

Chimie organique industrielle

1

2020

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

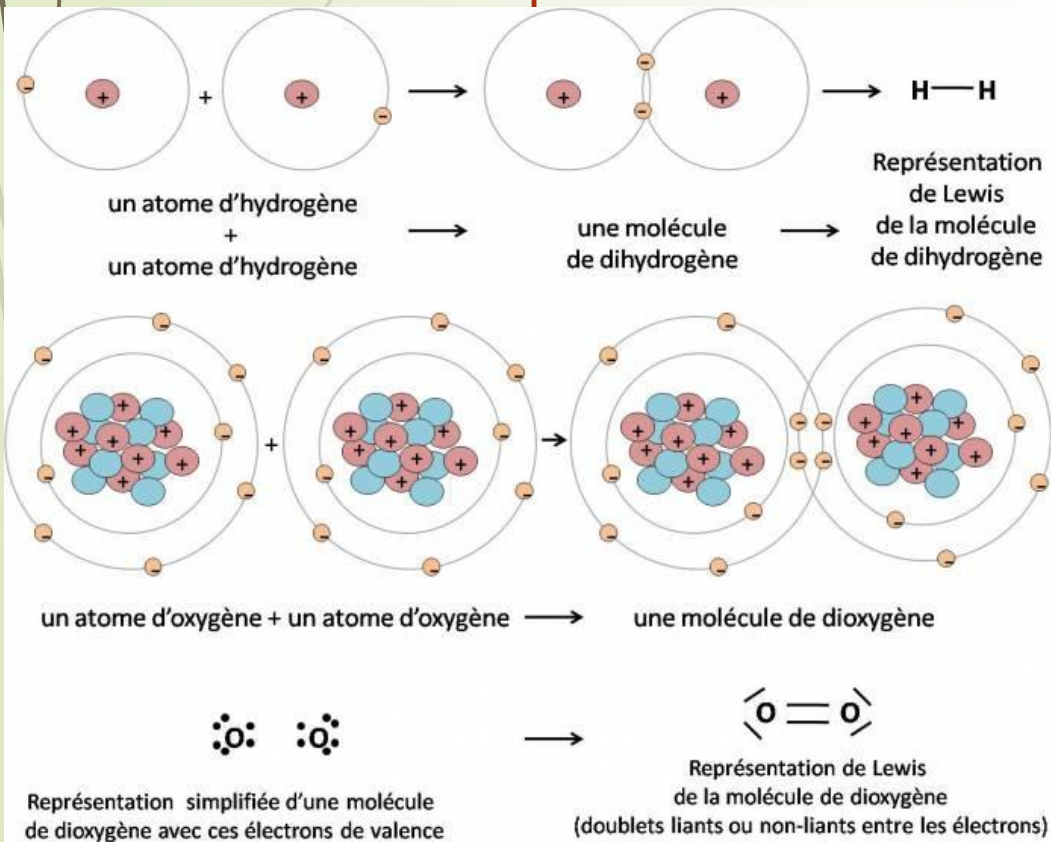
Une logique et des réactions qui s'écartent de celles de la synthèse organique de laboratoire...

- 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) Représentation de Lewis des principaux atomes

- **Modèle de Lewis** : Les atomes mettent en commun des électrons de valence au sein de **liaisons covalentes** de façon à adopter la configuration électronique du gaz rare le plus proche.



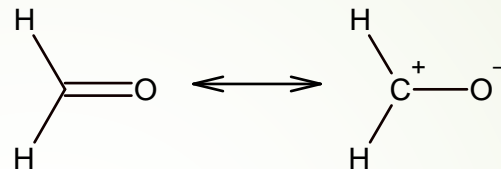
Élément	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence	NEV du gaz rare le plus proche	Représentation de Lewis de l'atome
Hydrogène	$1s^1$	1	2	
Carbone	[He] $2s^2 2p^2$	4	8	
Azote	[He] $2s^2 2p^3$	5	8	
Oxygène	[He] $2s^2 2p^4$	6	8	
Halogène	F [He] $2s^2 2p^5$ Cl [Ne] $3s^2 3p^5$ Br [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$ I [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	7	8	

Donner les représentations de Lewis des molécules suivantes :



A) Rappels et compléments en chimie organique

1) Représentation de Lewis des principaux atomes



- **Mésomérie** : Délocalisation des électrons au sein d'une molécule présentant un système conjugué

Donner les représentations de Lewis des molécules suivantes et indiquer leurs formes mésomères :

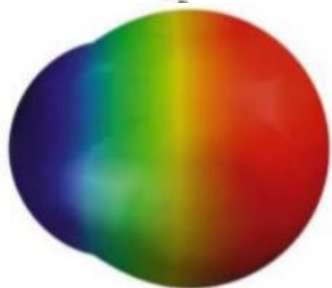


Charge	Carbone	Oxygène	Azote
Cation			
Neutre			
Anion			

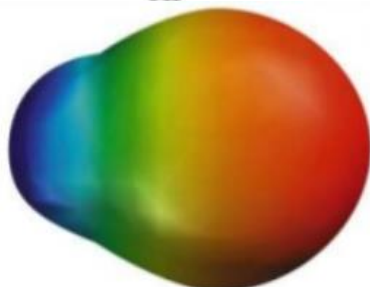
A) Rappels et compléments en chimie organique

2. Effet inductif origine et effets sur les propriétés physico-chimiques

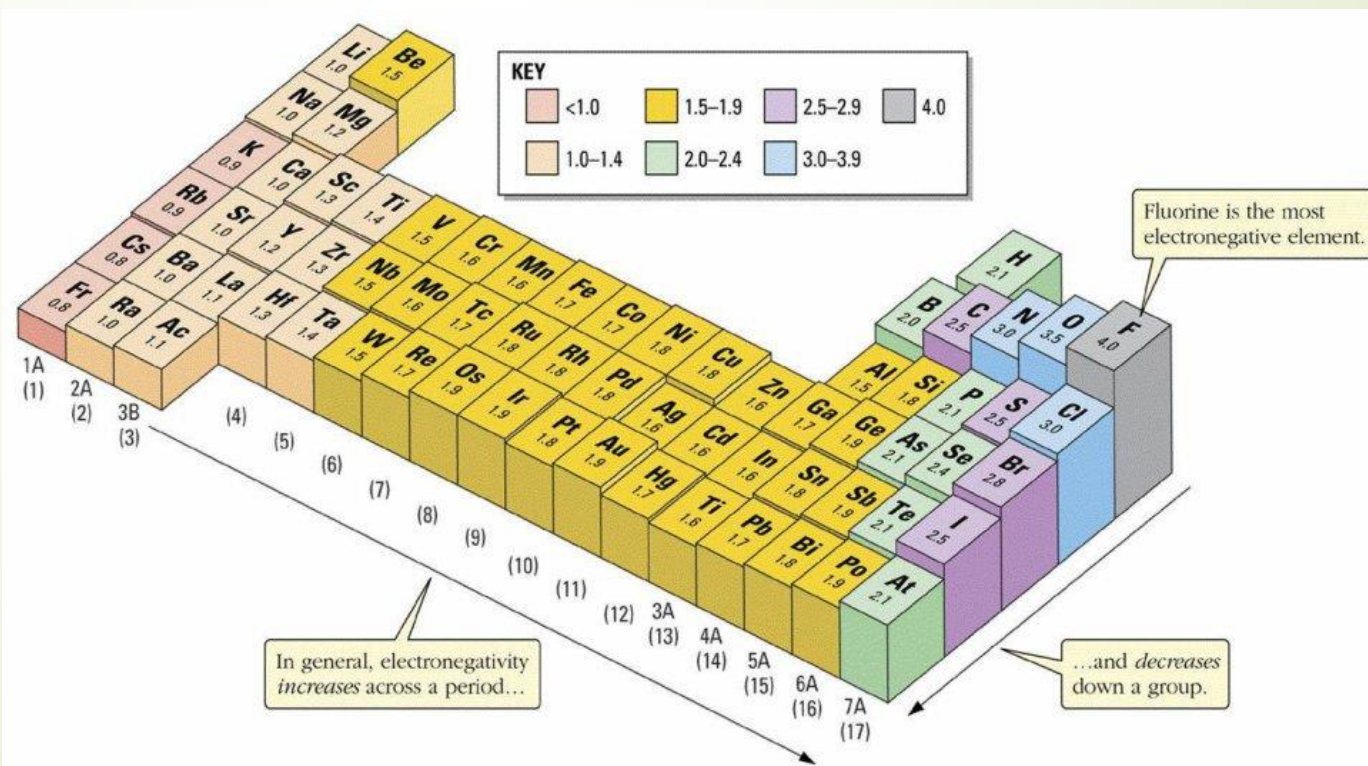
Effet de modification de la charge électronique locale du fait de la présence d'atomes ou de groupes d'atomes électronégatifs.

F₂

HF



LiF

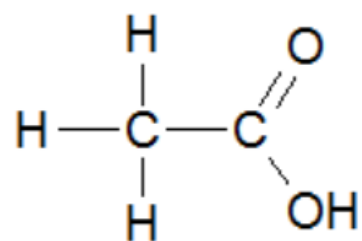


A) Rappels et compléments en chimie organique

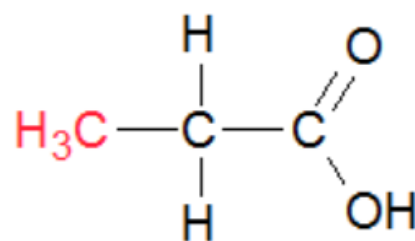
2) Effet inductif origine et effets sur les propriétés physico-chimiques

- Substituants électrodonneurs**

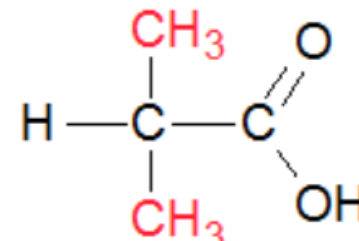
pKa de couples dont la forme acide est représentée ci-dessous.



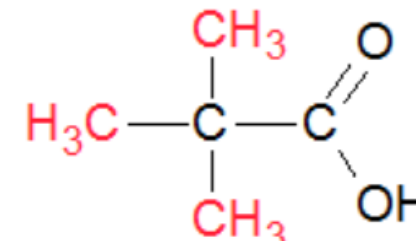
4,76



4,87

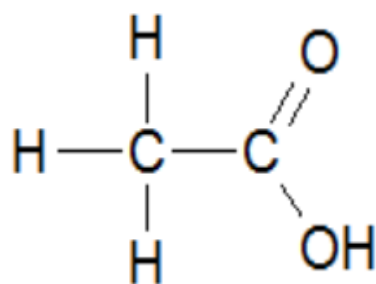


4,88

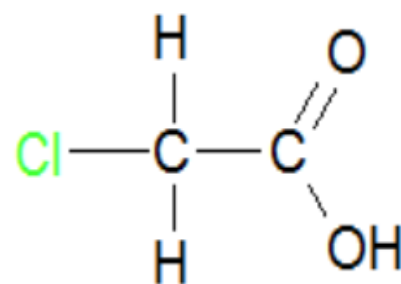


5,03

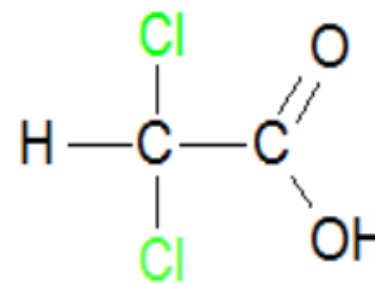
- Substituants électroattracteurs**



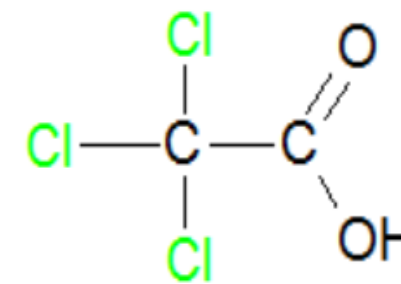
4,76



2,87



1,25



0,65

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

Donner la représentation de Lewis de la base conjuguée de l'acide éthanoïque.

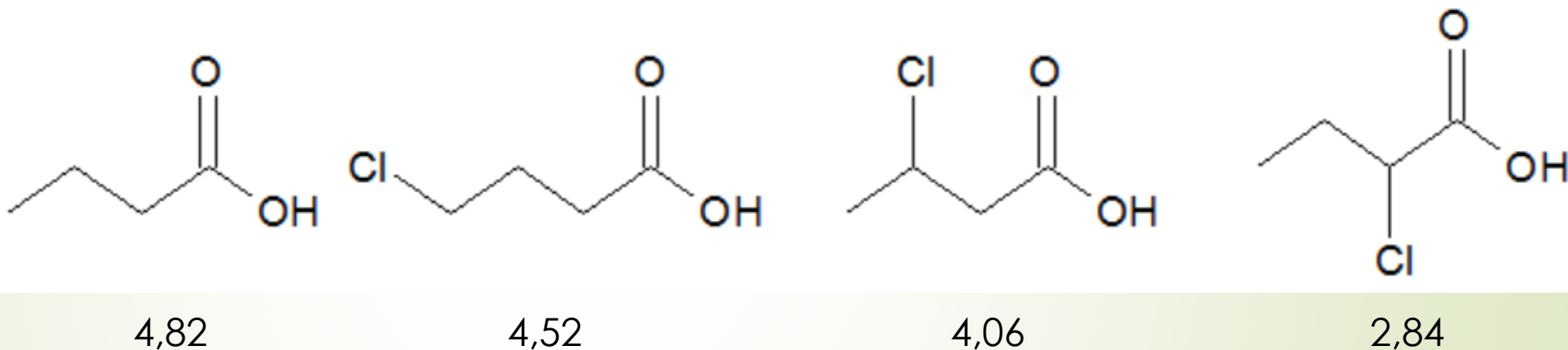
Indiquer les différentes formes mésomères.

A) Rappels et compléments en chimie organique

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

- **Influence de la distance**

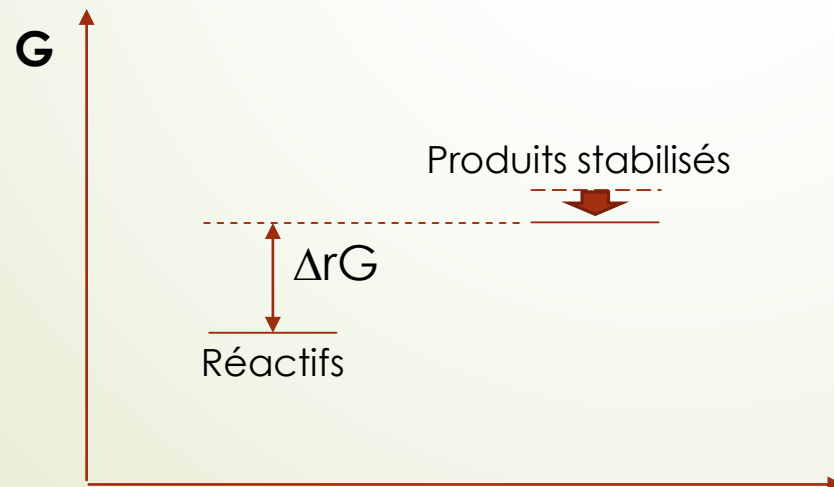
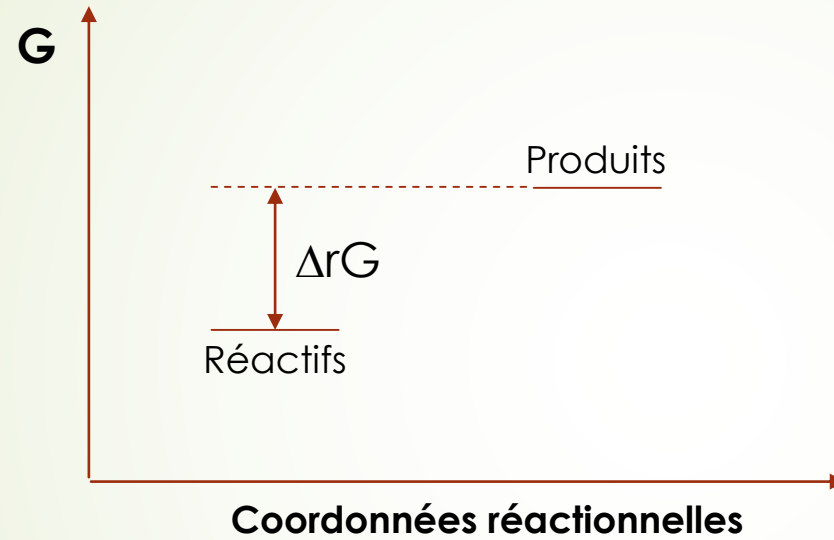
pKa de couples dont la forme acide est représentée ci-dessous.



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

A) Rappels et compléments en chimie organique

3) Stabilité relative de deux intermédiaires (aspect thermodynamique)



Rappel : Enthalpie libre de réaction et équilibre

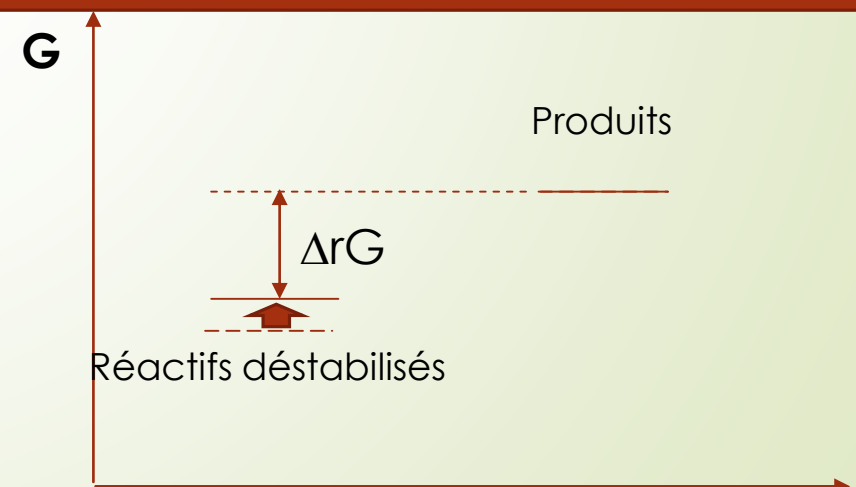
Soit l'équilibre : réactif = produit

La constante d'équilibre associée à cette réaction est :

$$K = \frac{[\text{produit}]}{[\text{réactifs}]}$$

La valeur de la constante d'équilibre se calcule à partir de l'enthalpie libre de réaction :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)$$



A) Rappels et compléments en chimie organique

3) Stabilité relative de deux intermédiaires (aspect thermodynamique)

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

- La mésomérie 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

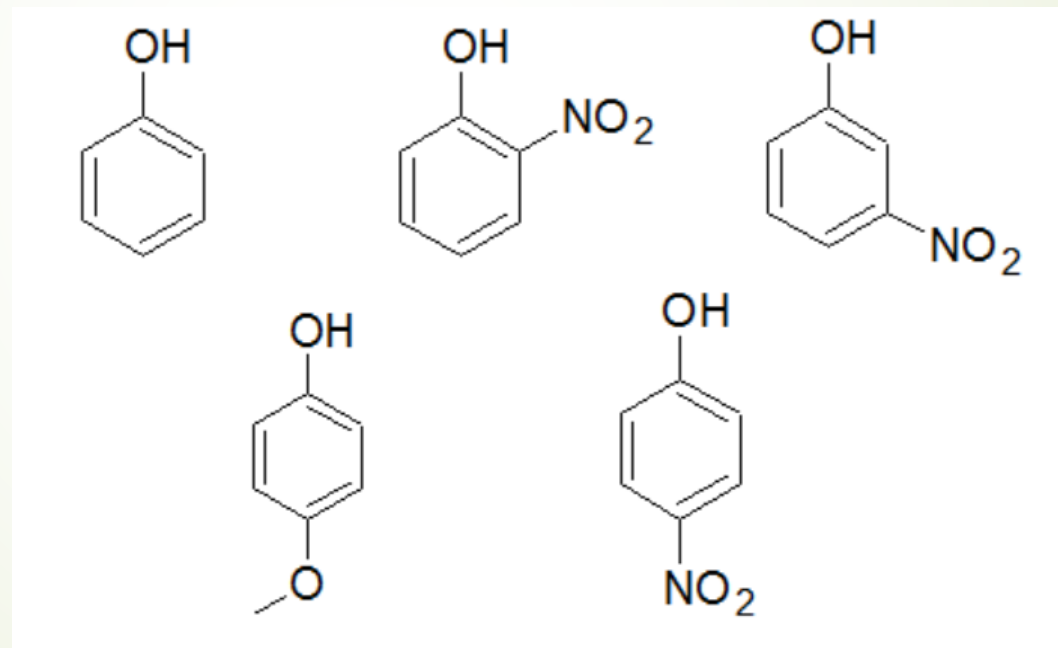
3) Stabilité relative de deux intermédiaires (aspect thermodynamique)

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

Commencer par écrire la structure de Lewis du substituant R-NO₂ et R-OMe

Ecrire les différentes formes mésomères de la base conjuguée du phénol

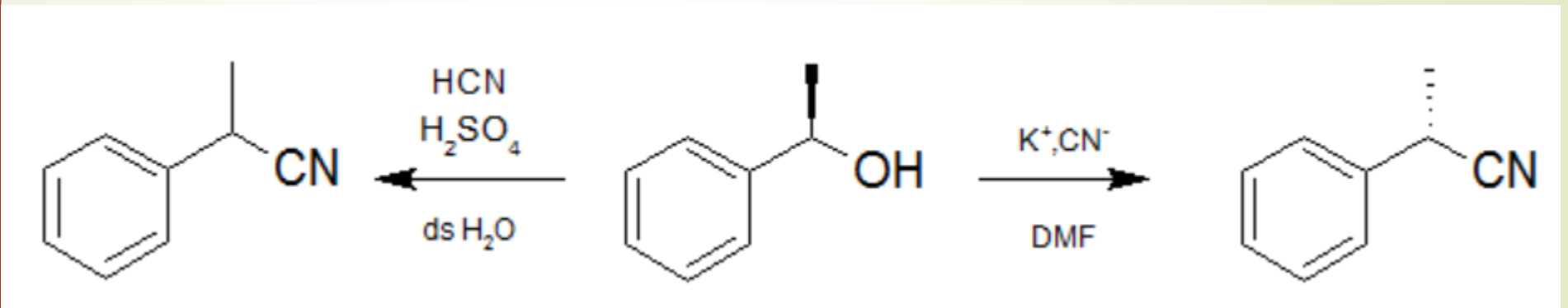
Etudier l'influence de la position des substituants sur la délocalisation de la charge



A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Mise en évidence



- Allure générale des profils réactionnels S_{N1} et S_{N2}
- Facteurs d'influence :
 - Encombrement de l'atome de carbone
 - Caractère nucléofuge du groupe partant
 - Force du nucléophile
 - Nature du solvant (protique ou aprotique)

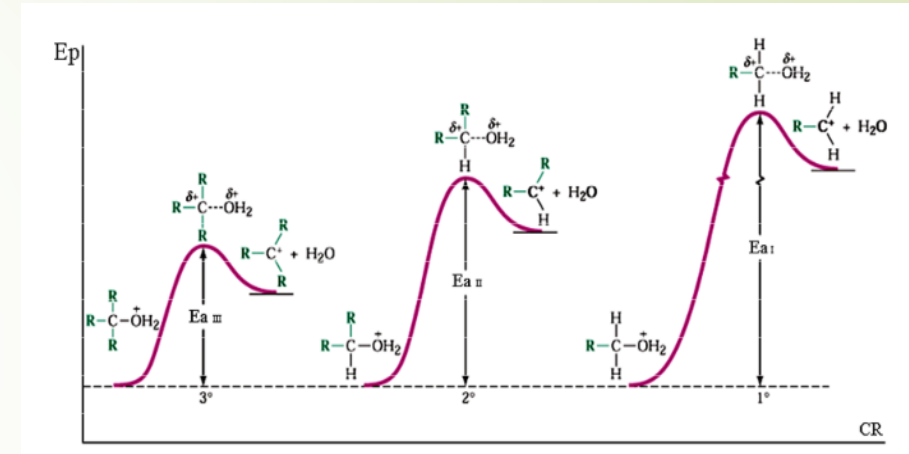
A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

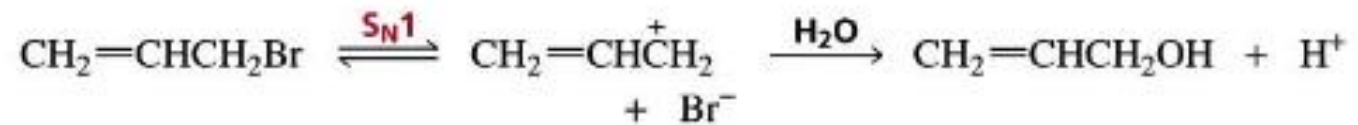
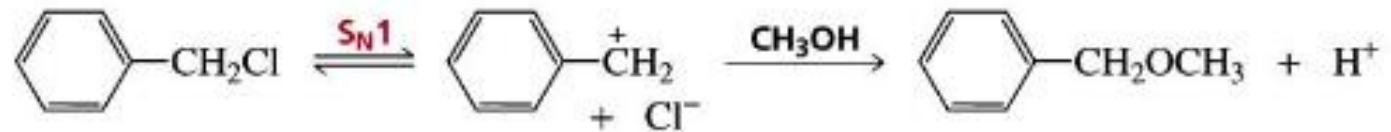
- Encombrement de l'atome de carbone

S_{N1} : La vitesse de réaction augmente avec la stabilité du carbocation formé (postulat de Hammond)

$$E_{aI} \gg E_{aII} > E_{aIII}$$



Cas particulier : Effet mésomère

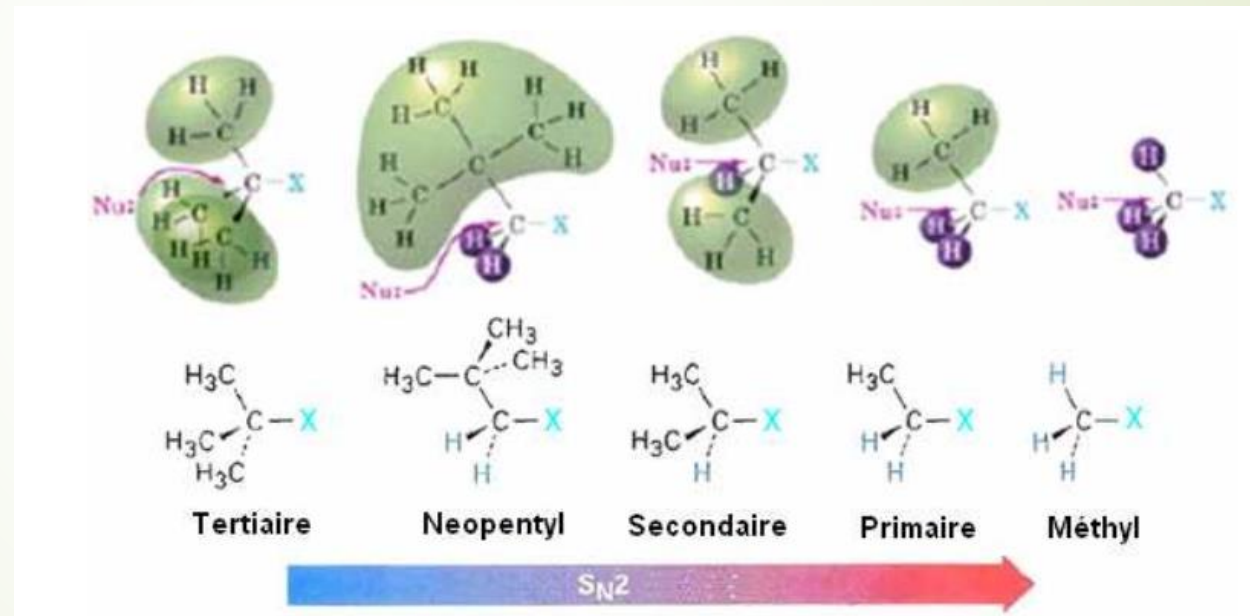


A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Encombrement de l'atome de carbone

S_N2 : La vitesse de réaction diminue avec l'encombrement de l'atome de carbone



Substitution sur atome de C	Tertiaire ou très encombré	Secondaire	Stabilisé	Primaire
Réaction favorisée	S_N1	Ca dépend	Plutôt S_N1	S_N2

A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Caractère nucléofuge du groupe partant

Favorise S_{N1} et S_{N2} (mais S_{N1} davantage favorisée)

Caractère nucléofuge 

Nucléofuge	NH_2^-	CH_3O^-	HO^-	CH_3COO^-	F^-	H_2O	Cl^-	Br^-	I^-	TsO^-	TfO^-
pKa	28	15,7	14	4,8	3,2	0	-6,3	-4,1	-1	-6,5	-14,9

A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Force du nucléophile

En règle générale, le caractère nucléophile est d'autant plus grand que le pKa du couple dont le nucléophile est la base est élevé.

La S_{N2} est d'autant plus favorisée que le nucléophile est fort et/ou peu solvaté.

Caractère nucléophile

Nucléophile	NH_2^-	CH_3O^-	HO^-	CH_3COO^-	I^-	Br^-	Cl^-	F^-	H_2O	TsO^-	TfO^-
pKa	28	15,7	14	4,8	-1	-4,1	-6,3	3,2	0	-6,5	-14,9

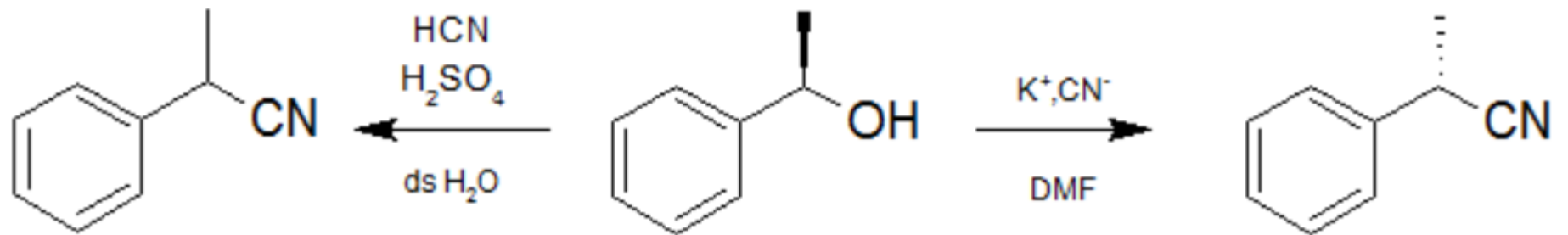
A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Nature du solvant

Les solvant protiques : Favorisent la S_{N1} car favorise dissociation C-Z
 Défavorisent la S_{N2} car liaisons H avec nucléophile

Les solvants polaires : Favorisent S_{N1} et S_{N2} (mais davantage S_{N2})



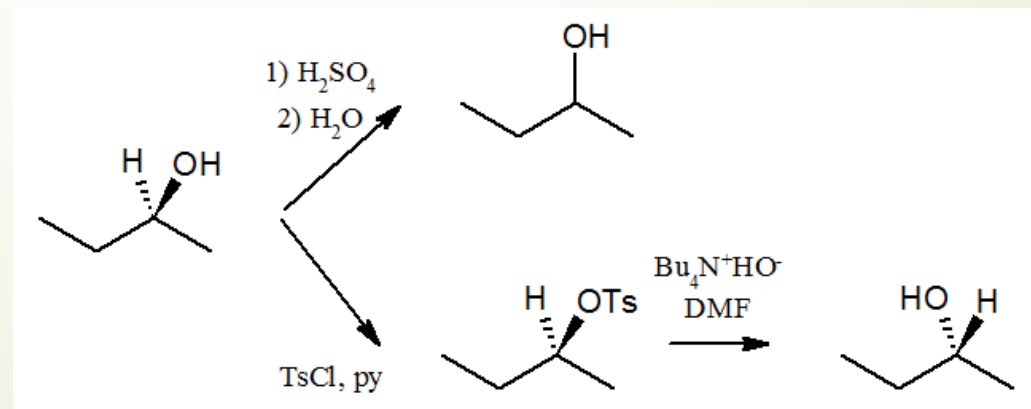
A) Rappels et compléments en chimie organique

4) Réactions de substitution

- Bilan

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)	

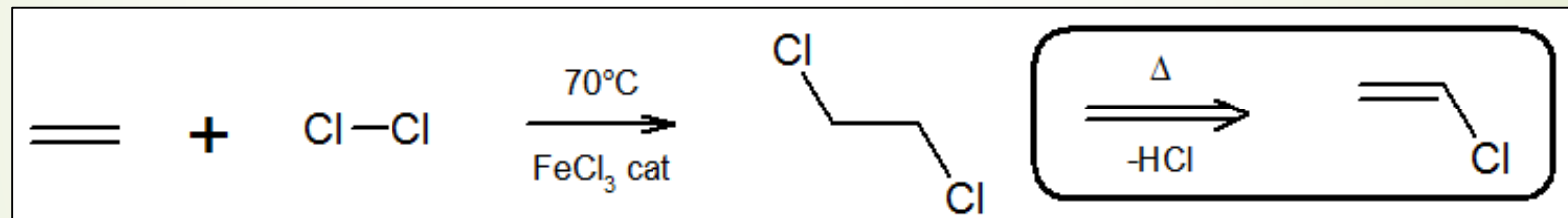
- Proposer un mécanisme pour les transformations ci-dessous



A) Rappels et compléments en chimie organique

5) Réactions d'addition

- **Halogénéation** (par voie ionique)



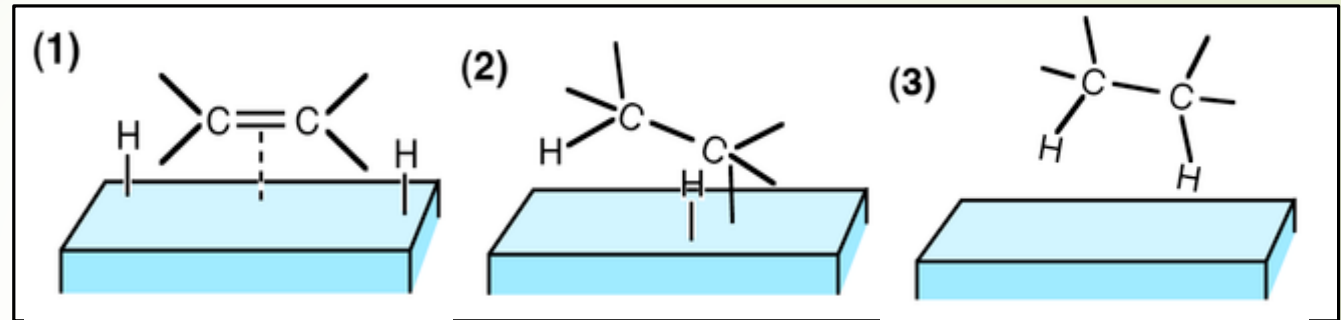
- Activation du dérivé dihalogéné par des acides de Lewis (FeCl₃ ou CuCl₂)
- Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire carbocation.

A) Rappels et compléments en chimie organique

5) Réactions d'addition

- Hydrogénation catalytique :

Mécanisme :



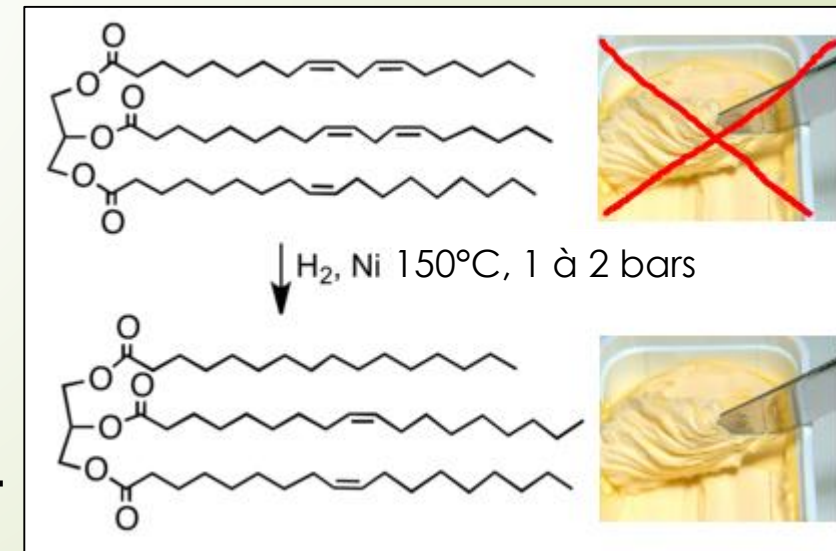
Source : wikipédia

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

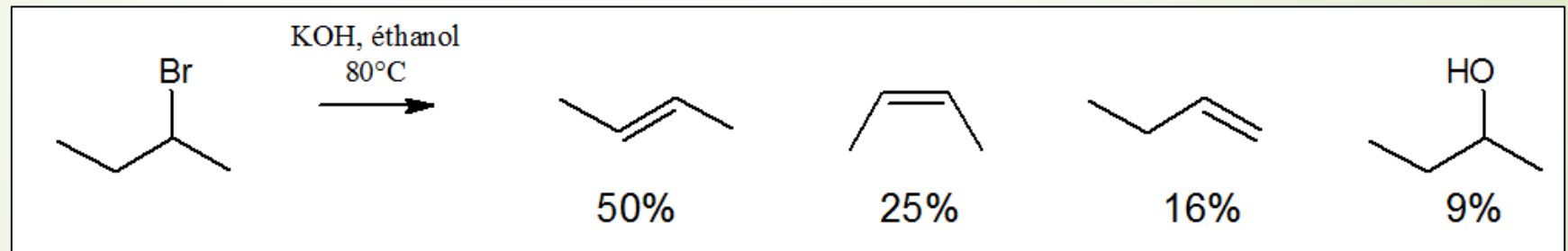


A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

- Mécanisme général
- Mécanisme E₂ : Mécanisme

Déshydratation des halogénoalcanes (sélectivité)



Choix de la base (base forte, peu nucléophile)

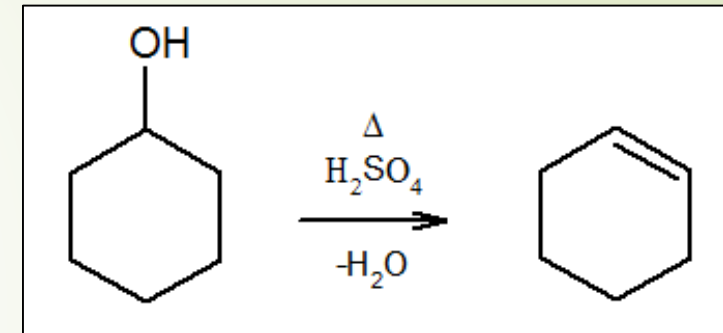
Choix du groupe partant (mauvais GP)

Structure de la molécule (accessibilité)

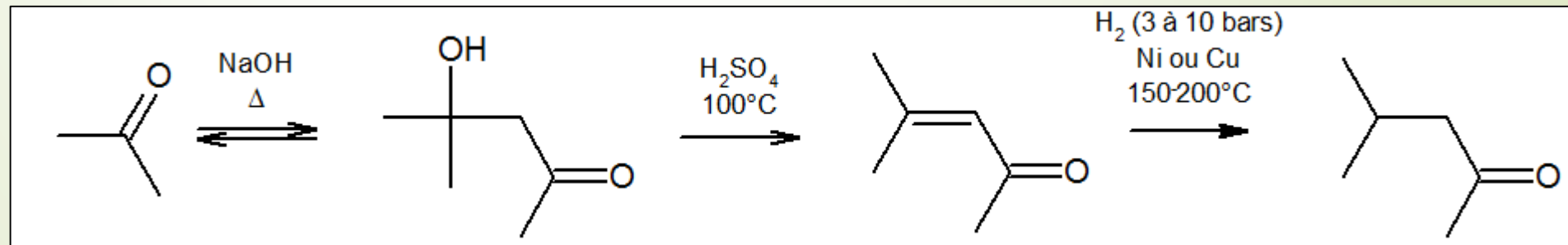
A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

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




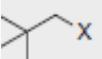


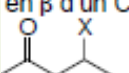
- Mécanisme E_{1bc} : Mécanisme



A) Rappels et compléments en chimie organique

6) Réactions d'élimination

Résumé : S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1bc

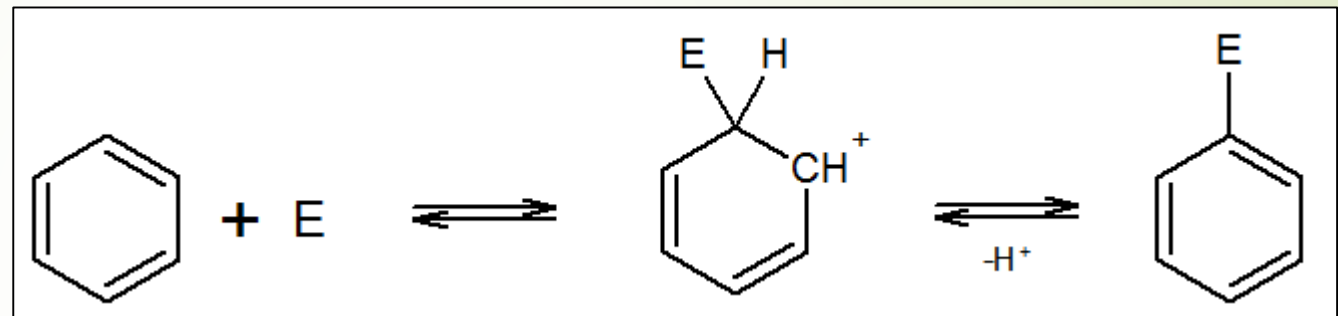
	Mauvais Nuc (H_2O , ROH, etc)	Nuc peu basique (I^- , RS^- , N_3^- , etc)	Nuc très basique non-encombré (EtO^- , etc)	Nuc très basique encombré ($t-BuO^-$, etc)
méthyle H_3C-X	-	S_N2	S_N2	S_N2
1° non-encombré 	-	S_N2	S_N2	E2
1° encombré 	-	S_N2	E2	E2
2° 	S_N1 , E1 (lente)	S_N2	E2	E2
3° 	E1 ou S_N1	S_N1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

A) Rappels et compléments en chimie organique

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

- Substitution électrophile aromatique

Mécanisme :



Nature des électrophiles

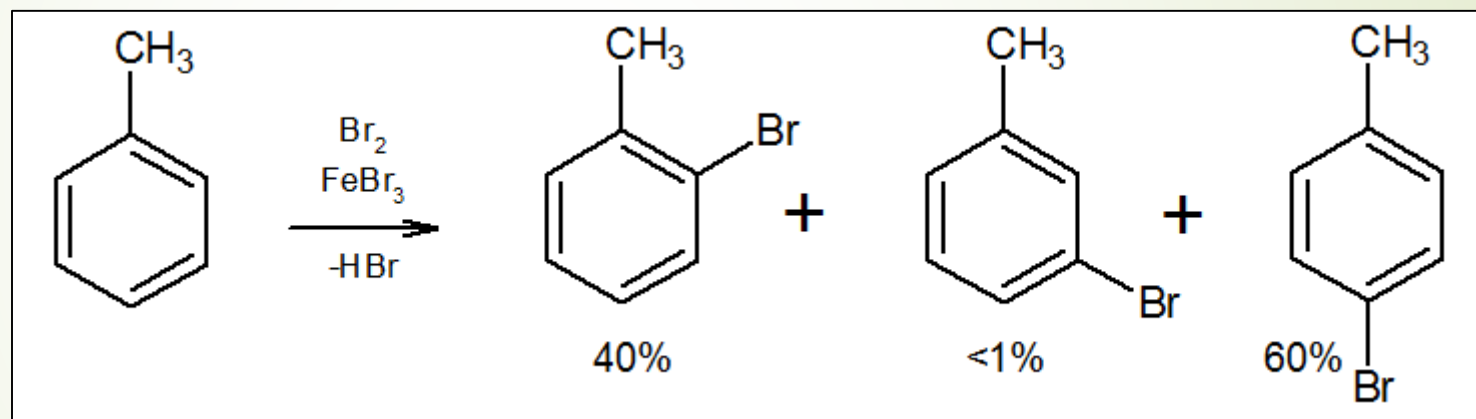
Produit de départ	Espèce active	Conditions
R-X	R^+	AlX_3
X_2 (X = halogène)	X^+	AlX_3 ou FeX_3 si difficile
HNO_3	NO_2^+	H_2SO_4 concentré
R-CO-Cl ou -OCOR	$R-CO^+$	$AlCl_3$

A) Rappels et compléments en chimie organique

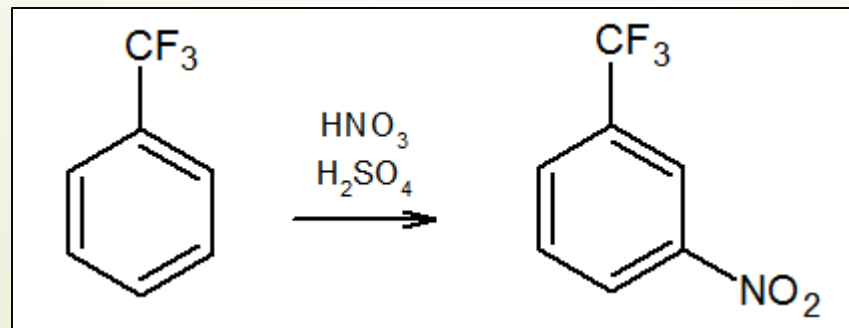
7) Réactions d'addition-élimination (cycles aromatiques)

- Substitution électrophile aromatique

Régiosélectivité : Les substituants donneurs orientent en ortho et para



Régiosélectivité : Les substituants attracteurs orientent en méta



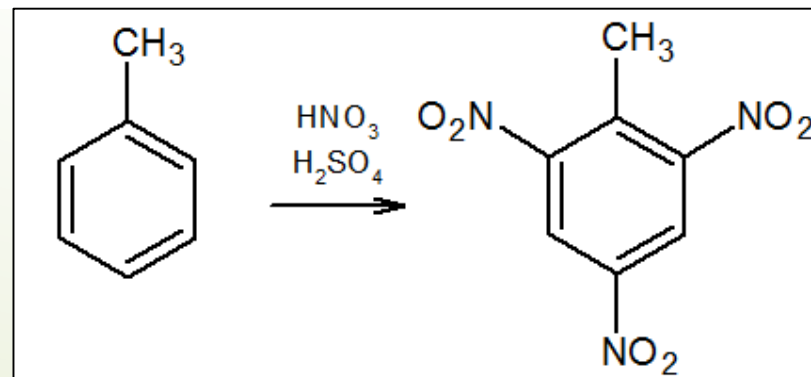
A) Rappels et compléments en chimie organique

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



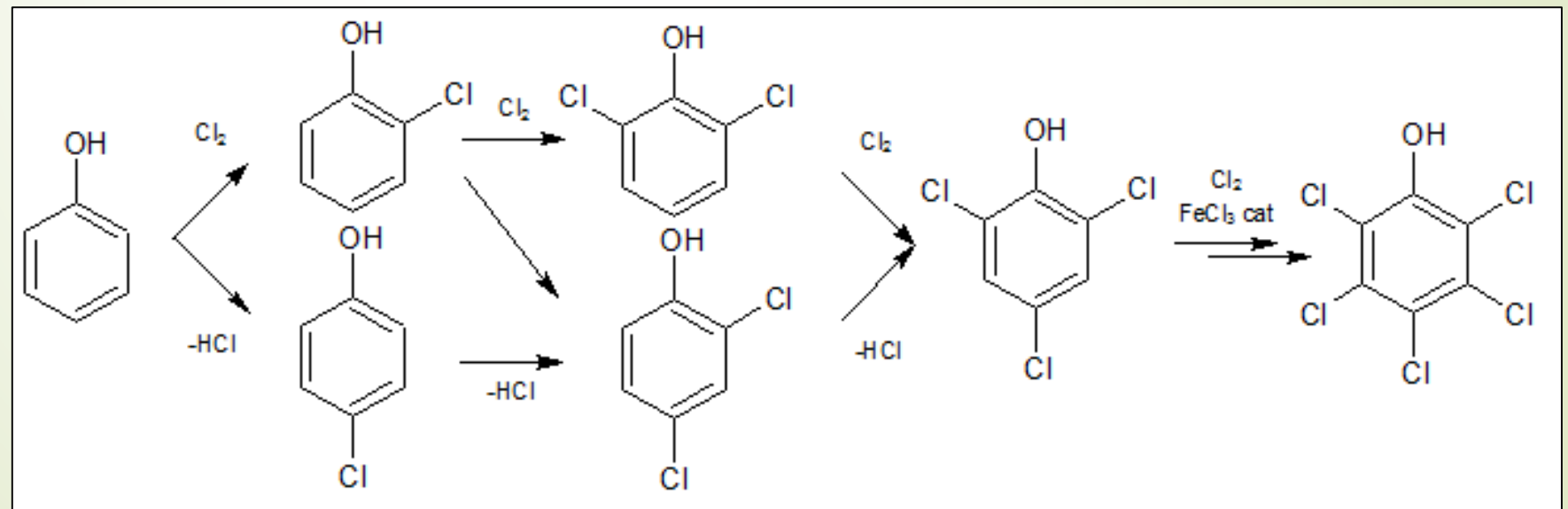
Source : wikipédia

A) Rappels et compléments en chimie organique

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

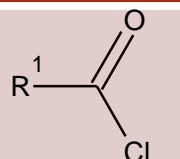
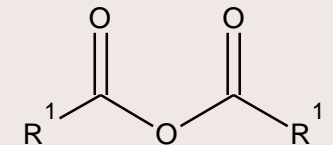
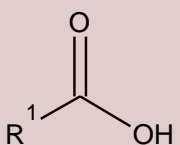
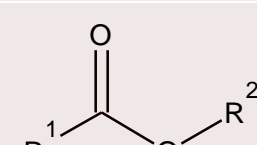
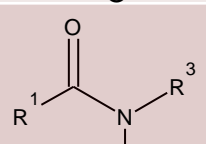
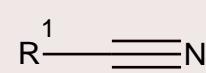
Le pentachlorophénol (PCP) est un fongicide utilisé dans le traitement du bois et le blanchiment du papier. Extrêmement toxique, son usage est très encadré.

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



A) Rappels et compléments en chimie organique

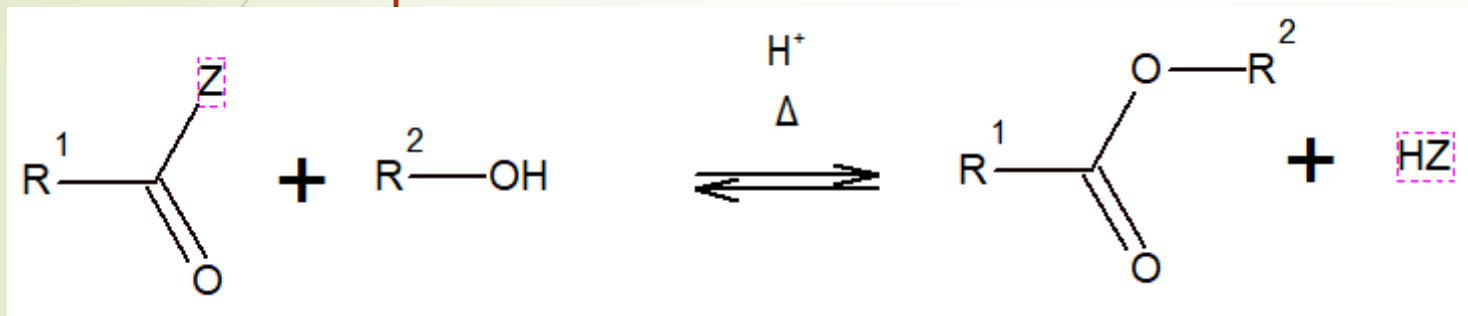
7) Réactions d'addition-élimination (dérivés d'acides)

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

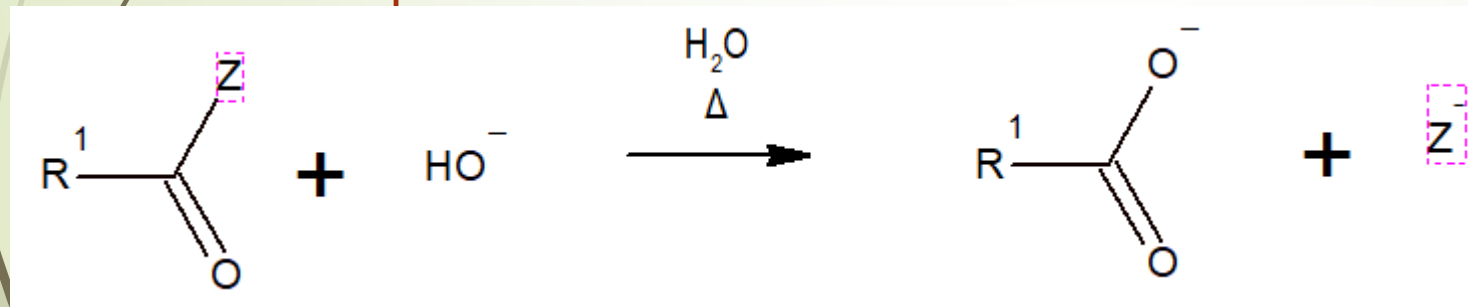
7) Réactions d'addition-élimination (dérivés d'acides)

- 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