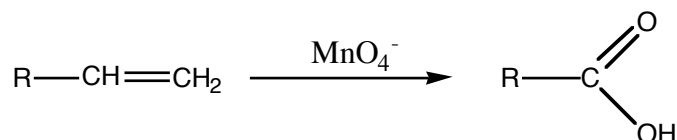


# CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

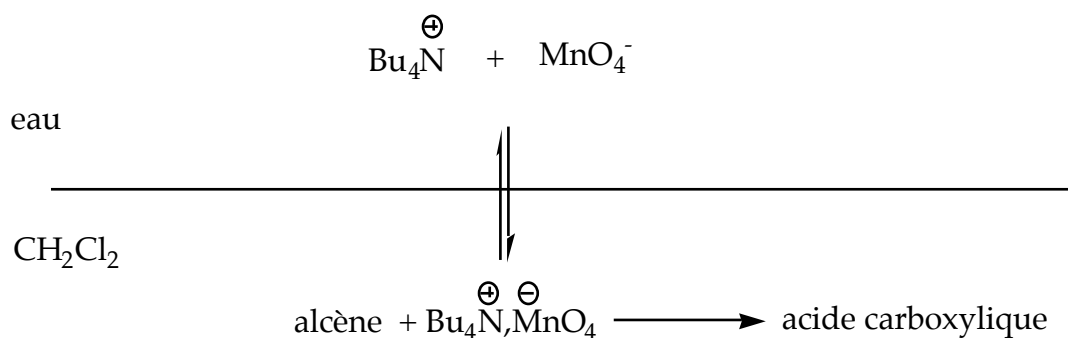
## Oxydation d'un alcène terminal

### 1) Principe



Équilibrer cette réaction sachant qu'il se forme du dioxyde de manganèse.

Si cette réaction apparaît facile sur le papier, il en va tout autrement dans la réalité : le permanganate est soluble dans l'eau alors que l'alcène est soluble dans des solvants peu polaires non miscibles à l'eau : les deux corps ne peuvent donc pas entrer en contact et la réaction ne peut pas se faire. Il est donc nécessaire de "transporter" l'un des réactifs dans l'autre phase ; cette méthode s'appelle un transfert de phase. Le transporteur généralement utilisé est un halogénure d'ammonium quaternaire ; nous prendrons dans l'exemple ci-dessous le chlorure de tétrabutylammonium :



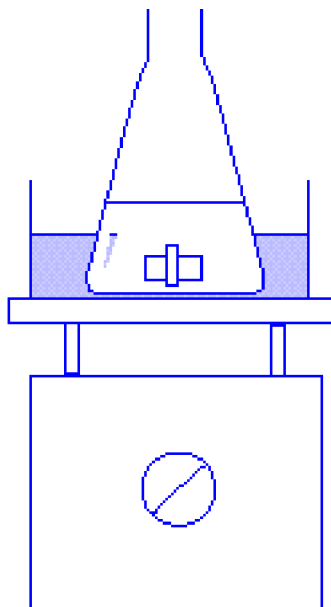
En fait, nous utiliserons dans ce TP, l'adogen 464 qui est un chlorure de trialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) méthylammonium.

Commencer par réaliser l'expérience décrite ci-dessous et l'interpréter. Dans un tube à essais, introduire quelques mL d'eau et quelques mL de dichlorométhane. Ajouter alors un petit grain de permanganate. Bien agiter. Qu'observez-vous ?

On ajoute alors au contenu du tube à essai un peu d'adogen 464. On agite vigoureusement. Qu'observe-t-on ?

## 2) Mode opératoire

Dans un erlen de 500 mL on introduit 0,04 mol. de styrène, 150 mL d'eau distillée, 4 mL d'acide acétique, 30 mL d'acide sulfurique à 50%, 1 g d'adogen 464 et 150 mL de dichlorométhane.



Ajouter alors, tout en agitant, 0,134 mol. de permanganate de potassium, à raison de 1 g toutes les minutes. La température ne doit pas dépasser 30°C. C'est la raison pour laquelle on plonge l'erlen dans un bain d'eau froide (l'eau du robinet suffit).

Une fois que tout le permanganate a été ajouté, on chauffe très doucement au bain marie jusqu'à disparition de la couleur pourpre. Cette observation est d'ailleurs difficile à faire à cause de la couleur brune du contenu de l'erlen.

Vérifier l'acidité de la solution au papier pH. Ajouter au besoin de l'acide sulfurique à 50%.

Refroidir au bain de glace pendant quelques minutes. On réduit ensuite le précipité de  $\text{MnO}_2$  en ajoutant (sous la hotte !) du disulfite de sodium solide  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  jusqu'à décoloration. Vérifier le pH ; ajouter éventuellement de l'acide jusqu'à avoir un pH compris entre 1 et 2. Il se peut également que la majeure partie du dichlorométhane se soit évaporée : on obtient un précipité blanc d'acide benzoïque. Il faut alors rajouter du solvant jusqu'à obtenir la dissolution du précipité.

Verser le contenu de l'erlen dans une ampoule à décanter de 500 mL ; rincer l'erlen avec un peu de chlorure de méthylène, extraire la phase aqueuse avec 2x30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

L'ensemble des phases organiques est alors lavé avec 2x20 mL d'eau distillée.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, et le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif ; il est récupéré dans le récipient prévu à cet effet.

Recristalliser l'acide benzoïque dans de l'eau. Prendre le point de fusion.

### 3) Questions

Écrire la réaction mise en jeu.

Pourquoi est-il si important de vérifier que le pH est acide à la fin de la réaction ?

Pourquoi la température ne doit-elle pas dépasser 30°C ?

Pourquoi lave-t-on les phases avec 2 fois un certain volume plutôt qu'une seule fois avec un volume plus grand ?

Que donne le sulfate de sodium anhydre ? Connaissez-vous d'autres desséchants ?

Rechercher les données physiques et spectroscopiques des produits et réactifs. Pour les spectres RMN du styrène et de l'acide benzoïque, on s'attachera notamment à déterminer le nombre de groupes de protons équivalents ainsi que la multiplicité attendue des signaux.

Identifier le produit, calculer le rendement.

Mis en solution le disulfite donne de l'hydrogénosulfite qui réduit  $\text{MnO}_2$ .  
Écrire les réactions mises en jeu.