

Complexes des métaux de transition

■ **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 d'un monomère vinyle et de la formule de la macromolécule

■ **Complexes en solution aqueuse :**

constantes de formation et de dissociation , diagrammes de prédominance et de distribution .

Titrage des cations métalliques - dosage par spectrophotométrie – méthode des variations continues

Chimie organique

■ **Acides et dérivés d'acide :** la totalité du programme / **Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge**

De l'acide carboxylique aux amides et aux esters

Des amides ou esters à l'acide carboxylique.

Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes

Polyesters et polyamides

Synthèse peptidique

Programme PC 2^{ème} année

Notions et contenus	Capacités exigibles
Structure des complexes Modélisation de la liaison dans un complexe entre une entité du bloc <i>d</i> et un ligand σ -donneur intervenant par une seule orbitale	Reconnaître le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis. 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. 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.
Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques Ligands π -donneurs et π -accepteurs. Coordination des systèmes π non délocalisés Polymérisation des alcènes par coordination	Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence. Identifier les interactions orbitales principales entre une entité du bloc <i>d</i> et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène. (H_2 à éviter cette semaine , non traité , sera vu lors de l'hydrogénation des alcènes) 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. 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.

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. Synthèse des amides 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. 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	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.