

PC* 2023/2024

Chimie
Programme de colle n°7

Semaine du 6 au 11 novembre

Cours :

CO1 – Réactivité des hydrocarbures insaturés

Degré d'insaturation

Hydratation acide : bilan, catalyse, mécanisme, non-stéréosélectivité, régiosélectivité (règle de Markovnikov), vitesses relatives d'hydratation : nucléophilie comparée des alcènes

Justifications par identification de l'ecd, postulat de Hammond, stabilité des E.T. par extrapolation des carbocations

Effets inductifs, effets mésomères

Réactions parasites en cas d'utilisation d'acide à contre-ion nucléophile

Hydroboration : présentation générale des boranes, réactivité, addition sur les alcènes : bilan, régiosélectivité, mécanisme. Hydrolyse oxydante des alkyboranes : synthèse d'alcools anti-Markovnikov, schéma mécanistique, stéréochimie.

Epoxydation des alcènes : utilisation d'un peracide, bilan et conditions expérimentales (mécanisme hors-programme), nécessité d'un traitement par hydrogénocarbonate aqueux. Régiosélectivité, diastéréospecificité.

Ouverture des époxydes en milieu basique : bilan, mécanisme, régiosélectivité, stéréosélectivité

Hydrogénation catalytique des alcènes : bilan, stéréochimie (addition SYN)

Catalyse hétérogène : présentation des catalyseurs, notion de surface spécifique, exemple du nickel de Raney. Mécanisme : étapes physiques, adsorptions, justification de la stéréochimie.

Catalyse homogène : exemple du catalyseur de Wilkinson-Osborn ; notion de précurseur de catalyseur vs catalyseur vrai. Etablissement d'un bilan à partir d'un cycle catalytique donné.

Addition oxydante et élimination réductrice. Calcul d'une variation de nombre d'oxydation par analyse des ligands anioniques du complexe via l'électronégativité.

Insertion (ou migration cis).

NB : aucun cycle catalytique n'est à connaître mais il faut savoir identifier des intermédiaires à partir d'informations sur les étapes élémentaires (cycle « à trou ») et identifier les réactions élémentaires apparaissant dans un cycle donné.

NB pour les interrogateurs : le formalisme de Green est hors-programme

Hydrogénation des alcynes : hydrogénation en alcanes ou en alcènes ; empoisonnement de catalyseur, exemple du palladium de Lindlar.

CO2 – Création de liaisons CC

Formation de carbanions en α des groupes électroattracteurs : polarisation de la liaison C-H, stabilisation de la base conjuguée. Cas particuliers des énolates. Formation totale des énolates par les amidures ou les hydrures alcalins, déprotonation non totale.

Equilibre céto-énolique : bilan, mécanisme en milieu basique.

C-alkylation : bilan, conditions expérimentales, mécanisme

Aldolisation et cétoalisation : bilan, conditions expérimentales, mécanisme en milieu basique ; impossibilité de réaliser des C-alkylation avec les aldéhydes : compétitions avec l'aldolisation. Aldolisations croisées.

Crotonisation : bilan et conditions expérimentales, mécanisme.

Réaction de Mickael : bilan, mécanisme ; généralisation des $Ad_{1,4}$ sur les systèmes conjugués.

Ad_N d'organomagnésien sur les époxydes et les esters (bilans, mécanismes, sélectivités le cas échéant).

Utilisation de complexes de métaux de transitions pour la polymérisation des alcènes : notion de polymère ; coordination & insertion 1,2 pour la propagation.

Exercices :

CO1-2

Chimie organique PCSI