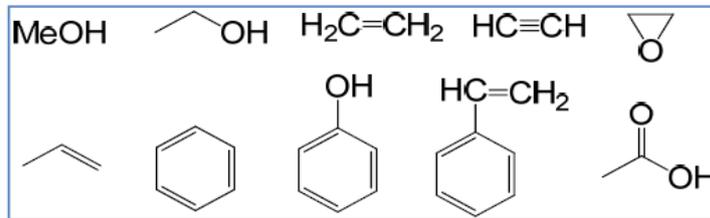


## Sources de matières premières

- Au sein de l'industrie chimique, on distingue deux domaines

### a) La chimie lourde (*bulk chemicals*):

Production de matières premières **de base**, « *building blocks* » de l'industrie chimique organique.



### b) La chimie fine (*fine chemicals*):

Production de molécules plus **élaborées** (dérivés halogénés, aldéhydes, cétones, amines, composés polyfonctionnels, drogues) utilisées soit **comme telles** ou soit comme **intermédiaires de synthèse** pour la formulation et la fabrication de produits finis livrés aux utilisateurs par la *parachimie* et la *pharmacie*

## Sources de matières premières

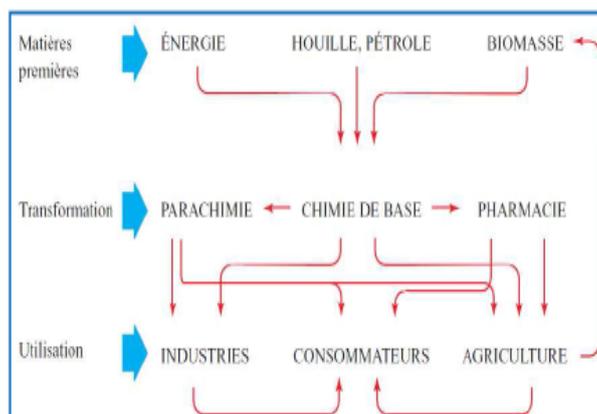
### •Parachimie:

Producteurs de savons, détergents, lessives, peintures, vernis, encres, produits d'entretien divers, parfums, cosmétiques, produits de beauté, liants, colles, adhésifs, produits phytosanitaires, surfaces sensibles pour la photographie, explosifs, colorants, etc.

### •Pharmacie:

Producteurs de substances pharmaceutiques pour l'homme et les animaux (chimie médicinale, chimie biomédicale, etc.)

- Trois principales sources de « *building blocks* »: **houille, pétrole, biomasse**



## - Biomasse végétale -

- Sources de biomasse végétale:

Algues (épaississants et gélifiants)

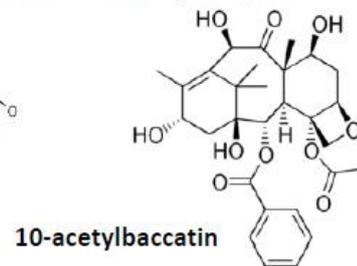
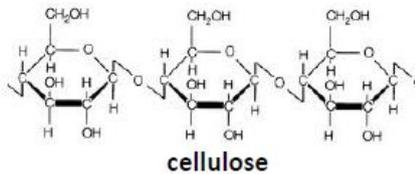
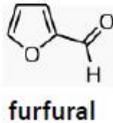
Tiges de céréales et bois (cellulose et lignine)

Plantes oléagineuses (huiles végétales)

Betteraves sucrières et canne à sucre (saccharose et glucides)



- Source d'énergie « renouvelable » par combustion (bois, biogaz, éthanol cellulosique)
- Source de composés souvent complexes, difficiles à obtenir par synthèse



## - La Houille -

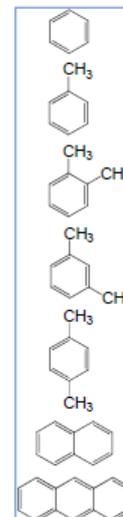
- Fossilisation des végétaux au carbonifère (~360 millions d'années) sous l'action des bactéries, et de la T° et P du sous-sol
- 10-40% de sa masse constituée de produits organiques, dont la nature et les proportions varient en fonction de l'origine et de l'âge de la houille



anthracite (charbon)

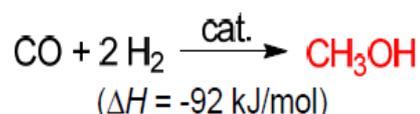
## - La Houille -

- La **distillation de la houille** s'effectue par chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500 et 1 100 °C.
- Pour une **tonne de houille**, on obtient:
  - du **gaz** (100 à 400 m<sup>3</sup>):  
H<sub>2</sub> (50%), CH<sub>4</sub> (30%), éthylène, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>
  - du **benzol** (7 à 10 kg):  
mélange de benzène, toluène, xylène
  - du **goudron** (30 à 100 kg):  
>100 constituants qui après extractions et distillations génèrent
    - des **hydrocarbures benzéniques**: benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène, etc.
    - des **phénols**: phénol, crésols, etc.
    - des **composés azotés basiques**: amines, hétérocycles
  - du **coke** (650 à 800 kg): formé de carbone et de composés minéraux



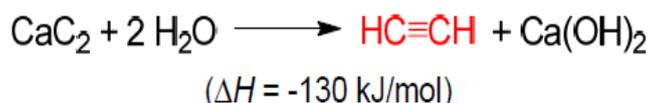
## - Le Coke -

- Le coke est utilisé principalement dans la métallurgie du fer, mais il présente également de l'intérêt pour la **synthèse organique**.
- Par action de la vapeur d'eau à 1 000 °C, on obtient le « **gaz de synthèse** » mélange de H<sub>2</sub> et de CO.
- Synthèse du méthanol à partir du **gaz de synthèse**:



coke

- Mélange du coke avec la chaux (CaO) à 2 500 °C donne du **CaC<sub>2</sub>**, composé impliqué dans la préparation de l'**acétylène**:



## - Le Pétrole -

- Le **pétrole** est la base principale de l'industrie chimique organique
- Au début du XIV siècle, combustible d'éclairage remplacé par lampes au kérosène vers 1850.
- Source d'énergie calorifique et mécanique jusqu'en 1940 (chaudières à vapeurs et moteurs à combustion interne)
- Depuis 1940, **source de matières premières organiques** (pétrochimie)

### raffinerie de pétrole:

Ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale



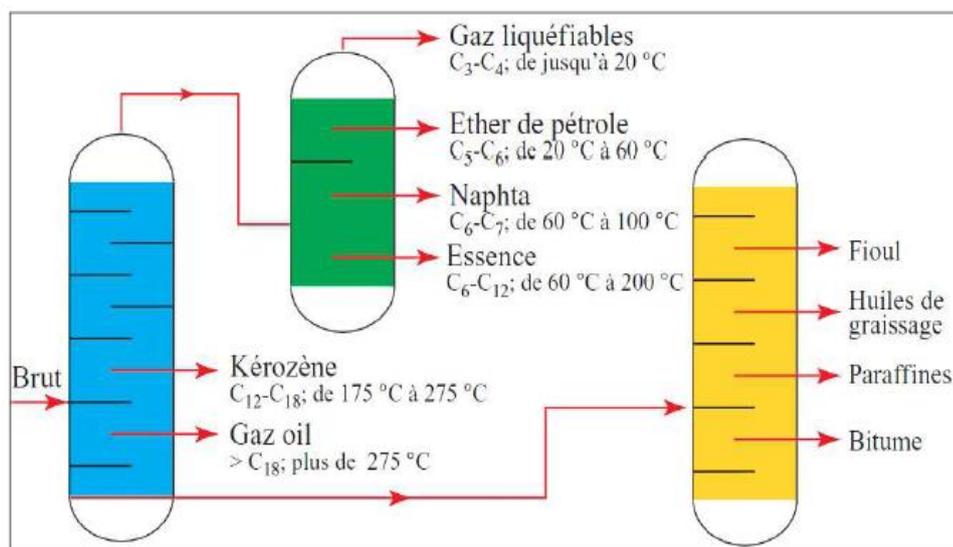
## - Le Pétrole -

- Pétrole est un mélange d'**hydrocarbures acycliques et/ou cycliques** de chaînes  $C_1$  à  $C_{40}$ .
- Leur valorisation nécessite diverses opérations de « **raffinage** » qui ont pour objectif:
  - « **fractionner sans modifier** » la nature des composés
  - « **modifier** » la composition du mélange pour répondre aux besoins du marché ou fournir de **nouveaux « building blocks »** pour l'industrie
- Principales opérations de traitement du pétrole brut:
  - 1) Distillation
  - 2) Craquage (« **cracking** »)
  - 3) Reformage (« **reforming** »)
  - 4) Vapocraquage (« **steam-cracking** »)



## - La Distillation du Pétrole -

- Pétrole subit une série de **distillations** permettant de le fractionner en « coupes » correspondant à des produits de points d'ébullition similaires.



## - La Distillation du Pétrole -

Fraction	Boiling Point Range	Comments
<b>1. Gases</b> Methane (65–90%) ethane, propane, butane	<20°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Similaire au gaz naturel</li> <li>• Utilisé comme <b>fioul</b> et dans l'industrie chimique</li> <li>• Une certaine quantité est perdue par combustion</li> </ul>
<b>2. Naphtha</b> Light naphtha (C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub> hydrocarbons)	70–140°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composés en C<sub>5</sub> à C<sub>9</sub> aliphatiques et cycloaliphatiques</li> <li>• Peut contenir quelques aromatiques</li> <li>• A la base de <b>l'essence</b></li> <li>• Utilisé comme <b>fioul</b> et dans l'industrie chimique</li> <li>• Le « light naphtha » est maintenant considéré indésirable pour l'essence car il peut contenir du benzène qui est toxique et possède un indice d'octane peu élevé</li> </ul>
Heavy naphtha (C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub> hydrocarbons)	140–200°C	
<b>3. Atmospheric gas oil</b> Kerosene	175–275°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contient des composés de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> utiles pour les avions, tracteurs et <b>l'huile de chauffage</b></li> </ul>
Diesel fuel	200–370°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contient des composés de C<sub>15</sub> à C<sub>25</sub> pour la plupart linéaires.</li> <li>• Utilisé pour le <b>diesel</b> et <b>l'huile de chauffage</b></li> </ul>
<b>4. Heavy fractions</b> Lubricating oil Residual or heavy fuel oil Asphalt and "resid"	>370°C >370°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utile pour la lubrification et le pavage des routes (<b>asphalte</b>)</li> </ul>

## - Autres opérations de traitement du pétrole -

- Les proportions obtenues lors de la distillation sont **variables selon l'origine du pétrole** et ne correspondent pas aux demandes des consommateurs...
- Un **excédent de fractions lourdes** est habituellement obtenu.
- **Craquage** ou « **cracking** »:

Traitement des fractions lourdes (gas-oil) conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une **quantité supplémentaire de carburant léger**

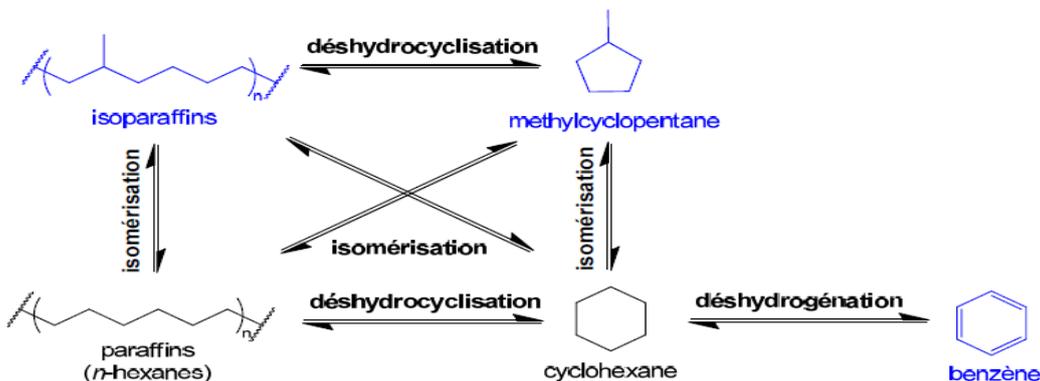
- **Reformage** ou « **reforming** »:

Amélioration de la qualité des essences (**valeur élevée d'indice d'octane**) pour le bon fonctionnement des moteurs modernes. Sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, le reformage entraîne l'isomérisation des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

## - Catalytic Reforming -

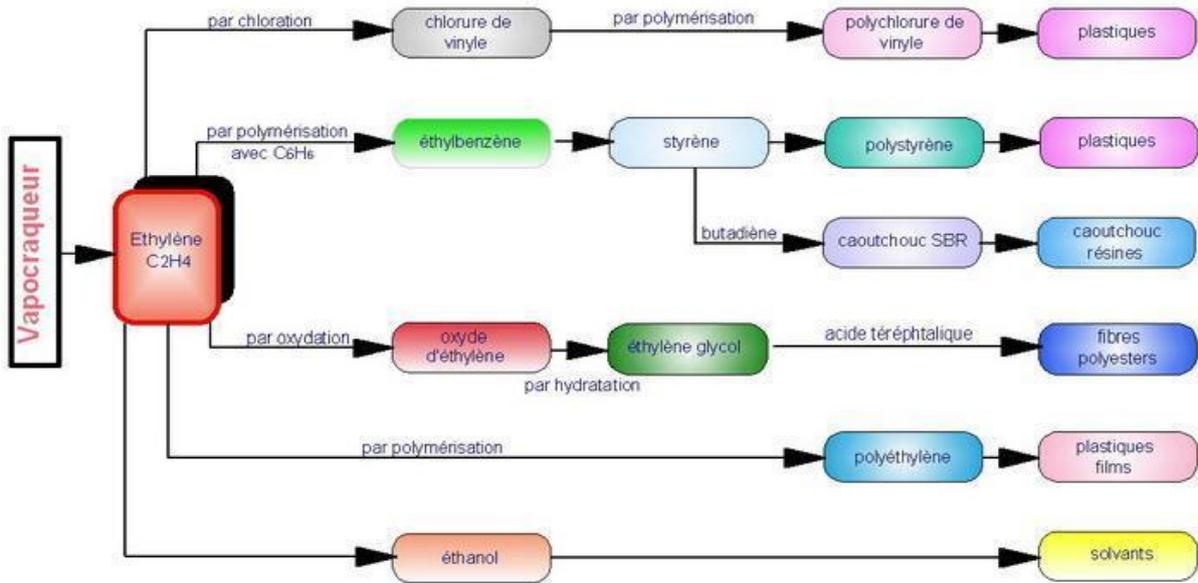
- **3 réactions principales:**

« isomérisation, déshydrogénation, déshydrocyclisation »

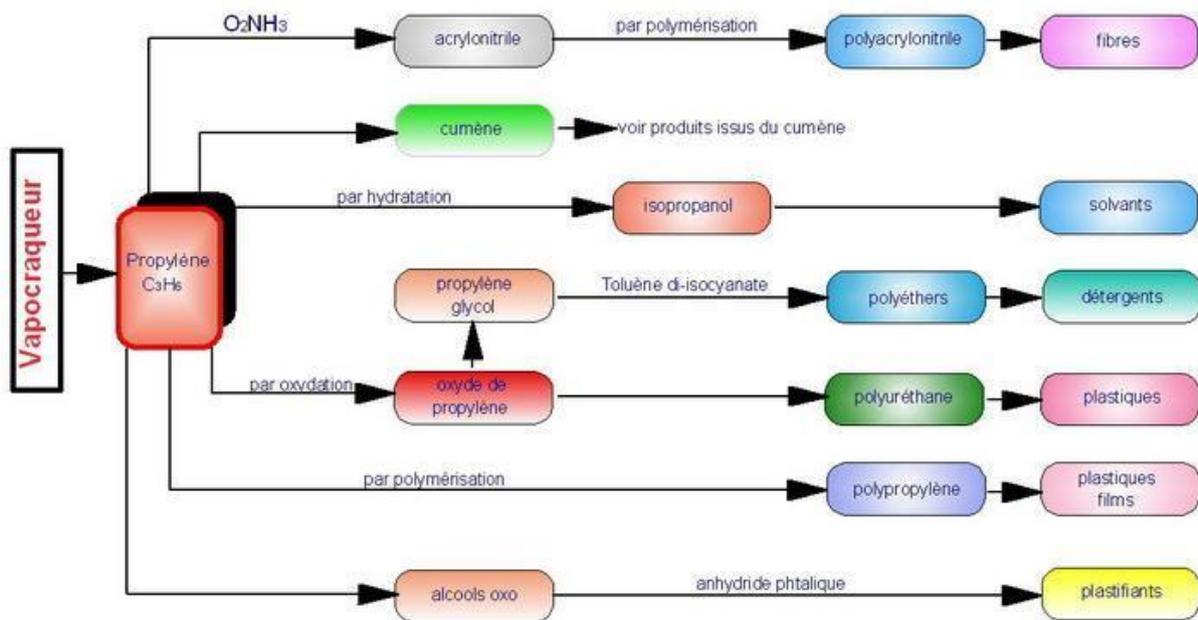


## - Autres opérations de traitement du pétrole -

- **Vapocraquage** ou « **steam-cracking** »:
- Vise à l'**obtention d'alcènes** (éthylène, propène, butènes, butadiène, isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindres quantités, **d'hydrocarbures benzéniques** (benzène, toluène, xylènes) en tant que « **building blocks** » pour l'industrie chimique
- Ce procédé consiste à soumettre des hydrocarbures légers (naphta, gasoil) mélangés à de la vapeur d'eau à une T° élevée (800 °C) pendant une fraction de seconde.

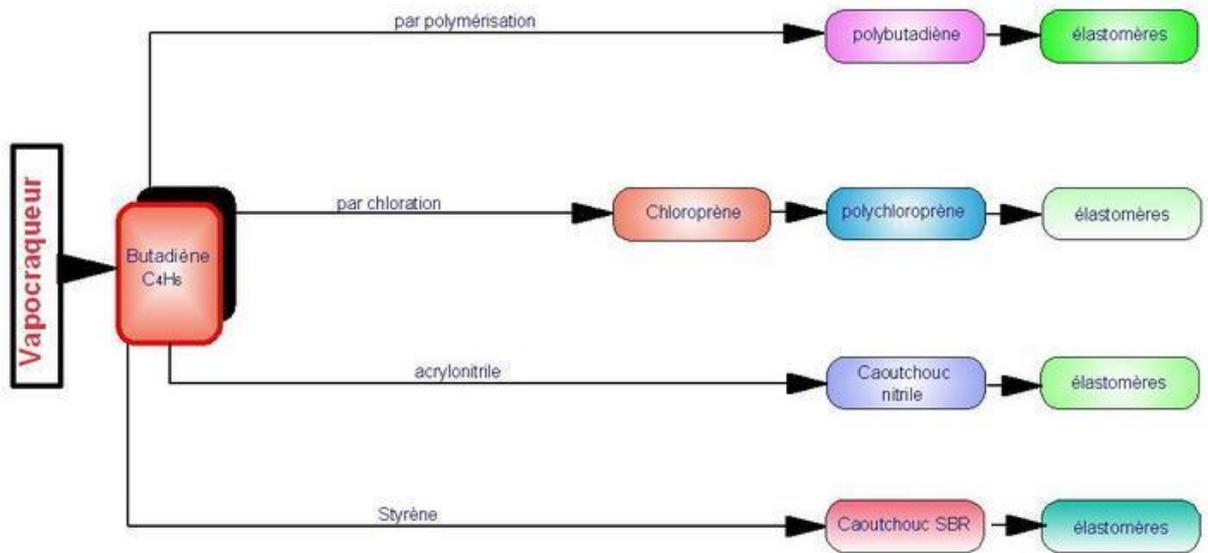


## TRANSFORMATION DE L'ÉTHYLÈNE

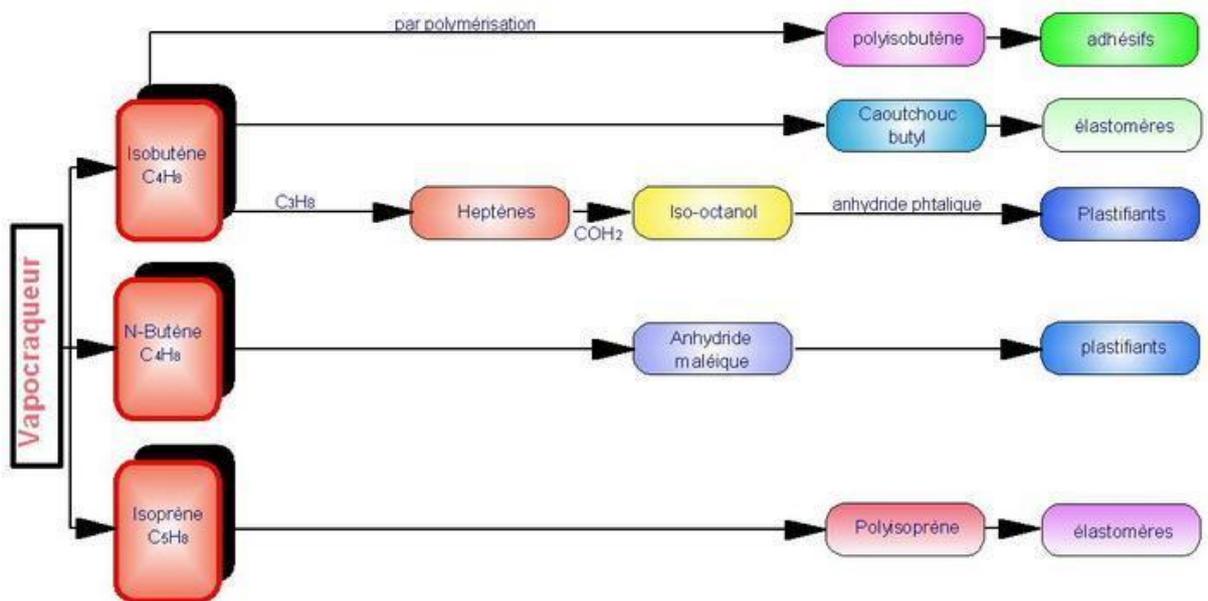


## TRANSFORMATION DU PROPYLÈNE

30/05/2005

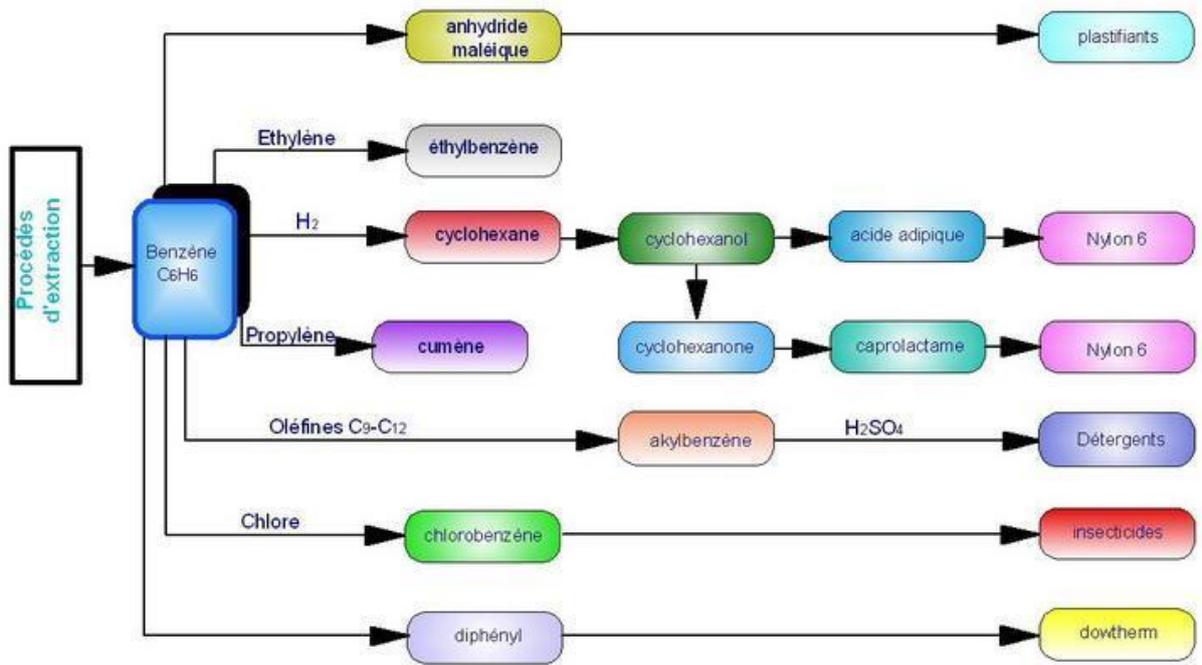


## TRANSFORMATION DU BUTADIÈNE

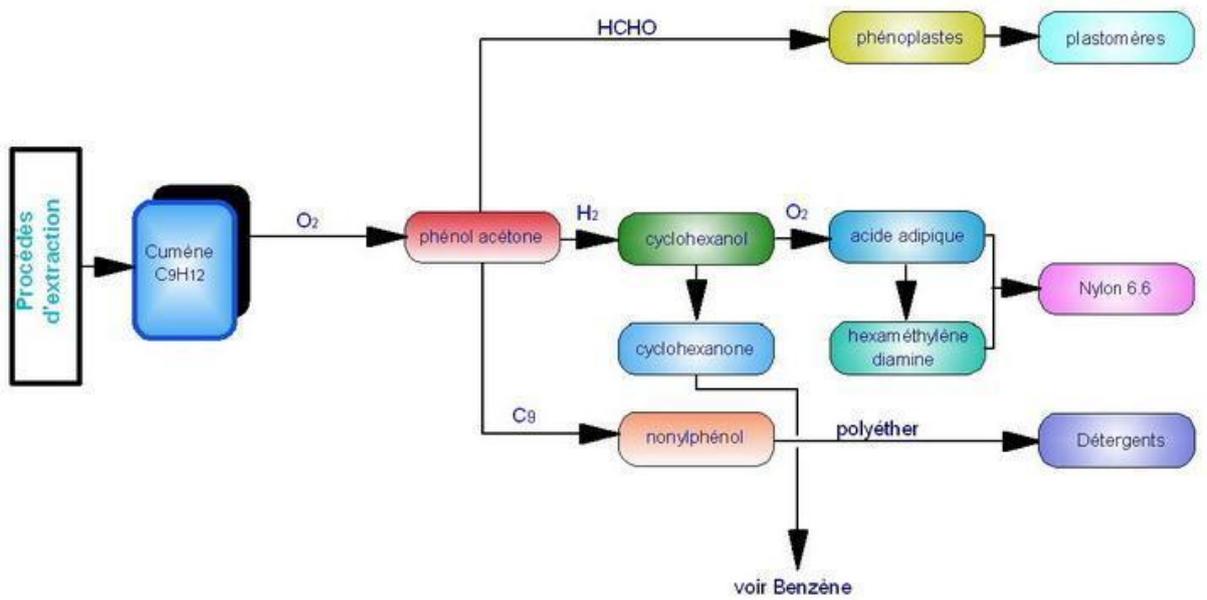


**TRANSFORMATION** —> DE L'ISOBUTÈNE  
 —> DU NORMAL BUTÈNE  
 —> DE L'ISOPRÈNE

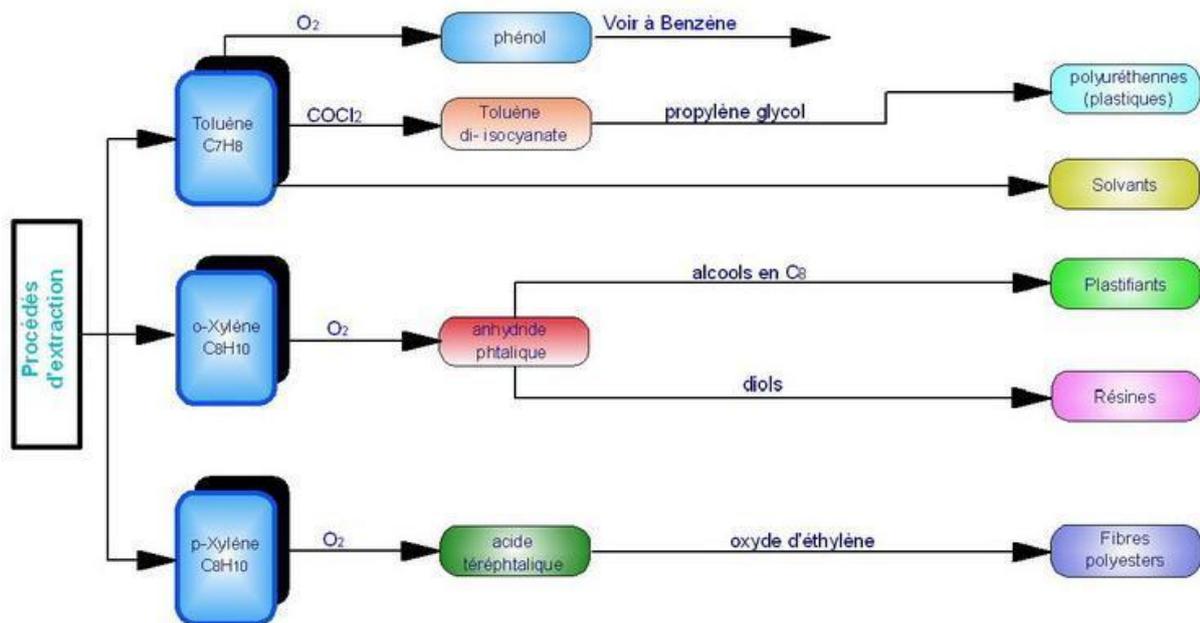
30/05/2005  
Paris TTD



## TRANSFORMATION DU BENZÈNE



## TRANSFORMATION DU CUMÈNE

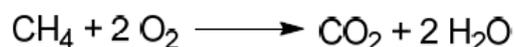


**TRANSFORMATION** → DU TOLUÈNE  
 → DE L'ORTHO-XYLÈNE  
 → DU PARA-XYLÈNE

31/05/2005  
 Paris TTD

## - Le Gaz Naturel -

- Combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures légers présent naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse.
- Gaz des gisements naturels contient:  
 $\text{CH}_4$  (majoritairement);  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  (3%)  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  (2%)  
 $\text{CO}_2$  (10%);  $\text{H}_2\text{S}$  (15%)
- Le méthane est, en théorie, le combustible organique le moins polluant:

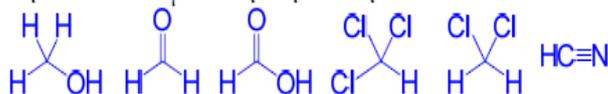


- Pouvoir calorifique = 37 500 kJ/m<sup>3</sup>
- Sert à la production d'acétylène, de dérivés halogénés, gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ), méthanol, aldéhyde.
- Ethane peut être déshydrogéné en éthylène et  $\text{H}_2\text{S}$  transformé en  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## 2. Produits organiques issus de l'industrie

### 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

- Plusieurs composés en C<sub>1</sub> sont préparés par l'industrie chimique:

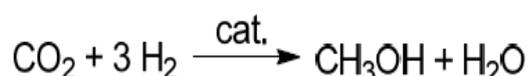


#### ❖ Méthanol

- Un des substrats les plus employés dans l'industrie (90%)
- Synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse (Allemagne, 1923)



- Si le gaz de synthèse provient du gaz naturel, mauvaise stœchiométrie ( $\text{CO} + 3 \text{H}_2$ ) et besoin d'ajouter du  $\text{CO}_2$  qui consomme plus de  $\text{H}_2$  que  $\text{CO}$

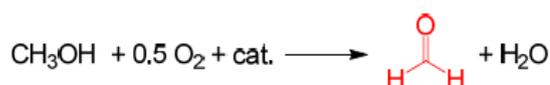
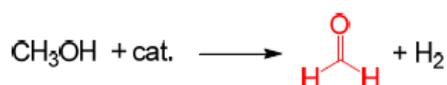


### 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

- $\text{CH}_3\text{OH}$  utilisé principalement pour la production de **formaldéhyde** (39%, 1998) et de **méthyl tert-butyl éther** (12%, 1998)
- Utilisations futures**, potentielles ou en développement du  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  
*carburant ou adjuvant essence (IO >110), source d'énergie, substrat pour synthèses, source de carbone pour protéines*

#### ❖ Formaldéhyde

- Gaz incolore ( $\text{HCHO}$ ) qui s'auto-condense rapidement 
- Formes commerciales du  $\text{HCHO}$ : 1)  $\text{HCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 2) trioxane; 3)  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  paraformaldéhyde (polymère)
- Formaldéhyde à partir du méthanol:



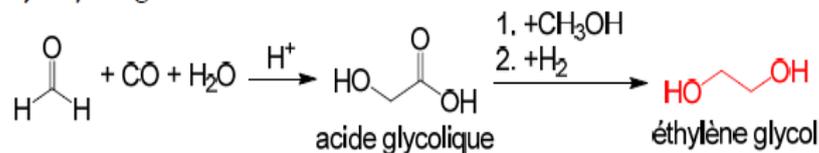
## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

- **Formaldéhyde** utilisé comme :

- Désinfectant et conservateur (solutions aqueuses Formalin®, Formol®)
- Résines à base d'urée (32%), de phénols (11%) et de mélamine (4%)
- Synthèse industrielle du butynediol, isoprène, acide acrylique, etc.

- Aux USA, le HCHO est utilisé pour la **production d'éthylène glycol** selon le procédé mis au point par Du Pont:

- 1) Hydroxycarbonylation à 200-250 °C, 300-700 bar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2) Estérification avec CH<sub>3</sub>OH
- 3) Hydrogénation



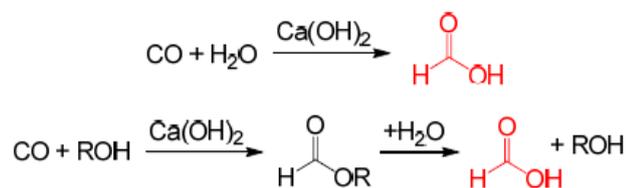
Eleuthère Irénée du Pont

- Les dernières étapes du procédé ont été arrêtées en 1960.

## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

### ❖ Acide Formique

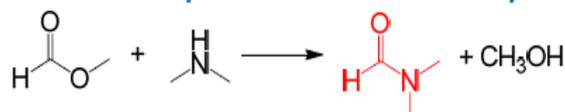
- Plus simple des acides carboxyliques (HCO<sub>2</sub>H, acide fort)
- Présent dans les règnes végétal et animal
- Actuellement préparé par **synthèse directe**:



- Utilisé comme: agent de fermentation de l'acide lactique, acidifiant des teintures, désinfectant, sels de Na pour le cuir, synthèse de l'éthylène glycol et du propanoate de méthyle, **synthèse du DMF**

## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

- Diméthylformamide (DMF) : solvant aprotique idéal en synthèse
- Un des rares solvants pour la préparation du polyacrylonitrile
- **Obtention par l'ammonolyse du formiate de méthyle:**

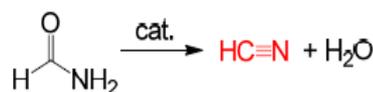


- **Obtention directe à partir de CO:**  $\text{CO} + \text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{NaOMe}} \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

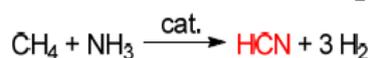
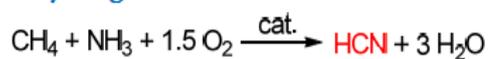
### ❖ Acide Cyanhydrique (HCN)

- Important motif de synthèse en chimie organique
- Méthodes de production (2)

#### 1) Déshydratation du formamide

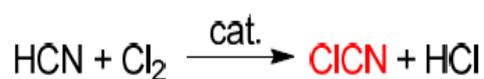


#### 2) Oxydation ou déshydrogénéation du méthane

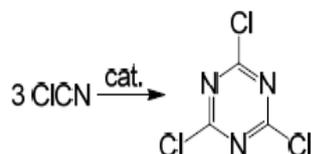


## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

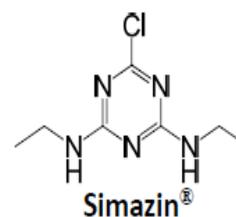
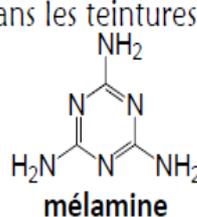
- HCN est utilisé dans l'industrie du méthacrylonitrile et de l'adiponitrile.
- Il sert également à la synthèse de la méthionine.
- Chlorure cyanurique (CICN) est un important dérivé du HCN:



- CICN est utilisé industriellement pour la fabrication de son trimère



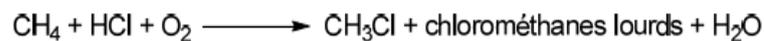
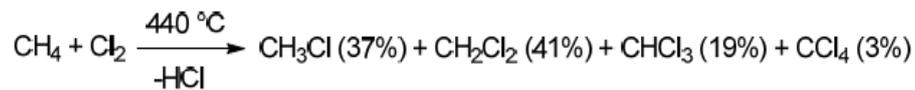
- Précurseur des herbicides issus de la 1,3,5-triazine (80% production mondiale)
- CICN est aussi utilisé comme fongicide, dans les teintures, et comme azurants optiques (mélamine)



## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

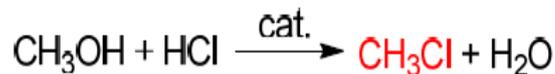
### ❖ Dérivés halogénés

- **Chlore** et **fluor** tiennent une place prépondérante dans l'industrie des halogènes.
- Fabrication des différents chlorométhanés (CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) selon cette voie principale :
- Formation simultanée *via* i) une **chloration thermique** ou ii) **oxychloration catalytique** du méthane



## 2.1. Composés en C<sub>1</sub>

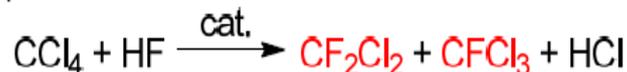
- **Chlorure de méthyle** (CH<sub>3</sub>Cl) peut être préparé avec le **méthanol**:



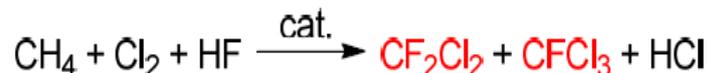
- Chlorométhanés sont utilisés comme **solvants en chimie organique**; ils sont sécuritaires en vertu de leur **non-inflammabilité**
- Préparation des CFC...

### ❖ Chlorofluorométhanés (CFC)

- Obtenus par substitution nucléophile, réaction catalytique (SbF<sub>5</sub>) en phase gazeuse ou liquide à 100-150 C, 2-5 bar:



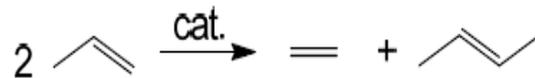
- Procédé Montedison exploité en Italie (1969), 1 étape à partir du CH<sub>4</sub>:



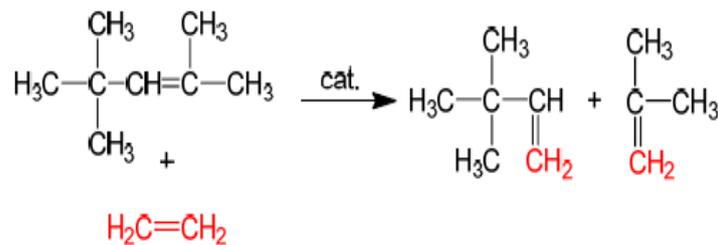
- Les CFC sont utilisés comme réfrigérants et propulseurs dans les aérosols (non-combustibles, non-toxiques, **attaque l'ozone!**)

## 2.2. Métathèse des Oléfines

- Echange réversible des groupements alkylidènes entre deux oléfines catalysé par un métal de transition.
- Exemple le plus simple:



- Industriellement, la réaction de métathèse permet d'accroître la flexibilité des procédés de synthèse des oléfines.
- **Procédé Phillips:** fabrication du néohexène par action de l'éthylène sur le diisobutène



## 2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) est produit selon 2 procédés majeurs dans l'industrie:

1) Production à partir du carbure de calcium



\* Le  $\text{CaC}_2$  est produit par la réaction entre la chaux vive ( $\text{CaO}$ ) et le coke à 2200-2300 °C

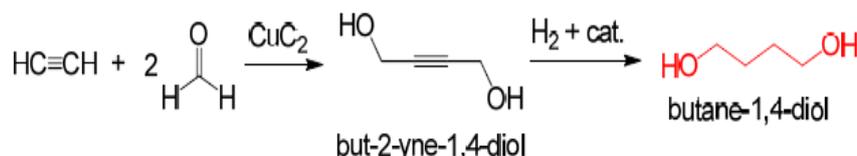
2) Production par thermolyse du gaz naturel, du naphta et/ou du pétrole

Ex.: Procédé BASF de craquage du méthane

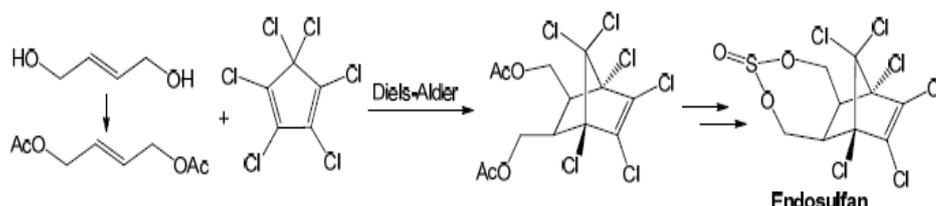


## 2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène est encore un substrat rentable pour la **synthèse du butane-1,4-diol**
- L'intermédiaire but-2-yne-1,4-diol est obtenu par traitement avec HCHO
- Le produit est ensuite hydrogéné pour conduire au **butane-1,4-diol**



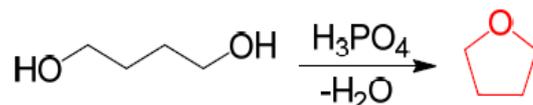
- Sous des conditions précises, l'hydrogénation peut s'arrêter au stade du **but-2-ène-1,4-diol**, composé trifonctionnalisé très intéressant pour l'industrie
- Le but-2-ène-1,4-diol est précurseur de l'insecticide Endosulfan



## 2.3. Chimie de l'Acétylène

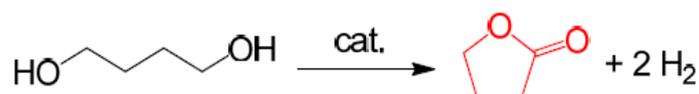
- Autres utilisations potentielles du **butane-1,4-diol**:

1) Synthèse du **tétrahydrofurane** (THF) par déshydratation



- THF est employé dans les polymères (70%) et comme solvant (25%)

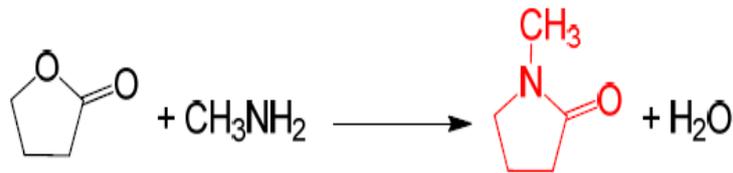
2) Synthèse de la **γ-butyrolactone** par déshydrogénation cyclisante



- Cat. =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq.})$ , etc.
- Cette molécule est utilisée comme solvant, intermédiaire pour les herbicides et dans l'industrie pharmaceutique

## 2.3. Chimie de l'Acétylène

- La  $\gamma$ -butyrolactone est un précurseur de la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), un autre solvant important industriellement:

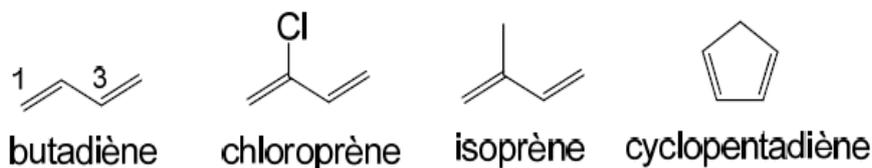


- La NMP sert à l'extraction de l'acétylène et du butadiène, comme solvant dans la fabrication du sulfure de polyphénylène et comme substitut des chlorofluorocarbones.
- Malgré l'intérêt d'utiliser un composé inorganique comme molécule de base ( $\text{CaC}_2$ ), la technologie de l'acétylène a été progressivement remplacée par l'éthylène et/ou les produits en  $\text{C}_1$  en raison de sa grande dangerosité:

- explosif sous pression <5 atm -
- sels explosifs avec les métaux lourds -

## 2.4. 1,3-Diènes

- Diènes conjugués aux positions 1 et 3 ont une réelle importance en industrie
- Réactivité nettement supérieure à leurs homologues non-conjugués
- Dans l'industrie les 1,3-diènes les plus importants sont:



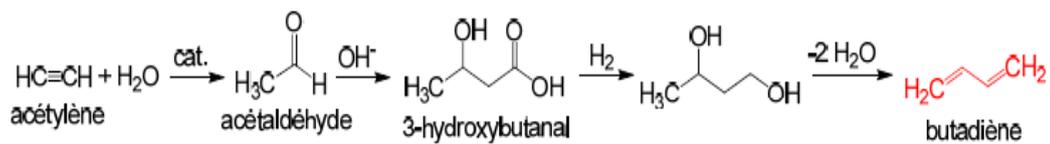
### ❖ Butadiène

- Le plus important des diènes  $\text{C}_4/\text{C}_5$  au plan industriel
- Utilisation comme monomère et co-monomère pour les élastomères, thermoplastiques et dispersions, couplé à très bonne disponibilité

## 2.4. 1,3-Diènes

- Synthèses classiques du butadiène

1) Procédé en 4 étapes de l'ex-Allemagne de l'Est, i) hydratation de l'acétylène; ii) aldolisation; iii) réduction; iv) déshydratation



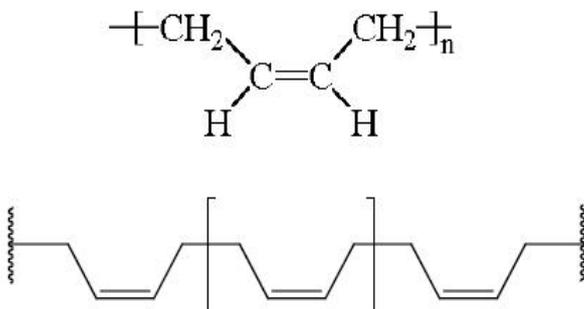
2) Procédé Lebedew (ex-URSS, Pologne, Brésil), déshydratation et dimérisation de l'éthanol (370-390 °C, cat. = MgO/SiO<sub>2</sub>)



- Aujourd'hui, le butadiène est obtenu principalement par coupe C<sub>4</sub> de craquage du naphta et distillation (opération rentable)

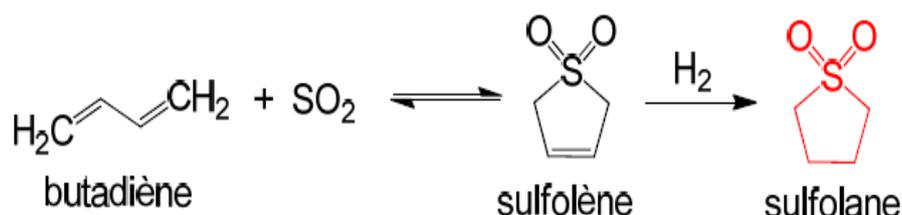
## 2.4. 1,3-Diènes

- Utilisations principales du butadiène: polybutadiène ou co-polymère qui sont des « caoutchoucs synthétiques » de grande qualité
- En fonction de leurs structures, divers types de caoutchouc peuvent être obtenus avec pour propriétés:  
*élasticité, résistance à l'abrasion, à l'usure, au froid, à la chaleur, stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du vieillissement, des solvants*

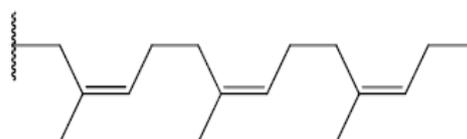


## 2.4. 1,3-Diènes

- Le butadiène réagit avec le  $\text{SO}_2$  par **addition 1,4-réversible** pour former le **sulfolène** qui après hydrogénation donne le **sulfolane** (Shell et Phillips)



- Le sulfolane est un **solvant industriel aprotique de grande stabilité** utilisé pour:
  - *Distillation extractive des aromatiques*
  - *Purification des gaz acides*



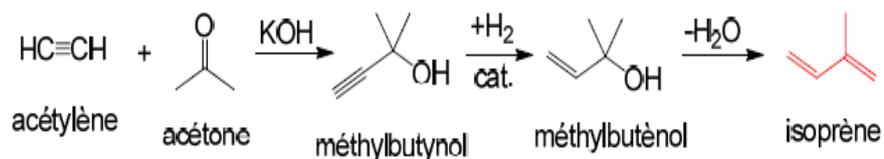
### ❖ Isoprène

- Découverte de la **polymérisation stéréosélective** de l'isoprène générant du **1,4-*cis*-polyisopropène**, **similaire au caoutchouc naturel**
- Obtenu des coupes  $\text{C}_5$  du craquage du naphta ou par synthèse

## 2.4. 1,3-Diènes

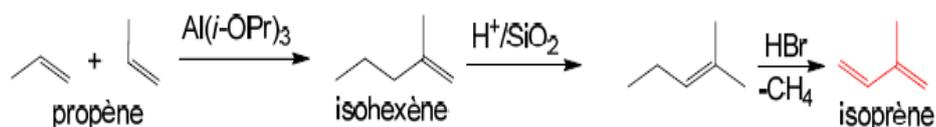
- Voies de synthèse de l'isoprène**

1) Addition d'acétone à l'acétylène suivie d'une hydrogénation et déshydratation



- Fonctionné en Italie jusqu'en 1982

2) Dimérisation du propène en isohexène puis déméthanation

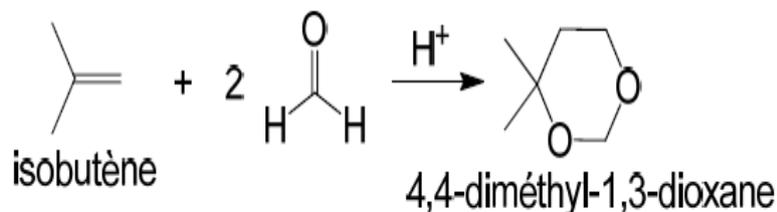


- Procédé Goodyear-Scientific Design**, rendement de 50%

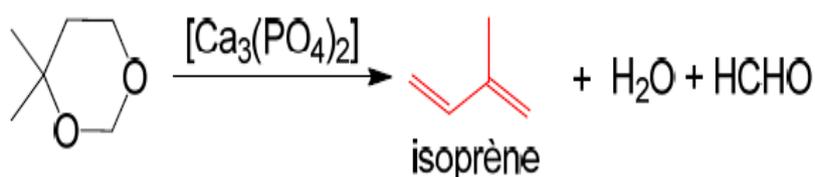
## 2.4. 1,3-Diènes

3) Double addition de HCHO à l'isobutène puis déshydratation et élimination

a) « Réaction de Prins »

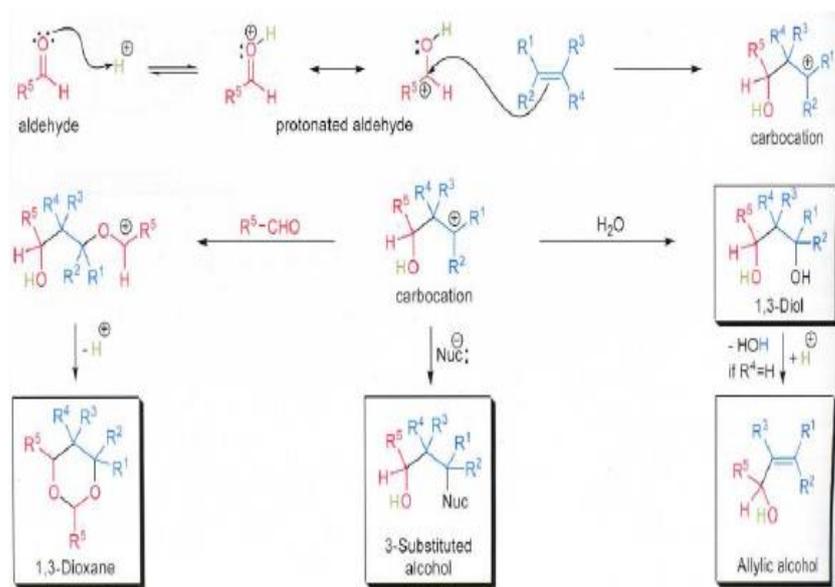


b) Décomposition du dioxane



## 2.4. 1,3-Diènes

• Mécanisme de la « réaction de Prins »

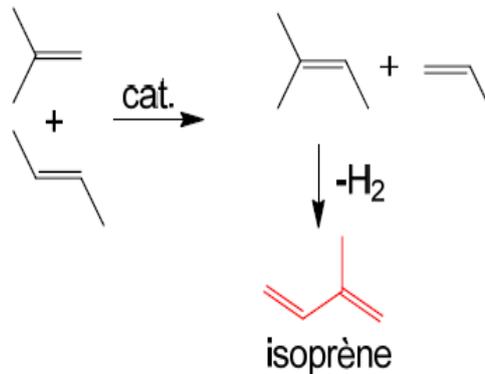


Henrick J. Prins  
(1820-1879)

• Selon les conditions réactionnelles, un large éventail de produits peuvent être formés: 1,3-dioxane, alcools substitués, alcools allyliques, 1,3-diols,...

## 2.4. 1,3-Diènes

### 4) Métathèse de l'isobutène et du but-2-ène



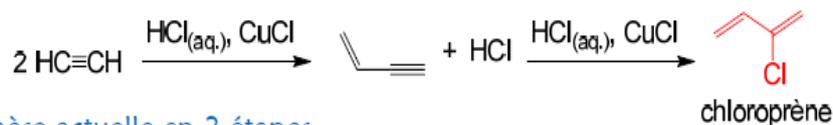
- Procédé développé par Philips Petroleum non-exploité industriellement, mais très intéressant
- L'isoprène est principalement utilisé pour la *synthèse du caoutchouc 1,4-cis-polyisoprène*

## 2.4. 1,3-Diènes

### ❖ Chloroprène

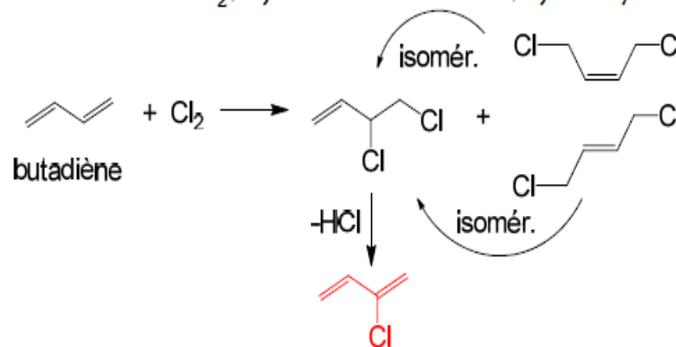
- Utilisé principalement pour l'élaboration du *caoutchouc synthétique* (Néoprène®, Baypren®)
- *Ancienne synthèse du chloroprène* (2 étapes)

a) Dimérisation de l'acétylène; b) Addition de HCl



- *Synthèse actuelle en 3 étapes*

a) Addition radicalaire de Cl<sub>2</sub>; b) isomérisation cat.; c) déshydrochloration



## 2.4. 1,3-Diènes

### ❖ Cyclopentadiène

- Un autre 1,3-diène d'intérêt industriel obtenu du goudron de houille ou de la coupe en C<sub>5</sub> du naphta
- La coupe en C<sub>5</sub> s'effectue entre 140-150 °C sous pression élevée entraînant la dimérisation du cyclopentadiène par une réaction de Diels-Alder
- L'obtention du monomère se fait par décomposition thermique à 300 °C (rendement 80-85%)
- Transporté et stocké sous forme dimérique:



## 2.4. 1,3-Diènes

- Le cyclopentadiène est utilisé dans la fabrication des résines et de polymères
- Mis en œuvre dans des cycloadditions [4 + 2] de Diels-Alder
- Exemple: Synthèse du 5-éthylidènenorbornène (2 étapes)



Otto Paul Hermann Diels  
(Prix Nobel de Chimie en 1950)



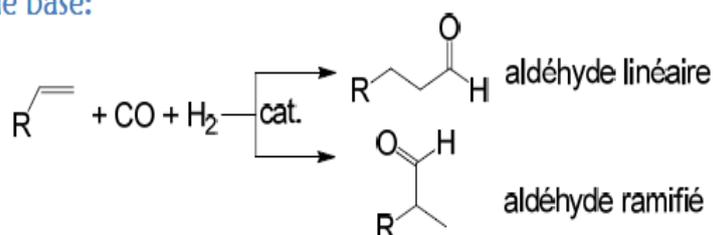
Kurt Alder  
(Prix Nobel de Chimie en 1950)

## 2.5. Synthèses impliquant le CO

### ❖ Hydroformylation

- Procédé industriel de fabrication des aldéhydes à partir d'oléfines, de monoxyde de carbone et d'hydrogène

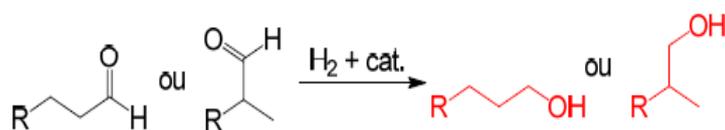
Mécanisme de base:



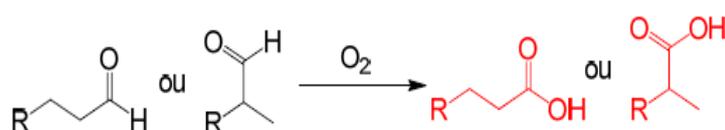
- Excepté le propanal, tous les alcènes donnent des **isomères de position**
- Différents types de **catalyseurs** sont utilisés à base de **Co, Rh ou Ru**.
- Leur réactivité et sélectivité sont liées à la nature de leurs ligands, amines ou phosphines

## 2.5. Synthèses impliquant le CO

- **Hydroformylation** est couramment appelé « **réaction oxo** »
- Tous les aldéhydes et composés dérivés sont appelés « **produits oxo** »
- **Alcools « oxo »: hydrogénation catalytique des aldéhydes « oxo »** (catalyse au Ni ou au Cu)



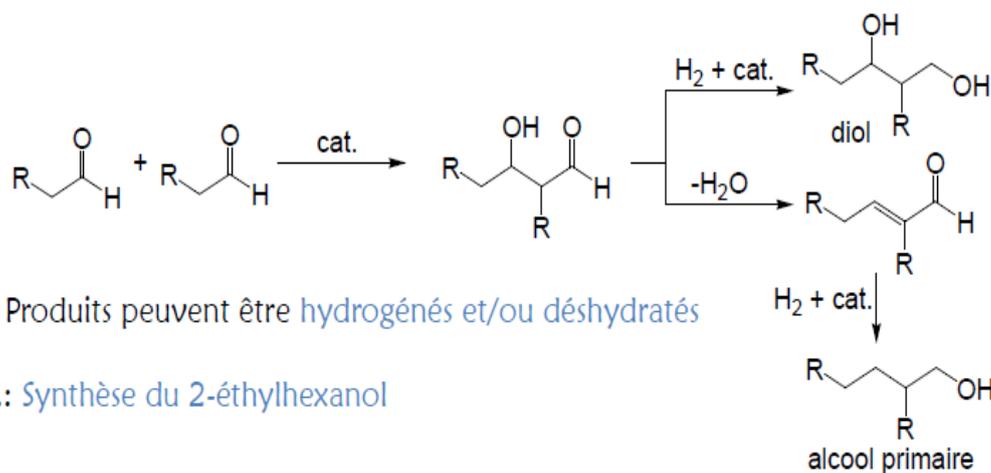
- **Acides carboxyliques « oxo »: oxydation des aldéhydes « oxo » par l'air (O<sub>2</sub>)**



- Utilisation des R-CO<sub>2</sub>H « oxo »: **solvants, plastifiants, synthèse de polymères**

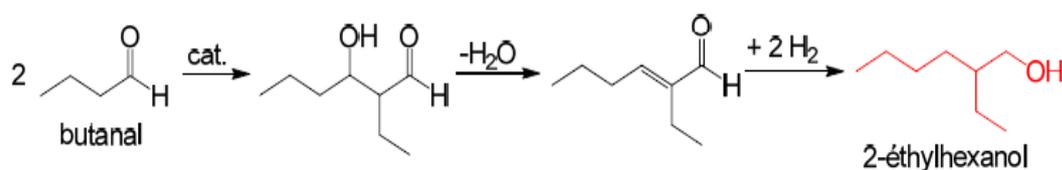
## 2.5. Synthèses impliquant le CO

- **Aldolisation des aldéhydes « oxo »**  
(catalyse basique en phase liquide, *i.e.* NaOH ou résines échangeuses d'ions)



- Produits peuvent être **hydrogénés et/ou déshydratés**

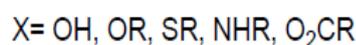
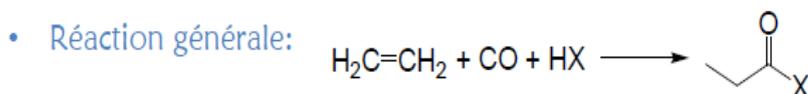
Ex.: Synthèse du 2-éthylhexanol



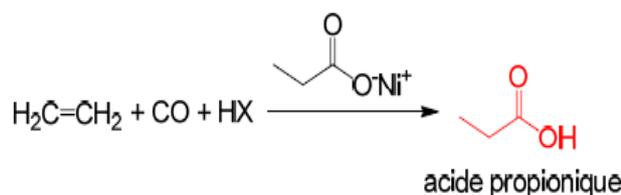
## 2.5. Synthèses impliquant le CO

### ❖ Carbonylation de Reppe

- Réaction entre un alcène, le CO et des Nu: en présence de métaux carbonylés (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) conduit aux acides carboxyliques et leur dérivés



- Application industrielle: **synthèse de l'acide propionique**



Walter Julius Reppe

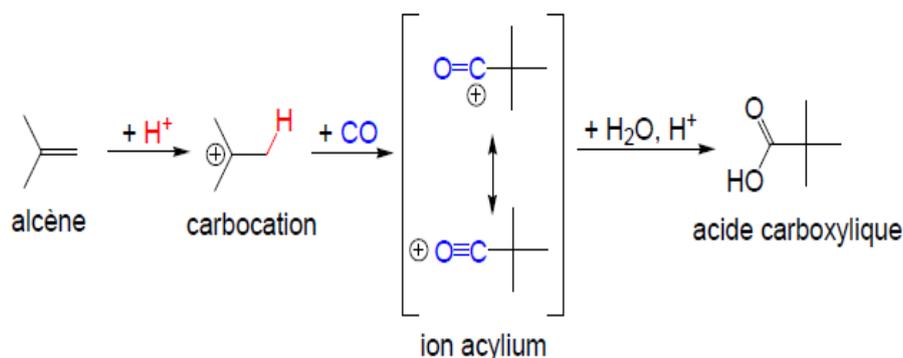
- **Acide propionique** utilisé comme conservateur alimentaire (sels), solvant ou plastifiant (esters), polymères, substrats pour herbicides

## 2.5. Synthèses impliquant le CO

### ❖ Carbonylation de Koch

- Réaction de « Koch-Haaf »: **synthèse d'acide carboxyliques tertiaires à partir d'alcènes en catalyse acide** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou associés avec  $\text{BF}_3$  ou  $\text{SbF}_5$ )
- Formation d'un  $\text{C}^+$  = possibilité de réarrangement de Wagner-Meerwein

#### Mécanisme de la réaction:



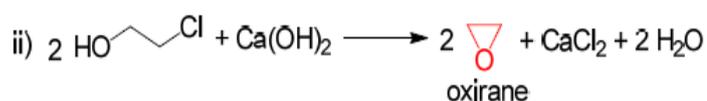
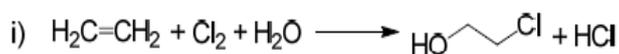
- Procédé Koch-Haaf exploité par Shell, Exxon, Du Pont, Kuhlmann, ...

## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

### ❖ Oxyde d'éthylène (oxirane)

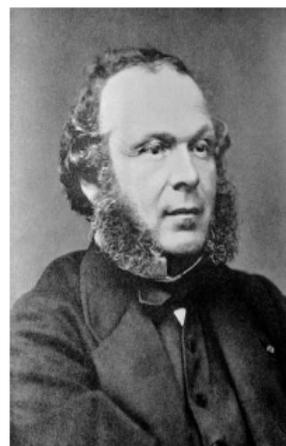
- Croissance fulgurante depuis sa découverte en 1859 par C. A. Wurtz
- Deux voies de synthèse de l'oxirane:

#### 1) Voie chlorhydrique (2 étapes)



- Causes de l'abandon de la route chlorhydrique:

- i) consommation élevée en chlore
- ii) charge importante en sels
- iii) présence de sous-produits

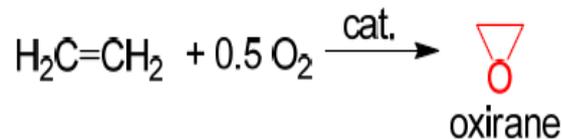


Charles-Aldoph Wurtz  
(chimiste alsacien)

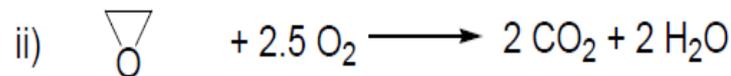
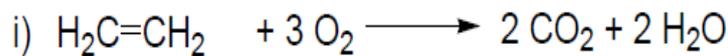
## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

### 2) Oxydation directe de l'oxirane

- Réaction en phase gaz d'éthylène, d'air ou d'oxygène sur catalyseurs d'Ag



- Deux réaction secondaires très exothermiques peuvent se produire:



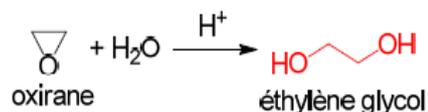
- La corrélation entre la formation sélective de l'oxirane et la combustion non-sélective est due à des modes différents d'activation de l'O<sub>2</sub>

## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

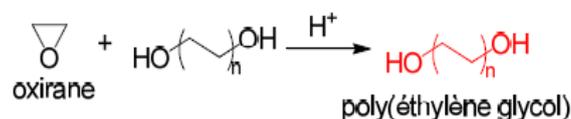
- Produits dérivés de l'oxyde d'éthylène
- Utilisation réduite en tant que tel: dilué avec CO<sub>2</sub> ou CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme insecticide, pour la stérilisation ou inhibiteur de fermentation

### ❖ Éthylène glycol et termes supérieurs

- 40-60% de l'utilisation d'oxirane
- Préparé par addition d'eau (en excès) sur l'oxirane



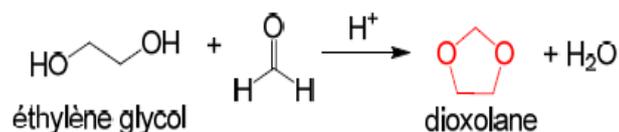
- Addition d'alcools permet l'obtention de poly(éthylène glycol)





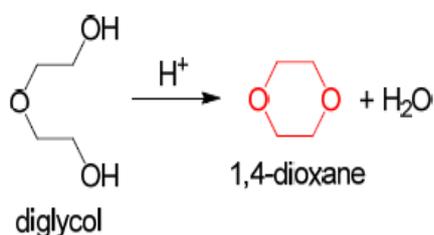
## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

2) Synthèse du dioxolane: « Cyclocondensation en catalyse acide avec HCHO »

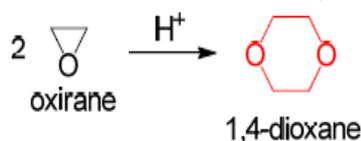


- Utilisé pour la polymérisation cationique et comme solvant (similaire au THF)

3) Synthèse du 1,4-dioxane: « Déshydratation cyclisante du diglycol »



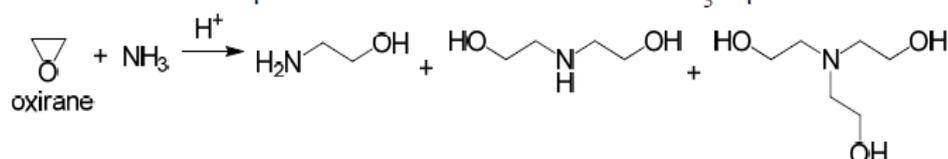
- Aussi obtenu par dimérisation de l'oxirane (en milieu acide)



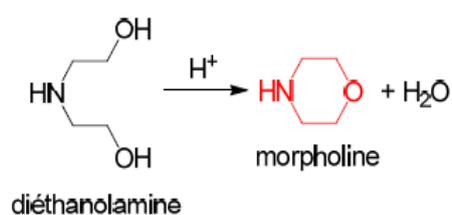
## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

### ❖ Éthanolamines et produits dérivés

- Réaction exothermique de l'oxirane avec 20-30% NH<sub>3</sub> aqueux:



- Éthanolamines utilisés comme: détergents, émulsifiants, pour la purification des gaz, composants des savons, cosmétiques, réactif en synthèse
- Synthèse de la morpholine (solvant, adduit pour le caoutchouc)

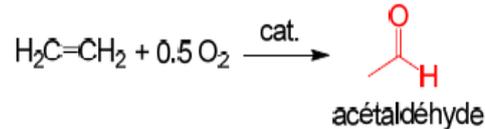




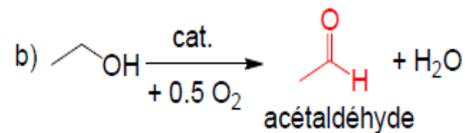
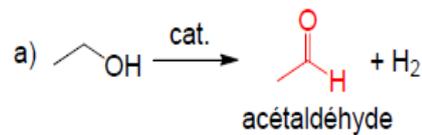
## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

- Procédés de fabrications de l'acétaldéhyde (3 méthodes)

1) Oxydation de l'éthylène (catalysée par PdCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>)



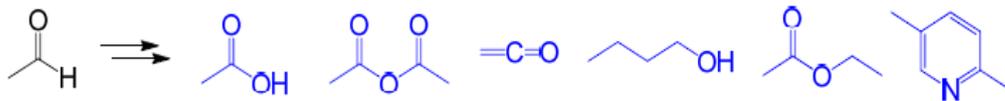
2) Déshydrogénation (a) ou déshydrogénation oxydante (b) de l'éthanol



3) Oxydation des alcanes C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>

## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

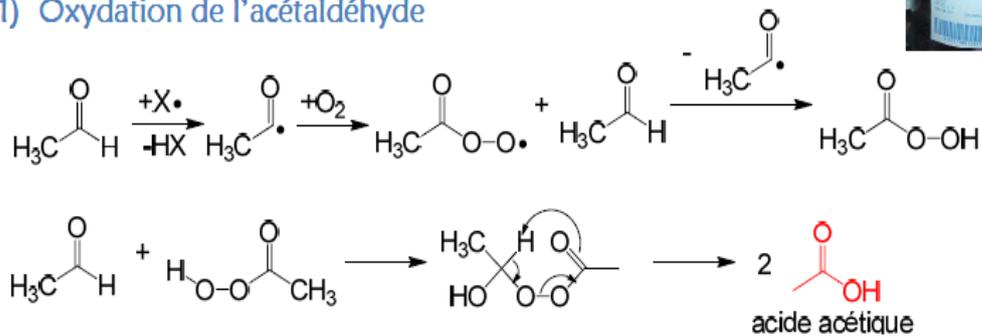
- Acétaldéhyde est un **précurseur important** de nombreux produits en chimie organique: *acide acétique, anhydride acétique, cétène, acétate d'éthyle, butanol, trichloroacétaldéhyde, pyridines, etc.*



### ❖ Acide acétique

- Fabrication de AcOH par trois méthodes principales:

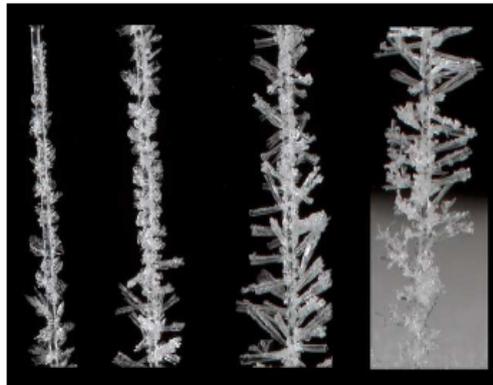
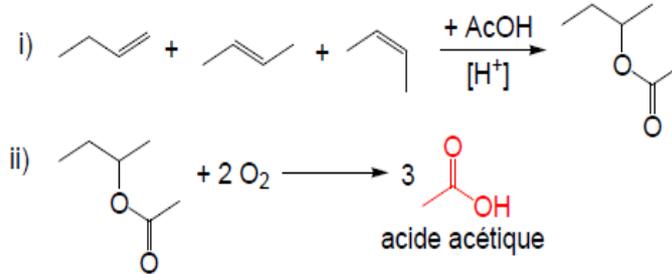
1) Oxydation de l'acétaldéhyde



## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

### 2) Oxydation des alcanes et des alcènes

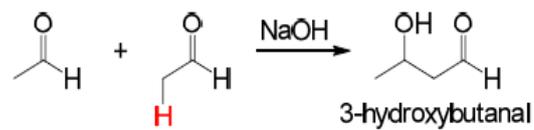
- Procédé Bayer (2 étapes): i) addition de AcOH; ii) clivage oxydatif



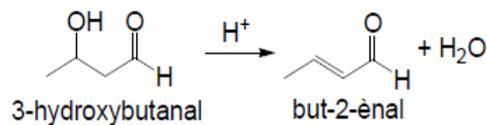
## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

### ❖ Condensation aldolique de l'acétaldéhyde et dérivés

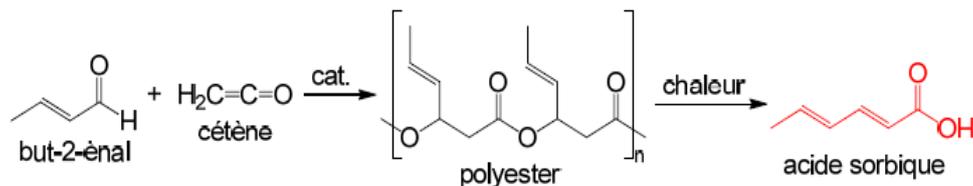
- Hydrogène acide en  $\alpha$  facilitant la dimérisation:



- 3-Hydroxybutanal utilisé dans la synthèse du but-2-èneal



- But-2-èneal gagne de l'importance dans la fabrication de l'acide sorbique

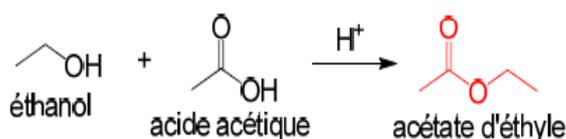


## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

### ❖ Acétate d'éthyle (EtOAc)

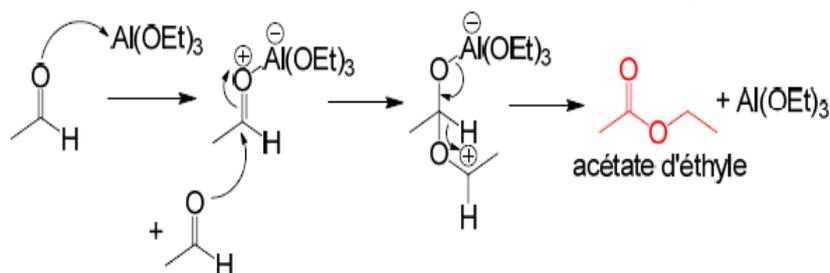
- EtOAc est fabriqué selon trois procédés selon les pays:

#### 1) Estérification de l'acide acétique par l'éthanol en catalyse acide



#### 2) Sous-produit de l'oxydation du butane

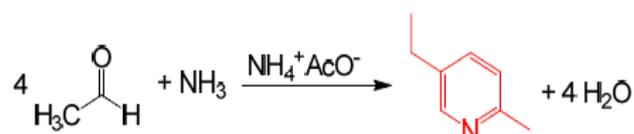
#### 3) Réaction de « Tishchenko » (catalyse avec $\text{Al}(\text{OEt})_3 + \text{ZnCl}_2$ )



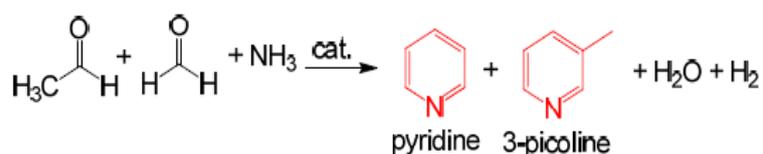
## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

### ❖ Pyridine et alkylpyridines

- Majeure partie de la pyridine est extraite de goudrons de houille (0.1% p/p)
- Voies de synthèse développées, car demande du marché à la hausse
- Synthèse de la 2-méthyl-5-éthylpyridine



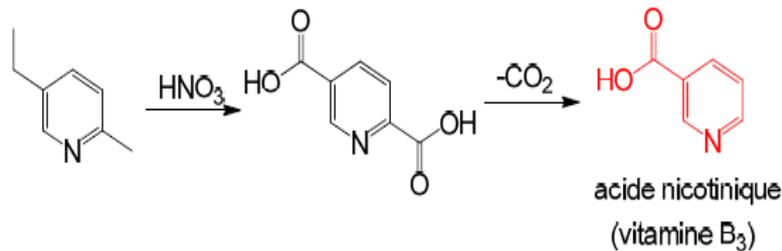
- Synthèse d'un mélange 3-picoline/pyridine



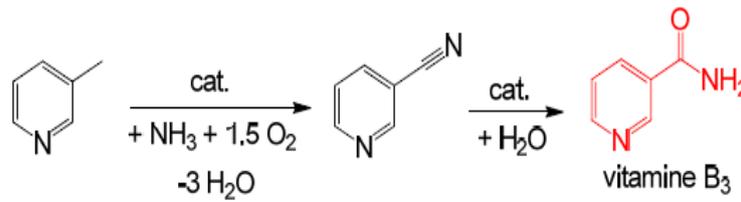
## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

### ❖ Pyridine et alkyropyridines

- Principale utilisation de la 2-méthyl-5-éthylpyridine est pour la synthèse de l'acide pyridine-3-carboxylique, précurseur de la vitamine B<sub>3</sub>
- Vitamine B<sub>3</sub> est précurseur du NAD<sup>+</sup> et du NADP<sup>+</sup>, cofacteur d'oxydoréduction du métabolisme des glucides, lipides et protéines

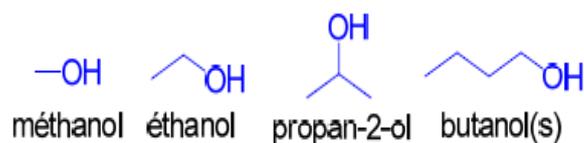


- Autre voie de synthèse de l'amide de l'acide pyridine-3-carboxylique



## 2.8. Alcools

- Alcools les plus importants sur le plan industriel:



- Alcools sont le plus souvent obtenus par fermentation des produits agricoles
- Alcools synthétiques permettent de répondre à l'offre et de la demande

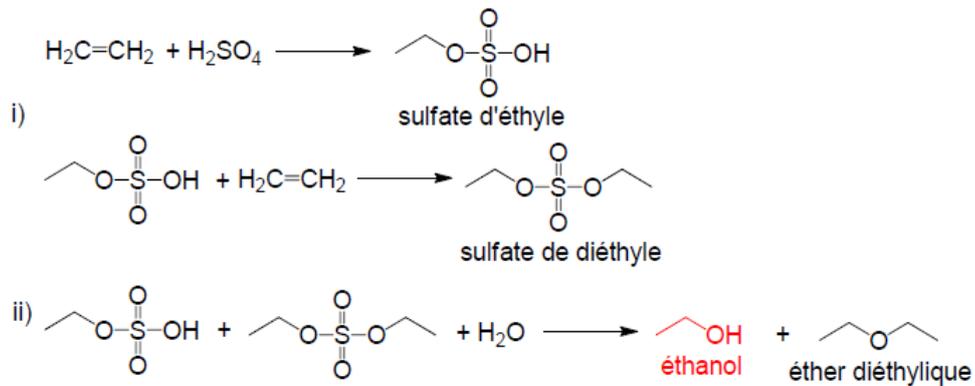
### ❖ Éthanol

- Fermentation de canne à sucre, amidon de maïs, produits d'hydrolyse du bois

## 2.8. Alcools

- Procédés industriels pour l'éthanol synthétique (2):

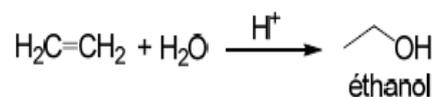
### 1) Hydratation indirecte par ajout de $\text{H}_2\text{SO}_4$ sur l'éthylène suivie d'hydrolyse



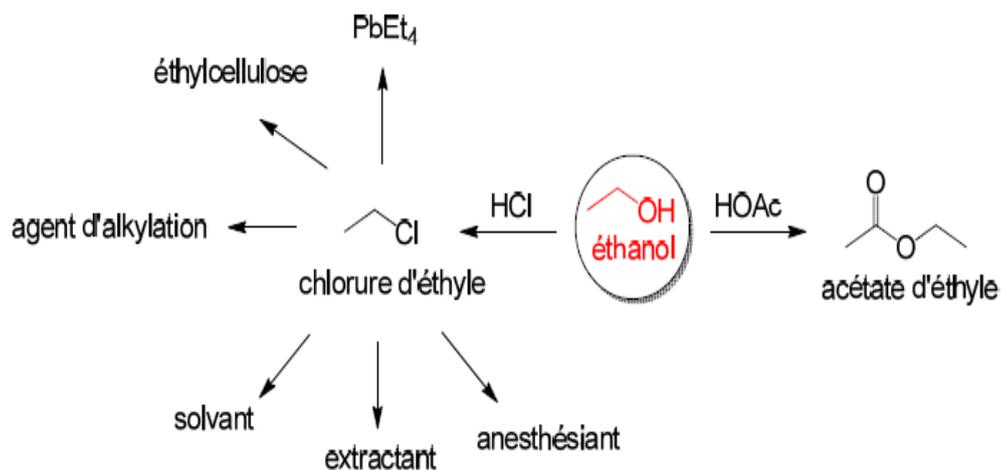
- $\text{Et}_2\text{O}$  est un sous-produit formé à hautes températures
- Sélectivité de 86% en EtOH, mais procédé non-rentable

## 2.8. Alcools

### 2) Hydratation catalytique directe



- Procédé Shell (système  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ )
- Inconvénients: i) nécessite de l'éthylène très pur; ii) perte continue de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- iii) faible taux de conversion; iv) forte consommation en énergie

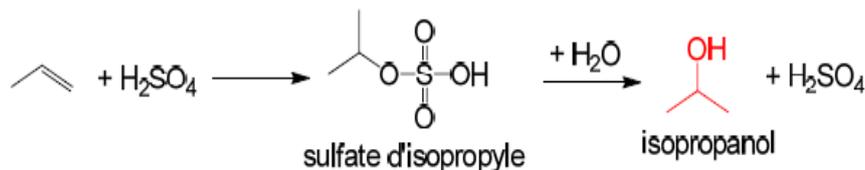


## 2.8. Alcools

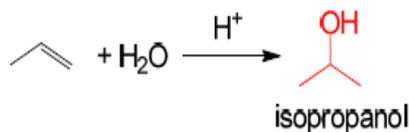
### ❖ Isopropanol (propan-2-ol)

- Procédés industriels de l'isopropanol synthétique (idem à EtOH)

#### 1) Hydratation indirecte par ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur propène suivie d'hydrolyse



#### 2) Hydratation catalytique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) directe (conversion + élevée)

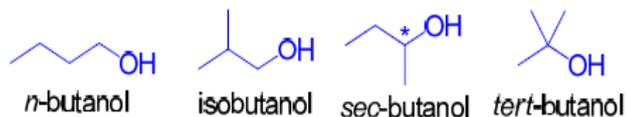


- Utilisations de l'isopropanol: acétone, antigel pour l'essence, solvant, agent extractant, intermédiaire de synthèse

## 2.8. Alcools

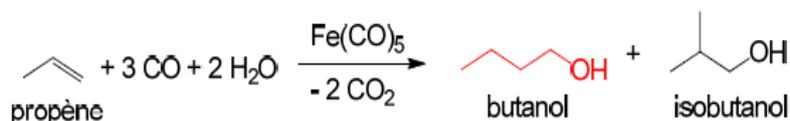
### ❖ Butanols

- 4 isomères de constitution:



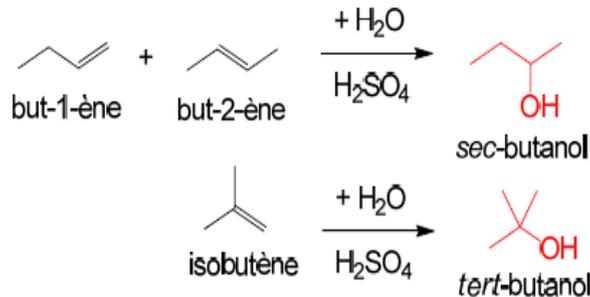
- Voies de synthèse des butanols (4):

- 1) Hydroformylation du propène + hydrogénation (voir 1.3.5, alcools « oxo »)
- 2) Aldolisation de l'acétaldéhyde + hydrogénation du but-2-énal (voir 1.3.7)
- 3) Fermentation du sucre ou de l'amidon
- 4) « Carbonylation de Reppe » du propène catalysée au Fe(CO)<sub>5</sub>



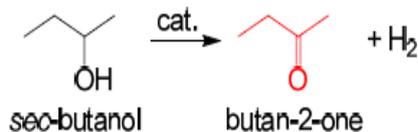
## 2.8. Alcools

- Synthèse des *sec*- et *tert*-butanols par hydratation indirecte (idem à EtOH)



- Utilisations des *sec*- et *tert*-butanols: solvant, dégivrage, anti-détonnant
- *Sec*-butanol intermédiaire pour la synthèse du butan-2-one (solvant pour nitrocellulose, initiateur de polymérisation)

- Cat. = ZnO

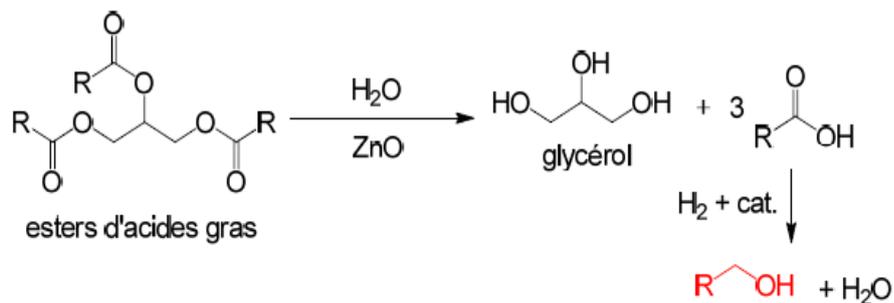


## 2.8. Alcools

### ❖ Alcools supérieurs (C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>)

- Ensemble des alcools 1° et 2° ramifiés et linéaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>  
C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> = alcools plastifiants; C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> = alcools détergents
- Procédés industriels de préparation des alcools supérieurs (4 voies):

#### 1) Hydrogénation des acides gras saponifiés

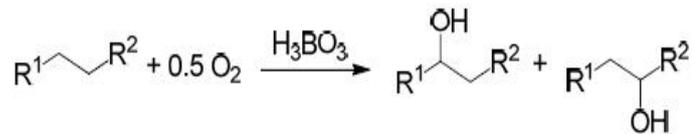


#### 2) Hydroformylation des alcènes linéaires + hydrogénation (voir 1.3.5)

## 2.8. Alcools

### 3) Oxydation des paraffines en alcools

- Paraffine liquide: alcanes saturés linéaires (C<sub>10</sub> à C<sub>20</sub>)
- Acide borique permet d'augmenter les sélectivités en alcools



### 4) Procédé « Alfol » (Synthèse de Ziegler)

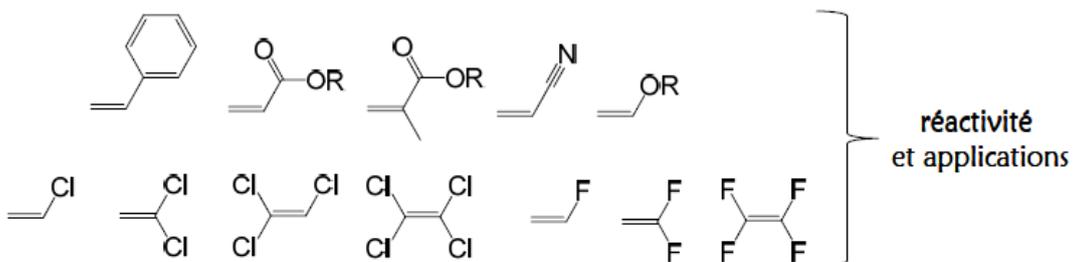
- Croissance de chaîne H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> en présence de Al(Et)<sub>3</sub> conduisant à des alcools 1° linéaires [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH]
- Procédé en 4 étapes:
  - i) fabrication du catalyseur;
  - ii) croissance de chaîne;
  - iii) oxydation;
  - iv) hydrolyse



Karl Ziegler  
(Prix Nobel de Chimie 1963)

## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

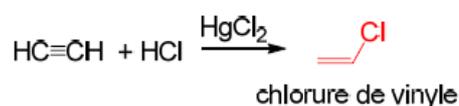
- Composés vinyliques: place importante dans l'industrie chimie



#### ❖ Chlorure de vinyle

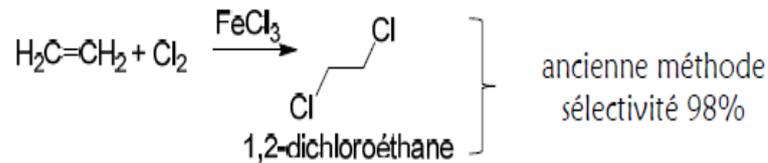
- Très forte production industrielle (fabrication des polymères)
- Préparé à partir de l'acétylène (1 voie) ou de l'éthylène (2 voies)

#### 1) Synthèse à partir de l'acétylène catalysé par HgCl<sub>2</sub>

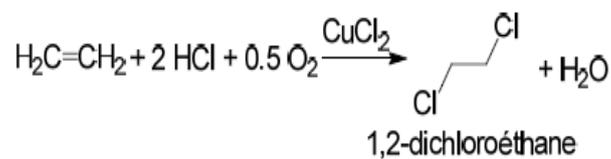


## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

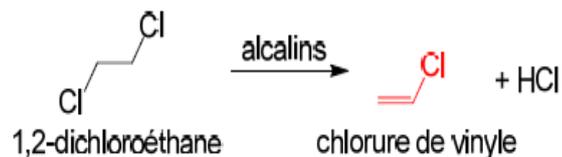
### 2) Addition de chlore à l'éthylène (catalyseurs = FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>)



### 3) Oxychloration de l'éthylène (catalyseur = CuCl<sub>2</sub>)

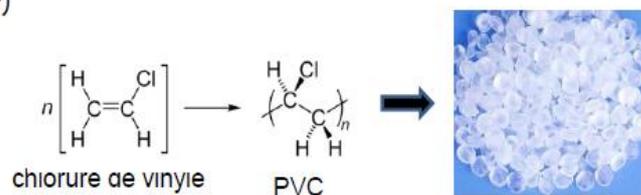


- Déshydrochloration du 1,2-DCE conduit au chlorure de vinyle

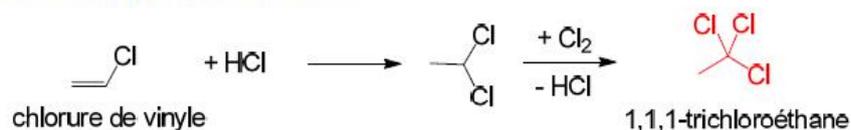


## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

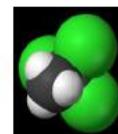
- Chlorure de vinyle (CVM) utilise principalement comme monomère (95%) pour la production de PVC (bâtiment, secteurs électriques, automobiles, emballage)



- Synthèse du 1,1,1-trichloroéthane



- Utilisé comme agent de nettoyage à froid des métaux et textiles

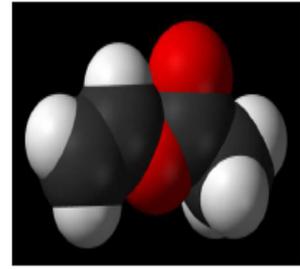
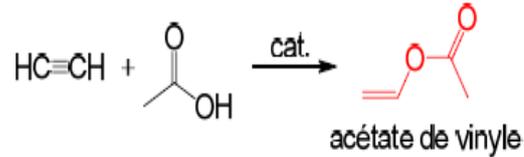


## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

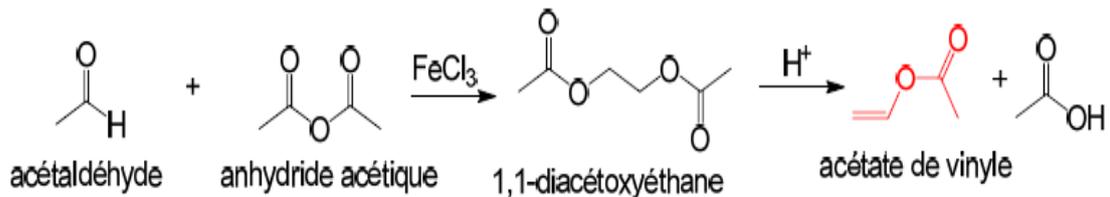
### ❖ Acétate de vinyle (AVM)

- Synthèse de l'AVM selon trois procédés industriels:

#### 1) Addition d'AcOH à l'acétylène (catalyse au Hg(OAc)<sub>2</sub>)



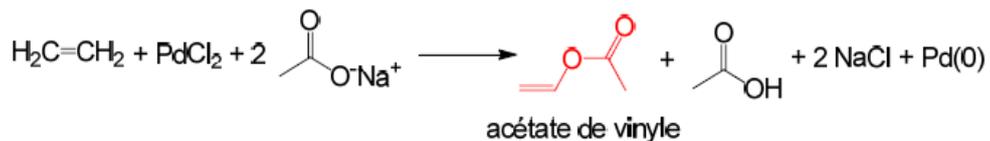
#### 2) Réaction de l'acétaldéhyde avec l'Ac<sub>2</sub>O puis élimination d'AcOH



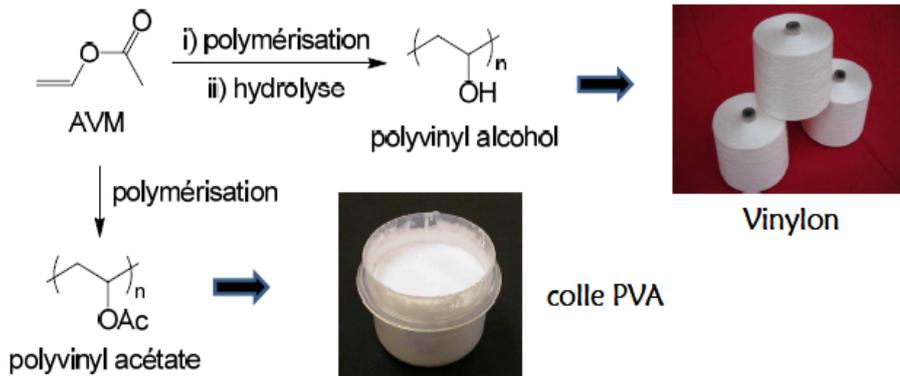
\* 2 voies précédentes sont très peu exploitées

## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

### 3) Acétoxylation de l'éthylène catalysé par Pd(II)



- Ré-oxydation de Pd(0) en Pd(II) par O<sub>2</sub> permet la catalyse
- AVM: monomère pour la synthèse d'alcool polyvinylique (PVA)

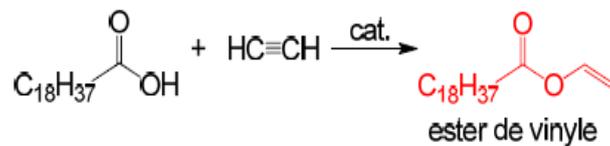


## 2.9. Composés vinyliques halogénés ou oxygénés

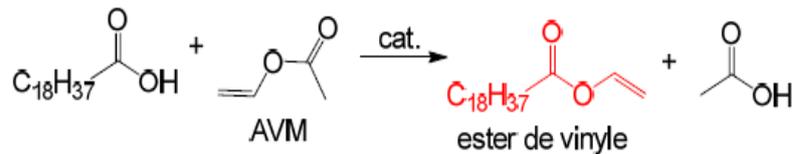
### ❖ Esters vinyliques d'acides carboxyliques supérieurs

- Molécules utilisées dans de nombreux **co-polymères plastiques**
- Procédés d'estérification des acides carboxyliques (2):

#### 1) Addition d'acétylène sur les acides (catalyseurs = HgO/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



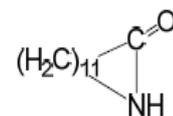
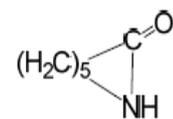
#### 2) Transvinylation des acides (catalyse Hg(OAc<sub>2</sub>))



## 2.10. Constituants des polyamides

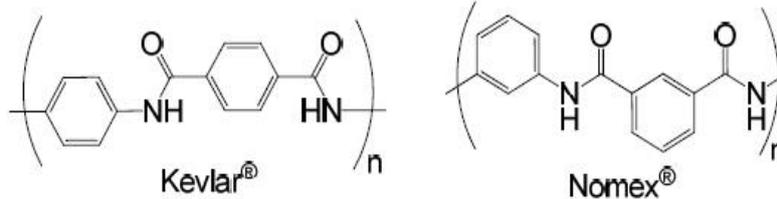
- Polyamides proviennent:
  - 1) Polycondensation de **diamines** avec des **diacides carboxyliques**
  - 2) Polycondensation des **aminoacides**
  - 3) Polymérisation des **lactames** par ouverture du cycle
- Structures en **motifs CONH en alternance avec des chaînes CH<sub>2</sub>**
- Polyamides décrits par un code basé sur le substrat de départ  
*Nbre de chiffres = Nbre de constituants;*  
*Valeur des chiffres = Nbre d'atomes de C dans les constituants*

Nylon	Substrat	Formule
6	hexano-6-lactame	lactame 6 C
6,6	HMDA + acide adipique	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
6,10	HMDA + acide décanedioïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
6,12	HMDA + acide-dodécanedioïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
11	acide 11-aminoundécanoïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
12	acide 12-aminododécanoïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH ou lactame 12 C



## 2.10. Constituants des polyamides

- Polyamides utilisés principalement dans la **synthèse de fibres pour les vêtements et les tapis et les thermoplastiques**
- Polyamides aromatiques (**aramides**) ont pris de l'importance dernièrement



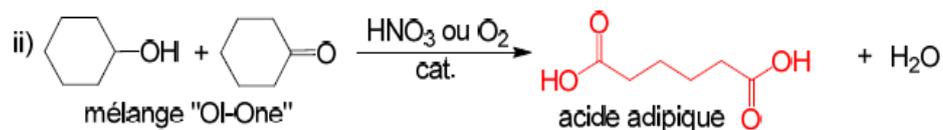
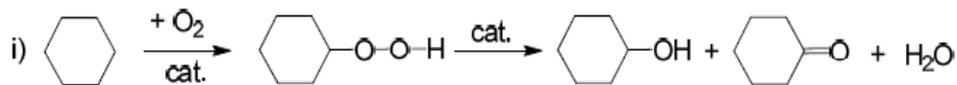
- Fibres résistantes au feu, au froid, isolant électrique, gilet pare-balles



## 2.10. Constituants des polyamides

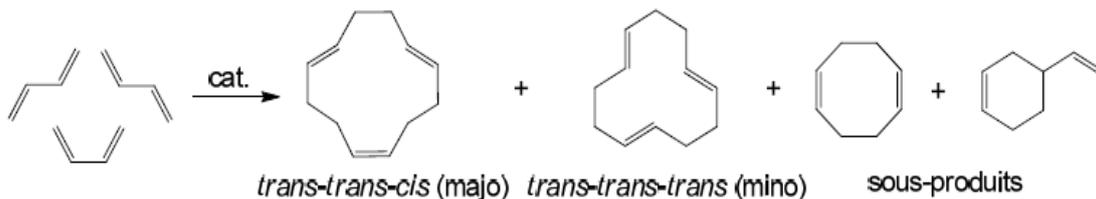
### ❖ Acide adipique

- **Synthèse par oxydation du cyclohexane (2 étapes)**



### ❖ Acide dodécanedioïque

- Cyclodéca-1,5,9-triène (CDT) est le produit de départ pour la synthèse
- **Synthèse du CDT par trimérisation du butadiène (catalyse au Ni(0))**



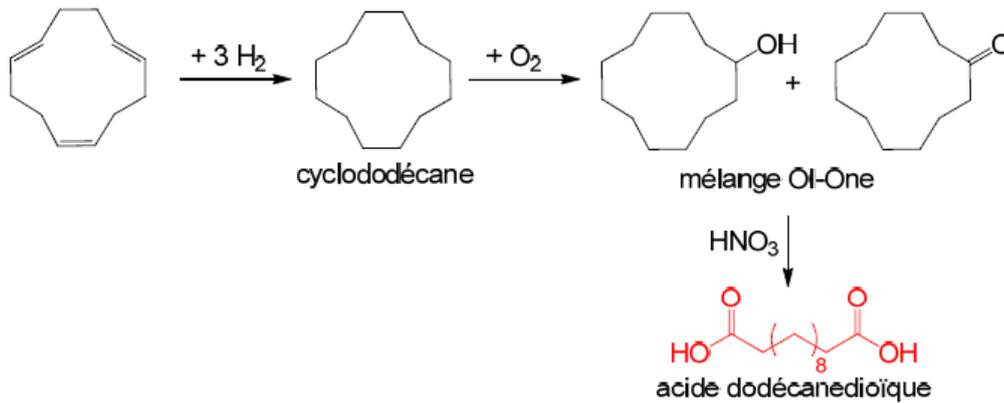
## 2.10. Constituants des polyamides

- Synthèse de l'acide dodécanedioïque à partir du CDT (3 étapes)

### 1) Hydrogénation du CDT en cyclododécane

### 2) Oxydation du cyclododécane par l'air

### 3) Oxydation du mélange Ol-One avec $\text{HNO}_3$

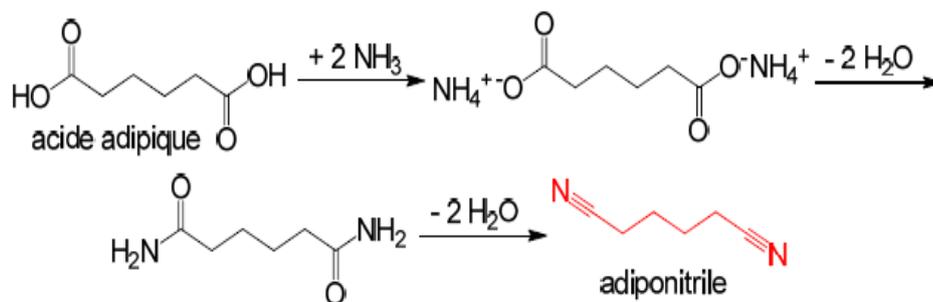


## 2.10. Constituants des polyamides

### ❖ Adiponitrile

- Toutes les méthodes industrielles de fabrication de l'hexane-1,6-diamine (hexaméthylènediamine, HMDA) dérivent de l'adiponitrile
- Procédés industriels de synthèse de l'adiponitrile (4):

### 1) Amination déshydratante de l'acide adipique ( $\text{C}_6 + 2 \text{ N}$ )





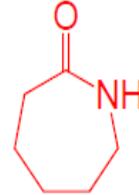
## 2.10. Constituants des polyamides

### ❖ ε-Caprolactame

- L'hexano-6-lactame ou l'amide cyclique de l'acide aminocaproïque ou l'ε-caprolactame est le lactame le plus important sur le plan industriel

- Utilisé principalement à la synthèse du nylon-6 (Perlon®)

- Procédés de fabrication peuvent être divisés en 2 groupes:



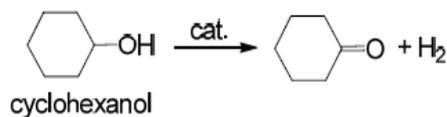
#### A) Voie oxime de la cyclohexanone; B) Autres procédés

- Synthèse classique de l'hexano-6-lactame (3 étapes)

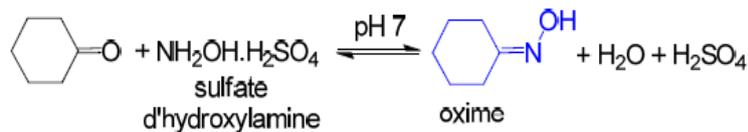
1. Synthèse de la cyclohexanone
2. Oximation de la cyclohexanone par l'hydroxylamine
3. Réarrangement de Beckmann de l'oxime en hexano-6-lactame

## 2.10. Constituants des polyamides

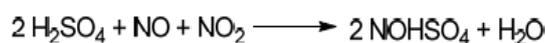
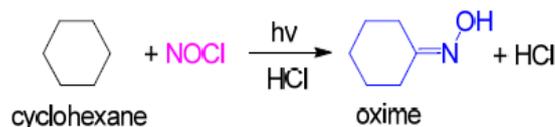
### 1) Synthèse de la cyclohexanone (voir synthèse acide adipique)



### 2) Oximation de la cyclohexanone

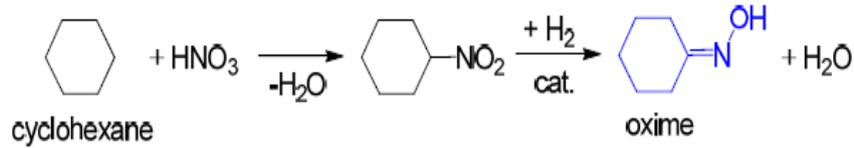


- Procédé PNC: photonitration du cyclohexane

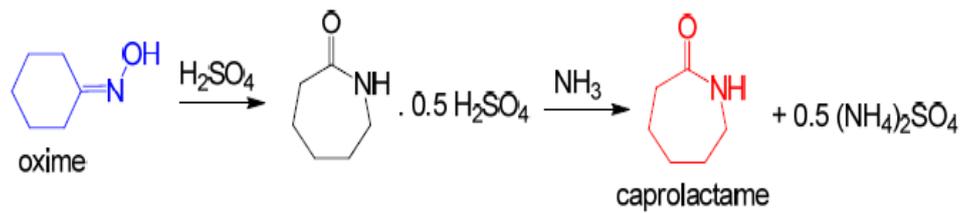


## 2.10. Constituants des polyamides

- Procédé Nixan: Nitrocyclohexane



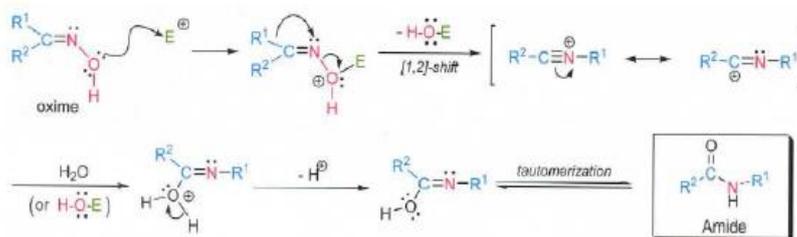
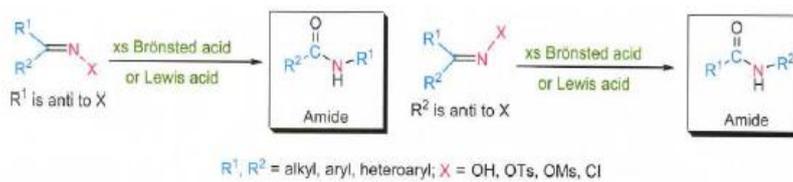
### 3) Réarrangement de Beckmann de l'oxime



- Conversion des aldoximes et cétoximes en amides correspondants sous conditions acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ , etc.)
- Réaction à haute température, non-catalytique

## 2.10. Constituants des polyamides

- Stéréochimie et mécanisme du « réarrangement de Beckmann »



Ernst Otto Beckmann  
(1853-1923)

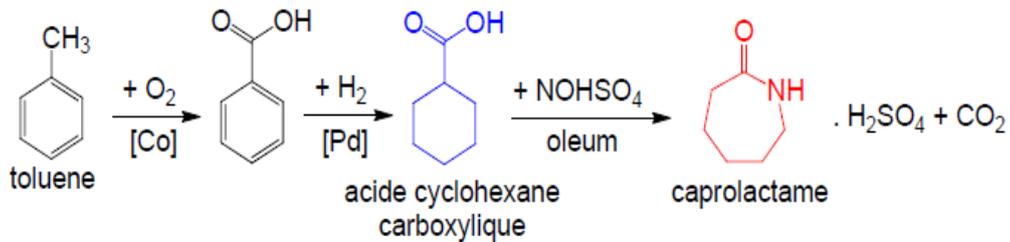
- Application en synthèse totale:



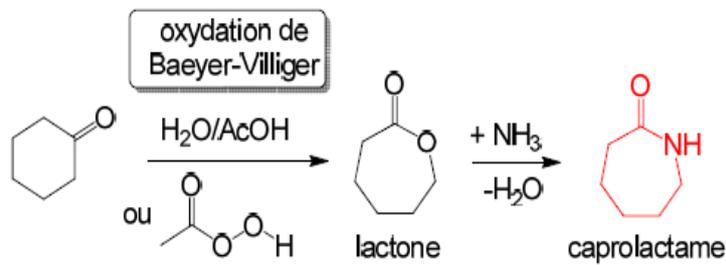
## 2.10. Constituants des polyamides

- Autres procédés de fabrication de l' $\epsilon$ -caprolactame:

### 1) Procédé Snia Viscosa: acide cyclohexanecarboxylique

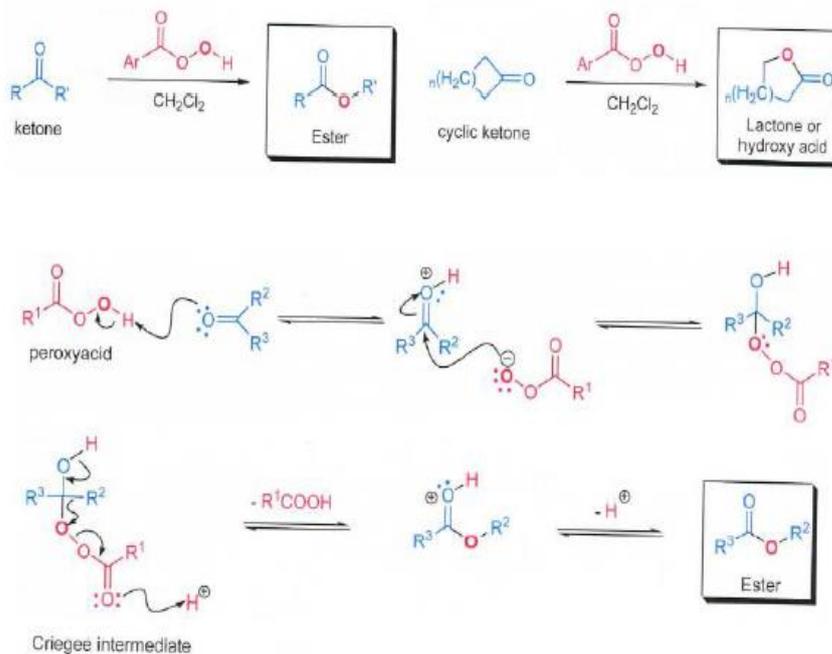


### 2) Procédé UCC: hexano-6-lactone



## 2.10. Constituants des polyamides

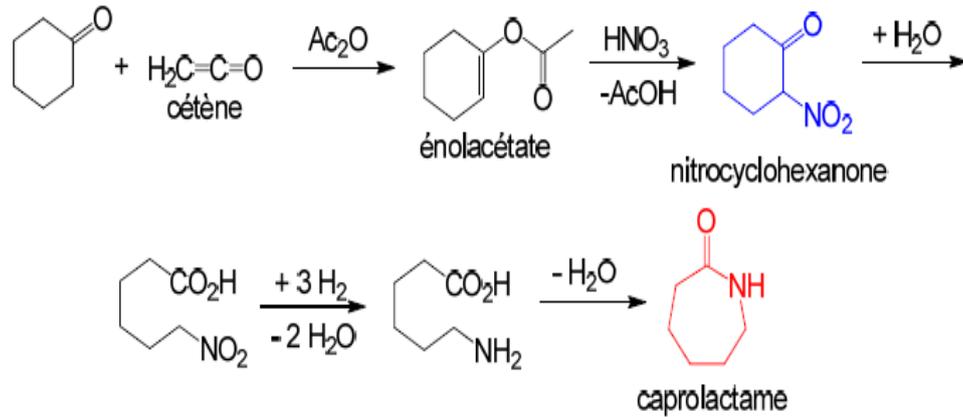
- Mécanisme de l'oxydation de Baeyer-Villiger



Adolf von Baeyer  
(Nobel de chimie 1905)

## 2.10. Constituants des polyamides

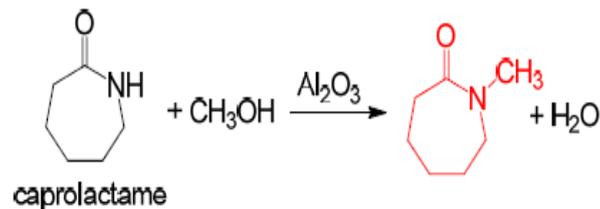
### 3) Procédé Techni-Chem (USA): 2-nitrocyclohexanone



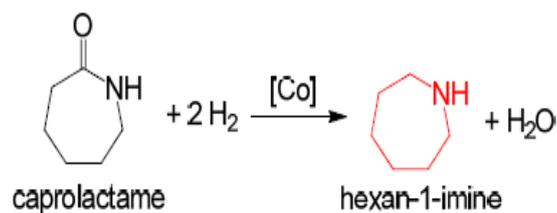
- Avantage: pas de sous-produits
- Désavantage: prix élevé du cétène

## 2.10. Constituants des polyamides

- Utilisations de l' $\epsilon$ -caprolactame (mis à part le nylon):
- Synthèse de la *N*-méthylhexano-6-lactame (extractant pour aromatiques)

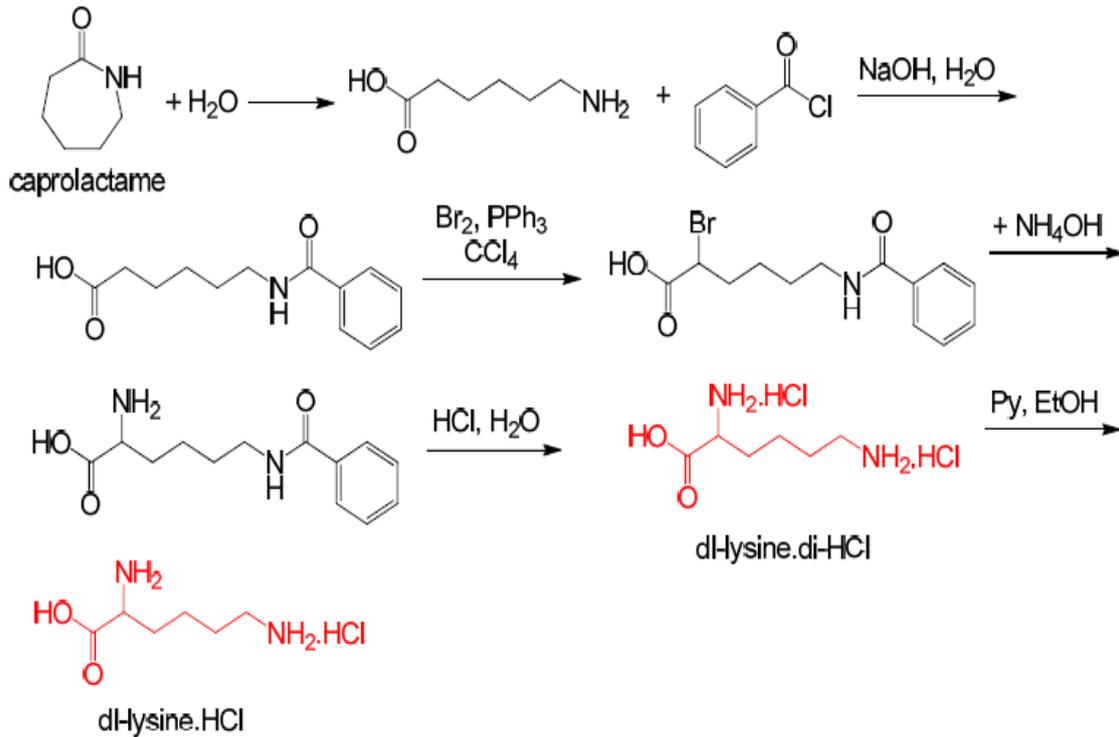


- Procédé Mitsubishi Chemical: synthèse de l'hexan-1-imine (intermédiaire pour produits pharmaceutiques et pesticides)



## 2.10. Constituants des polyamides

- Synthèse de la DL-lysine: acide aminé essentiel

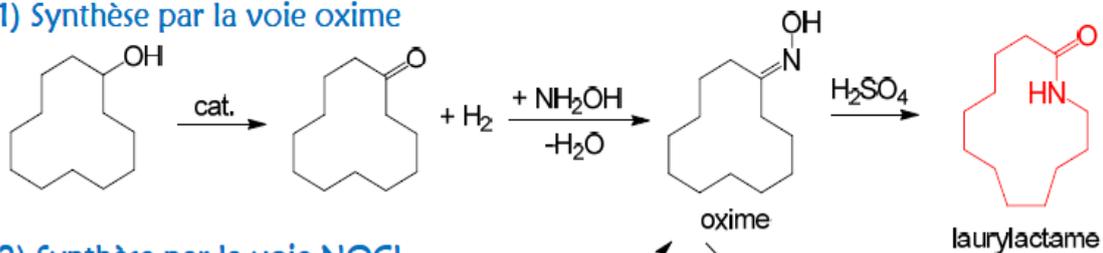


## 2.10. Constituants des polyamides

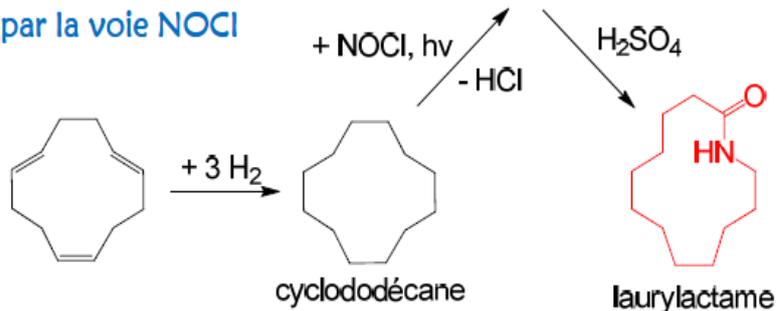
### ❖ Laurylactame

- Dodécano-12-lactame (laurylactame) est le monomère du nylon-12
- Voies de synthèse du laurylactame (3 étapes similaires à ε-caprolactame)

#### 1) Synthèse par la voie oxime

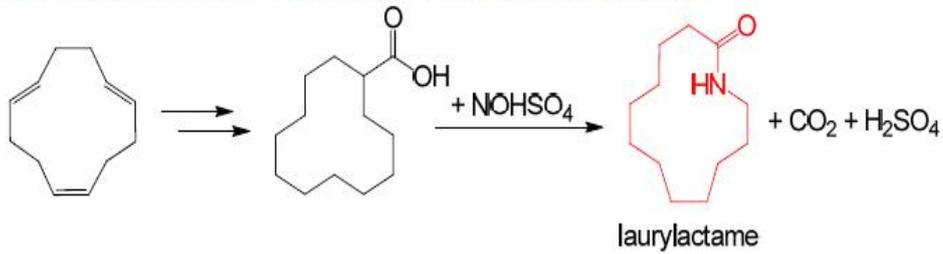


#### 2) Synthèse par la voie NOCl



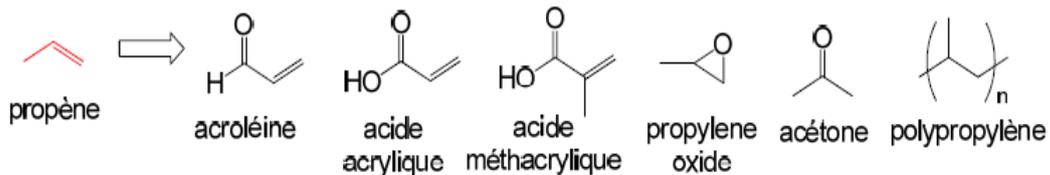
## 2.10. Constituants des polyamides

### 3) Procédé Snia Viscosa: acide cyclododécanecarboxylique



## 2.11. Produits dérivés du propène

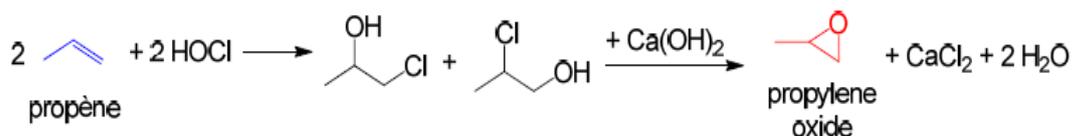
- Après l'éthylène, le **propène** est la 2<sup>e</sup> matière première d'importance pour la production de composés organiques:



### ❖ Oxyde de propylène

- Voies de synthèse industrielle (>3)

#### 1) Voie Chlorhydrine

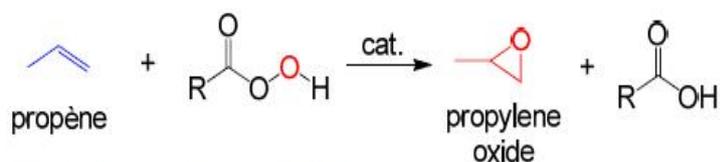


- Double rôle du  $\text{Ca(OH)}_2$ : neutralisation de HCl et déshydrochloration

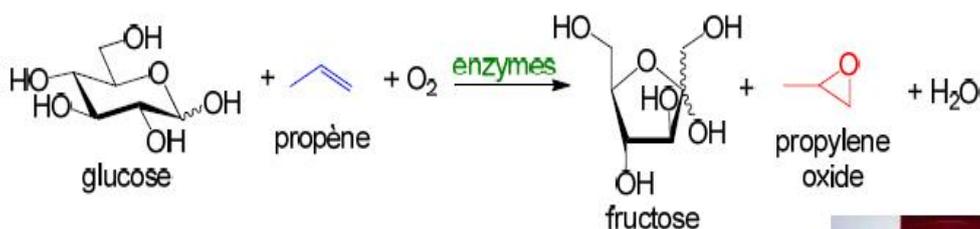


## 2.11. Produits dérivés du propène

### 2) Oxydation indirecte (époxydation)



### 3) Procédé Cetus: biosynthèse du 1,2-époxypropane



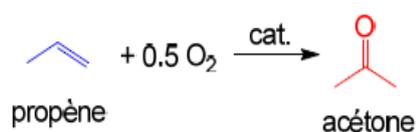
### ❖ Acétone

- Produit de départ de nombreux intermédiaires
- Trois voies principales de synthèse

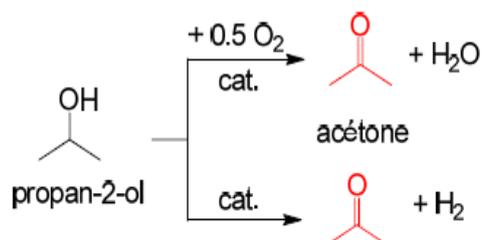


## 2.11. Produits dérivés du propène

### 1) Procédé Wacker-Hoechst: oxydation directe du propène



### 2) Déshydrogénation oxydante du propan-2-ol

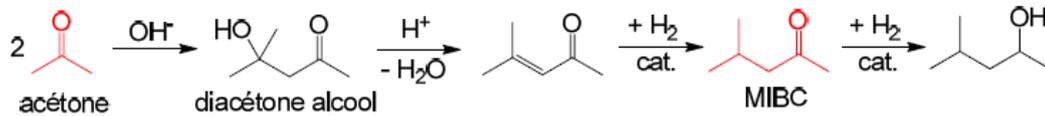


### 3) Co-production dans le procédé Hock du phénol (voir 1.3.12)

## 2.11. Produits dérivés du propène

- Synthèse de la 4-méthylpentan-2-one (méthylisobutylcétone, MIBC) à partir de l'acétone (3 étapes):

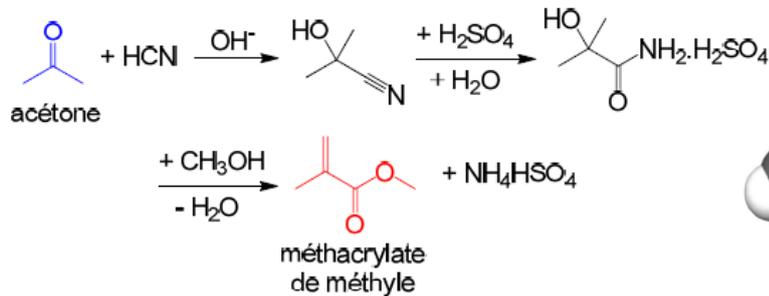
1) Aldolisation (basique); 2) Déshydratation (acide); 3) Hydrogénation



### ❖ Acide méthacrylique et esters

- Voie de synthèse en 3 étapes:

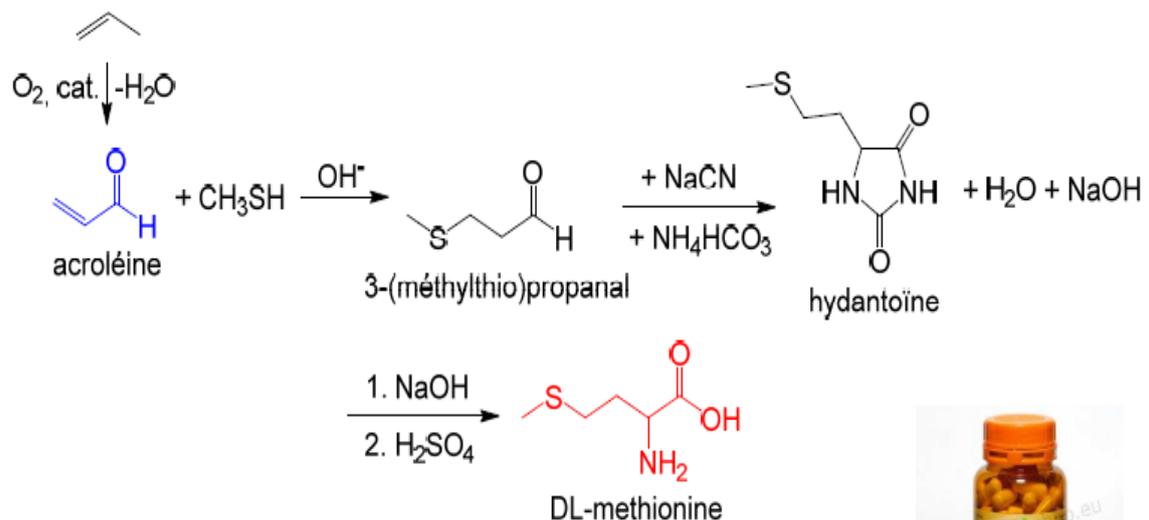
1) Addition de HCN; 2) Hydrolyse, déshydratation; 3) estérification



## 2.11. Produits dérivés du propène

- Synthèse de la méthionine (acide DL-2-amino-4-(méthylthio)butyrique)

- Acide aminé essentiel pour la biosynthèse des protéines, utilisé comme additif alimentaire dans la farine de soya



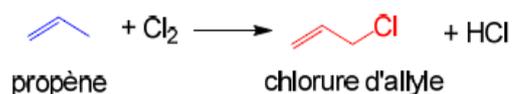
- Isomère D est converti en isomère L dans l'organisme



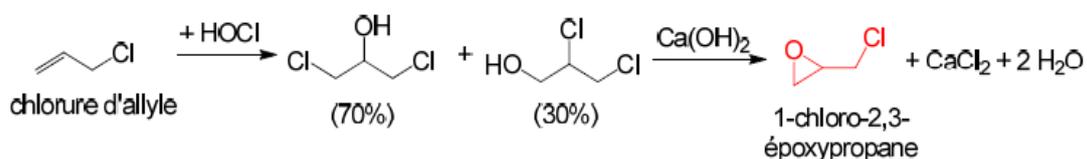
## 2.11. Produits dérivés du propène

### ❖ Chlorure d'allyle

- Un seul procédé industriel, d'autres en développement
- **Procédé Shell (1936): chloration radicalaire « à chaud » du propène**



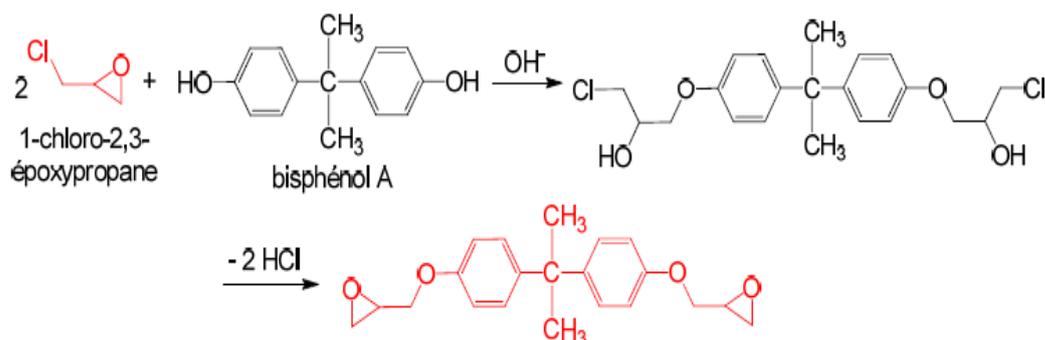
- Principalement utilisé pour la synthèse du **1-chloro-2,3-époxypropane**



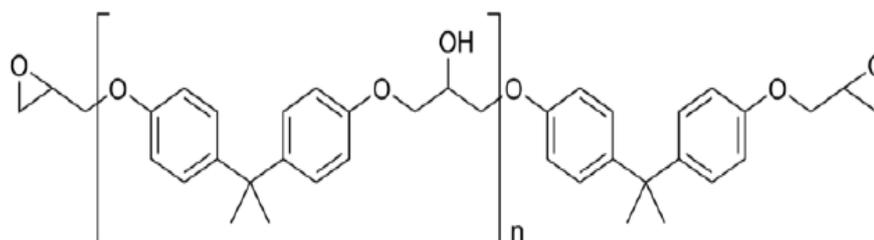
- 1-Chloro-2,3-époxypropane utilisé pour la fabrication des **éthers glycidiques du bisphénol A**, précurseur des résines époxy

## 2.11. Produits dérivés du propène

- **Synthèse des éthers glycidiques du bisphénol A**



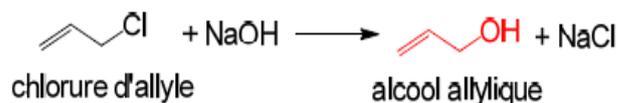
- Ethers obtenus peuvent continuer de réagir avec le bisphénol A pour conduire à des **molécules de masses moléculaires élevées (résines époxy)**



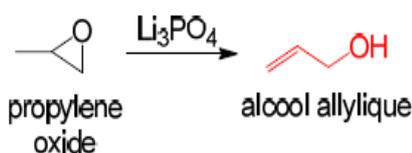
## 2.11. Produits dérivés du propène

### ❖ Alcool allylique et esters

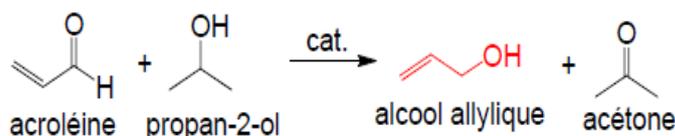
- Nombreuses voies de synthèse industrielle
- Procédés Shell et Dow: hydrolyse alcaline du chlorure d'allyle



- Procédé BASF-Wyandotte: isomérisation de l'oxyde de propylène

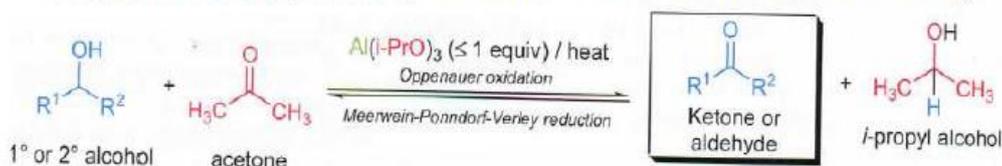


- Hydrogénation de l'acroléine (Oppenauer oxidation)

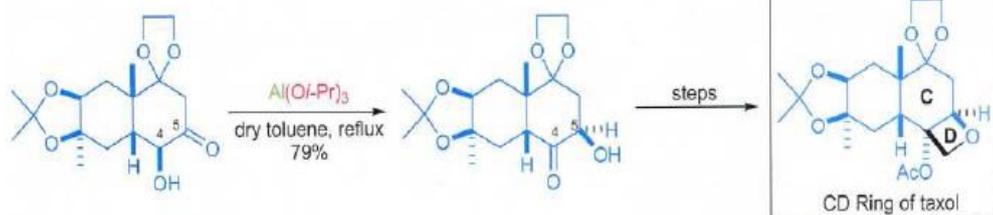
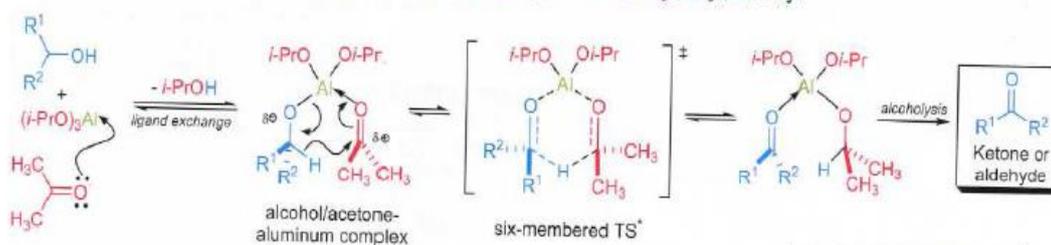


## 2.11. Produits dérivés du propène

### - Oxydation de Oppenauer (réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley) -

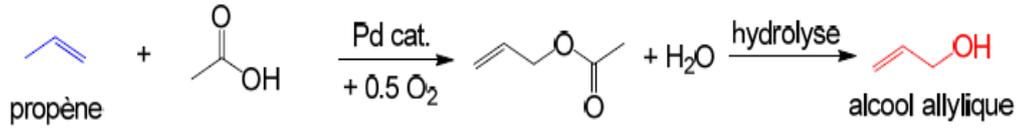


$\text{R}^1 = \text{alkyl, aryl, alkenyl}; \text{R}^2 = \text{H, alkyl, aryl, alkenyl}$

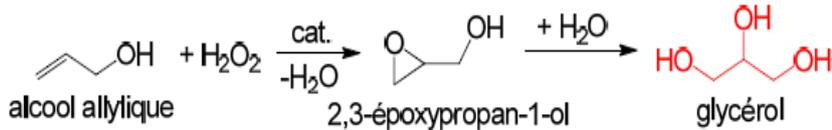


## 2.11. Produits dérivés du propène

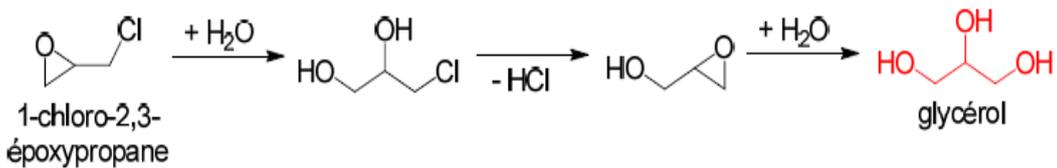
- Hydrolyse de l'acétate d'allyle



- Alcool allylique est utilisé, entre autres, pour la préparation du glycérol

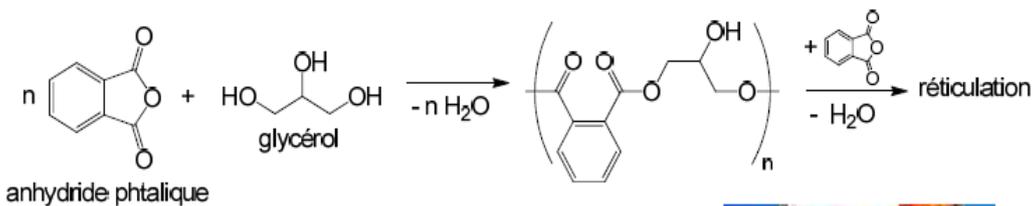


- Glycérol peut être aussi préparé à partir du 1-chloro-2,3-époxypropane



## 2.11. Produits dérivés du propène

- Demande élevée en glycérol:** détergents synthétiques, agent d'humidification, antigel, additif, etc.
- Comme « triol » pour des réactions nécessitant des composés multifonctionnels, *i.e.* résines alkydes



- Résines alkydes sont des matières premières de l'industrie des peintures et des vernis

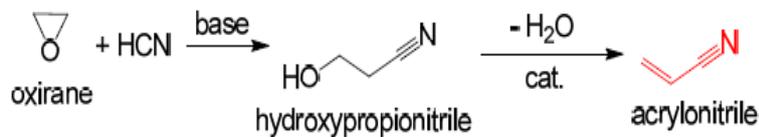


## 2.11. Produits dérivés du propène

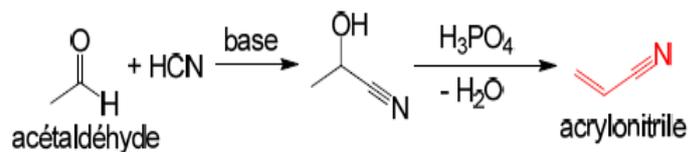
### ❖ Acrylonitrile

- Nombreuses applications comme monomère, co-monomère dans les thermoplastiques, élastomères, résines et fibres synthétiques
- Voies de synthèse industrielle de l'acrylonitrile (>3)

#### 1) Voie oxirane: addition de HCN et déshydratation

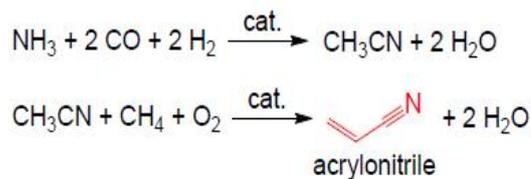


#### 2) Voie acétaldéhyde: addition de HCN et déshydratation



## 2.11. Produits dérivés du propène

#### 3) Procédé Monsanto: à partir de gaz de synthèse et de NH<sub>3</sub>



- 2<sup>e</sup> étape: méthylation oxydante
- Produits finis utilisant l'acrylonitrile



Fibres acryliques



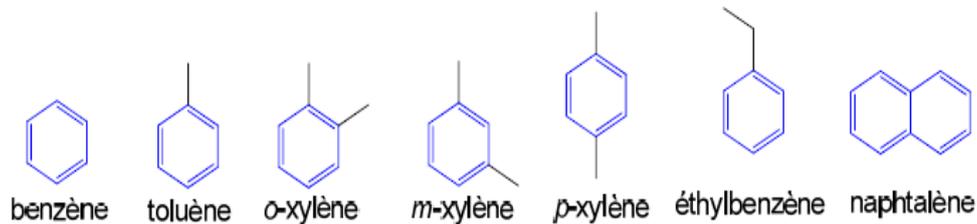
Plastiques SAN



Caoutchouc nitrile

## 2.12. Composés aromatiques

- Produits-clés de la chimie des aromatiques:



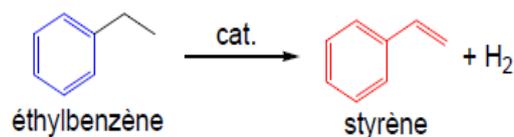
- Principaux procédés de fabrication des aromatiques:

- 1) Synthèse possible à partir de petites molécules (non-viable économiquement)
- 2) Séparation directe à partir de charbon ou de pétrole brut (peu utilisée)
- 3) Production actuelle: à partir de charbon ou pétrole brut par voies thermiques ou catalytiques suivies d'une séparation (reformage, vapocraquage, voir 1.2)

## 2.12. Composés aromatiques

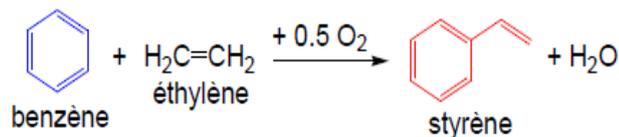
### ❖ Styrène

- Principale voie d'accès: **déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène**

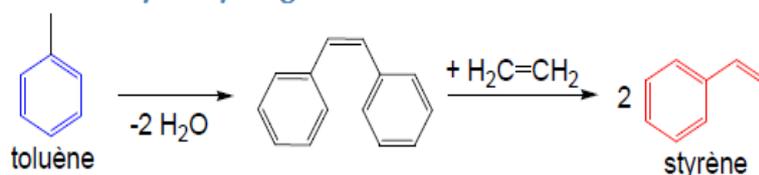


- Autres voies industrielles:

#### 1) Oxyalkylation

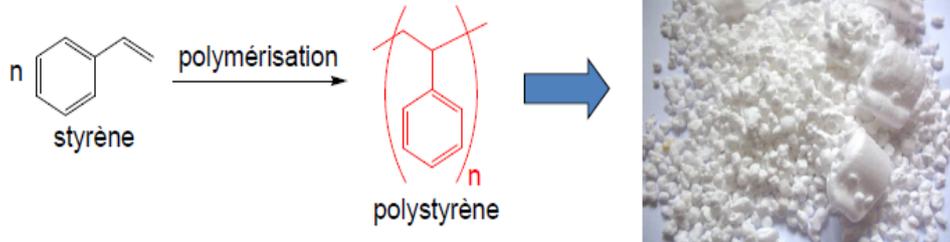


#### 2) Dimérisation oxydéshydrogénante du toluène suivie d'une métathèse



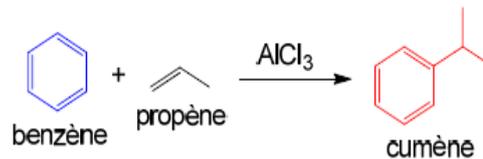
## 2.12. Composés aromatiques

- Principale utilisation du styrène: **polystyrène** (thermoplastiques, élastomères, résines thermoformables, etc.)



### ❖ Cumène

- Synthèse du cumène ou isopropylbenzène (IDEM à l'éthylbenzène):

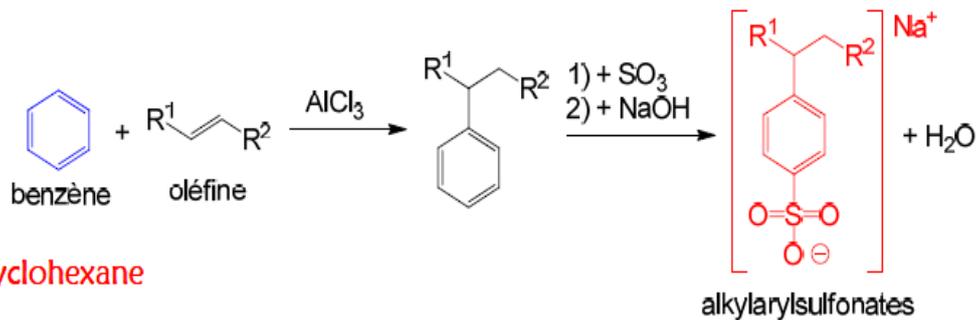


- Utilisations du cumène: **synthèse du phénol** (procédé Hock), mélange avec l'essence pour **augmenter l'indice d'octane**

## 2.12. Composés aromatiques

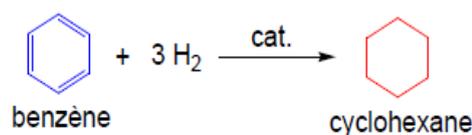
### ❖ Alkylbenzènes supérieurs

- Servent à la fabrication des **alkylarylsulfonates** (détergents anioniques)



### ❖ Cyclohexane

- Synthèse par hydrogénation du benzène

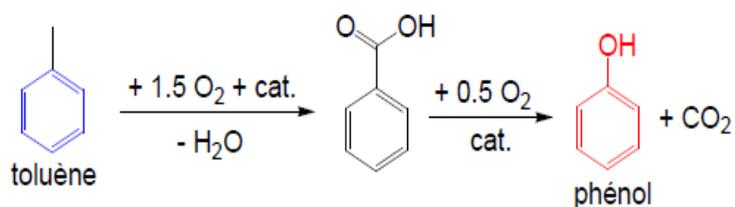


- Utilisations du cyclohexane: **précurseur du mélange one/ol**, HMDA et acide adipique

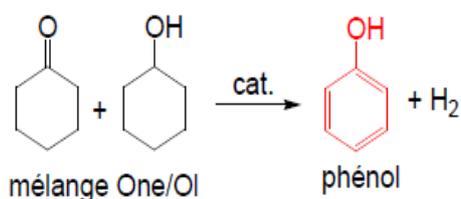


## 2.12. Composés aromatiques

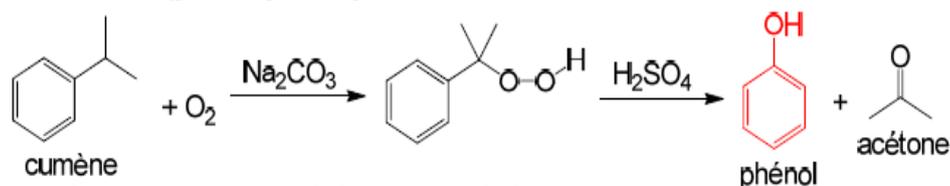
### 3) Voie toluène-acide benzoïque (procédé Dow et California Research)



### 4) Voie one/ol par déshydrogénation (procédé Scientific Design)



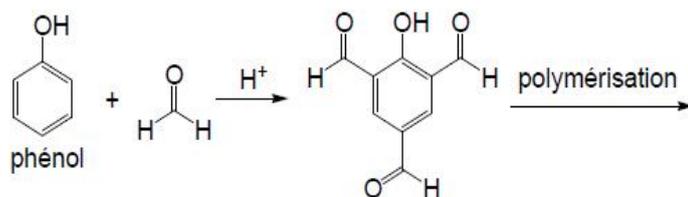
### 5) Procédé Hock (plus répandu)



- Oxydation du cumène suivie d'une scission en phénol et acétone

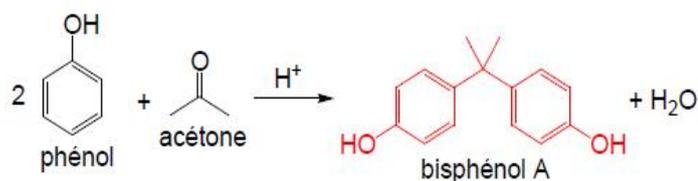
## 2.12. Composés aromatiques

- Utilisations du phénol: **résines phénoliques** (bakélite, novolacs)



Carrosserie en bakélite

- Fabrication du bisphénol A



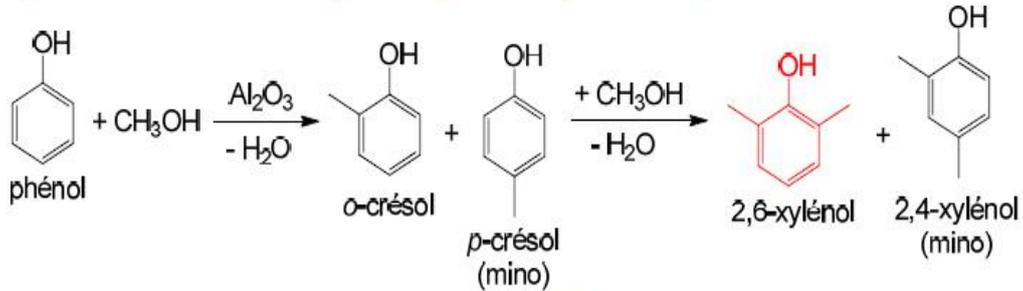
Plastiques alimentaires

- Largement utilisé dans résines et thermoplastiques

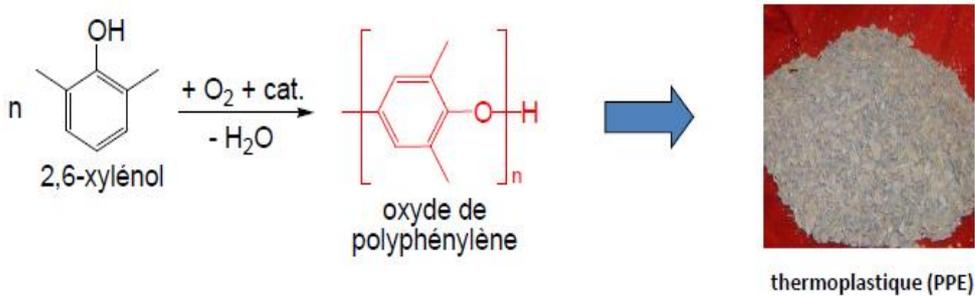
\* **Effets toxiques potentiels** sur le cerveau et prostate des bébés et foetus!

## 2.12. Composés aromatiques

- Synthèse des crésols et xylénols par méthylation du phénol



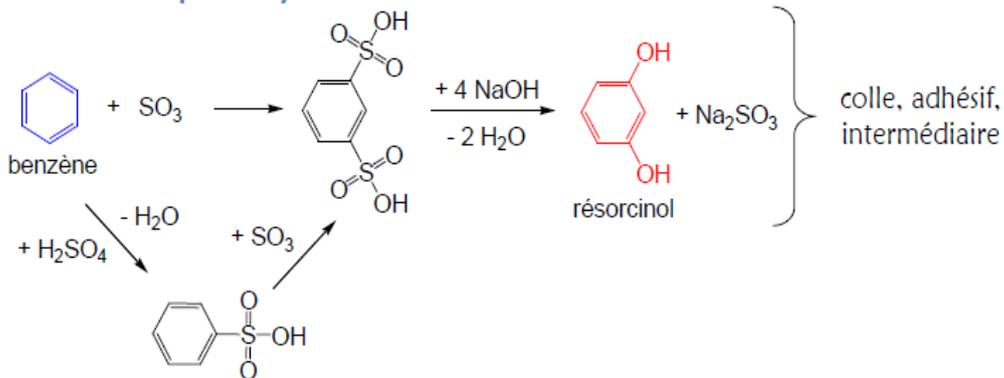
- O-Crésol utilisé comme précurseur d'herbicides et d'insecticides
- Xylénol dans la fabrication de l'oxyde de polyphénylène (PPE)



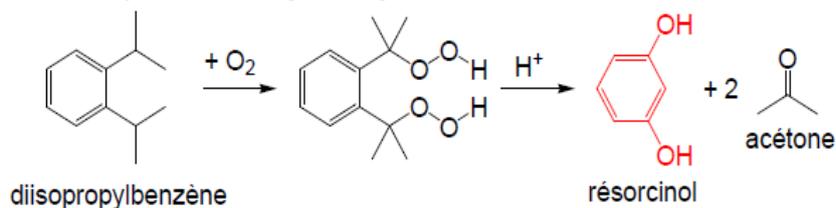
## 2.12. Composés aromatiques

### ❖ Dihydroxybenzènes

- Voie classique de synthèse du réSORCINOL

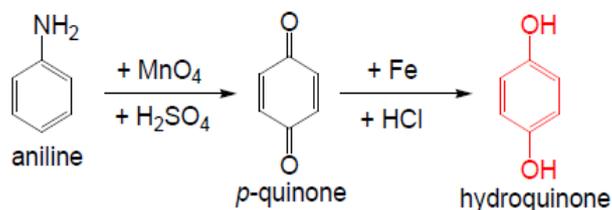


- Procédé Hock (similaire au phénol)

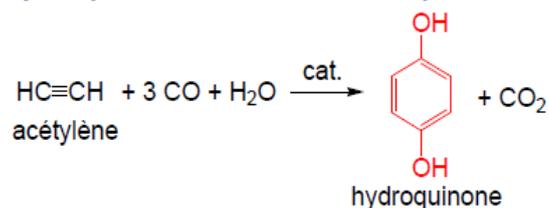


## 2.12. Composés aromatiques

- Synthèse de l'**hydroquinone** par oxydation/réduction de l'aniline



- Procédé Reppe par cyclocarbonation de l'acétylène



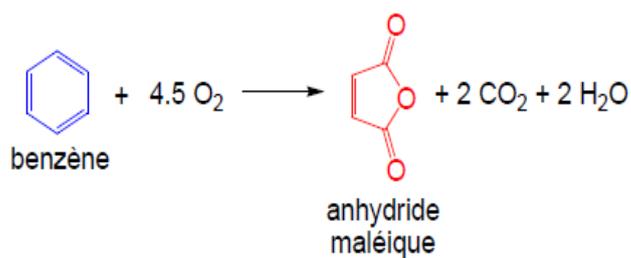
- Utilisations de l'hydroquinone: agent de blanchiment pour la peau, développement photographique

## 2.12. Composés aromatiques

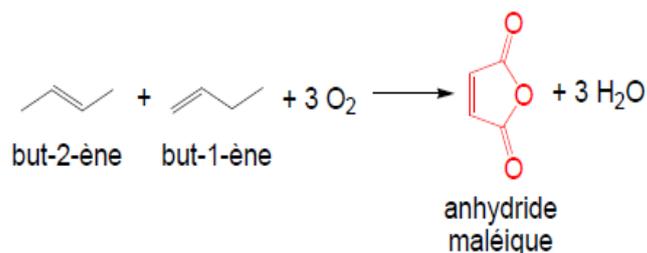
### ❖ Anhydride maléique

- Voie de synthèse industrielle de l'anhydride maléique (2):

#### 1) Oxydation du benzène (catalysée par $\text{V}_2\text{O}_5$ )



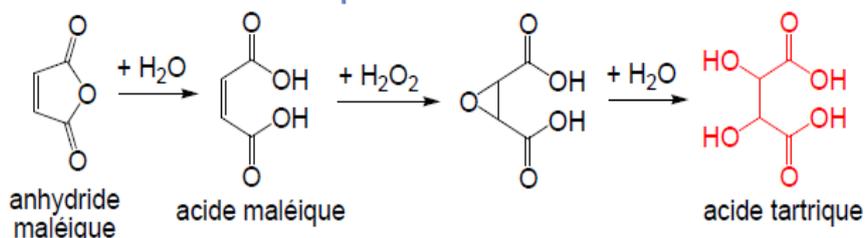
#### 2) Oxydation du butène (catalysée par $\text{V}_2\text{O}_5$ )



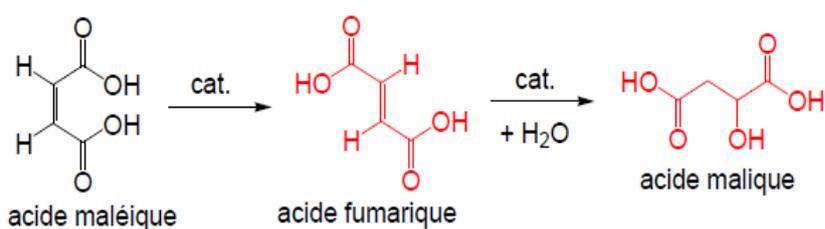
## 2.12. Composés aromatiques

- Produits issus de l'anhydride maléique

- Synthèse de l'acide DL-tartrique



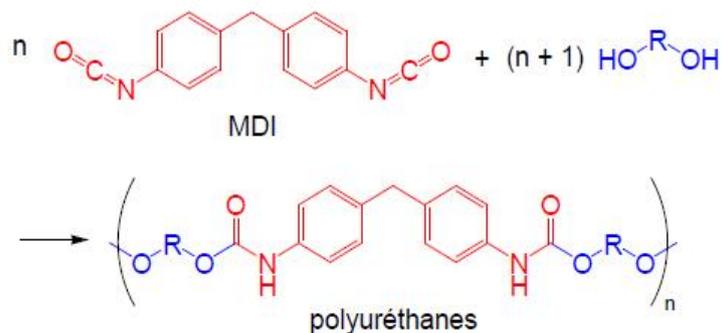
- Conversion de l'acide tartrique en acides fumarique et malique



- Utilisations de l'acide tartrique: cachets contre indigestions et maux de tête, additif alimentaire (E334) comme antioxydant et régulateur de pH

## 2.12. Composés aromatiques

### ❖ Diisocyanates



- **Polyuréthanes:** mousses souple et rigide, enduits, fibres Spandex®, cuir synthétique, caoutchouc synthétique, colorants, peintures, colles



# LA PEINTURE

## COMPOSITION SCHEMATIQUE D'UNE PEINTURE



**I -LES PIGMENTS (COLORANTS) ET LA CHARGE** Ils apportent la couleur à la peinture et donnent également de l'opacité (il a une propriété de protection, car grâce à son opacité il protège des U.V. qui ont tendance à détériorer la peinture) et de la densité à l'ensemble. Les pigments restent l'appellation usitée pour les produits dit "naturelles", on préfère les appeler "colorants".

Les composants (**zinc, chrome**) donnent la qualité "**antirouille**", par la forme lamellaire de certaines molécules de pigments (**structures en forme de lamelle comme les écailles du poisson**) il peut renforcer le feuill aux **intempéries**. D'autres pigments apportent la faculté "**ignifugeante**" (**qui ne peut pas brûler**) aux peintures, la résistance aux **agressions (de type abrasion)**, et confère même des valeurs **d'imperméabilité (pour l'extérieur)** ou au contraire de perméabilité à la vapeur d'eau (*pour l'intérieur*). La finesse du broyage des pigments, apportera différentes valeurs à la peinture

Dans le milieu de la fabrication des peintures industrielles, on utilise plusieurs type de pigments selon leurs origines, des oxydes métalliques (*la plus part sont blanc*) les minéraux (*terres et ocres*), et les composés organiques et organo-métalliques, (*les plus utilisés de nos jours*).

**a). OXYDE DE ZINC** (il a été le pigment le plus utilisé, mélangé à l'huile de lin, il donne le blanc de zinc. Il a été utilisé aussi dans la fabrication des enduits gras),

**b). DIOXYDE DE TITANE** (beaucoup plus blanc que le zinc),

**c). ALUMINIUM** (ayant une structure lamellaire, *telle des écailles de poissons*, il confère cet aspect métallique), *jaune de cadmium, le magnifique bleu de cobalt pour les artistes.*

Selon leur cuisson au four, on peut obtenir de l'ocre jaune à l'ocre rouge. Insensible aux fonds alcalin, ils sont la base de toutes les peintures minérales.

d). **Il y a la craie.** Il est le pigment utilisé dans les peintures à la colle, concurrencée par les peintures vinyliques. La craie (*ou carbonate de calcium*) est très employée comme charge, car peu coûteuse.

La dernière grande famille est aussi la plus utilisée aujourd'hui. **Les pigments de synthèse,**

## **II. LA CHARGE** (différents minéraux)

La charge confère à l'ensemble une qualité **mécanique** au feuil (*résistance à l'abrasion, au frottement etc*) elle ajoute aux peintures des propriétés telles que la microporosité, de la matité ainsi qu'une résistance aux Ultraviolets.

- a) **L'ARDOISE**, d'une dureté incroyable, est principalement utilisé dans les peintures de sols
- b) **LA BARYTINE**, d'une grande blancheur et d'une densité élevée
- c) **LA CRAIE**, (blanc de Meudon, d'Espagne, ou tamisé) de son petit nom le carbonate de calcium. Sa structure est extrêmement poreuse, c'est pour cette raison qu'on le retrouve principalement dans les enduits, mais en revanche, fragilise le feuil de peinture.
- d) **LA DOLOMIE** (*qui doit son nom à Déodat Gratet de Dolomieu, géologue Français du XVIIIe*) plus dure que la craie, elle est utilisée dans les peintures mat
- e) **LE LITHOPONE**, d'une grande blancheur, d'un haut pouvoir couvrant et d'un faible prix, on le retrouve dans nos peintures intérieures.
- f) **LE MICA** est plus ou moins identique au talc
- g) **LE TALC**, donne de la souplesse, très mat et a des qualités de protection à l'eau

**III. LE LIANT** Il sert à homogénéiser les dits "ingrédients" mais il est également, l'élément "filmogène" de la peinture. En d'autres termes, il constitue le "film" (*le feuil*) de la peinture. Le liant subit des modifications chimiques et physiques qui transforment la peinture en feuil (*en peinture solide*). il assure l'adhérence de la peinture au support (*ce qui signifie que sans lui, les pigments et le diluant seuls, ne tiendraient pas sur un mur) (oui ou sur un plafond...)*

Il apporte son élasticité au feuil, autrement en séchant, il casserait littéralement.

Il donne son nom à la future peinture, **on ne dit plus peinture à l'huile ou à l'eau, mais peinture à liant glycérophthalique**, vinylique, polyuréthane, siloxane, alkyde etc,

**Les liants de synthèse** étant utilisés un peu moins souvent que les 5 précédents sont :

le **méthylcellulose** (*utilisé notamment dans la fabrication d'enduit à la chaux, mais aussi de colle à papier peints*).

**l'époxydique** (*peinture de sol appelée "epoxy", souvent utilisé en adjuvant avec le brai, sorte de liant, il est reconnu comme étant un formidable cancérigène !!!*).

le **polyuréthane**, nul doute que tu aies déjà entendu parlé de ce liant de synthèse, très dur et très brillant, il est utilisé pour les peintures de sols, pour les sols demandant une désinfection alors qu'il est composé principalement de solvants toxiques pour la santé !!!

**L'alkyde-uréthane** qui a le même emploi que les alkydes glycéro, surtout en vernis, très bonne résistance au lavage, mais a une odeur persistante après séchage ! autant dire que tu va dormir les fenêtres ouvertes plus d'une nuit, **liant à base de matériaux fossiles** (*comme le goudrons, bitume, asphalte, brai*) il est toujours de couleur noir, il résiste cependant aux acides et reste imperméable, il est utilisé pour la protection d'ouvrage enterrés (*cave, soubassements de façades*), en adjuvant au résine époxy, pour peinture de sol et en peinture anticorrosion entre autres. Inutile de préciser que ses vapeurs sont toxiques !

**Le caoutchouc** (*ou élastomère*) qui résiste lui aussi aux acides est imperméable. On le retrouve dans les peintures hydrofuges ainsi que dans la colle néoprène, séchage aussi rapide, qu'il est hautement inflammable.

**L'urée formol amnioplaste** est d'une dureté incroyable, il adhère très bien sur le bois, et est utilisé dans les vernis pour parquet, car très résistant au frottement, il a cependant une forte odeur persistante.

**Formo-phénolique** le même que le liant précédent, il est utilisé pour le vernissage de parquet, car il a une grande résistance au frottement vu sa dureté, mais une odeur tenace et excessive rend son utilisation très inconfortable.

**La colle amylicée** (Elle était extrait des amidons de blé, de fécule (*la fameuse peinture à la patate ;*), de dextrose (*fait partie des glucides, il est extrait de l'amidon de maïs*), de riz, souvent renforcée par des résines vinyliques).

**L'huile de lin**, rendant le feuil d'une grande "souplesse", confère à la peinture, un temps de séchage assez long.

**Cire d'abeille et paraffines**, liant de toute brillance, ultra transparent il reste pourtant difficile à recouvrir

Il existe une dernière famille de liant, dit "**liants minéraux**", qui seront utilisés dans la fabrication d'enduit à la chaux par exemple, car la chaux reste le liant des stucs et autres enduits à base minérale et écologique. Il y a également le silicate alcalin et le ciment.

**IV- LES DILUANTS et SOLVANTS** Ils donnent la viscosité nécessaire et facilite l'application de la peinture. Le solvant intervient dans la fabrication de la peinture, tandis que le diluant, qui lui , est aussi parfois, incorporé dans la fabrication, est d'un usage plus usuel pour le peintre, puisqu'il facilitera l'application ou sera nécessaire au nettoyage du matériel.

**LES SOLVANTS** Il est l'élément volatile qui a la propriété de dissoudre totalement le liant. La plupart des liants utilisés dans la fabrication des peintures sont des résines, le rôle du solvant est donc d'assurer la dissolution de ces résines, pour les transformer en peinture liquide.

Il y a là le **terpénique** (*essence de térébenthine*) issue de la distillation, non pas du pétrole, mais bien de la résine de pin ! c'est d'ailleurs le seul solvant pour la cire ! On peu donc faire de bien joli patine en mélangeant de la cire, du pigment et de l'essence de térébenthine. (*voir la photo ci contre*).

Les "**aromatiques**" (*benzéniques*) tel le xylène, benzène, entre autres, ils entrent dans la fabrication des peintures de façades. C'est un hydrocarbure des plus toxiques ! L'emploi de ce solvant est ultra réglementé en intérieur, mais sa dangerosité n'a d'égale que lorsqu'il est utilisé pur, pour nettoyer des outils par exemple ! et enfin pour finir,

**L'aliphatiques** (*le pétrole*) il est utilisé sous la forme de produits dérivé, comme le white-spirit

**LE DILUANT** il est utilisé afin de faciliter l'emploi des peintures, il sera donc ajouter à convenance par le peintre , selon la viscosité de sa peinture et le travail qu'il devra réaliser.

Il s'en servira pour rendre la feuille plus fin et plus "pénétrant" dans le support, palliant ainsi aux différentes porosités des subjectiles rencontrés.

**LES ADJUVANTS (et additifs)** Ils entrent en très faible quantité dans la composition finale (*environ 1%*), ils modifient le comportement ou la réaction de la peinture, c'est pour cette raison qu'on ne les considère pas comme des composants mais comme des "agents".

Pendant la fabrication, l'adjuvantation permet d'améliorer la "mouillabilité" de certains pigments, la stabilisation de certains liants et des émulsions, la neutralisation des eaux calcaires etc.

Pendant le stockage, cela prévient les risques de dépôt des pigments, des charges, de la formation des peaux, de la putréfaction des produits en phase aqueuse etc

Pendant l'application, on peu améliorer la viscosité de notre peinture, la dépose à la brosse, améliorer la pulvérisation lorsqu'il s'agit de mise en peinture à la station airless, permet la mise en peinture avec projection électrostatique (*technique qui consiste à peindre en pulvérisant de la peinture à basse ou haute pression, derrière des radiateurs par exemple*) on peu également atténué l'odeur, éviter l'apparition des mousses et des petites bulles parfois produites lors de l'application

Lors de la transformation du feuil liquide en feuil sec, on peu accélérer la polymérisation, améliorer la tension de surface, on peu accélérer le temps de séchage (*avec un siccatif*), très utile lorsque l'on doit peindre un portail dehors par 15° et risque de pluie, mais le problème c'est que le siccatif n'est diluable que pour les peintures solvatées.

## PARFUMS

**L'ENFLEURAGE** Des corps gras pour absorber les odeurs L'enfleurage est une technique de fabrication de parfum utilisée dès l'Antiquité qui repose sur la capacité des corps gras à absorber naturellement les odeurs. Cette méthode se pratique à chaud ou à froid, selon la résistance des plantes à la chaleur. Les fleurs résistantes, comme la rose ou la narcisse, sont enfleurées à chaud. Elles macèrent dans des graisses ou des huiles préalablement réchauffées, jusqu'à obtention de leur essence. Ce corps gras, appelé pommade, est ensuite placé dans une batteuse avec de l'alcool qui va se charger de son odeur. Après plusieurs filtrages pour éliminer toute trace de graisse, on obtient l'absolue, soit la plus forte concentration de parfum.

L'enfleurage à froid, quasiment abandonné aujourd'hui, permettait de traiter les fleurs plus fragiles (jasmin ou tubéreuse). Le principe est le même que pour l'enfleurage à chaud, mais les pétales sont déposés sur une fine couche de graisse froide.

**LA DISTILLATION OU L'HYDRODISTILLATION** De la vapeur d'eau pour capter les huiles essentielles. Cette technique de fabrication de parfum est l'un des plus vieux procédés de traitement de la matière première. Elle est encore aujourd'hui une méthode majeure utilisée dans la parfumerie traditionnelle.

La distillation repose sur la capacité de la vapeur d'eau à capter les huiles essentielles. Concrètement, la matière première à distiller (pétales, graines, racines...) est disposée sur un plateau perforé dans un alambic. Celui-ci se remplit ensuite d'eau portée à ébullition. En s'élevant, la vapeur d'eau dégagée s'imprègne des principes odorants de la matière première. L'essence extraite est récupérée dans un condensateur puis dans un séparateur. L'eau se sépare des éléments odorants par décantation et les huiles essentielles peuvent alors être récoltées et utilisées.

**L'EXTRACTION** L'utilisation de solvants volatils pour entraîner les molécules odorantes

Cette méthode s'effectue en plusieurs étapes et consiste à dissoudre la matière première du végétal dans un solvant que l'on laisse ensuite s'évaporer. À l'image d'une machine à laver, les végétaux sont immergés dans une cuve en acier appelée « extracteur ». Ils sont ensuite soumis à des lavages successifs aux solvants organiques (éthanol ou hexane) qui se chargent de leurs odeurs. Le solvant parfumé est alors porté à ébullition. Résultat : l'évaporation du solvant, plus volatil que la matière extraite du végétal, délivre un corps gras : une pâte très odorante appelée « concrète » pour les fleurs, ou « résinoïde » pour les matières sèches (racines, mousses). Après plusieurs lavages à l'alcool et plusieurs glaçages, la concrète purifiée donne naissance à l'absolu.

**L'EXPRESSION** Une technique réservée aux agrumes. L'expression à froid, ou pression à froid, permet de récupérer les huiles essentielles qui se trouvent dans leur zeste. L'écorce est séparée du fruit et percée de petits trous pour ensuite être pressée mécaniquement. Ce procédé délivre un mélange d'huile odorante et d'eau. La filtration de cet extrait permet enfin de séparer les parties aqueuses des huiles essentielles.

Pour vous donner un ordre d'idée, il faut environ 1500 citrons pour obtenir 1 kg de leur essence !

**L'EXTRACTION AU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE** Le gaz carbonique comme solvant pour entrainer les composés odorants. Elle permet d'extraire les éléments olfactifs des fleurs et des plantes comme la rose Damascena (mise en avant dans notre fragrance label rose) ou le lilas par exemple.

Le principe repose sur l'utilisation du gaz CO<sub>2</sub> mis dans un état supercritique, c'est-à-dire ni liquide, ni gazeux, mais à un niveau de pression élevé. On parle alors de fluide. Dans cet état, le gaz agit comme un solvant, qui une fois plongé dans les pétales de rose, extrait tous les éléments actifs sans chauffer et sans ajout de produit chimique. À la fin du procédé, on récupère le CO<sub>2</sub> par dépressurisation, ce qui en fait une méthode très écologique car totalement recyclable.

## Encres

### Des généralités

- Définition : Une encre est une solution, une suspension ou une pâte, colorée, qui sert à écrire, à dessiner ou à imprimer ; cette définition, très générale, correspond à une multitude de préparations. On donne également le nom d'encre au liquide foncé que projettent les céphalopodes (calmars, seiches....) pour se protéger en cas de danger.
- Composition : D'une façon générale on trouve dans une encre :
  - Un colorant : c'est une substance souvent solide, en solution ou en suspension (on parle alors de pigment), qui lui donne sa couleur.
  - Un solvant qui va dissoudre le colorant lorsqu'il ne s'agit pas d'un pigment.
  - Un liant : qui n'existe pas toujours et dont les fonctions sont de maintenir le pigment en suspension et/ou de donner à l'encre une certaine viscosité, ainsi que de permettre la fixation du pigment sur le support.
  - Des additifs qui ont des rôles très variés : ils peuvent donner à l'encre sa brillance, ou l'aider à sécher plus ou moins vite, etc....

Les substances qui accompagnent le colorant portent le nom de véhicule.

- Deux grandes catégories d'encre : On distingue :
  - Les encres liquides dont la substance colorante est dissoute dans de l'eau ou un solvant organique. Elles sont surtout utilisées en imprimerie (héliographie et flexographie), dans les imprimantes à jet d'encre, les stylos à plume ou à bille et certains types de marqueurs.

- Les encres grasses dont la substance colorante est un pigment que l'on disperse dans un liant dans lequel il est insoluble ; ce sont essentiellement les encres d'imprimerie (offset, typographie) et certains types de marqueurs.

### **Constituants d'une encre :**

- de l'eau
- un ingrédient de base coloré (p. ex. des baies, des pierres, du charbon, des noix, des racines ou des feuilles d'arbres)
- de la gomme arabique (un liant vendu dans la plupart des magasins de fournitures d'art)
- de l'huile essentielle de gaulthérie ou des clous de girofle entiers
- du vinaigre blanc (de type «ménager» si possible)
- du sel de table ou à marinade

**1. Préparez l'ingrédient de base coloré. Baies:** Écrasez les baies avec un pilon à pommes de terre. Ajoutez 1/2 tasse (125 ml) d'eau et 2 tasses (450 g) de baies. Passez à l'étape 3.

Pierres, charbon et autres pigments secs: avec un pilon et un mortier, broyez une tasse de matière jusqu'à l'obtention d'une fine poussière. Ajoutez 2 3/4 tasses (680 ml) d'eau et 2 cuillerées à soupe de gomme arabique.

Noix, racines et feuilles d'arbres: combinez 2 tasses (500 ml) d'eau et 1 tasse (250 ml) de matière végétale telle quelle dans le récipient.

**2. Intensifiez la couleur** Mettez l'ingrédient de base coloré dans une grande casserole dont vous ne vous servez plus. Ajouter 2 cuillerées à soupe de vinaigre et une cuillerée à soupe de sel.

Chauffez la préparation en maintenant la température juste en dessous du point d'ébullition et faites cuire pendant au moins 2 heures, en remuant de temps en temps, jusqu'à l'obtention d'une couleur intense.

Trempez une bande de papier dans l'eau colorée pour vérifier l'intensité de l'encre. Retirez la casserole du feu et laissez refroidir.

**3. Filtrez le liquide** Si vous avez de gros morceaux de matière végétale, comme des racines et des feuilles, retirez-les d'abord avec une passoire. Pour filtrer davantage, placez l'embout

d'un entonnoir dans l'ouverture d'un contenant de verre, placez un filtre à café dans l'entonnoir et versez lentement le liquide. Le filtre à café devrait éliminer les plus petites particules, créant ainsi une encre plus pure. Vous pouvez toujours filtrer le liquide à nouveau s'il semble trop granuleux. Cette étape est cruciale si vous comptez utiliser l'encre pour écrire. Pour que le stylo glisse bien sur le papier, vous devrez filtrer soigneusement les petits grains de la plante et utiliser moins de liant, qui peut également gommer la pointe. À l'opposé, le grain résiduel de l'encre peut donner une texture intéressante pour la peinture.

**4. Fixez la couleur** Ajoutez de la gomme arabique comme liant seulement après avoir obtenu la couleur désirée. Pour une bouteille de 60 ml (2 onces) d'encre, ajoutez 10 gouttes de gomme arabique. Si vous utilisez un pigment sec comme base, vous devrez ajouter plus de liant (habituellement 1 cuillerée à thé par bouteille de 60 ml). Si vous prévoyez utiliser l'encre pour écrire avec un stylo, essayez de vous en tenir à quelques gouttes seulement de gomme arabique pour chaque petite bouteille. Ajoutez quelques gouttes d'huile essentielle de gaulthérie ou un clou de girofle entier pour empêcher l'encre de moisir.

**5. Conservez l'encre dans une bouteille** Vous pouvez conserver l'encre dans un contenant en verre ou une bouteille avec un couvercle hermétique. L'encre dure plus longtemps dans une bouteille préalablement stérilisée dans de l'eau bouillante. Référez-vous aux directives plus haut. Vous pouvez vous procurer de vieilles bouteilles d'encre vides en ligne ou réutiliser de petits contenants ou des bouteilles en verre de la maison. Vous pouvez également acheter des bouteilles de 30 ml (1 once) dans des magasins de produits vendus en vrac. Identifiez l'encre avec un autocollant, donnez-lui un nom, et indiquez la liste des ingrédients ainsi que le lieu et le moment de la cueillette. L'étiquette donnera du sens à votre encre et servira de référence lors de futures expérimentations.

**6. Testez l'encre** Une seule goutte d'encre naturelle sur du papier présentera de nombreuses subtilités en séchant; la couleur devient souvent plus vive et plus foncée aux extrémités. Assurez-vous de tester l'encre avec différents outils — compte-gouttes, stylos, plumes, pinceaux, bâtonnets ou plumes d'oiseau vont modifier l'effet de l'encre — et avec différents types de papier.

**7. Nettoyez l'espace** Bien que l'encre naturelle ait tendance à moins tacher que des équivalents produits chimiquement, la fabrication d'encres peut être un processus salissant et

endommager les vêtements, les comptoirs et les cuillères de bois. Assurez-vous d'avoir des torchons, du savon et du papier absorbant sous la main.

## **Explosifs**

Une explosion est une réaction chimique ou physique s'accompagnant d'un important dégagement d'énergie en un temps très court.

Elle se caractérise le plus souvent par les effets suivants :

- une onde de pression statique appelée « onde de choc »
- une onde de pression dynamique appelée « vent » ou « souffle »
- un dégagement de chaleur ou « Flux thermique ».

Les explosifs sont des corps ou mélanges de corps susceptibles, sous l'effet d'une excitation appropriée, de se décomposer en donnant naissance, en un temps très court, à un grand volume de gaz à température et pression très élevées.

Les différents modes de décomposition des explosifs sont dus à leur vitesse de transformation. On distingue :

**La combustion** Les substances explosives, enflammées à l'air libre ne font que brûler sans produire d'effets mécaniques. La vitesse de transformation est très faible: moins d'un mètre par minute.

**La déflagration.** La déflagration est une combustion rapide de la substance explosive, qui se traduit par une onde de choc dans l'atmosphère. On dit que l'explosif déflagre. La vitesse de transformation est supérieure à 340 mètres par seconde dans l'air.

**La détonation** La détonation est une réaction de décomposition extrêmement rapide qui engendre une onde de choc dans la substance elle-même. La vitesse de transformation est généralement comprise entre 2 000 et 9 000 mètres par seconde dans l'air.

Deux types d'explosifs sont à différencier.

**Les primaires** - Ils prennent facilement le régime de la détonation sous l'effet d'une faible action (Choc, fils rougis, étincelle...);

- Leur vitesse de détonation est de l'ordre de 5000 m/s ;
- Ils constituent l'élément essentiel des amorces, des détonateurs ;
- Leur rôle est de provoquer la détonation des explosifs secondaires ;

- Les principaux explosifs primaires sont :

- le fulminate de mercure,
- l'azoture de plomb,
- le styphnate de plomb,
- le tétrazène.

**Les secondaires** - Ils sont disposés, dans toute chaîne explosive, à la suite d'un explosif primaire ;

- Leur vitesse de détonation varie entre 2000 et 9000 m/s ;
- Ils prennent le régime de la détonation sous l'action initiale de cet explosif primaire ;
- Les principaux explosifs secondaires sont:

- la pentrite (Pain de plastic),
- la tolite,
- l'hexogène ...
- les dynamites,
- les Gel-Bouillie ...

**Les explosifs militaires** Les explosifs militaires sont des produits d'autant plus sophistiqués qu'ils sont employés dans des systèmes d'armes coûteux. Ils ont une durée de vie importante. Il existe une gamme très variée de produits (produits purs ou mélanges explosifs) destinés à répondre à des besoins militaires précis.

Les principaux explosifs qui forment les constituants de base de ces mélanges sont : le trinitrotoluène (TNT), l'hexogène (RDX), la pentrite (PETN), l'octogène (HMX) et le tinitrophénylméthylnitramine (Tétryl).

Ces explosifs peuvent être employés sous forme de pain de plastic (pentrite additionné d'un plastifiant) ou de pain de tolite. Ils sont également utilisés pour le chargement de nombreuses munitions : grenades, obus, roquettes, mines ... .

Ces explosifs purs peuvent être mélangés :

- soit entre eux pour obtenir des produits plus performants (exemple de la pentolite qui est un mélange de tolite et pentrite),
- soit avec des corps inertes (lubrifiants, plastifiants, ...) qui permettent de pouvoir être malaxés (pain de plastic, octocire, ...),

- soit avec des minéraux comme l'aluminium pour accroître l'effet de souffle (hexal).

<b>Niveau 1</b>	Nitrate d'ammonium sous forme solide
	Nitrate d'ammonium et de calcium
<b>Niveau 2</b>	Peroxyde d'hydrogène
	Nitrométhane
	Chlorate de potassium
	Perchlorate de potassium
	Chlorate de sodium
	Acide nitrique
	Nitrate de potassium
	Nitrate de sodium et nitrate de potassium en mélange
	Nitrate de sodium sous forme solide
	Hexaméthylènetétramine (hexamine)
	Poudre d'aluminium sous forme séchée avec des particules d'une taille inférieure à 200 µm
<b>Niveau 3</b>	Acétone
	Nitrate d'ammonium sous forme solide contenu dans une compresse froide

	Nitrate d'ammonium et de calcium contenu dans une compresse froide
--	--------------------------------------------------------------------

### Liste des autres précurseurs chimiques d'explosifs préoccupants

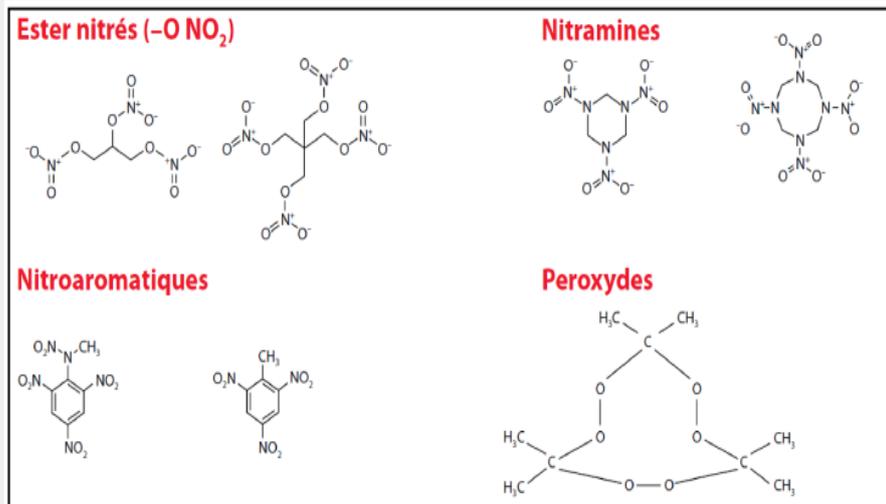
Produit chimique	Exemples d'un usage normal
Urée	Dégivreur, résine intermédiaire, engrais
Acide sulfurique	Acide de batteries, nettoyeurs de tuyaux d'écoulement
Peroxyde d'hydrogène (concentration inférieure à 30 %)	Décolorant capillaire, produits de nettoyage
Acide nitrique (concentration inférieure à 75 %)	Traitement du métal, production d'engrais, finition du bois
Acide chlorhydrique (acide muriatique)	Produits de nettoyage
Sel double de nitrate d'ammonium et de calcium	Engrais
Nitrate de calcium (trihydrate)	Engrais
Nitrate de magnésium hexahydraté	Engrais
Poudre de magnésium	Allume-feu
Permanganate de potassium	Désinfectant, traitement de l'eau

Le nitrate d'ammonium, de formule  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , est principalement utilisé comme engrais azoté sous le nom d'ammonitrate, mais il est également doté d'un grand pouvoir oxydant et entre dans la composition de certains



la formule du TNT: brute  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$

## Document 1 : Exemples de familles d'explosifs



## LES PESTICIDES

Le terme pesticide dérive du « Pest », mots anglais désignant tout organisme vivant (virus, bactéries, champignons, herbes, vers, mollusques, insectes, rongeurs, mammifères, oiseaux) susceptible d'être nuisible à l'homme et/ou à son environnement

Selon la définition de la FAO, un pesticide est une substance utilisée pour neutraliser ou détruire un ravageur, un vecteur de maladie humaine ou animale, une espèce végétale ou animale nocive ou gênante au cours de la production ou de l'entreposage de produits agricoles.

Les pesticides, encore appelés produits phytopharmaceutiques sont donc toutes les substances chimiques naturelles ou synthétisées utilisées en agriculture pour contrôler les différentes sortes des nuisibles (pests) (maladies, ravageurs et mauvaises herbes).

Les pesticides sont le plus souvent classés en fonction du ravageur visé (insecticides (insectes), acaricides (acariens), aphicides (pucerons), ovicides (oeufs), larvicides (larve), herbicides (plantes indésirables), fongicides(champignons), molluscicides (mollusques), hélicides (escargots), rodenticides (rongeurs), taupicides (taupes), corvicides (oiseaux), termicides (termites), les produits répulsifs...).

Evolution des produits			
	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre Sulfate de fer	Soufre Sels de cuivre	Nicotine
1900 - 1920	Acide sulfurique		Sels d'arsenic
1920 - 1940	Colorants nitrés		
1940 - 1950	Phytohormones		Organo-chlorés Organo-phosphorés
1950 -1960	Triazines, Urées susbtituées Carbamates	Dithiocarbamates Phtalimides	Carbamates
1960-1970	Dipyridyles, Toluidines...	Benzimidazoles	
1970 - 1980	Amino-phosphonates Propionates...	Triazoles Dicarboximides Amides, Phosphites Morholines	Pyréthriinoïdes Benzoyl-urées (régulateurs de croissance)
1980 - 1990	Sulfonyl urées...		
1990 - 2000		Phénylpyrroles Strobilurines	

Insecticides	Herbicides	Fongicides
<b>Minéraux</b>		
<b>Composés arsenicaux</b> <b>Soufre</b> <b>Composés fluorés</b> <b>Dérivés de mercure</b> <b>Dérivés de sélénium</b> <b>Composés à base de silice</b> <b>Quartz, magnésie</b> <b>Huiles de pétrole</b>	Sels de NH <sub>4</sub> , de Ca, de Fe de Mg, K , Na Sous forme de sulfate, de nitrates Chlorures, Chlorates, ...	Sels de cuivre A base de soufre Composés arsenicaux Huiles minérales
<b>Organique</b>		
<b>Organochlorés</b> <b>Organophosphorés</b> <b>Carbamate</b>	Phytohormones Dérivés de l'urée Carbamates Triazines et Diazines Dérivés de pyrimidines Dérivés des dicarboximides Dérivés de l'Oxyquinoleine Dérivés des thiadiazines et Thiadiazoles	Carbamates et Dithiocarbamates Dérivés du benzène Dérivés des quinones Amides Benzonitriles Toluidines Organophosphorés
<b>Divers</b>		
<b>Pyréthroïde de synthèse</b> <b>Produits bactériens</b> <b>Répulsifs</b>	Dicamba Pichlorame Paraquat	Carboxines Chloropicrine biguanide Formol

## Savons

Huile de palme raffinée ou de table (2,5 litres) Huile de palmiste (1 litre) Soude caustique (0,5 kg) Miel (175 ml) Eau, glace et sel de cuisine Huile de palme raffinée supplémentaire (100 ml) Huile essentielle (citronnelle) (35 ml)

**Matières premières pour 5 kg de savons de ménage 500 g de soude caustique** (soude à 99 %) conditionnée dans des sacs. La soude caustique permet la transformation des huiles en savon.

- **2,5 litres d'huile de palme** préalablement blanchie jusqu'à ce qu'un morceau de papier blanc ne montre plus de coloration. La durée de blanchiment dépend de la qualité de l'huile et de la quantité.

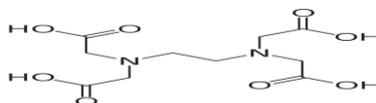
• **1 litre d'huile de palmiste industrielle.** L'huile de palmiste doit être de couleur blanchâtre et non de couleur noire. Dans le cas d'une huile de palmiste brute (noire), il faut la prétraiter en faisant bouillir un volume d'huile de palmiste brute dans le double de son volume en eau pendant maximum 20 minutes.

• **75 ml de silicate de sodium.** Le silicate de sodium adoucit l'eau pour favoriser l'émanation de la mousse, la translucidité et le durcissement du savon.

• **2 litres d'eau de pluie, d'eau de source ou d'eau distillée** pour la préparation des solutions de soude. Si possible, 10 ml d'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique). L'EDTA permet l'augmentation des propriétés moussantes par décomplexation des structures.

La **saponification à froid** consiste à mélanger des corps gras et la soude à une température entre 27° et 45° jusqu'à obtention d'une pâte. On dispose ensuite la pâte dans un moule à savon pendant environ 24h pour que le savon durcisse. On peut ensuite les couper dans la taille des savons que l'on souhaite obtenir et les laisser sécher 4 semaines.

- Eau +Matières grasses ( huile d'amande LOUZ, beurre de karité ELKASTEL, huile de coco JOUZ EL HOND, huile de ricin(l'huile de ricin est réputée pour traiter les problèmes de peau et notamment d'acné en réduisant les risques d'inflammations. Cette huile végétale est donc recommandée pour traiter les boutons et apaiser les peaux acnéiques. HAB ELCHEBAB, ... )
- Soude caustique ( à ne pas confondre avec le bicarbonate de soude )
- Huiles essentielles ( pour apporter des vertus spécifiques et parfumer ) huiles végétales  
L'eucalyptus radié (les problèmes respiratoires - sinusites, bronchites, rhumes - les otites infantiles, les gripes).. Le pamplemoussier (soulager les varices et les congestions circulatoires). La citronnelle (les moustiques) . l'eczéma, l'acné, le psoriasis et les coupures empêche le développement microbien Gingembre (indigestions, les constipations, les douleurs articulaires et rhumatismales). Zenzabil
- La menthe poivrée (les problèmes de digestion, les nausées, les vomissements, l'hypotension, l'asthénie physique ou mentale, le zona, les céphalées, les sciaticues, l'arthrite)
- Optionnel : colorant naturel
- **L'EDTA** ou acide éthylène diamine tétra-acétique est un fort chélateur très largement utilisé dans les produits cosmétiques. Le rôle d'un chélateur est de « capter » les ions métalliques qui peuvent affecter la stabilité et/ou l'aspect des produits cosmétiques  $C_{10}H_{16}N_2O_8$
- Il faut ajouter une solution de soude pour obtenir un pH de 8 pour dissoudre l'EDTA sinon il prend en masse, et bien sûr réajuster le pH après avec une solution d'HCl. Au final l'EDTA sera dissous et il ne restera qu'un peu de NaCl, neutre donc sans effet.



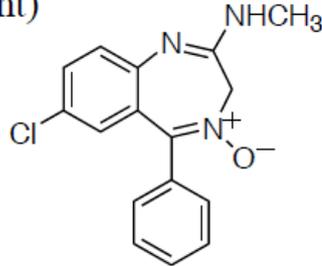
## ANTIBIOTIQUES



### 1. Médicaments sans Tête de Série

🍏 Le librium (tranquillisant)

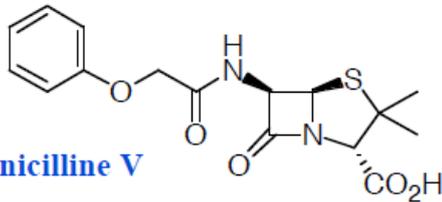
Librium



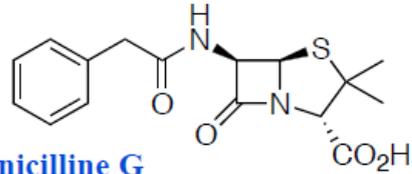
7-chloro-2-(methylamino)-  
5-phenyl-3H-1,4-  
benzodiazepine 4-oxide]

🍏 Les pénicillines (antibiotiques)

Pénicilline V



Pénicilline G

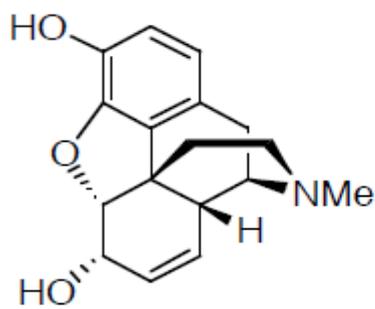


**NB:** les pénicillines  
bloquent la synthèse de  
la paroi cellulaire des  
bactéries.

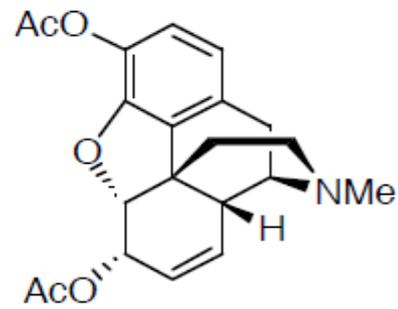
🍏 La morphine est la première substance naturelle commercialisée comme médicament (E. Merck, 1826)

🍏 Elle constitue l'un des analgésiques les plus puissants, toujours largement utilisé en médecine.

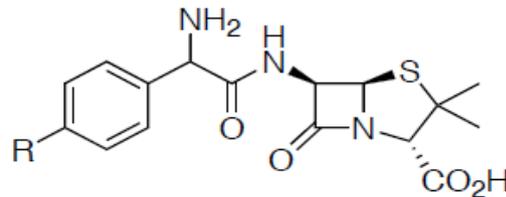
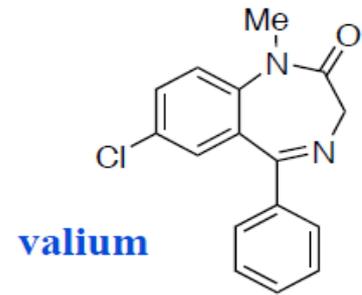
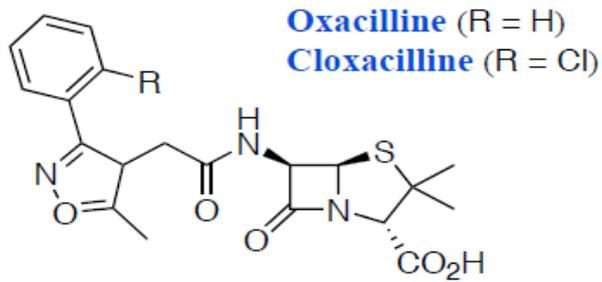
🍏 Première synthèse par Gates en 1956



Morphine



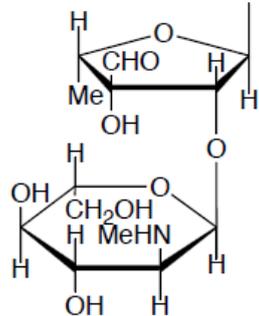
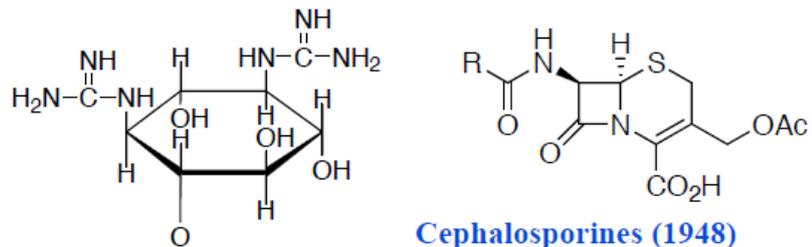
Héroïne



**a) Antibiotiques découverts par criblage  
d'échantillons de sols**

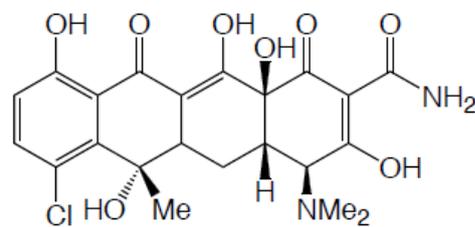


**Selman A. Waksman**  
**PN Medicine 1952**



**Streptomycine (1944)**

**Premier antibiotique contre la tuberculose !**

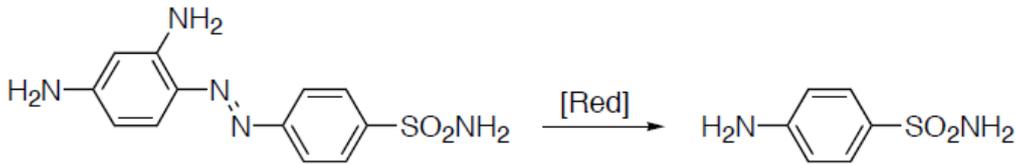


**Chlortetracycline  
ou Aureomycine (1948)**



## b) Métabolisme des Drogues

### Les Antibiotiques Sulfa (Bayer, 1930's)



#### Prontosil

Active contre streptococcus in vivo !

Inactive in vitro ?

#### Sulfanilamide

Active forme in vivo

La découverte du prontosil et du sulfanilamide marque le début de la chimie médicinale moderne. Dans les années 40, des milliers de sulfonamides ont été synthétisés et évalués en tant qu'agents antibactériens.



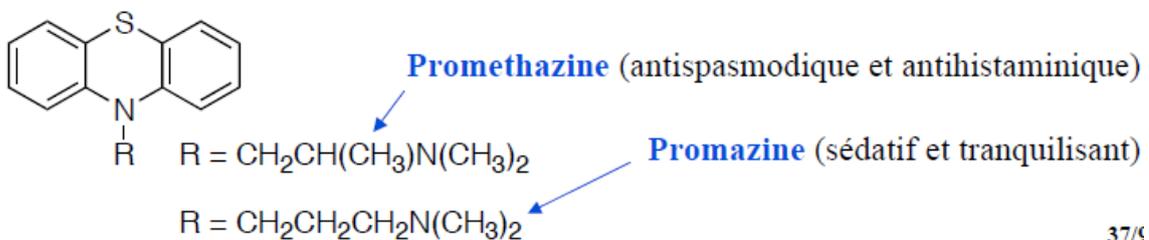
## b) Ramification de Chaîne

🍏 En général, la ramification d'une chaîne carbonée occasionne une diminution de l'efficacité lorsque celle-ci est simplement liée au caractère lipophile de la molécule (voir Tableau précédent);

🍏 La ramification perturbe aussi souvent l'interaction entre une drogue et son récepteur biologique.

🍏 Les amines primaires sont souvent plus efficaces que les amines secondaires, elles-mêmes plus efficaces que les amines tertiaires.

🍏 Une ramification peut engendrer une modification de l'activité:

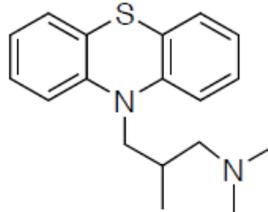


37/5

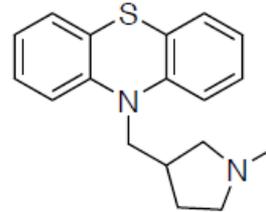


## c) Cyclisation de Chaîne

🍏 Une autre modification structurale qui peut être envisagée est la transformation d'une chaîne alkyle en son analogue cyclique:



**Trimeprazine**



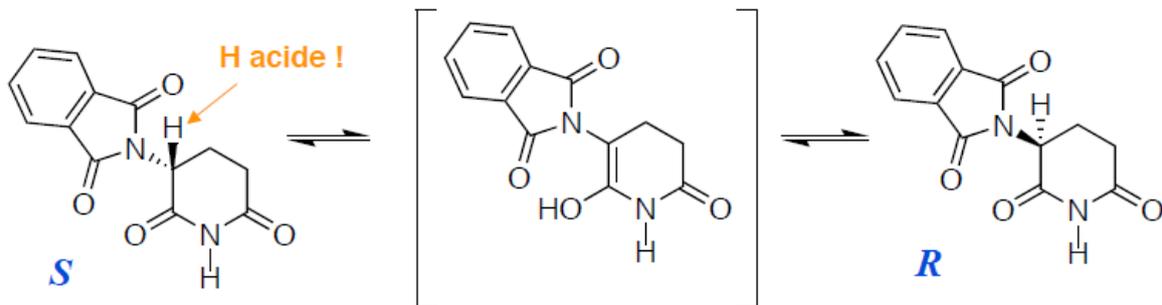
**Methdilazine**

🍏 Ces deux composés expriment une activité antipruritique similaire chez l'homme.



## Le Drame des Thalidomides...

🍏 Un distomère est en fait souvent une impureté inutile si la drogue est utilisée sous la forme d'un mélange racémique. Il peut malheureusement aussi être la source d'effets secondaires indésirables, voire d'une toxicité.



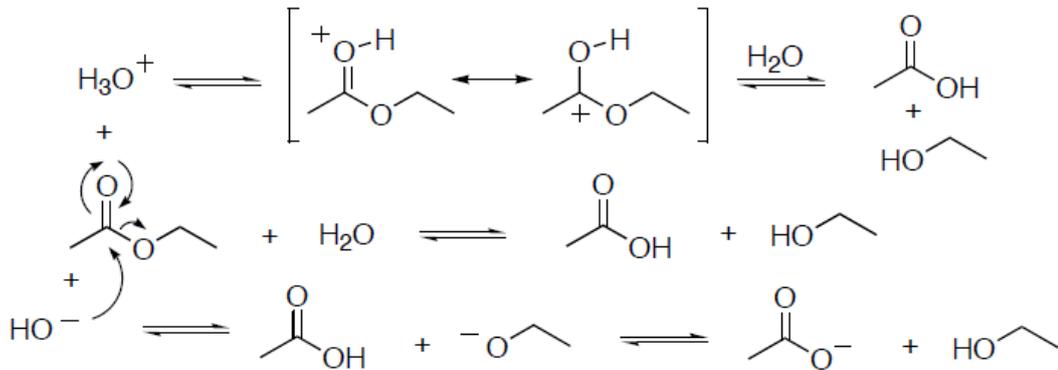
- 🍏 Le thalidomide racémique était commercialisée dans les années 60 en tant que sédatif-hypnotisant pour les femmes à grossesse douloureuse. Seul l'énantiomère S est un sédatif, l'énantiomère R est un tératogène causant des malformations chez le nourrisson.
- 🍏 Pas de solution ! Les deux énantiomères s'équilibrent en moins de 10 minutes dans le sang.

53/05



iii) **Catalyse Générale Acide-Base**  $\Rightarrow$  dans toute réaction chimique au cours de laquelle un transfert de proton se déroule, la catalyse générale acide et/ou la catalyse générale basique est opérationnelle.

e.g., hydrolyse de l'acétate d'éthyle:

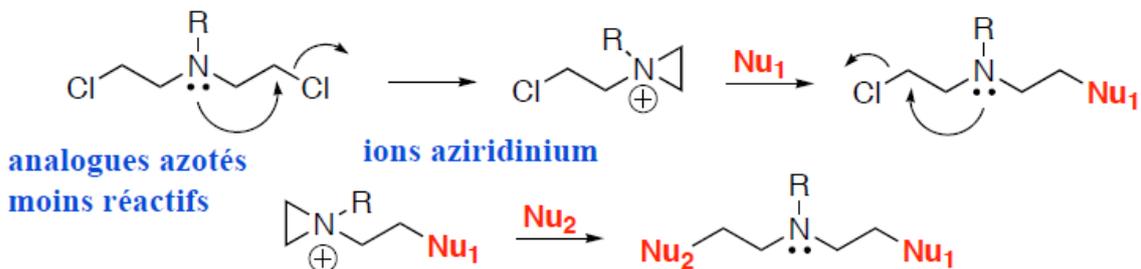
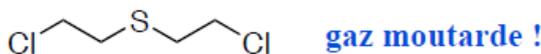


**NB:** La réaction devrait être doublement accélérée si une base et un acide sont présents! Right?



## 2. Les Alkylants

- 🍏 La différence entre les alkylants et les intercalants de l'ADN est analogue à celle entre les inhibiteurs irréversibles et réversibles d'enzymes. Les intercalants se lient à l'ADN de manière non-covalente alors que les alkylants réagissent avec l'ADN pour former des liaisons covalentes.
- 🍏 Les premiers pas de la chimiothérapie moderne pour la lutte contre le cancer commencent dans les années 30... (recherche militaire classifiée et révélée au public américain en 1946)



02/02



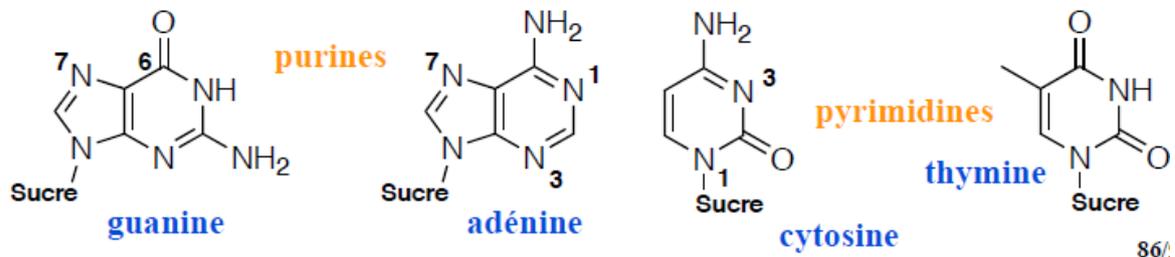
# L'Alkylation Biologique, Application Simple des Réactions de Substitution Nucléophiles $S_N1$ et $S_N2$

- 🍎 L'ordre de réactivité des bionucléophiles vis-à-vis des réactions de substitutions  $S_N2$  à pH physiologique (7.4) en solution aqueuse à 37°C est:

**thiolate > amino > phosphate > carboxylate**

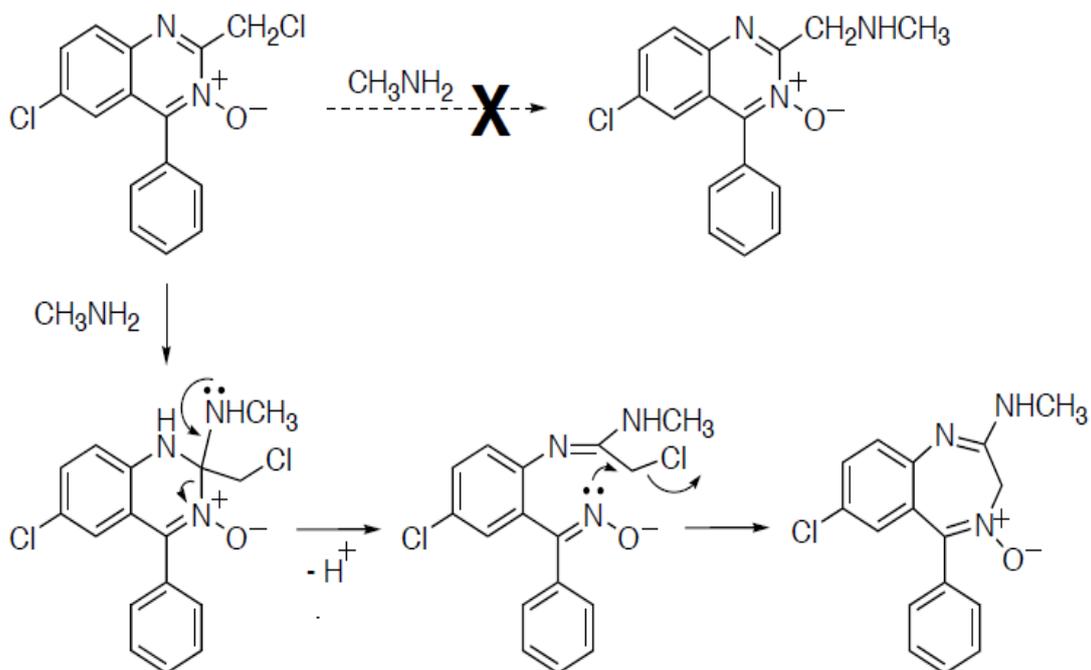
- 🍎 Pour l'ADN, l'ordre de réactivité des sites des bases des nucléosides est:

**N-7 guanine > N-3 adénine > N-1 adénine > N-1 cytosine**



## a) Découverte du Librium

(1955-1957, Roche, Leo Sternbach)



## SYTHESE DU PARACETAMOL

**Protocole n°1** : Synthèse du paracétamol (montage à reflux)

**Matériel :**

- Ballon 250 ml bicol
- Réfrigérant à eau
- Bain-marie ( à eau)
- Chauffage avec agitateur magnétique
- Support élévateur
- Ampoule de coulée
- Chronomètre

**Substance chimiques:**

- 4-aminophénol (en poudre)  $C_6H_7NO$  (= para-aminophénol)
- Acide éthanoïque pur  $C_2H_4O_2$
- Anhydride éthanoïque pur  $C_4H_6O_3$

**Montage :**

- Pince 2 doigts qui serre au niveau du ballon et pince 3 doigts au niveau du réfrigérant qui ne le serre pas.
- Support élévateur en position haute.
- Ne jamais boucher le haut du réfrigérant

**Manipulation :**

- Mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant avant de commencer à chauffer. Entrée d'eau en bas et sortie en haut + faire attention à ce que les tubes ne touchent pas la plaque chauffante.
- Dans un ballon bicol de 250mL, introduire 3,5 mL d'acide acétique pur, 5.4g de para-aminophénol et 50mL d'eau distillée.
- Équiper le ballon d'un réfrigérant à eau et placer le tout dans le bain marie réglé à 80°C. Mettre en route l'agitateur magnétique.
- Lancer le chrono dès qu'on voit des gouttelettes retomber du réfrigérant.
- Chauffer jusqu'à dissolution complète du para-aminophénol (environ 10 minutes sont nécessaires).
- Après avoir vérifié que tout le para-aminophénol était bien dissous, éloigner l'appareil de chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air libre.
- Sous la hotte, ajouter progressivement 7mL d'anhydride acétique et chauffer à nouveau pendant 10min.
- Retirer le système de chauffage et le remplacer par un bain d'eau glacé.

**Protocole n°2 :** Séparation liquide -solide**Matériels:**

- Bain d'eau glacé
- Entonnoir de Büchner
- Fiole à vide
- Papier filtre

**Substances chimiques:**

- Produit de la synthèse du paracétamol
- Eau distillée

**Manipulation:**

- Refroidir le mélange réactionnel dans le bain d'eau glacée en maintenant l'agitation et attendre la cristallisation complète.
- La fiole à vide doit être fixée au bâti de la paillasse à l'aide d'une pince trois-doigts
- Humidifier le papier filtre avec le solvant de la réaction (ou le solvant de lavage le cas échéant).
- Ajouter le mélange à filtrer dans le Büchner puis ouvrir le robinet de la trompe à eau.
- Si on cherche à récupérer le solide (essorage), rincer le ballon avec du solvant de façon à bien récupérer tout le solide.
- Lorsque tout le liquide est passé dans la fiole à vide, casser le vide en décollant le Büchner de la fiole
- Fermer le robinet de la trompe à eau.
- Rincer le solide avec un minimum d'eau glacée.
- Triturée
- Remettre en route l'aspiration
- Le récupérer dans une coupelle préalablement pesée.

**Remarques:**

- Une fois le solide essoré, il est encore humide : dans une coupelle, on peut le placer entre 2 papiers filtre et le presser.

### **Protocole n°3 :** Recristallisation

#### **Matériels :** Chauffage a reflux

- Ballon 250 mL bicol
- Réfrigérant à eau
- Bain-marie (à eau)
- Chauffage avec agitateur magnétique
- Support élévateur
- Ampoule de coulée

#### **Substance chimiques:**

- Solide récupéré par filtration
- Eau distillée

#### **Manipulation:**

- Mettre un peu d'eau dans le ballon bicol où se trouve le solide.
- Introduire au maximum 20 mL d'eau distillée préalablement chauffée et continuer à chauffer le mélange placé sur un agitateur magnétique chauffant.
- Si la dissolution du solide n'est pas totale, ajouter encore 5 mL d'eau très chaude.
- Enlever l'agitateur et l'ampoule de coulée (reboucher le col avec un bouchon)
- Procéder à la cristallisation lente du paracétamol purifié en le refroidissant lentement, d'abord à température ambiante, à l'eau froide du robinet puis dans le bain d'eau glacée
- Filtrer sous pression réduite les cristaux obtenus (cf protocole - séparation)
- Les récupérer dans une coupelle préalablement pesée.
- Sécher les cristaux dans une étuve à 80 °C. Peser les cristaux secs.

### **Protocole n°4 :** Contrôle de pureté d'un solide (Banc Kofler)

#### **Substances chimiques:**

- Paracétamol obtenu
- Paracétamol du commerce

#### **Manipulation :**

- Déposer une petite quantité de paracétamol brut sur la partie droite (moins chaude)
- Entraînée le paracétamol petit à petit vers la gauche
- Arrêter lorsque le paracétamol fond et on lit la valeur, le mieux est lorsque la moitié est fondu et pas l'autre moitié pour avoir le point de fusion le plus précis.
- Nettoyer avec de l'éthanol (transversalement au banc)
- Faire de même avec le paracétamol du commerce, pour comparer.

### **Protocole n°5 :** Synthèse de l'arôme de banane (Montage à reflux)

#### **Matériels:**

- Ballon 250 mL monocol
- Réfrigérant à eau
- Chauffe ballon
- Pierre ponce
- Support élévateur
- Chronomètre

#### **Substances chimiques:**

- Alcool isoamylique  $C_7H_{14}O_2$
- Acide éthanóïque pur  $C_2H_4O_2$
- Acide d'acide paratoluène sulfonique (ATPS)  $C_7H_8O_3S$

**Manipulation:**

- Dans un ballon de 250mL, introduire V1= 40,0mL d'alcool isoamylique et un volume V2= 50mL d'acide acétique.
- Ajouter une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (ATPS) et quelques grains de pierre ponce.
- Réaliser un montage à reflux (cf protocole Synthèse du paracétamol) et maintenir une ébullition douce pendant 30 minutes (80°C);
- Au bout de 20 mn arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes, puis dans un bain d'eau froide tout en laissant la circulation d'eau dans le réfrigérant.

**Protocole n°6 :** Séparation liquide-liquide ( ampoule à décanter)

**Matériels:**

- Ampoule à décanter
- 2 erlenmeyers

**Substances chimiques:**

- Produit de la synthèse
- Chlorure de Sodium saturée NaCl
- Solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$
- Sulfate de Magnésium anhydre  $MgSO_4$

**Manipulation:**

- Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Deux phases non miscibles apparaissent : la phase aqueuse et la phase organique.
- Ajouter 100mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium glacée. Agiter, puis laisser décanter.
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer
- Laver la phase organique avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter tout en dégazant régulièrement jusqu'à ce que l'effervescence cesse.
- Laver deux fois la phase organique avec 50mL d'eau glacée
- Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer
- Sécher la phase organique à l'aide du sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer (papier filtre)

**Remarques:**

- Les valeurs des densités montrent que la phase organique est moins dense que la phase aqueuse : c'est la phase supérieure. Pour le vérifier, on peut ajouter une goutte d'eau et observer quelle phase elle rejoint.
- L'hydrogénocarbonate de sodium basique, neutralise le milieu réactionnel et élimine l'acide éthanóïque restant en le solubilisant dans l'eau sous forme d'ions éthanoate .
- Dégazer rapidement quand on arrête de secouer l'ampoule

**Protocole n°7:** Distillation

**Matériels:**

- Ballon
- Tube réfrigérant droit

-Chauffe-ballon

-Thermomètre

-Colonne de distillation

**Substances chimiques:**

-Phase organique de la séparation

**Manipulation:**

-Introduire le mélange à distiller dans le ballon.

-Monter le dispositif, sans serrer les pinces hors des parties rodées. Démarrer la circulation d'eau dans le réfrigérant.

-Démarrer le chauffage, puis surveiller la température en tête de colonne. Cette température est celle des vapeurs qui se condensent dans le réfrigérant. Lorsque la composition de la vapeur reste fixe, la température en tête de colonne reste fixe. On observe alors un palier de température. Quand la température de tête de colonne commence à remonter, c'est que la composition des vapeurs change : changer alors le flacon récupérateur.

-Distiller la phase organique et recueillir la fraction passant au-dessus de  $135^{\circ}\text{C}$

-Peser la masse  $m_p$  de produit obtenu

**Protocole n°8:** Contrôle de pureté d'un liquide (Indice de réfraction)

**Matériels:**

-Réfractomètre

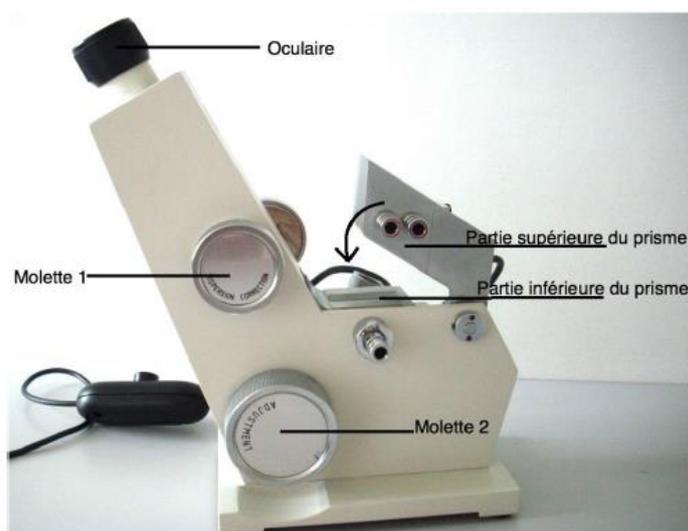
**Substances chimiques:**

-Etalon

-Acétate d'isoamyle du commerce

-Acétate d'isoamyle obtenu

**Montage:**



**Manipulation:**

L'indice de réfraction est mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

- Vérifier que le bain thermostaté est allumé et réglé à  $20^{\circ}\text{C}$ . Sinon relever la température de la pièce et utiliser la formule ci-dessus.

- Allumer la lampe.
- Déposer quelques gouttes de l'échantillon entre les deux faces du prisme. Attention à ne pas toucher le prisme (très fragile).
- Rabattre la face supérieure du prisme et fermez avec le loquet à gauche.
- Avec la molette 2, amener la frontière entre les zones sombres et claires au centre du réticule
- Avec la molette 1, ajuster afin d'obtenir une séparation nette entre la zone sombre et la zone claire. Si vous n'ajustez pas assez, une irisation bleue apparaît, dans le cas contraire une irisation rouge apparaît. Vous devez être à la limite.
- La lecture de l'indice de réfraction se fait en bas. Le résultat de votre mesure doit comporter 5 chiffres significatifs.

## **SYNTHESE DES VERNIS**

**DEFINITION.** Un vernis est un liquide de viscosité variable à base de résine naturelle (vernis traditionnel) ou de résine synthétique (vernis moderne). Après application, il donne un film garnissant, parfaitement tendu, dur, translucide, indélébile et souple. Il se trouve en solution et se disperse dans une essence végétale ou minérale.

**CONSTITUANTS.** Les vernis sont principalement constitués d'un ou de plusieurs solvants, d'un ou de plusieurs liants et d'un ou de plusieurs additifs.

**Les solvants** sont des produits chimiques à l'état liquide, plus ou moins volatils. Ils sont utilisés dans la fabrication des vernis. A l'exception de l'eau, ce sont des composés organiques volatils(COV). Dans le domaine industriel, les solvants sont généralement utilisés sous forme de mélange. Les solvants doivent avoir une température d'ébullition faible pour qu'ils puissent s'évaporer facilement et doivent être inertes dans le milieu réactionnel pour éviter le problème de polymérisation.

Le solvant dissout les liants. Il permet en outre d'obtenir une viscosité adéquate pour avoir une stabilité optimale du vernis pendant le stockage.

<b>Classes</b>	<b>Nom du produit</b>
<b>Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques</b>	Toluène
	2-nitropropane
<b>Alcools</b>	Méthanol
	Ethanol
	Isopropanol
<b>Esters</b>	acétate d'éthyle
	acétate d'isopropyle
<b>Ether</b>	Butylglycol

**Le liant**, appelé également résine, est l'élément de base du vernis. Ce sont des polymères issus d'une substance naturelle ou synthétique, se présentant sous forme visqueuse, liquide ou solide. Une formulation peut contenir un ou plusieurs liants.

Les liants assurent la cohésion entre les composants du vernis. Ils améliorent la durabilité du film et constituent l'armature de la touche. Ils assurent également l'adhérence au substrat ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques du revêtement. De plus, ils améliorent l'aspect du vernis.

**Nature des liants : Acryliques ; Alkydes ; Butyrate de cellulose ; Époxydiques ,  
Éthers cellulosiques  
Formophénoliques ; Mélamine-formol ; Nitrocellulose ; Polyesters ; Vinyliques**

Les adjuvants font parties des composants du vernis. En les y ajoutant, ils renforcent quelques propriétés du vernis telles que l'amélioration de la force tensioactive, la résistance aux rayons ultraviolet (UV), la résistance aux corrosions, la couleur, la brillance,

### **Vernis cellulosique**

Les éthers cellulosiques, et en particulier, les acétates assurent un rôle de premier plan important dans le procédé de fabrication du vernis pour métaux, bois, linoléum, cuir et verre. En effet, ces composés permettent d'obtenir des pellicules unies, solides et souples résistant à l'air, aux lumières ainsi qu'aux produits à base de nitrocellulose qui jaunissent.

### **Vernis à base de résine vinylique**

L'acétate de vinyle est généralement préparé en phase vapeur, en faisant réagir un grand excès d'acétylène sur de l'acide acétique à 200 °C, en présence de zinc et de cadmium, utilisés comme catalyseurs. Sa formule semi-développée est  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Quelques-uns des polymères d'acétate de vinyle peuvent se trouver dans certains solvants légers, en particulier, l'acétone et le benzène. Ces solvants se combinent avec des solvants lourds tels que les éthers acétylacétiques, le lactate d'éthyle et les « plastifiants ». Ce type de vernis est particulièrement réservé pour le revêtement des ouvrages de tôles et de ciment.

### **Vernis à base de résine « bakélite »**

Ce type de vernis est à base de résines « bakélite » dont la nomenclature chimique officielle est l'anhydride de polyoxybenzylméthylèneglycol. Ils sont utilisés pour les revêtements de citernes, de fûts destinés au stockage et au transport d'alcools et de vins. Ils protègent également certains appareils contre les agents atmosphériques tels que l'air, la pluie, la température.

### **Vernis à base de résine de « silicones »**

Les silicones sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène (-Si-O-Si-O-) sur laquelle, des groupes se fixent sur les atomes de silicium. Les vernis à base de résine de « silicones » sont stables de 70°C à 300°C. D'une part, les résines de silicones sont utilisées comme élément de base de peintures et de liants et d'autre part, elles engendrent des émaux pour la finition de quelques appareils électroménagers (aspirateurs, radiateurs, réchauds, etc.).

### **Vernis à base de résines « mélamine-formaldéhyde »**

Les résines « mélamine-formaldéhyde » sont appelées cyanuramide. Son nom chimique est la 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine.

Le plus souvent, les vernis à base de résines « mélamine-formaldéhyde » sont utilisés en solution dans l'alcool butylique pour la préparation des vernis « combinés », des vernis transparents et des vernis d'intérieur ou d'extérieur. Ils peuvent être mélangés à des résines alkydes

### **Vernis à l'essence**

Les vernis à l'essence sont destinés à des travaux d'intérieur. C'est le vernis utilisé pour la fabrication des gommes dures des vernis gras (verniss composés d'huile avec ou sans essence) comme les élémis, le mastic et la gomme Dammar par exemple

### **Vernis acrylique**

Le vernis acrylique est un produit liquide. C'est un type de peinture sans ajout de pigment. Ce vernis est destiné à substituer les vernis gras dans le cas où la protection est indispensable. Il est constitué de polymères acryliques en solution ou en émulsion dans des solvants ayant une faible proportion d'alcool et un excès d'eau. Des produits basiques comme la soude, la potasse, les amines et bien d'autres, sont généralement ajoutés afin de neutraliser la résine acrylique. En effet, ce procédé tient l'ensemble en harmonie. A cause de sa grande souplesse de formulation, le vernis acrylique est actuellement le plus répandu. Parmi cela, on peut citer les vernis thermoscellables, les vernis odorants. Ils ne présentent aucun problème spécifique de collage et possède une capacité d'adaptation élevée à cause de sa gamme de viscosité.

Il peut être appliqué sur une surface en formant un feuil dur et transparent.

Le vernis acrylique est un produit majoritairement constitué de liants organiques, de solvant qui est l'eau et d'additifs de concentration inférieure à 5 %. Il donne un film adhérent et protecteur. Il rend le support pratiquement imperméable à l'eau. Il ne présente pas de risque pour l'environnement.

### **Propriétés du film sec**

<b>Vinylique</b>	Grande souplesse, insaponifiable par les fonds alcalins, perméabilité à la vapeur d'eau et film
<b>Acrylique</b>	Très grande souplesse, incolore, absence de jaunissement,

insaponifiable,  
film sans  
tension  
superficielle et  
excellente  
tenue extérieure

**Polyuréthane** Très dur et très  
brillant, résistant  
aux  
intempéries, à l'air  
marin et aux  
nettoyages,  
excellente  
résistance aux  
acides et  
imperméabilité  
totale

**Additifs**

**Agents de matité**

**Rôles**

Permet de déterminer  
l'aspect mat ou satiné du  
film

**Exemples**

Polyphosphate de sodium,  
phosphates organiques...

**Catalyseurs de séchage**

Permet d'accélérer la  
réaction de réticulation du  
film

Principalement des biocides  
comme les composés  
organo-stanniques ou le  
chloracétamide

**Agents dispersants**

Permet de faciliter la  
dispersion des charges et  
des pigments

Dérivés de benzophénone,  
nanoparticules  
inorganiques...

**Agents de conservation**

Permet de prévenir les  
attaques bactériennes

Dérivés phénoliques  
bloqués, amine, mercaptans  
et disulfides organiques

**Agents anti-mousses**

Permet d'éviter la  
formation des mousses

Huiles minérales, solvant  
naphta, huiles et silicones