

PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC*2

SEMAINE N°12 : 13 AU 19 JANVIER

CHAPITRE 3 : ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURES

I. Caractéristiques des liaisons C=C et C≡C

II. Hydratation des alcènes (**mécanisme exigible**)

II.1 Bilan et conditions expérimentales

II.2 Mécanisme

II.3 Sélectivité

II.4 Influence des substituants sur l'alcène

II.5 Aspect renversable de la réaction

II.6 Transposition de carbocation

III. Hydroboration-oxydation des alcènes

III.1 Hydroboration (**mécanisme exigible**)

III.2 Oxydation (**mécanisme NON exigible**)

IV. Oxydations d'alcènes

IV.1 Époxydation directe par un acide percarboxylique (**mécanisme NON exigible**)

IV.1.1 Bilan et conditions expérimentales

IV.1.2 Stéréospécificité syn

IV.1.3 Réactivité comparée des alcènes

IV.2 Réactivité des époxydes

IV.3 Hydrolyse basique d'un époxyde (**mécanisme exigible**)

IV.3.1 Bilan

IV.3.2 Mécanisme en catalyse basique (S_N2)

IV.3.3 Régiosélectivité

IV.3.4 Élaboration de diols vicinaux par addition anti (dihydroxylation anti)

IV.4 Synthèse d'alcool par action des RMgX sur les époxydes (**mécanisme exigible**)

IV.4.1 S_N2 sur l'époxyéthane

IV.4.2 Réaction sur époxyde dissymétrique – Régiosélectivité

IV.4.3 Bilan : intérêt synthétique

IV.4.4 Généralisation

V. Hydrogénation catalytique

V.1 Bilan et conditions

V.2 Catalyse hétérogène

V.2.1 Conditions opératoires

V.2.2 Mécanisme réactionnel

V.2.3 Stéréospécificité syn

V.2.4 Réactivité comparée

V.3 Cas des alcynes

V.3.1 Bilan

V.3.2 Conditions opératoires (catalyse hétérogène)

V.3.3 Stéréosélectivité

CHAPITRE 4 : ADDITIONS NUCLEOPHILES/ELIMINATION SUR LES DERIVES D'ACIDE CARBOXYLIQUE

- I. Acides carboxyliques et dérivés
- II. Structure et réactivité
 - II.1 Électrophilie comparée : interprétation classique – mésomérie
 - II.2 Électrophilie comparée : interprétation orbitale
 - II.3 Addition nucléophile-élimination A_N/E
 - II.4 Sites réactionnels des dérivés d'acide
- III. Activation de l'acide carboxylique
 - III.1 Activation ex situ
 - III.1.1 Passage au chlorure d'acyle
 - III.1.2 Passage à l'anhydride d'acide
 - III.2 Activation in situ par protonation
 - III.3 Autres méthodes d'activation – applications (**pas de question de cours**)
- IV. Synthèse d'un ester
 - IV.1 A partir d'un acide carboxylique – Estérification de Fischer (**mécanisme exigible**)
 - IV.2 A partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide (**mécanismes exigibles**)
 - IV.3 Autres méthodes (hors programme) (**pas de question de cours**)
 - IV.4 Applications : esters et polyesters
- V. Synthèse d'un amide
 - V.1 A partir d'un acide carboxylique
 - V.2 A partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide (**mécanismes exigibles**)
 - V.3 Applications : polyamides, polypeptides, liaison peptidique
- VI. Hydrolyse des fonctions dérivées
 - VI.1 Hydrolyse des esters (**mécanismes exigibles : milieu acide ou basique**)
 - VI.2 Hydrolyse des amides (**mécanismes exigibles : milieu acide ou basique**)
- VII. Réduction des esters
 - VII.1 Notion de valence de fonction
 - VII.2 Interconversion par oxydoréduction
 - VII.3 Oxydation des alcools (rappels)
 - VII.4 Réduction des dérivés carbonyles par NaBH₄ (rappels)
(**mécanisme simplifié avec H⁻ exigible**)
 - VII.5 Réduction des fonctions trivalentes (uniquement les esters)
(**seul réducteur exigible : LiAlH₄ ; mécanisme simplifié avec H⁻ exigible**)
 - VII.6 Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les esters
 - VII.6.1 Mécanisme (**mécanisme exigible**)
 - VII.6.2 Bilan : intérêt synthétique

EXERCICES

Chimie organique : chapitres 1 à 4

Les exercices pourront faire intervenir les notions de base de chimie organique au programme des semaines précédentes (nomenclature, représentations, isomérisation, spectroscopies IR et RMN, S_N et élimination sur RX, réactivité, contrôles cinétique et thermodynamique, orbitales frontalières)

Chimie organique PCSI : réactions d'oxydoréduction sur les alcools et les dérivés carbonyles, activation nucléophile et électrophile des alcools et phénols.