

Formation des acides carboxyliques et dérivés

Plan (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- FORMATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DE LEURS DERIVES	2
1- Formation des acides carboxyliques	2
a- Action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone, CO₂	2
b- Par oxydation d'un alcool primaire R-CH₂OH	3
c- Par oxydation des alcènes	4
i- Action de l'ozone sur les alcènes	4
ii- Action du permanganate de potassium, concentré en milieu acide et à chaud	4
d- Hydrolyse des esters et des amides	5
2- Formation des chlorures d'acides	5
a- Par action du chlorure de thionyle, SOCl₂	5
b- Action de trichlorure ou pentachlorure de phosphore	6
3- Formation des anhydrides d'acide	6
a- Symétriques	6
b- Dissymétriques	7
4- Formation des esters	8
a- Estérification d'un alcool et d'un acide carboxylique	8
b- Estérification d'un alcool et d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride	10
5- Formation des amides	12

Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui présentent une fonction carboxyle, -COOH.

A l'état naturel, les acides carboxyliques sont présents sous forme d'ester, R-COOR' ou bien d'amide, R-CONR'R''. Ces derniers composés sont considérés comme des dérivés d'acides carboxyliques, car obtenu aussi bien à l'état naturel qu'en synthèse à partir des acides carboxyliques mais aussi parce que le carbone a un nombre d'oxydation de +III (un nombre d'oxydation est calculé à partir de la structure de Lewis, en attribuant les électrons des liaisons à l'élément le plus électronégatif ; la charge portée par l'élément est son nombre d'oxydation).

Il existe donc d'après cette définition d'autres dérivés d'acides carboxyliques qui sont :

- les anhydres d'acide mixte, R-CO-O-COR ou dissymétrique, R-CO-O-COR' ;
- les chlorures d'acyle, RCOCl ;
- les nitriles, R-CN.

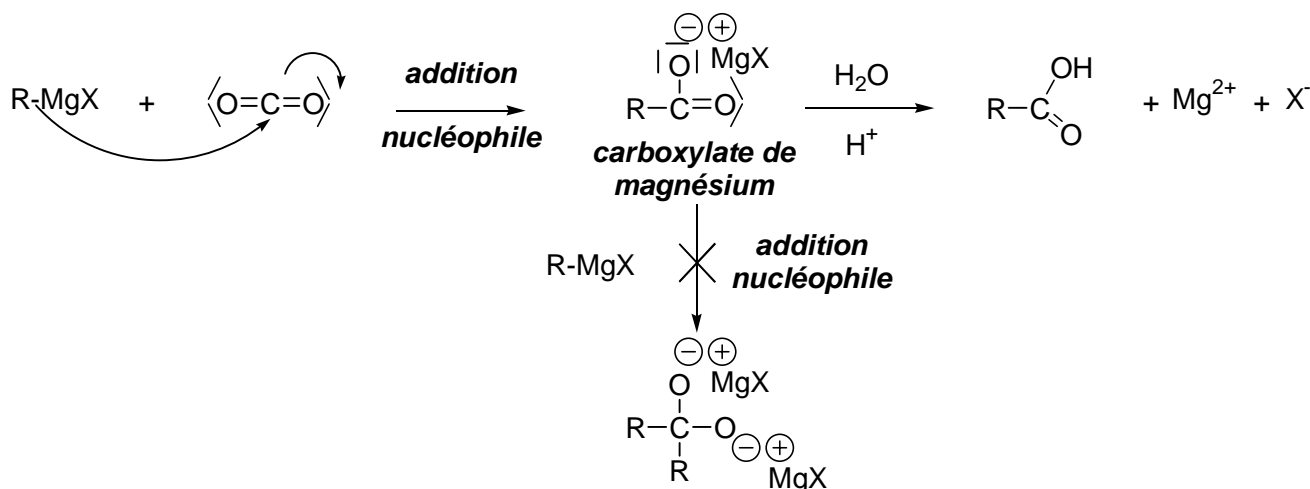
Nous allons étudier dans ce paragraphe les principales méthodes de formation des acides carboxyliques et de leur dérivés.

I- Formation des acides carboxyliques et de leurs dérivés

1- Formation des acides carboxyliques

a- Action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone, CO₂

Un organomagnésien réagit sur le dioxyde de carbone, CO₂, selon un mécanisme d'addition nucléophile pour donner après hydrolyse acide, l'acide carboxylique :

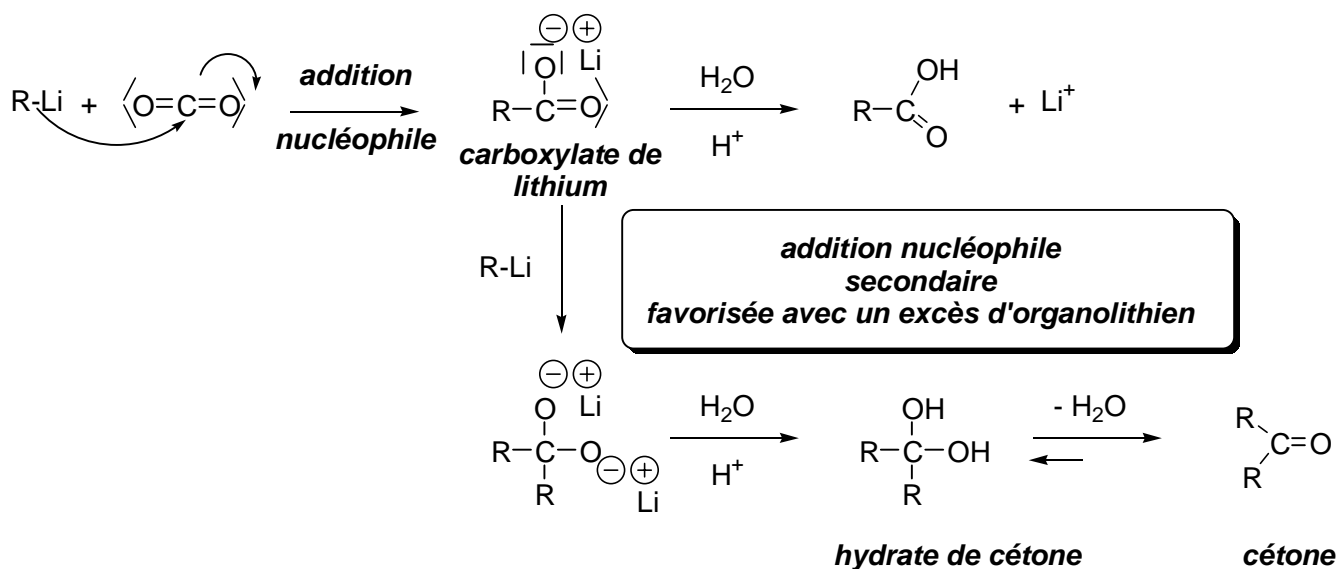


Addition nucléophile d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone

A noter que l'addition nucléophile d'un autre organomagnésien sur le carboxylate de magnésium déjà formé est rarement observé, contrairement aux organolithiens. Il y a alors formation après hydrolyse acide d'un hydrate de cétone, instable qui conduit à la formation d'une cétone.

La différence de réactivité entre les organolithiens et les organomagnésiens est due à la différence de la polarité de la liaison C-Métal, le lithium étant plus électronégatif que le magnésium. Les organolithiens sont par conséquent plus nucléophiles et plus basiques que les organomagnésiens.

D'autre part, il y a une différence d'électrophilie du carboxylate de lithium et de magnésium, ce dernier étant moins électrophile car la liaison O-Mg est beaucoup moins ionique, donc l'oxygène beaucoup moins « associé » au métal et donc un oxygène plus donneur d'électron car chargé négativement :

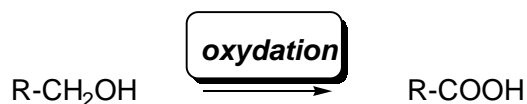


Addition nucléophile d'un organolithien sur le dioxyde de carbone

b- Par oxydation d'un alcool primaire R-CH₂OH

Un alcool primaire R-CH₂OH peut être oxydé par des oxydants, dont les potentiels standard sont supérieurs à ceux des couples R-CHO/ R-CH₂OH et R-COOH/R-CHO tels :

- oxydants chromiques : dichromate de potassium, K₂CrO₄, en milieu acide ;
- permanganate de potassium, KMnO₄, en milieu acide ;
- acides hypochloreux, HClO

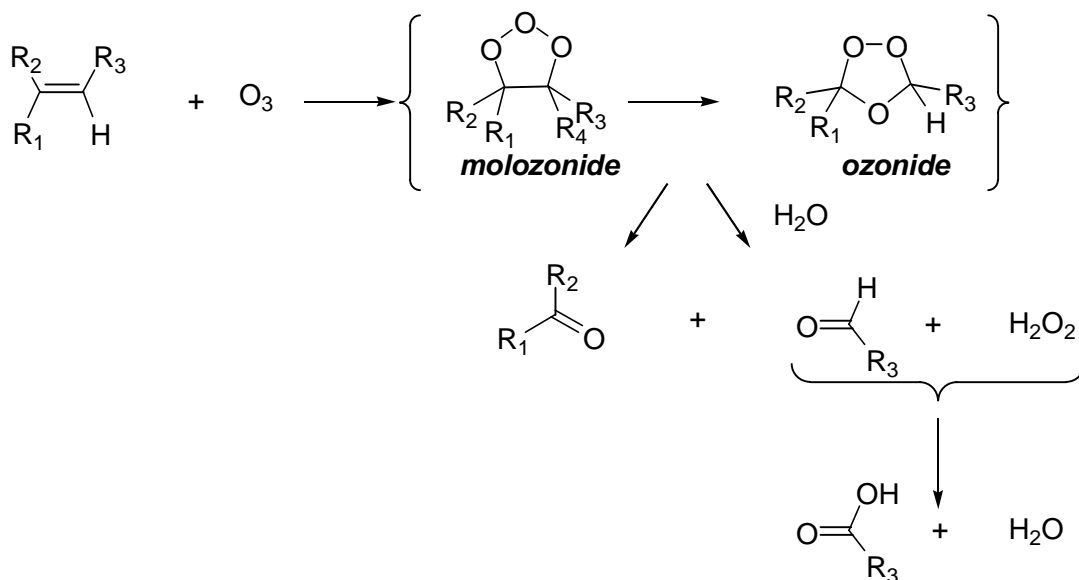


Oxydation des alcools primaires

c- Par oxydation des alcènes

i- Action de l'ozone sur les alcènes

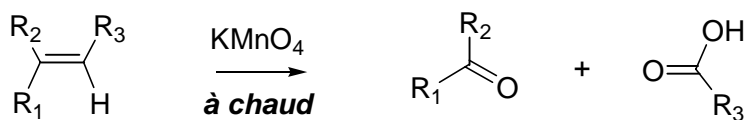
L'action de l'ozone sur un alcène dont au moins un carbone engagé dans la double liaison C=C porte un hydrogène suivie de celle d'un réducteur tel que l'eau conduit à la coupure oxydante de l'alcène avec formation de cétone ou d'aldéhyde et de peroxyde d'hydrogène, H₂O₂. Cet oxydant est susceptible d'oxyder l'aldéhyde formé en acide carboxylique : il s'agit d'une *ozonolyse oxydante* :



Ozonolyse oxydante

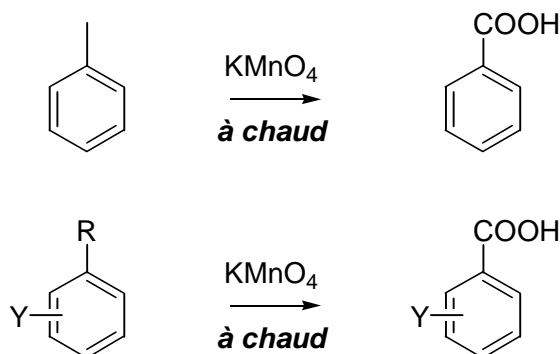
ii- Action du permanganate de potassium, concentré en milieu acide et à chaud

L'action du permanganate de potassium concentré, en milieu acide et à chaud conduit de manière identique à ce qui précède à un acide carboxylique :



Coupure oxydante par le permanganate de potassium concentré en milieu acide et à chaud

De manière analogue, un alkylbenzène est oxydé en acide carboxylique par le permanganate de potassium concentré, en milieu acide et à chaud :



Coupe oxydante par le permanganate de potassium concentré en milieu acide et à chaud d'un alkylbenzène

d- Hydrolyse des esters et des amides

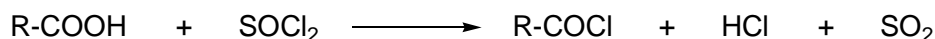
Une source d'acide carboxyliques consiste à hydrolyser un ester ou un amide, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, la réaction ayant lieu en milieu basique étant en général totale contrairement à la réaction ayant lieu en milieu acide. Cette réaction est développée ultérieurement.

L'hydrolyse des chlorures et des anhydres d'acides est intéressante car contrairement aux esters ou aux amides, il s'agit de réactifs de synthèse formés à partir des acides carboxyliques eux-mêmes. On ne cherche donc pas à les hydrolyser mais au contraire à éviter cette réaction. Il est de même des nitriles.

2- Formation des chlorures d'acides

a- Par action du chlorure de thionyle, SOCl₂

Le chlorure de thionyle, SOCl₂, sur un acide carboxylique conduit à la formation de chlorure d'acyle et de dioxyde de soufre ainsi que d'acide chlorhydrique :



Chloruration des acides carboxyliques