

# Chimie organique

## Chapitre 3 : Additions nucléophiles suivies d'élimination

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

#### 1 ) Les acides carboxyliques

Structure

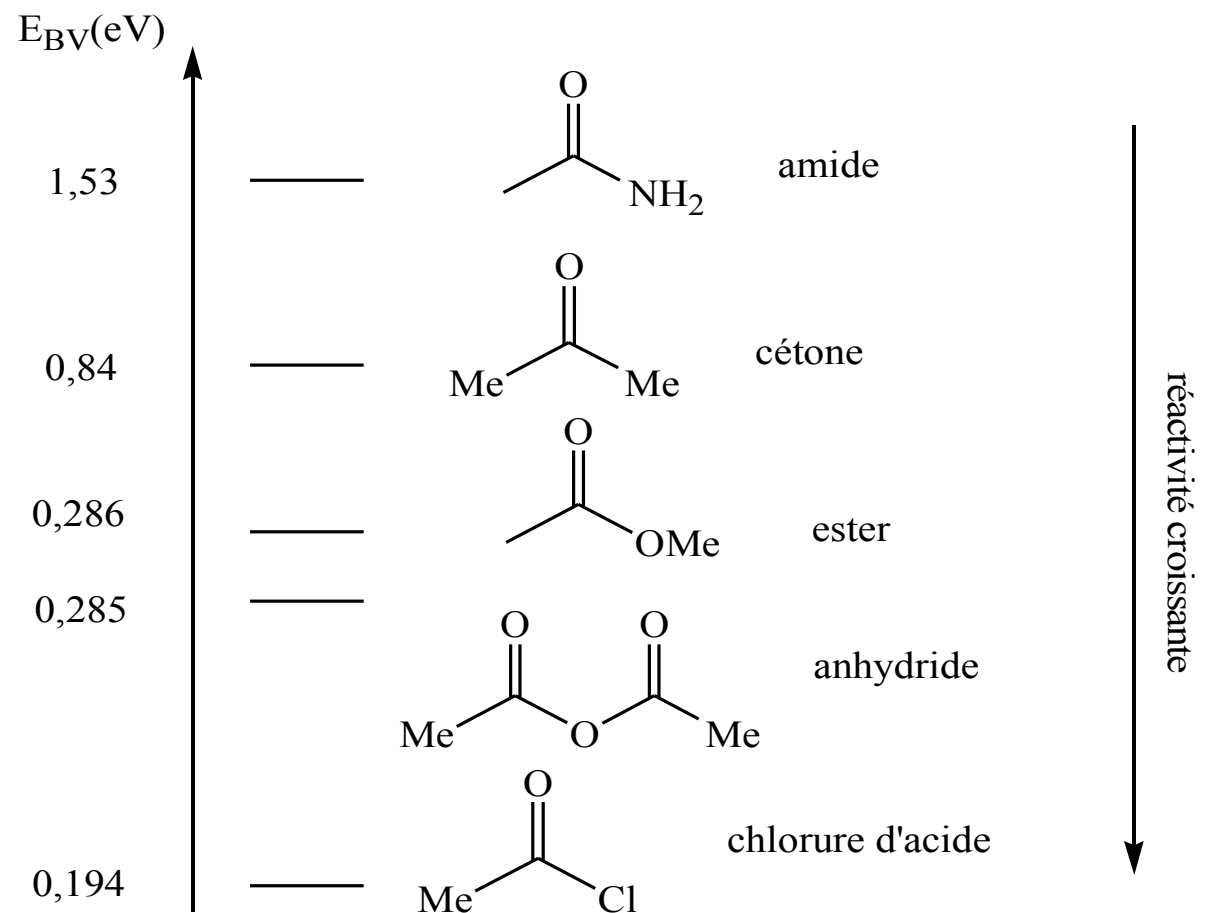
Nucléophilie / électrophilie

Acide / base

Réduction

## 2 ) Les dérivés d'acide

Groupement **inductif attracteur** et **mésomère donneur**.



### **3 ) Propriétés spectroscopiques**

Cf tableau

## II ) Synthèse des esters

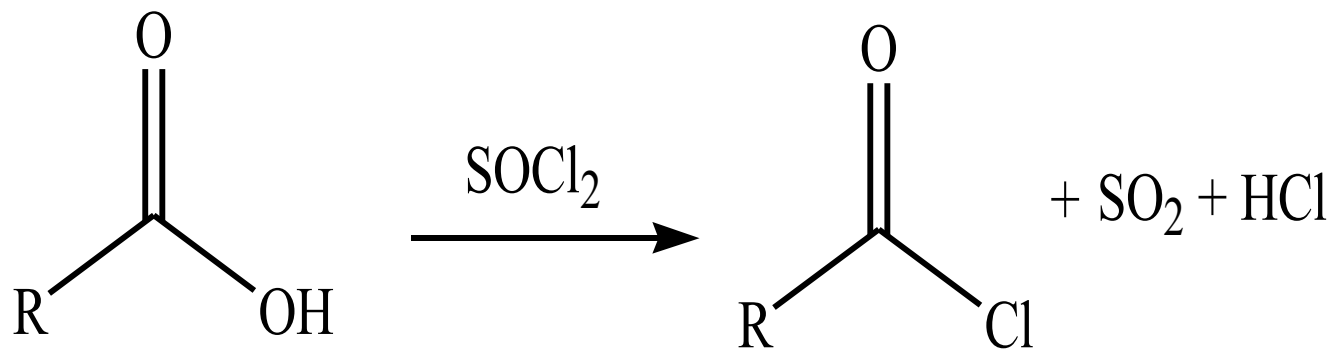
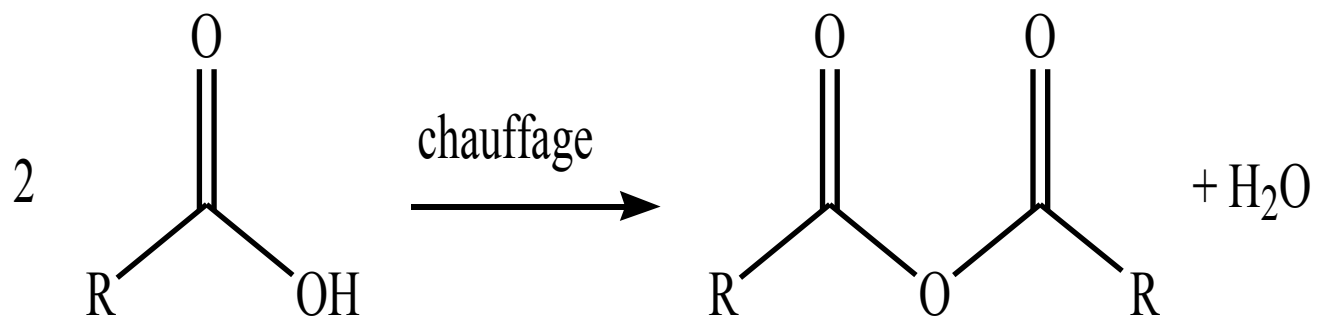
### 1 ) Activation de l'acide carboxylique

Les acides carboxyliques sont **trop peu électrophiles** pour réagir directement avec les alcools.

→ **activation** de l'acide carboxylique ces réactifs afin d'augmenter le caractère électrophile du carbone.

## Activation ex situ :

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

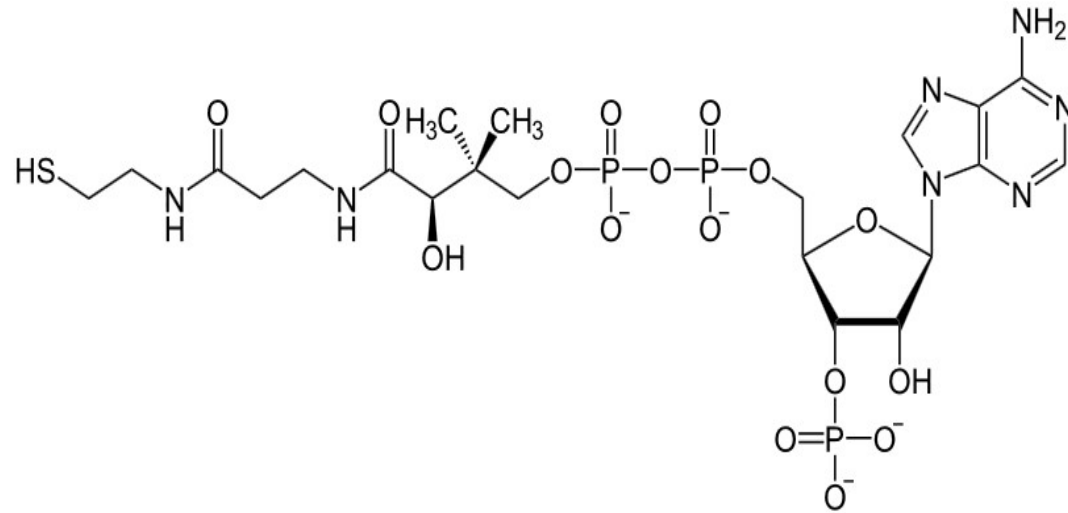


# **Activation in situ :**

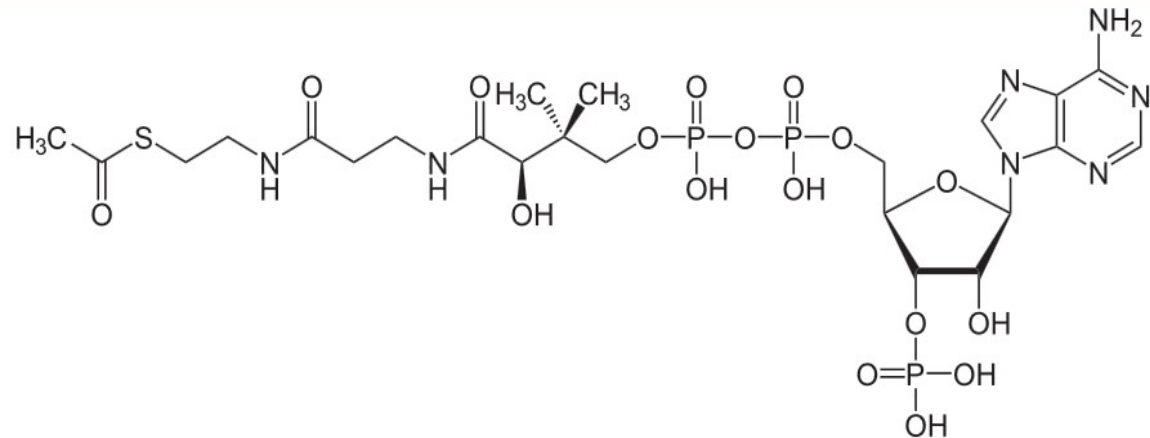
En milieu acide.

# Activation in vivo :

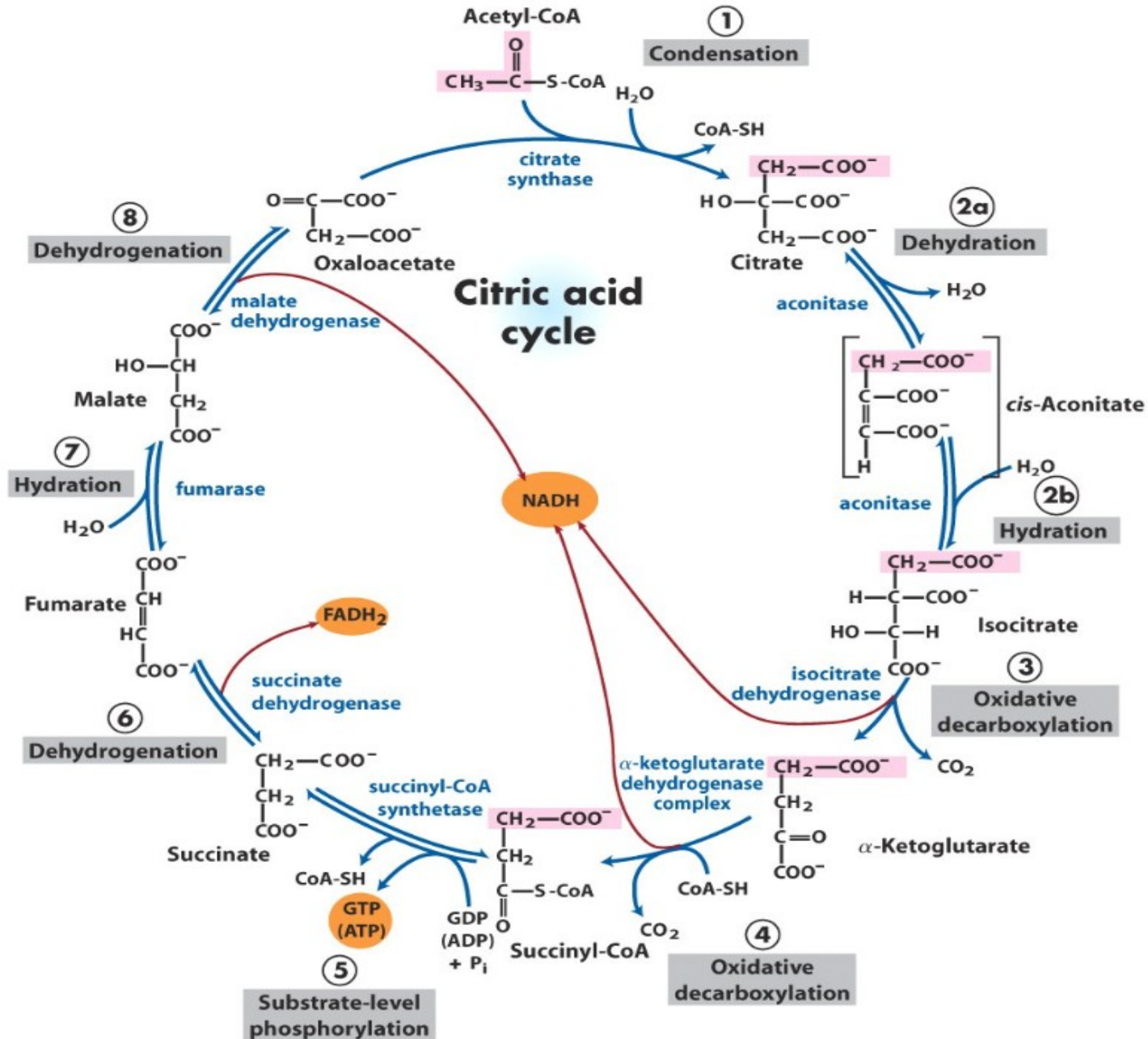
Coenzyme A :



Elle peut former un **thioester** avec un acide carboxylique.



# Cycle de Krebs



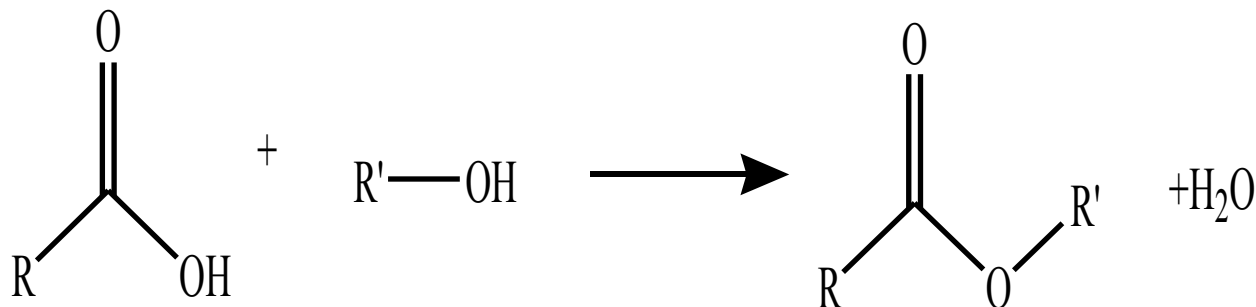


## 2 ) Synthèse des esters en milieu acide

### Caractéristiques :

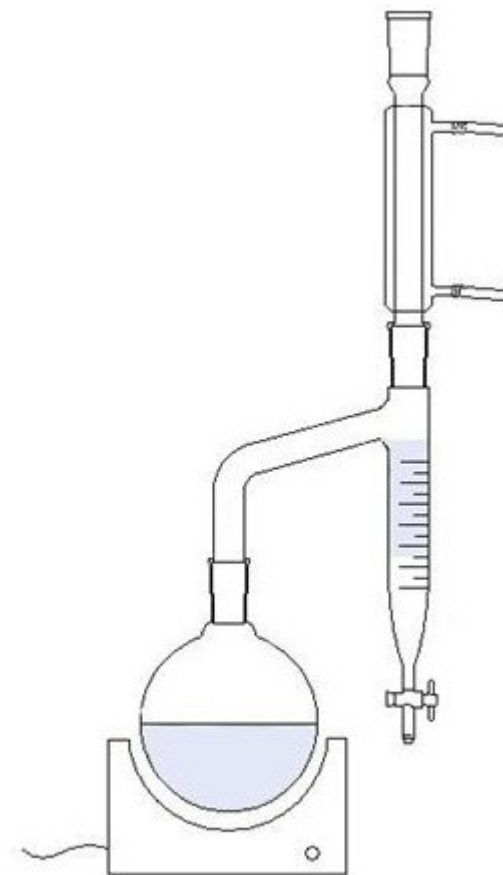
- Réaction renversible,
- $r = 60-67\%$  avec les alcools primaires et secondaires,
- Athermique.

### Bilan et mécanisme :



## Optimisation :

- Eliminer un des produits  
→ l'ester par distillation  
→ l'eau par un montage Dean-Stark



- Un des réactifs en large excès

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

Réaction **totale et non renversible.**

Mécanisme : cf tableau

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

# III ) Synthèse des amides

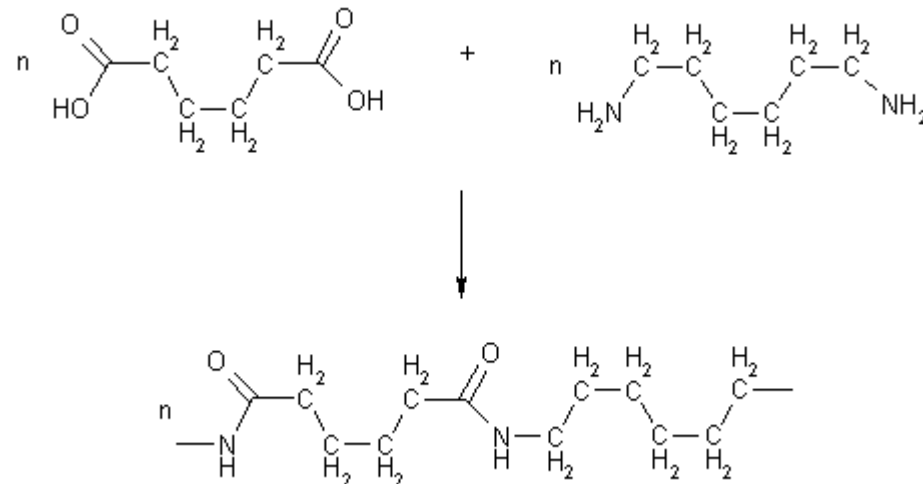
## 1 ) Action des acides carboxyliques

Mélange amine + acide carboxylique

→ réaction acidobasique exothermique

→ Addition nucléophile possible à chaud

**Application** : synthèse du nylon

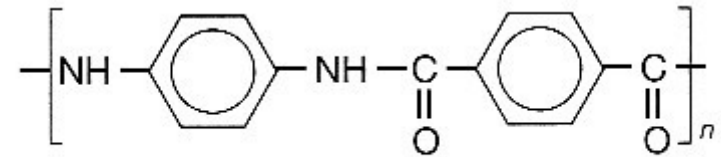


## 2 ) Action des fonctions dérivées

- Réaction **totale à froid**.
- Proportions : 2(amine)/ 1(dérivé d'acide)
- Mécanisme : cf tableau

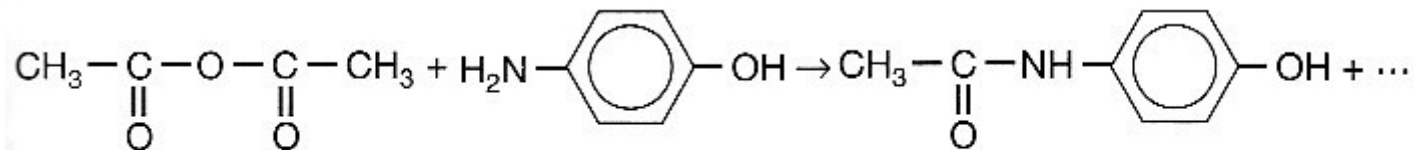
### Utilisation :

- Synthèse de polymères :



le kevlar

- Synthèse de médicaments :



le paracétamol

## IV ) Hydrolyse des fonctions dérivées

### 1 ) Hydrolyse acide des esters

Réaction **inverse de l'esterification.**

On utilise un **excès d'eau.**

**Mécanisme** : cf tableau

## **2 ) Hydrolyse basique des esters.** **Saponification**

Réaction **non renversible et totale.**

**Mécanisme : cf tableau**

### 3 ) Hydrolyse acide des amides

- Milieu acide sulfurique à chaud.
- Mécanisme : cf tableau



## 4 ) Hydrolyse basique des amides

- Milieu basique à chaud.
- Mécanisme : cf tableau
- Remarque : hydrolyse d'un nitrile.

# V ) 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