

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

Les composés organochlorés naturels et synthétiques

Les composés organochlorés sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Du fait de leurs caractéristiques particulières, ainsi que de la réactivité remarquable de la liaison carbone-chlore, les dérivés organochlorés sont aussi très largement utilisés dans les laboratoires de chimie comme intermédiaires de synthèse, comme réactifs et comme solvant. Les solvants organochlorés sont par ailleurs utilisés en grande quantité pour le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec, ainsi que dans les industries des peintures, des colles et des encres. L'utilisation des organochlorés et le traitement des déchets qui en résultent sont strictement réglementés, afin d'interdire leur introduction dans l'environnement.

Certains de ces composés sont aussi produits par des organismes vivants (algues, éponges...).

Le sujet de chimie organique comporte plusieurs parties indépendantes :

- Les composés organochlorés naturels ;
- Les composés organochlorés synthétiques :
 - les organochlorés volatils ;
 - le chlorure de vinyle ;
 - les organochlorés aromatiques.

1. Les composés organochlorés naturels

On estime que la mer dégage naturellement environ 5 millions de tonnes par an d'un gaz chloré dérivé du méthane, le chlorométhane ; c'est un gaz très inflammable et toxique. Il est principalement formé par les processus biologiques qui se produisent dans les océans et par la combustion de la biomasse.

Le tétrachlorure de carbone, utilisé couramment comme agent dégraissant industriel et nettoyant domestique, et le trichlorométhane, un anesthésiant et produit pharmaceutique, sont aussi produits en grandes quantités par les rhodophycées, très répandues dans les océans. La production naturelle de tétrachlorure de carbone a été estimée à près de deux millions de tonnes par année - bien plus que ce qui est produit par l'industrie. On a estimé en effet que la quantité d'organochlorés entièrement naturels est comparable à ce qui est produit par l'industrie.

1.1. La molécule de chlorométhane

- 1.1.1. Quelle est la formule brute et développée plane du chlorométhane ?
- 1.1.2. Quel(s) est (sont) la(es) nature(s) des liaisons présentes dans cette molécule ?
- 1.1.3. Quelle est la structure géométrique de cette molécule ?
- 1.1.4. Quelle est la valeur approximative des angles valencielles : 109° , 120° ou 90° ?
- 1.1.5. Donner le schéma de Lewis de cette molécule.

1.2. Les autres dérivés chlorés du méthane

- 1.2.1. Donner les formules brutes du trichlorométhane et du tétrachlorure de carbone.
- 1.2.2. Quel est le nom donné au trichlorométhane dans la vie courante ?

1.3. La réaction de préparation du chlorométhane à partir du méthane

1.3.1. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction : réactants, conditions opératoires, type de réaction, mécanisme réactionnel ?

1.3.2. Quel(s) autre(s) composé(s) peut(vent) se former s'il y a un excès de chlore ?

1.4. Les réactions de combustion

1.4.1. Qu'appelle-t-on une combustion ? Expliquer le terme « *combustion de la biomasse* » et donner en des exemples. Quel effet thermique accompagne les réactions de combustion ? Donner deux exemples de réaction de combustion mettant en jeu le méthane et le butane.

1.4.2. Lors de la combustion du chlorométhane, l'élément chlore se retrouve sous forme de chlorure d'hydrogène.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

b) Quelle masse de chlorure d'hydrogène produirait la combustion des 5 millions de tonnes de chlorométhane dégagé par la mer ? Quel volume dans les C.N.T.P ?

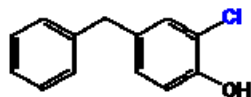
c) Quelle quantité de dioxyde de carbone serait formée parallèlement ? Quel volume dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P) ?

Données : Masses molaires atomiques M en g.mol⁻¹

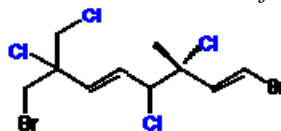
Atome	H	C	O	Cl
M en g.mol ⁻¹	1,0	12,0	16,0	35,5

Certains organismes marins fabriquent des hydrocarbures chlorés et bromés naturels de structures parfois très complexes (exemples représentés ci-dessous). Ces organismes sont principalement des bactéries, des algues et quelques invertébrés marins.

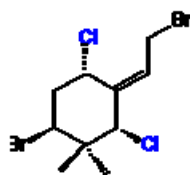
Une grande quantité d'organochloré, produits naturellement, sont très présents dans la nature et remplissent de nombreuses fonctions essentielles. Le chlore est aussi un élément essentiel des agents antibactériens et antifongiques naturels comme le chlortétracycline (sécrété par une grenouille), le chloramphénicol et le griséofulvine, qui ont révolutionné le traitement des infections bactériennes et fongiques chez les humains.



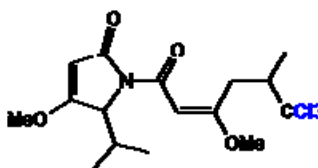
4-Benzyl-2-chloro-phénol
(algues bleues)



Oregonone A
(algue rouge)



Ochinriène
(algue rouge)



Desdiline
(éponge)

1.5. D'autres composés organohalogénés naturels

1.5.1. Parmi les quatre composés halogénés naturels représentés ci-dessus, un seul d'entre eux a un caractère aromatique.

a) Que signifie le qualificatif « aromatique » ?

b) Quel composé présente ce caractère ?

1.5.2. L'oregonone A, présent dans une algue rouge, est un composé aliphatique.

a) Que signifie le qualificatif « aliphatique » ?

b) Quelle est la formule brute de cette molécule ?

c) Quel est son nom en nomenclature officielle ?

d) Expliquer pourquoi cette molécule peut se présenter sous diverses formes stéréochimiques et donner le nombre de formes possibles.

- e) Cette molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- 1.5.3. Une autre espèce présente dans l'algue rouge, l'ochtodène, est un composé alicyclique.
- Que signifie le qualificatif « alicyclique » ?
 - Combien de carbones asymétriques, cette molécule contient-elle ?
 - Indiquer les configurations de ces différents carbones asymétriques ainsi que celle de la double liaison (les indiquer sur la figure) .
- 1.5.4. Le dysidine est une molécule plus complexe.
- Quels groupes caractéristiques (groupes fonctionnels) comporte cette molécule ?
 - Donner les noms des groupements $-OCH_3$, $-CCl_3$ et $-CH(CH_3)_2$.

2. Des composés organochlorés synthétiques : les organochlorés volatils

Les organochlorés volatils sont des composés organochlorés gazeux, contenant généralement de 1 à 4 atomes de carbone. Facilement volatiliables, s'ils ont une durée de vie suffisamment longue dans l'atmosphère et s'ils peuvent alors atteindre la stratosphère, ils sont susceptibles de produire des atomes de chlore qui attaquent la couche d'ozone. Outre le plus simple d'entre eux, le chlorométhane, organochloré naturel, l'activité humaine a développé d'autres molécules désormais interdites par le protocole de Montréal signé en 1987 : il s'agit en particulier de certains solvants chlorés et des chlorofluorocarbures (CFC). Les CFC sont des composés organochlorés volatils, composés de 2 à 4 atomes de carbone, dont les atomes d'hydrogène ont été totalement remplacés par des atomes de fluor et de chlore. Ce sont des composés très stables, ininflammables, faiblement nocifs et possédant un fort pouvoir solvant. Du fait de leurs caractéristiques thermodynamiques, ils ont été beaucoup utilisés comme fluides frigorigènes, propulseurs d'aérosols, agents d'expansion des mousses plastiques et solvants. Pour remplacer les CFC, un certain nombre de produits ont été développés ou sont encore à l'étude. Il s'agit par exemple des hydrofluorocarbures (HCFC), possédant obligatoirement un atome d'hydrogène, des hydrofluoroalcanes (HFA) qui ne contiennent plus de chlore, mais uniquement de l'hydrogène et du fluor. Des solvants de remplacement sont aussi étudiés.

- 2.1. Quel est le nom donné également à cette famille de composés ?
- 2.2. Ces composés sont aussi nommés *fréon* (ou CFC) suivi de trois chiffres : le premier chiffre correspond au nombre de carbone moins 1, le second chiffre au nombre d'atomes d'hydrogène plus 1 et le troisième au nombre d'atomes de fluor. Comment, avec cette nomenclature utilisée commercialement, nomme-t-on CH_3F , $CHCl_2F$, C_2HClF_4 ?
- 2.3. Le « fréon 502 » est un mélange azéotropique à 48,8 % de *fréon 022* et 51,2 % de *fréon 115*. A quelles molécules correspondent ces deux CFC ?
- 2.4. Le fréon F_3CCl se décompose sous l'influence de radiations électromagnétiques de longueurs d'onde situées dans le domaine 280– 320 nm :
- Comment appelle-t-on ce domaine de longueur d'onde ?
 - A quelle énergie (en J) correspond chacune de ces longueurs d'onde.
 - Quelle liaison est susceptible d'être rompue dans cette molécule de fréon lors de son irradiation ?
 - Ecrire la réaction de décomposition de ce fréon ? La rupture de la liaison est-elle homolytique ou hétérolytique ?
 - Quelle en est la conséquence sur l'environnement ?

Données :

Energies de liaison : C-Cl : $330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C-F : $484 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière : $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

3. Un organochloré industriel : le chlorure de vinyle

Cet organochloré est un gaz cancérigène qui se liquéfie vers -13 / -14°C. La préparation du chlorure de vinyle représente environ 35 % de l'utilisation du chlore en France. Le chlorure de vinyle est le monomère servant à fabriquer le polychlorure de vinyle (PVC) qui est le second utilisé dans le monde plastique (20 % du total des matières plastiques), avec de larges domaines d'applications (bouteilles, tuyaux, films plastiques, gaines, automobiles, bâtiment) ; il serait à l'origine de la moitié de l'acide chlorhydrique libéré lors de l'incinération des ordures ménagères.

3.1. La molécule de chlorure de vinyle

3.1.1. Donner son nom en nomenclature IUPAC ?

3.1.2. Représenter son schéma de Lewis

3.1.3. Une forme mésomère peut être écrite.

a) Justifier cette affirmation et représenter cette forme mésomère.

b) Quelle conséquence cela a-t-il sur la réactivité de cette molécule ?

c) Comparer les vitesses d'addition du dichlore sur le chlorure de vinyle et sur l'éthène.

3.2. La synthèse du chlorure de vinyle

Elle peut se faire soit à partir de l'acétylène (éthyne), à partir de l'éthylène (éthène). A partir de l'éthylène, deux réactions sont mises successivement en oeuvre :

- réaction de l'éthylène avec le dichlore ;

- élimination de chlorure d'hydrogène HCl par chauffage à 800 K, sous une pression de 25 bar.

3.2.1. Ecrire les deux équations de réaction de préparation du chlorure de vinyle à partir de l'éthylène. Justifier les conditions opératoires de la deuxième étape.

3.2.2. Quelle quantité de dichlore doit être utilisée pour préparer 1,0 m³ de chlorure de vinyle dans les conditions normales de température et de pression ?

3.2.3. Proposer une méthode de préparation à partir de l'acétylène.

3.3. L'utilisation du chlorure de vinyle comme monomère dans la préparation du PVC

3.3.1. Ecrire l'équation de réaction de polymérisation ainsi que le motif du polymère obtenu.

3.3.2. De quel type de polymérisation s'agit-il : polyaddition ou polycondensation ?

3.3.3. Quelle est la structure du PVC : plane, linéaire ou tétraédrique ?

3.3.4. Ce polymère est-il thermoplastique ou thermodurcissable ?

3.3.5. En solution et en présence d'un initiateur de radicaux, l'ion peroxydisulfate, cette polymérisation est radicalaire. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

4. Les organochlorés aromatiques

L'aromaticité et la présence de chlore conduisent à une très grande stabilité des composés organochlorés aromatiques ainsi qu'à un caractère lipophile de ces molécules. Peu solubles dans l'eau, ces composés sont par contre très solubles dans les graisses, et ont donc une grande capacité de bioaccumulation le long des chaînes alimentaires.

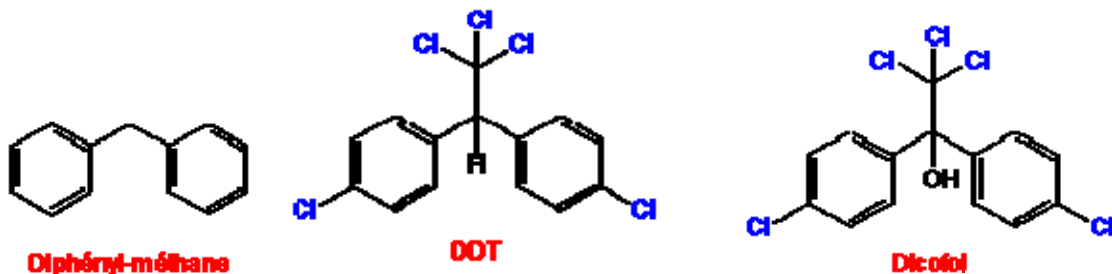
De nombreux composés chlorés aromatiques sont essentiellement présents dans la famille des pesticides. Le tétrachlorobenzène utilisé pour la préparation du défoliant 2,4,5-T est à l'origine de l'accident de Seveso. L'hexachlorobenzène (HCB), un pesticide (fongicide) classé comme polluant organique persistant. Le pentachlorophénol (DPCP), un produit de protection du bois. Les produits chimiques à base de chlore se retrouvent partout, et il en était de même avant leur fabrication par l'homme. Par exemple, on a découvert du pentachlorophénol dans des sédiments de lacs, datés du 17^{ème} siècle.



4.1. Les molécules aromatiques dérivées du benzène :

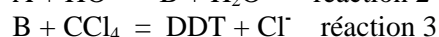
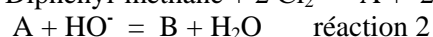
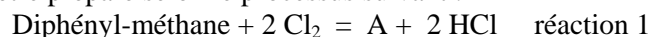
- 4.1.1. Quelle est la structure d'un cycle aromatique ? Justifier
- 4.1.2. Ecrire les formes mésomères du benzène, du chlorobenzène et du phénol.
- 4.1.3. Proposer une synthèse du monochlorobenzène et du phénol à partir du benzène.
- 4.1.4. Comment les règles d'Holleman s'appliquent-elles au monochlorobenzène et au phénol ?
- 4.1.5. Un seul des composés représentés ci-dessus est naturel ; lequel ?

La structure diphenyl-méthane est rencontrée chez certains pesticides (DDT et dicofol en particulier), mais aussi dans un exemple de composé organochloré naturel synthétisé par une algue bleue.



4.2. Les molécules dérivées du diphenyl-méthane

- 4.2.1. On peut préparer le diphenyl-méthane à partir du benzène en utilisant un organochloré le dichlorométhane. Expliquer cette voie de synthèse.
- 4.2.2. Si nous devons préparer au laboratoire le 4-benzyl-2-chlorophénol produit par l'algue bleue, comment procéderions-nous en partant du diphenyl méthane ?
- 4.2.3. Le DDT pourrait être préparé selon le processus suivant :



- a) Identifier les composés A et B.
- b) Préciser dans quelle condition expérimentale s'effectue la réaction 1. Justifier l'orientation de la fixation des deux atomes de chlore.
- c) Préciser le type des réactions 1, 2 et 3 en choisissant parmi les mots suivants ceux qui conviennent (substitution, nucléophile, électrophile, addition, acide base, oxydoréduction).
- d) Quel est le rôle de B vis-à-vis de CCl_4 ? Expliquer succinctement comment se fait la réaction 3.