

## 2 – Préparation des dérivés d'acides

### 1 – Préparation des chlorures d'acyle

- Proposer (et nommer) le réactif utilisé pour transformer un acide carboxylique en chlorure d'acyle.
- Sur un exemple de votre choix, écrire l'équation de réaction traduisant cette transformation.
- Indiquer l'intérêt de la méthode.



### 2 – Préparation des nitriles

- Sur un exemple de votre choix, proposer une méthode pour obtenir un nitrile.

### 3 – Préparation des esters

#### 3.1. Par activation in-situ des acides carboxyliques



- Sur un exemple de votre choix, écrire l'équation de la réaction de synthèse d'un ester par la méthode de Fischer.
- Limites caractéristiques de la réaction :
  - Rappeler les 4 caractéristiques de l'estérification.
  - Comment améliorer le rendement de l'estérification ?
  - Comment améliorer la cinétique ?
- Mécanisme :
  - Ecrire le mécanisme admis pour l'estérification.
  - Indiquer à quoi servent les étapes acido-basiques ?
  - Est-ce une catalyse acide ?

#### 3.2. Par activation ex-situ des acides carboxyliques



- Sur un exemple de votre choix, écrire l'équation de la réaction illustrant la méthode de préparation des esters :
  - A partir d'un chlorure d'acyle,
  - A partir d'un anhydride d'acide.
- Quels avantages présentent ces modes de préparation par rapport à l'estérification de Fischer ?
- Pourquoi est-il nécessaire de piéger le chlorure d'hydrogène ? Comment faire ?
- Mécanisme :
  - Ecrire le mécanisme admis pour ce type d'estérification.
  - Pourquoi ne comporte-t-il que trois étapes ?

#### 3.3. Formation des esters méthyliques par action du diazométhane



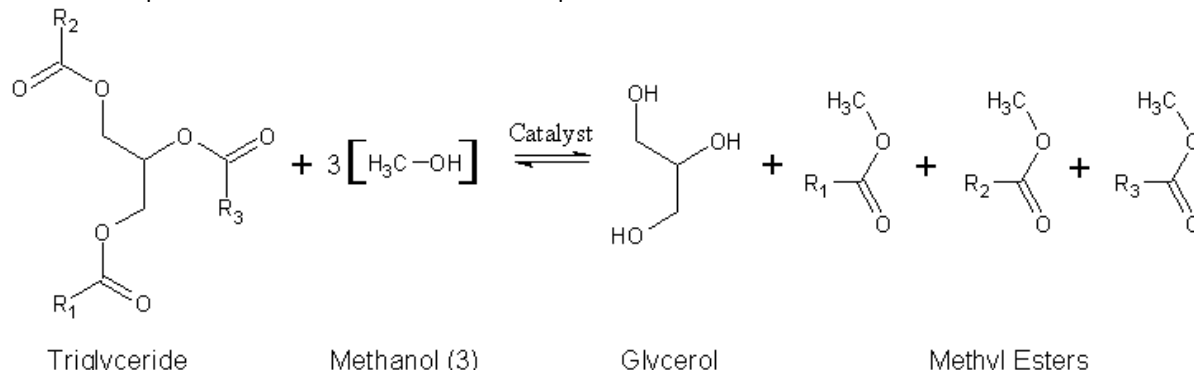
- Ecrire les formules mésomères du diazométhane.
- En déduire le mécanisme de cette réaction.
- Ecrire l'équation de réaction modélisant la formation d'un ester méthylique par action du diazométhane.
- Quel(s) intérêt(s) présente(nt) cette méthode ?

### 3.4. Extension à la transestérification

- Quelles conditions opératoires choisir pour réaliser une transestérification ? Pourquoi ?
- Combien d'étapes comporte le mécanisme ? Pourquoi ?

#### Doc 1 : Biodiesels

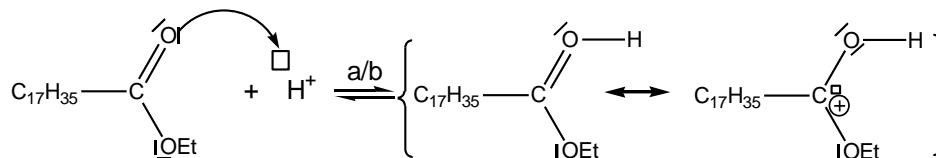
Terme devenu commun en France pour désigner les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). La transestérification par le méthanol est la transformation permettant d'obtenir un biodiesel.



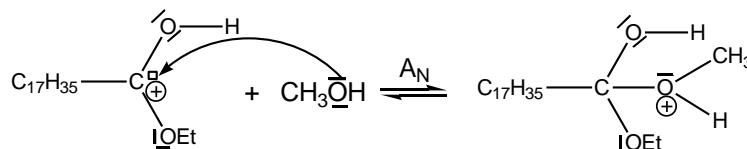
Les biodiesels sont formés de molécules plus petites que les huiles végétales ce qui diminue la viscosité du liquide et permet son utilisation comme carburant dans les moteurs à allumage par compression (moteur diesel).

#### Doc 2 : Mécanismes de la transestérification

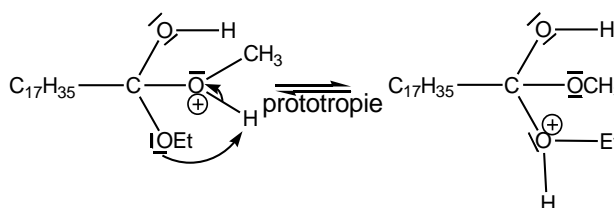
- 1<sup>ère</sup> étape : réaction acide/base



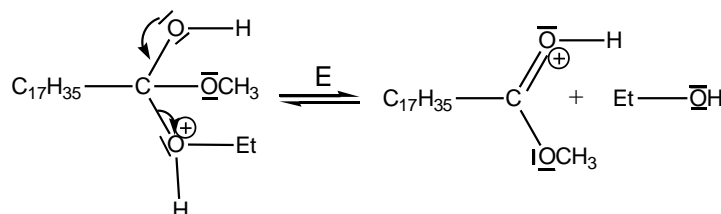
- 2<sup>ème</sup> étape : Addition nucléophile



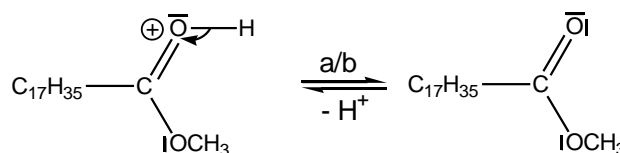
- 3<sup>ème</sup> étape : Prototropie



- 4<sup>ème</sup> étape : Elimination



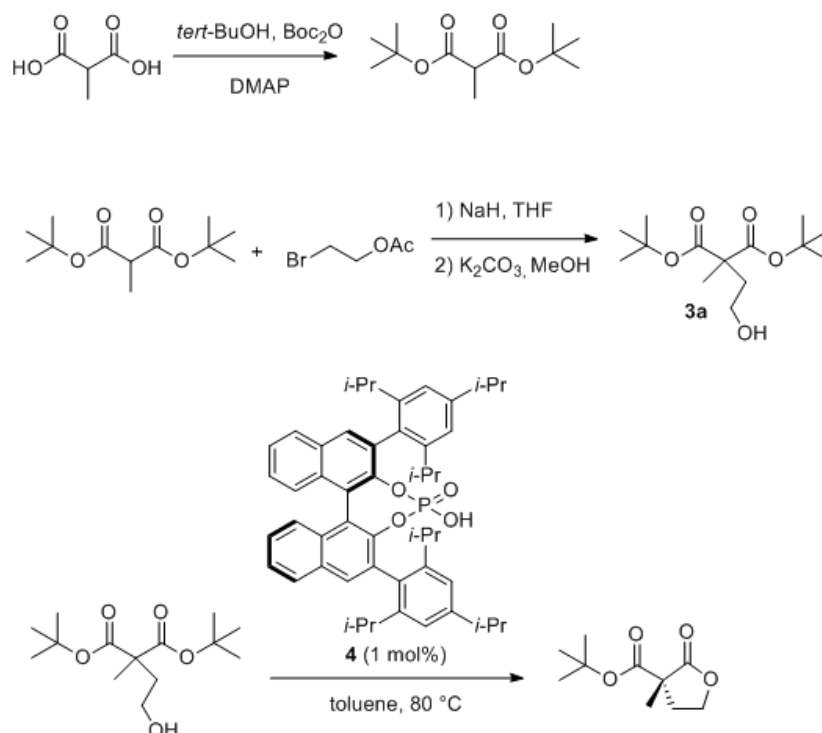
- 5<sup>ème</sup> étape : Déprotonation



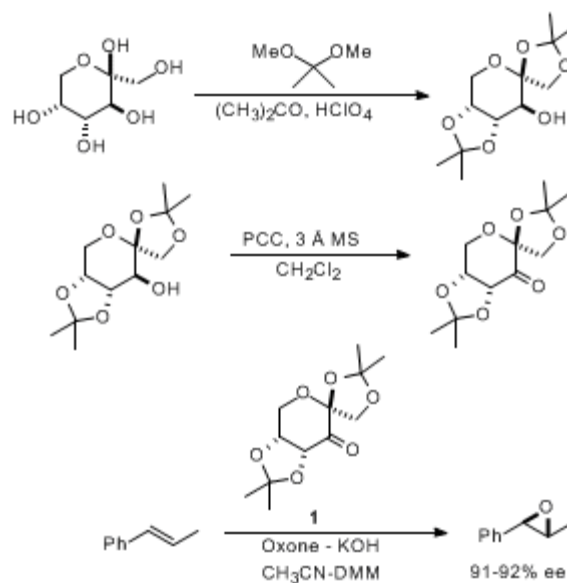
### 3.5. Application en synthèse

- Peut-on identifier des estérifications ou transestérifications dans les synthèses suivantes ? (doc. 3 et 4) :

#### Doc 3 : Enantioselective Synthesis of $\alpha,\alpha$ -Disubstituted Lactones



#### Doc 4 : A highly enantioselective ketone catalyst for epoxidation



## 4 – Préparation des amides

### 4.1. Impossibilité à former un amide à partir des acides carboxyliques

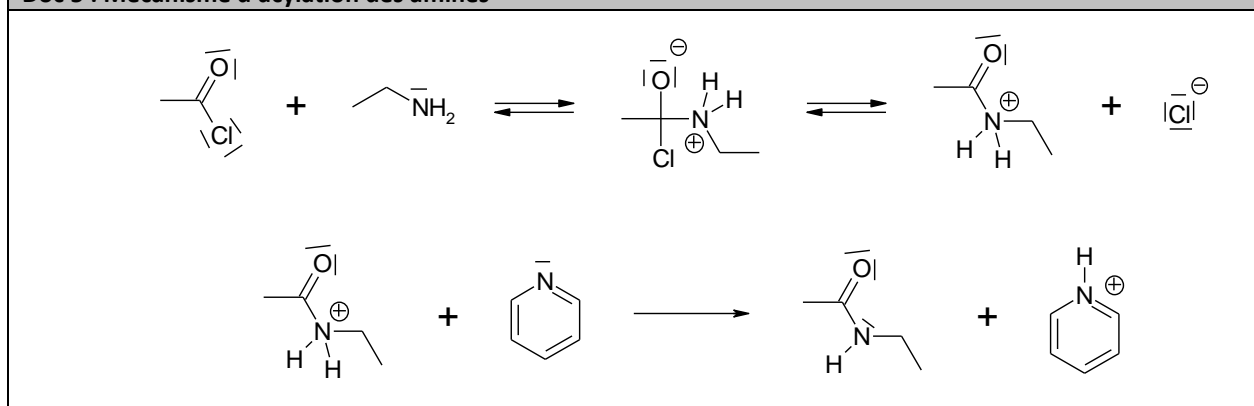
- Pourquoi est-il difficile de former un amide à partir d'une amine et d'un acide carboxylique ?
- Quelle réaction entre en compétition la formation d'amide ? Estimer sa constante d'équilibre à 25 °C.

### 4.2. Au laboratoire, utilisation de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide

- Nommer cette réaction.
- Ecrire l'équation de réaction d'acylation des amines :
  - à partir d'un chlorure d'acyle
  - à partir d'un anhydride d'acide.
- Compléter et justifier le mécanisme réactionnel proposé (doc. 5)



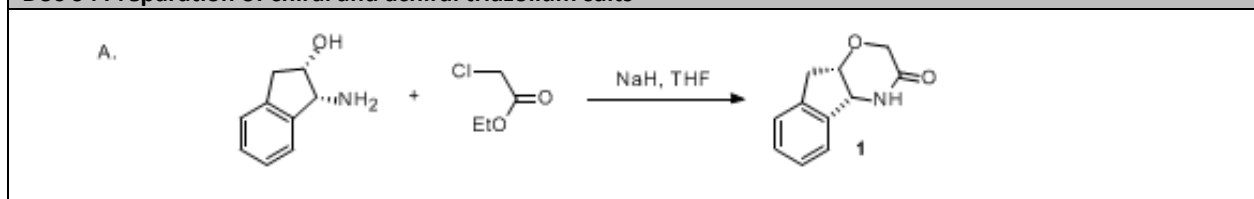
#### Doc 5 : Mécanisme d'acylation des amines



### 4.3. Application en synthèse

- Identifier le type d'étapes en jeu dans les synthèses suivantes :

#### Doc 6 : Preparation of chiral and achiral triazolium salts



#### Doc 7 : Synthesis and diastereoselective alkylation of pseudoephedrine amides

