

6 chemical stories of colors through time

PERIODIC GRAPHICS

Through the centuries, artists have turned to different pigments and dyes to add color to their works. Here we take a closer look at the chemistry and history of six colorants.

Scheele's green



$\text{HO}-\text{As}(\text{O}^-)_3 \text{Cu}^{2+}$

Copper arsenite

Beginning in the late 1700s, manufacturers used Scheele's green to make green fabrics and wallpaper. In damp wallpaper, mold metabolized copper arsenite to form toxic arsine gas. Historians link wallpaper containing Scheele's green to the death of Napoleon, though evidence for this is inconclusive.

Tyrian purple



$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{Br})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$

6,6'dibromoindigo (primary component)

Ancient cultures extracted Tyrian purple from several sea snail species' mucus. One ounce of dye required 250,000 snails, making Tyrian purple extremely expensive. The technique for making the dye was lost in the 1400s. Scientists discovered a way to create the dye in the early 2000s.

Prussian blue



$\text{Fe}^{3+}_4 \left[\left(\text{NC}_{\text{Bu}}_2 \right)_{\text{Fe}} \text{CN} \right]_3^{4-}$

Iron(III) ferrocyanide

Alchemists discovered Prussian blue by accident in the early 1700s. Various artists, such as Pablo Picasso, used the affordable pigment. Using it with photosensitive paper creates blueprints. Prussian blue can treat radioactive thallium and cesium poisoning—and cause blue poo in the process.

Indian yellow



$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

Salts of euxanthic acid

In the late 1800s, sources claimed that Indian yellow was made from the concentrated urine of cows fed with only water and mango leaves. In 2018, scientists confirmed that it was made from urine; they identified hippuric acid, a common metabolite in cow pee, in Indian yellow samples.

Sepia



$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

Eumelanin (fragment shown)

Cephalopods such as cuttlefish and squid produce an ink, sepia, based on eumelanin. Eumelanin is a form of melanin, the pigment in human skin. Artists and writers use sepia in ink, and it also lent its name to a treatment that converted silver to silver sulfide in black-and-white photos to yield warmer tones.

Minium



Pb_2O_3

Lead tetroxide

People have used minium as a pigment since the Roman Empire. Medieval painters known as miniaturists used it to decorate manuscripts, and the term *miniature* was coined for these small illustrations. Later, manufacturers used it in rust-proof primer paints, but this use is now limited because of lead's toxicity.

Ci

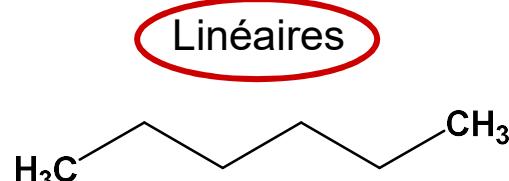
© C&EN 2024 Created by Andy Brunning for Chemical & Engineering News

3. Les alcanes

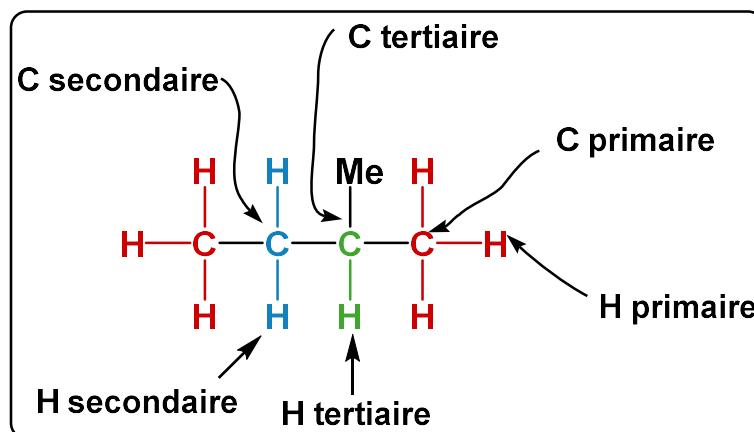
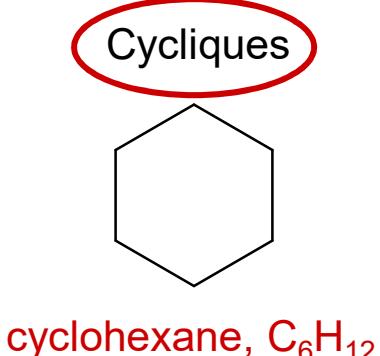
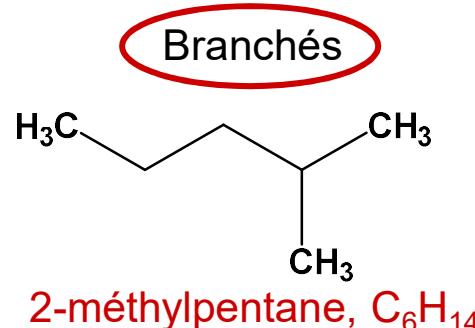
3.1 Importance et structure des alcanes non-cycliques

Bibliographie:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 2.4-2.8
- Clayden 2009: Ch. 18

Alcanes : liaisons simples C-C, liaisons C-H, pas de groupes fonctionnels

$H-(CH_2)_n-H$, série homologue



Alcanes linéaires

$H-(CH_2)_n-H$: « indicateur du nombre de C » + suffixe -ane

$n = 1,2,3,4$: méthane, éthane, propane, butane

$n = 5$ pentane

$n = 6$ hexane

$n = 7$ heptane

$n = 8$ octane

$n = 9$ nonane

$n = 10$ décane

$n = 11$ undécane

$n = 12$ dodécane

$n = 13$ tridécane

.....

La nomenclature en Anglais sans accents est acceptée!

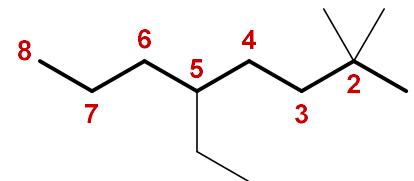
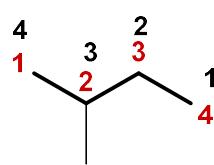
Groupe alkyle $H-(CH_2)_n-$: nom de l'alcane – ane + yle en Anglais sans e: yl

Alcanes branchés

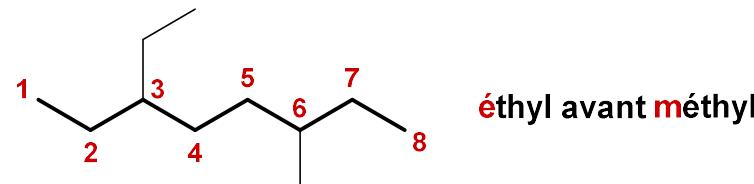
1. Trouver la chaîne linéaire la plus longue
2. Nommer tous les groupes alkyles branchés sur la chaîne principale
3. Numéroter la chaîne principale
4. Nommer l'alcane avec les substituants en ordre alphabétique précédé d'un indice de position

Numérotation de la chaîne principale

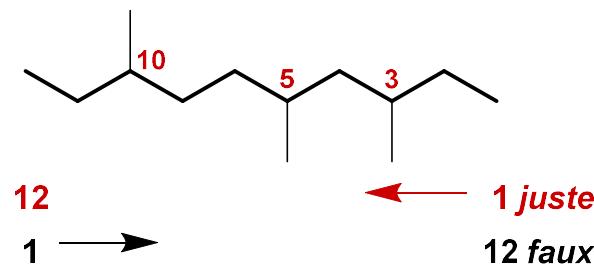
- Début de la numérotation sur l'extrémité la plus proche d'un substituant



- Deux substituants à égale distance : le substituant qui vient en premier dans l'ordre alphabétique prend le numéro le plus bas

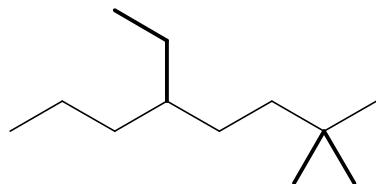


- Plus de deux substituants : principe du premier point de différence (indice le plus bas au premier point de différence entre les deux numérotations)

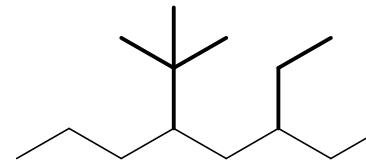


Ordre alphabétique

- les préfixes multiplicatifs (di, tri, tétra...) et les préfixes sec-, tert- ne sont pas pris en considération dans l'ordre alphabétique, sauf lorsqu'ils font partie d'un nom de substituant complexe

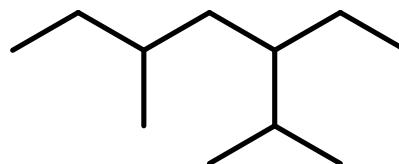


5-éthyl-2,2-diméthyloctane



5-(1,1-diméthylethyléthyl)-3-éthyloctane

Quel est le nom correct de cette molécule?



3-éthyl-2,5-diméthylheptane

A

2-(1-méthylethyl)-5-méthylheptane

B

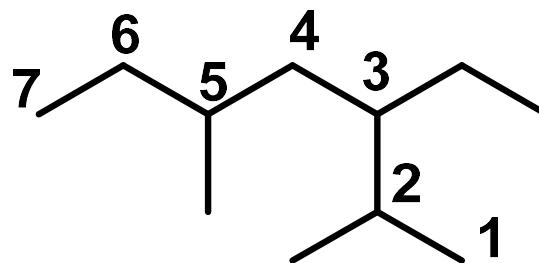
2,5-diméthyl-3-éthylheptane

C

3,5-diéthyl-2-méthylhexane

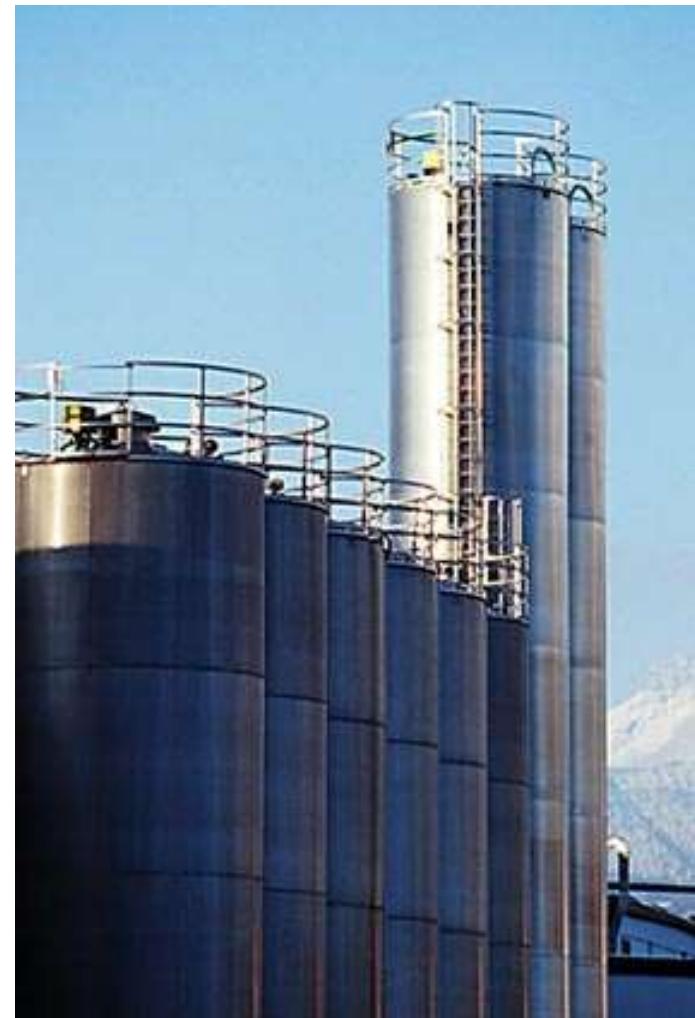
D

Solution: A.



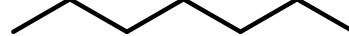
Importance des alcanes

Combustion des alcanes → source d'énergie principale des pays industrialisés

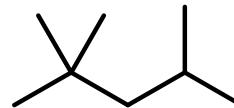


Importance des alkanes: l'essence

L'essence est un mélange d' alcanes (20 à 30%), cycloalcanes (5%), alcènes (5-45%) et d'hydrocarbure aromatique (30-45%).



n-heptane
détonation



2,2,4-triméthyl-pentane
iso-octane
déflagration

Les différents composés de l'essence ont des propriétés de combustion très différentes. Deux alcanes ont été utilisés comme modèles pour standardiser les propriétés:

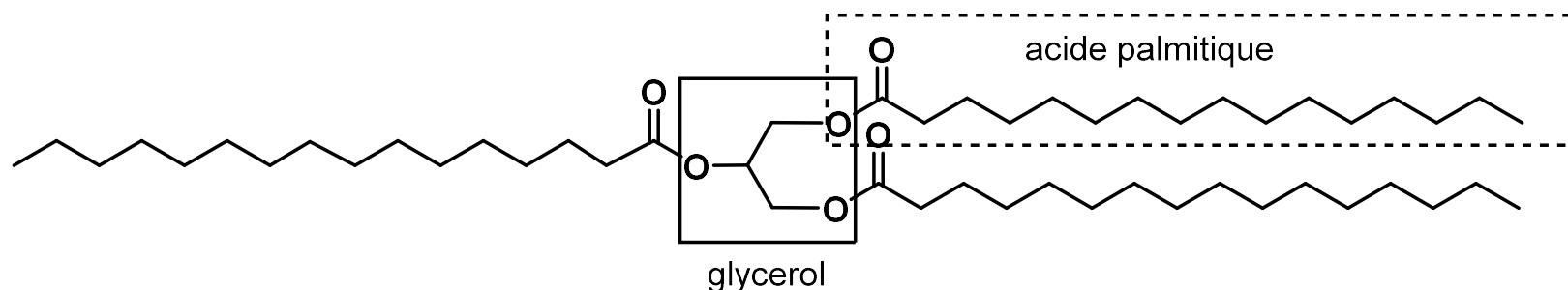
Le *n*-heptane: détonne (explosion violente avec onde de choc supersonique). Le mélange d'heptane et d'oxygène peuvent exploser sans étincelles

L'iso-octane: déflagre (explosion avec onde de choc subsonique). Le mélange d'iso-octane et d'oxygène nécessite en général une étincelle pour exploser.

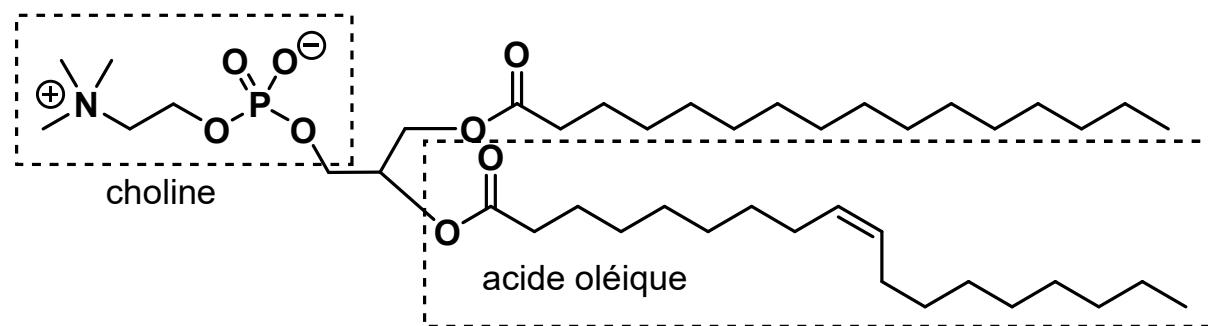
Pour les moteurs, le second cas est naturellement désiré. On a donc défini l'indice d'octane (ROM) pour définir la qualité de l'essence, il correspond à la performance d'un mélange iso-octane/heptane. L'essence 95 correspond ainsi à un rapport 95:5. Attention, l'essence en fait ne contient que des quantité minime d'iso-octane!

Des additifs peuvent être utilisés pour augmenter l'indice d'octane. Le premier utilisé a été le tétraéthyl de plomb (PbEt_4), remplacé par le benzène, puis l'éthanol et le methyl-*tert*-butyl éther.

Triglycéride: Stockage d'énergie



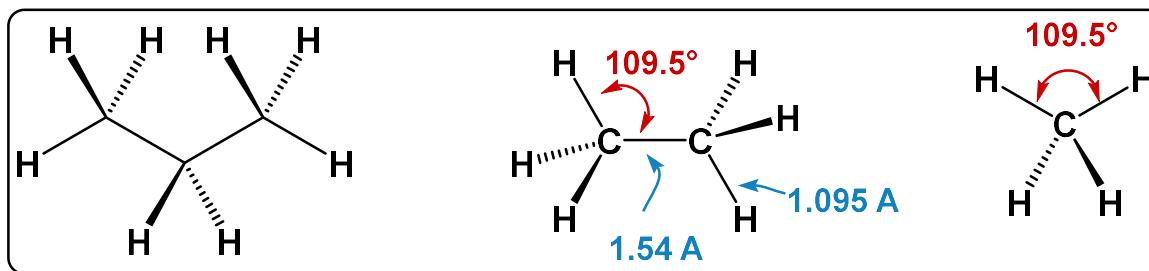
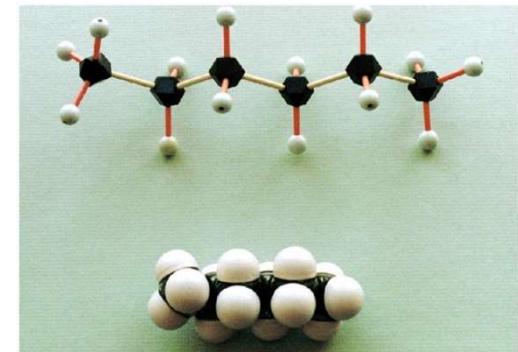
Phosphatidylcholine: constituant des membranes cellulaires



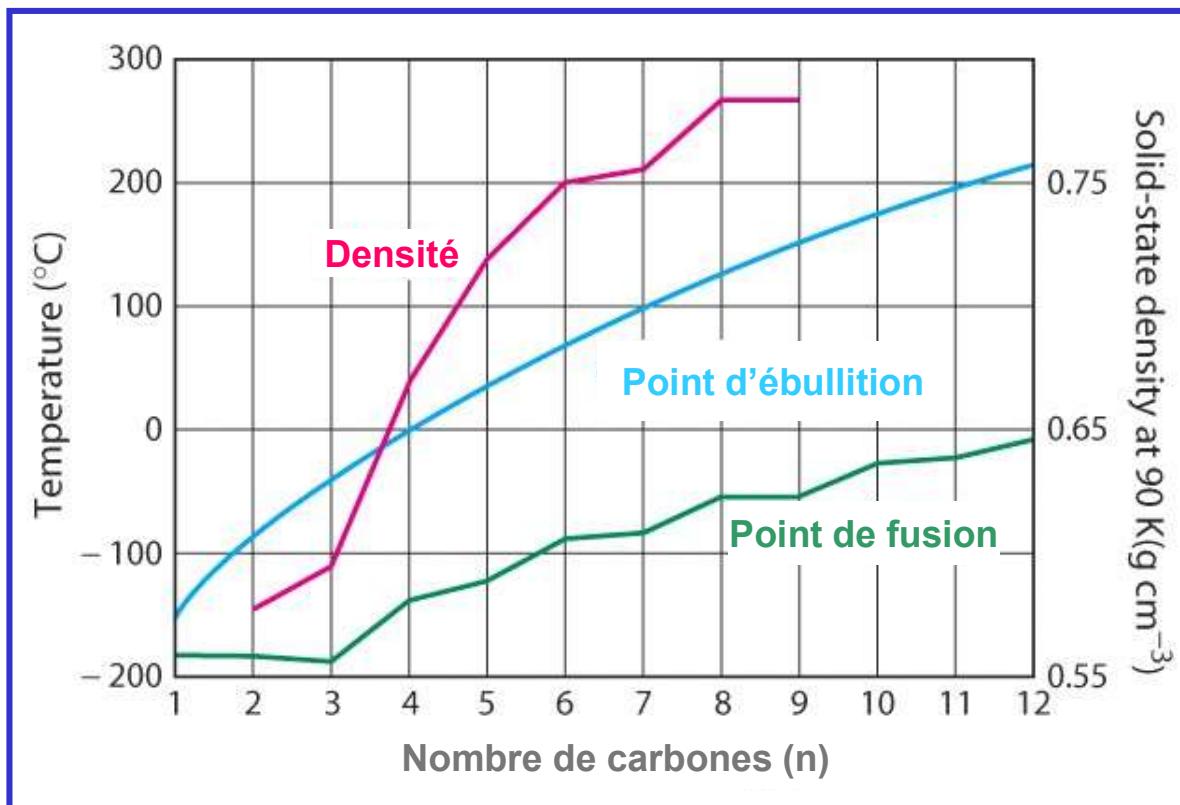
Pour que notre corps puisse utiliser les alcanes pour le stockage d'énergie ou la formation de membranes cellulaires, il est nécessaire de «les accrocher quelque part» avec une fonction acide!

Structure très régulième:

- C tétraédriques, angles de liaison de 109.5°
- $l(C-H) = 1.10$ angström, $l(C-C) = 1.54$ angström
- souvent motif zigzag



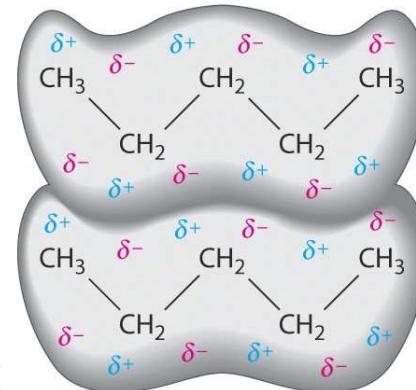
Les constantes physiques augmentent régulièrement le long d'une série homologue



Pour les alcanes linéaires, l'augmentation régulière des constantes physiques est due à l'augmentation des forces de London lorsque la taille de la chaîne augmente.

Alcanes : molécules non polaires
→ forces de London

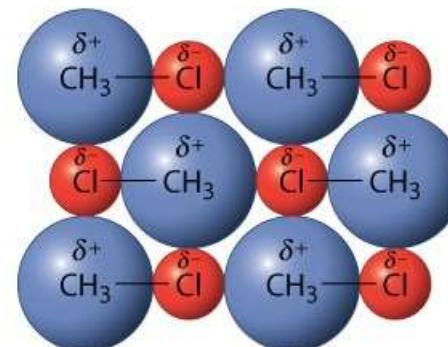
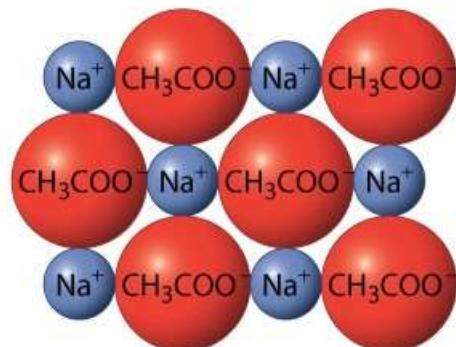
Les nuages électroniques des molécules interagissent pour créer de petites charges partielles de signes opposés. La distribution de charge change continuellement au fur et à mesure que les mouvements électroniques se corrèlent.



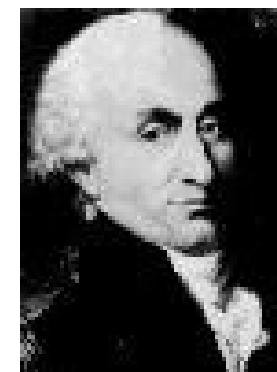
Composés ioniques et molécules polaires

→ forces de Coulomb (interactions dipôle-dipôle, ou charge-charge)

Forces d'attraction coulombique

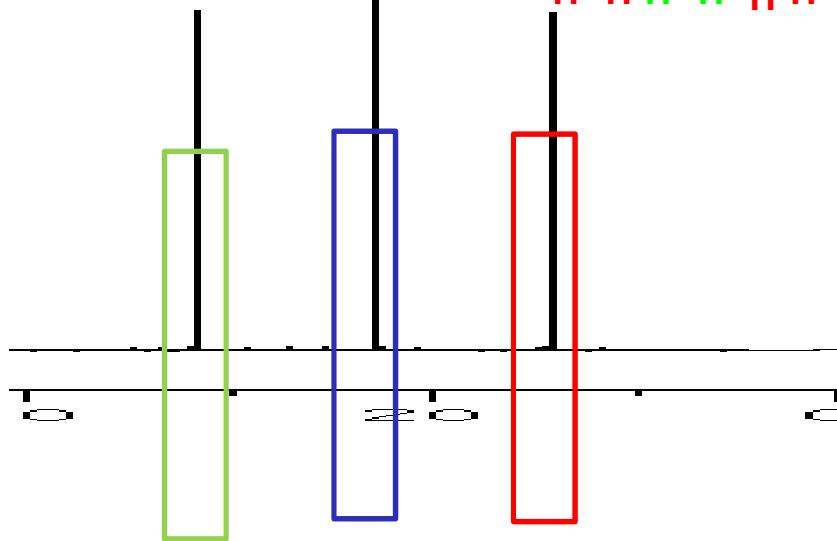
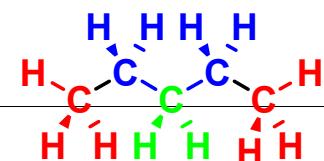
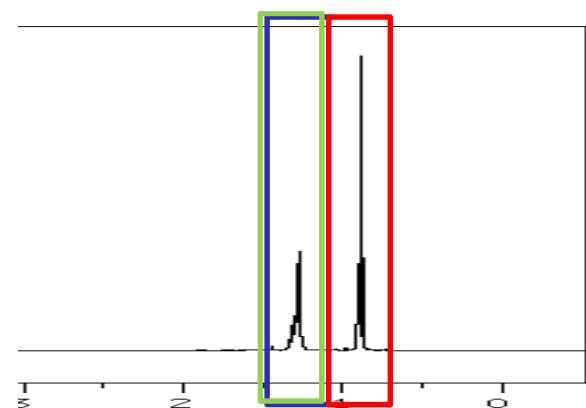
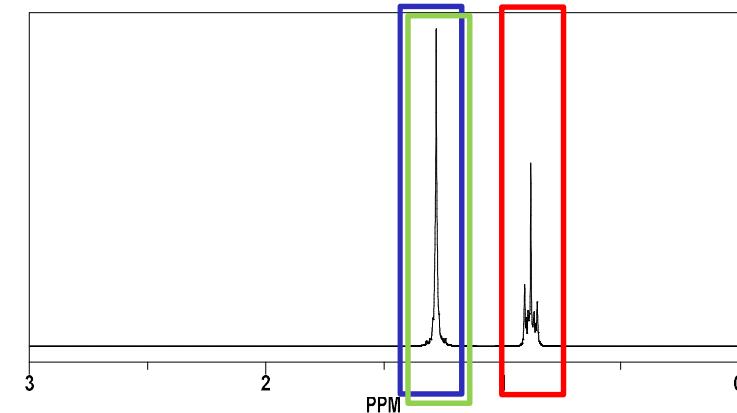


Interaction dipôle-dipôle

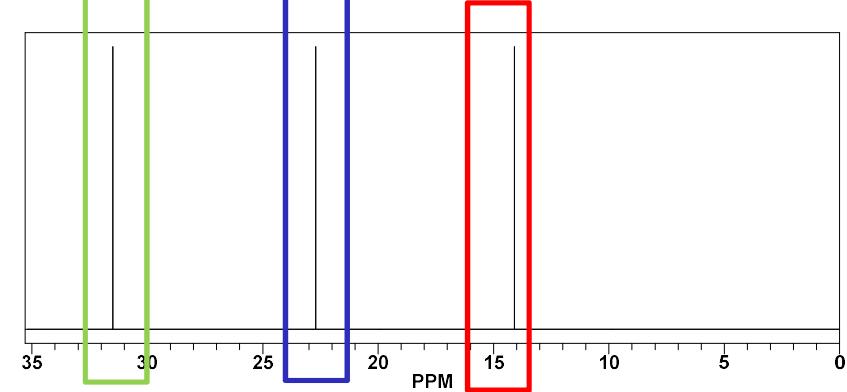


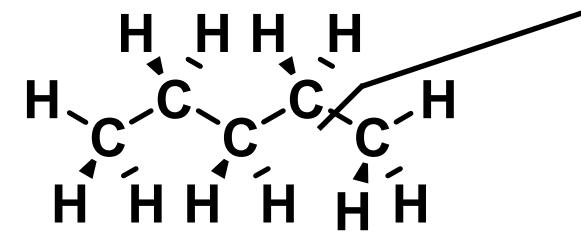
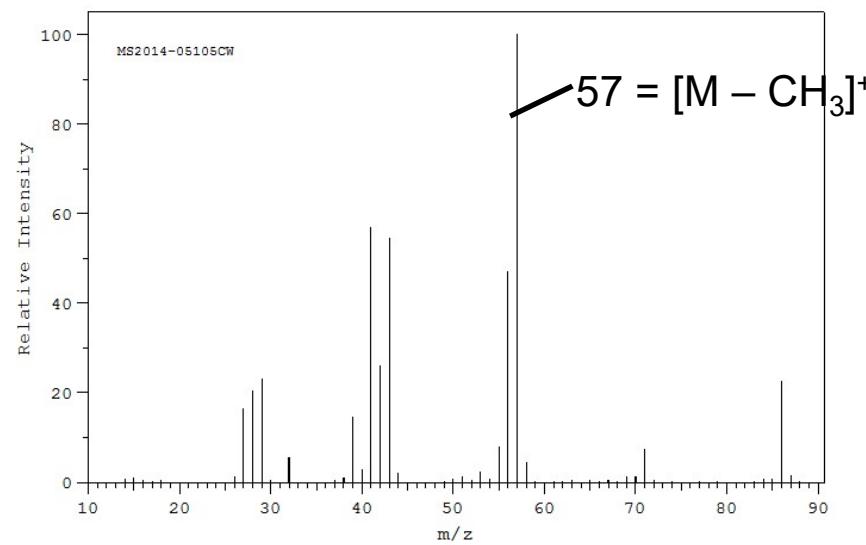
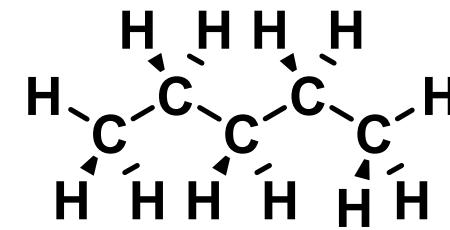
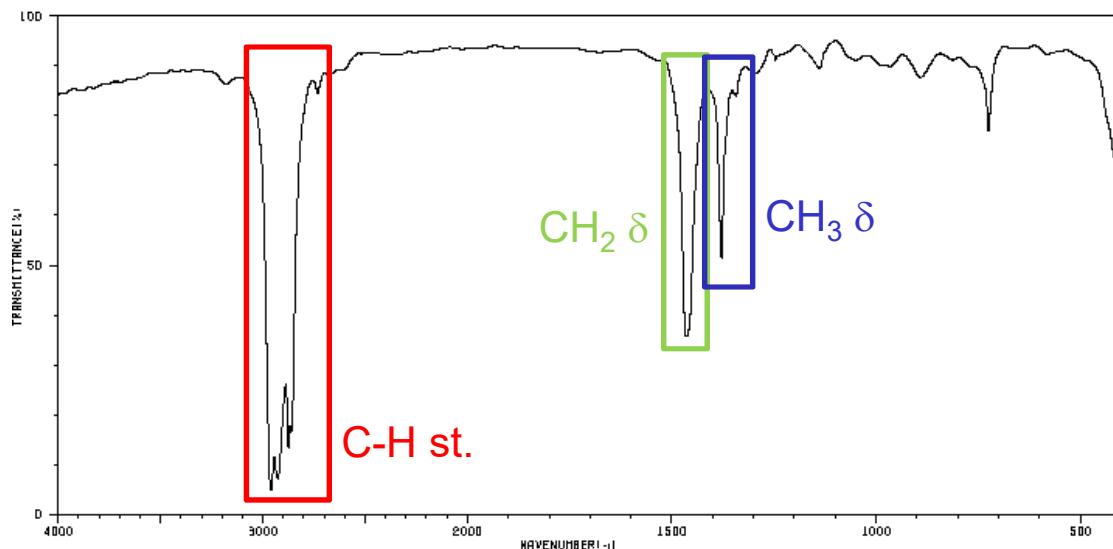
C. A. Coulomb

Analyse spectroscopique des alcanes: RMN

Mesurés**Simulés**

^1H RMN des alcanes: signaux entre 0.5 et 2 ppm
 ^{13}C RMN des alcanes: signaux entre 10 et 40 ppm





3. Les alcanes

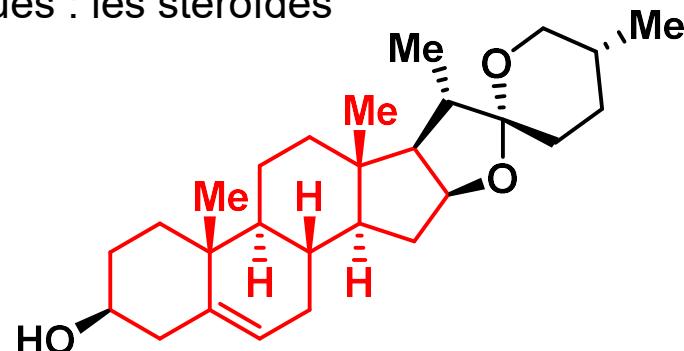
3.2 Importance et structure des alcanes cycliques

Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 4
- Clayden 2009: Ch. 18

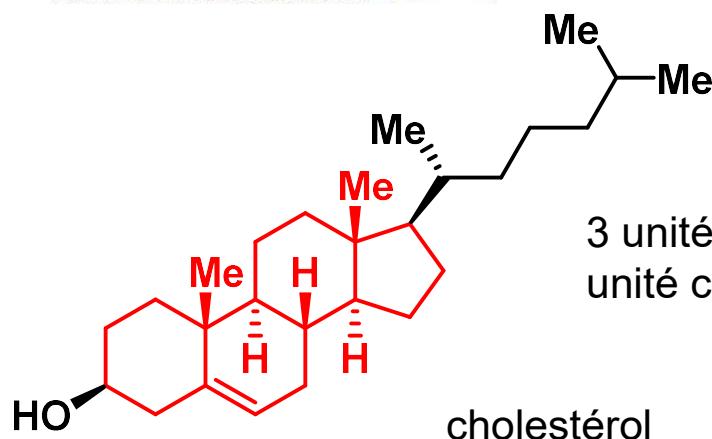
Les alcanes cycliques

→ Famille célèbre d'alcanes polycycliques : les stéroïdes

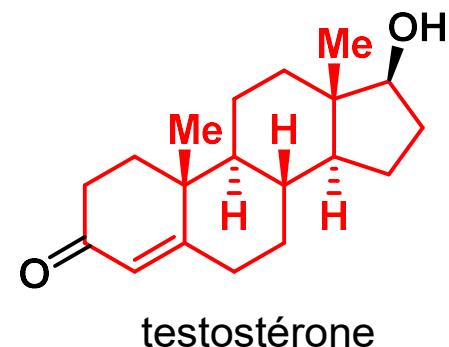


Diosgenin, stéroïde naturel extrait de l'igname du Mexique utilisé comme produit de départ pour la synthèse de stéroïdes commerciaux

→ Fonctionnent souvent comme des hormones pour réguler l'activité biochimique

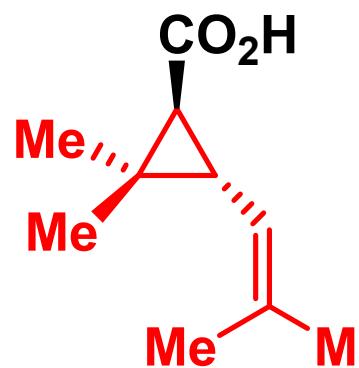


3 unités cyclohexanes fusionnées et une unité cyclopentane

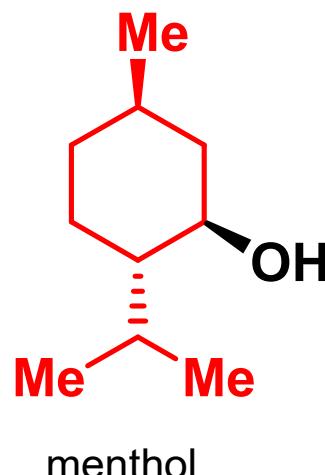


Les terpènes

Composés odorants : arômes alimentaires, parfums, solvants; assemblage d'unités Isopréniques

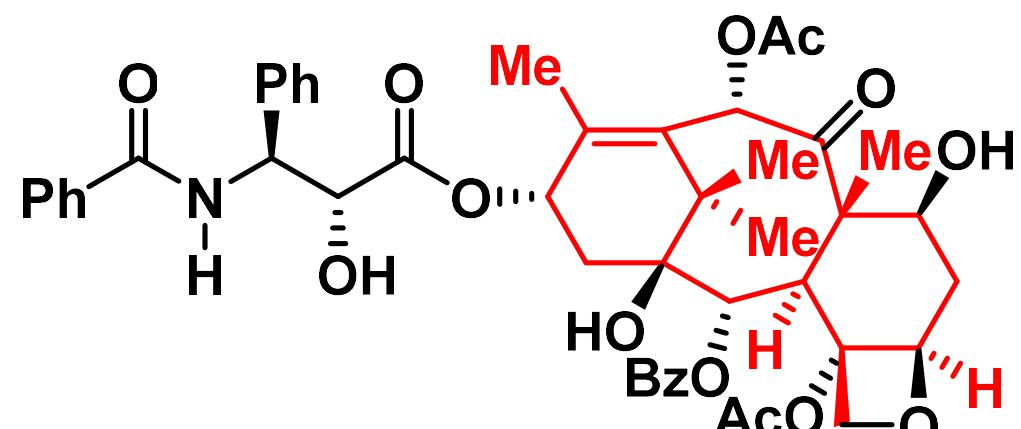


acide
trans-chrysanthémique
(insecticide)



menthol

Composés bioactifs: (anti-tumoral)



Taxol (anti-tumoral)

Nomenclature d'alcanes cycliques

Formule générale : C_nH_{2n}

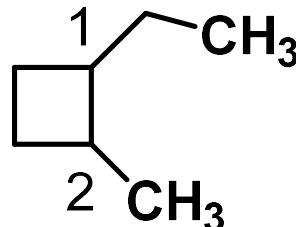
Nom : nom de l'alcane linéaire correspondant précédé de cyclo-

Pour les cycloalcanes monosubstitués, on attribue la position 1 au carbone d'attache.

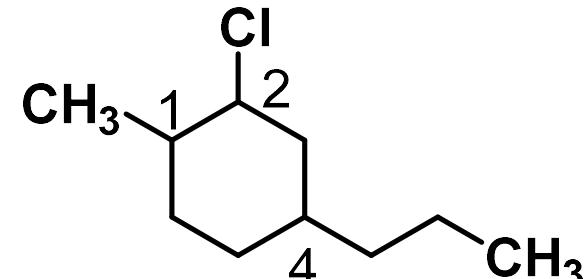
Pour les cycloalcanes polysubstitués, on fait en sorte d'avoir la séquence de numérotation la plus faible.



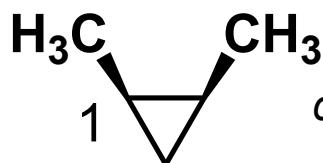
Méthylcyclopropane



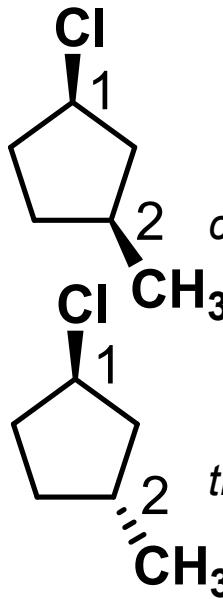
1-Ethyl-2-méthylcyclobutane



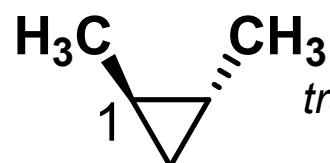
2-Chloro-1-méthyl-4-propyl
cyclohexane



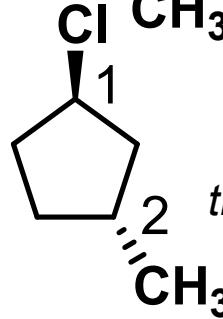
cis-1,2-Diméthylcyclopropane



cis-1-Chloro-3-méthylcyclopentane



trans-1,2-Diméthylcyclopropane



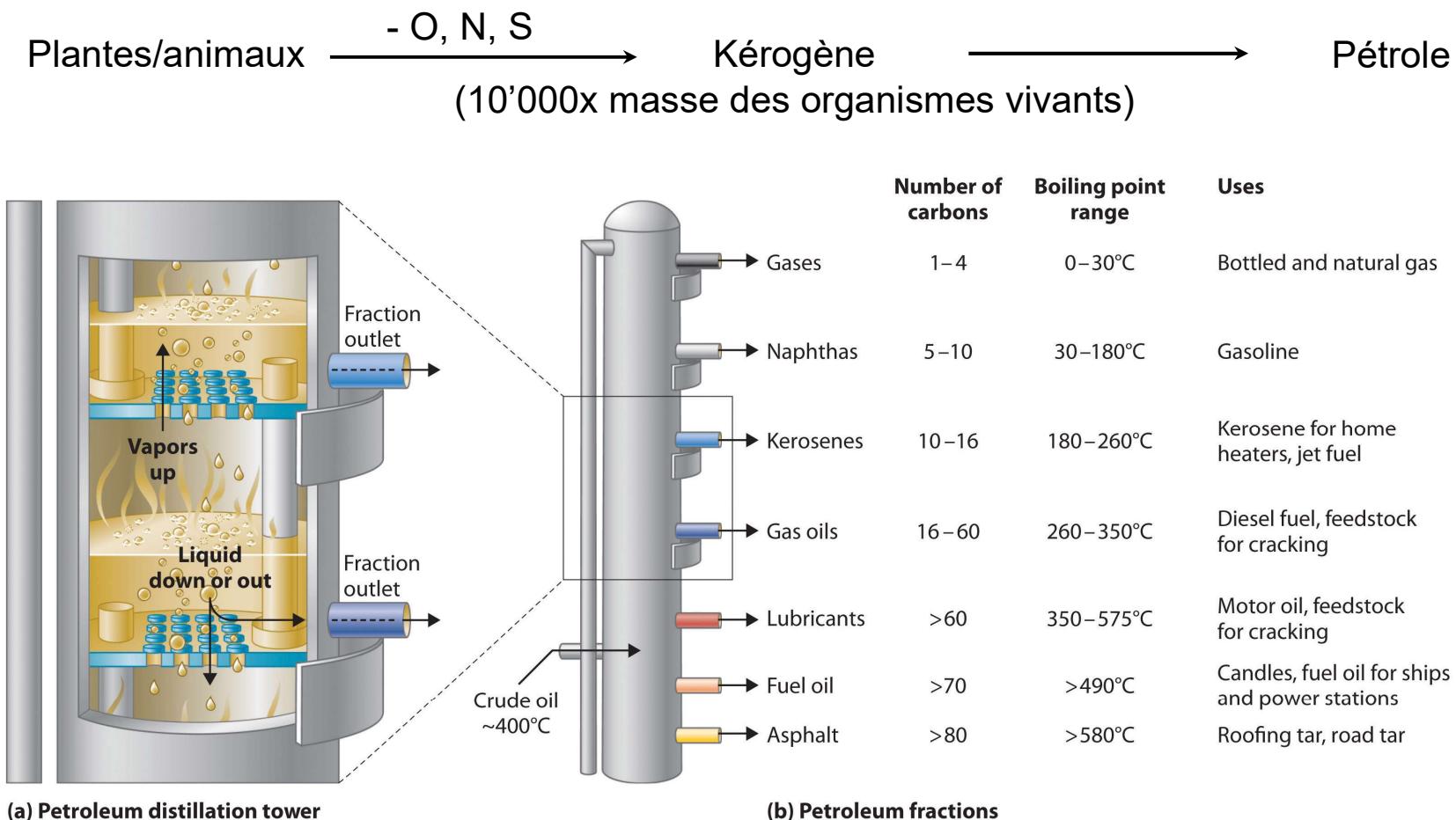
trans-1-Chloro-3-méthylcyclopentane

3. Les alcanes

3.3 Synthèse/Origine des alcanes

Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 3.1-3
- Clayden 2009: Ch. 18



Cracking: = transformer les longs alcanes en plus petits à haute température

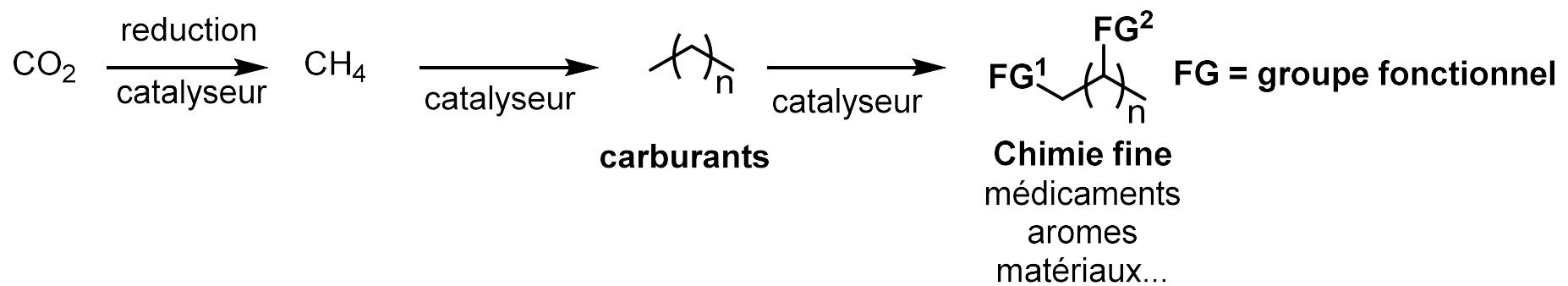
Reforming: = transformer les alcanes linéaires en alcanes branchés ou composés aromatiques

Steam reforming: = transformer les alcanes et CO + H₂ par réaction avec l'eau

1) Utiliser les sources de carbone de la biomasse



2) Construire les chaînes de carbone depuis les éléments

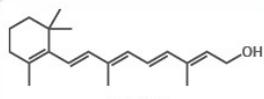


L'EPFL et l'ETHZ ont lancé le projet de recherche NCCR Catalysis (Sustainable Chemical Processes Through Catalyst Design: <https://www.nccr-catalysis.ch/>), avec le but très ambitieux de synthétiser les carburants et les produits chimiques uniquement à partir de sources abondantes/renouvelables en utilisant de l'énergie «propre»: électricité, énergie solaire

THE CHEMICAL STRUCTURES OF VITAMINS

Vitamins are the essential nutrients that our body needs in small amounts. More specifically, an organic compound is defined as a vitamin when it is required by an organism, but not synthesised by that organism in the required amounts (or at all). There are thirteen recognised vitamins.

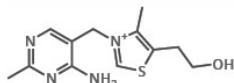
VITAMIN A



RETINOL

active form in mammalian tissues
Important for eyesight. Also strengthens immune system and keeps skin and linings of parts of the body healthy.

VITAMIN B1

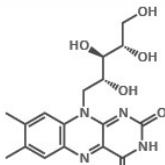


THIAMIN

can also occur in pyrophosphate ester form

Used to keep nerves & muscle tissue healthy. Also important for processing of carbohydrates and some proteins.

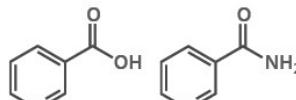
VITAMIN B2



RIBOFLAVIN
excess turns urine bright yellow

Important for body growth, red blood cell production, and keeping the eyes healthy. Also helps processing of carbohydrates.

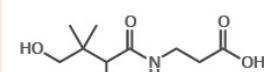
VITAMIN B3



NICOTINIC ACID
NICOTINEAMIDE
niacin is collective name for these compounds

Helps with digestion and digestive system health. Also helps with the processing of carbohydrates.

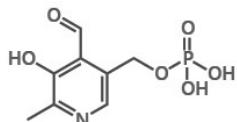
VITAMIN B5



PANTOTHENIC ACID

also occurs in pyrophosphate ester form
Important for manufacturing red blood cells and maintaining a healthy digestive system. Also helps process carbohydrates.

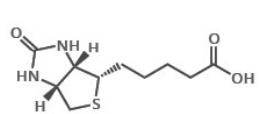
VITAMIN B6



PYRIDOXAL PHOSPHATE
active form in mammalian tissues

Helps make some brain chemicals; needed for normal brain function. Also helps make red blood cells and immune system cells.

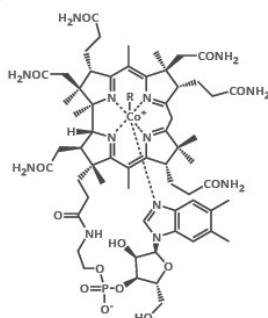
VITAMIN B7



BIOTIN
produced by intestinal bacteria

Needed for metabolism of various compounds. Often recommended for strengthening hair, but evidence is variable.

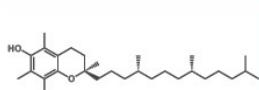
VITAMIN B12



COBALAMIN
usually contains CN as the R group

Important for the nervous system, for making red blood cells, and helps in the production of DNA and RNA.

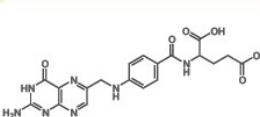
VITAMIN E



ALPHA-TOCOPHEROL
group includes tocopherols & tocotrienols

An antioxidant that helps prevent damage to cells and may have a preventative role in cancer. Also helps make red blood cells.

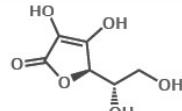
VITAMIN B9



FOLIC ACID
found as tetrahydrofolate in food

Important for brain function & mental health. Aids production of DNA & RNA. Important when tissues are growing quickly.

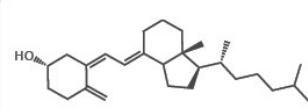
VITAMIN C



ASCORBIC ACID
deficiency can cause scurvy

Important for a healthy immune system; helps produce collagen, used to make skin and other tissues. Also helps wound healing.

VITAMIN D



CHOLECALCIFEROL
natural form; different form used in supplements

Important for bone health and maintaining the immune system function. May also have a preventative role in cancers.

Key

Vitamins can be divided broadly into two classes.

● **WATER-SOLUBLE VITAMINS**
These vitamins are not stored in the body. As such, generally, they are required more frequently than the fat-soluble vitamins.

● **FAT-SOLUBLE VITAMINS**
These vitamins are stored in the liver and fatty tissues until required. As such, they can be harmful if too much is taken in.



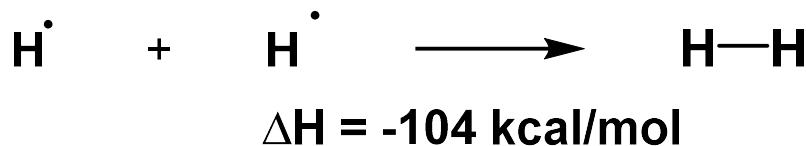
3. Les alcanes

3.4 Fonctionnalisation des alcanes: réactions radicalaires

Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 3
- Clayden 2009: Ch. 39

Formation de liaison : libération d'énergie



Coupure homolytique

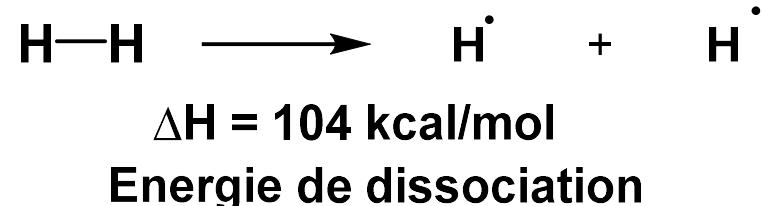


Les 2 électrons liants se répartissent sur chacun des atomes ou fragments participant à la liaison



Formation de radicaux, espèces très réactives

Rupture de liaison : nécessite de l'énergie



Coupure hétérolytique

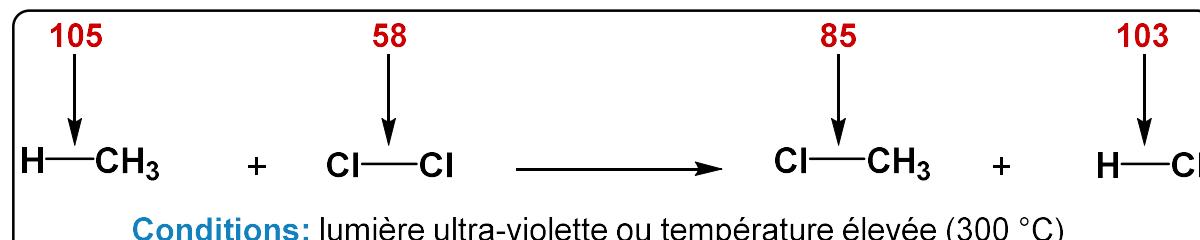


La paire d'électrons liante est donnée à un des atomes participant à la liaison



Formation d'ions, généralement dans des solvants polaires stabilisant les espèces chargées. A et B doivent être capables de stabiliser les charges formées (électronégativité)

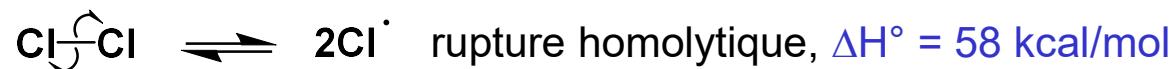
Chloration du méthane



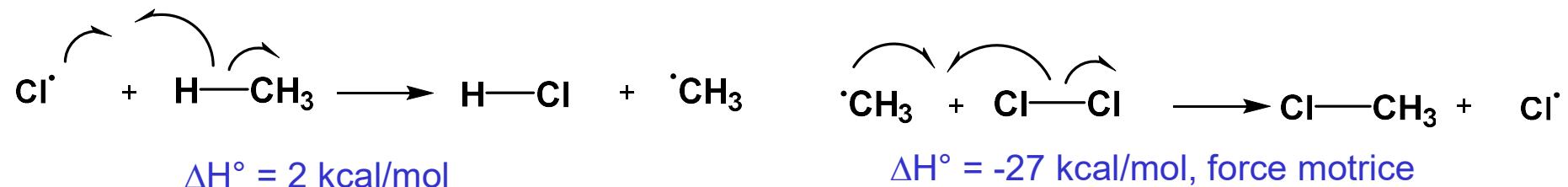
Energie d'activation élevée

Mécanisme : radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

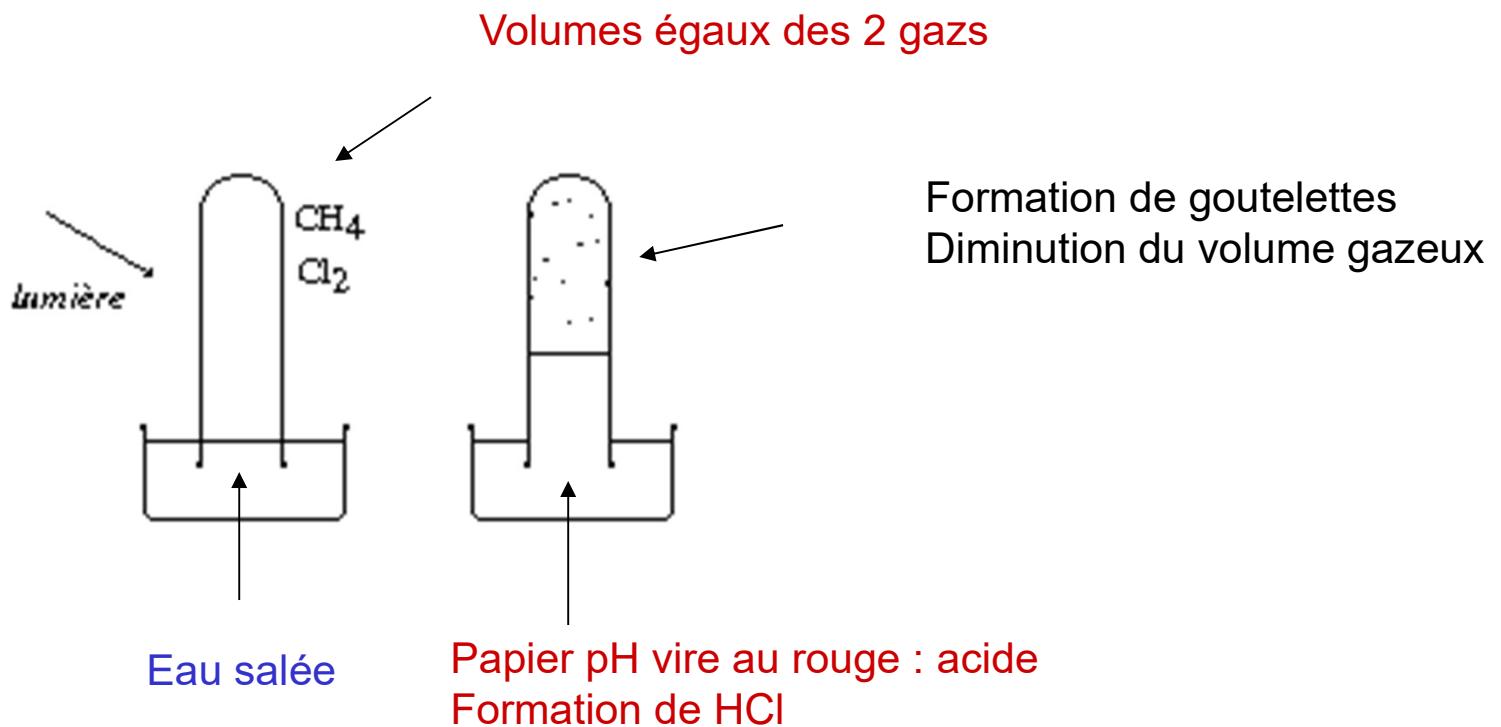
Initiation : rupture des liaisons les plus faibles dans les réactifs



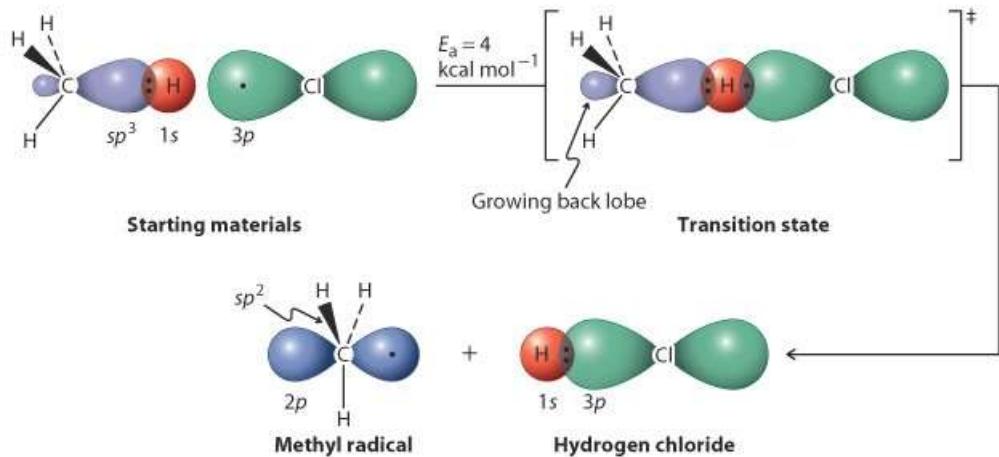
Propagation : réactions auto-entretenues



Chloration du méthane

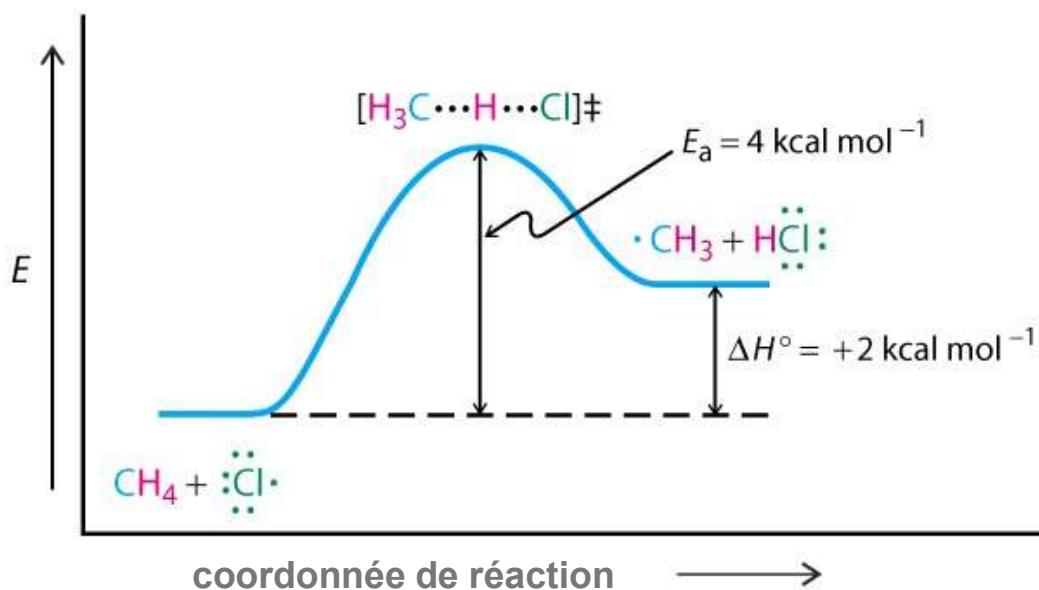


Chloration du méthane

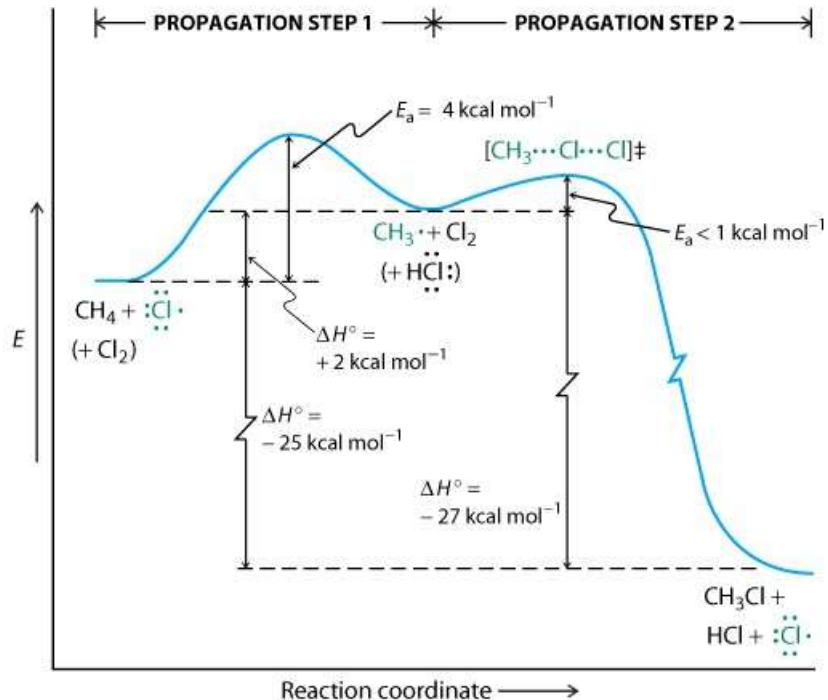


Etape légèrement endothermique

Attention les schémas d'orbitale du
Vollhardt sont simplifiés et ne
considèrent ni les phases, ni les
orbitales moléculaires!

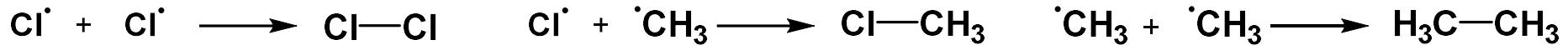


Chloration du méthane



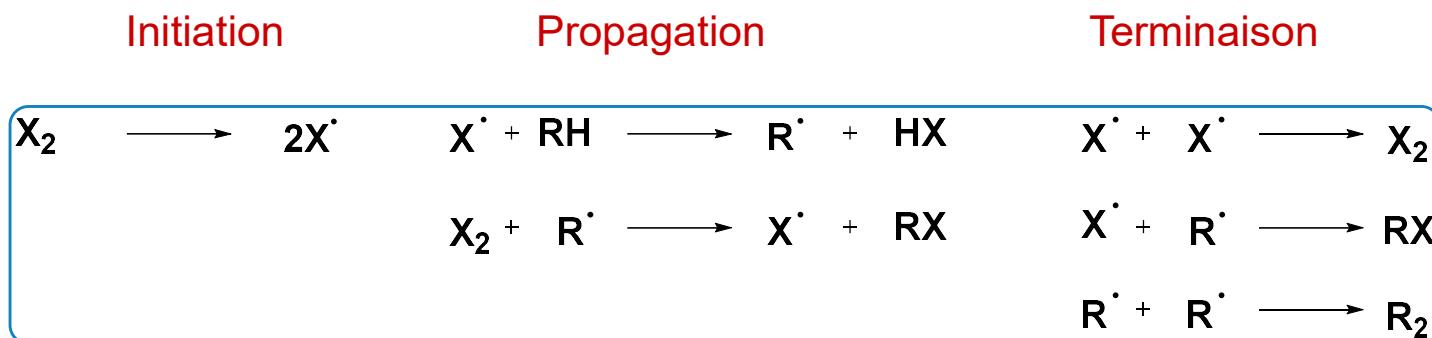
Etape 1 : E_a la plus haute, donc la plus lente
 $\Delta H^\circ(\text{totale}) = \Delta H^\circ(\text{étape 1}) + \Delta H^\circ(\text{étape 2})$
 $= + 2 - 27 = -25 \text{ kcal / mol}$

Terminaison : formation de liaisons covalentes entre 2 radicaux ou atomes libres



Processus exothermiques, rares en raison de la faible concentration de radicaux et d'atomes libres dans le milieu réactionnel

Halogénéation des alcanes

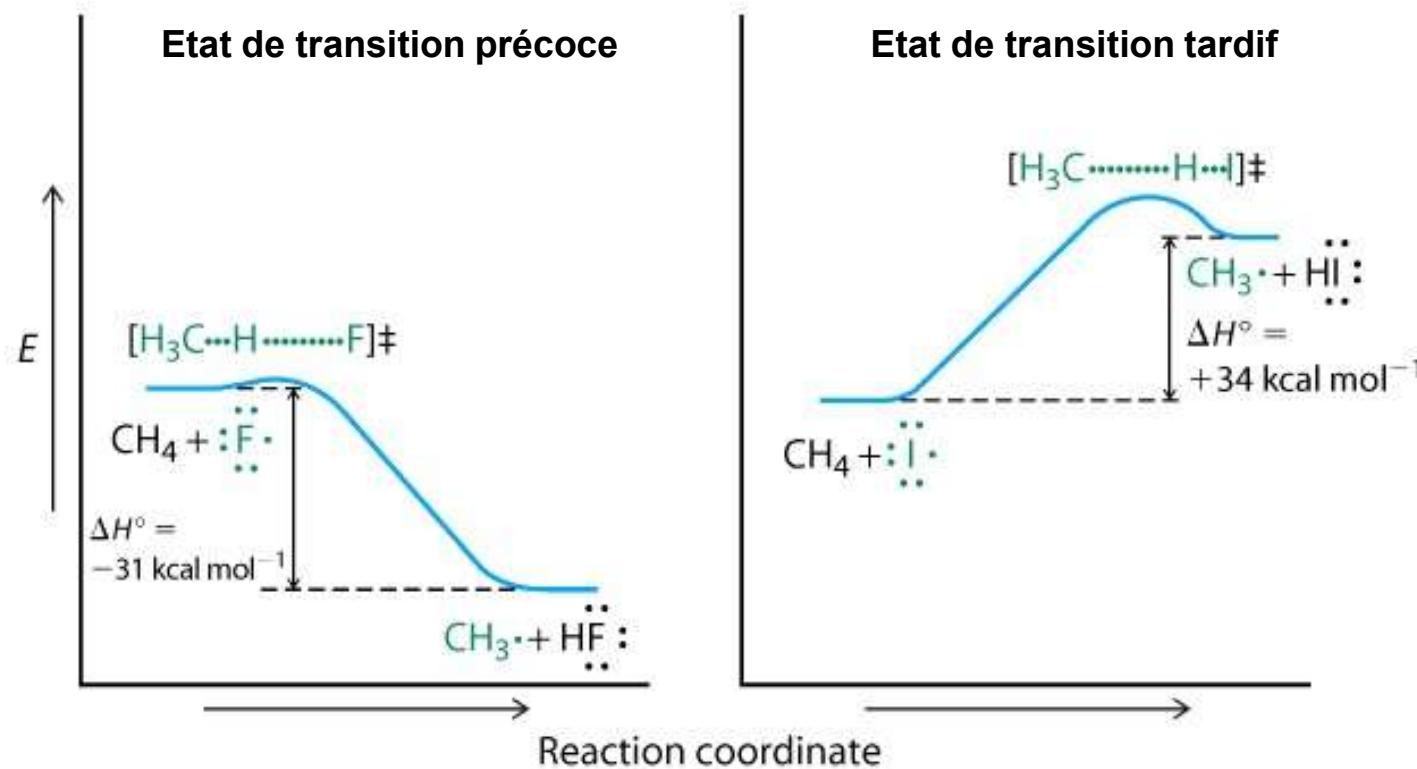


Halogénéation du méthane avec d'autres halogènes

TABLE 3-5	Enthalpies of the Propagation Steps in the Halogenation of Methane (kcal mol^{-1})			
Reaction	F	Cl	Br	I
$\ddot{X} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \ddot{HX}$	-31	+2	+18	+34
$\cdot\text{CH}_3 + X_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X} + \ddot{X}\cdot$	-72	-27	-24	-21
$\text{CH}_4 + X_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X} + \ddot{HX}$	-103	-25	-6	+13

pas de réaction

L'énergie d'activation de la première étape de propagation diminue selon la séquence $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$: le fluor est le plus réactif



Etat de transition précoce : ressemble aux réactifs de départ, souvent caractéristique d'un **processus exothermique**.

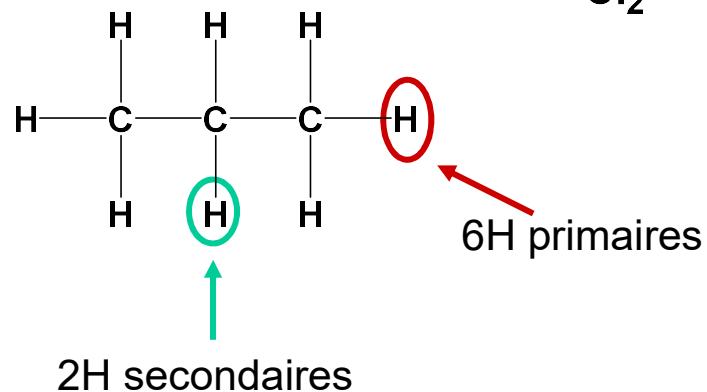
Etat de transition tardif : plus proche de la structure des produits de la réaction, souvent caractéristique d'un **processus endothermique**.

→ postulat de Hammond

Chloration des alcanes supérieurs

Cas de l'éthane : que des H primaires, chloration selon un mécanisme radicalaire en chaîne, $\Delta H^\circ = -28 \text{ kcal/mol}$.

Chloration du propane



Rapport statistique :	3	1
Rapport observé :	43	57

Les liaisons C-H secondaires sont plus faibles que les liaisons C-H primaires : abstraction nécessitant une E_a plus faible.

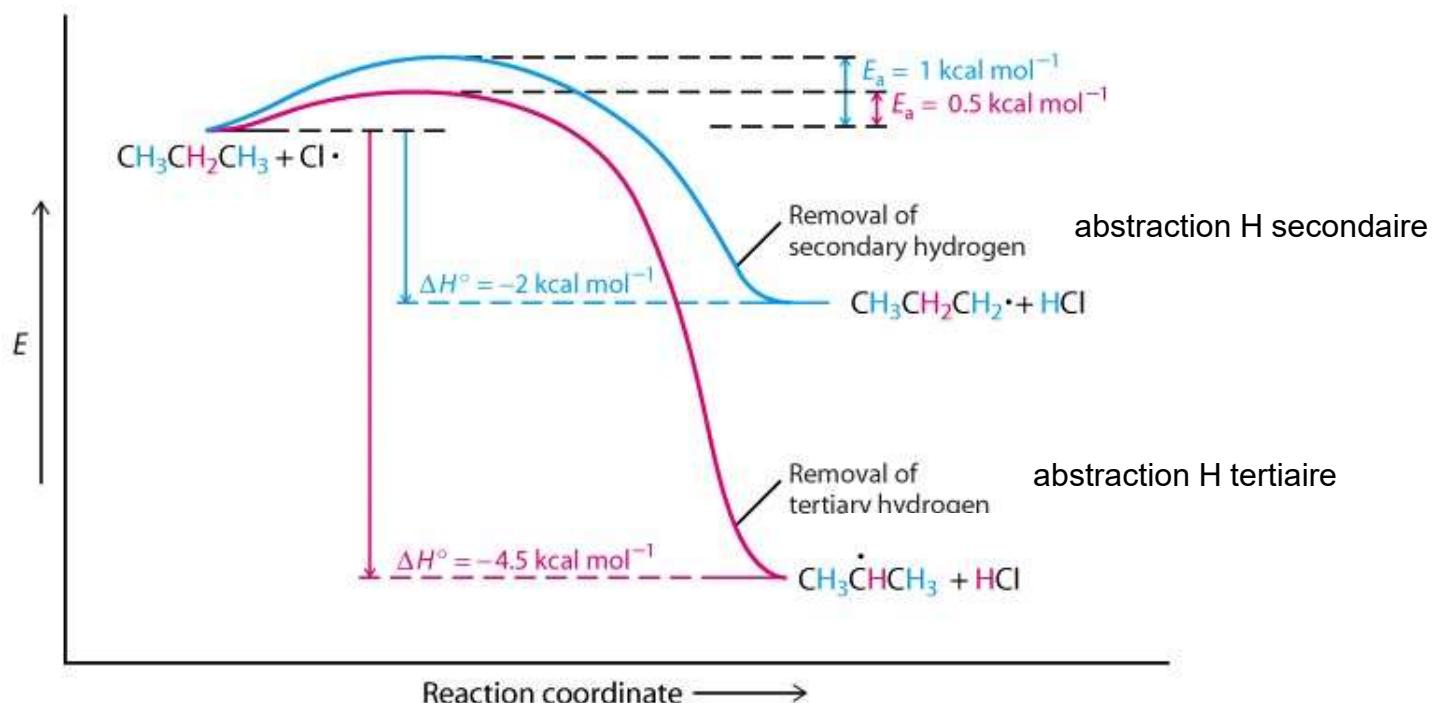
Calcul de la réactivité relative

$$\frac{\text{réactivité relative}}{\text{H secondaire}} = \frac{\% \text{ produit}/\text{nbre H secondaire}}{\% \text{ produit}/\text{nbre H primaire}} = \frac{57/2}{43/6} = 4$$

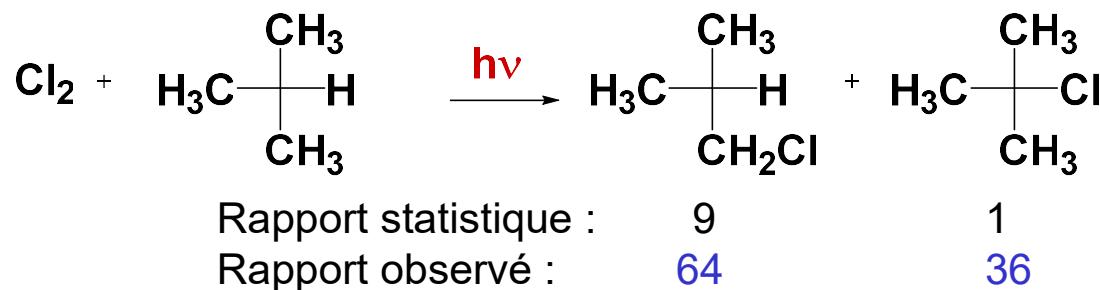
$$\frac{\text{réactivité relative}}{\text{H primaire}}$$

→ le chlore présente une sélectivité de 4 : 1 pour l'abstraction d'un H secondaire versus un H primaire (25°C)

Chloration des alcanes supérieurs



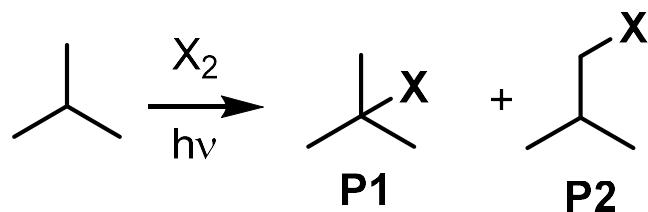
Chloration du 2-méthyl-propane



$$\frac{\text{réactivité relative}}{\text{H tertiaire}} = \frac{36/1}{64/9} = 5$$

$$\frac{\text{réactivité relative}}{\text{H primaire}}$$

Quelles proportions de produits sont correctes pour l'halogénéation du *tert*-butane?



proportions de produits P1:P2

- 1) X = F
- 2) X = Cl
- 3) X = Br
- 4) X = I

64:36, 0:0, 99:1, 10:90

A

10:90, 0:0, 64:36, 99:1

B

0:0, 64:36, 99:1, 10:90

C

10:90, 64:36, 99:1, 0:0

D

Solution: D. La sélectivité augmente quand la réactivité diminue. L'iode n'est plus assez réactif et aucun produit est observé.

THE CHEMISTRY OF COW'S MILK

MILK'S COMPOSITION

Milk is an emulsion of fat in water. It is also a colloidal suspension of proteins. Other compounds, including lactose and minerals, are fully dissolved in the solution.



WATER	87.5%
FAT	3.9%
PROTEINS	3.4%
LACTOSE & MINERALS	5.2%

FATS IN MILK

Droplets of fat in milk have an average size of 3–4 micrometres. They consist mainly of triglycerides, and also contain fat-soluble vitamins.



TRIGLYCERIDE

PALMITIC ACID	23.8–31.4%
OLEIC ACID	14.9–22.0%
STEARIC ACID	10.4–14.6%
MYRISTIC ACID	9.1–11.9%



WHY IS MILK WHITE?

Milk contains hundreds of types of protein, of which casein is the main type. The milk proteins form micelles. These micelles scatter light, causing milk to appear white.



CASEIN MICELLES

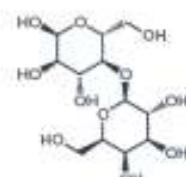
There are several modes of casein micelle structure. This diagram shows the asymmetric structure.

CASEIN PROTEINS

CALCIUM PHOSPHATE CLUSTER

LACTOSE & MILK

Lactose is a sugar found in milk. People who are lactose intolerant are unable to digest it. Lactose can be fermented by microorganisms to form lactic acid, causing the milk to sour.



LACTOSE

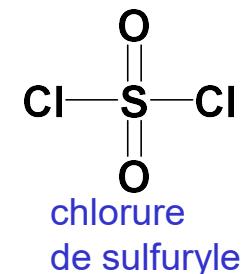
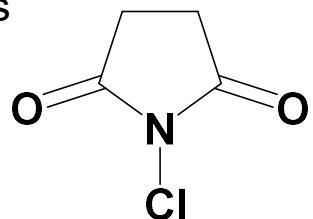


1. **Prévention:** XXX La réaction n'est pas sélective et produit du HCl, un acide très fort comme déchet.
2. **Economie d'atomes:** La moitié du réactif et la quasi-totalité du substrat se retrouve dans le produit final. Pas idéal, mais pas catastrophique non plus.
3. **Synthèse sans produits toxiques:** XXX Le chlore est un gaz réactif extrêmement toxique et très dangereux à manipuler. Le HCl produit est également dangereux.
4. **Produits non toxiques:** XX La toxicité des produits chlorés varie. Certains sont très toxiques et devraient être évités à tout prix, d'autres sont sans danger. Le recyclage des produits chlorés constitue un problème, entre autre à cause de la production de HCl.
5. **Substances auxiliaires:** ✓✓ La réaction peut souvent se faire sans autres composants que les réactifs. Par contre, il y a un problème de séparation des produits.
6. **Energie minimale ou propre:** XXX Beaucoup des procédés sont faits à haute température.
7. **Matière première renouvelable:** ✓✓ La réaction a surtout été employée pour les dérivés du pétrole, mais elle fonctionne pour d'autres molécules, et l'atome de chlore est abondant.

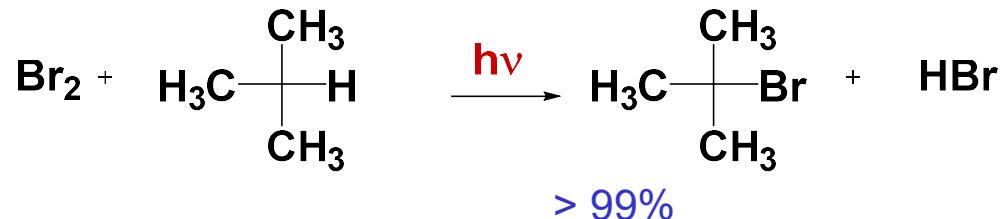
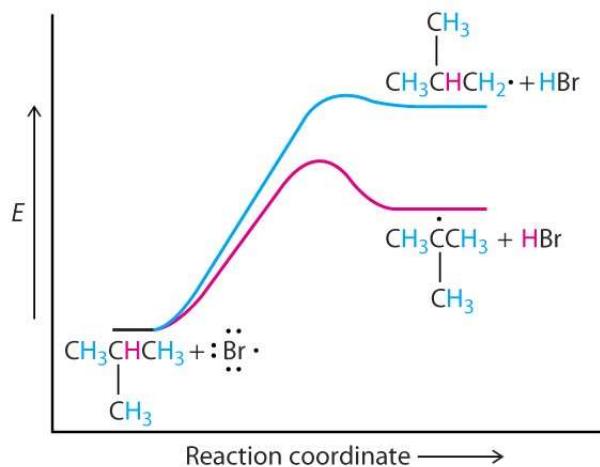
8. **Synthèse directe:** ✓✓✓ La réaction est très directe, car elle permet de fonctionnaliser les liaisons C-H abondantes des molécules organiques.
9. **Catalyseurs:** Le développement de catalyseur est un sujet important de recherche car il permet d'adresser en particulier le point 6. Un des 30 projets du NCCR catalysis y est dédié.
10. **Produits dégradables:** XX Cela varie beaucoup en fonction de la structure des produits, mais les produits chlorés sont en général plus persistants, et donc potentiellement un problème pour l'environnement.
11. **Contrôle des réactions:** C'est essentiel avec des réactifs aussi dangereux et difficile à contrôler.
12. **Sécurité:** XXX Manipuler le chlore est extrêmement dangereux et nécessite une installation et une expertise spéciale. Seulement en industrie hautement spécialisée, mais cela peut être fait.

- La réaction de chloration radicalaire des alcanes présente une **sélectivité faible** et n'est donc pas intéressante pour la synthèse de chloroalcanes.

- Le chlore peut être remplacé par d'autres sources moins toxiques et corrosives : N-chloro-succinimide, chlorure de sulfuryle.



- La réaction de fluoration radicalaire est **très exothermique** et est difficile à contrôler : risque d'explosion, manque de sélectivité.
- La réaction de bromation radicalaire est faiblement exothermique et présente une grande **sélectivité** : état de transition tardif, grande différence entre les barrières d'activation.



Analyser le procédé de bromination des alcanes avec Br₂ du point de vue de la chimie verte en comparaison avec le procédé de chlorination vu précédemment.

Marche à suivre:

- 1) 12 leaders sélectionné(e)s
- 2) Discussion en groupe avec les personnes proches (5 min)
- 3) Discussion des résultats en classe

1. **Prévention:** X La réaction est plus sélective mais produit encore du HBr, un acide très fort comme déchet.
2. **Economie d'atomes:** La moitié du réactif et la quasi-totalité du substrat se retrouve dans le produit final. Pas idéal, mais pas catastrophique non plus.
3. **Synthèse sans produits toxiques:** XX Le brome est un liquide réactif毒 and très dangereux à manipuler. Le HBr produit est également dangereux. Le fait d'avoir un liquide à la place d'un gaz diminue cependant un peu le danger.
4. **Produits non toxiques:** XX La toxicité des produits bromés varie. Certains sont très toxiques et devraient être évités à tout prix, d'autres sont sans danger. Le recyclage des produits bromés constitue un problème, entre autre à cause de la production de HBr.
5. **Substances auxiliaires:** ✓ La réaction peut rarement se faire sans autres composants que les réactifs. Par contre, il y a moins de problème de séparation des produits.
6. **Energie minimale ou propre:** X Le brome est plus facile à activer (moins besoin de UV ou haute température)
7. **Matière première renouvelable:** ✓ La réaction a surtout été employée pour les dérivés du pétrole, mais elle fonctionne pour d'autres molécules, par contre l'atome de brome est moins abondant.

8. **Synthèse directe:** ✓✓✓ La réaction est très directe, car elle permet de fonctionnaliser les liaisons C-H abondantes des molécules organiques.
9. **Catalyseurs:** Le développement de catalyseur pourrait être important pour les réactions trop lente avec le brome.
10. **Produits dégradables:** X Cela varie beaucoup en fonction de la structure des produits, mais les produits bromés sont souvent plus vite dégradés.
11. **Contrôle des réactions:** C'est essentiel avec des réactifs aussi dangereux et difficile à contrôler.
12. **Sécurité:** X Manipuler le brome est dangereux mais peut être fait par un chimiste avec une éducation standard, comme le réactif est un liquide.

AROMA COMPOUNDS IN COMMON FLOWERS

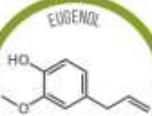
A wide range of compounds contribute to the scents of flowers. This graphic looks at a selection of major contributors for a number of common flowers. Note that volatile aroma compounds can vary significantly between species; this graphic represents a broad overview of common components, and is by no means definitive!



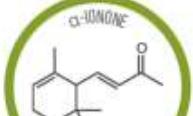
Roses



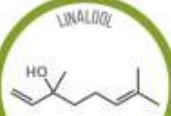
Carnations



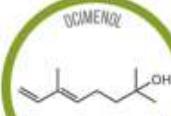
Violets



Lilies



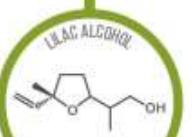
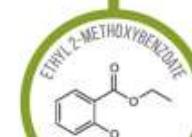
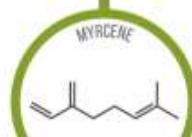
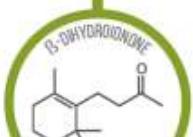
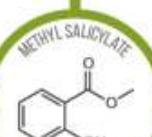
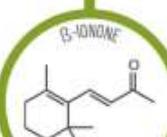
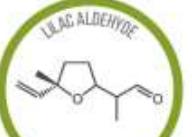
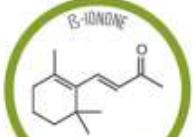
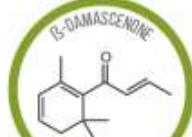
Hyacinth



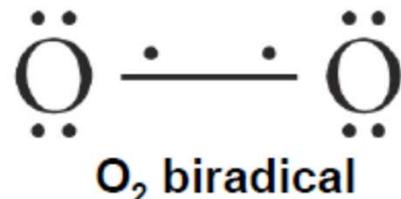
Chrysanthemums



Lilacs



Réaction d'auto-oxydation: Le diradical O₂



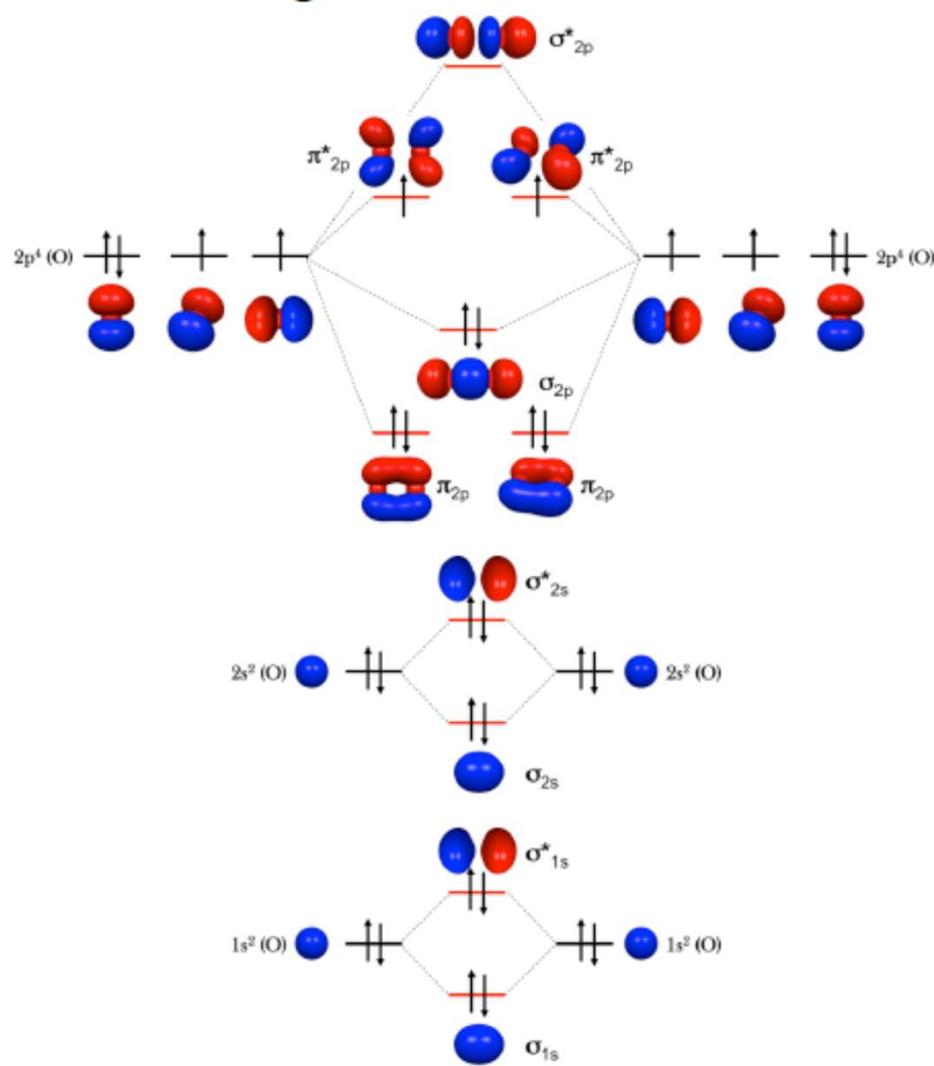
Pourquoi la molécule d'oxygène est-elle paramagnétique ?

Orbitales moléculaires de valence

$$OL = 1/2(N-N^*)=2$$

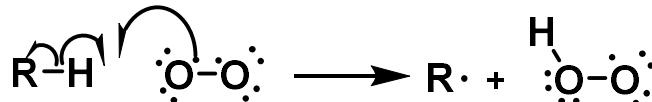
Orbitales moléculaires de cœur

Diagramme d'orbitales

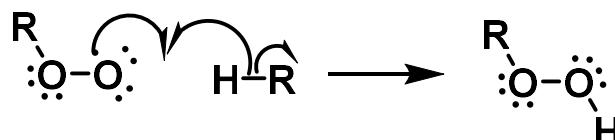
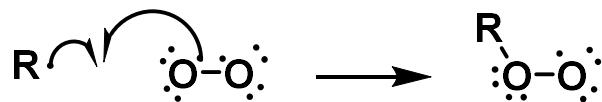


Réaction d'auto-oxydation

Initiation: Lente, nécessite liaison plutôt faible

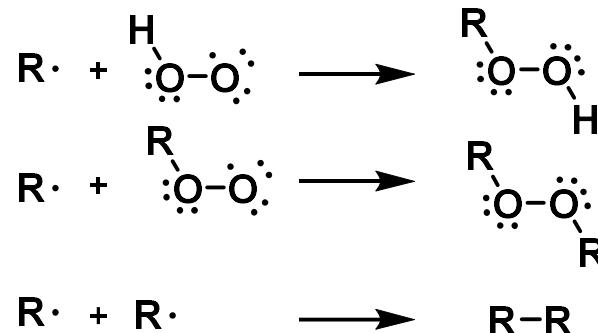


Propagation: Rapide



péroxyde: instable explosif

Terminaison



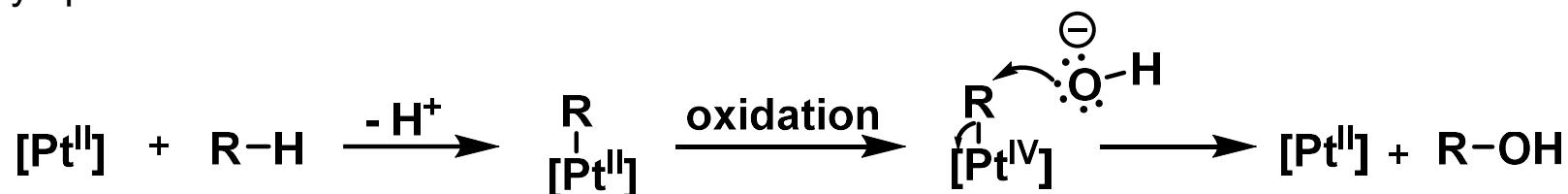
La réaction d'auto-oxydation avec l'oxygène est extrêmement importante. Elle peut être considérée comme la première étape vers la combustion. Elle conduit à:

- Des accidents (explosions) en laboratoires avec certains solvants.
- La destruction de tout les plastiques et caoutchoucs, nécessitant des additifs anti-oxydants.
- La détérioration des aliments (graisses rances).
- Le vieillissement du corps.

3. Les alcanes

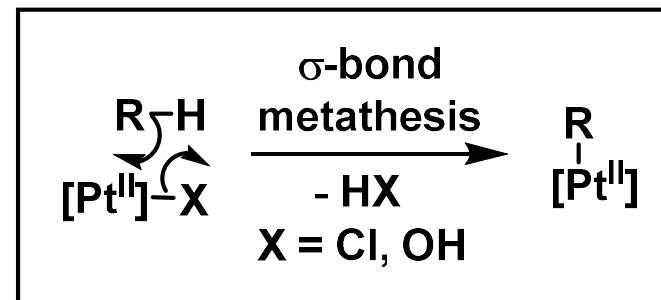
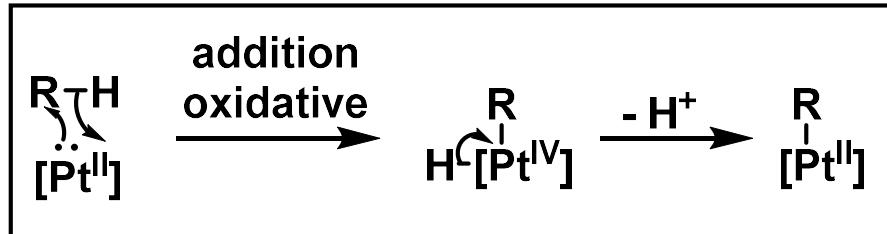
3.5 Fonctionnalisation des alcanes: autres réactions

Les réactions radicalaires sont souvent difficiles à contrôler. Par conséquent, des efforts très intenses ont été entrepris pour trouver d'autres méthodes, et de grands progrès ont été réalisés à l'aide de métaux de transition. Un exemple est le **système de Shilov**, basé sur le platine. Le platine étant très cher, l'idéal est de prendre un oxydant permettant de l'utiliser en quantité catalytique.

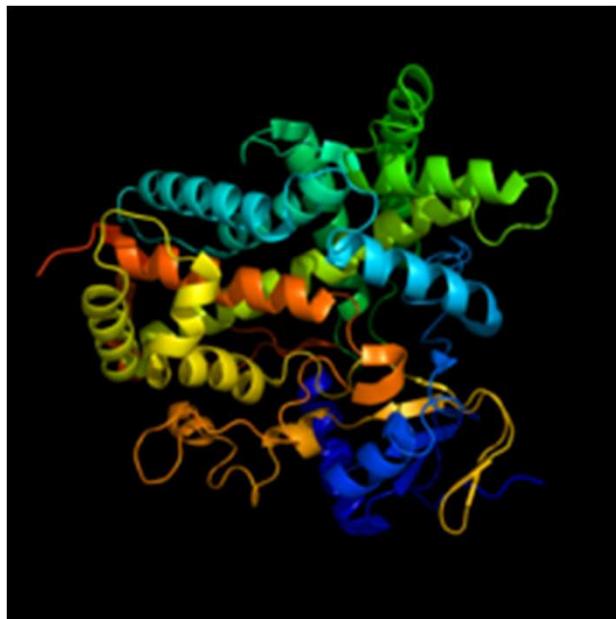


\square = substituants sur Pt non indiqués

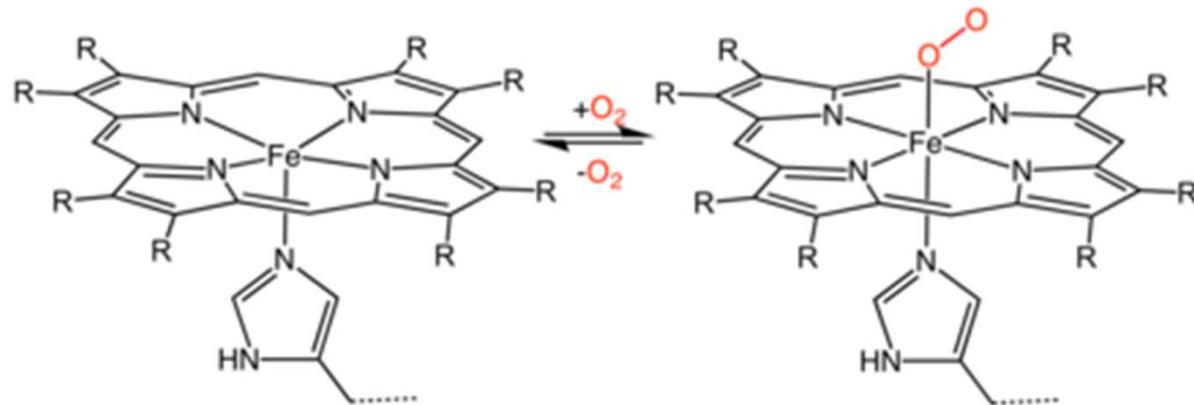
L'étape clé est la première, qui permet de créer un intermédiaire « organométallique » et de briser la liaison C-H. Deux mécanismes ont été proposés: l'addition oxydative suivie d'une réduction et la « σ -bond metathesis ». L'étude de tels mécanismes se fera dans les cours de chimie organométallique en deuxième année.



L'oxydation biologique: exemple de Cyt P450



Notre corps a aussi recours à des catalyseurs métalliques pour fonctionnaliser les liaisons C-H. L'un des plus utilisé est l'enzyme Cytochrome P450 qui contient une hème: une unité contenant un atome de fer, capable d'activer l'oxygène pour l'oxydation des liaisons C-H



1. Nomenclature des alcanes
2. Réaction radicalaire: concepts d'initiation, propagation et terminaison
3. Diagramme d'orbitales pour les molécules diatomiques sans hybridation (Cl_2 , O_2, \dots)
4. Stabilité des radicaux (hyperconjugaison, délocalisation, résonance)
5. Halogénéation de liaisons C-H
6. Détermination d'un mélange de produits basé sur la réactivité pour la fonctionnalisation de liaisons C-H
7. Réaction d'auto-oxydation