

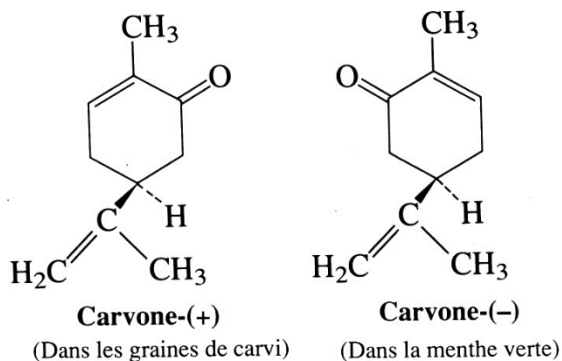
## Chapitre 7 Matière en transformation 2 : le rôle des électrons externes

### I Stéréoisomérie

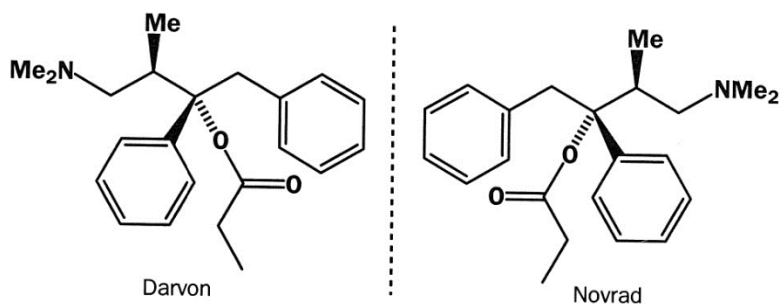
#### 1) Préliminaire

*La disposition spatiale des atomes dans une molécule peut avoir de l'importance :*

- odeur de fenouil ou de menthe ?



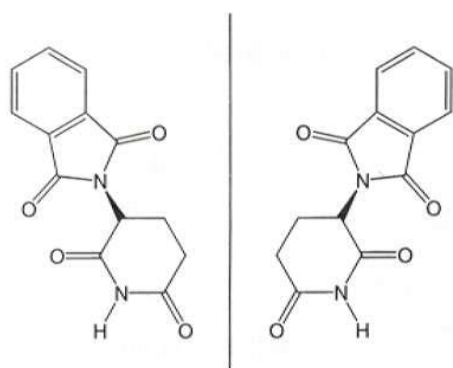
- Quel médicament ?



Darvon : anti-douleur

Novrad : anti-toux

- Toxicité de la thalidomide ?



*Qu'est-ce qui, dans ces représentations, permet de noter des différences ? Comment, sur ces représentations de molécules observe-t-on clairement des différences de « disposition spatiale », comme annoncé ci-dessus ?*

## 2) Chiralité

### a) Introduction

Un objet est dit chiral (ou dissymétrique) s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

- *kheir* : la main en grec. L'image d'une main droite est une main différente, gauche.
- L'image d'une balle de ping pong est une balle identique : la balle n'est pas chirale.
- Une tasse à café blanche avec une anse : non chirale.
- Une tasse à café avec un dessin sur un côté : chirale.
- Dessins d'un cercle avec de plus en plus de motifs à l'intérieur, questionnement chiralités successives.

**Au niveau microscopique, il est possible de constater ce phénomène pour certaines molécules.**

### b) C tétraédrique et chiralité

Les 4 liaisons simples que peut réaliser un atome de C se disposent dans l'espace de manière à minimiser les interactions entre les nuages électroniques qui les constituent (ces nuages électroniques s'éloignent au maximum les uns des autres, constituant tous des zones à forte densité de charge négative). Il en résulte une disposition à trois dimensions en tétraèdre (le C est alors dit tétraédrique).

Si un atome de C d'une molécule est lié à 4 groupes (ou substituants) différents, la molécule devient chirale !

*A l'aide des modèles moléculaires, construire deux molécules de méthane, les positionner en miroir et constater qu'elles sont identiques (dire pourquoi).*

*A l'aide des modèles moléculaires, construire deux molécules d'éthanol, les positionner en miroir et constater qu'elles sont identiques (dire pourquoi).*

*A l'aide des modèles moléculaires mis à votre disposition, construire deux molécules de butan-2-ol image l'une de l'autre (c'est à dire qu'elles peuvent être positionnées face à face en miroir).*

*Constater que ces deux molécules sont différentes (dire pourquoi).*

*Ces deux molécules sont donc isomères : elles ont la même formule brute ( $C_4H_{10}O$ ) et sont manifestement différentes (puisque l'on n'arrive pas à les superposer).*

### c) Stéréoisomérie, énantiomérie

Rappel : deux molécules sont isomères si elles ont la même formule brute mais des formules développées différentes. Les sources d'isoméries sont diverses : nature de la chaîne (en ligne, ramifiée, ...), nature du groupe caractéristique, position du groupe caractéristique.

Nous venons de mettre en évidence une nouvelle catégorie d'isomérie : l'isomérie due à la position dans l'espace des atomes (alors que l'enchaînement d'atomes, les positions sur la chaîne, etc. sont les mêmes) : **la stéréoisomérie**.

Nous avons été confronté à un cas encore plus précis :

**Lorsque deux molécules stéréoisomères (différentes à cause de la disposition spatiale des atomes) sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles sont dites énantiomères.**

### d) Conclusions

Une molécule chirale existe obligatoirement sous deux formes énantiomères.

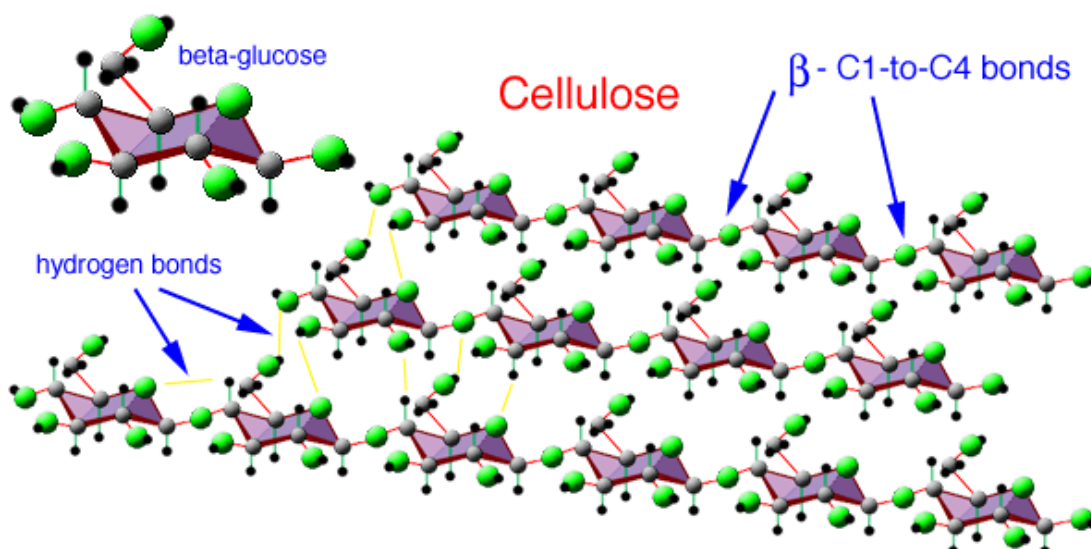
La source la plus simple de chiralité d'une molécule est la présence d'un C lié à 4 groupes différents, un C asymétrique. (noté souvent « C\* »)

### e) Pourquoi est-ce important ?

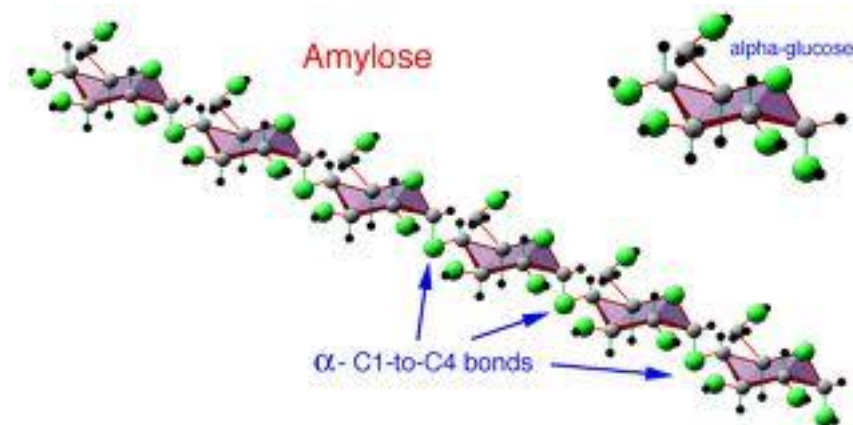
Parce que cette différence, qui est minime, peut avoir des effets importants sur l'organisme (voir document donné en introduction). Deux énantiomères peuvent provoquer des effets biologiques différents.

Un autre exemple célèbre : nous digérons l'amidon, mais pas la cellulose...

Cellulose :



amylose (principal constituant de l'amidon)



Expliquer...

- f) Comment représenter rigoureusement les C tétraédriques (3D) sur une feuille de papier (2D) ?

*La représentation de Cram :*

- *On ne développe que les quatre liaisons se développant autour du C\*.*
- *Deux d'entre-elles sont dans un même plan qui peut être le plan de la feuille. On les représente par deux traits pleins faisant entre eux un angle entre 90° et 120°.*
- *Les deux autres liaisons sont donc dans un plan qui sort du plan de la feuille. Celle qui vient vers nous, devant la feuille, est représentée par un triangle noir étendu et s'élargissant en s'éloignant du C\*. Celle qui s'éloigne de nous, vers l'arrière de la feuille, est représentée par une sorte de trait en hachures.*
- *Les quatre liaisons ainsi représentées doivent par ailleurs respecter la géométrie, les angles réels de la structure présentée.*

Revenons aux exemples présentés en introduction.

Construire à l'aide du modèle moléculaire, puis représenter les molécules suivantes :

- méthane
- éthanol
- alanine (acide 2-aminopropanoïque)  
Comme l'alanine, de nombreux acides  $\alpha$ -aminés sont chiraux  
(forme générale :  $RC^*H(NH_2)COOH$  )

### g) Remarque

Il est très difficile de différencier deux molécules énantiomères, elles ont les mêmes propriétés physiques de base (températures de changement d'état, comportement vis à vis de solvants, ...) et chimiques de base (façon de se transformer face à des réactifs simples).

Elles diffèrent par leurs effets biologiques, mais cela implique des tests plus complexes.

**Elles possèdent toutefois une propriété physique qui permet de les différencier : elles dévient de manière exactement opposée le plan de polarisation de la lumière polarisée plane (possibilité de mesures à l'aide d'un polarimètre, TP à venir)**

Remarque : certaines espèces chirales sont disponibles sous la forme d'un *mélange 50/50 des deux énantiomères*. Un tel mélange est appelé *mélange racémique*. Il peut s'avérer délicat d'utiliser un tel mélange sans réfléchir puisque l'on a vu que les effets des deux énantiomères peuvent être très différents sur l'organisme. On peut être amené à procéder à une séparation des deux énantiomères du racémique.

Mais comment procéder s'ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques ?

Nous tacherons de résoudre ce problème, un peu plus tard...

### 3) Autres formes de stéréoisomérisation

Deux molécules peuvent être stéréoisomères l'une de l'autre sans être images optiques l'une de l'autre. Elles sont alors dites **diastéréoisomères**.

**Deux diastéréoisomères peuvent être différenciés par des propriétés physiques traditionnelles (températures de fusion ou d'ébullition, polarité, ...)**

#### a) Isomérisation Z/E pour les alcènes.

Activité expérimentale p 306

*Il y a deux C impliqués dans la double liaison. Chacun de ces deux C porte par ailleurs deux substituants. Si chaque C doublement lié porte deux substituants différents, un plus gros que l'autre, il y a alors possibilité d'existence de deux stéréoisomères. Traçons une ligne imaginaire selon l'axe C=C ; si les deux gros substituants sont du même côté de cette ligne, c'est le Z ; s'ils sont de part et d'autre de la ligne, c'est le E.*

*Construire le but-2-ène (E) et le but-2-ène (Z), constater que ce sont bien deux molécules différentes, mais qu'elles ne sont pas énantiomères.*

- b) Plusieurs C asymétriques dans une molécule  
(nous nous contenterons de 2...)

**Représenter en Cram tous les stéréoisomères du 2,3-dichloropentane.**

*Contraintes de représentation imposées :*

- Liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> horizontale et dans le plan.
- Les deux liaisons C-Cl dans le plan de la feuille, vers le haut par rapport à la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> horizontale.
- Le groupe carboné du C<sub>1</sub>, un groupe CH<sub>3</sub>, sera noté Me (comme « méthyle »).
- Le groupe carboné des C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> sera noté Et (« éthyle »).

*Parenthèse : pas d'idée pour envisager la séparation du racémique ?*

**Dans les situations qui ont précédé (énantiométrie, diastéréoisométrie), nous constatons que le passage d'un stéréoisomère à l'autre suppose obligatoirement la rupture de liaisons suivi de leur reformation. On regroupe ces cas dans la catégorie stéréoisométrie de configuration.**

#### 4) Stéréoisométrie de conformation

Il existe une autre catégorie de stéréoisomères pour lesquels l'énergie nécessaire permettant de passer de l'un à l'autre est beaucoup plus faible : Les stéréoisomères de conformation. Il s'agit juste ici de donner à la même chaîne (ou partie de chaîne) une forme particulière et de constater l'existence de différentes formes possibles dont certaines sont énergétiquement plus favorables que d'autres. On dira que l'on considère différentes conformations d'une même molécule.

*Construire deux molécules d'éthane, leur donner deux conformations particulières, l'une étant appelée « décalée », l'autre « éclipsée ».*

*Représenter ces deux conformations en Cram.*

*Discussions autour de la forme la plus stable de l'octane (un enchaînement de conformations toutes décalées sur l'ensemble de la chaîne) et, enfin, sur le fait que l'amidon est plus facile à digérer que la cellulose, mais attention aux réponses trop simples...*

***La résolution du racémique ? Toujours pas ? Attendons un peu de savoir transformer nos molécules...***

## II Transformations en chimie organique

### 1) Premier exemple (séance TP déshydratation cyclohexanol)

(élimination)

### 2) Deuxième exemple (TP synthèse de la flaveur coco)

(mécanismes complexes, la deuxième étape, une cyclisation, étant clairement associée à la catégorie « addition sur une double liaison »)

### 3) Troisième exemple (séance phénacétine, TP synthèse paracétamol)

(addition + élimination pour le paracétamol, substitution pour la phénacétine)

### 4) Quatrième exemple : une addition ?

Addition de H-Br sur le propène... Régiosélectivité

### 5) Idée de base

Considérons une molécule organique possédant un groupe caractéristique.

#### Question 1 : pourquoi cette molécule peut-elle se transformer ?

#### Question 2 : comment cette molécule peut-elle se transformer ?

### 6) Réponse à la question 1 (« Pourquoi ? »)

#### a) Introduction

**Réponse 1a** : parce qu'il y a dans cette molécule des zones, des liaisons entre atomes plus fragiles que d'autres, qui pourront facilement se briser sous l'influence de réactifs adaptés.

**Réponse 1b** : parce qu'il y a dans cette molécule des zones, des nuages électroniques accessibles (selon l'énergie de leurs électrons), de formes et de dimensions adaptées à des rencontres efficaces (qui vont déclencher des changements) avec les nuages électroniques d'autres molécules (d'énergies proches).

Nous développerons uniquement la réponse 1a, mais la réponse 1b, est aussi à la base de développements très importants en chimie organique.

#### b) Polarité de certaines liaisons

- électronégativité. (éventuellement déjà évoquée, voir cours RMN)

Les éléments chimiques peuvent différer selon leur électronégativité : plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les électrons utilisés dans la liaison avec un autre atome.

Pourquoi y a-t-il des différences d'électronégativité ? (AP)

*(l'augmentation d'une unité de Z provoque des effets supplémentaires de la part du noyau et du nuage électronique qui ne se compensent pas forcément)*

L'électronégativité augmente de bas en haut et de gauche à droite de la classification périodique des éléments chimiques. La 18<sup>ème</sup> colonne ne participe pas (les atomes de gaz nobles ont leur octet externe réalisé et se lient très difficilement)

*Figure 8 p 340*

**Parmi les atomes courants en chimie organique et en restant sur les premières lignes, on note que O est très électronégatif, que N et Cl le sont aussi, on note aussi que C et H ont peu de différences d'électronégativité. Les métaux courants sont électropositifs (Na, Li, Mg, ...).**

- Liaisons polaires.

**Que devient une liaison entre deux atomes d'électronégativités très différentes ?**

**Elle se polarise !**

Les électrons mis en communs pour réaliser cette liaison (2 pour une simple, 4 pour une double) sont plutôt du côté de l'atome le plus électronégatif et viennent donc apporter un supplément de charge négative au niveau de cet atome (on l'indique avec le symbole « -□ »)

Du côté de l'autre atome, il y a donc apparition d'une zone pauvre en électrons qui peut être caractérisée par une charge électrique positive (l'opposée de la charge négative apparue sur l'autre atome (électronégatif) impliqué dans la liaison, symbole « +□ »).

Il y a donc formation d'un dipôle électrique (un segment avec des charges opposées à ses extrémités, avec un pôle + et un pôle -, avec une zone pauvre en électrons (externes) et une zone riche en électrons (externes)).

***La molécule d'eau (schéma et présentation des polarisations, on note que les effets s'additionnent, + $\delta$  sur chaque H, -2 $\delta$  sur le O)***

Exemples de polarités apparaissant sur des groupes courants (schémas)

C-Cl,            C=O,            etc.

- **Comment casser une liaison polaire ?**

**En venant frapper sur sa zone pauvre en électrons avec la zone riche en électrons d'une autre molécule !**



- Rencontre (choc) entre deux groupes polaires

- inefficace : choc entre deux zones riches en électrons ou entre deux zones pauvres en électrons.

- efficace : choc entre la zone riche en électron d'une molécule et la zone pauvre en électrons de l'autre molécule.

- Vocabulaire adapté :

**La zone riche en électron (oxygène, double liaison, ...) sera appelée « site donneur » (d'électrons qui pourront, par exemple, déclencher la formation d'une nouvelle liaison).**

**La zone pauvre en électron sera appelée « site accepteur ».**

- Pourquoi un choc efficace déclenche-t-il finalement la transformation ?

Parce qu'à l'issue de ce choc, on a souvent constitué une nouvelle liaison. Cela va obliger la rupture d'une liaison ailleurs (pour que soient respectés les octets externes des atomes perturbés)...

- Représentation du mécanisme

Ces formations et ruptures de liaison (le mécanisme de la réaction) seront représentées par des flèches courbes indiquant le déplacement des électrons par doublets (le plus souvent on déplace des doublets d'électrons). Tout mécanisme implique des transformations au niveau des nuages d'électrons, les déplacements représentés par des flèches de mécanisme concernent donc exclusivement des électrons (externes). Une flèche de mécanisme part obligatoirement du milieu d'un doublet d'électrons (d'une liaison ou non liant) et arrive sur un atome ou entre deux atomes.

c) Exemples

- Catalyse acide : fixation d'un  $H^+$  sur un groupe OH : le groupe  $OH_2^+$  devient bon groupe partant.
- Fixation d'un H (de HBr) par les électrons d'une double liaison  $C=C$ .

d) Et le squelette hydrocarboné classique ?

Des liaisons C-C donc pas ou très peu polarisées, des liaisons C-H peu polarisée, pas vraiment de sites donneur ou accepteur.

***En remarque : comment casser une liaison apolaire ? Avec quoi ? (AP)***

## 7) Réponse à la question 2 (« comment ? »)

### a) Introduction

**On peut s'attaquer à la chaîne et la couper.**

**Que peut-on faire sur un groupe caractéristique ?**

#### *Schéma général*

- Ajouter de la matière : réactions d'**addition**.
- Enlever de la matière : réactions d'**élimination**.
- Remplacer de la matière : réactions de **substitution**.

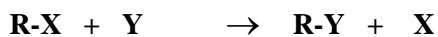
Nous allons étudier certaines de ces réactions d'assez près, c'est à dire en présentant leur mécanisme, qui indique comment les réactifs approchent les uns des autres, comment, avec quels électrons, un site donneur vient se fixer sur un site accepteur, comment des liaisons sont rompues, etc.

#### Remarques :

- Est-ce que les grandes familles de réaction déjà rencontrées (acide/base, rédox) peuvent être ramenées à une des trois catégories ci-dessus ?
- Peut on considérer une réaction comme un combinaison de catégories, une « addition-élimination » par exemple ?

### b) La substitution nucléophile

On traite un exemple de SN1 et un exemple de SN2.



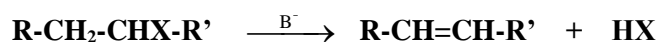
Mécanismes, exemples :

SN2 : HO<sup>-</sup> sur 1-chloropropane. (1)

SN<sub>2</sub> sur composé chiral ( HO<sup>-</sup> sur 2-chlorobutane) (2)

SN1 : 3-iodo-3-méthylhexane + H<sub>2</sub>O (on obtient un racémique) (3)

c) Élimination en milieu basique (présence d'une base B<sup>-</sup>)



E2 : 2-bromopropane en présence d'EtO<sup>-</sup> : propène à 87%

E1 : voir e)

d) Les cas b) et c) peuvent entrer en compétition

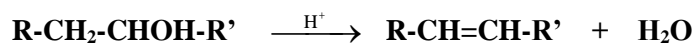
Le cas (3) du b) : si l'on remplace H<sub>2</sub>O par HO<sup>-</sup>, on peut aussi avoir élimination...

3-bromo-3-méthylpropane + méthanol : 20% de méthylpropène (E1) et 80% de 2-méthoxy-2-méthylpropane.

1-bromopropane + méthanolate : 92% de 1-méthoxypropane (SN2) et 8% de propène (E2).

Un nucléophile peut aussi avoir des propriétés basiques (les affinités pour C<sup>+</sup> et pour H<sup>+</sup> sont des propriétés proches...)

e) Déshydratation (élimination d'eau en milieu acide) (type E1)



f) Addition sur les doubles liaisons C=C

(par exemple : RCH=CHR' + AA → RCHA-CHAR')

Pour les parties e) et f), voir TP : « obtention et caractérisation du cyclohexène »

Et la séparation d'énantiomères, la résolution de racémiques ?

**Traiter l'exercice résolu p 320.**

On en profitera pour présenter un mécanisme de l'estérification.

C'est aux élèves de le trouver en nommant les différentes étapes de ce mécanisme :

- fixation de  $H^+$  (catalyseur) sur le O du  $C=O$  du groupe  $COOH$  ;
- attaque de l'alcool sur l'acide précédemment protoné ;
- obtention d'un intermédiaire portant un groupe  $-O^+-H$ , le  $H^+$  peut sauter vers un autre groupe oxygéné et rendre ce groupe bon partant.
- si le  $H^+$  est sur le OH, on peut décrocher  $H_2O$  et faire suivre de déplacements cohérents menant à la formation de D ou E.

### III Stratégie de synthèse en chimie

**Le défi (du chimiste) au XXIème siècle :**

**Persister dans le développement et respecter l'environnement.**

- **Enjeux énergétiques, principes généraux.**  
(Docs + discussion ciblés chimie)
- **La chimie participera au respect de l'environnement**

1) La chimie durable

*Les 12 principes de la chimie verte*

*(1991, Anastas et Warner, chimistes américains)*

- 1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.*
- 2. L'économie d'atomes et d'étapes permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.*
- 3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.*
- 4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.*
- 5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.*
- 6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.*
- 7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5% des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.*
- 8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.*
- 9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).*

*10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.*

*11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).*

*12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.*

**Détaillons à l'aide de quelques exemples, cela nous aidera à comprendre que le questionnement du chimiste a beaucoup évolué.**

2) A propos d'économie d'atomes, d'économie d'énergie et limitation des déchets

**Exemple 1 :**  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

Pas de sous-produit dont il faut se débarrasser ou ou qu'il faudrait renvoyer dans une phase de recyclage ou autre, voilà typiquement une réaction adaptée en terme d'économie d'atomes !

Remarque : cette réaction est catalysée par les acides, la catalyse est un facteur important en terme d'économie d'énergie.

(voir chapitre catalyse)

Révision : le mécanisme de cette réaction

Révélation : si l'on veut produire avec économie d'atomes, il faut donc favoriser les additions plutôt que les substitutions. On peut aussi citer les réarrangements (exemples). On peut noter que les éliminations sont obligatoirement peu économes en atomes. *Discussion*

**Exemple 2 :** l'estérification

Rappel de la réaction...

Cette réaction a souvent été envisagée pour **protéger** une fonction alcool (*c'est à dire pour l'empêcher de participer à des transformations afin de faire réagir plutôt une autre partie de la molécule*). Elle ne semble pas poser problème, puisque le sous produit est  $\text{H}_2\text{O}$ ...

Pourquoi est-elle un problème en termes énergétiques ? Parce qu'elle va générer un ensemble d'étapes supplémentaires et probablement coûteuses dans le cadre de la synthèse chimique réalisée :

- étape de protection de la fonction par estérification (réaction lente) ;
- étape d'élimination ou de recyclage de l'eau produite ;
- étape de déprotection ;
- étape d'élimination ou de recyclage du sous produit de la déprotection.

Révélation : il faut réaliser notre réaction selon un mécanisme qui ne fasse pas intervenir la fonction à protéger.

C'est assez évident, encore faut-il réussir à mettre au point tout un nouveau procédé.

Quelles pistes ?

La principale : la catalyse !

Bien choisir son catalyseur...

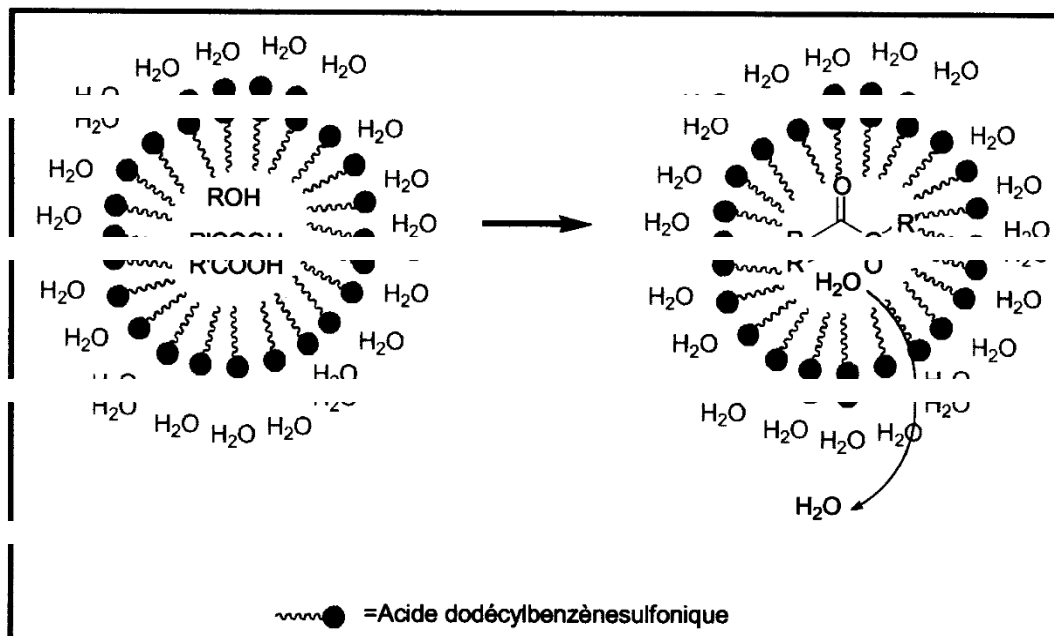
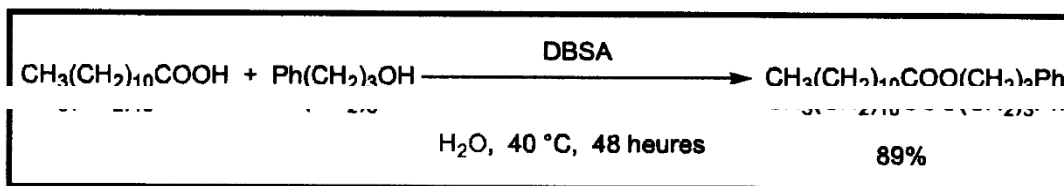
... Un catalyseur sélectif.

Piste pour trouver ce catalyseur : s'inspirer de la chimie du vivant et, en particulier de la catalyse enzymatique... (voir chapitre sur la catalyse)

### 3) Alternative aux solvants polluants

On peut citer les liquides ioniques (éventuellement chiraux), le dioxyde de carbone supercritique et ...l'eau !

Exemple n° 1 : estérification réalisée dans l'eau



Mais aussi des synthèses sans solvant : avec des ultra-sons, micro-ondes, au mortier, ou avec un broyeur...

Exemple n°2 : estérification réalisée au micro-onde



Conditions et résultats : micro onde 170°C, 30 min très pur, 100 kg/jour

#### 4) Valorisation de CO<sub>2</sub>

##### a) Stockage

- **Géologique** : le CO<sub>2</sub> est capté (par des amines par exemple réaction acide/base), transporté et stocké dans des veines géologiques adaptées.

- **Biologique** : on apporte un excès de CO<sub>2</sub> à des plantes qui se développent plus vite et mieux (photosynthèse).

##### b) Mieux : réutilisation

car il est non toxique et non inflammable !

- **Minéralisation** : Elle consiste à faire réagir CO<sub>2</sub> avec un oxyde (calcium, fer..) afin d'aboutir à un carbonate utilisable en construction par exemple :



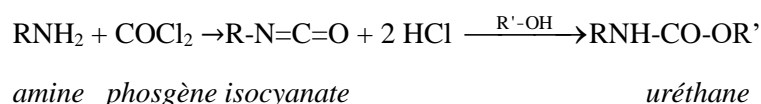
- **Biologique** (micro-algues) : un kg de CO<sub>2</sub> peut engendrer 600 g de biomasse sous forme de micro-algues de débouchés variés (énergie, engrais, alimentation animale...).

- **Dans l'industrie chimique** :

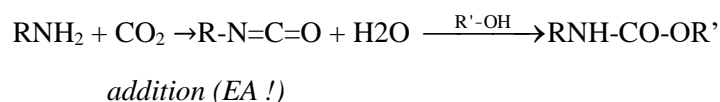
° Le CO<sub>2</sub> est utilisé comme solvant à l'état supercritique (extraction du café, extraction liquide d'arômes, réactions chimiques, stérilisation en médecine, formulation de médicaments, de nanomatériaux...).

° Le CO<sub>2</sub> est un réactif chimique qui remplace avantageusement le phosgène COCl<sub>2</sub> (dangereux) dans la synthèse des polycarbonates (biberons...) et des polyuréthanes (mousses d'isolation, des sièges de voitures...) :

« Procédé historique » :



« Procédé Monsanto » :



Beaucoup de projets ANR (Agence Nationale de Recherche) dans ces directions...  
(tapez « projets ANR chimie verte » sur internet, vous verrez...)

*Rappel des mots clés à considérer :*

- limitation des déchets ;
- agro ressources ;
- chimie douce ;
- sélectivité ;
- choix des solvants ;
- recyclage.
- Valorisation des déchets chimiques ultimes : dioxyde de carbone et urée, par exemple.

## 5) Sélectivité 1 : le cas de la synthèse de la phénacétine

### a) Présentation

La molécule, son intérêt, ...

### b) Préparation (séance 1)

Matières premières, réactifs, options possibles, choix de solvants...

*Préparer doc élèves. Constamment, les options discutées, les espèces chimiques évoquées doivent être soumises aux critères « chimie verte ».*

### c) TP (séances 2 et 3 (et 4 ?) )

## 6) Sélectivité 2 : le cas de la synthèse des protéines

*Activité du livre (Hatier) p 502-503*