

## Programme pour la semaine du 15/01/18 au 19/01/18

La chimie organique de première année, la stéréochimie, la spectroscopie, la chimie des alcènes déjà traitée, les orbitales moléculaires peuvent intervenir dans les exercices de chimie organique sans toutefois en être le thème exclusif.

### Chimie organique : les dérivés carbonylés

Prédiction de la réactivité électrophile de la fonction C=O, analyse des fonctions chimiques aldéhyde / cétone / ester / acide carboxylique (et carboxylate) / amide / chlorure d'acyle et anhydride d'acide ; effets inductifs et mésomères.

Application du contrôle thermodynamique : addition des alcools pour former in fine un acétal (protection du carbonyle). La chimie du glucose a été révisée.

Additions nucléophiles sur la fonction C=O : cas des organomagnésiens - réduction du C=O en alcool par addition d'un hydrure (NaBH<sub>4</sub> / LiAlH<sub>4</sub>). Cas des esters : mécanisme par **addition élimination** ; additions des magnésiens et réduction en alcool primaire par LiAlH<sub>4</sub>.

Réaction de Wittig.

Réactivité liée à la présence d'un hydrogène en  $\alpha$  : équilibre de tautomérie céto/énolique, obtention d'un **énolate**, étude électronique, conséquences sur la réactivité ; généralisation à d'autres carbanions stabilisés.

Réactivité des énolates : alkylation et problèmes associés de régiosélectivité et de polyalkylation. Aldolisation et cétolisation : bilan et caractéristiques. Condensation entre deux composés carbonylés : aldolisation, cétolisation et crotonisation (mécanismes par catalyse acide ou basique).

Cas des condensations croisées, difficulté d'obtenir un composé pur, exemple de condensation dirigée.

Description électronique des dérivés carbonylés  $\alpha,\beta$  insaturés (ou  $\alpha$ -énones) comme électrophiles, additions 1,2 ou 1,4 de nucléophiles, cas des additions de Michael.

Application : annélation de Robinson.

### Acides carboxyliques et dérivés / amines

Présentation des familles amines / acide carboxylique / ester / amide / chlorure d'acyle et anhydride d'acides ; propriétés acido-basiques. Réaction d'estérification (caractéristiques cinétiques et thermodynamiques). Synthèse d'esters par utilisation de dérivés activés des acides carboxyliques (chlorure d'acyle, anhydride). Saponification des esters (seul mécanisme d'hydrolyse au programme).

NB : la synthèse malonique a été mentionnée mais n'apparaît plus dans le programme.