

Complexes des métaux de transition

Formule d'un complexe : entité métallique + ligand

OM d'un complexe dans le cadre de la méthode des fragments

Ligands σ -donneur , π -donneur et π -accepteur

Interactions entre orbitales moléculaires des ligands et orbitales d de l'entité métallique

Donation et rétrodonation ; influence sur la liaison M-L , sur les liaisons du ligand CO ou $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

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 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

Chimie organique : Acides carboxyliques et dérivés

Groupes fonctionnels , nomenclature

Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide

Programme

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	Reconnaitre 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.
Ligands π -donneurs et π -accepteurs. Coordination des systèmes π non délocalisés	Reconnaitre 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. 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.
Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques Ligands π -donneurs et π -accepteurs. Coordination des systèmes π non délocalisés Polymérisation des alcènes par coordination	Reconnaitre 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. 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 <u>aux esters</u>. 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.