

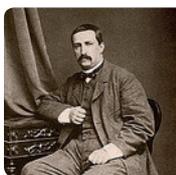


# Comment passer de la musique à la chimie?

## La réaction d'aldolisation

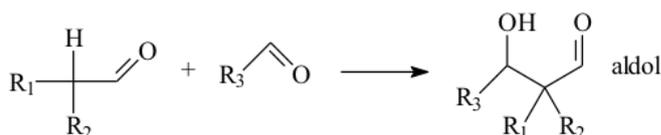


À l'académie de Saint-Petersbourg, Alexandre Porfirievitch Borodine travaillait sur les aldéhydes, tout en composant un opéra, *Le Prince Igor*. Mais pris entre ses deux centres d'intérêts, il oublia de publier ses résultats sur la dimérisation de l'aldéhyde valérique (pentanal,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ ), et fut devancé par Kékulé. Son opéra quant à lui fut terminé après sa mort par Rimsky-Korsakov!



Alexandre Porfirievitch Borodine

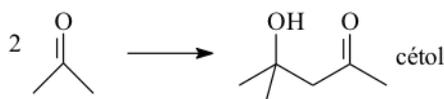
**L'aldolisation est une réaction entre deux aldéhydes (ou cétones) dont un des deux possède au moins un atome d'hydrogène fixé sur un atome de carbone adjacent au groupe carbonyle (noté  $\text{H}^\alpha$ )** selon l'équation-bilan :



Le composé obtenu possède une fonction aldéhyde (respectivement cétone) et une fonction alcool d'où le nom aldol (ou céto).

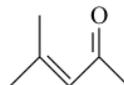


Affiche d'Ivan Bilibine pour une représentation du Prince Igor en 1929 à Paris



**Une importante application industrielle est l'autocondensation de deux molécules d'acétone** (propanone) en phase liquide catalysée par les bases pour conduire au céto :

Ce céto est ensuite déshydraté à 100 °C, en présence d'une quantité catalytique d'acide phosphorique, pour conduire au 4-méthylpent-3-én-2-one.



Ce dernier composé est ensuite hydrogéné en présence de catalyseur au Cu, Ni ou Pd, sous 5 bars environ, à une température voisine de 170 °C. On obtient ainsi la 4-méthylpentan-2-one, connue industriellement sous le nom de méthylisobutylcétone (MIBC).

Actuellement ce procédé est réalisé en une seule étape par Shell Chemicals, premier producteur mondial à raison de plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an.



Une application: la MIBC

**Le MIBC** est un agent moussant utilisé dans les floculations de minéraux (flottation de minerais), un agent mouillant pour les lithographies et un additif pour les liquides de freins. Il est aussi employé comme agent dénaturant de l'alcool éthylique (éthanol). **C'est surtout un excellent solvant** dans l'industrie des peintures [résines (époxy, vinyle et acrylique)] ou de laques (polyuréthane ou cellulose) et dans l'industrie des semi-conducteurs. Sa manipulation doit être accompagnée de mesures de sécurité réglementées en raison de son inflammabilité et de sa toxicité lors d'inhalation et par contact avec la peau.

L'aldolisation entre deux aldéhydes différents, possédant chacun un H en  $\alpha$ , était considérée comme « sale », car on ne contrôlait pas la production des quatre produits possibles.

## L'Histoire

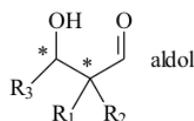
**1864**: Borodine est nommé professeur de chimie à l'Académie de médecine militaire de Saint-Petersbourg.

Son maître, le chimiste Zinine, qui a reconnu ses grandes qualités de chimiste dès sa thèse, le recommande à Erlenmeyer, chimiste réputé d'Heidelberg, où il rencontre Mendeleiev et Kekulé.

Borodine alternait ses activités de musicien et de chimiste, avec une passion toute exubérante.

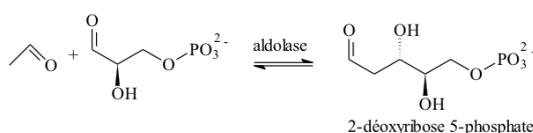
**1868**: il publie sa 1<sup>re</sup> symphonie et... ses premiers travaux sur la polymérisation des aldéhydes !

Si deux aldéhydes réagissent, l'aldol peut présenter différents stéréoisomères, en raison de l'existence de deux atomes de carbone asymétriques, C\*, dans la structure de la molécule d'aldol, comme sur cet exemple :



**La présence d'un catalyseur chiral permet d'orienter la stéréosélectivité de l'aldol obtenu** ; des stéroïdes (comme le callipeltoside C utilisé pour traiter le cancer du poumon) sont ainsi synthétisés par ce procédé.

De même des enzymes, appelées aldolases, catalysent la création des liaisons C-C lors de la **biosynthèse des sucres**, comme par exemple la 2-désoxyribose-5-phosphate qui dans la nature réalise sélectivement et réversiblement l'aldolisation entre l'éthanal et le D-glycéraldéhyde phosphate selon l'équation suivante :



**qui est une réaction très importante dans la réaction de glycolyse.**

## L'anecdote

Lorsqu'un aldol possède encore un hydrogène en  $\alpha$  du groupe carbonyle, il peut être déshydraté et conduire à une molécule conjuguée. Cette réaction s'appelle une **crotonisation**. Mais pourquoi donc ?

Il existe une molécule, de formule,  $H_3C-CH=CH-CHO$ , appelée le crotonaldéhyde. Elle est obtenue à partir de **l'huile de croton**, qui est un triglycéride de l'acide crotonique ( $H_3C-CH=CH-COOH$ ). L'huile provient d'une plante médicinale appelée croton, car sa graine ressemble à une tique (krótóna, en grec), acarien redoutable pour les moutons et les chiens. L'étymologie est vraiment un domaine surprenant (voir le récent livre de Pierre Avenas *La prodigieuse histoire du nom des éléments*) !

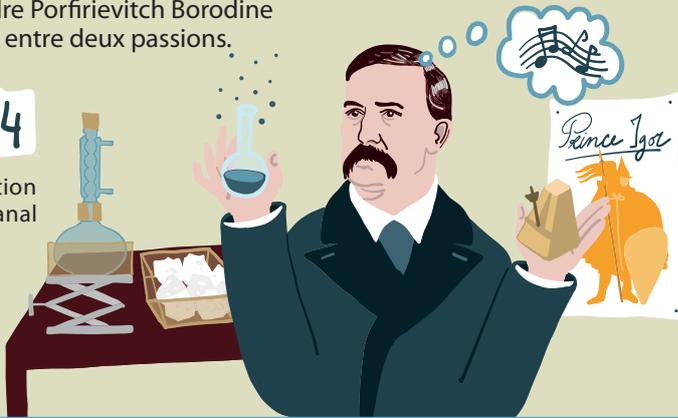
# COMMENT PASSER DE LA MUSIQUE À LA CHIMIE ?

## 1864 : L'aldolisation du pentanal

Alexandre Porfirievitch Borodine partagé entre deux passions.

1864

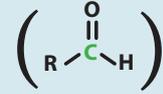
Aldolisation du pentanal



1868

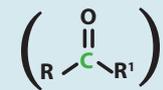
Composition de l'Opéra: "Prince Igor"

Réaction entre deux aldéhydes



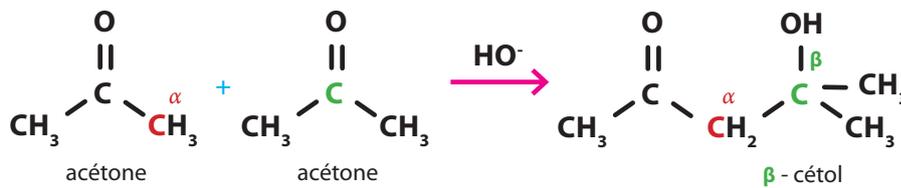
OU

Réaction entre deux cétones

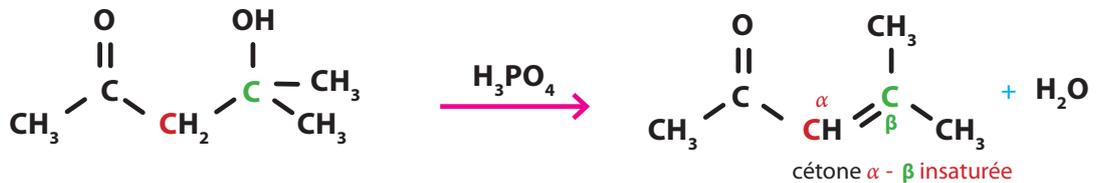


## Synthèse du MIBC

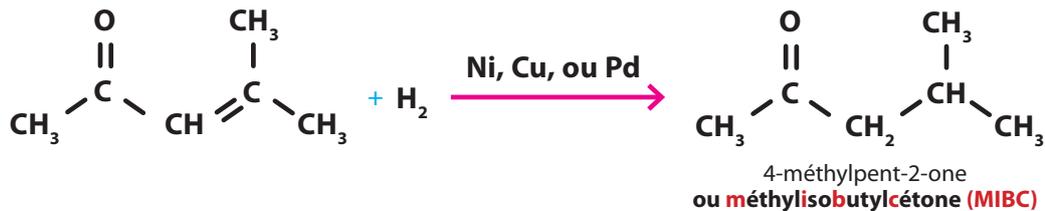
ALDOLISATION



DÉSHYDRATATION



HYDROGÉNATION



## Application du MIBC



**Agent moussant**  
pour floculation de minéraux



**Agent mouillant**  
pour la lithographie



**Additif**  
pour les liquides de freins



**Solvant**  
pour les peintures et laques

## Catalyse

Réaction d'aldolisation  $\xrightarrow{\text{catalyseur}}$  callipeltoside C



TRAITEMENT  
DU CANCER  
DU POUMON

Les enzymes aldolases naturelles catalysent  
LA BIOSYNTHÈSE DES SUCRES