

Fiche 1

Influence des conditions opératoires

Ressources utilisées

- FOSSET, PC/PC*
- Cours de F. CHEVALLIER, prise de notes et polycopié (chimie organique de base)
- Cours de B. ANDRIOLETTI, transparents et prise de notes (chimie organométallique)
- WEISSERMEL, Chimie organique industrielle
- (DROUIN, Manipulations commentées)
- (MESPLÈDE, 100 manipulations de chimie organique et inorganique)
- BUP Équilibre NO_2 | N_2O_4 , 2005, 12, numéro 879

Réflexions en tutorat

En tutorat et brainstorming, nous avons rassemblé les points suivants :

- Cette leçon peut être vue comme une leçon « bilan ».
- Sur le titre de la leçon, elle s'inscrit possiblement aussi bien en chimie organique qu'en chimie inorganique : dans tous les cas, il faut le justifier.
- Influence doit être différencié de « optimisation », qui concerne plus le thème lié à l'industrie.
- Les conditions opératoires sont ici à définir proprement ; il semble cohérent de penser qu'on ne parlera pas de choix des réactifs, mais des conditions autour. On pourra dire que les conditions opératoires sont *toutes les opérations et conditions réalisées pendant la transformation qui n'interviennent pas dans le bilan de celle-ci* – cela permettant d'inclure les catalyseurs ou composés auxiliaires (solvant, agents complexant...).
- On pourra aborder (dans une moindre mesure, vu le thème général) l'influence des conditions opératoires sur l'impact environnemental.
- L'élément imposé (pression) semble rendre de prime abord la leçon « organique » compliquée ; pourtant, en fouillant, on trouvera des exemples exploitables (voir plus loin).
- Concernant les découpages possibles... on envisage un *listing* (T,p; solvant et autres), une prise de recul sur la réaction (contrôle thermodynamique, contrôle cinétique...) ou une prise de recul sur le processus de transformation entier (étude de l'influence des conditions ; optimisation cinétique ; impact environnemental).

Une proposition de plan par la correctrice, sur une leçon à coloration inorganique : En introduction, donner une phrase sur le placement du titre dans la chimie moléculaire (ce que c'est) ; une phrase sur ce qu'est l'influence et quelle différence avec l'optimisation ; définir strictement pour la leçon les conditions opératoires.

1. Contrôle thermodynamique : regarder la faisabilité de la synthèse, en termes de pression, de température
2. Contrôle cinétique : si la réaction est possible thermodynamiquement, comment l'optimiser ?
3. Ouverture sur l'impact environnemental

Voir CR pour plus d'informations.

Exemple En chimie inorganique, on pourra porter notre intérêt sur l'équilibre entre NO_2 et N_2O_4 , voir BUP.

Introduction

Remarque Éléments imposés possibles : solvant, température, pression... Est-ce possible de parler de chimie moléculaire inorganique (oxydation du dioxyde de soufre...)?

Pédagogie Cours que l'on peut placer en chimie organique de deuxième année ou de troisième année de licence. De nombreuses choses sont discutables autour des énolates, que ce soit leur formation ou leur utilisation ; cela rejoint donc en partie la fiche sur la sélectivité en chimie organique.

Les pré-requis s'articulent autour des notions suivantes :

- Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique
- Moment dipolaire, solvatation
- Catalyse, catalyseurs
- Chimie organométallique, cycles catalytiques

En chimie, le chimiste profite de la réactivité des réactifs à sa disposition pour effectuer les transformations souhaitées sur une molécule de départ pour atteindre une molécule cible. De plus, on sait que certains réactifs seront dits sélectifs de certaines fonctions ou de certains sites, c'est ce qu'on appelle la sélectivité (stéréosélectivité et régiosélectivité).

En revanche, les leviers d'action du chimiste sur la sélectivité ou le rendement d'une réaction ne s'arrêtent pas au choix du réactif, mais bien à toutes les conditions expérimentales : quel solvant utiliser, à quelle température ou quelle pression travailler, quelle verrerie utiliser, comment sont ajoutés les réactifs...

Remarque La leçon peut être orientée chimie organique ou chimie inorganique !

Objectifs L'objectif de la leçon d'aujourd'hui, c'est de comprendre que le résultat d'une transformation en chimie organique ne dépend pas simplement de la mise en présence des réactifs, mais des conditions autour de cette mise en présence.

1.1 Solvant et auxiliaires

Titre alternatif : au laboratoire... bof parce qu'on peut aussi jouer sur la température (et dans une moindre mesure la pression) au laboratoire.

1.1.1 Choix du solvant

Le choix du solvant peut avoir une influence sur le cours de la transformation menée. En particulier dans le cas des réactions jouant sur la polarisation des liaisons, le solvant peut orienter une transformation en :

- changeant son mécanisme : c'est le cas des réactions de substitution nucléophile ou d'élimination par exemple. Dans ce cas, le produit peut être différent (substitution ou élimination) et la stéréosélectivité peut l'être également (monomoléculaire ou bimoléculaire).

Exemple À trouver...

Remarque Diagrammes de MORE O' FERALL pour les mécanismes réels d'élimination et de substitution ? en dire un mot pour dire que l'action du solvant ne fait que déplacer, nuancer un mécanisme.

- changer la réactivité ou le contrôle de réactivité : O-alkylation *versus* C-alkylation dans la chimie des énolates.

Exemple Voir Prise de note énolates F. CHEVALLIER.

La discussion entre C et O-alkylation se fait en comparant le pouvoir dissociant des solvants utilisés (donc ϵ_r), respectivement de 29,6 et 4,3 pour HMPT et Et₂O.

On a donc respectivement O-alkylation et C-alkylation avec ces deux solvants. En revanche, avec EtOH et $\epsilon_r = 25$, on observe de la C-alkylation malgré le fort pouvoir dissociant de l'éthanol : cela est dû à la proticité de l'éthanol, qui engage des liaisons hydrogènes avec l'oxygène de l'énolate (on a donc bien C-alkylation).

Remarque Un cas particulier expérimental : synthèse d'une chalcone, sans solvant... JD90

1.1.2 Auxiliaires de réaction : autres que catalyse

Le cas des contre-ions

Exemple Effet du cation pour C/O-alkylation Prise de note énolates F. CHEVALLIER.

Exemple À plus haut niveau, on pourra parler de la réaction de WITTIG avec modification de SCHLOSSER.

Ajout d'un catalyseur

Exemple Simple, ajout de CuI ou CuX dans une réaction d'addition d'organomagnésien sur une α -énone, voir T& D, GRÉCIAS, p. 513. Compléter avec le CLAYDEN p. 239.

1.2 Influence de la température et de la pression

titre alterantif : vers l'industrie ?

1.2.1 Influence de la température

Exemple FOSSET, PC/PC*, p. 775, addition d'organomagnésien sur un ester à température ambiante (alcool) et à basse température (cétone, passage par un hémiacétal).

1.2.2 Influence de la pression

Certaines réactions, pour la plupart des réactions catalysée qui se mettent en œuvre au niveau industriel, les réactifs sont introduits en phase gazeuse. C'est le cas par exemple de l'hydrogénation catalytique ou de l'hydroformylation.

Exemple Hydrogénation catalytique.

Exemple Hydroformylation : voir hydroformylation_pression.pdf cycle catalytique pris en note du cours de B. ANDRIOLETTI.

Dans ce cas, la pression partielle en H₂ dans le mélange de gaz de synthèse (CO + H₂) joue un rôle dans le cycle catalytique écrit, dans le cas du catalyseur HCo(CO)₄. En effet, si la pression partielle est « raisonnable », le cycle suit son cours selon la réaction que l'on souhaite réaliser ; en revanche, si la pression partielle augmente de trop, l'une des étapes se voit être une addition oxydante de H₂ au lieu d'une coordination de CO (qui se suit naturellement d'une insertion).

La conséquence de cette addition oxydante et l'élimination réductrice qui s'en suit et mène à l'alcane.

On trouvera une version du cycle écrite par ANDRIOLETTI dans le document hydroformylation_cobalt.pdf.

Remarque Sur ce même exemple, le WEISSERMEL donne quelques notions d'influence de la pression partielle (en CO ou en H₂), la température et la concentration sur le ratio en isomères mais aussi sur la cinétique de la réaction; voir p. 134 et environs.

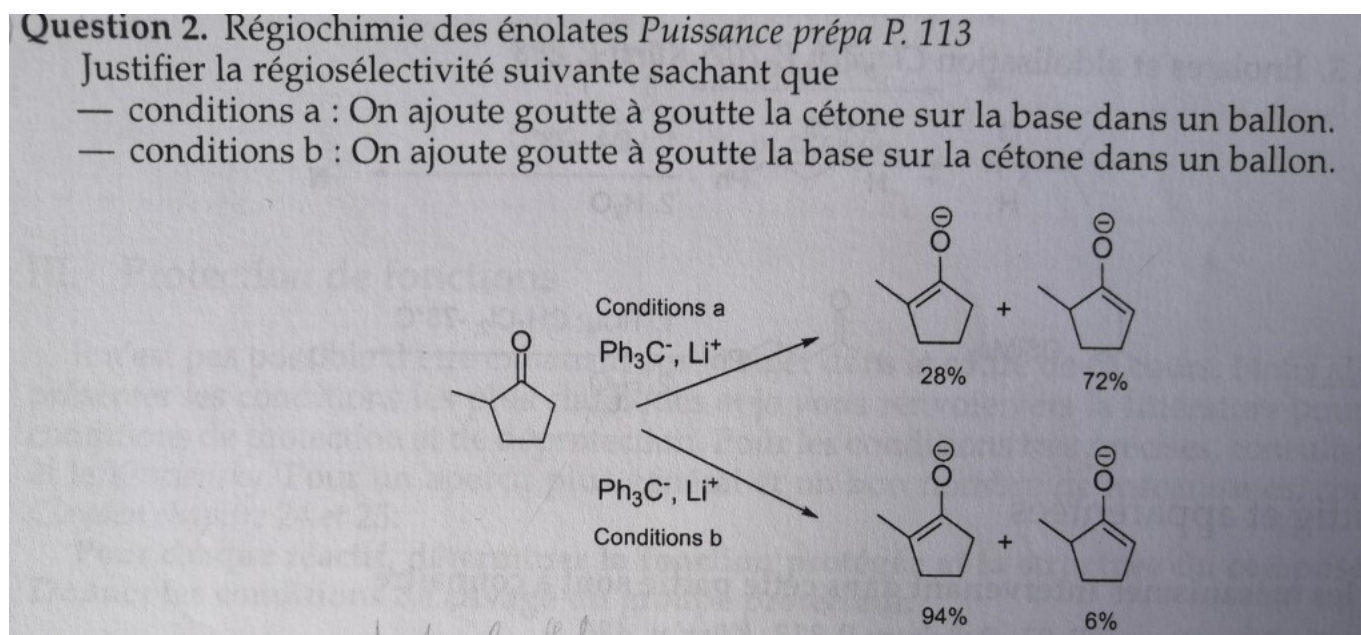
Aussi, une discussion sur les catalyseurs est menée.

On présente à l'oral le cycle en reprenant sur slide les différentes étapes.

1.3 Autres...

Titre alternatif : Influence du protocole expérimental/du montage expérimental

1.3.1 Ordre et conditions d'ajout



1.3.2 Déplacement d'équilibre par retrait

Exemple Utilisation du DEAN-STARK pour retirer l'eau.

Exemple Distillation du produit, éventuellement sous pression réduite, exemple des esterifications présentées dans de MESPLÈDE.

Conclusion

Reprendre et remettre en contexte avec notion de contrôle, thermodynamique ou cinétique (de charge, frontalière...).

Ouverture sur l'impact environnemental.