

# Chimie organique

## Chapitre 1 : Additions nucléophiles suivies d'élimination

Savoir	Savoir faire
Structure et nomenclature des acides carboxyliques et des dérivés d'acide	Reconnaître et nommer les différents dérivés d'acide
Esterification	Ecrire les mécanismes, justifier les protocoles utilisés, interpréter les spectres IR et RMN
Synthèse d'amides	
Hydrolyse des dérivés d'acide	
Polymères	Identifier les monomères utilisés pour former le polymère. Prévoir le motif du polymère
Acides aminés et protéines	Déterminer les acides aminés utilisés pour former la protéine souhaitée

## Introduction

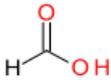
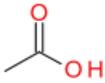
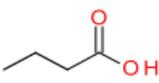
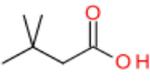
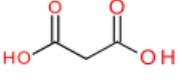
Le groupe fonctionnel acide carboxylique est fréquemment rencontré en synthèse organique. Il peut être converti en groupe ester ou amide, présents à l'état naturel, mais également utilisés en tant qu'arômes, solvants ou médicaments.

### I) Acides carboxyliques et dérivés d'acide

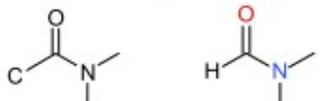
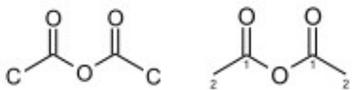
#### 1) Présentation

Les acides carboxyliques présentent l'enchaînement COOH :

**Nomenclature** : Nommer les molécules suivantes :

On retrouve les dérivés d'acides suivants :

Groupe dérivé	Exemple	Nomenclature
Ester		Alcanoate d'alkyle
Amide		N-alkylalcanamide
Chlorure d'acyle		Chlorure d'alcanoyle
Anhydride d'acide		Anhydridealcanoïque

## **2 ) Les acides carboxyliques**

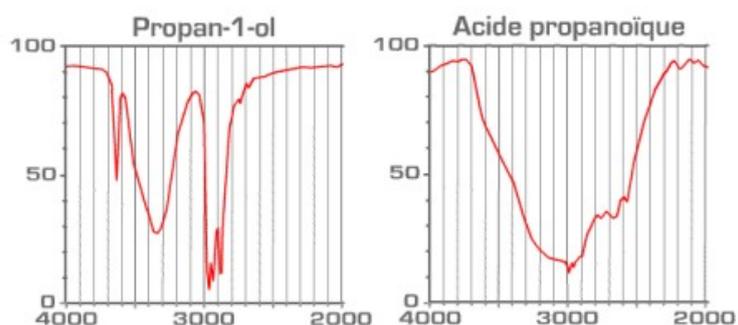
**Préparation** : Proposer deux méthodes de synthèse d'un acide carboxylique.

**Géométrie** :

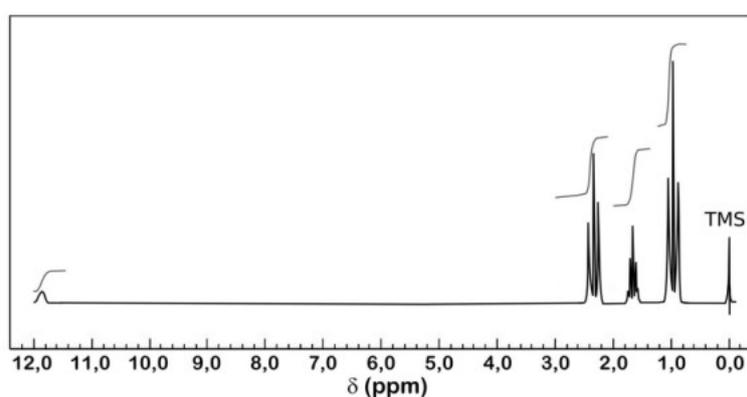
**Polarité** :

### 3 ) Propriétés spectroscopiques des acides carboxyliques

#### Spectroscopie IR



#### RMN



## II ) Réactivité des acides carboxyliques et des dérivés d'acide

### 1 ) Acidité

Les acides carboxyliques possèdent un atome H particulièrement acide :

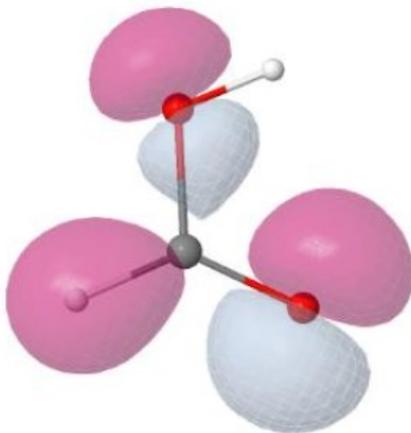
Le couple acido-basique associé est le couple acide carboxylique/ion carboxylate caractérisé par son pKa :

## Echelle de pKa :

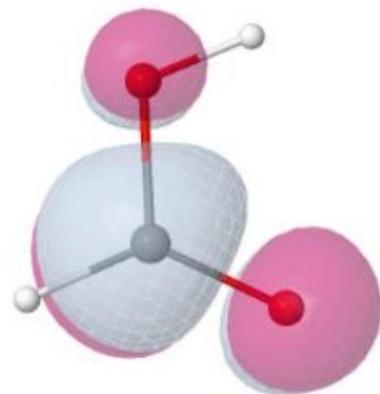
### 2 ) Orbitales frontalières des acides carboxyliques

On va étudier l'acide carboxylique le plus simple : l'acide méthanoïque.

HCO<sub>2</sub>H  
MO 9 (14) – HOMO  
E=-0.43439 a.u.  
type O.



HCO<sub>2</sub>H  
MO 10 (14) – LUMO  
E=0.03517 a.u.  
type V.

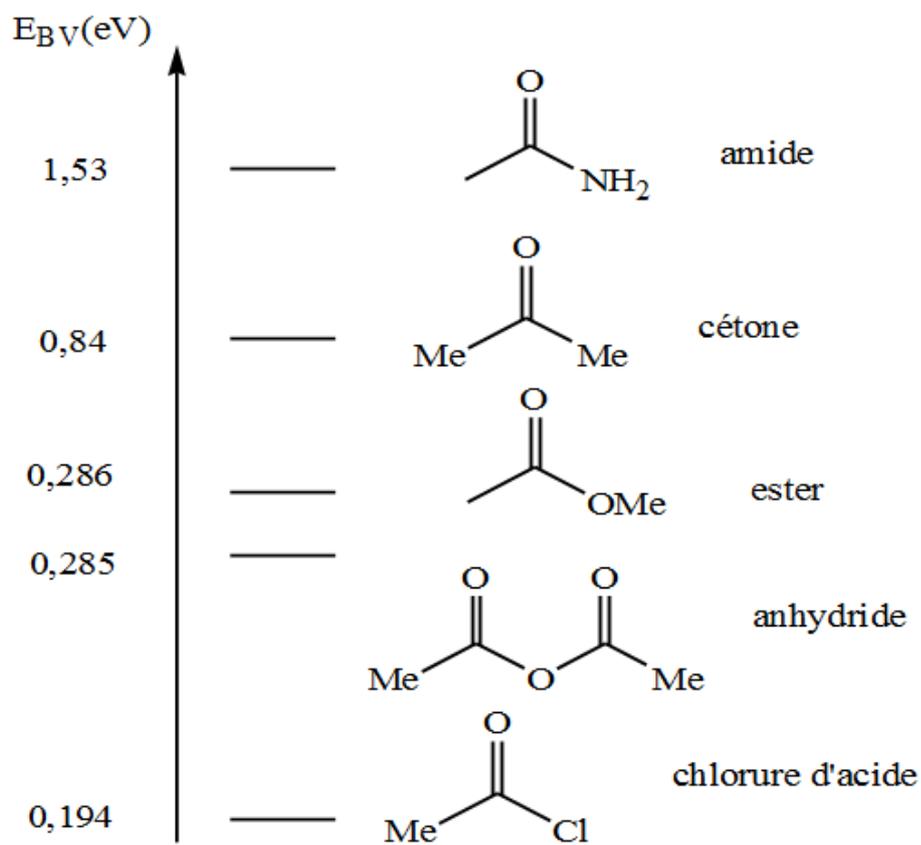


### 3 ) Mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une élimination (AN + E)

Il s'agit du mécanisme que l'on va étudier tout au long de ce chapitre. Il est utilisé sur les acides carboxyliques et ses dérivés.

**Mécanisme** : Soit un dérivé d'acide RCOZ réagissant avec un nucléophile Nu<sup>-</sup> :

**Comparaisons avec les OF** : On va comparer les BV des divers dérivés d'acide :



**Comparaisons avec l'approche classique** : On va comparer les effets inductifs et mésomères de chacun des groupements Z :

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

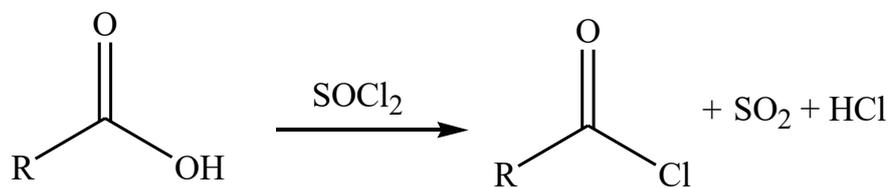
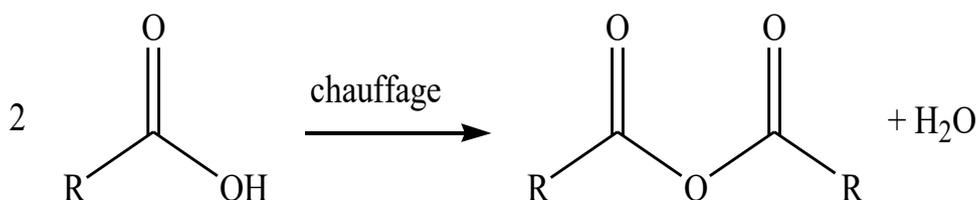
### III ) Synthèse des esters

#### 1) Activation de l'acide carboxylique

Les acides carboxyliques sont trop peu électrophiles pour réagir directement avec les alcools. On procède donc à une activation de l'acide carboxylique afin d'augmenter le caractère électrophile du carbone.

#### Activation ex situ :

Transformation en chlorures d'acyle ou en anhydrides d'acide.



**Activation in situ :**

En milieu acide.

## **2 ) Synthèse des esters en milieu acide**

### **Caractéristiques :**

- Réaction renversable.
  
- $r = 60-67 \%$  avec les alcools primaires et secondaires.
  
- Athermique.

### **Bilan :**

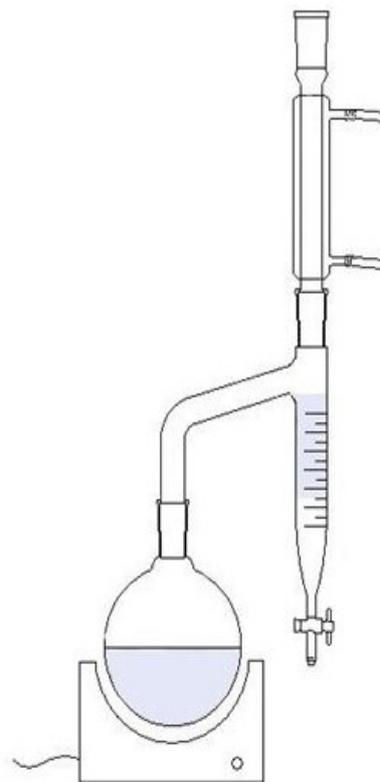
### **Mécanisme :**

**Optimisation :**

- Un des réactifs en large excès
- Eliminer un des produits

→ l'ester par distillation

→ l'eau par un montage Dean-Stark



**3 ) Synthèse des esters à partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide**

Il s'agit d'une **réaction totale et non renversible**.

**Bilans :**

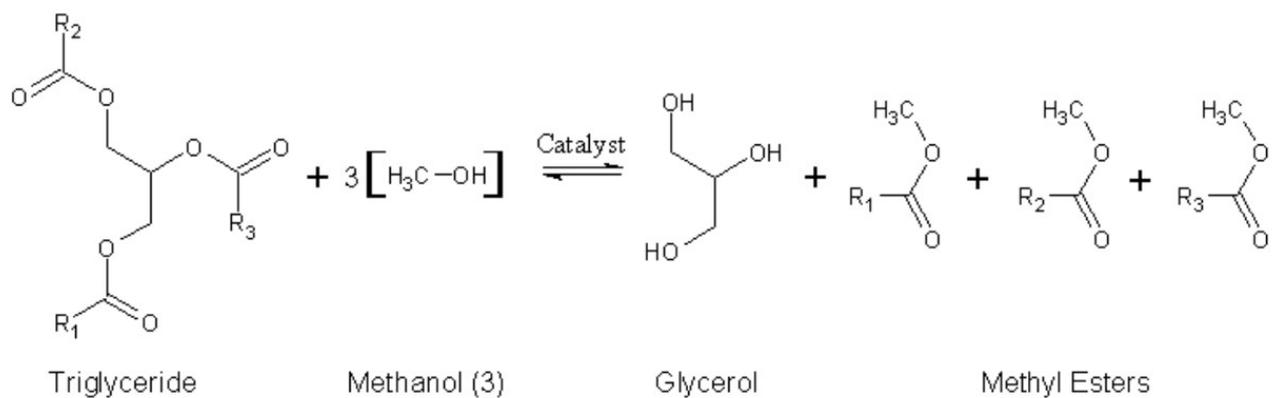
**Mécanisme** :

**Remarque** : Utilisation possible de la pyridine comme solvant, catalyseur et base.

#### 4) Trans-estérification

Il s'agit de la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester :

**Exemple :** La trans-estérification d'une huile par le méthanol est la transformation permettant d'obtenir un biodiesel



**Mécanisme :**

## IV ) Synthèse des amides

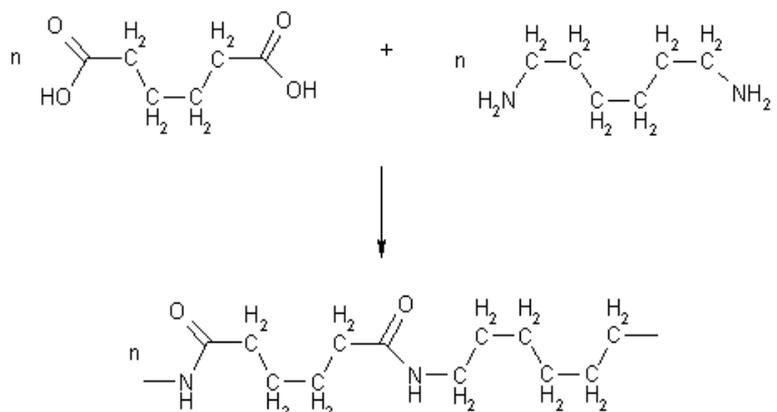
### 1 ) Action des acides carboxyliques

Pour former un amide, on utilise un mélange d'amine et d'acide carboxylique. Les réactions possibles sont :

**Bilan** :

**Mécanisme** :

**Application** : synthèse du nylon



## 2) Action des fonctions dérivées

On utilise un dérivé d'acide à la place d'un acide carboxylique. Il s'agit d'une réaction totale à froid.

Les proportions sont importantes pour cette réaction:

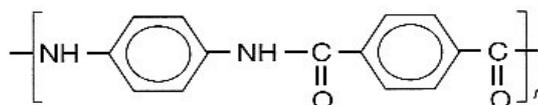
2 équivalents d'amine pour un équivalent de dérivé d'acide.

**Bilan :**

**Mécanisme :**

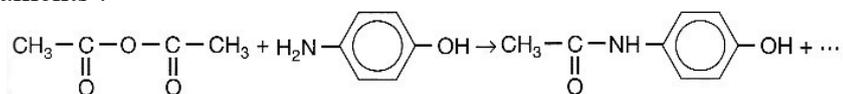
**Utilisation :**

- Synthèse de polymères :



le kevlar

- Synthèse de médicaments :



le paracétamol

## **V ) Hydrolyse des fonctions dérivées**

### **1 ) Hydrolyse acide des esters**

Il s'agit de la réaction inverse d'esterification. On utilise un excès d'eau en milieu acide.

**Bilan :**

**Mécanisme :**

## 2 ) Hydrolyse basique des esters. Saponification

Il s'agit d'une réaction non renversable et totale.

**Bilan :**

**Mécanisme :**

### 3 ) Hydrolyse acide des amides

La réaction nécessite de se dérouler en milieu acide sulfurique à chaud.

**Bilan :**

**Mécanisme :**

#### 4 ) Hydrolyse basique des amides

La réaction nécessite de se dérouler en milieu basique à chaud.

**Bilan :**

**Mécanisme :**

**Remarque :** hydrolyse d'un nitrile.

## **VI ) Application en synthèse**

### **1 ) Choix des conditions opératoires**

#### **Activation in ou ex situ**

#### **Optimisation**

### **2 ) Protection de fonctions**

- Acide carboxylique ou alcool en ester

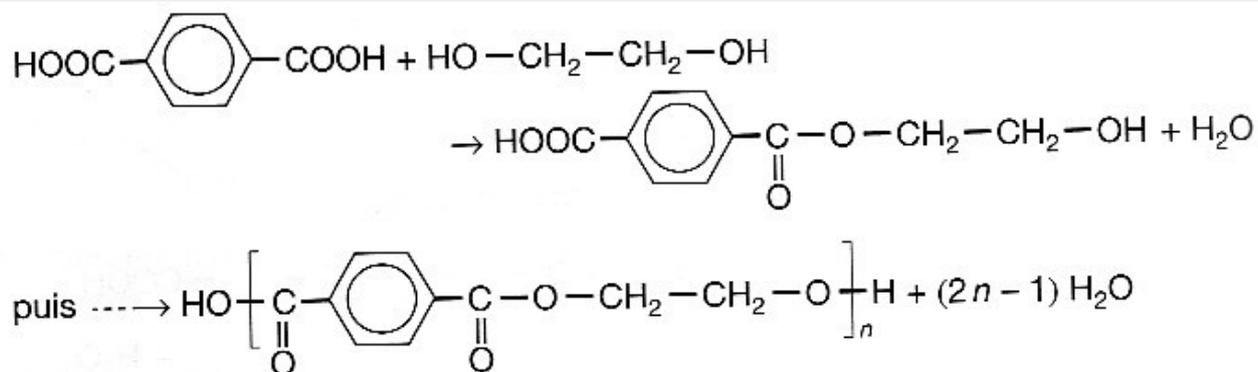
- Amine en amide

## VII ) Formation de macromolécules

### 1 ) Polymérisation

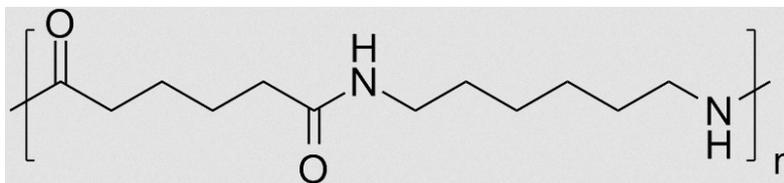
**Macromolécule** : Molécule constituée par la répétition d'unités structurales appelées motifs (à l'exception de ses extrémités). Les polymères sont un exemple de macromolécules

*Exemple* : PET : polyéthylène téréphtalate



Ces réactions nécessitent des molécules bifonctionnelles avec élimination d'un résidu à chaque étape de croissance.

*Exemple* : Déterminer les réactifs nécessaires à la formation du nylon 6,6



## 2 ) Les peptides et les protéines

Un **peptide** est un enchaînement d'**acides  $\alpha$ -aminés**. Lorsqu'un grand nombre (plus d'une dizaine) d'acide  $\alpha$ -aminés sont reliés entre eux, la macromolécule est appelée **protéine**.

Un **acide  $\alpha$ -aminé** est un composé polyfonctionnel, possédant à la fois un groupe caractéristique  $-\text{COOH}$  et un groupe caractéristique  $-\text{NH}_2$ . L'atome de carbone dit « en alpha », c'est-à-dire immédiatement voisin du groupe  $-\text{COOH}$ , porte une chaîne carbonée appelée chaîne latérale .



Un peptide est un enchaînement d'acides  $\alpha$ -aminés reliés entre eux par une liaison peptidique.

