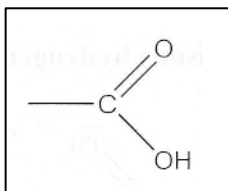


Description des fonctions chimiques simples : fonctions acides carboxylique et dérivés.

I. Introduction	2
II. Nomenclature	2
III. Propriétés physiques	3
IV. Réactivité des acides carboxyliques	4
A. Acidité	5
B. Attaques nucléophiles sur le carbone fonctionnel	7
1. Estérification	7
2. Réaction d'halogénéation	7
C. Décarboxylation	8
1. Procédé thermique	8
2. Procédé électrolytique (Kolbe)	8
3. Réaction de Hunsdiecker +++++	9
D. Réactions de réduction	10
V. Dérivés d'acides carboxyliques	10
A. Généralités	10
1. Réactivité:	10
2. Nomenclature	12
3. Ordre de réactivité	12
B. Réaction de substitution nucléophile sur C sp²	13
1. Mécanisme	13
2. Réaction avec un nucléophile neutre (représenté ici par- NuH).	14
3. Réaction avec un nucléophile anionique :	14
C. Réaction de réduction	15
1. Réduction en alcool :	15
2. Réduction en amine	15
D. Les Nitriles	16
1. Réactivité	16
2. Réaction de réduction	17

I. Introduction

Les acides carboxyliques possèdent un groupement fonctionnel COOH ou CO₂H appelé groupement carboxyle :



C'est une fonction **très répandue dans la nature**. Elle est présente dans les acides aminés (elle est portée par le carbone α), intervient dans la liaison peptidique (protéines), présente dans les acides gras (dans huiles et graisses végétales et animales).

II. Nomenclature

Cette fonction est **forcément en bout de chaîne** de par sa structure.

Elle sera **toujours prioritaire** (toujours fonction principale). Dans ce cas, il sera inutile de préciser l'indice *I*- devant la terminaison *-oïque*.

De part la nature de la fonction, la fonction acide carboxylique sera forcément en bout de chaîne. *Le carbone fonctionnel sera toujours le carbone n°1. (Ainsi pas obligé de mettre le n°1).*

La nomenclature officielle est : « *acide* » devant, puis le squelette de la chaîne carbonée la plus longue portant la fonction principale et la terminaison *-oïque*.

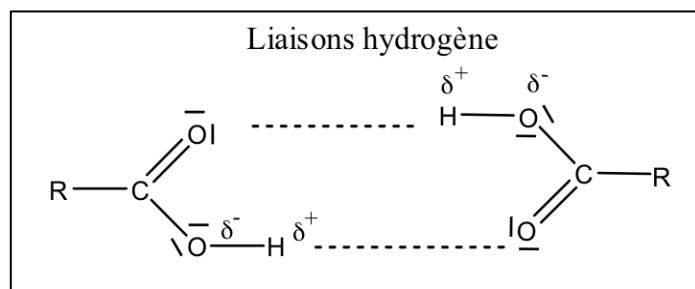
Il existe aussi une nomenclature usuelle. Le nom usuel vient de l'endroit où a été isolé pour la première fois l'acide.

► Exemples (à connaître) :

	Nomenclature officielle	Nomenclature usuelle PAS à connaître
H—COOH	Acide méthanoïque	Acide formique (car isolé chez les fourmis !)
H ₃ C—COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique ++ (ce nom est très utilisé) (C'est le vinaigre)
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Acide propanoïque	Acide propionique
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique

III. Propriétés physiques

Le fait d'avoir une liaison O-H très polarisée avec l'hydrogène fortement appauvri (déficit) en électron donne la capacité aux acides carboxyliques de réaliser des liaisons hydrogène. L'hydrogène va être à proximité d'un atome d'oxygène d'une autre molécule d'acide carboxylique. Les acides carboxyliques forment ainsi des dimères.



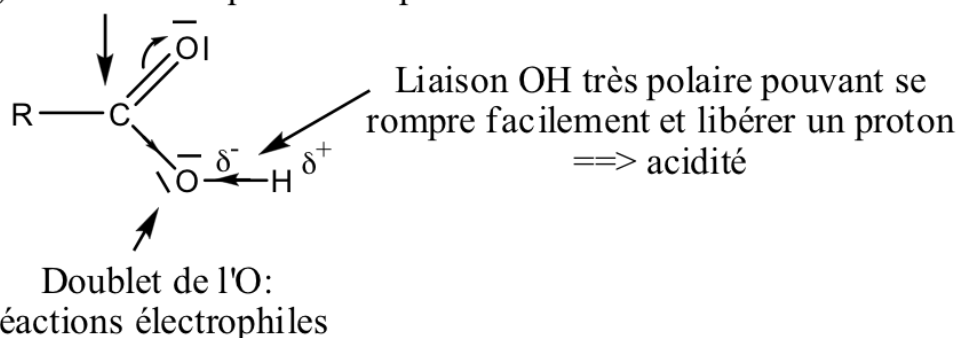
Ces liaisons hydrogène sont plus abondantes chez les acides que chez les alcools +++ (car le H est davantage appauvri en électron). La liaison OH des acides carboxyliques est plus polaire que celle des alcools (voir explications page 5).

Les liquides ou les solides formés avec **ces acides ont des points de fusion et d'ébullition supérieurs aux alcools les plus proches** car il faut plus d'énergie pour rompre les liaisons hydrogène qui sont plus abondantes.

***Ex :** Si l'on compare le méthanol CH_3OH et l'acide méthanoïque HCOOH , comme ces molécules ont un poids moléculaire très proche, leur température d'ébullition devrait être similaire mais en fait en raison du nombre plus important de liaison hydrogène, il existe un gros écart : 60°C pour le méthanol et 100°C pour l'acide méthanoïque.*

IV. Réactivité des acides carboxyliques

C déficitaire en électron (effet mésomère de l'O) subit des attaques nucléophiles



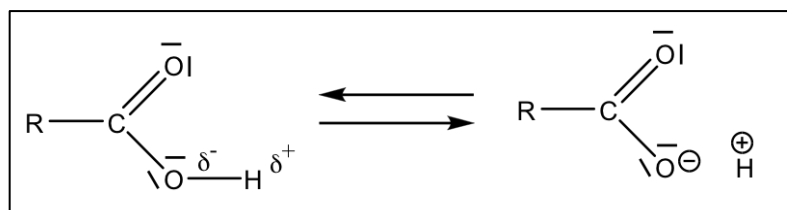
Si on liste les effets électroniques, on a :

- L'oxygène polarise fortement la liaison O-H par effet inductif attracteur, l'hydrogène est fortement appauvri ce qui le rend très mobile, (il peut être libéré facilement sous forme de proton), on parle de **propriété acide**, c'est l'effet électronique principal des acides carboxyliques. Elle se rompre plus facilement.
- **Effet mésomère attracteur** de l'O sur le C qui va attirer les électrons π de la liaison C=O ajouté à l'effet inductif attracteur du O de la liaison C-O. L'atome de C sera déficitaire en électron, très électrophile. Il va donc subir des attaques de molécules riches en électrons donc des **attaques nucléophiles**.
- L'atome d'oxygène de la double liaison C=O est nucléophile, il possède des doublets non-liant, il peut réagir avec des espèces électrophiles, il va notamment capter des protons et donc agit en tant que base, ce qui va permettre dans certain cas de réaliser des **catalyses acides**.
- Réaction particulière due à la présence d'un carbone qui est doublement lié à un oxygène d'un côté et simplement à un autre oxygène de l'autre : **réaction de décarboxylation** : c'est-à-dire que la molécule perd un CO_2 , au niveau de la fonction COOH . C'est une réaction spécifique des composés acide carboxylique.
- L'acide carboxylique est la fonction de plus haut degré d'oxydation on va avoir uniquement des réactions de réduction elle pourra se traduire par la formation de cétone, d'aldéhyde ou d'alcool.

NB : On ne peut pas faire de réactions d'oxydation : on ne peut pas plus oxyder.

A. Acidité

Elle est due à la polarité de la liaison O-H qui a la possibilité de se rompre pour former un anion (COO⁻) et libérer un proton (H⁺).



La force de l'acide peut être hiérarchisée par la valeur du Ka et du pKa.

Rappel : plus pKa est faible, plus la fonction est acide.

Acide Formique		pKa = 3,7
Acide éthanoïque (acide acétique)		pKa = 4,7
Acide propanoïque		pKa = 4,9
Acide 2-chloropropanoïque		pKa = 2,8

La liaison OH des acides carboxyliques est plus polaire que celle des alcools donc les acides carboxyliques sont plus acides que les alcools.+++

Les alcools ont un pKa entre 16 et 19, les acides carboxyliques de l'ordre de **1 à 5-6** 0 à 5. (Il a dit 0 à 5 cette année mais si il vous piège sur ça il va vous piéger sur des valeurs beaucoup plus grandes.)

⇒ **Exemple de l'acide méthanoïque** (1 seul carbone), la liaison O-H est polaire du fait de l'électronégativité de l'oxygène qui va attirer les électrons vers lui par effet inductif attracteur. Par ailleurs il attire aussi les électrons de la liaison C-O, mais le carbone ne peut pas fournir beaucoup d'électrons puisqu'il est déjà appauvri par l'autre atome d'oxygène de la double liaison par effet mésomère attracteur. L'atome d'oxygène (de la liaison O-H) étant donc moins enrichie en électrons par le carbone va attiré davantage les électrons de la liaison avec l'hydrogène, la liaison O-H est beaucoup plus polaire, c'est pour cela que l'acide méthanoïque est plus acide que l'alcool correspondant (méthanol).

La différence d'acidité entre les acides carboxyliques est fonction de la nature des substituants. Si ce sont des groupements donneurs d'électron, l'acidité de la molécule sera diminuée et si ce sont des groupements attracteurs, l'acidité de la molécule sera augmentée avec un pKa de 3,7.

Par exemple avec l'acide éthanoïque, cette fois le carbone est lié a un groupement méthyl CH₃ qui a un effet inductif donneur donc le C est un peu plus riche en électrons que le C de l'acide méthanoïque.

Le C va toujours subir l'effet inductif attracteur de l'oxygène mais va donc pouvoir lui fournir un peu plus d'électrons. L'oxygène a donc moins besoin d'attirer les électrons de sa liaison avec l'hydrogène, la liaison est moins polarisée et l'acide est **un peu moins acide**, on voit bien que le pKa de l'acide éthanoïque est plus élevé que celui de l'acide formique, il est de 4,7.

Même principe pour l'acide propanoïque, rappelé vous l'effet inductif peut se répercuter sur les liaisons voisines donc le carbone reçoit encore plus d'électrons et la molécule est encore **moins acide**, le pKa remonte à 4,9.

Par contre, si on prend l'acide 2-chloropropanoïque, il y a un atome de chlore substitué sur la chaîne carbonée. L'atome de chlore exerce un effet inductif attracteur sur le carbone qui est appauvri en électrons donc en fournit moins a l'oxygène. Il va attirer les électrons de l'H. La liaison OH est donc très polarisée, l'acide 2-chloropropanoïque est donc **plus acide** que l'acide propanoïque. Le pKa diminue à 2,8. Ainsi, le groupement CH₃CHCl apporte moins d'électrons d'un atome d'H seul.

⇒ **Conséquence de cette acidité** : en présence d'une base (hydroxyde de potassium KOH ou de sodium NaOH), la liaison OH est rompue. Le composé anionique RCOO⁻ formé est appelé **ion carboxylate** et on a libération d'une molécule d'eau. Il va pouvoir jouer dans certain cas le rôle de nucléophile.

