

➤ **Complexes : révisions (détails cf. programme précédent)**

Activité catalytique des complexes :

Cycles catalytiques :

➤ **CHIMIE ORGANIQUE**

➤ **Création de liaison carbone-carbone : réactivité nucléophile des énolates**

Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Généralisation à d'autres espèces énolisables.

⇒ 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 des pK_a étant fournies.

⇒ Généralisation à d'autres espèces énolisables.

Équilibre de tautomérie céto-énolique.

⇒ Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable.

⇒ Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.

C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite,

⇒ Justifier la réactivité nucléophile ambidente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.

Enolate cinétique et thermodynamique, conditions expérimentales associées.

Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux. (On prendra KOH, NaOH ou un alcoolate, nomenclature à connaître)

Aldolisation (cétolisation) croisée dirigée avec déprotonation totale préalable :

Mécanisme, intérêt synthétique. Savoir choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions de préparation d'un aldol (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation) croisée.

Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme E1cb, régiosélectivité.

Réaction de Michael sur une α -énone ;

– mécanisme. Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.

– **Analyse rétrosynthétique** : Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une alpha-énone.

➤ **Réaction de Diels-Alder** **QUE DU COURS**

Mécanisme, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder).

⇒ Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs.

⇒ Interpréter les résultats cinétiques, et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.

Les exercices peuvent faire appel à des réactions sur tout le programme déjà vu.