

Programme de colles de physique-chimie BCPST1B

Semaine 25 du 27/04 au 02/05

Chapitre 0 : Analyse dimensionnelle

Constitution et transformations de la matière

Chapitre 24 - Introduction à la réactivité en chimie organique

Chapitre 25 - Réactions de substitution nucléophile

- Réactions de substitution nucléophile. Pouvoir nucléophile et nucléofuge.
- Mécanismes limites de la S_N1 et de la S_N2 . Profil réactionnels et lois de vitesse associées.
- Paramètres favorisant un mécanisme de S_N1 ou de S_N2 : Stabilité du carbocation formé (classe, effets stabilisateurs), force du nucléophile, encombrement du substrat. *Les effets du solvants ont été brièvement abordés en TD*
- Quelques applications : Réaction de Williamson, allongement de la chaîne carbonée (anion cyanure et alcynure), conversion des alcools en halogénoalcane et inversement.

Chapitre 26 - Additions nucléophiles

- Réactions d'addition nucléophile. Bilan, réactivité de la liaison C=O.
- Réduction des composés carbonyles en alcool. Bilan, conditions expérimentales. Mécanisme simplifié (addition nucléophile d'un hydrure). Chimiosélectivité comparée de NaBH_4 et LiAlH_4 .
- Addition nucléophile de l'anion cyanure : réactivité de CN^- , bilan, mécanisme.
- Addition nucléophile d'un organomagnésien mixte :
 - Structure, nomenclature et réactivité d'un RMgX .
 - Addition sur un carbonyle : bilan, mécanisme simplifié.
 - Addition sur le $\text{CO}_2(\text{s})$: bilan, mécanisme simplifié.
 - Étape d'hydrolyse : justification du choix d'un acide faible.
 - Synthèse d'un organomagnésien mixte : bilan, conditions expérimentales.
 - Montage (schéma) et précautions expérimentales à prendre. Choix du solvant. Réactions parasites à limiter : avec l'eau, le dioxyde de carbone et le dioxygène, duplication de Wurtz par coexistence avec l'halogénoalcane (mécanisme à connaître).

Exemples de questions de cours possibles

- Mécanisme limite et stéréochimie pour la S_N1 .
- Mécanisme limite et stéréochimie pour la S_N2 . Préciser la différence entre stéréosélectivité et stéréospécificité.
- Critères favorisant un mécanisme de type S_N1 ou S_N2 .

- Addition nucléophile sur un carbonyle : bilan général, hydrolyse acide, réactivité de la liaison C=O.
- Réduction d'un carbonyle en alcool : bilan et mécanisme simplifié. Réactivité de $NaBH_4$ et $LiAlH_4$ et chimiosélectivité.
- Addition nucléophile de l'anion cyanure. Réactivité, bilan, conditions expérimentales et mécanisme.
- Organomagnésien mixte : structure, nomenclature, réactivité.
- Addition nucléophile d'un $RMgX$ sur un carbonyle et/ou le $CO_2(s)$: bilan et mécanisme simplifié. Rôle de l'hydrolyse par un acide faible.
- Synthèse d'un $RMgX$: bilan, précautions expérimentales, choix du solvant.
- Montage expérimental pour la synthèse d'un $RMgX$: schéma, rôle des différents éléments en lien avec les précautions expérimentales. Réactions parasites.