

## → CHAPITRE MQ4 : LES COMPLEXES MÉTALLIQUES EN SOLUTION (Cours et exercices)

- I. STRUCTURE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES
- II. STABILITÉ DES COMPLEXES MÉTALLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Remarques :

- » Les représentations conventionnelles des orbitales d du métal doivent être fournies.
- » Les constantes d'équilibre disponibles dans les données des exercices doivent être accompagnées des équations des réactions de complexation correspondantes.

**Les exercices pourront faire appel aux notions de solutions aqueuses et titrages de PCSI.**

## → CHAPITRE MQ5 : ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES (Cours et exercices)

- I. MODIFICATION DE LA RÉACTIVITÉ D'UN LIGAND
- II. STRUCTURE GÉNÉRALE DES CYCLES CATALYTIQUES
- III. PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES
- IV. ETUDE DE CYCLES CATALYTIQUES

Remarques : Le calcul du nombre d'électrons de valence d'un complexe est hors-programme.

## → CHAPITRE OR4B : CRÉATION DE LIAISONS SIMPLES C-C : RÉACTIVITÉ DES ÉNOLATES (Question de cours uniquement, pas encore d'exercices corrigés en classe)

- I. ACIDITÉ DE L'HYDROGÈNE EN ALPHA DU GROUPE CARBONYLE
  1. Principe général
  2. Formation et réactivité des énolates
  3. Tautométrie céto-énolique (*Mécanisme en milieu acide ou basique*)
  4. Généralisation : acidité en  $\alpha$  de groupes attracteurs ( $pK_A$  fournis)
- II. RÉACTION D'ALDOLISATION
  1. Bilan et conditions opératoires
  2. Mécanisme en catalyse basique
  3. Aldolisation croisée
  4. Crotonisation
  5. Application en synthèse
- III. ALKYLATION DES ÉNOLATES
  1. Bilan et mécanisme
  2. Sélectivité
  3. Difficultés pratiques

Remarque : Réaction de Michael pas encore vue

Révisions	Compétences exigibles
<b>Chapitre MQ4 : Les complexes métalliques en solution aqueuse</b>	
	Reconnaitre le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.
	Etablir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand $\sigma$ -donneur.
	Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
	Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes.
	Reconnaitre un ligand ayant des effets $\pi$ à partir de la donnée de ses orbitales de valence.
	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.
	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).
	Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe.
	Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d.
	Mettre en œuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.
<b>Chapitre MQ5 : Activité catalytique des complexes</b>	
	Identifier les interactions orbitalaires possibles entre orbitales atomiques d d'un métal et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène, et interpréter la modification de réactivité par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
	Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique. Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.
	Reconnaitre la nature d'une étape élémentaire dans un cycle catalytique donné.
	Proposer un ou des produits plausibles d'un étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés.
	Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénéation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.
	Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné, et inversement.
<b>Chapitre OR4B : Réactivité des énolates</b>	
	Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable, et inversement, après avoir identifié un énol, représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
	Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable, justifier la stabilité de l'ion énolate et sa réactivité nucléophile ambidente à l'aide du formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
	Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs de $pK_A$ étant fournies.

	Identifier les produits formés ou inversement prévoir les réactifs mis en jeu lors de réactions *d'aldolisation, crotonisation ou alkylation* faisant intervenir les ions énolates.
	Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétol) issu d'une aldolisation croisée.
	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation d'un énolate ou de la réaction de Michael.
	Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétol, un $\alpha$ -énal, une $\alpha$ -énone ou de réaliser une addition de Michael sur une $\alpha$ -énone.