
LC 9

CHIMIE MOLÉCULAIRE

(chimie organique, chimie inorganique moléculaire, relations structure-propriétés)

Sujets possibles :

CARBOCATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Réactivité des dérivés éthyléniques

I - Substitutions nucléophiles

1) SN1 et SN2

(pour les deux : mécanisme, profil réactionnel et stéréochimie)

2) Choix de l'un des mécanismes limite : rôle du carbocation

II - Addition nucléophile : de l'alcène à l'alcool

1) Activation électrophile de l'alcène en milieu acide

2) Addition nucléophile de l'eau

2) Régiosélectivité (*règle de Markovnikov*)

CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Activation de fonctions

I - Activation des alcools

1) Activation nucléophile (*alcooates*)

(a) Par action de bases fortes

(b) Par emploi d'un métal alcalin

2) Activation électrophile

(a) Passage par $R-OH_2^+$

(b) Passage par un ester sulfonique

II - Activation électrophile des carbonyles

1) Activation par protonation in situ

2) Application : l'acétalisation

3) Optimisation du rendement : conditions expérimentales (*Dean-Stark, etc...*)

COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

E.I. Géométrie des complexes

I - Vers une description de la structure électronique des complexes

1) Théorie du champ cristallin

2) Théorie du champ de ligand

II - OM sigma des complexes : application à la géométrie

1) Complexes octaédriques

2) Complexes tétraédriques

CONSTRUCTION DU SQUELETTE CARBONÉ

E.I. Réactivité en alpha des dérivés carbonyles et des dérivés d'acide

I - Carbonyles, énols, énolates : structures et réactivité

(parler, en introduction de cette partie, de l'équilibre céto-énolique)

1) Obtention de l'énolate par déprotonation

2) Régiosélectivité (*énolate cinétique ou thermodynamique*)

3) Réactivité duale des énolates

(carbone nucléophile (*i.e.* contrôle orbitalaire) ou oxygène nucléophile (*i.e.* contrôle de charge))

II - Formation de liaisons C-C par utilisation d'énolates

1) Réaction d'alkylation

- 2) Réaction d'aldolisation/crotonisation
- 3) Réaction de Michael

RELATION STRUCTURE/PROPRIÉTÉS EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Isomères

I - Isomérisation

- 1) Isomères de constitution
- 2) Stéréoisomères
 - a) Diastéréoisomères
 - b) Enantiomères

II - Propriétés des énantiomères

- 1) Propriétés physiques
- 2) Propriétés chimiques
- 3) Propriétés biologiques (*e.g. récepteurs olfactifs ou thalidomide*)

III - Propriétés des diastéréoisomères

- 1) Propriétés physico-chimiques
- 2) Exemple : acides fumarique et maléique

On peut éventuellement moduler par ajout d'une partie :

III - Stéréodescripteurs

- 1) Stéréodescripteur R ou S
- 2) Stéréodescripteur Z ou E

CHIMIE DES RADICAUX

E.I. Réactions en chaîne

I - Les radicaux : généralités

- 1) Définition et types de radicaux (*radicaux neutres, anions, cations, et di-radicaux*)
- 2) Stabilité et réactivité

II - Application en synthèse organique

- 1) Réactions en chaîne (*voir Bruckner p.33*)
 - (a) Initiation
 - (b) Propagation
 - (c) Terminaison
- 3) Un outil puissant (*e.g. conditions de Birch, cf. Clayden p.628*)
 - (a) Bilan de la réaction
 - (b) Contrôle de la régiosélectivité

On peut également aborder la réaction de Barton McCombie, l'isomérisation de l'acide fumarique/maléique ou la polymérisation radicalaire.

COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Addition comparée sur un composé carbonyle α - β -insaturé

(Pour l'exemple voir Tec&Doc PC p.513)

I - Un cas simple : addition nucléophile d'un magnésien sur un composé carbonyle

- 1) Description de la réactivité
- 2) Addition nucléophile sur un composé carbonyle (*aldéhyde, cétone, CO₂*)
- 3) Préparation in situ

II - Généralisation : réactivité de composés organométalliques sur des carbonyles α - β -insaturés

- 1) Magnésiens
- 2) Lithiens
- 3) Cuprates

Conclusion : bilan comparatif

CONSTRUCTION DU SQUELETTE CARBONÉ

E.I. Cyclisation

I - La réaction de Diels-Alder

- 1) Présentation de la réaction
 - 2) Conformation réactive du diène (*cis*)
 - 3) Mécanisme (*acte élémentaire !*)
- II - Aspects thermodynamiques et cinétiques
- 1) Réversibilité de la réaction
 - 2) Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique (*contrôle cinétique orbitalaire*)
 - 3) Exemple : réaction entre le butadiène et l'éthylène
- III - Aspects stéréochimiques
- 1) Stéréosélectivité
 - 2) Stéréospécificité (*règle de l'endo*)

Mentionner en ouverture ou en intro les autres types de cyclisation

GROUPEMENTS PROTECTEURS EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Les diols

I - L'acétalisation

- 1) Présentation
- 2) Mécanisme

(expliciter le rôle particulier des diols qui favorisent la réaction car formation de liaisons intramoléculaires)

- 3) Déplacement de l'équilibre

II - Les éther-oxydes (benzyliques -OBn)

- 1) Présentation
- 2) Protection
- 3) Déprotection

III - Les éthers silylés

- 1) Présentation
- 2) Protection et sélectivité
- 3) Déprotection et sélectivité

UTILISATION DE COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

E.I. Métathèse

I - Métathèse des alcènes (ou oléfines)

- 1) Présentation générale et type de catalyseurs employés
- 2) Métathèse croisée (cross metathesis)
- 3) Métathèse par fermeture de cycle (ring closing metathesis)

II - Couplage croisés

- 1) Concept général et exemples
- 2) Étapes élémentaires
- 3) Étude d'un cycle catalytique (*au choix*)

SÉLECTIVITÉ EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Induction asymétrique

I - Cas de deux réactifs achiraux

- 1) Utilisation d'auxiliaires chiraux
- 2) Utilisation de catalyseurs chiraux

II - Cas d'un mélange racémique

- 1) Résolution via le passage par des diastéréoisomères
- 2) Résolution cinétique

SYNTHÈSE TOTALE ET ANALYSE RÉTROSYNTHÉTIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE

E.I. Formalismes de l'analyse rétrosynthétique

I - De l'intérêt d'une chimie bio-mimétique

- 1) S'inspirer du vivant
- 2) S'inscrire dans une démarche durable
 - (a) Les 12 principes de la chimie verte

- (a) Facteur E
- (b) Économie d'atomes

II - Stratégie synthétique

- 1) Synthèses linéaires ou convergentes
- 2) Synthons/chirons et équivalents synthétiques
- 3) Biomimétisme : les réactions domino (ou cascade) (*réactions "one-pot"*)

CHIMIE INORGANIQUE MOLÉCULAIRE

E.I. Stratégies de synthèse de complexes de métaux de transition

I - Constitution de l'édifice

- 1) Le ligand (*denticité, hapticité*)
- 2) Le métal
- 3) La liaison métal-ligand (*ligand σ -donneurs, π -donneur, π -accepteur*)

II - Stabilité et labilité du complexe

- 1) Aspects thermodynamiques
(*constantes de formation et de dissociation, effet des ligands macrocycliques ou polydentates*)
- 2) Aspects cinétiques (*effet trans notamment*)