

- Révisions de cinétique chimique : tout le cours de SUPPCSI
- Complexes

Activité catalytique des complexes : Ligands π -donneurs et π -accepteurs. Coordination des systèmes π non délocalisés.

- ⇒ 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.

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

➤ Création de liaison carbone-carbone : réactivité nucléophile des énolates

Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Généralisation à d'autres espèces énolisables.

- ⇒ 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.
- ⇒ Généralisation à d'autres espèces énolisables.

Équilibre de tautomérisation céto-énolique.

- ⇒ 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.

C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite,

⇒ Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.

Enolate cinétique et thermodynamique, conditions expérimentales associées.

Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux. (On prendra KOH, NaOH ou un alcoolate, nomenclature à connaître)

Aldolisation (cétolisation) croisée dirigée avec déprotonation totale préalable :

Mécanisme, intérêt synthétique. Savoir choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions de préparation d'un aldol (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation) croisée.

Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme E1cb, régiosélectivité.