.

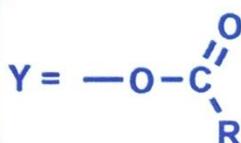
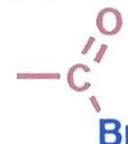
LES DERIVÉS D'ACIDES

Y = atome ou groupement relié au carbone fonctionnel par un atome fortement électro-négatif et porteur d'au moins un doublet non liant.

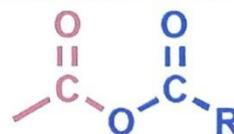


Exemples :

Y = Cl, Br Halogénure d'acide
(chlorure d'acide, bromure d'acide)

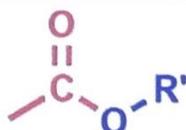


anhydride d'acide



Y = O-R'

ester



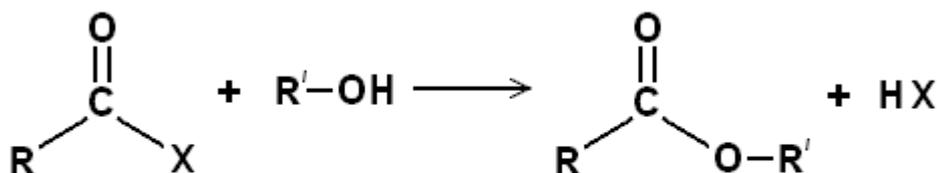
Y = NR₁R₂

amide

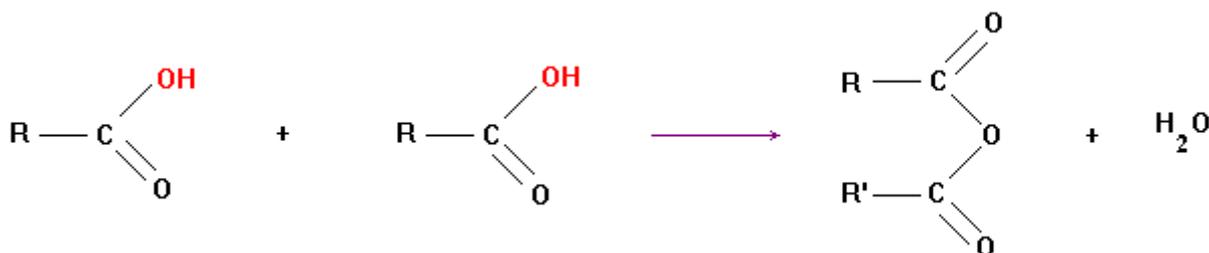


—C≡N nitrile

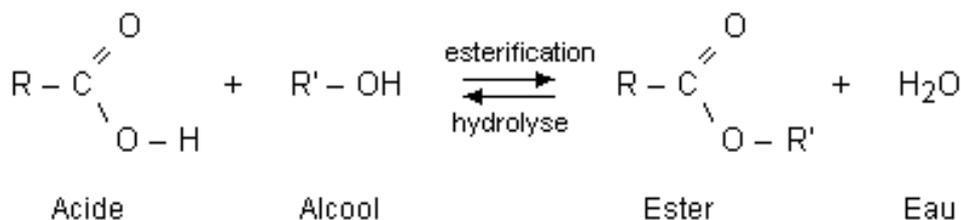
Dérivés qui traités par hydrolyse retombent sur de l'acide carboxylique.



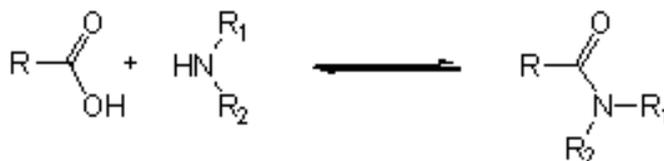
Si Y est un halogène (X) → halogénure d'acide



Si Y est un **acide** (R-COOH) → **anhydride** d'acide



Si Y est un **alcool** (R-OH) → **ester** d'acide



Si Y est une **amine** (R₂-NH) → **amide**

Le nitrile est également un dérivé d'acide.



Nomenclature :

Priorité	Fonction chimique		Suffixe
	Nom	Formule chimique	
1	Acide carboxylique	-COOH	Acide ___oïque
2	Anhydride d'acide	-R-CO-O-CO-R	Anhydride __oïque
3	Ester	-COOR	_R__oate de _R'__
4	Chlorure d'acide	-COCl	Chlorure de __oyle
5	Amide	-CONH ₂	_____amide
6	Nitrile	-CN	_____nitrile (Préfixe : cyano__)

Réactivité :

- ⇒ Le carbone est déficitaire en électrons (effet mésomère de l'oxygène) et subira des **attaques nucléophiles**. Cela s'effectuera par des substitutions nucléophiles sur un carbone sp²

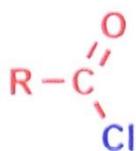
I. REACTION DE SUBSTITUTION SUR UN CARBONE sp^2

Ordre de réactivité :

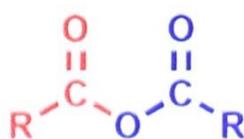


Y : effet (+ M) et (- I)

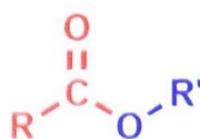
Chlorure d'acide



Anhydride d'acide



Ester



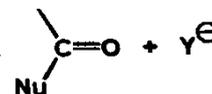
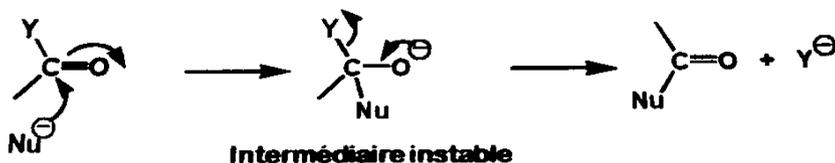
Amide



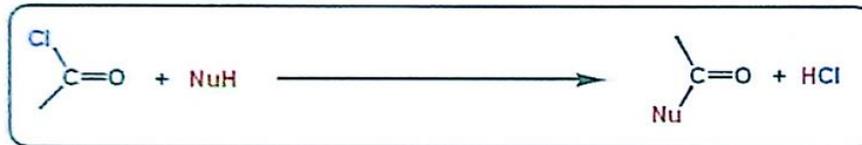
C + électrophile

C - électrophile

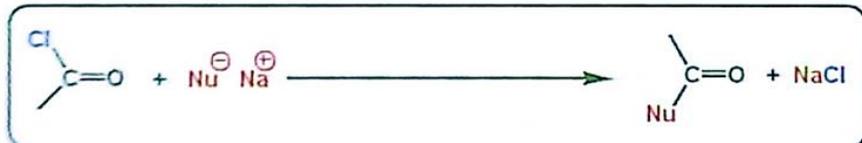
Mécanisme :



Bilan : Substitution nucléophile par addition nucléophile suivie d'une élimination.

Exemple de substitution nucléophile sur un carbone sp^2 

NuH = HO-H	réaction d'hydrolyse	acide carboxylique
NuH = RO-H	réaction d'estérification	ester
NuH = NH ₂ -H	réaction d'amidification	amide
NuH = RNH-H	réaction d'amidification	amide N-substitué
NuH = R ₁ R ₂ N-H	réaction d'amidification	amide N,N-disubstitué

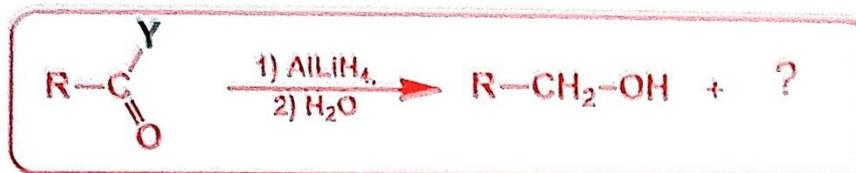


Nu ⁻ Na ⁺ = RCOO ⁻ Na ⁺	anhydride d'acide
Nu ⁻ Na ⁺ = HO ⁻ Na ⁺	acide carboxylique

Ici Y = Cl

On voit bien que les dérivés d'acide sont très **interconnectés**.

réduction en alcool



Alcool 1°

Nature de ?

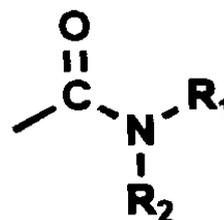
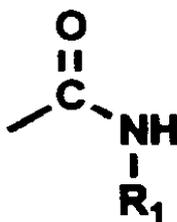
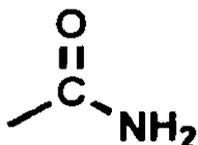
Y = Cl

Y = OCOR alcool 1°

Y = OR alcool

On ne peut pas préjuger de l'alcool que l'on va rencontrer, cela dépendra de notre dérivé d'acide.

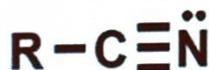
LES AMIDES



La liaison amide est importante car c'est la liaison peptidique.

Réactivité :

Doublet é de N
Réaction avec
électrophile
(catalyse acide)



C déficitaire en é (effet
mésomère N) subira
des attaques
nucléophiles

-  Addition nucléophile
-  Addition électrophile
-  Réaction de réduction

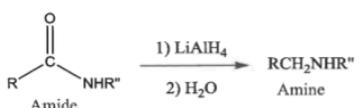
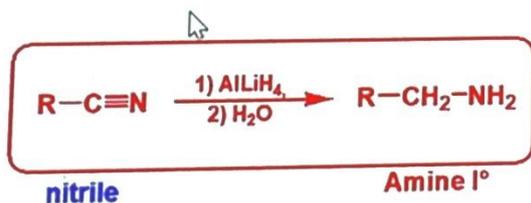
Nomenclature :

Il faut que l'atome d'azote possède au moins un atome d'hydrogène.

I. Réduction en amine

Réaction de réduction

réduction en amine



Le produit obtenu dépendra du réactif :

Amide → amine primaire

Amide N substituée → amine secondaire

Amide N-N disubstituée → amine tertiaire

Réaction de réduction réduction en amine

