

Partie 3: Structure et transformation de la matière

Activité documentaire: Les pesticides et leurs dangers

Les produits désignés comme «pesticides» par le grand public sont des produits qui ont pour fonction de détruire les organismes pouvant nuire aux plantes. Ils affectent la quantité et la qualité des productions agricoles. La plupart des pesticides ne sont pas sélectifs et ont de véritables conséquences sur la biodiversité. Autrement dit, en utilisant des produit chimiques pour traiter un problème, on porte atteinte au bon fonctionnement du jardin: élimination d'insectes utiles pour la pollinisation des fleurs, plantes ou des insectes auxiliaires



naturels de culture, dégradation de la qualité des sols, fragilisation de la plante elle-même, etc. C'est tout l'équilibre de la nature qui est bousculé. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Que-sont-les-pesticides,25119.html>

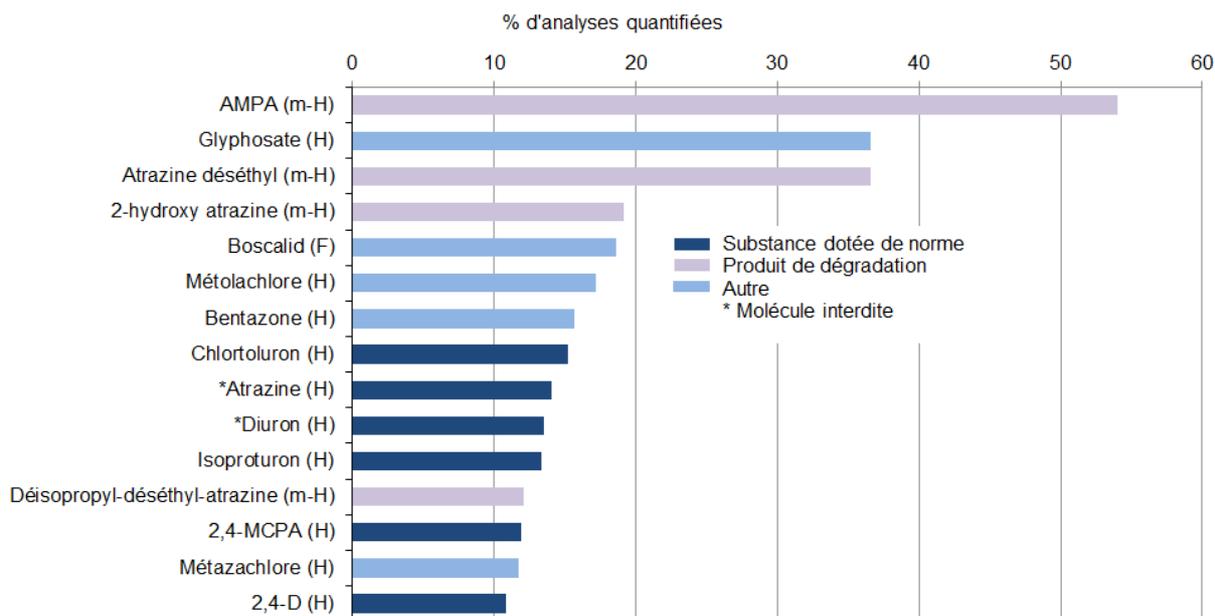
Le but de cette activité est de découvrir certains aspects de la chimie des pesticides et de leur impact sur l'environnement et la santé.

Exercice 1: Stéréochimie des pesticides

Document 1: Les pesticides les plus rencontrés dans les cours d'eau

Les 15 molécules les plus quantifiées dans les cours d'eau de France métropolitaine en 2012 sont en majorité des herbicides ou des produits issus de leur dégradation. Sur ces 15 molécules, 4 sont des produits de dégradation et 3 sont des substances interdites d'utilisation. Toutes sont détectées sur plus de 10 % des analyses.

Les pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau de métropole en 2012



Notes : H : herbicide ; F : fongicide ; m : produit de dégradation.
 Sources : agences de l'eau, 2014. Traitements : SOeS, 2014

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/pesticides-plus-rencontres-cours-deau.html>

Document 2: Chiralité des pesticides

De très nombreuses molécules du monde vivant sont chirales, c'est-à-dire qu'elles existent sous deux formes «en miroir», comme les deux mains d'un individu. Ces deux formes dites «énantiomères» présentent des propriétés optiques opposées: l'énantiomère qui dévie la lumière vers la droite est appelé «forme L» (pour lévogyre), l'autre qui dévie la lumière vers la gauche est la «forme D» (pour dextrogyre). Ces conformations spatiales différentes confèrent parfois aux molécules chirales des propriétés chimiques différentes, dont il faut désormais tenir compte dans la fabrication et l'utilisation des pesticides utilisés en agriculture. En effet, beaucoup de pesticides et substituts de fréons sont des molécules chirales, dont le mode d'action et les effets pathogènes (toxicité, effets mutagènes, carcinogènes ...) dépendent de leur forme L ou D. Les micro-organismes qui les dégradent semblent préférer une forme ou l'autre, ce qui implique de fabriquer des pesticides à une seule «forme moléculaire», dégradable par les bactéries du sol. Même si elle est coûteuse, la séparation des énantiomères est possible aujourd'hui.

<http://svt.ac-creteil.fr/?Pesticides-et-pollution-des-sols>

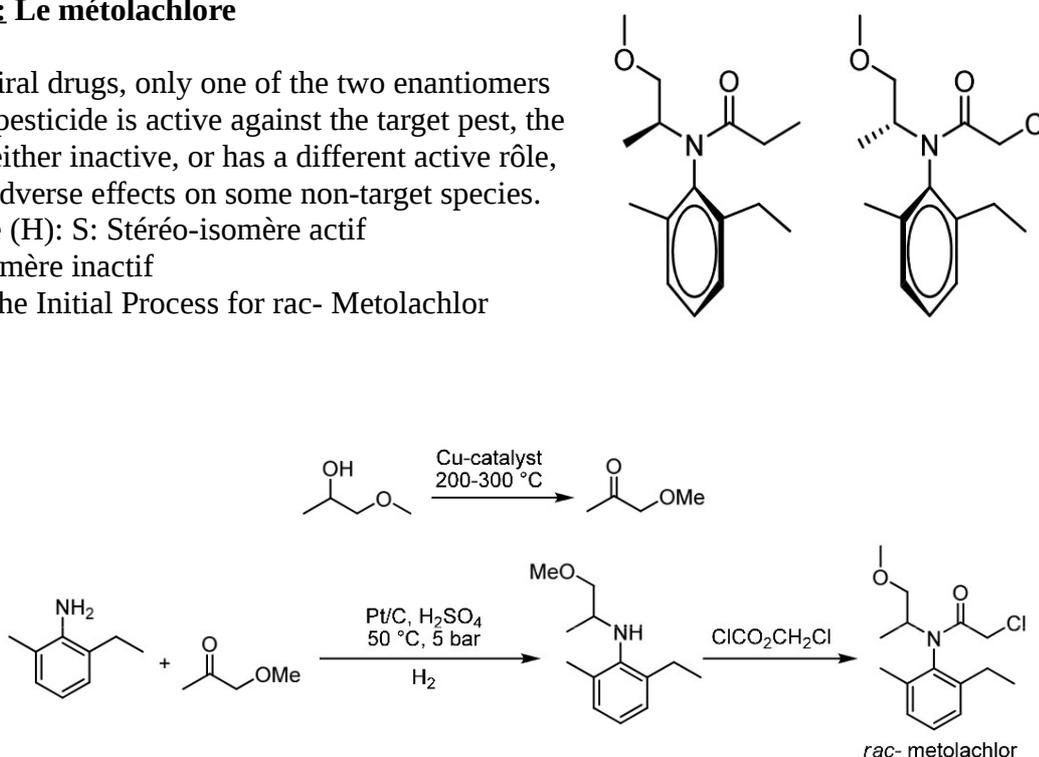
Document 3: Le métolachlore

Similar to chiral drugs, only one of the two enantiomers of the chiral pesticide is active against the target pest, the other one is either inactive, or has a different active rôle, or even has adverse effects on some non-target species.

Métolachlore (H): S: Stéréo-isomère actif

R: Stéréo-isomère inactif

Synthesis : The Initial Process for rac- Metolachlor



http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/wulff/myweb26/literature_pdf/2009-04-10%20aman.pdf

Document 4: Dédoublément par formation de diastéréo-isomères

Une méthode générale de dédoublement d'un mélange racémique consiste à effectuer une réaction entre les deux énantiomères du mélange et un agent résolvant chiral. Il s'agit souvent de molécules d'origine naturelle appartenant à ce qu'il est convenu d'appeler le *fond chiral* (en anglais : *chiral pool*.) On obtient ainsi deux composés diastéréo-isomères dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. La réaction ne doit évidemment pas modifier la stéréochimie des centres, des axes ou des plans de chiralité.

Questions:

Stéréochimie

- 1- Définir les mots énantiomère et diastéréoisomère.
- 2- Deux énantiomères ont-ils même propriétés chimiques, physiques, biologiques?
- 3- Deux diastéréoisomères ont-ils même propriétés chimiques, physiques, biologiques?
- 4- Comment se comporte deux énantiomères lorsqu'ils sont traversé par de la lumière?
- 5- En utilisant les documents 1 et 2, expliquer pourquoi les industriels devraient séparer les énantiomères des pesticides lors de leur mise sur le marché ?
- 6- Le métolachlore possède-t-il un carbone asymétrique? Si oui, identifiez le sur le schéma par une étoile *.
- 7- Les deux énantiomères du métolachlore sont-ils actifs?
- 8- Proposer une méthode pour séparer les énantiomères du métolachlore?

Synthèse organique

- 9- Quel est le rôle joué par le cuivre lors de la synthèse du Rac-metolachlor. Citer d'autres facteurs cinétiques.
- 10- Lors de la première étape de la synthèse un groupe -OH est transformé en groupe carbonyle. A quel type de réaction appartient cette transformation.
- 11- Dans la seconde étape de la réaction, un atome d'azote se lie à un carbone. L'atome d'azote possède un doublet non liant. Est ce un centre donneur ou accepteur d'électrons? Même question pour l'atome de carbone.

Exercice 2: L'Imidaclopride

Document 5: Les néonicotinoïdes

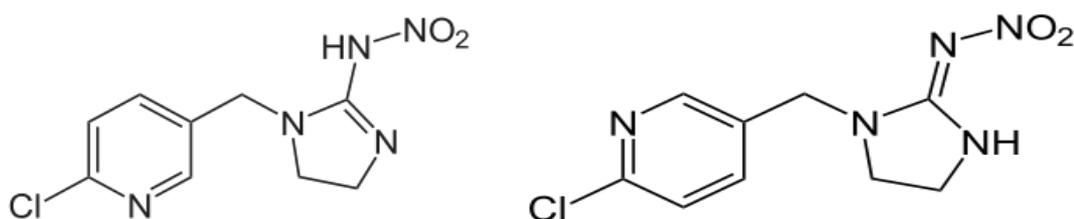
C'est une nouvelle pierre dans le jardin des néonicotinoïdes – ces insecticides soupçonnés d'être les principaux responsables du déclin des abeilles et des insectes pollinisateurs. Dans une expertise rendue publique mercredi 26 août, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) estime que les trois principales molécules (clothianidine, thiaméthoxame et imidaclopride) de cette famille

représentent « des risques élevés » pour les abeilles, même utilisées en simple pulvérisation.

http://www.lemonde.fr/biodiversite/article/2015/08/27/les-experts-europeens-aggravent-le-cas-des-pesticides-tueurs-d-abeilles_4738681_1652692.html

Document 6: L'effet mésomère

L'effet mésomère est un effet électronique de chimie organique lié à la délocalisation des électrons. On passe d'une forme mésomère à une autre en utilisant une flèche courbée pour indiquer le déplacement d'un doublet d'électrons (libre ou liant) ou par une cascade de telles flèches.



Formes mésomères de l'Imidaclopride

Document 7: Quelques propriétés de l'Imidaclopride

Formule brute: $C_9H_{10}ClN_5O_2$ Masse molaire: $255,661 \pm 0,012$ g/mol

La toxicité pour l'Homme est mal connue pour l'exposition à long terme à de très faible dose; La dose journalière acceptable (DJA) a été établie à 0,05 mg / kg / jour.

La toxicité chronique de l'imidaclopride est élevée: des abeilles nourries avec une solution de sucrose contenant 0.1 microgramme/L d'imidaclopride voient 50 % de leur population mourir après 8 jours environ (dose consommée: 1 nanogramme par abeille).

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Imidaclopride>

1-Identifiez les sites donneurs de doublets d'électrons dans les formes mésomères de l'Imidaclopride. Justifier

2-Identifiez les sites accepteurs de doublets d'électrons dans les formes mésomères de l'Imidaclopride. Justifier

3- Déterminez les mouvements de doublets d'électrons permettant le passage d'un mésomère à l'autre de l'Imidaclopride. Dessiner ces mouvements grâce à des flèches courbes.

4- Un insecticide, le Gaucho 600, contient 600 g/L d'Imidacloprid. Dans le cadre de l'étude évoquée au document 7, 50% des abeilles ayant ingéré 1 nanogramme d'imidaclopride meurent.

4.1- Combien d'abeilles 1 litre de Gaucho 600 pourrait-il tuer, dans des conditions comparables à celles de l'étude du document 7 ?

4.2- Quel volume de cet insecticide correspond à la dose journalière admissible pour un homme de 80 kg?

4.3- Calculer la concentration du Gaucho 600 en mol/l.