

# Programme des colles de chimie

PC\*

Semaine du 13 mars 2023

Toutes les réactions de chimie organique déjà vues peuvent intervenir dans des exercices en complément de celles citées ici, ou dans le cadre d'une étude orbitale de la réactivité.

## O4 – Création de liaisons carbone-carbone

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réaction de Diels-Alder</b> 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.
<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.	Représenter l(s) énol(s) isomères d'une espèce énolisable. Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est isomère. Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie. Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs de $pK_A$ 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. 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. 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. 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. 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.

## Q2 - orbitales moléculaires et étude orbitalaire de la réactivité

Le chapitre Q1 - modèle quantique de l'atome peut évidemment intervenir dans des exercices sur les orbitales moléculaires.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Construction des orbitales moléculaires</b>  Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques  Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- recouvrement ;</li> <li>- orbitale liante, antiliante, non liante ;</li> <li>- énergie d'une orbitale moléculaire ;</li> <li>- orbitale <math>\sigma</math>, orbitale <math>\pi</math></li> </ul> <p>- représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.  Interaction d'orbitales de fragments.  Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation des niveaux, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires.  Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.</p>	<p>Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique  Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p).  Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.  Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.  Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.  Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.  Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragments en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.</p>
	<p>Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.  Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.  Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournie.  Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.</p>
<p><b>Prévision de la réactivité</b>  Approximation des orbitales frontalières.</p>	<p>Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion).  Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile enternes d'interactions frontalières.  Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.</p>