

Révisions PCSI**CHIMIE ORGANIQUE**

Ce travail est à faire en 2 étapes :

1. **auto-évaluation** : avec vos seuls souvenirs (ou après vos révisions), **en bleu ou en noir**;
2. **auto-correction** : vérifier et compléter ce questionnaire au moyen de votre cours, **en vert**;

Je vérifierai simplement si le travail a été fait sérieusement (après auto-correction, aucune erreur ne doit subsister...), mais il est important de faire **vous-même** le bilan de ce que vous maîtrisez ou non.

I. Structure des entités chimiques organiques

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Isomérisation de constitution. Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle. Représentation de NEWMAN. Représentation topologique.	Comparer la stabilité de plusieurs conformations. Interpréter la stabilité d'un conformère donné.
Stéréoisomérisation de configuration : chiralité, énantiomérisation, diastéréoisomérisation descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E. Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de BIOT.	Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes. Déterminer la relation d'isomérisation entre deux isomères. Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné. Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique en utilisant l'activité optique.
Séparation de diastéréoisomères et d'énantiomères.	Citer des analogies et différences de propriétés entre des diastéréoisomères et des énantiomères. Reconnaître des protocoles de séparation de stéréoisomères.

Q1.1 : Définir un *centre stéréogène*. Lister deux types de centre stéréogène et les définir.

Q1.2 : Définir un *objet chiral*. Donner des exemples de la vie de tous les jours et des exemples en chimie.

Q1.3 : À quelles conditions sur un élément de symétrie une molécule est-elle chirale?

Q1.4 : Définir le *stéréodescripteur* (ou la configuration absolue) d'un carbone stéréogène (asymétrique).

Q1.5 : Définir des *stéréoisomères de configuration*. Préciser les deux types de stéréoisomérisation de configuration. Donner des exemples.

Q1.6 : Définir un *composé méso*. Donner un exemple.

Q1.7 : Définir le *pouvoir rotatoire* (avec des mots).

Q1.8 : Énoncer la loi de BIOT en précisant les noms et unités des grandeurs intervenant dans cette loi.

Q1.9 : Quel lien existe entre le pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères ?

Q1.10 : Définir un *racémique*. Expliquer ce qu'est le *dédoublément* d'un racémique.

II. Réactivité des espèces organiques

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels. Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile.	Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.
Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, molécularité, complexe activé, intermédiaire réactionnel.	Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé. Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs. Donner la loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire.
Formalisme des flèches courbes.	Utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.
Synthèse organique en laboratoire Déroulement expérimental d'une synthèse organique : étapes de transformation, de séparation, de purification et de caractérisation. Détermination du rendement.	Mettre en œuvre un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire. Justifier et réaliser les différentes étapes de cette synthèse.

QII.1 : Définir une espèce chimique *nucléophile*. Donner des exemples.

QII.2 : Lister les facteurs pouvant favoriser la nucléophilie.

QII.3 : Définir une espèce chimique *électrophile*. Donner des exemples.

QII.4 : Lister des facteurs pouvant favoriser l'électrophilie.

Q11.5 : Préciser la différence entre une réaction chimique et un mécanisme réactionnel.

Q11.6 : Définir le concept de *sélectivité*. Donner la liste des différentes sélectivités pouvant être rencontrées et les définir.

Q11.7 : Définir la *stéréospécificité*.

Q11.8 : Définir les *contrôles thermodynamique* et *cinétique*. Sur quel facteur peut-on jouer pour favoriser l'un ou l'autre?

Q11.9 : Définir l'*effet inductif*. Donner des exemples.

Q11.10 : Définir l'*effet mésomère*. Donner des exemples.

III. Modification de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.	Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N2 ou S_N1 par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction. Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile. Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité. Utiliser le postulat de HAMMOND pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une S_N1 .
β -élimination ; mécanisme limite E2, propriétés stéréochimiques, régiosélectivité.	Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β -élimination sur un halogénoalcane acyclique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

QIII.1 : Expliquer les propriétés particulières de la liaison C–X (avec X un halogène).

QIII.2 : Définir la notion de *nucléofuge*. Donner des exemples. Quels sont les critères qui favorisent la nucléofugacité?

QIII.3 : Écrire le bilan d'une substitution nucléophile.

QIII.4 : Sur des exemples judicieusement choisis, donner le mécanisme d'une S_N1 et celui d'une S_N2 .

QIII.5 : Tracer les profils réactionnels (en n'oubliant pas le titre des axes!) des deux exemples de la question précédente.

QIII.6 : Énoncer la loi de vitesse d'une S_N1 et celle d'une S_N2 .

QIII.7 : Lister les facteurs favorables à un mécanisme S_N1 . Même question pour la S_N2 .

QIII.8 : Écrire le bilan d'une β -élimination.

QIII.9 : Sur un exemple judicieusement choisi, donner le mécanisme d'une β -E2.

QIII.10 : Énoncer la règle de ZAITSEV.

IV. Synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Organomagnésiens mixtes : propriétés nucléophiles ; préparation à partir des espèces halogénées ; inversion de polarité (<i>Umpolung</i>) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée. Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.	Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique. Décrire et mettre en œuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone-carbone. Justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.

QIV.1 : Définir un *organomagnésien mixte*. Donner des exemples.

QIV.2 : Écrire l'équation de réaction d'une synthèse d'un organomagnésien mixte à partir d'un haloalcano.

QIV.3 : Lister les propriétés que doit présenter le solvant choisi pour la synthèse d'un organomagnésien. Donner des exemples.

QIV.4 : Expliquer en quoi la synthèse d'un organomagnésien est qualifiée d'*umpolung* (inversion de polarité) et pourquoi ceci est intéressant en synthèse organique.

QIV.5 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un dérivé carbonylé (aldéhyde et cétone).

QIV.6 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien mixte sur du dioxyde de carbone.

V. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Niveau d'oxydation des espèces organiques Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation.</p> <p>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.</p> <p>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.</p>	<p>Identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.</p> <p>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.</p> <p>Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.</p>

QV.1 : Définir la *classe* d'un alcool. Donner les différentes classes possibles accompagnées d'un exemple dans chaque cas.

QV.2 : Décrire le comportement d'un alcool en milieu oxydant.

QV.3 : Que donne la réduction d'un dérivé carbonyle en présence de tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) ? Donner le mécanisme simplifié de cette réaction.

VI. Activation de groupes caractéristiques

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Activation nucléophile des alcools et phénols Formation d'alcooates par réaction acide-base ou d'oxydo-réduction.</p>	<p>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 pK_a.</p>
<p>Synthèse d'éther-oxyde par la méthode de WILLIAMSON ; mécanisme réactionnel.</p>	<p>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.</p>
<p>Activation électrophile des alcools Activation des alcools in situ par protonation :</p> <ul style="list-style-type: none"> 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. <p>Formation et réactivité d'esters sulfoniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> 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. 	<p>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.</p>

QVI.1 : Montrer que les alcools et les phénols sont à la fois des acides de BRØNSTED et des nucléophiles.

QVI.2 : Montrer que les phénols sont plus acides que les alcools.

QVI.3 : Expliquer **deux** méthodes pour activer la nucléophilie d'un alcool ou d'un phénol.

QVI.4 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme d'une synthèse de WILLIAMSON sur un exemple judicieusement choisi.

QVI.5 : Montrer que les alcools présentent des propriétés électrophiles. Proposer deux méthodes pour activer l'électrophilie d'un alcool.

QVI.6 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la transformation d'un alcool en halogénoalcane en milieu acide.

QVI.7 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la déshydratation d'un alcool.

VII. Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Protection-déprotection</p> <p>Protection-déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol ; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide.</p> <p>Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.</p>	<p>Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes.</p> <p>Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multiétapes.</p> <p>Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle.</p> <p>Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.</p>
<p>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique</p> <p>Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible.</p> <p>Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.</p> <p>Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>

QVII.1 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la synthèse d'un acétal à partir d'un diol et d'un composé carbonylé.

QVII.2 : Décrire le caractère thermique de la transformation d'un diol en un acétal. Comment optimiser cette transformation? Donner deux exemples.

QVII.3 : Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la déprotection d'un acétal.

VIII. Techniques spectroscopiques de caractérisation

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance.</p>	<p>Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée. Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.</p>
<p>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton</p> <p>Notions de déplacement chimique, de constante de couplage, d'intégration. Couplages du premier ordre A_mX_p et $A_mM_pX_q$.</p>	

QVIII.1 : Relier l'énergie $\Delta\mathcal{E}$ d'un photon et la longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé. Nommer et donner l'unité des grandeurs introduites.

QVIII.2 : Relier la fréquence ν_{IR} d'un rayonnement infrarouge (IR) absorbé, la constante de raideur k du ressort que modélise une liaison covalente et μ la masse réduite. Définir proprement chaque grandeur introduite en précisant l'unité.

QVIII.3 : Indiquer les nombres d'onde caractéristiques de l'élongation des liaisons C–H, O–H et C=O.

QVIII.4 : Définir deux *protons équivalents*. Donner des exemples.

QVIII.5 : Définir une *constante de couplage*.

QVIII.6 : À l'aide d'un schéma et d'une phrase (ou plusieurs!), expliquer la règle du $(n + 1)$ -uplet.