

**MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE,
DE LA RECHERCHE ET DE LA TECHNOLOGIE**

DIRECTION DES LYCÉES ET COLLÈGES

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

CHIMISTE

1997

Sous-direction des formations professionnelles, initiales et continues

CHIMIE ORGANIQUE

CHIMIE ORGANIQUE :

COURS DE

PREMIERE ET DEUXIEME ANNEE.

Préambule.

L'ordre présenté ci-dessous ne l'est qu'à titre indicatif, et il couvre les deux années. D'autres progressions sont possibles. L'exercice de la liberté pédagogique ne doit pas faire oublier que certains étudiants changent d'établissement entre la classe de STS1 et celle de STS2.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A) CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE.	
1- Détermination d'une formule brute.	On se limitera à l'exploitation des résultats de la microanalyse élémentaire limitée à C, H, O, N, S et halogènes, la masse molaire étant fournie.
2- L'atome de carbone et ses liaisons.	On se limitera à une description géométrique des liaisons dans la molécule (direction, longueur, symétrie, ...). Représentations développées, semi-développées et topologiques.
3- Isomérie.	La manipulation de modèles moléculaires pour concrétiser les notions abordées dans ce paragraphe se fera en travaux dirigés.
3.1 - Isomérie structurale.	
3.2 - Introduction à la stéréochimie : <ul style="list-style-type: none">• représentations graphiques des molécules ;• notions de conformation et configuration.	Représentations perspective, de Cram, de Newman, de Fischer et de Haworth.
3.3 - Analyse conformationnelle.	Diagrammes énergétiques (E_p en fonction de α (angle du dièdre)) ; cas des chaînes saturées simples non cycliques et cycliques ; cas des diènes conjugués.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
3.4 - Isomérisation de configuration : <ul style="list-style-type: none"> • chiralité, activité optique ; • énantiomérisation ; • diastéréoisomérisation ; • lien entre chiralité et activité biologique. 	Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog ; nomenclatures R, S et D, L. On étudiera principalement les molécules possédant un centre d'asymétrie ; on évoquera le cas des allènes, des hydrures spiraniques et des biphényles ortho-disubstitués. Principes de résolution des racémiques. Cas des doubles liaisons (nomenclature Z,E) ; cas des cyclanes (nomenclature cis-trans) ; cas des stéréoisomères non cycliques et cycliques ayant deux atomes de carbone asymétriques. On pourra prendre comme exemple : le lindane, la thalidomide, ...
4- Réactivité en chimie organique.	
4.1 - Effets électroniques dans les liaisons.	Polarisation et polarisabilité d'une liaison ; effet inducteur ; effet mésomère, délocalisation électronique.
4.2 - Tautomérisation et ses conséquences.	On se limitera à la prototropie.
4.3 - Notion de mécanisme réactionnel.	Présentation des diagrammes énergétiques $E_p = f(C.R.)$ des processus en une étape ou deux étapes élémentaires ; approche des notions de contrôle thermodynamique et cinétique.
4.4 - Intermédiaires réactionnels.	Structure, stabilité, réactivité ; on étudiera principalement les carbocations, les carbanions et les radicaux ; on évoquera le cas des méthylènes (carbènes).
4.5 - Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.	
4.6 - Nucléophilie, électrophilie.	
4.7 - Orientation des réactions.	Régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité.
5- Solvants.	Polaires ; apolaires ; protiques ; aprotiques. Notions simples de lipophilie, hydrophilie, amphiphilie. Effets toxicologiques de la famille des solvants.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
B) CHIMIE ORGANIQUE FONCTIONNELLE.	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>A l'occasion de chaque chapitre, on donnera la nomenclature (officielle et triviale), les propriétés spectroscopiques, physiques et toxicologiques, ainsi que les réactions dangereuses, les préparations et les applications industrielles.</p> <p>L'initiation à la synthèse organisée sera développée tout au long du cycle (protection de fonction, rétrosynthèse, ...).</p> <p>Les mécanismes seront interprétés uniquement en termes de contrôle de charge ; la notion d'orbitale frontière est hors programme.</p> <p>A l'occasion de l'étude des propriétés des différentes familles, on insistera sur l'appartenance des réactions rencontrées aux grands types de mécanismes.</p> <p>Seuls les mécanismes des réactions marquées d'un astérisque (*) sont exigibles à l'examen.</p> <p>I - RÉACTIVITÉ DES HYDROCARBURES ET DES COMPOSÉS MONOFONCTIONNELS.</p>	
ALCANES	raffinage du pétrole : pétrochimie ; halogénéation : substitution radicalaire * ; nitration ; sulfonation ; oxydation.
ALCENES	
1- Addition électrophile.	mécanisme général * ; halogénéation*, hydratation*, hydrohalogénéation* ; formation d'halohydrines* ; réarrangement d'un carbocation ;
2- Autres additions.	addition radicalaire de HBr* ; hydroboration ; hydrogénation ; oxosynthèse ; addition des méthylènes (carbènes) ;
3- Oxydations.	avec et sans coupure de la molécule ;
4- Substitution allylique.	halogénations.
ALCYNES	
1- Additions.	hydrogénation ; additions électrophiles ; hydroboration ;
2- Propriétés des alcynes vrais.	propriétés acides ; propriétés nucléophiles des ions alcynures.
COMPOSÉS AROMATIQUES	
1- Notion d'aromaticité.	règle de Hückel sans calculs de mécanique quantique ;

PROGRAMME	COMMENTAIRES

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>2- Substitution électrophile.</p> <p>3- Réactions de la chaîne latérale.</p> <p>4- Additions.</p> <p>5- Réduction de Birch.</p> <p>6- Oxydations du cycle.</p> <p>7- Hétérocycles à caractère aromatique.</p>	<p>mécanisme général* ; monosubstitution* ; polysubstitution, règles de Hollemann : la justification de ces règles par l'étude des intermédiaires de Wheland ne peut faire l'objet d'une question à l'examen ; le cas du naphthalène sera traité de façon succincte ;</p> <p>halogénéation et oxydation ;</p> <p>halogénéation ; hydrogénation ;</p> <p>cas du benzène, du naphthalène, de l'anthracène ;</p> <p>on traitera d'un hétérocycle à 5 chaînons possédant un seul hétéroatome et d'un hétérocycle à 6 chaînons : la pyridine ; on mettra en évidence leur différence de comportement.</p>
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS	
<p>1- Substitution nucléophile.</p> <p>2- Réaction d'élimination.</p> <p>3- Action des métaux et du silicium.</p> <p>4- Halogénures éthyléniques.</p>	<p>substitution nucléophile unimoléculaire (SN1) et bimoléculaire (SN2)* ;</p> <p>élimination unimoléculaire (E1) et bimoléculaire (E2)* ; compétition substitution nucléophile-élimination ;</p> <p>SN avec les composées vinyliques et allyliques.</p>
ORGANOMÉTALLIQUES	
<p>1- Organomagnésiens mixtes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - constitution ; - propriétés basiques ; - propriétés nucléophiles. 	<p>justification du choix du solvant ;</p> <p>schémas réactionnels des réactions avec les époxydes, les dérivés halogénés, les orthoesters et les composés comportant les groupes C=O et C=N ;</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
2- Autres organométalliques.	comparaison de la réactivité de quelques organométalliques ; en particulier, action des lithien, magnésien et cuprate avec une cétone conjuguée.
ALCOOLS	(à cette occasion on montrera la similitude thiols - alcools)
1- Propriétés acido-basiques.	
2- Propriétés nucléophiles.	déshydratation* ; estérification* ; halogénéation ; acétalisation ;
3- Oxydations ; déshydrogénation.	obtention d'aldéhydes, de cétones ou d'acides.
PHÉNOLS	
1- Acidité.	
2- Substitution électrophile.	influence du groupe OH* ;
3- Propriétés nucléophiles.	éthérification*, acylation* ;
4- Réactions de condensation.	milieu acide et milieu basique : - synthèse de phtaléines et de phénoplastes ; - réactions de Kolbe et de Reimer-Tiemann.
5- Oxydo-réduction.	
ÉPOXYDES ET ÉTHERS-OXYDES	
1- Ouverture du cycle des époxydes.	attaque nucléophile* ; ouverture par catalyse acide* ;
2- Propriétés nucléophiles des éthers-oxydes.	action de l'acide iodhydrique ;
3- Réaction due à l'hydrogène en α des éthers-oxydes.	formation des hydroperoxydes ; corrélation avec les risques encourus lors de la manipulation des éthers-oxydes.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>AMINES ALIPHATIQUES</p> <p>1- Propriétés basiques.</p> <p>2- Propriétés nucléophiles.</p> <p>3- Ions ammonium quaternaires.</p>	<p>formation d'amides*, d'imines*, d'énamines*, formation de sulfonamides, d'isocyanates ; réaction avec l'acide nitreux : schéma réactionnel ;</p> <p>élimination d'Hofmann*.</p>
<p>AMINES AROMATIQUES</p> <p>1- Propriétés basiques.</p> <p>2- Substitution électrophile.</p> <p>3- Propriétés nucléophiles.</p> <p>4- Oxydations.</p>	<p>influence du groupe NH₂* ;</p> <p>formation d'amides* ; réaction avec l'acide nitreux ;</p> <p>on se limitera à la formation de noir d'aniline et de dérivés nitrés.</p>
<p>DIAZOIQUES</p> <p>1- Réactions avec départ d'azote.</p> <p>2- Réactions sans départ d'azote.</p> <p>3- Le diazométhane.</p>	<p>halogénations ; préparation de nitriles, de phénols ; désamination nitreuse ;</p> <p>préparation d'azoïques* ; réduction en hydrazines substituées ;</p> <p>la préparation n'est pas au programme ; réactions avec les composés à hydrogène mobile et les composés carbonylés.</p>
<p>ALDÉHYDES-CÉTONES</p> <p>1- Addition nucléophile au carbonyle.</p>	<p>mécanisme général* ; eau* ; alcools* ; thiols* ; organométalliques* ; alcynures* ; hydrures* ; dérivés du type A-NH₂* ; acide cyanhydrique* ; hydrogénosulfite de sodium* ; pentachlorure de phosphore ; réactions de Doebner-Knoevenagel ; réaction de Wittig* ; à propos de la formation des cétoximes on traitera la transposition de Beckmann en milieu acide* ;</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>2- Réactions dues à l'hydrogène en α.</p> <p>3- Aldéhydes aromatiques.</p> <p>4- Cétones conjuguées.</p> <p>5- Réactions d'oxydo-réduction.</p>	<p>aldolisation*, cétolisation*, crotonisation* ; halogénéation en milieu acide et basique* ;</p> <p>réaction de Perkin ; benzoïnation ;</p> <p>addition 1,4 de Michael* ; action des organomagnésiens* ;</p> <p>réductions en alcanes et en alcools ; réduction duplicative ; oxydation en milieu acide ou basique des aldéhydes ; oxydation des cétones avec coupure de la chaîne carbonée ; réaction de Cannizzaro*.</p>
ACIDES CARBOXYLIQUES	
<p>1 - Propriétés acides.</p> <p>2 - Passage aux dérivés d'acides.</p> <p>3 - Halogénéation en α.</p> <p>4 - Passage aux dérivés carbonylés.</p> <p>5 - Réduction.</p>	<p>le mécanisme est hors programme ;</p> <p>réactions de Piria et de Sabatier-Senderens.</p>
DÉRIVÉS D'ACIDES	
<p>1 - Chlorures, anhydrides, esters, amides, nitriles.</p> <p>2 - Dégradation d'Hofmann des amides.</p> <p>3 - Réactions dues à la mobilité de l'hydrogène en α du carbonyle des esters et des nitriles.</p>	<p>réactivités comparées ; hydrolyse ; réductions (catalytique et par les hydrures) ; réactions avec les organométalliques.</p>
II - RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS POLYFONCTIONNELS.	
DIÈNES CONJUGUÉS	
<p>1 - Addition électrophile 1,2 et 1,4 .</p> <p>2 - Synthèse de Diels-Alder.</p>	<p>contrôles cinétique et thermodynamique ;</p> <p>on étendra au cas des dérivés carbonylés α,β-insaturés ; à propos de la stéréochimie de l'addition, on n'abordera pas l'étude des isomères endo et exo.</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>DIOLS</p> <p>1 - Déshydratation.</p> <p>2 - Oxydations.</p> <p>3 - Protection du groupe carbonyle.</p>	<p>déshydratations inter et intramoléculaire ; transposition pinacolique * ;</p> <p>avec ou sans coupure de la molécule.</p>
<p>COMPOSÉS DICARBONYLÉS</p> <p>1 - Composés 1,2-dicarbonylés.</p> <p>2 - Composés 1,3-dicarbonylés.</p>	<p>glyoxal : réaction de Cannizzaro intra-moléculaire* ;</p> <p>benzile : réaction de transposition benzylique ; propriétés acides ; tautomérie.</p>
<p>DIACIDES</p> <p>1 - Propriétés acides.</p> <p>2 - Déshydratation et décarboxylation.</p> <p>3 - Esters maloniques.</p>	<p>influence de la structure ;</p> <p>influence de la structure ;</p> <p>on se limitera à la synthèse malonique *.</p>
<p>III - APPLICATIONS.</p>	
<p>MATÉRIAUX MACROMOLÉCULAIRES</p> <p>1 - Polymérisation par addition.</p> <p>2 - Polymérisation par condensation.</p> <p>3 - Relations structure-propriétés.</p> <p>4 - Les matières plastiques.</p> <p>5 - Produits de dégradation.</p>	<p>réactions radicalaires, cationiques, anioniques, de Ziegler-Natta ;</p> <p>on introduira les notions de tacticité, de polymères thermoplastiques et thermodurcissables et d'élastomères ;</p> <p>on soulignera l'intérêt des adjuvants à l'aide de quelques exemples.</p>
<p>COMPOSÉS D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE</p>	<p>On se contentera dans ce paragraphe de décrire les principales structures rencontrées dans ces molécules et d'étudier les propriétés fondamentales qui en découlent.</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>1 - Acides α-aminés - Polypeptides - Protéines :</p> <ul style="list-style-type: none"> - propriétés acido-basiques ; - stéréochimie des acides aminés naturels ; - liaison peptidique ; - stéréochimie des protéines ; - intérêt biologique. <p>2 - Glucides :</p> <ul style="list-style-type: none"> - présentation des principales familles ; - anomérie ; - intérêt biologique. <p>3 - Lipides :</p> <ul style="list-style-type: none"> - classification ; <p>- utilisations dans les domaines biologiques, alimentaires et industriels.</p>	<p>structures primaire et secondaire.</p> <p>lipides simples ou homolipides : triglycérides, cires ; lipides complexes ou hétérolipides : phospholipides ; micelles, liposomes, membranes.</p>

CHIMIE ORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES DE PREMIÈRE ET DEUXIÈME ANNÉE.

La sensibilisation aux problèmes de toxicologie, d'écotoxicologie et de sécurité, par rapport aux produits utilisés, aux appareillages, aux réactions mises en jeu, devra être un souci constant. Au cours de chaque séance, on recherchera dans la documentation disponible les risques encourus, ainsi que les précautions à prendre pour s'en garantir et protéger l'environnement. Il est important que les élèves soient sensibilisés aux bonnes pratiques de laboratoire (B.P.L.) ; on insistera particulièrement sur la saisie, le classement, l'archivage de l'information et la tenue d'un cahier de laboratoire.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
A) TECHNIQUES DE SYNTHÈSE, DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION.	
Initiation, ou révision, des techniques fondamentales du laboratoire de chimie organique (distillation, cristallisation, extraction, contrôle des constantes physiques, etc...).	On présentera le matériel de synthèse et les différents types d'appareillage utilisés selon les conditions réactionnelles. On expliquera les raisons du choix de tel ou tel type d'appareillage (pour toute cette partie, on pourra s'aider utilement de catalogues de fournisseurs de matériel).
B) MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES.	
L'étude théorique est limitée au minimum nécessaire à l'exploitation correcte des spectres, ceci en complément des notions théoriques étudiées dans les autres disciplines. L'étude technologique des différents types d'appareillage est exclue. L'étude des spectres donnera lieu à l'utilisation de logiciels et de banques de données.	
1. Spectrométrie de masse.	<ul style="list-style-type: none"> – Identification des isotopes. – Pics "parents" P, P+1, P+2. – Fragmentations simples. – L'étude des transpositions est exclue.
2. Spectroscopie IR	<ul style="list-style-type: none"> – Différentes techniques de préparation de l'échantillon (film, pastilles, etc...). – Tracé de spectres. – Identification des groupes caractéristiques. – On montrera (si possible) comment l'IRTF permet d'appliquer l'IR à l'analyse quantitative.
3. Spectroscopie de RMN.	<ul style="list-style-type: none"> – Exploitation de spectres de RMN du proton et du ¹³C. – On se limitera aux couplages AX et AMX.
4. Spectroscopie UV-visible.	<ul style="list-style-type: none"> – Tracé de spectres. – Applications à l'identification de composés et à leur dosage.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>5. Application à la détermination des structures.</p>	<p>– Utilisation de règles empiriques permettant de prévoir la longueur d'onde de certaines bandes d'absorption caractéristiques et d'identifier certains types de structures.</p> <p>On montrera la complémentarité des différentes techniques.</p>
<p>C) MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES.</p>	
<ul style="list-style-type: none"> – Chromatographie sur colonne. – Chromatographie sur couche mince. – Chromatographie en phase gazeuse. – Chromatographie liquide haute performance. 	<p>On s'efforcera de faire apparaître les raisons motivant le choix de telle ou telle technique et de relier les conditions opératoires (nature de la phase stationnaire, de l'éluant, des conditions de température et de débit en phase gazeuse, etc...) à la nature des composés étudiés.</p> <p>Les TP de chromatographie seront l'occasion de familiariser les élèves à la saisie et au traitement des données par un système informatisé.</p>
<p>D) THÈMES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE.</p>	
<p>On illustrera à l'échelle du laboratoire les réactions importantes de la chimie organique, en les rattachant aux grandes opérations unitaires de l'industrie organique. On commencera par des réactions simples et des synthèses à une seule étape, le but devant être au cours du cursus, d'arriver à la réalisation de préparations en plusieurs étapes.</p>	
<p>On mettra en évidence les méthodes permettant de protéger un groupement fonctionnel. Les opérations dirigées au début, devront évoluer progressivement vers une plus grande autonomie, incluant :</p>	
<ul style="list-style-type: none"> – des recherches bibliographiques ; – le choix du matériel et des réactifs ; – le calcul des quantités mises en œuvre ; – des propositions de variation des paramètres pour optimiser les résultats (on pourra à ce sujet aborder succinctement les plans d'expérience) ; – la proposition et la mise en œuvre de méthodes de contrôle des matières premières et des produits. 	
<p>La liste ci-dessous n'est proposée qu'à titre indicatif, pour les séances ne comportant qu'une préparation en une seule étape réactionnelle :</p>	
<ul style="list-style-type: none"> – oxydations ; – réductions ; – réactions de Friedel et Crafts ; – réactions de transpositions ; – halogénations ; – réactions mettant en œuvre un organo-magnésien mixte ; 	
<ul style="list-style-type: none"> – préparation d'un éther (à cette occasion on pourra montrer l'intérêt de la catalyse inter-faciale) ; – déshydratation ; – nitration en série aromatique ; – réactions mettant en œuvre une diazotation ; – estérification et réactions apparentées (transestérification, réactions d'acylation des phénols et des amines) ; 	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
– réactions de condensations.	

Remarque : l'horaire indiqué de 4 heures est un horaire hebdomadaire élève moyen, mais les séances peuvent être de durées inégales, l'horaire global annuel devant être respecté. On peut ainsi envisager des séances d'une demi-journée (4 à 6 heures) ou des séances d'une journée (8 heures).

CHIMIE ORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES.

A LA FIN DES DEUX ANNÉES, LES ÉTUDIANTS
DOIVENT SAVOIR UTILISER LES APPAREILS SUIVANTS.

1) Verrerie ou appareil de laboratoire nécessaire pour effectuer les opérations de :

- synthèse ;
- décantation ;
- filtration ;
- distillation ;
- extraction ;
- chauffage ;
- séchage ;
- pesée.

2) Appareillage pour analyse :

- mesure de point de fusion ;
- mesure d'indice de réfraction ;
- chromatographies sur colonne, sur couche mince, en phase gazeuse, liquide haute performance ;
- spectrophotomètres UV-visible et IR.

CHIMIE ORGANIQUE :

LISTE DU MATÉRIEL NÉCESSAIRE POUR LES TRAVAUX PRATIQUES EN TS CHIMIE

Laboratoire équipé d'un système d'évacuation à chaque poste de travail, de hottes aspirantes et d'un réseau de vide.

Verrerie ou appareils de laboratoire nécessaires pour effectuer les opérations de :

- synthèse : réacteurs de 100 mL, de 250 mL et de 500 mL, réfrigérants à reflux, ampoules de coulée isobares, ampoules à brome, sondes de température et thermomètres digitaux, moyens de chauffage et d'agitation, supports élévateurs, pinces, noix, barres de montage, flacons laveurs, tubes de garde, entonnoirs (pour liquides et solides), cristallisoirs, éprouvettes, erlenmeyers et béchers de différentes capacités ;
- décantation : ampoules à décanter de 100 mL, de 250 mL, de 500 mL, anneaux de fixation ;
- filtration : fioles à vide de 250 mL, de 500 mL, de 1 L, filtres Büchner, filtres de Goosh ;
- distillation : ballons de 50 mL, 100 mL, 250 mL, colonnes Vigreux, têtes de distillation, réfrigérants droits, allonges courbes, séparateurs à plusieurs voies pour distillation sous vide, récepteurs, manomètres ;
- extraction : décanteurs de Dean-Stark, extracteurs de Soxhlet, évaporateurs rotatifs (1 pour 4 étudiants) ;
- chauffage : agitateurs magnétiques chauffants, chauffe-ballons, moteurs et pales d'agitation, bains thermostatés (1 pour 4 étudiants), bains d'huile ;
- mesure de point de fusion : bancs Köfler (1 pour 4 étudiants), appareils de mesure de point de fusion automatique ;
- mesure d'indice de réfraction : réfractomètres d'Abbe (1 pour 4 étudiants) ;
- séchage : étuves (2 par laboratoire), étuves à vide ;
- pesée : balances monoplateau électroniques au 1/10 g et au 1/100 g, balance IR pour taux d'humidité ;
- chromatographie : cuves de chromatographie, lampes UV, sèche-cheveux, pulvérisateurs, dessiccateurs, colonnes chromatographiques.

Appareillage pour analyse :

- spectrophotométrie :
 - IR : spectrophotomètre IR à transformée de Fourier avec cellule à liquide, et matériel pour solide (mortier et pilon en agathe, presse pour empastillage) ou appareil de diffusion ou cellule ATR (Attenuated Total Reflectance).
 - UV-visible : spectrophotomètre UV-visible avec système de traitements de données (logiciel adapté).
- chromatographie :
 - CPG : chromatographe en phase gazeuse à programmation de température avec injecteur split/splitness, détecteur TCD ou FID, colonnes capillaires et système informatique de traitement des données.
 - HPLC : chromatographe liquide haute performance avec pompe isocratique, avec vanne d'injection, détecteur UV, colonnes et système informatique de traitement des données ; cuves à ultrasons.