

**Une question de cours de chimie organique de moins de 5 minutes vous sera posé en début de colle.**

**Exercices : Q3**

<p>Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.</p>	<p>Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.</p> <p>Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.</p>
<p><b>Prévision de la réactivité</b></p> <p>Approximation des orbitales frontalières.</p>	<p>Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion).</p> <p>Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières.</p> <p>Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.</p>

**Cours et exercices : O\_4 Diels Alder**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Réaction de Diels-Alder</b></p> <p>Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder).</p> <p>Réaction de rétro-Diels-Alder.</p>	<p>Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs.</p> <p>Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.</p>

## Cours et exercice simples :

<p><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.</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 <math>pK_a</math> étant fournies.</p>
<p>C-alkylation en position <math>\alpha</math> 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 cétole, un <math>\alpha</math>-énal, une <math>\alpha</math>-énone.</p> <p>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.</p> <p>Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.</p>
<p>Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétole) en présence d'une base, mécanisme <math>E1_{cb}</math>, régiosélectivité.</p>	<p>Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.</p>
<p>Réaction de Michael sur une <math>\alpha</math>-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 <math>\alpha</math>-énone.</p>