

LC15-Transfert de phase

Niveau L1

Prerequis

- * Caractéristique des solvants
- * Synthèse de Williamson
- * Extraction - liq. liq
- * Réaction acides bases (pK_a / diagramme prédominance)
- * Solubilité
- * Substitution nucléophile

Bibliographie

- * TI 1550 CHV
- * TI j2760 - j2764
- * Drouin

Introduction pédagogique

- * Cours au niveau L1, car il permet d'aborder une notion qui sera utile par l'extraction liquide-liquide, il est fondamental que l'élève le maîtrise assez tôt
- * Cette leçon vient à la fin d'une grande partie sur les forces intermoléculaires, et vient après le cours sur les solvant et la solvatisation, il permet de relier ce que les élèves ont appris au dernier cours
- * On supposera donc que les élèves connaissent les caractéristiques des solvants et qu'ils sont familiers avec la solubilité en fonction du solvant
- * On fait le choix de revenir sur l'extraction liq-liq qu'ils connaissent déjà, et maintenant on peut leur expliquer comment elle fonctionne, ce sera aussi l'occasion de faire en rappel des gestes manipulateurs
- * On a fait le choix dans cette notion de parler de catalyse par transfert de phase pour faire le lien entre des propriétés de solubilité et de la réactivité en chimie organique
- * On aura besoin que les élèves soient familiers avec les substitutions nucléophiles (dont Williamson) ainsi que des notions de réaction acido-basique (pK_a , diagrammes de prédominance)
- * La difficulté du cours sera de bien comprendre dans quelle phase se situe qu'elle réagit et pourquoi dans celle-là.
 - ↳ On essaiera de le préciser à chaque fois et de rappeler les interactions qui favorise la solubilité dans les solvants
- * En TD on étudiera l'influence de la complexation par l'extraction, et on pourra regarder des protocoles et essayer de comprendre chaque étape et avoir un regard critique
- * En TP : écriture d'un protocole d'extraction avec choix du solvant, mesure du coefficient de partage et détermination d'un rendement d'extraction, on pourra faire un test avec Kinnon pour illustrer le transfert de phase (lire)

Introduction

- * Dans ce cours on va parler de transfert de phase, mais déjà ça veut dire quoi transfert de phase ?
- * C'est un transfert d'une espèce d'une phase à une autre sans changement d'état
 - ↳ Δ différent d'une transition de phase
- * Souvent en chimie les deux phases seront deux solvants non miscibles
 - ↳ souvent une phase orga et une phase aqueuse
- * A quoi ça sert. ?
- * Certaines espèces chimiques ont plus d'affinité par une phase que par une autre, on pourra se servir de ça pour récupérer un produit dans une autre solvant plus pratique pour nous
- * On peut aussi imaginer un cas où les deux réactifs sont dans 2 phases différentes non miscibles, il va falloir trouver un moyen de transférer un des deux réactifs dans la phase de l'autre

Objectif : Comprendre comment et pourquoi on réalise des transferts de phase.

Transition : On va commencer le transfert de phase par quelque chose que vous connaissez déjà.

I - L' extraction liquide - liquide

A - Principe de la méthode

- * Elle se base sur la différence de solubilité d'un composé entre 2 phases non miscibles. (projo)
- * Regardons le protocole de l'extraction de l'acide benzoïque depuis l'eau vers le dichlorométhane (projo).
- * Déjà : pourquoi on veut faire ce transfert de phase ?
 - ↳ L'eau est peu volatile donc difficile à éliminer, alors que le dichlorométhane est très volatile, on peut l'éliminer facilement et obtenir le produit pur.
 - ↳ Intérêt : isoler des produits en chimie organique
 - ↳ parfois si on a 2 produits, on transfère un seul pour l'obtenir par ensuite
- * Comment on choisit le solvant d'extraction ?
 - ↳ il faut que le produit soit le plus soluble dans ce dernier
 - ↳ ça dépend des interactions soluté-solvant, on le choisit avec des caractéristiques proche de celle du soluté
 - ↳ On regarde la polarité, la toxicité et le pouvoir de solvant
 - ↳ et qu'il soit compatible avec l'application derrière
 - ↳ Toluène $T_{eb} = 110^{\circ}\text{C}$, pas intéressant : dur à évaporer
 - ↳ Si possible le plus vert possible (donc pas DCM, mais on le garde pour l'exemple)
- * Vous avez déjà fait des extractions, mais on peut revoir rapidement comment on procède (projo)
- * Revenons sur le protocole (projo), si on remarque, on extrait avec $5 \times 10 \text{ mL}$ ~~10~~ 20 mL, mais pourquoi ne le fait-on pas avec $1 \times 50 \text{ mL}$?

Transition : Pour reprendre à sa, il faut comprendre comment fonctionne thermodynamiquement l'extraction.

B- Optimisation du volume

* La séparation du soluté entre les deux phases est due à la différence d'affinité entre les deux phases

↳ On modélise ça par le coefficient de partage. K

$$K = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{DCM}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 36$$

* Dans notre protocole, on a une quantité n_0 d'acide benzoïque dans ^{100 ml d'eau} ~~100 ml~~ et on a 50 ml de dichlorométhane disponible

* Est-ce qu'il vaut mieux faire une extraction avec 50 ml à 8 avec 10 ml ?

$$K = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{DCM}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{DCM}}}{V_{\text{DCM}}} \times \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_0(1-x)}{n_0(x)} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{DCM}}} \quad \text{avec } x \text{ la propor}^{\text{t}} \text{ de produit dans l'eau}$$

$$\Rightarrow 1-x = \frac{K V_{\text{DCM}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{K V_{\text{DCM}} + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

* Le but est d'avoir un minimum de produit restant dans l'eau

• Une extraction avec 50 ml nous donne

$$\hookrightarrow x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{36 \times 50 + 100} = 5.3\%$$

• 5 extractions avec 10 ml nous donne

$$\hookrightarrow x_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{100}{36 \times 10 + 100} \right)^5 = 0.05\%$$

↳ le pourcentage 5 vient du fait qu'on extrait une solution déjà extraite

$\Rightarrow$ On est bien $\oplus$ efficace avec 5 extractions avec 10 ml

↳ attention il faut quand même un volume suffisant par la manipulation et que le soluté soit soluble dedans

Transition : Si on revient sur le protocole, on voit qu'on change le pH, pourquoi ?

C. Influence du pH

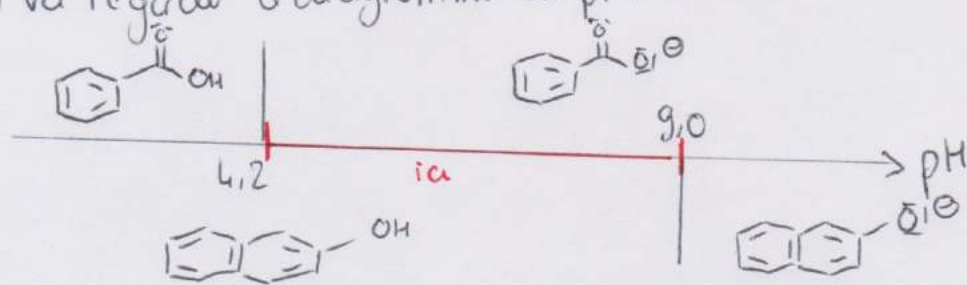
- * Pour voir l'influence du pH, on va étudier un autre cas.
- * Lors d'une synthèse on produit toujours de l'acide benzoïque, mais aussi du naphthal, dans l'éther, et le but est d'isoler l'acide benzoïque seul.
- * Pour faire ça on va extraire l'acide benzoïque dans l'eau seul, comment?
 - ↳ on va jouer sur le pH.
- * Si on regarde les propriétés acido basiques des composés
 - ↳ acide benzoïque: $pK_a \text{ couple} = 4,2$
 - ↳ pK_a (2-naphthal-/naphthalate) = 9,0
- * En changeant le pH on va obtenir soit la forme protonnée soit la forme déprotonnée des composés

$$K_1 = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{Et}_2\text{O}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{2,1}$$

$$K_2 = \frac{[\text{PhCOO}^-]_{\text{Et}_2\text{O}}}{[\text{PhCOO}^-]_{\text{H}_2\text{O}}} \ll 1$$

- * En effet l'éther a une constante diélectrique $\epsilon_r = 3$, il dissocie très peu les ions et les solubilise très mal contrairement à l'eau à $\epsilon_r = 80$
- * On va donc chercher à trouver un pH où l'acide benzoïque est déprotonné et le naphthal est protonné

- * On va regarder le diagramme de prédominance



- * Il faut se placer à un pH entre 4,2 et 9,0 pour faire l'extraction
- * Si on revient sur la réaction précédente on s'était placé à pH ≤ 3 par avoir l'acide benzoïque sous forme protonnée (favorable par DCN)

Transition : On a vu comment se servir du transfert de phase pour réaliser une extraction et comment jouer sur les paramètres pour l'optimiser. Mais si les réactifs sont dans deux phases peut-on faire la réaction ?

II. Catalyse par transfert de phase

A. Principe de la méthode

- * On va s'intéresser à une réaction de Williamson entre le para cresol et le bromopropane (projo)
- * Le problème est que le para cresol et le bromopropane sont en phase organique, alors que la soude est en phase aqueuse

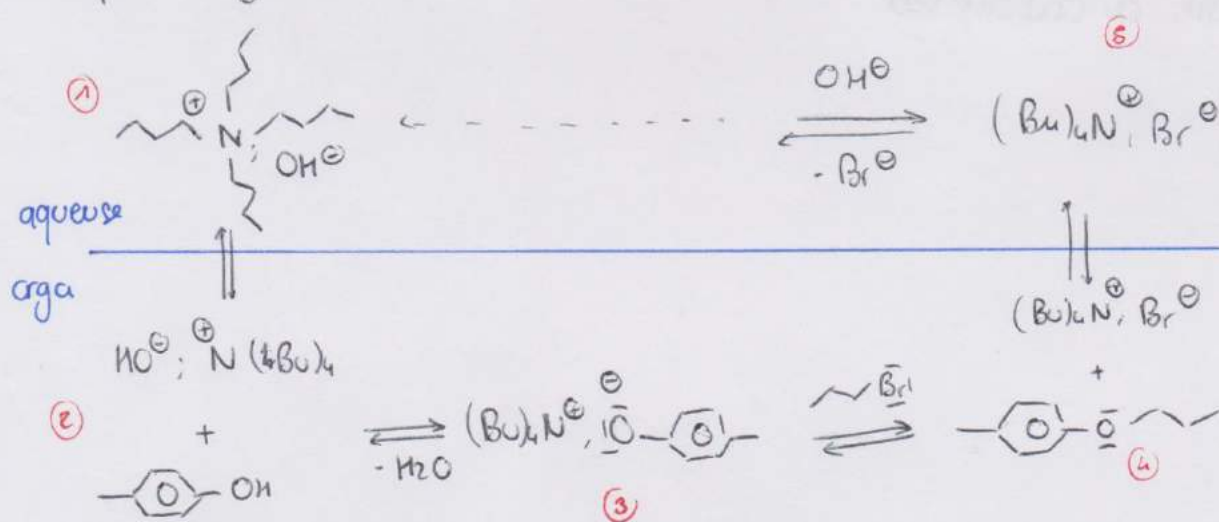
↳ or on a besoin de la soude pour déprotonner le phénol.

- * Pour faire la réaction on va utiliser un catalyseur par transfert de phase, l'ion tétrabutylammonium

↳ Comme il est ionique il va être soluble en phase aqueuse

↳ Ses chaînes organiques lui permettent d'être soluble en phase organique

- * L'ion va pouvoir interagir avec la soude dans la phase aqueuse, puis aller en phase organique, où la soude pourra déprotonner le phénol



- * Le cresol réagit avec l'halogénoalcane pour former l'étheroxyde, et l'ammonium va s'associer avec le Bromure

- * Il retourne en phase aqueuse et on recommence

- * Dans cette méthode il est important de trouver un catalyseur très soluble dans les deux solvants.

* La catalyse peut servir à mettre en présence les réactifs, mais aussi à exacerber la nucléophilie de certaines espèces (Drouin p 351)

* L'ion CN^- (cyanure) est très soluble dans l'eau donc peu nucléophile, on utilise en catalyseur par le transfert dans le dichlorométhane où il est peu soluble donc très nucléophile (progo) (ATP = Agent Transfert phase)

Conclusion : On a vu en quoi le transfert était important pour nous en chimie, on peut s'en servir par les extractions liquides. Liquides, pour mettre des réactifs en présence ou augmenter une nucléophilie.

Il faut bien garder en mémoire que c'est la solubilité qui est à l'origine du phénomène, et qu'il va falloir étudier les produits par choisir le bon solvant ou catalyseur

