

6 – ADDITIONS – ÉLIMINATIONS

Plan du chapitre

1 Les réactions d'addition-élimination	2
1.1 Fonctions trivalentes	2
1.2 Bilan et mécanisme d'une addition-élimination sur les fonctions trivalentes	3
1.3 Réactivité des acides carboxyliques et de ses dérivés	3
2 Synthèse des esters et des amides	5
2.1 Formation d'un ester à partir d'un acide ou d'un chlorure d'acyle	5
2.2 Formation d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle	6
3 Addition-élimination sur les esters	7
3.1 Hydrolyse des dérivés d'acide	7
3.2 Hydrolyse basique (ou saponification) des esters	7
3.3 Addition d'un hydrogène nucléophile	9
3.4 Addition d'organomagnésien	10
Exercices	11
Travaux dirigés	16

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.5.2. Exemples de réactions usuelles en synthèse organique</p> <p>Additions nucléophiles suivies d'éliminations</p> <p>Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle.</p> <p>Formation d'ester et d'amide à partir de chlorure d'acyle, mécanismes.</p> <p>Hydrolyse basique d'esters, mécanismes.</p> <p>Addition d'organomagnésien mixte et d'hydrure sur un ester, mécanisme simplifié.</p>	<p>Modéliser la transformation d'un acide carboxylique en chlorure par action du chlorure de thionyle.</p> <p>Utiliser un diagramme de prédominance pour justifier l'obtention d'un ion carboxylate par hydrolyse basique.</p> <p>Valider la chimiosélectivité d'une transformation à partir de données expérimentales ou spectroscopiques.</p>

Protégé par la licence Creative Commons

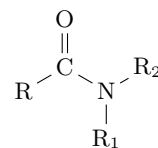
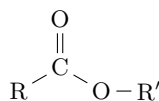
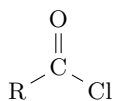
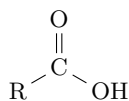
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Les réactions d'addition-élimination

1.1 Fonctions trivalentes

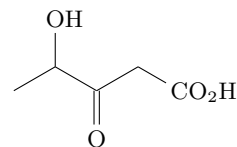
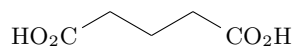
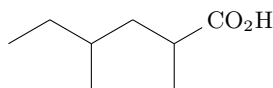
Acide carboxylique et dérivés d'acide

Fonctions trivalentes du type $\text{CO} - \text{Z}$.



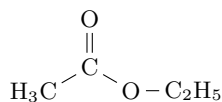
Application 1 : nomenclature des acides carboxylique

Un acide carboxylique s'appelle un acide alcanoïque. Nommer les acides carboxyliques suivants.

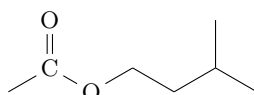


Nomenclature des esters

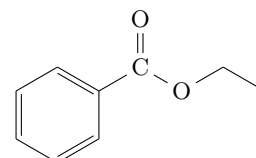
Les esters sont des alcanates ($\text{RCO} - \text{O}-$) d'alkyle ($-\text{R}'$).



solvant



odeur de banane



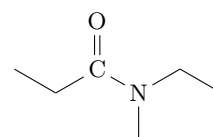
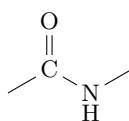
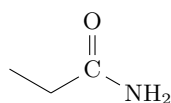
odeur de cerise

Application 2 : nomenclature des esters

Représenter le méthanoate d'éthyle (odeur de rhum), l'éthanoate d'octyle (odeur d'orange) et l'éthanoate de benzyle (odeur de jasmin).

Nomenclature des amides

Les amides sont des alcanamides.



Réactivité vis-à-vis de l'addition-élimination

En notant > « plus réactif que ».

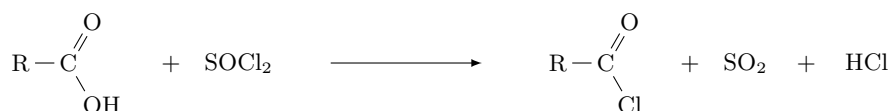


Avec les acides carboxyliques, les esters et les amides, les réactions sont usuellement des équilibres de constantes d'équilibre proche de 1.

Avec les chlorures d'acyle, les réactions sont quasiment totales.

Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle

Un acide carboxylique est converti en chlorure d'acyle avec un rendement proche de 100% par réaction avec le chlorure de thionyle SOCl_2 .



Problèmes posés par cette réaction

- Le milieu devient acide, ce qui pose problème si le groupe R contient des groupes fonctionnels sensibles aux acides.
- Risque de dégagement de $\text{HCl}_{(g)}$ toxique si $(\text{H}^+ + \text{Cl}^-)$ pas très soluble dans le solvant de réaction.

On opère en présence d'une base non nucléophile

On capte les H^+ formés en opérant en présence d'une base non nucléophile (pour ne pas réagir avec le chlorure d'acyle) : ion carbonate CO_3^{2-} ($\text{p}K_a = 10,3$), pyridine ($\text{p}K_a = 5,3$).



Le chlorure de pyridinium précipite souvent et est éliminé par filtration.

Intérêt de l'utilisation d'un chlorure d'acyle

Le chlorure d'acyle est une forme plus réactive d'un acide carboxylique. Convertir l'acide carboxylique en chlorure d'acyle constitue une **activation** du groupe carboxyle.

Conditions d'utilisation des chlorures d'acyle

Les chlorures d'acyle sont détruits par l'eau. Il faut les synthétiser et les utiliser dans des conditions anhydres.

Application 4 : le chlorure de thionyle

Donner la représentation de Lewis du chlorure de thionyle. Quelle est la géométrie de la molécule ?

Application 5 : réaction entre l'eau et un chlorure d'acyle

En considérant les sites électrophile ou nucléophile de l'eau d'une part et d'un chlorure d'acyle d'autre part, prévoir le résultat de la réaction entre eux.

2 Synthèse des esters et des amides

2.1 Formation d'un ester à partir d'un acide ou d'un chlorure d'acyle

Estérification de Fischer

On obtient un ester par réaction d'un acide carboxylique et d'un alcool, en présence d'ions H^+ comme catalyseurs.

Problème posé par cette réaction

Pour cette réaction $K^\circ \approx 1$: l'avancement de la réaction est modeste. Pour obtenir de bon rendement, il faut déplacer l'équilibre. Comment ?

Bilan de la formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle et d'un ion alcoolate

On obtient un ester par réaction d'un chlorure d'acyle avec un ion alcoolate avec un rendement élevé.

Bilan de la formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle et d'un alcool

La réaction est menée en présence d'une base non nucléophile

On capte les H^+ formés en opérant en présence d'une base non nucléophile (pour ne pas réagir avec le chlorure d'acyle) : ion carbonate CO_3^{2-} ($pK_a = 10,3$), pyridine ($pK_a = 5,3$).

Mécanisme de la formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle

- Étape 1 : addition nucléophile de l'alcool.
- Étape 2 : élimination d'un ion chlorure.
- Étape 3 : transfert d'un proton.

2.2 Formation d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle

Bilan de la formation d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle

On obtient un amide par réaction d'un chlorure d'acyle avec une amine avec un rendement élevé.

L'amine doit être introduite en excès

L'amine doit être primaire ou secondaire mais pas tertiaire

Application 6 : formation d'un amide à partir d'ammoniac

Quel amide obtient-on en faisant réagir un chlorure d'acyle avec l'ammoniac NH_3 ?

Mécanisme de la formation d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle et d'une amine

- Étape 1 : addition nucléophile de l'amine.
- Étape 2 : élimination d'un ion chlorure.
- Étape 3 : transfert d'un proton.

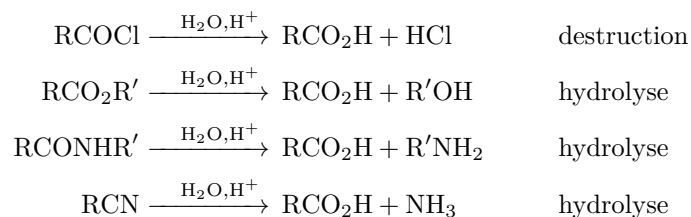
Application 7 : amidation à partir d'un acide

En considérant les propriétés acido-basiques des espèces, prévoir la première réaction qui a lieu lorsqu'on met en présence un acide carboxylique et une amine. En déduire pourquoi la réaction d'amidation par réaction d'un acide sur une amine est défavorable.

3 Addition-élimination sur les esters

3.1 Hydrolyse des dérivés d'acide

Toutes les fonctions trivalentes sont converties en acide carboxylique en présence d'eau et en milieu acide :



3.2 Hydrolyse basique (ou saponification) des esters

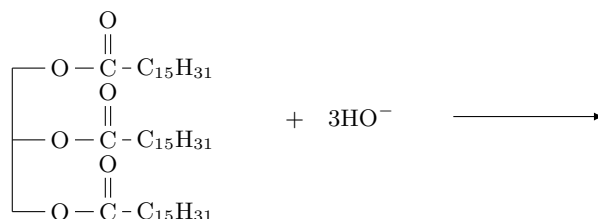
Dans le cas des esters, il est plus efficace d'opérer en milieu basique.

Bilan de la saponification (hydrolyse basique) des esters

L'action de l'eau en milieu basique sur un ester conduit à un ion carboxylate et à un alcool, avec des rendements élevés.

Pourquoi un ion carboxylate ?

Application à l'hydrolyse des triglycérides



C'est la réaction historique de préparation des savons = la saponification (ici avec la palmitine, un triglycéride).

Mécanisme de la saponification des esters

- Étape 1 : addition nucléophile de HO^- .
- Étape 2 : élimination d'un ion alcoolate.
- Étape 3 : transfert d'un proton.

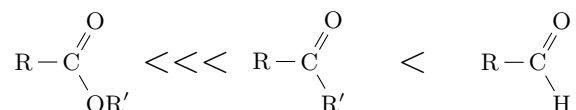
Pourquoi un ion carboxylate ?

Que dire de la constante d'équilibre de la dernière étape ? Conséquence ?

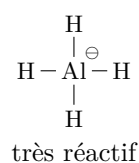
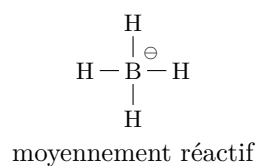
3.3 Addition d'un hydrogène nucléophile

Réactivité des esters et des carbonyles

Vis-à-vis d'un nucléophile, les esters sont beaucoup moins réactifs que les carbonyles. En notant < « moins réactif que » :



Réaction d'un hydruure covalent avec un ester



- L'ion borohydrure BH_4^- peut réduire les aldéhydes et les cétones (mais pas les esters).
- L'ion aluminohydrure AlH_4^- peut réduire les esters (et les autres dérivés d'acide) et les carbonyles.

Conditions opératoires

L'ion aluminohydrure est détruit par les solvants protiques. Il faut le manipuler dans un solvant aprotique anhydre.

Mécanisme de l'addition de l'aluminohydrure sur un ester

Il se déroule deux réactions successives :

- passage de l'ester à l'aldéhyde par une addition-élimination,
 - passage de l'aldéhyde à l'alcool par une addition nucléophile,
- et un traitement hydrique final.

Bilan de l'addition de l'aluminohydrure sur un ester

La réaction de l'aluminohydrure de lithium sur un ester conduit à un alcool primaire de même chaîne carbonée et un second alcool. Cela correspond à une réduction.

3.4 Addition d'organomagnésien

Mécanisme de l'addition d'un organomagnésien sur un ester

Il se déroule deux réactions successives :

- passage de l'ester à la cétone par une addition-élimination,
 - passage de la cétone à l'alcool par une addition nucléophile,
- et un traitement hydrique final.

Bilan de l'addition d'un organomagnésien sur un ester

La réaction d'un organomagnésien sur un ester conduit à un alcool (presque toujours tertiaire) de chaîne carbonée augmentée de deux groupes identiques, et un second alcool.

Application 8 : obtention d'un alcool secondaire

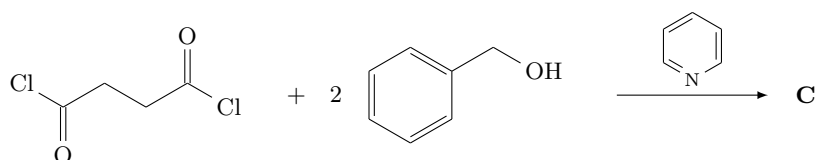
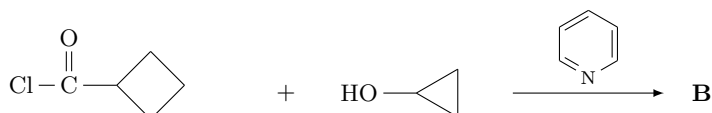
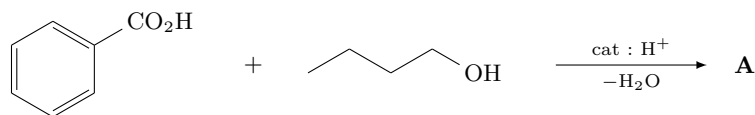
Dans quel cas l'action d'un organomagnésien sur un ester conduit-elle à un alcool secondaire ? Peut-on obtenir un alcool primaire ?

Exercices

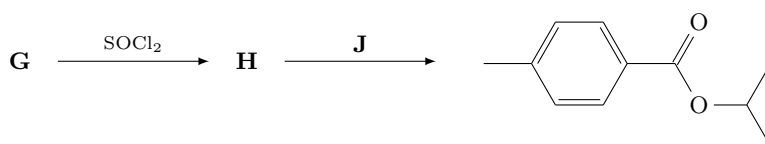
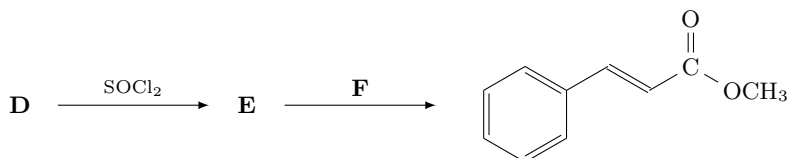
Application du cours

Exercice 1 : synthèse d'esters

1. Déterminer les produits formés.

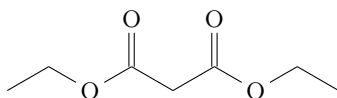


2. Déterminer les composés inconnus permettant de réaliser une synthèse efficace des esters proposés.



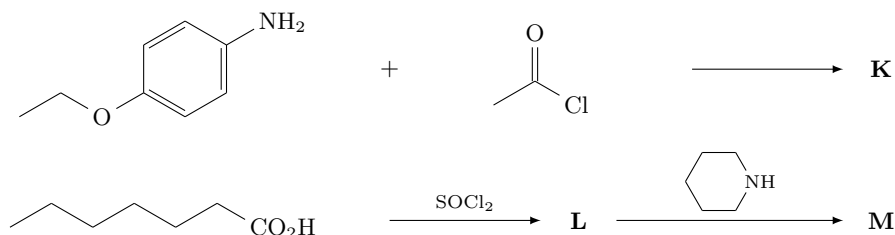
Exercice 2 : synthèse du malonate de diéthyle

Proposer des produits de départ et une voie de synthèse du malonate de diéthyle.

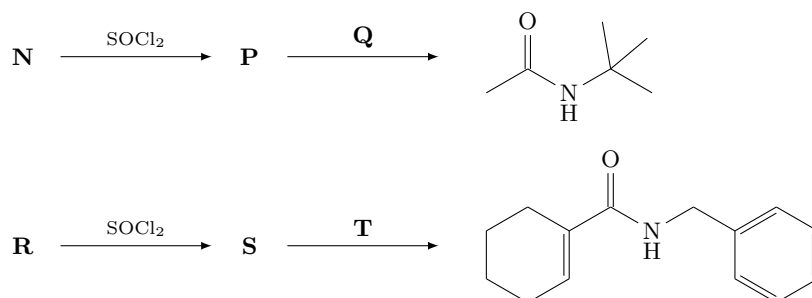


Exercice 3 : synthèse d'amide

1. Déterminer les produits formés.

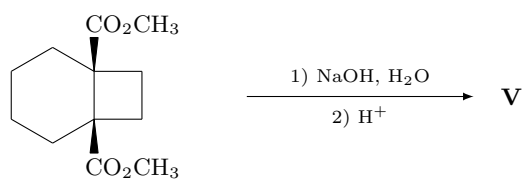
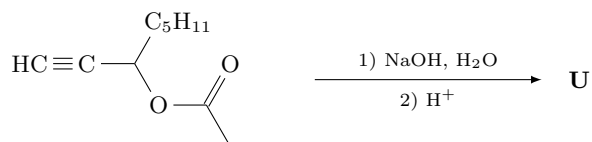


2. Déterminer les composés inconnus permettant de réaliser une synthèse efficace des amides proposés.



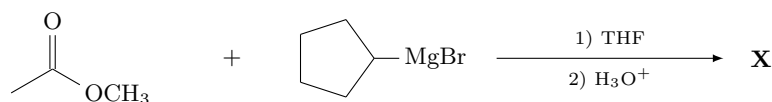
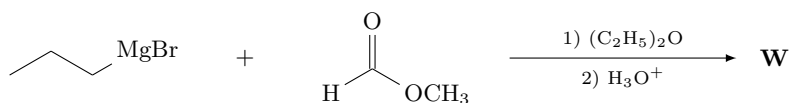
Exercice 4 : saponification

Donner le résultat des réactions suivantes, effectuées sous chauffage à reflux.



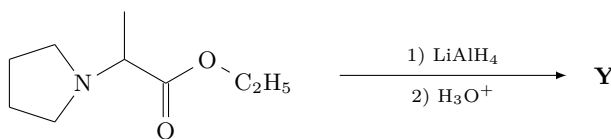
Exercice 5 : réaction d'un organomagnésien

Écrire le résultat des réactions suivantes, dans lesquelles on fait réagir deux équivalents d'organomagnésien.

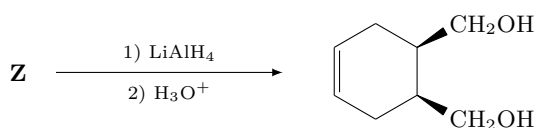


Exercice 6 : réduction par les hydrures

1. Déterminer le produit de la réaction suivante, et préciser combien d'équivalents d'aluminohydruure de lithium sont nécessaires.



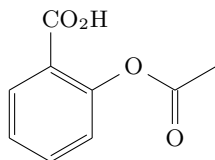
2. Déterminer l'ester éthylique de départ dans cette réaction. Combien d'équivalents d'aluminohydruure de lithium sont-ils nécessaires ?



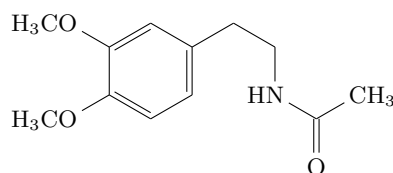
Entrainement

Exercice 7 : synthèses de deux molécules actives

Proposer des produits de départ et une voie de synthèse efficace pour obtenir l'acide acétylsalicylique (aspirine). Même question pour obtenir la dopamine.



aspirine

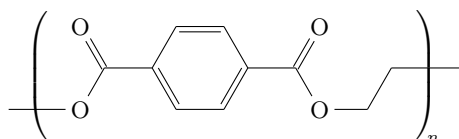


dopamine

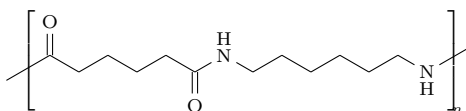
Exercice 8 : polyesters et polyamides

Les polyesters et les polyamides sont des polymères synthétiques aux applications variées, en particulier pour réaliser des fibres ou des bandes, par exemple des textiles. On donne ci-dessous la structure du polytéréphtalate d'éthylène (PET) et du nylon.

1. Déterminer le diacide et le diol nécessaires à la synthèse du PET.



2. Déterminer le dichlorure d'acyle et la diamine nécessaires à la synthèse du nylon.



Exercice 9 : formation d'une lactone

On étudie la réaction dont le bilan est donné ci-dessous, et qui est catalysée par les ions H^+ .



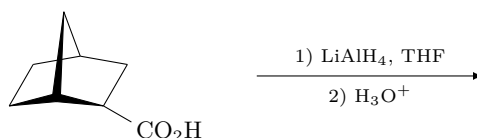
- Déterminer la formule brute de **L**.
- Proposer une formule topologique pour **L**.

On obtient minoritairement un composé **E** comportant 12 atomes de carbone, et la proportion de ce composé augmente si on travaille avec des milieux de plus en plus concentrés en composés de départ.

- Proposer une formule pour **E**.
- Comment peut-on justifier que la formation de **L** soit favorisée par rapport à celle de **E** en milieu dilué ?

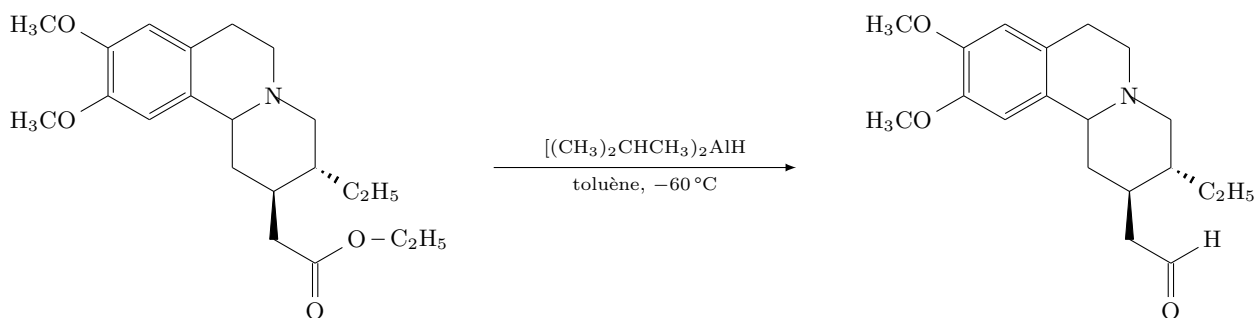
Exercice 10 : réduction des acides par les hydrures

L'aluminohydruide de lithium réagit sur les acides carboxyliques, aussi bien que sur les esters. En déduire le résultat de la réaction suivante, et proposer un bilan pour la réaction.



Exercice 11 : chimiosélectivité des hydrures d'aluminium et de bore

Il existe de nombreux dérivés de l'aluminohydruide de lithium. En fonction des modifications effectuées, la réactivité peut être modulée de façon très fine. Ainsi, l'hydruide de diisobutylaluminium permet la réaction suivante.

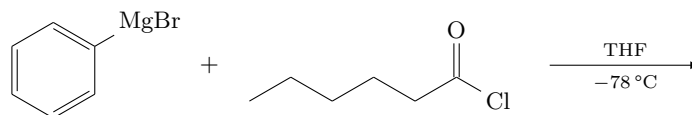


- Quel aurait été le résultat de la réaction si on avait utilisé $LiAlH_4$?
- Quel aurait été le résultat de la réaction si on avait utilisé $NaBH_4$?
- De quelle sélectivité s'agit-il ?

Exercice 12 : réaction d'un organomagnésien sur un chlorure d'acyle

Si on fait réagir un chlorure d'acyle avec un excès d'organomagnésien, on obtient un alcool. En revanche, si on introduit seulement un équivalent d'organomagnésien à basse température, on obtient une cétone avec un excellent rendement.

1. Déterminer le produit obtenu lors de la synthèse suivante.



2. Écrire le mécanisme de la réaction.
3. Expliquer alors la différence observée selon la quantité d'organomagnésien introduite.

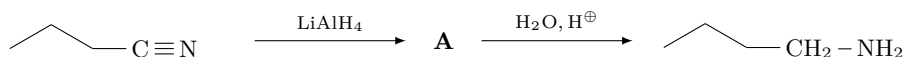
Exercice 13 : action d'un organomagnésien sur un carbonate organique

Quel produit obtient-on à l'issue de la réaction suivante, dans le cas où l'organomagnésien est introduit en large excès ? On peut s'aider en écrivant le mécanisme.



Exercice 14 : réduction des nitriles par les hydrures

Les nitriles peuvent être réduits en amines primaires par l'ion aluminohydruure, selon une réaction dont le mécanisme n'est pas complètement connu. Ainsi, le butanenitrile est converti en butanamine par réaction avec l'aluminohydruure de lithium en milieu aprotique apolaire, suivie d'un traitement hydrique.



1. Parmi les 4 atomes d'hydrogène qui sont ajoutés à la molécule de départ, identifier ceux qui arrivent en tant que nucléophiles et ceux qui arrivent en tant qu'électrophiles.
2. Proposer une structure pour **A**, qui possède vraisemblablement des liaisons $\text{N} - \text{Al}$.

Exercice 15 : à la fin il faut faire la vaisselle

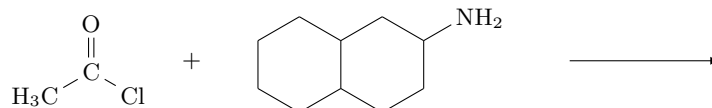
Un chimiste ayant réalisé une synthèse utilisant le chlorure d'hexanoyle, termine sa journée en lavant sa vaisselle. Celle-ci est contaminée par des traces des réactifs utilisés et des produits formés. La solution la plus rapide et la moins chère est évidemment d'utiliser de l'eau. Cependant, le chlorure d'hexanoyle tout comme l'acide hexanoïque ont des odeurs infectes.

1. Représenter le chlorure d'hexanoyle et l'acide hexanoïque.
2. Suggérer une méthode simple mais efficace pour ne pas être suffoqué lors de la vaisselle. On pourra utiliser sa culture sur les odeurs des dérivés d'acide, et on veillera à n'utiliser qu'une alternative peu chère et peu toxique.

Travaux dirigés

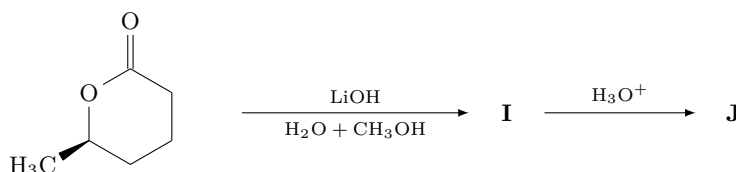
Exercice 1 : réaction d'addition - élimination

Écrire le mécanisme de la réaction suivante, et préciser le produit obtenu. Dans quelles proportions doit-on introduire les réactifs ?



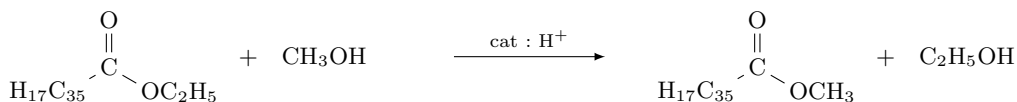
Exercice 2 : saponification d'une lactone

Les lactones sont des esters cycliques. Écrire le mécanisme et donner les produits obtenus lors de la réaction suivante.

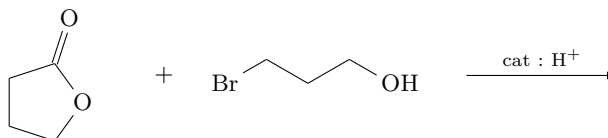


Exercice 3 : réaction des esters avec les alcools et les amines

Les esters réagissent avec les alcools selon une réaction appelée « transestérification », comme celle représentée ci-dessous.

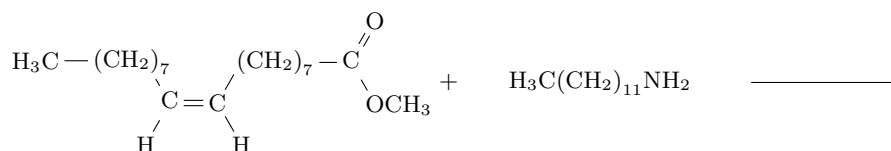


1. Sans écrire le mécanisme, expliquer le rôle de chaque molécule dans le processus.
2. En déduire le produit de la réaction suivante.



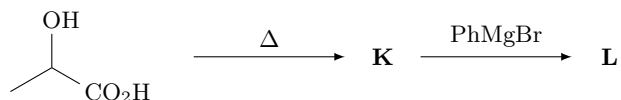
Une réaction apparentée existe avec les amines, qui réagissent sans catalyseur avec les esters.

3. En écrivant le mécanisme, donner le produit formé par la réaction suivante.



Exercice 4 : synthèse magnésienne

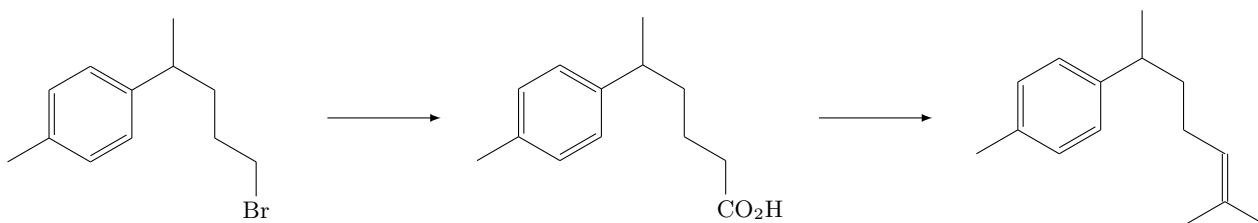
L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) mène à un composé cyclique **K** $C_6H_8O_4$ par simple chauffage. On fait ensuite réagir **K** avec 4 équivalents de bromure de phénylmagnésium.



1. Déterminer la structure de **K**.
2. Déterminer la structure de **L**.
3. Pourquoi la première étape était-elle indispensable ?

Exercice 5 : synthèse du α -curcumène

Le α -curcumène est un sesquiterpène qu'il est possible de préparer à partir du bromoalcane ci-dessous.



1. Proposer un schéma de synthèse (2 étapes) menant du bromoalcane initial à l'acide carboxylique.
2. Proposer un schéma de synthèse (4 étapes) menant de l'acide carboxylique au α -curcumène. On pourra utiliser la réaction de déshydratation d'un alcool :

