

Licence professionnelle BPL & BPFExamen de chimie industrielle du 1 juillet 2004- durée 1h30Question 1 :

Décrire les principales fractions obtenues par distillation d'un pétrole brut, les limites d'ébullition et le nombre de carbone

Question 2 :

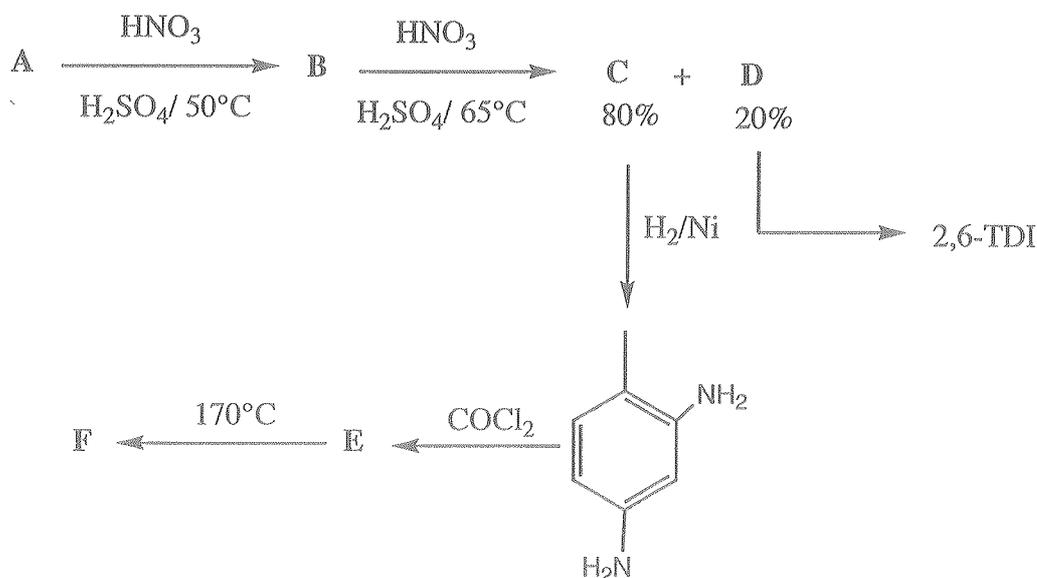
Donner le nom de trois grandes entreprises dans chacun des domaines pharmaceutique, cosmétique et chimique.

Question 3 :

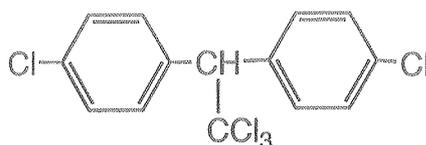
Donner l'ordre de grandeur du prix au kg : du verre, du polyéthylène et du ciment

Question 4 :

Donner le principe de la polymérisation des polyuréthanes. La synthèse du 2,4-TDI à partir du toluène A, est donnée sur le schéma ci-dessous. Compléter ce schéma en indiquant les réactifs et la structure des composés A à F.

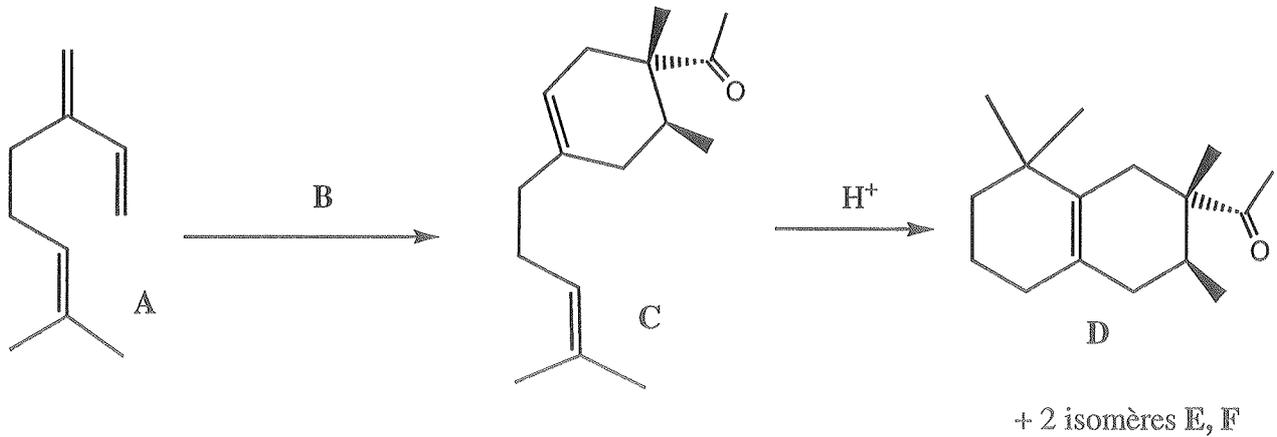
Question 5 :

Expliquer la synthèse du DDT à partir de chlorobenzène et de chloral CCl_3CHO



Question 6:

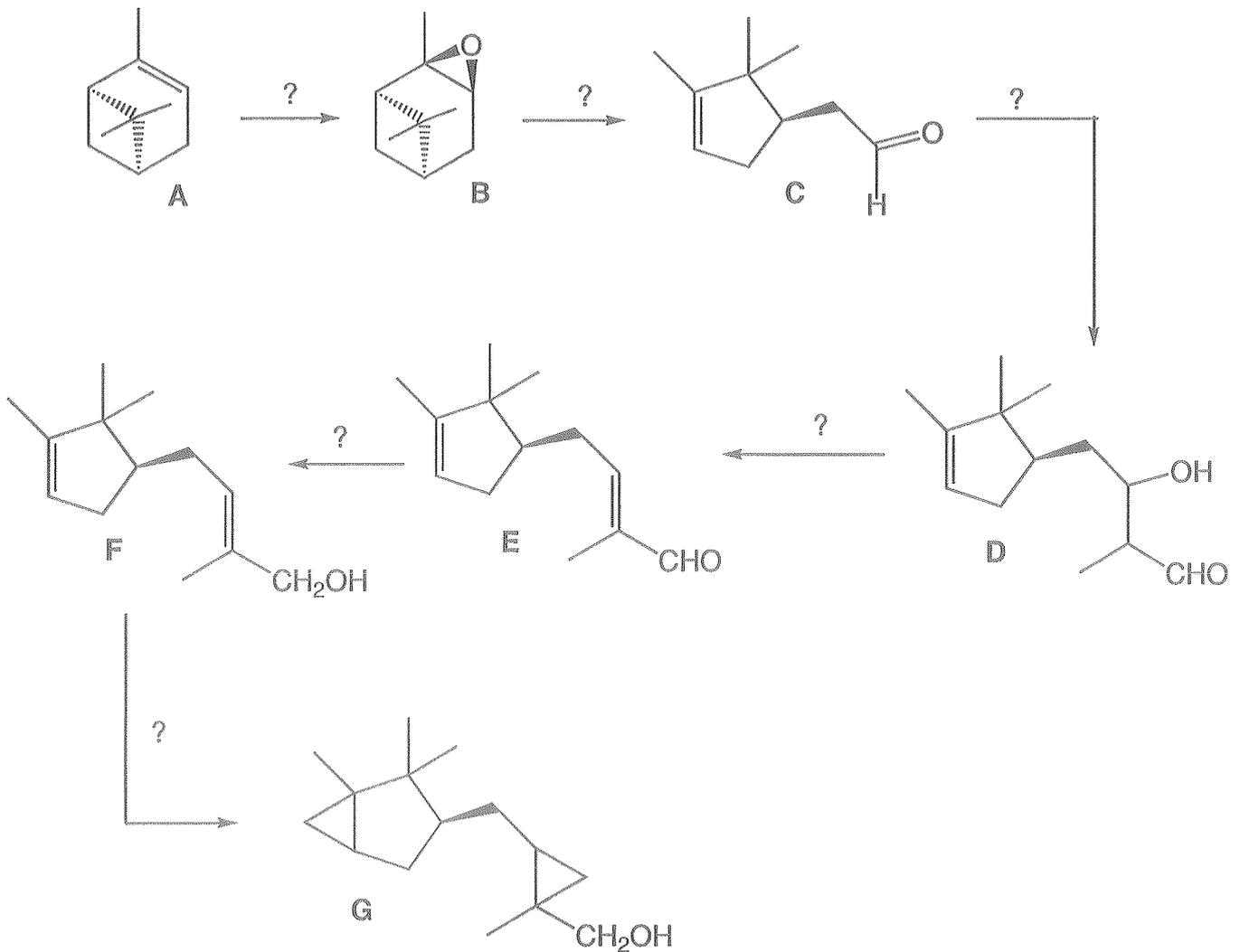
La synthèse de l'iso E super D est réalisée à partir du myrcène A selon le schéma réactionnel suivant:



Donner la structure du réactif B. Expliquer la formation des composés C, D, E, F en donnant le mécanisme des réactions. Justifier la stéréochimie.

Question 7:

La synthèse du Javanol (odeur du bois de Santal) est réalisée selon le schéma réactionnel suivant:



Compléter ce schéma en proposant des réactifs pour chacune des étapes; Justifier suffisamment sans donner les mécanismes détaillés.

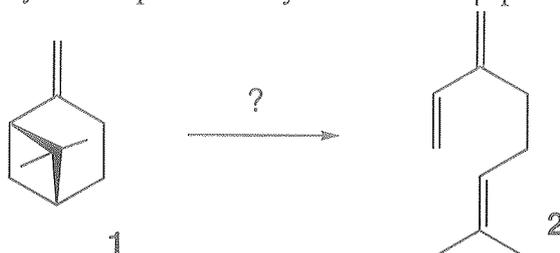
Licence Industries Chimiques et Pharmaceutiques

Vendredi 1 juillet 05; 14h-16h; salle S 20

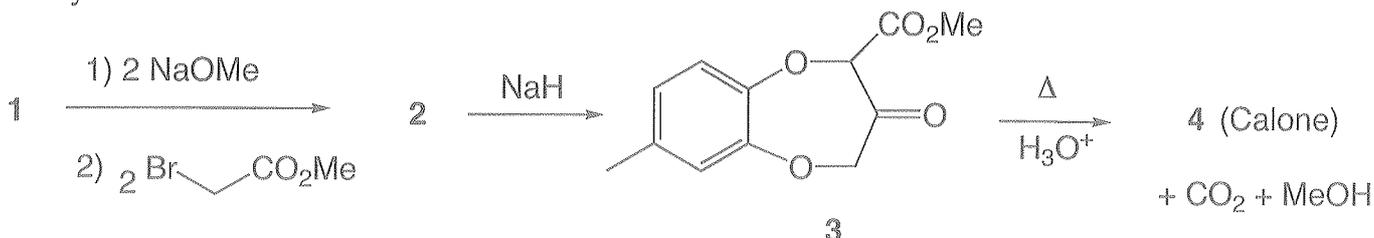
Examen de Chimie Industrielle

(sans document)

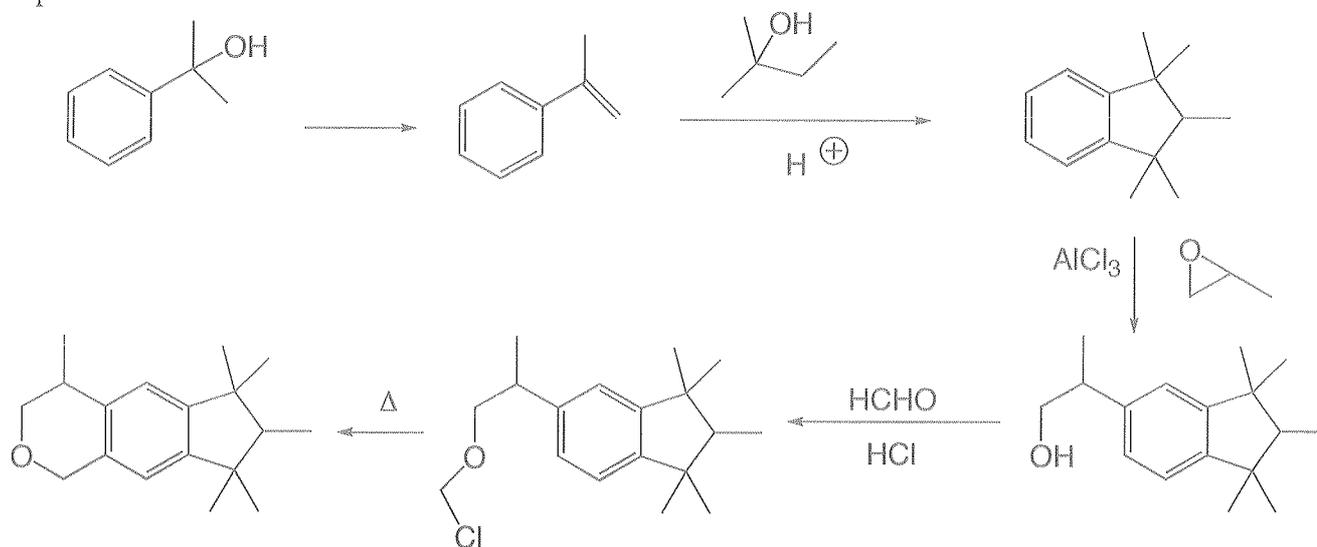
- 1) Indiquer trois des principaux groupes industriels dans les secteurs d'activités suivants: pharmacie, agrochimie, chimie de spécialités
- 2) Donner les principales fractions obtenues par distillation du pétrole
- 3) Donner le principe du vapocraquage: indiquer les conditions de cette conversion pétrochimique (T°C, durée); Expliquer la présence de vapeur d'eau; Donner le mécanisme des principales réactions recherchées; Donner les principaux produits formés (en %), et justifier leur formation.
- 4) Donner les grandes classes d'insecticides en donnant au moins un exemple de chaque.
- 5) Définir: huiles essentielles, essences concrètes, résinoïdes, produits animaux
- 6) Expliquer la formation du myrcène 2 par thermolyse à 600°C du β-pinène 1



7) La Calone 4 est une substance d'odeur marine. Sa synthèse est réalisée à partir du 1,2-dihydroxy-4-méthylbenzène 1



8) Expliquer la synthèse du Galaxolide à partir d'hydroxycumène, en donnant le mécanisme de chacune des étapes



9) Expliquer le système de numérotation des CFC sur l'exemple du CFC 011

**Licence Professionnelle "Industries Chimiques et Pharmaceutique :
Bonnes Pratiques du Laboratoire et de Fabrication"**

Examen de Chimie Organique Industrielle (2h)

Aucun document n'est autorisé. Les temps sont donnés à titre indicatif.

Exercice N°1 (15 min.) – Pétrochimie

Donner la définition du vapocraquage catalytique et décrire brièvement les différentes étapes de purification qui en découlent et les grandes classes de produits obtenus.

Exercice N°2 (15 min.) – Filière de l'éthylène

L'éthylène est un des grands composés de l'industrie pétrolière. Illustrer par 4 exemples son utilisation en précisant les produits obtenus dans les transformations et l'utilisation finale de ces monomères.

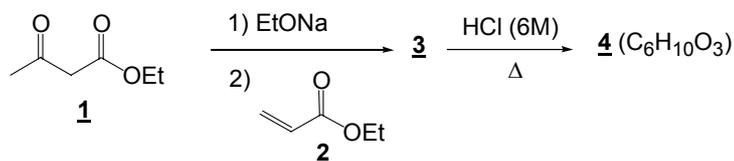
Exercice N°3 (30 min.) – Produits agrochimiques

1) Donner schématiquement le mode d'action d'un insecticide organophosphoré.

2) Synthèse d'une phéromone.

La Frontaline **14** est une phéromone de coléoptères qui se rencontre dans certains pinèdes. Une synthèse de cette substance naturelle est réalisée à partir de l'acétoacétate d'éthyle **1** de la façon suivante :

* Un équivalent d'éthanolate de sodium est additionné à l'acétoacétate d'éthyle **1**, puis l'acrylate d'éthyle **2** est ajouté. Après traitement, on obtient **3** qui est mis à reflux dans HCl (6M) pour donner un composé **4**.



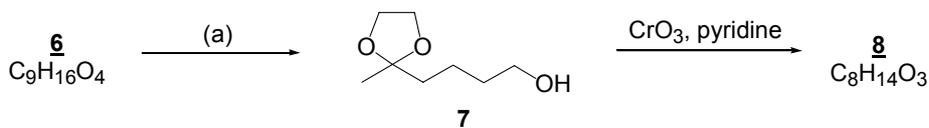
- Donner la structure des composés **3** et **4** et justifier votre réponse en écrivant les réactions complètes et leur mécanisme.
- Comment prépare-t-on de l'éthanolate de sodium?

* Le composé **4** est transformé en **5**; celui-ci est mis à reflux du benzène dans un appareil Dean Stark, en présence d'éthane-1,2-diol et d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) pour conduire à **6**.



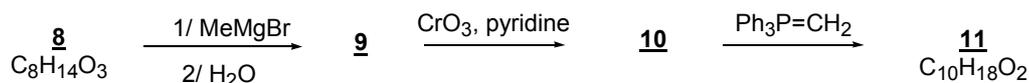
- Donner la structure des composés **5** et **6** en justifiant votre réponse.

* Le composé **6** est traité par le réactif (a) pour donner **7**, qui est oxydé par l'anhydride chromique-pyridine pour conduire à **8**.



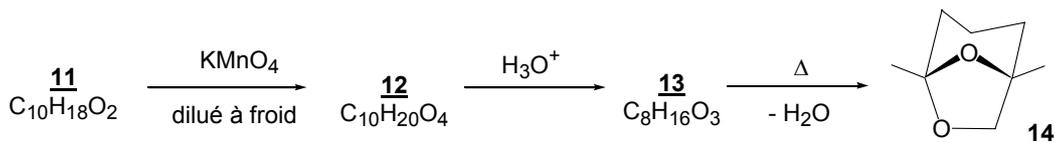
- Donner la structure du composé **8** et la nature du réactif (a).
- Quel est l'intérêt de l'étape **5** → **6** ?

* Le composé **8** réagit avec le bromure de méthylmagnésium pour donner **9**, qui est oxydé par l'anhydride chromique en **10**. La réaction de **10** avec l'ylure de triphénylphosphonium mène au produit **11**.



- f) Donner la structure des composés **9**, **10** et **11** en justifiant les réactions.
g) Indiquer la méthode de préparation de l'ylure de triphénylphosphonium.

* Traité par le permanganate dilué, **11** donne **12**, qui conduit à **13** par hydrolyse acide, et finalement le produit recherché **14** est obtenu par déshydratation.



- h) Donner la structure des composés **12** et **13**.
i) Donner le mécanisme de toutes les réactions conduisant de **11** à **14**.
j) Proposer une autre méthode pour réaliser la transformation **11** → **12**.

Exercice N°4 (15 min.) – Herbicides

Donner les grandes classes d'herbicides, leur mode d'action et trois exemples d'herbicides.

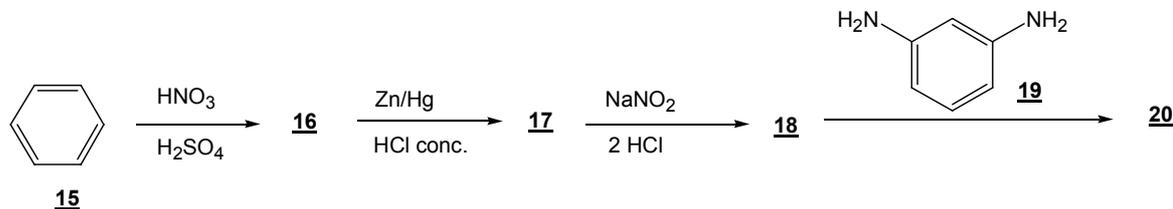
Exercice N°5 (20 min.) – Parfums et arômes

- Définir les termes suivants : "huile essentielle", "huile essentielle rectifiée", "gomme", "essence concrète".
- Définir la terminologie "déterpéner".
- Donner les quatre origines des matières premières animales.
- En vous basant sur quelques exemples, préciser l'importance de la chiralité dans le domaine des parfums et des arômes.

Exercice N°6 (25 min.) – Colorants

- Donner les grandes classes de colorants en précisant en particulier le motif chimique responsable de la coloration.
- Synthèse d'un indicateur coloré.

La Chrysoïdine G **20** est un colorant orange. Une synthèse de ce colorant est donnée dans le schéma suivant :



- Donner la structure des composés intermédiaires **16**, **17** et **18**, ainsi que celle de la Chrysoïdine G **20**.
- Préciser le mécanisme réactionnel de l'étape **18** → **20** en précisant la régiosélectivité obtenue.
- Expliquer pourquoi les composés de cette famille sont des colorants.