

Chimie Organique Industrielle

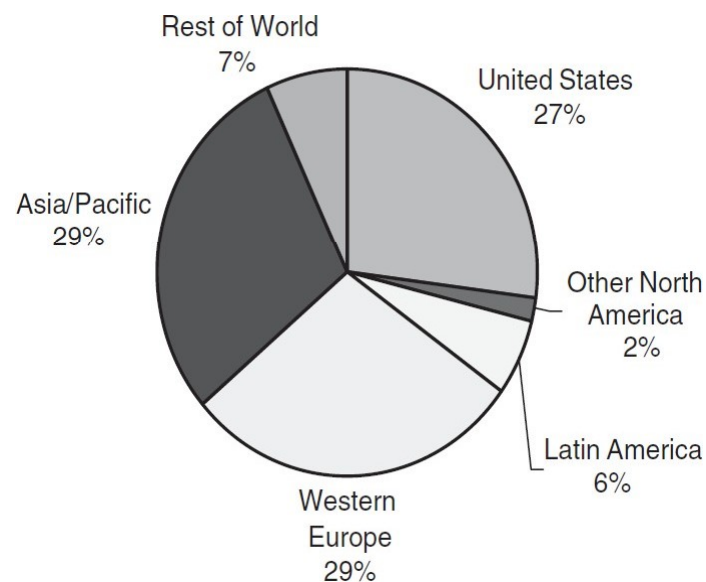
Survol de la matière présentée dans les cours

1. Industrie Chimique Organique)Cours (1
2. **Produits Organiques Issus de l'Industrie)Cours 2à (4**
 1. *Composés en C₁*
 2. *Métathèse des oléfines*
 3. *Chimie de l'acétylène*
 4. *-1,3Diènes*
 5. *Synthèses impliquant le CO*
 6. *Produits d'oxydation de l'éthylène*
 7. *Acétaldéhyde et produits dérivés*
 8. *Alcools*
 9. *Composés vinyliques halogénés ou oxygénés*
 10. *Constituants des polyamides*
 11. *Produits dérivés du propène*
 - .3.12*Composés aromatiques*

.1 Industrie chimique organique

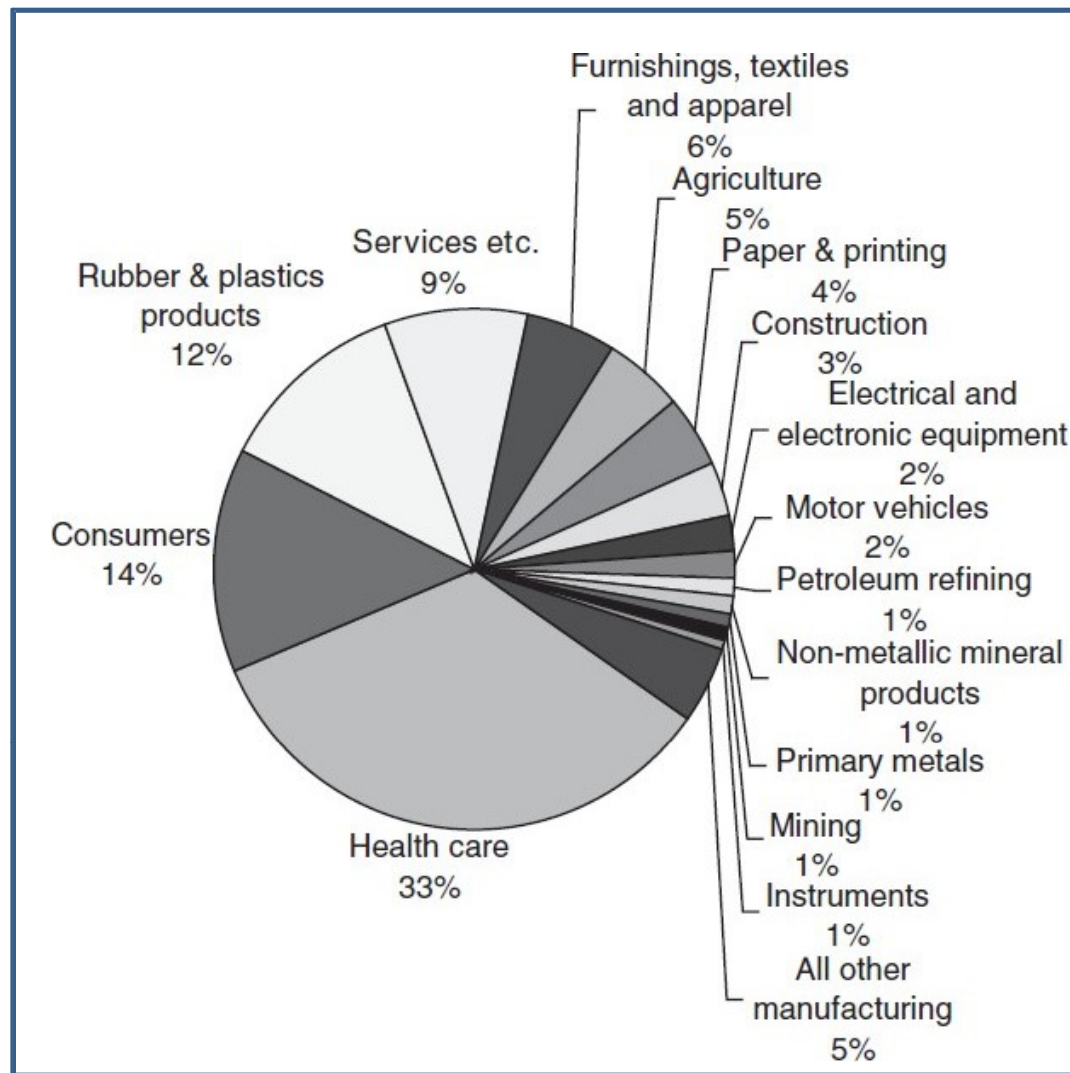
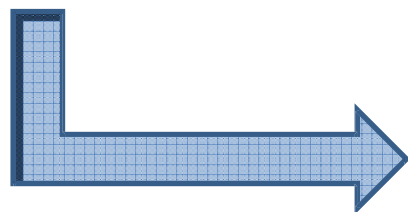
- Secteur économique d'importance capitale:
200 1G€ dans le monde ((2000
51,2G€ en France ((2007
- Progression de %3par an
- Exportations en France) :(2007)générale ,%6,6organique ,%42,5
parachimie ,%27savons, parfums et produits d'entretien (24%

Où sont “produits” les produits chimiques?



.1 Industrie chimique organique

Qui achète les produits chimiques?



Top 15 des industries chimiques en Europe ((2000

Rang mondial	Compagnie	Pays	Ventes)G \$US(
1	BASF	Allemagne	791 30
5	Bayer	Allemagne	295 19
6	TotalFina Elf	France	203 19
7	Degussa	Allemagne	584 15
8	Royal Dutch Shell	UK/Pays-Bas	205 15
9	ICI	UK	747 11
10	BP	UK	247 11
11	Azko Nobel	Pays-Bas	364 9
20	DSM	Pays-Bas	295 7
21	Henkel	Allemagne	216 7
23	Syngenta	Suisse	846 6
24	Rhodia	France	835 6
26	Air Liquide	France	590 6
30	Clariant	Suisse	267 6
33	Aventis	France	792 5

Chimie organique industrielle

Top 15 des produits chimiques en volume ((2000

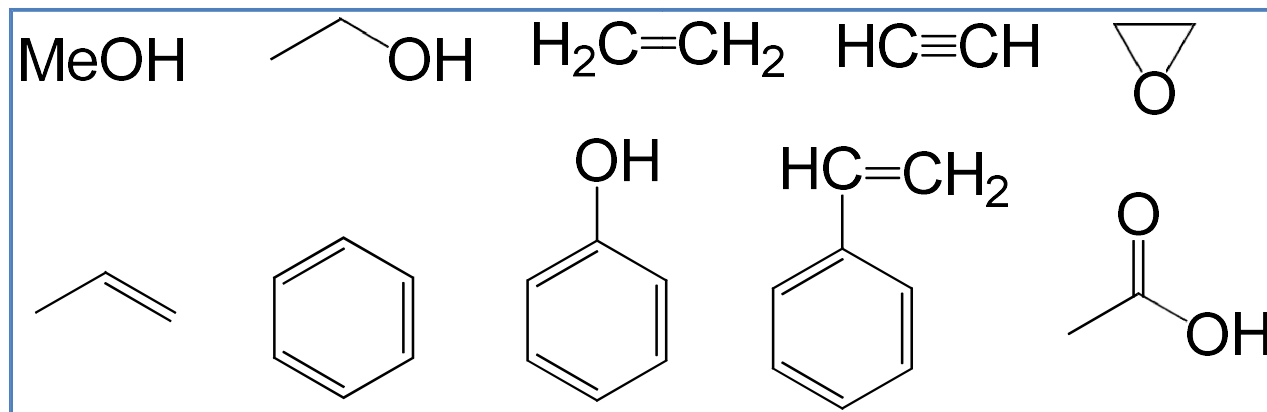
Rang mondial	Produit chimique	Utilisation	Production)G lb(
1	Acide sulfurique	engrais, textiles, minerais, batterie, chimie	791 30
2	Azote	engrais, combustibles, explosifs, conservateur	295 19
3	Oxygène	applications médicales, comburant, traitement de l'eau	203 19
4	Ethylène	produit de base de l'industrie chimique	584 15
5	Chaux vive (CaO(produit de base de l'industrie chimique (acétylène(205 15
6	Ammoniaque	engrais, précurseur des produits azotés, fermentation	747 11
7	Propylène	produit de base de l'industrie chimique	247 11
8	Chlore	sel de table, produit de base de l'industrie chimique	364 9
9	Acide phosphorique	agent de préservation alimentaire, dentisterie	295 7
10	Hydroxyde de sodium	papier, agent nettoyant, dissolvant, industrie alimentaire	216 7
11	Carbonate de sodium	fabrication du verre, adoucissant, additif alimentaire	846 6
12	-1,2Dichloroéthane	production de polymères)PVC), dissolvant, nettoyant	835 6
13	Benzène	produit de base de l'industrie chimique , essence	590 6
14	Méthyl <i>tert</i> -butyl éther	additif pour l'essence, solvant	267 6
15	Chlorure de vinyle	produit de base de l'industrie chimique (PVC(792 5

Sources de matières premières

- Au sein de l'industrie chimique, on distingue deux domaines

a) La chimie lourde) *bulk chemicals*:(

Production de matières premières de base, »*building blocks* « de l'industrie chimique organique.



b) La chimie fine) *fine chemicals*:(

Production de molécules plus élaborées (dérivés halogénés, aldéhydes, cétones, amines, composés polyfonctionnels, drogues) utilisées soit **comme telles** ou soit comme **intermédiaires de synthèse** pour la formulation et la fabrication de produits finis livrés aux utilisateurs par la *parachimie* et la *pharmacie*

Sources de matières premières

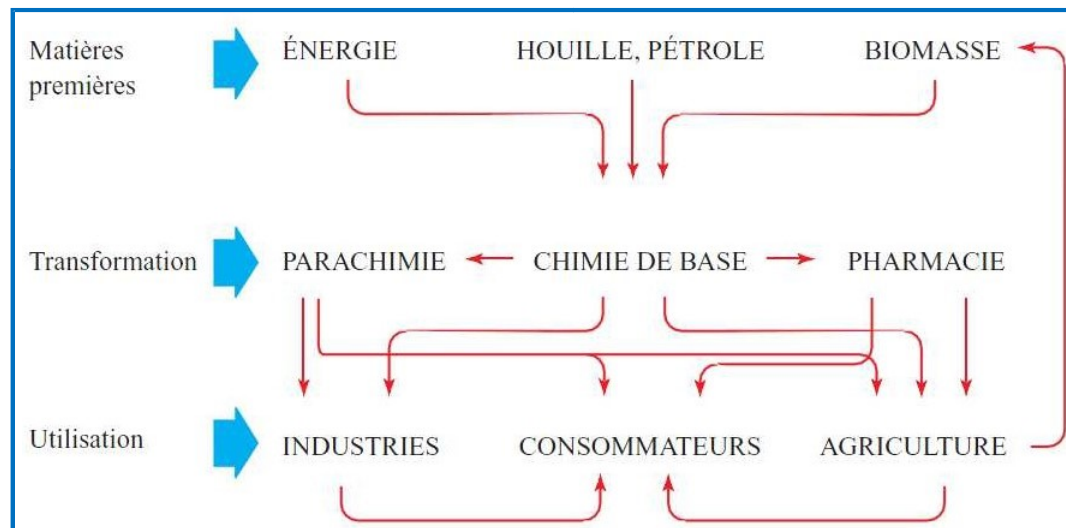
•Parachimie:

Producteurs de savons, détergents, lessives, peintures, vernis, encres, produits d'entretien divers, parfums, cosmétiques, produits de beauté, liants, colles, adhésifs, produits phytosanitaires, surfaces sensibles pour la photographie, explosifs, colorants, etc.

•Pharmacie:

Producteurs de substances pharmaceutiques pour l'homme et les animaux
)chimie médicinale, chimie biomédicale, etc(.

•Trois principales sources de « building blocks »: houille, pétrole, biomasse



-Biomasse végétale-

- Sources de biomasse végétale:

Algues)épaississants et gélifiants(
Tiges de céréales et bois)cellulose et lignine)

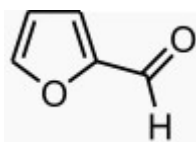
Plantes oléagineuses)huiles végétales(

Betteraves sucrières et canne à sucre)saccharose et glucides(

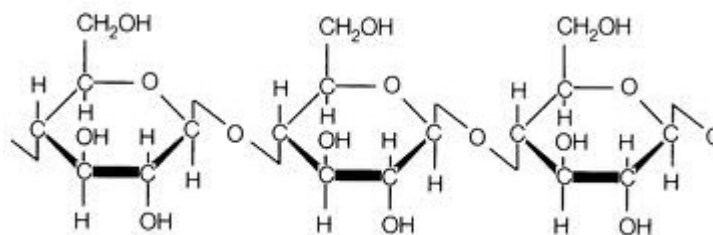


- Source d'énergie »renouvelable «par combustion)bois, biogaz, éthanol
cellulosique(

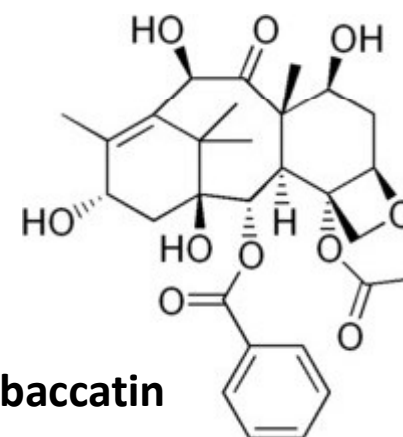
- Source de composés souvent complexes, difficiles à obtenir par synthèse



furfural



cellulose



-10acetylbaccatin

-La Houille-

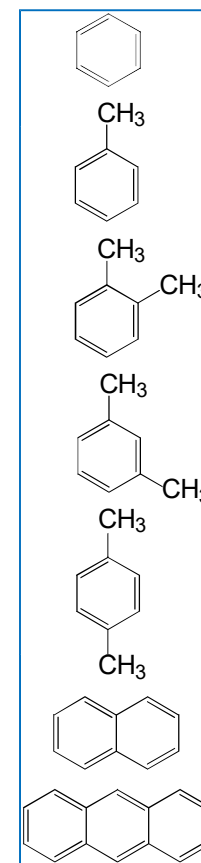
- **Fossilisation des végétaux** au carbonifère (360–) millions d'années) sous l'action des bactéries, et de la T° et P du sous-sol
- 40-10% de sa masse constituée de produits organiques, dont la nature et les proportions varient en fonction de l'origine et de l'âge de la houille



anthracite (charbon)

-La Houille-

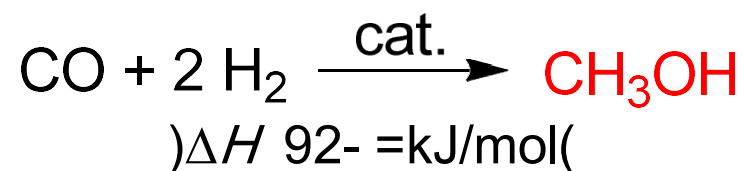
- La **distillation de la houille** s'effectue par chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500 et 1000 °C.
- Pour une tonne de houille, on obtient:
 - du **gaz** (100 à 400 m³): H₂ (5%), CH₄ (30%), éthylène, CO, CO₂, NH₃
 - du **benzol** (7 à 10 kg): mélange de benzène, toluène, xylène
 - du **goudron** (30 à 100 kg): 100+ constituants qui après extractions et distillations génèrent
 - des **hydrocarbures benzéniques**: benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène, etc.
 - des **phénols**: phénol, crésols, etc.
 - des **composés azotés basiques**: amines, hétérocycles
 - du **coke** (650 à 800 kg): formé de carbone et de composés minéraux



-Le Coke-

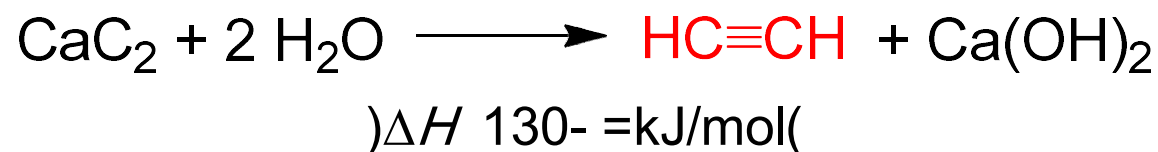
- Le coke est utilisé principalement dans la métallurgie du fer, mais il présente également de l'intérêt pour la **synthèse organique**.
- Par action de la vapeur d'eau à ° 000 1C, on obtient le »gaz de synthèse « mélange de H₂ et de CO.

- Synthèse du méthanol à partir du **gaz de synthèse**:



coke

- Mélange du coke avec la chaux (CaO) à ° 500 2C donne du **CaC₂**, composé impliqué dans la préparation de **l'acétylène**:



- Acétylène n'est pratiquement plus utilisé par l'industrie chimique)cf(1.3.3

-Le Pétrole-

- Le **pétrole** est la base principale de l'industrie chimique organique
- Au début du XIV siècle, combustible d'éclairage remplacé par lampes au kérosène vers .1850
- Source d'énergie calorifique et mécanique jusqu'en) 1940 chaudières à vapeurs et moteurs à combustion interne(
- Depuis ,1940 **source de matières premières organiques** (pétrochimie(

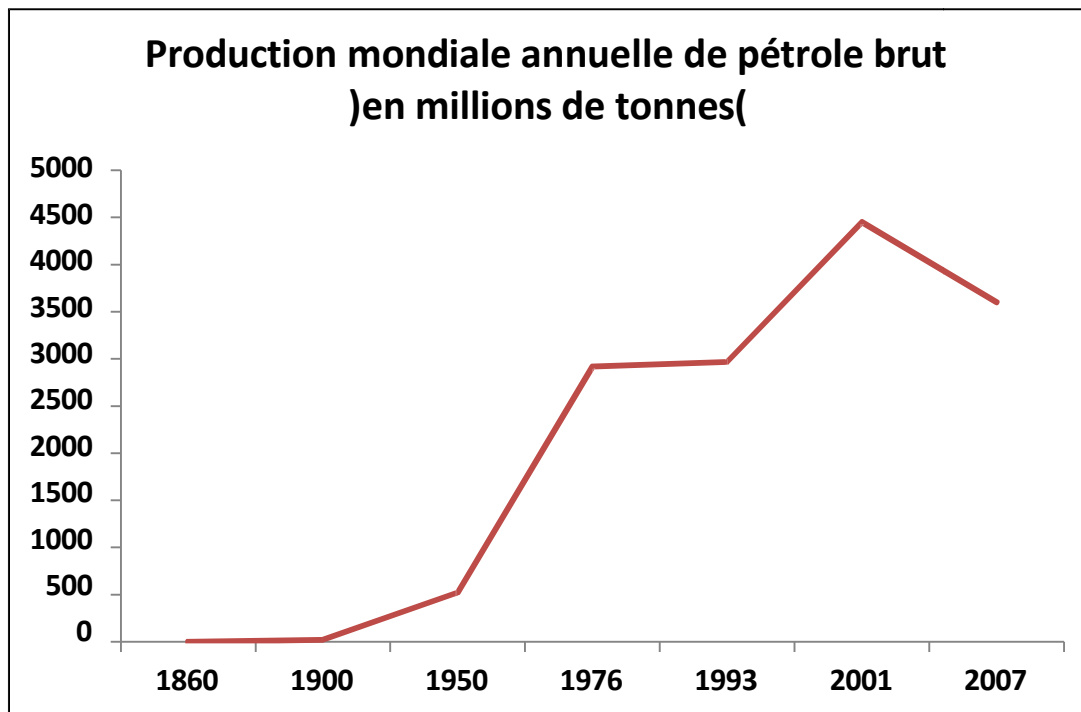
raffinerie de pétrole:

Ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale



-Le Pétrole-

- La production de **pétrole brut** s'est accrue considérablement.



marée noire de pétrole

- La France a produit **1,08 millions de tonnes** de pétrole en .2005
- Les Etats-Unis sont le plus grand consommateur de pétrole:
943 millions de tonnes en 2007
96 millions de tonnes pour la France ((2007

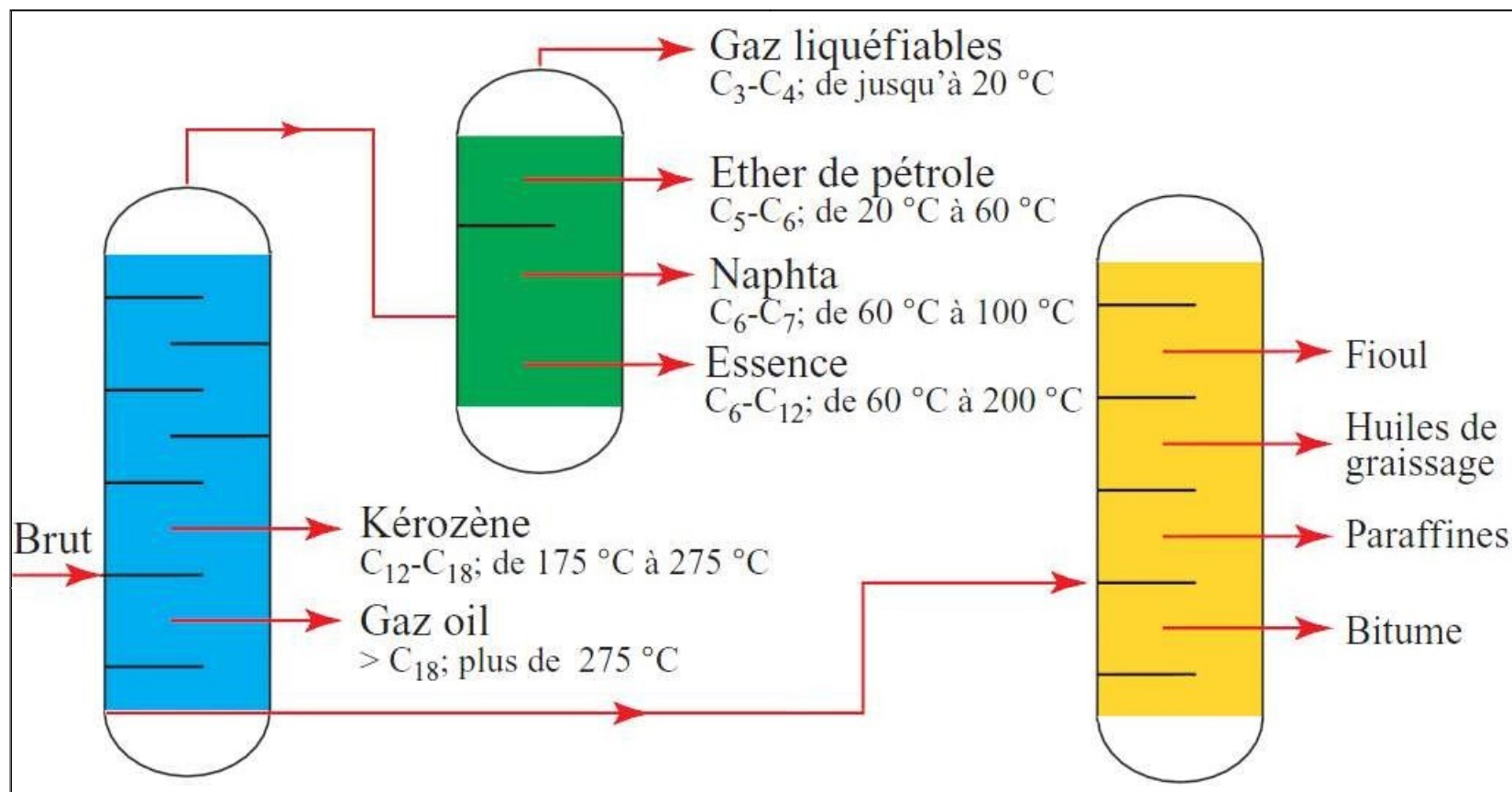
-Le Pétrole-

- Pétrole est un mélange d'hydrocarbures acycliques et/ou cycliques de chaînes C_1 à C_{40}
- Leur valorisation nécessite diverses opérations de »raffinage « qui ont pour objectif:
 - »fractionner sans modifier « la nature des composés
 - »modifier « la composition du mélange pour répondre aux besoins du marché ou fournir de nouveaux »building blocks « pour l'industrie
- Principales opérations de traitement du pétrole brut:
 - 1) Distillation
 - 2) Craquage »)cracking(«
 - 3) Reformage »)reforming(«
 - 4) Vapocraquage »)steam-cracking(«



-La Distillation du Pétrole-

- Pétrole subit une série de **distillations** permettant de le fractionner en »coupes « correspondant à des produits de points d'ébullition similaires.



-La Distillation du Pétrole-

Fraction	Boiling Point Range	Comments
1. Gases Methane (65–90%) ethane, propane, butane	<20°C	<ul style="list-style-type: none"> • Similaire au gaz naturel • Utilisé comme fioul et dans l'industrie chimique • Une certaine quantité est perdue par combustion
2. Naphtha Light naphtha (C ₅ ,C ₆ hydrocarbons)	70–140°C	<ul style="list-style-type: none"> • Composés en C₅ à C₉ aliphatiques et cycloaliphatiques • Peut contenir quelques aromatiques • A la base de l'essence • Utilisé comme fioul et dans l'industrie chimique • Le »light naphtha «est maintenant considéré indésirable pour l'essence car il peut contenir du benzène qui est toxique et possède un indice d'octane peu élevé
Heavy naphtha (C ₇ –C ₉ hydrocarbons)	140–200°C	
3. Atmospheric gas oil Kerosene	175–275°C	<ul style="list-style-type: none"> • Contient des composés de C₉ à C₁₆ utiles pour les avions, tracteurs et l'huile de chauffage
Diesel fuel	200–370°C	<ul style="list-style-type: none"> • Contient des composés de C₁₅ à C₂₅ pour la plupart linéaires. • Utilisé pour le diesel et l'huile de chauffage
4. Heavy fractions Lubricating oil Residual or heavy fuel oil Asphalt and "resid"	>370°C >370°C	<ul style="list-style-type: none"> • Utile pour la lubrification et le pavage des routes (asphalte)

-Autres opérations de traitement du pétrole-

- Les proportions obtenues lors de la distillation sont **variables selon l'origine du pétrole** et ne correspondent pas aux demandes des consommateurs...
- Un **excédent de fractions lourdes** est habituellement obtenu.
- Craquage ou »cracking:«

Traitement des fractions lourdes (gas-oil) conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une **quantité supplémentaire de carburant léger**

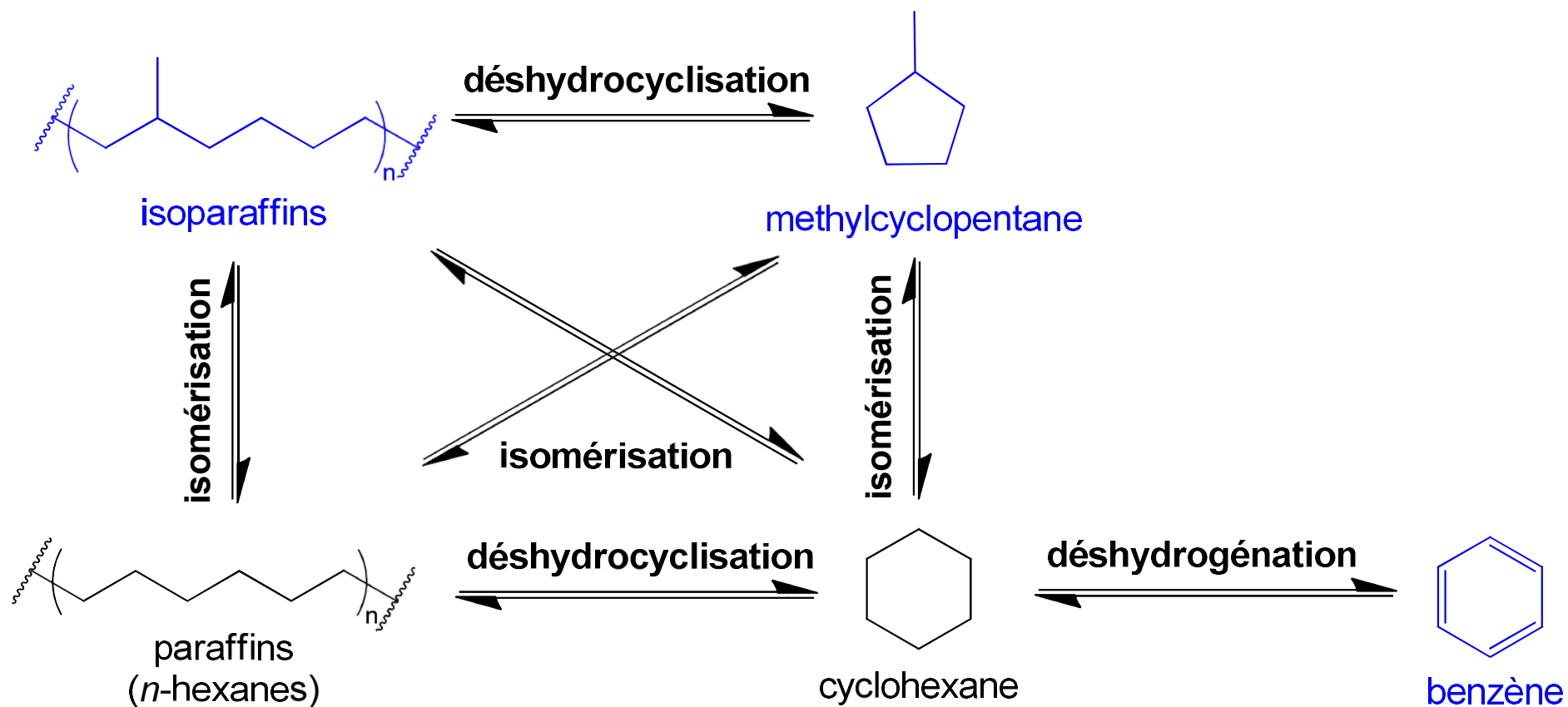
- Reformage ou »reforming:«

Amélioration de la qualité des essences (**valeur élevé d'indice d'octane**) pour le bon fonctionnement des moteurs modernes. Sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, le reformage entraîne l'isomérisation des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

-Catalytic Reforming-

- 3réactions principales:

»isomérisation, déshydrogénation, déshydrocyclisation«



-L'Indice d'Octane-

- Mesure standard permettant de mesurer la **performance de l'essence**.
- Développé par le chimiste américain Russell Marker
- Isooctane (2,2,4-triméthylpentane) 100 =
- *n*-Heptane 0 =
- 87octane $87/13 = v/v$ isooctane/*n*-heptane
- Plus l'indice d'octane est haut, plus l'essence peut subir de compression avant la détonation.



Russell Earl Marker

alcane linéaires à chaînes longues > alcane linéaires à chaînes courtes > alcènes et cycloalcanes > alcanes ramifiés > hydrocarbures aromatiques
)toluène, indice d'octane (120 =

-Autres opérations de traitement du pétrole-

- Vapocraquage ou »steam-cracking :«
- Vise à l'obtention d'alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isopropène ou -2méthylbuta-1,3-diène) et, en moindres quantités, d'hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes) en tant que »building blocks «pour l'industrie chimique
- Ce procédé consiste à soumettre des hydrocarbures légers (naphta, gasoil) mélangés à de la vapeur d'eau à une T° élevée (800°C) pendant une fraction de seconde.



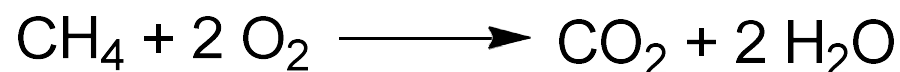
-Le Gaz Naturel-

- Combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures légers présent naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse.

- Gaz des gisements naturels contient:
CH₄ majoritairement); CH₃-CH₃ ((3%
CH₃-CH₂-CH₃ et CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (%2)
CO ;(%10)₂ H₂S ((15%



- Le méthane est, en théorie, le combustible organique le moins polluant:

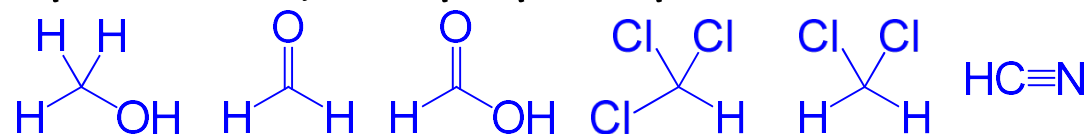


- Pouvoir calorifique 50 037 =kJ/m³
- Sert à la production d'acétylène, de dérivés halogénés, gaz de synthèse (CO/H₂), méthanol, aldéhyde.
- Ethane peut être déshydrogéné en éthylène et H₂S transformé en H₂SO₄

.2 Produits organiques issus de l'industrie

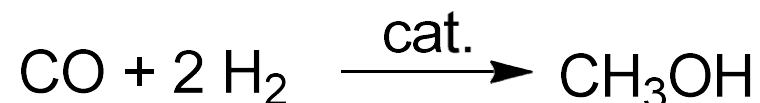
.2.1 Composés en C₁

- Plusieurs composés en C₁ sont préparés par l'industrie chimique:

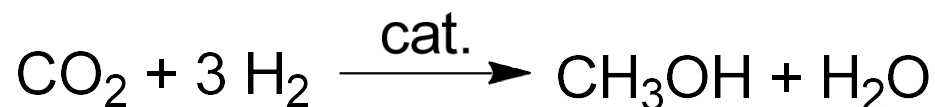


❖ Méthanol

- Un des substrats les plus employés dans l'industrie ((90% Synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse)Allemagne, (1923



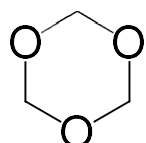
- Si le gaz de synthèse provient du gaz naturel, mauvaise stœchiométrie (CO + 3 H₂) et besoin d'ajouter du CO₂ qui consomme plus de H₂ que CO

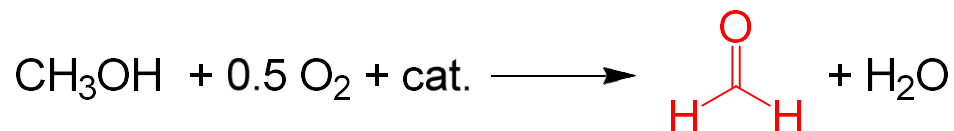
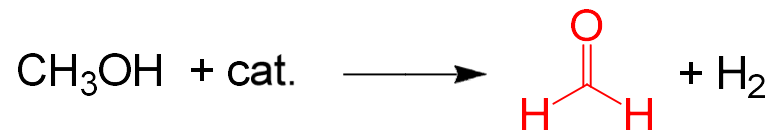


.2.1 Composés en C₁

- CH₃OH utilisé principalement pour la production de **formaldéhyde** (39%) (1998) et de **méthyl tert-butyl éther** (12%) (1998)
- **Utilisations futures**, potentielles ou en développement du CH₃OH: *carburant ou adjuvant essence* (10%), *source d'énergie* (110%), *substrat pour synthèses*, *source de carbone pour protéines*

❖ **Formaldéhyde**

- Gaz incolore (HCHO) qui s'auto-condense rapidement 
- Formes commerciales du HCHO: (1) HCHO.H₂O; (2) trioxane; (3) HO(CH₂O)_nH paraformaldéhyde (polymère)
- Formaldéhyde à partir du méthanol:



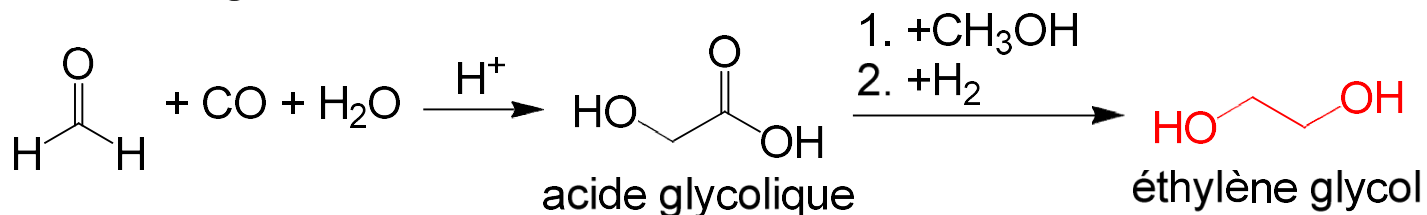
.2.1 Composés en C₁

- **Formaldéhyde** utilisé comme:

- **Désinfectant et conservateur** (solutions aqueuses Formalin[®], Formol[®])
- Résines à base d'urée (32%), de phénols (11%) et de mélamine ((4%
- Synthèse industrielle du butynediol, isoprène, acide acrylique, etc.

- Aux USA, le HCHO est utilisé pour la **production d'éthylène glycol** selon le procédé mis au point par Du Pont:

- 1) Hydroxycarbonylation à °200-250 C, 300-700 bar, H₂SO₄
- 2) Estérification avec CH₃OH
- 3) Hydrogénation



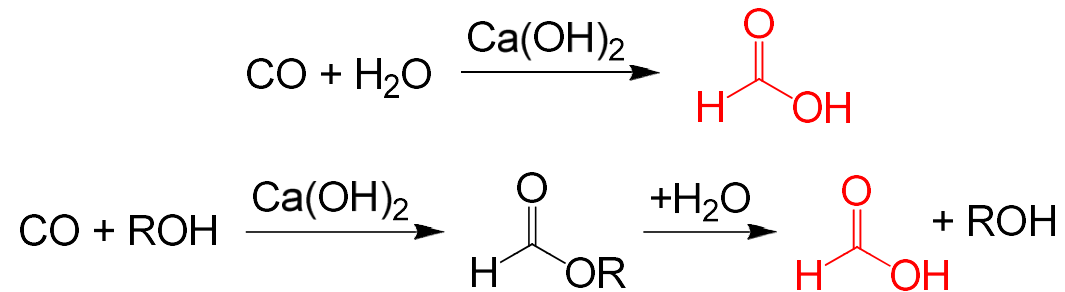
Eleuthère Irénée du Pont

- Les dernières étapes du procédé ont été arrêtées en .1960

.2.1 Composés en C₁

❖ Acide Formique

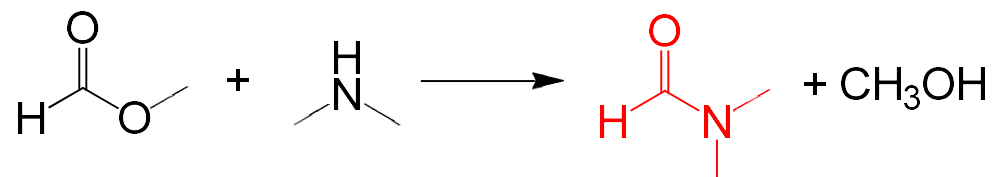
- Plus simple des acides carboxyliques)HCO₂H, acide fort(
- Présent dans les règnes végétal et animal
- Actuellement préparé par **synthèse directe**:



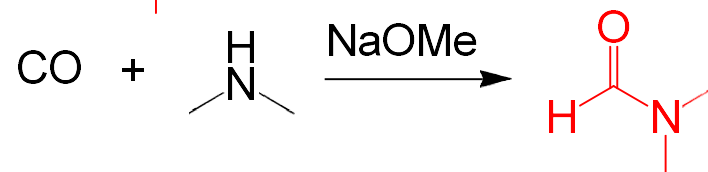
- Utilisé comme: agent de fermentation de l'acide lactique, acidifiant des teintures, désinfectant, sels de Na pour le cuir, synthèse de l'éthylène glycol et du propanoate de méthyle, **synthèse du DMF**

.2.1 Composés en C₁

- Diméthylformamide (DMF) : solvant aprotique idéal en synthèse
- Un des rares solvants pour la préparation du polyacrylonitrile
- Obtention par l'ammonolyse du formiate de méthyle:



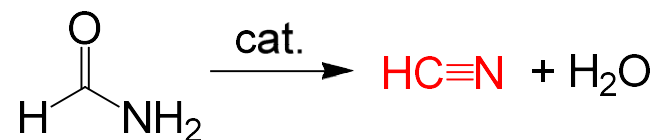
- Obtention directe à partir de CO:



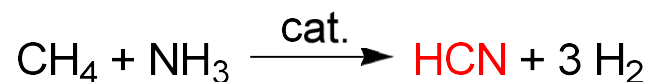
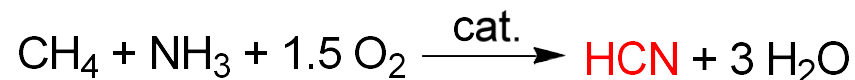
❖ Acide Cyanhydrique (HCN)

- Important motif de synthèse en chimie organique
- Méthodes de production ((2

1) Déshydratation du formamide



2) Oxydation ou déshydrogénation du méthane

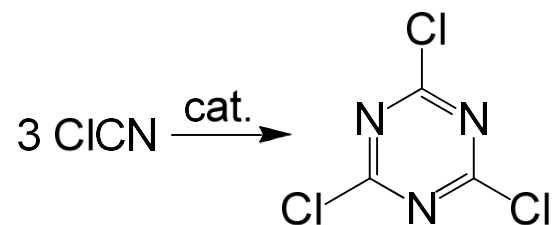


.2.1 Composés en C₁

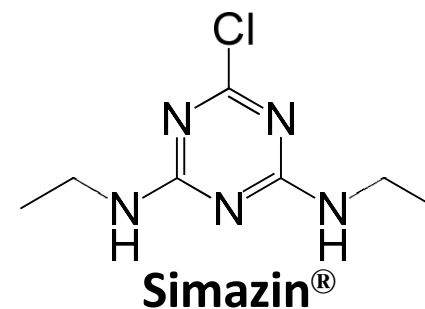
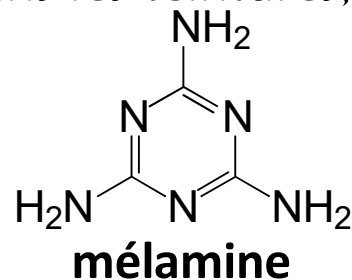
- HCN est utilisé dans l'industrie du **méthacrylonitrile** et de l'**adiponitrile**.
- Il sert également à la **synthèse de la méthionine**.
- **Chlorure cyanurique** (CICN) est un important dérivé du HCN:



- CICN est utilisé industriellement pour la fabrication de son trimère



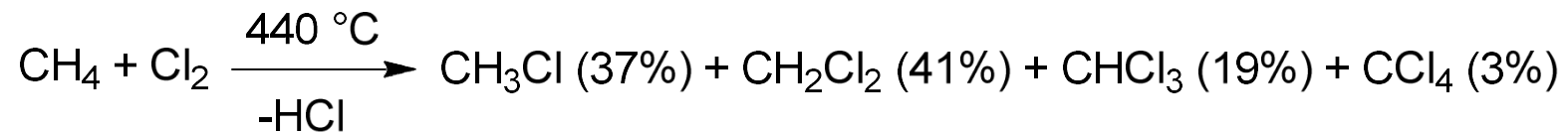
- Précurseur des **herbicides** issus de la -1,3,5-triazine (80% production mondiale)
- CICN est aussi utilisé comme fongicide, dans les teintures, et comme azurants optiques (mélamine)



.2.1 Composés en C₁

❖ Dérivés halogénés

- **Chlore** et **fluor** tiennent une place prépondérante dans l'industrie des halogènes.
- Fabrication des différents chlorométhanés (CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄) selon cette voie principale:
- Formation simultanée *via* i) une **chloration thermique** ou ii) **oxychloration catalytique** du méthane



.2.1 Composés en C₁

- Chlorure de méthyle (CH₃Cl) peut être préparé avec le méthanol:



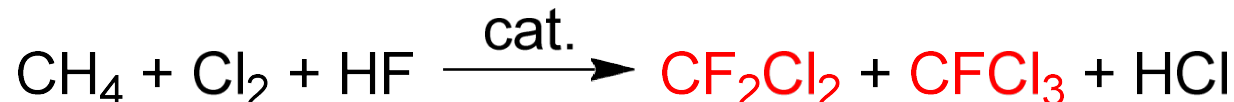
- Chlorométhane sont utilisés comme solvants en chimie organique; ils sont sécuritaires en vertu de leur non-inflammabilité
- Préparation des CFC...

❖ Chlorofluorométhane (CFC)

- Obtenus par substitution nucléophile, réaction catalytique (SbF₅) en phase gazeuse ou liquide à 150-100C, 5-2bar:



- Procédé Montedison exploité en Italie 1, (1969) étape à partir du CH₄:

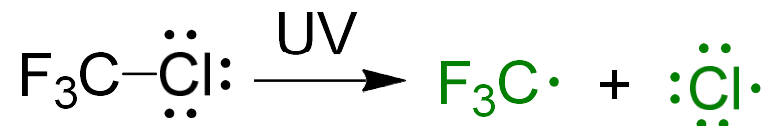


- Les CFC sont utilisés comme réfrigérants et propulseurs dans les aérosols
) non-combustibles, non-toxiques, attaque l'ozone(!)

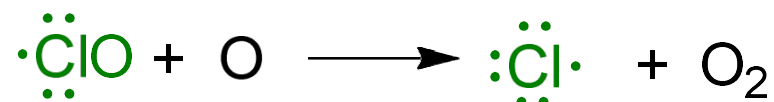
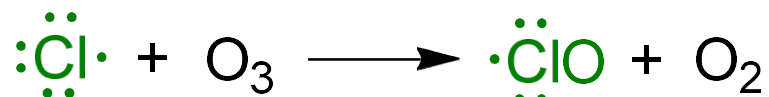
.2.1 Composés en C₁

- Les CFC forment des radicaux en présence de rayons UV qui détruisent l'ozone atmosphérique

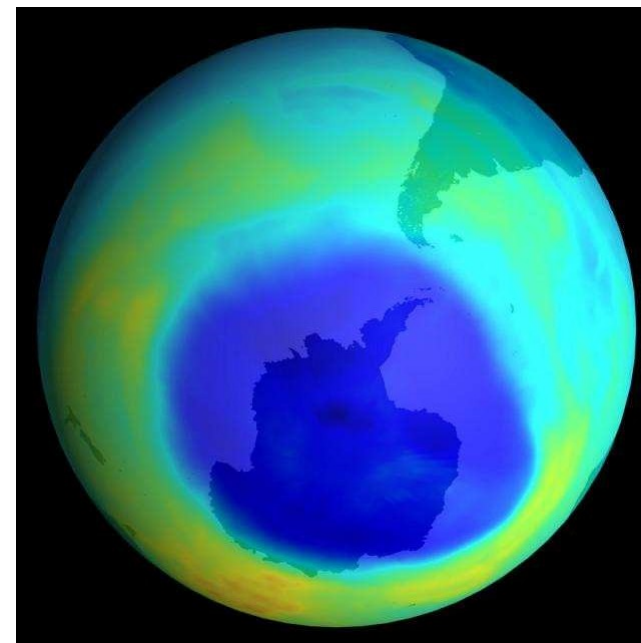
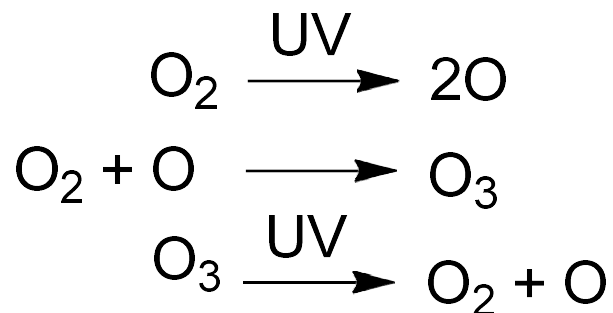
Etape d'amorçage



Etape de propagation

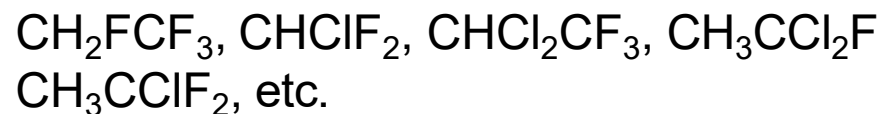


Interconversion de l'ozone en oxygène



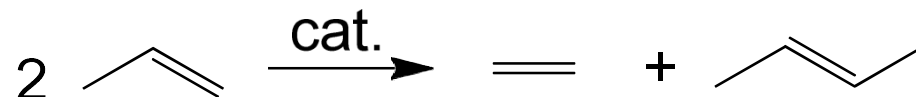
concentrations d'O₃ en
Antarctique en 1996

- Substituts des CFC:

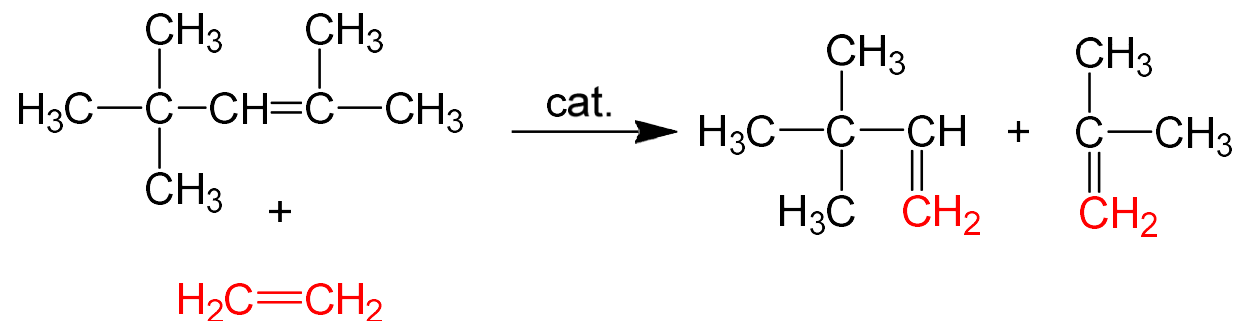


.2.2 Métathèse des Oléfines

- Echange réversible des groupements alkylidènes entre deux oléfines catalysé par un métal de transition.
- Exemple le plus simple:

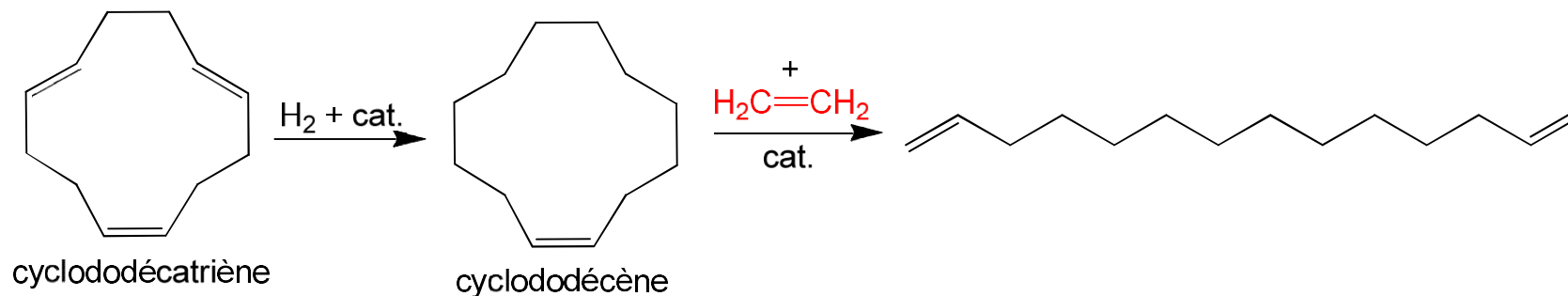


- Industriellement, la réaction de métathèse permet d'accroître la flexibilité des procédés de synthèse des oléfines.
- **Procédé Phillips**: fabrication du néohexène par action de l'éthylène sur le diisobutène



.2.2 Métathèse des Oléfines

- Procédé Shell: synthèse des α,ω -diènes par réaction de l'éthylène sur les cyclooléfines

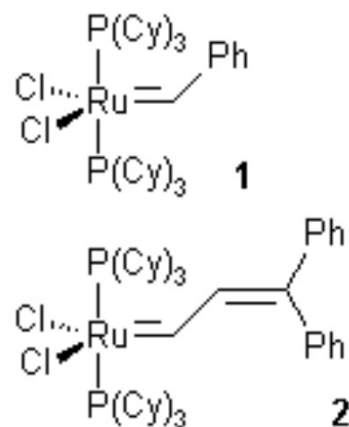


- Catalyseurs utilisés pour la métathèse:

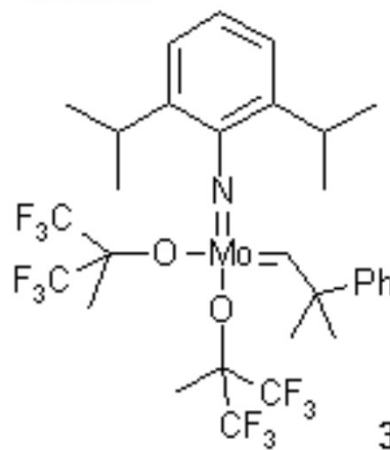


Robert Grubbs
prix Nobel (2005)

Grubbs



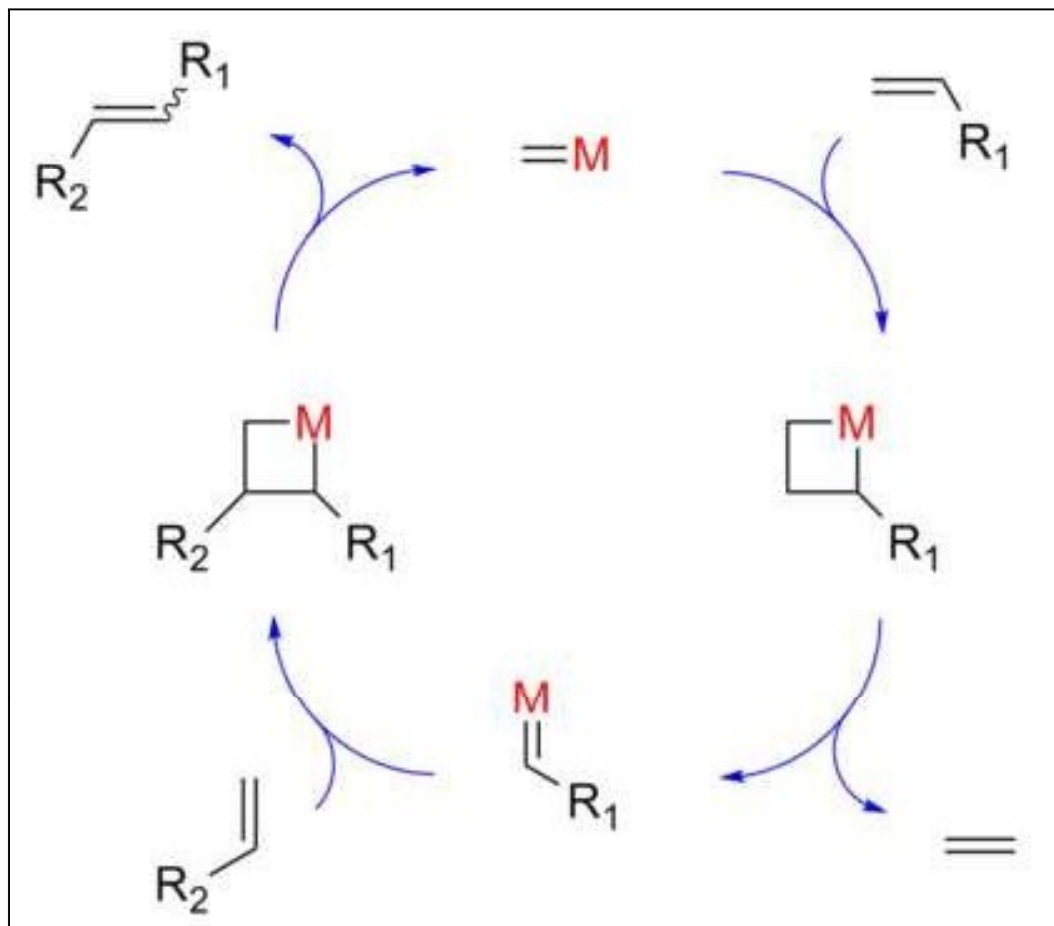
Schrock



Richard Schrock
prix Nobel (2005)

.2.2 Métathèse des Oléfines

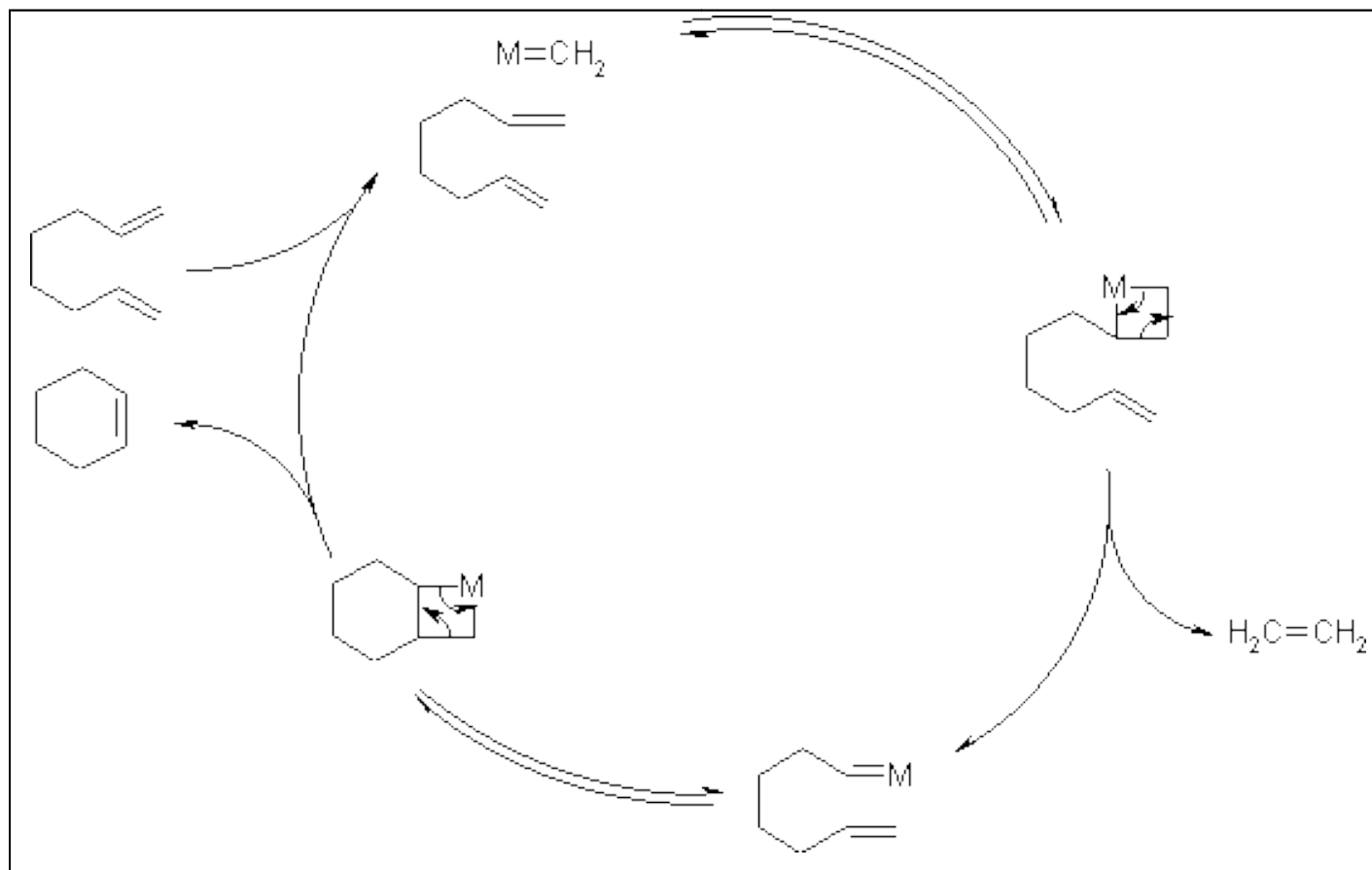
- Mécanisme de la « métathèse des alcènes »



CYCLE CATALYTIQUE

.2.2 Métathèse des Oléfines

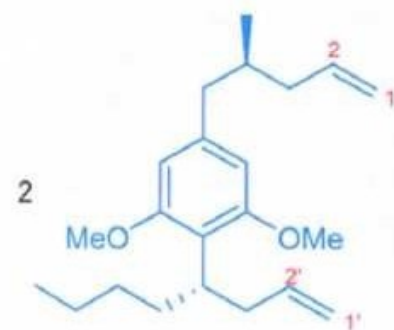
- Mécanisme de la »ring-closing metathesis« des alcènes



CYCLE CATALYTIQUE

Métathèse en Synthèse Totale

- Groupe de A. B. Smith lors de la synthèse de la **-(-)cylandrocyclophane F**
- Processus de dimérisation de deux unités phénoliques



1. RCM catalyst, benzene or DCM,
(48-72%)

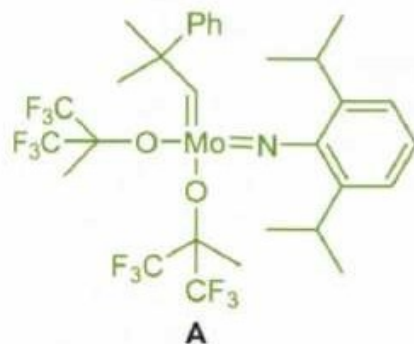
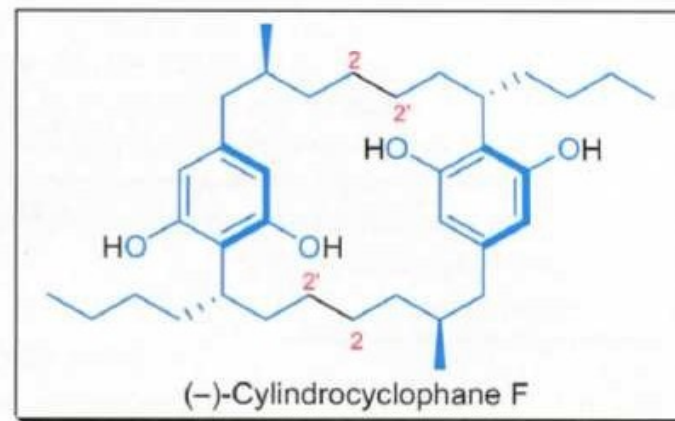
A (30 mol%), C₆H₆, 2h, 20 °C (72%)

B (15 mol%), DCM, 75h, 20 °C (61%)

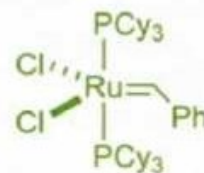
C (15 mol%), DCM, 4h, 40 °C (48%)

2. H₂ / Pd(C) (quantitative)

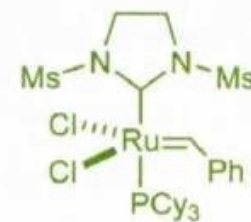
3. BBr₃, DCM (84% for 2 steps)



A
Schrock's catalyst



B
Grubb's catalyst

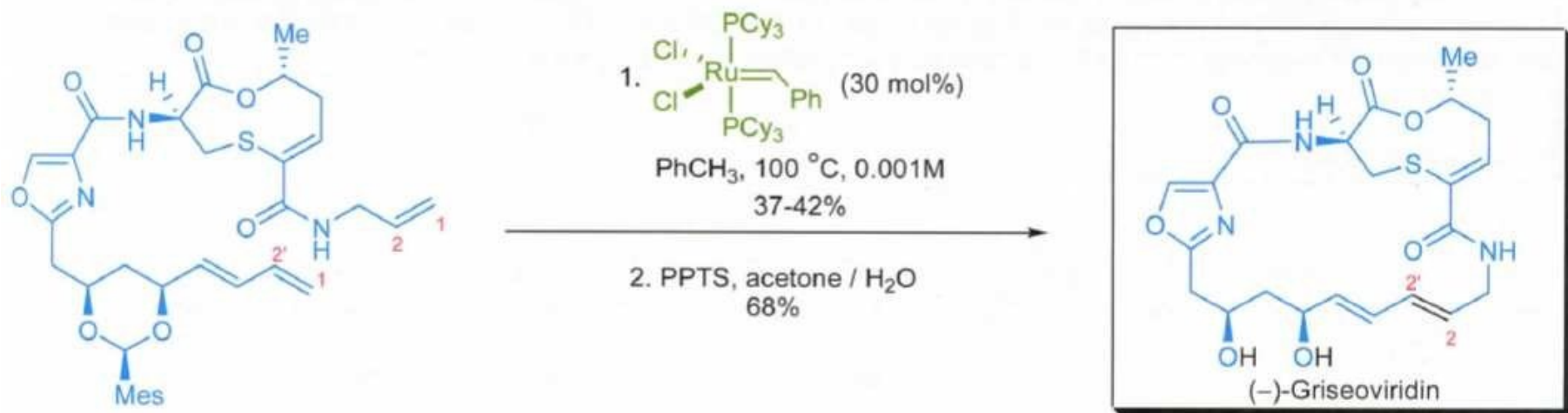


C
Grubb's modified
perhydroimidazolidine
catalyst

Smith, A. B. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, .5925-5937

»Ring-Closing Metathesis «en Synthèse Totale

- Synthèse de la (-)-griseoviridin, antibiotique de la famille des streptogramines isolés d'un micro-organismes du genre *Streptomyces*.
- Composés actifs contre les bactéries résistantes à la vancomycine.
- Formation hautement stéréosélective d'un macrocycle à 23membres



Dvorak, C. A. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* .1666-1664 ,39,2000