

 **CHAPITRE MQ5 : ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES (Cours et exercices)**

- I. MODIFICATION DE LA RÉACTIVITÉ D'UN LIGAND
- II. STRUCTURE GÉNÉRALE DES CYCLES CATALYTIQUES
- III. PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES
- IV. ETUDE DE CYCLES CATALYTIQUES

Remarques : Le calcul du nombre d'électrons de valence d'un complexe est hors-programme.

 **CHAPITRE OR4B : CRÉATION DE LIAISONS SIMPLES C-C : RÉACTIVITÉ DES ÉNOLATES (Cours et exercices)**

Les exercices de chimie organique peuvent faire appel à toute notion de PCSI/PC à part Diels-Alder

- I. ACIDITÉ DE L'HYDROGÈNE EN ALPHA DU GROUPE CARBONYLE
 1. Principe général
 2. Formation et réactivité des énolates
 3. Tautomérie céto-énolique (*Mécanisme en milieu acide ou basique*)
 4. Généralisation : acidité en α de groupes attracteurs (*pK_A fournis*)
- II. RÉACTION D'ALDOLISATION
 1. Bilan et conditions opératoires
 2. Mécanisme en catalyse basique
 3. Aldolisation croisée
 4. Crotonisation
 5. Application en synthèse
- III. ALKYLATION DES ÉNOLATES
 1. Bilan et mécanisme
 2. Sélectivité
 3. Difficultés pratiques
- IV. ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUR LES α -ÉNONES
 1. Structure et réactivité des α -énones
 2. Addition de Michael
 3. Application à une séquence classique : l'annélation de Robinson

» *Les notions du chapitre de mécanique quantique MQ3 (Prévision de la réactivité en chimie organique) peuvent être utilisées dans les exercices.*

Révisions	Compétences exigibles
Chapitre MQ5 : Activité catalytique des complexes	
	Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales atomiques d d'un métal et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène, et interpréter la modification de réactivité par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
	Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique. Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.
	Reconnaître la nature d'une étape élémentaire dans un cycle catalytique donné.
	Proposer un ou des produits plausibles d'un 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, et inversement.
Chapitre OR4C : Réactivité des énolates	
	Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable, et inversement, après avoir identifié un énol, représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
	Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable, justifier la stabilité de l'ion énolate et sa réactivité nucléophile ambidente à l'aide du formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
	Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs de pK_A étant fournies.
	Identifier les produits formés ou inversement prévoir les réactifs mis en jeu lors de réactions faisant intervenir les ions énolates.
	Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un céto) issu d'une aldolisation croisée.
	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation d'un énolate ou de la réaction de Michael.
	Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un céto, un α -énal, une α -énone ou de réaliser une addition de Michael sur une α -énone.