

Correction G2E 2007 Chimie concours BCPST

CHIMIE ORGANIQUE

2 La catalyse en chimie organique.

2.1. La catalyse par transfert de phase.

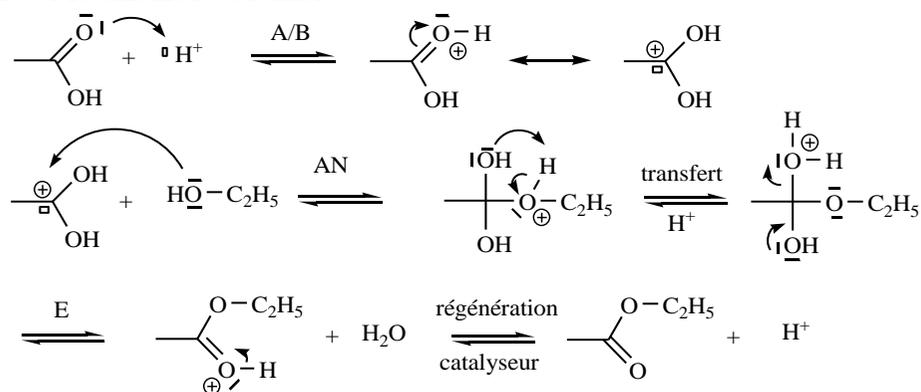
A. Estérification de l'acide malonique.

2.1.1. Réaction d'estérification.



2.1.2. Le déplacement d'équilibre est réalisé par la distillation du produit de la réaction.

2.1.3. Mécanisme réactionnel :



2.1.4. Technique du relargage : la phase organique est lavée avec une solution saturée en chlorure de sodium afin d'éliminer correctement les réactifs solubles dans l'eau sans perdre l'ester qui est peu soluble dans cette solution dont la force ionique est élevée.

2.1.5. Le carbonate de potassium permet d'éliminer les dernières traces d'eau avant la distillation. Il permet aussi de neutraliser l'acidité éventuellement restante.

2.1.6. Rendement de la réaction :

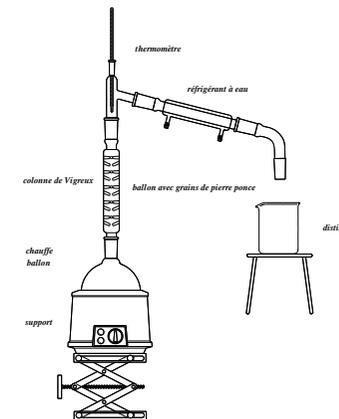
$$\text{Acide malonique} : n_1 = \frac{15,0}{104,1} = 0,144 \text{ mol}$$

$$\text{Ethanol} : n_2 = \frac{0,789 \cdot 10^3 \times 60 \cdot 10^{-6}}{46,1 \cdot 10^{-3}} = 1,03 \text{ mol}$$

$$\text{Ester} : n_3 = \frac{1,055 \cdot 10^3 \times 18,5 \cdot 10^{-6}}{160,2 \cdot 10^{-3}} = 0,123 \text{ mol}$$

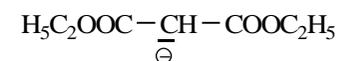
$$\text{Rendement} : \eta = \frac{n_3}{n_1} = 0,85$$

2.1.7. Il s'agit d'une distillation fractionnée :



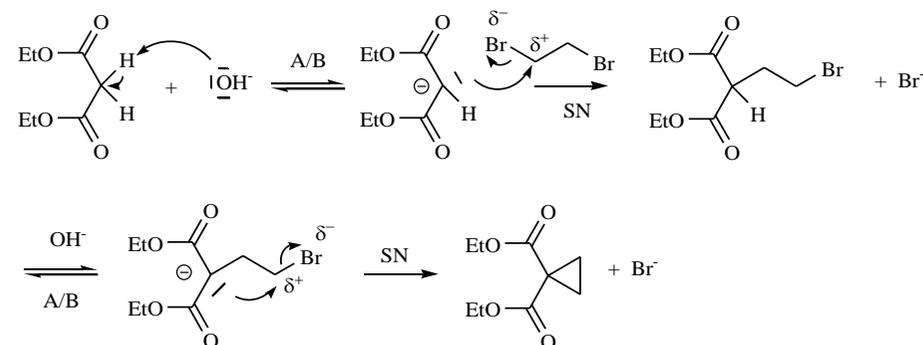
B. Synthèse de l'acide cyclopropanedicarboxylique.

2.1.8. La soude permet de capturer les protons acides situés sur le carbone 2 du malonate de diéyle.

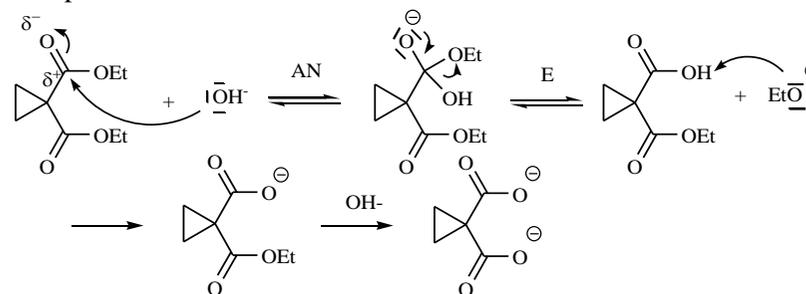


2.1.9. Mécanisme réactionnel :

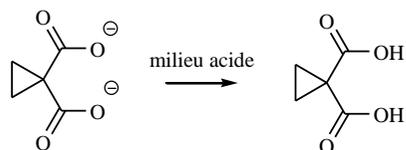
Etape de cyclisation :



Etape de saponification :



Etape de neutralisation :



2.1.10. L'agitation vigoureuse permet de mélanger plus efficacement les phases qui ne sont pas miscibles (phase aqueuse et phase organique). Les réactifs sont alors mis en présence plus facilement.

2.1.11. La capture du proton sur le carbone 2 de l'ester est rapide, alors que l'addition nucléophile de l'hydroxyde sur le carbonyle est lente. La saponification est donc réalisée après la fermeture du cycle.

2.1.12. La forme acide est insoluble dans l'eau, alors que la forme basique est soluble. On se place à un pH inférieur à 2 pour extraire complètement l'acide avec de l'éther diéthylique.

2.1.13. Rendement de la réaction :

$$\text{Malonate de diéthyle : } n_1 = \frac{6,0}{160,2} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{Rendement : } \eta = 0,75$$

$$\text{Acide cycopropanedicarboxylique : } n_2 = \frac{3,6}{130,1} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le rendement global de la synthèse correspond au produit des deux rendements intermédiaires : $\eta = 0,88 \times 0,75 = 0,66$.

C. Catalyse par transfert de phase.

2.1.14. Avant l'ajout de catalyseur :

Phase organique : rien

Phase aqueuse : MnO_4^- , K^+

2.1.15. Les ions chlorure peuvent être échangés par les ions permanganate.

2.1.16. En phase organique, les ions permanganate sont associés à l'ion ammonium. On observe la coloration de la phase organique.

2.1.17. La catalyseur permet de réaliser le transfert de l'ion permanganate de la phase aqueuse vers la phase organique. Associé à l'ion ammonium, le permanganate est alors soluble dans la phase organique.

2.1.18. Le catalyseur de transfert de phase permet de faire passer les ions hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique où se trouve l'ester. Les réactifs sont alors en présence et la capture du proton peut être réalisée.

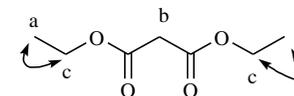
D. spectroscopie.

2.1.19. Spectre RMN du malonate de diéthyle.

Ha : triplet 1,30 ppm, intégration 6.

Hb : singulet 3,21 ppm, intégration 2.

Hc : quadruplet 4,12 ppm, intégration 4.



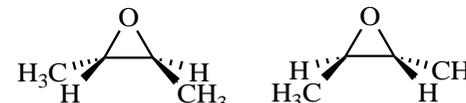
Les protons a et c sont couplés scalairement. La règle des n+1 permet de retrouver la multiplicité des signaux. Hc est particulièrement déblindé par la présence à proximité de l'oxygène.

2.2. Epoxydation de Sharpless.

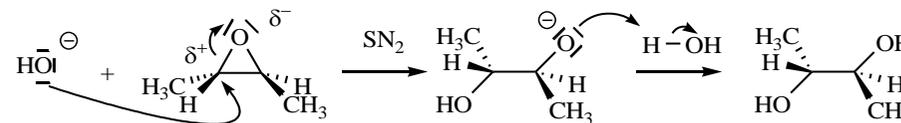
A. Synthèse d'un époxyde à partir d'un alcène.

2.2.1. Traitement par l'acide métachloroperbenzoïque dans le dichlorométhane.

2.2.2. Formation de deux énantiomères :



2.2.3. Ouverture de l'époxyde en milieu basique : $\text{S}_{\text{N}}2$.

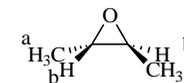


2.2.4. En milieu acide, la protonation de l'époxyde provoque l'ouverture du cycle et la formation d'un carbocation. Le mécanisme est alors une $\text{S}_{\text{N}}1$, non stéréosélective.

2.2.5. RMN du proton : On observe deux signaux.

Ha : doublet, 6 protons

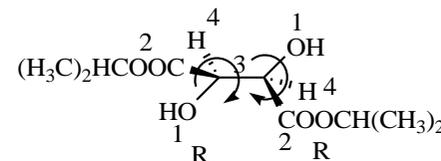
Hb : doublet de quadruplets, 2 protons



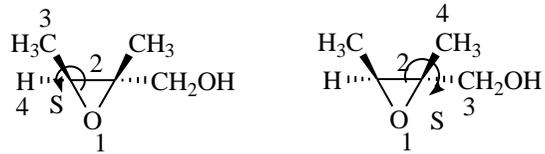
B Réaction de Sharpless :

2.2.6. (+) la molécule est dextrogyre. (-) la molécule est lévogyre.

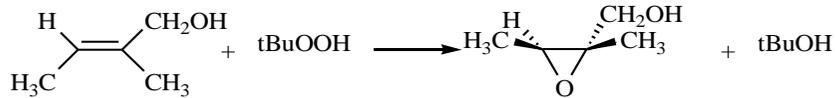
2.2.7.



2.2.8.



2.2.9. L'oxydant est le peroxyalcool tBuOOH.

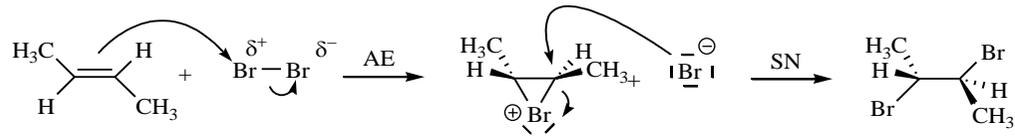


2.2.10. En absence de catalyseur, on obtiendrait un mélange de deux énantiomères.

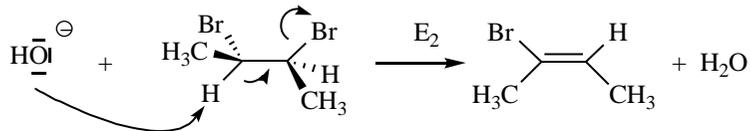
2.2.11. L'intérêt est d'avoir une réaction stéréosélective avec un bon excès énantiomérique.

C. Préparation du réactif de Sharpless.

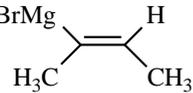
2.2.12. Pour obtenir l'isomère méso, on doit partir du E-but-2-ène.



2.2.13. Nous sommes dans les conditions d'une réaction d'élimination : E₂.



2.2.14. On obtient un organomagnésien vinylique :



2.2.15. Addition nucléophile sur le méthanal.

