



**CHM 2520**  
**Chimie organique II**

Acides carboxyliques et dérivés

Université d'Ottawa | University of Ottawa



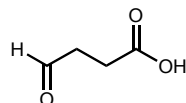
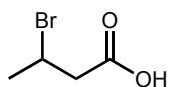
[www.uOttawa.ca](http://www.uOttawa.ca)

L'Université canadienne  
Canada's university

## Nomenclature

- voir S&F 18.2
- règles:
  - on identifie la chaîne la plus longue *qui contient le groupement carboxylique,  $-CO_2H$*
  - on numérote la chaîne de manière à attribuer le plus petit nombre possible au \_\_\_\_\_.
  - les acides carboxyliques ont la \_\_\_\_\_ sur les autres groupements fonctionnels
  - préfixe: acide
  - suffixe: -oïque

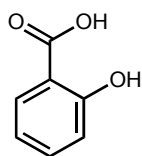
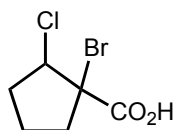
## Exemples de nomenclature



3

 uOttawa

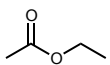
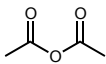


## Exemples de nomenclature



4

 uOttawa

## Nomenclature des dérivés

- voir S&F 18.2
- **esters** : on remplace 'ique' par 'ate de' et puis on ajoute le nom de l'alcool
  - e.g. : \_\_\_\_\_ : 
- **anhydrides** : on remplace 'acide' par 'anhydride'
  - e.g. : \_\_\_\_\_ : 
- **chlorures d'acide** : on remplace 'acide' par 'chlorure de' et 'oïque' par 'oyle'
  - e.g. : \_\_\_\_\_ : 
- **amides** : on supprime 'acide' et on remplace 'ique' par 'amide'; les groupes alkyles sur l'azote sont nommés comme substituants après le préfixe 'N-'
  - e.g. : \_\_\_\_\_ : 
  - e.g. : *N,N*-diméthylformamide (DMF) :

5

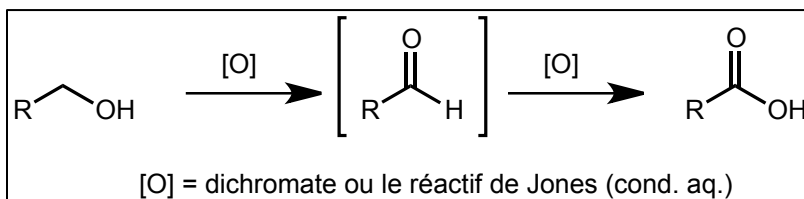
## Préparation des acides carboxyliques

- voir S&F 18.3
- dans le cadre de *ce cours*, considérons 3 principales méthodes permettant la synthèse des acides carboxyliques :
  1. oxydation des alcools
  2. carboxylation d'un réactif organométallique
  3. hydrolyse de nitrile et d'ester

6

## Oxydation des alcools

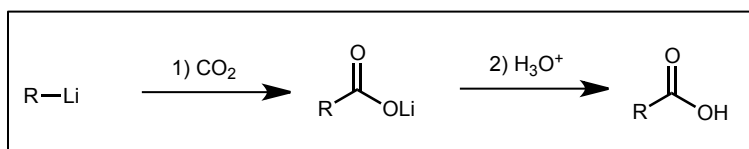
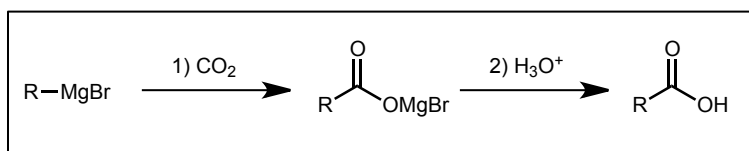
- (rappel) oxydation des alcools primaires dans les conditions aqueuses
  - la première oxydation donne l'aldéhyde, qui est hydraté et subit à la suroxydation :



7

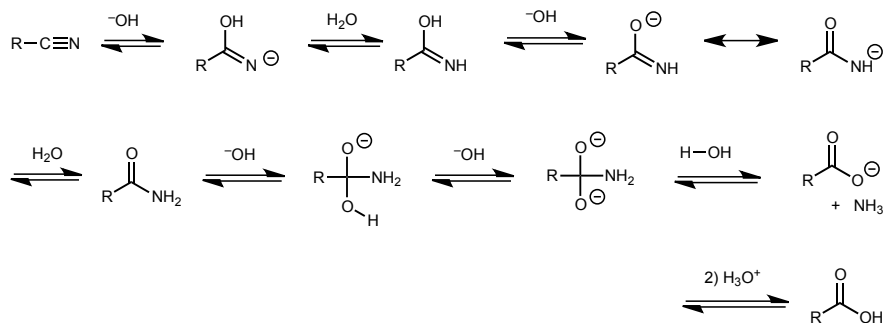
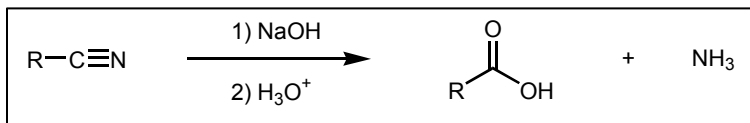
## Carboxylation

- la réaction du dioxyde de carbone avec un réactif organométallique (i.e. réactif de Grignard ou organolithien) donne des acides carboxyliques (voir CHM 1721, S&F 18.3) :



8

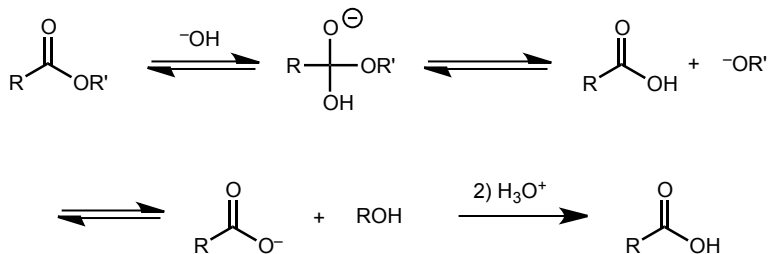
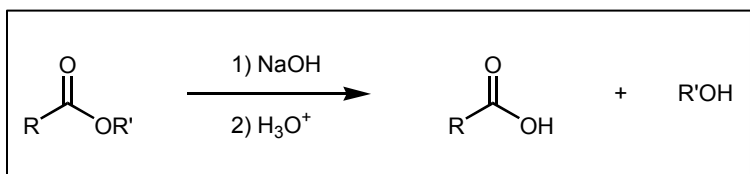
## Hydrolyse de nitrile



9

 uOttawa

## Hydrolyse d'ester

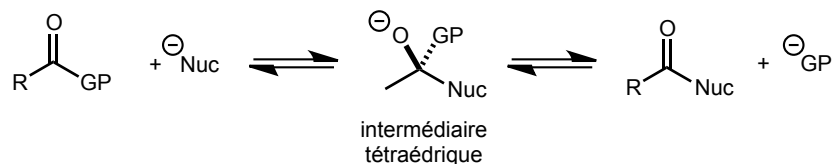


10

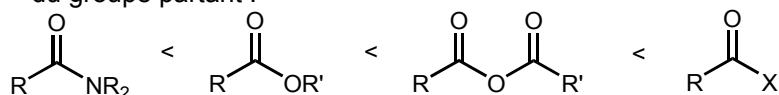
 uOttawa

## Réactions d'addition-élimination

- de nombreuses réactions de \_\_\_\_\_ ont lieu selon un mécanisme d'addition-élimination (S&F 18.4) :



- la réactivité générale reflète la nature électroattracteur/donneur du groupe partant :

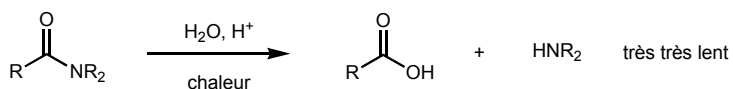
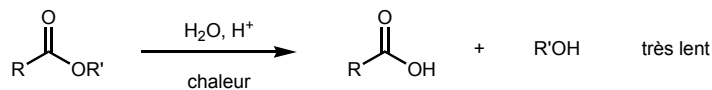
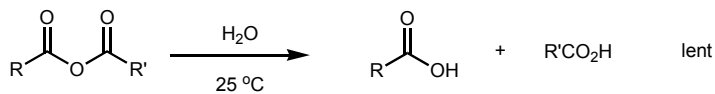
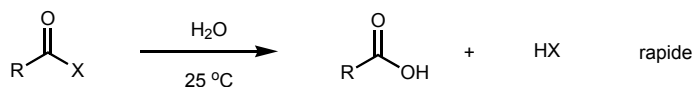


11



## Réactivités relatives

- e.g.:



12



## Dérivés des acides carboxyliques

- considérons la préparation et les réactions de quatre dérivés :

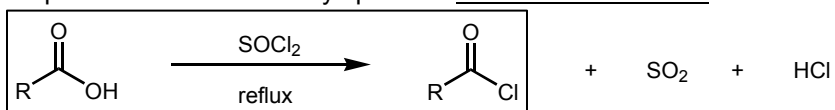
1. chlorures d'acide  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$
2. anhydrides  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$
3. esters  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}'$
4. amides  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{N}-\text{R}'$

13

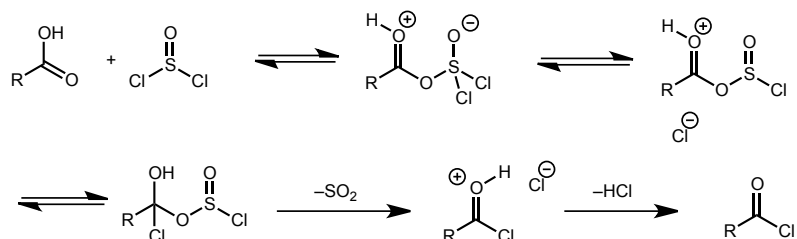


## Préparation des chlorures d'acide

- voir S&F 18.5
- ces dérivés d'acides sont les plus réactifs et sont préparés à partir d'un acide carboxylique et le \_\_\_\_\_ :



- mécanisme :



14



## Réactions des chlorures d'acide

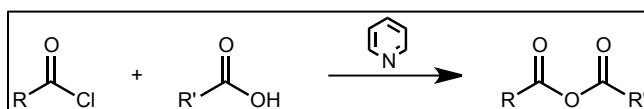
- voir S&F 18.5
- les chlorures d'acide sont de puissants électrophiles qui peuvent être transformés en une variété de composés :
  - carboxylates (formation d'anhydrides)
  - alcools (formation d'esters)
  - amines (formation d'amides)
  - hydrure (réduction en aldéhydes)

15

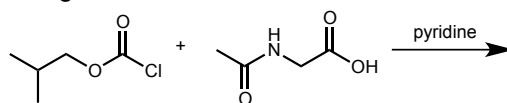


## Chlorure d'acide + carboxylate

- les \_\_\_\_\_ sont typiquement préparés à partir d'un chlorure d'acide et d'un acide carboxylique, en présence d'une base comme la pyridine (voir aussi S&F 18.6):



– e.g. :



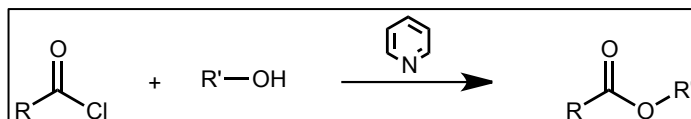
16



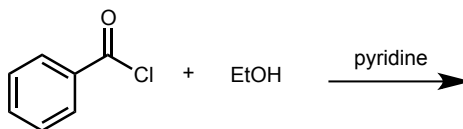


## Chlorure d'acide + alcool

- les \_\_\_\_\_ sont souvent préparés à partir d'un chlorure d'acide et d'un \_\_\_\_\_, en présence d'une base comme la pyridine :



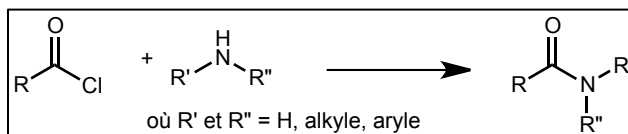
– e.g. :



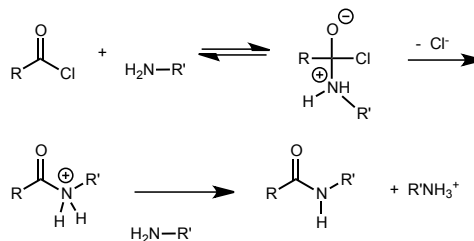
17

## Chlorure d'acide + amine

- les \_\_\_\_\_ sont souvent préparés à partir d'un chlorure d'acide et d'une \_\_\_\_\_ (secondaire, primaire, ou ammoniac):



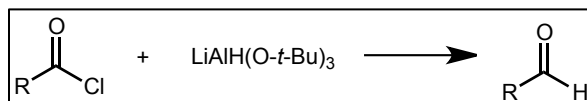
– mécanisme :



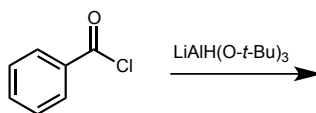
18

## Chlorure d'acide + hydrure

- certaines sources d'hydrures sont assez douces pour permettre la réduction d'un chlorure d'acide en aldéhyde (sans réduire l'aldéhyde davantage en alcool primaire) :



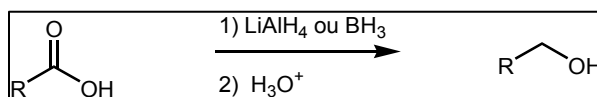
– e.g. :



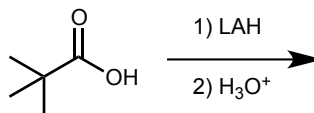
19

## Réduction des acides carboxyliques

- par contre, si on utilise un agent de réduction plus fort, on peut réduire même un acide carboxylique en \_\_\_\_\_.
- voir S&F 12.3



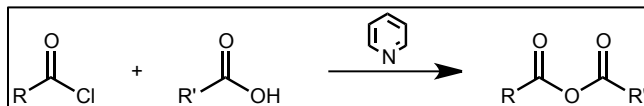
– e.g. :



20

## Préparation des anhydrides

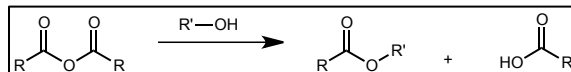
- les anhydrides peuvent être préparés à partir des chlorures d'acide (*vide supra*)



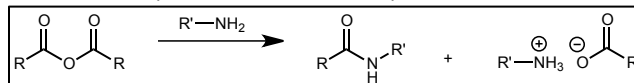
21

## Réactions des anhydrides

- les anhydrides sont des électrophiles forts et réagissent un peu comme les chlorures d'acide (voir S&F 18.6B)
  - le groupe partant est un carboxylate
  - le nucléophile peut être:
    - un alcool (formation \_\_\_\_\_)



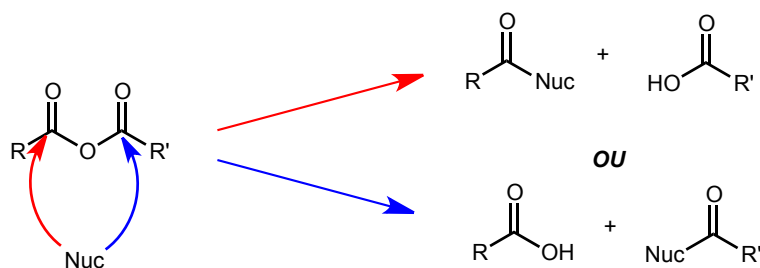
- une amine (formation \_\_\_\_\_)



22

## Sélectivité d'addition

- un anhydride a deux carbonyles qui peuvent être attaqués :

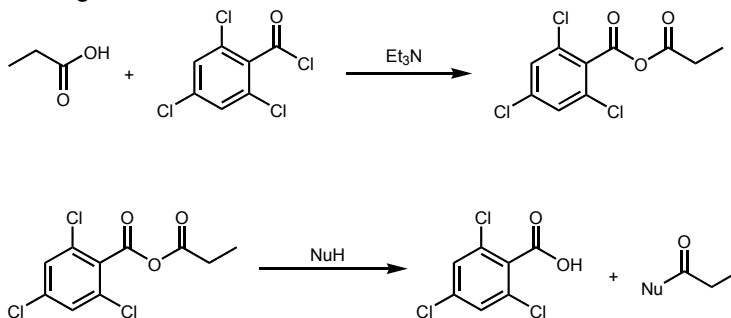


23

## Anhydride 'mixte'

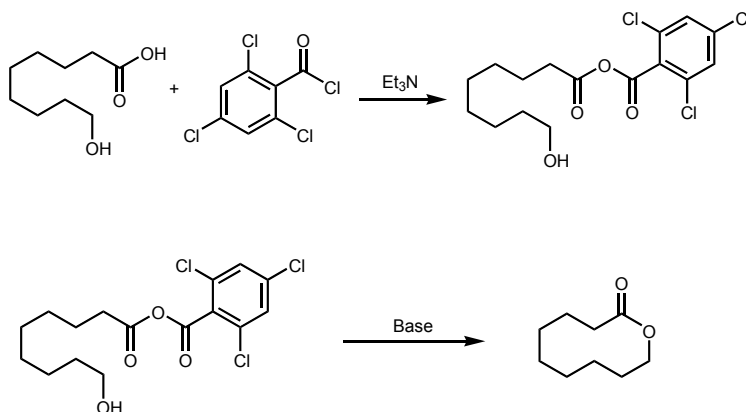
- on peut avoir une bonne sélectivité si on utilise un anhydride mixte, où un carboxylate est un meilleur \_\_\_\_\_ que l'autre :

– e.g. :



24

### Exemple: macrolatonisation



25

### Fischer

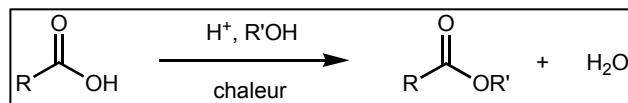
- **Hermann Emil Fischer** (1852 – 1919)
  - chimiste allemand qui a étudié la chimie organique avec von Baeyer à Munich
  - professeur de chimie (Munich, Erlangen, Würzburg, Berlin)
  - connu pour la synthèse d'indole, la projection des carbones asymétriques, la glycosidation, l'estérification, l'enzymologie *inter alia*
  - Prix Nobel en 1902



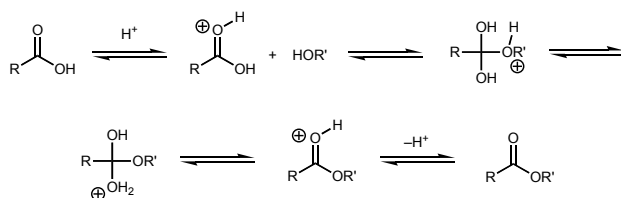
26

## Préparation des esters

- l'estérification de Fischer est la méthode classique pour la préparation des esters (voir S&F 18.7A):



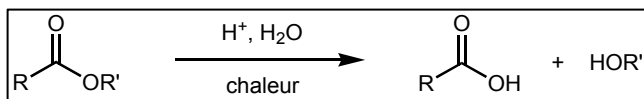
- mécanisme :



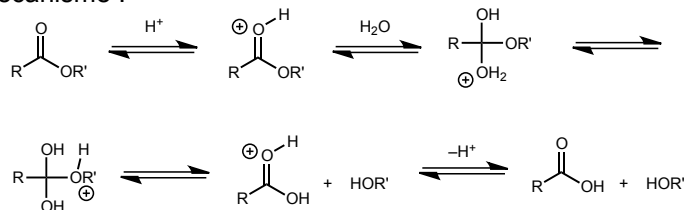
27

## Hydrolyse des esters

- puisque cette réaction est à l'équilibre, la réaction inverse peut également avoir lieu :



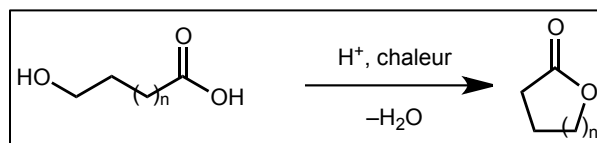
- mécanisme :



28

## Lactones

- voir S&F 18.7C
- les lactones sont les \_\_\_\_\_, formés lors de la condensation d'un groupement \_\_\_\_\_ et un groupement \_\_\_\_\_ dans la même molécule :



29

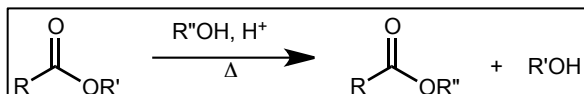
## Réactions des esters

- les esters sont des dérivés moins réactifs
- considérons quelques réactions :
  - hydrolyse (*vide supra*)
  - transestérification
  - amidation
  - réduction
  - alkylation (organolithien ou réactif de Grignard)
  - condensation de Claisen

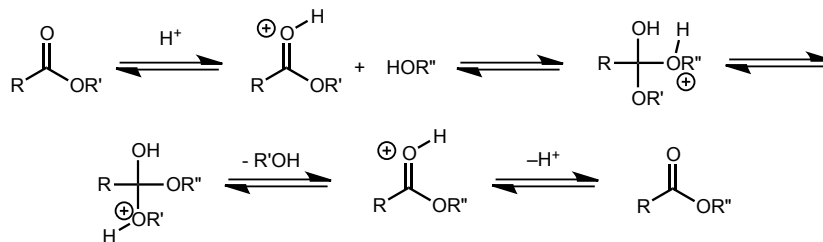
30

## Transestérification

- la réaction d'un ester avec un excès d'alcool peut mener à une réaction de \_\_\_\_\_.



– mécanisme :

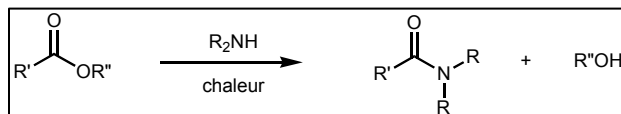


31

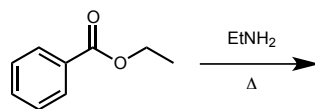


## Amidation des esters

- la réaction des esters avec les amines mène à un transfert acyle O→N (voir S&F 18.8D) :



– e.g. :



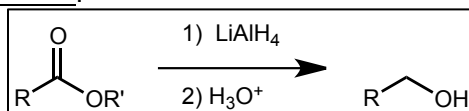
32



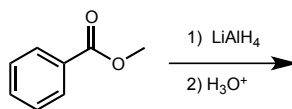


## Réduction des esters

- en prenant un agent de réduction puissant, comme le l'hydrure de lithium et d'aluminium (LAH), on peut réduire les esters en \_\_\_\_\_ :



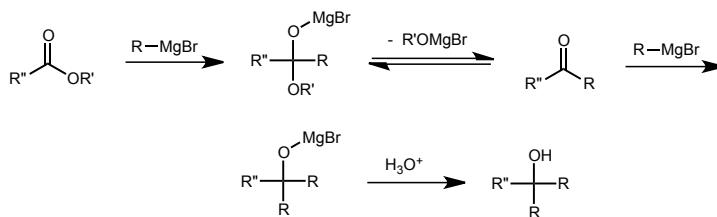
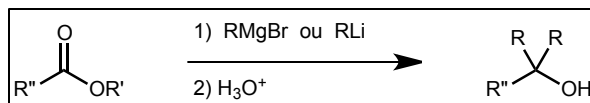
- e.g. :



33

## Alkylation des esters

- les organolithiens et les réactifs de Grignard peuvent réagir avec les esters, pour donner des \_\_\_\_\_ (voir S&F 12.8)



34

## Claisen

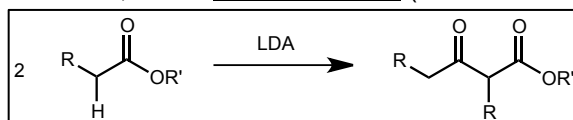
- **Rainer Ludwig Claisen** (1851 - 1930)
  - chimiste allemand, a étudié avec Kekulé et von Baeyer
  - professeur de chimie à Bonn
  - a découvert des réactions de réarrangement et de condensation des composés carbonyles



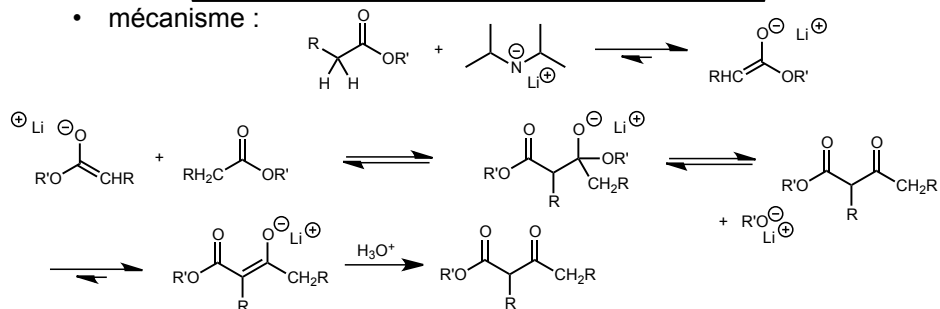
35

## Condensation de Claisen

- le traitement d'un ester avec une base forte conduit à un produit de condensation, soit un \_\_\_\_\_ (voir S&F 19.2) :



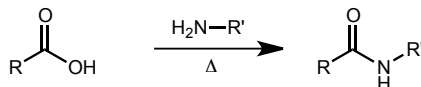
- mécanisme :



36

## Préparation des amides

- voir S&F 18.8
- les amides sont typiquement préparés à partir des dérivés très actifs, comme les \_\_\_\_\_ ou les \_\_\_\_\_ (*vide supra*)
- on peut faire des amides dans la direction directe d'un acide avec une amine :



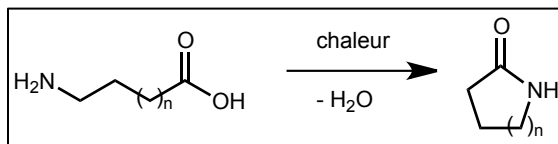
...mais la protonation de l'amine rend cette réaction \_\_\_\_\_.

37



## Lactames

- les lactames sont les \_\_\_\_\_, formés lors de la condensation d'un groupement \_\_\_\_\_ et un groupement \_\_\_\_\_ dans la même molécule :



38



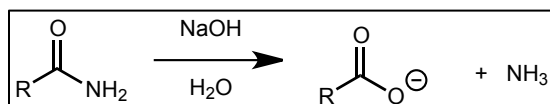
## Réactions des amides

- les amides sont encore plus stables et moins réactifs
- on ne considère que la réaction suivante :
  - hydrolyse

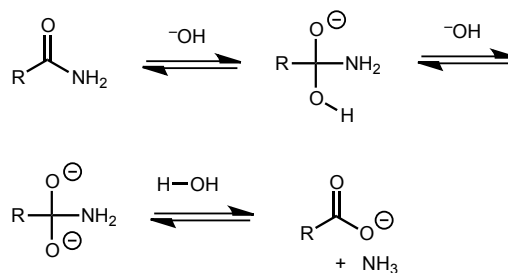
39

## Hydrolyse des amides

- en conditions basiques, le nucléophile est activé



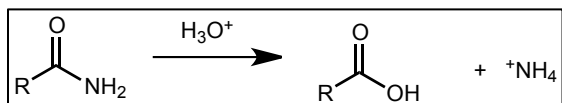
– mécanisme :



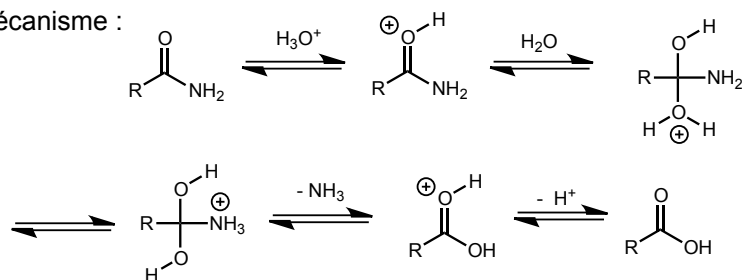
40

## Hydrolyse des amides

- en conditions acides, l'électrophile est activé



– mécanisme :



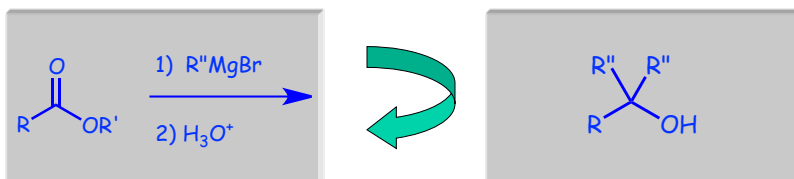
41



## Exercices recommandés

- Problèmes dans S&F, Chapitre 18:
  - 1-2, 3 (voir Ch. 3), 5, 6b,c,e,f, 7-9 (voir Tableau 18.3)
  - 10-14, 22a,b, 23-26, 29, 30a,b, 31-39, 42, 49

- préparer des fiches des réactions :



42

