

## ➡ CHIMIE ORGANIQUE

- Conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydo-réduction : révisions
- RMgX

### Rappel du cours de SUP PCSI

- Synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes : propriétés nucléophiles ; préparation à partir des espèces halogénées ; inversion de polarité (Umpolung) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée.
- Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.
  - ⇒ Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.
  - ⇒ Décrire et mettre en œuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone-carbone. Justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.

### Cours de SPE

Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes et les esters, mécanismes.

- ⇒ Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs de la synthèse magnésienne d'un alcool.

- **Les exercices peuvent faire appel à des réactions mettant en jeu l'ensemble du programme déjà traités.**

## ➡ Complexes      Les orbitales d doivent être fournies aux élèves

### Structure des complexes

Savoir modéliser la liaison dans un complexe entre une entité du bloc *d* et un ligand  $\sigma$ -donneur intervenant par une seule orbitale.

- ⇒ Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre **une** orbitale d'une entité du bloc *d* et une orbitale d'un ligand  $\sigma$ -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. Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes.

Ligands  $\pi$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs. Coordination des systèmes  $\pi$  non délocalisés.

- ⇒ Reconnaître un ligand ayant des effets  $\pi$  à partir de la donnée de ses orbitales de valence. Identifier les interactions orbitalaires 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.