

Programme des colles de chimie

PC*

Semaine du 27 mars 2023

O4 – Création de liaisons carbone-carbone

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 orbitales mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.
Réactivité nucléophile des énolates Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énolisables.	Représenter l(s) énol(s) isomères d'une espèce énolisable. Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est 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 de 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 cétoal, 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 cétoal) issu d'une aldolisation croisée. Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétoal) 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.

Q3 – Constitution et réactivité des complexes (sans les cycles catalytiques)

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Structure des complexes Modélisation de la liaison dans un complexe entre une entité du bloc d et un ligand σ-donneur intervenant par une seule orbitale.</p>	<p>Reconnaître le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis. Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ-donneur. Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.</p>
<p>Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse Constantes de formation et de dissociation.</p> <p>Diagramme de prédominance en fonction de pL.</p> <p>Effet chélate.</p> <p>Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques Ligands π-donneurs et π-accepteurs.</p> <p>Coordination des systèmes π non délocalisés.</p>	<p>Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales. Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes. Interpréter l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une entité par complexation. Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe.</p> <p>Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence. Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc d et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène. Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.</p>