

PROGRAMME DE COLLE n°6

Semaine du 03/11 au 07/11

Chimie organique : création de liaison C-C par

- réaction de Diels-Alder ;
- réactivité nucléophile des ions énolates ;
- les réactions étudiées en PCSI (organomagnésiens, Williamson, acétalisation, ...)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réaction de Diels-Alder 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.

La règle endo n'est plus au programme.

Réactivité nucléophile des énolates Équilibre de tautomérisation céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énoles.	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 stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie. Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolesable, les valeurs des pK_a étant fournies.
C-alkylation en position α 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 cétole, un α-énal, une α-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.
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétole) en présence d'une base, mécanisme $E1_{cb}$, régiosélectivité.	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
Réaction de Michael sur une α-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 α-énone.