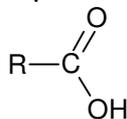


LES ACIDES CARBOXYLIQUES

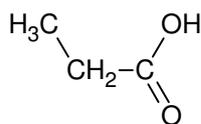
1. Structure et nomenclature

1.1 Structure

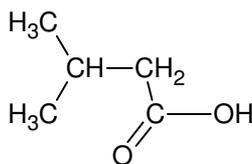
Les acides carboxyliques sont caractérisés par la présence d'une fonction carbonyle C=O et d'une fonction OH. Ils ont pour formule générale :



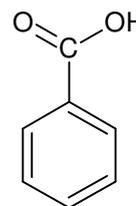
1.2 Nomenclature



acide propanoïque



acide 3-méthylbutanoïque



acide benzoïque

2. Réactivité chimique

Les acides carboxyliques ont des propriétés acides dues à la polarité de la liaison O-H.

De plus, le carbone du groupement fonctionnel subit une attaque nucléophile ce qui donne lieu à des réactions de substitution nucléophile. Ces réactions entraînent la formation de dérivés d'acides (esters, amides ...)

3. Propriétés acides

Les acides carboxyliques sont des acides faibles. Le titrage par une base forte (hydroxyde de sodium), suivi par pHmétrie, permet de déterminer le pKa du couple acide base (à la demi-équivalence, pH = pKa)

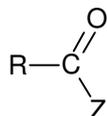
Au cours de ce titrage on a la réaction acide base suivante :



4. Passage aux fonctions dérivées

4.1 Généralités

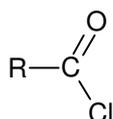
On appelle fonction dérivée de la fonction acide une fonction de type :



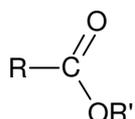
L'acide carboxylique correspondant est régénéré lors de l'hydrolyse de l'une de ces fonctions dérivées.

Les fonctions dérivées sont :

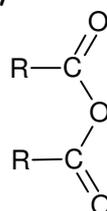
- Chlorure d'acyle



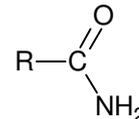
- Ester



- Anhydride d'acide



- Amide

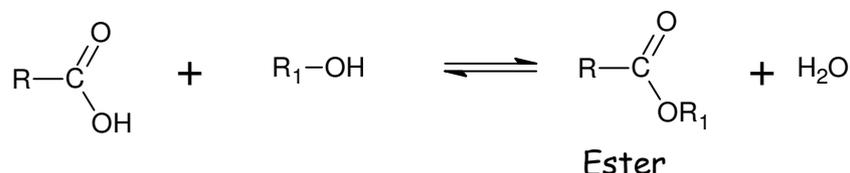


4.2 Passage aux esters

Il s'agit du passage des acides carboxyliques aux esters par action sur les alcools. La réaction est réversible, athermique et lente à 25° C et sans catalyseur. Le rendement de cette réaction diminue lorsque la classe de l'alcool augmente.

- Aspect expérimental : Catalyse acide (H₂SO₄), chauffage modéré (60 à 100°C)

- L'équation bilan s'écrit :



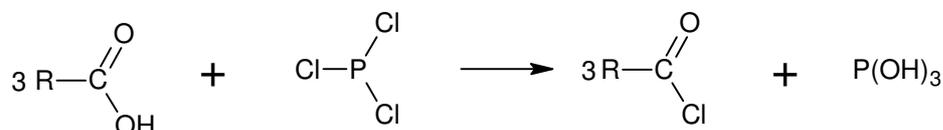
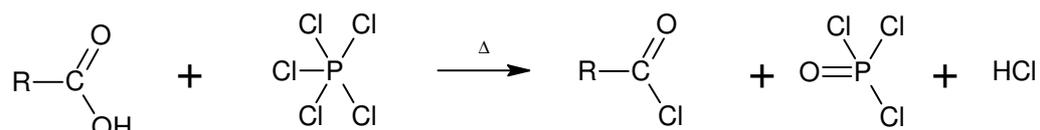
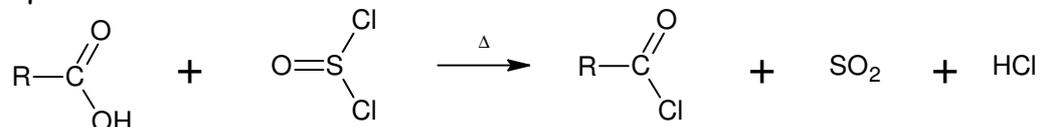
4.3 Passage aux chlorures d'acyle

Le but est de passer à la fonction chlorure d'acyle qui est plus réactive que l'acide carboxylique correspondant. L'action directe de Cl⁻ ou de HCl est sans effet sur les acides. On utilise donc des agents chlorurants :

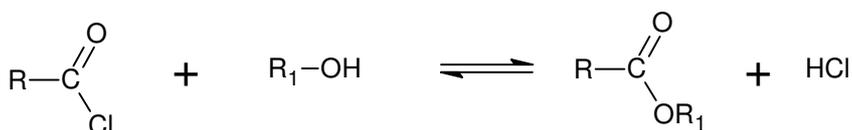
- SOCl₂ (chlorure de thionyle)
- PCl₅ (pentachlorure de phosphore)
- PCl₃ (trichlorure de phosphore).

- Aspect expérimental : Mélange à froid puis chauffage pour SOCl₂ et PCl₅

- Les équations bilan s'écrivent :



Remarque : Les chlorures d'acyle étant plus réactifs que les acides carboxyliques, ils sont souvent utilisés pour la synthèse des esters. En effet, la réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool est quasi-totale, se fait à froid et sans catalyseur. La réaction est la suivante :

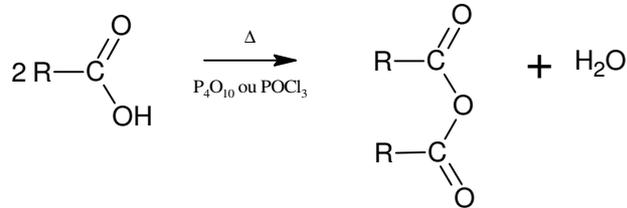


4.4 Passage aux anhydrides d'acides

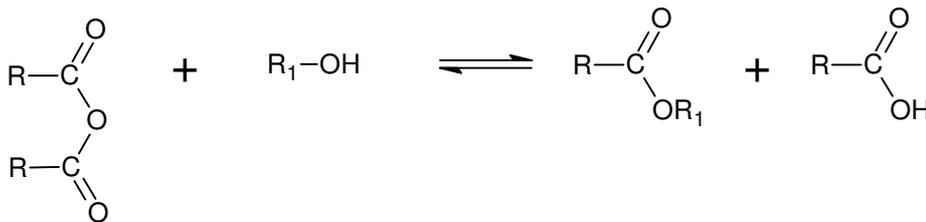
Les anhydrides d'acide correspondent à la perte d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides carboxyliques. On peut donc les préparer par voie thermique en utilisant un déshydratant comme POCl_3 (trichlorure de phosphoryle) ou P_4O_{10} (anhydride phosphorique)

- Aspect expérimental : Chauffage

- L'équation bilan s'écrit :



Remarque : Comme pour les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide étant plus réactifs que les acides carboxyliques, ils sont souvent utilisés pour la synthèse des esters. En effet, la réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est quasi-totale, se fait à froid et sans catalyseur. La réaction est la suivante :

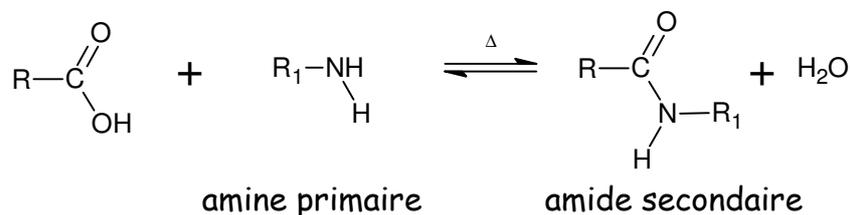
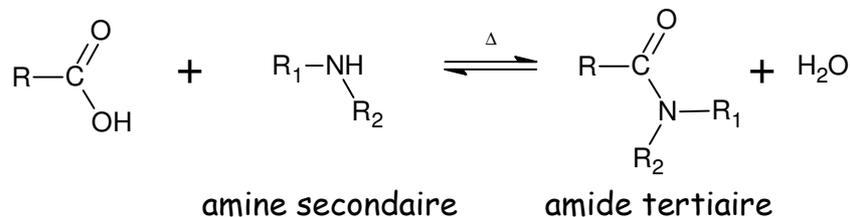


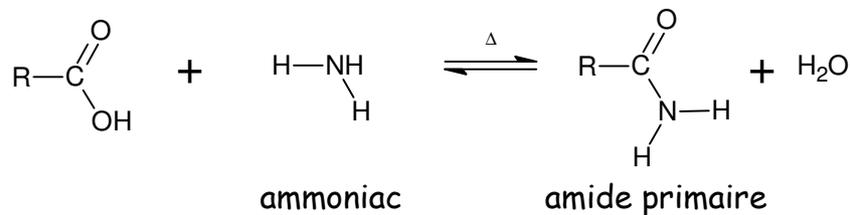
4.5 Passage aux amides

Il s'agit du passage des acides carboxyliques aux amides par action sur les amines (ammoniac, amines primaires ou secondaires). On obtient respectivement des amides primaires, secondaires et tertiaires.

- Aspect expérimental : Mélange à froid puis chauffage vers 150°C

- L'équation bilan s'écrit :



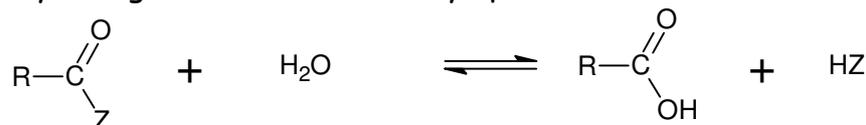


Remarque : Les amines sont à la fois nucléophiles et basiques. Donc, à froid, c'est la réaction acide base qui est instantanée.

5. Hydrolyse des fonctions dérivées

5.1 Généralités

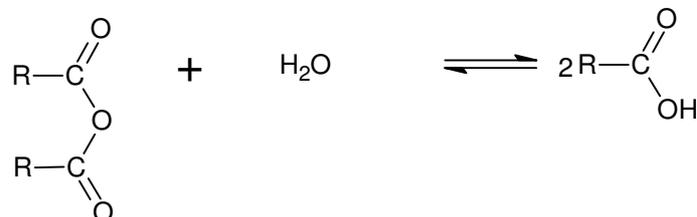
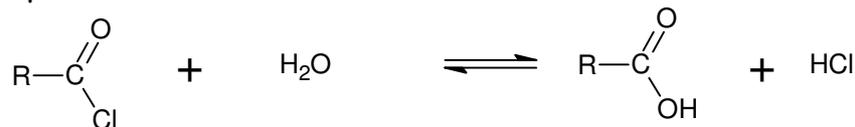
L'hydrolyse régénère l'acide carboxylique selon la réaction :



5.2 Hydrolyse des chlorures d'acyle et anhydrides d'acide

- Aspect expérimental : A froid et sans catalyseur

- Les équations bilan s'écrivent :

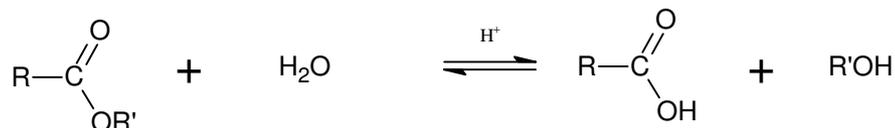


5.3 Hydrolyse des esters

a) Hydrolyse acide

- Aspect expérimental : Catalyse acide H^+

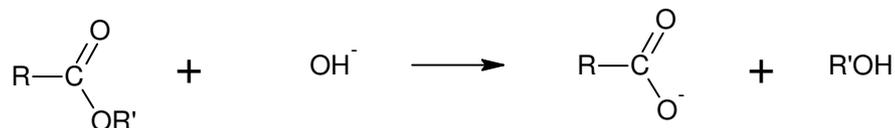
- L'équation bilan s'écrit :



b) Hydrolyse basique ou réaction de saponification

- Aspect expérimental : hydrolyse basique OH^-

- L'équation bilan s'écrit :

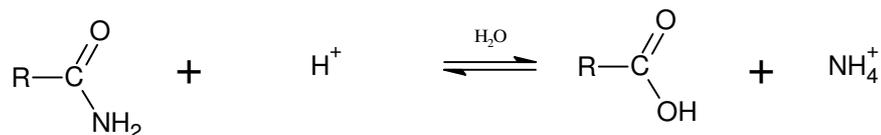


5.4 Hydrolyse des amides

a) Hydrolyse acide

- Aspect expérimental : Catalyse acide H^+

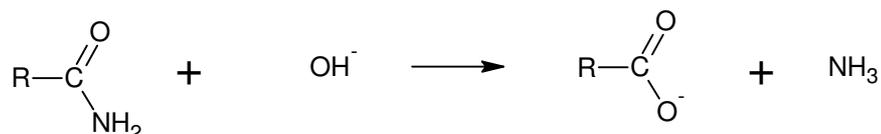
- L'équation bilan s'écrit :



b) Hydrolyse basique

- Aspect expérimental : hydrolyse basique OH^-

- L'équation bilan s'écrit :



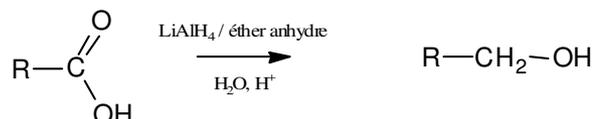
6. Réduction des fonctions dérivées

Les hydrures (LiAlH_4) réduisent les acides carboxyliques, les esters, les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide en alcools. Contrairement aux autres fonctions dérivées la réduction des amides donne des amines.

6.1 Réduction des acides carboxyliques

- Aspect expérimental : Utilisation de l'éther anhydre puis hydrolyse acide.

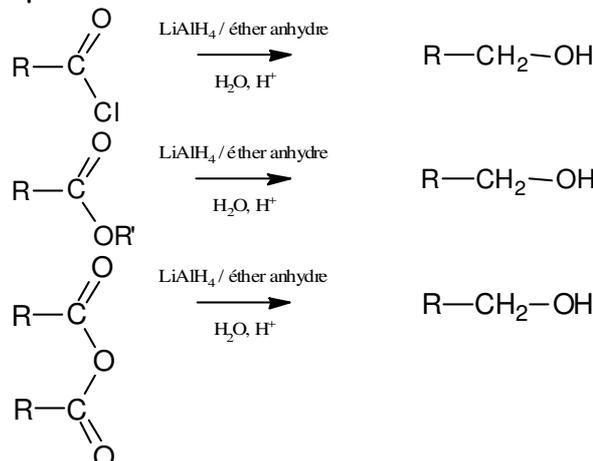
- L'équation bilan s'écrit :



6.2 Réduction des esters, chlorures d'acyle et anhydrides d'acide

- Aspect expérimental : Utilisation de l'éther anhydre puis hydrolyse acide.

- Les équations bilan s'écrivent :

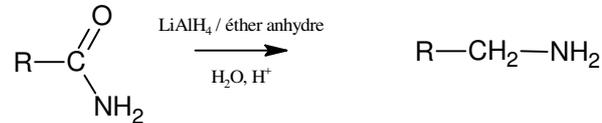


6.3 Réduction des amides

Contrairement aux fonctions dérivées précédentes, la réduction des amides donne des amines.

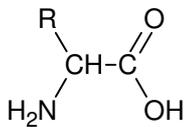
- Aspect expérimental : Utilisation de l'éther anhydre puis hydrolyse acide.

- L'équation bilan s'écrit :

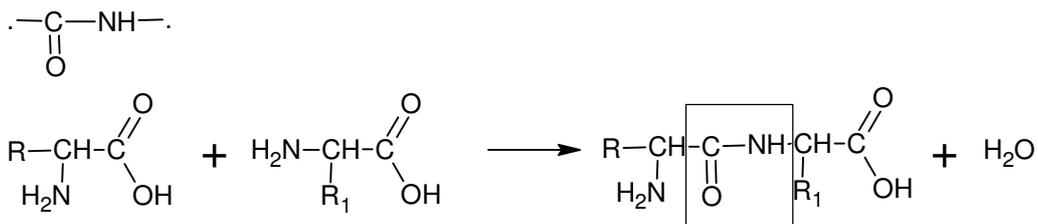


7. Formation de la liaison peptidique

Les acides aminés sont des composés renfermant à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine.



La réaction entre deux acides aminés (fonction acide de l'un sur fonction amine de l'autre) crée un dipeptide par l'intermédiaire d'une liaison peptidique :



liaison peptidique

Remarque : Cette réaction nécessite de protéger la fonction acide de l'un et la fonction amine de l'autre. On protège la fonction acide par estérification et la fonction amine par acylation (formation d'un amide). Les fonctions sont ensuite régénérées par hydrolyse acide.