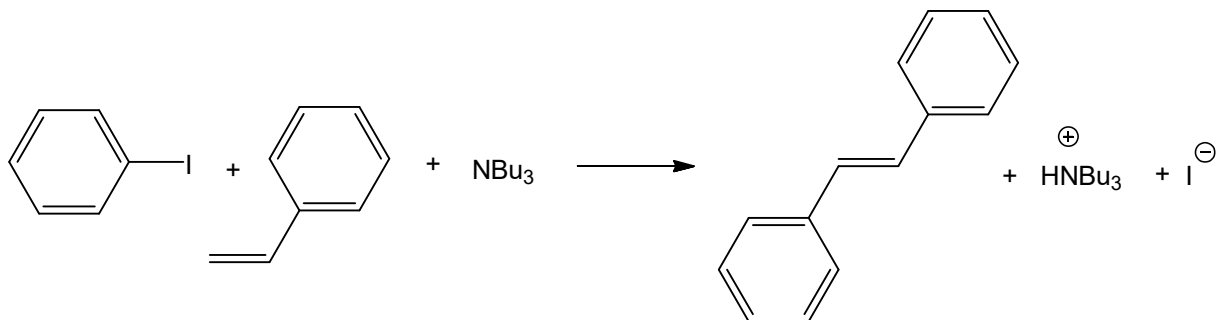
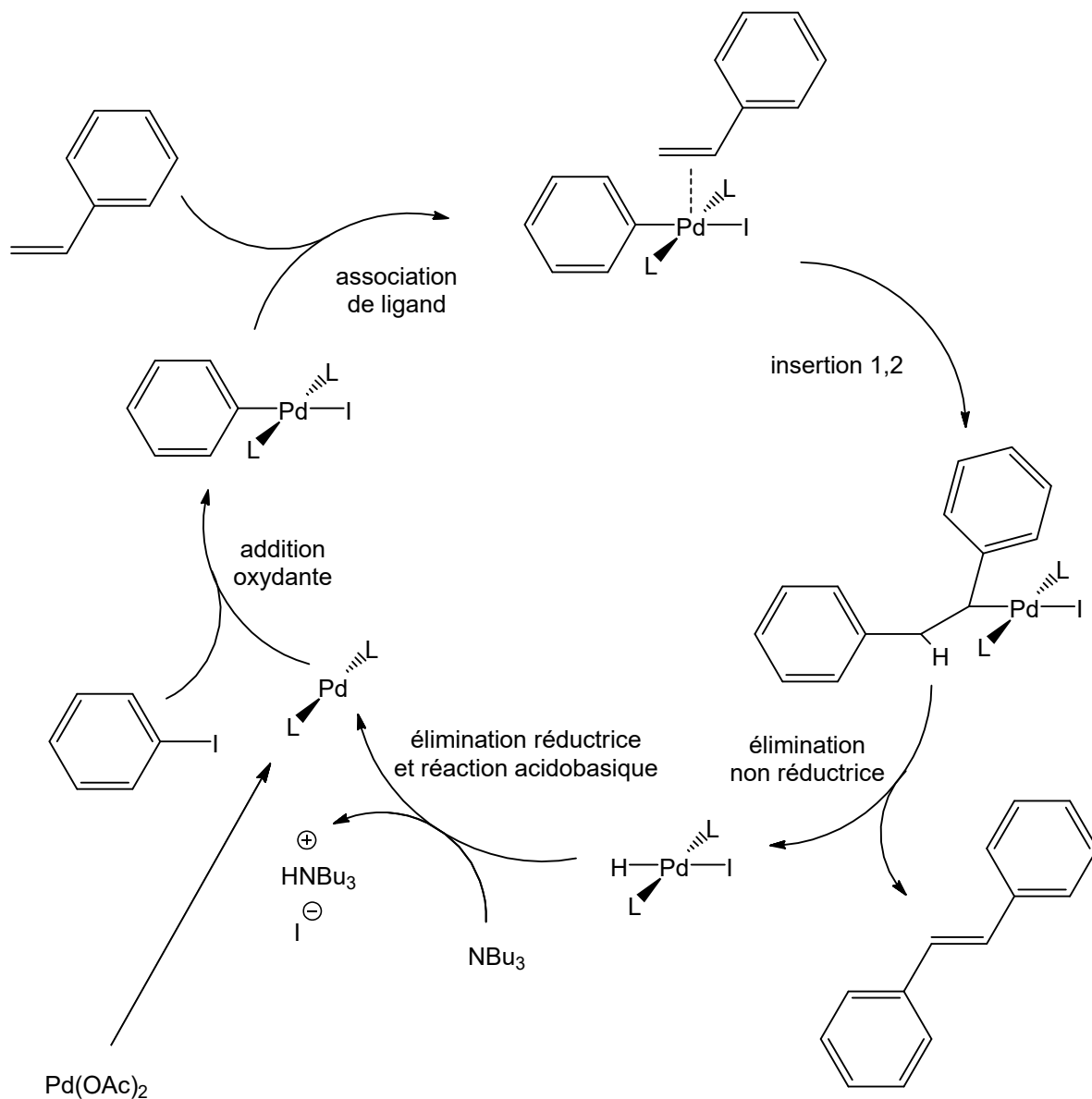


**TP n°11 – CORRECTION
 COUPLAGE DE HECK**

Q1 :

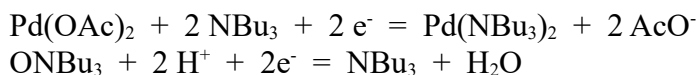


Q2 :

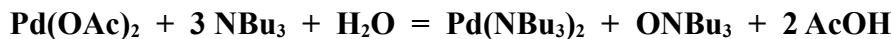


Q3 :

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est le **précurseur** du catalyseur PdL_2 .



soit le bilan :



$$n(\text{cata}) = m/M = 25 \cdot 10^{-3} / 224,49 = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On introduit **0,1 mmol de catalyseur** soit 300 fois moins que les réactifs. Il est bien présent en **quantité catalytique**.

Q4 :

$$n = m/M \text{ et } V = m/d$$

soit $V = nM/d$ (avec n en mol, M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et V en mL)

styrène : $V = 4,0 \text{ mL}$ utilisation de la pipette graduée de 5 mL

iodobenzène : $V = 3,3 \text{ mL}$ utilisation de la pipette graduée de 5 mL

tributylamine : $V = 7,2 \text{ mL}$ utilisation de la pipette graduée de 10 mL

Q5 :

Les lavages à l'éthanol **permettent d'entraîner les impuretés colorées** (complexes de Pd) ainsi que **les réactifs n'ayant pas réagi qui sont solubles dans l'éthanol**.

L'éthanol doit être glacé afin de ne pas solubiliser le stilbène lors des lavages. En effet, la solubilité diminue quand la température diminue ; travailler avec de l'éthanol à température ambiante solubiliserait du stilbène d'où une perte en rendement.

Rem : les lavages doivent aussi être menés rapidement pour la même raison.

Q6 :

La recristallisation d'un solide est une technique de **purification**.

Il faut trouver un solvant pour lequel le solide à purifier est **insoluble à froid et soluble à chaud**.

Le principe est d'ajouter le **minimum de solvant à chaud** qui solubilise la totalité du solide.

Ensuite, **on laisse refroidir** le mélange tout doucement.

Le solide étant insoluble à froid, il recristallise (car on est à la limite de solubilité du solide). En revanche, les impuretés restent en solution (car elles sont très diluées).

Le solide est séparé du solvant (et des impuretés) par simple **filtration**.

Rem :

- Si on ajoute trop de solvant alors du solide va rester en solution à froid car il ne sera pas à la limite de solubilité.
- Si on refroidit trop rapidement, le solide va recristalliser en emprisonnant du solvant.

Q7 :

La littérature donne $T_{\text{fus}} = 123^{\circ}\text{C}$ pour le E-stilbène et $T_{\text{fus}} = -5^{\circ}\text{C}$ pour le Z-stilbène.

Avant recristallisation, on mesure généralement une température de fusion **inférieure à 120°C** . Ceci montre que le solide est impur (la présence d'une impureté abaisse la température de fusion, cf binaire solides non miscibles). De plus, il est en général encore coloré.

Après recristallisation, on mesure une température de fusion de **$122-124^{\circ}\text{C}$** .

La purification a été efficace.

Le solide est le E-stilbène.



solide brut
mat, coloré en rose



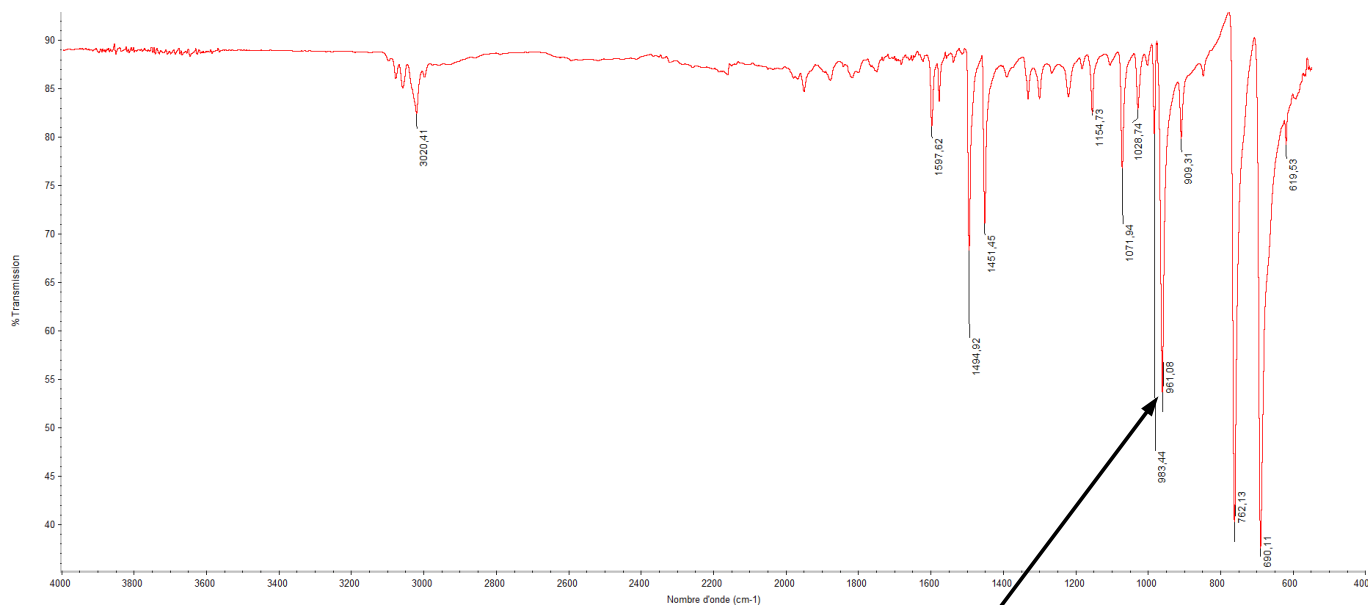
solide recristallisé
blanc, brillant, en forme d'aiguille

Q8 :

D'après les tables IR, on constate que les vibrations d'élongation C=C (aromatique) donnent en général 3 ou 4 bandes dans le domaine $1400-1600\text{ cm}^{-1}$, elles sont visibles dans les deux spectres.

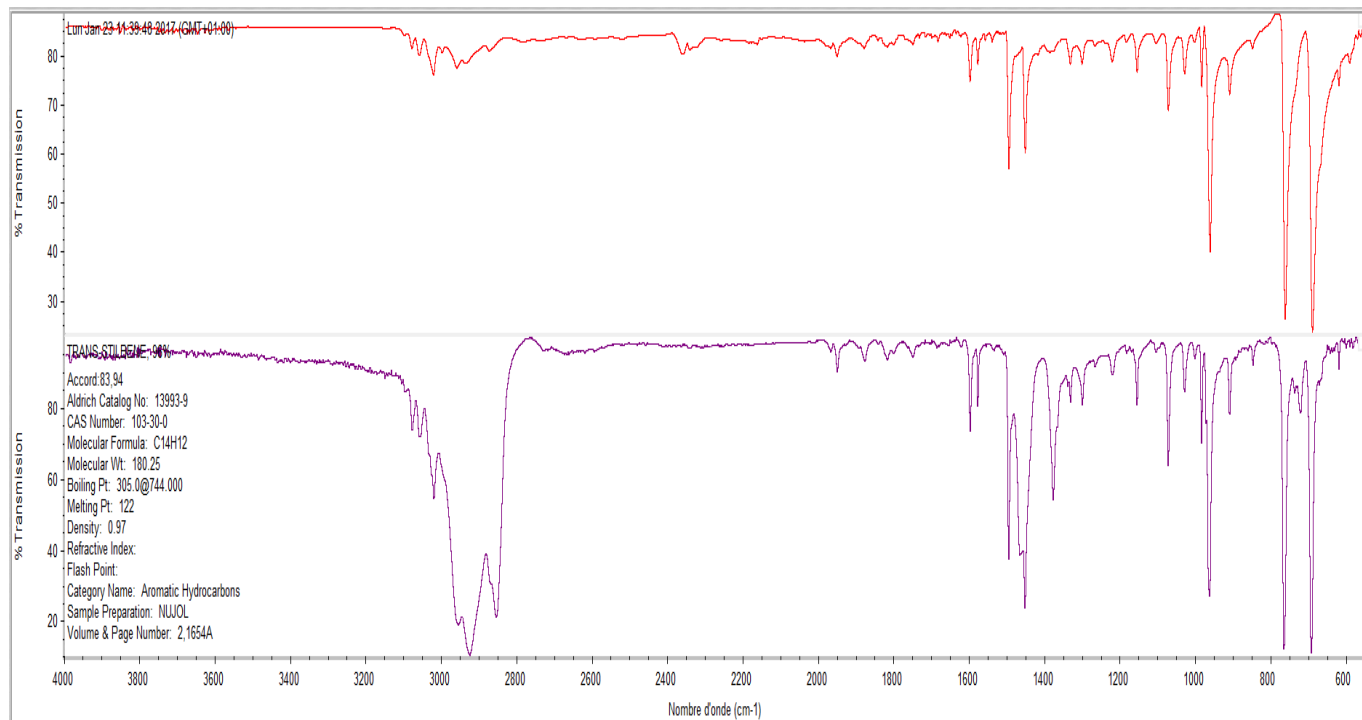
La déformation H-C=C-H pour l'isomère E donne une bande forte dans le domaine $960-970\text{ cm}^{-1}$; pour l'isomère Z une bande moyenne dans le domaine $670-730\text{ cm}^{-1}$.

Spectre IR du solide recristallisé



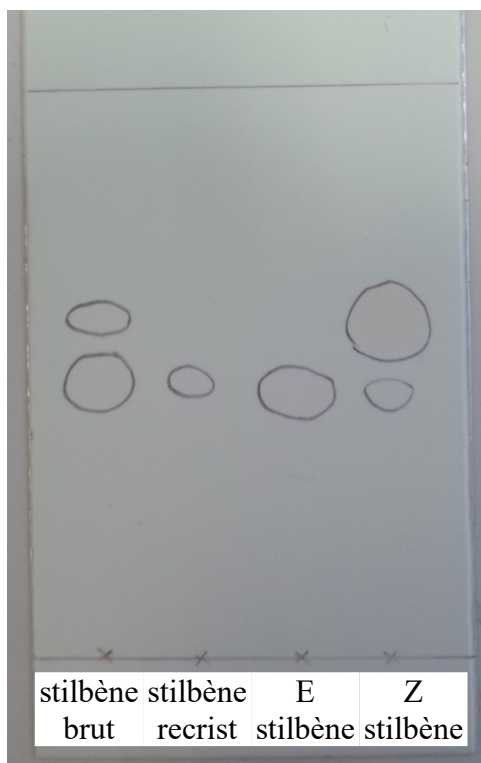
On observe une bande forte à 961 cm^{-1} caractéristique de l'isomère E.

Spectres IR du produit recristallisé (en haut), du E-stilbène de la base de données (en bas)



De plus, on constate que les empreintes digitales se superposent totalement avec l'isomère E. Ceci est la preuve que l'on a formé l'isomère E.

Q9 : Commenter la plaque CCM.



$$R_f(\text{E-stilbène}) = 4,1/8,9$$

$$R_f(\text{E-stilbène}) = 0,46$$

$$R_f(\text{Z-stilbène}) = 5,2/8,9$$

$$R_f(\text{Z-stilbène}) = 0,58$$

On constate que le produit brut contient les deux diastéréoisomères. La recristallisation permet de purifier le mélange pour ne donner que le E-stilbène.

Rem :

Le Z-stilbène commercial contient aussi du E. Sous l'action de la lumière (ou de la température), il est possible d'isomériser le E-stilbène.

L'équilibre Z-stilbène = E-stilbène existe et est en faveur de l'isomère E thermodynamiquement plus stable (moins de gêne stérique).

Il est donc nécessaire de conserver le Z-stilbène à l'abri de la lumière (bouteille brune) et à basse température (réfrigérateur).

Q10 :

Le réactif limitant est l'iodobenzène ($n = 30$ mmol).

Donc au maximum, $n(\text{stilbène})_{\text{max}} = 30$ mmol soit $m(\text{stilbène})_{\text{max}} = 5,41$ g.

Rendement de la réaction (sans purification)

On forme environ 5 g de stilbène.

$\text{rend}(\text{réaction}) = 5/5,41 = 0,92$ **92 % de rendement de réaction**

Rendement de la recristallisation

$\text{rend}(\text{recrist}) = m(\text{produit recrist})/m(\text{engagée})$

Pour 3 g engagés, on récupère environ 1,4 g de produit purifié

$\text{rend}(\text{recrist}) = 1,4/3 = 0,47$ **47 % de rendement de recristallisation**

Rendement global

$\text{rend}(\text{global}) = \text{rend}(\text{réaction}) \times \text{rend}(\text{recrist})$

$\text{rend}(\text{global}) = 0,92 \times 0,47 = 0,43$

Le rendement global de la réaction est d'environ 43 %.

Q11 :

On a montré (par IR, CCM, et T_f) que l'on forme le E-stilbène. La réaction est **diastéréosélective**.