

## Spé PC\*: Chimie

### Programme du 18-11 au 23-11 c.-à-d. semaine n°12 du colloscope

#### Cours et exercices :

PCSI      Calculs de pH et dosages Acide-bases

PC    Création de liaison C–C **paragraphe 3.2 page 28**  
acidité des H en alpha de C=O et assimilés  
équilibre de tautomérie  
contrôle cinétique/thermodynamique pour la formation de l'énolate  
C-alkylation de cétone - régiosélectivité  
Réaction de Michael  
Aldolisation, Cétolisation, Crotonisation  
par extension : réaction de Claisen, Dieckman, annélation de Robinson...

la chimie orbitale n'est pas encore au programme - tout a été fait à l'aide des schémas de Lewis

#### Questions de cours à préparer

1. Effets thermiques en réacteur monobare
2. Cristaux ioniques : CsCl, NaCl, ZnS ; description et condition de stabilité
3. Équilibre céto-énolique

### 3. Transformations de la matière en chimie organique

Médicaments, produits phytosanitaires, matériaux polymères de synthèse aussi différents que les latex de peinture ou les boucliers thermiques des véhicules spatiaux : ces synthèses en chimie fine ou en productions de fort tonnage découlent d'une démarche d'ingénierie moléculaire s'appuyant entre autres sur les apports de la chimie organique. L'élaboration, l'identification et la caractérisation des structures et la prévision de la réactivité des entités relèvent de méthodes fondamentales dont les principes sont abordés dans les programmes de chimie des deux années.

Le programme de seconde année s'inscrit dans la continuité de celui de première année et poursuit les objectifs suivants :

- s'approprier la logique de la synthèse organique grâce aux compléments de formation relatifs aux conversions de groupes caractéristiques et à la création de liaison carbone-carbone ;
- consolider et compléter les connaissances des mécanismes fondamentaux et les capacités relatives à leur écriture à l'aide du formalisme des flèches courbes et des orbitales moléculaires.

~~L'enseignement de la chimie organique s'appuie sur les connaissances et capacités nouvellement acquises en thermodynamique et cinétique chimiques et exploite les modèles orbitaux de description des structures et de la réactivité, introduits dans la partie « Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité ». L'utilisation des orbitales frontalières permet la prévision des géométries d'approche des réactifs et, dans le cas où l'évolution du système est sous contrôle frontalier, la prévision de la structure du produit majoritaire dans la transformation. Les orbitales moléculaires sont systématiquement fournies aux étudiant-es. Le tableau à la fin de ce préambule et précédant le paragraphe 3.1, comporte des notions et capacités exigibles transversales et communes à toutes les transformations abordées dans les parties 3.1 et 3.2.~~

L'approche retenue privilégie l'aspect mécanistique et la stratégie de synthèse et non une présentation monographique, ceci afin de favoriser le raisonnement et la transférabilité dans des situations analogues, mais l'enseignant-e dispose de sa liberté pédagogique pour construire la progression de son choix.

Le programme de seconde année poursuit la volonté du programme de première année d'amener les étudiant-es à conduire une véritable réflexion sur la stratégie de synthèse : identification des groupes caractéristiques mis en jeu, analyse de la réactivité comparée des entités, interprétation de la nature et de l'ordre des étapes mises en oeuvre dans le cas d'une synthèse multi-étapes, analyse des choix expérimentaux.

L'élaboration d'une synthèse multi-étapes par les étudiant-es eux-mêmes peut se faire en autonomie à l'aide d'une banque de réactions fournie ou à l'aide des réactions qui figurent explicitement au programme. Les réactions indiquées dans la colonne de gauche doivent être connues et seuls les mécanismes explicitement inscrits sont exigibles et doivent pouvoir être écrits sans information supplémentaire. Pour ce qui concerne les propriétés acido-basiques, une table de  $pK_a$  sera systématiquement fournie.

Le cours et les activités s'appuient sur des exemples issus aussi bien des domaines de la chimie fine, de la chimie du vivant et de la chimie industrielle et permettent une sensibilisation aux principes de la chimie éco-responsable. À travers les capacités et contenus exigibles, sont développées des compétences générales qui pourront par la suite être réinvesties, consolidées et valorisées, parmi lesquelles :

- choisir le ou les modèle(s) pertinent(s) de description géométrique, électronique ou orbitale d'une entité pour rendre compte de sa réactivité ;
- utiliser des modèles de prédiction de l'évolution du système dans le cadre des transformations proposées ;
- pratiquer un raisonnement par analogie (analyse de réactivités et écriture de mécanismes) ;
- proposer une stratégie de synthèse à l'aide d'une banque de réactions ou des réactions au programme.

#### 3.2. Création de liaisons carbone-carbone

<b>Réactivité nucléophile des énolates</b> Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énoles.  C-alkylation en position alpha d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.	Représenter le(s) énoles isomères d'une espèce énolesable. Identifier un énoles et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère. Représenter la base conjuguée d'une espèce énolesable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie. Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolesable, les valeurs des $pK_a$ étant fournies.  Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énoles dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières. <del>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énoles.</del>
--	--

<p>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique. Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.</p>	<p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétole, un alpha-énal, une alpha-énone. Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétole) issu d'une aldolisation croisée. Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.</p>
<p>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétole) en présence d'une base, mécanisme E1cb, régiosélectivité.</p>	<p>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.</p>
<p>Réaction de Michael sur une alpha-énone ; mécanisme.</p>	<p><del>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.</del> Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une alpha-énone.</p>