

Toute la chimie organique

Les mécanismes S_N1 , S_N2 , E2 et A_N

Chapitre 13: Analyse spectroscopique UV, visible et RMN

Chapitre 14: Oxydo-réduction en chimie organique

Chapitre 15: Activation de groupes caractéristiques

Activation du groupe hydroxyle

1. Activation nucléophile (alcools et phénols)
 - 1.1. Alcools et alcoolates/phénols et phénolates
 - 1.2. Synthèse de Williamson - formation d'étheroxydes
2. Activation électrophile (alcools seulement)
 - 2.1. Activation *in situ* par protonation
 - 2.1.1. L'ion alkyloxonium
 - 2.1.2. Transformation d'un alcool en dérivé halogéné par action de HX
 - 2.1.3. Déshydratation intramoléculaire des alcools - formation de dérivés éthyléniques
 - 2.1.4. Déshydratation intermoléculaire des alcools - formation d'étheroxydes
 - 2.2. Activation *ex situ* par formation d'esters sulfoniques
 - 2.2.1. Principe de l'activation - conversion d'un alcool en ester sulfonique (préparation)
 - 2.2.2. Formation d'un halogénoalcane, d'un époxyde (ou autres!) par S_N sur un ester sulfonique
 - 2.2.3. Formation d'un dérivé éthylénique par élimination sur un ester sulfonique

Activation du groupe carbonyle

1. Principe de l'activation électrophile du groupe carbonyle
2. Acétalisation des aldéhydes et des cétones
 - 2.1. Bilan et caractéristiques de la réaction
 - 2.2. Mécanisme
 - 2.3. Exemple de protocole
3. Hémiacétalisation du glucose

Chapitre 16: Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

1. Protection-déprotection
 - 1.1. Principe
 - 1.2. Les acétals, groupes protecteurs des carbonyles
 - 1.3. Les acétals, groupes protecteurs des diols 1,2 et 1,3
 - 1.4. Exemples de protection du groupe hydroxyle
2. Stratégie de synthèse - initiation à l'analyse rétrosynthétique
 - 2.1. Rétrosynthèse
 - 2.2. Stratégie de synthèse et chimie verte

Les capacités exigibles

Relier la longueur d'onde à l'énergie de la transition associée
Identifier, à partir du spectre IR et de tables, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique
Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages
Confirmer la structure d'une entité à partir de données IR ou/et RMN du proton
Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique
Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques
Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange

Identifier le cas échéant une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction
Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe
Déterminer le produit de la réduction d'un carbonyle par NaBH_4 et écrire le mécanisme en modélisant NaBH_4 par un ion hydrure
Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs

Comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes
Comparer la nucléophilie d'un alcool et d'un alcoolate (méthodes de formation de l'ion alcoolate à connaître)
Décrire et donner le mécanisme de la synthèse de Williamson
Expliquer le principe de l'activation électrophile d'un alcool *in situ* ou *ex situ*
Décrire et donner le mécanisme de la réaction de conversion de ROH en RX par action de HX
Décrire et donner le mécanisme de la réaction de déshydratation intramoléculaire des alcools tertiaires (E1)
Connaître l'existence d'une réaction de déshydratation intermoléculaire pour des alcools peu encombrés
Connaître l'intérêt et les conditions de conversion d'un alcool en ester sulfonique (mésylate et tosylate) – mécanismes hors programme
Convertir un ester sulfonique en RX par substitution nucléophile
Convertir un ester sulfonique en alcène par élimination
Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation
Décrire les conditions expérimentales de la mise en œuvre d'une acétalisation + mécanisme
Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose et interpréter l'isomérisation du glucopyranose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation

Identifier et justifier les étapes de protection-déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol
Savoir que l'on peut protéger un carbonyle ou un diol par conversion en acétal
Proposer ou justifier à l'aide d'une banque de réaction fournie une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle
Proposer une stratégie de synthèse pour une molécule simple
Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux

Les TP et fiches du cahier de TP au programme

TP 11 : Titrages redox

Fiche n°11 : Dosages et titrages

Ecrire la ou les équations des réactions support d'un titrage redox
Le cas échéant prévoir le caractère successif ou simultané de ces réactions
Ecrire la relation adéquate entre quantités de matière de réactifs titrés/titrants et en déduire une concentration ou un volume
Connaître le matériel nécessaire à un suivi potentiométrique
Interpréter un suivi potentiométrique ou colorimétrique

Exemples de questions de cours (liste non exhaustive !)

- Réduction d'un carbonyle
- Oxydation d'un alcool
- Préparation d'un ion alcoolate à partir d'un alcool
- Synthèse de Williamson
- Transformation d'un alcool en dérivé halogéné
- Déshydratation intramoléculaire des alcools
- Intérêt de la conversion d'un alcool en ester sulfonique
- Réaction d'acétalisation : caractéristique, montage Dean-Stark
- Protection/déprotection

Les chapitres au programme

Chapitre 10: Oxydo-réductionChapitre 11: Dissolution et précipitationChapitre 12: Diagrammes E-pH

1. Diagrammes E-pH: le principe

1.1. Exemples

1.2. Les frontières...

1.2.1. ...verticales, horizontales, obliques

1.2.2. Conventions aux frontières

2. Diagrammes E-pH: construction

2.1. Tracé du diagramme E-pH du fer

2.2. Tracé du diagramme E-pH du Cl

3. Diagrammes E-pH: "lecture"

3.1. Diagramme E-pH du Zn

Uniquement en PCS1a à partir de ce point

3.2. Diagramme E-pH du Cu

4. Diagramme E-pH de l'eau

5. Diagrammes E-pH: utilisation

5.1. Prévion de réactions - superposition de diagrammes

5.2. Stabilité d'une espèce dans l'eau

5.3. Dismutation d'une espèce

5.4. Limites des prévisions réalisées à l'aide d'un diagramme E-pH

Les capacités exigibles

Ecrire rapidement une demi-équation et une équation redox

Déterminer et utiliser les no

Définir le potentiel redox d'un couple

Calculer le potentiel redox d'un couple à l'aide de la formule de Nernst

Etudier quantitativement une pile (anode, cathode, polarité, réaction de fonctionnement, fem, capacité...)

Utiliser une échelle de potentiel standard pour repérer rapidement le meilleur oxydant ou réducteur du système

Construire le diagramme de prédominance ou d'existence associé à un couple, utiliser des diagrammes pour prévoir le caractère favorable ou non d'une réaction

Déterminer la constante d'un équilibre redox à partir des potentiels standard

Prévoir le sens d'évolution spontané d'un système et déterminer un état d'équilibre (réaction unique)

Identifier une réaction de dismutation ou de médiamentation

Déterminer une solubilité à partir d'un produit de solubilité

Prévoir l'état de saturation d'une solution

Savoir construire et utiliser un diagramme d'existence

Discuter de l'influence de la température sur la solubilité

Comprendre l'influence de l'effet d'ions communs sur la solubilité

Comprendre l'influence du pH sur la solubilité

Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données

Déterminer par le calcul la valeur de la pente d'une frontière

Retrouver en utilisant un point du diagramme un potentiel standard ou une constante d'équilibre

Justifier la position d'une frontière verticale

Uniquement en PCS1a à partir de ce point

Prévoir le caractère favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes E-pH

Discuter de la stabilité d'espèces dans l'eau

Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamentation en fonction du pH du milieu

Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques

TP 11 : Titrages redox

Fiche n°11 : Dosages et titrages

Ecrire la ou les équations des réactions support d'un titrage

Le cas échéant prévoir le caractère successif ou simultané de ces réactions

Ecrire la relation adéquate entre quantités de matière de réactifs titrés/titrants et en déduire une concentration ou un volume

Connaître le matériel nécessaire à un suivi potentiométrique

Interpréter un suivi potentiométrique ou colorimétrique

Exemples de questions de cours (liste non exhaustive !)

- Médimutation et dismutation
- Solution saturée – produit de solubilité
- Paramètres influençant la solubilité