

北京化工大学攻读硕士学位研究生入学考试

《有机化学》考试大纲

一. 课程名称、对象

名称：有机化学

对象：化工与材料等专业硕士研究生入学考试用

二. 考试大纲内容

1. États physiques et Classification périodique des éléments

Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique.

Électrons de cœur et de valence.

Électronégativité.

2. Description des entités chimiques moléculaires

Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique.

Liaison covalente localisée et délocalisée.

Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.

Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique.

Méthode VSEPR.

Liaison polarisée.

Molécule polaire.

Moment dipolaire.

3. Forces intermoléculaires

Interactions de van der Waals.

Liaison hydrogène.

Ordres de grandeur énergétiques

4. Les solvants moléculaires

Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative

Solvants protogènes (protiques).

Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

5. Description des molécules organiques

Représentations topologiques, de Cram, de Newman, perspective.

Descripteurs stéréochimiques *R*, *S*, *Z*, *E*.

Stéréoisomérisation de configuration : énantiomérisation, diastéréoisomérisation.

Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique et cyclohexanique.

Ordre de grandeur de la barrière énergétique conformationnelle.

Séparation d'énantiomères et synthèse stéréosélective.

6. Analyses polarimétrique et spectroscopique

Activité optique, pouvoir rotatoire. Loi de Biot.

Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR

Spectroscopie de RMN du proton :

- notion de déplacement chimique et de constante de couplage ;

-analyse de spectres du premier ordre de type A_mX_p , $A_mM_pX_q$.

7. Mécanismes en chimie organique

Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.

β -élimination $E2$; propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.

Addition nucléophile sur l'exemple des réactions opposant un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone ; conditions opératoires.

Compétitions substitution-élimination.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.

Un modèle pour l'état de transition : le postulat de Hammond

8. Activation de groupe caractéristique

Activation nucléophile des alcools et phénols.

Formation d'alcoolates par réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction.

Synthèse de Williamson.

Activation électrophile des alcools :

- Activation in situ par protonation
 - . déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire (conditions opératoires, 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 (conditions opératoires, mécanismes limites)
- Formation d'esters sulfoniques
 - . formation d'alcène par élimination basique sur un mésylate (conditions opératoires).
 - . formation d'halogénoalcane par substitution sur un tosylate ou un mésylate (conditions opératoires).
 - . formation d'époxyde par substitution intramoléculaire

Activation électrophile du groupe carbonyle :

- Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales (APTS, appareillage de Dean-Stark), mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide.
- Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose : conditions opératoires, mécanisme limite de l'hémiacétalisation en milieu acide.

9. Protection de groupe caractéristique

Protection/déprotection du groupe carbonyle par un diol (conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide).

Protection/déprotection du groupe hydroxyle par formation d'un étheroxyde benzylique.

10. Oxydation/reduction en chimie organique

Du groupe alkyle au groupe carboxyle et inversement

- Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation
- Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.

Oxydation des alcènes

- Passage au diol par action catalytique de OsO_4 en présence d'un co-oxydant.
- Coupure oxydante par action d'un mélange $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ (oxydation de Lemieux-Johnson)
principe et conditions opératoires, intérêt en stratégie de synthèse

Réduction des composés carbonylés

- Réduction des composés carbonylés en alcool par action du tétrahydroborate de sodium
(conditions opératoires, mécanisme réactionnel)

Conversion par oxydoréduction

- Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes.
- Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols anti.
- De l'acide ou de l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool primaire ; mécanisme schématique de la réduction des esters.

11. Conversion de groupes caractéristiques

Additions sur les hydrocarbures insaturés

- De l'alcène à l'alcool.
- Hydratation acide : conditions opératoires, régiosélectivité, réactivité comparée des alcènes, mécanisme limite. Transposition, mécanisme schématique.
- Hydroboration d'un alcène terminal par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène ; hydrolyse oxydante.
- De l'alcène à l'alcane et de l'alcyne à l'alcène.
- Hydrogénation en catalyse hétérogène : aspects stéréochimiques, mécanisme
- Hydrogénation en catalyse homogène.

Additions nucléophiles suivies d'élimination

- De l'acide carboxylique aux amides et aux esters.
- Activation du groupe carboxyle : ex situ sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide ; in situ par protonation, par formation d'un anhydride mixte, in vivo par formation de l'acétylCoA.
- Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.

- Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.
- Des amides ou esters à l'acide carboxylique.
- Hydrolyses acide et basique des esters et des amides : conditions opératoires.
- Mécanisme limite de la saponification.

Création de liaisons CC

- Intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée ; structure et réactivité des organomagnésiens mixtes ; préparation à partir des halogénoalcane et des alcynes terminaux.
- Approche élémentaire de la stratégie de synthèse : analyse rétrosynthétique.
- Réactivité nucléophile des énolates
- Acidité d'un composé carbonyle.
- Généralisation aux composés analogues (esters, β -dicétones, β -cétoesters).
- Ordres de grandeur des pK_a des couples correspondants.
- C-alkylation en position alpha d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.
- Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique.
- Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme $E1_{cb}$, régiosélectivité.
- Aldolisation (cétolisation) croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.
- Réaction de Michael sur un α -énone ; mécanisme.
- Utilisation des organomagnésiens en synthèse
- Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes et les esters : bilan, mécanisme schématique.
- Création de liaisons C=C
- Réaction de Wittig

三、参考资料

- 1) Chimie TOUT-EN-UN PCSI, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, DUNOD, 2016
- 2) Chimie PCSI, option PC et PSI, MPSI 1re année tout-en-un - Un accompagnement au quotidien, Marc-Alexandre Schott, Sylvain Clède, Anne-Laure Lefèvre, Gurvan Magadur, DE BOECK, 2015
- 3) Chimie TOUT-EN-UN PC-PC*, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, DUNOD, 2019
- 4) Chimie PC/PC* TOUT-EN-UN - 2e année Un accompagnement au quotidien, Tristan Ribeyre, DE BOECK, 2014

执笔人：Ronan Feneux，刘建荣
2021年5月20日