

Définitions S2PC.3

Extrait programme officiel PCSI

6 Réactivité, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse

6.2 Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

Niveau d'oxydation des espèces organiques

Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation.

Un exemple d'interconversion entre groupes caractéristiques : du groupe hydroxyalkyle au groupe carbonyle et inversement

Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.

Réduction du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones en alcools par action du tétrahydroborate de sodium : mécanisme réactionnel en modélisant l'ion tétrahydroborate comme un ion hydrure.

- Identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.
- Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe.
- Identifier le produit d'oxydation d'un alcool primaire à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.
- Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.

6.3 Activation de groupes caractéristiques

Activation nucléophile des alcools et phénols

Formation d'alcoolates par réaction acide-base ou d'oxydo-réduction.

Synthèse d'éther-oxyde par la méthode de Williamson ; mécanisme réactionnel.

Activation électrophile des alcools

Activation des alcools in situ par protonation :
– déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire ; régiosélectivité et stéréosélectivité éventuelles, mécanisme limite E1 ; compétition substitution/élimination dans le cas des alcools secondaires et tertiaires ;
– conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène, mécanismes limites.

- Comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes à l'aide d'arguments stériques.
- Comparer la nucléophilie d'un alcool et de sa base conjuguée.
- Choisir une base pour déprotoner un alcool ou un phénol à partir d'une échelle de pKa.
- Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique.
- Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.
- Comparer les réactivités des liaisons carbone-hétéroatome dans le cas des halogénoalcane, des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxonium.
- Prévoir les produits pouvant se former lors de la déshydratation d'un alcool, indiquer le ou les produits majoritaires.
- Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation in situ par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.

Activation électrophile des alcools (suite)

Formation et réactivité d'esters sulfoniques :

- conversion d'un alcool en ester sulfonique ;
- formation d'alcène par élimination sur un ester sulfonique, mécanisme ;
- formation d'espèces chimiques par substitution nucléophile sur un ester sulfonique ; mécanisme.

- Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation in situ par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.

Activation électrophile du groupe carbonyle

Acétalisation des aldéhydes et des cétones :

conditions expérimentales (APTS, appareil de Dean-Stark), mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide.

Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose, mécanisme limite.

- Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation.

- Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose.

- Interpréter l'isomérisation du glucopyranose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation.

6.4 Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

Protection – déprotection

Protection – déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol ; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide.

Protection – déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.

- Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes.

- Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.

- Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle.

- Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.

Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique

Schéma rétrosynthétique.

- Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible.

- Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.

- Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.