

PROGRAMME DE COLLE n°6

Semaine du 04/11 au 08/11

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.

<p>Réactivité nucléophile des énolates</p> <p>Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énolisables.</p>	<p>Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable.</p> <p>Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.</p> <p>Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie.</p> <p>Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotomer une espèce énolisable, les valeurs des pK_a étant fournies.</p>
<p>C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.</p>	<p>Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.</p> <p>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.</p>
<p>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique.</p> <p>Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.</p>	<p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétoal, un α-énal, une α-énone.</p> <p>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.</p> <p>Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.</p>
<p>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétoal) en présence d'une base, mécanisme $E1_{cb}$, régiosélectivité.</p>	<p>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.</p>
<p>Réaction de Michael sur une α-énone ; mécanisme.</p>	<p>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.</p> <p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α-énone.</p>