

① Complexes des métaux de transition : totalité du programme

▪ **Structure des complexes** : NEV et diagramme des OM / Ligands σ -donneur , π -donneur et π -accepteur

Coordination des ligands éthyléniques

▪ **Activité catalytique des complexes**

Cycle catalytique , catalyseur et précurseur de catalyseur , association (coordination)

Substitution de ligand , addition oxydante et élimination réductrice , insertions (1,1 , 1,2) et désinsertion ou éliminations

Application à la polymérisation de type Ziegler-Natta (savoir déterminer l'unité de répétition à partir du monomère vinylique et de la formule de la macromolécule)

▪ **Complexes en solution aqueuse : synthèse et analyse d'un complexe**

+

② Chimie organique

▪ **Chimie organique expérimentale**

les principales étapes de traitement d'un brut réactionnel : extraction , lavage , séchage , concentration (savoir justifier leur intérêt et savoir décrire la réalisation pratique) et CCM (suivi d'une réaction par CCM)

► Connaissance et maîtrise du vocabulaire

▪ **Réaction d'estérification : méthode de Fischer**

Bilan , conditions permettant de l'optimiser et mécanisme

Programme PC 2^{ème} année

<p>Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse Constantes de formation et de dissociation. Diagramme de prédominance en fonction de pL.</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.</p> <p>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).</p>
---	---

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>Reconnaitre le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.</p>

	<p>Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc <i>d</i> et une orbitale d'un ligand σ-donneur.</p> <p>Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc <i>d</i> sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.</p>
--	--

<p>Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques Ligands π-donneurs et π-accepteurs. Coordination des systèmes π non délocalisés</p>	<p>Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence.</p> <p>Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc <i>d</i> et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène. (H2 à éviter cette semaine)</p> <p>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>
---	--

Programme -Activités expérimentales

<p>Transformation chimique Transformations à chaud, à froid, à température ambiante. Contrôle et régulation de la température du milieu réactionnel.</p>	<p>Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en oeuvre. Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt. Choisir ou justifier l'ordre d'introduction des réactifs. Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte. Utiliser le moyen de chauffage ou de refroidissement adéquat. Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur. Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition. Utiliser un réfrigérant, contrôler et réguler le reflux.</p>
<p>Suivi de l'évolution de la transformation</p>	<p>Mettre en oeuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation</p>
<p>Séparation et purification</p>	<p>Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.</p>
<p>Séparation de deux liquides non miscibles.</p>	<p>Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase .</p>
<p>Séparations par distillation.</p>	<p>Réaliser une hydrodistillation. Réaliser une distillation fractionnée.</p>
<p>Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.</p>	<p>Élaborer et mettre en oeuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.</p>
<p>Séparation d'un soluté du solvant. Séparation d'un liquide et d'un solide.</p>	<p>Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif. Réaliser et mettre en oeuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.</p>
<p>Lavage d'un solide.</p>	<p>Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.</p>
<p>Recristallisation d'un solide</p>	<p>Expliquer et mettre en oeuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en oeuvre</p>
<p>Séchage d'un liquide.</p>	<p>Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.</p>

Notions et contenus	Capacités exigibles
Caractérisation d'une espèce chimique et contrôle de sa pureté	Proposer ou mettre en oeuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs préalables à l'élaboration d'un protocole.
Chromatographie sur couche mince.	Mettre en oeuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge	
<p>De l'acide carboxylique aux amides et aux esters. Activation <i>ex situ</i> du groupe carboxyle sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide. Activation <i>in situ</i> du groupe carboxyle par protonation. Autres activations du groupe carboxyle : utilisation d'une banque de réactions.</p> <p>Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p>	<p>Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle. Proposer et/ou analyser, le cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle. Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'un ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique, selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales.</p>