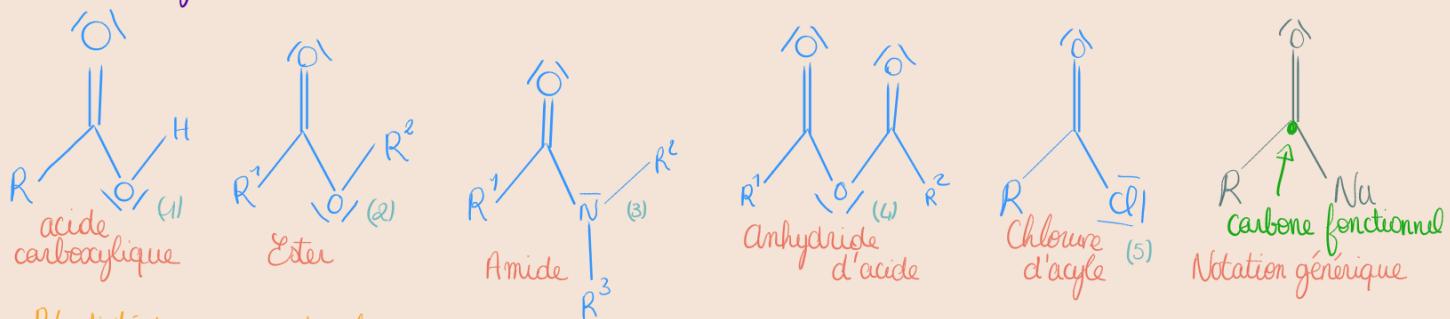


# ORG10 : Addition nucléophile parie d'élimination

Groupe carboxyle :

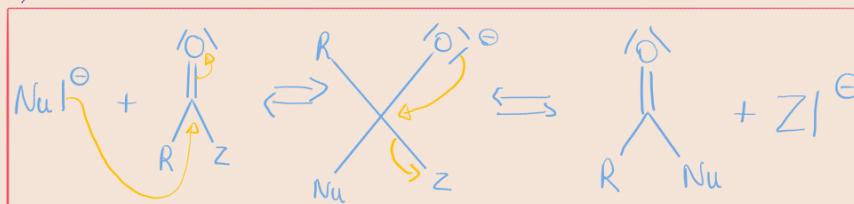


Réactivité du groupe carboxyle

$$(4), (5) > (1), (2) \gg (3) \quad (">" = \text{plus réactifs que})$$

Addition nucléophile, parie 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 appelé saponification  
(Les amides peuvent être hydrolysés mais c'est chiant à mettre en oeuvre)

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 ( $-NH_2$ )

**Polymerisation**: 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 enchaînements d'unités issues de molécules appelées acides α-aminoïdes qui ont réagi pour former des fonctions amides ou liaisons peptidiques.

### Réactions "annexes"

**Réaction d'un organomagnésien mixte sur un éster**: La réaction entre un organomagnésien et un éster se fait par une 1ère AN suivie d'une E qui forme un composé carbonylé. Ce produit est plus électrophile que l'éster, ce qui conduit nécessairement à une deuxième AN.

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

**Réduction des ésters en alcools primaires**: L'éster  $R^1COOR^2$  est réduit en alcool primaire  $R^1CH_2OH$  par action de  $LiAlH_4$ , paire de hydrolise. Dans certains cas il est possible de s'arrêter à l'aldéhyde  $R_1CH_2O$  intermédiaire.