

Chimie organique industrielle

1

2018

Ouvrages conseillés

Bases de la chimie organique :

Ouvrages de CPGE PCSI et PC (ancien programme)
Traité de chimie organique (Vollhardt & Schore)

Chimie industrielle :

Chimie industrielle (Perrin & Scharff)

Chimie industrielle (Lefrançois)

Chimie organique industrielle (Weissermel & Arpe)

Aide Mémoire de chimie organique industrielle (Martel)

Chimie verte :

La chimie verte (Colonna)

Revue et journaux :

Chemical engineering news (ACS)

L'actualité chimique (SFC)

Techniques de l'ingénieur

Introduction

Top 50 Chemicals*

Rank	Chemical	Billions of lb	Rank	Chemical	Billions of lb
1	sulfuric acid	89.20	26	ethylene oxide	6.78
2	nitrogen	67.54	27	toluene	6.75
3	oxygen	67.54	28	hydrochloric acid	6.71
4	ethylene	49.67	29	<i>p</i> -xylene	6.23
5	lime	48.52	30	ethylene glycol	5.55
6	ammonia	38.35	31	cumene	5.16
7	propylene	37.93	32	ammonium sulfate	5.08
8	sodium hydroxide	25.83	33	phenol	4.05
9	phosphoric acid	25.26	34	acetic acid	3.82
10	chlorine	24.20	35	propylene oxide	3.70
11	sodium carbonate	20.56	36	butadiene	3.40
12	ethylene dichloride	18.70	37	carbon black	3.31
13	nitric acid	17.65	38	potash	3.14
14	ammonium nitrate	17.61	39	acrylonitrile	3.08
15	urea	16.13	40	vinyl acetate	3.02
16	vinyl chloride	14.81	41	acetone	2.77
17	benzene	14.66	42	titanium dioxide	2.74
18	methyl- <i>tert</i> -butyl ether	13.67	43	aluminum sulfate	2.30
19	ethylbenzene	11.87	44	sodium silicate	2.13
20	styrene	11.27	45	cyclohexane	2.11
21	carbon dioxide	10.99	46	adipic acid	1.80
22	methanol	10.81	47	caprolactam	1.68
23	xylene	9.06	48	bisphenol A	1.48
24	terephthalic acid	8.64	49	<i>n</i> -butyl alcohol	1.45
25	formaldehyde	7.94	50	isopropyl alcohol	1.39

*Data for 1994, from *Chemical and Engineering News*. Productions and rankings change continuously, but these indicate major chemicals.

- Près des 2/3 des 50 substances chimiques les plus produites sont des substances organiques.
- L'essentiel de ces substances sont issues de la pétrochimie.
- Industrie relativement jeune
- Industrie en expansion (croissance de 2-5 %)
- Effort R&D important (devancer la législation et les coûts de matières premières)
- Secteur très concurrentiel

Cadre de l'étude

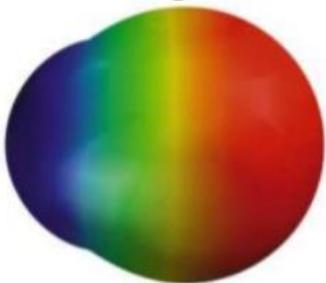
Une logique et des réactions qui s'écartent de celles de la synthèse organique de laboratoire...

- Pression et températures très variables
- Limitation de l'utilisation de solvants, travail en phase liquide ou gaz
- Oxydants de choix : **$O_{2(g)}$ et $Cl_{2(g)}$**
- Réducteurs de choix : **$H_{2(g)}$ et $CO_{(g)}$**
- Sources de carbone : **C, CO, hydrocarbures, biomasse**
- Sources d'azote : **$N_{2(g)}$ et $NH_{3(g \text{ ou } aq)}$**
- Acides de choix : **$H_2SO_{4(l)}$ et $HCl_{(g \text{ ou } aq)}$**
- Bases de choix : **$KOH_{(s \text{ ou } aq)}$, $NaOH_{(s \text{ ou } aq)}$, $CaO_{(s)}$**
- Utilisation de catalyseurs (zéolithes, catalyseurs supportés, grilles...)
- Recyclage des produits de réaction

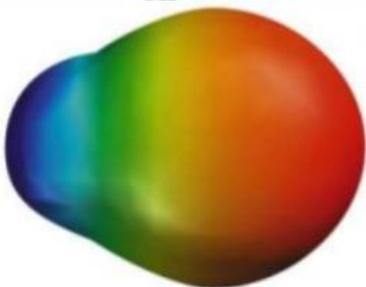
A) Rappels et compléments en chimie organique

1) Effet inductif origine et effets sur les propriétés physico-chimiques

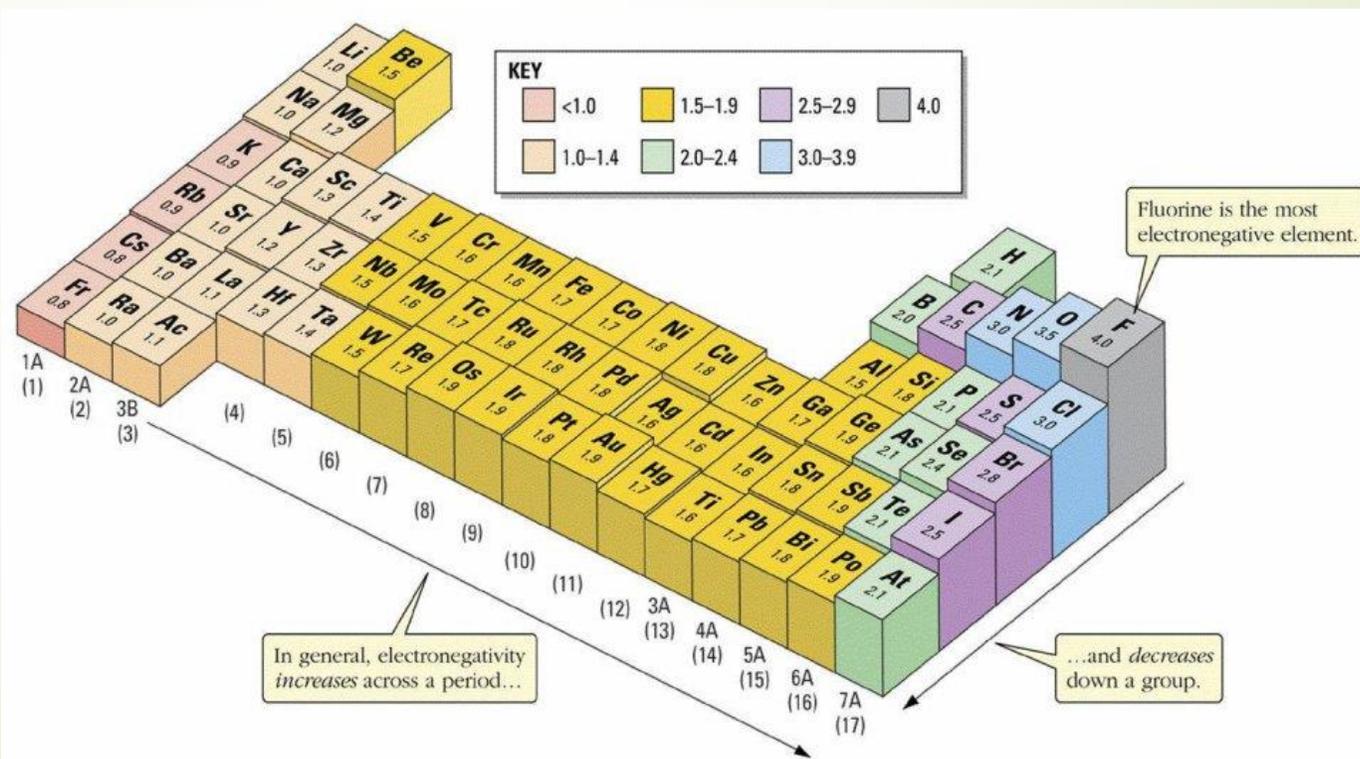
Effet de modification de la charge électronique locale du fait de la présence d'atomes ou de groupes d'atomes électronégatifs.

F₂

HF



LiF

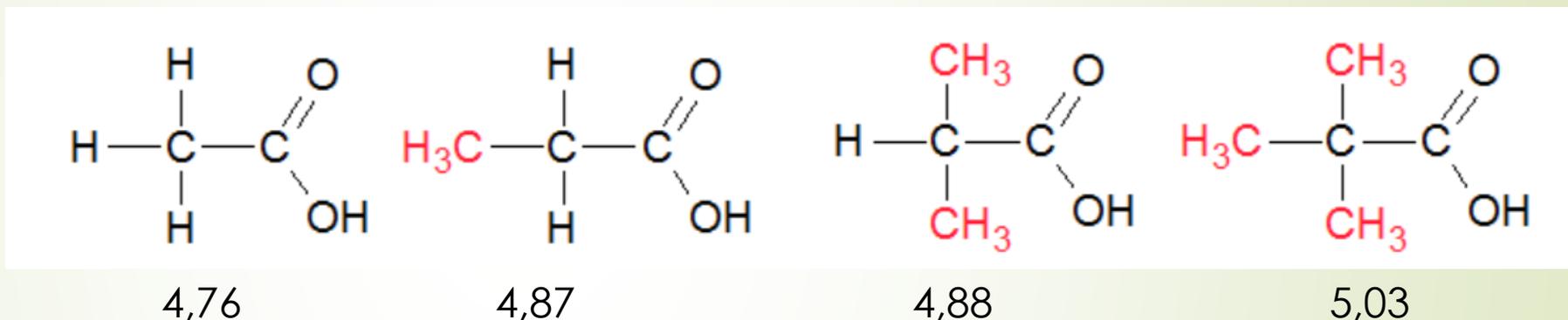


A) Rappels et compléments en chimie organique

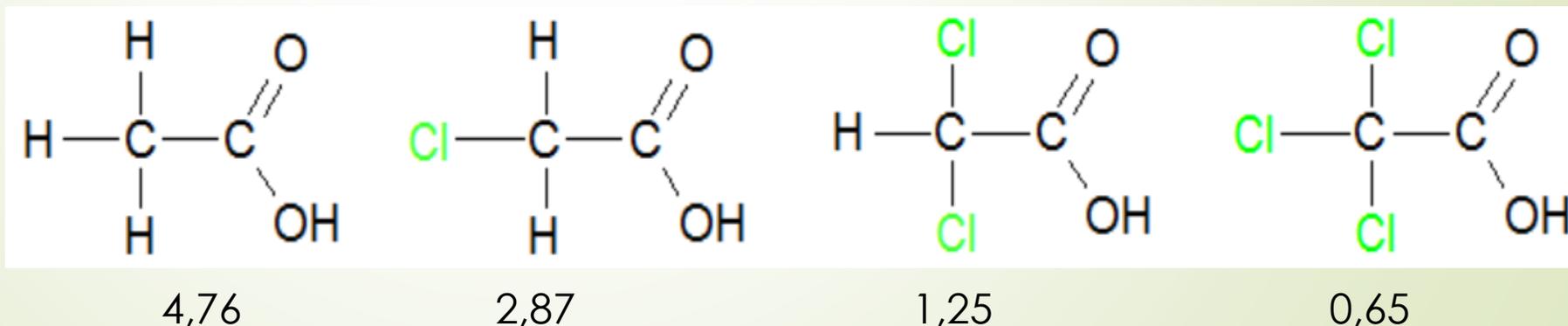
1) Effet inductif origine et effets sur les propriétés physico-chimiques

- Substituants électrodonneurs**

pKa de couples dont la forme acide est représentée ci-dessous.



- Substituants électroattracteurs**



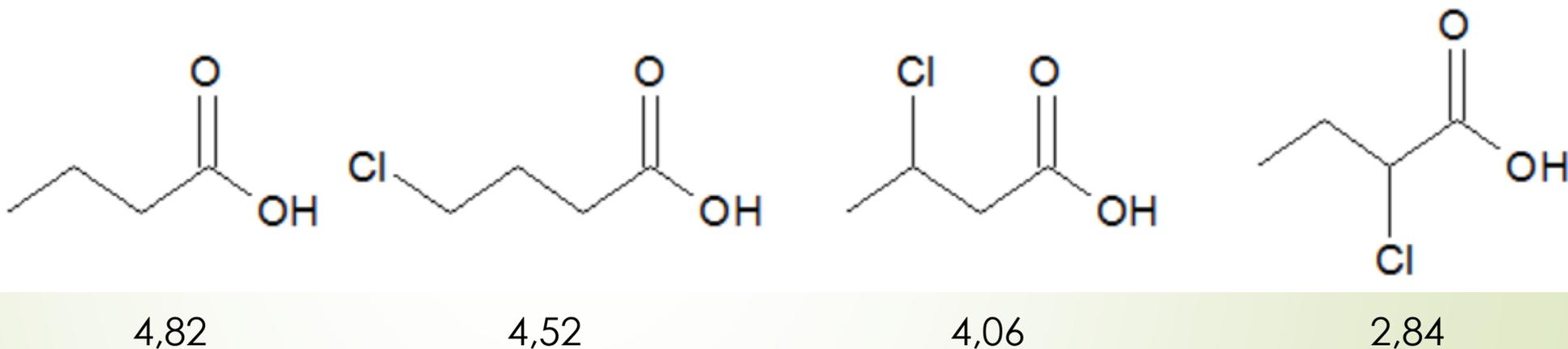
➔ **Effet cumulatif de l'effet inductif**

A) Rappels et compléments en chimie organique

1) Effet inductif origine et effets sur les propriétés physico-chimiques

- **Influence de la distance**

pKa de couples dont la forme acide est représentée ci-dessous.



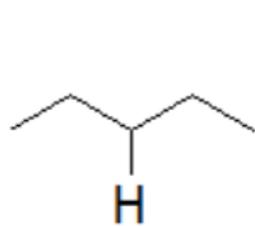
➔ **L'effet inductif diminue rapidement avec la distance (2-3 liaisons max)**

A) Rappels et compléments en chimie organique

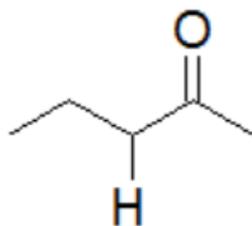
2) Mésonérie et effet mésomère

Délocalisation de la charge due à des basculements de doublets liants ou non-liants.

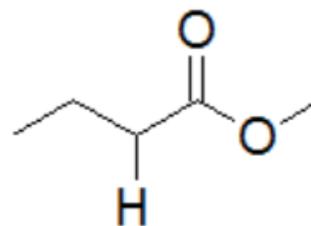
Interpréter les différences de pK_a des couples dont les formes acides sont données ci-dessous.



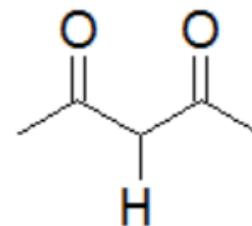
51



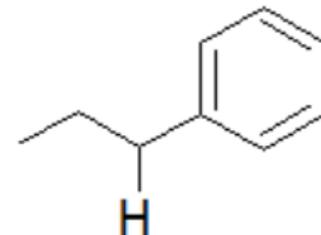
27



30



14



40

A) Rappels et compléments en chimie organique

2) Mésonérie et effet mésomère

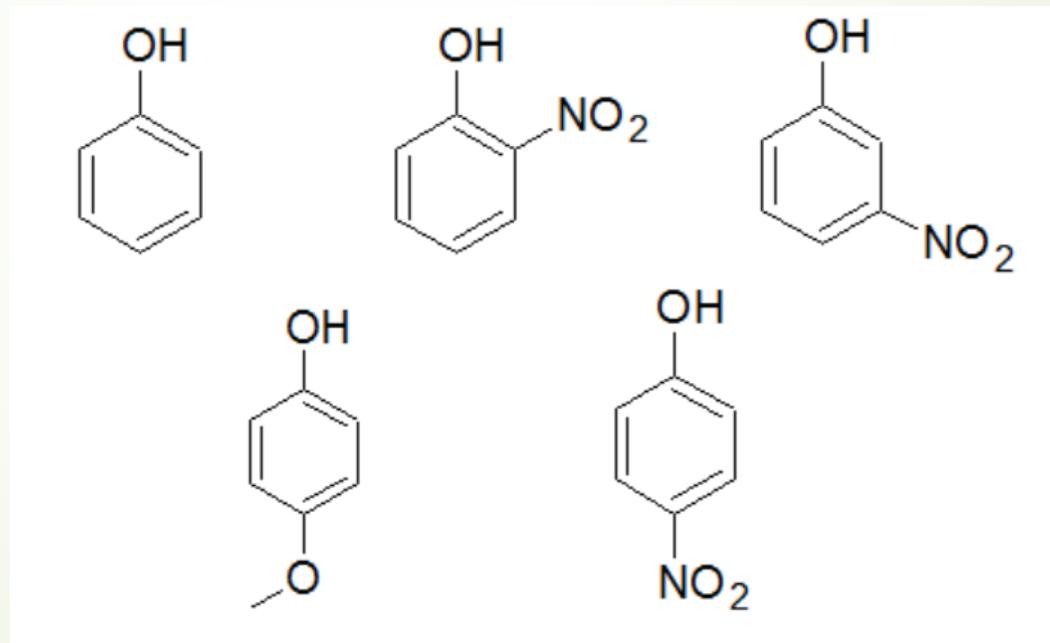
Substituant	-X	-(C=O)-Z/CN	-O-R/-NH-R	-NO ₂	-R
Effet	-I, +M	-I, -M	-I, +M	-I, -M	+I

- La mésonérie permet de « diluer » les charges (ou les radicaux), ce qui tend à stabiliser les intermédiaires
- Certains groupements ont tendance à exercer un effet mésomère donneur (+M) : -OR, -NRR' ...
- D'autres ont un effet mésomère attracteur (-M) : CO, CN...
- Les chaînes ou cycles carbonés insaturés peuvent jouer les deux rôles.

A) Rappels et compléments en chimie organique

2) Mésonérie et effet mésomère

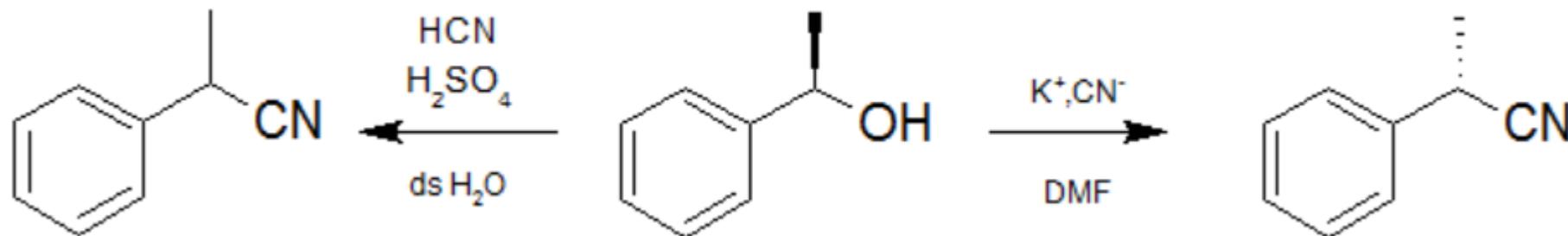
Application : *Classer les phénols suivant par acidité croissante
Interpréter à l'aide de la mésonérie*



A) Rappels et compléments en chimie organique

3) Réactions de substitution

- Mise en évidence



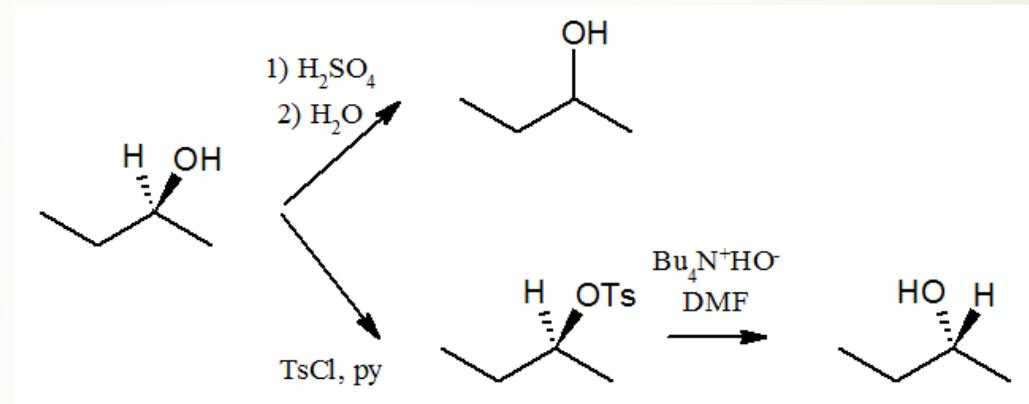
- Allure des profils réactionnels
- Facteurs d'influence

Facteur	S _N 1	S _N 2
Substrat	3° (carbocation stable)	Me > 1° > 2° (peu encombré)
Nucléophile	base faible, neutre (aussi solvant)	base forte, haute concentration
Solvant	protique polaire (alcools, eau)	aprotique polaire (DMF, DMSO, etc)
Groupe partant	I > Br > Cl pour S _N 1 et S _N 2 (les bases plus faibles)	

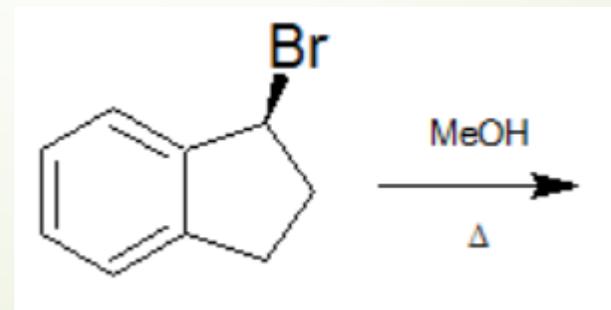
A) Rappels et compléments en chimie organique

3) Réactions de substitution

- **Application :** Indiquer les mécanismes des réactions ci-dessous



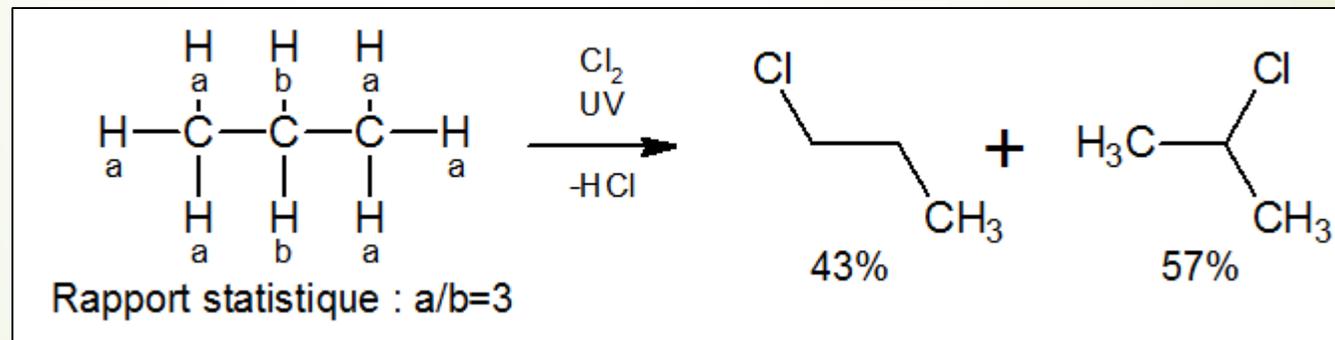
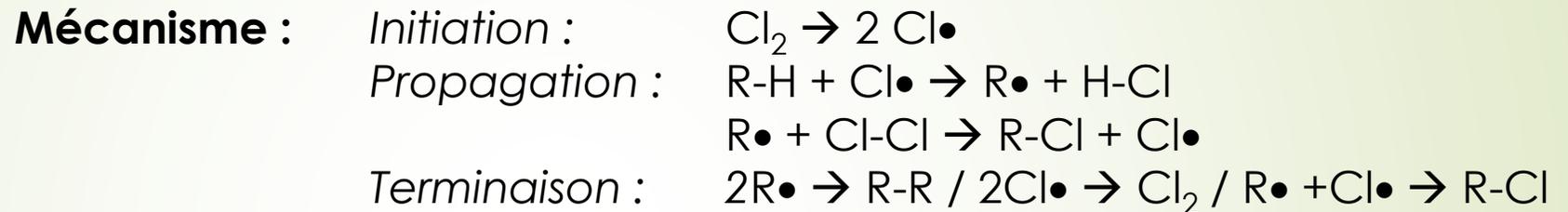
- **Application :** Qu'obtient-on lors de la réaction ci-dessous ?
Comment améliorer la stéréosélectivité de la réaction ?



A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution radicalaire

- **Halogénéation des alcanes** (par voie radicalaire) **Elimination**



Régiosélectivité : Les produits issus de radicaux plus substitués sont cinétiquement favorisés

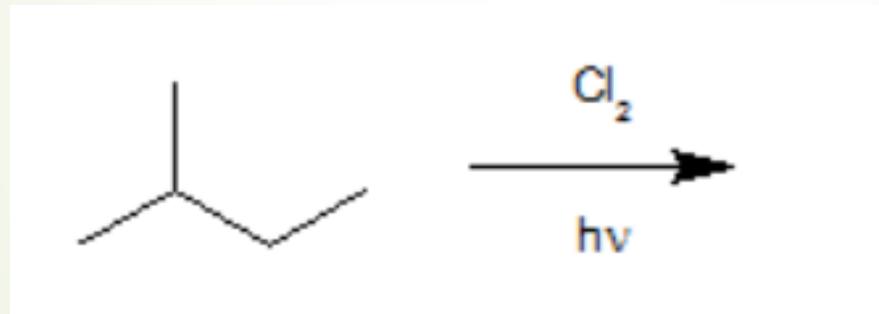
$$\frac{k_b}{k_a} = \frac{\eta_b/n_b}{\eta_a/n_a} = \frac{57/2}{43/6} \approx 4$$

Primaire	Secondaire	Tertiaire
1	4	5

A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution radicalaire

- **Application :** Déterminer la nature des produits formés lors de monohalogénéation du 2-méthylbutane et leurs proportions.

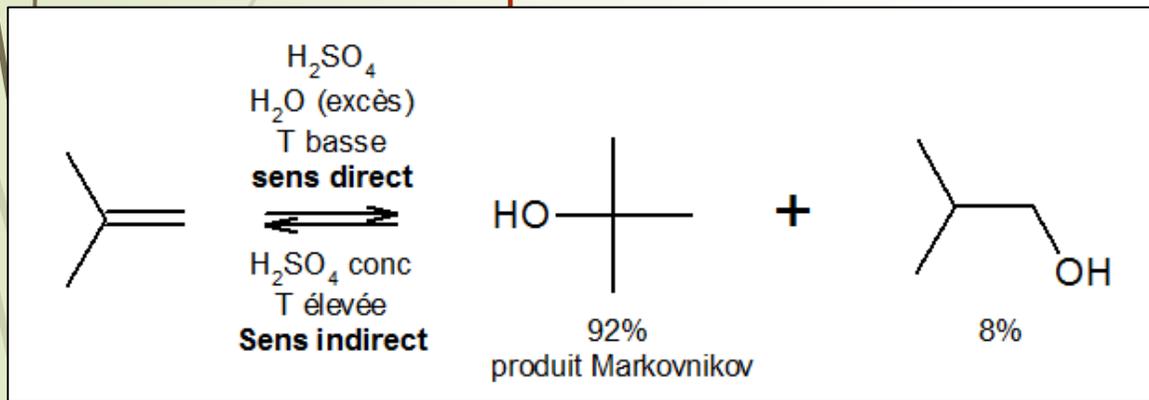


Primaire	Secondaire	Tertiaire
1	4	5

A) Rappels et compléments en chimie organique

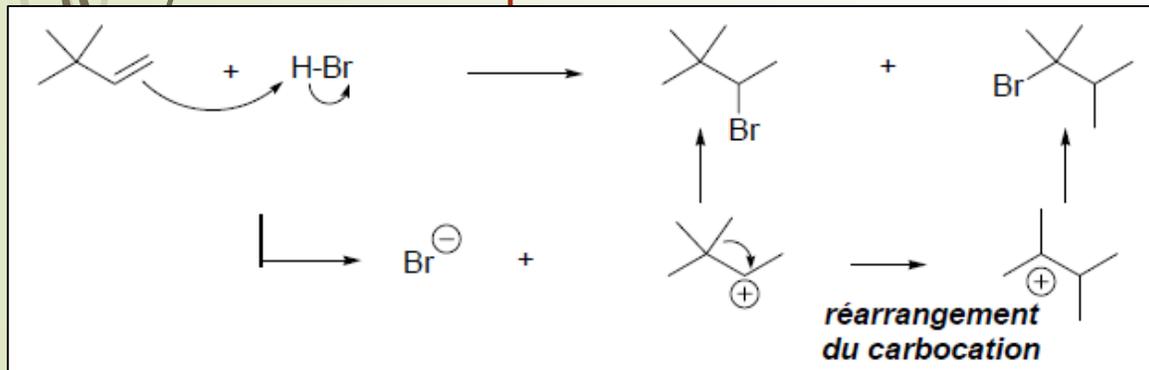
5) Réactions d'addition

- Mécanisme général
- **hydratation ou hydrohalogénéation** (mécanisme, régiosélectivité, réarrangements...)



Régiosélectivité sous contrôle cinétique :

Le produit issu du carbocation le plus stable se forme plus rapidement



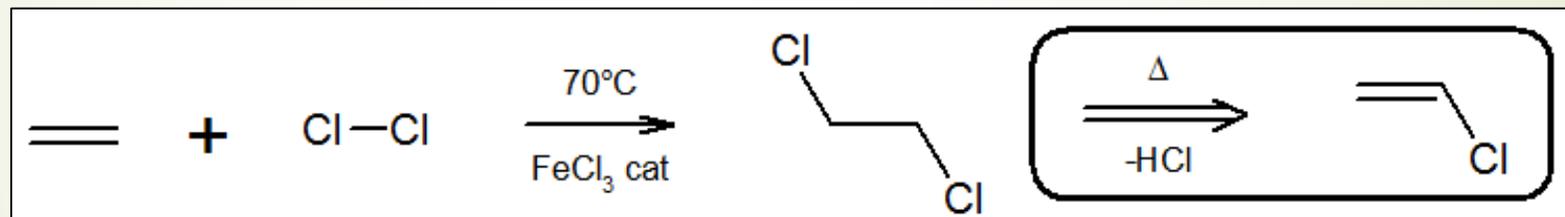
Réarrangement de carbocation :

Un carbocation I^{aire} ou II^{aire} peut subir un réarrangement (migration d'un H⁺ ou CH₃⁻ situé sur un carbone adjacent si cela conduit à la formation d'un carbocation III^{aire}).

A) Rappels et compléments en chimie organique

5) Réactions d'addition

- **Halogénéation** (par voie ionique)



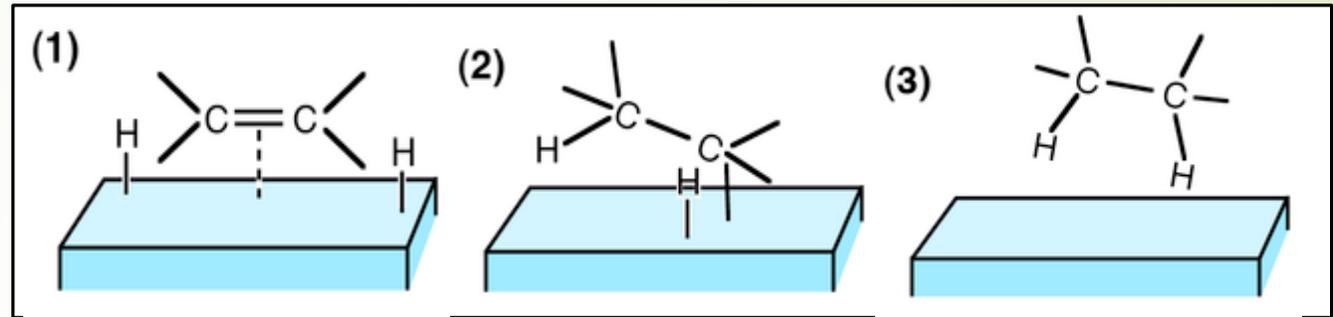
- Activation du dérivé dihalogéné par des acides de Lewis (FeCl₃ ou CuCl₂)
- Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire carbocation.

A) Rappels et compléments en chimie organique

5) Réactions d'addition

- Hydrogénation catalytique :

Mécanisme :



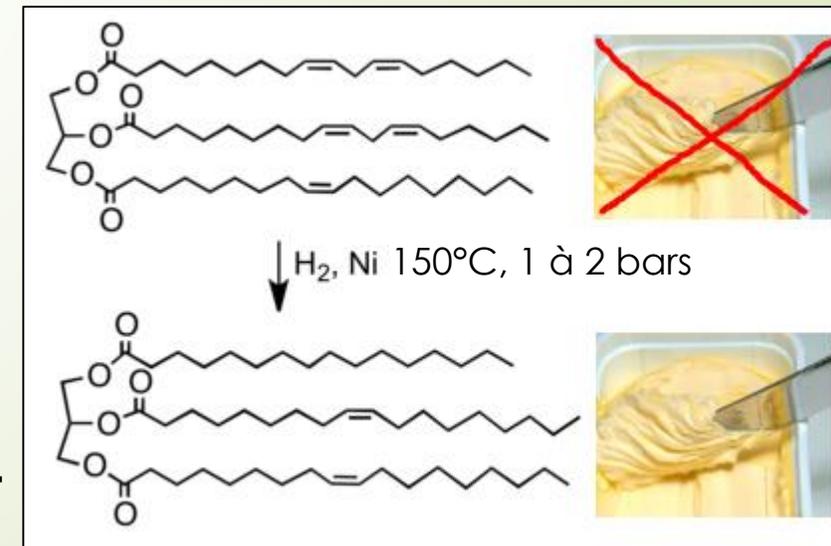
Source : wikipédia

Sélectivité :

Réduction sélective des alcynes et alcènes en conditions douces.

Possibilité de réduire des cycles benzéniques ou des groupes fonctionnels en conditions dures.

Catalyseurs sensibles à l'empoisonnement

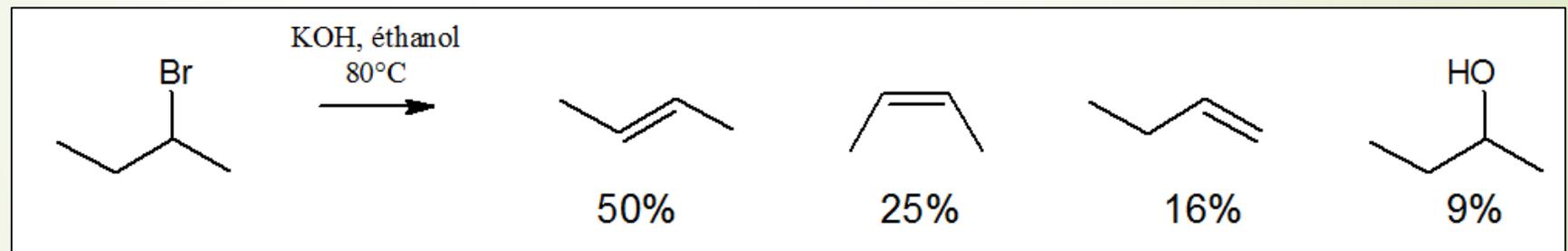


A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

- Mécanisme général
- Mécanisme E_2 : Mécanisme

Déshydratation des halogénoalcanes (sélectivité)



Choix de la base (base forte, peu nucléophile)

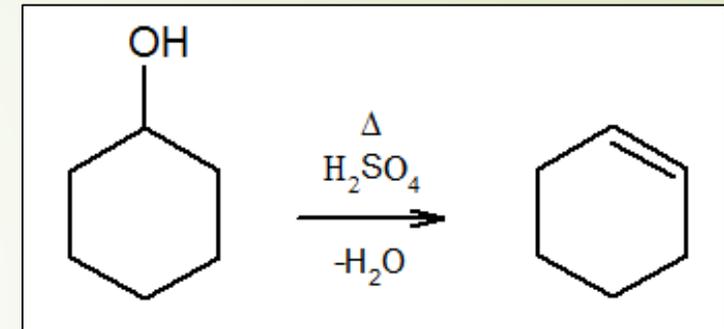
Choix du groupe partant (mauvais GP)

Structure de la molécule (accessibilité)

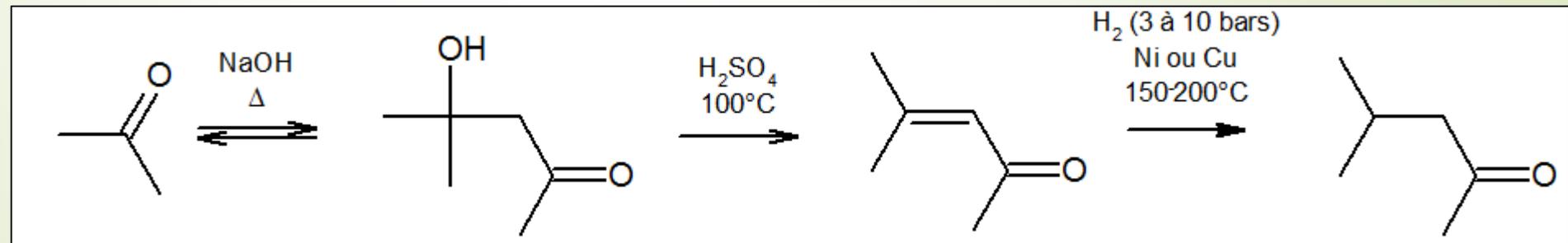
A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

- Mécanisme E_1 : Mécanisme
 Choix du groupe partant
 Structure de la molécule
 Milieu acide



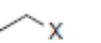
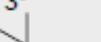
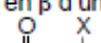
- Mécanisme E_{1bc} : Mécanisme



A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

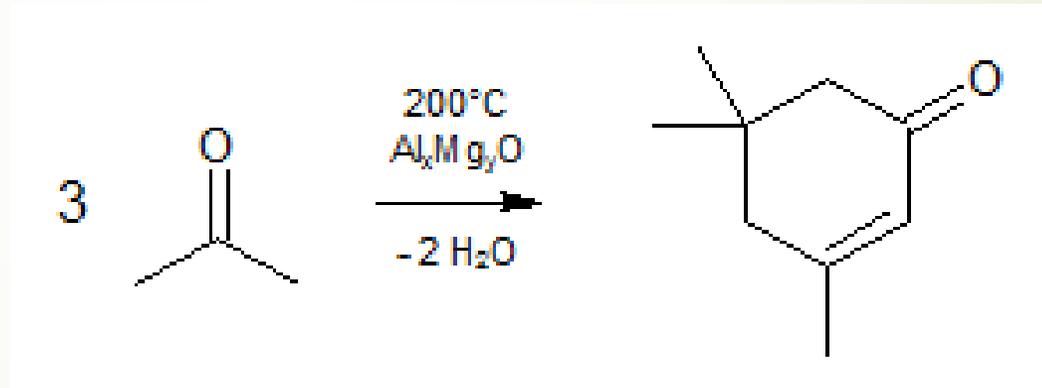
Résumé : S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1bc

	Mauvais Nuc (H_2O , ROH, etc)	Nuc peu basique (I^- , RS^- , N_3^- , etc)	Nuc très basique non-encombré (EtO^- , etc)	Nuc très basique encombré ($t-BuO^-$, etc)
méthyle H_3C-X	-	S_N2	S_N2	S_N2
1° non-encombré 	-	S_N2	S_N2	E2
1° encombré 	-	S_N2	E2	E2
2° 	S_N1 , E1 (lente)	S_N2	E2	E2
3° 	E1 ou S_N1	S_N1 , E1	E2	E2
en β d'un $C=O$ 	E1bc	E1bc	E1bc	E1bc

A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

- **Application :** Donner le mécanisme de la synthèse de l'isophorone à partir de l'acétone.

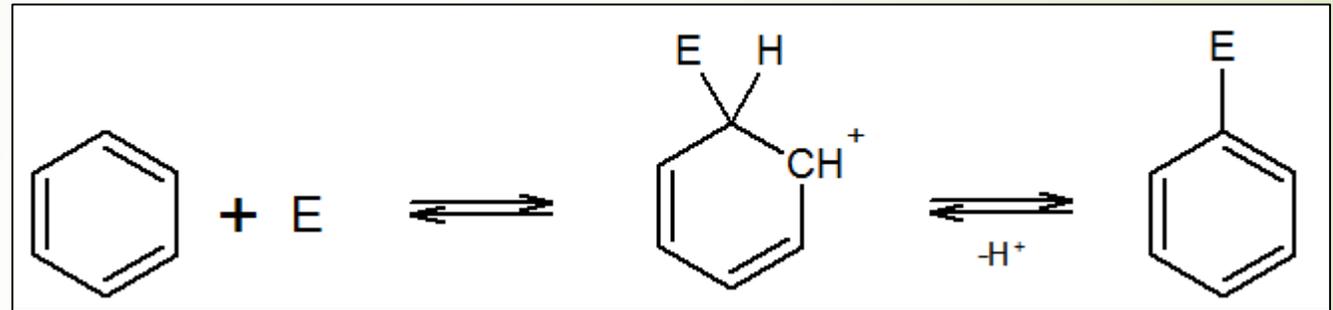


A) Rappels et compléments en chimie organique

7) Réactions d'addition-élimination (cycles aromatiques)

- Substitution électrophile aromatique

Mécanisme :



Nature des électrophiles

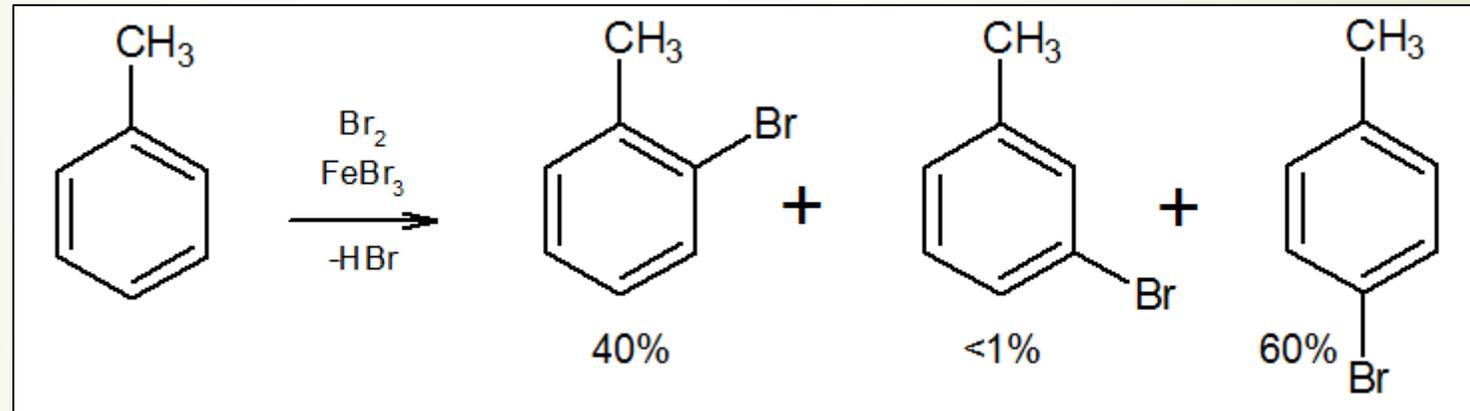
Produit de départ	Espèce active	Conditions
R-X	R^+	AlX_3
X_2 (X = halogène)	X^+	AlX_3 ou FeX_3 si difficile
HNO_3	NO_2^+	H_2SO_4 concentré
R-CO-Cl ou -OCOR	$R-CO^+$	$AlCl_3$

A) Rappels et compléments en chimie organique

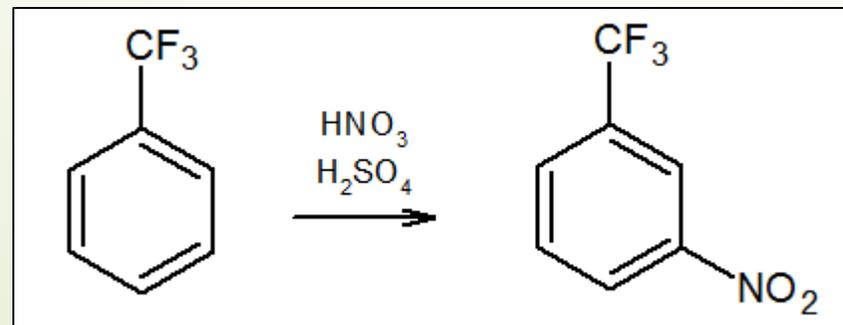
7) Réactions d'addition-élimination (cycles aromatiques)

- Substitution électrophile aromatique

Régiosélectivité : Les substituants donneurs orientent en ortho et para



Régiosélectivité : Les substituants attracteurs orientent en méta



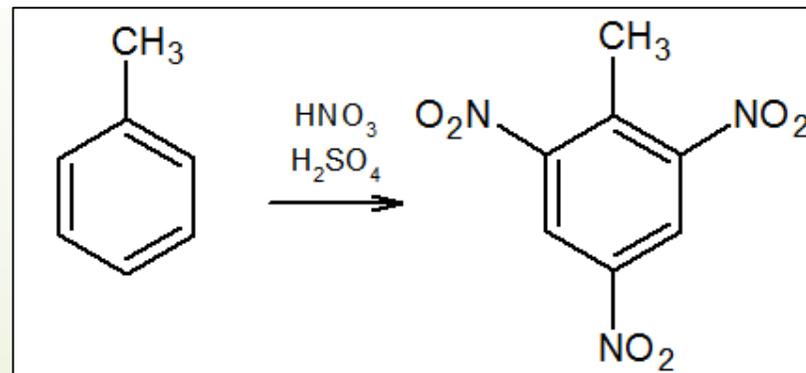
A) Rappels et compléments en chimie organique

7) Réactions d'addition-élimination (cycles aromatiques)

- **Substitution électrophile aromatique**

Polysubstitution : Les substituants donneurs facilitent la substitution
Les substituants attracteurs rendent difficile la substitution

	Activant	Désactivant
Puissant	-O ⁻ , -OH ortho-para orienteurs	-NO ₂ , -NR ₃ ⁺ (où R=H ou alkyle), -CCl ₃ , -CF ₃ méta orienteurs
Moyens	-O-R, -NH-CO-R (où R=alkyle) ortho-para orienteurs	-CN, -SO ₃ H, -COOR, -CO-R (où R=H ou alkyle) méta orienteurs
Faibles	alkyles, aryles ortho-para orienteurs	halogènes ortho-para orienteurs



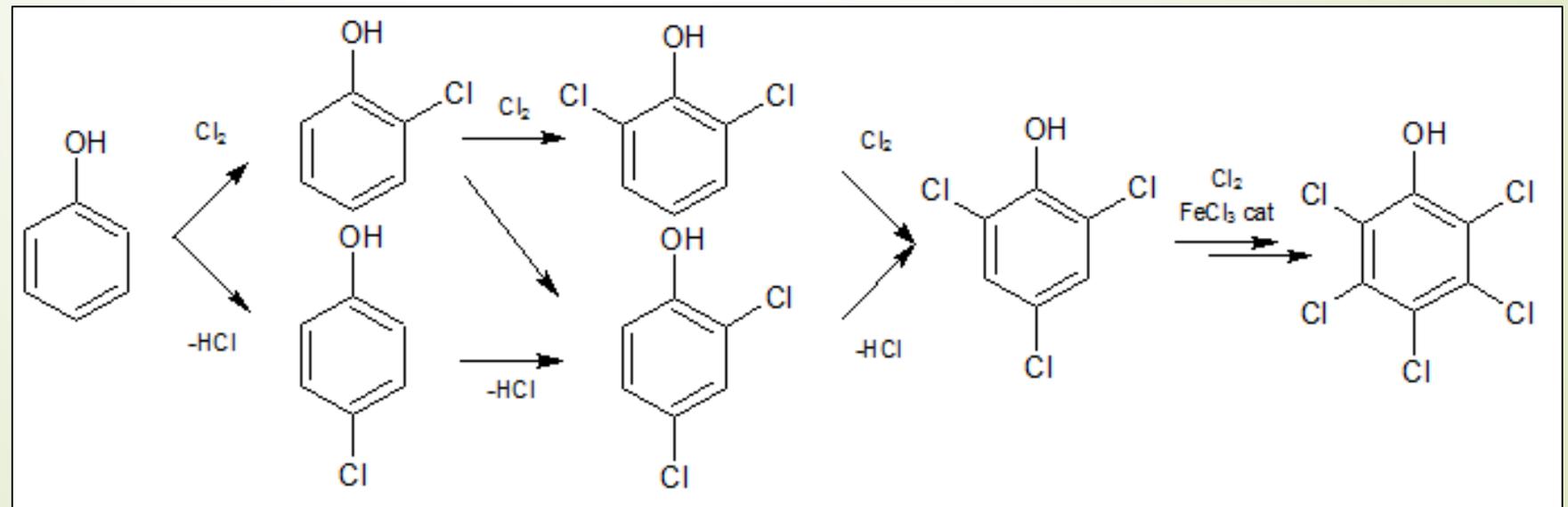
Source : wikipédia

A) Rappels et compléments en chimie organique

7) Réactions d'addition-élimination (cycles aromatiques)

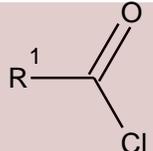
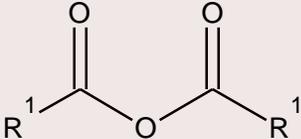
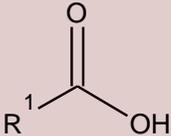
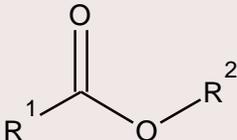
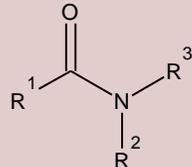
Le pentachlorophénol (PCP) est un fongicide utilisé dans le traitement du bois et le blanchiment du papier. Extrêmement toxique, son usage est très encadré.

- **Interpréter la régiosélectivité observée. Justifier le choix des conditions dans la dernière étape.**



A) Rappels et compléments en chimie organique

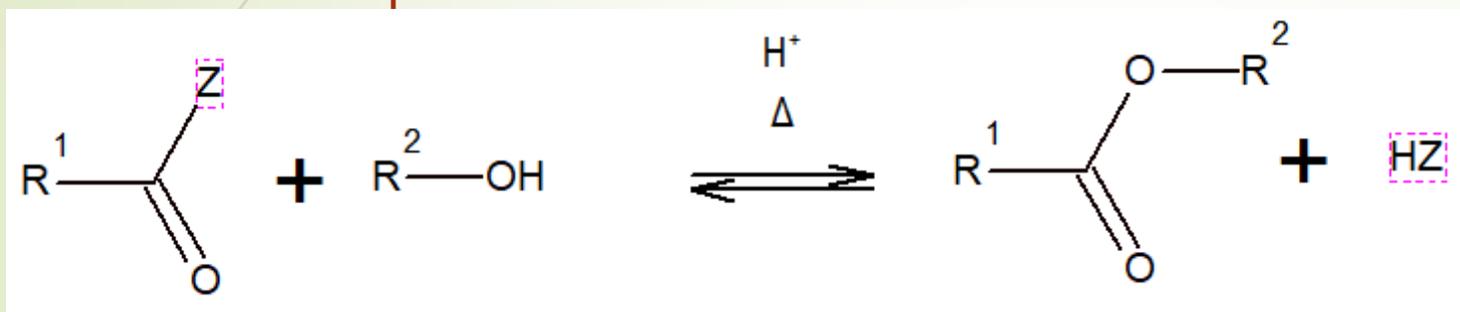
7) Réactions d'addition-élimination (dérivés d'acides)

Structure	Fonction	Remarque
	Chlorure d'acyle	Très réactif, réagit quantitativement avec un grand nombre de nucléophiles. Pb : Production d'acide chlorhydrique
	Anhydride d'acide	Très réactif Pb : Surtout utilisé pour l'acylation (pb de symétrie) Mauvaise économie d'atomes
	Acide carboxylique	Moyennement réactif Activation par catalyseur acide Pb : Réaction A/B
	Ester	Moyennement réactif Activation par catalyseur acide Utilisé comme « groupe protecteur »
	Amide	Peu réactif Réactivité diminue avec le nb. de substituants
	Nitrile	Très peu réactif

A) Rappels et compléments en chimie organique

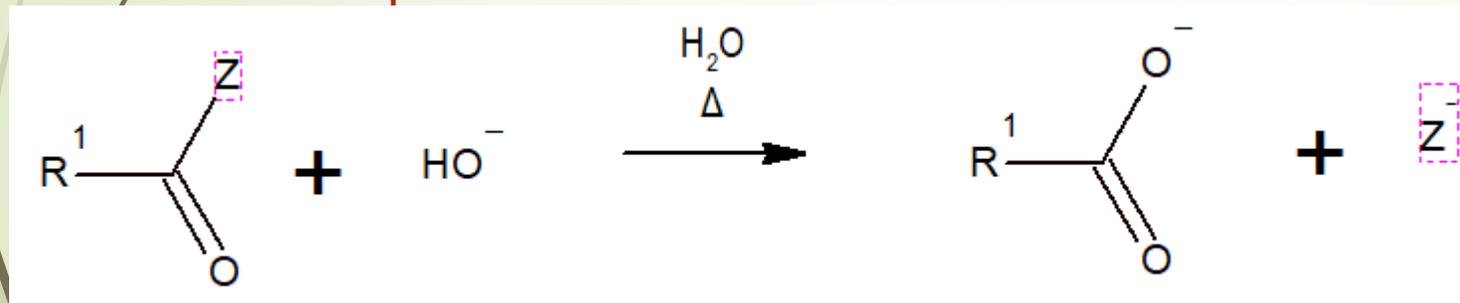
7) Réactions d'addition-élimination (dérivés d'acides)

- Réaction d'estérification/hydrolyse (réaction en milieu acide) ($R^2 = \text{H ou chaîne}$)



Z =	Remarque
-Cl ou -OCO-R ¹	Réaction totale et rapide
-OH	Lente et équilibrée
-CN ou -NR ₂	Lente et totale

- Réaction d'hydrolyse basique



Z =	Remarque
-Cl ou -OCO-R ¹	Réaction totale et rapide
-OH	
-CN ou -NR ₂	Lente et totale

- Stratégies de déplacement d'équilibre
- Intérêt des nitriles en synthèse