

# PROGRAMME DE COLLE n°8

Semaine du 17/11 au 21/11

## Chimie organique : création de liaison C-C par

- réaction de Diels-Alder ;
- utilisation des ions énolates ;
- utilisation des organomagnésiens et réactivité nucléophile des ions énolates

| Notions et contenus                                                                                                                                                                                                        | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Réaction de Diels-Alder</b><br>Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder).<br>Réaction de rétro-Diels-Alder. | Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs.<br>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.

|                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Réactivité nucléophile des énolates</b><br>Équilibre de tautomérisation céto-énolique.<br>Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone.<br>Généralisation à d'autres espèces énolisables. | Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable.<br>Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.<br>Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie.<br>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.<br>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.<br>Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.    | Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétoal, un $\alpha$ -énal, une $\alpha$ -énone.<br>Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétoal) issu d'une aldolisation croisée.<br>Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.    |
| Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétoal) 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 $\alpha$ -énone ; mécanisme.                                                                                                                              | Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.<br>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>                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Notions et contenus</b>                                                                                                                                                            | <b>Capacités exigibles</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.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |