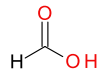

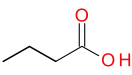
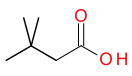
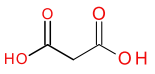


1 – Réactivité électrophile des dérivés d'acides

1 – Présentation des acides carboxyliques

1.1. Types et nomenclature

- Rappeler les règles de nomenclature des acides carboxyliques à partir des exemples suivants :

	acide méthanoïque
	acide éthanoïque
	acide butanoïque
	acide 3,3-diméthylbutanoïque
	acide propanedioïque

1.2. Structure électronique

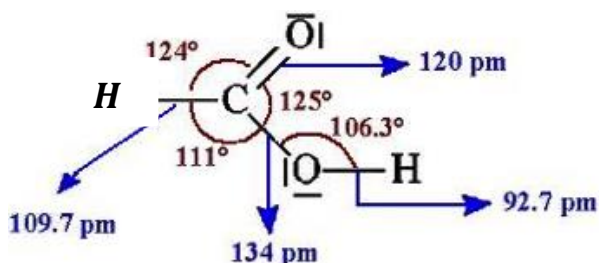
Les acides carboxyliques sont constitués d'entités polaires.

Deux arguments doivent être évoqués pour l'affirmer :

- présence de liaisons polarisées C=O et C-O est insuffisante pour
- géométrie trigonale plane autour du carbone fonctionnel qui évite la compensation vectorielle des moments dipolaires.

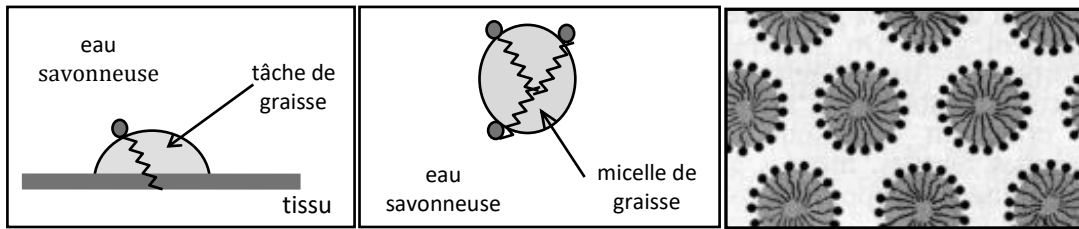
Par conséquent, les acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée) sont utilisés comme agents tensio-actifs dans la formulation des savons.

Doc 1 : Géométrie de l'acide méthanoïque



Doc 2 : Savons

Les savons sont des carboxylates (à longue chaîne carbonée R) de potassium ($R\text{-COO}^-,K^+$) ou de sodium ($R\text{-COO}^-,Na^+$). Composés amphiphiles : une partie est hydrophile (groupe carboxylate polaire + possibilité de liaison hydrogène), une partie est lipophile (chaîne carbonée : interaction de London).



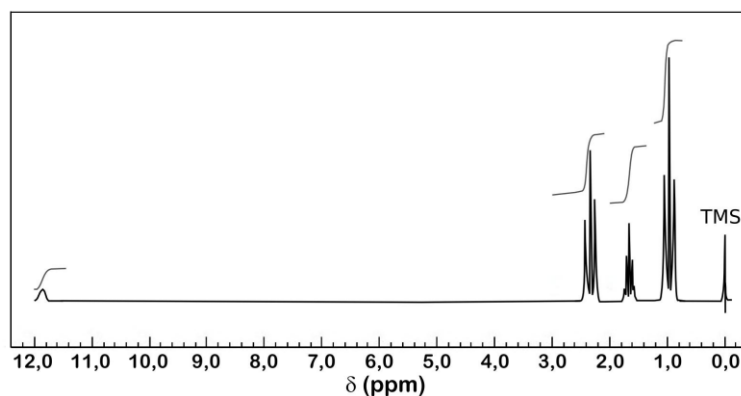
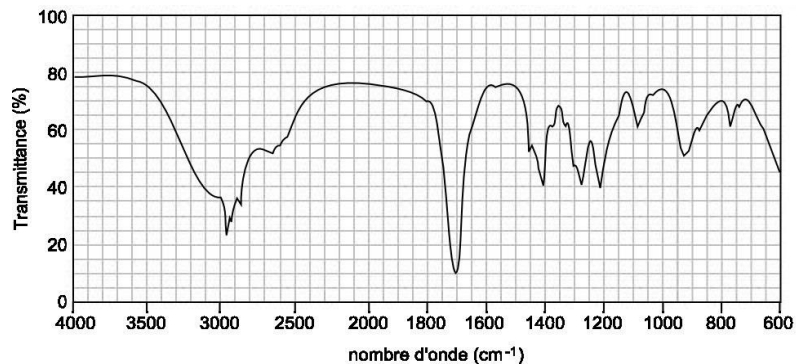
Les parties lipophiles se « lient » à la tache grasse par des interactions de type London, les parties hydrophiles étant orientées vers l'extérieur (schéma 1). Grâce à une action mécanique (manuelle ou machine), la tache se décolle du tissu : on obtient alors une micelle, c'est-à-dire une entité sphérique constituée en surface d'agents tensio-actifs. Cette micelle est soluble dans l'eau, contrairement à la tache grasse, puisque les têtes hydrophiles sont orientées vers l'extérieur. On aboutit lors du rinçage à l'évacuation de la tache grasse avec les eaux usées.

1.3. Identification par spectroscopie

Les acides carboxyliques donnent des signaux très caractéristiques en spectroscopie permettant leur identification facile :

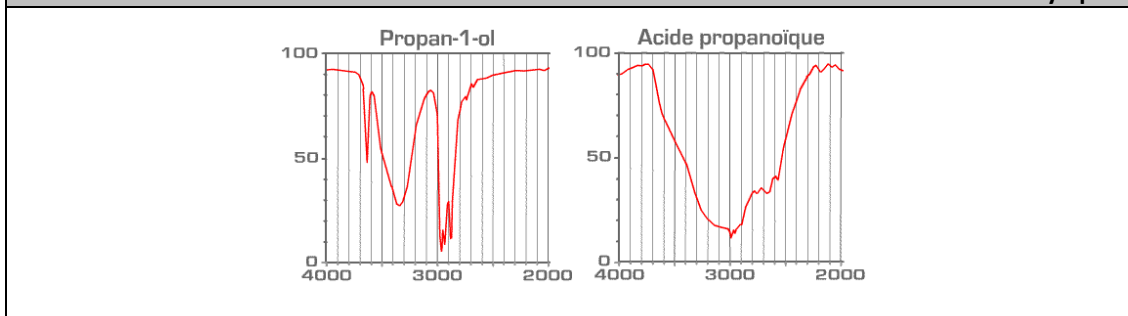
- Spectroscopie IR :
 - Bande de vibration d'élongation de la liaison C=O : autour de 1700 cm^{-1} ;
 - Bande de vibration d'élongation de la liaison O-H : bande très large entre 2800 et 3500 cm^{-1} ;
- Spectroscopie RMN du proton :
 - Signal très déblindé au-dessus de 9 ppm pour l'atome d'hydrogène du groupe acide -COOH
 - Dans l'eau lourde D_2O , ce signal caractéristique disparaît.

Doc 3 : Signaux caractéristiques des acides carboxyliques en spectroscopie



Remarque : Les alcools et les acides carboxyliques possèdent tous les deux une liaison O-H. Pourtant, la bande de vibration de cette liaison est beaucoup plus large et déplacée vers de faibles nombres d'ondes sur les spectres d'acides carboxyliques. Cela provient d'interactions intermoléculaires plus fortes par *pont hydrogène* entre entités d'acides carboxyliques.

Doc 4 : Positions des bandes de vibration de la liaison O-H dans les alcools et les acides carboxyliques



2 – Réactivité des acides carboxyliques

2.1. Les acides carboxyliques sont ... des acides

- Acidité :
 - Identifier l'atome d'hydrogène labile d'un acide carboxylique.
 - Quel est l'ordre de grandeur d'un couple acide carboxylique/ion carboxylate $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$?
 - Citer des bases permettant une déprotonation quantitative des acides carboxyliques.
- Différence avec les alcools : pourquoi les acides carboxyliques sont-ils beaucoup plus acides que les alcools ?



2.2. Mais des électrophiles faibles

- Identifier le site électrophile d'un acide carboxylique.
- Faible électrophilie :
 - Comparer l'électrophilie d'un acide carboxylique et d'un carbonyle.
 - Comment améliorer l'électrophilie d'un acide carboxylique ?



3 – Groupes dérivés des acides carboxyliques

3.1. Présentation et nomenclature

- Par quelle formule générale peut-on représenter les groupes dérivés des acides carboxyliques (hors nitriles) ?
- Quels dérivés d'acide existent à l'état naturel ? Lesquels n'existent pas à l'état naturel et pourquoi ?

	Ester alcanoate d'alkyle	propanoate de méthyle
	Amide alcaneamide	N,N-diméthylmétanamide

	Chlorure d'acyle <i>chlorure d'alcanoyle</i>	<i>chlorure de 2-méthylpropanoyle</i>
	Anhydride d'acide <i>anhydride alcanoïque</i>	<i>anhydride éthanoïque</i>
	Nitrile <i>alcanenitrile</i>	<i>éthanenitrile</i>

3.2. Réactivité électrophile comparée

- Ecrire les deux étapes modèles d'un mécanisme A_N+E .
- Facilité des deux étapes du mécanisme :
 - Quel ordre de réactivité pour une addition nucléophile ?
 - Quel ordre de réactivité pour une élimination ?
 - Pourquoi l'effet mésomère donneur de l'oxygène est-il moins fort dans l'anhydride d'acide que dans l'ester ?

Doc 5 : Effets électroniques des groupements latéraux Z

	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide	Ester	Amide
Z	-Cl	-O-CO-R	-O-R	O-NR ₂
Effet inductif attracteur	Fort	Fort	Fort	Moyen
Effet mésomère donneur	Très faible	Moyen	Fort	Très fort

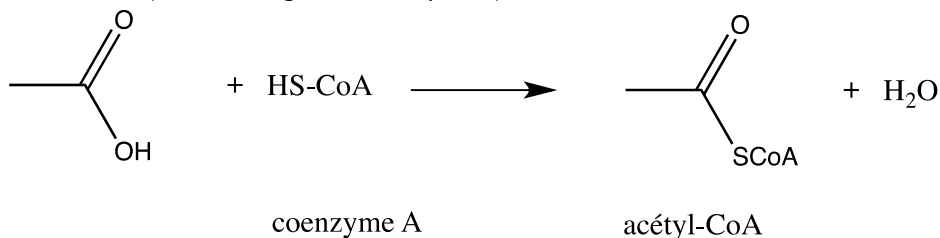
- Conséquences pour la synthèse organique :
 - Quel est l'ordre de réactivité des dérivés d'acide pour le mécanisme A_N+E ?
 - Quels dérivés d'acide doivent être activés ? Quand les activer ? Comment les activer ?



Doc 6 : Activation in vivo des acides carboxyliques

Comment sont activés les groupes carboxyles dans le corps humain ? Grâce à l'acétylCoA

Dans l'organisme, la majorité des lipides est synthétisée à partir de l'éthanol CH_3-CH_2-OH . Celui-ci provient de la fermentation du glucose apporté par l'alimentation (glucides). L'éthanol est d'abord oxydé en acide éthanoïque CH_3-COOH , mais ce dernier ne peut réagir sans activation électrophile. Ainsi, l'acide carboxylique est transformé en thioester $CH_3-CO-S-CoA$. (où CoA désigne le co-enzyme A).



Ainsi activé, l'acétyl-CoA se fixe sur une enzyme pour y subir une succession de réactions d'allongement de chaîne carbonée par additions successives de nucléophiles pouvant mener à des acides à longue chaîne comme l'acide palmitique (16 atomes de carbone) ou stéarique (18 atomes de carbone).