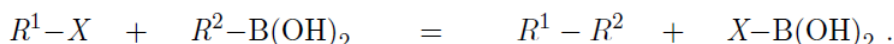


DM 06 : Chimie organique – Diagrammes binaires

A rendre le mardi 3/01/2017

I) Réaction de Suzuki

La réaction de couplage de SUZUKI est l'une des réactions les plus utilisées en chimie de synthèse pour la formation de liaisons C-C. Depuis sa découverte en 1979, de nombreuses variantes ont été proposées, tant du point de vue des réactifs utilisés que des catalyseurs. Dans la suite, on étudiera uniquement l'un des cas de figure les plus courants, dans lequel un acide boronique réagit avec un dérivé halogéné, selon le bilan suivant :



Plus spécifiquement, on considère le cas où le composé noté R^1-X correspond à un dérivé halogéné aromatique, et où $R^2-B(OH)_2$ est un acide arylboronique. On s'intéressera au mécanisme de cette réaction catalysée par un complexe de palladium et à certaines de ses applications en synthèse organique.

Présentation du cycle catalytique

Une représentation simplifiée du cycle catalytique de la réaction de SUZUKI est donnée figure 13 :

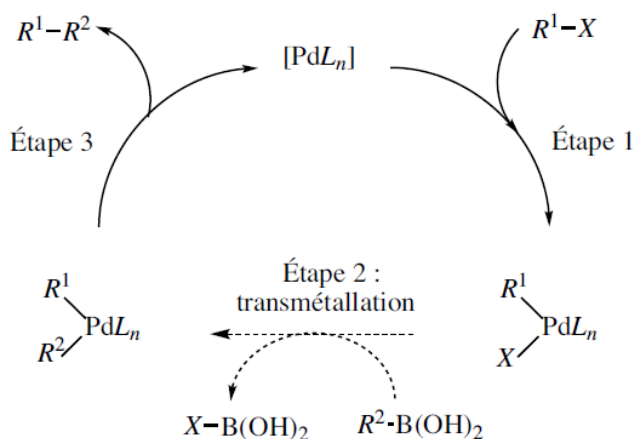


FIGURE 13 – Cycle catalytique simplifié de la réaction de couplage de SUZUKI

Q. 65. Identifier la nature des étapes 1 et 3, en justifiant la réponse.

Catalyseur au Palladium

L'espèce notée « $[PdL_n]$ » est souvent générée *in situ* à partir d'un précurseur de Pd commercial.

Q. 66. En considérant que les ligands L sont des ligands triphénylphosphine (PPh_3), et que le numéro atomique du palladium est 46, proposer une (des) valeur(s) *a priori* possible(s) de n , et préciser le degré d'oxydation du palladium dans chacun des trois complexes représentés sur le cycle catalytique.

Q. 67. Deux des précurseurs de complexes de palladium couramment utilisés dans le couplage de SUZUKI sont les complexes $Pd(OAc)_2$ et $Pd_2(dba)_3$. Proposer une équation générale pour la formation d'une espèce de type « $[PdL_n]$ », en partant du précurseur $Pd(OAc)_2$, d'un excès de PPh_3 , et d'eau.

Note : $Ac-$: CH_3-CO- ; dba = dibenzylideneacétone : $(C_6H_5-CH=CH)_2CO$.

Études autour des étapes 1 et 3

Q. 68. Commenter les résultats expérimentaux regroupés tableau 5. Quelles sont les conséquences qu'on peut en tirer concernant l'utilisation du couplage de SUZUKI ?

Réaction étudiée :			
$R^1 - X + Pd(PPh_3)_4 = R^1PdX(PPh_3)_n + (4 - n) PPh_3$			
Solvant : C_6H_6 ; durée de réaction : 1 nuit			
R^1	X	Température de réaction	Rendement (%)
<i>Ph</i>	F	135 °C	0
<i>Ph</i>	Cl	135 °C	0
<i>Ph</i>	Br	80 °C	80
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	F	135 °C	0
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Cl	80 °C	86
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	I	25 °C	90

TABLEAU 5 – Données expérimentales sur la réactivité de dérivés halogénés vis-à-vis de complexes de Pd

II) Synthèses organiques de molécules marquées au carbone 14

La source de carbone 14 utilisé est le carbonate de baryum BaC^*O_3 . Le carbone 14 est noté C^* .

1) On désire obtenir le dioxyde de carbone C^*O_2 à partir de BaC^*O_3 . Proposer une méthode pour obtenir simplement le dioxyde de carbone à partir du carbonate de baryum.

2) On transforme le dioxyde de carbone en méthanol C^*H_3OH . Proposer une synthèse de l'acide éthanoïque C^*H_3COOH à partir du méthanol marqué et de tous les réactifs souhaitables.

3) Soit **A** l'éthanoate d'éthyle marqué $C^*H_3COOC_2H_5$. Le spectre RMN du proton de l'éthanoate d'éthyle marqué présente :

- un triplet d'intensité relative 3 à 1,25 ppm
- un singulet d'intensité relative 3 à 2,04 ppm
- un quadruplet d'intensité relative 2 à 4,13 ppm

Justifier clairement ces trois signaux.

4) **A** présente un H acide, justifier cela et indiquer l'hydrogène concerné.

5) Montrer que le dioxyde de carbone est un électrophile.

6) On traite **A**, mole à mole, par une base très forte puis par du dioxyde de carbone non marqué. Soit **B** le corps organique isolé en milieu acide. **B** est traité par de l'éthanol en milieu acide. On peut alors isoler **C** dont le spectre RMN présente les signaux suivants :

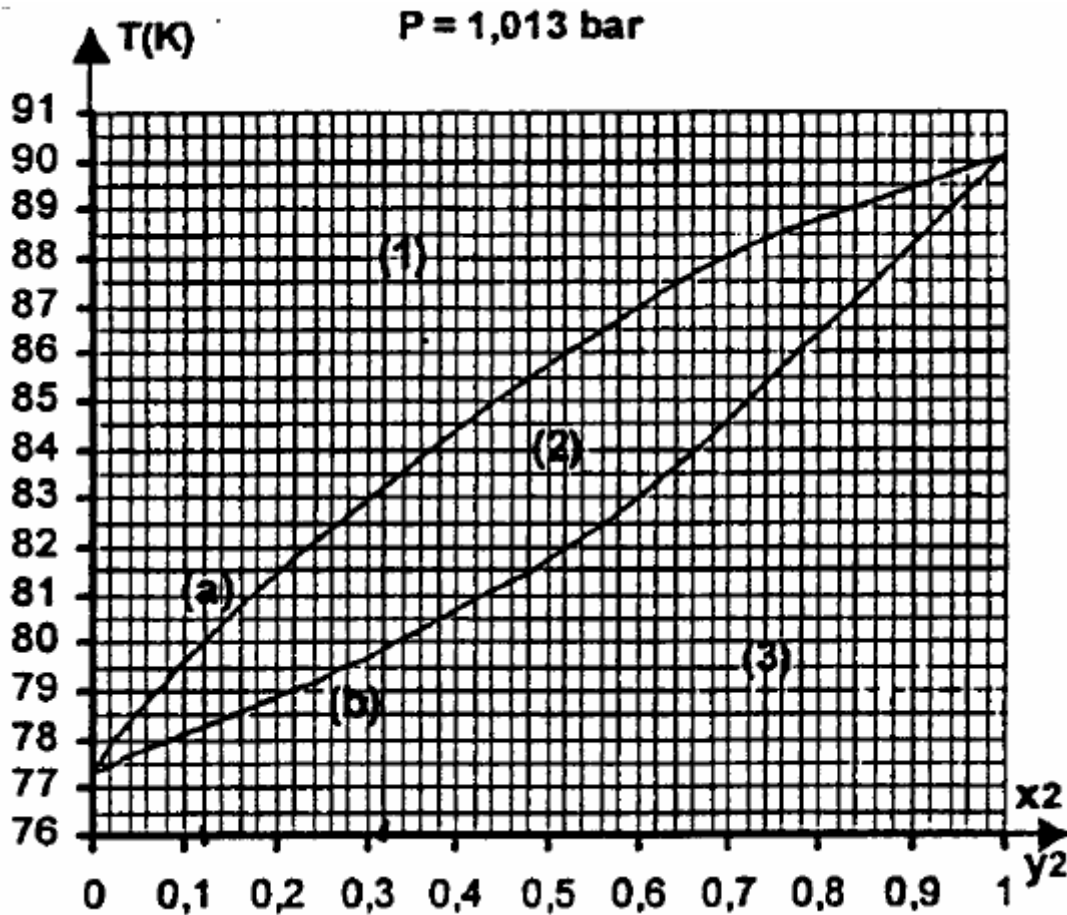
- un triplet d'intensité relative 3 à 1,3 ppm
- un singulet d'intensité relative 1 à 3,35 ppm
- un quadruplet d'intensité relative 2 à 4,22 ppm

Représenter le composé **C** et le nommer.

III) Alimentation d'une pile à combustible en dioxygène

Les piles à combustible sont des applications très spécifiques qui nécessitent du dioxygène de pureté industrielle obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide.

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du diazote (noté 1) et du dioxygène (noté 2) est donné ci-après. La composition est exprimée en fraction molaire de dioxygène : x_2 pour la phase liquide et y_2 pour la phase gazeuse.



1.1) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3).

1.2) Nommer les courbes (a) et (b).

2) On refroidit de l'air sous la pression constante $P = 1,013 \text{ bar}$. On considérera que l'air est constitué à 20% en dioxygène et 80% en diazote.

2.1) A quelle température apparaît la première goutte de liquide ? Quelle est la composition de cette première goutte de liquide ?

2.2) A quelle température s'achève la liquéfaction ? Quelle est la composition de la dernière bulle de vapeur ?

2.3) Sous la pression $P = 1,013 \text{ bar}$, on refroidit 5 moles d'air à la température $T = 80\text{K}$. Calculer les quantités de matière n^V et n^L de vapeur et de liquide en équilibre à cette température. Calculer la quantité de matière n_1^V de diazote gazeux présent dans ce système.

2.4) On réalise , sous $P = 1,013 \text{ bar}$, la distillation fractionnée d'air liquide. Indiquer la nature du distillat et du résidu. Faire un schéma annoté du montage de distillation.