

## Chimie organique

## tout ce qui a été vu auparavant

+

**Création de liaisons carbone-carbone**

- Rappels : réaction de Diels-Alder ; réactions de couplage ( cycles catalytiques)
- Utilisation des organométalliques en synthèse organique
- Equilibre céto-énolique / tautomérie
- Enolates : structure électronique , obtention ( enolate cinétique et thermodynamique)
- Réaction de C-alkylation
- Réaction d'aldolisation + crotonisation
- Réaction de Mickaël
- Annelation de Robinson

Programme PC 2<sup>ème</sup> année

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Additions électrophiles sur les doubles liaisons carbone-carbone</b> Hydratation en milieu acide : conditions expérimentales, régiosélectivité, réactivité comparée des alcènes, mécanisme limite.  Hydroboration d'une double liaison carbone-carbone terminale par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène ; hydrolyse oxydante	Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation à l'aide de la stabilité des carbocations intermédiaires.  Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.

**3.2. Création de liaisons carbone-carbone**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réaction de Diels-Alder</b> 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
<b>Réactivité nucléophile des énolates</b> Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énolisables	Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable. Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère. Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie. Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs des $pK_a$ étant fournies.
C-alkylation en position $\alpha$ d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.	Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.

	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.
Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique. Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétol, un $\alpha$ -énal, une $\alpha$ -énone. Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétol) issu d'une aldolisation croisée. Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (céto) en présence d'une base, mécanisme E1cb, régiosélectivité.	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
Réaction de Michael sur une $\alpha$ -énone ; mécanisme.	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael. Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une $\alpha$ -énone.
<b>Utilisation des organomagnésiens en synthèse</b>	
Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes et les esters, mécanismes.	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs de la synthèse magnésienne d'un alcool.

*Programme PC 1ère année*

<b>Construction du squelette carboné</b>	Capacités exigibles
Intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée ; structure et réactivité des organomagnésiens mixtes ; préparation à partir des halogénoalcanes et des alcynes terminaux.	<b>Décrire et mettre en oeuvre le protocole expérimental de préparation d'un organomagnésien mixte par insertion de magnésium dans la liaison carbone-halogène.</b> <b>Mettre en oeuvre un protocole de synthèse magnésienne et en justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.</b> Justifier l'inversion de polarité sur l'atome de carbone résultant de l'insertion de magnésium dans la liaison carbone-halogène. Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.