

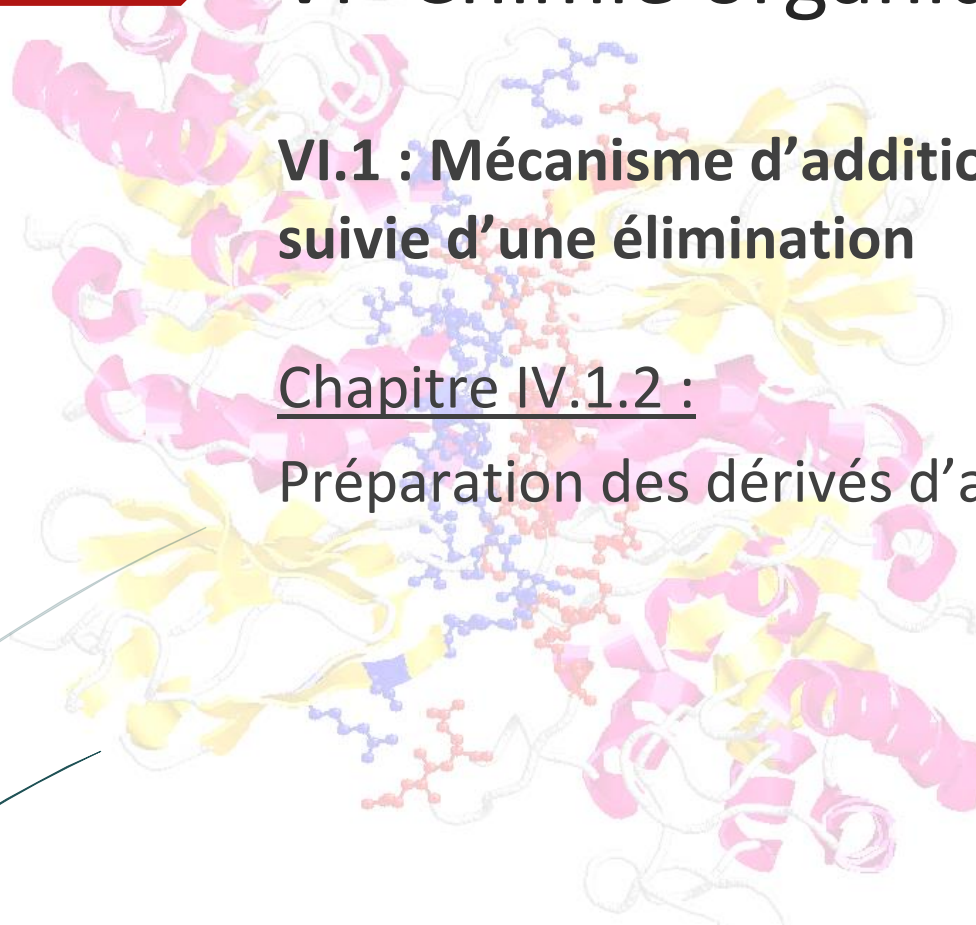
11/09/2019

VI- Chimie organique

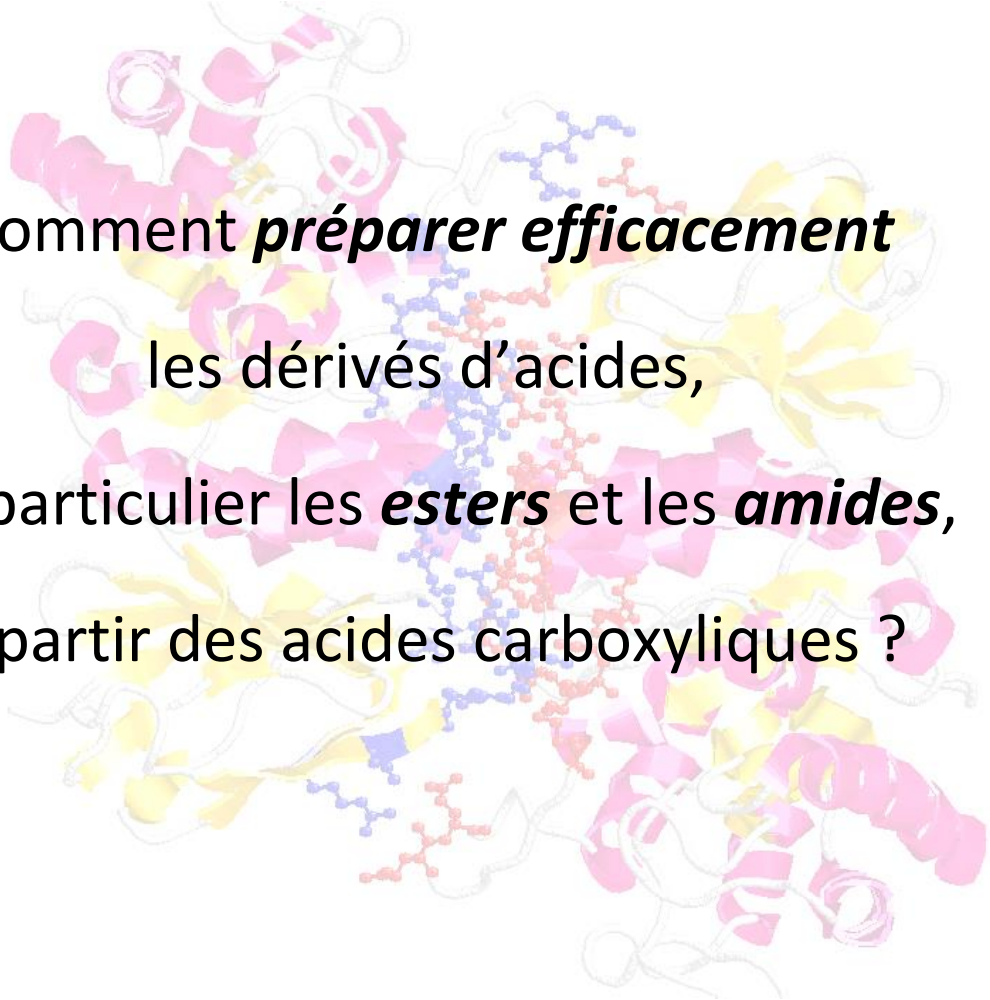
**VI.1 : Mécanisme d'addition nucléophile
suivie d'une élimination**

Chapitre IV.1.2 :

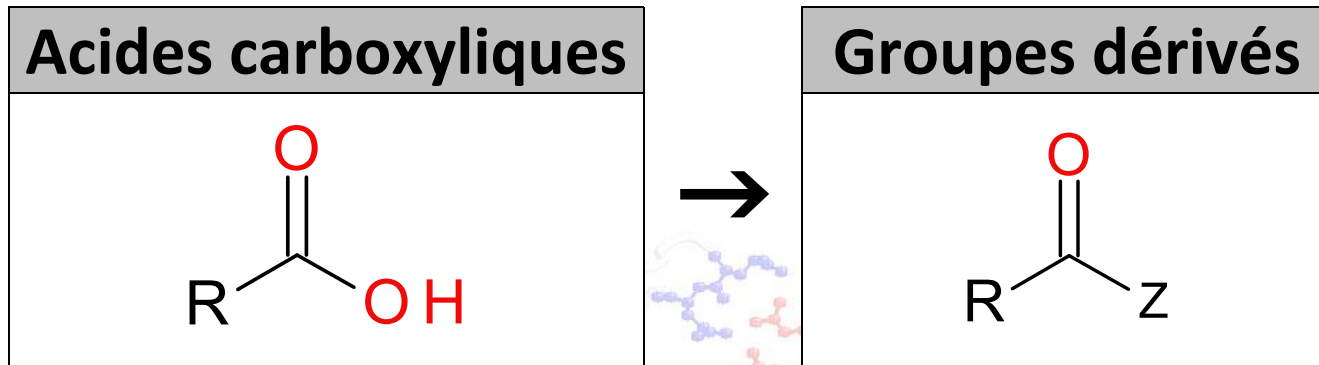
Préparation des dérivés d'acides



Problématique



Comment **préparer efficacement**
les dérivés d'acides,
en particulier les **esters** et les **amides**,
à partir des acides carboxyliques ?



- **Difficulté :**

Nécessité d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique

- **Deux manières de le faire :**

- In situ : travail en milieu acide

- Ex-situ : transformation préalable en chlorure d'acyle ou anhydride d'acide

Plan du cours

- **Préparation des chlorures d'acyle**
- **Préparation des nitriles**
- **Préparation des esters :**
 - Activation in situ
 - Activation ex situ
 - Analyse de synthèses organiques
- **Préparation des amides :**
 - Activation in situ
 - Activation ex situ
 - Analyse de synthèses organiques

1. Préparation des chlorures d'acyle

- **Préparation des chlorures d'acyle :**

- Chlorure de thionyle SOCl_2
- Equation de réaction
- Intérêt de la méthode



- **Remarque :** Préparation des anhydrides d'acide.

2. Préparation des nitriles

- **Ion cyanure :**

- Schéma de Lewis
- Site nucléophile

- **Mode de préparation d'un nitrile**



3. Préparation des esters

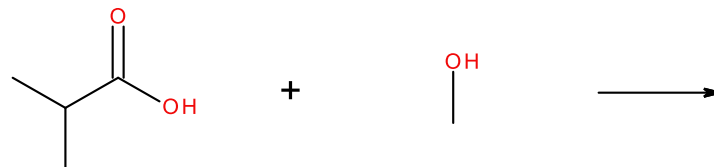
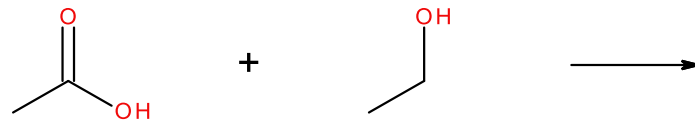
3.1. Par activation in situ (travail en milieu acide)

- **Transformation modélisée par une réaction**

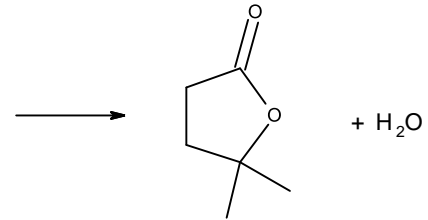
- Étudiée vers 1864 (Marcelin Berthelot, Péan de Saint-Gilles)
- Equation de la réaction



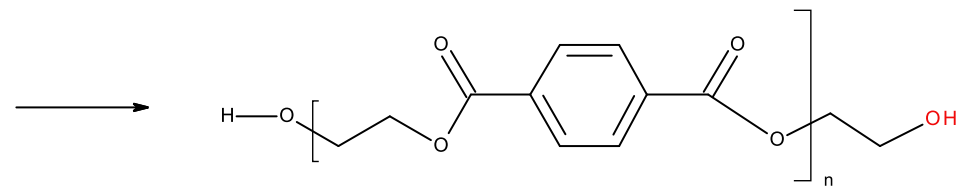
- **Exemples dans le sens de la synthèse :**



- **Exemples dans le sens de la rétro-synthèse :**



Ester cyclique = lactone



Macromolécule = PET



- **Macro : Caractéristiques de la transformation**

- Lenteur
- Limitée
- Athermique
- Renversible



- **Macro : Conditions opératoires retenues**

- Amélioration du rendement ?
- Amélioration de la cinétique ?



- **Micro : mécanisme limite**

- 5 étapes ?
- Utilité des étapes acido-basiques ?
- Catalyse ?



3.2. Par activation ex situ (utilisation d'un dérivé activé)

- **Equation de réaction de l'acylation des alcools :**

- A partir d'un chlorure d'acyle
- A partir d'un anhydride d'acide



- **Avantages de ces méthodes :**

A partir des acides carboxyliques :

Lent
Limitée
Catalyse acide nécessaire



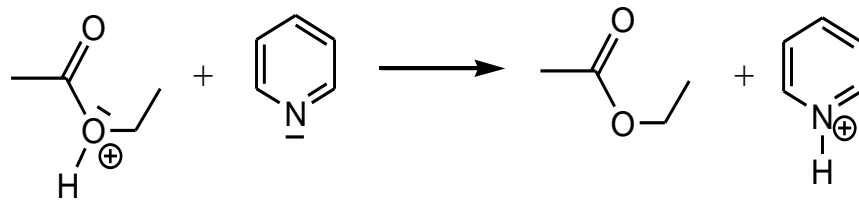
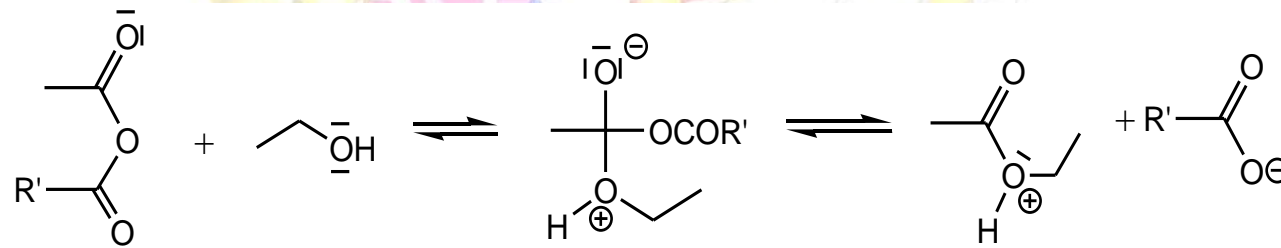
A partir des chlorures d'acyle :

Rapide
Quasi-totale
Pas de catalyse

- Utilisation d'un piège à HCl pour chlorure d'acyle

● **Micro : mécanismes :**

- A partir d'un chlorure d'acyle
- A partir d'un anhydride d'acide



3.3. Esters méthyliques à partir du diazométhane

- ***Diazométhane :***

- Formule : $\text{H}_2\text{C-N}_2$
- Formules mésomères
- Réactivité basique



- ***Equation de réaction***

- Gaz rejeté
- Caractère total de la transformation

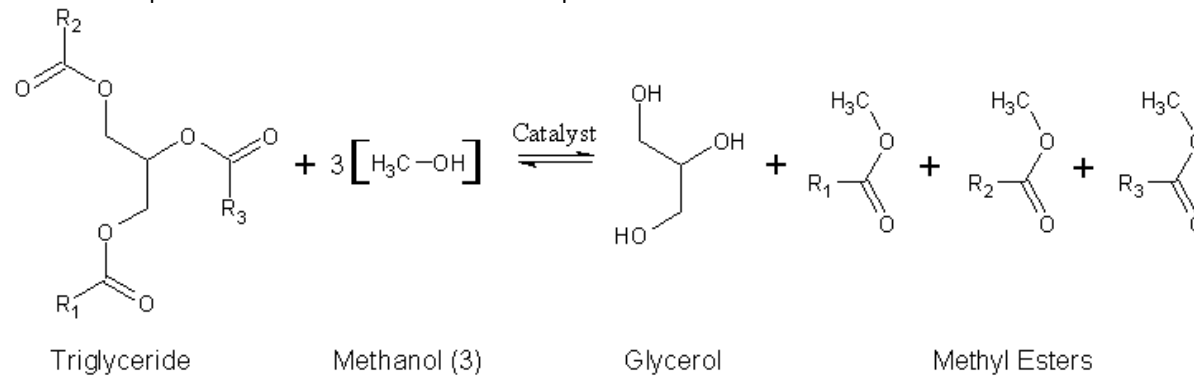
- ***Mécanisme***

3.4. Complément : transestérification

- But ?
- Equation de réaction ?

Doc 1 : Biodiesels

Terme devenu commun en France pour désigner les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). La transestérification par le méthanol est la transformation permettant d'obtenir un biodiesel.

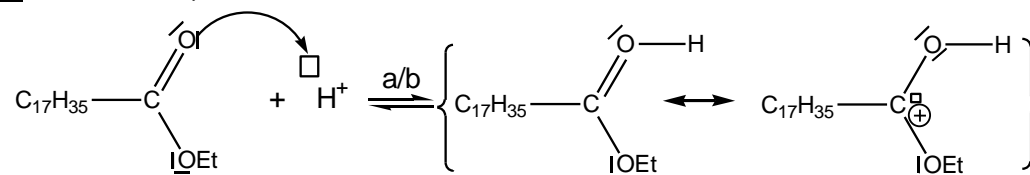


Les biodiesels sont formés de molécules plus petites que les huiles végétales ce qui diminue la viscosité du liquide et permet son utilisation comme carburant dans les moteurs à allumage par compression (moteur diesel).

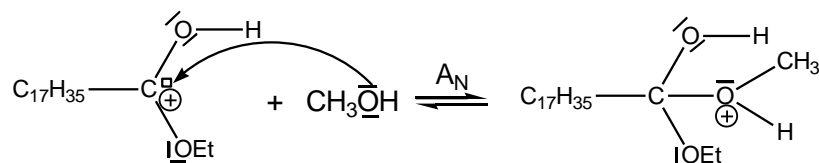
- Conditions opératoires ?

Doc 2 : Mécanismes de la transestérisation

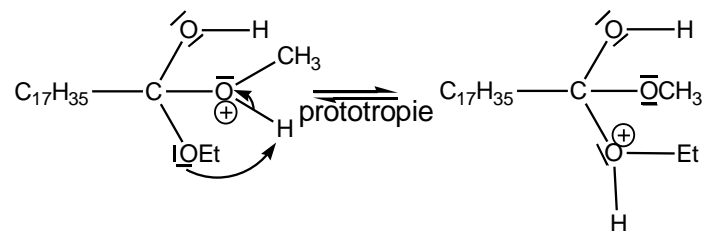
- 1^{ère} étape : réaction acide/base



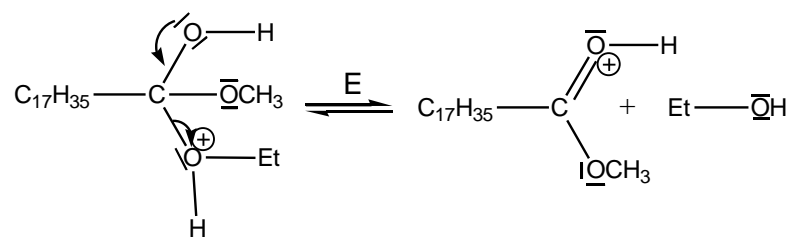
- 2^{ème} étape : Addition nucléophile



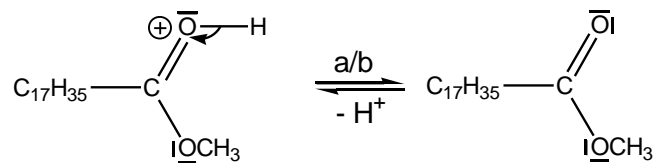
- 3^{ème} étape : Prototropie



- 4^{ème} étape : Elimination

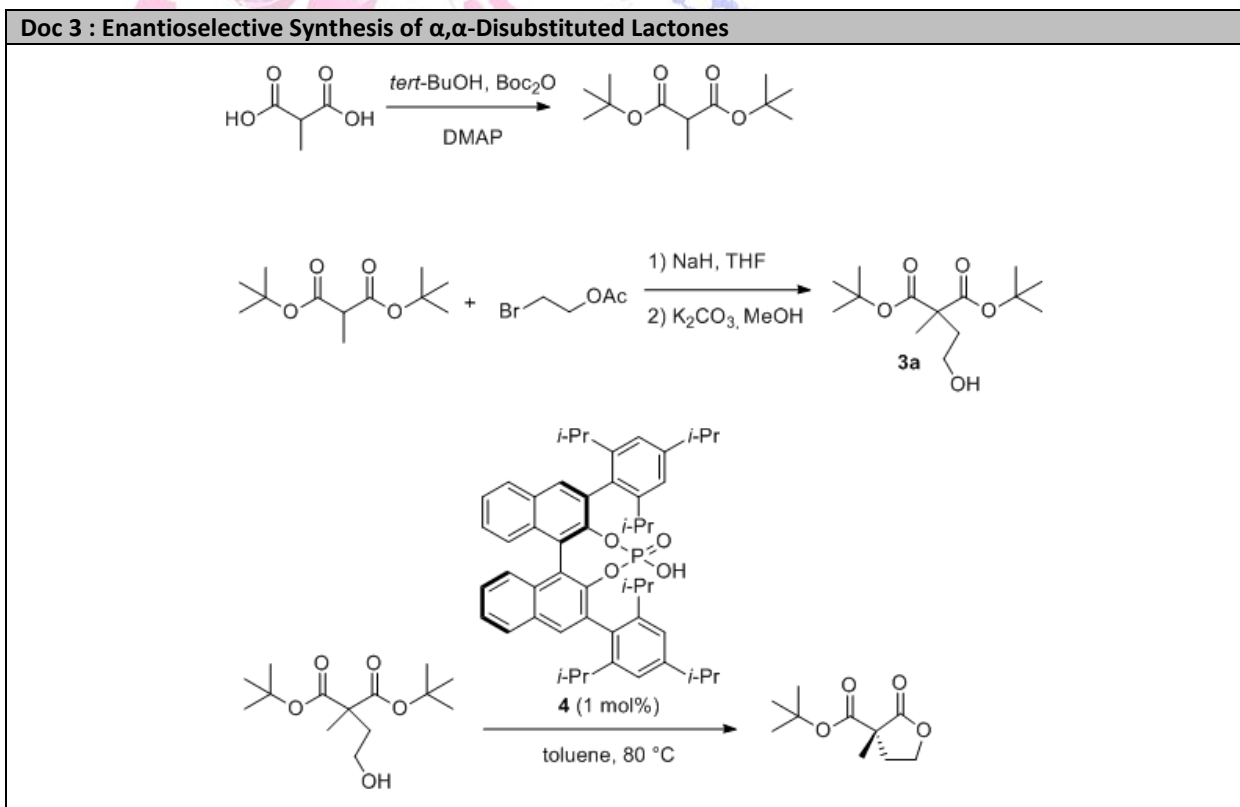


- 5^{ème} étape : Déprotonation

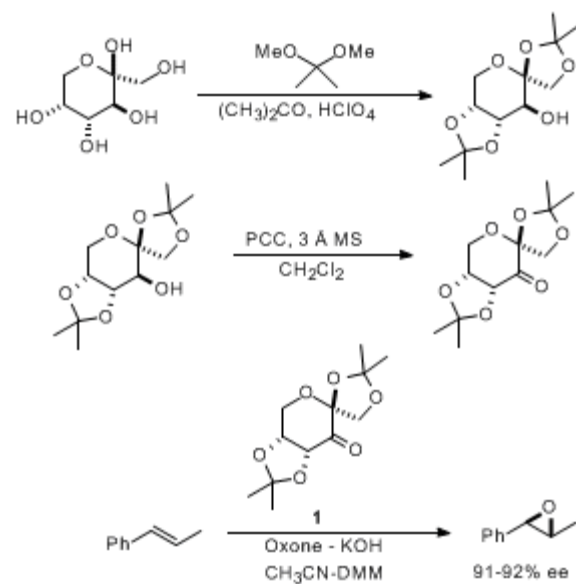


3.5. Application en synthèse

- Nature des étapes ?



Doc 4 : A highly enantioselective ketone catalyst for epoxidation



4. Préparation des amides

4.1. Impossibilité à partir des acides carboxyliques

- Idée = former un amide avec un acide carboxylique et une amine
- **Réaction en compétition :**
 - Equation de réaction
 - Constante d'équilibre à 25 °C
- **Solution trouvée industriellement ?**



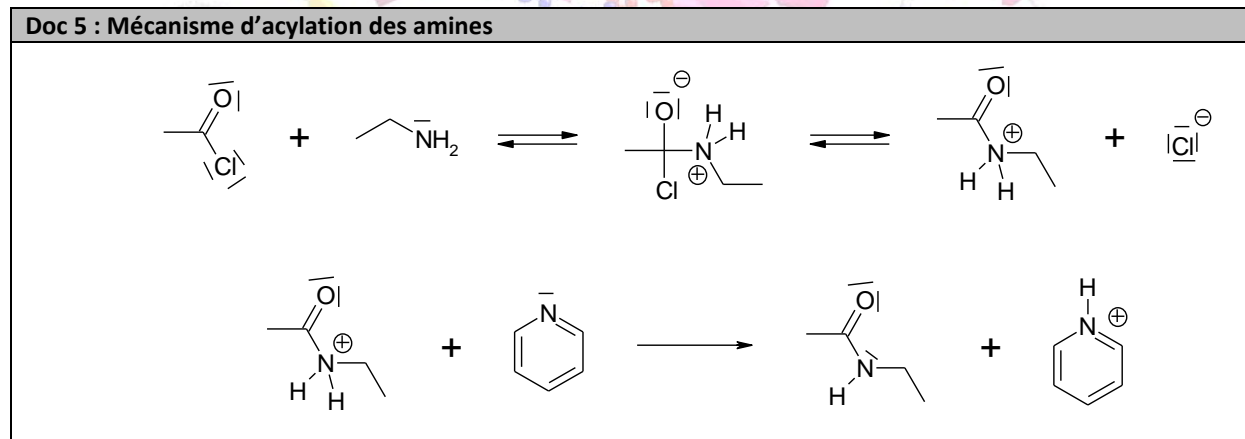
4.2. Acylation des amines (avec un dérivé activé)

- **Equation de réaction à partir d'un :**

- Chlorure d'acyle ?
- Anhydride d'acide

- **Nom = acylation** : pourquoi ?

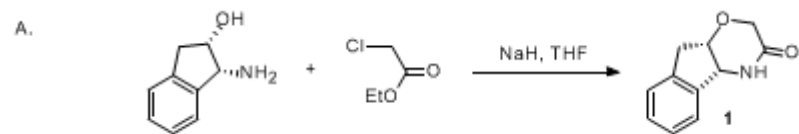
- **Mécanisme limite** :



4.3. Application en synthèse

- Nature des étapes ?

Doc 6 : Preparation of chiral and achiral triazolium salts



- Nature des étapes ?

