

- Réactions mettant en jeu la liaison C=O -

Notions et contenus

Addition nucléophile

- Organomagnésiens mixtes : intérêt d'un carbone nucléophile pour l'allongement de la chaîne carbonée.
- Allongement de chaîne carbonée : action des ions cyanures sur les espèces carbonyles, d'organomagnésien mixte sur les aldéhydes, les cétones et le dioxyde de carbone, mécanismes simplifiés.
- Modification de groupes caractéristiques : action d'hydrure sur les espèces carbonyles, mécanisme simplifié faisant intervenir un ion hydrure.

Addition nucléophile suivie d'élimination

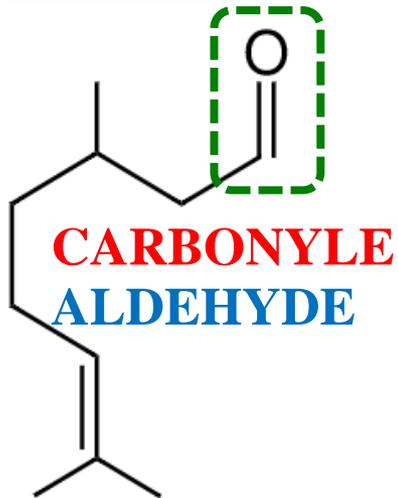
- Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle
- Formation d'ester et d'amide à partir de chlorure d'acyle, mécanismes.
- Hydrolyse basique d'ester, mécanisme.
- Addition d'organomagnésien mixte et d'hydrure sur un ester, mécanismes simplifiés.

Capacités exigibles

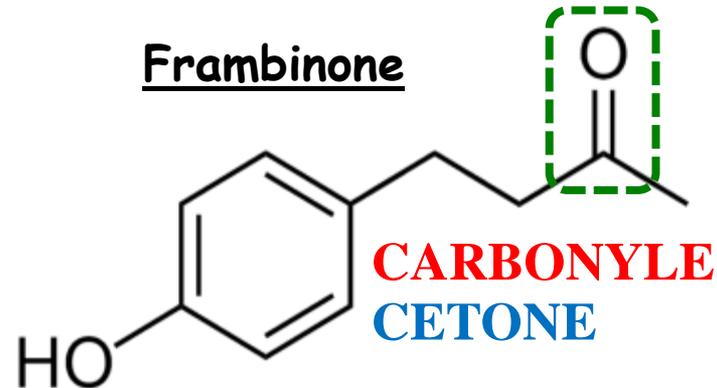
- Relier le caractère nucléophile d'un organomagnésien mixte à sa structure.
- Proposer une méthode pour allonger une chaîne carbonée.

- Modéliser la transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle.
- Utiliser un diagramme de prédominance pour justifier l'obtention d'un ion carboxylate par hydrolyse basique.
- Valider la chimiosélectivité d'une transformation à partir de données expérimentales ou spectroscopiques.

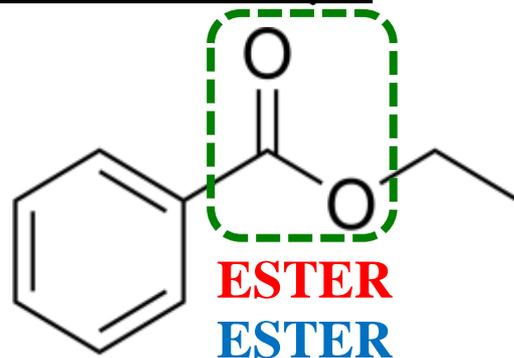
Citronellal



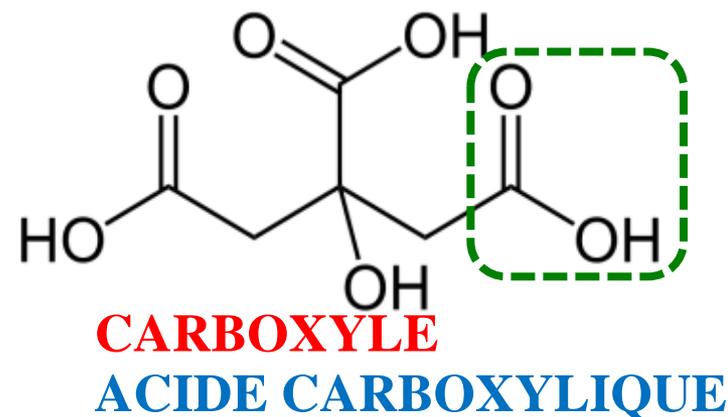
Frambinone



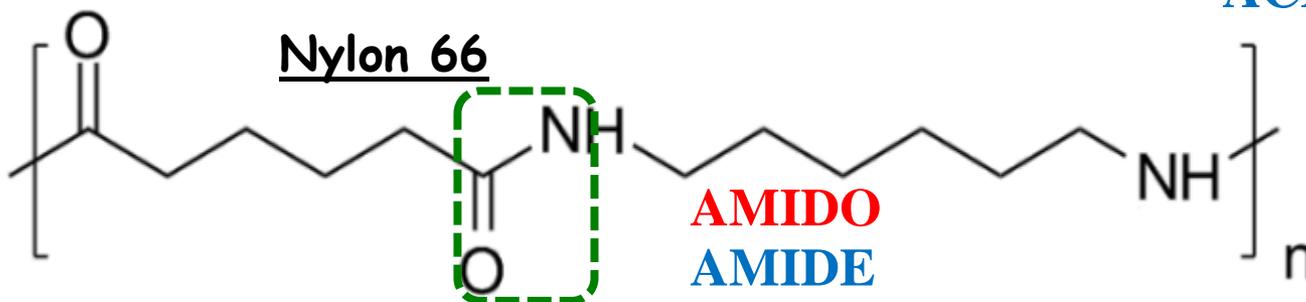
Benzoate d'éthyle



Acide citrique



Nylon 66



🔗 Application 1 : Pour chacun des composés ci-dessus, indiquer le nom du **GROUPE CARACTÉRISTIQUE** possédant la double liaison C=O et le nom de la **FAMILLE** qu'il caractérise.

	Citronellal	Frambinone	Benzoate d'éthyle
Groupe caractéristique	CARBONYLE	CARBONYLE	ESTER
Famille	ALDEHYDE	CETONE	ESTER

	Acide citrique	Nylon 66
Groupe caractéristique	CARBOXYLE	AMIDO
Famille	ACIDE CARBOXYLIQUE	AMIDE

I- Caractéristiques de la liaison C=O

1) Cas des composés carbonylés

ALDEHYDES
CETONES

a/ Structure

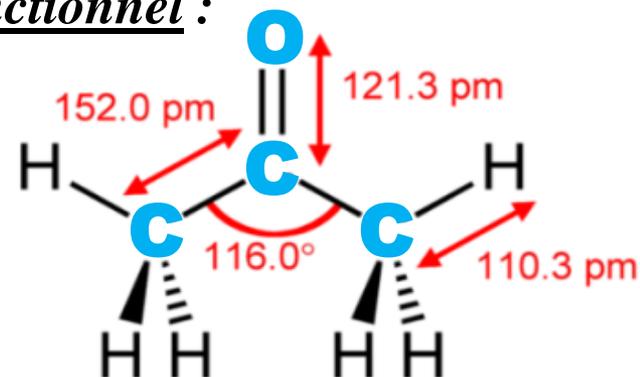
☛ Géométrie VSEPR autour de l'atome de carbone fonctionnel :

Carbone de type **AX₃E₀** : d'où un environnement **triangulaire plan** avec des **angles de liaison proches de 120 °** autour du carbone fonctionnel

➔ 4 atomes dans le même plan

☛ Longueur de la liaison C=O :

En moyenne, $d(\text{C}=\text{O}) = 123 \text{ pm} < d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$



I- Caractéristiques de la liaison C=O

1) Cas des composés carbonylés

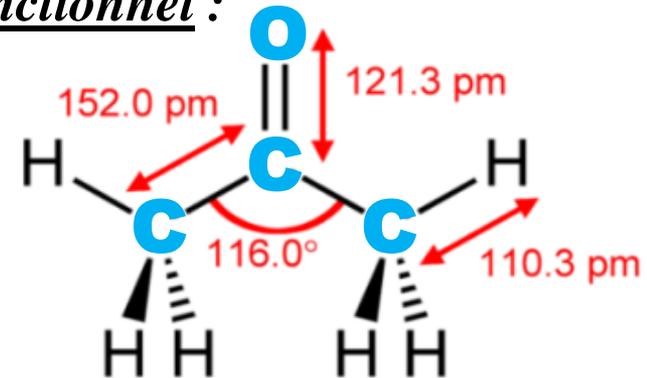


a/ Structure

☛ Géométrie VSEPR autour de l'atome de carbone fonctionnel :

Carbone de type AX_3E_0 : d'où un environnement triangulaire plan avec des **angles de liaison proches de 120°** autour du carbone fonctionnel

➔ 4 atomes dans le même plan



☛ Longueur de la liaison C=O :

En moyenne, $d(C=O) = 123 \text{ pm} < d(C=C) = 134 \text{ pm}$

La liaison C=O des composés carbonylés est donc **plus courte et plus forte que la liaison C=C des alcènes.**

Comme la liaison C=C, la liaison C=O est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

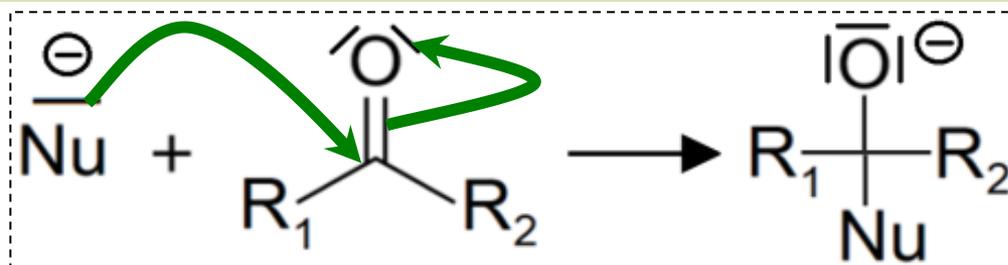
La liaison $C=O$ est polarisée $\delta^+ C=O \delta^-$: le **carbone** de la liaison $C=O$

est un **site ELECTROPHILE**, c'est-à-dire un site appauvri en électrons, susceptible d'accepter un doublet d'électrons de la part d'un nucléophile qui se liera à lui.

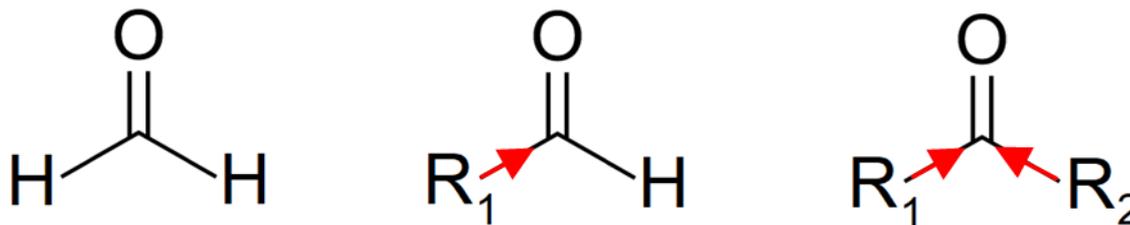
b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

La liaison C=O est polarisée δ^+ C=O δ^- : le **carbone** de la liaison C=O est un **site ELECTROPHILE**, c'est-à-dire un site appauvri en électrons, susceptible d'accepter un doublet d'électrons de la part d'un nucléophile qui se liera à lui.

Réactions d'Additions Nucléophiles (A_N)



Electrophilie (Aldéhyde) \neq Electrophilie (Cétone)



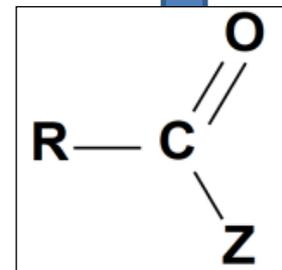
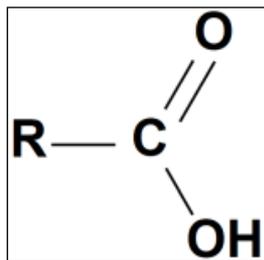
Plus il y a de **groupes alkyles INDUCTIFS DONNEURS**, plus la **charge partielle δ^+ portée par le carbone est amoindrie**, le rendant **moins électrophile**.

➔ Les **CETONES** sont de **moins bons électrophiles** que les **ALDEHYDES**.

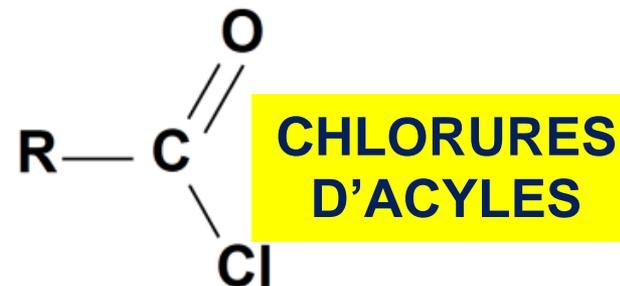
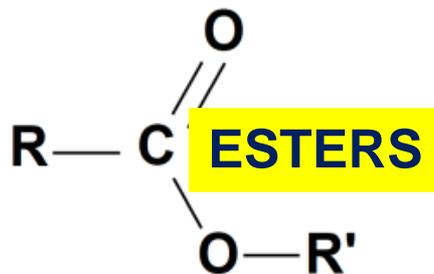
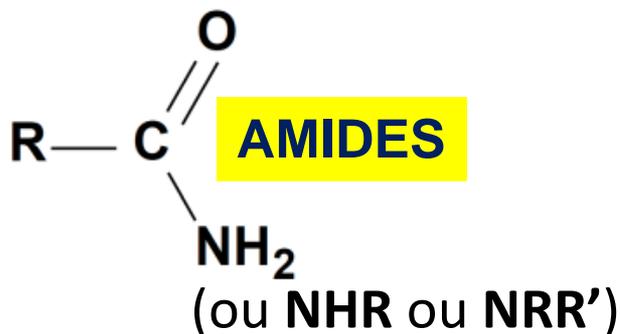
Plus il y a de **groupes alkyles INDUCTIFS DONNEURS**, plus la charge partielle δ^+ portée par le carbone est amoindrie, le rendant moins électrophile.

➔ Les **CETONES** sont de moins bons électrophiles que les **ALDEHYDES**.

2) Cas des acides carboxyliques et de leurs dérivés

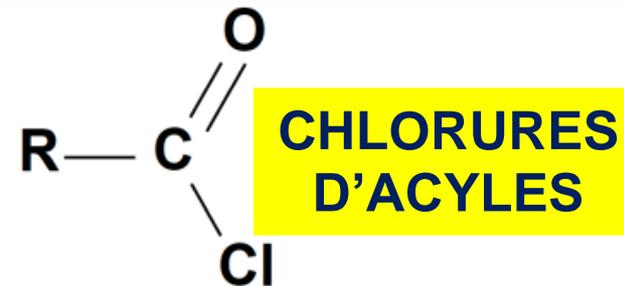
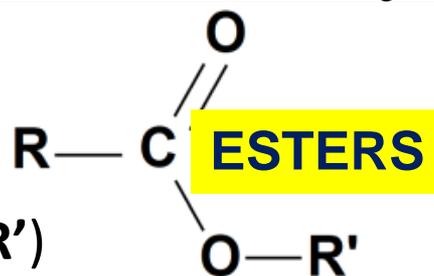
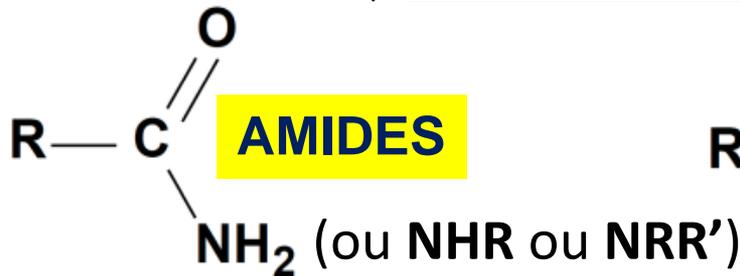


Molécules qui conduisent à un acide carboxylique par hydrolyse

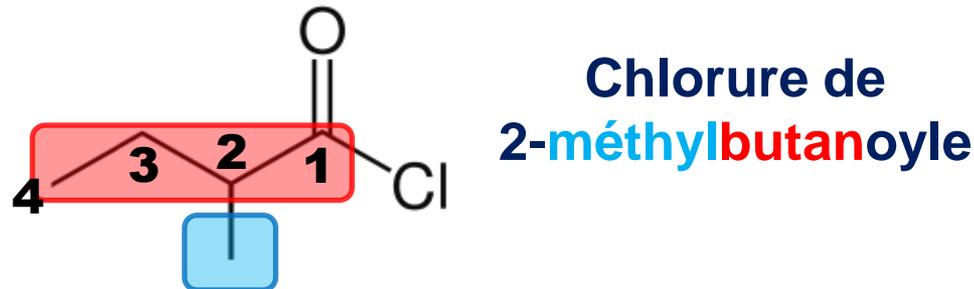
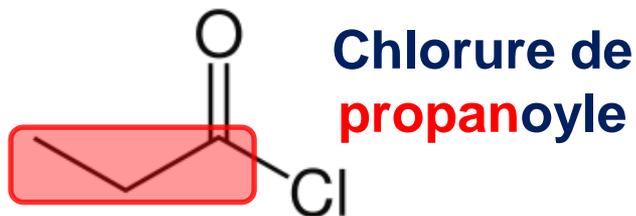


Point nomenclature : les chlorures d'acyles sont des *chlorures d'alcanoyles* ...

2) Cas des acides carboxyliques et de leurs dérivés



Point nomenclature : les chlorures d'acyles sont des *chlorures d'alkanoyles* ...



a/ Structure

Il n'y a pas de différences par rapport aux composés carbonyles :

➔ Environnement **triangulaire plan**, liaison **C=O** constituée d'une **liaison σ et d'une liaison π** , liaison **plus courte et plus forte que C=C**.

b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

La liaison **C=O** est toujours polarisée δ^+ **C=O** δ^- : le **carbone de cette liaison** est donc toujours un **site ELECTROPHILE**.

a/ Structure

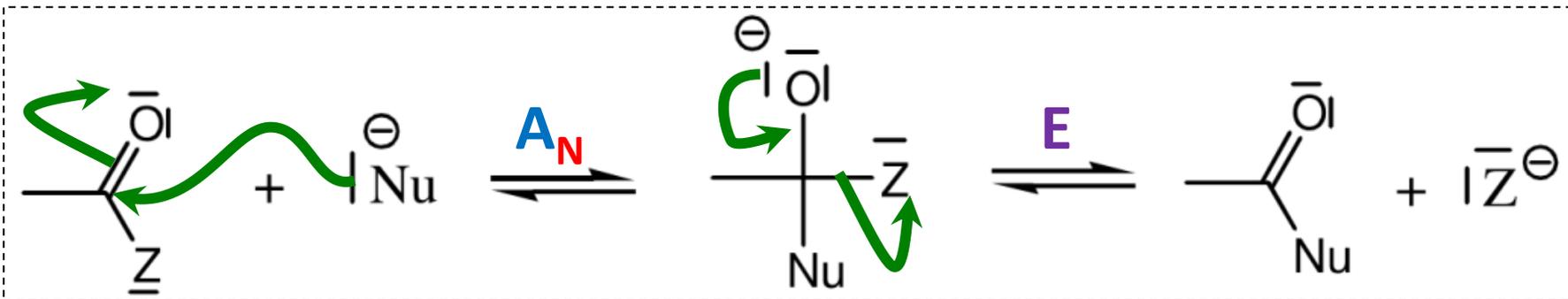
Il n'y a pas de différences par rapport aux composés carbonylés :

→ Environnement **triangulaire plan**, liaison **C=O** constituée d'une **liaison σ et d'une liaison π** , liaison **plus courte et plus forte que C=C**.

b/ Réactivité du carbone de la liaison C=O

La liaison **C=O** est toujours polarisée δ^+ **C=O** δ^- : le **carbone de cette liaison** est donc toujours un **site ELECTROPHILE**.

Réactions **d'Additions Nucléophiles (A_N)** suivies de Réactions **d'Eliminations (E)**



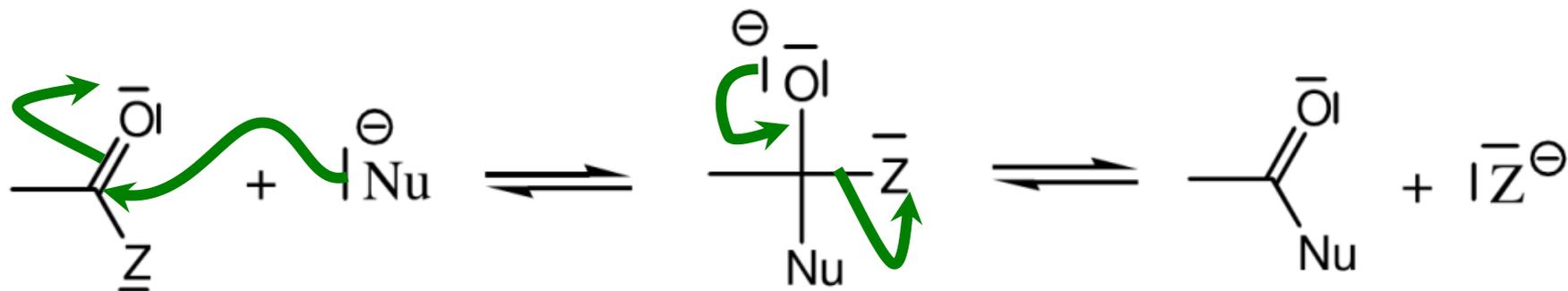
Réactivité \neq selon la nature du groupe Z

Electrophilie du carbone ?

Pouvoir nucléofuge de Z⁻ ?

La liaison **C=O** est toujours polarisée δ^+ **C=O** δ^- : le **carbone** de cette liaison est donc toujours un **site ELECTROPHILE**.

Réactions d'Additions Nucléophiles (A_N) suivies de Réactions d'Eliminations (E)

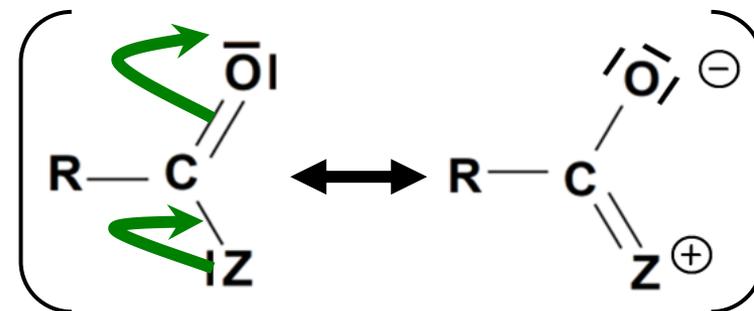


Réactivité \neq selon la nature du groupe Z

Electrophilie du carbone ?

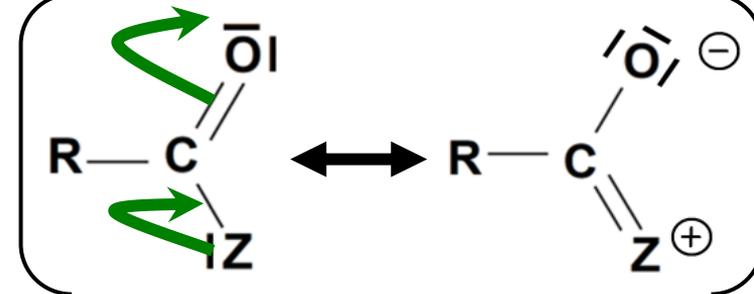
Pouvoir nucléofuge de Z⁻ ?

Le groupe Z a un effet :
- Inductif ATTRACTEUR
- Mésonère DONNEUR



Le groupe Z a un effet :

- Inductif ATTRACTEUR
- Mésonère DONNEUR



	Chlorure d'acyle	Acide carboxylique	Ester	Amide
Nature du groupe Z	- Cl	- OH	- OR	-NH ₂ / -NHR / -NR ₂
Effet <u>INDUCTIF</u> attracteur	FORT	FORT	FORT	MOYEN
Effet <u>MESOMERE</u> donneur	Très FAIBLE	FORT	FORT	Très FORT
Evolution du caractère électrophile du carbone	<u>Il diminue des chlorures d'acyles aux amides</u> car la charge partielle δ ⁺ portée par C est de + en + amoindrie			
Nature du groupe nucléofuge Z ⁻	Cl ⁻	HO ⁻	RO ⁻	NH ₂ ⁻ / NHR ⁻ / NR ₂ ⁻
pK _A du couple (HZ / Z ⁻)	-7	14	15 à 18	28 à 38
Evolution du caractère nucléofuge de Z ⁻	<u>Il diminue des chlorures d'acyles aux amides</u> car les bases fortes sont les moins bons nucléofuges			

➔ Les chlorures d'acyles sont les PLUS REACTIFS vis-à-vis du mécanisme A_N + E

Nature du groupe nucléofuge Z^-	Cl^-	HO^-	RO^-	$NH_2^- / NHR^- / NR_2^-$
pK_A du couple (HZ / Z^-)	-7	14	15 à 18	28 à 38
Evolution du caractère nucléofuge de Z^-	<u>Il diminue des chlorures d'acyles aux amides</u> car les bases fortes sont les moins bons nucléofuges			

➔ Les chlorures d'acyles sont les PLUS REACTIFS vis-à-vis du mécanisme $A_N + E$

II- Modification de groupe **AVEC** allongement de chaîne

1) Action des organomagnésiens mixtes ...

Rappel (Cours de Chimie 12)

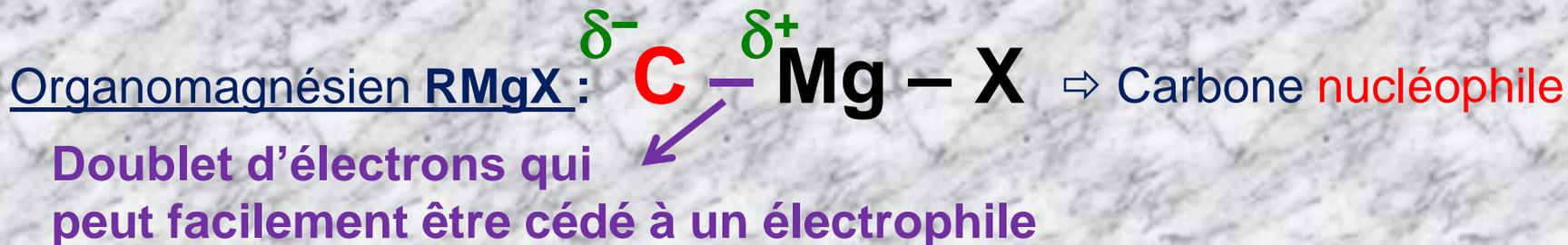


Doublet d'électrons qui peut facilement être cédé à un électrophile

II- Modification de groupe **AVEC** allongement de chaîne

1) Action des organomagnésiens mixtes ...

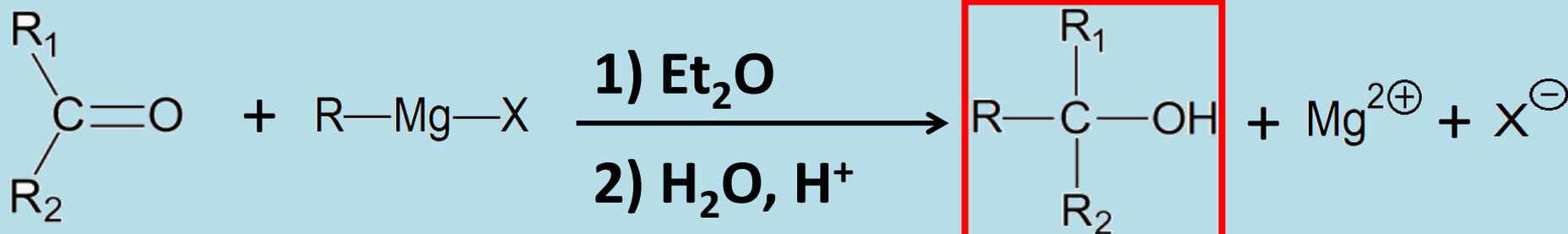
Rappel (Cours de Chimie 12)



a/ ... sur les composés carbonylés

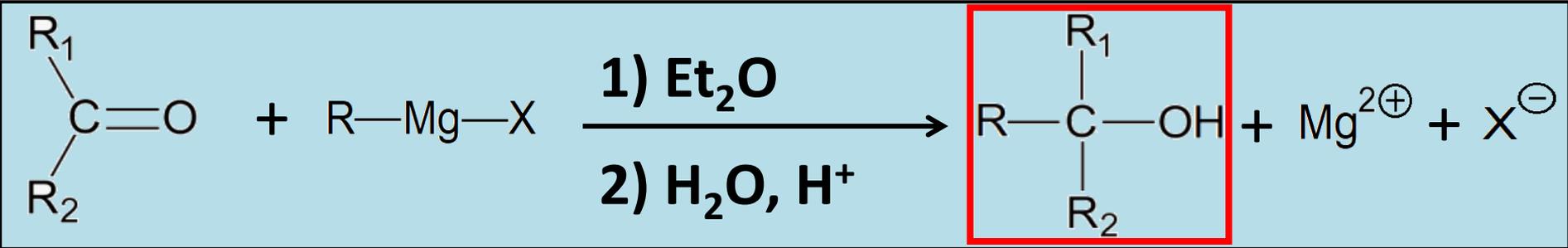
☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un organomagnésien sur un composé carbonylé dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :



☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un **organomagnésien** sur un **composé carbonylé** dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :

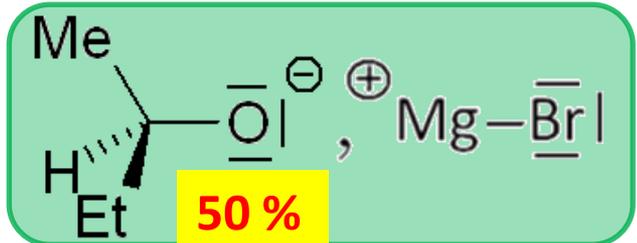
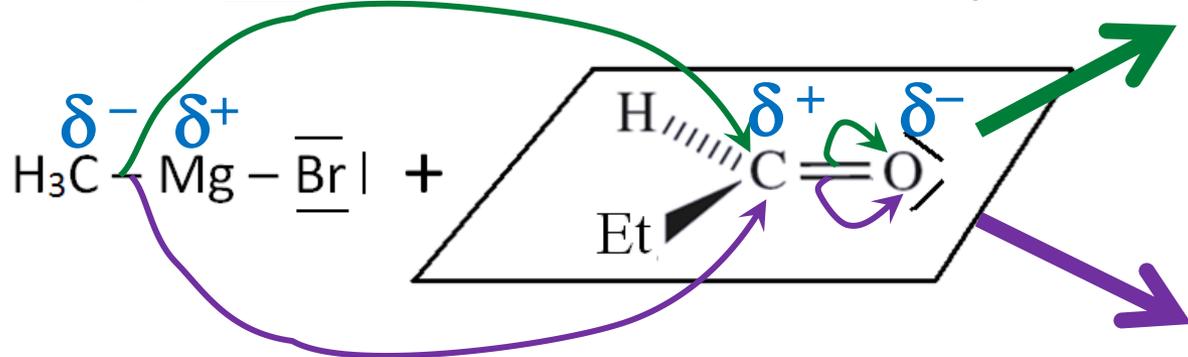


☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

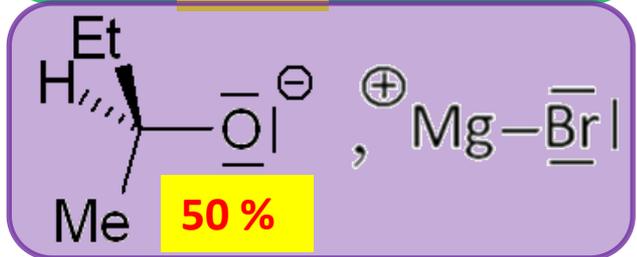
Addition du **bromure de méthylmagnésium** sur le **propanal**

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonylé :

Attaque au-dessus du plan du carbonyle



Attaque en-dessous du plan du carbonyle

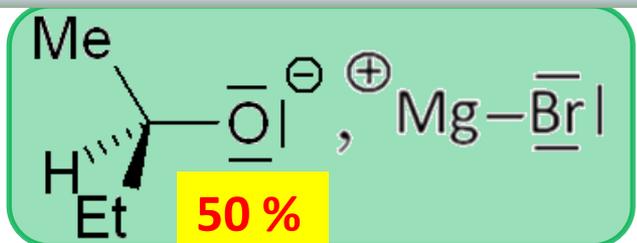
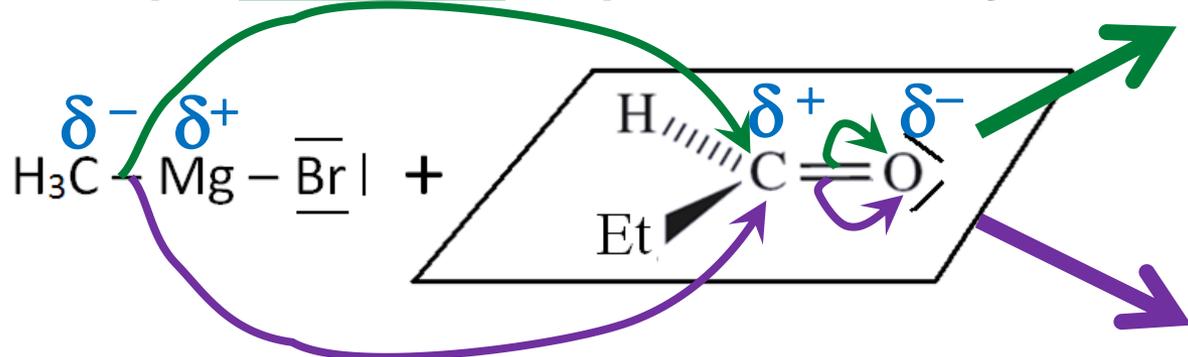


➤ Mécanisme réactionnel (A_N) :

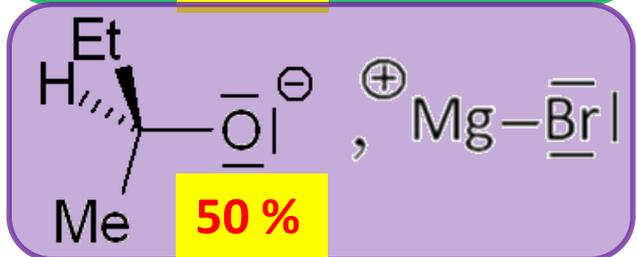
Addition du **bromure de méthylmagnésium** sur le **propanal**

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonyle :

Attaque au-dessus du plan du carbonyle

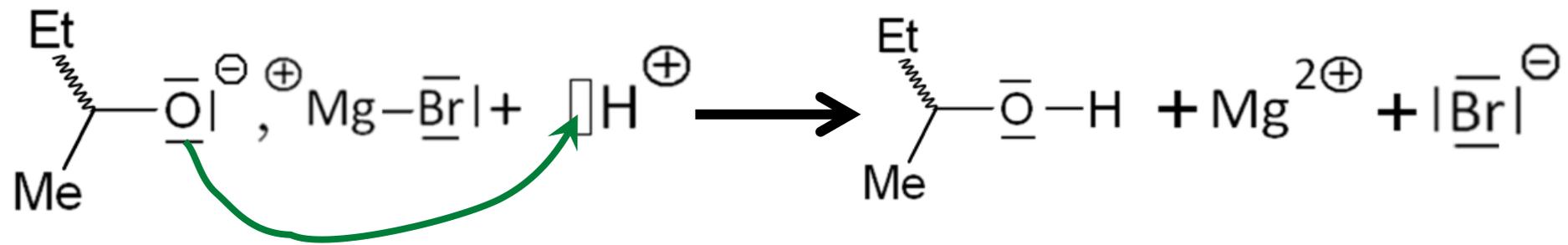


Attaque en-dessous du plan du carbonyle

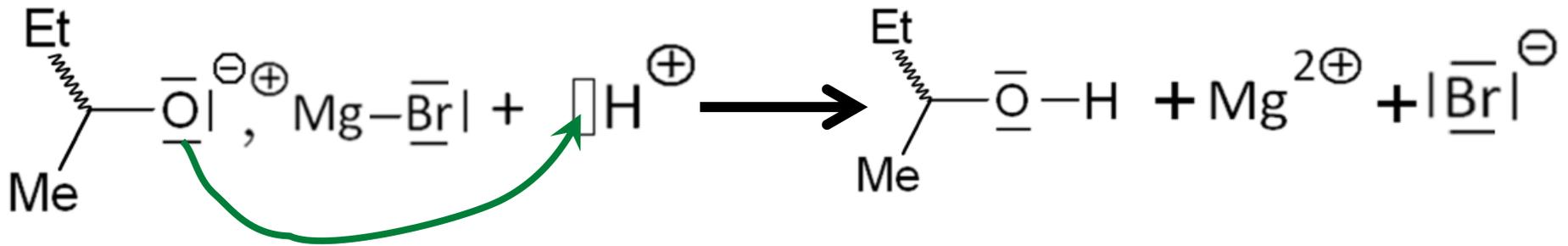


Produits parfois notés $R-\bar{O}-MgBr$

② Hydrolyse en milieu acide :



② Hydrolyse en milieu acide :

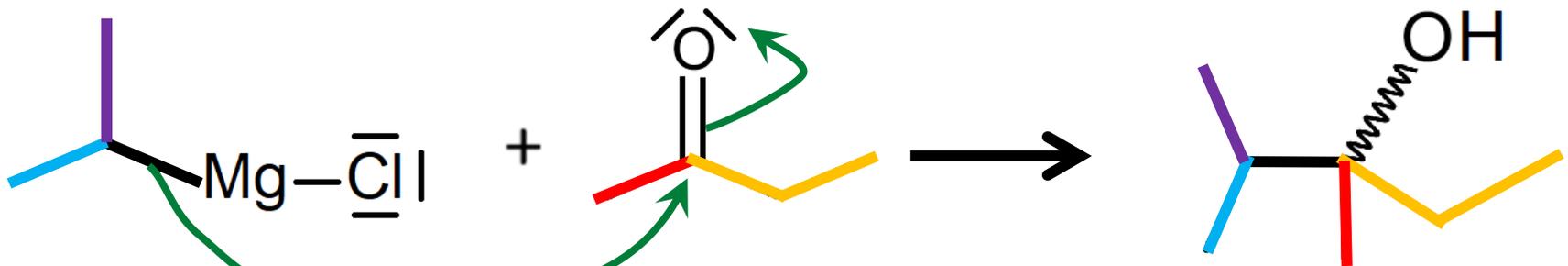


☛ Stéréosélectivité :

Lors de la 1^{ère} étape, *l'addition de l'organomagnésien est équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan* du groupe carbonyle.

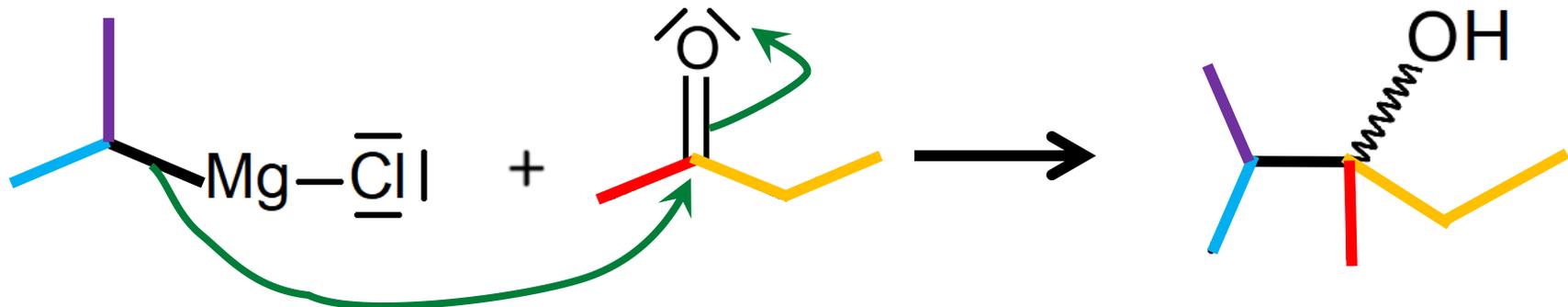
On obtient donc 50 % de chaque stéréoisomère : la réaction n'est donc *pas stéréosélective*.

☞ Application 2 : *Quel(s) produit(s) obtient-on par action du chlorure de méthyl-éthylmagnésium sur la butanone dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?*



(1^{ère} étape du mécanisme qu'on peut écrire au brouillon pour s'aider)

🔗 Application 2 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du **chlorure de méthyléthylmagnésium** sur la **butanone** dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?

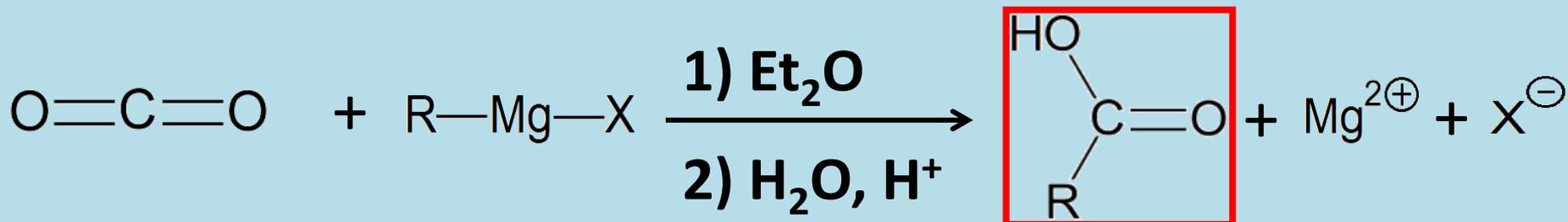


(1^{ère} étape du mécanisme qu'on peut écrire au brouillon pour s'aider)

b/ ... sur le dioxyde de carbone

☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un **organomagnésien** sur le **CO₂ solide (carboglace)** dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ACIDE CARBOXYLIQUE** après hydrolyse acide, selon le bilan :

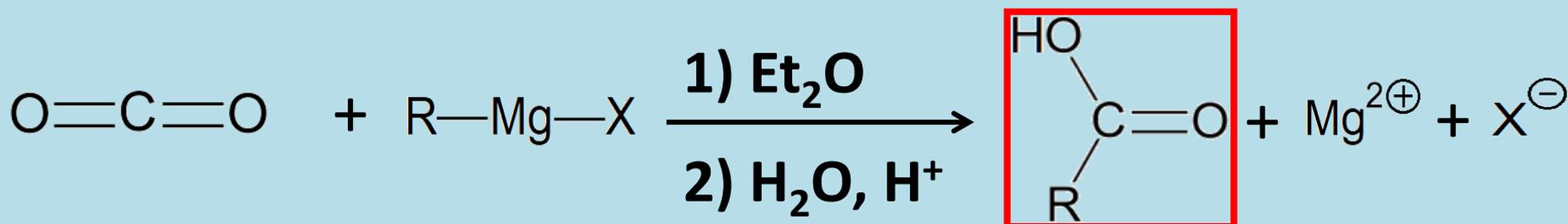


☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Addition du **bromure de méthylmagnésium** sur le **dioxyde de carbone**

☛ Bilan de la réaction :

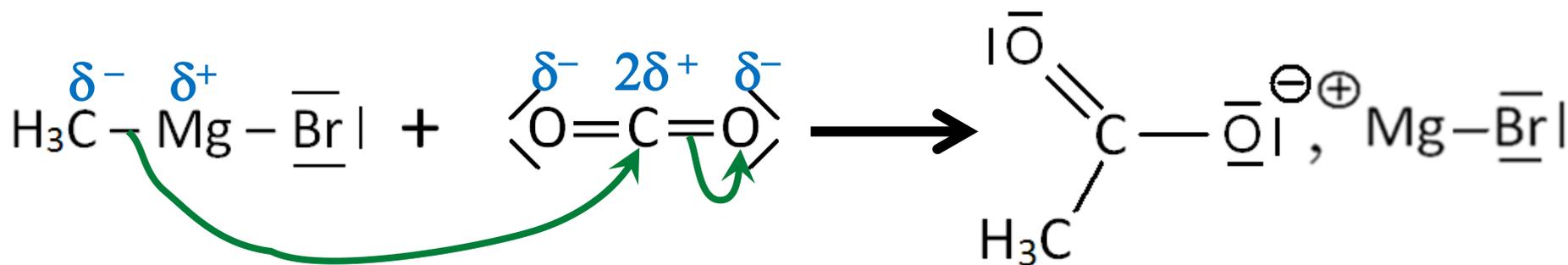
L'action d'un **organomagnésien** sur le **CO₂ solide (carboglace)** dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ACIDE CARBOXYLIQUE** après hydrolyse acide, selon le bilan :



☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Addition du **bromure de méthylmagnésium** sur le **dioxyde de carbone**

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone :

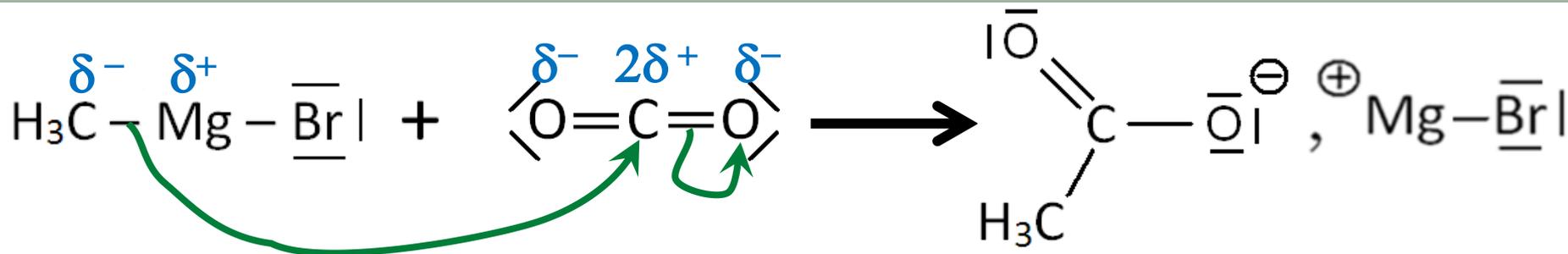


② Hydrolyse en milieu acide :

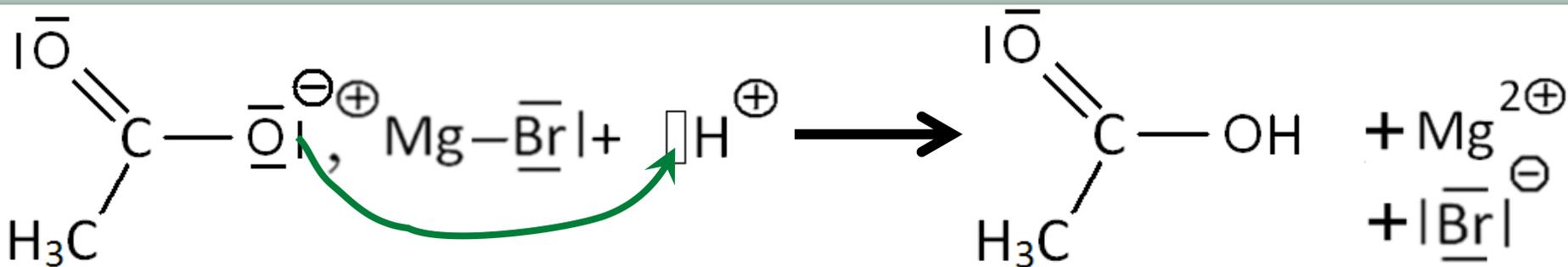
➤ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Addition du **bromure de méthylmagnésium** sur le **dioxyde de carbone**

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone :

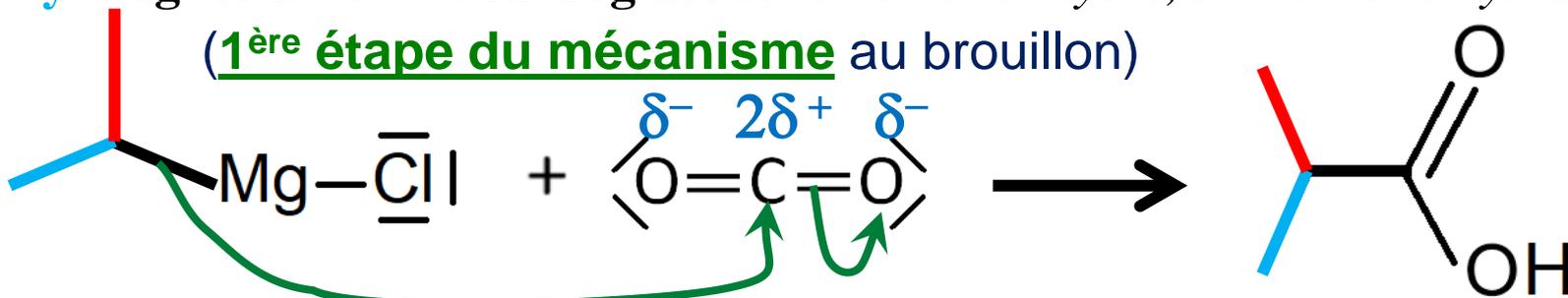


② Hydrolyse en milieu acide :

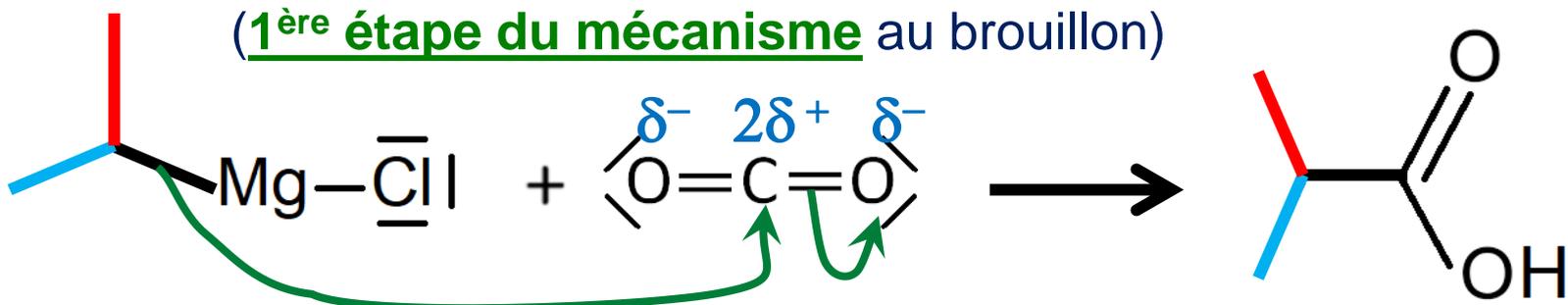


🔗 Application 3 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du **chlorure de méthyléthylmagnésium** sur la **carboglâce** dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?

(1^{ère} étape du mécanisme au brouillon)



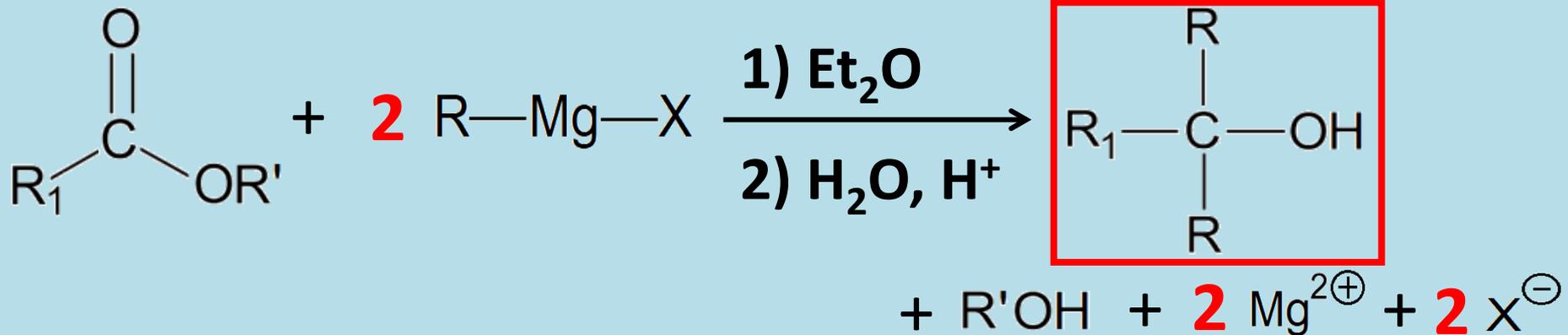
🔗 Application 3 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du **chlorure de méthyl-éthylmagnésium** sur la **carboglâce** dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?



c/ ... sur les esters

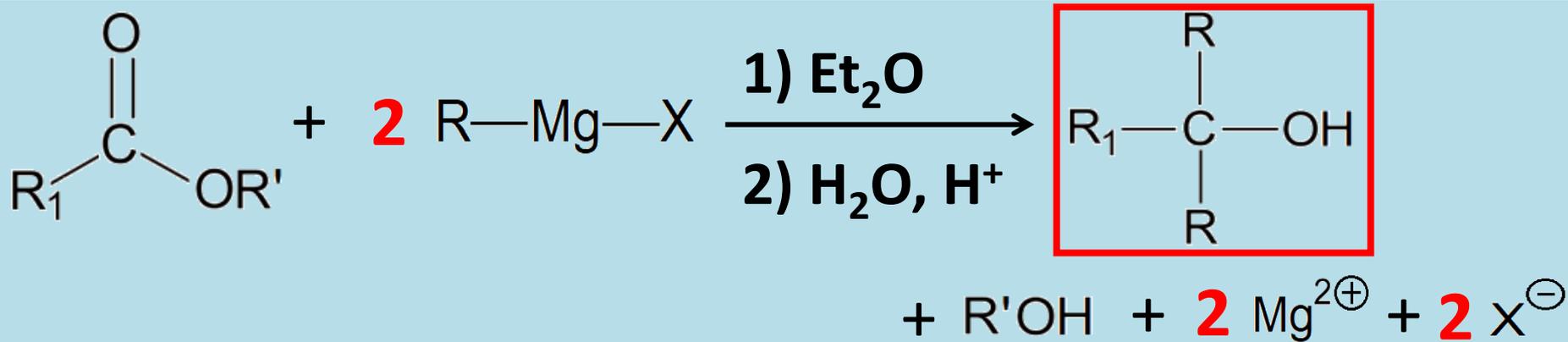
☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un **organomagnésien** sur un **ester** dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :



☛ Bilan de la réaction :

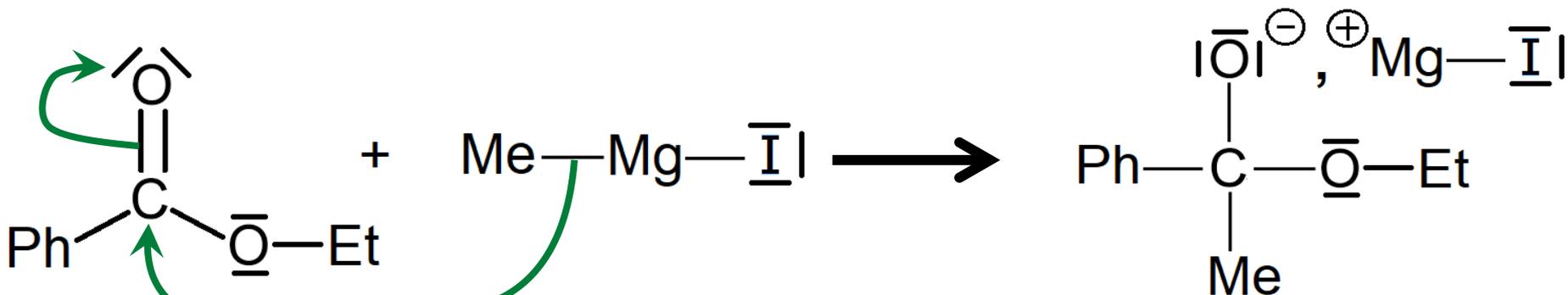
L'action d'un **organomagnésien** sur un **ester** dans l'éther anhydre conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan :



☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_\text{N} + \text{E}$) :

Addition du **iodure de méthylmagnésium** sur le **benzoate d'éthyle**

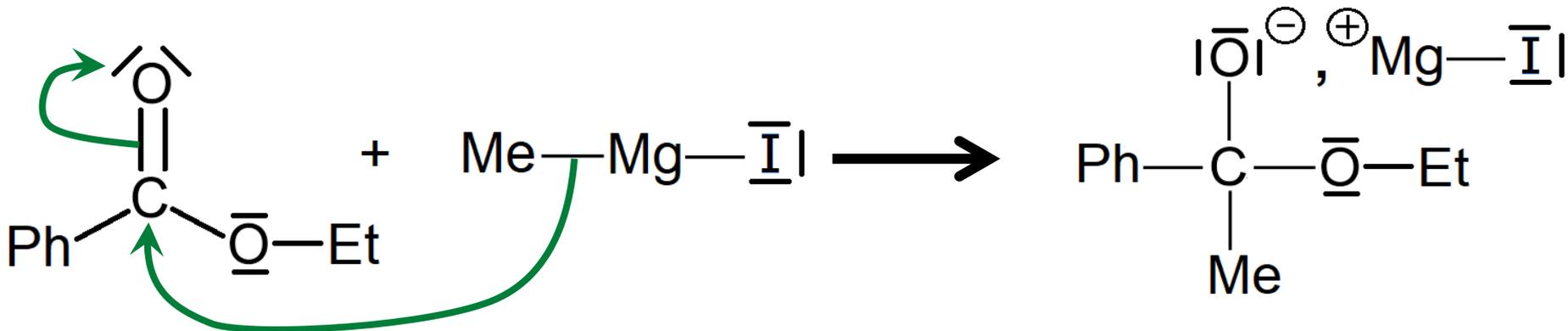
① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'ester :



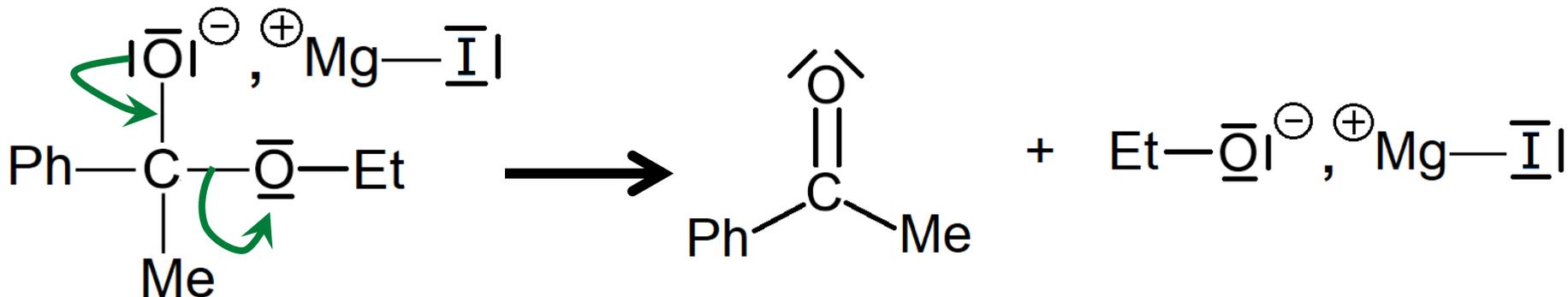
➤ Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :

Addition du *iodure de méthylmagnésium* sur le *benzoate d'éthyle*

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'ester :

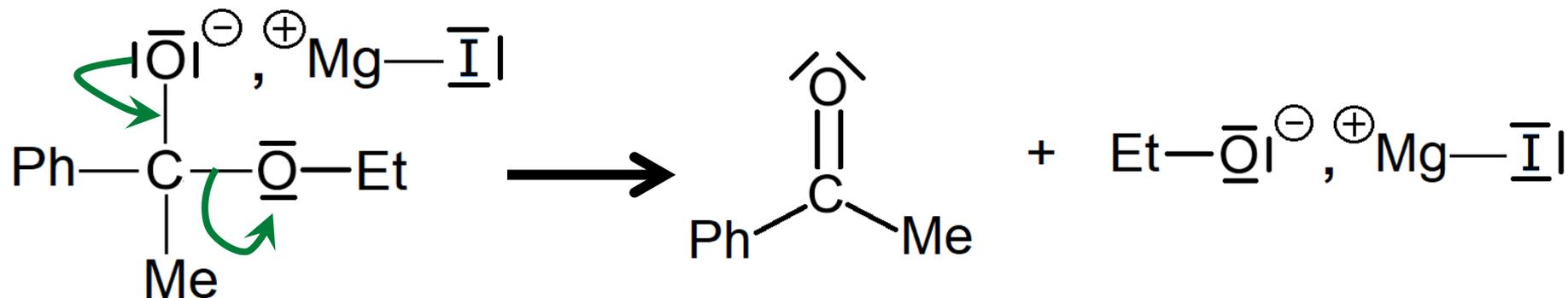


② Elimination du groupe $-\text{OR}'$:

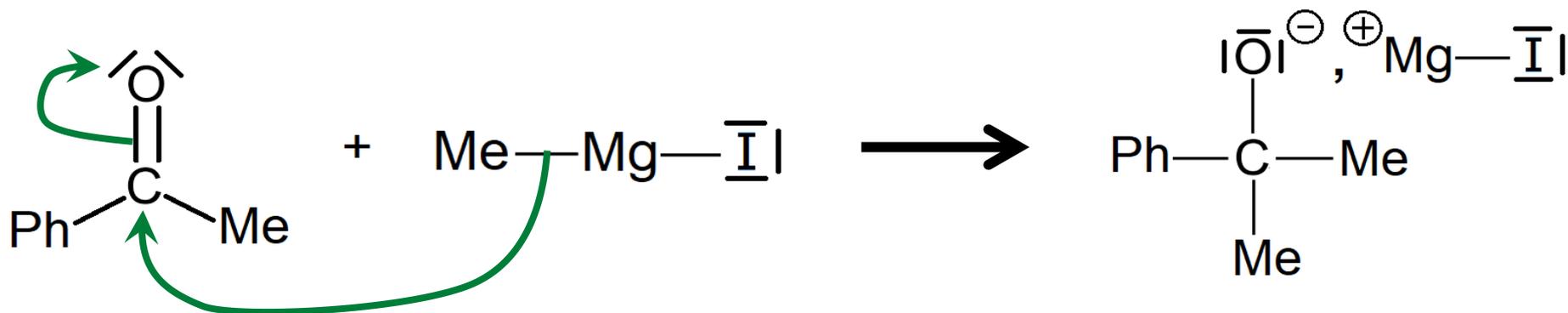


③ Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonylé :

② Elimination du groupe -OR' :

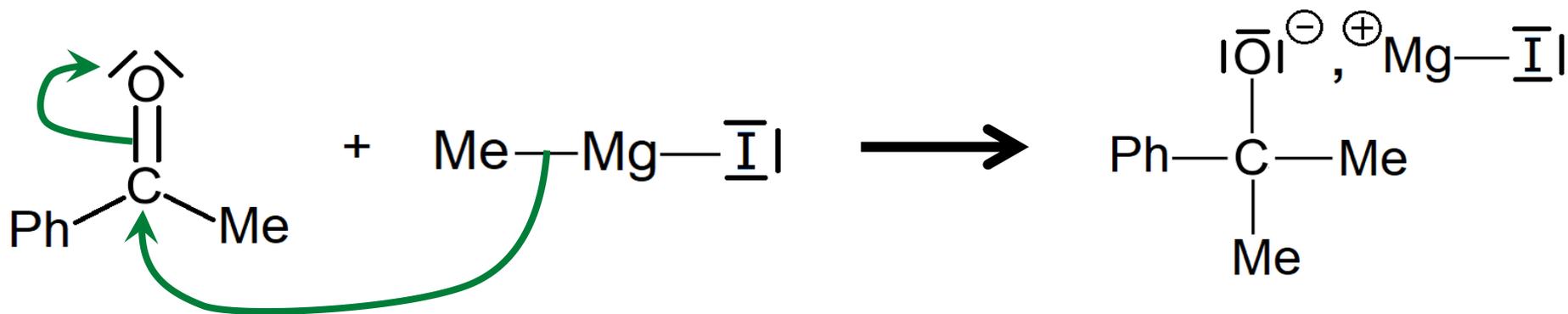


③ Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonylé :

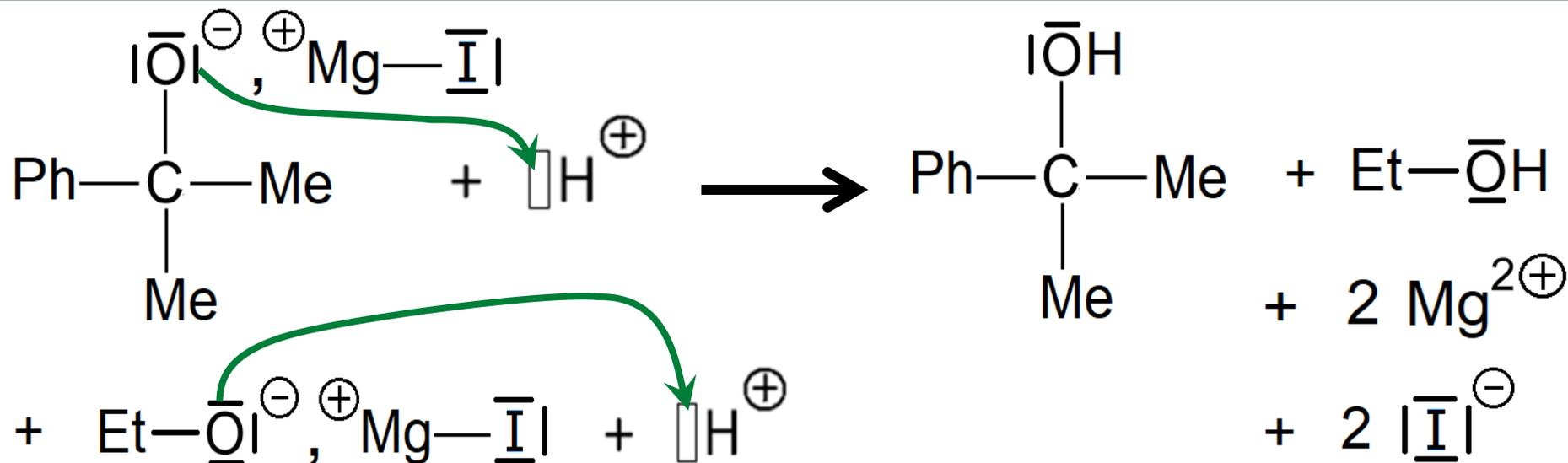


④ Hydrolyse en milieu acide :

③ Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonyle :

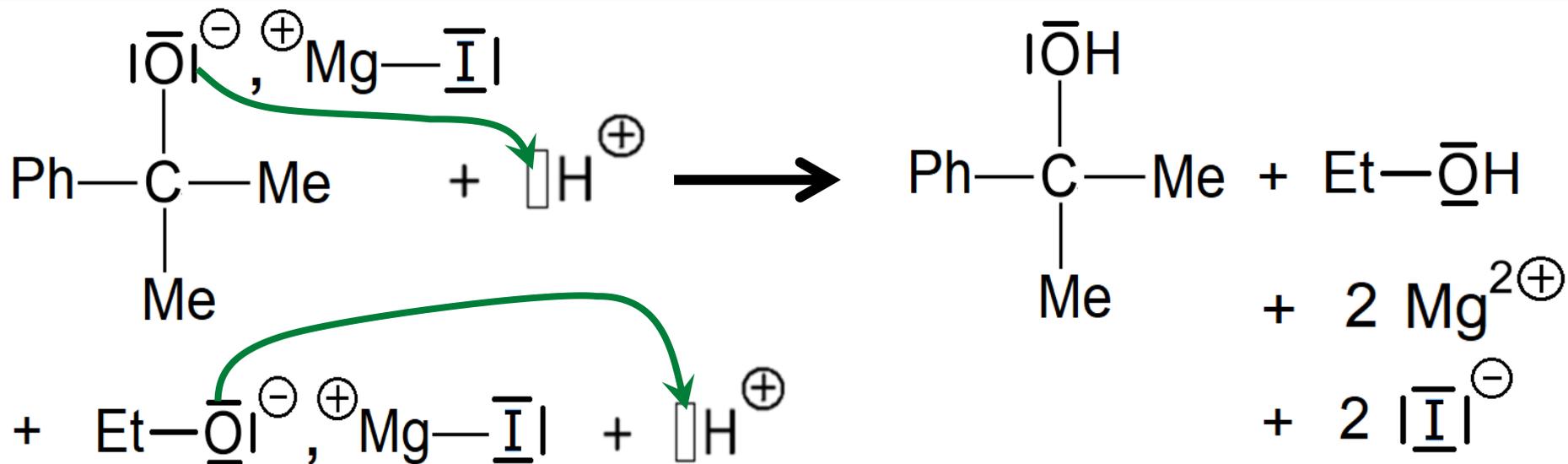


④ Hydrolyse en milieu acide :



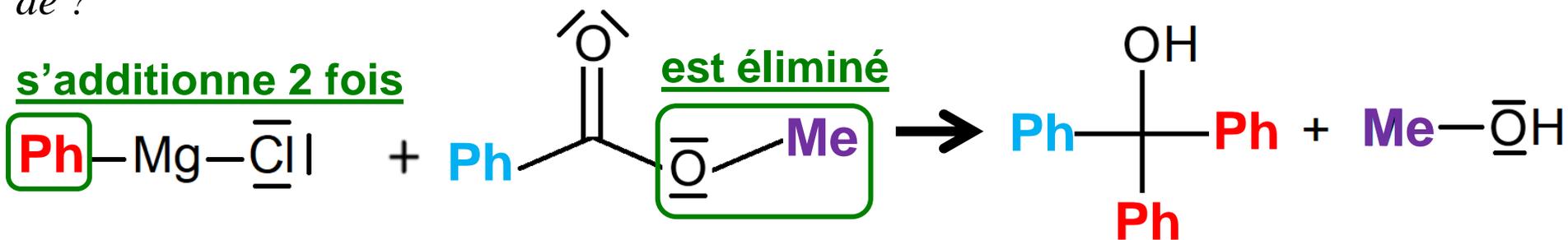
Les additions nucléophiles aux Etapes ① et ③ sont équiprobables des deux côtés du plan mais au bout du compte, **il n'y aura pas de carbone asymétrique** dans la structure finale ...

④ Hydrolyse en milieu acide :

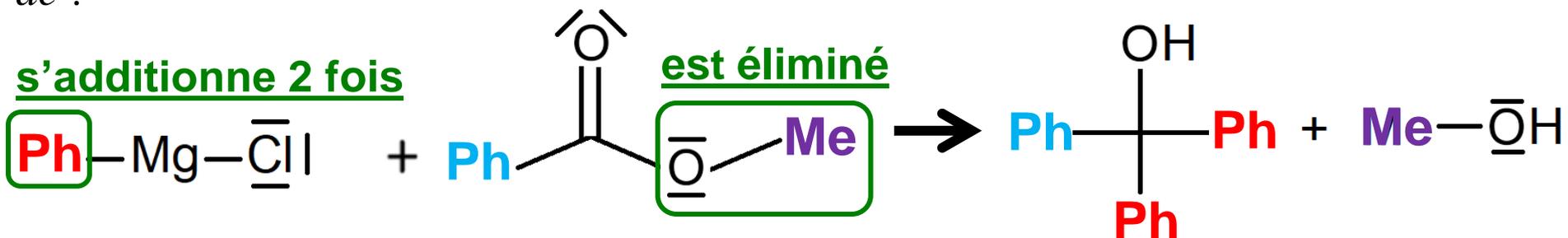


Les additions nucléophiles aux Etapes ① et ③ sont équiprobables des deux côtés du plan mais au bout du compte, **il n'y aura pas de carbone asymétrique** dans la structure finale ...

✂ Application 4 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du **chlorure de phénylmagnésium** sur le **benzoate de méthyle** dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?



🔗 Application 4 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du chlorure de **phénylmagnésium** sur le **benzoate de méthyle** dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide ?



2) Action des ions cyanures sur les composés carbonyles

Rajouter 1 atome de **carbone** + 1 atome d'**azote**

🔗 A propos de l'ion cyanure CN⁻ :

Représentation de Lewis : $d = (4 + 5 + 1) / 2 = \underline{5 \text{ doublets}}$ $\ominus | \text{C} \equiv \text{N} |$

Electrophile ou nucléophile ?

C et **N** sont **2 sites nucléophiles** car ils possèdent tous les 2 un doublet non liant capable d'établir une liaison covalente avec un site électrophile.

C est un meilleur site nucléophile que N car il est **chargé négativement** et qu'il est **le moins électronégatif des deux**.

☛ A propos de l'ion cyanure CN^- :

Représentation de Lewis : $d = (4 + 5 + 1) / 2 = \underline{5 \text{ doublets}}$ $\ominus | \text{C} \equiv \text{N} |$

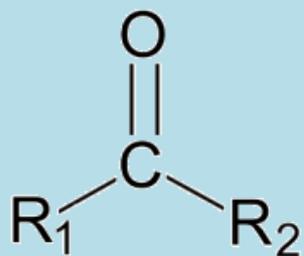
Electrophile ou nucléophile ?

C et **N** sont **2 sites nucléophiles** car ils possèdent tous les 2 un doublet non liant capable d'établir une liaison covalente avec un site électrophile.

C est un meilleur site nucléophile que N car il est **chargé négativement** et qu'il est **le moins électronégatif des deux**.

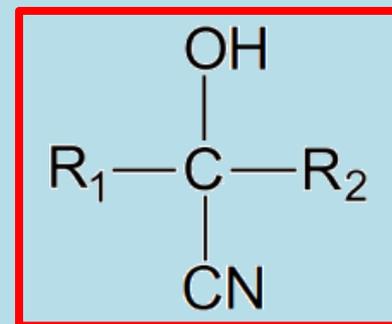
☛ Bilan de la réaction :

L'action de l'ion **cyanure** sur un **composé carbonylé** (en milieu neutre ou légèrement basique) conduit à la **formation d'une CYANHYDRINE** après acidification progressive du milieu réactionnel, selon le bilan :



1) Milieu neutre ou légèrement basique

2) H_2O , H^+



CYANHYDRINE

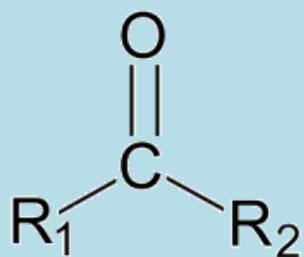
Electrophile ou nucléophile ?

C et **N** sont **2 sites nucléophiles** car ils possèdent tous les 2 un doublet non liant capable d'établir une liaison covalente avec un site électrophile.

C est un meilleur site nucléophile que N car il est **chargé négativement** et qu'il est **le moins électronégatif des deux**.

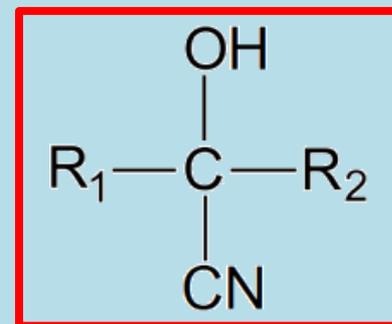
☛ Bilan de la réaction :

L'action de l'ion **cyanure** sur un **composé carbonylé** (en milieu neutre ou légèrement basique) conduit à la **formation d'une CYANHYDRINE** après acidification progressive du milieu réactionnel, selon le bilan :



1) Milieu neutre ou
légèrement basique

2) H_2O , H^+



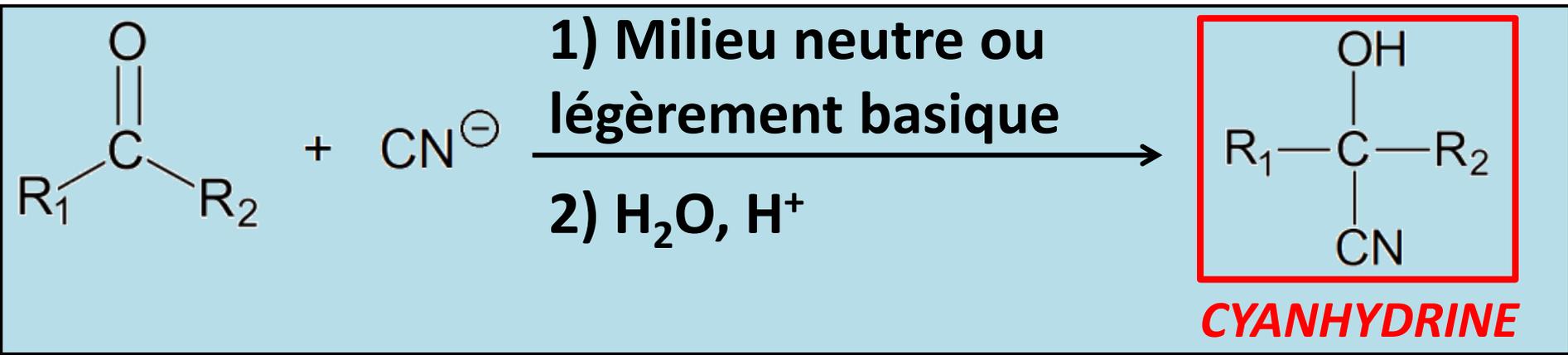
CYANHYDRINE



- Ions CN^- apportés sous forme de cyanure de sodium (Na^+ , CN^-) ou de cyanure de potassium (K^+ , CN^-) ;

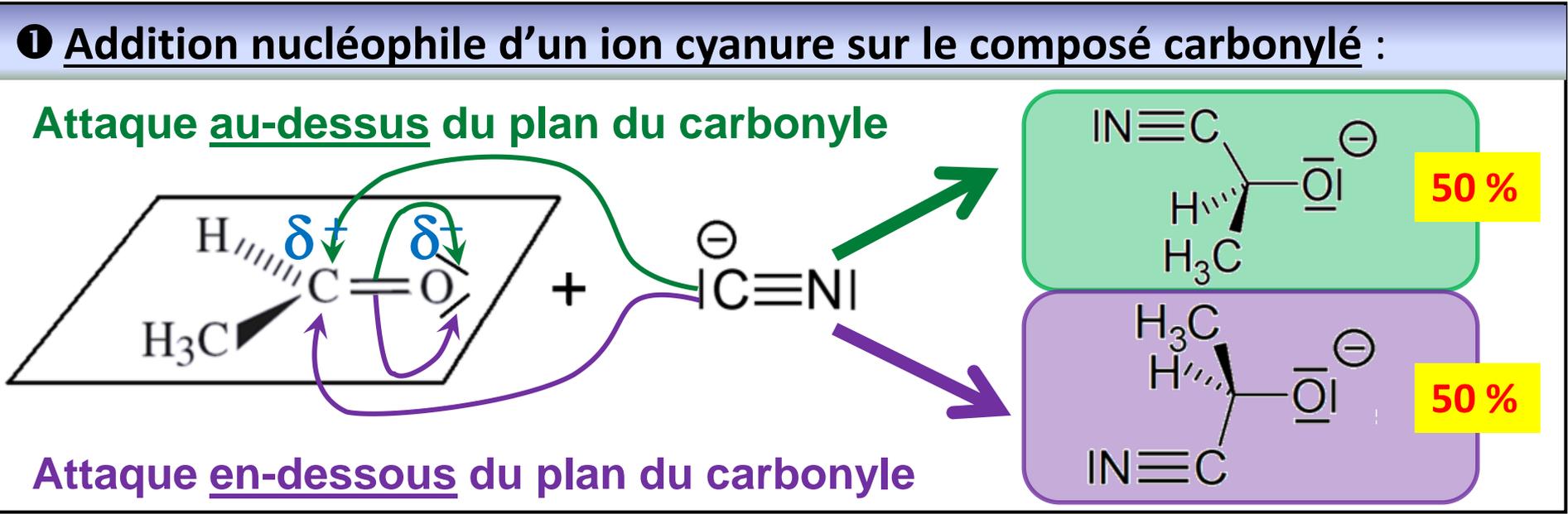
- Hydrolyse avec acide faible ajouté lentement pour éviter la formation d'acide cyanhydrique **HCN** extrêmement toxique.

☛ Bilan de la réaction :



☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Addition des *ions cyanure* sur l'*éthanal*

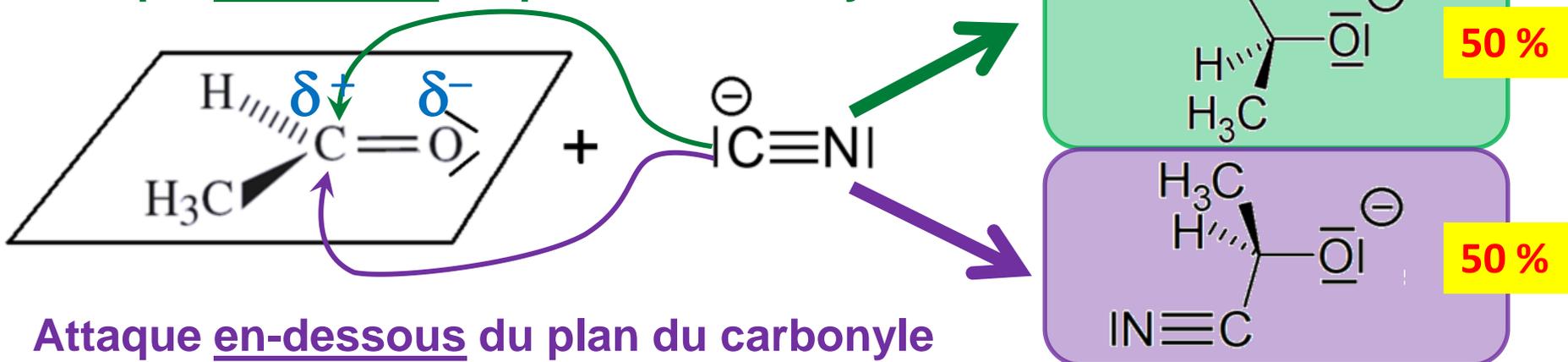


➤ Mécanisme réactionnel (A_N) :

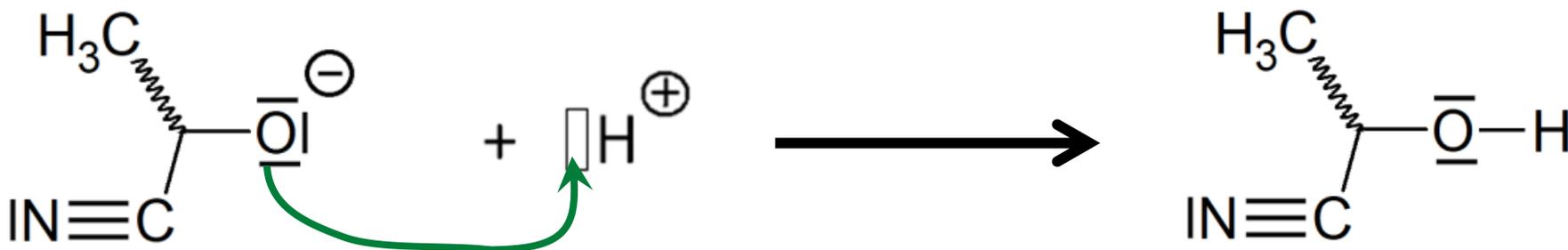
Addition du **chlorure de méthylmagnésium** sur le **propanal**

① Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le composé carbonyle :

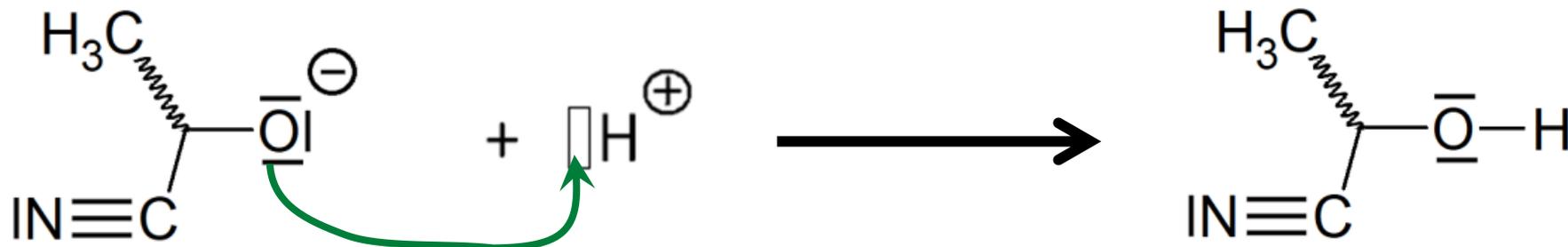
Attaque au-dessus du plan du carbonyle



② Hydrolyse en milieu acide :



② Hydrolyse en milieu acide :

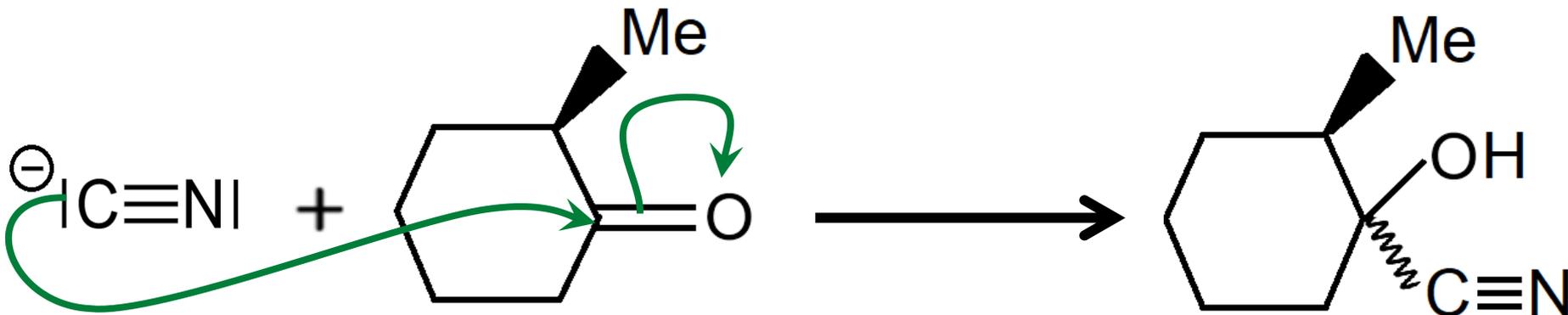


☛ Stéréosélectivité :

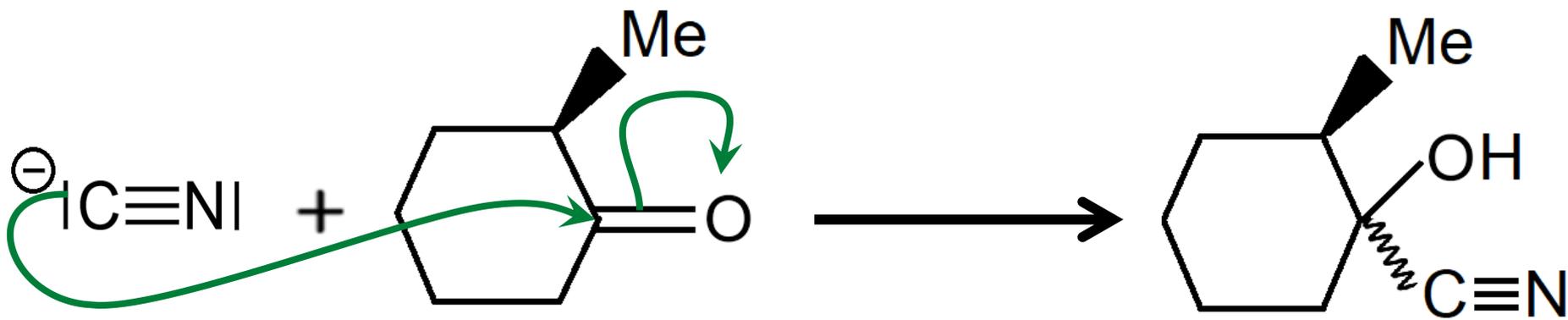
Lors de la 1^{ère} étape, *l'addition de l'ion cyanure est équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan* du groupe carbonyle.

On obtient donc 50 % de chaque stéréoisomère : la réaction n'est donc **pas stéréosélective**.

☞ Application 5 : *Quel(s) produit(s) obtient-on par action du cyanure de potassium sur la (R) 2-méthylcyclohexanone, suivie d'une hydrolyse acide ?*



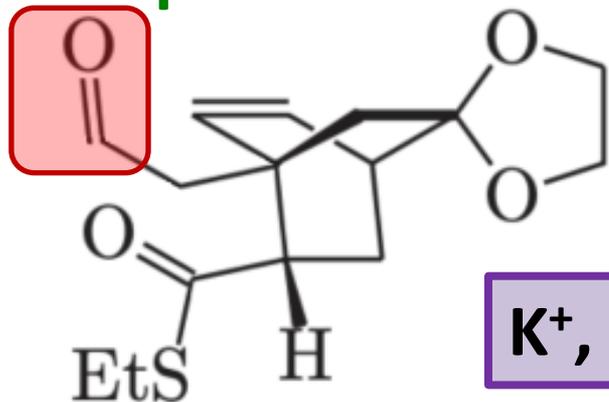
🔗 Application 5 : Quel(s) produit(s) obtient-on par action du cyanure de potassium sur la (R) 2-méthylcyclohexanone, suivie d'une hydrolyse acide ?



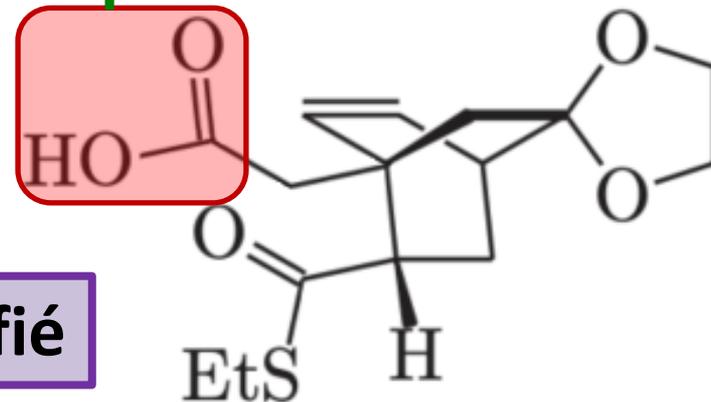
III- Modification de groupe **SANS** allongement de chaîne

Uniquement une modification de groupe caractéristique

Groupe CARBONYLE



Groupe CARBOXYLE

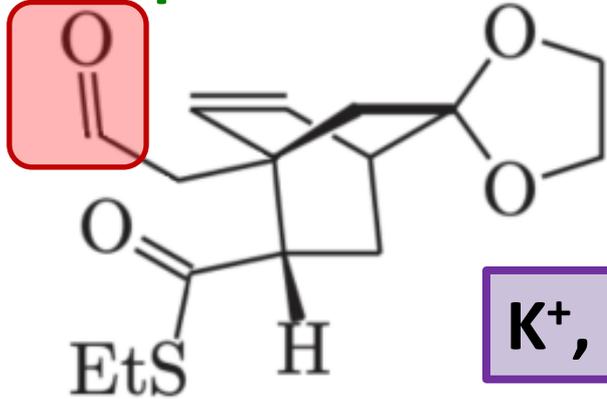


K^+ , MnO_4^- acidifié

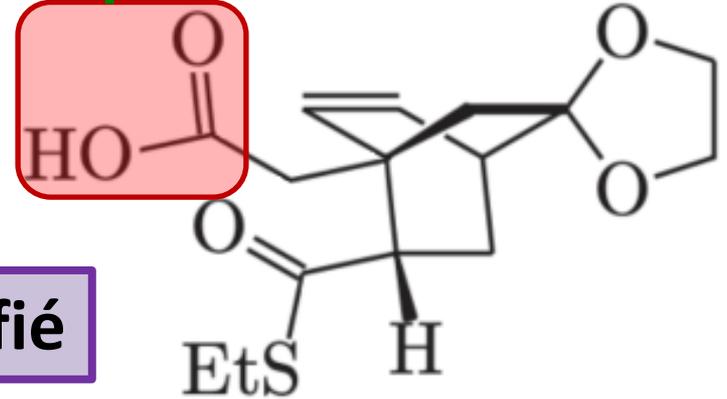
🔗 Application 6 : Quelle modification de groupe est réalisée dans cet exemple ?
Proposer un réactif pour y parvenir.

III- Modification de groupe **SANS** allongement de chaîne

Groupe CARBONYLE



Groupe CARBOXYLE

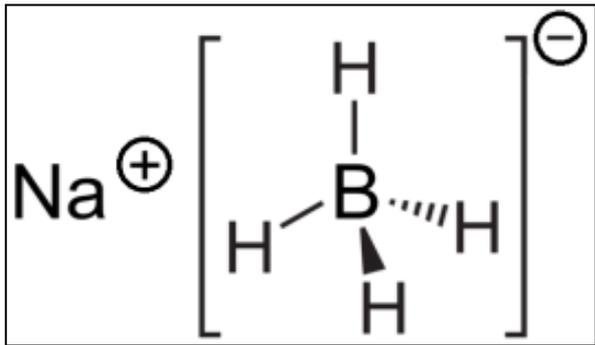


?

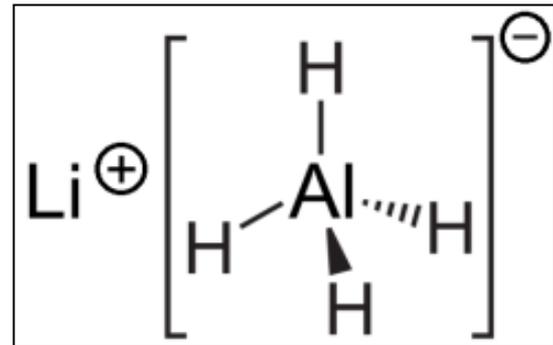
K^+ , MnO_4^- acidifié

1) Action des hydrures métalliques

a/ Présentation des hydrures métalliques



$\chi_H = 2,20$
 $\chi_B = 2,04$
 $\chi_{Al} = 1,61$



*Tétrahydruoborate
de sodium* $NaBH_4$

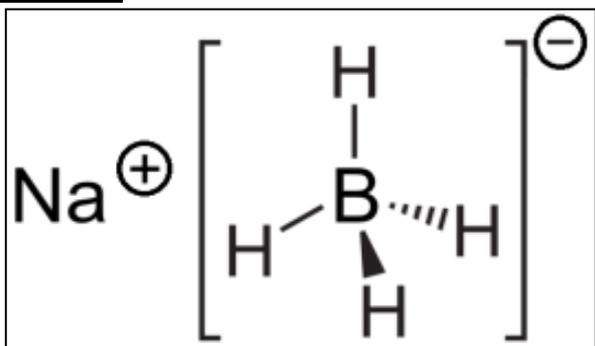
(Borohydrure de sodium)

*Tétrahydruoaluminate
de lithium* $LiAlH_4$

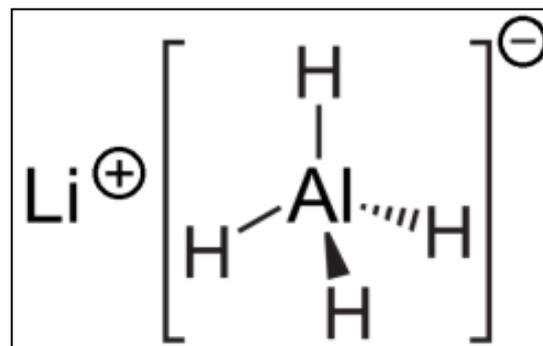
(Aluminohydrure de lithium)

a/ Présentation des hydrures métalliques

☛ Structure



$$\chi_{\text{H}} = 2,20$$
$$\chi_{\text{B}} = 2,04$$
$$\chi_{\text{Al}} = 1,61$$



**Tétrahydruoborate
de sodium NaBH_4**

(Borohydrure de sodium)

**Tétrahydruoaluminate
de lithium LiAlH_4**

(Aluminohydrure de lithium)

Les **hydrures métalliques NaBH_4 et LiAlH_4** sont des composés **donneurs d'ions hydrure H^-** . (d = (1 + 1) / 2 = 1 doublet)

➔ L'ion hydrure est un réactif **NUCLEOPHILE**



☛ Conditions d'utilisation

NaBH_4 et LiAlH_4 peuvent libérer jusqu'à **4 ions hydrure**

NaBH_4 est plus doux que LiAlH_4

☛ Structure

Les hydrures métalliques NaBH_4 et LiAlH_4 sont des composés **donneurs d'ions hydrure H^-** . (d = (1 + 1) / 2 = 1 doublet) HI^-

➔ L'ion hydrure est un réactif **NUCLEOPHILE**

☛ Conditions d'utilisation

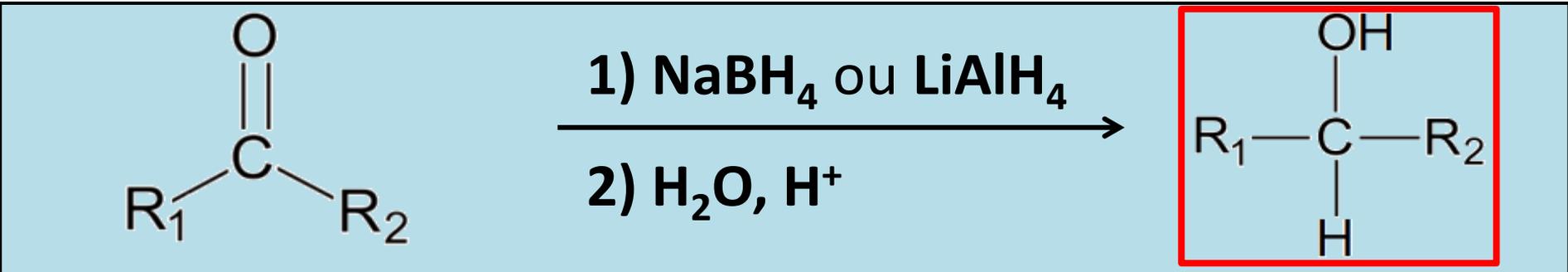
NaBH_4 et LiAlH_4 peuvent libérer jusqu'à 4 ions hydrure

NaBH_4 est plus doux que LiAlH_4

b/ Action des ions hydrures sur les composés carbonylés

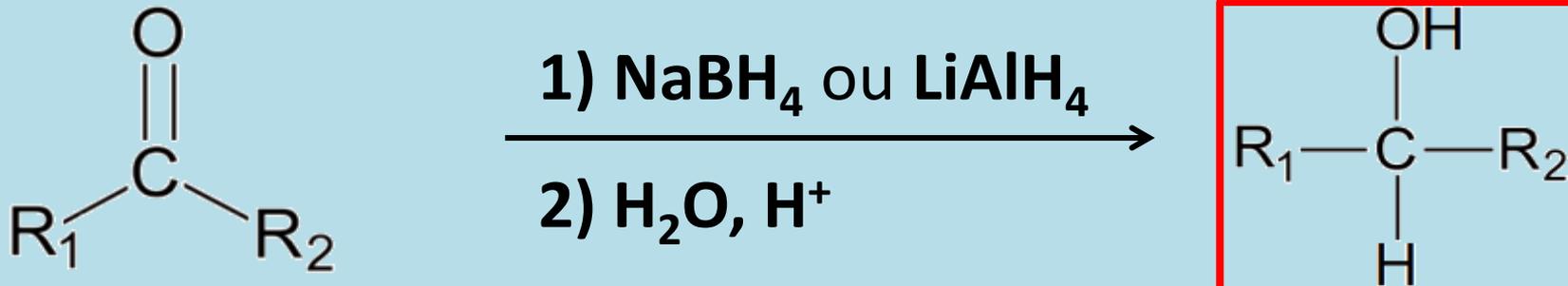
☛ Bilan de la réaction :

L'action de NaBH_4 ou de LiAlH_4 sur un **composé carbonylé** conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous qui s'assimile à une **REDUCTION** :



☛ Bilan de la réaction :

L'action de NaBH_4 ou de LiAlH_4 sur un **composé carbonylé** conduit à la **formation d'un ALCOOL** après hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous qui s'assimile à une **REDUCTION** :



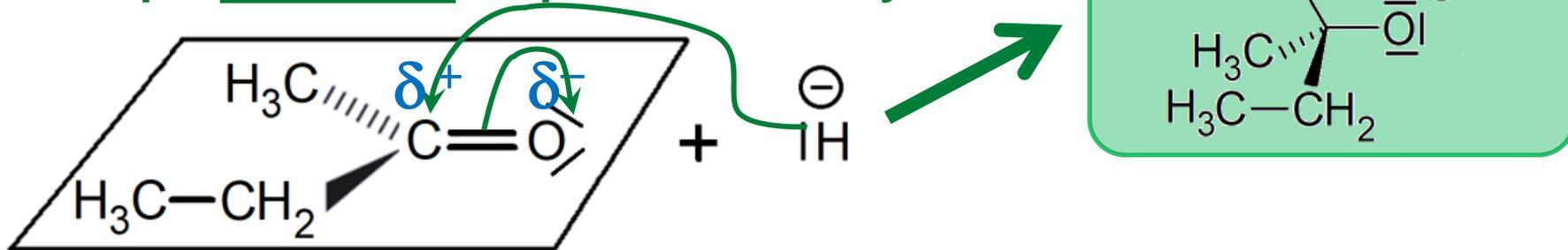
Selon la nature de R_1 et de R_2 , accès à différentes classes d'alcools.

☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

Addition des **ions hydrure** sur la **butan-2-one**

① Addition nucléophile d'un ion hydrure sur le composé carbonylé :

Attaque au-dessus du plan du carbonyle

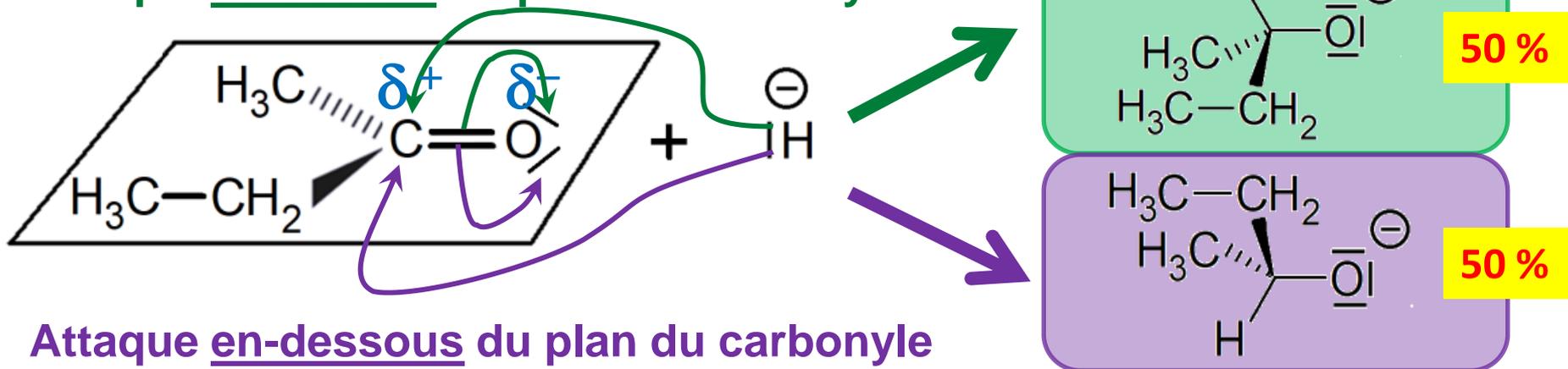


☛ Mécanisme réactionnel (A_N) :

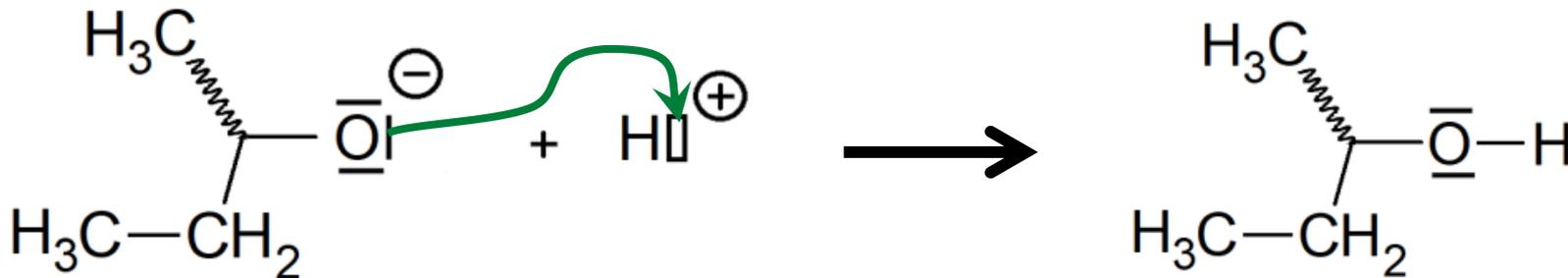
Addition des *ions hydrure* sur la *butan-2-one*

① Addition nucléophile d'un ion hydrure sur le composé carbonyle :

Attaque au-dessus du plan du carbonyle

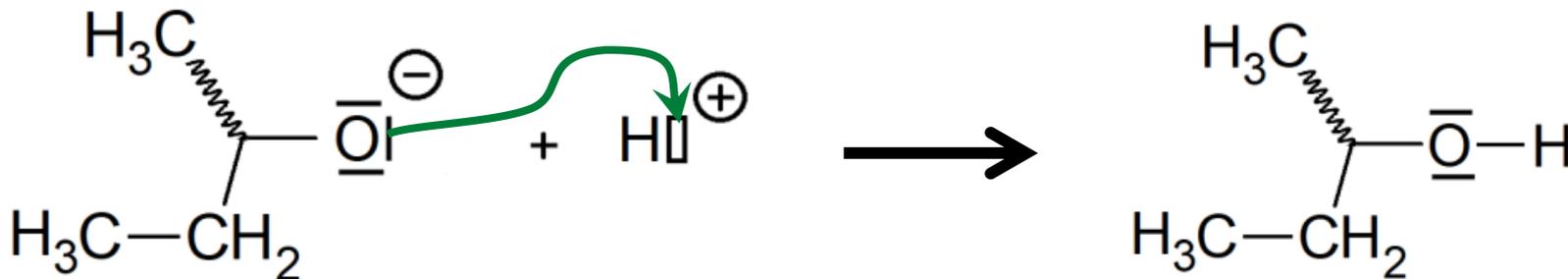


② Hydrolyse en milieu acide :



☛ Stéréosélectivité :

② Hydrolyse en milieu acide :

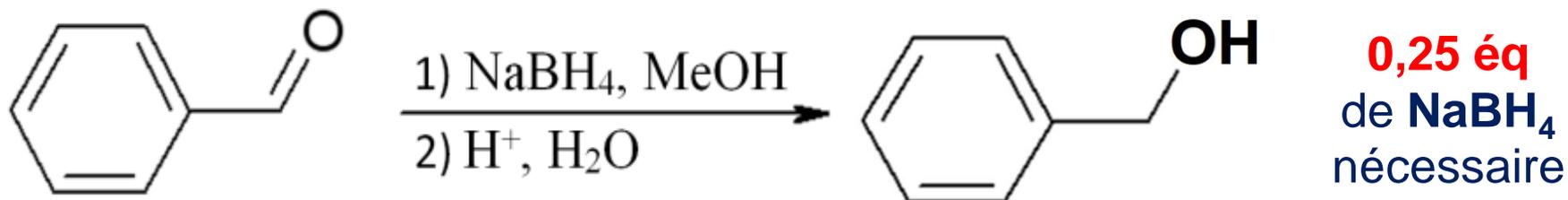


☛ Stéréosélectivité :

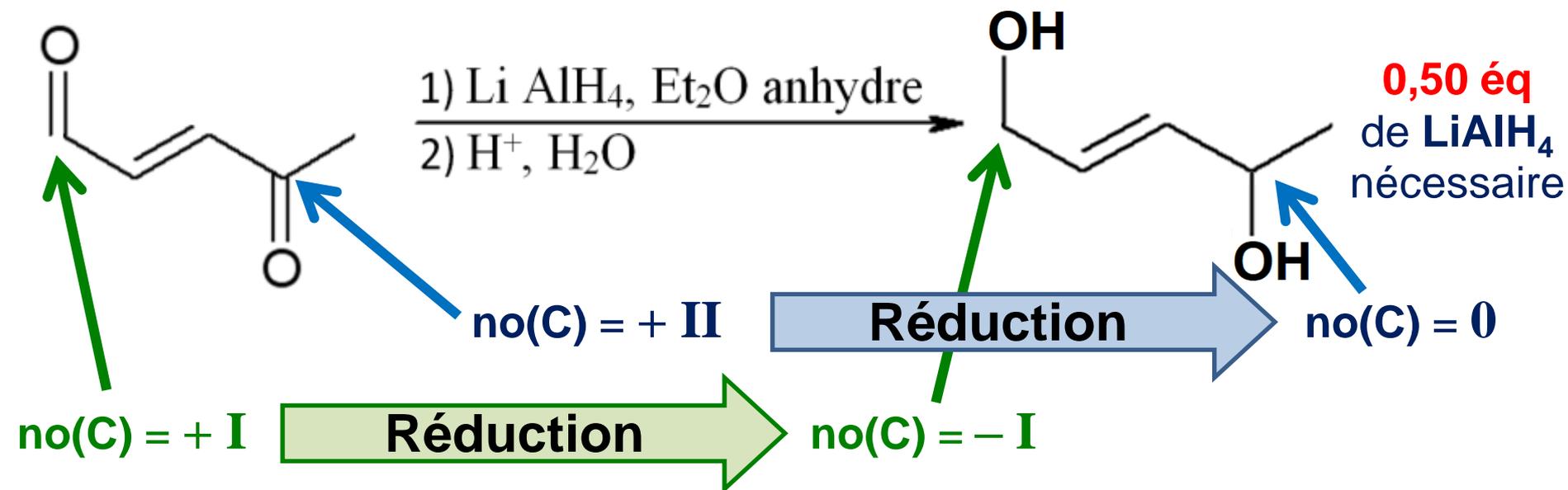
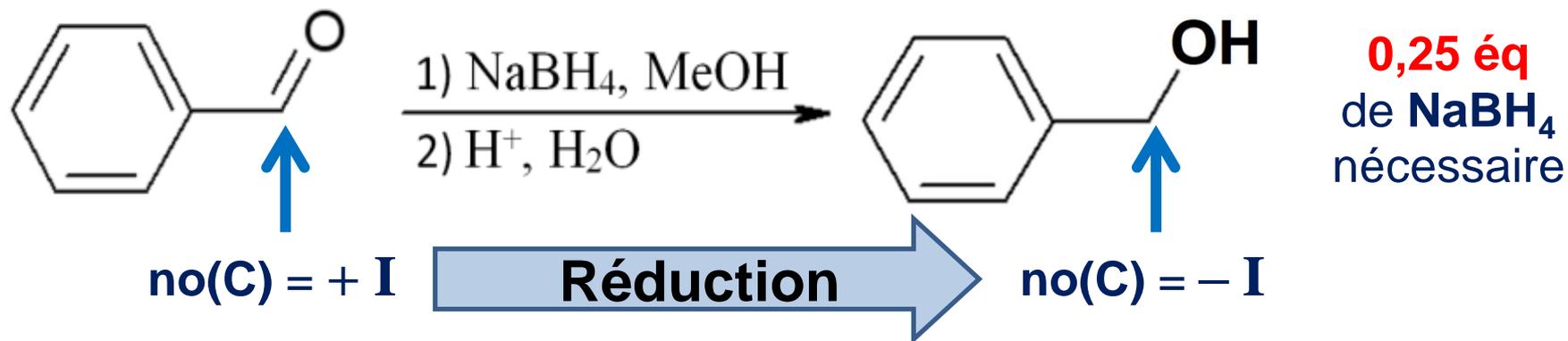
Lors de la 1^{ère} étape, *l'addition de l'ion hydrure est équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan* du groupe carbonyle.

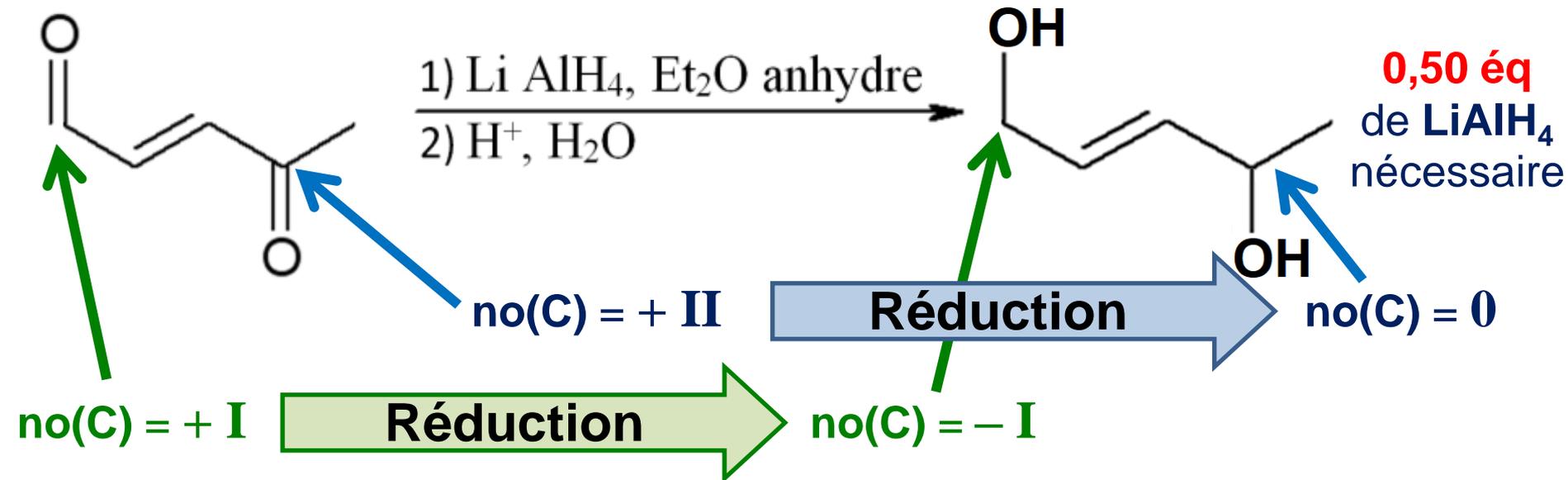
On obtient donc 50 % de chaque stéréoisomère : la réaction n'est donc *pas stéréosélective*.

✂ Application 7 : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer la structure du(des) produits obtenu(s), préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis vérifier qu'il s'agit bien d'une réduction en raisonnant sur le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel.



Application 7 : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer la structure du(des) produits obtenu(s), préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis vérifier qu'il s'agit bien d'une réduction en raisonnant sur le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel.

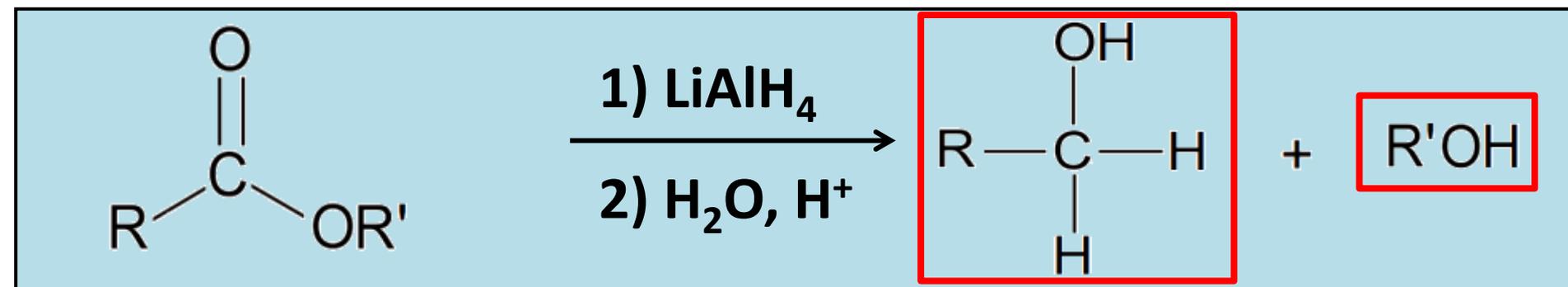




b/ Action des ions hydrures sur les esters

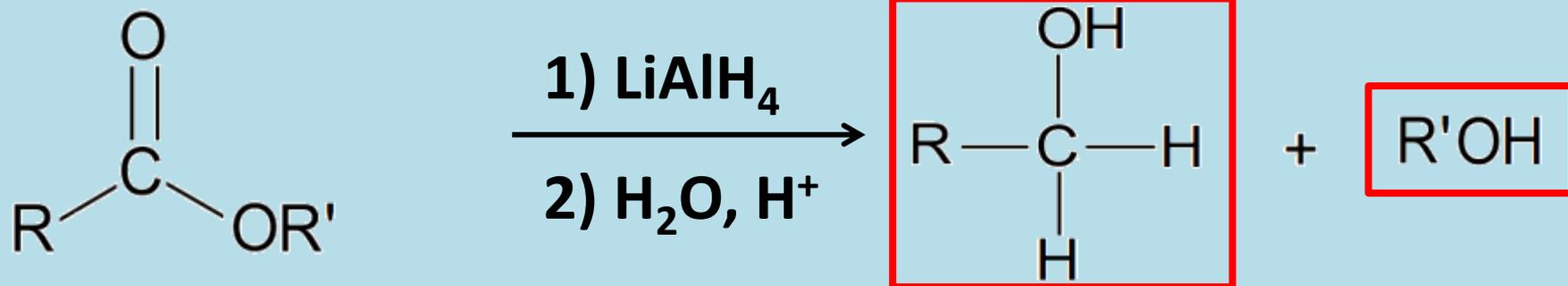
☛ Bilan de la réaction :

L'action de **LiAlH₄** sur un **ester** conduit à la **formation de 2 ALCOOLS** après hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous qui est une **REDUCTION** :



☛ Bilan de la réaction :

L'action de LiAlH_4 sur un **ester** conduit à la **formation de 2 ALCOOLS** après hydrolyse acide, selon le bilan ci-dessous qui est une **REDUCTION** :

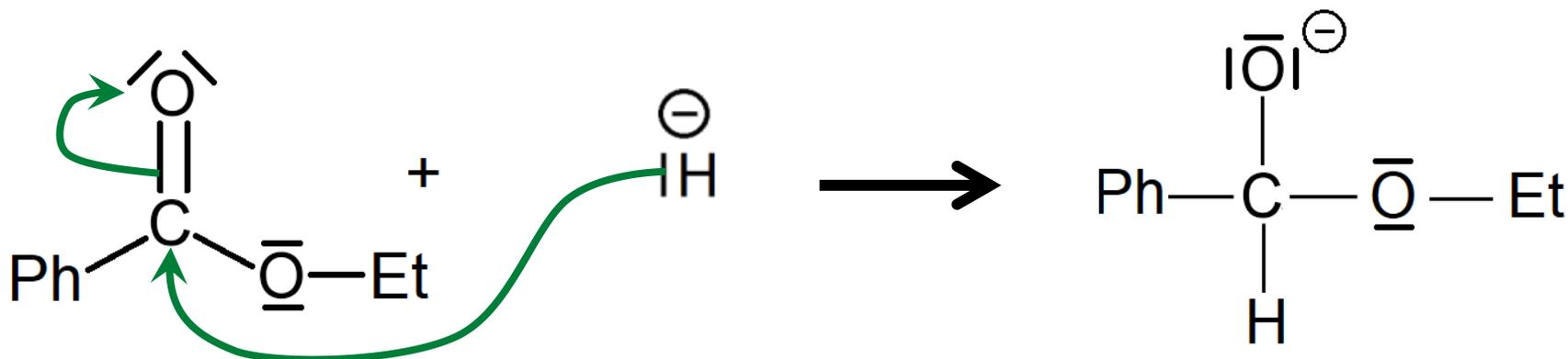


NaBH_4 est incapable de réaliser cette transformation sur un ester.

☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_\text{N} + \text{E}$) :

Addition des **ions hydrure** sur le **benzoate d'éthyle**

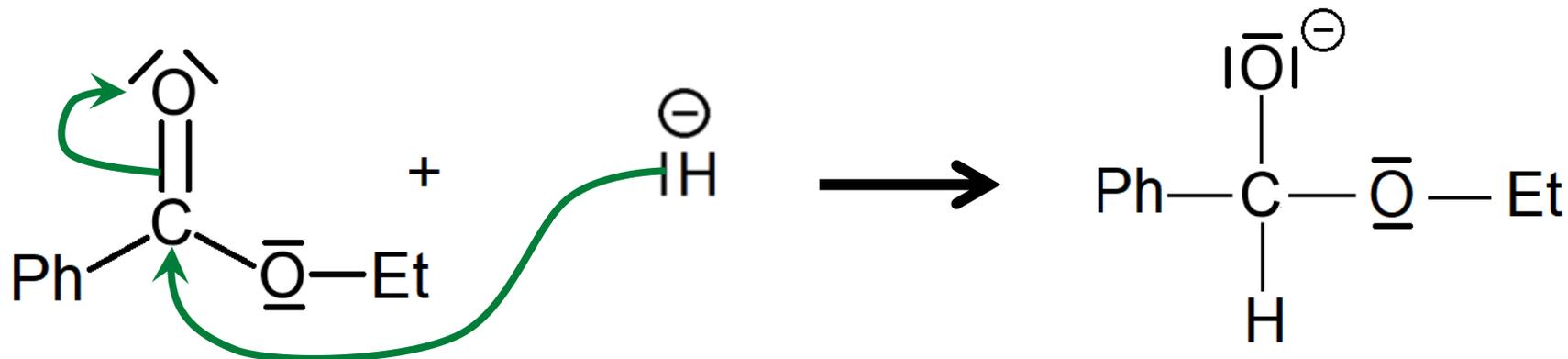
① Addition nucléophile d'un ion hydrure sur l'ester :



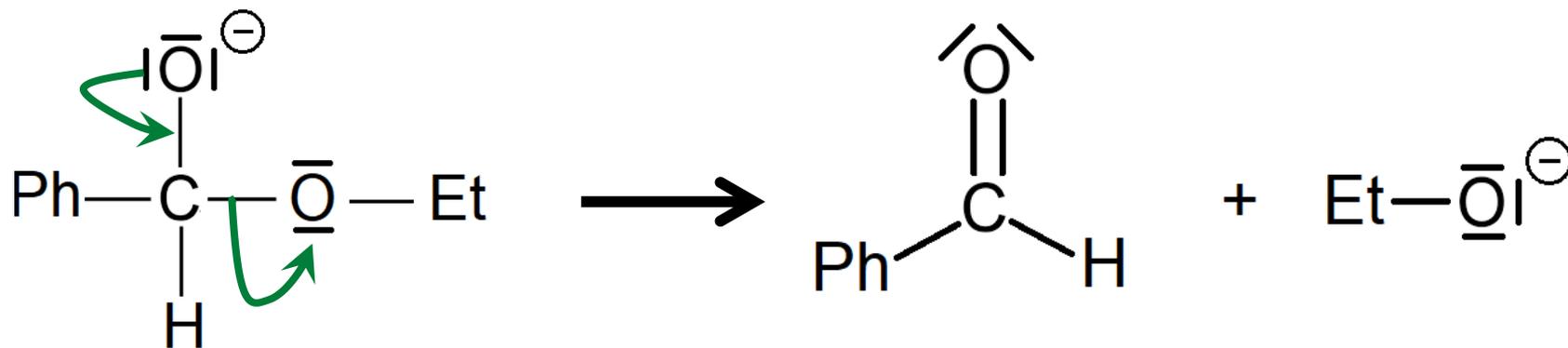
➤ Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :

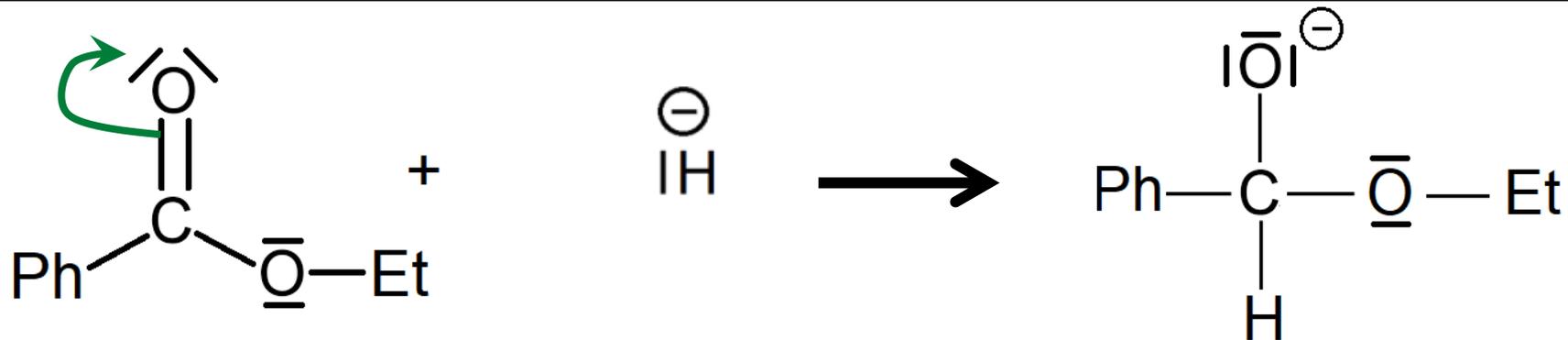
Addition des *ions hydruure* sur le *benzoate d'éthyle*

① Addition nucléophile d'un ion hydruure sur l'ester :

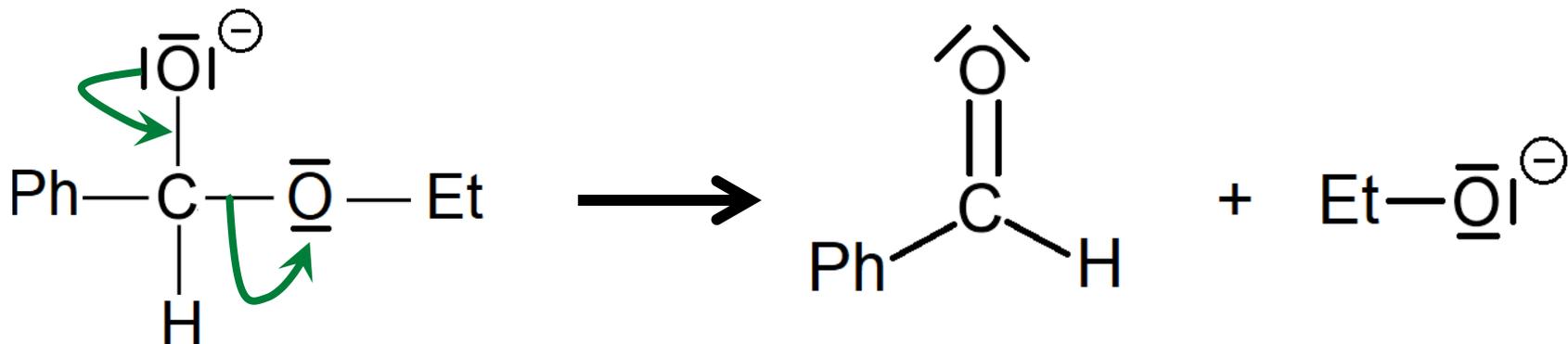


② Elimination du groupe $-\text{OR}'$:

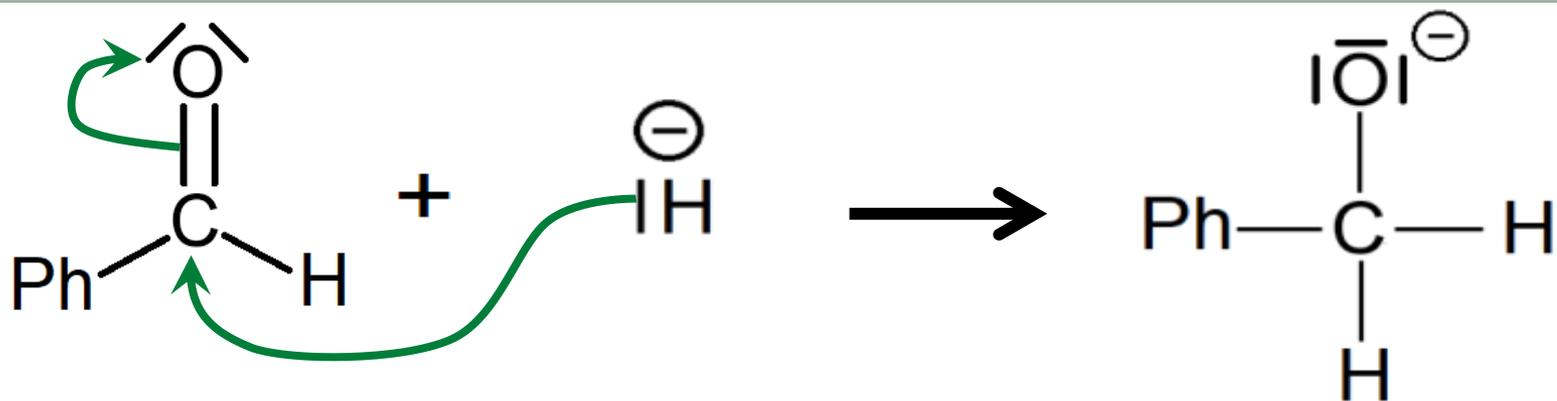




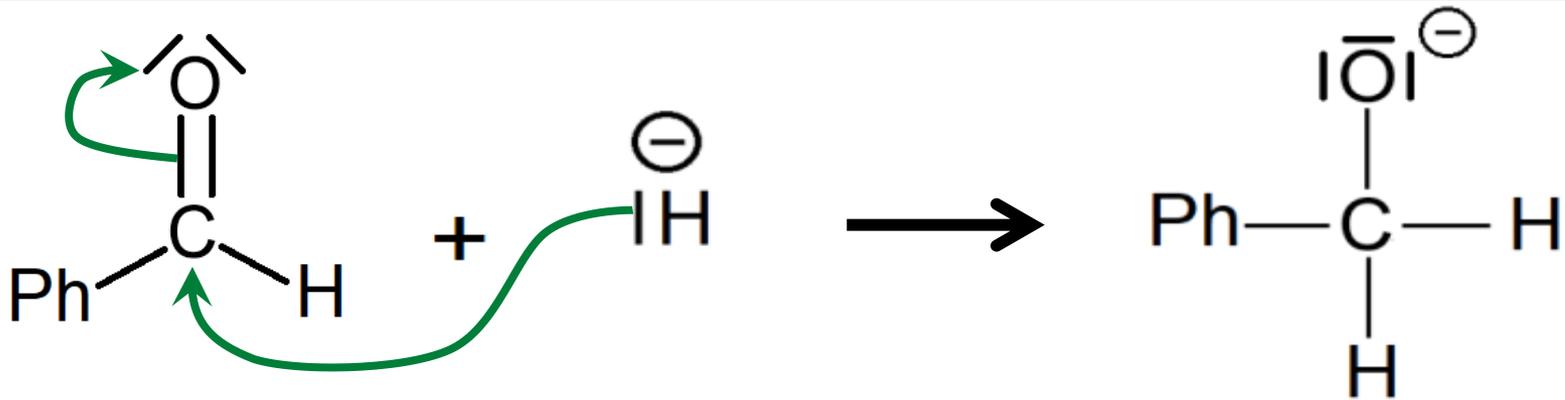
② Elimination du groupe -OR' :



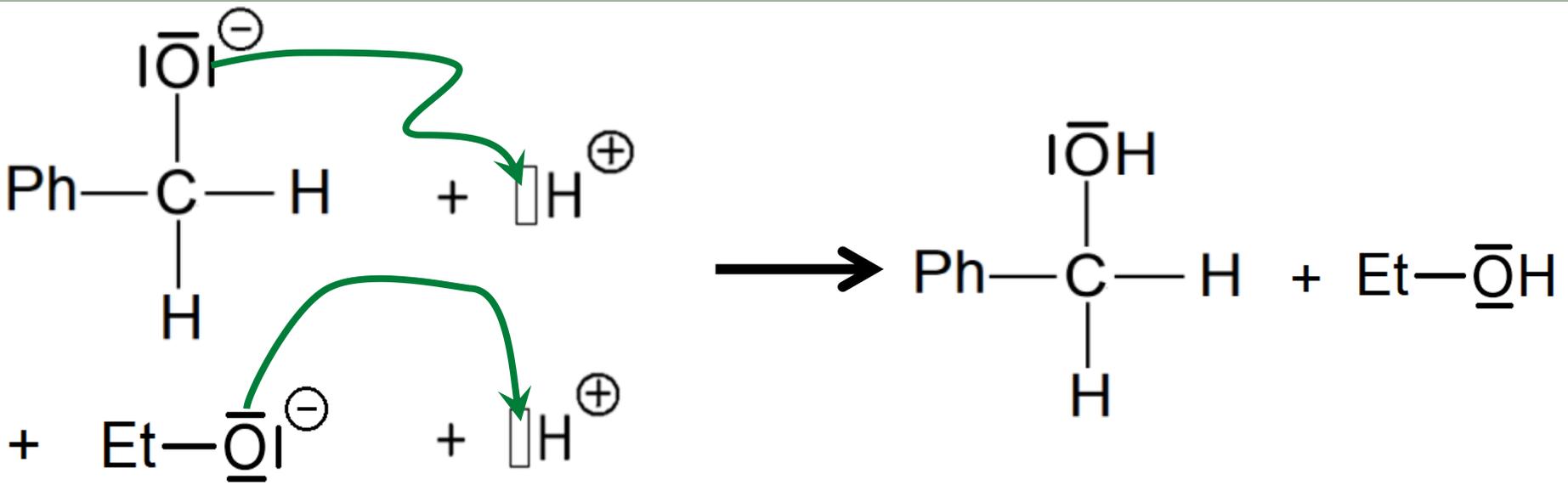
③ Addition nucléophile d'un 2^{ème} équivalent d'hydrure sur l'aldéhyde :



③ Addition nucléophile d'un 2^{ème} équivalent d'hydrure sur l'aldéhyde :

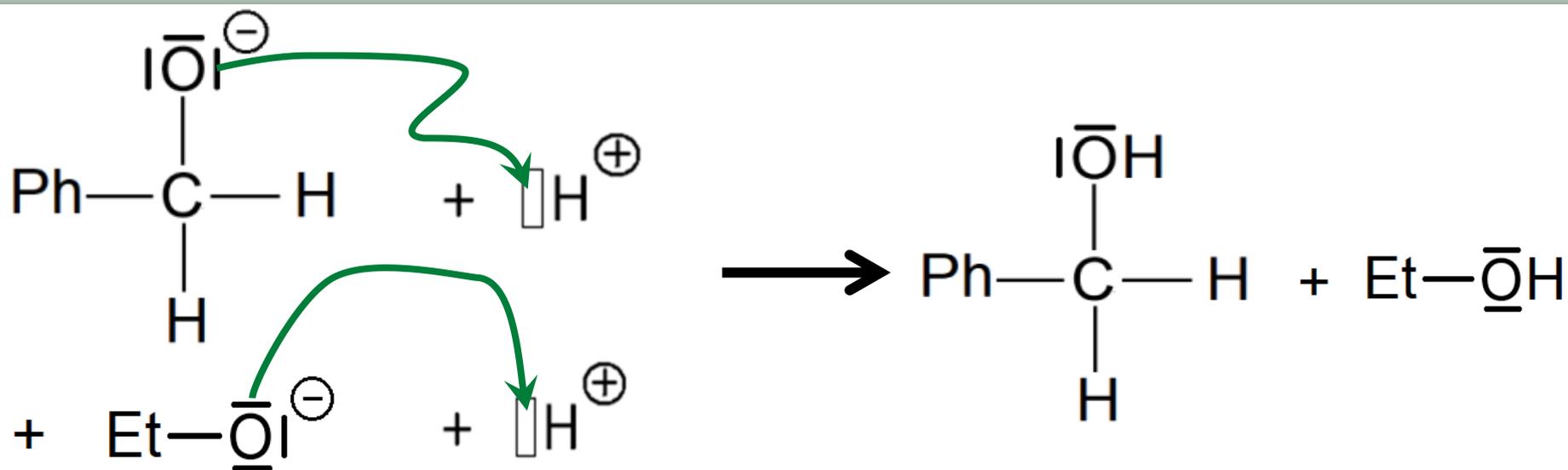


④ Hydrolyse en milieu acide :



*Les additions nucléophiles aux Etapes ① et ③ sont équiprobables des deux côtés du plan mais au bout du compte, **il n'y aura pas de carbone asymétrique** dans la structure finale ...*

④ Hydrolyse en milieu acide :

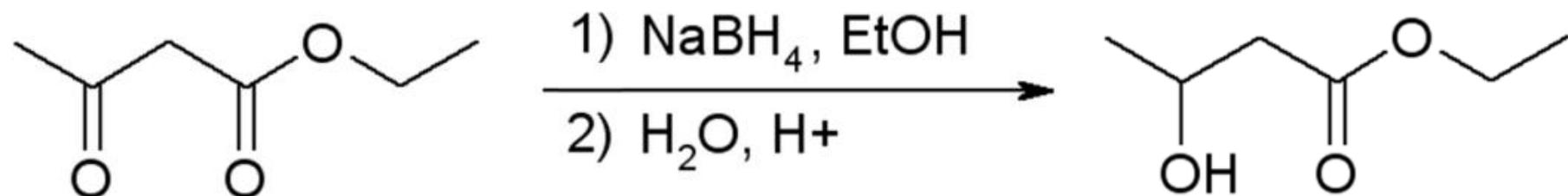


✎ **Application 8** : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer quel(s) produit(s) est (sont) obtenu(s), préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis indiquer lequel des hydrures métalliques (NaBH_4 ou LiAlH_4) peut être qualifié de **CHIMIOSELECTIF**.

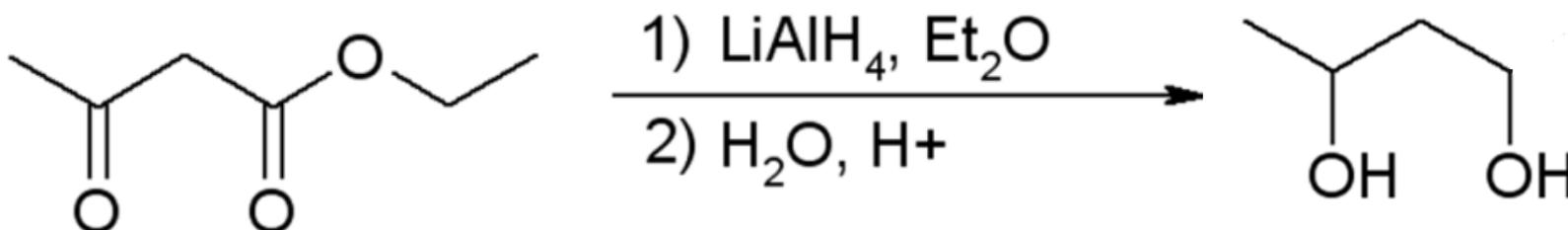
Un **réactif CHIMIOSELECTIF** est une espèce chimique qui ne transforme qu'un nombre limité de groupes fonctionnels : la réaction associée est alors qualifiée de **CHIMIOSELECTIVE**.

🔗 **Application 8** : Pour chaque réaction ci-dessous, indiquer quel(s) produit(s) est (sont) obtenu(s), préciser le nombre d'équivalents d'hydrures métalliques nécessaires pour réaliser la réaction (pour 1 équivalent de substrat) puis indiquer lequel des hydrures métalliques (NaBH_4 ou LiAlH_4) peut être qualifié de **CHIMIOSELECTIF**.

Un **réactif CHIMIOSELECTIF** est une espèce chimique qui ne transforme qu'un nombre limité de groupes fonctionnels : la réaction associée est alors qualifiée de **CHIMIOSELECTIVE**.



0,25 équivalent de NaBH_4 nécessaire car seule la cétone est réduite.



0,75 équivalent de NaBH_4 nécessaire car la cétone est réduite (0,25 éq) ainsi que l'ester (**0,50 éq**)

Conclusion : NaBH_4 est chimiosélectif car il ne réduit que le groupe carbonyle et pas le groupe ester.

0,75 équivalent de NaBH_4 nécessaire car la cétone est réduite (0,25 éq)
ainsi que l'ester (0,50 éq)

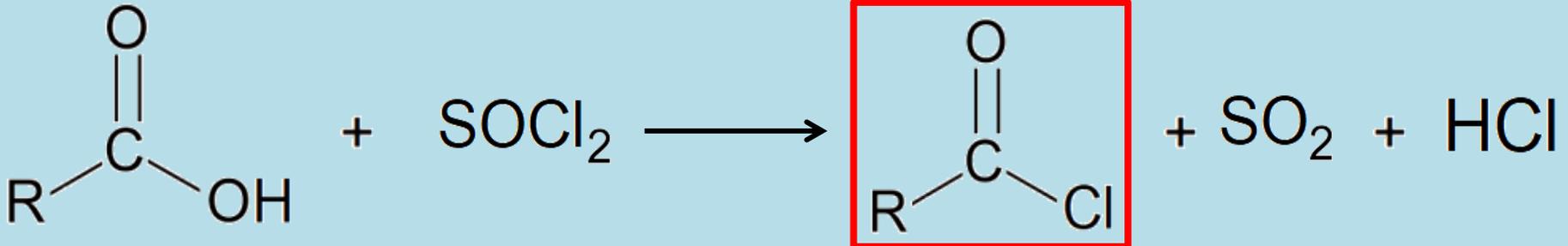
Conclusion : NaBH_4 est chimiosélectif car il ne réduit que le groupe carbonyle et pas le groupe ester.

2) Conversion d'un acide ou dérivé d'acide en un autre

a/ Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle

Rappel : les chlorures d'acyles sont les plus réactifs vis-à-vis du mécanisme $\text{A}_\text{N} + \text{E}$

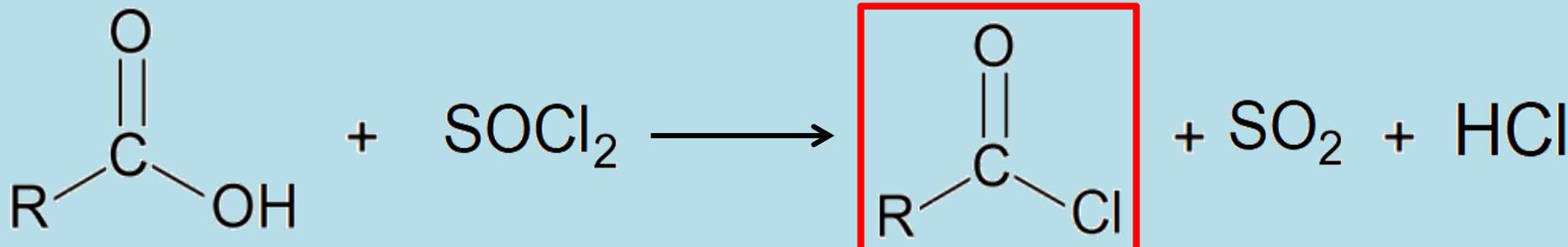
La méthode la plus utilisée pour synthétiser un chlorure d'acyle consiste à faire réagir **du chlorure de thionyle SOCl_2** sur **un acide carboxylique** selon le bilan :



2) Conversion d'un acide ou dérivé d'acide en un autre

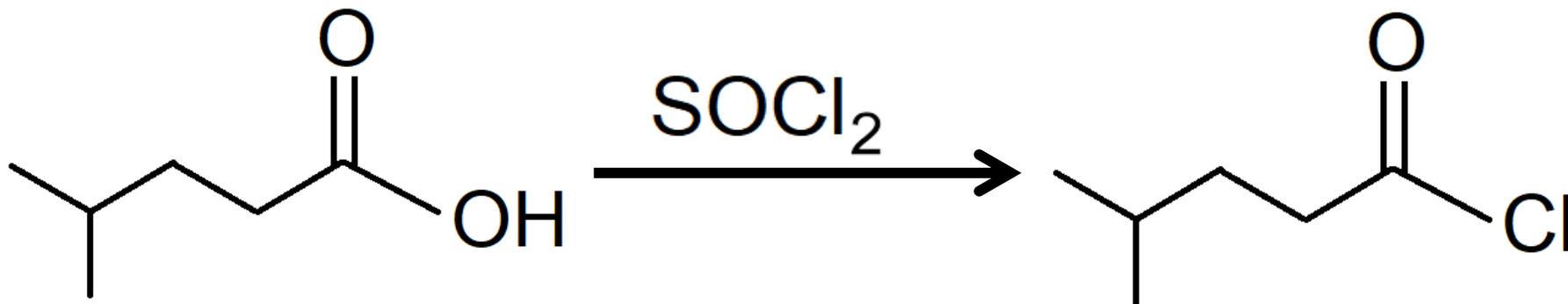
a/ Conversion d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle

La méthode la plus utilisée pour synthétiser un chlorure d'acyle consiste à faire réagir **du chlorure de thionyle** SOCl_2 sur **un acide carboxylique** selon le bilan :

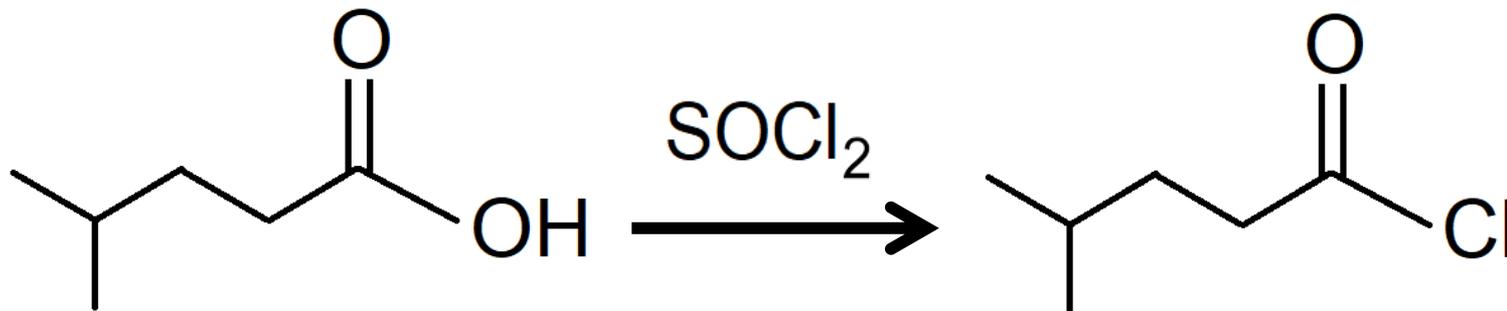


Réaction rendue **totale** par piégeage du SO_2 et du HCl formés.

✎ Application 9 : Proposer des réactifs pour synthétiser le chlorure de 4-méthylpentanoyle.



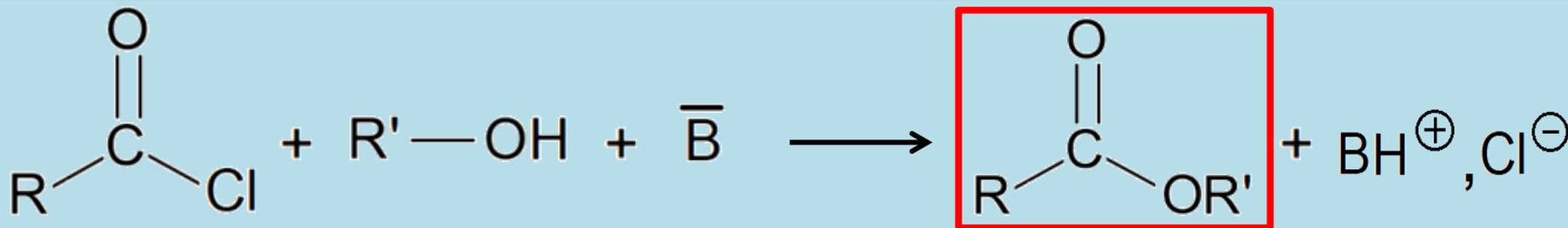
🦋 Application 9 : Proposer des réactifs pour synthétiser le chlorure de 4-méthylpentanoyle.



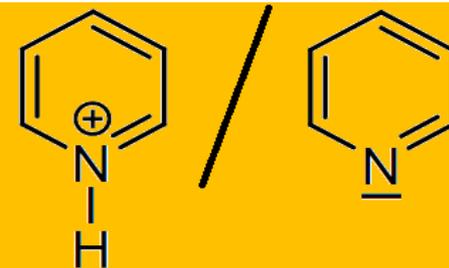
b/ Transformation d'un chlorure d'acyle en ester

☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un chlorure d'acyle RCOCl sur un alcool $\text{R}'\text{OH}$, en présence d'une base faible B , à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un ESTER**, selon le bilan ci-dessous :

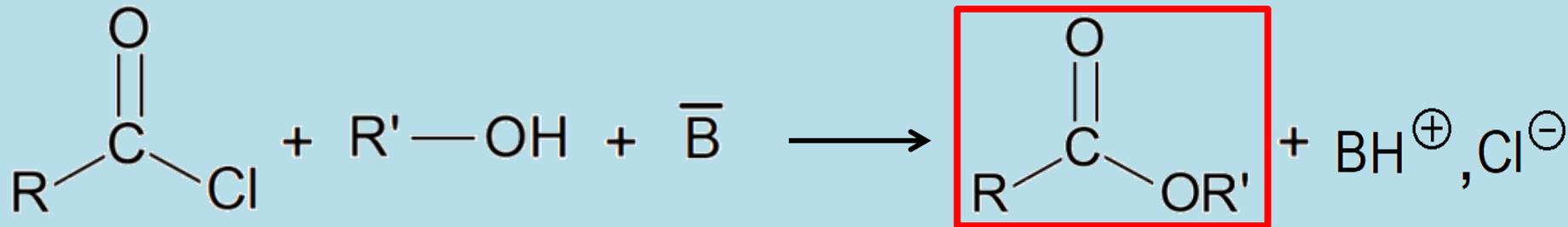


Exemples de bases utilisées (qui jouent aussi le rôle de solvant) : - la triéthylamine,
- la pyridine,
- ...



☛ Bilan de la réaction :

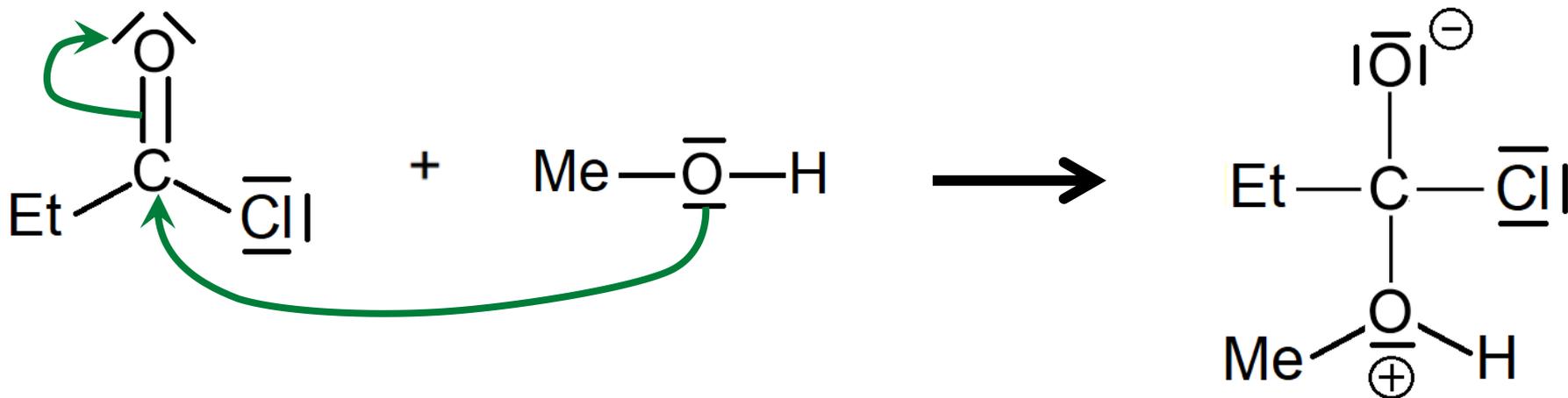
L'action d'un **chlorure d'acyle** RCOCl sur un **alcool** $\text{R}'\text{OH}$, en présence d'une **base faible** B , à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un ESTER**, selon le bilan ci-dessous :



☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_{\text{N}} + \text{E}$) :

Addition du *méthanol* sur le *chlorure de propanoyle*

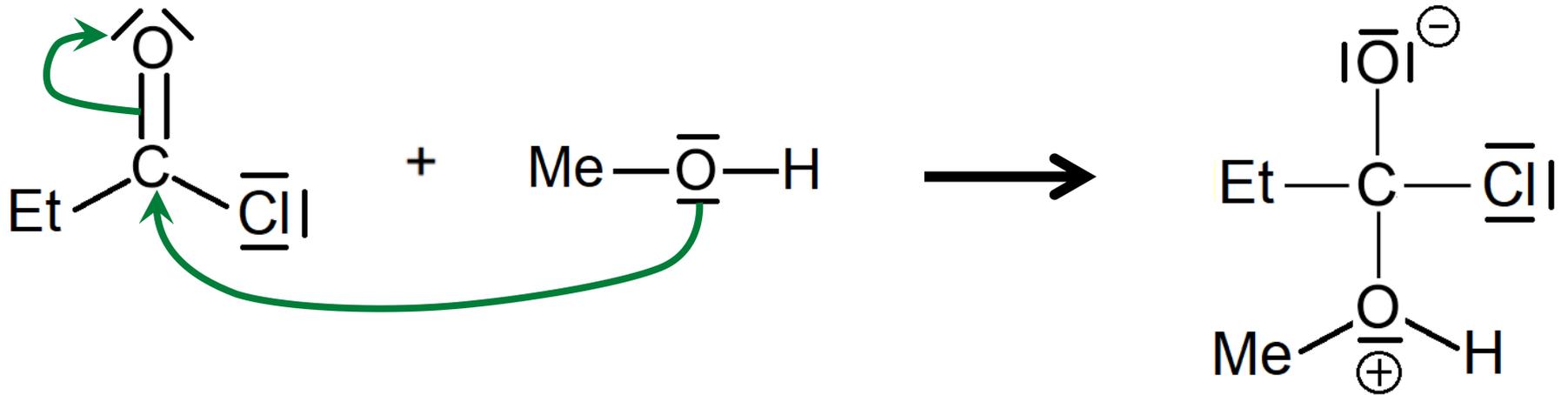
① Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle :



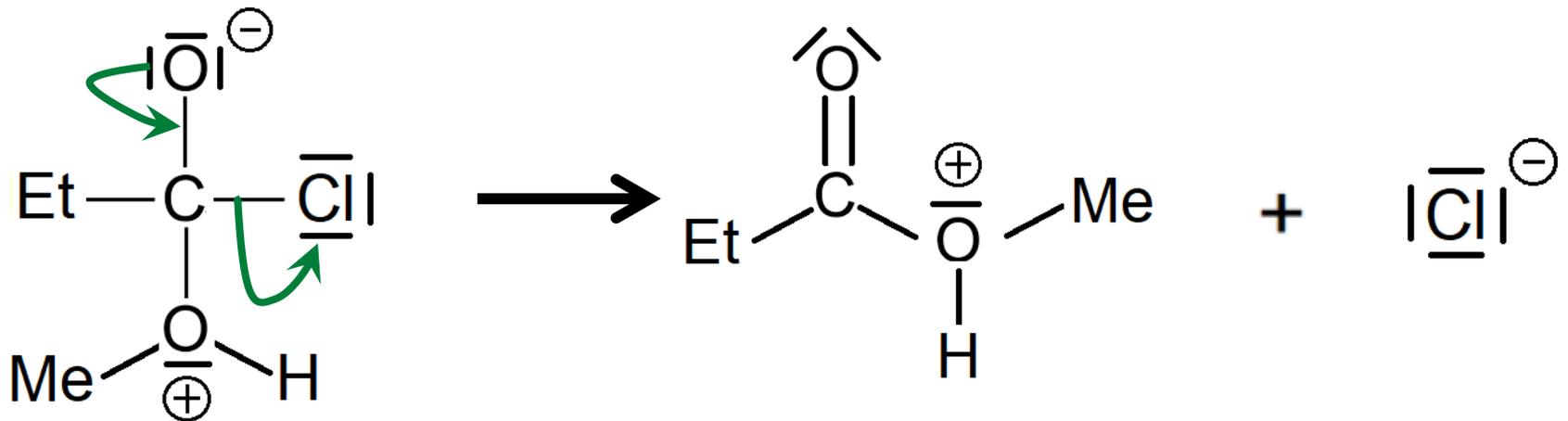
➤ Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :

Addition du *méthanol* sur le *chlorure de propanoyle*

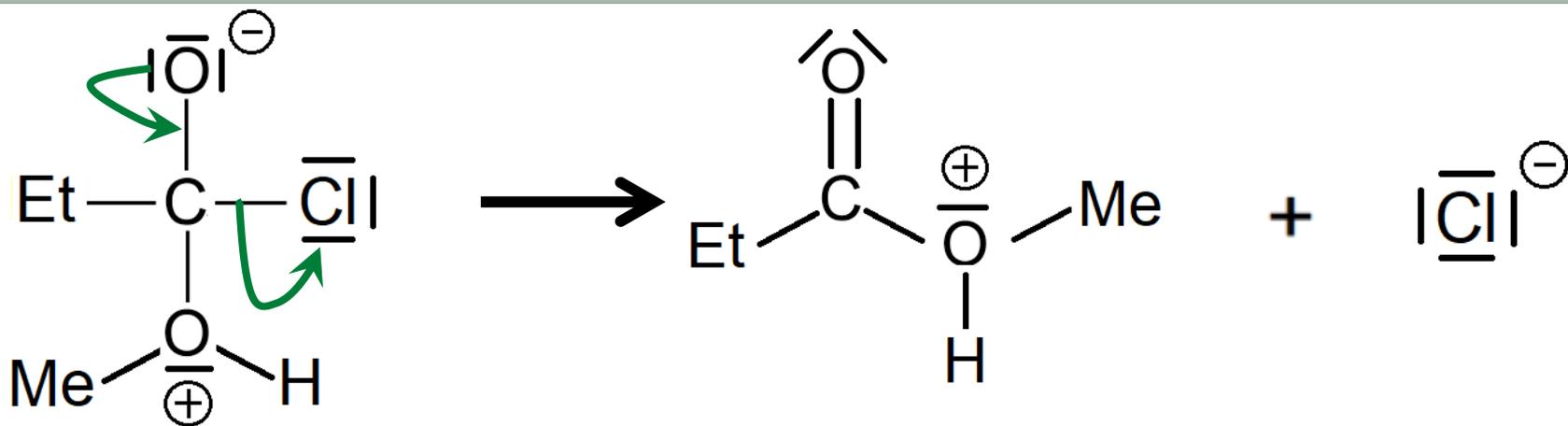
① Addition nucléophile du méthanol sur le chlorure d'acyle :



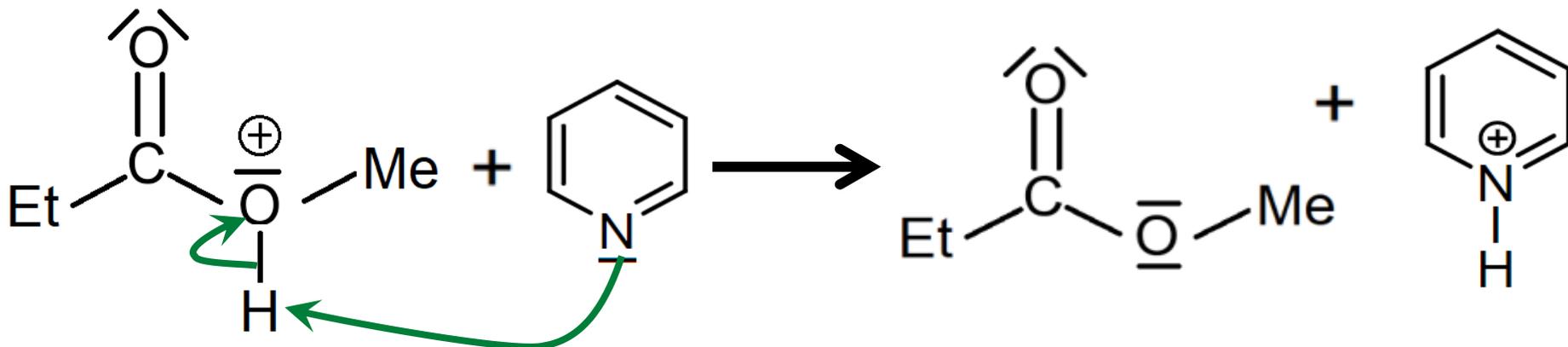
② Elimination de Cl^- , bon nucléofuge :



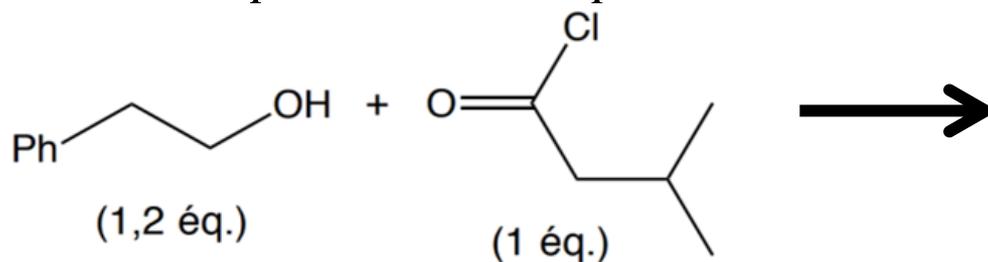
② Élimination de Cl⁻, bon nucléofuge :



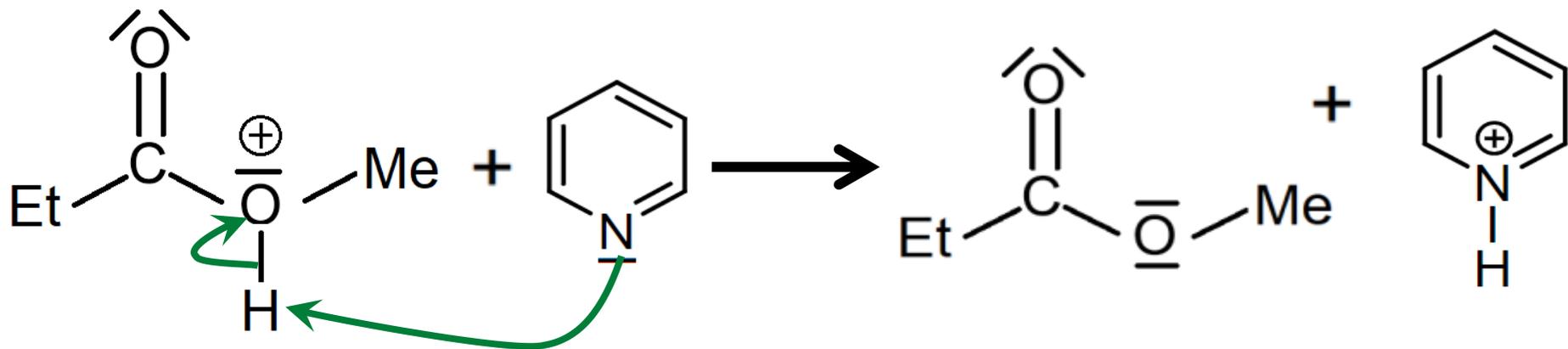
③ Déprotonation :



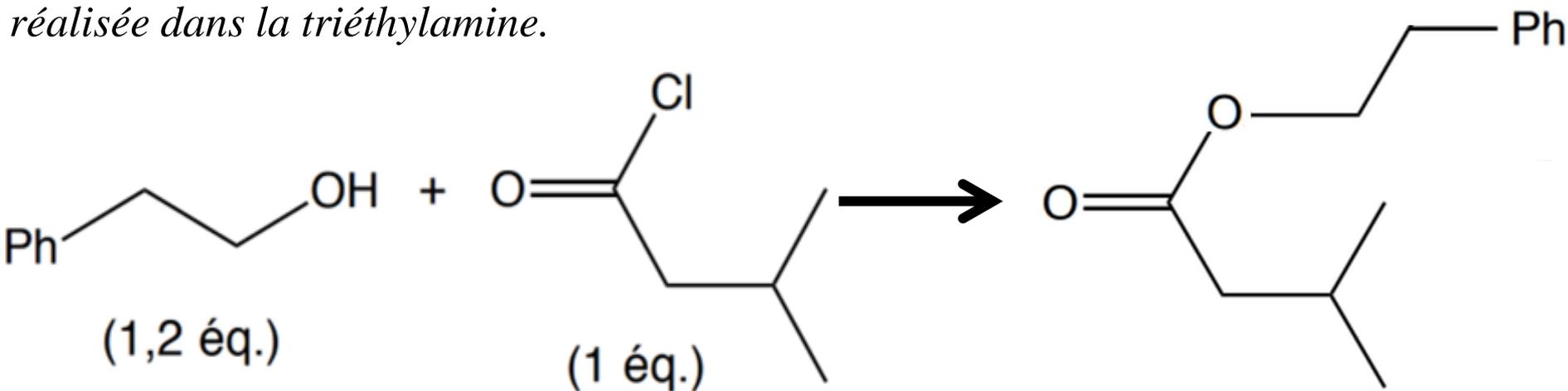
🐞 **Application 10** : Donner la formule du produit obtenu pour la réaction ci-dessous réalisée dans la triéthylamine.



③ Déprotonation :

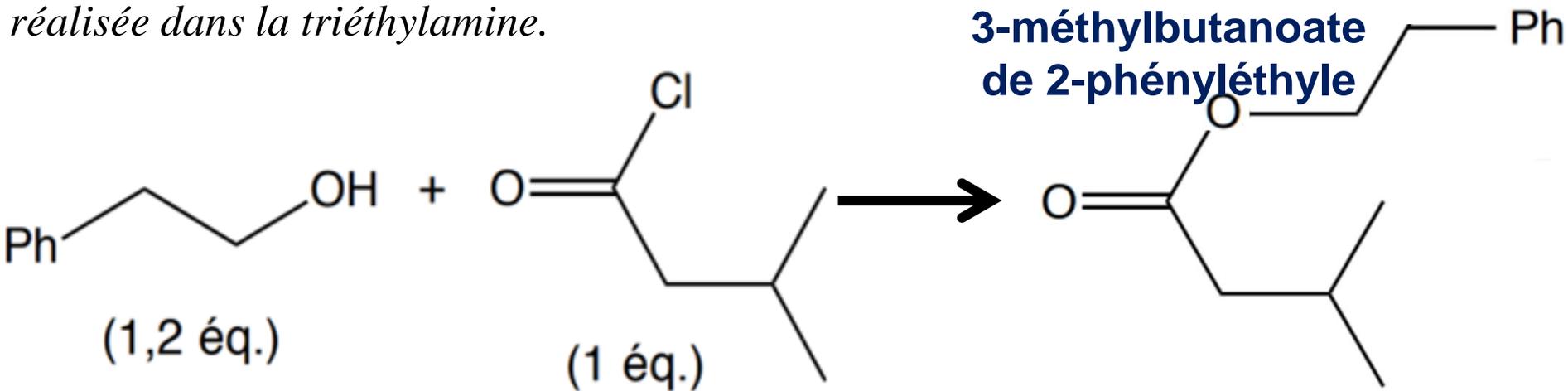


✎ **Application 10** : Donner la formule du produit obtenu pour la réaction ci-dessous réalisée dans la triéthylamine.



**3-méthylbutanoate
de 2-phényléthyle**

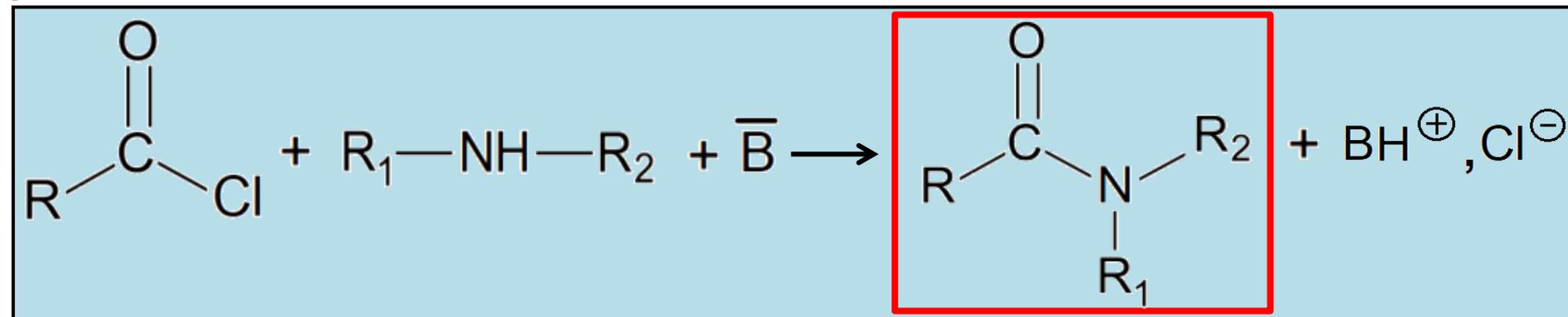
🦋 **Application 10** : Donner la formule du produit obtenu pour la réaction ci-dessous réalisée dans la triéthylamine.



c/ Transformation d'un chlorure d'acyle en amide

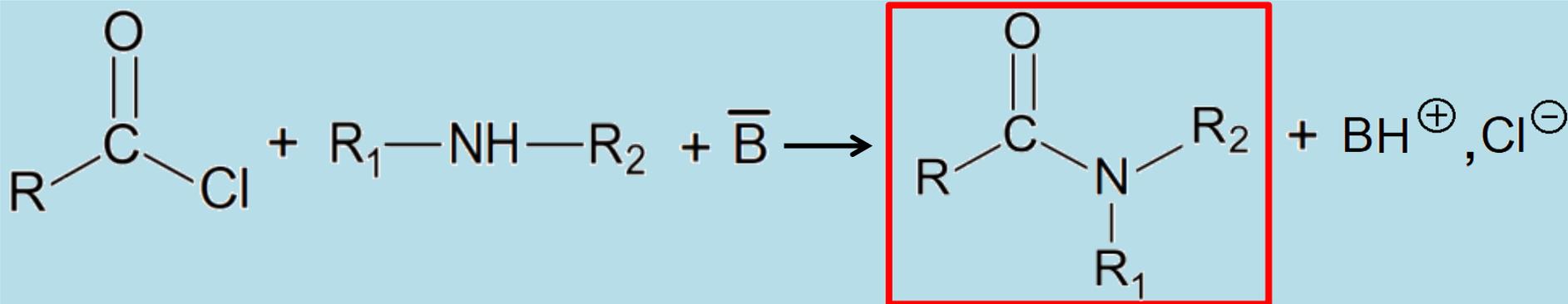
🦋 Bilan de la réaction :

L'action d'un **chlorure d'acyle** RCOCl sur une **amine** $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$ en présence d'une **base faible** B , à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un AMIDE**, selon le bilan ci-dessous :



☛ Bilan de la réaction :

L'action d'un **chlorure d'acyle** RCOCl sur une **amine** $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$ en présence d'une **base faible** B , à froid et sans catalyseur, conduit à la **formation d'un AMIDE**, selon le bilan ci-dessous :

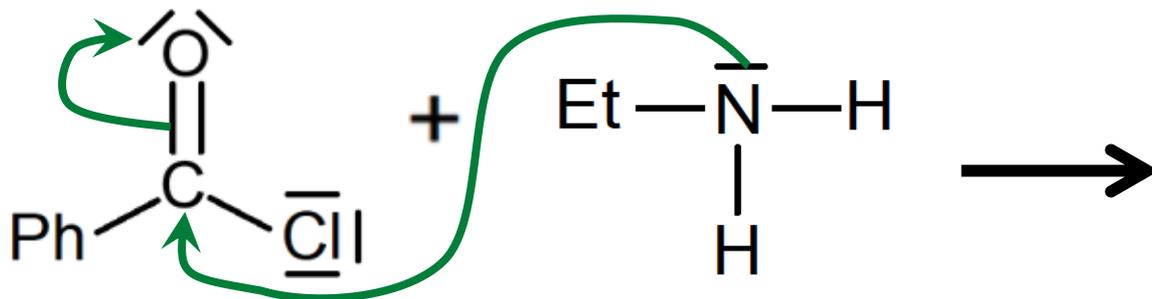


Réaction impossible avec une amine tertiaire qui peut alors servir de solvant (triéthylamine / pyridine ...).

☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_\text{N} + \text{E}$) :

Addition de l'**éthanamine** sur le **chlorure de propanoyle**

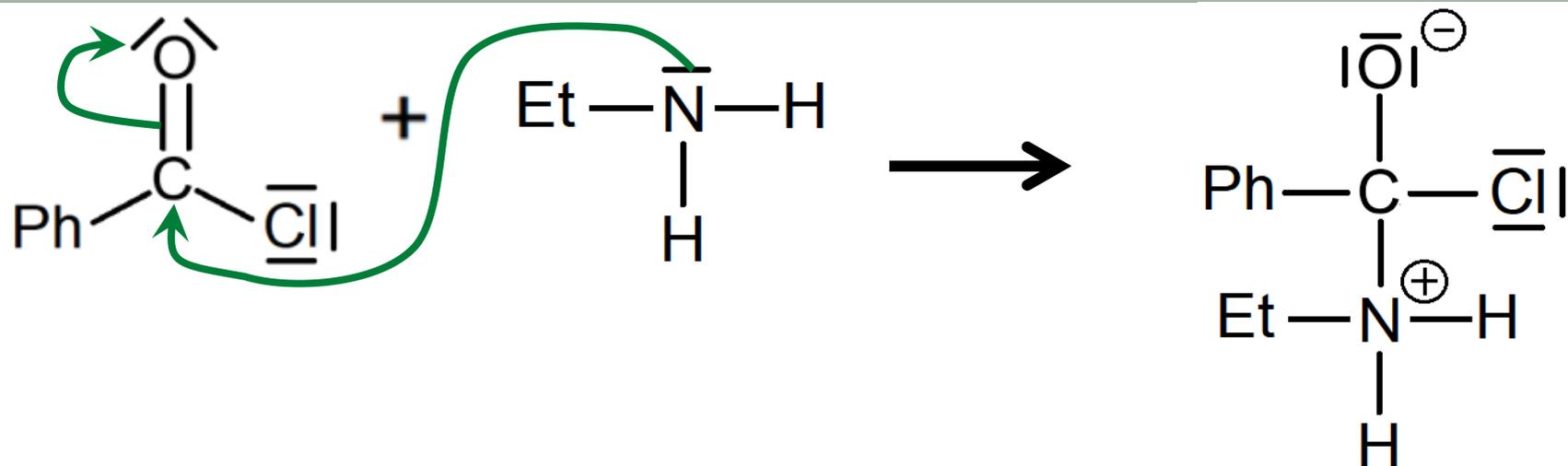
① Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle :



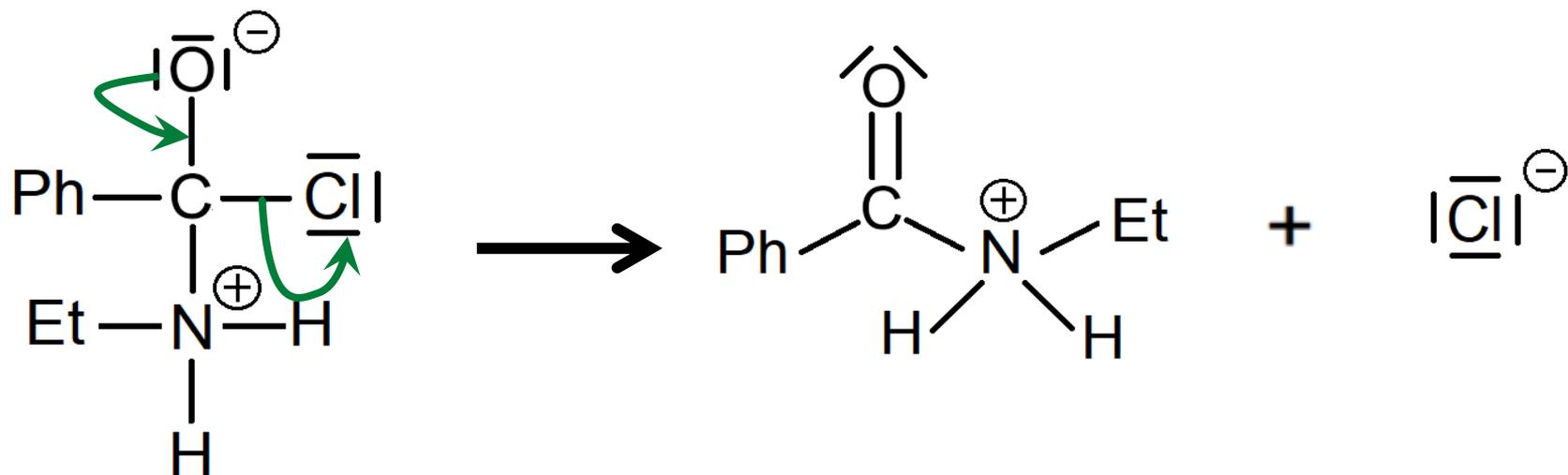
➤ Mécanisme réactionnel ($A_N + E$) :

Addition de l'*éthanamine* sur le *chlorure de propanoyle*

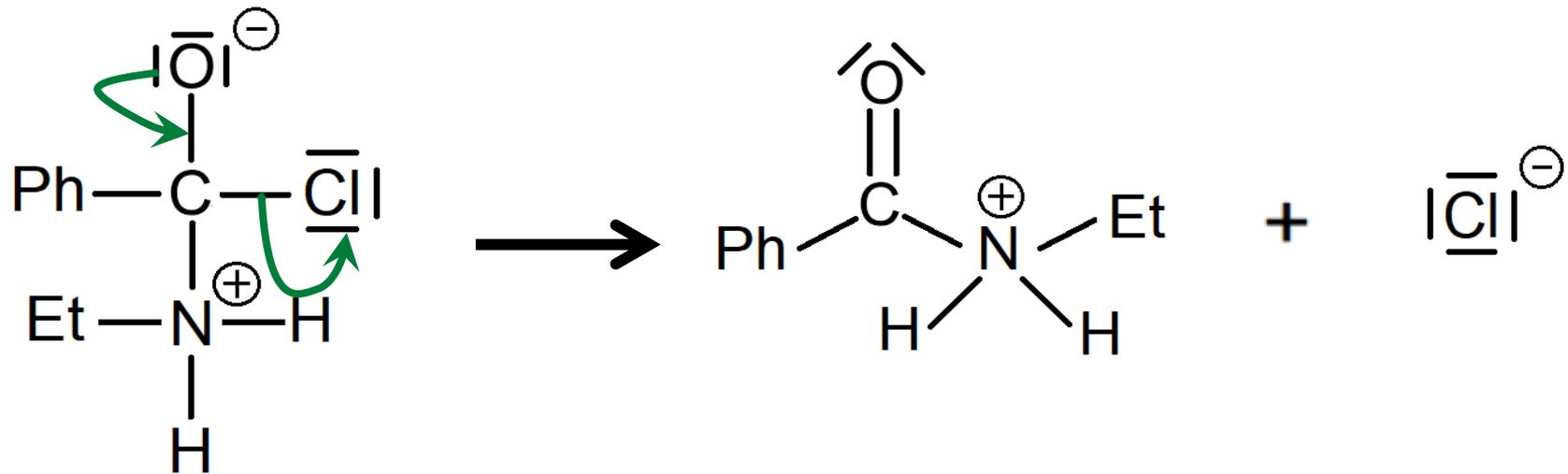
① Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle :



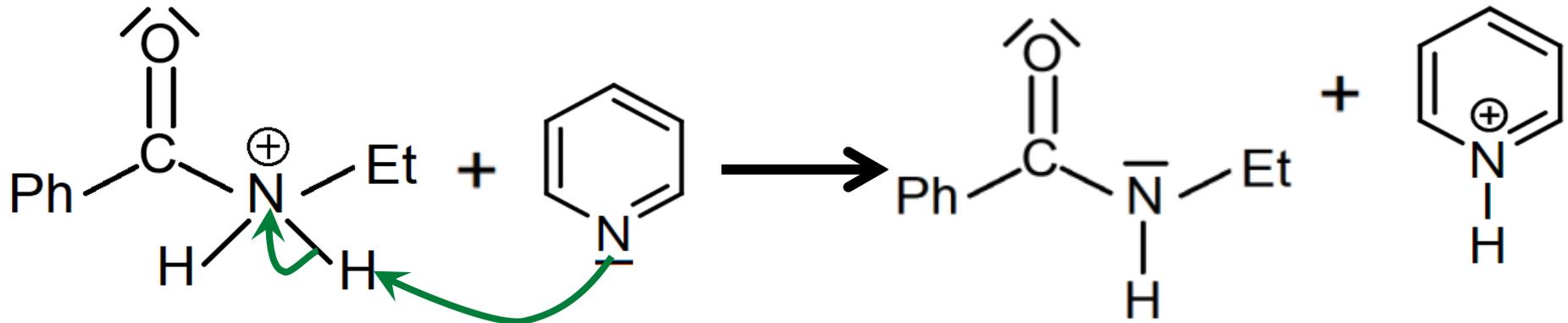
② Elimination de Cl^- , bon nucléofuge :



② Élimination de Cl⁻, bon nucléofuge :

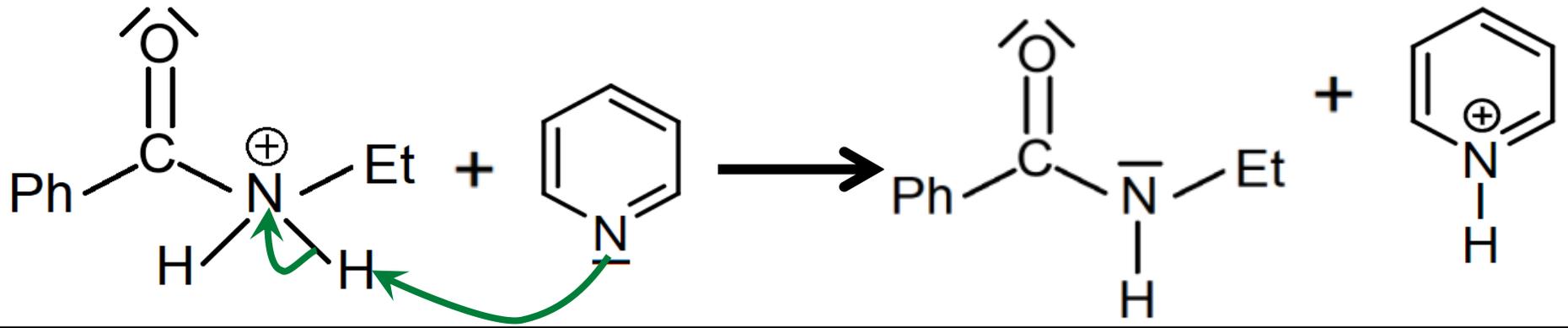


③ Déprotonation :

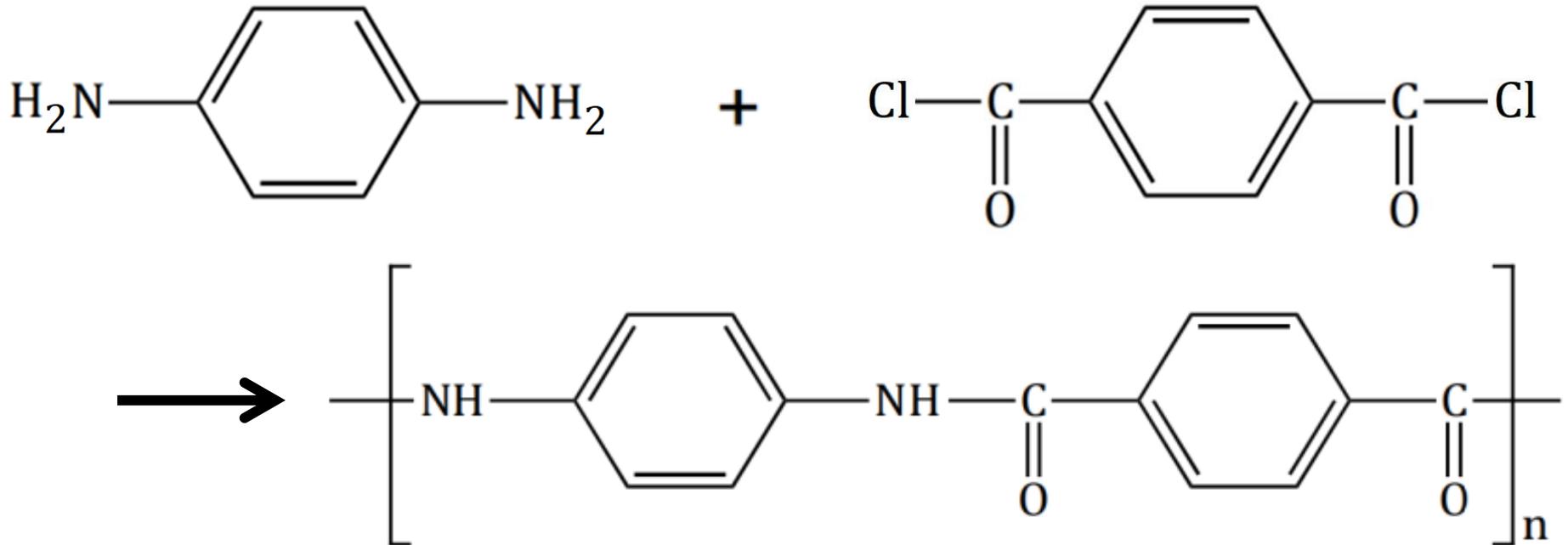


✎ **Application 11** : A partir de quel dichlorure d'acyle et de quelle diamine obtient-on ce polymère synthétique, aussi appelé « Kevlar », cinq fois plus résistant que l'acier mais beaucoup plus léger ?

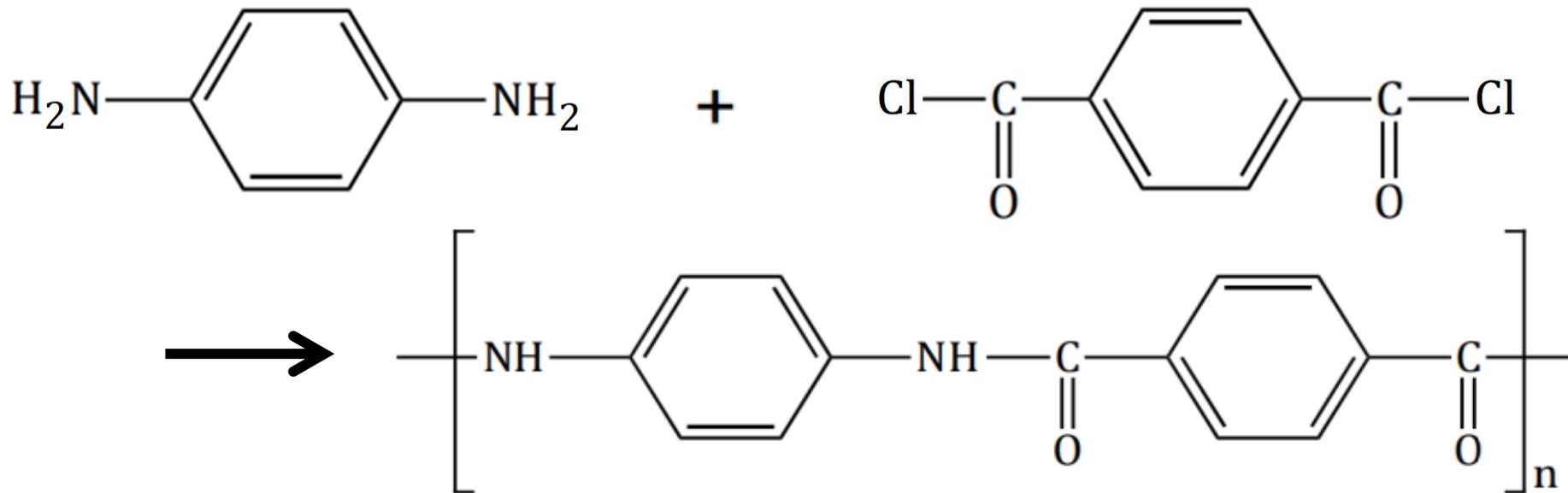
③ Déprotonation :



🦋 Application 11 : A partir de quel dichlorure d'acyle et de quelle diamine obtient-on ce polymère synthétique, aussi appelé « Kevlar », cinq fois plus résistant que l'acier mais beaucoup plus léger ?



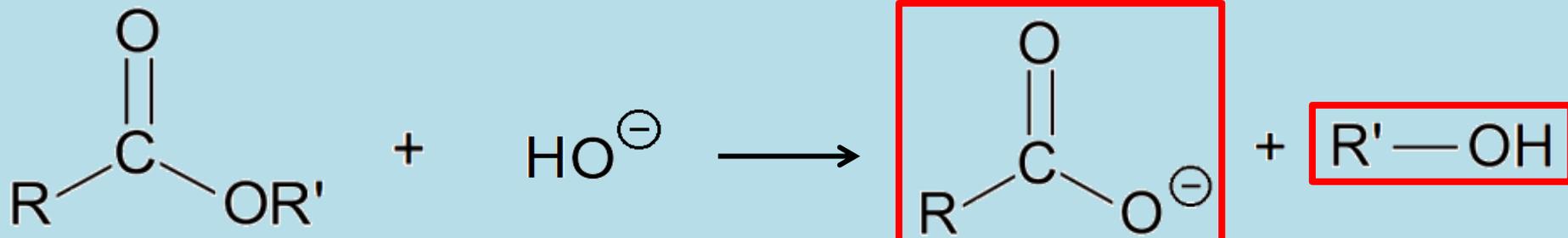
Application 11 :



d/ Transformation d'un ester en acide carboxylique

• Bilan de la réaction :

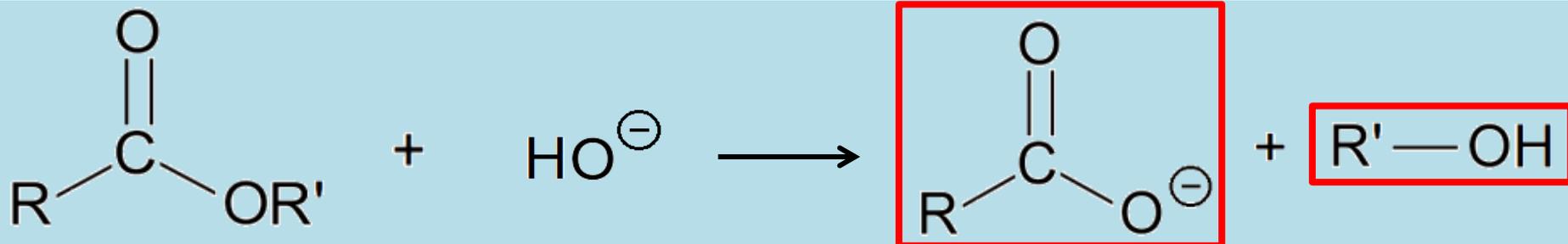
L'action des ions hydroxyde HO^- sur un ester RCOOR' à chaud conduit de façon totale et rapide à la **formation d'un ION CARBOXYLATE et d'un ALCOOL**, selon le bilan ci-dessous, appelée **HYDROLYSE BASIQUE** :



d/ Transformation d'un ester en acide carboxylique

☛ Bilan de la réaction :

L'action des ions hydroxyde HO^- sur un ester RCOOR' à chaud conduit de façon totale et rapide à la **formation d'un ION CARBOXYLATE et d'un ALCOOL**, selon le bilan ci-dessous, appelée HYDROLYSE BASIQUE :



- Ions hydroxyde apportés par solution de SOUDE ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) ou de POTASSE ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) ;

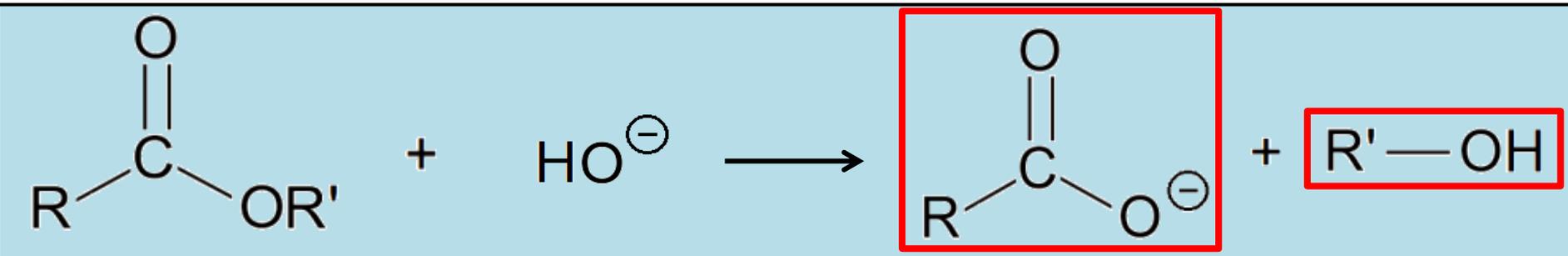
- Cette réaction s'appelle aussi SAPONIFICATION car elle est utilisée pour fabriquer le savon ;

- Il faut acidifier le mélange réactionnel final pour transformer l'ion carboxylate en acide carboxylique.

☛ Mécanisme réactionnel ($\text{A}_{\text{N}} + \text{E}$) :

Exemple de l'*hydrolyse basique* du *benzoate d'éthyle*

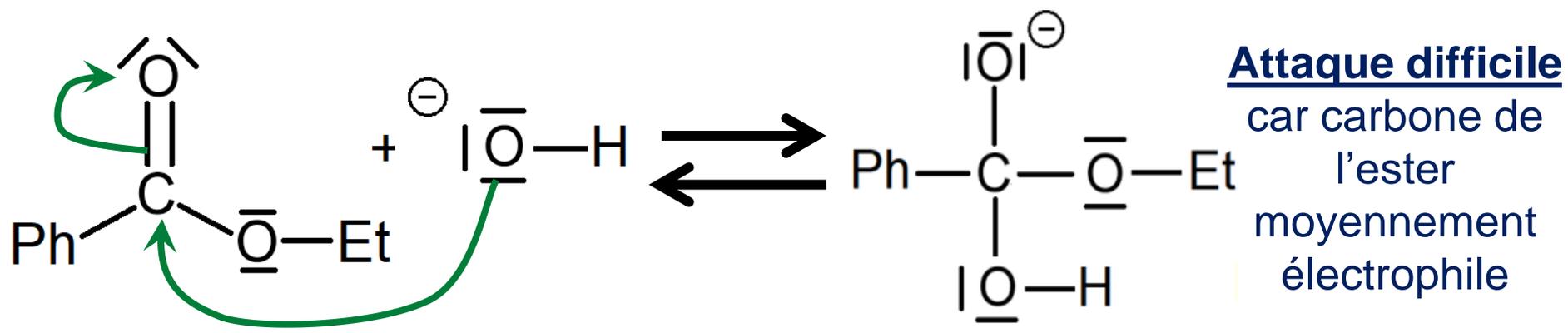
• Bilan de la réaction :



• Mécanisme réactionnel ($\text{A}_{\text{N}} + \text{E}$) :

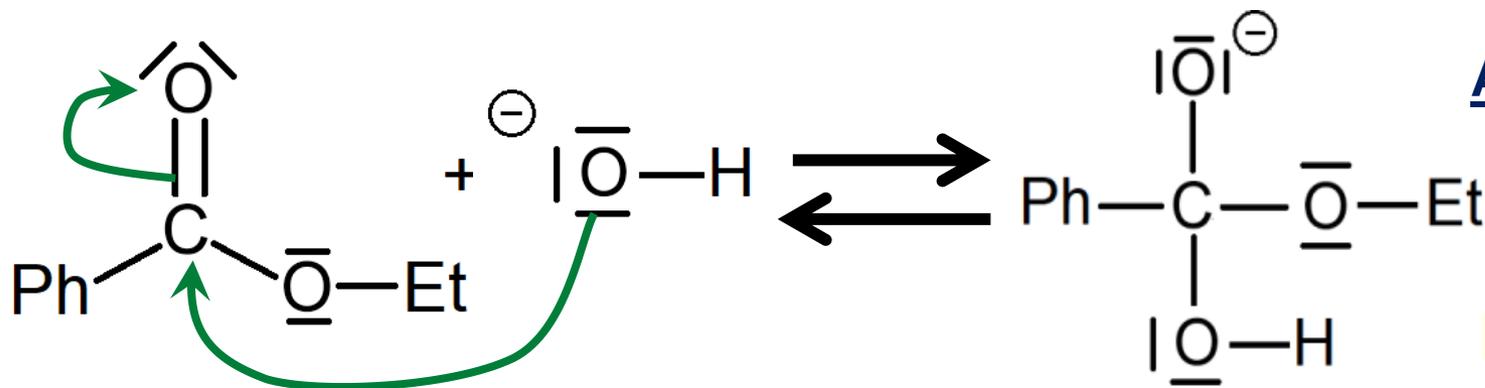
Exemple de l'*hydrolyse basique* du *benzoate d'éthyle*

① Addition nucléophile de l'ion hydroxyde sur l'ester :



② Elimination du groupe Et-O⁻, mauvais nucléofuge :

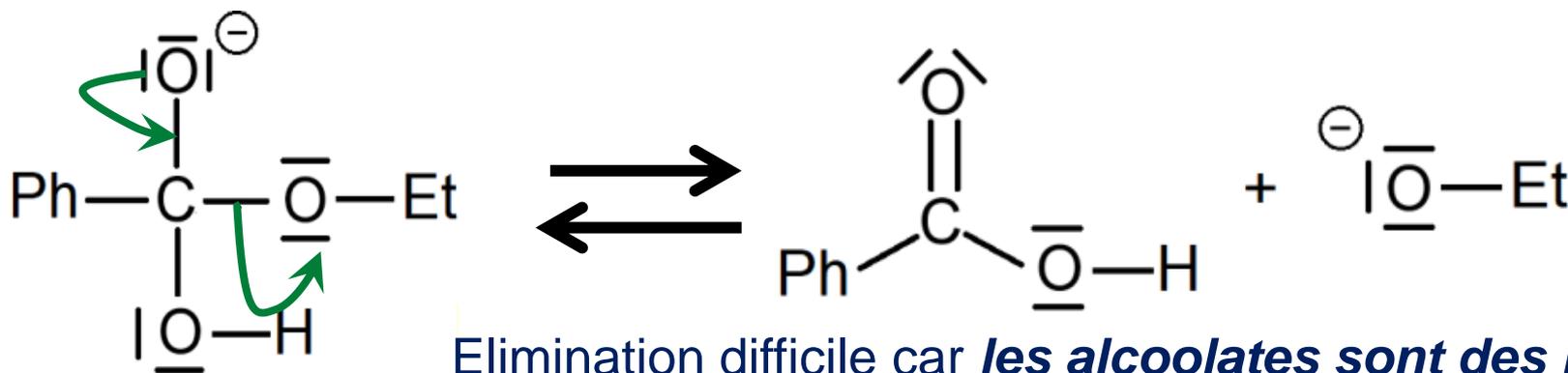
① Addition nucléophile de l'ion hydroxyde sur l'ester :



Attaque difficile

car carbone de
l'ester
moyennement
électrophile

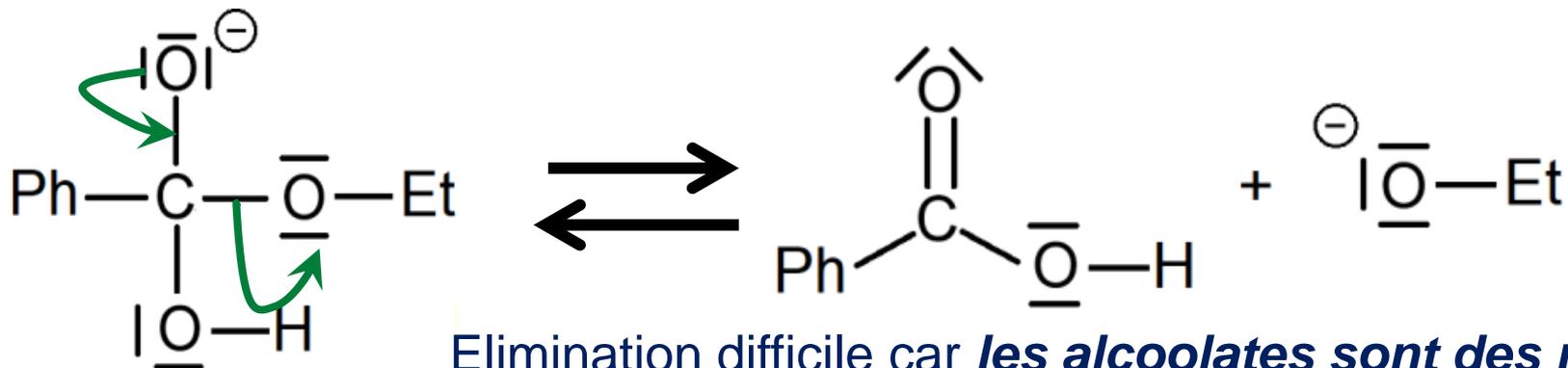
② Elimination du groupe Et-O⁻, mauvais nucléofuge :



Elimination difficile car ***les alcoolates sont des mauvais nucléofuges*** (bases fortes)

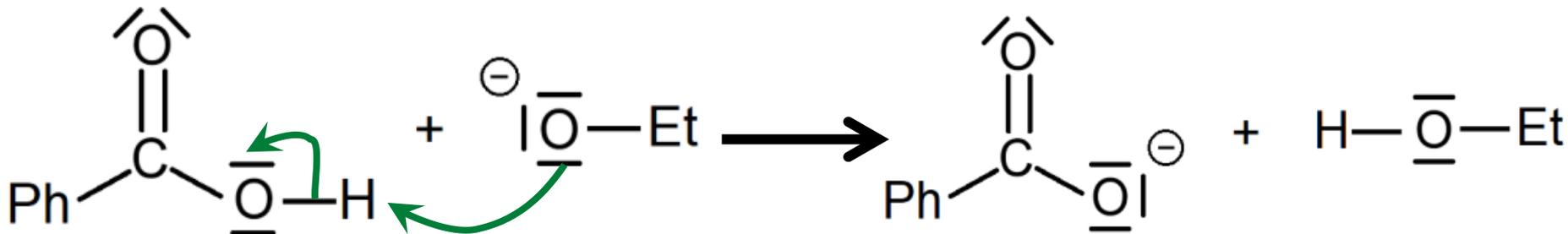
③ Réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate :

② Élimination du groupe Et-O⁻, mauvais nucléofuge :



Élimination difficile car *les alcoolates sont des mauvais nucléofuges* (bases fortes)

③ Réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate :

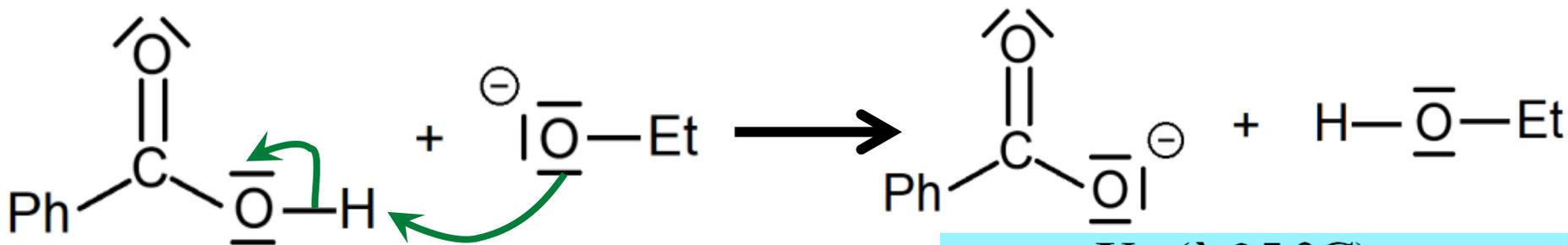


La dernière étape est une **réaction totale** (constante d'équilibre $K^\circ = 10^{11,3} > 10^4$).

➔ C'est grâce à elle que la réaction globale est irréversible.

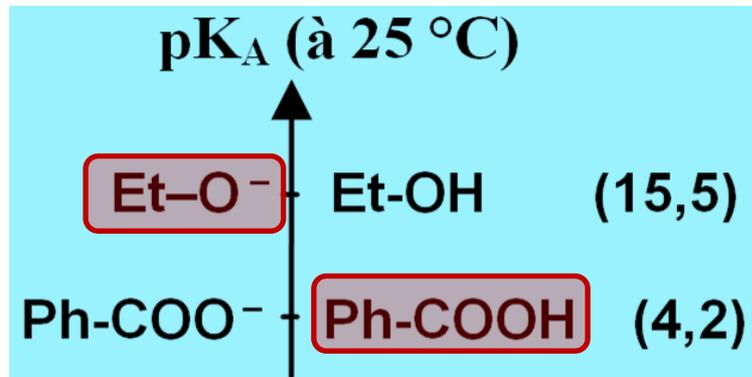
pK _A (à 25 °C)		
Et-O ⁻	Et-OH	(15,5)
Ph-COO ⁻	Ph-COOH	(4,2)

③ Réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate :



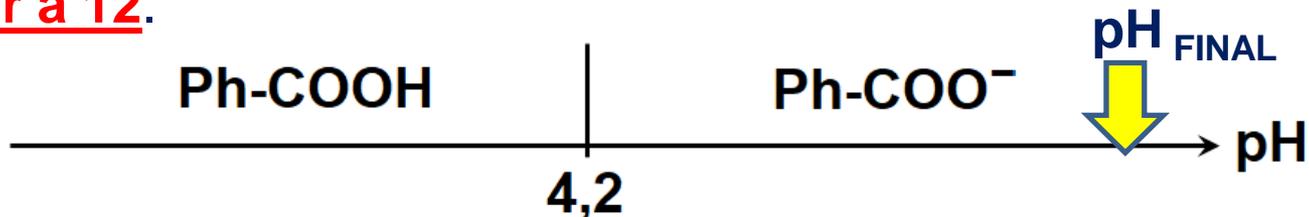
La dernière étape est une **réaction totale** (constante d'équilibre $K^\circ = 10^{11,3} > 10^4$).

→ C'est **grâce à elle que la réaction globale est irréversible.**



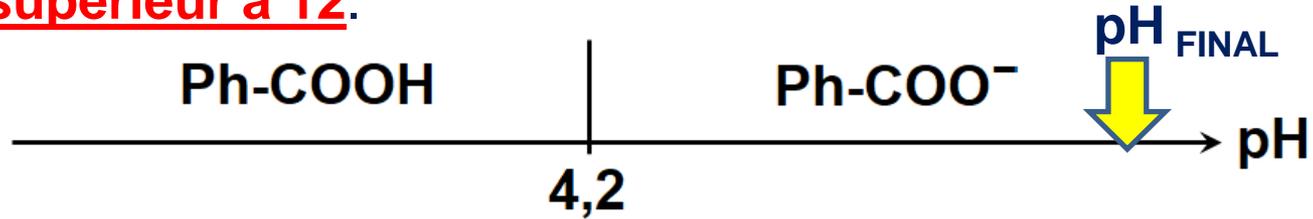
✎ **Application 12** : L'hydroxyde de sodium (ou de potassium) étant généralement utilisé en large excès, justifier que l'ion carboxylate prédomine sur l'acide carboxylique en fin de réaction.

→ On peut s'attendre à **mélange réactionnel final très basique**, avec un **pH supérieur à 12.**



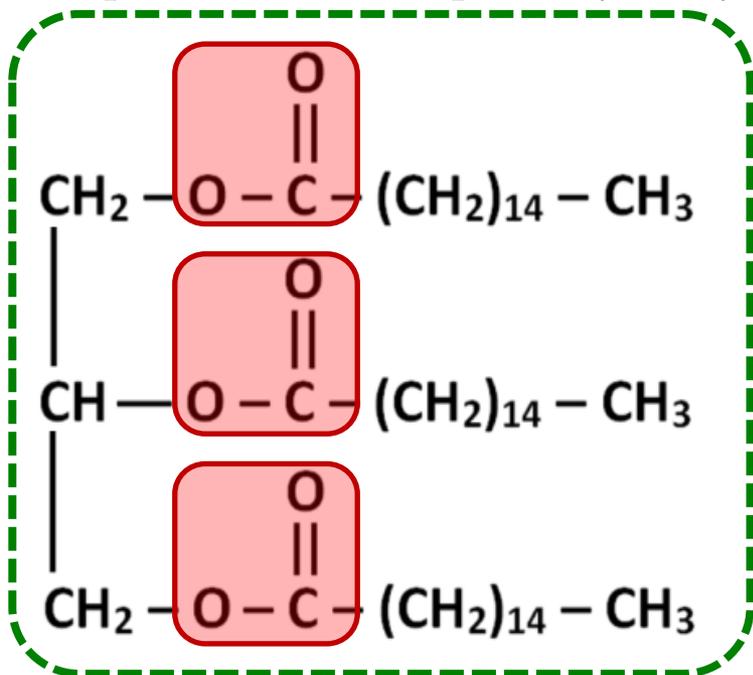
→ A ce pH, on est dans le **domaine de prédominance de Ph-COO⁻**

🔗 Application 12 : L'hydroxyde de sodium (ou de potassium) étant généralement utilisé en large excès, justifier que l'ion carboxylate prédomine sur l'acide carboxylique en fin de réaction. → On peut s'attendre à mélange réactionnel final très basique, avec un pH supérieur à 12.



→ A ce pH, on est dans le domaine de prédominance de Ph-COO⁻

🔗 Application 13 : Ecrire l'équation chimique équilibrée de l'hydrolyse basique du composé ci-dessous par l'hydroxyde de potassium. Nommer les produits obtenus.



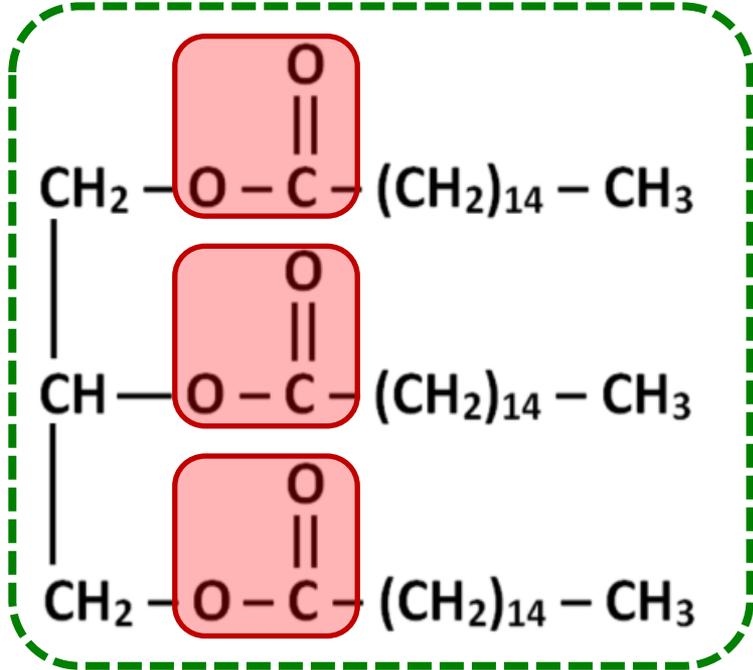
Triglycéride possédant

3 groupes esters

hydrolisables



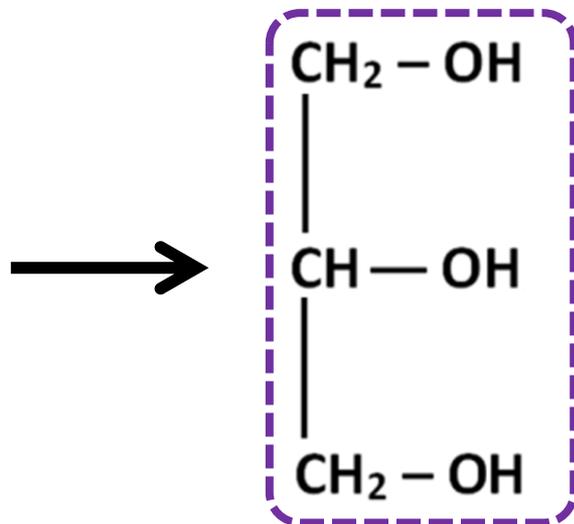
🦋 Application 13 : Ecrire l'équation chimique équilibrée de l'hydrolyse basique du composé ci-dessous par l'hydroxyde de potassium. Nommer les produits obtenus.



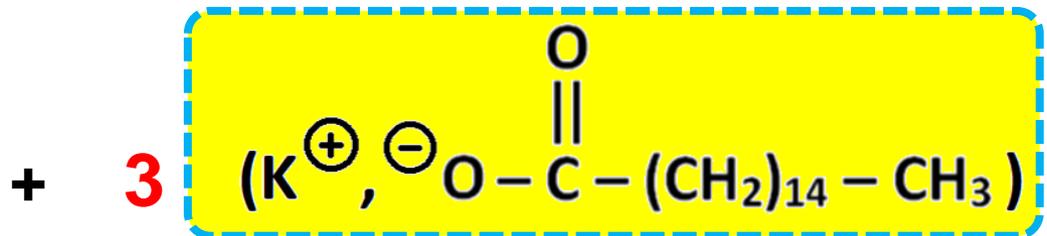
Triglycéride possédant

3 groupes esters

hydrolysables



Glycérol (propan-1,2-3-triol)



Carboxylate de potassium

(= SAVON)