

Chapitre O-10-

Addition-Elimination sur un acide ou un dérivé d'acide

A- Présentation des dérivés d'acides

Chlorure d'acyle, ester, amide

Principe de l'Addition-Elimination

B-Addition-Elimination sans création de liaison C-C

Conversion d'acide carboxylique en chlorure d'acyle

Formation d'ester : estérification de Fischer, formation à partir d'un chlorure d'acyle (mécanisme)

Formation d'amide : à partir d'acide + amine, à partir de chlorure d'acyle (mécanisme)

Hydrolyse basique d'un ester, saponification (mécanisme)

Action d'un hydrure sur un ester

C- Addition d'organomagnésien sur un ester, création de deux liaisons C-C

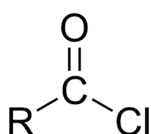


1

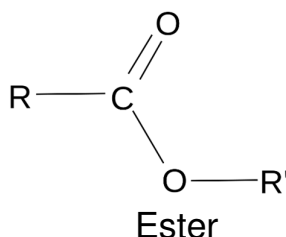
A- Présentation des dérivés d'acides

1- Structure et réactivité

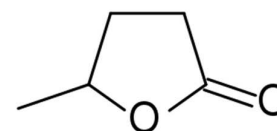
On prend en compte ici trois types de dérivés d'acide :



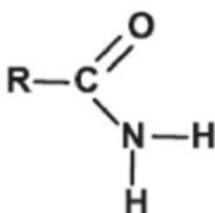
Chlorure d'acyle



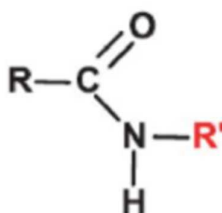
A noter, un ester cyclique s'appelle une lactone. Ex :



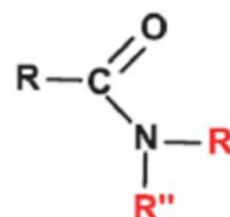
Amide :



Amides N-non substitués



Amides N-mono substitués



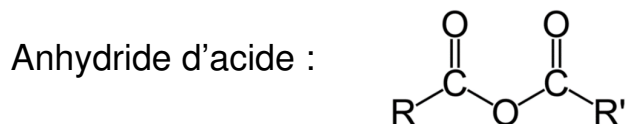
Amides N, N-disubstitués

A quel acide correspondent ces structures?

Analyser la réactivité : ce sont des

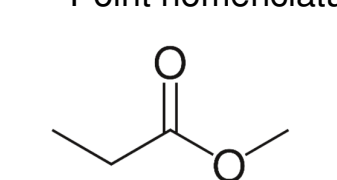
2

A noter, d'autres molécules sont aussi des dérivés d'acide :

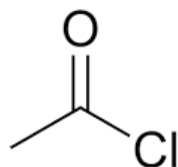


Ces molécules ne seront pas étudiées ici

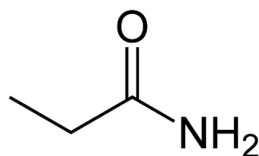
Point nomenclature :



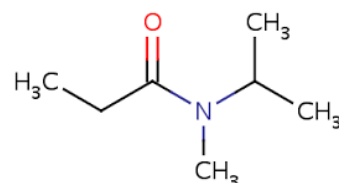
propanoate de méthyle



chlorure d'éthanoyle
(ou chlorure d'acétyl)



propanamide



N-isopropyl-N-méthylpropanamide

2- Schéma général de l'addition-élimination

Avec un nucléophile chargé négativement Nu^- :

N-éthylbutanamide

Schéma :

(1) Addition

(2) Elimination

3

B- Addition-Elimination sans création de liaison C-C

1- Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle

Réactif = **chlorure de thionyle SOCl_2**

Structure de Lewis :

C'est un liquide incolore. Il se décompose en présence d'eau en deux gaz toxiques (SO_2 et HCl). Délicat à manipuler.

Schéma réactionnel de l'A-E sur un acide carboxylique:

Intérêt du chlorure d'acyle par rapport à l'acide carboxylique :

C'est un bien **meilleur électrophile**, il est plus réactif que l'acide. La rupture de liaison **C-Cl** est en effet plus facile que la rupture de **C-O**. Cl^- est un **bon groupe partant**, contrairement à OH^- .

Attention, en présence d'eau le chlorure d'acide s'hydrolyse en acide selon le bilan :

C'est une réaction parasite à éviter, surtout si on vient de faire le chlorure d'acyle à partir de l'acide...

4

2- Formation d'ester

a) Action d'un alcool sur un acide carboxylique, estérification de Fischer

Equation bilan :



Cette réaction est lente, elle doit être catalysée par un acide.

Cette réaction est équilibrée, pour déplacer l'équilibre dans le sens de l'estérification, il faut éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Mécanisme (*pas au programme officiel de BCPST1*) :

5

b) Action d'un alcool sur un chlorure d'acyle

L'estérification est au contraire totale et rapide à partir du chlorure d'acyle à la place de l'acide.

Equation bilan :

Mécanisme à connaître :

6

3- Formation d'amide

a) Action d'une amine sur un acide carboxylique

Equation bilan :

Cette réaction est lente, elle doit être catalysée par un acide.

Cette réaction est équilibrée, pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'amide, il faut éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Mécanisme *(pas au programme officiel de BCPST1, analogue à l'estérification de Fischer) :*

7

b) Action d'une amine sur un chlorure d'acyle

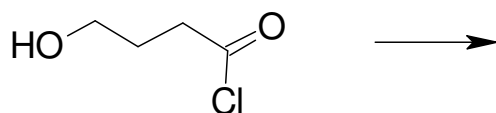
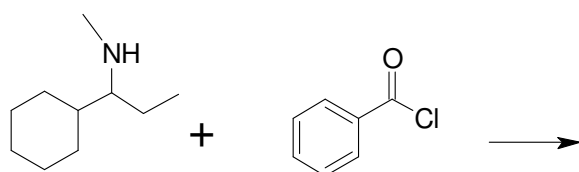
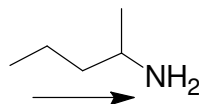
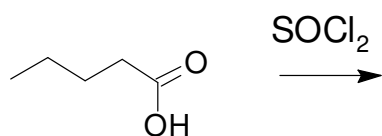
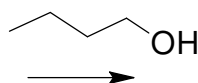
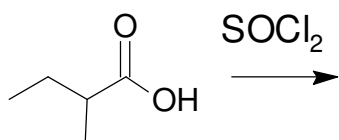
La réaction est au contraire totale et rapide, là aussi, à partir du chlorure d'acyle à la place de l'acide.

Equation bilan :

Mécanisme à connaître :

8

4- Exemples à compléter sur la formation d'ester ou d'amide



9

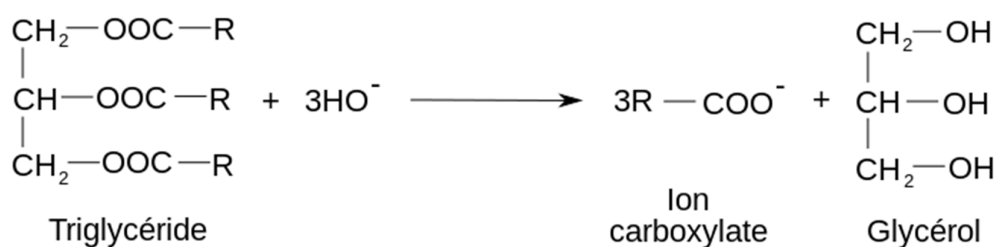
5- Hydrolyse basique d'ester, saponification

En présence d'hydroxyde OH^- , l'ester s'hydrolyse pour donner un alcool et un ion carboxylate. La réaction est totale mais lente. Elle est aussi exothermique. Elle se fait en faisant agir une solution concentrée de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) sur l'ester

Equation bilan :

Mécanisme à connaître :

Cette réaction est connue depuis très longtemps car elle sert à fabriquer du savon à partir d'huile végétale. Une huile végétale contient des triesters d'acide gras et de glycérol, appelés des triglycérides. **Hydrolyse basique de triglycéride :**



Les ions carboxylates précipitent avec les ions Na^+ ou K^+ , c'est du savon.

Un peu de culture sur la saponification

➤ *Saponification à chaud, savon standard (type savon de Marseille ou d'Alep)*

Les matières grasses sont longuement chauffées en présence d'une grande quantité de soude. La pâte à savon est ensuite rincée abondamment afin d'éliminer la soude en excès. Ça élimine aussi le glycérol. Puis le savon est coulé, refroidi et séché pendant 24 heures. Il est utilisable immédiatement après. Cette méthode consomme beaucoup d'eau et d'énergie, elle produit un savon avec un fort pouvoir lavant et une longue tenue (mais parfois agressif pour la peau).

11

➤ *Saponification à froid, savon « de luxe »*

La réaction se fait à température ambiante ou légèrement supérieure (entre 40 °C et 50 °C, pas besoin de chauffer car c'est la réaction qui produit de la chaleur) On met juste la quantité exacte de soude nécessaire à la transformation des graisses en savon. La réaction met 48h environ. Il faut ensuite un séchage de plusieurs semaines. La saponification à froid produit un savon naturellement riche en glycérine (le glycérol), qui possède des propriétés adoucissantes. C'est une méthode beaucoup plus lente et donc plus couteuse.

6- Addition d'hydrure sur un ester, réduction

a) Schéma général et mécanisme simplifié avec l'ion hydrure H^-

Addition d'un hydrure, réduction en aldéhyde (A-E)

Addition d'un deuxième hydrure, réduction de l'aldéhyde en alcool primaire (A.N.)

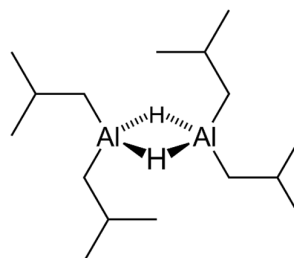
b) Quel hydrure choisir?

L'ion hydrure ne s'utilise pas tel quel mais dans un édifice complexe « équivalent » à H^- .

Tétraborohydrure de sodium NaBH_4

Tétraaluminohydrure de lithium LiAlH_4

Diisobutylaluminiumhydrure ou **DIBAL** :



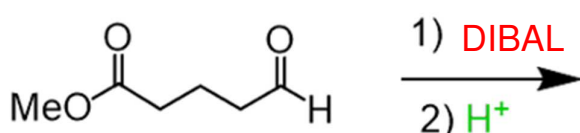
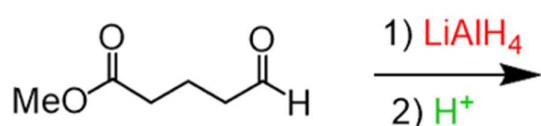
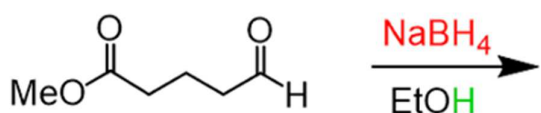
Ces hydrures sont des solides, faciles à manipuler.

Le choix dépend de ce qu'on veut obtenir, la réduction est chimiosélective

13

c) Sélectivité

- Action de NaBH_4 sur un ester : aucune ! En revanche, cet hydrure peut réduire une fonction carbonyle (ailleurs sur la molécule) en préservant l'ester.
- Action de LiAlH_4 sur un ester : tout le contraire, cet hydrure **réduit l'ester en alcool** primaire après hydrolyse. En revanche, il n'est pas très sélectif et s'il y a un carbonyle (ailleurs sur la molécule) il est aussi réduit en alcool.
- Action de **DIBAL** sur un ester : **réduit l'ester en aldéhyde**. N'a aucune action sur un carbonyle ensuite



14