

- » *Les notions des chapitres de chimie organique de PCSI et de PC peuvent être utilisées dans les exercices.*
- » *Les notions du chapitre de mécanique quantique MQ3 (Prévision de la réactivité en chimie organique) peuvent être utilisées dans les exercices.*

**CHAPITRE OR4B : CRÉATION DE LIAISONS SIMPLES C-C : RÉACTION DE DIELS-ALDER (Cours et exercices)****CHAPITRE OR4C : CRÉATION DE LIAISONS SIMPLES C-C : RÉACTIVITÉ DES ÉNOLATES (Cours et exercices : le TD sera corrigé mardi)****I. ACIDITÉ DE L'HYDROGÈNE EN ALPHA DU GROUPE CARBONYLE**

1. Principe général
2. Formation et réactivité des énolates
3. Tautomérie céto-énolique
4. Généralisation : acidité en α de groupes attracteurs

II. RÉACTION D'ALDOLISATION

1. Bilan et conditions opératoires
2. Mécanisme en catalyse basique
3. Aldolisation croisée
4. Crotonisation

III. ALKYLATION DES ÉNOLATES

1. Bilan et mécanisme
2. Sélectivité
3. Difficultés pratiques (Compétition S_N-E , Polyalkylation, Compétition avec l'aldolisation)

IV. ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUR LES α -ÉNONES

1. Structure et réactivité des α -énones
2. Addition de Michael (Bilan, Mécanisme, Généralisation, Analyse rétrosynthétique)
3. Application à une séquence classique : l'annélation de Robinson

Si les notions d'orga ont été contrôlées :

**RÉVISIONS PCSI : ÉQUILIBRES D'OXYDO-RÉDUCTION (Exercices)**

Révisions	Compétences exigibles
Chapitre OR4B : Réaction de Diels-Alder (Cours et exercices)	
	Déterminer les produits formés et inversement prévoir les réactifs mis en jeu lors d'une réaction de Diels-Alder ou de rétro-Diels-Alder et proposer un mécanisme.
	Justifier la cinétique ou la stéréochimie d'une réaction de Diels-Alder à l'aide de la règle d'Alder ou de la règle de l' <i>endo</i> .
	Identifier les interactions orbitales principales et/ou secondaires mises en jeu lors d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle frontalier afin d'interpréter sa cinétique, sa stéréochimie et sa régiosélectivité.
Chapitre OR4C : Réactivité des énolates (Cours et exercices)	
	Définir la notion de composé énoisable et représenter l'ion énolate correspondant en justifiant sa stabilité et sa réactivité ambivalente à l'aide du formalisme de la mésomérie.
	Proposer le choix d'une base permettant de déprotoner un composé carbonyle ou un composé analogue et connaître les ordres de grandeur des pK _A correspondants.
	Identifier les produits formés lors d'une aldolisation non dirigée ou croisée suivie ou non d'une crotonisation et proposer un mécanisme en milieu basique.
	Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions de préparation d'un aldol issu d'une aldolisation croisée.
	Identifier les produits formés lors de l'alkylation d'un énolate, proposer un mécanisme et justifier la régiosélectivité de la réaction à l'aide des orbitales frontalières.
	Identifier les produits formés lors de l'addition de Michael sur une α -énone, proposer un mécanisme et justifier la régiosélectivité de la réaction à l'aide des orbitales frontalières.
	Identifier dans une rétrosynthèse les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α -énone.
Révisions PCSI : Equilibres d'oxydo-réduction (Exercices)	
	Connaître les notions d'oxydant, de réducteur, de couple rédox, de demi-pile, de pile, de force électromotrice, de capacité d'une pile.
	Connaître les couples de l'eau, des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, et du peroxyde d'hydrogène.
	Déterminer le nombre d'oxydant n.o. d'un élément et le relier à sa position dans la classification périodique des éléments.
	Savoir décrire la pile Daniell.
	Connaître les notions de potentiel d'électrode, potentiel standard et savoir appliquer la formule de Nernst.
	Savoir décrire les électrodes de référence (ESH, ECS).
	Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces rédox.
	Savoir définir et reconnaître une réaction de dismutation ou de médiamutation.
	Ecrire une demi-équation rédox, le bilan d'une réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre.

	Déterminer le sens de fonctionnement d'une pile et calculer sa capacité.
	Prévoir le sens d'évolution d'une réaction rédox ou son caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé.
	Utiliser des piles pour déterminer des constantes thermodynamiques (complexation, précipitation...).