Chapitre IV :
Solvant moléculaire en Chimie Organique

Plan :

****

III- Rôle d'un solvant 2
1- **Phénomènes de solvatation 2**
2- **Milieu réactionnel : *rôle du solvant dans le mécanisme réactionnel* 3**
3- **Milieu biphasique : *catalyse par transfert de phase* 5**
4- **Solvant pour extraction liquide-liquide et purification 8**

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

Chapitre IV :
Solvant moléculaire en Chimie Organique

On s'intéresse dans ce paragraphe au ***rôle*** du solvant en chimie organique en revenant succinctement sur :

- les ***phénomènes de solvatation*** ;
- l'influence sur le ***déroulement*** d'une réaction et donc sur le mécanisme ***réactionnel*** ;
- les mélanges de solvants dans le cas de la ***catalyse par transfert de phase*** ;
- l'***extraction*** liquide-liquide, la ***recristallisation*** et la ***chromatographie*** sur couche mince ou sur colonne.

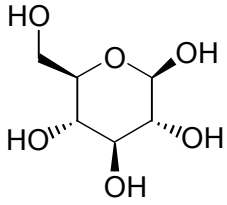
III- Rôle d'un solvant

1- Phénomènes de solvatation

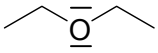
a- Choix du solvant

Une ***solution*** est obtenue par dissolution d'un composé chimique, le ***soluté***, dans un liquide, le ***solvant***.

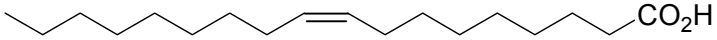
L'***eau*** dissout les sels ou ***solides ioniques***, des ***sucres*** comme le glucose $C_6H_{12}O_6$ mais pas de l'huile (par exemple l'acide oléique dont la chaîne alkyle à 18 atomes de carbone est présent de 55 % à 80 % dans l'huile d'olive). Le ***diéthyléther*** ou ***éthoxyéthane*** (famille des éthers-oxydes) est un ***solvant organique*** usuellement utilisé pour la ***synthèse magnésienne*** mais qui ne dissout pas les solides ioniques :



glucose



éthoxyéthane ou diéthyléther



acide oléique

Structures du glucose, du diéthyléther ou de l'acide oléique

La question du choix du solvant adapté à la ***dissolution*** d'un soluté se pose. ***Qualitativement***, la règle qui prédomine est :

« Les semblables dissolvent les semblables »

Ainsi un soluté ***polaire et protique*** tel que l'eau liquide est dissout dans un solvant lui-même ***polaire et protique*** tel que l'éthanol.

Un soluté ***apolaire et aprotique*** mais ***polarisable*** tel que le diiode solide sera dissout dans un solvant ***apolaire et aprotique*** mais ***polarisable*** tel que le benzène ou le tétrachlorométhane.

b- Interactions solvant-soluté

Les ***interactions intermoléculaires attractives*** solvant-soluté sont d'origine :

- ***électrostatique*** :
  - interactions de ***Van der Waals*** :
    - force électrostatique de ***Keesom*** : interactions attractives entre moments dipolaires permanents du solvant et du soluté polaires ;
    - ou force électrostatiques de ***Debye*** : interactions attractives entre moments dipolaires permanents et induits du solvant et du soluté, l'un étant polaire, l'autre polarisable ;

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

- ou force électrostatiques de ***London***: interactions attractives entre moments dipolaires induits et induitsdu solvant et du soluté polarisables ;
  - interactions coulombiennes dans le cas des solvants ioniques entre le solvant et un soluté ioniques.

- ***chimique*** :
  - ***liaison hydrogène*** entre un solvant ou un soluté protique ou protogène et le soluté ou le solvant lui-même protique ;
  - ***liaison de type acide/base de Lewis*** entre un solvant par exemple basique tel qu'un éther-oxyde et un soluté acide tel qu'un organomagnésien.

2- Milieu réactionnel : *rôle du solvant dans le mécanisme réactionnel*

Le ***solvant*** constitue le milieu réaction dans lequel une réaction chimique se déroule. Il permet ainsi de ***réunir*** dans la même phase, les réactifs et le catalyseur pour une catalyse homogène.

a- Solvants pour la mesure d'indice d'iode

Par exemple pour la détermination de l'***indice d'iode***, le solvant doit être capable de dissoudre un corps gras et des réactifs inorganiques tels que ICl.

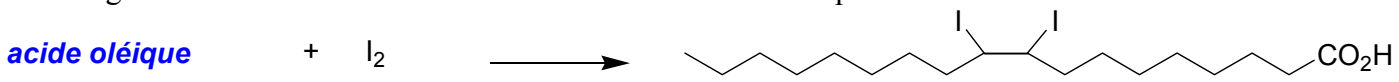
L'***indice d'iode*** représente le nombre grammes d'iode moléculaire absorbé par 100 grammes de corps gras. Cet indice donne une indication sur le degré d'insaturation du lipide étudié. La mesure de l'***indice d'iode*** est importante aussi bien dans le domaine agro-alimentaire que dans celui des biocarburants.

Les acides gras à ***chaîne saturée*** (pas de double liaison C=C) les plus courants sont l'acide palmitique qui comporte 16 carbones puis l'acide stéarique qui en comporte 18.

Les acides gras ***insaturés*** les plus courants possèdent 18 carbones. Sur des chaînes aussi longues, il est donc possible de rencontrer différentes liaisons doubles C=C, de configuration possible *Z* ou *E*, de nombre ainsi que de position variables.

Chaque double liaison peut être hydrogénée à l'aide de dihydrogène et d'un catalyseur (platine, palladium déposé sur charbon ou nickel de Raney). La réaction d'hydrogénation est à l'origine de la production des ***margarines***. Il est importer de noter que la consommation des huiles riches en acide gras saturé est reconnue selon plusieurs médecins comme dommageable pour la santé. Elle cause en effet des dépôts de cholestérol responsables du durcissement des artères.

Dans un autre domaine, des recherches menées chez Mercedes-Benz donnent à penser qu'un ***biodiesel*** dont l'indice d'iode est supérieur à 115 n'est pas acceptable en raison de dépôts de carbone excessifs produits lors de la combustion. Les esters méthyliques (ou éthyliques) de colza ou de soja ont respectivement un indice d'iode d'environ 97 et 133.
La méthode d'analyse quantitative utilisée pour déterminer la valeur de l'***indice d'iode*** est basée sur la réaction de dihalogénation d'un alcène se déroulant à l'obscurité afin d'empêcher la formation de carboradicaux :



Diiodation de l'acide oléique

Le réactif de Wijs couramment utilisé pour la mesure de l'***indice d'iode*** est du chlorure d'iode ICl en solution dans l'acide éthanoïque pur (ou communément dénommé acide acétique glacial). Le chlorure d'iode réagit de manière analogue au diiode moléculaire sur un alcène.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

Le chlorure d'iode ICl est préparé à partir de diiode moléculaire et de trichlorure d'iode ICl_3 dans l'acide éthanoïque. L'équation de la transformation chimique de formation du chlorure d'iode ICl est :

$$I_2 \quad + \quad ICl_3 \rightarrow \quad 3\ ICl$$

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction de rétro-dismutation ou médiamutation.

La réaction d'addition du chlorure d'iode ICl sur un alcène est rapide et totale. Il s'agit d'une ***trans-addition***, les deux atomes d'halogène s'additionnant sur chacune des faces de l'alcène et non sur une même face comme dans le cas d'une ***syn-addition***. La réaction est donc ***diastéréosélective*** mais ***non énantiosélective***.

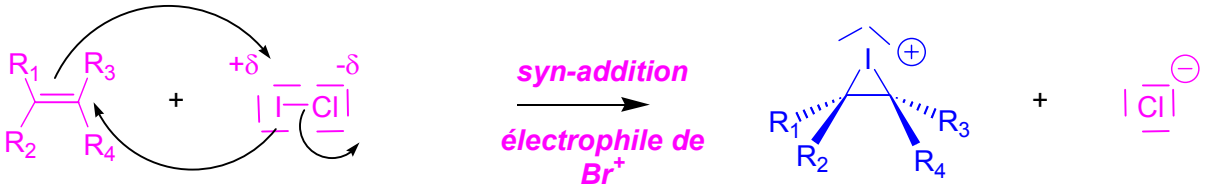
L'huile ou le biodiesel dont on souhaite mesurer l'***indice d'iode*** sont en solution dans le tétrachlorométhane ou le cyclohexane.
Le chlorure d'iode est introduit en excès. Le restant de chlorure d'iode est transformé en diiode moléculaire par de l'iodure de potassium KI en solution dans l'eau. Le diiode alors formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ en solution dans l'eau.

L'équivalence est détectée lors de la décoloration de la solution, accentuée, au voisinage de l'équivalence, par l'ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène (empois d'amidon mélangé à de l'urée).

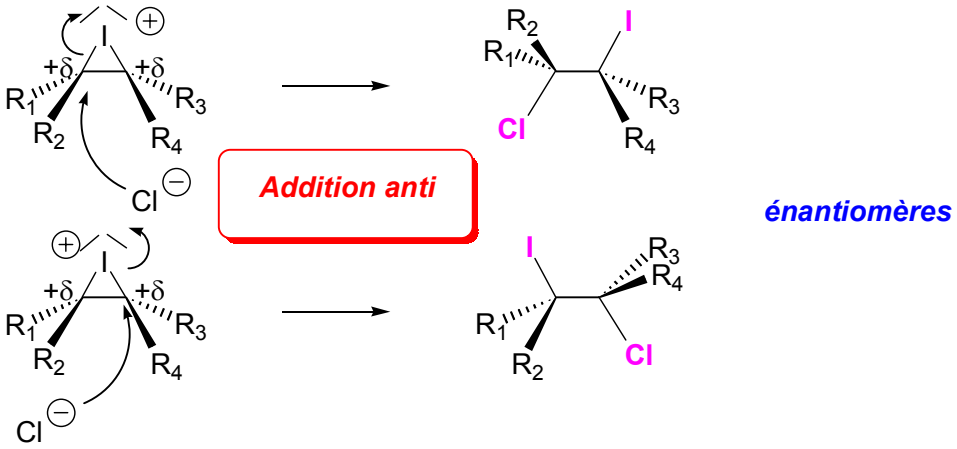
b- Solvatation des intermédiaires de réaction

Le mécanisme de la réaction de ***dihalogénation*** effectuée à l'obscurité (absence d'UV afin d'éviter la formation de carboradicaux et absence également d'initiateurs de radicaux favorisant leur formation) est par transformations successives ou par stades. Les intermédiaires de réaction sont ioniques :

- formation d'un ion ponté iodonium
- et formation d'un ion chlorure



Formation d'un ion ponté et d'ion halogénure



Addition anti (de type SN2) de l'ion chlorure sur l'ion ponté iodonium

Le solvant ***polaire et protique*** (acide éthanoïque) favorise la formation de ces intermédiaires de réaction ***ioniques***. En effet, un solvant polaire et protique solvate bien les ions. Entre le solvant et les ions, il se développe une interaction attractive électrostatique de type ion-dipôle. Entre l'anion et le solvant protique, il se

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.