

TP n°11
COUPLAGE DE HECK

1. Principe

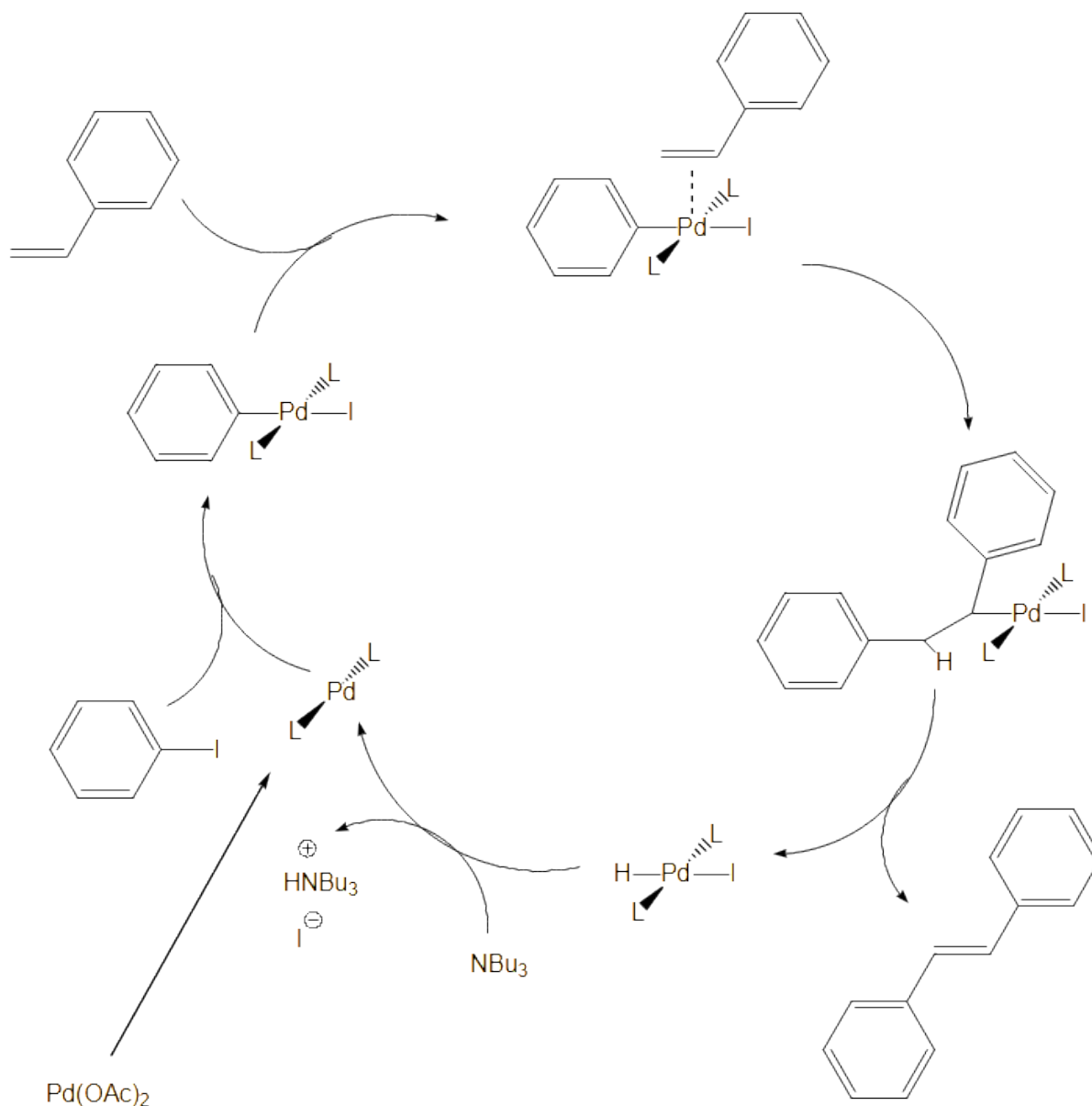
La réaction de Heck (USA, 1931-, Prix Nobel de Chimie 2010) permet de coupler des alcènes avec des dérivés halogénés aromatiques. Bien que découverte en 1968, son potentiel synthétique n'a commencé à être systématiquement exploité qu'à partir de 1980.

La réaction est catalysée par un complexe de palladium PdL_2 (Pd^0) où $L = NBU_3$ (tributylamine).

Le palladium est introduit sous forme d'acétate de palladium $Pd(OAc)_2$ (Pd^{II}).

Celui-ci est réduit à chaud par la tributylamine NBU_3 (qui est oxydée en oxyde de tributylamine $ONBU_3$).

Le cycle catalytique communément admis est le suivant :



$Pd : 5s^0 4d^{10}$

Q1 : Donner l'équation bilan de la réaction effectuée.

Q2 : Nommer les différentes étapes du cycle catalytique.

Q3 : Comment qualifie-t-on l'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$? Écrire l'équation bilan de formation de PdL_2 à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Calculer la quantité de matière du catalyseur, conclure.

2. Mode opératoire

2.1. La réaction

espèce	densité	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	M (g.mol ⁻¹)	solubilité
styrène Ph-CH=CH ₂	0,906	-31	145	104,15	éthanol : + eau : -
iodobenzène Ph-I	1,83	-29	188	204,01	eau : -
tributylamine NBU ₃	0,777	-70	216	185,35	éthanol : + eau : +/-
acétate de palladium Pd(OAc) ₂				224,49	éthanol : + eau : -
(E)-stilbène		123	307	180,25	éthanol froid : - éthanol chaud : + eau : - éther : ++
(Z)-stilbène	0,971	-5	141	180,25	éthanol : + eau : - éther : ++

- Dans un ballon monocol de 50 mL, introduire 35 mmol de styrène, 30 mmol d'iodobenzène, 30 mmol de tributylamine ainsi que l'acétate de palladium (25 mg prépesé dans un pilulier).
- Ajouter une olive aimantée et un réfrigérant.
- Chauffer le ballon à l'aide d'un bain d'huile (agitateur magnétique chauffant + cristalliseur contenant l'huile + thermomètre) avec précaution à 100-120°C (thermostat 3) pendant 1 h.
- À la fin du reflux, refroidir le ballon à l'aide d'un bain d'eau tout en mélangeant à la spatule pour éviter une prise en masse du solide.

Q4 : Calculer les volumes des réactifs à prélever. Indiquer la verrerie adaptée aux prélèvements.

2.2. Traitement du brut réactionnel

- Transvaser le solide dans un mortier et le réduire en poudre à l'aide d'un pilon.
- Filtrer le mélange réactionnel sur verre fritté. Utiliser des petits volumes d'éthanol glacé pour récupérer tout le solide.
- Laver le solide (avec 2 fois 10 mL d'éthanol glacé voire 3 fois pour récupérer un solide quasi-blanc).
- Bien essorer le solide en laissant l'aspiration en marche.
- Noter la masse m_1 de stilbène brut obtenu.

Q5 : Quel est le rôle des lavages à l'éthanol ? Pourquoi doit-il être glacé ?

2.3. Purification par recristallisation

- Placer une masse m_2 (environ 3 g) de stilbène dans un bicol de 100 mL.
- Placer une réserve d'éthanol dans l'ampoule de coulée et un réfrigérant.
- Introduire quelques mL d'éthanol.
- Ajouter au reflux de l'éthanol le minimum de solvant pour dissoudre le stilbène. Il reste des impuretés noires insolubles même à chaud (du palladium solide). Dans la littérature, il est mentionné que la solubilité du stilbène dans l'éthanol chaud est de $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Pour se débarrasser des impuretés insolubles, il faut réaliser une filtration à chaud. Sans laisser le mélange refroidir, le filtrer sur coton de verre en utilisant un entonnoir et un erlenmeyer de 100 mL préchauffés (à l'étuve à $70 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Laisser le solide recristalliser à l'air libre.
- Filtrer le solide et le placer le solide dans une boîte de Pétri (bien l'étaler et le réduire en poudre). Le sécher à l'étuve à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante (c'est à dire qu'il faut le peser à intervalles de temps réguliers jusqu'à ce que deux mesures soient identiques). Noter la masse m_3 .

Q6 : Expliquer le principe de la recristallisation.

2.4. Caractérisations

2.4.1. Température de fusion

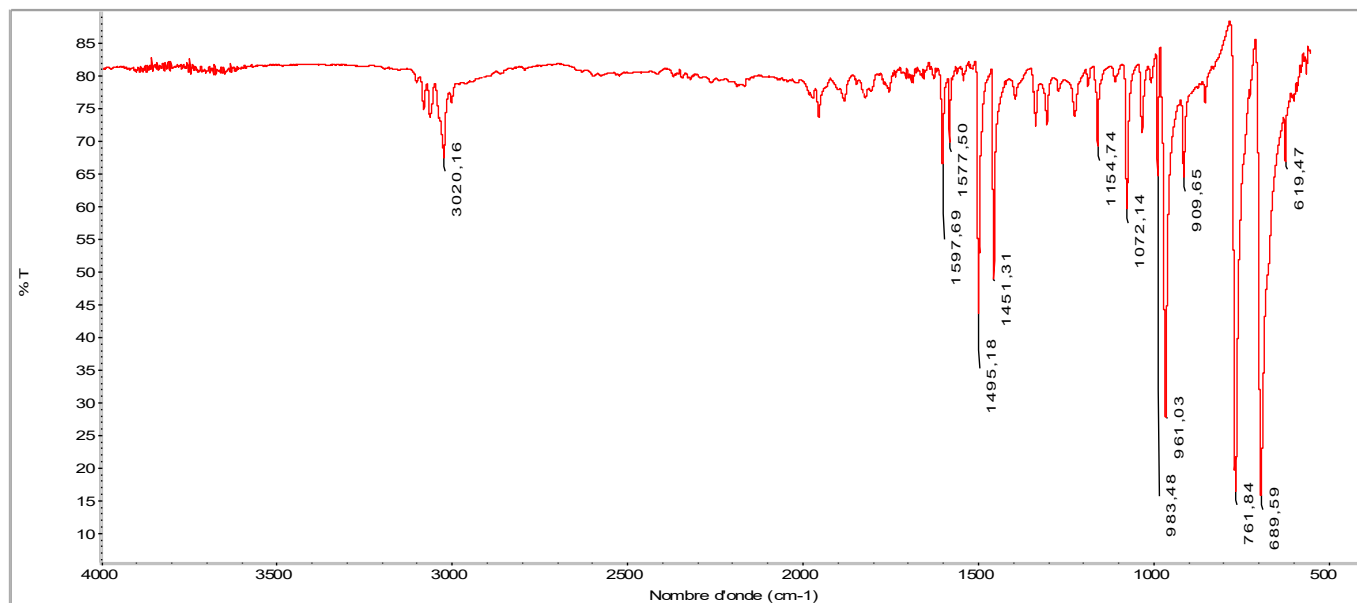
À l'aide du banc Kofler, prendre le point de fusion du produit brut puis du produit purifié.

Q7 : La purification était-elle nécessaire ? A-t-elle été efficace ? Peut-on conclure quant au produit formé ?

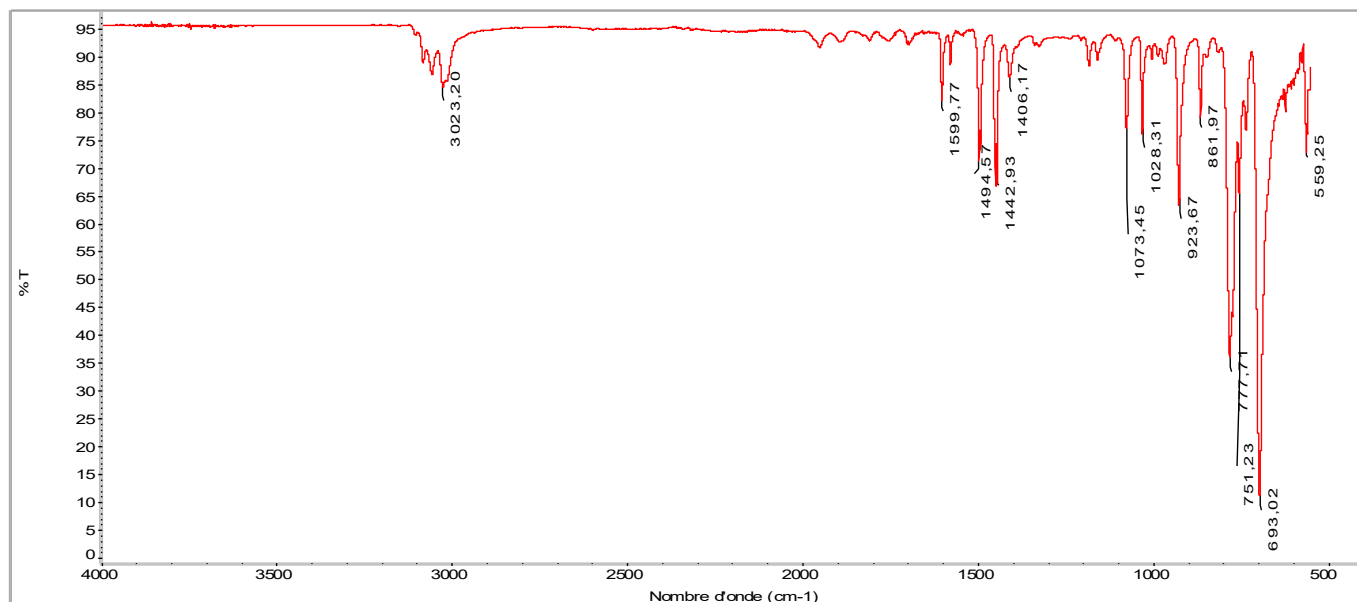
2.4.2. Spectres infra-rouge

Prendre le spectre infra-rouge du produit final.

Spectre IR du E-stilbène commercial



Spectre IR du Z-stilbène commercial



Q8 : D'après les spectres infrarouge et à l'aide de la table IR, peut-on distinguer les deux isomères ? Peut-on conclure quant au produit formé ?

2.4.3. Chromatographie sur couche mince

Phase stationnaire : SiO₂ F254 (silice + agent fluorescent à 254 nm)

Phase mobile : cyclohexane

Dépôts :

- A : stilbène brut (solution dans l'éther)
- B : stilbène purifié (solution dans l'éther)
- C : (E)-stilbène commercial (solution dans l'éther)
- D : (Z)-stilbène commercial (solution dans l'éther)

Révélation : lampe UV ($\lambda = 254$ nm)

Q9 : Commenter la plaque CCM.

2.5. Bilan

Q10 : Calculer le rendement de la réaction globale (en tenant compte des deux étapes : réaction et purification).

Q11 : Que dire de la sélectivité de la réaction ?