

① Complexes des métaux de transition : totalité du programme

▪ **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)

+

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

▪ **Réactivité des acides carboxyliques et dérivés d'acides**

Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge

De l'acide carboxylique aux esters et amides

Hydrolyse en milieu acide ou basique

Application des esters et des amides comme groupes protecteurs

Synthèse peptidique

Programme PC 2^{ème} année

<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 d et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène.</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>
---	---

<p>Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge 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>
---	--

Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites	Justifier le choix des conditions expérimentales retenues pour la synthèse des amides.
Des amides ou esters à l'acide carboxylique. Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes	Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.
Utilisation de la synthèse d'amides ou d'esters pour la protection des groupes carboxyle, amino ou hydroxyle.	Reconnaître ou justifier la nécessité de protéger un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle dans le cadre d'une stratégie de synthèse. Proposer ou justifier des conditions de protection ou de déprotection d'un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle à partir d'une banque de réactions fournie.
Synthèse de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques HORS PROGRAMME cette semaine	Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné. Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés. Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.
Structure primaire des peptides et protéines : acides α -aminés, liaison peptidique.	Identifier un peptide ou une protéine comme un enchaînement d'unités issues d'acides α -aminés (aucune structure ou nomenclature d'acides α -aminés n'est exigible). Identifier les chaînes latérales dans des acides α -aminés, des peptides ou des protéines fournis.

Programme - Activités expérimentales

Transformation chimique Transformations à chaud, à froid, à température ambiante. Contrôle et régulation de la température du milieu réactionnel.	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.
Suivi de l'évolution de la transformation	Mettre en oeuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation
Séparation et purification	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.
Séparation de deux liquides non miscibles.	Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase .
Séparations par distillation.	Réaliser une hydrodistillation. Réaliser une distillation fractionnée.
Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.	Élaborer et mettre en oeuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
Séparation d'un soluté du solvant. Séparation d'un liquide et d'un solide.	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.
Lavage d'un solide.	Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.

Recristallisation d'un solide	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
Séchage d'un liquide.	Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.

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	
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. Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.	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.