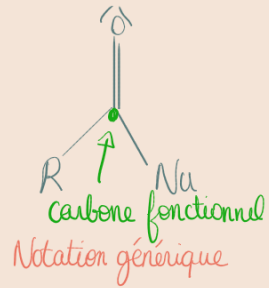
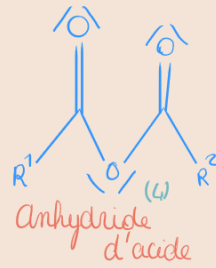
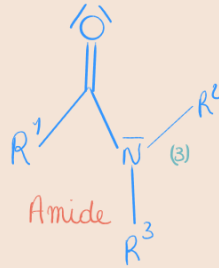
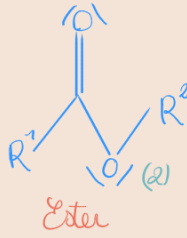
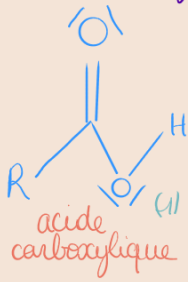


ORG 10 : Addition nucléophile suivie d'élimination

Groupe carboxyle :

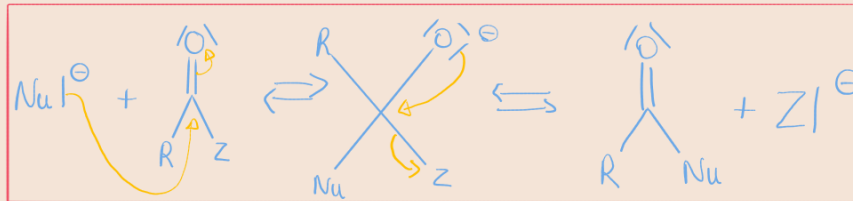


Réactivité du groupe carboxyle

(4), (5) > (1), (2) >> (3) (">" = plus réactifs que)

Addition nucléophile suivie d'élimination

Mécanisme



Activation du groupe carboxyle

Activation *ex-situ* : chlorure d'acyle ou anhydride d'acide

in-situ : protonation

Synthèse :

Esters : Alcool + Acide carboxylique, via une AN puis E en milieu acide (La réaction est quasi athermique)

Réaction limitée → Utilisation d'un excès de réactifs ou d'un appareil de Dean-Stark (pour éliminer l'eau)
(On peut utiliser un anhydride d'acide ou un chlorure d'acide, même mécanisme mais réaction totale)

Amides : Réaction entre une amine ($R-NH_2$) et un dérivé d'acide carboxylique, envisageable avec un acide carboxylique sauf à haute température

Acide carboxylique : Hydrolyse des esters, équilibre à déplacer par un excès d'eau
l'hydrolyse des esters est appelée saponification
(Les amides peuvent être hydrolysés mais c'est chiant à mettre en œuvre)

Applications

Protection de fonctions : Les esters peuvent servir à la protection du groupe hydroxyle ($-OH$) ou carboxyle ($-CO_2H$), les amides à la protection du groupe amino ($-NH_2$)

Polymérisation : La formation des esters et des amides peut être utilisée pour la synthèse de polymères. Il faut des réactifs bifonctionnels pour que la chaîne puisse s'agrandir. Les monomères s'identifient en rompant les liaisons C-O ou C-N fonctionnelles.

Synthèse peptidique : Les peptides et les protéines sont des enchainements d'unités issues de molécules appelées Acides α -aminés qui ont réagi pour former des fonctions amides ou liaisons peptidiques

Réactions "annexes"

Réaction d'un organomagnésien mixte à un ester La réaction entre un organomagnésien et un ester se fait par une 1^{ère} AN suivie d'une E qui forme un composé carbonyle. Ce produit est plus électrophile que l'ester, ce qui conduit nécessairement à une deuxième AN.

La réaction entre un organomagnésien et un ester est une voie de synthèse privilégiée pour la formation d'alcools à 2 chaînes carbonnées identiques

Réduction des esters en alcools primaires : L'ester R^1COOR^2 est réduit en alcool primaire R^1CH_2OH par action de $LiAlH_4$ suivie de hydrolyse. Dans certains cas il est possible de s'arrêter à l'aldéhyde R^1CH_2O intermédiaire