

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

DE L'AMMONIAC AU DIAZÉPAM, DE L'ACIDE NITRIQUE AU MUSC AMBRETTE

L'ammoniac est très présent dans l'industrie des engrais avec notamment la synthèse de l'urée et autres composés inorganiques. Divers produits organiques tels que les amides, les amines, les nitriles sont issus de réactions impliquant l'ammoniac.

L'ammoniac est aussi à l'origine de l'acide nitrique présent dans l'industrie des explosifs et de l'acide adipique qui permet de synthétiser le Nylon. Les rétrosynthèses font souvent appel à l'ammoniac ou l'acide nitrique : les synthèses du diazépam ou du musc ambrette en sont deux exemples.

Le sujet de chimie organique comporte **deux parties indépendantes** :

- Synthèses à partir de l'ammoniac
- L'acide nitrique en chimie organique

1. A partir de l'ammoniac

Les synthèses de l'urée, des amides, des amines et d'autres composés azotés mettent en jeu l'ammoniac.

1.1. Synthèse de l'urée

L'urée naturelle, découverte en 1773 par Hilaire Rouelle, est formée dans le foie lors du cycle de l'urée à partir de l'ammoniac provenant de la dégradation des acides aminés. Il est éliminé par l'urine. Sa synthèse en 1828 par Friedrich Wöhler a montré qu'il est possible de synthétiser un composé organique, en dehors d'un organisme vivant. Cette expérience marque le début de la chimie organique et la fin de la théorie de la force vitale de Berzelius. Wöhler synthétisa l'urée par isomérisation spontanée en évaporant une solution aqueuse d'isocyanate d'ammonium CON_2H_4 , constituée d'ions ammonium et d'ions isocyanate OCN^- .

1.1.1. La première synthèse de l'urée par Wöhler

1.1.1.1. L'urée a la formule brute CON_2H_4 : quelle est sa formule semi-développée, sachant que l'atome de carbone est trigonal ?

1.1.1.2. Ecrire le schéma de Lewis de chacun des ions présents dans l'isocyanate d'ammonium, sachant que pour l'ion isocyanate, l'atome de carbone est central et digonal.

1.1.1.3. Quelle relation existe-t-il entre l'urée et l'isocyanate d'ammonium ?

1.1.1.4. Que signifie réaction d'isomérisation ?

1.1.1.5. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'urée.

1.1.2. Synthèse industrielle

Industriellement, l'urée est uniquement produite par réaction de l'ammoniac avec le dioxyde de carbone. Ce dernier étant un co-produit de la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel, on trouve de nombreuses unités de production ammoniac-urée intégrées, permettant ainsi des économies d'énergie. Le principe d'obtention consiste à faire réagir CO_2 et NH_3 sous forte pression et à des températures élevées. On obtient alors du carbamate d'ammonium $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ qui est ensuite déshydraté en urée.

1.1.2.1. Ecrire le schéma de Lewis de chacun des ions présents dans le carbamate d'ammonium.

1.1.2.2. Ecrire l'équation de formation du carbamate d'ammonium $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$, puis celle de la réaction de synthèse de l'urée.

1.1.3. Résines urée-formol

1.1.3.1. Qu'est-ce que le formol ? Comparez-le au méthanal.

1.1.3.2. Quelle réaction peut avoir lieu entre l'urée et le formol (ou plutôt le méthanal) ?

1.2. Synthèse de l'acrylonitrile

1.2.1 L'acrylonitrile (propènenitrile)

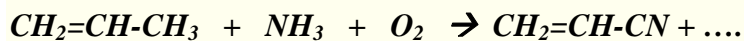
1.2.1.1. Ecrire son schéma de Lewis.

1.2.1.2. Préciser pour chaque atome de carbone s'il est tétragonal, trigonal ou digonal.

1.2.1.3. Ecrire la(les) forme(s) mésomère(s). Justifier.

1.2.2. L'obtention de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est obtenu par la réaction suivante :



1.2.2.1. Quel est l'autre produit formé au cours de cette réaction ?

1.2.2.2. Compléter l'écriture de l'équation en ajoutant la molécule supplémentaire formée et en ajustant éventuellement les nombres stœchiométriques.

1.2.3 Utilisation de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est une matière première utilisée dans l'industrie des textiles synthétiques.

1.2.3.1. Ecrire le motif du polymère obtenu à partir de l'acrylonitrile.

1.2.3.2. Ecrire l'équation de la réaction de polymérisation.

1.2.3.3. Quel est le type de mécanisme à envisager dans cette réaction ?

1.3 Synthèse d'un amide

1.3.1. Obtention d'un amide à partir d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride

L'ammoniac réagit (réaction 1) avec le chlorure d'éthanoyle de façon stœchiométrique : le composé 1 est obtenu. Pour obtenir l'amide, il est nécessaire de faire réagir (réaction 2) deux fois plus d'ammoniac que de chlorure d'éthanoyle.

1.3.1.1. Ecrire l'équation de la réaction 1.

1.3.1.2. Ecrire l'équation de la réaction 2.

1.3.1.3. Quelle est la propriété de l'ammoniac mise en jeu dans cette réaction ? Quelle est celle du chlorure d'éthanoyle ? Justifier vos réponses.

1.3.1.4. Ecrire l'équation de la réaction 1 avec l'anhydride éthanoïque.

1.3.2. Application à la synthèse de l'acétanilide

L'acétanilide (ou N-phényléthanamide) peut être obtenu à partir de l'aniline.

1.3.2.1. Indiquer le(les) réactif(s) nécessaire(s) pour la préparation de l'acétanilide.

1.3.2.2. Ecrire l'(les) équation(s) de réaction correspondante(s).

1.4. Synthèse d'une amine

1.4.1. L'ammoniac est à l'origine des amines par réaction avec un alcool ou un dérivé monohalogéné.

1.4.1.1. Ecrire les équations de réaction permettant d'obtenir la méthylamine à partir de l'alcool correspondant.

1.4.1.2. Ecrire les équations de réaction permettant d'obtenir la méthylamine à partir du dérivé monohalogéné convenable.

1.4.2. Application : synthèse du diazépam

Le diazépam (principe actif du Valium) est un composé de la famille des benzodiazépines, produits les plus connus permettant de traiter l'anxiété (voir annexe 1).

Le point de départ de cette synthèse est l'aniline ($C_6H_5NH_2$) A transformée (réaction 1) en acétanilide ($C_6H_5NHCOCH_3$) B, chloré (réaction 2) ensuite en C (4-chloroacétanilide), sur lequel on fait réagir le chlorure de benzoyle (réaction 3) en présence de chlorure d'aluminium, ce qui permet d'obtenir le composé D ; D est ensuite hydrolysé (réaction 4) en E (formule brute : $C_{13}H_{10}ONCl$) dans lequel la fonction amine est régénérée. La fonction amine est ensuite transformée en fonction amide avec le chlorure de l'acide bromoacétique $ClCOCH_2Br$, ce qui permet d'obtenir le composé F. L'ammoniac intervient alors et transforme le dérivé monohalogéné en amine primaire G. Le composé G est ensuite déshydraté de façon intramoléculaire puis enfin méthylé pour donner le diazépam.

- 1.4.2.1. Comment chlorer l'acétanilide afin d'obtenir le composé C ?
- 1.4.2.2. Quel est le rôle du chlorure d'aluminium dans la réaction 3, vis-à-vis du chlorure de benzoyle C_6H_5COCl ? Quelle est la nature de la réaction qui se produit ?
- 1.4.2.3. Justifier la fixation du groupe C_6H_5CO en position 2 par rapport à la fonction amide.
- 1.4.2.4. Ecrire l'équation de la réaction 3. Quelles sont les précautions à prendre dans cette réaction ? Comment faire ?
- 1.4.2.5. Identifier le composé E.
- 1.4.2.6. Ecrire l'équation de la réaction entre l'amine aromatique E et le chlorure de l'acide bromoacétique $ClCOCH_2Br$.
- 1.4.2.7. Ecrire l'équation de la transformation $F \rightarrow G$.
- 1.4.2.8. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans le composé G ?
- 1.4.2.9. Quelles sont celles qui peuvent réagir entre elles ? Justifier.

2. A partir de l'acide nitrique

L'acide nitrique exerce en chimie organique le rôle d'oxydant, d'acide et d'agent nitrant.

2.1. L'acide nitrique oxydant : l'acide adipique

2.1.1. Procédé de fabrication

L'oxydation du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par l'acide nitrique, conduit à une co-production d'acide adipique et de protoxyde d'azote gazeux (N_2O), dans la proportion d'environ 0,3 tonne de protoxyde d'azote pour 1 tonne d'acide adipique. A la fin des années 1990, l'unité française a choisi, pour réduire ses émissions de N_2O , la technique de conversion en acide nitrique (recyclé) et diazote (rejeté à l'atmosphère). Cette technique - dont les investissements ont été exclusivement financés par l'industriel - a permis de réduire d'environ 90 % les émissions de N_2O , ce qui a entraîné entre 1997 et 2000 (et ce malgré une augmentation de production de 25 %), une réduction de 15 millions de tonnes de dioxyde de carbone soit plus de 4 Mt éq C (voir annexe 2).

- 2.1.1.1. Ecrire l'équation de réaction de l'étape 1 du processus représenté en annexe 2. Quel est le rôle du nickel et celui de l'alumine ? Quelle est la grandeur qui est exprimée en psi ? Quelle est son unité dans le système international ?
- 2.1.1.2. Ecrire l'équation de la réaction qui traduit la transformation du cyclohexane en cyclohexanone grâce au dioxygène en présence de cobalt.
- 2.1.1.3. Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction mises en jeu dans la transformation cyclohexanone-acide adipique.

2.1.2. Utilisation de l'acide adipique

L'acide adipique est l'un des deux produits intermédiaires de base dans la fabrication du "Polyamide 6,6" encore appelé « NYLON 6,6 », lorsqu'il réagit avec l'hexaméthylène diamine.

2.1.2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre une mole d'acide adipique et une mole d'hexaméthylène diamine (ou hexane-1,6-diamine).

2.1.2.2. Préciser les groupes fonctionnels présents dans le composé formé.

2.1.2.3. Si on poursuit la réaction, un polymère se forme : quel en est le motif ?

2.1.2.4. L'acide adipique peut-il être un conservateur alimentaire ? Justifier.

2.2 L'acide nitrique acide : la nitroglycérine

La nitroglycérine a été découverte par Ascanio Sobrero en 1847, lorsqu'il travaillait avec Théophile-Jules Pelouze à l'université de Turin. Le processus de fabrication industriel a été élaboré par Alfred Nobel dans les années 1860. Sa société a exporté un mélange de nitroglycérine et de poudre à canon appelé « huile suédoise détonante », qui a été rapidement interdit suite à des accidents catastrophiques. Il découvrit également en 1866 qu'on pouvait stabiliser la nitroglycérine en la mélangeant à un sable siliceux d'origine naturelle : le kieselguhr. Cette découverte a ensuite abouti au développement de la dynamite.

La nitroglycérine ou ester trinitrique du glycérol (voir annexe 3) est un composé chimique liquide dense, incolore, huileux et hautement toxique, obtenu par nitration du glycérol. Elle est utilisée dans la fabrication d'explosifs, et plus particulièrement de la dynamite, dont on se sert dans les industries de la construction et de la démolition. Elle peut également avoir un usage médical, comme vasodilatateur. Lors de sa décomposition, la nitroglycérine prend une teinte jaune en raison de l'acidification du milieu.

2.2.1. Formation de la nitroglycérine

2.2.1.1. Ecrire la formule semi-développée de la nitroglycérine. Donner son nom en nomenclature IUPAC, sachant que le groupe ONO_2 se nomme nitrooxy.

2.2.1.2. Quel type de réaction se produit pour former ce composé lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique avec le glycérol (ou propan-1,2,3-triol) ?

2.2.1.3. Ecrire l'équation de formation du trinitrate de glycérol (ou nitroglycérine).

2.2.2. Utilisation de la nitroglycérine

Les molécules explosives n'empruntent pas l'oxygène nécessaire à leur « combustion » au milieu extérieur. Elles portent souvent des fonctions chimiques riches en oxygène telles que $-\text{NO}_2$ et $-\text{ONO}_2$ qui permettent l'oxydation partielle ou totale des autres atomes de la molécule. Un explosif est dit suroxygéné ou à combustion complète lorsque sa structure chimique comporte plus d'atomes d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour assurer l'oxydation totale des atomes de carbone et d'hydrogène le constituant.

Un calcul élémentaire permet de déterminer si une substance est sur- ou sous-oxygénée.

Soit un explosif de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_u$:

- *si $z \geq 2x + y/2$, l'explosif est sur-oxygéné.*
- *si $z < 2x + y/2$, l'explosif est sous-oxygéné.*

Les explosifs modernes possèdent une balance en oxygène équilibrée ou légèrement positive. (Extrait de L'actualité chimique, juillet-août 2000, Etude synoptique des explosifs, par Hervé FUZELIER et Marc COMET)

- 2.2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute C_xH_y dans le dioxygène.
- 2.2.2.2. Retrouver la condition entre x , y et z pour qu'un explosif de formule $C_xH_yO_zNu$ soit sur-oxygéné.
- 2.2.2.3. La nitroglycérine est-elle sur- ou sous-oxygénée ?
- 2.2.2.4. Ecrire l'équation de la réaction de décomposition de la nitroglycérine.
- 2.2.2.5. Comment expliquer que cette réaction de décomposition soit explosive ?

2.3 L'acide nitrique, agent nitrant : nitration

Les composés nitrés résultent de l'action de l'acide nitrique concentré avec les composés aromatiques. Ils ont une importance industrielle en tant qu'explosifs. Mais ce n'est pas la seule utilisation. Cette réaction entre dans les processus de rétrosynthèse. C'est ainsi que le musc ambrette a été découvert, en tant que sous-produit de la chimie des explosifs. Il a été pendant longtemps un musc très utilisé car sa synthèse est simple et peu coûteuse, mais sa toxicité par contact avec la peau a entraîné son interdiction.

2.3.1. Synthèse du trinitrotoluène

- 2.3.1.1. Le trinitrotoluène est-il sur- ou sous-oxygéné ?
- 2.3.1.2. Comment synthétiser le trinitrotoluène à partir du toluène ?
- 2.3.1.3. Ecrire l'équation de la réaction.
- 2.3.1.4. Justifier la facilité de formation du dérivé trinitré.

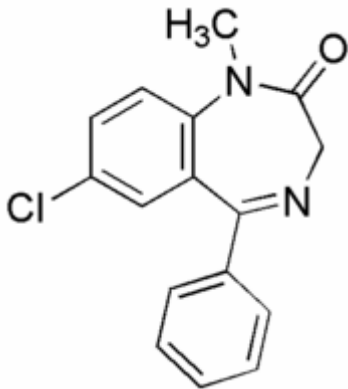
2.3.2. Synthèse du musc ambrette

Le benzène A est transformé (réaction 1) en nitrobenzène B puis (réaction 2) en 3-méthylnitrobenzène C, puis (réaction 3) en 3-méthylaniline D, puis (réaction 4) en 3-méthylphénol E, puis (réaction 5) en 3-méthylméthoxybenzène F, puis (réaction 6) en 4-tertiobutyl-3-méthyl-méthoxybenzène G. Ce dernier réagit (réaction 7) avec l'acide nitrique en excès en présence d'anhydride acétique. On obtient alors le composé H, de formule brute $C_{12}H_{16}O_5N_2$.

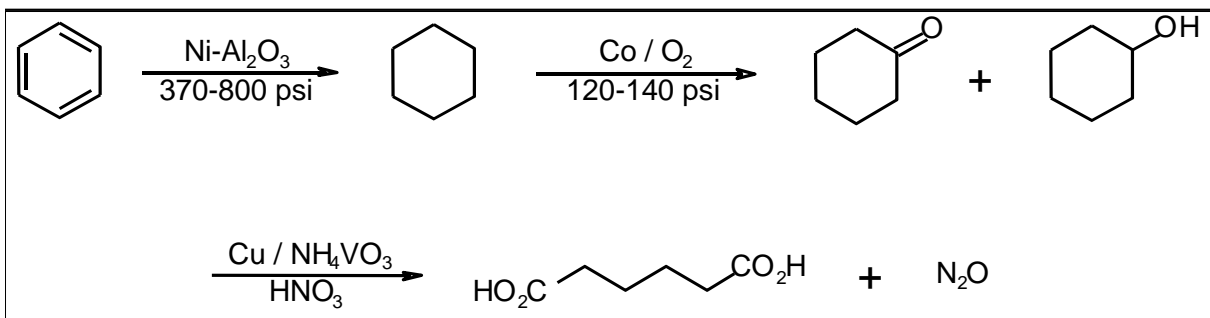
- 2.3.2.1. Préciser les réactifs qui interviennent dans les réactions 1, 2, 3.
- 2.3.2.2. Comment transformer le composé D en E ? Quels réactifs ? Quelle condition opératoire ? Quel type de réaction ?
- 2.3.2.3. Comment expliquer la fixation du groupe méthyle sur l'atome d'oxygène dans la réaction 5 ? Quel type de réaction se produit ? Dans quel milieu la réaction est-elle favorisée ?
- 2.3.2.4. Quel réactant réagit avec F, et dans quelles conditions, pour donner G ?
- 2.3.2.5. Dans la réaction 7, quel est le rôle de l'anhydride acétique ? Justifier l'orientation de la réaction. Ecrire l'équation de la réaction.

Annexes

Annexe 1 : Diazepam



Annexe 2 : Synthèse de l'acide adipique :



Annexe 3 : Nitroglycérine

