

Programme de colle Semaine 15  
Du 19/01 au 24/01

**Révisions de chimie organique** : Toute la PCSI + toute la PC

**TP : Saponification**

- Recristallisation : Montage + explication
- Savoir expliquer l'utilisation d'un büchner, d'un banc Kofler

**TP : titrage iodométrique**

- Titrage indirect : Expliquer le titrage indirect des ions iodates.
- Diagramme E-pH : Savoir identifier une réaction thermodynamiquement favorable.

**TP : Winkler**

- **diagramme E-pH** : savoir déterminer une réaction thermodynamiquement favorable
  - Savoir déterminer la constante thermodynamique d'une réaction catalysée.
-

### **Q3 : Exercices**

#### **INTRODUCTION**

##### **I. Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique**

##### **II. Cinétique et réactivité**

- A. Loi d'Arrhénius
- B. Théorie de l'état de transition
- C. Postulat de Hammond

### **Q3 : Cours + Exercices proches du cours**

##### **III. Approximation des orbitales frontalières**

- A. Principe de l'étude et différents types de contrôle
- B. Théorème de Fukui
- C. Nucléophile et électrophile

##### **IV. Prévision de la réactivité**

- A. Réactivité absolue
- B. Réactivité relative
- C. Sélectivité
  - 1. Régiosélectivité
  - 2. Stéréosélectivité

## **O4 : Cours + Exercices**

### **I. Présentation de la réaction de Diels-Alder**

A. Un peu de vocabulaire : cycloaddition de Diels-Alder

#### **B. Résultats stéréochimiques et mécanisme**

1. Stéréospécificité par rapport au diénophile
2. Stéréospécificité par rapport au diène
3. Un mécanisme concerté, une syn addition

#### **C. Sous quel contrôle ?**

1. Pas de contrôle stérique
2. Pas de contrôle de charge
3. Un contrôle orbitalaire

### **II. Interprétation orbitalaire de la réaction de Diels-Alder**

A. Modèle d'étude : orbitales moléculaires d'un composé conjugué

1. La HO et la BV sont des orbitales moléculaires du système  $\pi$
2. La méthode de Hückel
3. Plus le système est conjugué, plus l'énergie de la HO augmente et plus l'énergie de la BV diminue

B. Réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique orbitalaire – Stéréospécificité de la réaction

1. Identifier l'interaction HO-BV privilégiée
2. Identifier l'approche privilégiée
3. L'approche supra-supra pour la réaction de Diels Alder

C. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

### **III. Aspect cinétique : règle d'Alder**

A. Constatations expérimentales

1. Augmentation de la vitesse lorsque le diénophile est substitué par des groupements électroattracteurs
2. Augmentation de la vitesse lorsque le diène est substitué par des groupements électrodonneurs
3. Règle d'Alder

B. Influence de différents effets électroniques sur les orbitales frontalières

1. Substituant électroattracteur (effet  $-I$ , effet  $-M$ )
2. Substituant électrodonneur (effet  $+I$ , effet  $+M$ , effet  $+H$ )
3. Hyperconjugaison

C. Explication orbitalaire de la règle d'Alder

D. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

## **O 5 : cours + Exercices**

### **I. Acidité en position $\alpha$ du groupe carbonyle**

- A. Mise en évidence de l'acidité des composés carbonylés
  1. Mise en évidence expérimentale de l'acidité des hydrogènes sur le carbone en alpha de la fonction carbonyle
  2. Couple acide/base et forme conjuguée
  3. Généralisation : Carbanion en d'un groupe électroattracteur
- B. Formation d'ions énolate
  1. Bases utilisées pour obtenir un énolate
  2. Mécanisme de la formation d'un énolate à partir du LDA
  3. Régiosélectivité lors de la formation d'énolates
- C. Structure et réactivité de l'ion énolate
  1. Structure de l'ion énolate :
  2. Réactivité de l'ion énolate
- D. Tautométrie céto-énolique
  1. Présentation de l'équilibre céto-énolique
  2. Caractéristiques thermodynamiques de cet équilibre
  3. Aspect cinétique : catalyse en milieu acide ou basique

### **II. Alkylation de l'ion énolate**

- A. Bilan et mécanisme
  1. Création de liaison C-C
  2. Mécanisme de la réaction
  3. Problèmes rencontrés lors de la C-alkylation
- B. Compétition entre C-alkylation et O-alkylation
  1. Contrôle de charge vs contrôle orbitalaire
  2. Mécanisme pour la O-alkylation :
  3. Conditions opératoires favorisant la C-alkylation ou la O-alkylation :
    - a. Influence de l'électrophile (facteur le plus important)
    - b. Influence du cation métallique lié à l'énolate
    - c. Influence du solvant

### **III. Aldolisation, cétolisation, crotonisation**

- A. Aldolisation
  1. Présentation de la réaction d'aldolisation
  2. Étude thermodynamique de la réaction :
  3. Mécanisme de la réaction :
- B. Aldolisation croisée
- C. Crotonisation
  1. Présentation de la réaction
  2. Mécanisme de la réaction en milieu acide :
  3. Mécanisme de la réaction en milieu basique

### **IV. Réactivité des -énones**

- A. Présentation des -énones
- B. Réactivité des -énones
- C. Réaction de Michaël
  1. Présentation de la réaction
  2. Mécanisme de la réaction
  3. Stratégie pour la rétrosynthèse