

Structure des molécules organiques / stéréochimie - Révisions

Programme de la semaine 13 +

Spectroscopie IR et spectrométrie RMN¹H

Se reporter au fichier : RStructure des molécules organiques

+

Introduction à la réactivité des molécules organiques :

Programme de la semaine 13

+

Réaction de Diels -Alder : la totalité du programme

Semaine 13 :

Familles fonctionnelles en chimie organique. Aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations de la matière en chimie organique. Sites électrophiles et nucléophiles des réactifs. Modélisation de la géométrie des approches des réactifs.	Identifier dans une entité donnée les familles fonctionnelles suivante : alcène, alcyne, halogénoalcane, alcool, ester sulfonique, 1,2-diol , éther-oxyde, époxyde, hémiacétal, acétal, amine, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amide, chlorure d'acyle, anhydride d'acide. Discuter des aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations effectuées à l'aide de données tabulées et de résultats expérimentaux. Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs à l'aide de leurs structures de Lewis ou de leurs orbitales frontalières. Prévoir ou justifier la géométrie privilégiée d'approche de réactifs à partir de leurs orbitales frontalières fournies.
--	---

Prévision de la réactivité Approximation des orbitales frontalières.	Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion). Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières. Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.
---	--

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réaction de Diels-Alder Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder). Réaction de rétro-Diels-Alder.	Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques , stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique

Mécanisme réactionnel

Définition :

- Description d'une réaction à l'échelle microscopique .

Rappel : L'équation bilan est la description à l'échelle macroscopique

- Succession d'étapes (actes) élémentaires permettant d'interpréter la transformation des réactifs en produits

Ecriture d'un mécanisme réactionnel en chimie organique

Extrait des sujets et des rapports des épreuves de concours :

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées devront obligatoirement être des formules de Lewis et faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Les molécules présentées dans cette partie étant assez complexes, l'écriture des mécanismes, lorsqu'elle est demandée dans la question, pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R''...).

❖X, PC, 2022

Une attention particulière devrait être concentrée sur les mécanismes réactionnels qui souffrent fréquemment d'un manque de rigueur d'écriture (sens des flèches, nature des atomes impliqués...).

❖Mines-Ponts

PC, 2022 (Sujet) : Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissant.

PC, 2024

Le jury rappelle que dans les mécanismes, les sous-produits doivent être indiqués. Par ailleurs, les mécanismes ne peuvent s'écrire directement avec des groupements comme -Ts ou -OMOM si ces derniers sont impliqués dans les mécanismes demandés.

Q3 - La réaction est une hémiacétalisation, pas une acétalisation. La réaction étant renversable, une double flèche était attendue à chaque étape du mécanisme. L'absence de flèches courbes, de doublets non liants ou de lacunes électroniques est bien évidemment sanctionnée .

Q23 - On ne peut pas se contenter de donner un mécanisme en une étape pour gagner du temps. L'écriture de tous les actes élémentaires était nécessaire .

❖Centrale PC, 2024 : Le candidat pourra adopter une représentation simplifiée des molécules lors de l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique.

3. Le mécanisme réactionnel est souvent bien écrit. Le formalisme des flèches courbes est maîtrisé par de nombreux candidats. Le jury attire néanmoins l'attention sur la rigueur. En effet, les actes élémentaires doivent être équilibrés en atomes et en charges

❖CCINP, PC

Rapport 2024 : En chimie organique, les mécanismes réactionnels ont été globalement écrits de manière rigoureuse. Toutefois, dans certaines copies les actes élémentaires ne sont pas correctement équilibrés .

◉ Descripteur stéréochimique d'un carbone stéréogène :

Il est impératif de donner le classement CIP des 4 substituants, la justification de ce classement suppose un schéma de type arborescence.

Le sens de rotation doit aussi être précisé.

Rapport Mines Ponts PC 2023 :

Q25 - Les candidats se contentent trop souvent de donner le nombre de centres stéréogènes sans préciser lesquels.

Q26 - Le classement des groupements selon les règles CIP ne suffisait pas à justifier de la configuration. **Il fallait montrer le sens de rotation autour des carbones asymétriques.**

Rapport CCINP, PC, 2024

Q27. Le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog est généralement très bien fait, **avec une arborescence correcte**. Il y a toutefois quelques erreurs dans la détermination des stéréodescripteurs. Le choix de passer au rang supérieur pour analyser la priorité des atomes n'est pas toujours maîtrisé ainsi C(H,C,C) serait moins prioritaire que C(H,H,C(O,C,H)). Quelques candidats continuent à citer l'électronégativité comme justification des règles CIP.

Centrale PC 2024

28. Les stéréodescripteurs ont en grande majorité été correctement attribués. Une **justification rigoureuse** basée sur l'application des règles de Cahn, Ingold et Prelog était attendue pour obtenir l'intégralité des points.

29. Les atomes de carbone stéréogènes n'ont pas toujours été correctement dénombrés. Beaucoup de candidats ont repéré que la liaison double C=C est dissymétrique mais moins ont repéré qu'étant intracyclique, elle ne doit pas être comptée comme un élément stéréogène. Par ailleurs, **il aurait été souhaitable de vérifier que la molécule ne présente aucun centre ou plan de symétrie pour appliquer la formule 2ⁿ.**

◉ Analyse des signaux d'un spectre RMN¹H

Mines Ponts PC 2024

Q20 - Comme les années précédentes, nous rappelons que l'attribution correcte des signaux aux protons de la molécule est insuffisante. En particulier, il faut préciser quels sont les protons voisins d'un groupe de protons donné pour justifier entièrement la multiplicité.