PROGRAMME DE COLLE n°8

Semaine du 16/11 au 20/11

Activité catalytique des complexes

Notions et contenus	Capacités exigibles
Cycles catalytiques : - étapes d'association et de dissociation, d'addition oxydante et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination ; - catalyseurs et précurseurs de catalyseur. Hydrogénation en catalyse homogène. Polymérisation des alcènes par coordination.	Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique. Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique. Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés. Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis. Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné. Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.

Chimie organique : + révisions de PCSI

Réaction de Diels-Alder

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réaction de Diels-Alder 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 orbitalaires mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.

La règle endo n'est plus au programme.

Réaction des ions énolates

Réactivité nucléophile des énolates Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énolisables.	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. 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.
C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.	Justifier la réactivité nucléophile ambidente 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 cétol, un α-énal, une α-énone. Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétol) issu d'une aldolisation croisée. Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme $E1_{cb}$, régiosélectivité.	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
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. Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α-énone.