

Programme des colles de chimie PC*

Semaine 8 : du 22 au 26 novembre 2021

1 Additions nucléophiles suivies d'élimination

L'approche documentaire sur la synthèse peptidique n'est pas encore vue.

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).

Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.

Hydrolyses acide et basique des esters et des amides : conditions opératoires. Mécanisme limite de la saponification.

Justifier le choix des conditions opératoires retenues pour la synthèse des amides.

Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant la protection d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe amino.

Déduire de la structure d'un polyester ou d'un polyamide la formule du ou des monomères correspondants et réciproquement.

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 $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ (oxydation de Lemieux-Johnson) : principe, conditions opératoires, intérêt.

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

Questions de cours sur le programme de chimie organique de première année

Colles des semaines du 22/11 et du 29/11/21

Attention, ces questions de cours ne couvrent pas la totalité du cours de première année, elles ciblent des réactions à connaître avec mécanisme. Leur préparation doit être complétée par des révisions plus complètes de l'ensemble du cours.

Chaque question devra être illustrée d'un exemple avec de « vraies » molécules choisies pour illustrer les éventuelles propriétés de régio- ou stéréosélectivité. Éviter de se limiter à des écritures génériques telles que R-X...

1. Réactions de substitution nucléophile bimoléculaire : mécanisme, profil énergétique, aspects cinétiques et stéréochimiques.
2. Réactions de substitution nucléophile monomoléculaire : mécanisme, profil énergétique, aspects cinétiques et stéréochimiques.
3. Réactions de β -élimination bimoléculaire : mécanisme, profil énergétique, propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.
4. Réaction d'un organomagnésien mixte avec un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : bilan de la réaction, conditions opératoires, mécanisme et intérêt en synthèse.
5. Synthèse de Williamson d'un éther-oxyde : bilan, conditions opératoires et mécanisme.
6. Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : conditions opératoires, régiosélectivité, stéréosélectivité et mécanismes.
7. Conversion d'un alcool en halogénoalcane par une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène : conditions opératoires et mécanismes.
8. Formation d'un alcène par élimination basique sur un mésylate : conditions opératoires et mécanisme.
9. Formation d'un halogénoalcane par substitution sur un tosylate ou un mésylate : conditions opératoires et mécanisme.
10. Formation d'un époxyde par substitution intramoléculaire : conditions opératoires et mécanisme.
11. Réduction des composés carbonylés en alcool : conditions opératoires et mécanisme.
12. Protection du groupe carbonyle par un diol (et réciproquement) : conditions opératoires et mécanisme ;
13. Hydrolyse acide d'un (a)cétal : conditions opératoires et mécanisme ;
14. Protection du groupe hydroxyle par formation d'un éther-oxyde benzylique : conditions opératoires et mécanisme des étapes à mettre en œuvre ;
15. Clivage d'un étheroxyde benzylique : par hydrogénolyse (conditions opératoires) ou par action de l'acide bromhydrique/iodhydrique (conditions opératoires et mécanisme).