

Chapitre III



Les grands intermédiaires de synthèses

- 1- Les dérivés halogénés
- 2- Les alcools
- 3- Les aldéhydes
- 4- Les acides carboxyliques
- 5- Les aromatiques

1. les dérivés Halogénés

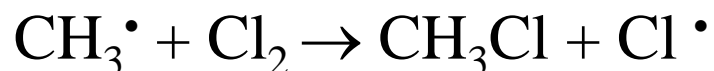
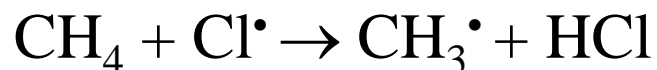
a) Réaction de chloration des alcanes

La réaction se fait suivant un mécanisme radicalaire

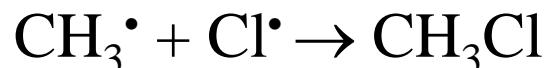
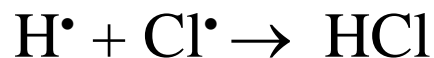
(i) étape d'initiation



(ii) étape de propagation



(iii) étape de terminaison



Rq: Il faut travailler à l'abri de l'air car O₂ inhibe les réactions radicalaires et favorise les réactions de terminaison

On peut obtenir

CH ₃ Cl	(gaz utilisé comme réactif)
CH ₂ Cl ₂	liquide (le moins toxique)
CHCl ₃	liquide
CCl ₄	liquide



Très bon solvants organiques pour nettoyer les surfaces

Ils peuvent également s'en servir comme solvant d'extraction

ex : extraction de la caféine

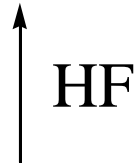
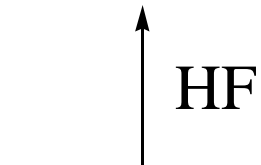
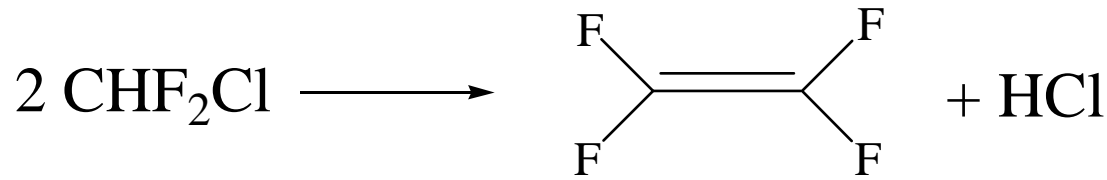
Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des aérosols



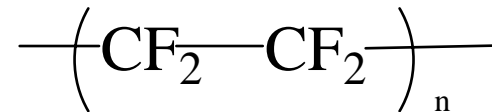
Catalysé par
un acide de Lewis
Fréon

CFC = fluorocarboné
utilisation interdite dans les aérosols car
ces gaz sont volatils et détruisent la
couche d'ozone

• Réactivité des fluorocarbonés



Cette molécule peut être polymérisée



Fibre : petite et résistante

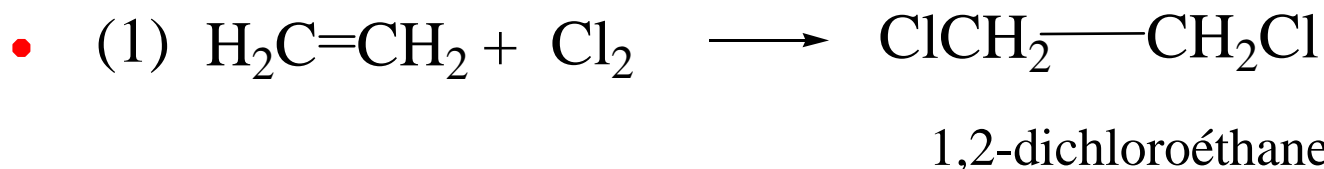
- utilisée par la marque « Goretex » pour fabriquer des tissus étanches
- utilisée pour fabriquer des revêtements « Téflon », résistant à tous les produits organiques excepté à l'acide fluorhydrique

b) Réaction de chloration des alcènes

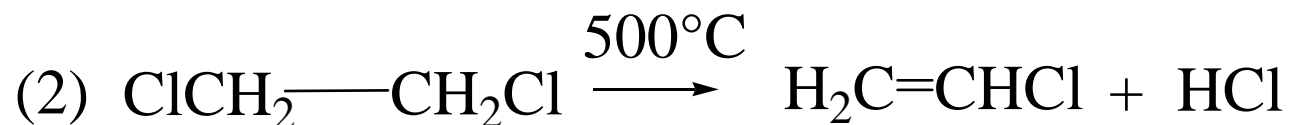
(i) Chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CHCl}$



Rq : Le procédé est cher car l'acétylène est difficile à former



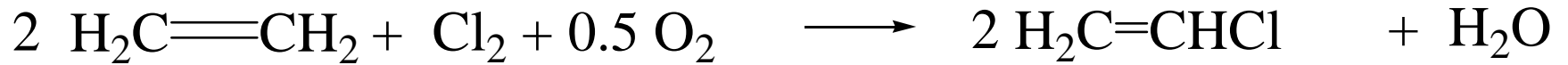
Craquage du 1,2-dichloroéthane



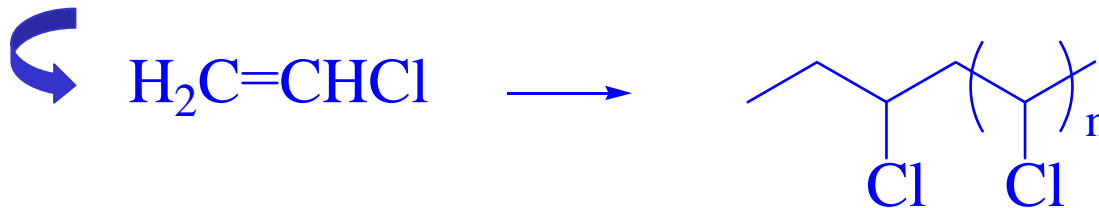
Oxychloration de l'éthylène du 1,2-dichloroéthane



Bilan : (1) + (3) + 2 x (2)

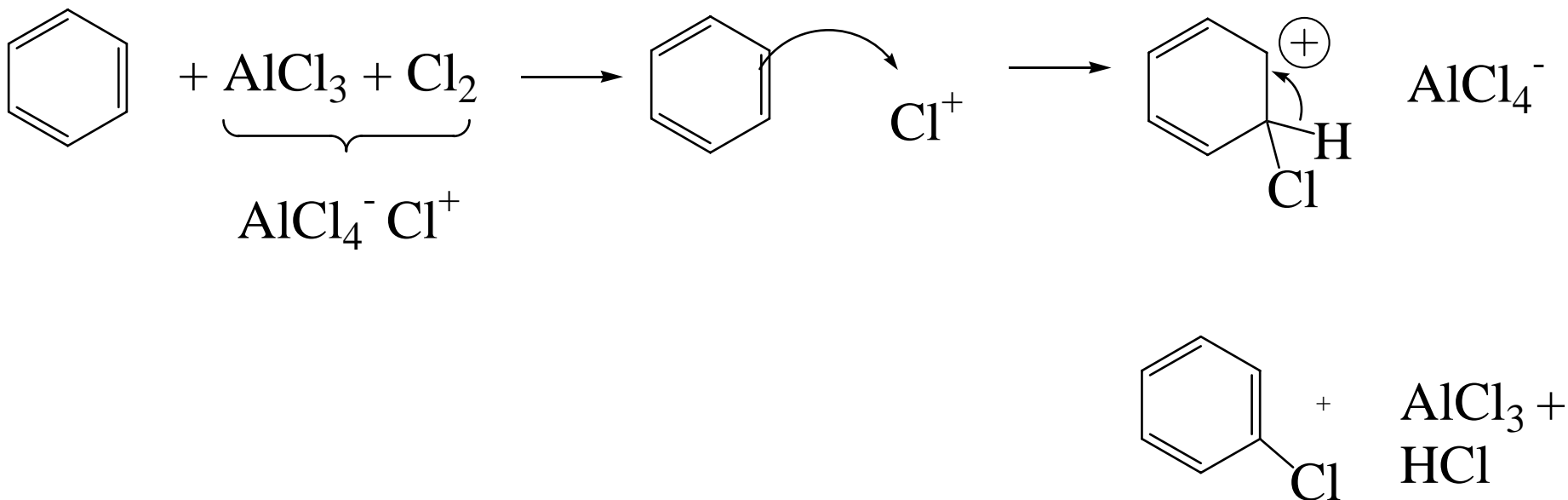


 Utilisation du chlorure de vinyle pour le formation du PVC



c) Réaction de chloration des aromatiques

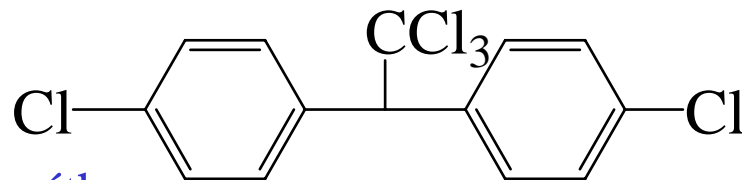
(via des réactions de substitutions électrophiles aromatiques)

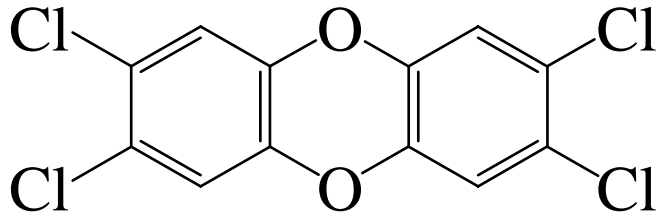


Les dérivés aromatiques chlorés sont souvent présent dans les insecticides et pesticides

DDT

2-chlorodiphényltrichloroéthane

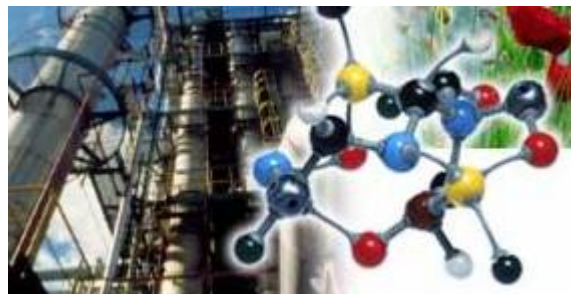




La dioxine

Les dérivés aromatiques halogénés sont d'excellents intermédiaires de synthèse mais ils sont uniquement utilisés si il n'y a pas d'autres possibilités à cause de leur grande toxicité

Chapitre III



Les grands intermédiaires de synthèses

- 1- Les dérivés halogénés
- 2- **Les alcools**
- 3- Les aldéhydes
- 4- Les acides carboxyliques
5. Les aromatiques

2. les Alcools

a) le méthanol

Il est obtenu principalement à partir des gaz de synthèse et c'est un composé très toxique car il s'oxyde en formaldéhyde (formol)
⇒ On parle d'empoisonnement par le méthanol (cutanée ou ingestion)



Formol Acide formique

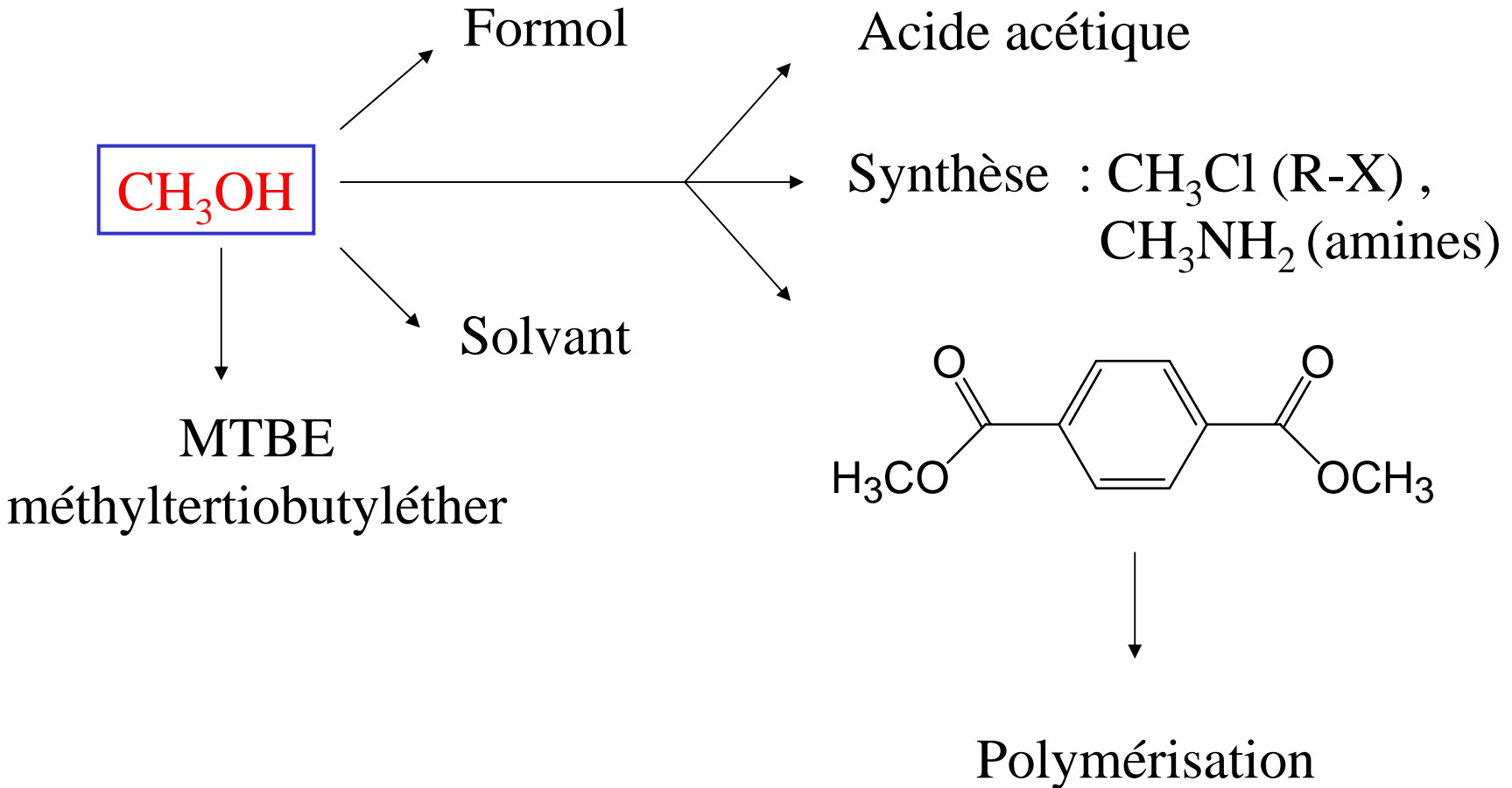


Perte de vision
(cécité)



Acidose
(pKa dans le sang diminue
Acidité augmente ,
mort de l'individu)

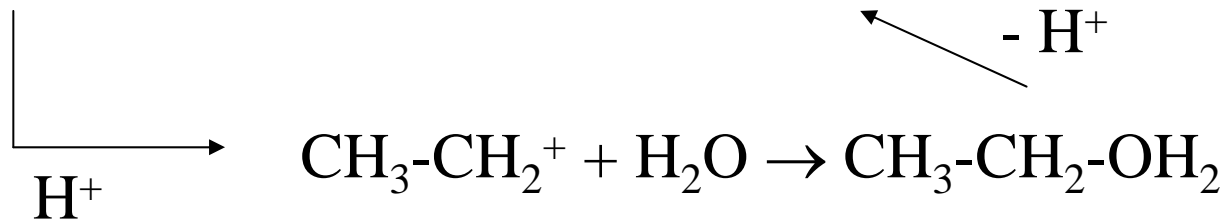
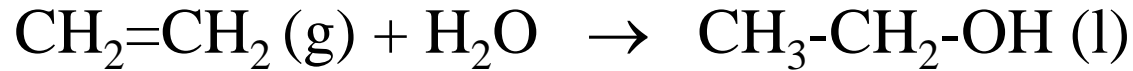
Le méthanol peut être également obtenu par distillation du bois



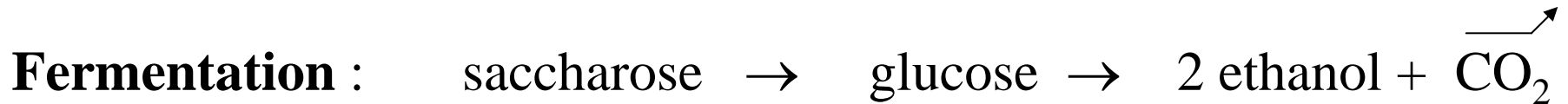
b) l'éthanol



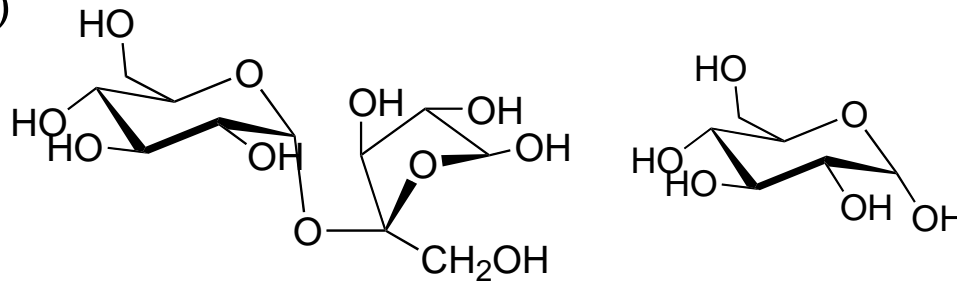
(Acide phosphorique/ Al_2O_3)



Procédé intéressant car on utilise un réactif gazeux et on obtient un produit liquide \Rightarrow séparation facile



(coûte plus cher)

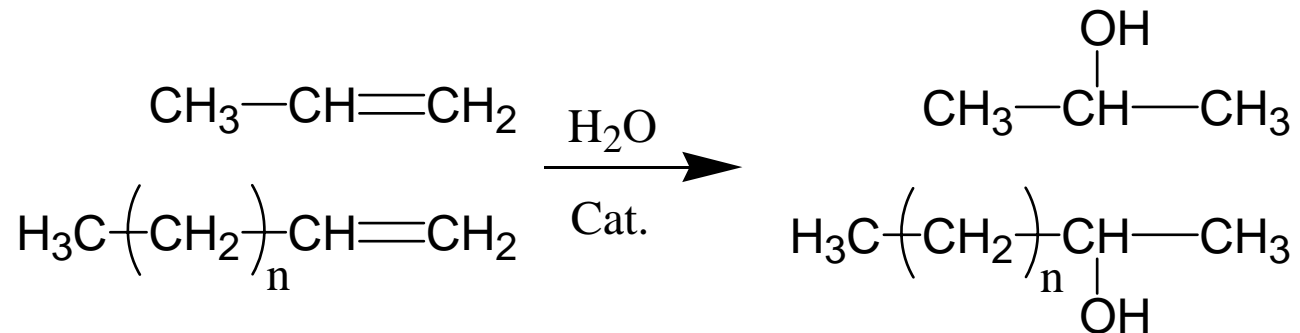


L'éthanol peut être utilisé comme solvant. Il est employé dans le domaine de la chimie des arômes, des cosmétiques, des détergents et en pharmacie.

L'éthanol peut être utilisé comme carburant ou pour former de l'acétate d'éthyle, du diéther, de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique

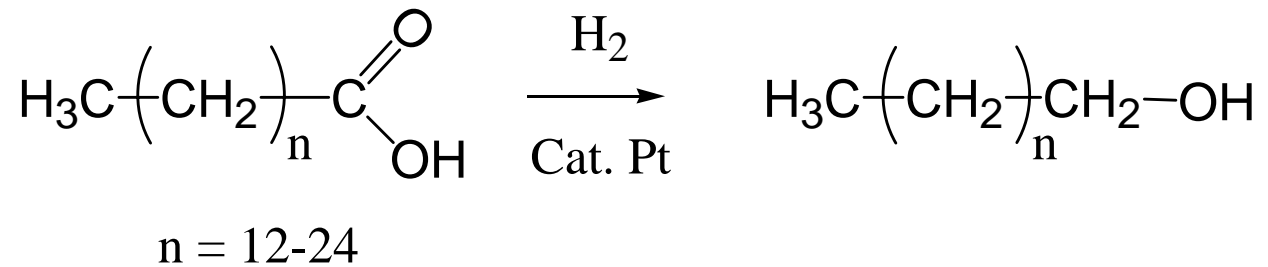
c) Autres alcools

- A partir des oléfines

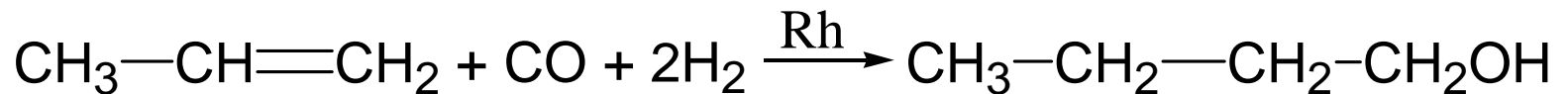


- A partir des acides gras

Hydrogénation des acides gras



- Hydroformylation : synthèse Oxo

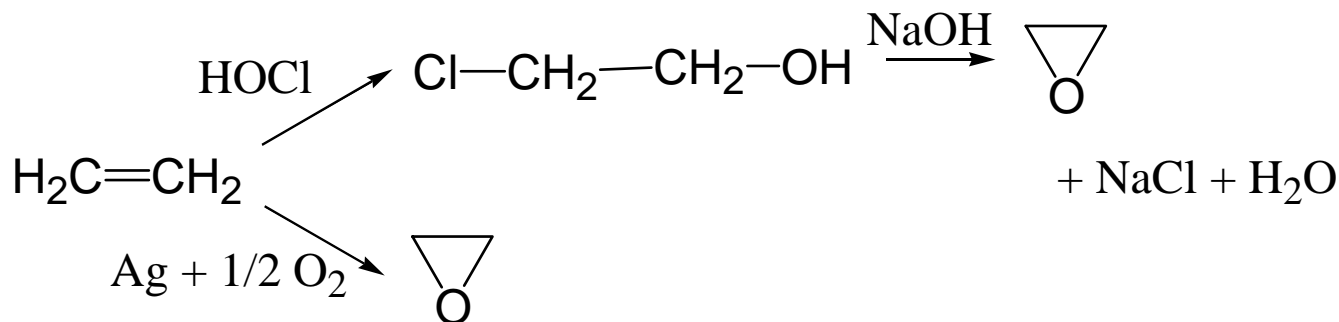



3. Les diols

a) les glycols

(i) l'oxyde d'éthylène

2 procédés
de synthèse :

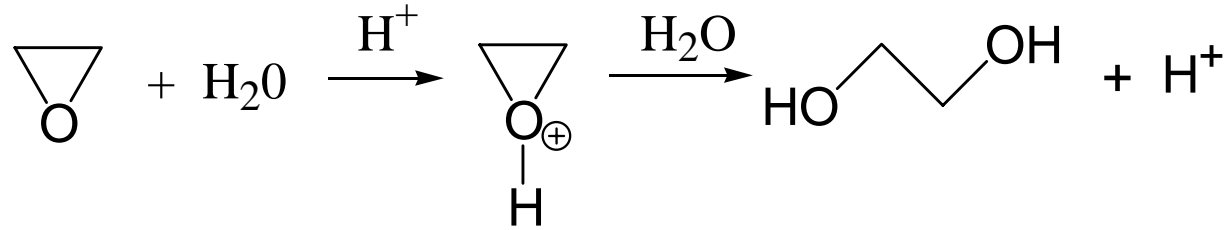


 Gaz , $T_{\text{eb}} = 10^\circ\text{C}$

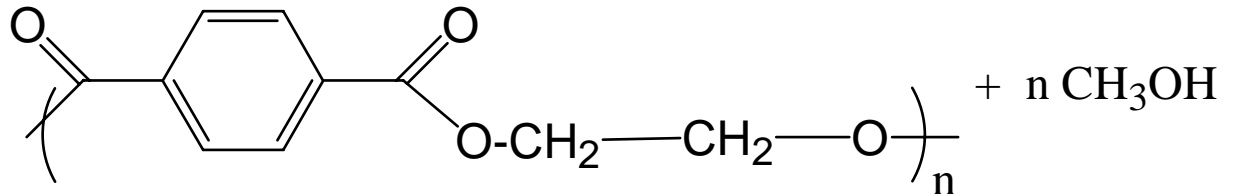
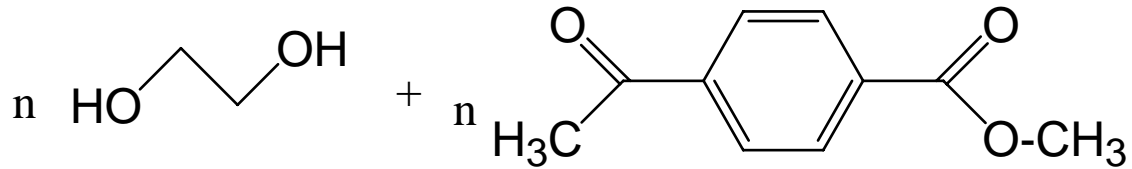
Propriétés antiseptiques

\Rightarrow Il réagit avec des nucléophiles,
il est très réactif donc très toxique

⇒ Il est utilisé pour fabriquer l'éthylène glycol :

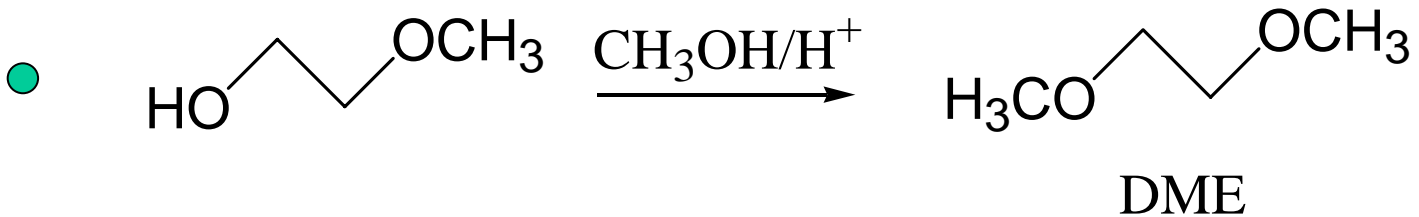
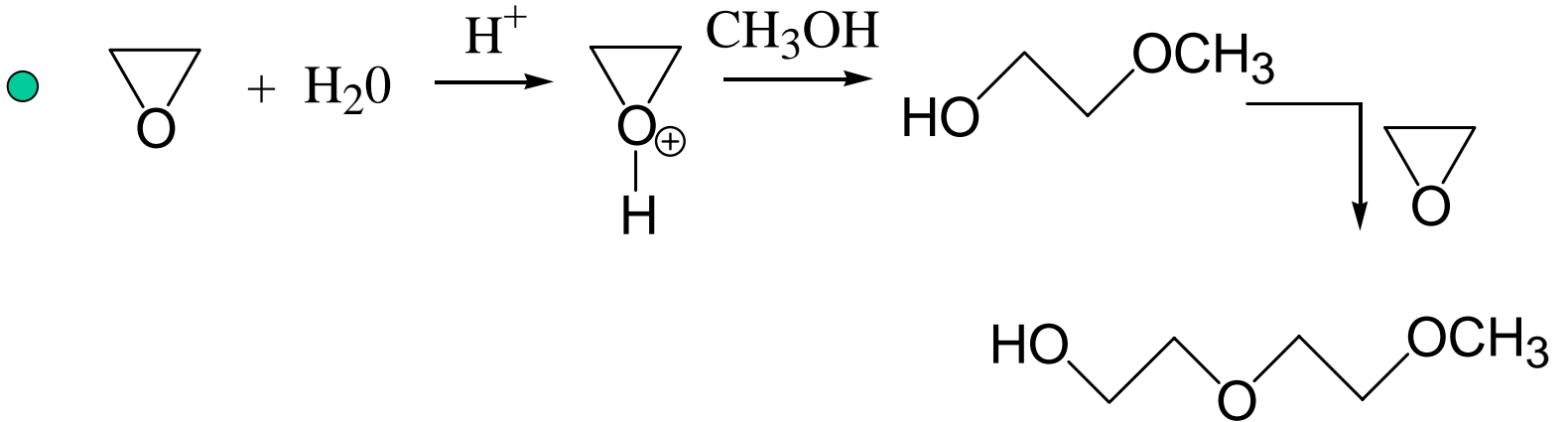


L'éthylène glycol est utilisé comme antigel, déshydratant ou comme produit de base pour le polyéthylène téréphtalique (PET)



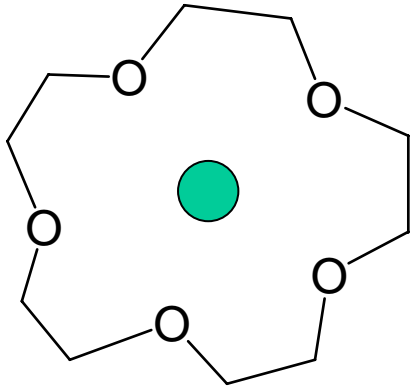
Réaction de transestérification

⇒ Il est utilisé pour fabriquer des éthers de glycol :



Solvant très toxique

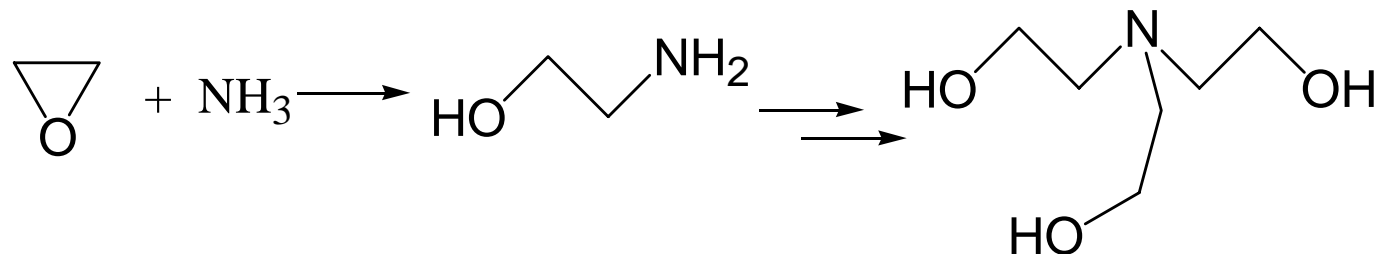
Les éthers couronnes



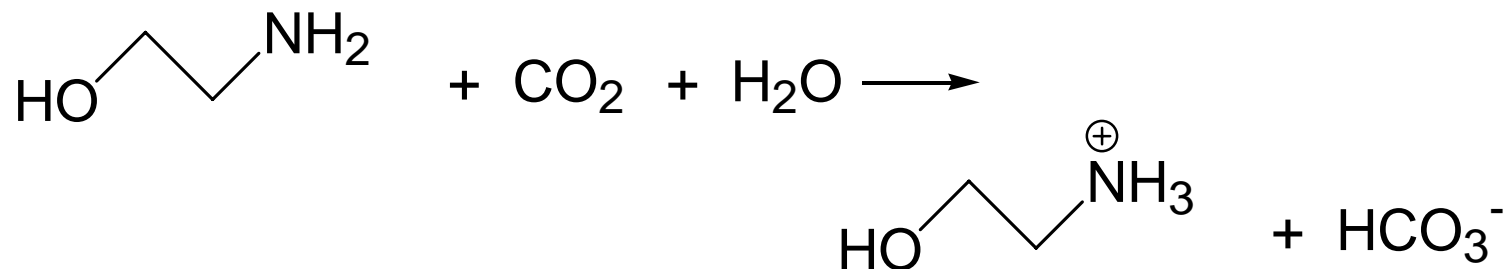
Suivant la taille de l'éther couronne
On peut placer un cation à l'intérieur
de la cage

Ce sont des tensioactifs non ioniques qui solubilisent des produits organiques dans l'eau. Les éthers couronnes rendent des mélanges homogènes (utilisation en cosmétique, en pharmacie, en peinture..)

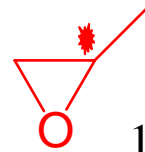
⇒ Il est utilisé pour fabriquer **des éthanolamines** (réaction avec l'ammoniac) :



Les éthanolamines sont utilisées pour éliminer les gaz acides dans les étapes de raffinage (ex : H₂S, CO₂, SO₂)



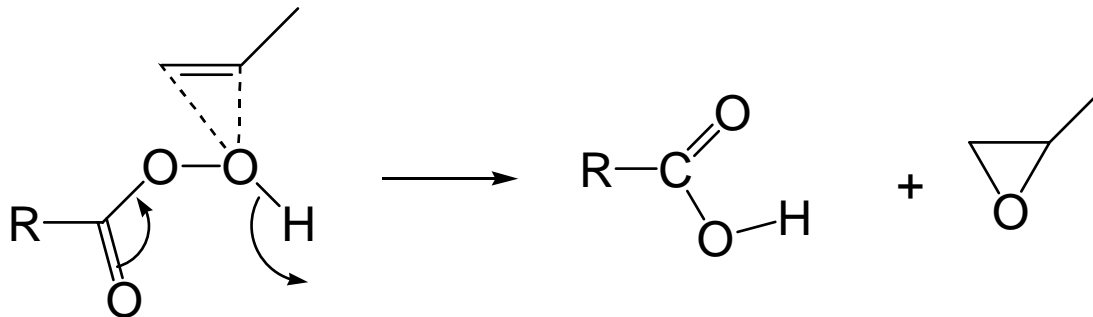
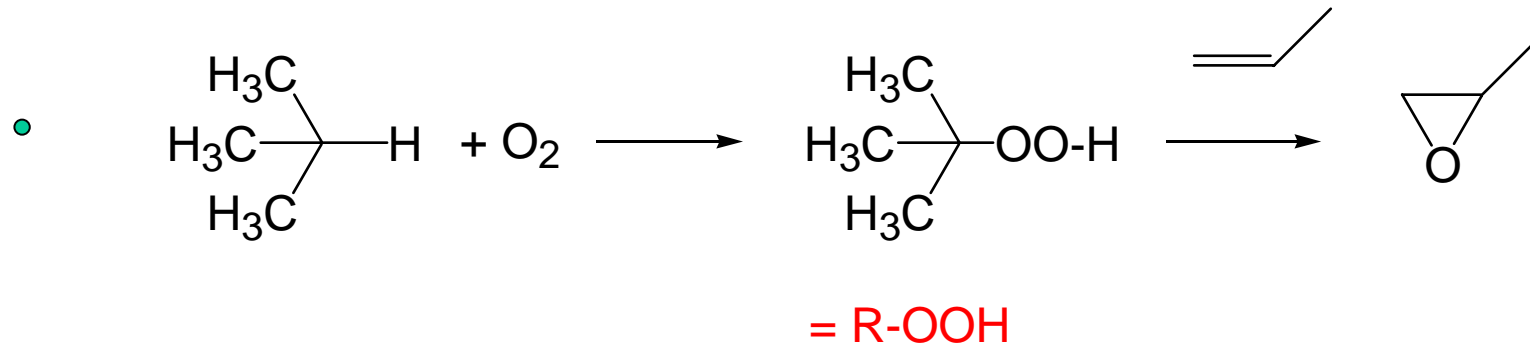
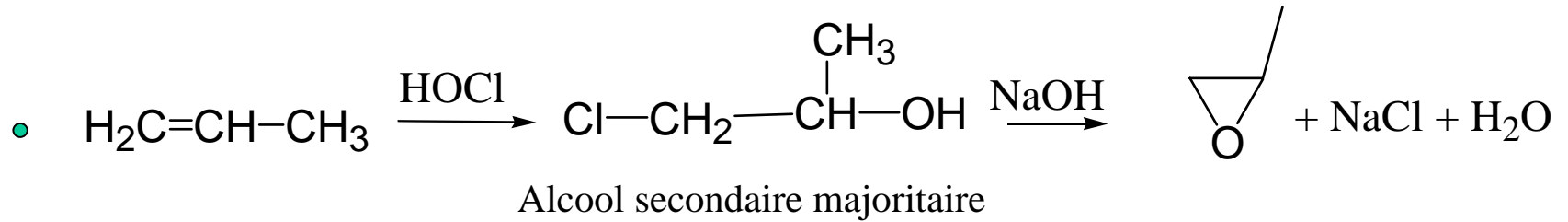
(ii) l'oxyde de propylène



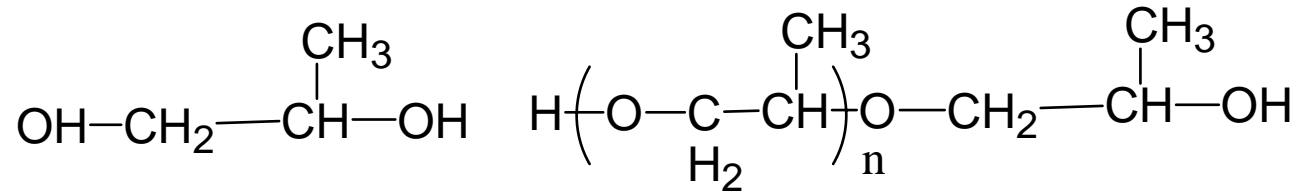
Tb = 34°C

1 carbone asymétrique \Rightarrow 2 énantiomères

(Mutagène : il réagit avec L'AND, les protéines..)

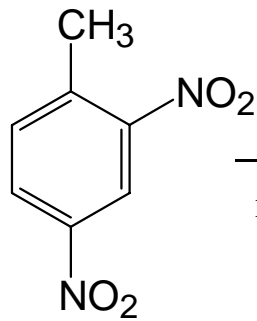
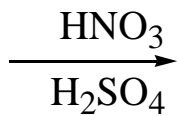
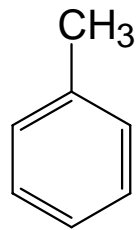


Applications : - Formation de diols et de polyétherpolyol

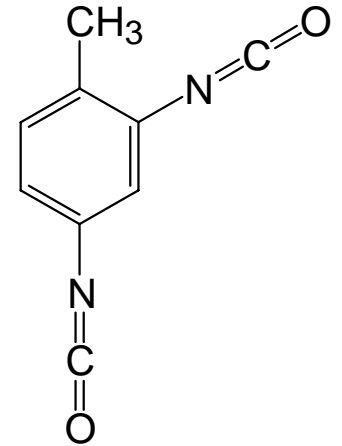
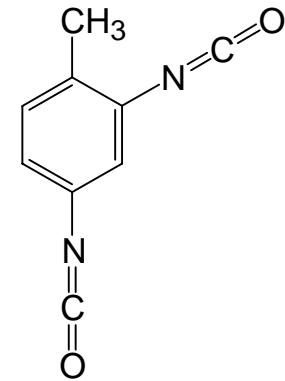
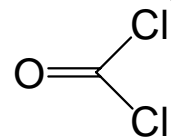
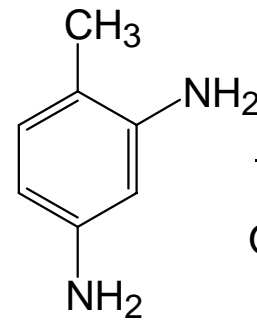


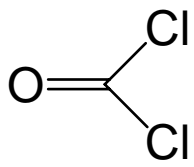
- Formation de résines polyuréthanes

Polyétherpolyol + toluène diisocyanate



réduction

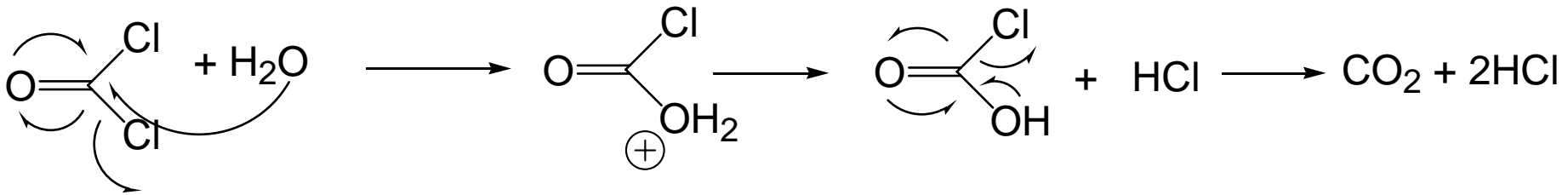
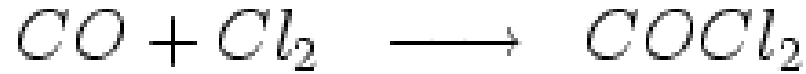




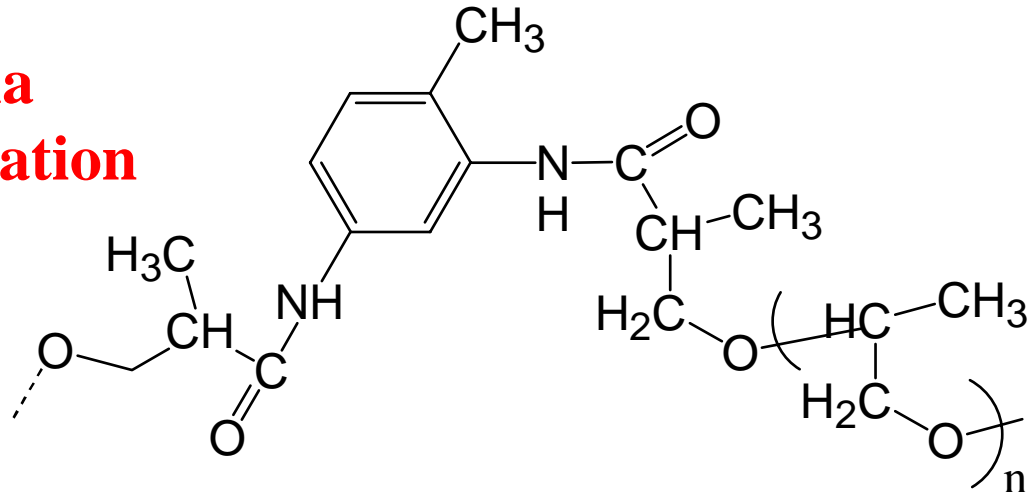
Phosgène : très réactif et très toxique

Composé utilisé pour la synthèse des explosifs

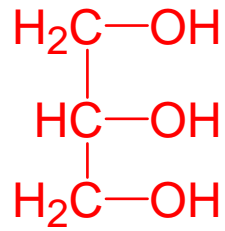
Il provient du mélange de deux gaz eux-mêmes très toxiques: le dichlore (Cl_2) et le monoxyde de carbone (CO). Voici l'équation d'oxydo-réduction :



Résultat de la polycondensation

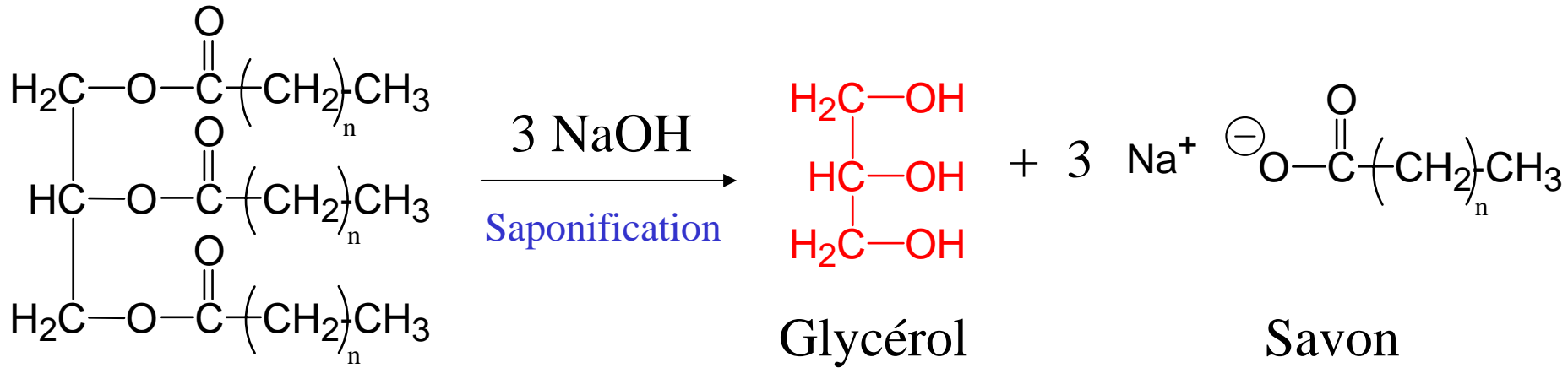


(iii) Glycérol



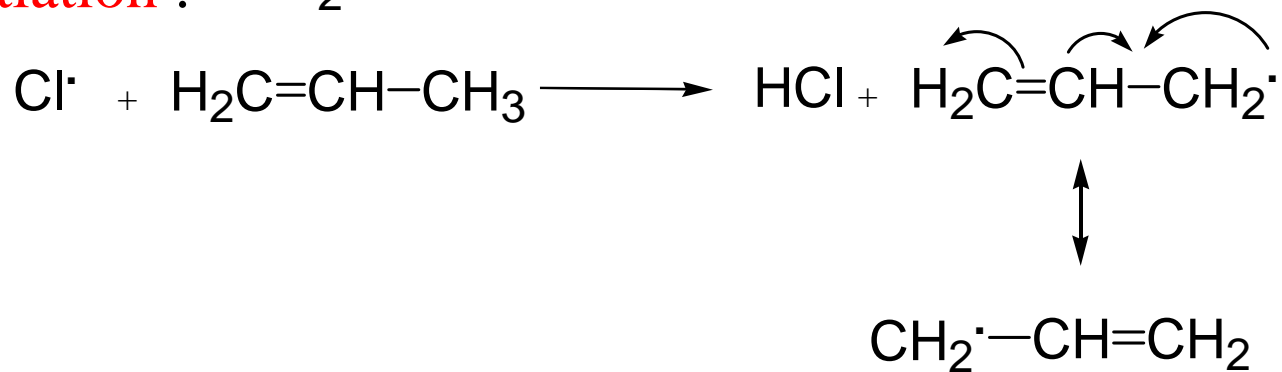
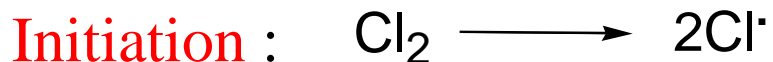
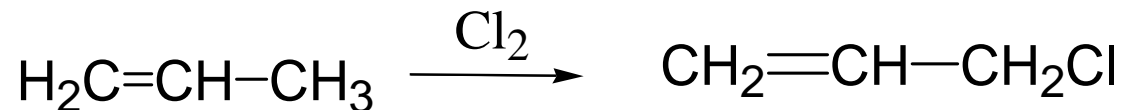
Fabrication :

- à partir huile/ graisse

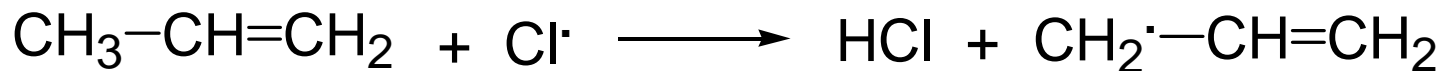
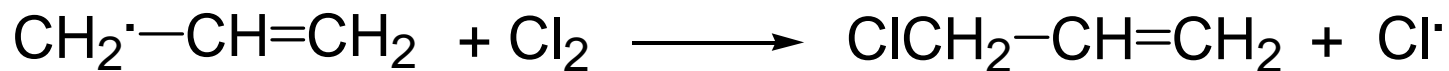


- Procédé Shell

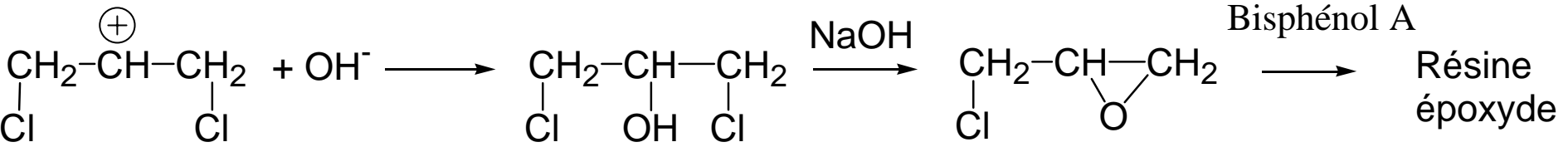
1ère Etape : Chloration allylique radicalaire



Propagation :

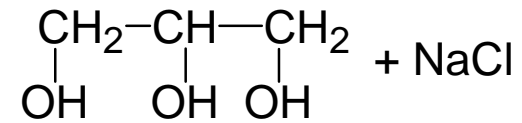


2ème Etape : addition électrophile



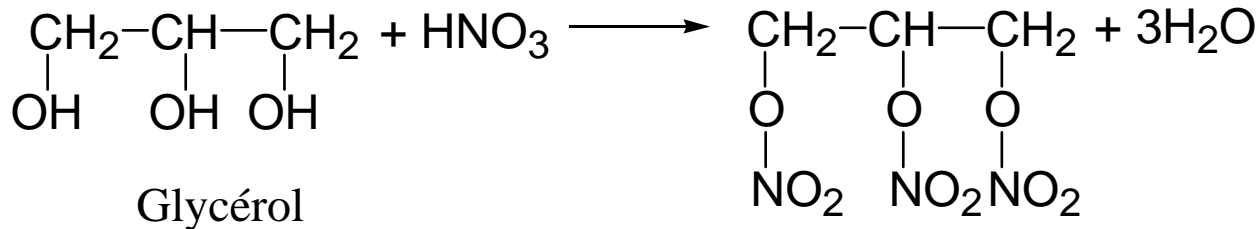
épichlorhydrine

hydrolyse en milieu basique



Glycérol

Utiliser dans la dynamite (trinitroglycérine)



Glycérol

trinitroglycérine = trinitrine

Utiliser contre les maladies cardiovasculaires pour soigner les insuffisances du débit sanguin

Chapitre III



Les grands intermédiaires de synthèses

- 1- Les dérivés halogénés
- 2- Les alcools
- 3- Les aldéhydes
- 4- Les acides carboxyliques
5. Les aromatiques

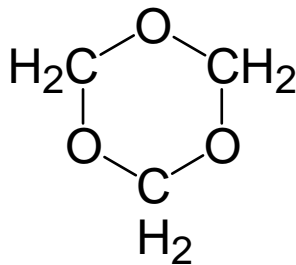
3. les aldéhydes et les cétones

Ce sont en général, des intermédiaires de synthèse à l'exception de l'acétone, utilisé comme solvant

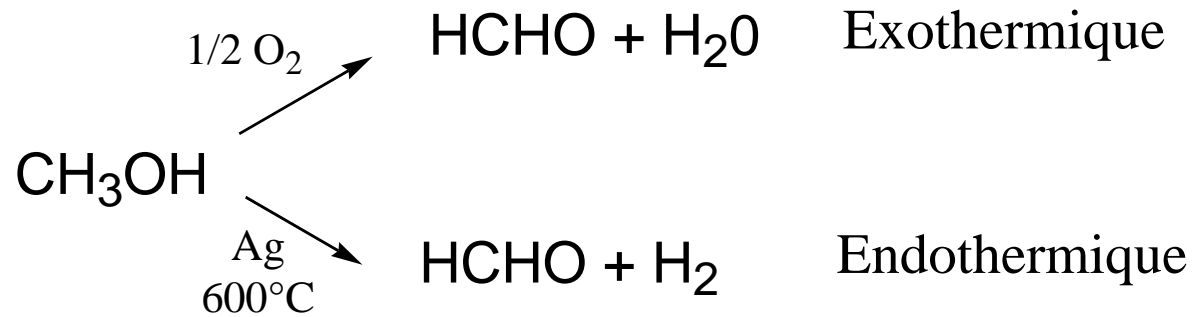
a) les aldéhydes



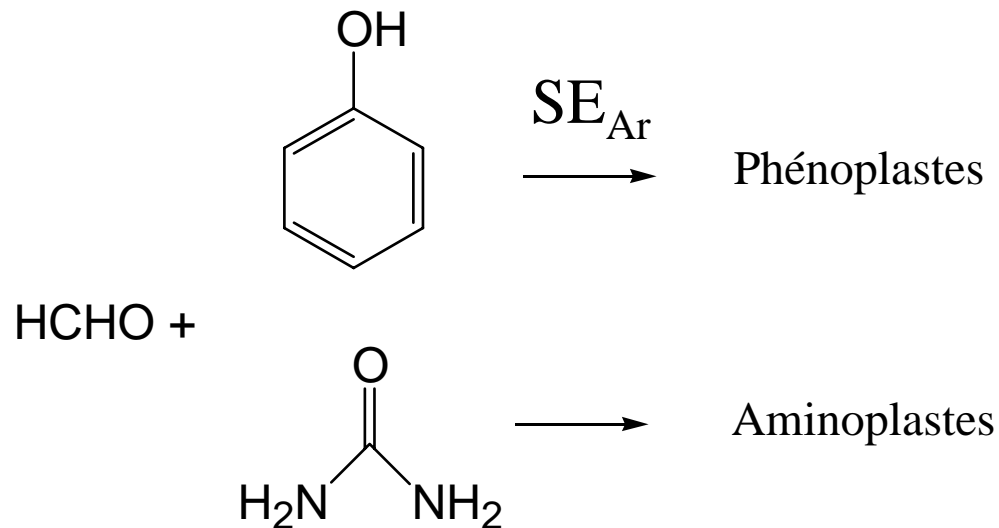
Il n'est pas stocké à l'état pur, il est stocké soit en solution aqueuse soit sous forme d'un trimère cyclique :
le trioxane



Deux méthodes de synthèse : oxydation en présence de O₂ ou en présence d'Ag

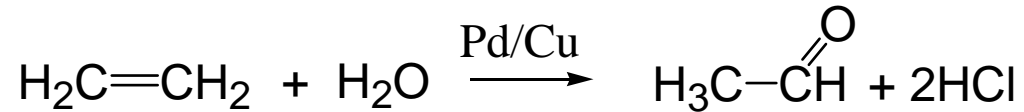


Applications : polymères \Rightarrow Résines thermodurcissables

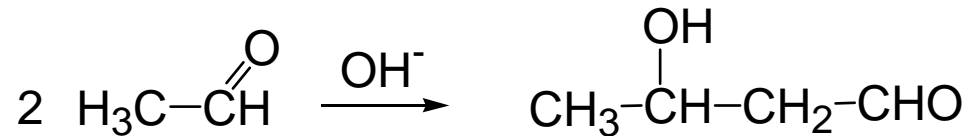


- *Ethanal ou acétaldéhyde* $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$

Synthèse : Procédé Wacker



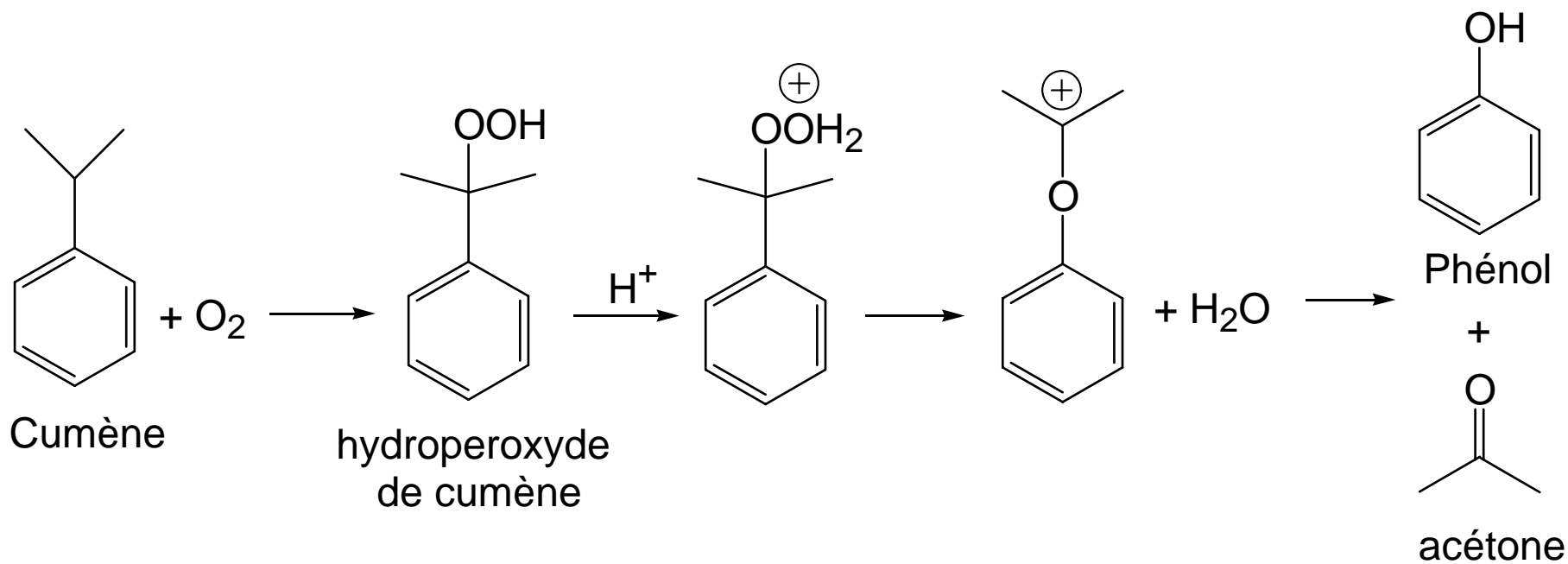
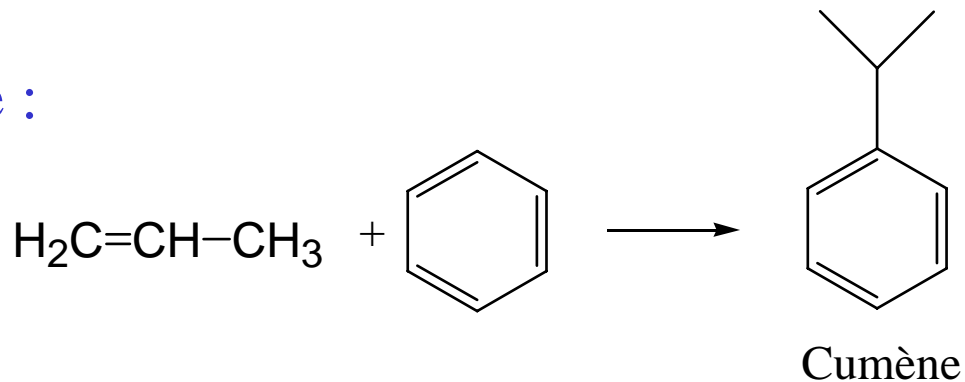
Applications : utiliser la formation de l'acide acétique
condensation aldolique



b) l'acétone

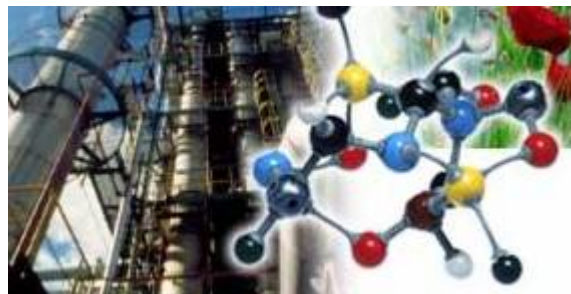
Le procédé de synthèse permet également de fabriquer du phénol

Synthèse :



Applications : Acétone est un très bon solvant

Chapitre III



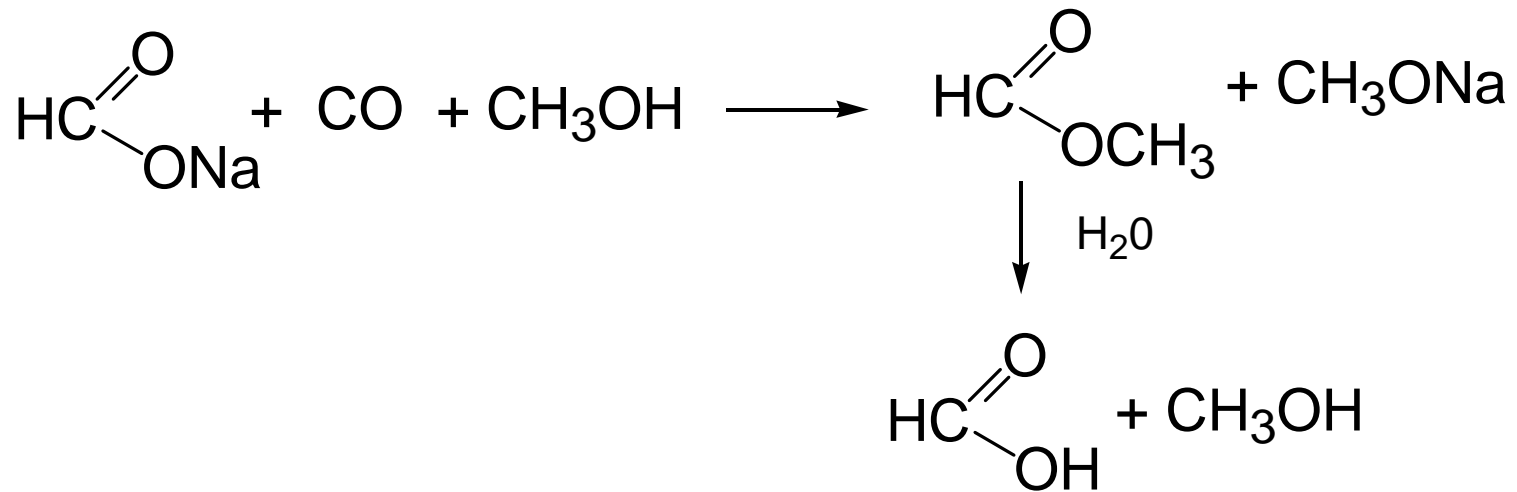
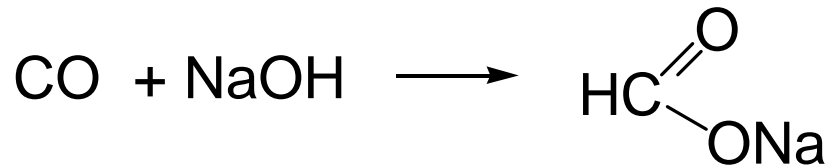
Les grands intermédiaires de synthèses

- 1- Les dérivés halogénés
- 2- Les alcools
- 3- Les aldéhydes
- 4- Les acides carboxyliques
5. Les aromatiques

4. les acides carboxyliques

a) l'acide formique (provient des fourmis)

Synthèse :

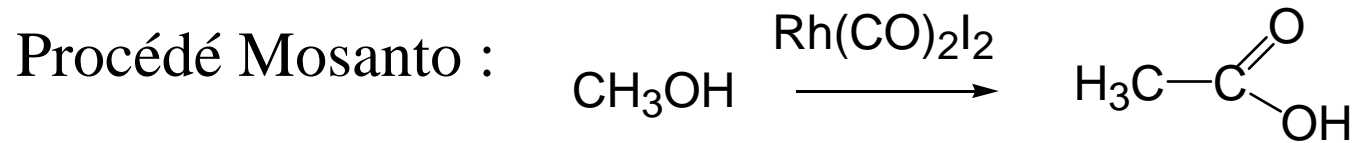


b) l'acide acétique

Vinaigre = acide acétique + 95% H₂O

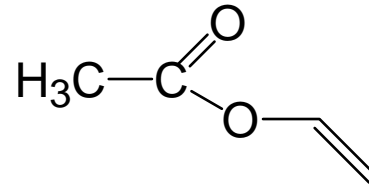
Synthèse :

Fermentation du vin par des bactéries (3 à 5% acide acétique obtenu)



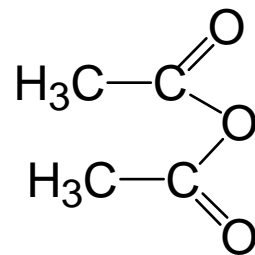
Applications : - Utilisation comme solvant

- Formation de l'acétate de vinyle

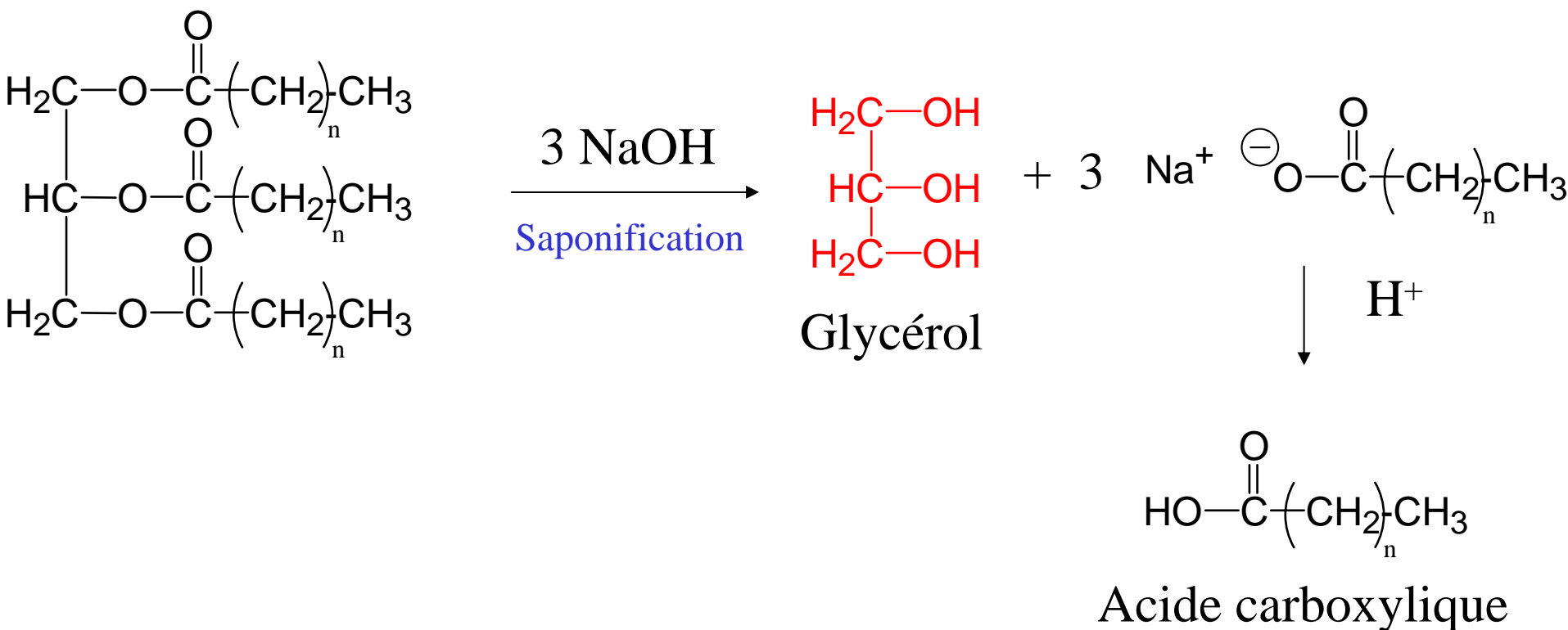


⇒ Formation de polymères

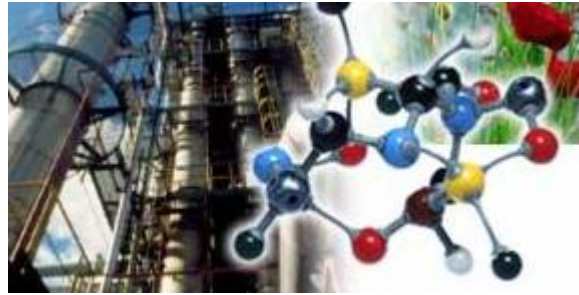
Formation de l'anhydride acétique (agent acétylant)



c) Autres acides carboxyliques



Chapitre III



Les grands intermédiaires de synthèses

- 1- Les dérivés halogénés
- 2- Les alcools
- 3- Les aldéhydes
- 4- Les acides carboxyliques
5. Les aromatiques

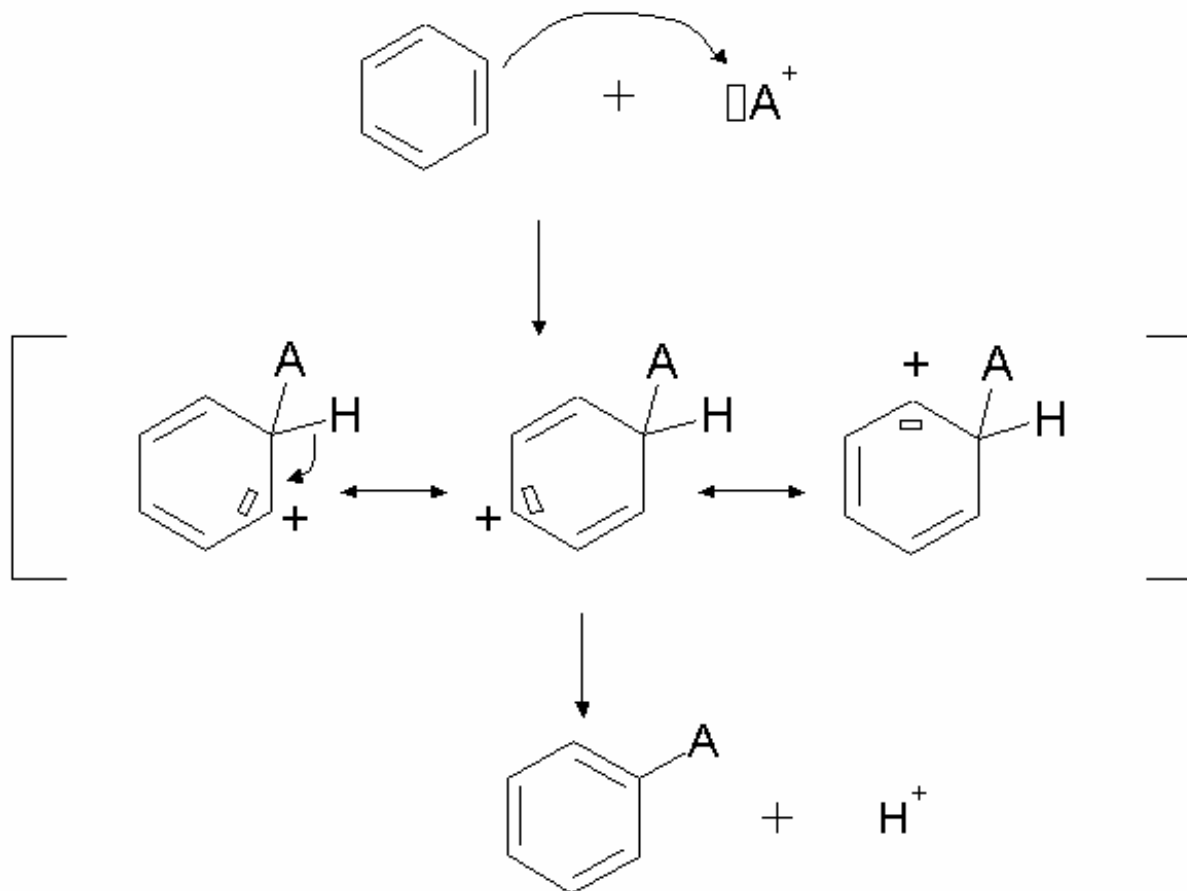
1) Le benzène

La réactivité chimique du benzène est fortement dépendante de son caractère aromatique. Par exemple, la plupart des alcènes peuvent être hydrogénés (la liaison double est transformée en liaison simple par addition d'hydrogène) sous une pression de 1 atm à température ambiante dans une réaction catalysée par le nickel. Dans le cas du benzène, cette même réaction doit être réalisée à 180°C sous une pression de 2000 atm. En effet, l'addition d'hydrogène fait perdre le caractère aromatique, et donc la délocalisation des électrons qui contribue à stabiliser fortement le composé. Le benzène aura donc plutôt tendance à réagir par *substitution* de l'hydrogène, conservant ainsi son caractère aromatique.

La substitution électrophile aromatique

La première étape du mécanisme est une addition au cours de laquelle le composé électrophile A^+ réagit avec un doublet électronique du cycle aromatique. Cette étape nécessite généralement une catalyse par un acide de Lewis. Cette addition conduit à la formation d'un carbocation cyclohexadiényle connu sous le nom d'*intermédiaire de Wheland* (ou *complexe σ*). Ce carbocation est instable, puisqu'il correspond à la fois à la présence d'une charge sur la molécule et à une perte d'aromaticité. Il est néanmoins stabilisé par mésomérie : la charge est en réalité délocalisée sur plusieurs atomes de carbone.

Au cours de la seconde étape, la base conjuguée de l'acide de Lewis (ou un anion présent dans le milieu réactionnel, par exemple dans le cas de la sulfonation) attaque l'atome d'hydrogène lié au carbone ayant subi l'addition électrophile. L'électron qui était utilisé pour la liaison C-H permet alors au système de retrouver son aromaticité.



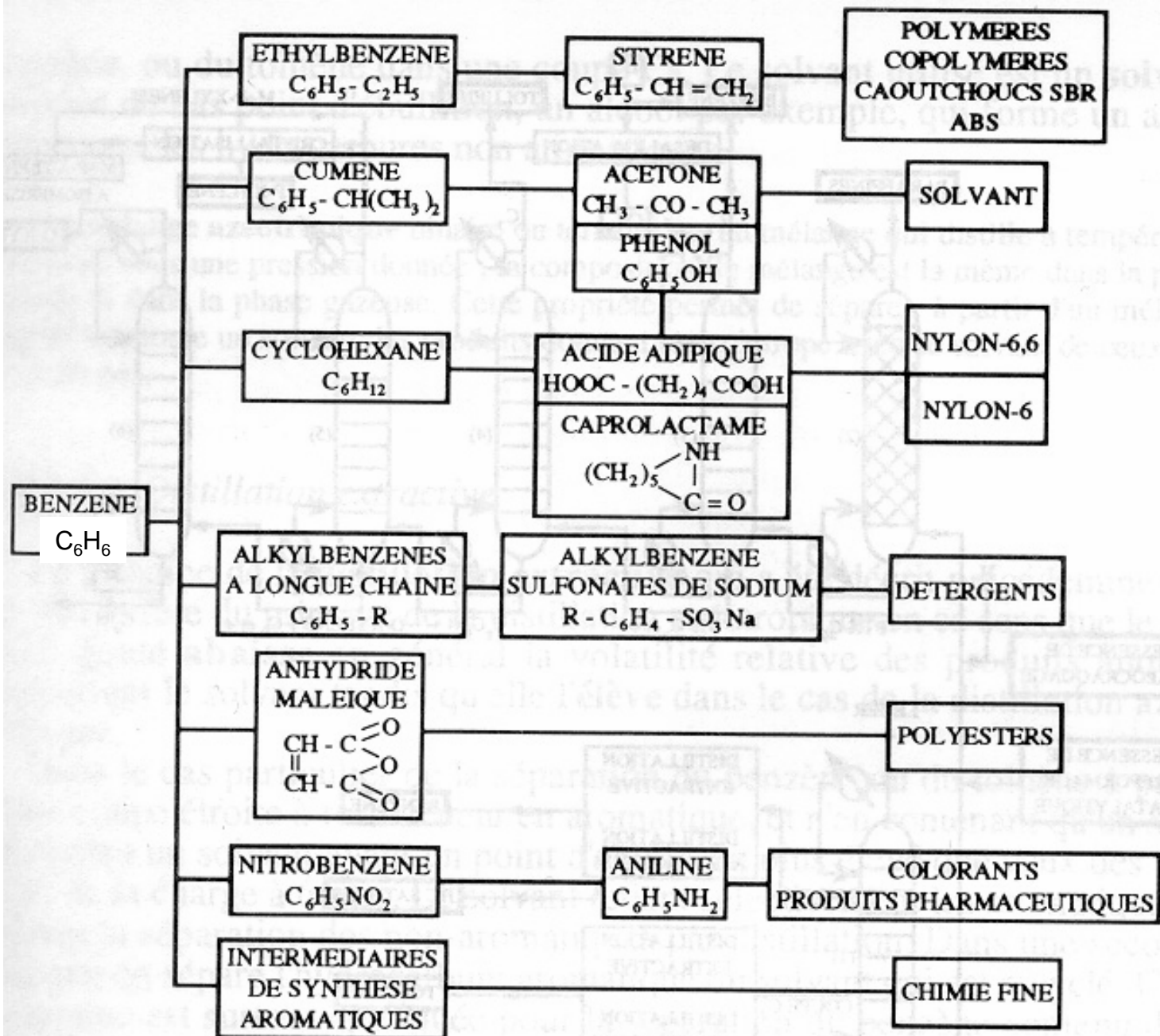


Tableau 24 - Principales utilisations du benzène.

2) Le toluène

Le **toluène** réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions. Par sulfonation il donne l'acide para-toluènesulfonique, tandis que sa chloration par le chlore en présence de chlorure ferrique donne un mélange d'isomères ortho et para de chlorotoluène. La nitration par l'acide nitrique donne un mélange d'ortho- et de para-nitrotoluène. En chauffant, la réaction se poursuit pour donner le *dinitrotoluène* et finalement le trinitrotoluène (TNT) qui est explosif.

Le groupe méthyle peut également réagir dans d'autres réactions d'oxydation. Le permanganate de potassium donne l'acide benzoïque, tandis que le chlorure de chromyle donne le *benzaldéhyde*. Une halogénéation en conditions radicalaires donne les halogénures de benzyle. Par exemple, avec la *N-bromosuccinimide* en présence d'AIBN, on obtient le *bromure de benzyle*.

L'hydrogénation catalytique du toluène donne le méthylcyclohexane. A cause de la stabilité particulière du système aromatique, cette réaction requiert une pression élevée d'hydrogène.

Le toluène sert à élever l'indice d'octane dans les carburants. Il sert également de solvant pour les peintures. On s'en sert comme produit de départ pour divers procédés industriels: la synthèse du caoutchouc, du phénol, du TNT, du diisocyanate de toluène nécessaire pour obtenir la mousse de polyuréthane. On s'en sert également dans l'imprimerie, les adhésifs, les laques, et le tannage du cuir.

3) Le xylène

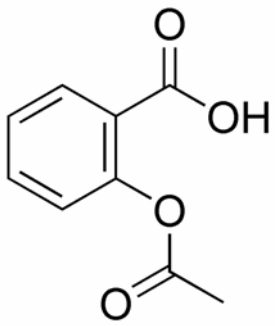
Le xylène est produit à partir du pétrole dans l'industrie pétrochimique. En terme de volume, c'est l'un des 30 composés chimiques les plus produits aux USA (environ 450 000 tonnes par an). Il est utilisé comme solvant, ainsi que par les industries de l'impression, du caoutchouc et du cuir.

Il est employé comme réactif de départ pour la production d'acide téréphtalique, utilisé comme monomères pour la production de polymères de type téréphtalates. Le xylène est également utilisé pour le nettoyage, comme pesticide, comme diluant pour la peinture ainsi que dans la peinture et les vernis. Il est présent en faibles quantités dans les carburants pour l'aviation ainsi que dans l'essence. En présence de réactifs oxydants, comme le permanganate de potassium, KMnO_4 , le groupement méthyle peut être oxydé jusqu'à former un acide carboxylique. Lorsque les deux groupements méthyles sont oxydés, le o-xylène forme l'*acide phtalique* et le p-xylène l'acide téréphtalique.

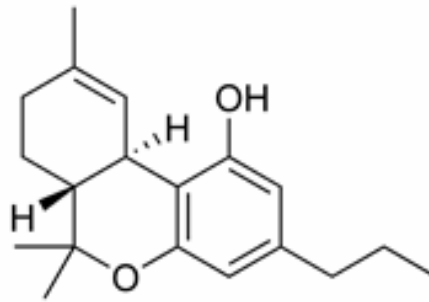
4) Le phénol

Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques :

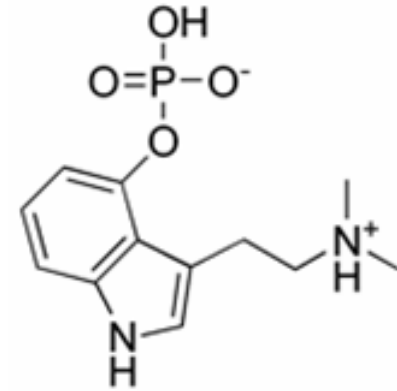
- Le phénol, le composé de base du groupe, utilisé comme désinfectant et pour la synthèse chimique.
- L'acide salicylique, un médicament analgésique, antipyrétique et anti-inflammatoire, précurseur de l'aspirine.
- Les cannabinoïdes, constituants actifs du *cannabis*.
- La psilocybine, un alcaloïde hallucinogène des champignons *Psilocybe*.
- La capsaïcine, le composé corrosif du *piment du Chili*.
- La tyrosine, un acide aminé.
- Les neurotransmetteurs sérotonine, dopamine, adrénaline et noradrénaline.
- Le L-DOPA, un médicament qui traite la maladie de Parkinson.
- L'estradiol et les autres estrogènes.
- Le diéthylstilbestrol, un estrogène de synthèse à structure de *stilbène*.
- Le salicylate de méthyle, le constituant principal de l'essence de *wintergreen*.
- Le *gaiacol* (2-méthoxyphénol) du café *torréfié*, du whisky et de la fumée qui a une saveur de fumée et qui, industriellement, est l'intermédiaire de synthèse de la vanilline.
- Les polyphénols comme les flavonoïdes et les tannins.
- L'acide picrique, un explosif.
- Des indicateurs de pH : phénolphtaléine, rouge de phénol, bleu de bromothymol, *thymolphthaléine* et *bleu de bromophénol*.



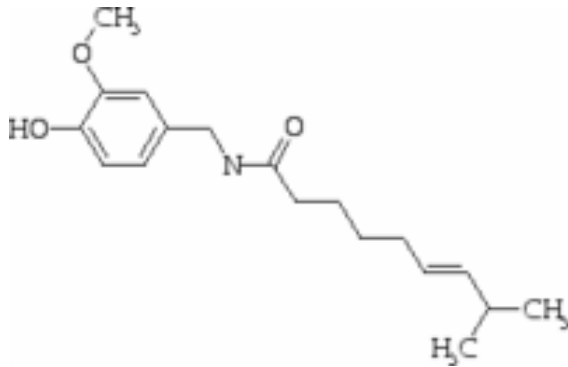
L'acide salicylique



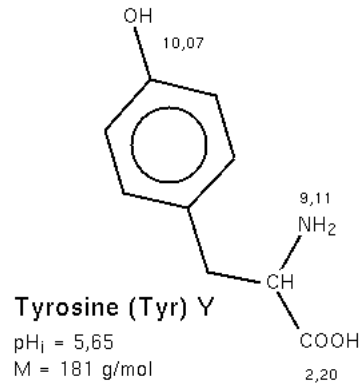
Tétrahydrocannabivarine



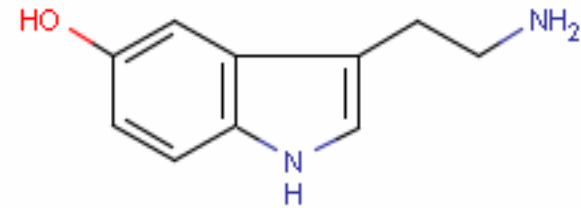
Psilocybine



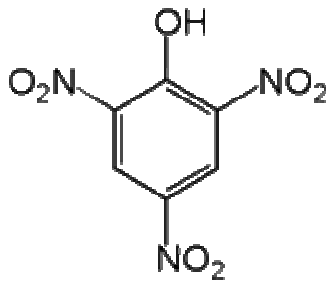
Capsaïcine



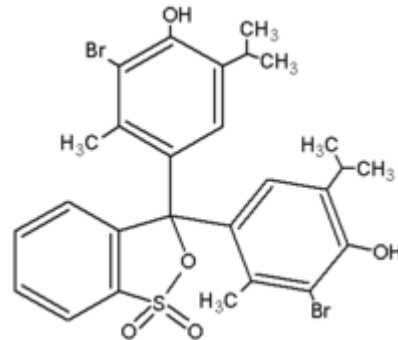
tyrosine



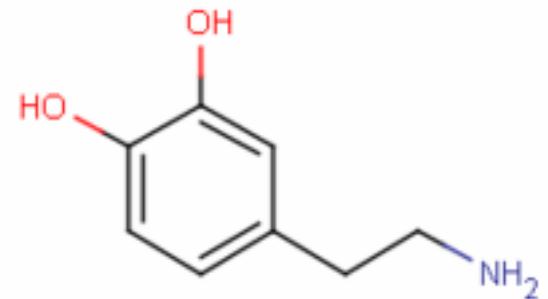
sérotonine



Acide picrique



bleu de bromothymol



Dopamine