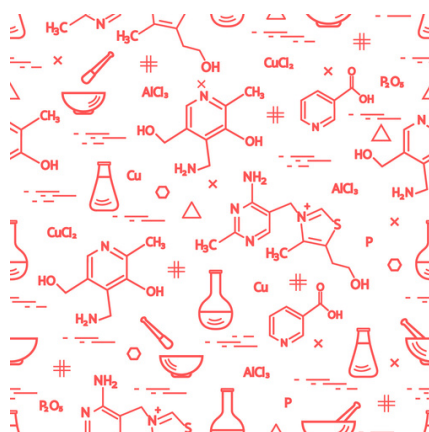


devoir de chimie



feuille de route



préparation du ds 6

SAVOIRS

- Reconnaître les groupements fonctionnels des alcools, aldéhydes, cétones, alcènes, esters, étheroxydes, et les dérivés RX
- Les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes
- Les alcools secondaires sont oxydés en cétones
- Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés « de façon ménagée ».

- Il est difficile de stopper l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes SAUF si l'oxydant est utilisé dans un milieu sans eau : comme cela, il ne sera pas oxydé en acide carboxylique.

- Les sels de chrome comme $K_2Cr_2O_7$ ou CrO_3/H_2SO_4 sont de bons oxydants.

- Les alcènes sont aussi oxydables et l'oxydation peut conduire à la rupture de la double liaison :
 - Un alcène peut être oxydé en diol vicinal par OsO_4 :
 - on passe de $C=C$ à $C(OH)-C(OH)$: c'est une SYN di-hydroxylation, qui est stéréospécifique.
 - Un diol peut être oxydé en composés carbonylés par l'action d'un oxydant comme $NaIO_4$
 - on passe de $C(OH)-C(OH)$ à $C=O$ et $O=C$ grâce à $NaIO_4$

- Un alcène peut être oxydé en composés carbonylés « directement » par l'action conjuguée de OsO_4 (catalyseur) et NaIO_4 (co-catalyseur et oxydant en excès) :
 - On passe alors de $\text{C}=\text{C}$ à $\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}=\text{C}$: c'est l'oxydation de Lemieux-Johnson.

□ NaBH_4 est un réducteur qui permet de réduire les aldéhydes en alcools primaires et les cétones en alcools secondaires. NaBH_4 contient le réactif nucléophile H^- , ion hydrure. LiAlH_4 « fonctionne » bien aussi mais il très réactif et donc peut sélectif.

□ Avec un dérivé RX , ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou H_2O ou tout autre BGP), on peut observer deux réactions :

- Une réaction de Substitution Nucléophile
 - De type $\text{S}_{\text{N}}1$ si le dérivé RX est primaire
 - De type $\text{S}_{\text{N}}2$ si le dérivé RX est secondaire
- Une réaction de β -élimination

□ Les réactions d'élimination sont gouvernées par la règle de Zaïtzev, elles sont régiosélectives.

□ Lors d'une réaction d'élimination E_2 , H et X doivent forcément être en position décalée Anti, c'est plus fort que la règle de Zaïtzev.

□ La $\text{S}_{\text{N}}1$ n'est pas stéréosélective car il y a passage par un carbocation plan

□ La $\text{S}_{\text{N}}2$ est stéréosécifique car le nucléophile attaque du côté opposé à la liaison C-X et il y a une inversion de configuration relative, ou inversion de Walden.

SAVOIRS-FAIRE

□ Identifier les sites électrophiles δ^+ , avides d'électrons et nucléophiles δ^- , donateurs d'électrons.

□ Les flèches partent toujours d'un doublet, les flèches partent toujours d'un doublet, les flèches partent toujours d'un doublet.

□ Savoir calculer le nombre d'oxydation d'un atome de carbone.

□ Savoir équilibrer une réaction d'oxydation ou réduction

- on ajuste une première demi-équation électronique avec H_2O , H^+ et e^-
- on ajuste la seconde demi-équation électronique avec H_2O , H^+ et e^-
- On combine les deux précédentes afin qu'il n'apparaisse pas d'électron dans l'équation-bilan.

□ Souvent :

- oxydation = perte de 2 H ou gain de 1 ou plusieurs O

- réduction = gain de 2 H ou perte de 1 ou plusieurs O
De type S_N1 si le dérivé RX est primaire
De type S_N2 si le dérivé RX est secondaire

Mécanisme S_N2 : bien aligné le groupe entrant (Nu) et le sortant de façon à illustrer parfaitement l'inversion de configuration relative (inversion de Walden, retournement du parapluie)

Savoir bien écrire une conformation chaise, écrire l'autre conformation chaise (chaise inversée).

Savoir écrire ou repérer X et H en position décalée ANTI pour observer le E2. Dans le cas d'un cyclohexane substitué, cela veut dire de toute façon H et X en position AXIALE et décalée anti. En fait, jamais d'élimination si H et X sont l'un ou/et l'autre en position équatoriale.

Prendre du recul pour observer une molécule réactive et ce qu'elle donne :

- quel groupement fonctionnel a été modifié ?
- dans quel chapitre 15, 16 ou 17 a-t-on rencontré cela ?
- écrire les mécanismes demandés en tenant compte de tout ce qui précède.

En TP :

reconnaître les étapes d'extraction, de lavage, de séchage, d'élimination du solvant, et éventuellement de recristallisation.