

Séquence 9

Synthèses organiques

Problématique

La séquence 9 traite de tous les problèmes liés aux synthèses organiques.

Elle s'intéresse d'abord à la stratégie à mettre en œuvre pour réaliser une synthèse organique : choix des réactifs et du catalyseur, détermination des quantités pour chaque espèce, comment fixer les différents paramètres expérimentaux (température, durée de la réaction, pH...), quel montage utiliser, comment vérifier que le produit obtenu est bien celui que l'on désirait et, s'il n'est pas pur, comment le purifier.

On s'interrogera aussi sur la manière de mener une synthèse afin d'obtenir le meilleur rendement tout en maîtrisant les coûts de production. Cela signifie que, si le rendement d'une synthèse est meilleur en procédant d'une certaine façon, mais que cette manière de procéder coûte beaucoup plus cher qu'une autre qui donne un moins bon rendement, il vaudra mieux, tout compte fait, choisir la synthèse dont le rendement est moins bon.

Dans le cas d'une synthèse organique où un des réactifs est un composé polyfonctionnel, on se posera la question de savoir s'il est possible de trouver un autre réactif particulier qui puisse modifier une des fonctions sans toucher aux autres. Dans le cas où ce réactif particulier n'existe pas, peut-on changer temporairement (pendant la durée de la réaction) la fonction qui ne doit pas être modifiée pour qu'elle soit ainsi protégée, pendant que l'autre fonction réagira ? À la fin de cette synthèse, il faudra pouvoir rechanger la fonction qui avait été protégée, pour qu'elle revienne dans son état initial.

Cette séquence s'intéresse ensuite à l'impact que peut avoir la chimie organique qui réalise ces synthèses sur l'environnement. Une nouvelle chimie industrielle, appelée chimie durable, tente d'imposer ses vues dans des domaines aussi variés que l'économie d'atomes, la limitation des déchets, le choix des solvants et le recyclage de toutes les espèces non consommées lors des synthèses organiques.

On sait qu'à cause de la combustion des combustibles fossiles, la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère terrestre a tendance à beaucoup augmenter : ne pourrait-on pas récupérer, puis utiliser, ce dioxyde de carbone pour obtenir d'autres produits ?

Pour finir cette séquence, et le cours de chimie, on recherchera, à travers divers documents, quelles relations la société française d'aujourd'hui entretient avec le monde scientifique, que ce soit dans le domaine de la recherche ou celui de la production industrielle.

Sommaire

1. Prérequis
2. Stratégie de la synthèse organique
3. Sélectivité en chimie organique
4. La chimie organique et le monde moderne
5. Pour clore la séquence

1

Prérequis

A

Connaître différentes fonctions de la chimie organique (niveau 1^{re} S et terminale S)

Il n'est pas question de dresser une liste exhaustive de toutes les fonctions que l'on peut rencontrer en chimie organique mais il s'agit de revoir les principales fonctions déjà étudiées en 1^{re} et en terminale.

Pour les hydrocarbures (molécules formées des seuls atomes de carbone et d'hydrogène), on a surtout parlé des alcènes, dont le modèle moléculaire présente une seule double liaison carbone-carbone, et des dérivés benzéniques, qui possèdent un noyau à six atomes de carbone ayant la forme d'un hexagone régulier.

Un alcène se nomme en remplaçant le « ane » de l'alcane par la terminaison « ène » et en précisant, si nécessaire, la place de la double liaison dans la chaîne carbonée.

Test 1

Donner la formule semi-développée du 2,3-diméthylbut-1-ène.

On a ensuite rencontré surtout des fonctions oxygénées, à commencer par la fonction alcool qui est caractérisée par le groupement hydroxyle – OH.

Un alcool se nomme en remplaçant le « e » de l'alcane par la terminaison « ol » et en précisant, si nécessaire, la place du groupement – OH dans la chaîne carbonée.

Test 2

Rechercher la formule semi-développée des deux alcools qui ont pour formule brute C_3H_8O . Donner le nom et la classe de ces deux alcools.

On a vu aussi la fonction aldéhyde et la fonction cétone, toutes deux caractérisées par le groupement carbonyle $> C = O$, celui de la fonction aldéhyde se trouvant toujours en terminaison de chaîne.

Une cétone se nomme en remplaçant le « e » de l'alcane par la terminaison « al », le carbone qui porte le groupement carbonyle a toujours le numéro 1.

Une cétone se nomme en remplaçant le « e » de l'alcane par la terminaison « one » et en précisant, si nécessaire, la place du groupement carbonyle dans la chaîne carbonée.

Test 3

Vérifier qu'il n'existe qu'un aldéhyde et qu'une cétone qui ont pour formule brute C_3H_6O . Préciser le nom de ces deux composés oxygénés.

La fonction amine primaire est caractérisée par le groupement amino – NH_2 . Il existe des amines secondaires et tertiaires quand on remplace un « H » ou deux « H » du groupement amino par des radicaux alkyles.

Il existe deux façons de nommer les amines primaires :

- ▶ soit on considère le groupement amino comme un substituant de l'alcane et on nomme l'amine : n-aminoalcane ;
- ▶ soit on remplace le « e » de l'alcane par la terminaison « amine », mais on utilise surtout cette nomenclature lorsque le groupement amino se trouve en terminaison de chaîne.

Ainsi on nommera plutôt la molécule qui a pour formule $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$: la propanamine et celle qui a pour formule $CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$: le 2-amino-propane.

Dans les fonctions oxygénées, on a également rencontré la fonction acide carboxylique, qui est caractérisée par le groupement carboxyle – $COOH$.

Un acide carboxylique se nomme en remplaçant le « e » de l'alcane par la terminaison « oïque », le carbone qui porte le groupement carboxyle a toujours le numéro 1. On fait très souvent précéder son nom d'acide.

Test 4

Donner la formule semi-développée et le nom des deux acides carboxyliques qui admettent pour formule brute $C_4H_8O_2$.

On a enfin rencontré deux molécules qui s'obtiennent à partir des acides carboxyliques : la première, qui provient de l'action d'un alcool sur un acide, appartient à la fonction ester et la seconde, qui provient de l'action d'une amine sur un acide, appartient à la fonction amide.

Pour nommer un ester, on remplace le « oïque » de l'acide par « oate » et on ajoute le nom du radical alkyle, qui est lié à l'atome d'oxygène, complété par un « e ».

Pour les amides, deux cas peuvent se présenter :

- ▶ soit la molécule possède le groupement – $CO - NH_2$: il suffit alors de remplacer le « e » de l'alcane par la terminaison « amide »,
- ▶ soit la molécule possède le groupement – $CO - NH-$, il faut alors faire précéder de N-alkyl le nom de l'alcane dont le « e » a été remplacé par la terminaison « amide ».

Test 5

Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque sur le propan-2-ol. Donner le nom de l'ester obtenu.

Test 6

Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque sur la méthanimine. Donner le nom de l'amide obtenu.



Connaître quelques types de réactions possibles en chimie organique (niveau 1^{re} S et terminale S)

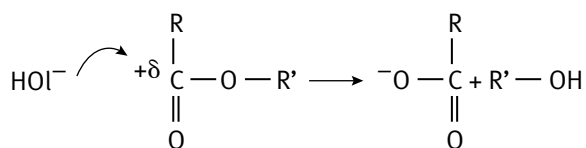
Dans ce paragraphe, il n'est pas question de passer en revue tous les types de réactions que l'on peut rencontrer en chimie organique : on se contentera de revoir les trois types de réactions vues en 1^{re} et en terminale.

On peut d'abord citer les réactions de substitution : elles sont du type $W(\vec{P})$.

Toutefois, on peut distinguer les substitutions nucléophiles et les substitutions électrophiles.

Dans une substitution nucléophile, le groupe Z est riche en électrons et va attaquer sur un site pauvre en électrons.

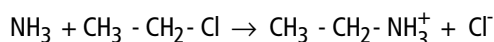
Par exemple, dans l'hydrolyse alcaline d'un ester, où le carbone de la fonction ester est un site pauvre en électrons parce qu'il est entouré par les deux atomes d'oxygène qui sont électronégatifs et l'ion hydroxyde est riche en électrons puisque c'est un ion négatif :



Test 7

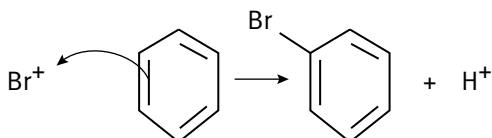
Par la méthode d'Hoffmann, on peut transformer le chloroéthane en éthanamine en le faisant réagir sur l'ammoniac.

Montrer que cette réaction est une substitution et relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur d'électrons dans l'étape suivante :

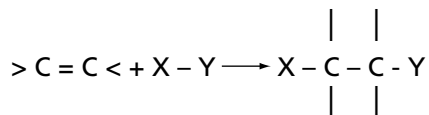


Dans une substitution électrophile, le groupe Z est pauvre en électrons et va attaquer sur un site riche en électrons.

Par exemple, dans la bromation du benzène, où l'ion brome est pauvre en électrons puisque c'est un ion positif, et le cycle benzénique qui possède des doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$, est un site riche en électrons :



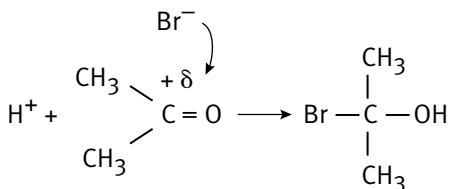
Il faut ensuite citer les réactions d'addition qui ne peuvent se produire que si la molécule organique possède des liaisons multiples. Elles sont du type :



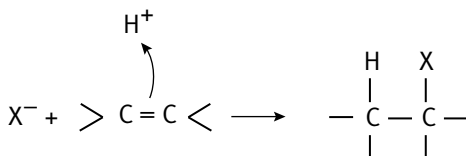
Dans ce cas encore, il existe des réactions d'addition nucléophiles et des réactions d'addition électrophiles.

Les réactions d'addition nucléophiles se rencontrent le plus souvent quand la molécule organique possède une double liaison $> \text{C} = \text{O}$, de telle sorte que le carbone constitue alors un site pauvre en électrons.

Tout ion négatif peut alors attaquer le site pauvre en électrons :

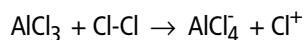


Les réactions d'addition sur les doubles liaisons carbone-carbone sont généralement électrophiles. L'addition des acides $\text{H} - \text{X}$ (X représente un atome d'halogène) peut être expliquée par le mécanisme suivant :



Test 8

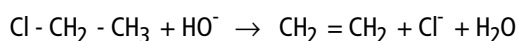
Pour additionner du dichlore sur le propène, on travaille en présence de chlorure d'aluminium AlCl_3 . Le chlorure d'aluminium va servir à obtenir le composé électrophile (pauvre en électrons) qui va pouvoir ensuite se fixer sur la double liaison (site donneur d'électrons) :



Écrire la seconde étape du mécanisme en traçant la flèche courbe entre les sites donneur et accepteur d'électrons. Nommer le produit obtenu.

Il faut enfin parler des réactions d'élimination : on peut dire que ce sont les réactions inverses des réactions d'addition puisque, le plus souvent, on élimine deux groupements de la molécule pour obtenir une liaison multiple.

En milieu très basique, il est possible d'obtenir la réaction :



Test 9

On se propose de refaire la réaction d'élimination précédente sur la molécule $\text{Br} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_5$ dans laquelle C_6H_5 représente un noyau benzénique.

Quelle est la particularité de la molécule de départ ? Quelle sera la particularité de la molécule obtenue ? Quel est l'intérêt (du point de vue de la stéréochimie) d'étudier une réaction d'élimination sur une molécule de ce type ?



Savoir calculer le rendement d'une synthèse organique (niveau 1^{re} S)

Lors de la synthèse de l'acétate de benzyle, on fait réagir l'acide acétique sur l'alcool benzylique ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, où C_6H_5 représente un noyau benzénique).

Test 10

Écrire l'équation de la réaction qui permet d'obtenir l'acétate de benzyle.

En prenant les précautions d'usage, on introduit dans un ballon les réactifs suivants : 15 mL d'acide acétique (densité 1,05), 10 mL d'alcool benzylique (densité 1,04) et 1 mL d'acide sulfurique concentré. On ajoute enfin trois grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition. Après avoir placé le ballon dans un montage à reflux, on porte ce mélange à ébullition douce pendant une demi-heure au moins.

Test 11

- 1 Calculer les quantités de réactifs (en nombre de moles) utilisées pour réaliser la synthèse de l'acétate de benzyle. La réaction se déroule-t-elle dans les conditions stœchiométriques ? Sinon, quel est le réactif limitant ?
- 2 Dresser le tableau d'avancement de cette réaction et en déduire la masse maximale d'ester que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

Données

Masses atomiques en g mol^{-1} : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$.

À la fin du chauffage à reflux, on verse le contenu du ballon dans de l'eau froide très salée. On agite quelques instants, puis on transvase dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute 25 mL de lessive de soude de telle sorte que la phase aqueuse devienne très basique. Il faut noter que la phase aqueuse, qui est très salée, constituera la partie inférieure dans l'ampoule à décanter et que, si l'on agite convenablement, à la fin de ce traitement par la soude, la partie supérieure de l'ampoule doit contenir de l'acétate de benzyle pratiquement pur.

On recueille cette phase supérieure, on la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre et on récupère l'ester pratiquement pur.

Il doit cependant contenir quelques traces de l'alcool benzylique qui n'a pas réagi, mais séparer l'ester et l'alcool est une tâche trop difficile car il faudrait réaliser une distillation fractionnée sous pression réduite : en effet, ils possèdent, tous les deux, des températures d'ébullition élevées et proches l'une de l'autre (sous la pression atmosphérique normale, 205 °C pour l'alcool et 215 °C pour l'ester). On se contente de peser l'ester « brut » ainsi obtenu et l'on trouve une masse $m = 9,8$ g.

Test 12

Déterminer le rendement de cette synthèse.



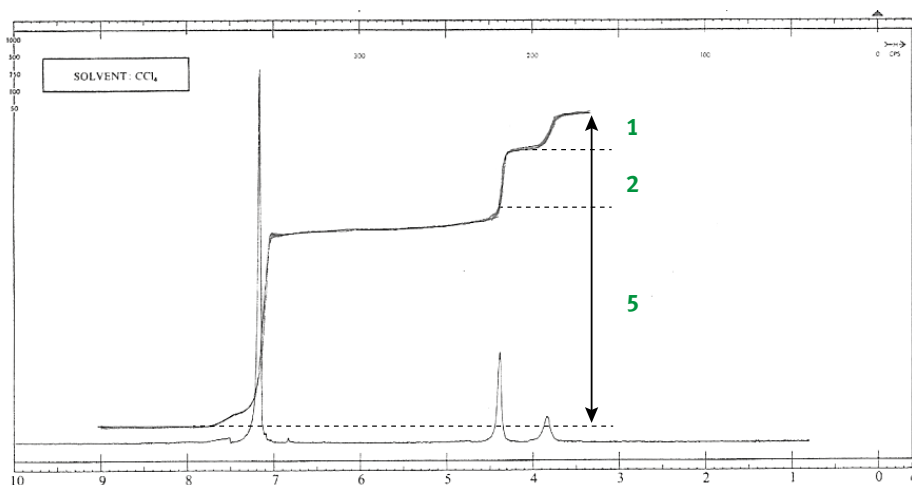
Connaître les différentes méthodes d'identification d'un composé organique (niveau terminale S)

Nous allons rappeler les principales connaissances à avoir dans ce domaine en résolvant l'exercice suivant : une molécule qui a pour formule brute C_7H_8O a permis d'obtenir les trois spectres suivants. Quelle est sa formule semi-développée ?

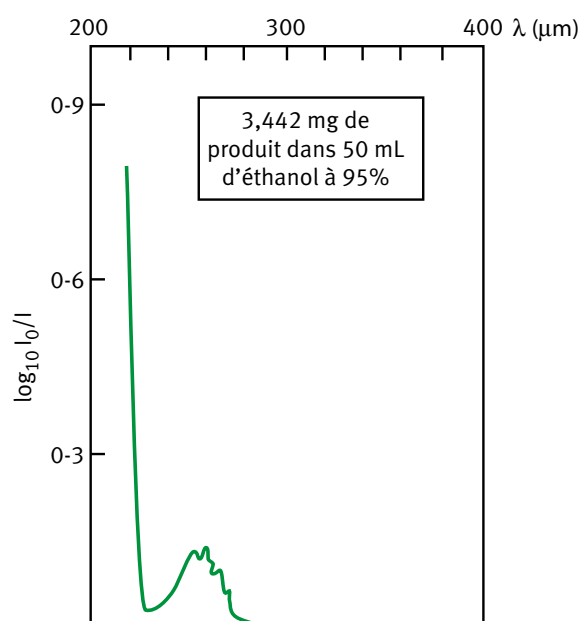
→ Spectre RMN

Dans ce cas, le spectre RMN est particulièrement instructif, il nous montre que la molécule possède trois sortes de protons :

- ▶ cinq protons donnent un pic dans les champs faibles (vers 7,2 ppm) qui est caractéristique des protons qui appartiennent à un noyau benzénique ;
- ▶ deux protons appartiennent à une autre catégorie ;
- ▶ un dernier proton appartient, encore, à un autre catégorie.



→ Spectre UV

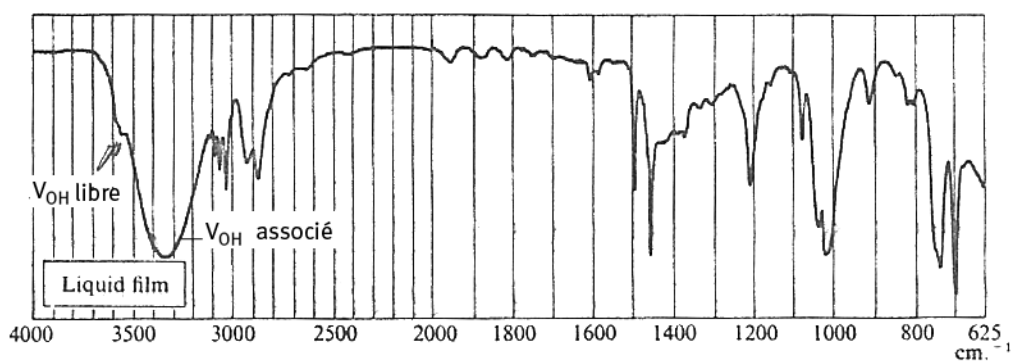


La bande que l'on peut observer vers $260\text{ }\mu\text{m}$, sur le spectre UV, nous confirme bien l'existence d'un noyau benzénique dans la molécule qui est analysée.

→ Spectre IR

On distingue, sur le spectre IR, une grosse bande vers $3\text{ }350\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la bande --OH associée et, juste à côté, vers $3\text{ }550\text{ cm}^{-1}$, une toute petite bande qui correspond à la bande --OH libre.

Les bandes entre $3\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ et $3\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du benzène et du noyau benzénique.



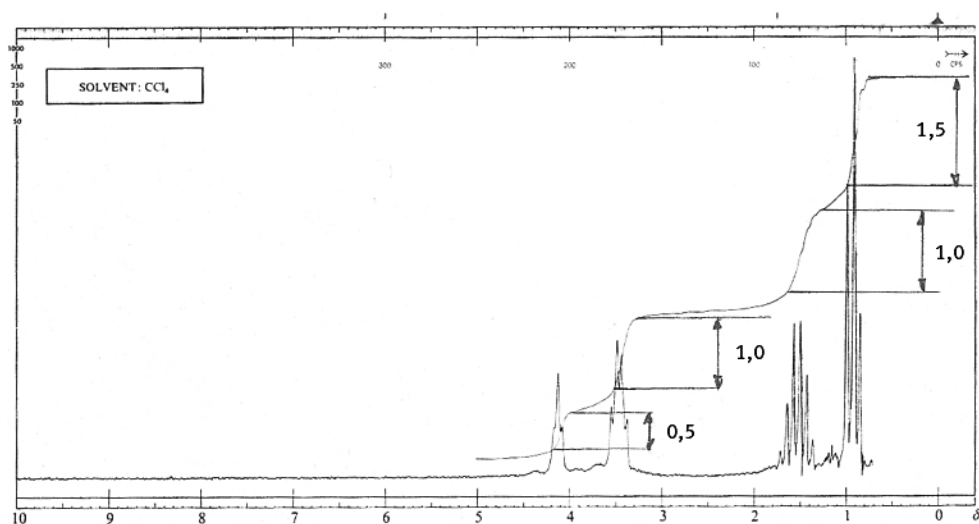
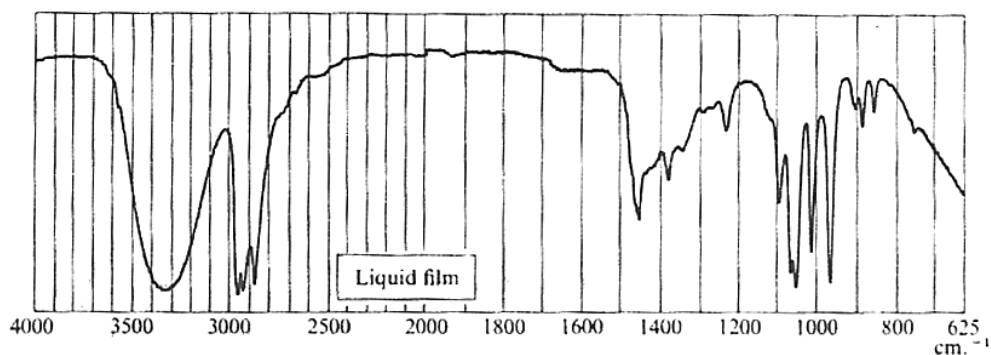
La molécule possède donc un noyau benzénique avec cinq protons, donc un groupement : $\text{C}_6\text{H}_5 -$; elle possède aussi un groupement hydroxyle : $-\text{OH}$. D'après la formule brute de la molécule, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, il nous manque un carbone et deux hydrogènes qui sont équivalents d'après le spectre RMN ; il s'agit donc d'un groupement $-\text{CH}_2-$.

On en conclut que la formule semi-développée de la molécule analysée est : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Nous avons appris, lors du paragraphe précédent, qu'il s'agissait de l'alcool benzylique.

Test 13

Un composé a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Il n'apparaît aucune bande sur le spectre UV. On donne successivement les spectres IR et RMN.

Déterminer la formule semi-développée et le nom de la molécule analysée.



2

Stratégie de la synthèse organique

A

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Savoir choisir le protocole expérimental qui convient le mieux pour réaliser la synthèse d'un composé organique.
- ▶ Savoir calculer la quantité de réactifs à utiliser en fonction du protocole choisi.
- ▶ Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux.
- ▶ Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.
- ▶ Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.
- ▶ Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournies.

B

Pour débiter

Pourquoi travailler en milieu basique lors de la synthèse de l'acide benzoïque ?

Pour synthétiser l'acide benzoïque, on fait réagir une solution aqueuse de permanganate de potassium, en milieu basique ($\text{pH} > 12$), sur l'alcool benzylique.

Activité 1



- ① Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les couples $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^- / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ puisque, en milieu basique, il se forme l'ion benzoate et que l'ion permanganate se transforme en dioxyde de manganèse.
- ② Justifier pourquoi, si le pH est supérieur à 12, on peut admettre que le milieu réactionnel ne renferme que des ions benzoate (*on donne le $\text{p}K_a$ du couple acide benzoïque / ion benzoate : 4,2*).

Une fois la durée du chauffage à reflux terminée, on ajoute un peu d'éthanol, dans le milieu réactionnel encore chaud, pour éliminer l'excès de permanganate. On filtre ensuite sur Büchner le mélange que l'on a refroidi, pour éliminer tout le dioxyde de manganèse qui est insoluble dans l'eau. On doit alors obtenir un filtrat totalement limpide. À 25°C , l'acide acétique et l'ion acétate sont miscibles à l'eau, alors que la solubilité de l'ion benzoate est de 650 g.L^{-1} et celle de l'acide benzoïque de $2,4\text{ g.L}^{-1}$.

Activité 2



Quelles substances organiques renferme le filtrat totalement limpide que l'on vient d'obtenir ?

On place le filtrat dans un bain-marie glacé et on y verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme un précipité blanc qui est de l'acide benzoïque. On va filtrer, une nouvelle fois, sur Büchner pour récupérer l'acide benzoïque.

Activité 3



Écrire les deux réactions qui ont eu lieu, dans le filtrat, lorsqu'on a versé l'acide chlorhydrique.

On va filtrer, une nouvelle fois sur Büchner, pour récupérer l'acide benzoïque.

Activité 4



- 1 Pourquoi avoir placé le filtrat dans un bain-marie glacé avant de verser l'acide chlorhydrique ?
- 2 Que peut-on penser du rendement de la synthèse et de la pureté de l'acide benzoïque obtenu par cette méthode ?

Supposons maintenant que la synthèse de l'acide benzoïque soit réalisée en milieu acide ($1 < \text{pH} < 2$) ; pour cela, on remplacera la solution d'hydroxyde de sodium (qui nous a permis de travailler en milieu basique) par une solution d'acide sulfurique.

Activité 5



- 1 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les couples $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ puisque, en milieu acide, c'est l'acide benzoïque qui se forme et que l'ion permanganate se transforme toujours (en partie tout au moins) en dioxyde de manganèse.
- 2 Justifier pourquoi, si le pH est compris entre 1 et 2, on peut admettre que le milieu réactionnel ne renferme que de l'acide benzoïque (*on donne le $\text{p}K_a$ du couple : 4,2*).

Une fois la durée du chauffage à reflux terminée, on ajoute un peu d'éthanol, dans le milieu réactionnel encore chaud, pour éliminer l'excès de permanganate. On filtre ensuite sur Büchner le mélange que l'on a refroidi, dans un bain-marie glacé.

Activité 6



- 1 Où va se trouver l'acide benzoïque qui s'est formé lors de la synthèse ?
- 2 Que faudrait-il faire pour obtenir de l'acide benzoïque pur ?
- 3 Expliquer pourquoi il est bien plus intéressant de réaliser la synthèse de l'acide benzoïque en milieu basique qu'en milieu acide.

C

Pour apprendre

Sur quelques exemples de synthèses organiques, on va s'interroger sur les points suivants :

- ▶ identification des participants,
- ▶ choix du montage,
- ▶ conditions stœchiométriques ou réactif limitant ?
- ▶ choix des paramètres expérimentaux,
- ▶ purification et analyse du produit obtenu,
- ▶ calcul du rendement,
- ▶ problèmes liés au coût et à la sécurité.

1. Synthèse de l'acétate de linalyle

a) Synthèse au laboratoire de l'acétate de linalyle

Lors d'une séance de T.P., on doit introduire, dans un ballon de 250 mL :

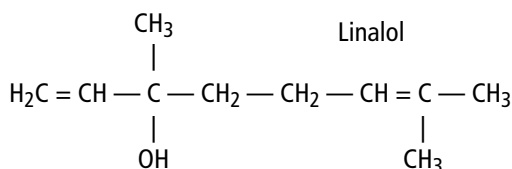
- ▶ 10 mL de linalol ;
- ▶ 20 mL d'anhydride acétique ;
- ▶ quelques grains de pierre ponce.

Adapter sur ce ballon le réfrigérant à reflux.

Mettre en route la circulation d'eau froide.

Chauffer à l'aide du chauffe-ballon, maintenir à ébullition douce pendant environ 25 minutes.

Le linalol (qui s'appelle, en nomenclature systématique, le 3,7-diméthyl-1,6-diène-3-ol) a pour formule :



Activité 7



- ① Préciser quels sont les réactifs parmi les substances introduites dans le ballon.
- ② Écrire l'équation de la réaction et en déduire quels sont les produits obtenus.

Activité 8



- ① Annoter le schéma du montage de la synthèse de l'acétate de linalyle.
- ② Expliquer le rôle du chauffage à reflux.
- ③ Pourquoi faut-il chauffer le milieu réactionnel lors de la synthèse ?

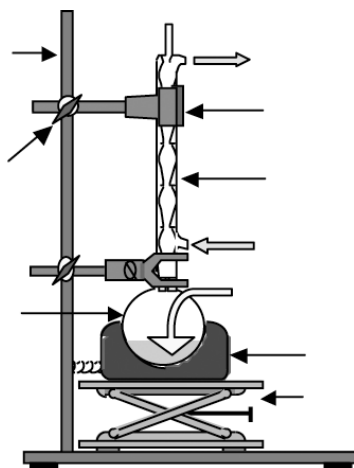


Schéma du montage

On donne quelques caractéristiques des substances intervenant lors de cette synthèse organique :

	Linalol	Anhydride acétique	Acétate de linalyle
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	154	102	196
Densité	0,87	1,08	0,89
Température d'ébullition	199	139,5	220
Solubilité dans l'eau	non	oui	non

Activité 9



- 1 Calculer les quantités de réactifs (en nombre de moles) utilisées pour réaliser la synthèse de l'acétate de linalyle.
- 2 La réaction se déroule-t-elle dans les conditions stœchiométriques ? Sinon, quel est le réactif limitant ?
- 3 En déduire la masse maximale d'ester que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

On verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter qui contenait déjà 50 mL d'eau froide. On agite, puis on élimine la phase aqueuse. On ajoute, enfin, dans l'ampoule à décanter, 30 mL d'eau et 20 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 20 %. On agite l'ampoule, en n'oubliant pas de purger aussi souvent que nécessaire.

De nouveau, on élimine la phase aqueuse et on récupère la phase organique que l'on verse dans un petit bécher qui contenait du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 . On agite très doucement, puis on laisse décanter. Au bout de quelques minutes, on recueille la liqueur surnageante, que l'on verse dans un flacon fermé. On a déterminé la masse de ce flacon vide : $m_1 = 54,68 \text{ g}$. On le pèse de nouveau quand il contient la phase organique : $m_2 = 63,15 \text{ g}$.

Activité 10



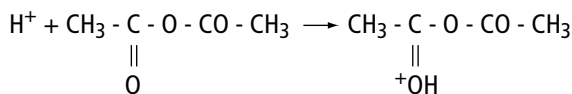
- 1 Dessiner l'ampoule à décanter lorsque les deux phases sont séparées en précisant leur ordre, que vous justifierez.
- 2 Pourquoi faut-il purger l'ampoule lorsqu'on l'agite après avoir ajouté la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ?
- 3 Quelle espèce chimique s'efforce-t-on essentiellement d'éliminer au cours des différents lavages ?
- 4 Quel est le rendement de la synthèse ?

Quand on observe la formule du linalol, on peut remarquer qu'elle possède un carbone asymétrique et qu'il existe donc deux énantiomères du linalol. Lors de l'estérification réalisée à l'aide de l'anhydride acétique, c'est la liaison --OH de l'alcool qui se casse, et le groupement acétyle $\text{CH}_3\text{--CO--}$ vient donc prendre la place de l'atome d'hydrogène. On dit que l'estérification se produit avec rétention de configuration, c'est-à-dire qu'un énantiomère « alcool » de configuration donnée produira un énantiomère « ester » de même configuration.

Activité 11



- 1 L'une des étapes du mécanisme de la réaction est présentée ci-dessous. Relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur d'électrons.



- 2 Dessiner, en représentation de Cram, les deux énantiomères du linalol et associer à chacun d'eux l'acétate de linalyle qui lui correspond.
- 3 Si on part d'un racémique du linalol, qu'obtiendra-t-on à la fin de la synthèse ?

Au laboratoire, pour analyser le produit obtenu, on ne peut réaliser qu'une C.C.M. On se propose donc d'utiliser le linalol qui a servi de réactif lors de la synthèse, de l'acétate de linalyle commercial, de l'huile essentielle de lavandin qui renferme cet ester et le produit contenu dans le flacon.

L'éluant est obtenu en mélangeant 9 mL de cyclohexane et 1 mL d'acétate d'éthyle. On a déposé, sur une même ligne, les quatre substances sur la plaque de chromatographie. On a ensuite procédé à l'élution, puis, après avoir retiré la plaque de la cuve, on l'a séchée et révélée dans un bain de permanganate de potassium.

Activité 12



Identifier les quatre dépôts A, B, C et D. Pour deux d'entre eux, le doute subsiste ; dites pourquoi.



FRONT DU
SOLVANT

LIGNE DE
DEPOT

L'huile essentielle de lavandin, qui est presque exclusivement constituée de linalol et d'acétate de linalyle, est utilisée, un peu en parfumerie, mais essentiellement par les « lessiviers » pour les détergents et les déodorants ménagers. La France détient le quasi-monopole de la production de l'huile essentielle de lavandin (un peu plus de 1000 tonnes par an), mais elle est fortement concurrencée par les produits de synthèse (linalol et acétate de linalyle) qui sont consommés en quantité 10 fois supérieure aux produits naturels.

Pour l'industrie, les produits de synthèse présentent de nombreux avantages par rapport aux produits naturels : régularité de l'approvisionnement, qualité et quantité constantes. Il est évident que, pour le produit naturel, d'une année sur l'autre, et la quantité, et la qualité peuvent varier sensiblement. Une organisation, le CIMEF, s'efforce de maintenir la compétitivité du produit naturel face à la concurrence des produits de synthèse, en misant précisément sur les défauts (manque de régularité malgré des efforts de standardisation) du produit naturel qui peuvent alors être valorisés en terme de marketing.

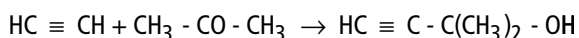
b) Synthèse industrielle du linalol

Quand on veut obtenir de l'acétate de linalyle, dans l'industrie chimique, on procède comme au laboratoire : on fait réagir l'anhydride acétique sur du linalol.

Pour synthétiser le racémique du linalol, dans l'industrie chimique, on peut procéder de la manière suivante.

On démarre la synthèse avec deux réactifs de base : l'acétylène (ou éthyne) et l'acétone (ou propanone).

En présence d'amidure de sodium (NaNH_2) et d'eau, il se produit la réaction :

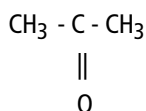


Activité 13



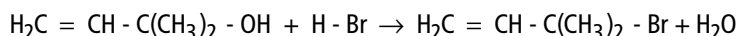
Le rôle de l'amidure de sodium est de créer l'anion $\text{HC} \equiv \text{C}^-$. Justifier que la réaction s'effectue, ensuite, par addition sur un site accepteur d'électrons.

Localiser ce site dans la formule semi-développée de la propanone :



$$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OH}$$

On fait ensuite réagir le bromure d'hydrogène HBr sur l'alcène formé lors de la réaction précédente :


$$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{Br} + \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \underset{\substack{| \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2}}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} - \text{Br}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH} + \text{CO}_2 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$$
$$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Mg} - \text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HO} - \text{Mg} - \text{Br}$$

2. Synthèse du butanal

La difficulté à synthétiser le butanal provient du fait qu'un aldéhyde est plus facilement oxydable qu'un alcool primaire.

Activité 17

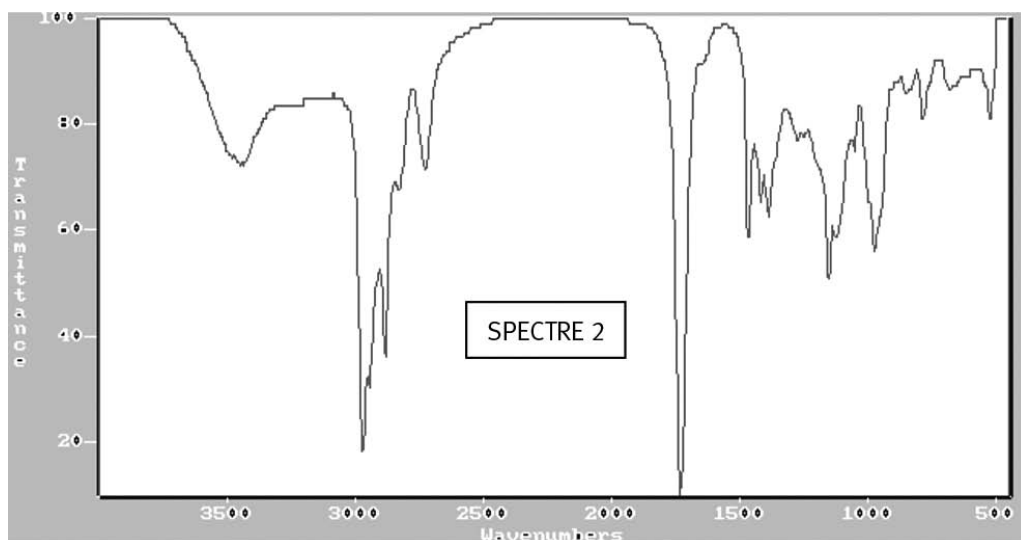
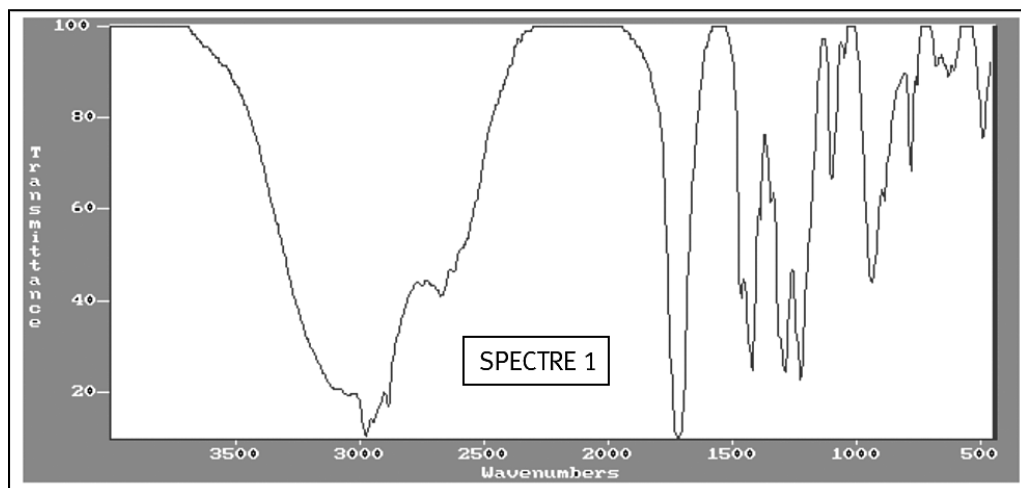


Rappeler les demi-équations et les équations des réactions permettant d'obtenir le butanal puis l'acide butanoïque à partir du butan-1-ol. Les couples oxydo-réducteurs pouvant être mis en jeu dans cette réaction sont les couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COH} / \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH} / \text{C}_3\text{H}_7 - \text{COH}$ en milieu acide.

Activité 18



- 1 Pourquoi faut-il verser, peu à peu, le mélange sulfochromique dans le butan-1-ol, et non pas l'inverse ? Quel appareil doit, dans ces conditions, être obligatoirement utilisé dans le dispositif expérimental employé lors de cette synthèse ?
- 2 Le butanal est un liquide incolore, d'odeur âcre, qui bout à 75 °C. Faut-il utiliser un montage à reflux ou un montage pour la distillation, quand on réalise la synthèse du butanal ? Expliquer pourquoi et dessiner le montage que vous aurez choisi.
- 3 Les deux spectres IR suivants sont ceux du butanal et de l'acide butanoïque : quel est celui que l'on doit obtenir lorsqu'on réalise le spectre IR du produit de synthèse, s'il s'agit bien du butanal ?



3. Synthèse et utilisation de l'aniline

L'aniline, qui a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$, peut aussi être nommée phénylamine ou aminobenzène puisque le groupement $\text{C}_6\text{H}_5 -$ représente un noyau benzénique. On peut la considérer comme une amine primaire, mais le fait que le groupement « amino, $-\text{NH}_2$ » soit directement fixé sur le noyau benzénique lui confère des propriétés chimiques différentes des amines primaires aliphatiques.

Pour la première fois, en 1826, elle a été obtenue en distillant de l'indigo, mais, quelques années plus tard, le chimiste allemand August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) montra que la molécule obtenue par distillation de l'indigo et celle obtenue par réduction du nitrobenzène étaient les mêmes.

L'aniline est la matière de base de l'industrie des colorants ; dans l'industrie, on se sert maintenant de l'aniline pour la fabrication de l'indigo. Elle est aussi utilisée dans l'industrie pharmaceutique et dans celle des matières plastiques, mais plus de la moitié de la production d'aniline est consommée en tant qu'accélérateur de la vulcanisation des caoutchoucs.

a) La synthèse du nitrobenzène

Dans un bain d'eau glacée, on place un erlenmeyer de 100 mL, dans lequel on verse 10 mL d'acide nitrique fumant. On a préparé une burette remplie de benzène et on ajoute, goutte à goutte, 5 mL de benzène. On agite et, surtout, on contrôle la température qui ne doit jamais dépasser 40 °C. C'est la condition nécessaire pour n'obtenir que du « mono » nitrobenzène.

Une fois le benzène ajouté, et après avoir vigoureusement agité, on verse 15 mL d'eau et l'on transvase le tout dans une ampoule à décanter. Le nitrobenzène est un liquide huileux d'odeur caractéristique d'amande amère qui constituera la phase inférieure, après décantation.

Activité 19



Dans l'acide nitrique fumant, il existe des ions nitronium NO_2^+ ; l'ion nitronium réagit-il avec un site donneur ou accepteur d'électrons ? Justifier que la synthèse du nitrobenzène est une substitution.

Que se passera-t-il si la condition sur la température n'est pas respectée ? Est-il facile de s'en apercevoir expérimentalement ?

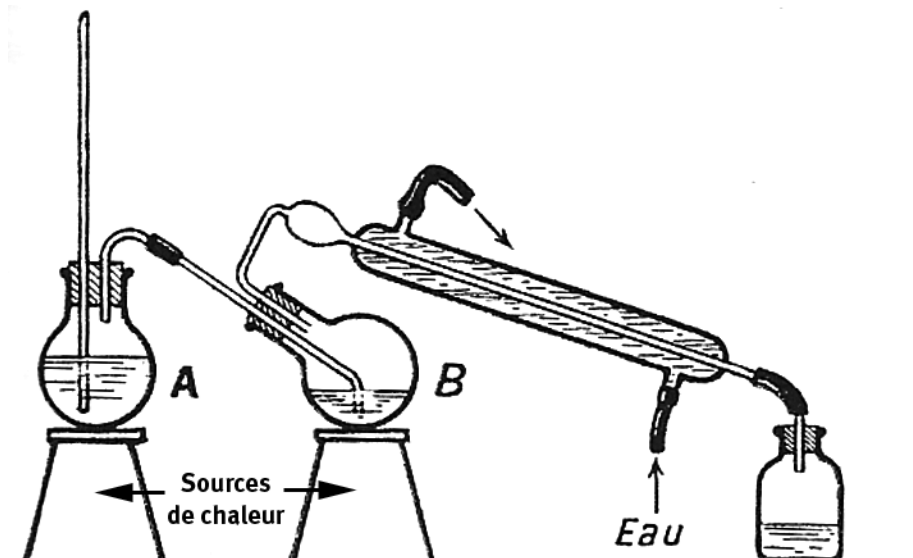
b) La synthèse de l'aniline

On introduit dans un ballon, que l'on a placé dans un bain d'eau glacée, 10,5 mL de nitrobenzène et 23,0 g d'étain. On verse ensuite lentement, dans le ballon, car la réaction qui est exothermique risque de s'emballer, 50 mL d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on a fini de verser l'acide, on chauffe le mélange à reflux, à environ 100 °C, pendant une demi-heure.

Puis on refroidit le ballon et on voit apparaître un solide jaune pâle. On verse alors dans le ballon une solution concentrée de soude jusqu'à dissolution complète du précipité qui venait de se former. Le milieu réactionnel prend alors une apparence opaque et une couleur brun-gris.

Pour extraire l'aniline que l'on vient de synthétiser du mélange réactionnel, on doit procéder à un entraînement par la vapeur d'eau. Le ballon A du dispositif ci-après contient de l'eau que l'on doit faire bouillir, et le ballon B, le mélange réactionnel qui sera chauffé à environ 80 °C. Dans ces conditions, l'aniline est distillée en même temps que l'eau. On poursuit la distillation jusqu'à obtenir 60 mL de distillat.



On dissout du chlorure de sodium, dans le distillat, jusqu'à saturation, et on extrait l'aniline avec de l'éther. On sèche la phase organique avec du carbonate de potassium anhydre, puis on évapore l'éther. Pour finir, on opère une distillation sous vide de façon à obtenir de l'aniline pure. On détermine la masse du produit synthétisé : 4,26 g.

Activité 20



La synthèse de l'aniline est une réaction d'oxydoréduction : la première demi-équation qui est mise en jeu peut s'écrire :



Écrire la deuxième demi-équation qui concerne le couple nitrobenzène / aniline et en déduire l'équation de la réaction.

Activité 21



Quelles substances contiennent essentiellement le distillat ?

Si l'on considère que le produit synthétisé est de l'aniline pure, quel est le rendement de la synthèse ?

Données

Densité du nitrobenzène : 1,1732 ; masses atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; N = 14 et Sn = 118,7.

Pour vérifier la pureté du produit, on réalise un spectre IR du produit synthétisé : il montre que ce dernier ne renferme pas de nitrobenzène car le pic du groupement « NO_2 », qui se situe entre 1 510 et 1 570 cm^{-1} , n'apparaît plus.

Par contre, tous les pics attendus pour l'aniline apparaissent bien.

On réalise aussi un spectre RMN. On peut observer quatre pics : le premier à 3,71 ppm, le deuxième à 6,78 ppm, le troisième à 6,92 ppm et le quatrième à 7,31 ppm.

Activité 22



Justifier que l'existence de ces quatre pics est compatible avec la formule chimique de l'aniline et en déduire le nombre de protons qui correspond à chaque pic.

Activité 23



Il est intéressant de comparer les spectres UV et visible du benzène, de l'aniline et de l'ion anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_3^+$).

Les spectres du benzène et de l'ion anilinium présentent essentiellement deux bandes d'absorption : une bande E à 203 nm et une bande B à 254 nm. Le spectre de l'aniline présente aussi ces deux bandes mais la bande E à 235 nm et la bande B à 285 nm.

Comment expliquer que le spectre UV de l'aniline soit différent de celui du benzène et que celui de son acide conjugué l'ion anilinium soit quasiment le même ?

c) Synthèse de colorants à partir de l'aniline

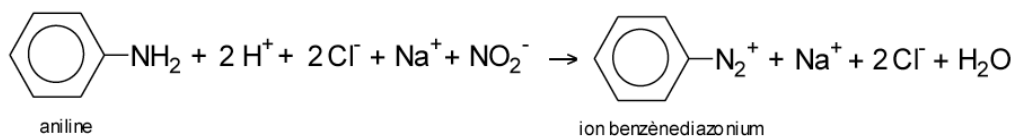
L'aniline est indissociable de l'industrie des colorants puisqu'elle a permis de synthétiser la mauvéine, qui a été le premier colorant produit de manière industrielle. Perkin, un jeune chimiste anglais, raconte qu'en essayant de synthétiser la quinine, il a oxydé une aniline pas très pure, qui contenait des traces de toluidine, par une solution de dichromate de potassium. Il a obtenu un solide noir. Il aurait pu penser que sa synthèse était ratée, mais il a eu l'idée « géniale » de diluer cette substance noire dans l'alcool et il a ainsi obtenu une solution de couleur violette. En renversant, par maladresse, une petite éprouvette de cette solution violette, il s'est alors aperçu que son contenu produisait sur sa blouse des taches indélébiles. C'est ainsi qu'il a inventé le premier colorant artificiel utilisable par l'industrie textile.

Comme Perkin avait aussi le sens des affaires, après avoir fait breveter sa découverte, il a fait fabriquer la mauvéine dans une usine proche de Londres et il a commercialisé son produit. Cela lui a permis d'acquérir richesse et gloire, puisque, en 1862, la reine Victoria portait une robe en soie colorée à la mauvéine, lors d'une sortie en public.

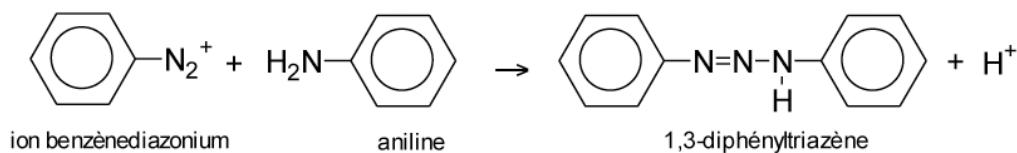
Depuis 1860, en Allemagne et en Angleterre, en utilisant l'aniline ou l'un de ses dérivés, on s'est efforcé de synthétiser des colorants qui constituent une famille importante : les colorants azoïques.

On va prendre l'exemple d'un colorant azoïque assez facile à synthétiser que l'on nomme le jaune d'aniline.

À partir de l'aniline, il est facile d'obtenir, par une réaction dite de nitrosation, un sel de diazonium qui est relativement stable



Le sel de diazonium obtenu à partir de l'aniline peut réagir avec tous les cycles aromatiques activés. Il peut, par exemple, réagir avec l'aniline elle-même :



Le 1,3-diphényltriazène (jaune d'aniline) est un solide irritant pour la peau qui se présente sous forme de cristaux jaune d'or.

On introduit, dans un bécher de 400 mL, en respectant l'ordre cité : 10 mL d'aniline, 100 mL d'eau et 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir bien agité, on refroidit le mélange entre 0 °C et 5 °C, en le plaçant dans un cristallisateur qui contient des glaçons et du sel. Pendant ce temps, on prépare, dans un erlenmeyer de 100 mL, une solution de 3,7 g de nitrite de sodium dans 10 mL d'eau glacée.

On verse lentement, et par petites fractions (1 mL, au maximum), la solution de nitrite de sodium dans le bécher qui contient l'aniline. On agite après chaque addition en faisant bien attention que la température reste inférieure à 5 °C.

Lorsque toute la solution de nitrite de sodium a été versée, on conserve le bécher dans le mélange « glace + sel », pendant un quart d'heure environ, en agitant de temps à autre, et on prépare une solution d'acétate de sodium en dissolvant 25 g de solide dans 45 mL d'eau. On place cette solution dans le mélange « glace + sel », de façon à la refroidir, elle-aussi, vers 5 °C et, après avoir suffisamment attendu, on la verse lentement dans le bécher qui contient le milieu réactionnel, en faisant toujours bien attention que la température reste inférieure à 5 °C.

Lorsque toute la solution d'acétate de sodium a été versée, on sort le bécher du mélange « glace + sel », et on le laisse, à température ambiante, pendant un quart d'heure environ, en agitant de temps à autre.

On filtre sur Büchner, en lavant deux fois avec 70 mL d'eau glacée, et on recristallise le produit dans l'éther de pétrole : la recristallisation est une technique de laboratoire utilisée pour purifier un produit de synthèse que l'on obtient à l'état solide. Elle consiste à dissoudre le précipité, en le chauffant dans un montage à reflux, dans une petite quantité d'un solvant judicieusement choisi ; lorsqu'on a obtenu la dissolution totale, on verse le mélange dans un bécher qu'on laisse refroidir, d'abord à l'air libre, puis dans un bain d'eau glacée. Le produit de synthèse redevient alors solide, mais les impuretés qu'il contenait (ainsi qu'une petite quantité du produit de synthèse) restent en solution dans le solvant. Il est ensuite nécessaire de procéder à une filtration sur Büchner. On peut ainsi récupérer la plus grande partie du produit solide, mais il est maintenant beaucoup plus pur qu'il n'était à la fin de la synthèse.

Activité 24



On ne doit jamais pipeter à la bouche, quand on prélève un volume de liquide donné : indiquer deux raisons qui justifient cette consigne.

L'aniline est plus soluble dans l'eau en milieu acide qu'en milieu neutre : indiquer la raison de cette propriété.

Activité 25 Données :

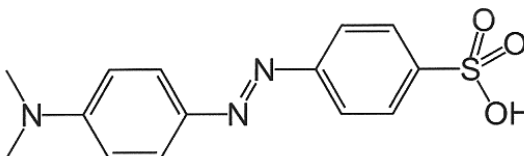


	Éther	Chloroforme	Éther de pétrole	Eau
1,3-diphényltriazène	Très soluble	Très soluble	Très peu soluble à froid Soluble à chaud	Insoluble
Aniline	Très soluble	Très soluble	Très soluble	Peu soluble

En utilisant les informations contenues dans le paragraphe précédent et dans le tableau de données, expliquer en quelques phrases le choix du solvant de recristallisation du 1,3-diphényltriazène.

Lors de réactions un peu plus compliquées, on peut obtenir des composés qui sont fortement conjugués, donc colorés. Certains présentent des propriétés acido-basiques qui leur permettent de modifier leur conjugaison lors du passage d'une forme à l'autre : ce sont alors des substances qui peuvent servir d'indicateur coloré lors des dosages de pH-métrie.

On peut citer, par exemple, l'hélianthine, qui prend une couleur rouge, en milieu acide, et jaune, en milieu basique :



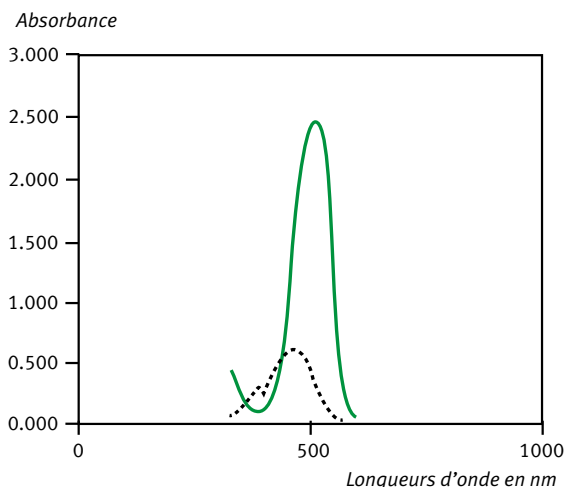
C'est la formule topologique de la forme acide de la molécule qui est représentée ci-dessus. En milieu basique, le proton du groupement « SO_3H » quitte la molécule et la charge « moins » de l'atome d'oxygène peut alors se déplacer dans toute la molécule.

Dans l'hélianthine, la conjugaison s'étend sur un nombre d'atomes beaucoup plus grand que dans l'aniline : c'est pour cela que la longueur d'onde du maximum d'absorption ne se trouve pas dans l'UV mais dans le visible.

Activité 26



On donne ci-après les spectres d'absorption de l'hélianthine, forme acide et forme basique. Retrouver les longueurs d'onde correspondant à chaque maximum d'absorption et identifier la courbe correspondant à chacune des deux formes. On rappelle que l'hélianthine est rouge en milieu acide et jaune en milieu basique.

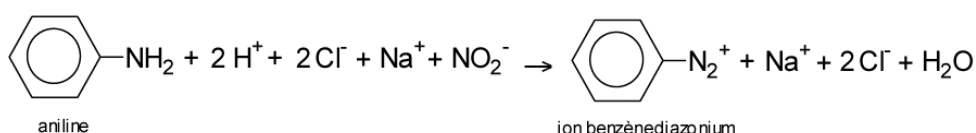


Les vrais colorants azoïques sont aussi des structures complexes qui contiennent généralement des groupements d'acide sulfonique qui leur permettent, d'une part, d'être solubles dans l'eau et, d'autre part, d'être absorbés par les fibres textiles. En effet, les substituants $-SO_3^-$ maintiennent les molécules de colorant à la surface de la fibre par formation de liaison hydrogène.

d) Synthèse du chlorobenzène à partir de l'aniline

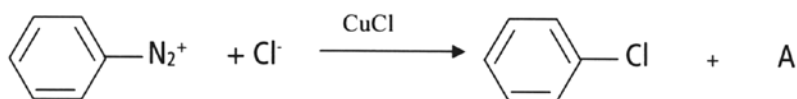
Il est possible de préparer un composé totalement différent du jaune d'aniline en modifiant légèrement les conditions expérimentales. Tout commence comme dans la réaction précédente avec la mise en contact entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'aniline, d'acide chlorhydrique concentré et d'une solution de nitrite de sodium.

On obtient donc le sel de diazonium qui est relativement stable.

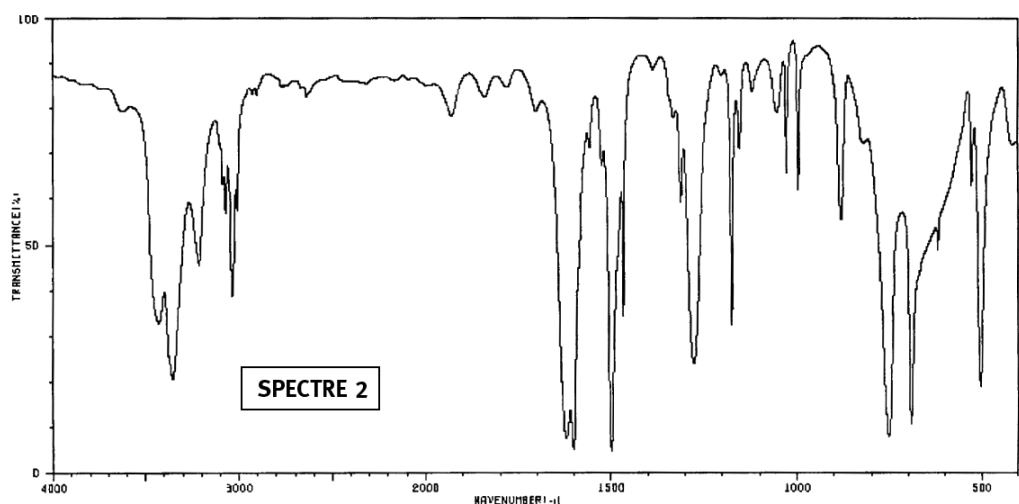
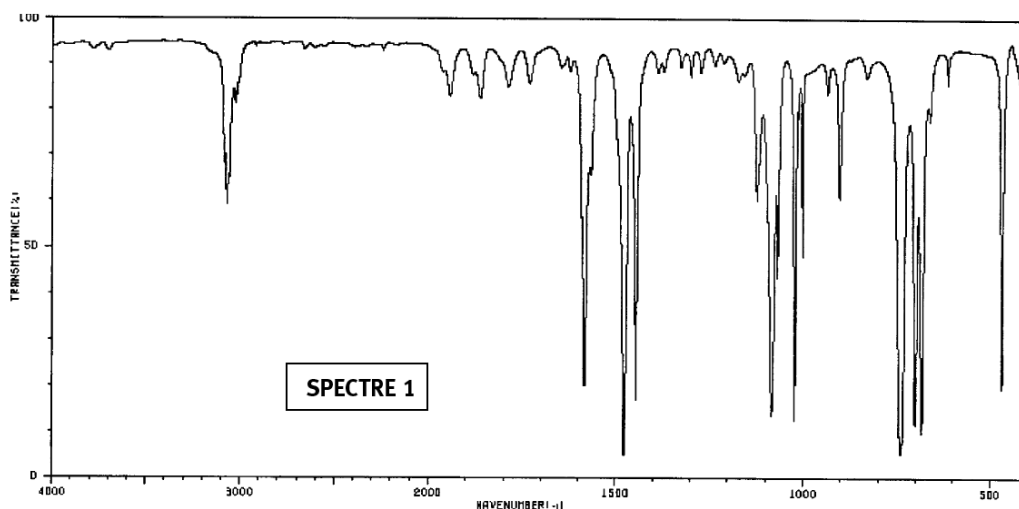


C'est dans une seconde étape que la réaction va prendre une direction nouvelle, puisqu'on va rajouter la solution de sel de diazonium précédemment formée à un mélange constitué d'une solution de chlorure de cuivre (I) et d'acide chlorhydrique concentré. Après chauffage à $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, un dégagement gazeux important se produit et on extrait ensuite de la solution par hydrodistillation puis décantation un liquide incolore : le chlorobenzène.

Activité 27



- 1 De quel type de réaction (addition, élimination, substitution) s'agit-il ?
- 2 Quel rôle joue ici le chlorure de cuivre (I) ?
- 3 Identifier le composé gazeux A produit lors du chauffage.
- 4 Vous attribuerez chaque spectre IR soit au chlorobenzène, soit à l'aniline, et vous direz quel groupe caractéristique a été supprimé lors de la réaction.
- 5 À partir du sel de diazonium, on peut obtenir du jaune d'aniline et du chlorobenzène. En dehors des réactifs, quels sont les deux paramètres expérimentaux différents lors de ces deux synthèses ?



Activité 28



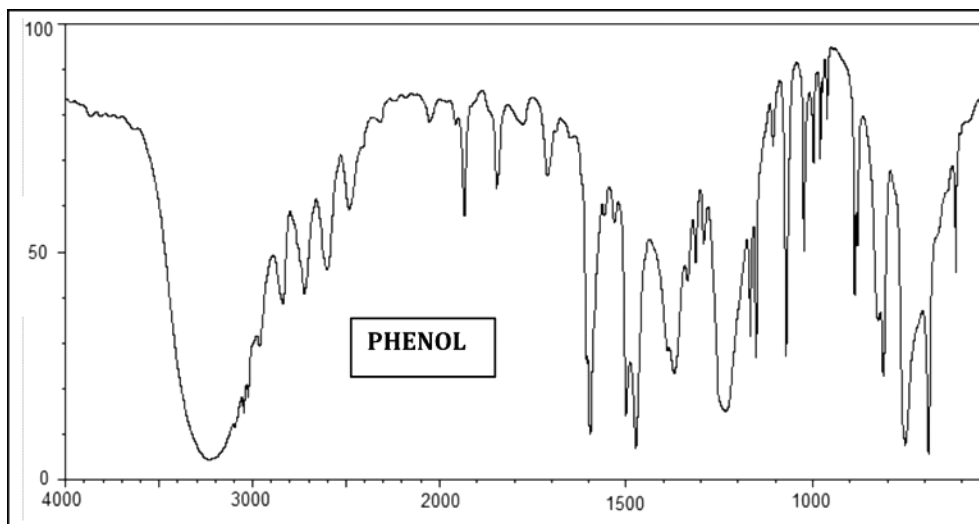
Attention, un réactif peut en cacher un autre !

Lors de la réaction précédente réalisée en laboratoire, la solution de sel de diazonium est chauffée juste avant d'être rajoutée au mélange de solution de chlorure de cuivre (I) et d'acide chlorhydrique concentré. Le dégagement gazeux se produit très rapidement mais, à la fin de la réaction, on obtient, après séparation et purification, un solide blanc de formule C_6H_6O : le phénol.

- 1 Compléter l'équation de réaction et trouver le réactif B ayant réagi avec le sel de diazonium. De quel type de réaction chimique s'agit-il : addition, élimination ou substitution ?



- ② À partir du spectre IR du phénol présenté ci-dessous, montrer que la réaction a bien modifié un des groupes caractéristiques de l'aniline (dont le spectre est représenté dans l'activité 22).
- ③ Préciser les modifications des paramètres expérimentaux provoqués par la mauvaise manipulation.



Pour conclure

1. Résumé

De nombreux exemples de synthèse sont présentés dans cette séquence. L'objectif n'est pas d'apprendre les protocoles de ces synthèses mais de comprendre et de savoir analyser leurs différentes stratégies.

Lors de la synthèse de l'acétate de linalyle, puis du linalol, on a passé en revue différents problèmes que l'on rencontre lors de ces préparations. Quel réactifs et dans quelles quantités faut-il les utiliser ? Quel est le montage que l'on doit employer pour obtenir l'acétate de linalyle ? À la fin des réactions chimiques, le produit recherché n'est pas pur. Quelles méthodes peut-on utiliser pour purifier ce produit brut et comment s'assurer qu'à la fin des opérations on a bien le produit pur ?

→ Technique de purification d'un solide par recristallisation

La dissolution à chaud du produit préparé lors de la synthèse (appelé produit brut) dans un solvant bien choisi puis sa cristallisation par refroidissement permettent d'obtenir un solide purifié (appelé produit pur). En effet, des impuretés restent alors dissoutes dans le solvant et peuvent être éliminées par filtration. Le solvant de recristallisation doit dissoudre à froid les impuretés mais le solide doit y être soluble à chaud et insoluble à froid.

→ Techniques permettant le contrôle de qualité du produit

Chromatographie sur couche mince, spectroscopies IR et RMN.

Enfin, on a calculé le rendement de cette synthèse puisqu'on sait que la quantité de produit pur obtenu lors de la synthèse n'est jamais égale à la valeur que l'on avait calculée.

Pour obtenir du linalol et de l'acétate de linalyle, on n'est pas obligé de les synthétiser : on peut les extraire d'une plante, le lavandin. D'ailleurs, la France détient le quasi-monopole de cette production. La question est de savoir si, pour l'industrie qui utilise le linalol et l'acétate de linalyle, il est préférable de choisir les produits naturels ou les produits de synthèse.

Une des méthodes de synthèse du linalol, dans l'industrie, comporte plusieurs étapes : les réactifs de départ sont l'acétylène et l'acétone et, après de nombreuses opérations, on obtient le racémique du linalol. En effet, le linalol comme l'acétate de linalyle possèdent deux énantiomères.

La synthèse de nombreux colorants passe par deux intermédiaires : le nitrobenzène et l'aniline. Le nitrobenzène s'obtient par la nitration du benzène en prenant toutes les précautions, lors de la manipulation, pour s'arrêter à la première substitution. Il existe de nombreuses possibilités pour réduire le groupement nitro en groupement amino. On peut réaliser cette réduction en utilisant l'étain et l'acide chlorhydrique. Pour isoler l'aniline, une fois qu'on l'a obtenue, on l'entraîne à la vapeur d'eau. Une fois l'aniline purifiée par distillation, on la fait réagir sur l'acide nitreux pour obtenir un sel de diazonium qui va permettre d'obtenir tous les colorants azoïques.

Nous avons vu que des modifications des paramètres expérimentaux pouvaient provoquer non seulement des différences de pureté des produits, mais aussi quelquefois des réactions totalement différentes :

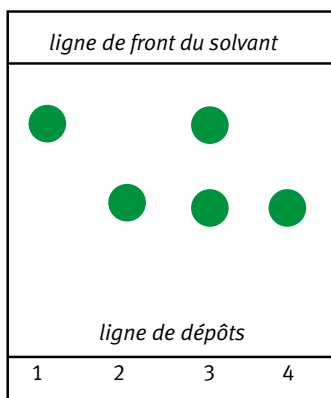
- ▶ pH (pour la préparation de l'acide benzoïque) ;
- ▶ type de montage (pour la préparation du butanal) ;
- ▶ température (pour la synthèse de colorant) ;
- ▶ présence de catalyseurs (pour la synthèse du chlorobenzène).

La durée de réaction et les quantités initiales de réactifs sont également des paramètres importants pouvant influencer tant sur la pureté que sur la nature des produits formés.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1

Dans le but d'étudier l'influence de la durée du chauffage à reflux sur la synthèse de l'acide benzoïque, on réalise plusieurs expériences en modifiant, entre chaque expérience, ce paramètre expérimental. On procède ensuite à l'analyse par chromatographie sur couche mince des produits obtenus. Commenter le chromatogramme obtenu.



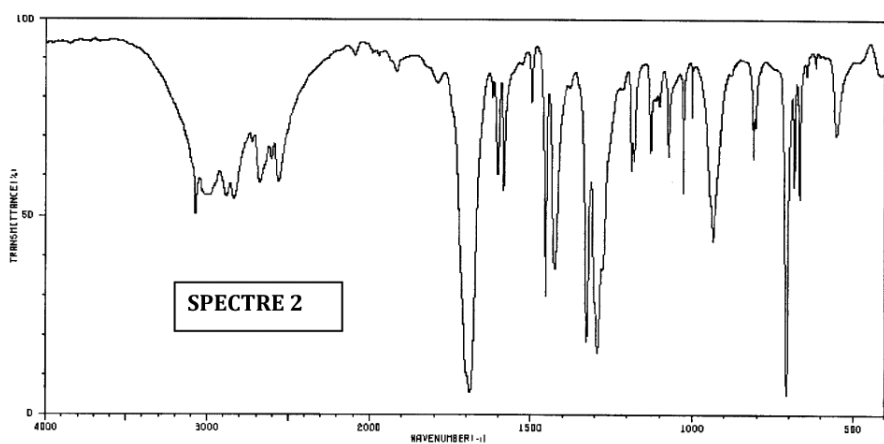
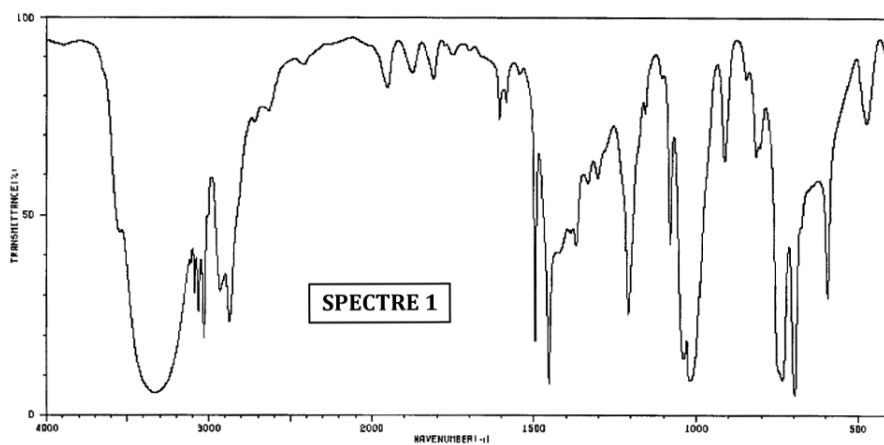
Dépôt n° 1 : alcool benzylique de référence

Dépôt n° 2 : acide benzoïque de référence

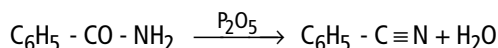
Dépôt n° 3 : produit obtenu après 15 minutes de chauffage à reflux

Dépôt n° 4 : produit après 30 minutes de chauffage à reflux

Exercice 2 Expliquer, sur les spectres infrarouges ci-dessous que vous attribuerez soit à l'alcool benzylique, soit à l'acide benzoïque, quelles modifications on peut observer à la suite de l'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque.



Exercice 3 En présence d'hémiptoxyde de phosphore (P_2O_5), le benzamide se transforme en benzonitrile :



On peut considérer que le benzonitrile dérive du cyanure d'hydrogène ($H - C \equiv N$), le noyau benzénique ayant remplacé l'atome d'hydrogène. On peut donc aussi le nommer cyanure de phényle. Le benzonitrile est un solvant qui a les caractéristiques suivantes :

densité : 1,53 – température de fusion : 13 °C – température d'ébullition : 191 °C.

- 1 Dans quel état se trouve le benzonitrile à température ambiante (20 °C) ? Si, au cours de la synthèse, on est amené à le refroidir dans un bain-marie d'eau et de glace, dans quel état se trouvera-t-il ?
- 2 En faisant réagir 10,00 g de benzamide, on obtient 3,42 g de benzonitrile. Quel est le rendement de la synthèse ?
- 3 Théoriquement, quelle devrait être la grande différence entre le spectre RMN du benzamide et celui du benzonitrile ?
- 4 Théoriquement, quelles devraient être les différences entre le spectre IR du benzamide et celui du benzonitrile ?

Données Masses atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: H = 1 ; C = 12 ; O = 16 , N = 14.

Exercice 4 Pour obtenir du formiate d'éthyle (méthanoate d'éthyle), on propose le mode opératoire suivant :

Introduire dans un ballon 20 mL d'acide formique (méthanoïque) pur et 30 mL d'éthanol à 90°.

Ajouter une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique et quelques grains de pierre ponce.

Fixer le ballon sur le dispositif de distillation fractionnée et mettre en marche le chauffe-ballon à allure modérée.

Observer que la température reste constante pendant que vous recueillerez le distillat.

Dès que la température recommence à s'élever, retirer l'éprouvette graduée qui a servi à recueillir le distillat et arrêter le chauffe-ballon.

Mesurer le volume du distillat.

	Acide formique	Éthanol pur	Formiate d'éthyle
Densité	1,22	0,79	0,91
Température d'ébullition	100,7 °C	78,5 °C	54,3 °C
Solubilité dans l'eau	Totale	Totale	Faible

- 1 Faire le schéma annoté du dispositif de distillation fractionnée.
- 2 Quels sont les réactifs lors de cette synthèse ? En déduire l'équation de la réaction qui se produit dans le ballon.
- 3 Quel est le rôle de l'acide paratoluènesulfonique ? Et celui des grains de pierre ponce ?

- 4 À quelle température approximative observe-t-on que le distillat commence à être recueilli dans l'éprouvette graduée ? Pourquoi la température reste-t-elle ensuite constante pendant un certain temps ? Pourquoi faut-il retirer l'éprouvette graduée lorsque la température recommence à s'élever ?
- 5 Un groupe de TP a obtenu 31,6 mL de distillat. Quel est alors le rendement de la synthèse ?

Remarque

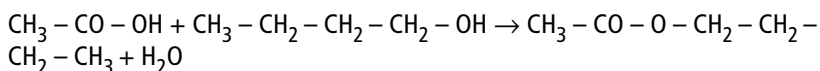
L'éthanol à 90° ne contient que 90 % d'éthanol, en volume.

Données Masses atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

Exercice 5 Synthèse de documents

Document 1 Synthèse de l'éthanoate de butyle par action de l'acide éthanoïque

Équation de réaction



Les réactifs et les produits sont à l'état liquide.

Protocole expérimental

Lors d'un TP de synthèse de l'éthanoate de butyle (ester à l'arôme fruité), on décide d'étudier l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le rendement de la synthèse. Chaque groupe d'élèves mélange donc dans un ballon de 250 mL :

- ▶ 10 mL de butan-1-ol ;
- ▶ X mL d'acide éthanoïque (ou acide acétique) ;
- ▶ quelques gouttes d'acide sulfurique ;
- ▶ quelques grains de pierre ponce.

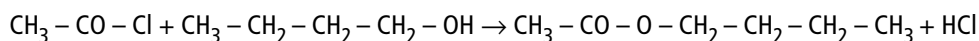
Après chauffage à reflux, extraction, lavage, séchage et purification par distillation de l'éthanoate de butyle, on obtient les résultats présentés dans le tableau suivant :

Tableau de résultats

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
Volume d'acide acétique (X en mL)	6	6	6	12
Durée du chauffage à reflux	20	45	60	60
Volume d'éthanoate de butyle obtenu (mL)	6,5	9,1	9,2	10,5
Rendement				

Document 2 Synthèse de l'éthanoate de butyle par action du chlorure d'éthanoyle

Équation de réaction



Le chlorure d'hydrogène est gazeux, les autres participants sont liquides.

Protocole expérimental et résultat

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant à eau vertical et placé sous la hotte, verser 10 mL de butan-1-ol, puis, ajouter lentement, à l'aide d'une ampoule de coulée, 10 mL de chlorure d'éthanoyle. Agiter pendant 10 minutes puis ajouter un peu d'eau par le haut du réfrigérant pour dissoudre le chlorure d'hydrogène avant de séparer l'éthanoate de butyle non miscible dans l'eau par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter.

Après lavage et séchage, on obtient un volume de 13,8 mL d'éthanoate de butyle.

Document 3 Tableau de données

	Acide éthanoïque	Butan-1-ol	Éthanoate de butyle	Chlorure d'éthanoyle	Chlorure d'hydrogène
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	60	74	116	78,5	36,5
Densité	1,08	0,8	0,886	1,11	-
État physique	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Gaz
Toxicité	Corrosif	Nocif par ingestion	Irritant	Corrosif	Toxique Corrosif

- 1 Compléter le tableau de résultats du document 1.
- 2 Interpréter les différences de rendements observées lors de la synthèse utilisant l'acide éthanoïque.
- 3 Rédiger une synthèse de documents de dix à quinze lignes maximum à partir des deux documents permettant de répondre à la question suivante :
« Quelle est la synthèse la plus intéressante à utiliser, au laboratoire, pour fabriquer de l'éthanoate d'éthyle ? »

3

Sélectivité en chimie organique

A

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Extraire et exploiter des informations sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs pour mettre en évidence le caractère sélectif, ou non, d'une réaction.
- ▶ Extraire et exploiter des informations sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique pour mettre en évidence le caractère sélectif, ou non, d'une réaction.

Remarque

Les objectifs sont du type « Connaître et exploiter » : il n'y a donc pas à apprendre par cœur le contenu du cours. Il s'agit plutôt de savoir faire les activités et les exercices.

B

Pour débiter

Qu'est-ce qu'un réactif chimiosélectif ?

Activité 29



Rappeler la formule développée et le nom des produits que l'on peut obtenir quand on fait réagir une solution aqueuse de dichromate de potassium en milieu acide, sur du propan-1-ol, lors d'une oxydation ménagée.

Quelle que soit la technique utilisée, il est très difficile d'obtenir l'aldéhyde seul quand on essaie d'oxyder un alcool primaire par une solution de dichromate. En effet, les aldéhydes sont des réducteurs plus forts que les alcools et, même en prenant des précautions particulières, il est très difficile de ne pas obtenir, en même temps que l'aldéhyde, un peu d'acide (voir synthèse du butanal, au chapitre précédent).

On dira que le dichromate de potassium est un réactif très peu chimiosélectif.

L'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation des aldéhydes, en présence de dichromate, montre que celle-ci passe par la formation d'un hydrate (addition d'eau sur un composé intermédiaire carbonyle). L'idée est donc simple : il suffit d'éviter la formation de cet hydrate en opérant en l'absence d'eau, et l'oxydation s'arrêtera à l'aldéhyde.

Le chimiste américain E. J. Corey a utilisé le chlorochromate de pyridinium $C_5H_5NH^+ClCrO_3$, ou PCC, qu'il a obtenu en mélangeant 12 g d'anhydride chro-

mique, 22 mL d'acide chlorhydrique à la concentration de 6 mol.L^{-1} et 9,5 g de pyridine. Il a chauffé ce mélange à 40°C pendant 10 minutes, puis il l'a placé dans un cristalliseur rempli de glace, et le PCC a cristallisé.

Activité 30



Quel produit obtiendra-t-on si l'on fait réagir le propan-1-ol sur le PCC ? Quelle conclusion doit-on faire si on compare l'action de la solution aqueuse de la solution de dichromate de potassium et celle du PCC sur le butan-1-ol ?



Pour apprendre

Un composé polyfonctionnel, comme son nom l'indique, possède plusieurs fonctions de la chimie organique. Comme exemple de composés polyfonctionnels, nous avons rencontré les acides aminés, dont la molécule possède à la fois la fonction acide carboxylique et la fonction amine. Si ces deux fonctions sont situées sur deux carbones voisins, on dit qu'il s'agit d'un acide α -aminé.

Quand on veut faire subir une réaction à un composé polyfonctionnel, il faut s'assurer que c'est bien la fonction que l'on veut transformer qui va réagir, et non pas une autre. Pour cela, on a deux méthodes :

- soit on utilise un réactif chimiosélectif, c'est-à-dire un réactif qui ne s'attaquera qu'à la fonction que l'on veut transformer ;
- soit on protégera la fonction qui doit rester intacte, de façon que seule la fonction que l'on veut transformer réagisse.

1. Exemples de réactions mettant en jeu des réactifs chimiosélectifs

a) Réduction d'une fonction aldéhyde

On sait que l'on peut oxyder une fonction alcool primaire en aldéhyde, mais il est également possible de réaliser l'opération inverse : réduire la fonction aldéhyde en alcool.

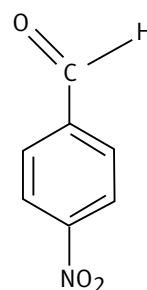
De même, nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'il est possible de réduire un groupement nitro ($-\text{NO}_2$), en fonction amine.

Activité 31



Le 4-nitrobenzaldéhyde, dont la formule est donnée ci-contre peut subir une ou deux réductions.

- 1 Quel produit obtiendrait-on si l'on traitait ce composé par le tétrahydroaluminate de lithium, aussi appelé hydruure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4), qui est un très puissant réducteur ?
- 2 Quand on opère avec le tétrahydroborate de sodium, aussi appelé borohydruure de sodium (NaBH_4), seule la fonction aldéhyde est réduite. Quel produit obtient-on alors ?



Que dire du tétrahydruoborate de sodium par rapport au tétrahydruoaluminate de lithium ?

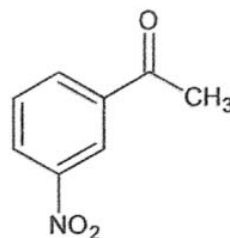
b) Réduction d'une fonction nitro

Dans le cas de la 3-nitroacétophénone dont la formule est donnée ci-contre, on veut réduire le groupement nitro ($-\text{NO}_2$), en fonction amine, sans réduire la fonction cétone de la molécule.

La méthode utilisée au laboratoire est la suivante : on introduit, dans un ballon, 3,00 g de 3-nitroacétophénone que l'on dissout dans 60 mL d'acétate d'éthyle. On ajoute ensuite, par petites quantités, 20,4 g de chlorure d'étain (II) déshydraté qui est un solide.

On chauffe à reflux pendant une heure.

Après lavage, séchage et recristallisation, on obtient la 3-aminoacétophénone, avec un assez bon rendement.



Activité 32



Donner la formule de la 3-aminoacétophénone. Dans quel solvant la réaction de réduction s'opère-t-elle ? Quel est le réactif chimiosélectif utilisé pour réaliser cette réduction ? Que ce serait-il produit si l'on avait utilisé le tétrahydruoaluminate de lithium (LiAlH_4) ?

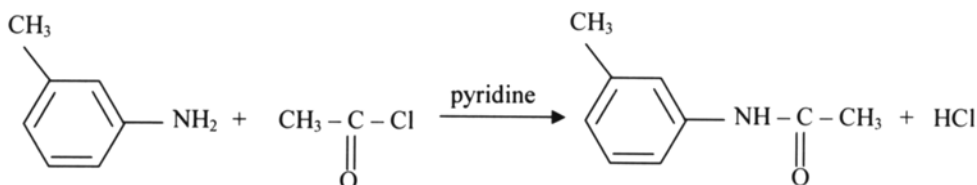
2. Exemples de réactions mettant en jeu la protection d'une fonction

a) Protection de la fonction amine

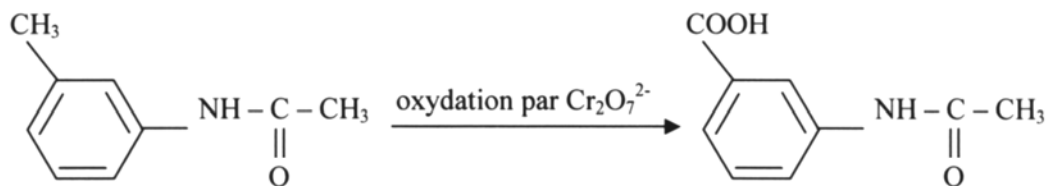
On peut réaliser la synthèse de l'acide 3-aminobenzoïque en oxydant le groupement méthyle de la 3-méthylaniline mais, si l'on ne prend aucune précaution, on oxydera, en même temps, la fonction amine en groupement nitro ($-\text{NO}_2$).

Il n'existe pas, dans ce cas, de réactif chimiosélectif qui soit capable de réaliser l'oxydation du groupement méthyle sans oxyder la fonction amine. Il faut donc protéger la fonction amine en la transformant en fonction amide.

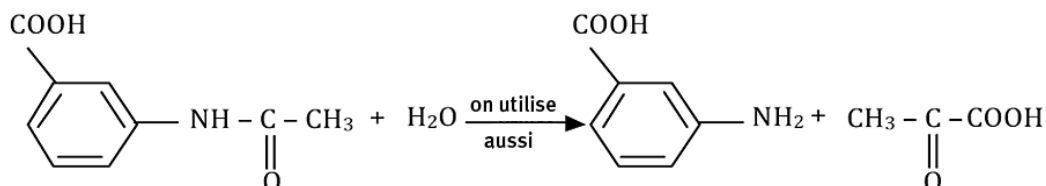
Pour cela, on commence par faire réagir l'acide 3-aminobenzoïque sur le chlorure d'acétyle, en présence de pyridine :



Ensuite, on pourra oxyder le groupement méthyle « $\text{CH}_3 -$ » en présence de dichromate de potassium, en milieu acide, sans toucher au groupement acétamido « $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} -$ » :



Il ne reste plus qu'à retransformer la fonction amide, en la chauffant à reflux, en présence d'une solution aqueuse acide :



Activité 33



Donner un nom à chacune des trois étapes de la synthèse parmi les noms suivants : oxydation ; protection de la fonction ; régénération de la fonction. Sachant qu'en milieu acide l'ion dichromate met en jeu le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, écrire l'équation d'oxydoréduction qui correspond à l'une des étapes de la synthèse.

b) Formation d'un dipeptide

Quand on fait réagir un acide α -aminé sur un autre acide α -aminé, l'un met en jeu sa fonction amine et l'autre, sa fonction acide carboxylique pour former, au final, une fonction amide que l'on appelle, dans ce cas, une liaison peptidique. Comme la molécule obtenue résulte de l'addition de deux acides aminés, on la nomme dipeptide.

Activité 34



Remarque

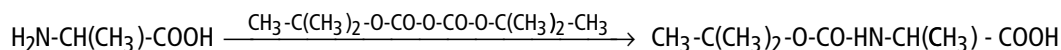
Ne pas tenir compte de la réaction qui peut se produire entre 2 molécules du même acide α -aminé.

On fait réagir la glycine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) sur l'alanine ($\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$). Écrire les deux équations des réactions qui peuvent se produire et en déduire qu'il peut se former deux dipeptides différents.

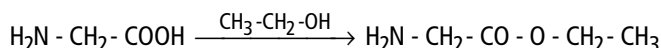
En fait, lors de la synthèse d'un dipeptide particulier, le chimiste va rencontrer un second problème. Le dipeptide possède encore une fonction amine et une fonction acide carboxylique qui, à leur tour, peuvent réagir sur un autre acide α -aminé ou un autre dipeptide. Dans ces conditions, comment être sûr que la synthèse s'arrêtera au dipeptide ?

Pour résoudre ces deux problèmes, le chimiste n'a qu'une solution : ne laisser active que la fonction amine d'un acide α -aminé et la fonction acide carboxylique de l'autre acide α -aminé.

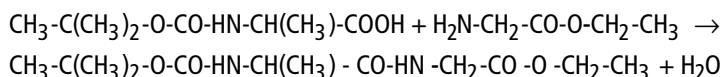
Pour bloquer la fonction amine, on pourrait procéder comme nous venons de le voir au paragraphe précédent. En général, on préfère utiliser une autre méthode : on fait réagir la fonction amine de l'acide α -aminé sur le dicarbonate de di-tert-butyle :



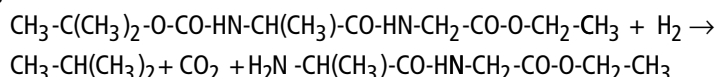
Pour bloquer la fonction acide de l'autre acide α -aminé, on la fait réagir sur l'éthanol :



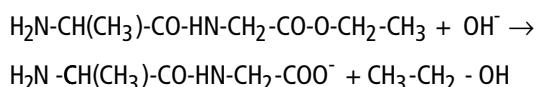
On peut maintenant faire réagir les deux acides α -aminés protégés l'un sur l'autre :



On libère la fonction amine en hydrogénant le groupement tertibutoxy-carbonyl :



On libère la fonction acide carboxylique en réalisant une hydrolyse, en milieu basique :



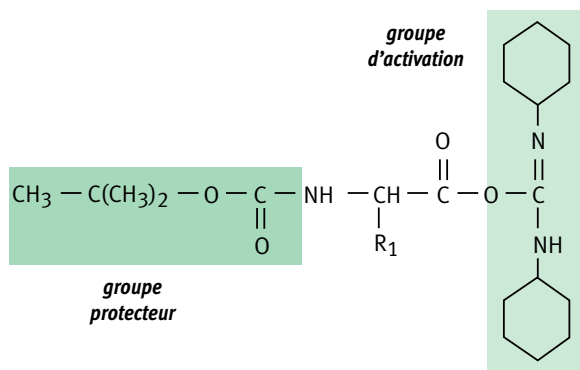
On repasse en milieu acide pour obtenir le dipeptide $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{HN} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ formé à partir des acides α -aminés alanine ($\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$) et glycine ($\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) que l'on nommera Ala-Gly, puisque, par convention, les peptides s'écrivent avec l'abréviation conventionnelle de l'acide α -aminé qui a le groupement $-\text{NH}_2$ libre, à gauche, et l'abréviation conventionnelle de l'acide α -aminé qui a le groupement $-\text{COOH}$ libre, à droite.

Activité 35



En se référant à ce qui vient d'être expliqué, dites comment on doit procéder pour obtenir le dipeptide Gly-Ala.

En réalité, la synthèse d'un dipeptide est encore plus compliquée, car la formation de la liaison peptidique ne se fait pas facilement. Il faut donc, en plus, activer la fonction acide carboxylique de l'acide α -aminé dont on a bloqué la fonction amine. Pour cela, on utilise un groupe d'activation, le dicyclohexylcarbodiimide, et on transforme ainsi la molécule de départ en :





Pour conclure

1. Résumé

Un composé polyfonctionnel, comme son nom l'indique, possède plusieurs fonctions de la chimie organique. Quand on veut faire subir une réaction à un composé polyfonctionnel, il faut s'assurer que c'est bien la fonction que l'on veut transformer qui va réagir, et non pas une autre. Pour cela, on a deux méthodes :

- ▶ soit on utilise un réactif chimiosélectif, c'est-à-dire un réactif qui ne s'attaquera qu'à la fonction que l'on veut transformer ;
- ▶ soit on protégera la fonction qui doit rester intacte, de façon que seule la fonction que l'on veut transformer réagisse.

Par exemple, le tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) est un réactif chimiosélectif qui permet de réduire certaines fonctions, et pas d'autres.

Pour obtenir un dipeptide particulier, on doit protéger et la fonction acide du premier acide α -aminé et la fonction amine du second acide α -aminé.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 6 On veut transformer le 2-aminopropan-1-ol en alanine, acide α -aminé qui a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

- ❶ Quel type de réaction faut-il réaliser pour faire cette transformation ?
- ❷ Que risque-t-il de se passer si l'on ne prend aucune précaution ?
- ❸ Quelle précaution faudrait-il prendre pour être sûr d'obtenir l'alanine ?
- ❹ Que risque-t-il de se passer si on fait réagir l'anhydride acétique sur le 2-aminopropan-1-ol ? La synthèse sera-t-elle alors possible ?
- ❺ Finalement, quelle est la meilleure façon de procéder pour passer du 2-aminopropan-1-ol à l'alanine ?

Exercice 7 On veut transformer le 2-aminopropan-1-ol en sérine, acide α -aminé qui a pour formule : $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

- ❶ Quel type de réaction faut-il réaliser pour faire cette transformation ?
- ❷ Que risque-t-il de se passer si l'on ne prend aucune précaution ?
- ❸ Quelles précautions faut-il prendre pour être sûr d'obtenir la sérine ?
- ❹ Donner l'équation des deux réactions que l'on doit réaliser avant de transformer le 2-aminopropan-1-ol en sérine.
- ❺ Que faudra-t-il faire, finalement, pour avoir la sérine ?

Exercice 8 Soit la molécule qui a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

On veut réduire la fonction cétone de cette molécule, en utilisant le borohydrure de sodium (NaBH_4).

- 1 Que se passera-t-il si l'on ne prend aucune précaution ?
- 2 Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on fait réagir le méthanol sur cette molécule.
- 3 Donner la formule de la molécule que l'on obtiendra quand on fera réagir le borohydrure de sodium sur l'ester.
- 4 Pour quelle raison vaut-il mieux choisir le borohydrure de sodium que l'hydrure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4), pour réduire la fonction cétone.
- 5 On hydrolyse la molécule d'ester dont la fonction cétone a été réduite. Écrire l'équation de cette réaction.

Exercice 9 Soit la molécule qui a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CHO}$.

- 1 Quel est le nom de cette molécule, sachant que le groupement OH de la fonction alcool est nommé n-hydroxy (n est le numéro du carbone qui porte ce groupement) ?
- 2 Si on oxyde cette molécule en utilisant une solution de dichromate de potassium, quel produit obtiendra-t-on ?
- 3 Écrire l'équation de la réaction, sachant qu'elle se déroule en milieu acide, et que l'ion dichromate met en jeu le couple : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.
- 4 En fait, on ne veut oxyder que la fonction aldéhyde de cette molécule. Décrire le processus expérimental qu'il faudra suivre pour obtenir finalement la molécule qui a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Exercice 10 On dispose des deux acides α -aminés, l'alanine (Ala) et la sérine (Ser), qui ont respectivement pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ et $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

Remarque

Ne pas tenir compte de la réaction qui peut se produire entre 2 molécules du même acide α -aminé.

- 1 Donner les formules des deux dipeptides que l'on peut obtenir en faisant réagir ces deux acides α -aminés.
- 2 Préciser quels sont le dipeptide Ala-Ser et le dipeptide Ser-Ala.
- 3 Quelles précautions faut-il prendre pour être sûr d'obtenir le dipeptide Ser-Ala ?

4

La chimie organique et le monde moderne

A

Objectifs d'apprentissage

- Savoir que, dans l'industrie chimique, le protocole adopté est celui qui a le coût le plus faible, même si ce n'est pas celui qui semble le meilleur au laboratoire.
- Savoir que l'industrie chimique a entrepris de grands efforts pour mieux respecter l'environnement qu'elle ne l'avait fait jusqu'ici.
- S'efforcer de mieux cerner les relations entre la société et le monde scientifique.

B

Pour débiter

Comment recycler le dioxyde de carbone ?

Dans l'atmosphère, la proportion de dioxyde de carbone, qui est très faible (0,039 %), est restée très longtemps à peu près constante puisque les activités humaines et animales qui tendent à augmenter la quantité de CO_2 dans l'air étaient compensées par les végétaux (photosynthèse) qui se servent du dioxyde de carbone pour se développer. Cependant, en ce début de xxi^{e} siècle, cette compensation ne semble plus s'opérer tout à fait puisque, en cinquante ans environ, la proportion du dioxyde de carbone a augmenté régulièrement, un peu tous les ans, de telle sorte qu'elle est passée de 0,038 % à 0,039 %.

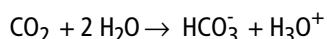
Deux phénomènes majeurs expliquent que la compensation ne se fasse plus complètement :

- l'utilisation toujours plus importante des combustibles fossiles ;
- la déforestation en zone tropicale.

La tentation est grande de penser que cette augmentation, qui reste quand même très faible dans l'absolu, ne mérite pas qu'on s'y intéresse. Pourtant, de nombreuses études montrent qu'elle a deux conséquences qui pourraient se montrer importantes pour les êtres qui peuplent notre planète :

- une modification du climat, qui se caractérise par l'élévation moyenne de la température ;
- une acidification des milieux marins : les océans absorbent une grande partie du surplus de dioxyde de carbone qui a été produit depuis le début de l'ère industrielle. C'est ainsi que les scientifiques estiment que ce sont environ 120 milliards de tonnes de CO_2 qui se sont dissous dans l'eau des mers, faisant diminuer le pH de 0,1 unité.

En effet, après dissolution, il se produit la réaction :



et c'est ainsi qu'en un siècle environ le pH des eaux de mers est passé de 8,2 à 8,1. Là encore, la diminution semble très faible, mais elle peut entraîner des difficultés pour la formation du carbonate de calcium, qui est un élément indispensable pour de nombreux organismes marins.

Il apparaît donc nécessaire, comme il semble bien difficile de diminuer les rejets de CO_2 dans l'air (même si c'est un but affiché par la Communauté internationale), de capturer le dioxyde de carbone avant qu'il ne se dégage dans l'atmosphère. Pour tout ce qui est industriel, cela paraît possible, bien que tous les problèmes ne soient pas encore résolus ; on évalue à environ 20 % de tous les rejets le CO_2 qui pourrait être ainsi capturé. D'où le problème qui en découle : si l'on est capable de récupérer d'énormes quantités de dioxyde de carbone, que pourra-t-on en faire ?

Deux moyens sont aujourd'hui à l'étude : la séquestration et la valorisation. La séquestration, vraisemblablement le moyen le moins onéreux, consiste à enfouir le gaz dans une cavité dont il ne pourra plus s'échapper. Les premiers essais d'enfouissement en vraie grandeur sur plusieurs années, comme à Sleipner, dans une nappe aquifère, semblent bien se passer.

Quant à la valorisation du dioxyde de carbone, on peut envisager aujourd'hui de procéder de trois manières différentes :

- ▶ sans transformation : on peut l'utiliser directement comme solvant ou comme réfrigérant ;
- ▶ en procédant à sa transformation chimique ; le problème posé par le dioxyde de carbone, c'est que c'est pratiquement la molécule la plus stable de tous les composés du carbone. Il faut donc bien comprendre qu'après l'avoir récupéré, il faudra fournir beaucoup d'énergie pour le transformer en une autre molécule, si l'on utilise un procédé chimique ;
- ▶ en l'utilisant pour faire travailler des organismes biologiques qui, par photosynthèse, produiraient des glucides, des lipides et des composés cellulotiques.

L'utilisation sans transformation ne pose qu'un problème : obtenir du dioxyde de carbone vraiment pur. Des unités de l'industrie chimique ont peut-être résolu le problème puisqu'elles commercialisent du CO_2 « vert » issu de la fermentation du maïs qui permet la production d'éthanol, aujourd'hui présent dans les carburants français à hauteur de 7 %.

Bien que la transformation chimique du CO_2 pose des problèmes énergétiques, de nombreux laboratoires travaillent sur le sujet. Un procédé, qui pourrait être prometteur, utilise l'énergie solaire : combiné à de l'eau, et moyennant un apport d'énergie solaire adéquat, le CO_2 peut être converti en un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H_2). Ce mélange peut ensuite servir à fabriquer un carburant qui serait utilisable dans des moteurs à explosion. L'utilisation de nouveaux catalyseurs permet d'espérer qu'on pourra réduire le dioxyde de carbone en monoxyde de carbone à une température inférieure à 1400 °C, dans des réacteurs solaires. Une fois le procédé mis au point, en laboratoire, il restera à vérifier s'il est possible de l'adapter pour qu'il puisse être utilisé dans l'industrie chimique.

En ce qui concerne la valorisation biologique, les scientifiques travaillent sur deux pistes. La première consiste à injecter le CO_2 dans des bassins où sont produites des micro-algues qui s'en nourrissent. Au bout d'un certain temps, on récupère ces micro-algues et on les transforme en carburant. Les travaux de recherche qui concernent cette première piste paraissent déjà bien avancés. La seconde piste est la biocatalyse : il s'agit de reproduire les phénomènes naturels, comme la photosynthèse, qui transformeraient le dioxyde de carbone en molécules carbonées plus intéressantes. Dans ce domaine, on n'en est encore qu'au stade de la recherche. Il faut savoir en effet que chez les végétaux, si on augmente légèrement la teneur en CO_2 de l'air, la photosynthèse s'accélère et la plante se développe plus rapidement mais, au-delà d'un certain seuil, c'est le contraire qui se produit.

Activité 36



Exposer en quelques lignes (15 au maximum) les raisons qui rendent nécessaire le recyclage du dioxyde de carbone, dans le monde moderne, et les pistes suivies par les scientifiques pour parvenir à ce résultat.



Pour apprendre

1. Chimie organique et respect de l'environnement

a) Qu'est-ce que la chimie durable ?

Madame Rico-Lattes, directrice du programme « Chimie pour le développement durable » du CNRS, est également chargée de mission à l'Institut Écologie et Environnement (INEE). Elle travaille en relation avec SusChem, structure pilotée par l'Union des Industries Chimiques, qui a pour but de permettre et d'accélérer la mutation de l'industrie chimique vers une chimie dite « durable » en France et en Europe. Déjà, au début des années 1980, dans le laboratoire où elle travaillait, elle a démontré que l'on peut formuler et utiliser les systèmes moléculaires organisés (tels que les microémulsions) dans le domaine de la réactivité, soit pour mettre en œuvre des milieux réactionnels propres, sans solvant, soit pour accélérer les processus de dégradation des polluants de différente nature.

Elle a ainsi inventé et commercialisé des molécules thérapeutiques utilisées dans le traitement du décollement de la rétine ou celui de peaux atopiques atteintes d'eczéma.

Elle a ainsi pu conclure, au cours d'un entretien avec un journaliste : « Nous œuvrons donc pour une chimie plus respectueuse de l'environnement et durable, cela depuis longtemps déjà et bien avant que ce ne soit la mode ! »

Par rapport à l'industrie chimique traditionnelle, la chimie durable essaie d'améliorer les procédés de fabrication dans les domaines suivants :

- ▶ économie d'atomes,
- ▶ limitation des déchets,
- ▶ agro-ressources,
- ▶ chimie douce,

- choix des solvants,
- recyclage.

Dans de nombreuses synthèses, un des déchets est le dioxyde de carbone. Peut-on l'utiliser, au lieu de le rejeter dans l'atmosphère terrestre, où l'on sait que le taux de CO_2 augmente régulièrement, et notamment de 30 % au cours des deux derniers siècles ? Même si, en France, au cours des vingt dernières années, on estime que 70 % à 90 % des émissions de dioxyde de carbone proviennent de la combustion des carburants d'origine fossile, il est toujours intéressant de ne pas en rajouter et, surtout, de rechercher le moyen de valoriser ce déchet en le transformant en un autre produit.

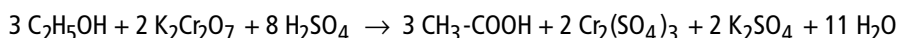
b) Économie d'atomes et limitation des déchets

L'économie atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation de la réaction. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs.

Prenons l'exemple de la réaction d'oxydation de l'éthanol :

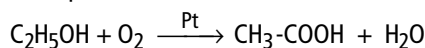
- Par le dichromate de potassium

L'équation de la réaction peut s'écrire :



- Par le dioxygène de l'air en présence de platine

L'équation de la réaction peut s'écrire :



Activité 37



Retrouver l'équation de la première réaction sachant qu'elle met en jeu les couples rédox : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, puis calculer l'utilisation atomique (UA) en formant le rapport :

$$UA = \frac{\text{masse d'acide acétique formé}}{\sum(\text{masses de tous les réactifs})}$$

Données

Masses atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; N = 14 ; S = 32 ; K = 39 et Cr = 52.

Activité 38



Calculer, pour la seconde réaction, l'utilisation atomique (UA).

En supposant que les deux réactions soient quantitatives, calculer, dans chaque cas, la masse de déchets générée lors de la formation d'une mole d'acide acétique. En conclure, dans le cadre de la chimie durable, quel est le procédé de synthèse de l'acide éthanóïque qui est le plus efficace.

On utilise aussi le facteur E qui se calcule en fonction de l'utilisation atomique grâce à la relation :

$$E = \frac{1 - U.A.}{U.A.}$$

$$\text{On peut alors montrer que : } E = \frac{\frac{\sum M_R - M_P}{\sum M_R}}{\frac{M_P}{\sum M_R}} = \frac{\sum M_R - M_P}{M_P} = \frac{M_{\text{déchets}}}{M_P}$$

Activité 39



Calculer le facteur E pour les deux réactions précédentes et en déduire la masse des déchets pour 1 kg d'acide acétique obtenu, dans les deux cas.

Plus le facteur E est grand et moins la réaction est efficace. Un procédé « hyper » efficace aurait un facteur E très proche de zéro ; on est encore assez loin de ce résultat, dans la réalité. Dans la chimie lourde, le facteur E varie de 1 à 5 ; dans la chimie fine, il varie de 5 à 50 et, dans l'industrie pharmaceutique, il varie de 25 à 100.

Plus les produits sont complexes à synthétiser et plus le facteur E augmente : alors que le tonnage des produits pharmaceutiques fabriqués est environ 100 fois plus faible que celui des produits synthétisés par la chimie lourde, la masse des déchets est du même ordre de grandeur. Cela nous renvoie aux propos de madame Rico-Lattes qui expliquait la nécessité de diminuer les déchets dans le domaine de la synthèse des produits pharmaceutiques.

Ce que nous avons vu dans le cas de la réaction d'oxydation de l'éthanol est valable dans la plupart des synthèses. L'utilisation d'un catalyseur permet d'optimiser l'efficacité du procédé. Dans ce cas particulier, il faut noter que les sels de chrome, sous-produits très toxiques de la réaction d'oxydation par le dichromate, n'apparaissent plus dans la réaction catalysée. Pour quantifier cet avantage supplémentaire, il est possible d'introduire un **facteur environnemental Q** qui tient compte de la toxicité des sous-produits, de la facilité de séparation, de leur caractère recyclable, etc. C'est alors le produit E.Q qui est le plus pertinent pour quantifier l'impact environnemental du procédé. Pour les réactions précédentes, on attribuera un facteur Q = 1 à l'eau et Q très supérieur à 1 pour les sels de chrome.

c) Agro-ressources

Les végétaux peuvent remplacer le pétrole dans la plupart des synthèses réalisées dans l'industrie chimique. Ils ont l'avantage d'être renouvelables, biodégradables, et leur production ne contribue pas ou peu à l'émission de gaz à effet de serre. On appelle « chimie verte » l'industrie chimique qui utilise pour réaliser ses synthèses les matériaux issus de l'agriculture. Mais, pour se substituer à la pétrochimie, cette chimie verte doit encore démontrer son efficacité industrielle, économique et environnementale.

On sait bien que, d'une part, les ressources fossiles ne sont pas éternelles, et d'autre part, que la pétrochimie engendre des pollutions qui ont un impact sur

l'environnement et sur la santé des populations. Il reste à démontrer que la chimie verte peut développer des technologies qui, à terme, permettront de ne plus avoir recours au pétrole ou au gaz naturel.

Les avancées scientifiques dans l'utilisation de certaines plantes, les technologies de transformation, les biotechnologies permettent aujourd'hui d'envisager que des produits de la chimie verte seront compétitifs et pourront remplacer ceux que l'on fabrique à partir des matières fossiles, que ce soit dans le domaine de la chimie lourde, de la chimie fine ou de l'industrie pharmaceutique.

On peut citer deux exemples :

- Une plante peu connue en France : *Miscanthus giganteus*, retient l'attention en Europe dans le cadre des cultures dédiées à la production de biocarburants. Elle est très productive, très riche en ligno-cellulose et peu exigeante en engrais nitrés.

Cependant, en France, des équipes de l'INRA font des recherches pour savoir comment la cultiver avec le meilleur rendement et aussi pour voir s'il est possible de l'améliorer, génétiquement, pour augmenter encore ses propriétés particulières.

- Les champignons des forêts tropicales semblent capables de fournir des produits chimiques dans de nombreux domaines :

À l'état naturel, ces champignons sont responsables de la dégradation du bois. La France, grâce à ses forêts tropicales de Guyane, possède un immense réservoir de champignons filamenteux puisque, à ce jour, on en connaît 75 000 espèces, mais il en existe certainement bien davantage.

On pourrait les utiliser dans de nombreux domaines. On les étudie surtout dans celui de l'agroalimentaire : ils sont capables de produire des gels texturants végétaux qui peuvent remplacer la gélatine animale. Un de ces champignons, *Pycnoporus cinnabarinus*, qui est une pourriture blanche du bois, peut être utilisé pour la production d'arômes ou d'antioxydants.

Un autre champignon, *Trichoderma reesi*, qui a été découvert pendant la guerre du Vietnam parce qu'il dégradait rapidement les uniformes des soldats américains, est utilisé pour produire du sucre dans la filière bioéthanol.

Une enzyme, la laccase, peut être obtenue à partir de ces champignons des forêts tropicales. Le papier produit à l'aide de cette enzyme demande moins d'énergie (un gain d'environ 30 %), moins de produits chimiques (un gain d'environ 50 %), et il est de meilleure qualité puisqu'il présente une plus grande résistance à la déchirure.

d) La chimie douce

C'est le professeur du Collège de France Jacques Livage qui a utilisé ce terme pour la première fois et qui l'a fait ainsi entrer dans le vocabulaire scientifique. Dans une conférence, il a expliqué qu'à partir de l'apparition du feu, l'évolution de la transformation des matériaux est liée au fait que l'on soit capable d'atteindre des températures de plus en plus élevées : 3 000 °C pour obtenir du silicium. Il a ensuite comparé le travail des diatomées, capables de fabriquer le squelette de silice dont elles s'entourent, dans l'eau, à température ordinaire, à

celui des verriers, qui travaillent à des températures supérieures à 1000 °C. Sa conclusion est qu'en regardant comment certains matériaux sont produits, dans la nature, la chimie doit pouvoir travailler dans des conditions beaucoup plus « douces » qu'elle ne le fait actuellement.

La chimie douce s'est donc donnée deux objectifs, par rapport à la chimie traditionnelle :

- économiser l'énergie ;
- respecter l'environnement.

Par exemple, la chimie douce s'efforcera d'obtenir les mêmes produits ou des produits équivalents à ceux de la chimie traditionnelle, en mettant en jeu des réactions qui pourront se produire à des températures plus proches de la température ambiante, entre 20 et 200 °C.

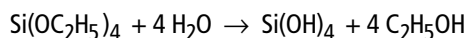
Pour cela, elle s'appuie sur l'observation de la nature. Par exemple, c'est en regardant travailler des micro-organismes planctoniques qui savent fabriquer des céramiques à température ambiante, à partir d'espèces dissoutes dans les eaux de mer, que la chimie douce a eu l'idée de la biominéralisation et de son utilisation dans la réfection des monuments historiques.

Il existe, dans la nature, des bactéries (*Bacillus cereus*) qui fabriquent des céramiques en carbonate de calcium particulièrement résistantes à la corrosion. La chimie douce a eu l'idée de les utiliser pour protéger la façade des monuments. Les pierres sont recouvertes d'un bouillon bactérien constitué de bactéries, de sels nutritifs et de minéraux, d'un activateur de carbogénèse et d'un produit contre les moisissures. Pendant un certain temps, les bactéries prolifèrent et fabriquent leur carbonate de calcium qui se dépose sur les pierres. Lorsqu'elles meurent, elles laissent, sur les pierres, une patine de 4 à 5 mm (la biocalcite) qui diminue leur porosité et augmente leur résistance aux ravages du temps.

Il faut savoir que ce concept de chimie douce n'est pas récent. Un chimiste, le Français J.-J. Ebelmen, a montré, au milieu du XIX^e siècle, que, « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme en une masse solide transparente, qui n'est autre que de la silice transparente comparable au cristal de roche le plus limpide ». Le procédé sol-gel était né, mais il a fallu attendre 1939 pour qu'un verrier allemand, Schott Glaswerke, dépose un brevet et vingt années de plus pour que ce procédé soit utilisé industriellement pour réaliser des rétroviseurs.

On sait aujourd'hui que le procédé sol-gel s'apparente à la formation de polymères. Il consiste à lier, par leur sommet, des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Pour initier ce procédé, il suffit d'hydrolyser des substances organométalliques qui ont pour formule : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, par exemple, que le chimiste Ebelmen appelait éther silicique.

Sous l'action de l'eau, il se produit la réaction :



Ensuite, l'enchaînement des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ se forme avec élimination d'eau. On obtient ainsi des structures dont l'aspect dépend du nombre des tétraèdres qui se sont associés : quand il y a trop de tétraèdres associés, le sol-gel, qui est une substance colloïdale, devient solide.

Le verre solide obtenu par cette méthode ne présente pas d'intérêt. Ce qui est

très intéressant, par contre, c'est l'utilisation du gel ou de la solution colloïdale (d'où le nom « sol-gel » du procédé) qui permet de réaliser des dépôts sur tous les types de surface.

Pour réaliser ce dépôt, on utilise la méthode du trempage en immergeant la surface à recouvrir dans un bain d'alcoxydes de silicium (nom donné aux substances organométalliques de formule $\text{Si}(\text{O-R})_4$). La suite des réactions chimiques s'opère à l'air libre, sans aucune autre intervention. Grâce à ce dépôt, on peut modifier, à volonté, la propriété d'un vitrage.

Signalons aussi que l'on peut réaliser, en utilisant le procédé sol-gel, des fibres de matériau réfractaire qu'il serait impossible d'obtenir par l'industrie traditionnelle du verre.

Ajoutons enfin que la chimie douce appliquée au domaine du procédé sol-gel permet d'associer, dans un même matériau, des substances organiques (polymères obtenus à partir de molécules contenant du carbone) et des substances inorganiques (gel de silice) qui permettent de fabriquer des matériaux hybrides qui possèdent à la fois la souplesse des matières plastiques, qui sont des polymères organiques, et la résistance du verre vis-à-vis des rayons UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur.

e) Le choix des solvants

Quand on fait des réactions chimiques, en TP, au lycée, on utilise presque toujours l'eau comme solvant. Bien que peu coûteux, ce solvant possède de nombreuses qualités. L'eau est capable non seulement de dissoudre de nombreuses substances, mais aussi d'ioniser certaines d'entre elles et de conférer ainsi, à leurs solutions des propriétés acido-basiques. C'est un solvant protique, donc polaire : il possède des atomes d'hydrogène qui sont fixés sur un atome électronégatif, l'oxygène.

Dans les laboratoires spécialisés comme dans l'industrie chimique, on est amené à utiliser trois types de solvants : les solvants protiques, les solvants aprotiques polaires et les solvants aprotiques apolaires.

Les solvants protiques sont, comme l'eau, capables de former des liaisons hydrogène ou de protoner les anions. Ils sont très ionisants. L'éthanol est un solvant protique ; on le qualifie aussi d'hydroxylé, car il possède un groupement hydroxyle – OH.

Les solvants aprotiques polaires peuvent posséder des atomes d'hydrogène mais ils ne sont pas capables de les céder facilement : ils ne peuvent donc pas protoner les anions. Comme leur nom l'indique, leur molécule est polaire. L'acétone (ou propanone) est un solvant aprotique polaire.

Les solvants aprotiques apolaires ne peuvent pas, même lorsqu'ils en possèdent, céder leurs atomes d'hydrogène et, en général, leur molécule n'est pas polaire, par raison de symétrie. Le sulfure de carbone (CS_2), même s'il est très toxique, est un solvant aprotique apolaire très utilisé.

En fonction des propriétés du solvant dans lequel on opère, il va être possible d'orienter une réaction chimique.

Si l'on veut qu'un réactif se dissocie en ions positifs et négatifs, on choisira un solvant polaire ; au contraire, si l'on ne veut pas qu'un réactif se dissocie en ions positifs et négatifs, on devra choisir un solvant apolaire.

Le diméthylsulfoxyde de formule : $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, que l'on note DMSO, est un

solvant aprotique polaire très utilisé aujourd'hui, parce que très efficace pour réaliser certaines réactions chimiques.

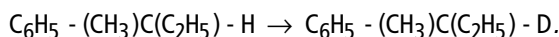
Par exemple, si l'on opère dans le tertiobutanol (méthylpropan-2-ol), en milieu basique, il faut chauffer à reflux pendant un long moment pour réaliser la réaction : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} - \text{CH}_3$, alors que, dans le DMSO, toujours en milieu basique, elle se fait spontanément à 25 °C.

On a longtemps cru que la réaction : $\text{CH}_3 - \text{I} + \text{F}^- \rightarrow \text{CH}_3 - \text{F} + \text{I}^-$ était impossible, parce qu'on essayait de la réaliser dans un solvant hydroxylé. On sait aujourd'hui que, si on la réalise dans le DMSO, elle est tout à fait possible.

Activité 40



Le chimiste Cram a constaté que la stéréochimie d'un produit pouvait varier avec la nature du solvant. Pour cela, il a réalisé la réaction, en milieu basique, qui consiste à remplacer un atome d'hydrogène par un atome de deutérium suivant :



Dans le pentan-3-ol, il observait que le carbone asymétrique ne changeait pas de configuration.

Dans le méthanol, il observait que le carbone asymétrique changeait de configuration.

Dans le DMSO, il observait qu'il se formait le racémique.

En dessinant, dans les trois cas, les formules de Cram du réactif et du (ou des) produits, vous expliquerez les résultats de la réaction suivant le solvant dans laquelle on la réalise.

Les solvants possèdent donc une grande importance pour réaliser une synthèse organique, puisqu'ils sont capables de diminuer le temps de chauffage (donc de permettre des économies d'énergie) mais aussi d'obtenir un produit plutôt qu'un autre, ou, comme nous venons de le voir, dans l'activité précédente, un énantiomère plutôt qu'un autre.

Mais il faut aussi savoir que ces solvants peuvent entraîner de nombreux problèmes car ils sont souvent toxiques. On a cité le cas du sulfure de carbone qu'il faut manipuler en prenant de grandes précautions quand on travaille dans un laboratoire mais, dans l'industrie chimique, en dehors des risques encourus par le personnel, ils posent un autre problème : la pollution des eaux, s'ils viennent à s'échapper du milieu réactionnel.

On peut en citer un exemple récent : en mai 2011, les habitants de Foix (Ariège) ne peuvent plus boire l'eau du robinet car, lors d'un contrôle de routine de l'Agence régionale de santé (ARS), les analyses ont mis en évidence la présence de perchloroéthylène (en abrégé « perchlo »), qui se nomme, en nomenclature systématique, tétrachloroéthène, et qui a pour formule $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$. Ce solvant, qui appartient aux COV (composés organiques volatils), est utilisé pour le nettoyage des tissus et le dégraissage des métaux. C'est un agent cancérigène qui peut causer des troubles neurologiques, rénaux et hépatiques.

Activité 41



Dans quelle catégorie de solvant (protique, aprotique polaire ou apolaire) classeriez-vous le perchloroéthylène ?

Remarque

Au moment où cette séquence est rédigée, l'utilisation du perchlo vient d'être interdite et les teintureries ont quelques mois pour s'organiser et, dorénavant, ne plus l'utiliser !

f) Le recyclage

Quand on parle de recyclage, dans l'industrie chimique, il faut comprendre deux choses :

- utilisation maximale des réactifs et des catalyseurs ;
- récupération de certains matériaux pour les transformer ou leur redonner une « deuxième vie ».

En effet, quand on réalise une réaction chimique, dans l'industrie, elle est rarement quantitative, et elle se déroule rarement dans les conditions stœchiométriques, ce qui veut dire que l'on retrouve mélangés au produit que l'on voulait obtenir les déchets, bien sûr, mais aussi des réactifs qui n'ont pas réagi. Le recyclage consiste à isoler, puis à refaire passer, dans le réacteur, ces réactifs qui n'ont pas été utilisés la première fois.

La durée de vie d'un catalyseur est limitée ; progressivement, il perd de son efficacité et, à la fin, quand il n'a plus aucune efficacité, on peut soit le considérer comme un déchet et le jeter, soit le régénérer. De plus en plus, c'est la deuxième solution : régénérer le catalyseur, que l'on s'efforce de mettre en œuvre. Pour cela, on peut se servir d'une nouvelle génération de catalyseurs qui mêlent catalyse et nanochimie. On utilise comme support du catalyseur des nanoparticules magnétiques. Il est alors relativement facile de récupérer le catalyseur, dans le réacteur, avec un aimant, et de le recycler par décantation magnétique.

On peut récupérer, et s'efforcer de les recycler, certains matériaux, pour deux raisons :

- la préservation de la ressource naturelle ;
- la réduction du volume des déchets, puisque l'on sait que les matières plastiques, par exemple, risquent de mettre plusieurs siècles pour se dégrader.

Comme exemple, dans le premier cas, nous prendrons celui du phosphore : on constate que la ressource minérale se fait de plus en plus rare car les besoins de l'agriculture en engrais phosphaté sont importants, alors que, dans le même temps, dans de nombreuses régions, la qualité des eaux est menacée parce qu'elles contiennent trop de phosphates. On s'est donc logiquement demandé s'il ne serait pas possible de récupérer l'excès de phosphate des eaux usées pour le recycler.

Une première méthode est à l'étude pour récupérer le phosphore dans les lisiers des porcs et les eaux usées de traitement des fromages. Elle consiste à solubiliser, par l'acide formique, les dérivés du phosphore dans les déchets solides et ensuite à faire précipiter ce phosphore, soit sous forme de struvite, si l'on utilise un procédé chimique, soit sous forme d'hydroxyapatite, si l'on utilise un procédé microbiologique.

D'autres méthodes sont testées, et on peut espérer des progrès assez rapides dans le domaine de la récupération des phosphates. Cependant, leur utilisation comme

engrais risque de se heurter à la législation européenne qui exige de démontrer l'absence de risque pour la santé humaine de tous les sous-produits animaux.

Comme exemple, dans le second cas, nous évoquerons le recyclage du plastique, et plus particulièrement des bouteilles et flacons. Il existe trois sortes de plastiques qui servent à leur fabrication :

- ▶ le polyéthylène haute densité (PEhd) ;
- ▶ le polyéthylènetéréphtalate (PET) ;
- ▶ le polychlorure de vinyle (PVC).

La mise en place du tri sélectif permet maintenant de récupérer une part importante de tous les flacons et bouteilles vendus dans le commerce. Ils sont alors triés, suivant leur nature.

S'ils sont en PEhd, on régénère le plastique et ils deviennent : des flacons et des bidons, ou des tubes pour protéger les câbles électriques...

S'ils sont en PET, on régénère le plastique et ils deviennent : des fils et des fibres textiles, ou des barquettes pour emballer les produits de jardinage...

S'ils sont en PVC, on régénère le plastique et ils deviennent : des fibres textiles, ou des tuyaux d'évacuation des eaux de pluie...

2. Relations entre la science et la société

Les sociétés contemporaines utilisent abondamment les sciences et les techniques, souvent sans même y penser. Peu de gens se soucient de savoir comment sont établies les statistiques du chômage ou comment ils peuvent regarder, devant leur télévision, un événement qui se produit à des milliers de kilomètres de leur domicile. Par contre, dans d'autres domaines, tels que l'utilisation des OGM ou la production d'électricité grâce à la fission nucléaire, ces mêmes gens vont avoir des opinions bien arrêtées qui ne reposent, trop souvent, sur aucune connaissance scientifique réelle.

Quand la science pose un problème à la société, on réunit une commission où siègent des scientifiques, mais aussi des sociologues, des philosophes, des hommes politiques qui vont alors débattre pour savoir si le progrès engendré par la nouvelle découverte est utile à la société ou s'il vaut mieux ne pas l'utiliser car les conséquences de son utilisation pourraient se révéler néfastes. C'est ainsi que de nouvelles disciplines sont apparues, telle la bioéthique.

Les solutions que les sciences ont apportées, dans de multiples domaines, au cours du ^{xx}e siècle, doivent susciter l'admiration. Rappelons-nous que les romans de Jules Verne ont été écrits entre 1850 et 1900 et que tout ce qui paraissait alors comme de la science fiction a été réalisé, en mieux, moins d'un siècle après : du sous-marin nucléaire qui peut rester plus d'un mois dans les profondeurs des océans, et dont l'armement est autrement effroyable que celui du *Nautilus*, jusqu'au voyage sur la Lune.

Toutes ces découvertes ont pu inquiéter une partie de la société, en particulier celle qui pratique une religion et qui croit donc que le scientifique ne peut se substituer à Dieu : c'est ainsi qu'en général elle condamne la contraception par voie orale et toutes les recherches en génie génétique (procréation *in vitro* ou clonage). Il faut dire que certains romans, comme *Frankenstein* de Mary Shelley,

avaient depuis longtemps prédit (début du ^{xix}^e siècle) que la science finirait par engendrer des monstres.

On peut regarder comment la société française a évolué en raison des progrès scientifiques et techniques réalisés dans différents domaines :

- L'énergie : c'est, bien sûr, dans ce domaine que l'évolution des sciences et des techniques a le plus bouleversé la société. Tout commence, au milieu du ^{xix}^e siècle, lorsque l'utilisation de la machine à vapeur entraîne une production massive du charbon. Les sociétés, jusqu'alors essentiellement rurales, vont progressivement devenir industrielles. L'apparition de l'électricité, au début du ^{xx}^e siècle, va encore accélérer les choses.

Le problème se pose quand la demande d'électricité se fait de plus en plus importante. On avait d'abord cru que la « houille blanche », c'est-à-dire l'eau des barrages, suffirait pour alimenter la France en électricité, mais on s'est vite aperçu, après la Seconde Guerre mondiale, que cette ressource allait être largement insuffisante et qu'il fallait choisir une autre voie de production. Comme la France n'est pas riche en combustibles fossiles, mais que, depuis plus d'un demi-siècle, ses laboratoires de recherche avaient fait de nombreuses découvertes en physique et en chimie nucléaire, elle a choisi la voie du « tout » nucléaire. Il est inutile d'insister sur le débat qui agite aujourd'hui la société française sur la pertinence de ce choix.

- La nourriture : au cours du ^{xx}^e siècle, le nombre de personnes cultivant la terre n'a cessé de diminuer et, chaque jour, des exploitations agricoles continuent à disparaître. Dans ces conditions, puisque la population française ne cesse d'augmenter, comment est-il possible de continuer à la nourrir ? L'explication se trouve dans les progrès réalisés dans le domaine de la mécanisation des outils agricoles. Là où il fallait, plusieurs jours durant, de nombreux cultivateurs pour moissonner un champ, une machine conduite par un seul pilote le réalise en quelques heures et non seulement elle coupe les épis de blé, mais elle sépare le grain de la paille, en même temps, ce qui demandait beaucoup de temps et d'efforts lorsqu'on battait encore le blé au fléau.

Il faut ajouter qu'il n'y a pas que la mécanisation pour expliquer que l'agriculture française puisse nourrir toute la population. D'énormes progrès ont été réalisés par les techniques de culture, les engrais, les pesticides... L'élevage industriel permet de produire de la viande et des œufs dans des quantités considérables. La qualité est-elle équivalente à la production traditionnelle ?

Aujourd'hui, ce sont les OGM qui font le plus débat dans la société, opposant des chercheurs qui pensent que, compte tenu de l'augmentation de la population mondiale, on ne pourra pas s'en passer, à une partie de la société, qui, elle, estime qu'il ne faut pas jouer aux « apprentis sorciers ». D'une certaine façon, on retrouve dans cette opposition le thème de *Frankenstein*.

On peut continuer cette liste des domaines dans lesquels la science et les techniques ont profondément modifié la société française. Vous-même pouvez trouver d'autres domaines où la science a changé la société dans laquelle vous vivez. Même si certains inconvénients naissent toujours des découvertes scientifiques, et même si certains refusent catégoriquement le progrès, on doit reconnaître que la science a beaucoup apporté aux sociétés modernes. Plus personne (ou presque) ne voudrait voyager en diligence ou n'avoir aucun médicament efficace

pour se soigner. Quant à ne plus pouvoir se servir de son téléphone portable ou de son ordinateur... Pour un jeune du xxi^{e} siècle, cela paraît tout simplement impossible !

Activité 42



Faire une recherche documentaire sur le thème suivant : comment la science et les techniques ont-elles fait évoluer la société française dans le domaine des transports ?

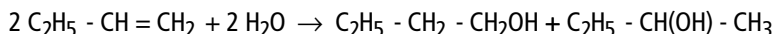
Exercices d'apprentissage

Exercice 11

Quelles sont les méthodes de production qui différencient la chimie douce et la chimie durable de l'industrie chimique traditionnelle ? Répondre à cette question en quelques lignes (15 au maximum).

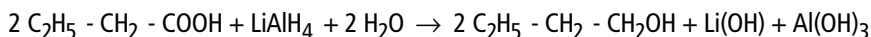
Exercice 12

On peut obtenir du butan-1-ol en additionnant de l'eau sur du but-1-ène. Il se produit la réaction :



On obtient alors environ 60 % de butan-2-ol et seulement 40 % de butan-1-ol.

On peut aussi obtenir du butan-1-ol en réduisant l'acide butyrique (ou butanoïque) par l'hydruure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4). Il se produit la réaction :



On considérera que ces deux réactions sont quantitatives.

- ① Quelle masse de butan-1-ol obtient-on quand on hydrate 112 g de but-1-ène ? Calculer l'utilisation atomique (UA) en formant le rapport :

$$\text{UA} = \frac{\text{masse de butan-1-ol formé}}{\sum(\text{masses de tous les réactifs})}$$

- ② Quelle masse de butan-1-ol obtient-on quand on réduit par l'hydruure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) 176 g d'acide butyrique ? Calculer l'utilisation atomique (UA) en formant le rapport :

$$\text{UA} = \frac{\text{masse de butan-1-ol formé}}{\sum(\text{masses de tous les réactifs})}$$

- ③ En ne se fondant que sur l'économie d'atomes, quelle est la méthode la plus efficace ?
- ④ Citer trois autres critères de la chimie durable qui permettent de choisir entre les deux méthodes de préparation du butan-1-ol.

Données

Masses atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; $\text{Li} = 7$; $\text{Al} = 27$.

Exercice 13

Faire une recherche documentaire et rédiger une synthèse (une page maximum) sur le thème suivant : comment la science et les techniques ont-elles fait évoluer la société française dans le domaine de la santé ?

Exercice 14 Faire une recherche documentaire et rédiger une synthèse (une page maximum) sur le thème suivant : comment la science et les techniques ont-elles fait évoluer la société française dans le domaine des moyens de communication ?

5

Pour clore la séquence

A

Fiche de synthèse

Stratégie de la synthèse organique

Avant tout, il faut bien garder à l'esprit qu'une synthèse organique comporte quatre étapes :

- Étape 1 : on réalise la réaction chimique qui permet d'obtenir le produit de synthèse.
- Étape 2 : on extrait le produit de synthèse du milieu réactionnel.
- Étape 3 : on purifie le produit de synthèse.
- Étape 4 : on vérifie la pureté du produit de synthèse.

De nombreux exemples de synthèse sont présentés dans cette séquence. L'objectif n'est pas d'apprendre les protocoles de ces synthèses mais de comprendre et de savoir analyser leurs différentes stratégies. Il convient de retenir les principes de quelques techniques expérimentales déjà rencontrées dans votre formation (montage à reflux, distillation, hydrodistillation, filtration, décantation...) ainsi que la technique de purification d'un solide par recristallisation : la dissolution à chaud du produit préparé lors de la synthèse (appelé produit brut) dans un solvant bien choisi puis sa cristallisation par refroidissement permettent d'obtenir un solide purifié (appelé produit pur). En effet, des impuretés restent alors dissoutes dans le solvant et peuvent être éliminées par filtration. Le solvant de recristallisation doit dissoudre à froid les impuretés mais le solide doit y être soluble à chaud et insoluble à froid. Lorsque l'on doit purifier un liquide, on procède généralement à une distillation.

Enfin, il est important de savoir calculer le rendement d'une synthèse et de savoir utiliser des résultats d'analyses permettant le contrôle de qualité du produit : chromatographie sur couche mince, spectroscopies IR et RMN.

Nous avons vu que des modifications des paramètres expérimentaux pouvaient provoquer non seulement des différences de pureté des produits, mais aussi, quelquefois, des réactions totalement différentes :

- pH (pour la préparation de l'acide benzoïque) ;
- type de montage (pour la préparation du butanal) ;
- température (pour la synthèse de colorant) ;
- présence de catalyseurs (pour la synthèse du chlorobenzène).

La durée de réaction et les quantités initiales de réactifs sont également des paramètres importants pouvant influencer tant sur la pureté que sur la nature des produits formés.

Sélectivité en chimie organique

Un composé polyfonctionnel, comme son nom l'indique, possède plusieurs fonctions de la chimie organique. Quand on veut faire subir une réaction à un composé polyfonctionnel, il faut s'assurer que c'est bien la fonction que l'on veut transformer qui va réagir, et pas une autre. Pour cela, on a deux méthodes :

- soit on utilise un réactif chimiosélectif, c'est-à-dire un réactif qui ne s'attaquera qu'à la fonction que l'on veut transformer ;
- soit on protégera la fonction qui doit rester intacte, de façon que seule la fonction que l'on veut transformer réagisse.

Pour obtenir un dipeptide particulier, on doit protéger la fonction acide du premier acide α -aminé et la fonction amine du second acide α -aminé.

La chimie organique et le monde moderne

Par rapport à l'industrie chimique traditionnelle, la chimie durable essaie d'améliorer les procédés de fabrication dans les domaines suivants :

- économie d'atomes,
- limitation des déchets,
- agro-ressources,
- chimie douce,
- choix des solvants,
- recyclage.

L'économie atomique E est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation de la réaction. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs.

Pour pouvoir limiter au maximum les déchets (autres produits des réactions que celui que l'on veut obtenir lors de la synthèse organique), il est aussi intéressant de pouvoir déterminer le facteur environnemental Q, qui tient compte de la toxicité des sous-produits, ou le facteur E.Q.

Les végétaux peuvent remplacer le pétrole dans la plupart des synthèses réalisées dans l'industrie chimique. Ils ont l'avantage d'être renouvelables, biodégradables, et leur production ne contribue pas ou peu à l'émission de gaz à effet de serre. On appelle « chimie verte » l'industrie chimique qui utilise, pour réaliser ses synthèses, les matériaux issus de l'agriculture.

La chimie douce s'efforce d'obtenir les mêmes produits ou des produits équivalents à ceux de la chimie traditionnelle, en mettant en jeu des réactions qui pourront se produire à des températures plus proches de la température ambiante, entre 20 et 200 °C. Pour cela, elle s'appuie sur l'observation de la nature.

Dans les laboratoires spécialisés comme dans l'industrie chimique, on est amené à utiliser trois types de solvants : les solvants protiques, les solvants aprotiques polaires et les solvants aprotiques apolaires. Suivant le solvant utilisé, on peut orienter une synthèse vers un composé plutôt qu'un autre.

Pour diminuer les déchets chimiques, on doit recycler au maximum les réactifs utilisés lors d'une synthèse. Mais, pour diminuer les déchets ménagers, on s'ef-

force de plus en plus de trier et de réutiliser de nombreux matériaux, en particulier les matières plastiques.

Le taux de dioxyde de carbone de l'air augmente progressivement depuis un demi-siècle. De nombreuses pistes sont à l'étude pour récupérer et valoriser ce composé. La piste de la valorisation chimique se heurte au problème posé par la stabilité de la molécule qui entraîne l'utilisation d'importantes quantités d'énergie pour la transformer.

En prenant comme exemples les moyens de transport, la santé, les moyens de communication..., on peut voir comment la science et les techniques contribuent à faire évoluer une société.

B

Exercices de synthèse

Exercice 15

- 1 Le chloral ($\text{CCl}_3 - \text{CHO}$) peut être synthétisé en faisant réagir du dichlore sur l'éthanol. Écrire et ajuster l'équation de cette réaction sachant que l'on obtient aussi du chlorure d'hydrogène.
- 2 Préciser à quelle famille appartient le chloral. Comment devrait-on le nommer ? Donner sa formule topologique.
- 3 On fait réagir 96 L de dichlore sur 46 g d'éthanol. Quelle masse de chloral obtiendra-t-on si le rendement de cette réaction est de 70 % ?
- 4 Quand on ajoute de l'eau au chloral, il se forme de l'hydrate de chloral, qui est un mélange de chloral et de 2,2,2-trichloroéthan-1,1-diol. L'hydrate de chloral associé à la colchicine permettrait de réduire de 75 % les cas de cancers, d'après les travaux du docteur André Gernez.
 - a) Sachant qu'un diol possède deux groupements hydroxyle – OH, donner la formule semi-développée puis la formule topologique du 2,2,2-trichloroéthan-1,1-diol.
 - b) Justifier que la première étape de la réaction de l'eau sur le chloral est une addition nucléophile.

Données

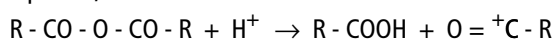
Masses atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Cl = 35,5 et volume molaire : 24 L.mol^{-1} .

Exercice 16

Les anhydrides d'acide sont des substances très réactives. Ils ont pour formule générale : $\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$, dans laquelle R désigne un radical alkyle. Ils réagissent sur l'eau pour redonner l'acide dont ils proviennent. Ils réagissent sur les alcools pour donner un ester et l'acide dont ils proviennent. Ils réagissent sur les amines pour donner un amide et l'acide dont ils proviennent.

- 1 Écrire la réaction de l'anhydride acétique sur l'eau, sur l'éthanol et sur l'éthylamine. Dans ce cas : $\text{R} = \text{CH}_3$.

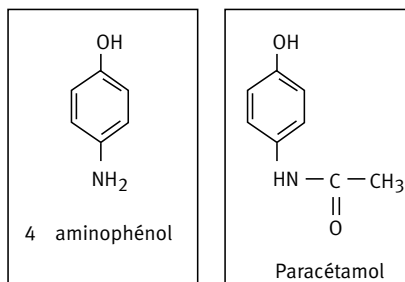
La première étape d'une réaction avec un anhydride d'acide consiste, pour lui, à réagir avec un proton, suivant :



Quelle sera, dans les trois cas, l'étape suivante de la réaction ?

- 2 On fait réagir l'anhydride acétique sur le 4-aminophénol, qui a pour formule générale : $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$. Quelles sont les deux réactions qui peuvent se produire ? Donner la formule du produit qui pourrait finalement être obtenu.
- 3 En fait, pour synthétiser le paracétamol, on fait réagir l'anhydride acétique sur le 4-aminophénol. Pour éviter que l'anhydride réagisse sur l'eau, on décide de travailler dans l'acide acétique pur. On fait dissoudre le 4-aminophénol dans l'acide acétique, puis on ajoute l'anhydride acétique.
 - a) Puisqu'on ne doit obtenir que du paracétamol, que peut-on dire du réactif anhydride acétique ? Que faut-il penser de la réactivité du groupement $-\text{NH}_2$ comparé au groupement $-\text{OH}$ vis-à-vis de l'anhydride acétique, quand ils sont fixés sur un noyau benzénique ?
 - b) Quelle est la nature acido-basique d'une amine ? Que peut-il se passer quand on dissout le 4-aminophénol dans l'acide acétique pur ? Pourquoi cette réaction risque-t-elle de nuire à la formation du paracétamol ? Que pourrait-il se produire alors ?
- 4 En réalité, la synthèse du paracétamol se fait beaucoup mieux quand on dissout le 4-aminophénol dans un mélange d'eau et d'acide acétique.
 - a) Pour quelle raison ne choisit-on pas l'eau seule comme solvant pour réaliser la synthèse du paracétamol ?
 - b) Comment peut-on expliquer que l'addition d'eau ne soit pas gênante lors de la synthèse du paracétamol et qu'au contraire elle permette d'obtenir un produit plus pur que lorsqu'on travaille dans l'acide acétique pur ?

Annexe



Composé	Aspect à 25 °C et sous 10 ⁵ Pa (1 bar)	Risques	Solubilité dans l'eau	Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire en g.mol ⁻¹
Para-aminophénol	Solide blanc		8 g.L ⁻¹ à 20 °C 33 g.L ⁻¹ à 60 °C 85 g.L ⁻¹ à 100 °C	186 °C		109
Anhydride éthanoïque	Liquide incolore Densité : 1,08	Corrosif, inflammable et irritant (peau, yeux)	Réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	-73 °C	136 °C	102
Paracétamol	Solide blanc		10 g.L ⁻¹ à 20 °C 250 g.L ⁻¹ à 100 °C	168 °C	151	
Acide éthanoïque	Liquide incolore	Odeur piquante	Très grande solubilité de 0 °C à 100 °C	17 °C		60

Exercice 17 On considère la molécule A, qui possède une chaîne carbonée droite à cinq carbones : une fonction acide carboxylique est fixée sur le premier carbone, un groupement méthyle sur le troisième carbone et une fonction aldéhyde sur le cinquième carbone.

- 1 Donner la formule semi-développée et la formule topologique de cette molécule A.
- 2 Cette molécule A possède-t-elle un ou plusieurs carbones asymétriques ? Si oui, donner une représentation de Cram des différents énantiomères.
- 3 On se propose de réduire la fonction cétone tout en conservant intacte la fonction acide carboxylique. Décrire le processus que l'on doit adopter pour obtenir, à coup sûr, le résultat escompté. Donner la formule semi-développée et la formule topologique de la molécule B obtenue finalement.
- 4 On chauffe la molécule B en milieu acide. Quelle est la réaction qui peut alors se produire ? Donner la formule semi-développée et la formule topologique de la molécule E que l'on peut alors obtenir.
- 5 On fait réagir 100 g de la molécule A. Quelle masse de molécule E peut-on obtenir si le rendement est de 55 % ?

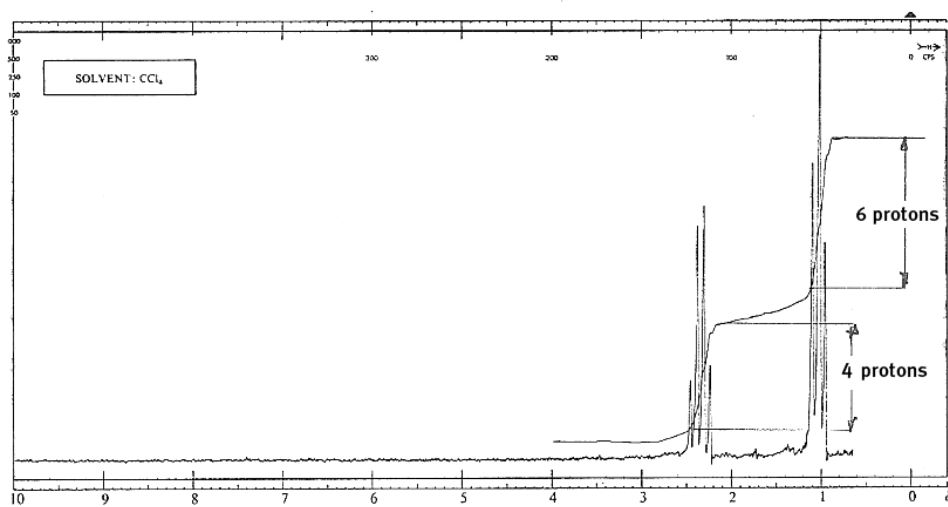
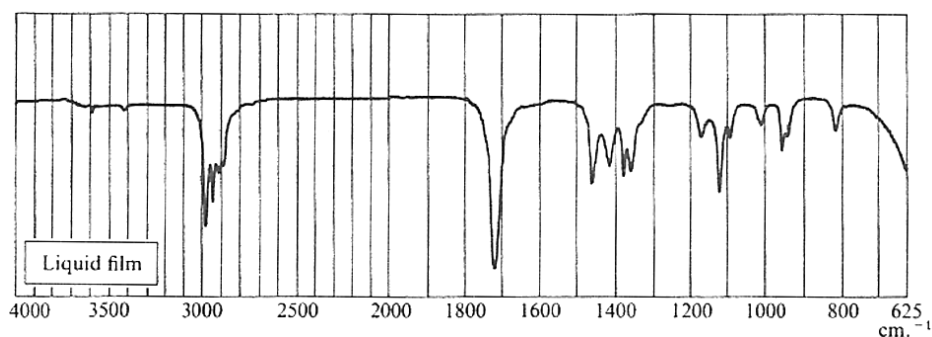
Données Masses atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

Exercice 18 Pour obtenir la procaine, qui est un anesthésique local (son chlorhydrate est vendu sous l'appellation de novocaïne), on commence par oxyder le 4-nitrotoluène $\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$ par le permanganate de potassium en milieu acide.

- 1 Écrire l'équation de la réaction sachant que l'on obtient l'acide 4-nitrobenzoïque $\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ et que l'ion permanganate est réduit en ion Mn^{2+} .
- 2 On fait ensuite réagir l'acide 4-nitrobenzoïque sur le chlorure de thionyle (SOCl_2) pour transformer la fonction acide carboxylique en fonction chlorure d'acyle.
 - a) Quel est l'intérêt de procéder à cette transformation ?
 - b) Donner la formule semi-développée de la molécule ainsi obtenue.
- 3 On fait maintenant réagir le chlorure d'acyle sur le 2-chloroéthanol.
 - a) Donner la formule chimique du 2-chloroéthanol
 - b) Écrire l'équation de la réaction d'estérification qui se produit entre le chlorure d'acyle et le 2-chloroéthanol.
- 4 On fait ensuite réagir l'ester obtenu sur une amine : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.
 - a) Pourquoi avoir choisi le 2-chloroéthanol pour réaliser l'estérification ?
 - b) Sur quel carbone va se porter l'attaque nucléophile du doublet électronique de l'atome d'azote ?
 - c) Donner la formule semi-développée de la molécule que l'on obtiendra finalement, sachant qu'il y a élimination d'une molécule de chlorure d'hydrogène.

- 5 Pour obtenir la procaine, il faut finalement transformer le groupement nitro fixé sur le cycle benzénique en groupement amino.
- a) Peut-on choisir n'importe quel réducteur pour réaliser cette réduction ? Justifier la réponse.
- b) Donner la formule semi-développée et la formule topologique de la molécule de procaine.

Exercice 19 On fait réagir l'eau sur le pent-2-ène, puis on oxyde les produits obtenus par une solution de permanganate en milieu acide. On isole une des deux substances organiques du mélange ainsi obtenu, et on réalise les spectres IR et RMN de ce composant :

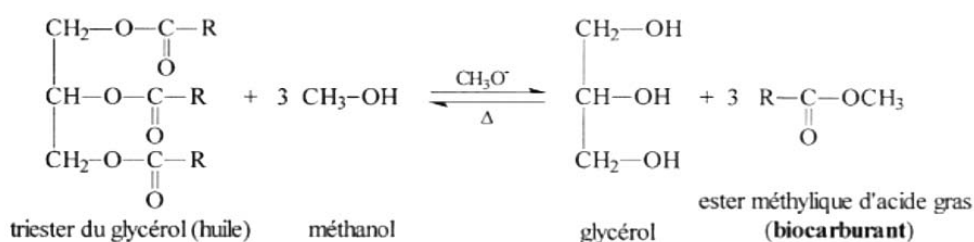


- 1 Donner la formule semi-développée et le nom des deux alcools que l'on peut obtenir lorsqu'on fait réagir de l'eau sur le pent-2-ène.
- 2 Donner la formule semi-développée et le nom des deux produits que l'on peut obtenir lorsqu'on fait réagir sur les deux alcools la solution de permanganate de potassium en milieu acide.

- 3 Le spectre IR permet-il de connaître le produit dont on a réalisé le spectre ? Justifier la réponse.
- 4 Le spectre RMN permet-il de connaître le produit dont on a réalisé le spectre ? Justifier la réponse.
- 5 Écrire les équations des deux réactions qui ont permis d'obtenir le produit dont on a réalisé le spectre, sachant que le permanganate met en jeu le couple : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
- 6 En partant de 20 g de pent-2-ène, on obtient 11 g du produit dont on a réalisé les spectres. Quel est le rendement de cette synthèse ?

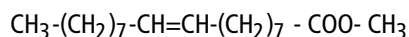
Données Masses atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

Exercice 6 On réalise la synthèse du diester par transestérification de l'huile de colza avec le méthanol, en présence de méthanoate de sodium (CH_3ONa). On obtient un mélange d'esters méthyliques du colza (EMC) appelé diester.



Le symbole Δ signifie qu'il faut chauffer pour que la réaction ait lieu.

On supposera que l'EMC obtenu est essentiellement constitué d'oléate de méthyle, qui a pour formule :



Données

Espèces chimiques	Masse volumique (g.cm^3) à 20 °C	Masse molaire (g.mol^{-1})	Température d'ébullition (°C)
Méthanol	0,79	32	65
Trioléate de glycérol	0,91	885	235
Oléate de méthyle	0,87	297	219
Glycérol	1,25	92	148

On doit introduire dans un ballon à fond plat :

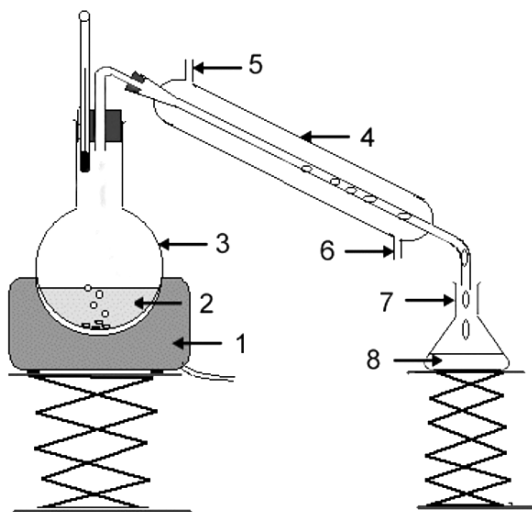
- 20,0 g d'huile de colza,
- 5,0 g de méthanol absolu,
- 8 gouttes de solution sodique de méthanoate de sodium,
- une barreau aimanté pour l'agitation.

On place le ballon dans un bain-marie d'eau bouillante et on chauffe à reflux pendant 45 minutes.

À la fin du chauffage, on verse le contenu du ballon que l'on a suffisamment refroidi dans une ampoule à décanter. On observe que le mélange se sépare en deux phases : l'une contient le glycérol, et l'autre l'EMC brut.

- ❶ Quel est le rôle du méthanoate de sodium lors de la réaction de la transestérification de l'huile de colza ?
- ❷ Dessiner l'ampoule à décanter en précisant ce que peut contenir chaque phase.

Après avoir réalisé la décantation, on se propose de réaliser la distillation de la phase qui contenait l'EMC brut.



- ❸ Annoter le schéma de l'appareil à distiller.
- ❹ En supposant que l'huile de colza est du trioléate de glycérol, montrer que c'est elle qui est le réactif limitant lors de la transestérification. En conséquence, quel est le corps qui est mélangé à l'EMC dans la phase que l'on va distiller ?
- ❺ Quelle température approximative pourra-t-on lire sur le thermomètre lorsqu'on verra apparaître la première goutte de distillat ?

On arrête la distillation lorsque la température recommence à s'élever, on démonte l'appareil à distiller et on récupère le contenu du ballon, que l'on refroidit.

- ❻ Quelle masse maximale d'EMC peut-on récupérer ? Quel volume cette quantité d'EMC représente-t-elle ?

Le point d'éclair est défini comme la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique. Le point éclair du méthanol est de 12 °C.

- ❼ Quel est le dispositif qui n'apparaît pas sur le schéma de l'appareil à distiller mais qui est indispensable pour éviter tous les risques lorsqu'on réalise la distillation de la phase qui contient l'EMC ?

- 8 Faire une recherche documentaire sur le diester produit en France et rédiger une note de synthèse d'une dizaine de lignes.

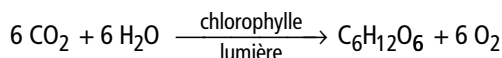
Exercice 7

La valine (notée Val) a pour formule $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$. La phénylalanine (notée Phe) a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$.

- 1 Quelles précautions faut-il prendre quand on fait réagir ces deux acides α -aminés pour n'obtenir que le dipeptide ?
- 2 Dans ces conditions, donner la formule semi-développée de ces deux dipeptides, en attribuant à chacun son nom : Val-Phe ou Phe-val. On rappelle que, par convention, les peptides s'écrivent avec l'abréviation conventionnelle de l'acide α -aminé qui a le groupement $-\text{NH}_2$ libre, à gauche, et l'abréviation conventionnelle de l'acide α -aminé qui a le groupement $-\text{COOH}$ libre, à droite.
- 3 Combien de carbones asymétriques possède chaque dipeptide. Pour chaque dipeptide, donner, en représentation de Cram, toutes les paires d'énantiomères possibles.

Exercice 8

Pour s'enrichir en carbone, en hydrogène et en oxygène, une plante a recours à la synthèse chlorophyllienne. Elle prend le dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère et l'eau contenue dans le sol pour réaliser la réaction chimique :



Lors de cette réaction, la plante produit du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) et du dioxygène.

- 1 Écrire l'équation de la combustion complète du charbon (on considérera que le charbon est du carbone pur).
- 2 On brûle 1 kg de charbon : la combustion consomme du dioxygène et fournit du dioxyde de carbone. Ensuite, grâce à la synthèse chlorophyllienne, les plantes transforment tout le dioxyde de carbone produit lors de la combustion en glucose et en dioxygène. Quel est le bilan global de ces deux réactions successives pour le dioxygène, l'eau et le glucose ?
- 3 Écrire l'équation de la combustion complète d'un alcane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).
- 4 On réalise la combustion complète d'un alcane puis les plantes transforment tout le dioxyde de carbone produit lors de la combustion en glucose et en dioxygène. Combiner les deux équations (combustion et synthèse chlorophyllienne) pour établir celle qui permet de passer de l'alcane au glucose.
- 5 L'alcane est le gaz naturel que l'on considérera comme du méthane pur. Quand on brûle 1 kg de gaz naturel, quel est le bilan global des deux réactions successives (combustion et synthèse chlorophyllienne) pour le dioxygène, l'eau et le glucose ?
- 5 L'alcane est l'essence que l'on considérera comme de l'octane pur (C_8H_{18}). Quand on brûle 1 kg d'essence, quel est le bilan global des deux réactions successives (combustion et synthèse chlorophyllienne) pour le dioxygène, l'eau et le glucose ?

- ⑥ L'alcane est le gazole que l'on considérera comme du cétane pur ($C_{16}H_{34}$). Quand on brûle 1 kg de gazole, quel est le bilan global des deux réactions successives (combustion et synthèse chlorophyllienne) pour le dioxygène, l'eau et le glucose ?
- ⑦ Faire un commentaire sur les résultats obtenus, en fonction de la nature du combustible : charbon, gaz naturel, essence, gazole.

Exercice 9 Synthèse de documents

Document 1 Extraction par le dioxyde de carbone supercritique

Dans l'industrie des parfums et des arômes, il est nécessaire d'extraire les substances actives des produits naturels. Pour cela, on utilise deux méthodes d'extraction : l'hydrodistillation et l'extraction par solvant. Dans cette dernière méthode, les substances actives sont dissoutes sélectivement puis séparées par évaporation du solvant extracteur.

Depuis quelques dizaines d'années, des fluides à l'état supercritique remplacent les solvants organiques usuels. Par exemple, en conditions supercritiques, l'eau précipite les minéraux et devient un solvant de la matière organique. Elle manifeste ainsi un pouvoir de dissolution très différent de celui qu'elle a à l'état liquide. Le dioxyde de carbone supercritique est plus souvent employé pour différents types d'usage : extraction de la caféine du café, extraction du houblon de la bière, élimination de pesticides, gravure de circuit imprimé en électronique organique... Mais restons dans le domaine de l'extraction des arômes et des parfums des produits naturels.

Au départ d'une extraction au CO_2 supercritique, les végétaux broyés sont placés dans des « paniers » cylindriques équipés de filtres aux deux extrémités. Les paniers sont ensuite placés dans l'extracteur, où une pompe assure la circulation du CO_2 à l'état supercritique. L'extrait organique est alors dissous dans le CO_2 . Celui-ci est ensuite détendu pour passer à l'état gazeux et, en perdant son pouvoir de dissolution, il se sépare du composé extrait.

Le dioxyde de carbone à l'état gazeux, après avoir été séparé de l'extrait, est condensé puis compressé pour retourner à l'état supercritique. L'extracteur fonctionne en boucle fermée et le CO_2 est réutilisable quasi infiniment. Le ratio de CO_2 extrait par kilo de produit extrait est de 1 pour 1,2 contre 1 pour 50 dans le cas d'un solvant habituel.

Document 2 Caractéristiques de l'état supercritique

L'état supercritique, en physique-chimie, est l'état de la matière lorsqu'elle est soumise à une forte pression ou température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique.

Fluide	Eau	Dioxyde de carbone
Température critique (°C)	374	31
Pression critique (bar)	221	73

Cet état de la matière a été découvert, en 1822, par Charles Cagniard de Latour. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Sa viscosité est proche de celle du gaz et ses propriétés de solvation sont celles d'un liquide.

Document 3 Toxicité de quelques solvants organiques usuels

Solvant	Polarité : * catégorie * ϵ/μ (D)	VLEP (= VME) (mg/m ³)	Toxicité
Hexane	Non polaire 2,02 / ≈ 0	72	Dépresseur du système nerveux central Altération de la fertilité H225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411 DL50 (voie orale, rat) : 25 g/kg
Éther de pétrole 40-60	Non polaire ≈ 2 / ≈ 0	700	Dépresseur du système nerveux central H225, 304, 315, 336, 361, 373, 411 DL50 (voie orale, rat) : > 5 g/kg
Acétone	Assez polaire 20,7 / 2,85	1210	Dépresseur du système nerveux central H225, 319, 336, EUH066 Peu nocif DL50 (voie orale, rat) : > 5 g/kg
Éthanol	Polaire Liaisons H 24,5 / 1,69	1950 (D : 960)	Dépresseur du système nerveux central Cancérogène (> 50 g/jour) H225 DL50 (voie orale, rat) : de 7,1 g/kg
Méthanol	Polaire Liaisons H 32,7 / 1,69	260	Métabolisé en acide formique → cécité par destruction du nerf optique H225, 3014, 311, 331, 370
Chloforme	4,81 / 1,15	10	Cancérogène possible, non mutagène Toxique pour le foie et les reins H302, 315, 351, 373
Dichlorométhane	Peu polaire 8,93 / 1,55	180	Dépresseur du système nerveux central Pas d'atteintes des reins et du foie pour des expositions < 350 mg/m ³ Cancérogène suspecté H351DL50 (voie orale, rat) : 2,4 g/kg
Acétate d'éthyle	Peu polaire 6,02 / 1,78	1400	Bien moins toxique que les autres solvants

Remarque

VME : Valeur limite moyenne d'exposition sur une durée de travail de 8 heures.

- 1 Expliquer pourquoi le CO_2 supercritique est plus adapté pour remplacer des solvants apolaires ou peu polaires, comme l'hexane ou le dichlorométhane, que des solvants polaires.
- 2 Rédiger une synthèse de documents de 10 à 15 lignes au maximum à partir des deux documents permettant de répondre à la question suivante : En quoi l'extraction par le dioxyde de carbone supercritique s'inscrit-elle dans le cadre de la chimie durable ?

