# ACIDES CARBOXYLIQUES ET FONCTIONS DERIVEES

**I- Contenu :** Les acides carboxyliques et fonctions dérivées:
* Les acides carboxyliques : Définition, formule générale, nomenclature.
* Les dérivés d'acides carboxyliques
- Chlorures d'acyles : définition, formule générale, nomenclature, obtention,
- anhydrides d'acides : définition, formule générale, nomenclature, obtention,
- amides : définition, formule générale, nomenclature, obtention,
- esters : définition, formule générale, nomenclature, obtention. Saponification et hydrolyse des esters.

**II- Déroulement des activités :**

**Situation problème :**

**SP1** : Le vinaigre de table contient de l'acide éthanoïque. De même l'acide lactique (se forme au cours de la fermentation du lait), l'acide citrique (présent dans le citron), l'acide méthanoïque (présent dans la sueur, les fourmis) sont présents dans beaucoup de produit que nous consommons. Ces acides organiques ont en commun un certain nombre de propriétés que nous allons étudier.

**SP2** : Les fonctions chimiques acide carboxylique et certaines de leurs dérivées sont présent dans la plupart des molécules du monde vivant (animal ou végétal). Ces fonctions interviennent dans beaucoup de composés organiques de synthèse dont les matières plastiques et les médicaments.

**Activité 1 : Les Acides Carboxyliques : Définition, Formule Générale, Nomenclature.**

**1-1- Définition :** Un acide carboxylique est un composé organique contenant le groupe fonctionnel carboxyle -COOH.

Leur Formule générale est : R-COOH ou $RCO_2H$. R peut-être un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou aryle.

La formule brute générale des monoacides carboxyliques saturés est $C_nH_{2n+1}COOH$ où $n \in \mathbb{N}$, ou encore $C_nH_{2n}O_2$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.

Exemples : HCOOH, $CH_3$-COOH.

On distingue les monoacides carboxyliques qui contiennent un seul groupe carboxyle –COOH, et les polyacides qui en contiennent plusieurs.

**1-2-Nomenclature :** Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant la terminaison « e » de l'alcane correspondant par « oïque » et en faisant précéder le mot ainsi obtenu du mot acide.

**Exemples :**

HCOOH : acide méthanoïque ; $CH_3$-COOH : acide éthanoïque ;

$C_6H_5$-COOH : acide benzoïque.

**1-3- Structure :**



L'atome de carbone du groupe fonctionnel carboxyle est trigonal. Le groupe carboxyle a une structure plane.

**Activité 2 : Les Dérivés d'Acides Carboxyliques : définition, formule générale, nomenclature, obtention.**

La formule générale des fonctions dérivées est : R-CO-Z.

**2-1- chlorures d'acyles** :

***2-1-1- Définition :*** On appelle chlorure d'acide ou chlorure d'acyle le dérivé résultant d'un acide carboxylique par remplacement du groupe hydroxyle –OH de l'acide par un atome de chlore.

Leur formule générale est : R-COCl. Et leur formule brute est $C_nH_{2n-1}OCl$.

***2-1-2- Nomenclature :*** Les chlorures d'acyles se nomment en faisant suivre le mot «chlorure de» du nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent et en remplaçant le « e » final de ce nom par « oyle ».

*Exemples :* HCOCl chlorure de méthanoyle ;

$CH_3$-COCl chlorure d'éthanoyle ;

$CH_3$-$CH(CH_3)$-COCl chlorure de méthylpropanoyle ;

$C_6H_5$-COCl chlorure de benzoyle.

COCl-COCl : chlorure d'éthanedioïle.

***2-1-3- Préparation*** *:* On prépare les chlorures d'acyles en faisant réagir l'acide anhydre avec un réactif chlorurant : le chlorure de thionyle ($SOCl_2$), le pentachlorure de phosphore($PCl_5$)ou le trichlorure de phosphore($PCl_3$). Les équations bilan de ces réactions sont :

$R\text{-}COOH + SOCl_2 \longrightarrow R\text{-}COCl + HCl + SO_2$

$R\text{-}COOH + PCl_5 \longrightarrow R\text{-}COCl + HCl + POCl_3$

$3R\text{-}COOH + PCl_3 \longrightarrow 3R\text{-}COCl + H_3PO_3$

**2-1-4- Passage inverse : Hydrolyse des chlorures d'acyles.**

$R\text{-}COCl + H_2O \longrightarrow R\text{-}COOH + HCl$

***Exemple :*** $CH_3\text{-}COCl + H_2O \longrightarrow CH_3\text{-}COOH + HCl$

**2-2- Les anhydrides d'acides :**

***2-2-1- Définition :*** On appelle anhydride d'acide un composé résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux acides carboxyliques. Ils sont liquides ou solide à température ordinaire.

Leur formule générale est : R-CO-O-COR'. Leur formule brute générale est $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ils sont caractérisés par la fonction chimique –CO-O-CO-.

**2-2-2- Nomenclature :**

- Anhydride symétriques : R-CO-O-COR ou $(R\text{-}CO)_2O$.

  Leur nom s'obtient en remplaçant le mot acide par anhydride dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.

  ***Exemples:*** H-CO-O-CO-H : anhydride méthanoïque

  $CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$ anhydride éthanoïque ;

  $(CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO)_2O$ : anhydride 2-mhyl propanoïque

  Anhydride mixte : R-CO-O-COR'.

  Leur nom est obtenu en faisant suivre le mot anhydride des noms des deux acides carboxyliques correspondants amputé du mot acide, séparé par un trait d'union ou du mot « et » et cités dans l'ordre alphabétique.

  ***Exemple :*** H-CO-O-CO-$CH_3$ anhydride éthanoïque-méthanoïque

  $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$ anhydride éthanoïque et propanoïque.

**2-2-3- Préparation :**

- ***A partir des chlorures d'acides :***

  On fait agir le chlorure d'acyle sur un acide carboxylique ou sur son carboxylate de sodium.

  $R\text{-}COCl + R'\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}COR' + HCl$

  $R\text{-}COCl + R'\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}COR' + NaCl$

  Carboxylate de sodium

  ***Exemple :*** $CH_3\text{-}COCl + CH_3\text{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}CO\text{-}CH_3 + HCl$

- ***A partir des acides carboxyliques :***

  *Par déshydratation intermoléculaire :* Elle se fait en présence de décaoxyde de tétraphosphore ($P_4O_{10}$) comme catalyseur.

  * Préparation des anhydrides symétriques : Elle se fait par déshydratation de deux acides carboxyliques identiques.

    $2\ R\text{-}COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O.$

    ***Exemple :*** $2CH_3\text{-}COOH \longrightarrow (CH_3\text{-}CO)_2O + H_2O$

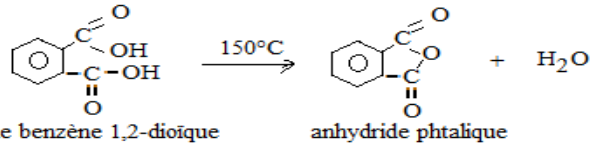
  * Préparation des anhydrides mixtes : Elle se fait par déshydratation de deux acides carboxyliques différents.

    $R\text{-}COOH + R'\text{-}COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O.$

    ***Exemple :*** $H\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH \longrightarrow H\text{-}COO\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O$

    - **Par déshydratation intramoléculaire :**

      Elle est facilitée par la proximité de deux fonctions acide carboxylique appartenant à une même molécule. Elle se fait par chauffage et on obtient un anhydride cyclique.




acide benzène 1,2-dioïque — anhydride phtalique

**2-2-4- Passage inverse : hydratation des anhydrides d'acides.**

$R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R' + H_2O \longrightarrow R\text{-}COOH + R'\text{-}COOH$

Anhydride mixte

$R\text{-}COO\text{-}CO\text{-}R + H_2O \longrightarrow 2R\text{-}COOH$

Anhydride symétrique

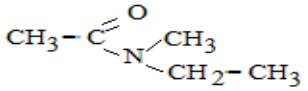
**2-3- Les Amides :**

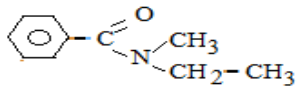
**2-3-1- Définition :**

On appelle amide un composé résultant des acides carboxyliques par remplacement du groupe hydroxyle -OH par –NRR'. Leur formule générale : R-$CONH_2$ (amide non substitué), R-CONHR' (amide N-substitué), R-CONR'R'' (amide N, N-substitué). Leur formule brute générale est $C_nH_{2n+1}ON$.

**2-3-2- Nomenclature :**

- Le nom des amides non substitués est obtenu en remplaçant la terminaison « oïque » de l'acide correspondant par « amide ».
  ***Exemples :*** $CH_3$-$CH_2$-$CONH_2$ : propanamide ;
  $CH_3$-$CH(CH_3)$-$CONH_2$ : 2-méthylpropanamide.
  $C_6H_5$-$CONH_2$ : benzamide.
- Le nom des amides substitute est obtenu à partir du nom de l'amide non substitué en faisant précéder son nom de N- suivi du nom du groupe substituant, et N,N-di pour les amides disubstitués ayant ses deux substituants identiques.
  **Exemples :**
  $C_6H_5$-$CONH$-$CH_3$ : N-méthylbenzamide.
  $CH_3$-$CH(CH_3)$-$CON(CH_3)_2$ : N, N-diméthyl-2-méthylpropanamide.
  $CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$CH(CH_3)$-$CO$-$NH$-$CH_2$-$CH_3$ : N-éthyl 2-méthylpentanamide.


N-éthyl N-méthyl éthanamide


N-éthyl N-méthyl benzamide

**2-3-3- Préparation :**

- ***A partir des acides carboxyliques :*** On peut préparer les amides non substitués par thermolyse (200 à 300°C) du carboxylate d'ammonium correspondant obtenu par action de l'acide carboxylique sur l'ammoniac.
  R-COOH + $NH_3$⟶ R-$COONH_4$.
  R-$COONH_4$⟶ R-$CONH_2$ + $H_2O$.

  ---

  bilan : R-COOH + $NH_3$⟶ R-$CONH_2$ + $H_2O$
  Cette réaction est lente.
  ***Exemple :*** $CH_3$-COOH + $NH_3$⟶ $CH_3$-$CONH_2$ + $H_2O$
  **N.B** : La réaction entre une amine primaire et un acide carboxylique donne un carboxylate d'alkyl ammonium qui par déshydratation donne un amide N-substitué.
  R-COOH + R'-$NH_2$⟶ R-$COONH_3$R'.
  R-$COONH_3$R' ⟶ R-CONH-R' + $H_2O$.

  ---

  bilan : R-COOH + R'-$NH_2$⟶ R-CONH-R' + $H_2O$
  ***Exemple :*** $CH_3$-COOH + $C_2H_5$-$NH_3$ ⟶ $CH_3$-CONH-$C_2H_5$ + $H_2O$
- ***A partir des chlorures d'acides :***
  Les chlorures d'acyles permettent d'obtenir les amides par réactions totales, rapides et exothermiques.
  - Préparation des amides non substitués :
    R-COCl + $NH_3$⟶ R-$CONH_2$ + HCl
    ***Exemple :*** $C_6H_5$-COCl + $NH_3$ ⟶ $C_6H_5$-$CONH_2$ + HCl
    Chlorure de benzoyle benzamide
  - Préparation des amides substitués :
    La préparation des amides monosubstitués se fait par action des chlorures d'acyle sur une amine primaire.
    R-COCl + R'-$NH_2$⟶ R-CONH-R' + HCl
    Ou encore : R-COCl+2R'-$NH_2$⟶ R-CONH-R' + (R'-$NH_3^+$+$Cl^-$)
    ***Exemple :*** $CH_3$-COOH + $C_6H_5$-$NH_2$⟶ $CH_3$-CONH-$C_6H_5$ + HCl
    Par action d'une amine secondaire sur un chlorure d'acyle, on obtient un amide NN-disubstitué.
    R-COCl + R'-NH-R'' ⟶ R-CONR'R'' + HCl

- ***A partir des anhydrides d'acides :***
  - Préparation des amides non substitués :
    $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + NH_3 \longrightarrow R\text{-}CONH_2 + R\text{-}COOH$
  - Préparation des amides substitués :
    $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + R'\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}CONH\text{-}R' + R\text{-}COOH$. Réaction totale.
    ***Exemple :*** $(CH_3\text{-}CO)_2O + C_2H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH\text{-}C_2H_5 + CH_3\text{-}COOH$

**2-4- LES ESTERS :**

**2-4-1- Définition :** Un ester est un composé résultant de la réaction entre un acide carboxylique avec un alcool. Leur formule générale : R-COO-R' et leur formule brute générale est $C_nH_{2n}O_2$.
La fonction chimique –COO-.

**2-4-2- Nomenclature :** Le nom d'un ester comporte deux parties :

- La première partie désigne la chaîne carbonée contenant le carbone du groupe fonctionnel : elle dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison « oïque » par « oate » ;
- La seconde partie désigne le nom du radical lié à l'atome d'oxygène.
  **Exemple :** $HCOOCH_3$ : méthanoate de méthyle ;
  $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ : propanoate d'éthyle ;
  $CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$ : 3-méthylbutanoate de 2-phényléthyle.

**2-4-3- Préparation :**

- ***A partir des acides carboxyliques (=estérification directe) :***
  Cette réaction est lente, athermique et limitée.
  $R\text{-}COOH + R'\text{-}OH \rightleftharpoons R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$.
  NB : les autres méthodes de préparation sont des estérifications indirectes.
- ***A partir des chlorures d'acides :***
  $R\text{-}COCl + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + HCl$.
  Cette réaction est rapide, totale et exothermique.
- ***A partir des anhydrides d'acides :***
  Les anhydrides d'acides sont moins réactifs que les chlorures d'acyles mais ils permettent d'obtenir également des esters suivant une réaction rapide et totale.
  $R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + R'\text{-}OH \rightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + R\text{-}COOH$.
  **Exemple 1 :**

$(CH_3CO)_2O + C_2H_5\text{-}OH \rightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + CH_3\text{-}COOH$
$(CH_3CO)_2O + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}COOH$

- ***A partir des amides :***
  La réaction des amides sur les alcools lente et limitée, peut aboutir à un ester et de l'ammoniac.
  $R\text{-}CONH_2 + R'\text{-}OH \rightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + NH_3$

**Activité 3 : Saponification – Hydrolyse des Esters.**

**3-1- Saponification :**

La saponification d'un ester est la réaction de cet ester avec des ions hydroxydes $OH^-$ provenant d'une base forte (hydroxyde de sodium ou de potassium. Elle est totale.
$R\text{-}COO\text{-}R' + OH^- \rightarrow R\text{-}COO^- + R'\text{-}OH$.
***Exemple :*** $CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3\text{-}COONa + C_2H_5\text{-}OH$.
Éthanoate de sodium

**Application** : Les esters (corps gras) permettent la fabrication de savon.

**3-2- Hydrolyse des esters :** Elle est lente, athermique et limitée.
$R\text{-}COOR' + H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + R'\text{-}OH$.