

Programme des colles de chimie PC*

Semaine 7 : du lundi 15 au vendredi 19 novembre 2021

1 Additions nucléophiles suivies d'élimination : synthèses des esters uniquement

Mécanisme schématisé d'addition suivie d'une élimination sans ou avec activation par un acide.

Fonctions concernées : acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acides, esters, amides. Nomenclature (cas simples) et propriétés spectroscopiques (IR et RMN).

Synthèse d'esters : à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool (avec mécanisme, conditions expérimentales permettant un bon rendement), par activation *ex situ* (avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide : mécanismes à connaître).

2 Révisions de chimie organique de première année

Structure et représentation des molécules organiques, stéréochimie

Représentations topologique, de Cram, de Newman, perspective.

Descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E. Stéréoisomérisation de configuration : énantiomérisation, diastéréoisomérisation. Stéréoisomérisation de conformation (chaînes aliphatiques et cyclohexane). Ordre de grandeur de la barrière énergétique conformationnelle.

Séparation d'énantiomères et synthèse stéréosélective.

Analyses polarimétrique et spectroscopique

Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.

Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR, spectroscopie de RMN du proton.

Mécanismes en chimie organique

Substitution nucléophile, mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.

β -élimination E2; propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.

Compétition substitution - élimination.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique. Postulat de Hammond.

Addition nucléophile : organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone, CO_2 (avec conditions opératoires).

Activation de groupe caractéristique

Activation nucléophile des alcools et des phénols (formation d'alcoolates). Synthèse de Williamson.

Activation électrophile des alcools. Protonation (déshydratation avec mécanisme E1). Compétition entre substitution et élimination dans les déshydratations. Action de HX concentré. Formation d'esters sulfoniques (mésylates et tosylates), substitutions nucléophiles et éliminations sur ces esters sulfoniques.

Activation électrophile du groupe carbonyle : acétalisation (avec conditions expérimentales APTS et appareil de Dean-Stark, mécanisme). Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose. Mutarotation du glucose.

Protection de groupe caractéristique

Protection du groupe carbonyle par un diol.

Protection/déprotection du groupe hydroxyle par formation d'un éther-oxyde benzylique. Protection du groupe hydroxyle par formation d'éthers silylés (approche documentaire).

Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Identifier une interconversion entre groupes caractéristiques comme un processus d'oxydation ou de réduction, associer les demi équations d'oxydoréduction correspondantes.

Oxydation des alcools selon leur classe : principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires. Aucun oxydant n'est à connaître, seul le principe de la faisabilité de l'oxydation est à savoir.

Oxydation des alcènes : passage au diol par action catalytique de OsO_4 . Coupure oxydante par action d'un mélange $OsO_4/NaIO_4$ (oxydation de Lemieux-Johnson) : principe, conditions opératoires, intérêt.

Réduction des composés carbonylés en alcools par action du tétrahydroborate de sodium (conditions opératoires, mécanisme).

3 Applications du second principe de la thermodynamique à l'étude des transformations chimiques : évolution et équilibre

Voir programme précédent.