



## Quinzaine 4 : 20 novembre – 3 décembre

Attention, le programme diffère pour les deux semaines d'interrogation concernant le chapitre «  $A_N + E$  » :

- Semaine 1 : seules les formations des dérivés d'acides ont été abordées,
- Semaine 2 : les hydrolyses et actions d'organométalliques/hydrures complexés s'ajoutent au programme

### Réactivité nucléophile des énolates (PC)

### COURS/EXERCICES

- Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolesable.
- Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
- Représenter la base conjuguée d'une espèce énolesable et justifier sa stabilisation à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolesable.
- Justifier la réactivité nucléophile ambidente 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.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétole, une  $\alpha$ -énone.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétole) issu d'une aldolisation croisée.
- Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
- 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.

### Addition nucléophile suivie d'élimination (PC)

### COURS/EXERCICES

- Comparer (et justifier) la réactivité des familles dérivées des acides carboxyliques vis-à-vis de nucléophiles.
- Proposer (et justifier) des conditions expérimentales pour transformer un acide carboxylique en ester, en amide en chlorure d'acyle, en anhydride d'acide ou pour former un nitrile.
- Proposer (et justifier) des conditions expérimentales pour transformer un ester ou un amide en acide carboxylique.
- Écrire les mécanismes réactionnels correspondants à ces transformations.

### Utilisation de nucléophiles forts (hydrures complexés et organométalliques)

### COURS ou APPLICATION

- Déterminer les produits obtenus par action d'un réactif organométallique ou d'un hydrure complexé sur un aldéhyde, une cétone, un époxyde, le dioxyde de carbone, un ester ou une  $\alpha$ -énone.
- Proposer des réactifs et conditions opératoires dans le cadre d'une analyse rétro-synthétique.
- Écrire des mécanismes réactionnels pour rendre compte de ces transformations.
- Présenter la synthèse d'un organomagnésien.

- **Stéréochimie**
  - Définir les termes chiral, couple d'énantiomères, couple de diastéréoisomères. Proposer des exemples pertinents pour illustrer ces notions.
  - Présenter les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog
  - Identifier des centres stéréogènes
  - Attribuer un stéréodescripteur R/S ou Z/E
  - Dénombrer les stéréoisomères de configuration.
  - Identifier un isomère méso.
  - Représenter l'énantiomère d'une entité.
  - Expliquer le principe de résolution d'un racémique par formation d'un mélange de diastéréoisomères.
- **Halogénoalcane et alcools**
  - Représenter à l'aide de flèches courbes un mécanisme réactionnel  $S_N2$ ,  $S_N1$ , E2, E1.
  - Interpréter l'aptitude nucléofuge d'un substituant en lien avec sa polarisabilité.
  - Citer les facteurs favorisant l'un ou l'autre de ces mécanismes compétitifs.
  - Définir les termes stéréosélectif, stéréospécifique. Proposer des exemples pertinents.
  - Rappeler les caractéristiques stéréochimiques de chacun de ces mécanismes
  - Justifier la formation d'un dérivé éthylénique majoritaire par l'utilisation de la règle de Zaitsev
  - Présenter les modes d'activation des alcools (passage à l'alcoolate pour activer la nucléophilie, travail en milieu acide ou transformation en ester sulfonique pour activer l'électrophilie).
  - Proposer des réactifs et conditions opératoires pour former un étheroxyde (méthode de Williamson)
  - Écrire le mécanisme réactionnel de la déshydratation d'un alcool ou de sa conversion en halogénoalcane.
- **Organomagnésien mixtes**
  - Justifier l'inversion de polarité par rapport aux halogénoalcane.
  - Écrire le mécanisme d'action d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone, le dioxyde de carbone.
  - Présenter le montage de préparation d'un organomagnésien mixte et justifier les précautions opératoires qui sont mises en place.
  - Déterminer le produit d'une synthèse magnésienne ou proposer des réactifs pour former une espèce chimique donnée.
- **Aldéhydes et cétones**
  - Présenter la chaîne d'oxydation des alcools.
  - Déterminer le produit de réduction d'un aldéhyde ou d'une cétone. Écrire un mécanisme réactionnel pour l'addition d'un hydrure sur un aldéhyde ou une cétone.
  - Présenter l'acétalisation d'un aldéhyde ou d'une cétone (mécanisme réactionnel, conditions opératoires) et son intérêt pour la protection de fonction.
- **Spectroscopies**
  - Déterminer le nombre d'insaturations à partir de la formule brute d'une espèce chimique
  - Exploiter un spectre infrarouge.
  - Exploiter un spectre de RMN  $^1H$  (déplacement chimique, intégrations, couplages).