

Chapitre CHIM4 : Addition nucléophile suivie d'élimination

Plan du chapitre :

I. Additions nucléophiles suivies d'élimination sans activation préalable (SUP)

1. Synthèse des esters et des amides
2. Réactivité des esters

II. AN-E avec activation du caractère électrophile de C=O par protonation

1. Estérification de Fischer
2. Hydrolyse des esters et des amides en milieu acide
3. Hydrolyse des nitriles

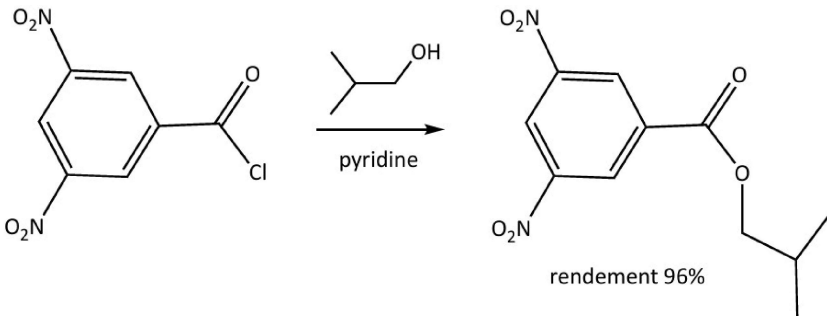
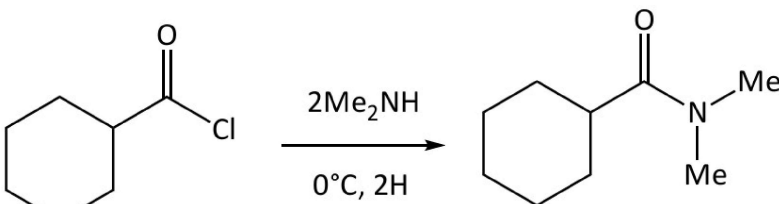
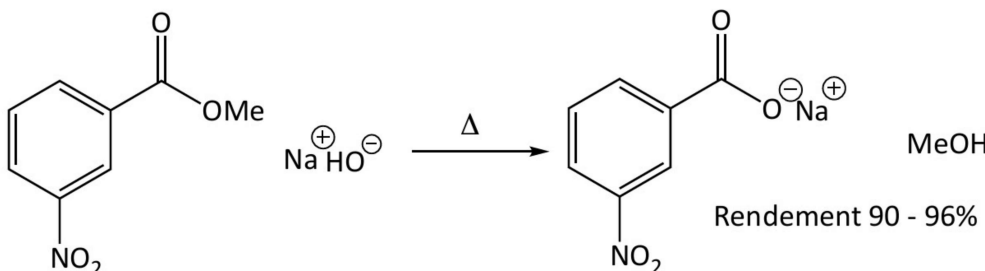
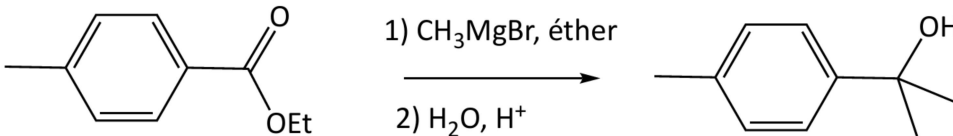
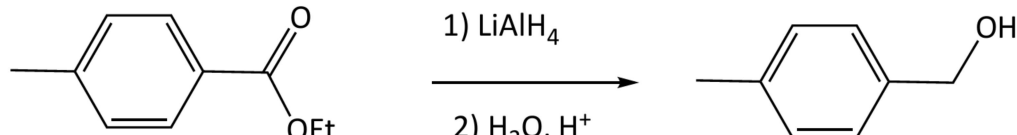
III. AN-E avec utilisation de nucléophiles activés : Condensation de Claisen

Capacités exigibles :

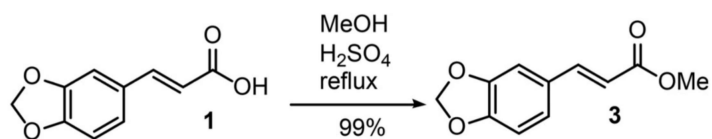
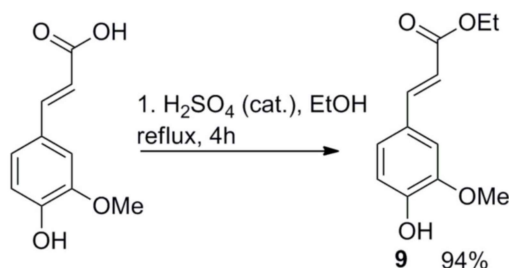
1. *Expliquer pourquoi on peut activer l'électrophilie d'un acide carboxylique, un ester, un amide ou un nitrile par protonation.*
2. *Pour chaque réaction étudiée, être capable de :*
 - *écrire son équation de réaction équilibrée*
 - *écrire son mécanisme*
 - *préciser s'il y a un catalyseur, et si oui, quand il est régénéré*
3. *Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un ester ou l'hydrolyse acide d'un ester, d'un amide ou d'un nitrile.*
4. *Choisir une base adaptée à la déprotonation en position α d'une fonction ester lors d'une réaction de Claisen.*
5. *Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant de réaliser une condensation de Claisen croisée.*

Documents de cours

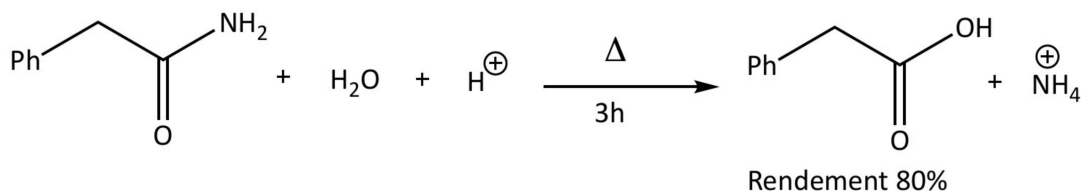
Document n°1 : Additions-Eliminations vues en SUP

1. rendement 96%
2. rendement 86-89%
3. Rendement 90 - 96%
4. 
5. 

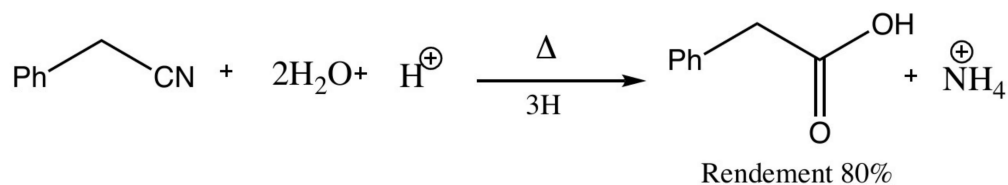
Document n°2 : Estérification de Fischer – Exemples

Andrus M. *J. Org. Chem.* **2018**, 83 (4), 2018-2026Nair V. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 257 – 259

Document n°3 : Hydrolyse des amides en milieu acide – Exemple

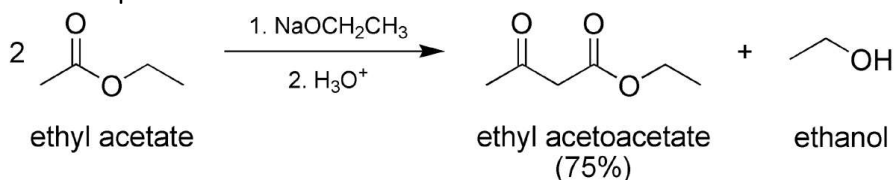


Document n°4 : Hydrolyse des nitriles en milieu acide – Exemple

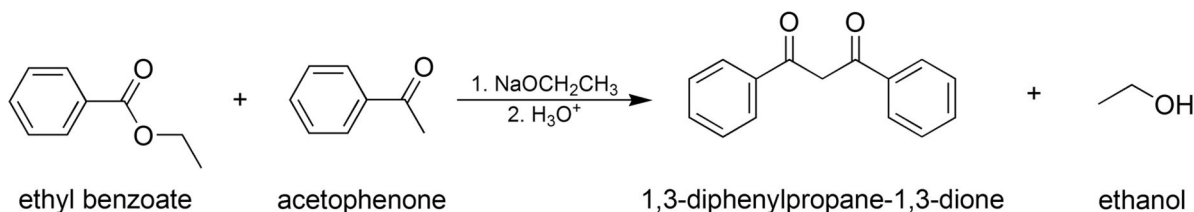


Document n°5 : Condensation de Claisen

Condensation classique :



Condensation croisée :



Exercices d'application**Exercice n°1 :**

1. Compléter le tableau suivant :

Réaction (étudiée en SUP)	Nucléophile	Électrophile
Synthèse d'un ester		
Synthèse d'un amide		
Hydrolyse basique d'un ester		
RMgX sur un ester		
Réduction d'un ester par un hydrure		

2. Pour chaque nucléophile (resp. électrophile), préciser s'il est plutôt bon ou mauvais en justifiant.

Exercice d'application n°2 :

Écrire le **mécanisme de l'hydrolyse acide des esters** en reprenant à l'envers celui de l'estérification de Fischer.

Exercice d'application n°3 :

Écrire le **mécanisme de l'hydrolyse des amides** en s'inspirant de celui de l'hydrolyse des esters.

Indication : le catalyseur H^+ n'est pas régénéré à la fin mais consommé.

Exercice d'application n°4 :

Écrire le mécanisme de la condensation de Claisen croisée du document n°5.