

# Programme des colles de chimie PC\*

Semaine 19 : du 28 février au 4 mars 2022

Toutes les réactions déjà vues ainsi que les raisonnements orbitaux peuvent évidemment intervenir dans les exercices.

## 1 Création de liaisons carbone/carbone (partie du chapitre)

Réaction des organomagnésiens avec les esters et les époxydes.

Acidité en  $\alpha$  du carbonyle des aldéhydes, cétones et esters : alkylation, condensation aldolique et crotonisation.

Addition conjuguée sur les  $\alpha$ -énones : interprétation orbitale, addition de Michael. **Les organocuprates ne sont pas au programme.**

### Capacités exigibles

- Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.
- Écrire la formule de la base conjuguée d'un composé carbonyle énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner un composé carbonyle ou un composé analogue.
- Justifier la réactivité nucléophile ambidente 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.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions de préparation d'un aldol (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation) croisée.
- Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
- 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  $\alpha$ -énone.

## 2 Orbitales moléculaires : applications à l'étude de la réaction de Diels-Alder

Réaction de Diels-Alder : description orbitale, régiosélectivité (interprétation orbitale), stéréospécificité supra/supra, préférence de l'approche endo dans certains cas. Réaction inverse, exemple du cyclopentadiène.

**Attention, la théorie de Hückel est hors-programme. Les orbitales déterminées dans le cadre de cette théorie devront être présentées de manière à être exploitables sans connaître le formalisme associé : les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas connus, la modélisation du méthyle non plus, le décompte des électrons  $\pi$  n'est pas vu de manière explicite...**

## 3 Structures cristallines (révisions de première année)