

Bilan du chapitre

✓ Les Savoirs (Ce Qu'il Faut Connaître)

- ☐ Définir un énolate et donner l'ordre de grandeur du pKa du couple carbonyle/énolate.
- ☐ Expliquer l'acidité des H en α
- ☐ Donner les conditions d'une déprotonation totale et d'une déprotonation partielle
- ☐ Distinguer énolate cinétique et énolate thermodynamique
- ☐ Présenter le caractère ambident de l'énolate (C et O) et la réactivité selon le contrôle
- ☐ Présenter l'équilibre de tautomérie céto-énolique
- ☐ Présenter la C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone (bilan, conditions opératoires, mécanisme, régiosélectivité).
- ☐ Décrire la compétition C/O-alkylation et les facteurs qui la gouvernent (solvant, groupe partant, contre-ion, type de contrôle)
- ☐ Présenter l'aldolisation non dirigée (bilan, conditions opératoires, mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique).
- ☐ Présenter l'aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable (conditions opératoires, mécanisme, intérêt synthétique).
- ☐ Présenter la crotonisation en milieu basique (bilan, conditions opératoires, mécanisme E_{CB} , régiosélectivité).
- ☐ Présenter la réaction de Michael sur une α -énone (conditions opératoires, mécanisme), en contrôle thermodynamique et en contrôle cinétique.
- ☐ Définir un α -énal et une α -énone, et indiquer comment on les prépare.
- ☐ Présenter l'ambidentie électrophile des α -énones (additions 1,2 et 1,4)

✓ Les savoir-faire (Ce qu'il faut être capable de faire)

- ☐ Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énalisable.
- ☐ Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
- ☐ Représenter la base conjuguée d'une espèce énalisable 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 énalisable.
- ☐ Prévoir l'énolate majoritaire (cinétique ou thermodynamique) d'une cétone dissymétrique selon les conditions.
- ☐ Justifier la réactivité nucléophile ambidente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
- ☐ Écrire le produit d'aldolisation, de cétoalisation ou de condensation aldolique d'un ou deux carbonyles, et en donner le mécanisme.
- ☐ Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.
- ☐ Prévoir le produit d'une C-alkylation selon les conditions (régioisomère, polyalkylation éventuelle).
- ☐ Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un céto) issu d'une aldolisation croisée.
- ☐ Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- ☐ Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
- ☐ Prévoir le site d'attaque d'un nucléophile sur une α -énone (1,2 ou 1,4) selon le contrôle, à partir de charges et de coefficients
- ☐ Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael

✓ **Méthodes (Comment faire)**

- Numéroté les chaînes carbonées des molécules complexes pour s'aider lors de l'écriture d'un mécanisme pour une réaction de création de liaison C-C.
- Ne jamais arracher le H au pied de la fonction aldéhyde qui n'a pas de propriétés acides.
- Ne pas confondre tautomérie et mésomérie.
- Toujours préciser les conditions (base, solvant, température, ordre d'introduction) : elles décident du contrôle cinétique ou thermodynamique.
- Ne pas oublier l'étape d'hydrolyse acide à la fin d'une séquence avec énolate formé quantitativement.