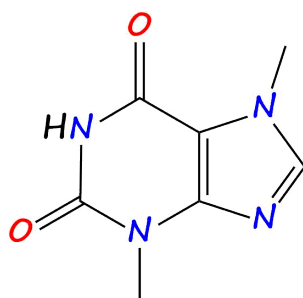




THEME 5



CHIMIE ORGANIQUE



Mots-clés : addition, élimination, substitution, réaction acide/base, oxydation, réduction, nucléophile, électrophile, nucléofuge, stéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, réactivité des alcools, estérification, saponification, amidification, hydrogénation, règlement CLP, pictogrammes de sécurité, principes de la chimie verte.

Bibliographie :

- Table de pK_a d'Evans
- IUPAC, *Gold book*
- Eduscol, Glossaire d'accompagnement des programmes de chimie
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. Dunod
- Durupthy, *Chimie 2^e année PC*, éd. HPrépa
- Vollhardt, *Chimie organique*, éd. de Boeck
- Drouin, *Introduction à la chimie organique*, librairie du Cèdre
- Site internet de l'INRS
- Malacria, *Techniques de l'ingénieur*, K1200 v1
- Augé, *Chimie verte - Concepts et applications*, éd. EDP Sciences
- Demirdjian, "Les concepts de la chimie verte : utilisation atomique et facteur E", article CultureSciences-Chimie

Parties du cours

I - Des outils pour écrire les mécanismes en chimie organique	1
II - Réactivité des alcools	8
III - Esters et amides	13
IV - Réductions	15
V - La catalyse	16
VI - Vers des synthèses respectueuses de l'environnement	17

Introduction

La **chimie organique** est la chimie du carbone et de l'hydrogène. Elle recense l'ensemble des réactions chimiques permettant de construire le squelette carboné d'une molécule ou de modifier ses groupements fonctionnels. On considère que la chimie organique a débuté en 1828 grâce à la synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler. Depuis, les chimistes organiciens ont pu synthétiser des molécules de plus en plus complexes via de nouvelles réactions chimiques, ce qui leur a valu un grand nombre de Prix Nobel (18!).

Pour obtenir des molécules très complexes, par exemple des médicaments, les chimistes réalisent des **synthèses totales** constituées de plusieurs étapes. Ces étapes sont décrites par une équation-bilan, mais elles peuvent elles-mêmes être constituées de plusieurs actes élémentaires. Dans ce cours, on va s'attacher à décrire les mécanismes réactionnels associés à des réactions simples de chimie organique.

I - Des outils pour écrire les mécanismes en chimie organique

A/ Réactions de base en chimie organique

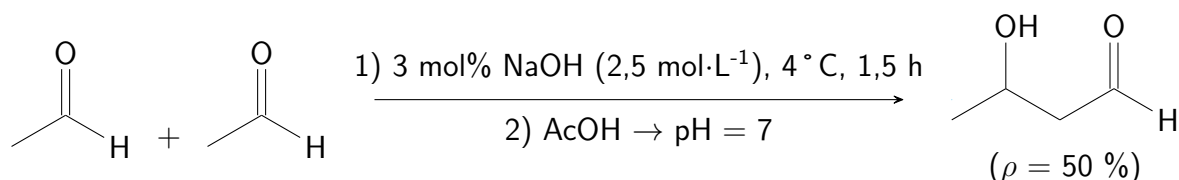
Capacités exigibles (T^{le} STL - SPCL)

Nommer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination).

En synthèse organique, on construit une molécule cible par modification d'un **substrat** (réactif d'intérêt). On nomme **site actif** l'atome ou le groupe d'atomes du substrat subissant une transformation lors de la réaction chimique.

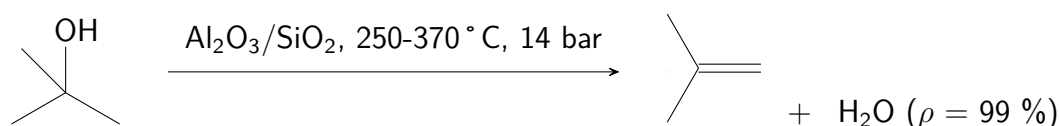
Définition

Addition : le site actif possède plus de liaisons simples autres que C-H dans le produit que dans le substrat. Le bilan est généralement "A" + "B" = "C".

Exemple**Définition**

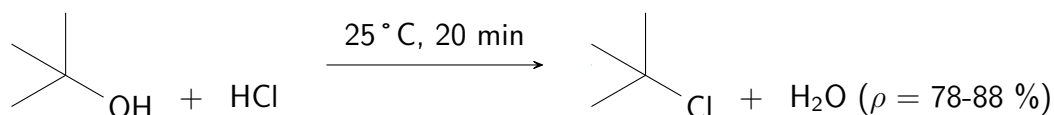
Elimination : le site actif possède moins de liaisons simples dans le produit que dans le substrat.

le bilan est généralement "A" = "B" + "C".

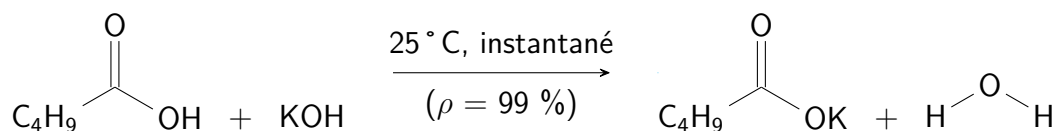
Exemple**Définition**

Substitution : le site actif subit le remplacement d'un atome ou groupe d'atomes par rapport au substrat, le nombre total de liaisons simples l'entourant restant constant.

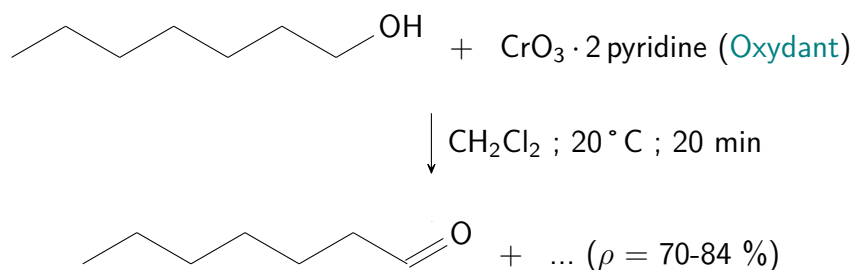
le bilan est généralement "A-B" + "C" = "A-C" + "B".

Exemple**Définition**

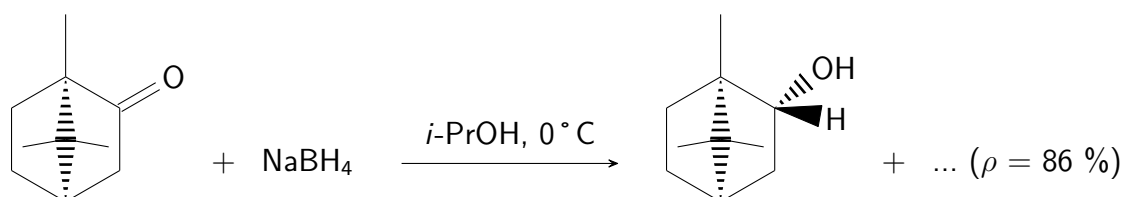
Réaction acido-basique : un proton est échangé au cours de la réaction.

Exemple**Définition**

Oxydation : le site actif voit son nombre d'oxydation augmenter.

Exemple**Définition**

Réduction : le site actif voit son nombre d'oxydation diminuer.

Exemple

☛ Ces réactions peuvent être complexes (composées de plusieurs actes élémentaires), comme on le verra dans les parties suivantes.

B/ Sites réactifs sur une molécule organique**Capacités exigibles (1^{re} STL - SPCL)**

Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie.

Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée.

1) Sites acides et basiques

Il peut exister des sites **acides** (donneurs de protons) et **basiques** (accepteurs de protons) sur les molécules organiques. Les réactions acido-basiques associées sont généralement **très rapides**. Le proton échangé est qualifié de **labile**.

Le tableau 1 rassemble les pK_a de couples acido-basiques communs en chimie organique.

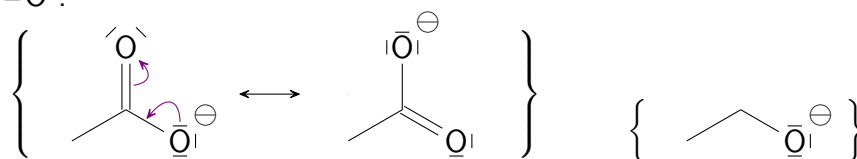
Remarque On peut mesurer le pK_a de certaines fonctions chimiques, même s'il se situe en dehors de la fenêtre [0,14]. Pour cela, on compare l'acido-basité du couple avec un autre couple dont le pK_a est situé dans la fenêtre [0,14]. On parle de pK_a rapporté à l'eau.

Tableau 1 – pK_a de couples acido-basiques fréquents en chimie organique.

Acide	Base	pK_a
Alcool protoné ROH_2^+	Alcool ROH	-2 à -4
Acide carboxylique $RCOOH$	Carboxylate $RCOO^-$	4 à 5
Ammonium $NR^1R^2R^3H^+$	Amine $NR^1R^2R^3$	9 à 11
Alcool ROH	Alcoolate RO^-	16 à 17
Alcyne vrai $RC\equiv CH$	Alcynure $RC\equiv C^-$	23 à 24
Amine NR^1R^2H	Amidure $NR^1R^2^-$	25 à 30
Alcène $R^1R^2C=CHR^3$	Alcène déprotoné $R^1R^2C=C^-R^3$	43 à 50
Alcane $CHR^1R^2R^3$	Alcane déprotoné $C^-R^1R^2R^3$	45 à 53

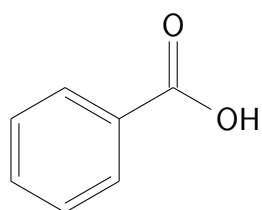
Pour comparer deux acides entre eux, on raisonne sur la **stabilité de leurs bases conjuguées**. En effet, la basicité est mesurée par le pK_a qui est une grandeur thermodynamique ! Par exemple, une base stabilisée est une base dont l'éventuelle charge négative est délocalisée.

Un acide carboxylique est plus acide qu'un alcool car sa base conjuguée est stabilisée par la double liaison $C=O$:

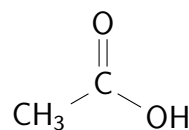


Exercice n° 1 – Acidités relatives

A l'aide d'un raisonnement sur les formes mésomères, comparer les pK_a des couples acide benzoïque/benzoate et acide acétique/acétate.

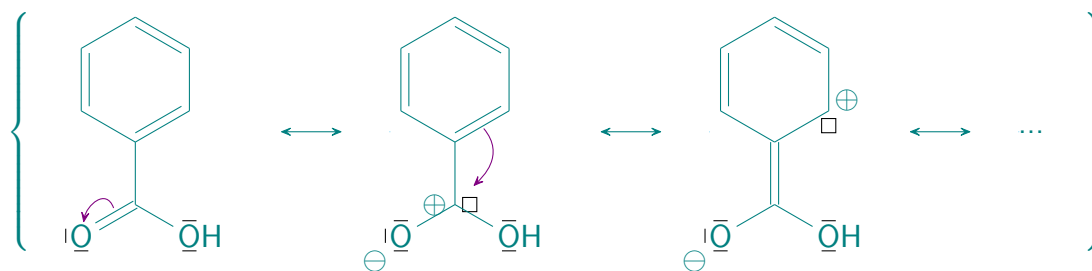


Acide benzoïque



Acide acétique

L'acide benzoïque est plus acide que l'acide acétique car la charge négative de sa base conjuguée est délocalisée sur davantage d'atomes. Cela est cohérent avec les pK_a mesurés (4,2 pour le premier couple contre 4,8 pour le second).



On applique le raisonnement inverse pour comparer deux bases.

2) Sites nucléophiles, électrophiles et nucléofuges

Définition

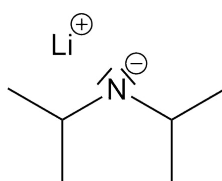
Nucléophile : espèce ou site d'une molécule pouvant former une liaison en donnant deux électrons.

Les sites nucléophiles possèdent au moins un doublet non liant (**bases de Lewis**) et sont assez électronégatifs ou liés à un atome très peu électronégatif (effet inductif).

Exemple Les ions halogénure, l'azote des amines et les carbanions sont généralement d'excellents nucléophiles. L'oxygène des alcools est un piètre nucléophile, mais sa nucléophilie augmente lorsque l'alcool est déprotoné.

On remarquera qu'un bon nucléophile n'est pas forcément une bonne base de Bronsted, et une bonne base n'est pas toujours un bon nucléophile. Cela est dû au fait que la nucléophilie est une notion cinétique (caractérisée par des constantes de vitesse). Ainsi, une base très encombrée sera un très mauvais nucléophile car l'approche vers une molécule acceptrice d'électrons est difficile et donc lente.

Exemple Le diisopropylamide de lithium (LDA) n'est pas nucléophile mais est une excellente base : $pK_a((iPr)_2NH/(iPr)_2N^-) = 36$ dans le THF.

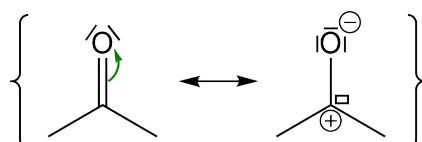
**Définition**

Électrophile : espèce ou site d'une molécule pouvant former une liaison en acceptant deux électrons.

Les sites électrophiles sont déficients en électrons. Ils sont assez peu électronégatifs ou liés à un atome très électronégatif et peuvent engager une liaison avec un autre atome (par exemple grâce à une lacune électronique (**acides de Lewis**) ou à une liaison multiple délocalisable).

Il est possible de visualiser facilement les sites électrophiles ou nucléophiles d'une molécule en dessinant ses formes mésomères.

Exemple Le carbone d'un groupement carbonyle est électrophile.



Définition

Nucléofuge : groupement pouvant se détacher de la molécule en récupérant un doublet d'électrons.

On parle également de **groupement partant**.

Exemple les ions halogénure, les sulfonates ($-\text{OSO}_2\text{R}$), ...

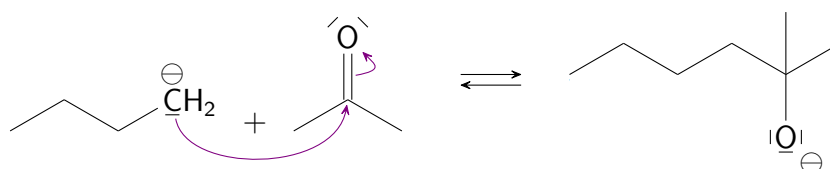
C/ Déplacement d'électrons

Capacités exigibles (1^{re} STL)

Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate.

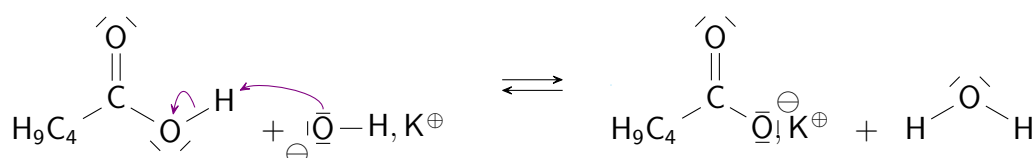
Dans un mécanisme réactionnel ionique, les actes élémentaires se succèdent par **déplacement de doublets d'électrons**. Ils sont représentés par des **flèches courbes**, dirigées :

- des sites nucléophiles vers les sites électrophiles :



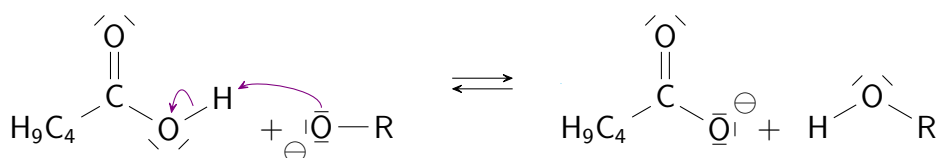
Le carbone de la molécule de gauche est chargé négativement. Il est donc nucléophile. L'atome de carbone sur la molécule de droite est le centre électrophile puisqu'il appartient à un groupement carbonyle. On en déduit une première flèche courbe du premier carbone vers le second. Un atome de carbone ne pouvant être hypervalent, il faut rabattre l'un des doublets de la double liaison sur l'oxygène.

- des sites basiques vers les protons des sites acides :

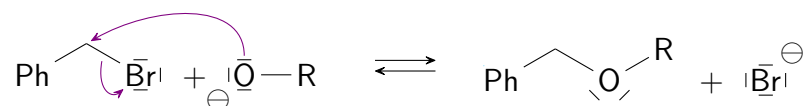


Le pK_a du couple acido-basique impliquant l'acide pentanoïque vaut 4,8. Il peut donc être déprotoné par l'ion hydroxyde qui est une base (le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ est égal à 14). Pour traduire les mouvements des doublets électroniques, on dessine une flèche courbe de l'oxygène de OH^- vers l'hydrogène du groupement carboxyle. Puis, pour que l'hydrogène respecte la règle du duet, son doublet liant avec l'oxygène du carboxyle est rabattu sur ce dernier.

Les couples alcool/alcoolate ont des pK_a compris entre 15 et 18. On peut donc observer le même type de mécanisme entre un acide carboxylique et un ion alcoolate. On représente ici l'alcoolate $\text{R}-\text{O}^-$:



- d'un doublet liant vers un site nucléofuge :



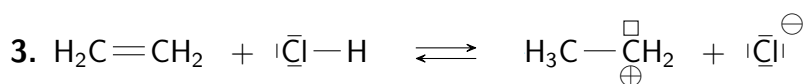
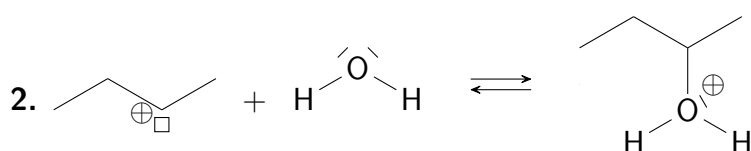
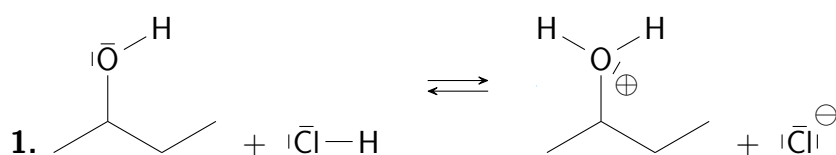
Le carbone lié à l'atome de brome est électrophile par effet inductif et car l'ion chlorure est un bon nucléofuge. L'alcoolate est nucléophile. On peut donc tracer une première flèche courbe de l'oxygène de l'ion hydroxyde vers l'atome de carbone électrophile. Puis, pour que l'atome de carbone respecte la règle de l'octet, on trace une seconde flèche courbe du doublet liant engagé avec le brome vers ce dernier.

🎯 Dans tous ces exemples, on remarque que les atomes de carbone d'une molécule peuvent être électrophiles ou nucléophiles en fonction de leurs voisins. Cependant, ils respectent toujours la règle de l'octet : lorsqu'une liaison se crée une autre est rompue si le carbone possède déjà 4 voisins. **Les atomes de carbone à 5 pattes n'existent pas !**

📎 Exercice n° 2 – Formalisme des flèches courbes

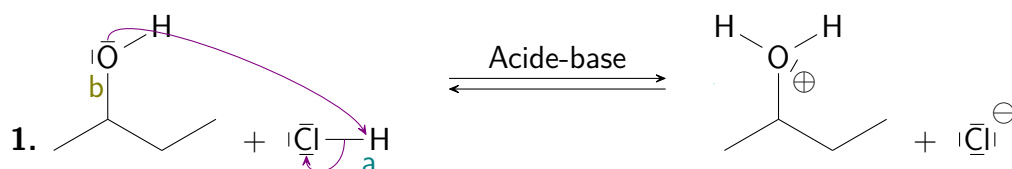
Dans les réactions suivantes :

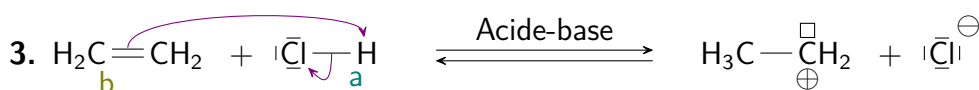
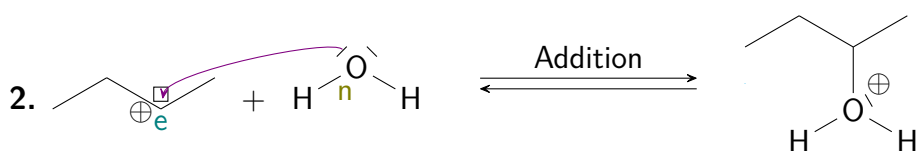
- Repérer le(s) site(s) actif(s) des substrats et indiquer leur réactivité.
- Indiquer la catégorie de réaction concernée.
- Représenter les déplacements de doublets électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes.



Solutions :

- e : site électrophile
- n : site nucléophile
- a : site acide
- b : site basique





II - Réactivité des alcools

Capacités exigibles (1^{re} STL-SPCL)

Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante.

Repérer un catalyseur dans une transformation donnée.

Capacités exigibles (T^{le} STL-SPCL)

Etablir la géométrie de carbocations à l'aide de la théorie VSEPR.

Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.

Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni.

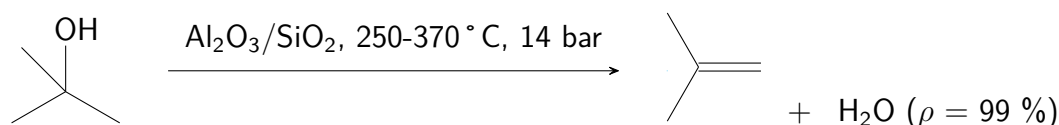
Les alcools sont de mauvais nucléophiles et le groupement hydroxyle est un mauvais nucléofuge. Néanmoins, il est possible d'augmenter leur réactivité en les transformant en ion alcoolate (RO^-) ou en les protonant (ROH_2^+) respectivement.

A/ Déshydratation des alcools

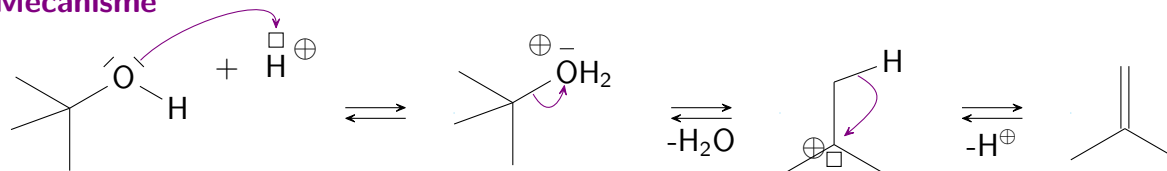
Capacités exigibles (1^{re} STL-SPCL)

Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool.

Déshydratation d'un alcool



D'après le bilan, la déshydratation des alcools appartient à la famille des éliminations. Le mécanisme de cette réaction se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, le groupement hydroxyle porté par le **carbone** α est protoné. Puis, le groupement protoné est détaché du substrat. Enfin, un proton est libéré pour former la double liaison. On remarque que le proton est **régénéré** au cours du mécanisme : il n'apparaît pas dans le bilan. Il sert de **catalyseur** à la réaction en augmentant la nucléofugacité du groupement hydroxyle.

Mécanisme

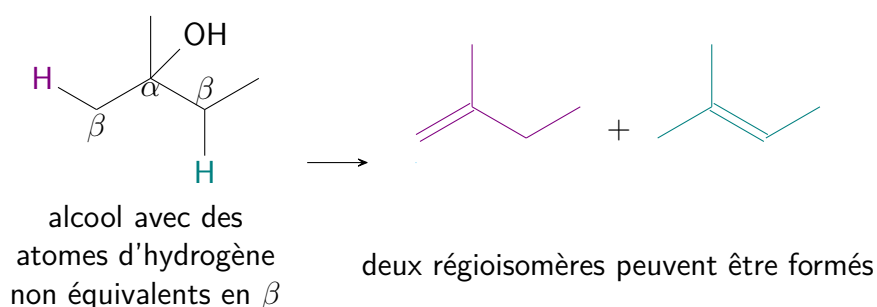
Le mécanisme ainsi décrit est de type *E1*, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un mécanisme d'élimination dont la loi de vitesse a un ordre global égal à 1. Ainsi, l'étape cinétiquement déterminante est la rupture de la liaison carbone-oxygène (étape 2).

Le produit formé (alcène) est plus stable que le réactif. On se place donc souvent sous contrôle thermodynamique (en chauffant) pour favoriser la réaction.

Régiosélectivité**Définition**

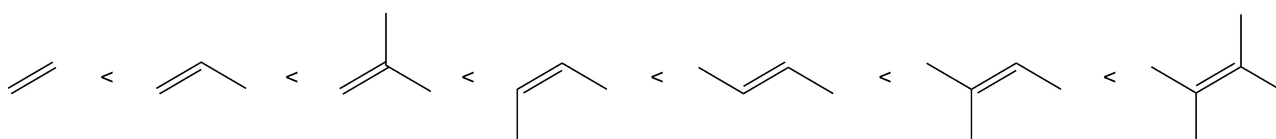
Réaction régiosélective : réaction conduisant à la formation de plusieurs régioisomères dont l'un est majoritaire.

Lorsque les deux carbones adjacents au carbone α portent un atome d'hydrogène, il est possible d'éliminer l'un ou l'autre, et donc de former deux régioisomères :

**Définition**

Règle de Zaitsev : si plusieurs alcènes peuvent être produits par une réaction d'élimination, c'est l'alcène le plus stable qui sera formé majoritairement.

Les alcènes les plus stables sont les alcènes dont la double liaison est conjuguée, les plus substitués et les alcènes (E) (plutôt que (Z)) :



On en déduit ici que l'alcène de droite qui est le plus substitué est plus stable que celui de gauche. Il s'agit donc du produit majoritaire d'après la règle de Zaitsev.

La première étape de cette synthèse est la réaction entre l'alcool et une base (NaH) pour former l'alcoolate : il s'agit d'une réaction acido-basique. Elle est suivie d'une réaction de substitution, dite nucléophile. Le mécanisme de cette dernière réaction peut se faire en une ou deux étapes.

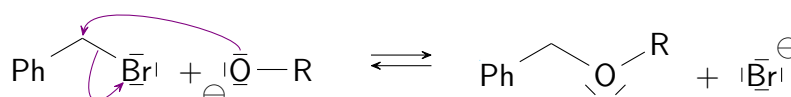
1) Substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2)

La S_N2 est une substitution nucléophile dont la loi de vitesse est d'ordre global 2 :

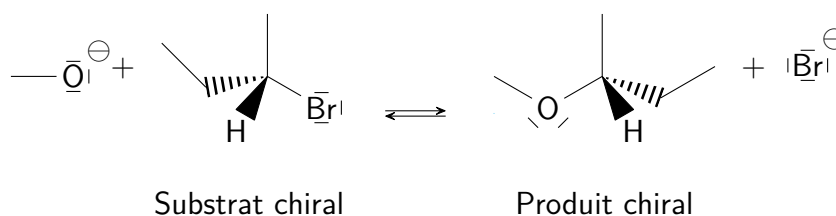
$$v = k_2[\text{PhCH}_2\text{Br}][\text{RO}^-] \quad (1)$$

Elle correspond à un mécanisme composé d'un unique acte élémentaire :

Mécanisme



Cette réaction est dite **stéréosélective** et **stéréospécifique** :



Définition

Réaction stéréospécifique : réaction dont la stéréochimie du réactif a une influence sur celle des produits.

Définition

Réaction stéréosélective : réaction pour laquelle il existe plusieurs produits stéréoisomères les uns des autres, dont l'un est majoritaire.

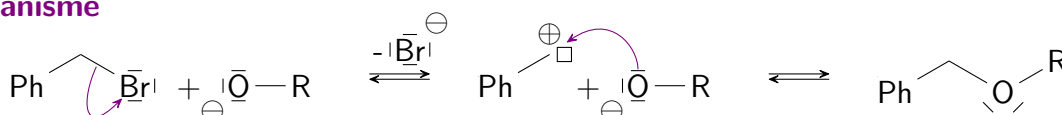
2) Substitution nucléophile d'ordre 1 (S_N1)

La S_N1 est une substitution nucléophile dont la loi de vitesse est d'ordre global 1 :

$$v = k_1[\text{PhCH}_2\text{Br}] \quad (2)$$

Elle correspond à un mécanisme composé de deux actes élémentaires, dont le premier est cinétiquement déterminant :

Mécanisme



L'intermédiaire réactionnel formé est un carbocation trigonal plan (AX_3 suivant la nomenclature VSEPR). Si le centre électrophile est initialement stéréogène, cette information de stéréochimie est perdue lors de la formation de l'intermédiaire réactionnel : les approches du nucléophile de part et d'autre du plan formé par le carbocation sont équivalentes et on obtient deux stéréoisomères dans des proportions égales. La réaction suivant un mécanisme de type S_N1 n'est donc **ni stéréosélective ni stéréospécifique**.

3) Stabilité relative des carbocations

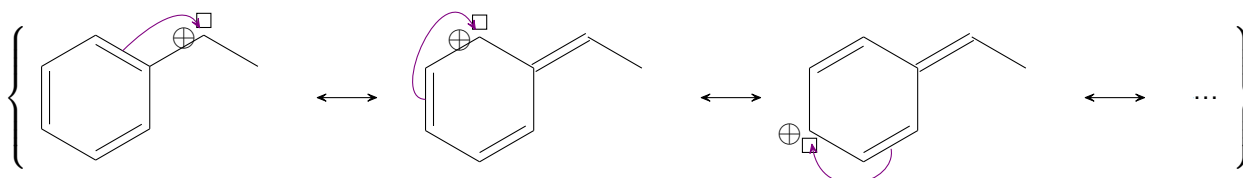
D'après le postulat de Hammond (hors-programme), si le carbocation est trop instable, il ne pourra pas être formé et le mécanisme sera forcément de type S_N2 .

Pour des carbocations simples, on observe l'ordre de stabilité suivant :



Il est également possible de stabiliser les carbocations en délocalisant la charge positive sur plusieurs atomes.

Exemple



Bilan Si le carbocation pouvant être formé au cours du mécanisme est relativement stable, le mécanisme majoritaire sera de type S_N1 . On obtient un mélange racémique à la fin.

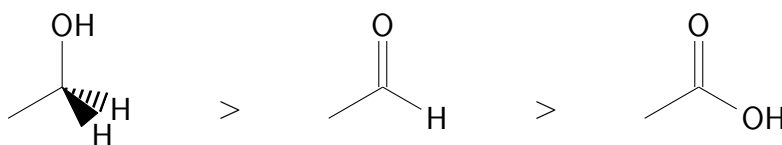
Si le carbocation pouvant être formé est trop instable, le mécanisme majoritaire sera de type S_N2 et le produit majoritaire subit l'inversion de Walden.

C/ Oxydation des alcools

Capacités exigibles (T^{le} STL-SPCL)

Ecrire l'équation de réaction d'oxydation d'un alcool.

Les alcools peuvent être oxydés en composés carbonylés (aldéhydes ou cétones), eux mêmes oxydables en acides carboxyliques. On observe une variation du nombre d'oxydation du carbone portant les atomes d'oxygène :



Alcool primaire
no = -I

Aldéhyde
no = +I

Acide carboxylique
no = +III

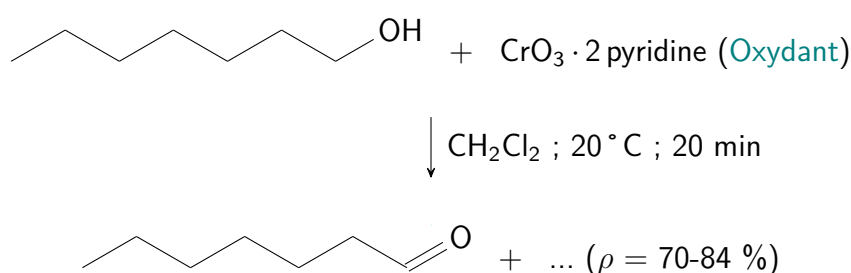


Alcool secondaire
no = 0

Cétone
no = +II

Les alcools peuvent être oxydés par des dérivés chromés, par le permanganate de potassium KMnO_4 , par les ions hypochlorite (ClO^-), ...

Oxydation de Sarett



III - Esters et amides

Capacités exigibles (T^{le} STL-SPCL)

Ecrire l'équation de réaction de formation d'un ester ou d'un amide.

Identifier les réactifs permettant de synthétiser un ester ou un amide donné.

Ecrire l'équation d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide en milieu acide ou en milieu basique.

A/ Autour des esters

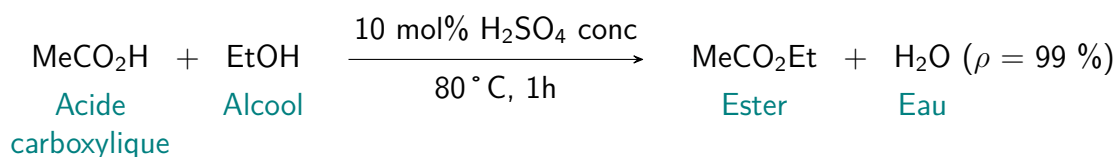
1) Estérification de Fischer

Cette réaction fut étudiée au milieu du XIX^e siècle par Berthelot et Péan de Saint Gilles. Elle permet de synthétiser des esters par réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Cette réaction est équilibrée (faiblement exergonique) et infiniment lente. Si l'on part d'un alcool primaire, on peut convertir à l'équilibre 66% des réactifs en produits. Pour un alcool secondaire, on obtient 60% de conversion et seulement 6% pour un alcool tertiaire.

Pour augmenter le rendement de conversion, on peut utiliser un catalyseur acide de Lewis (H_2SO_4 , APTS, ...). On parle d'**activation in situ**.

En outre, puisque la réaction est équilibrée, il est possible de rompre l'équilibre en **distillant** le milieu réactionnel (l'ester ayant souvent la plus basse température d'ébullition) et en ajoutant un excès d'un des deux réactifs. Si l'eau a la plus faible température d'ébullition, on utilisera plutôt un **appareil de Dean-Stark**.

 **Estérification de Fischer activée *in situ***

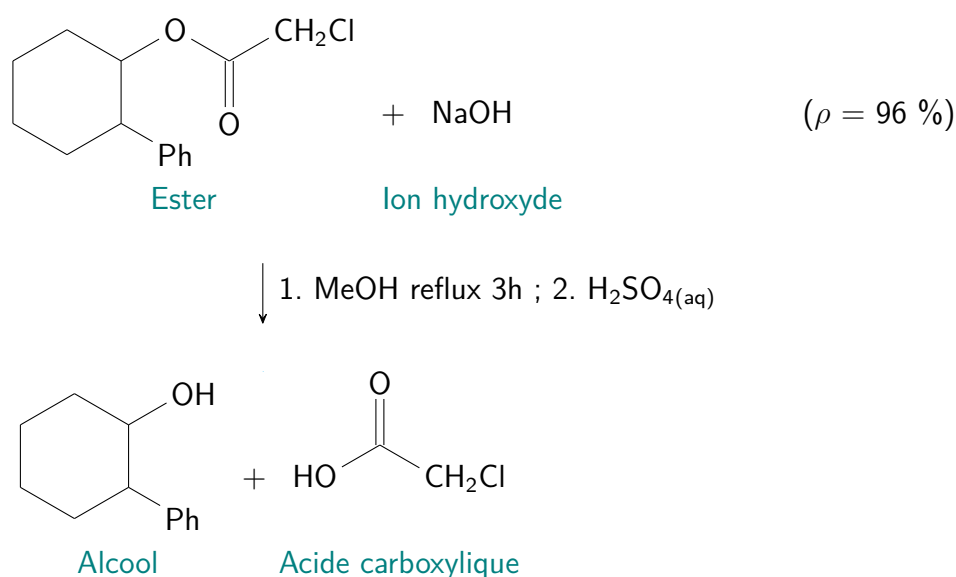


Remarque Il est aussi possible de faciliter cette réaction en convertissant l'acide carboxylique en chlorure d'acyle ou anhydride (activation *ex situ*) ou en utilisant la DMAP comme catalyseur nucléophile.

2) Hydrolyse acide et saponification

Pour former un acide carboxylique à partir d'un ester, on peut se placer en milieu acide ou basique. Dans le premier cas, on parle d'hydrolyse acide ; dans le second, de saponification. Ce dernier procédé est utilisé dans la production des savons. En traitant un triglycéride (issu d'huiles végétales ou de graisse animale) en milieu fortement basique, on obtient des acides gras aux propriétés détergentes.

 **Saponification**

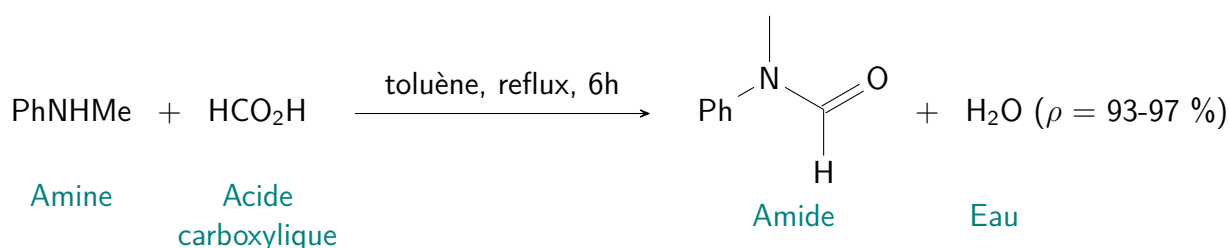


B/ Autour des amides

1) Amidification

L'amidification est le pendant de l'estérification : on fait réagir une amine et un acide carboxylique pour obtenir un amide. Il s'agit également d'une réaction sous contrôle thermodynamique donc il faut éliminer l'eau au fur et à mesure de la synthèse pour rompre l'équilibre et maximiser le rendement.

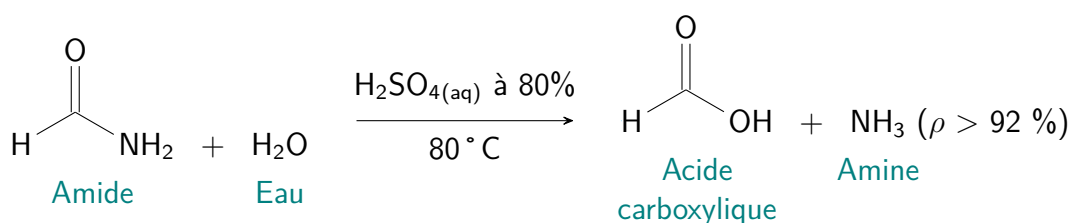
Amidification



2) Hydrolyse

Contrairement à la saponification, l'hydrolyse des amides se fait préférentiellement en milieu **acide**.

Hydrolyse acide d'un amide



IV - Réductions

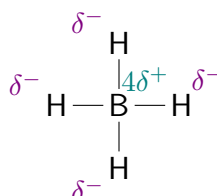
Capacités exigibles (1^{re} STL-SPCL)

Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation.

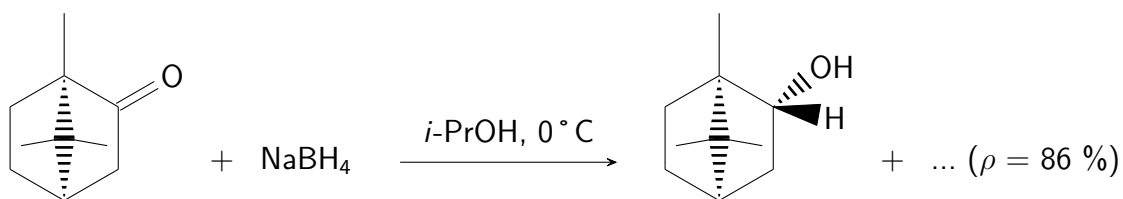
L'hydrogène peut servir de réducteur s'il possède un degré d'oxydation inférieur ou égal à 0. C'est le cas du dihydrogène (H_2) ou des composés dans lesquels l'hydrogène est lié à un atome moins électronégatif. Dans le second cas, l'hydrogène a un comportement nucléophile car il possède une charge partielle négative.

A/ Réduction d'un composé carbonylé

Pour réduire les composés carbonylés (aldéhydes et cétones), on utilise plutôt des donneurs d'hydrure à base d'aluminium ($\chi = 1,6$) ou de bore ($\chi = 2,0$) : LiAlH_4 , NaBH_4 , BH_3 , ... Pour rappel, l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,2. Prenons l'exemple de NaBH_4 , le schéma de Lewis et les charges partielles des atomes sont représentés ci-dessous :

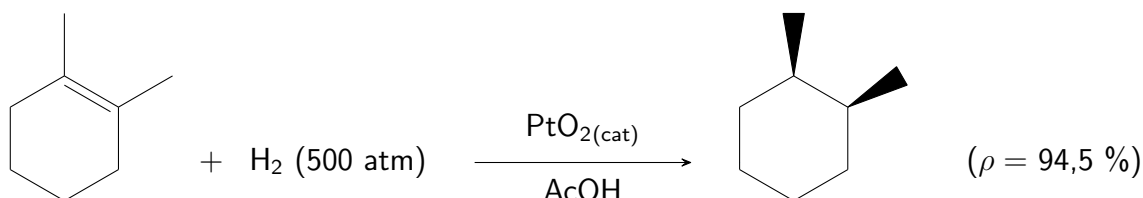


⚗ Réduction par un hydrure



B/ Hydrogénation d'un alcène

⚗ Hydrogénation



V - La catalyse

Capacités exigibles (Tle STL SPCL)

Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme.

A/ Influence de la catalyse sur la cinétique chimique

Définition

Catalyseur : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer les énergies potentielles des réactifs et des produits. Le catalyseur est régénéré au cours de la réaction, **il n'apparaît donc pas dans son bilan.**

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais aussi de sa réaction inverse. Il permet donc d'**atteindre plus rapidement l'état final.**

Remarques Une espèce chimique qui diminue la vitesse d'une réaction est appelée un **inhibiteur**. Une espèce chimique qui accélère une réaction chimique mais qui n'est pas régénérée (elle apparaît donc dans le bilan de la réaction) est appelée **inducteur**.

Parfois, le produit de la réaction est capable de la catalyser. On parle alors de **réaction autocatalytique**.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique en lui faisant parcourir un **chemin réactionnel différent, globalement moins énergétique**. La figure 1 illustre un exemple de catalyse où le système chimique passe par un intermédiaire réactionnel plus rapide à former.

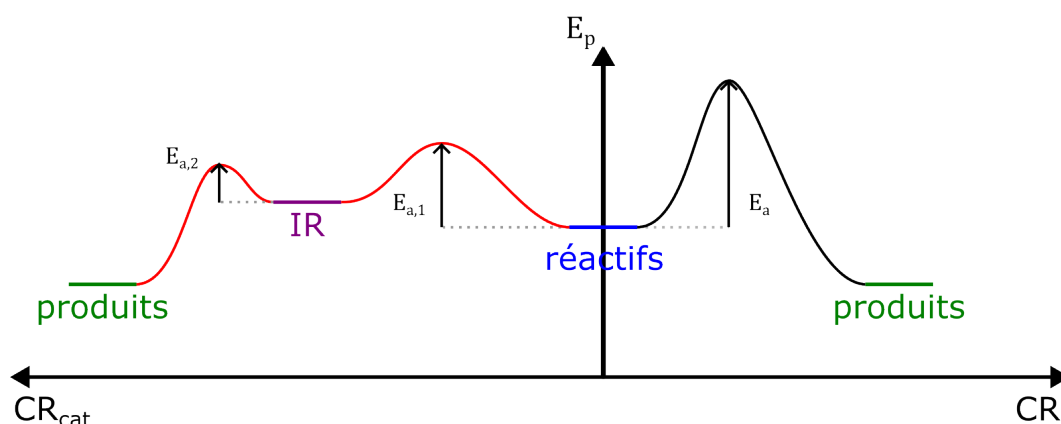


Figure 1 – Profil réactionnel d'une même réaction non catalysée (noir) et catalysée (rouge).

La figure 1 est un exemple. Le système chimique pourrait passer par plus d'un intermédiaire réactionnel en présence d'un catalyseur.

Dans le cas d'une réaction conduisant à plusieurs produits, on peut utiliser un catalyseur pour orienter sa sélectivité. En effet, les produits sont formés par des réactions chimiques différentes et le catalyseur peut avoir un effet sur l'une d'entre elles uniquement.

B/ Les trois types de catalyse

Il existe trois types de catalyseurs :

- **homogène** : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs. Il peut s'agir d'un complexe, d'un acide ou d'une base, par exemple ;
- **hétérogène** : le catalyseur forme sa propre phase. On peut alors facilement le séparer des produits de la synthèse. C'est donc la méthode privilégiée à l'échelle industrielle. Le catalyseur est généralement un solide, métallique ou supporté (sur zéolithe, silice, charbon, ...);
- **enzymatique** : le catalyseur est une **enzyme** (protéine dont la fonction biologique est de catalyser une réaction chimique). Ce sont des catalyseurs très efficaces et sélectifs. Cependant, ils ne peuvent être utilisés que sur de faibles plages de température, en milieu aqueux tamponné et ils sont difficiles à séparer des produits.

VI - Vers des synthèses respectueuses de l'environnement

Capacités exigibles (1^{re} STL SPCL)

Appliquer les principes de la chimie verte pour choisir parmi différents procédés de synthèse ou d'analyse.

Le développement durable est un enjeu majeur du XXI^e siècle, dans la vie quotidienne mais aussi en chimie. Il est fondamental de développer des procédés plus sûrs et moins polluants pour éviter certaines catastrophes (boues rouges en Méditerranée, incendie de l'usine Lubrizol à Rouen en 2019, ...).

Définition

Chimie verte : (définition énoncée par Anastas en 1991) prévention de la pollution en concevant les produits et les procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

En 1998, Anastas et Warner proposent douze principes de la chimie verte, afin de donner des lignes directrices pour les chimistes et faire en sorte de réduire les risques et la pollution. Plus une synthèse respecte de principes, plus elle pourra être considérée comme verte.

Les 12 principes de la chimie verte

1. *Prévention*
Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.
2. *Économie d'atomes*
Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.
3. *Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses*
Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. *Conception de produits chimiques plus sûrs*
Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.
5. *Solvants et auxiliaires moins polluants*
Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.
6. *Recherche du rendement énergétique*
La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. *Utilisation de ressources renouvelables*
Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.
8. *Réduction du nombre de dérivés*
Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.
9. *Catalyse*
L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.
10. *Conception de produits en vue de leur dégradation* Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.

11. *Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution*

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

12. *Une chimie fondamentalement plus fiable*

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

Afin de choisir le meilleur procédé pour une synthèse, on utilise différents leviers dont voici une liste non exhaustive :

- utilisation d'un solvant "vert" : eau, fluide supercritique, solvant biosourcé, liquides ioniques et à eutectique profond, solvants fluorés, ... ;
- utilisation de méthodes "alternative" : travailler sans solvant, utiliser des sources d'activation peu coûteuses (micro-ondes, ultrasons, photochimie), ... ;
- privilégier les étapes catalysées ;
- éviter les étapes de traitement et de purification utilisant beaucoup de solvant (extractions liquide-liquide, colonne de chromatographie, ...) ;
- maximiser l'**économie d'atomes** exprimée comme :

$$EA = \frac{\nu_i M_i}{\sum_j \nu_j M_j} \quad (3)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique du produit désiré et M_i sa masse molaire, et $\sum_j \nu_j M_j$ la somme des masses molaires de l'ensemble des réactifs pondérées par leurs coefficients stœchiométriques ;

- minimiser le **facteur E** exprimé comme :

$$E = \frac{\sum_k \nu_k M_k}{\nu_i M_i} \quad (4)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique du produit désiré et M_i sa masse molaire, et $\sum_k \nu_k M_k$ la somme des masses molaires de l'ensemble des déchets pondérées par leurs coefficients stœchiométriques.

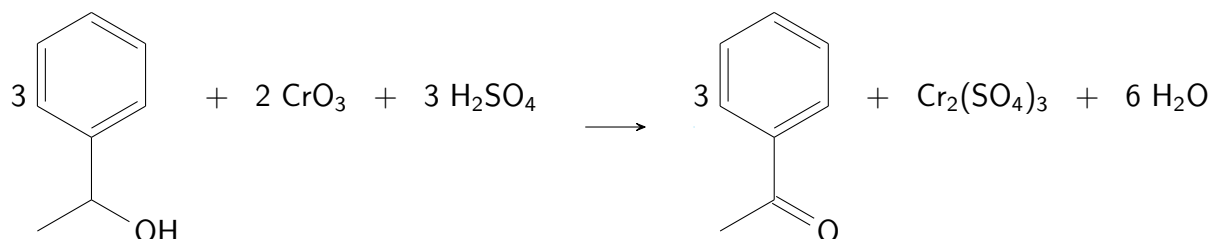
Remarque Contrairement aux idées reçues, la pétrochimie est moins polluante au regard du facteur E que la chimie pharmaceutique : le facteur E des raffineries de pétrole est de l'ordre de 1 à 5 tandis qu'il est de l'ordre de 10^1 à 10^2 dans le second cas.

 **Exercice n° 4** – Comparaison de deux protocoles d'oxydation

On souhaite comparer deux voies d'oxydation d'un même substrat conduisant à un même produit au regard de la chimie verte.

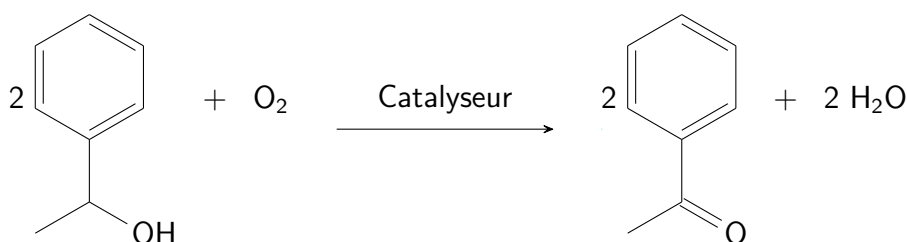
Protocole n° 1

Réaction avec le réactif de Jones



Protocole n° 2

Réaction catalytique en présence de dioxygène



1. Calculer l'économie d'atomes pour chaque protocole et en déduire celui qui présente la meilleure économie d'atomes.

L'économie d'atomes du premier protocole vaut **42 %** et celle du second protocole vaut **87 %**. Le **second protocole** est donc le plus intéressant dans le cadre de la chimie verte.

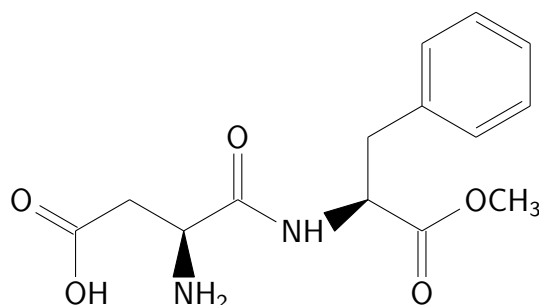
2. Indiquer quel procédé est le moins dangereux au regard de la toxicité des réactifs et produits.

Les composés du chrome sont **très toxiques et souvent CMR**. Le dioxygène et l'eau ne présentent pas de toxicité particulière. Le **protocole n° 2** est donc le moins dangereux au regard de la toxicité.

3. Pourrait-on réaliser l'un ou l'autre de ces protocoles dans un établissement scolaire ?

On ne peut réaliser aucun de ces protocoles dans un établissement scolaire. **Les sels de chrome sont interdits**, rendant impossible la réalisation du premier protocole. Le second protocole nécessite l'utilisation d'une **bouteille de gaz** pour apporter du dioxygène au milieu réactionnel, ce qui n'est pas possible dans un établissement scolaire.

Savoir inutile pour briller en société L'aspartame est un édulcorant largement répandu dans l'industrie alimentaire car il a un pouvoir sucrant 200 fois supérieur au saccharose. Il fut découvert par accident en 1965 par James Schlatter qui cherchait à synthétiser un tétrapeptide. Au cours de ses travaux en laboratoire, il s'humecte le doigt pour décoller une feuille de papier. Mais, ne s'étant pas lavé les mains avant, il se retrouve à lécher quelques grains d'un intermédiaire de synthèse, l'aspartame. Bien que cette expérience soit impressionnante, il faut prendre conscience des risques liés à cette pratique. Lisez donc bien les FDS pour savoir si vous devez porter des EPI !



Manipulations en lien avec le chapitre

- Oxydation du menthol par l'eau de Javel
- Synthèse de l'acétate d'isoamyle ou de l'acétate de benzyle
- Synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde
- Synthèse du paracétamol
- Synthèse d'un savon
- Réduction du camphre par NaBH₄
- Synthèse d'une chalcone, avec et sans solvant
- Synthèse de la DBA
- Déshydratation d'un alcool