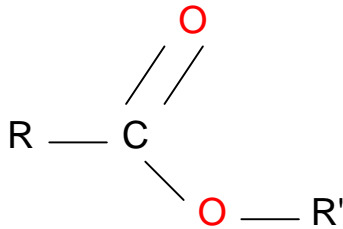


Les dérivés d'acide

I Généralités

A. Les esters



1) Généralités

Ces composés sont très présents dans la nature, notamment dans les **graisses** et les **cires**. On utilise fréquemment les esters dans l'industrie car ils sont assez stables (pratiques pour la transport et la manipulation).

On les utilise aussi pour leurs propriétés de solvant organique et de précurseurs d'un acide carboxylique.

2) Nomenclature

→ R et R'

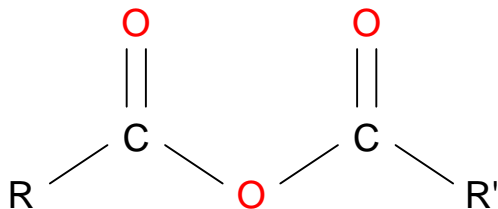
- ▶ **Chaîne aliphatique** : **alcanoate** de **alkyle**
- ▶ **Chaîne cyclique** : **alkyl-oxycarbonyl-cyclohexane**

3) Propriétés physico-chimiques

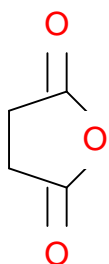
Les esters sont polaires, mais ils ne peuvent pas former de liaison hydrogène. Ils possèdent donc une température d'ébullition assez basse. De plus, cela les rend insolubles dans l'eau.

Les esters absorbent la lumière **de 1735 à 1750 cm⁻¹**.

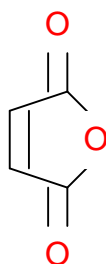
B. Anhydrides d'acide



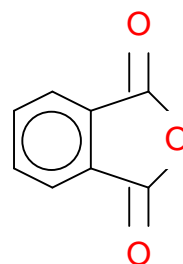
1) Anhydrides à connaître



Anhydride succinique



Anhydride maléique

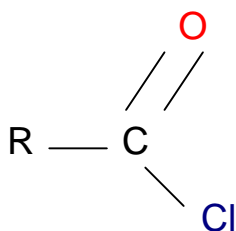


Anhydride phtalique

2) Propriétés physico-chimiques

Les anhydrides absorbent la lumière de 1800 à 1850 et de 1740 à 1790 cm^{-1} .

C. Chlorures d'acide



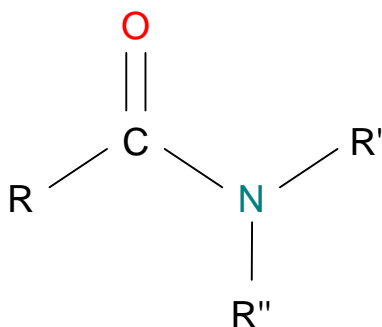
1) Nomenclature

Dans la nomenclature officielle, un chlorure d'acide est normalement appelé **chlorure d'alcanoyle**. Ce groupement n'est pas prioritaire, dans ce cas on l'appelle **chloroformyl-alcane**.

2) Propriétés physico-chimiques

Les chlorures d'acide absorbent la lumière de 1780 à 1850 cm^{-1} .

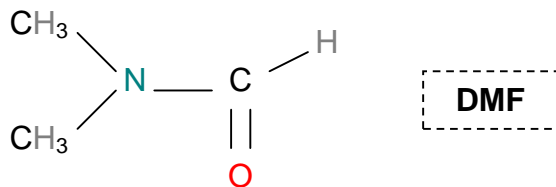
D. Amides



1) Généralités

On retrouve des amides dans les protéines, ce qui en fait une fonction très répandue dans la nature, étant présente dans tous les êtres vivants et en grande quantité.

On l'utilise industriellement comme solvant, notamment le **DMF** (DiMéthylFormamide).



2) Nomenclature

→ Groupement(s) sur N, chaîne du côté de C=O.

▶ **Amide prioritaire :**

N-alkyl-alcanamide

▶ **Amide non prioritaire :**

(N-alkyl)carbanoyl-alcane

▶ **Lactones :**

Azacycloalcan-2-one

3) Propriétés physico-chimiques

Les *amides tertiaires* ne disposent pas d'atome d'hydrogène sur l'azote, leurs propriétés chimiques sont donc assez différentes des autres amides.

Ils peuvent former plusieurs liaisons hydrogènes, leur température d'ébullition est donc relativement élevée.

Les amides absorbent la lumière de 1630 à 1690 cm^{-1} .

E. Nitriles



1) Nomenclature

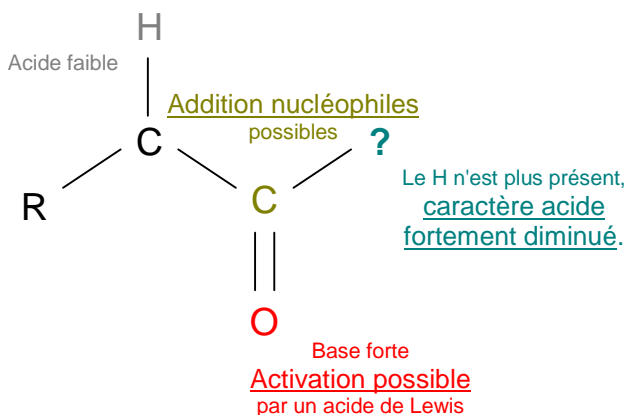
alcanenitrile

2) Propriétés physico-chimiques

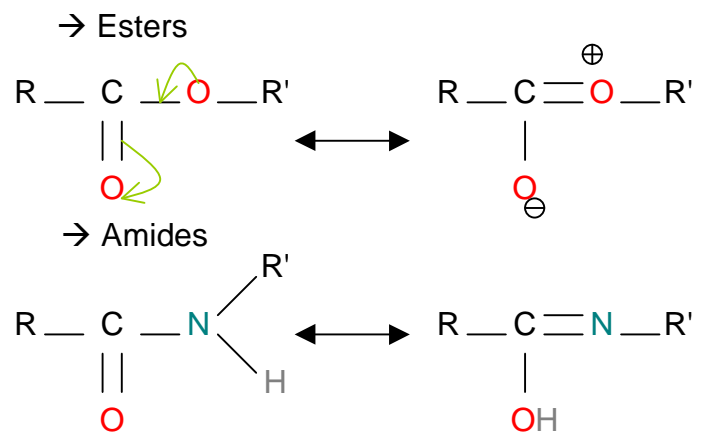
Les nitriles absorbent la lumière autour de 2250 cm^{-1} .

II Réactivité

A. Particularités chimiques



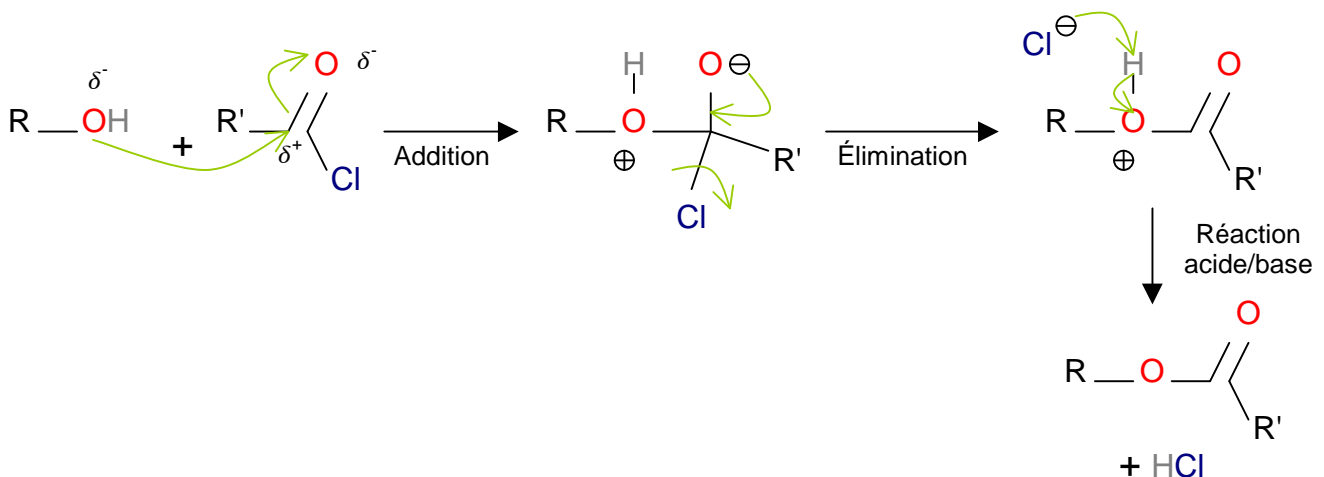
Effets mésomères :



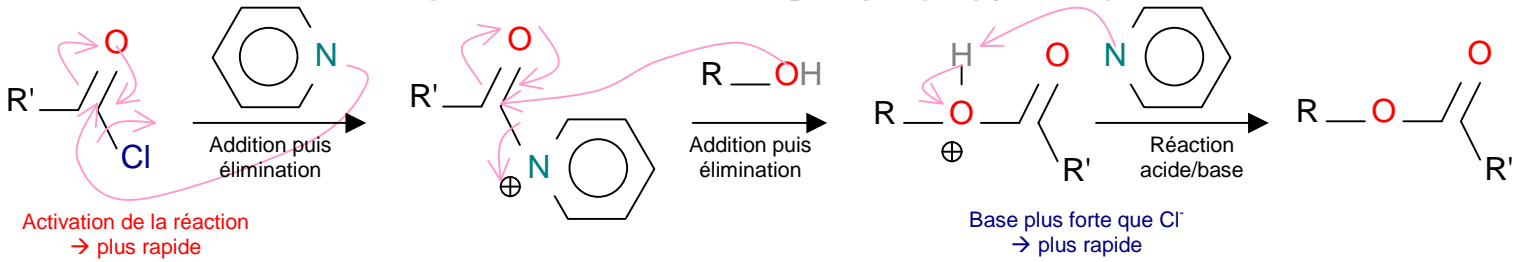
B. Acylation

1) Acylation par des alcools (estérification)

► Mécanisme simple :



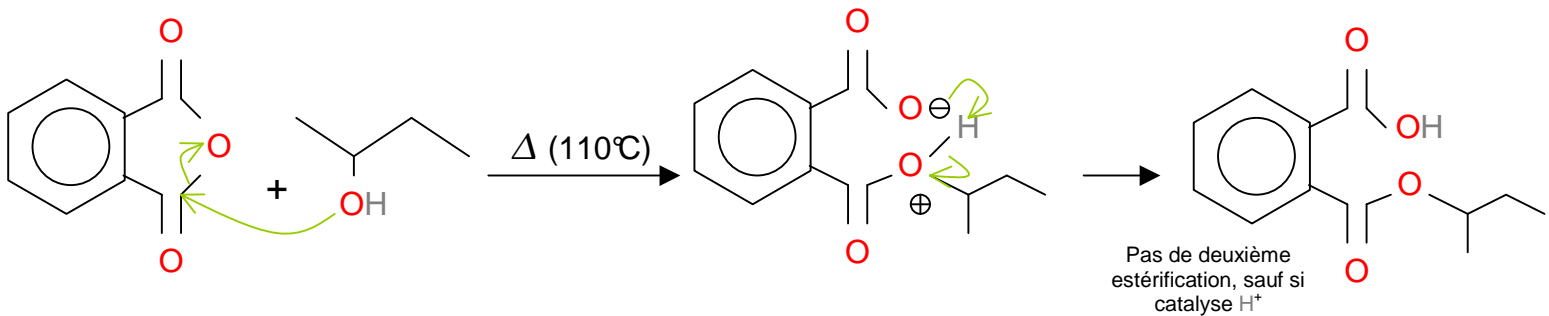
► **Mécanisme en présence d'une base organique (la pyridine) :**



La réaction est plus rapide en présence d'une base. La réaction est rapide et totale avec du méthanol. C'est une bonne solution pour protéger un acide ou un alcool.

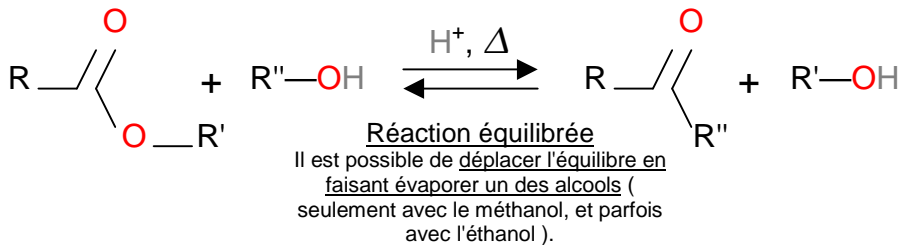
Lorsque l'on utilise une base aqueuse, telle que la soude, on observe deux phases. Il faut utiliser alors un **agent de transfert de phase**, c'est-à-dire une molécule qui peut passer d'une phase à l'autre.

► **Anhydride d'acide :**

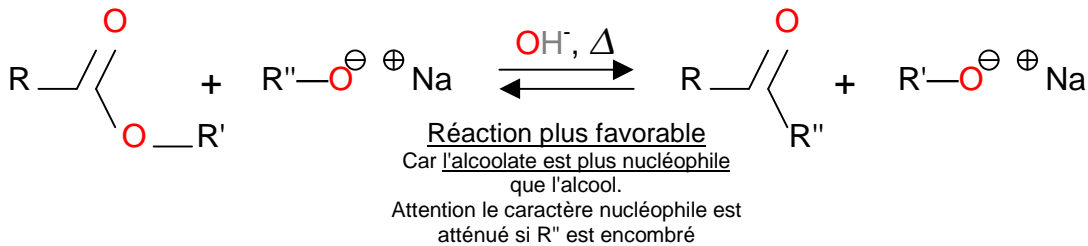


► **Transestérification :**

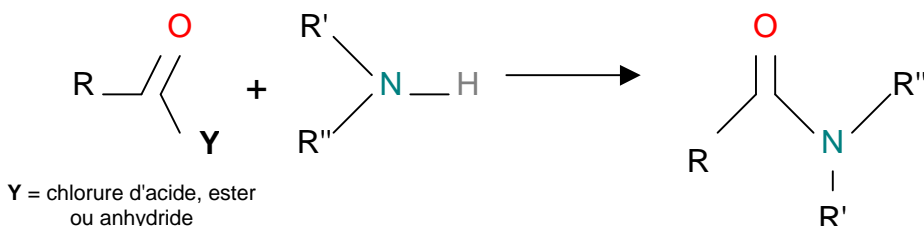
→ Catalyse acide



→ Catalyse basique



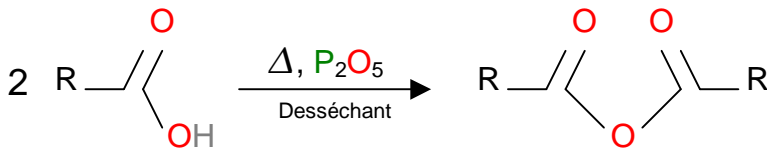
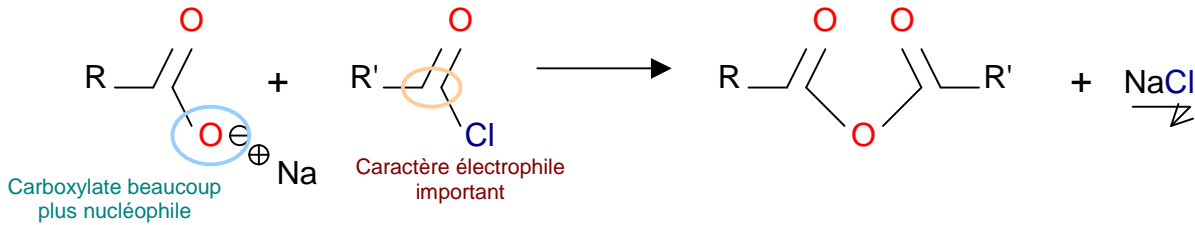
2) Acylation des amines (amidification)



Le mécanisme est semblable à l'estérification. Cette réaction est très difficile directement sur un acide carboxylique. On utilisera préférentiellement un chlorure d'acide.

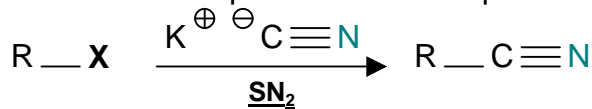
Ce mécanisme permet de protéger une amine ou de l'activer.

3) Anhydrides d'acide

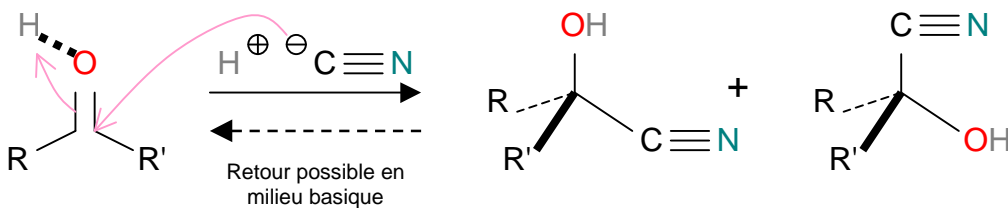


4) Nitriles

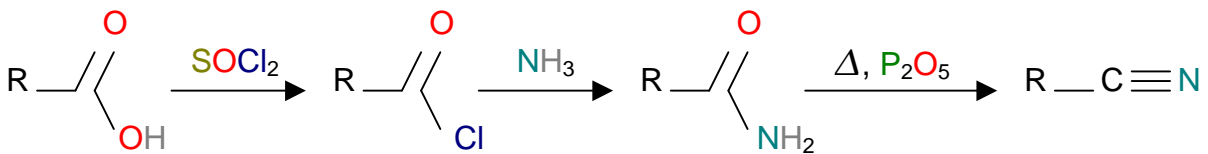
Un nitrile peut être formé à partir d'un dérivé halogéné.



Un nitrile peut aussi se fixer sur une cétone.

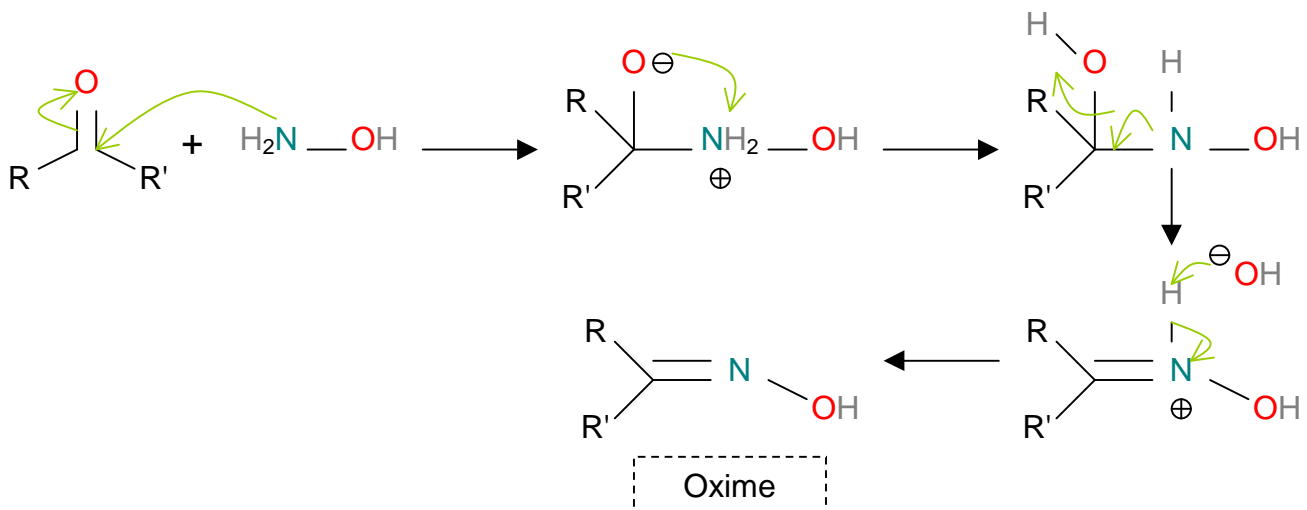


Enfin on peut préparer un nitrile à partir d'un acide carboxylique, mais il faut d'abord préparer l'acide.

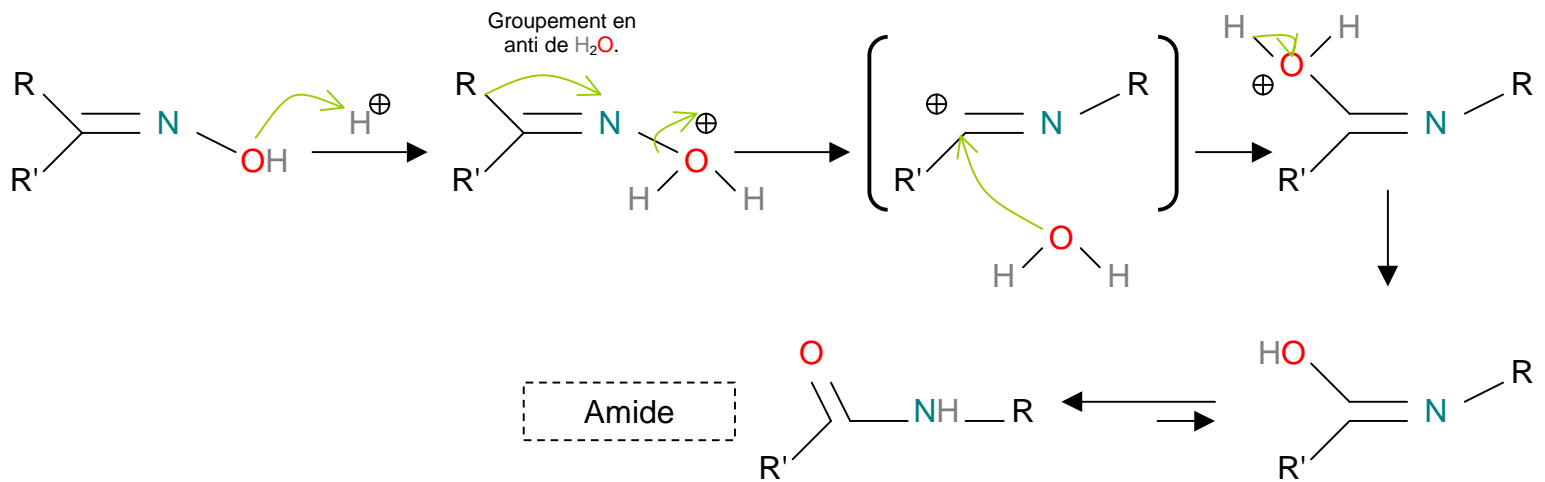


5) Réarrangement de Beckman

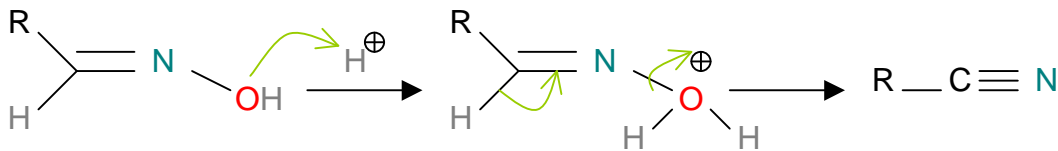
► Production d'un oxime



→ Si c'est une cétone : formation d'un amide

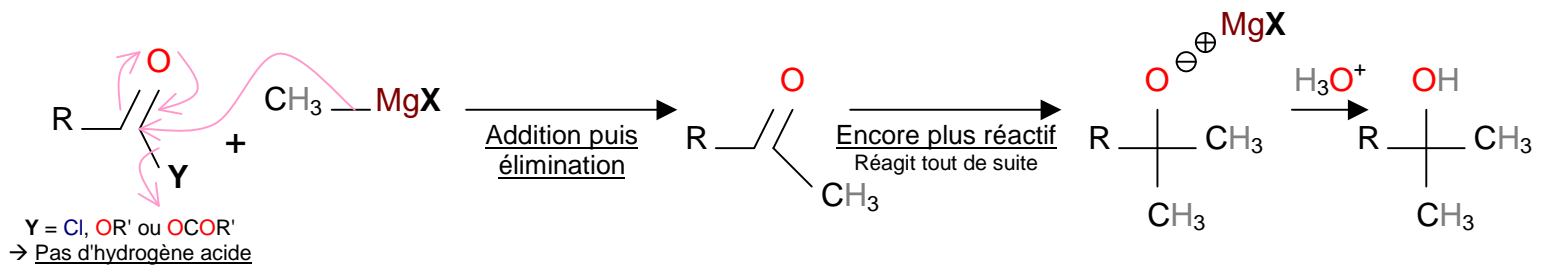


→ Si c'est un aldéhyde : formation d'un nitrile

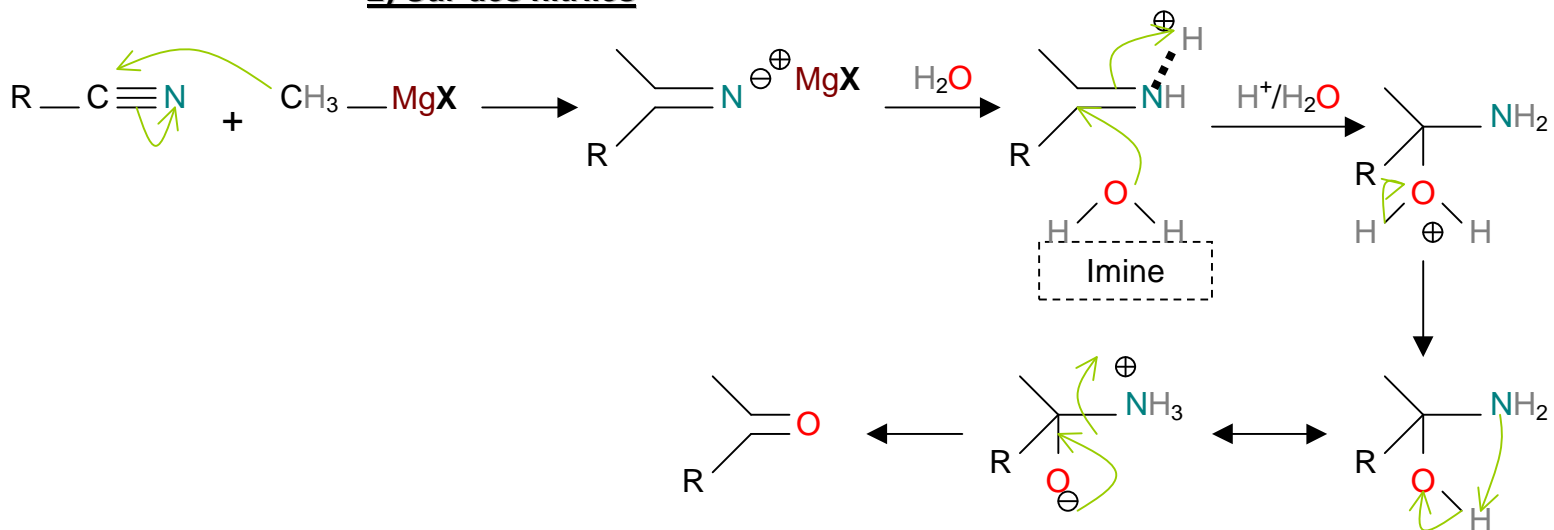


D. Réactions avec les organomagnésiens

1) Sur des chlorures d'acide, esters ou anhydrides



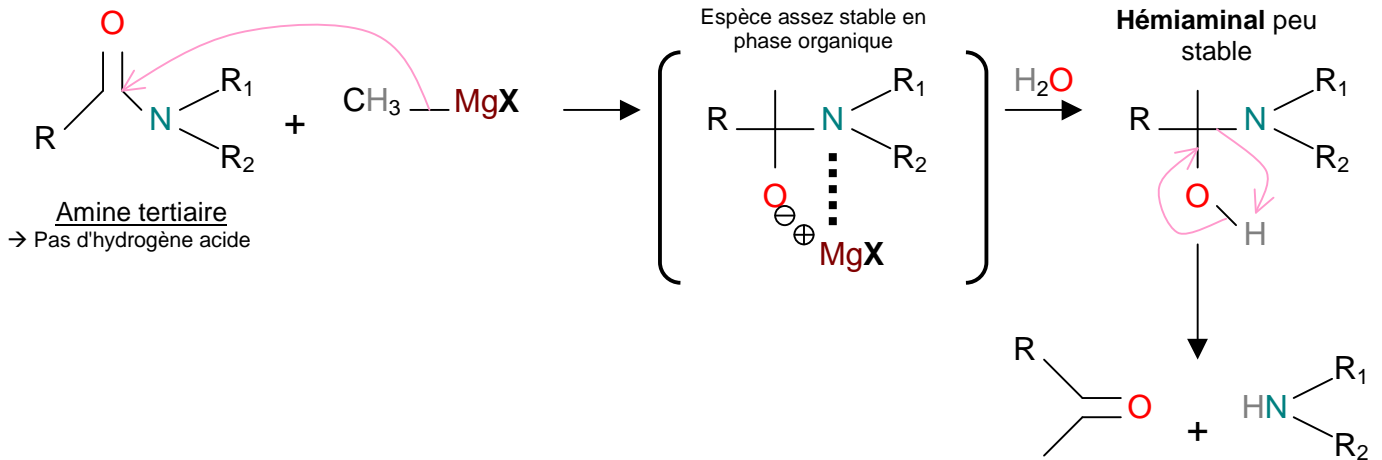
2) Sur des nitriles



3) Sur des amides

On n'observe qu'une réaction acide/base avec des amines primaires ou secondaires.

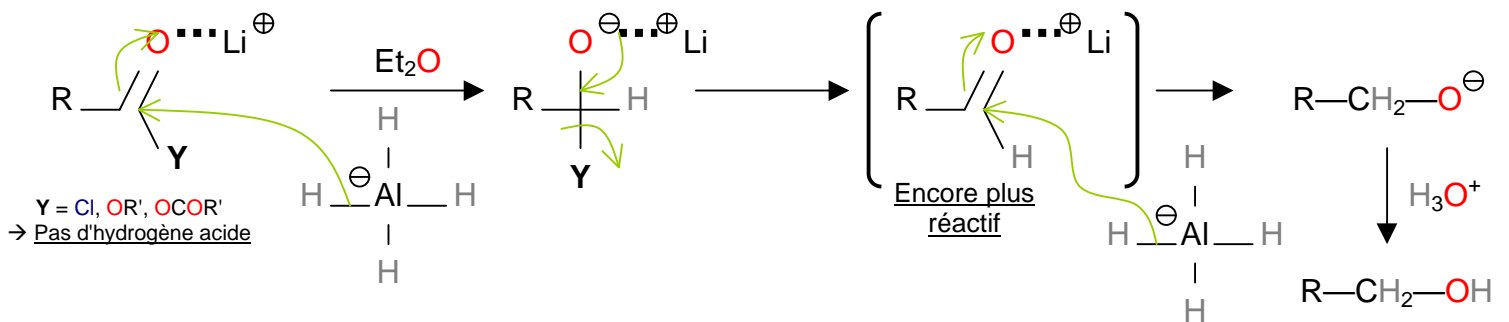
Avec une amine tertiaire :



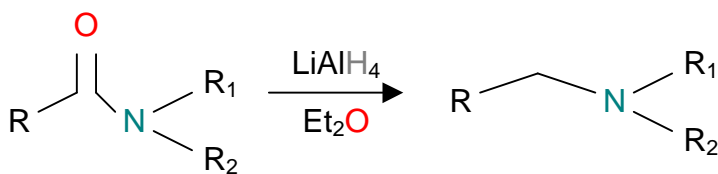
E. Réduction

1) Par LiAlH_4

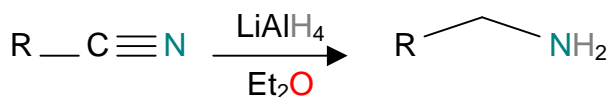
► Sur des chlorures d'acide, esters ou anhydrides



► Sur des amides



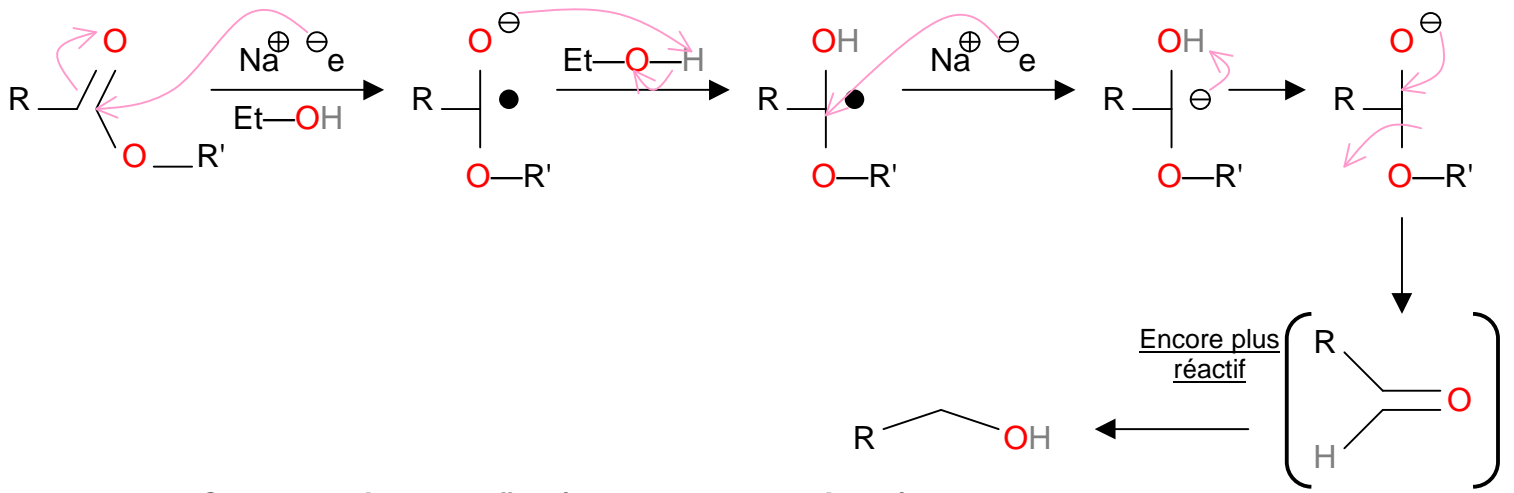
► Sur des nitriles



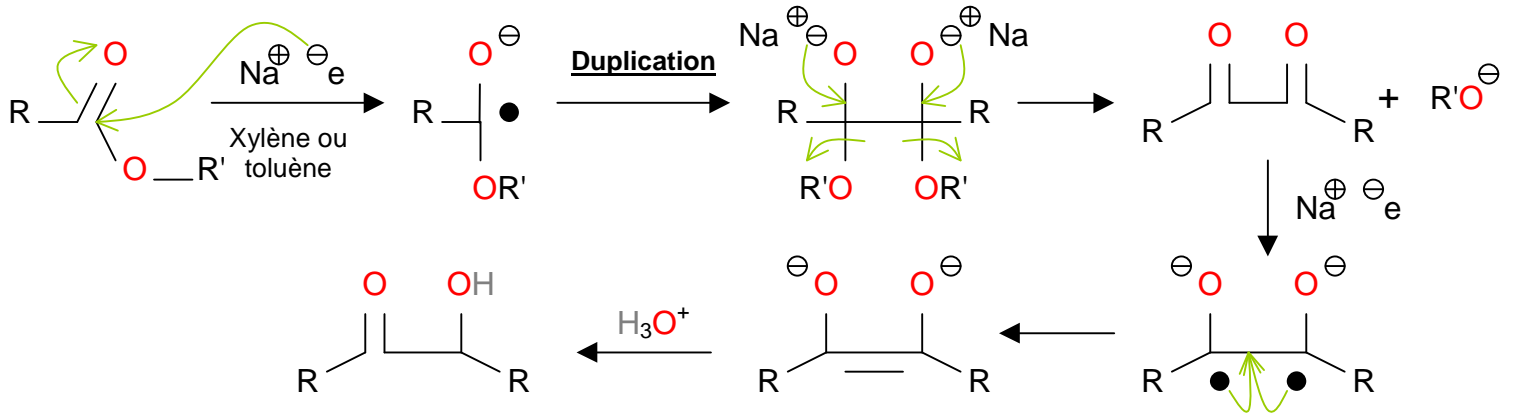
2) Par les métaux

Il faut un métal soluble (ex : Na^0). En fonction du solvant, le produit sera différent.

► Réaction de Bouveault-Blanc (en solvant protique)

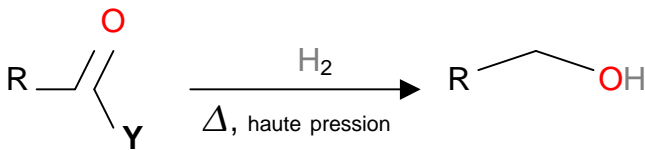


► **Condensation acyloïne (en solvant aprotique)**



3) Par H₂/cat

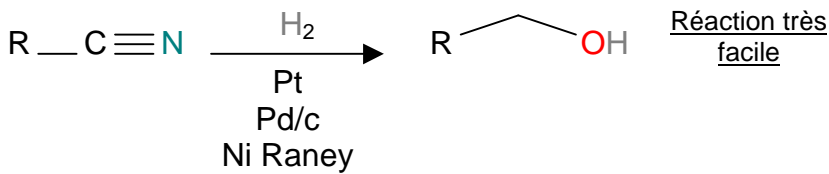
► **Dihydrogène pur**



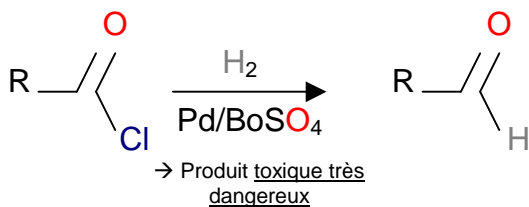
Cette réaction est excessivement difficile, elle ne s'effectue que dans des conditions très dures.

Y = Cl, OR', OCOR', NR₁R₂

► **Sur un nitrile**

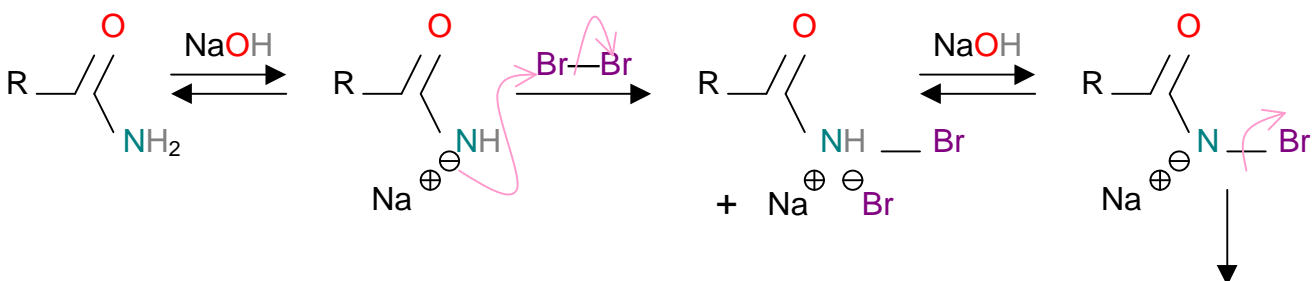


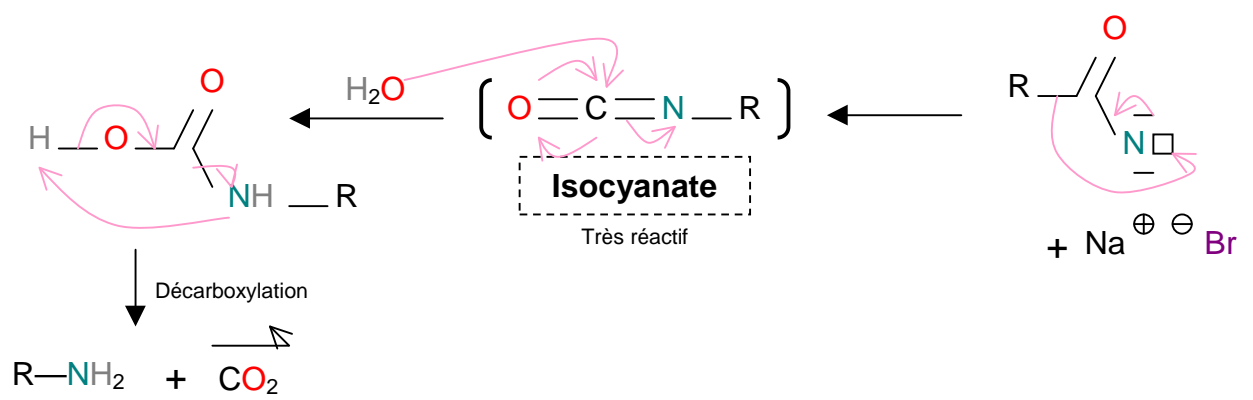
► **Sur un chlorure d'acide, avec certains désagréments ...**



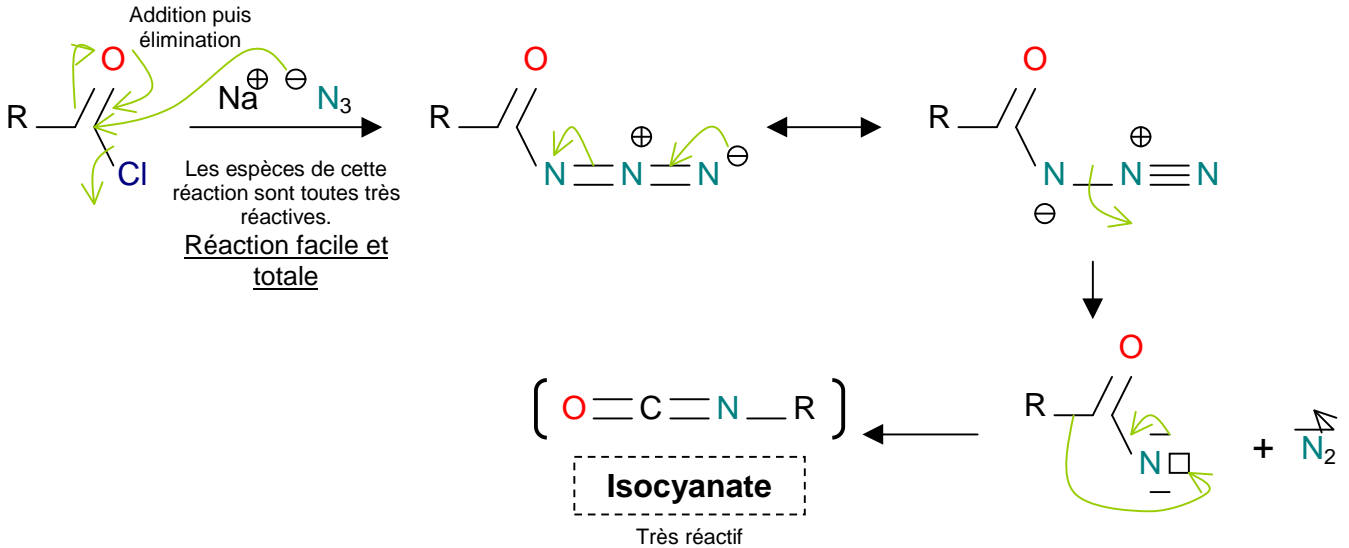
F. Réarrangements

1) Réarrangement de Hofmann





2) Réarrangement de Curtius

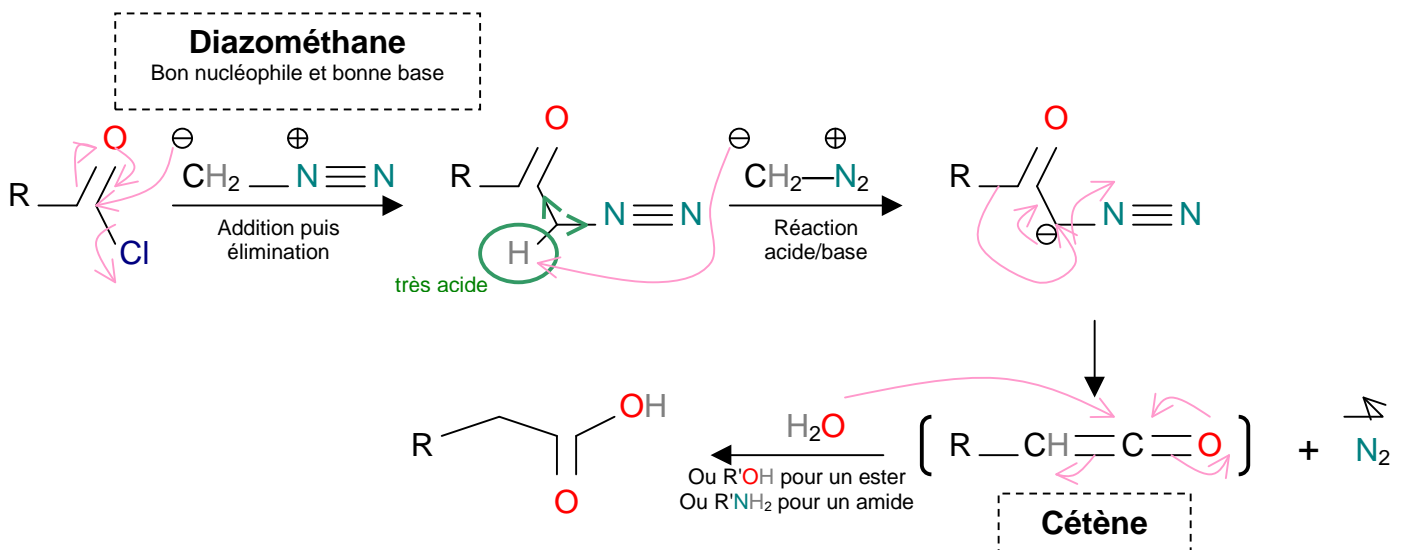


L'isocyanate peut ensuite être utilisé dans une autre réaction. On l'hydrolyse souvent pour obtenir l'amine correspondante. Il réagit aussi avec les alcools et les amines.

3) Réaction de Schmidt

C'est la même réaction que le réarrangement de Curtius, mais en utilisant à la place directement l'acide carboxylique. Cette réaction est moins facile car l'acide carboxylique est moins électrophile que le chlorure d'acide. Il vaut mieux le convertir d'abord pour effectuer un réarrangement de Curtius.

4) Réaction de Arnst-Eistert

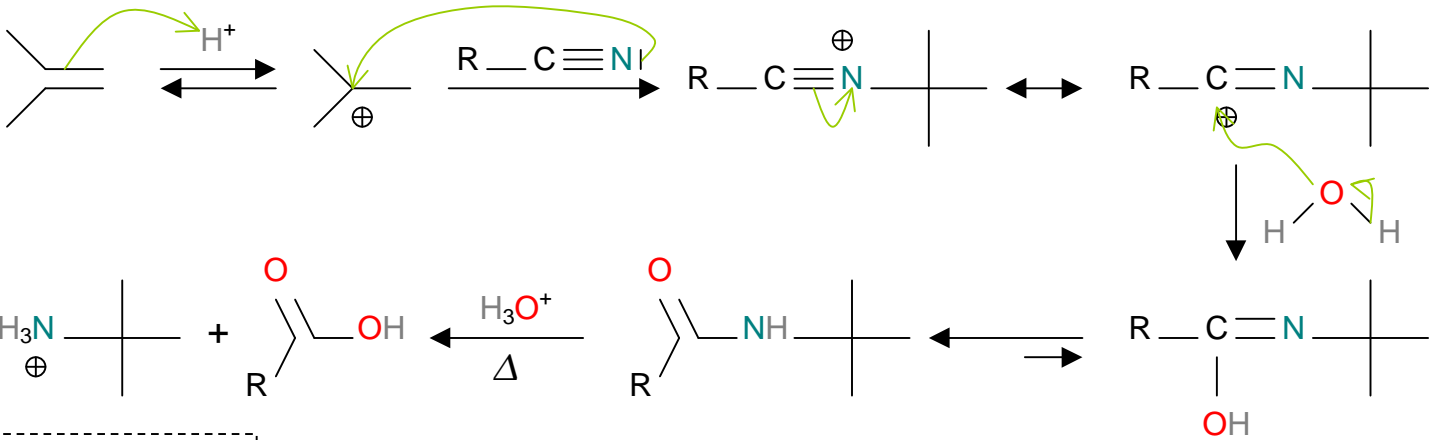


On obtient le même acide qu'au départ mais avec un carbone de plus.

G. Réaction de Ritter

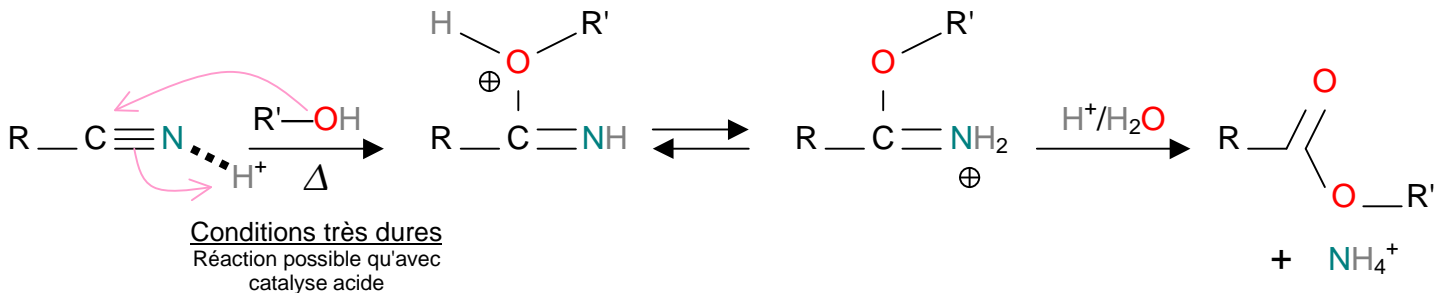
1) Alcènes et nitriles

Cette réaction permet de préparer des amines primaires encombrées.



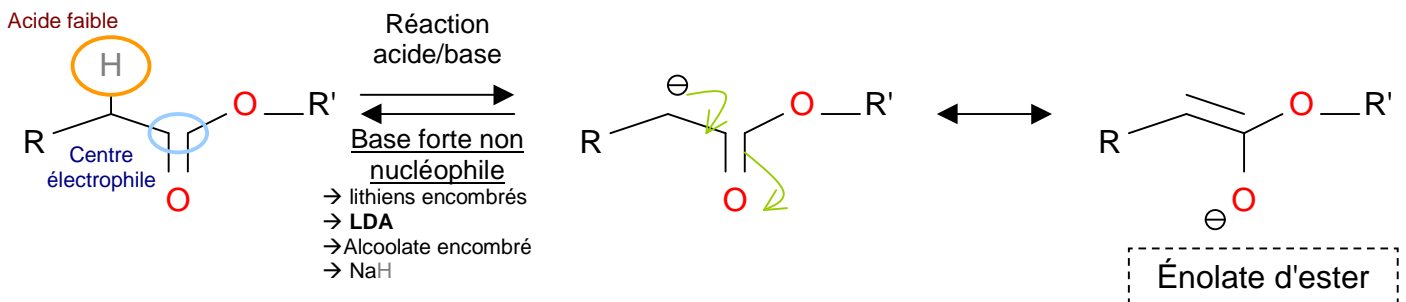
Tertbutylamine

2) Réaction Pinner



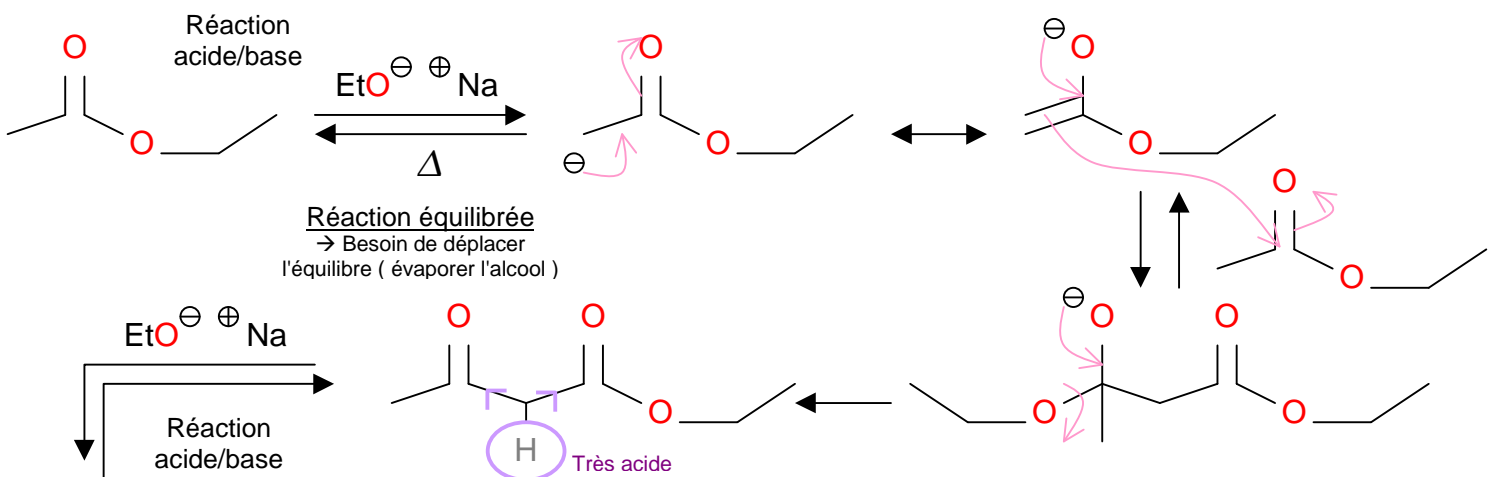
H. Réaction en α

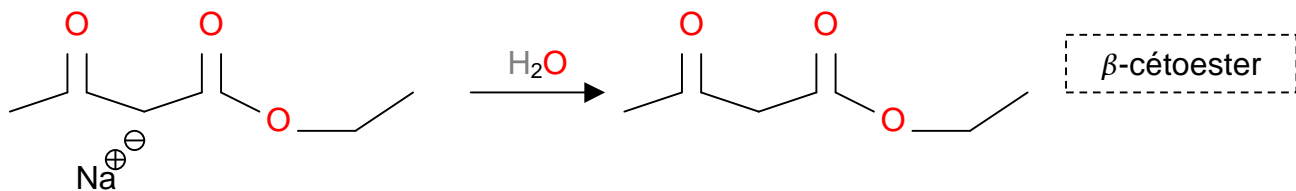
1) Énolates d'ester



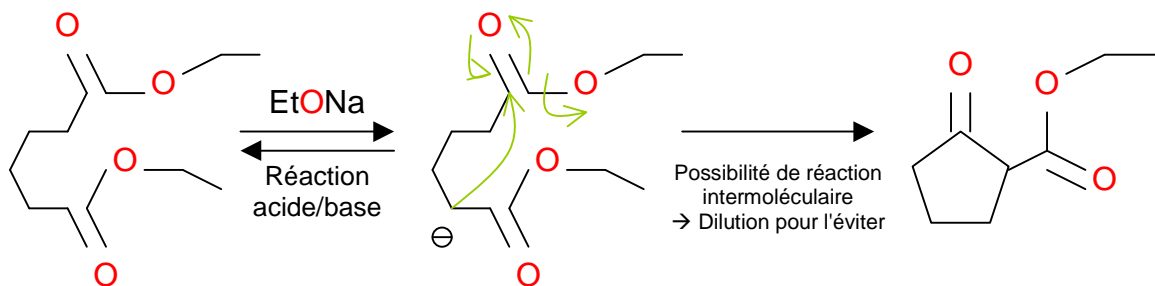
Remarque : On peut faciliter la réaction en ajoutant dans le milieu une espèce pour capturer H (un halogénure par exemple).

2) Réaction de condensation de Claisen

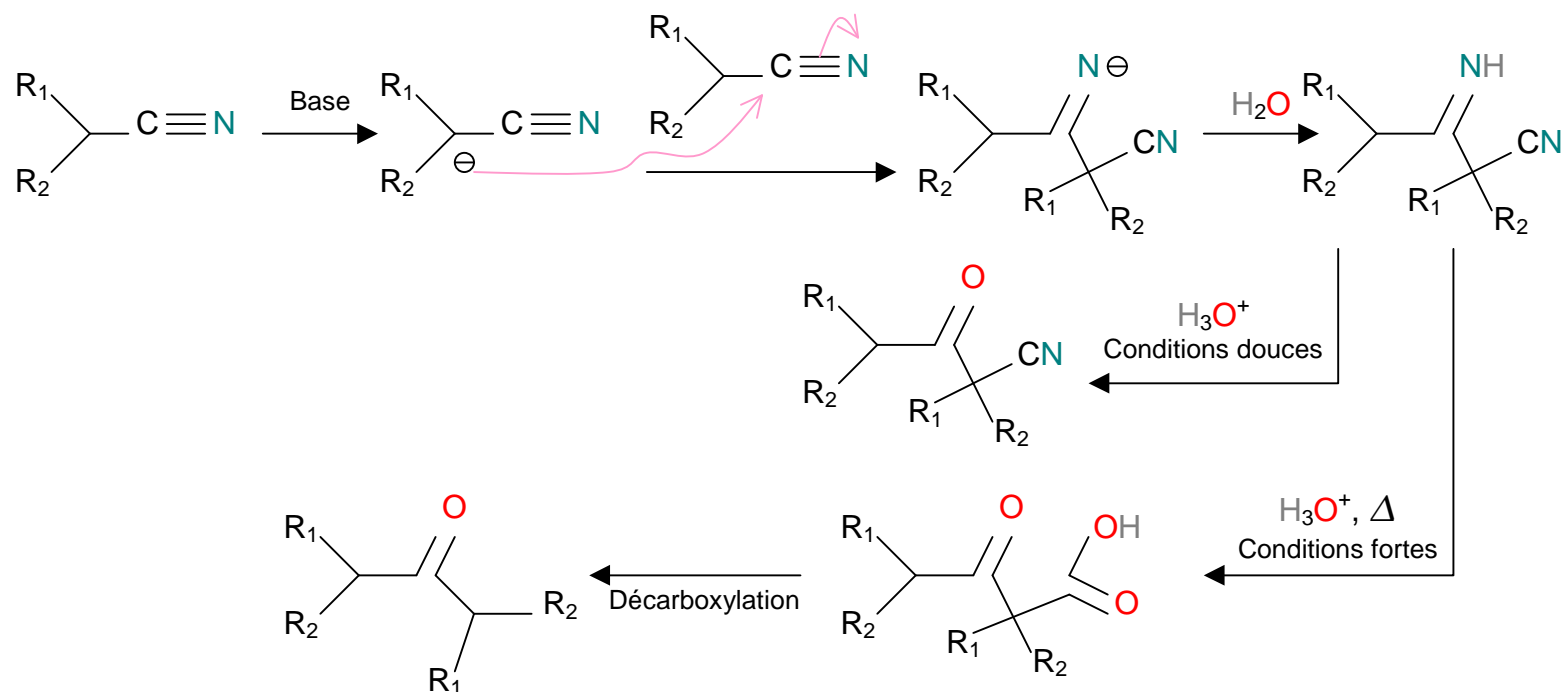




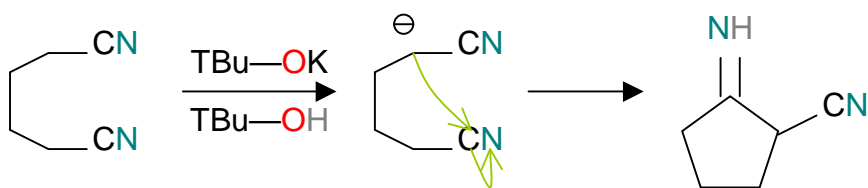
► **Cyclisation de Dieckmann**



3) Réaction de Thorpe

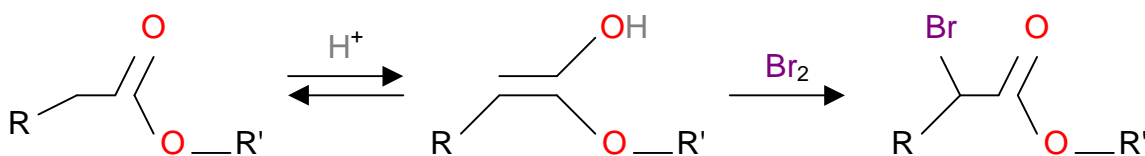


► **Cyclisation de Thorpe-Ziegler**

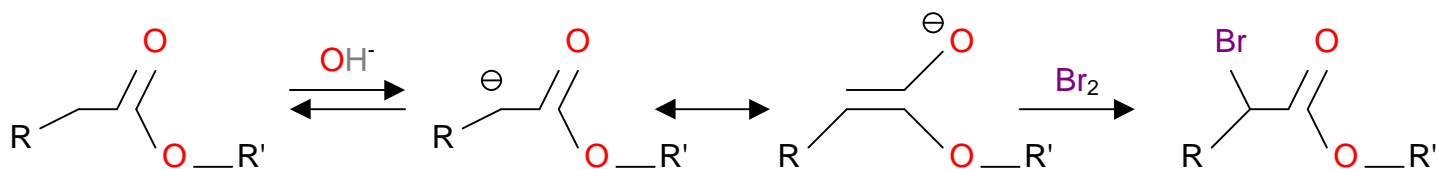


4) Halogénéation

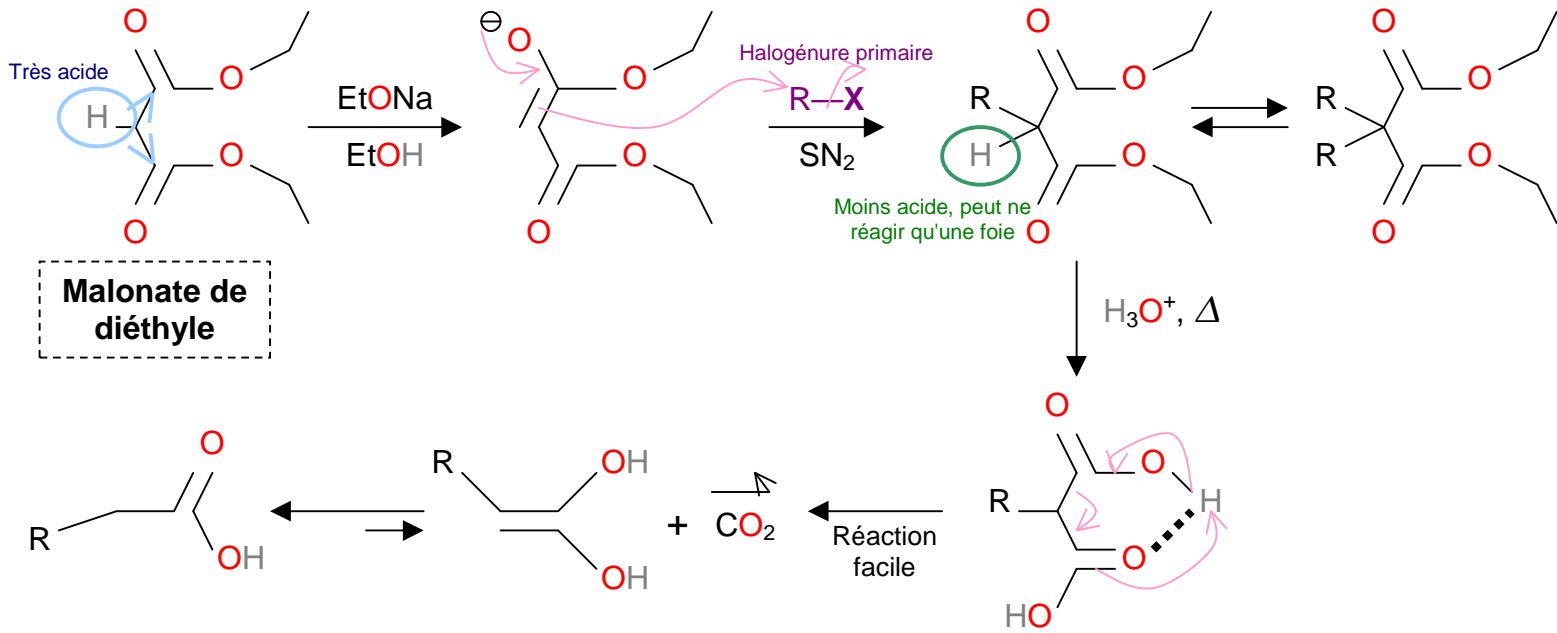
► **Acide**



► **Basique**



5) α -alkylation



La création d'un acide avec deux carbonnes en plus à partir d'un halogénure est possible :

