

L2 Chimie

Module C4.2 EP2

Chimie organométallique

Julien Petrignet

Jérôme Thibonnet

Consignes générales

Avant d'arriver en salle de TP, vous devez avoir pris connaissance du fascicule et des manipulations que vous aurez à réaliser. L'enseignant vérifiera votre préparation qui sera prise en compte pour la notation du TP.

Vous devez apporter votre blouse. Le port de la **blouse** et des **lunettes de sécurité** est **obligatoire** durant la séance de TP.

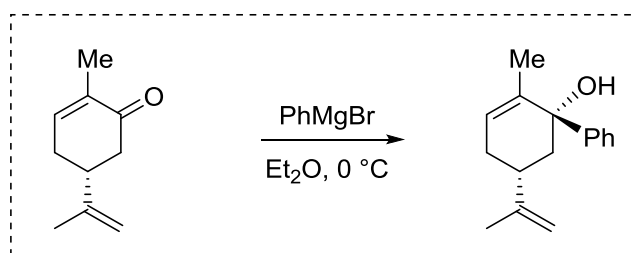
Vous travaillez **en binôme**. Un compte rendu global sera rendu par binôme à l'issue de la dernière séance de TP. Vous vous limiterez uniquement à répondre aux questions posées. Il est inutile de paraphraser le fascicule.

Les composés organométalliques sont des espèces extrêmement sensibles à l'eau qui peuvent parfois réagir violemment avec cette dernière. Toute la verrerie utilisée pour les réactions effectuées lors de ces 2 séances devra être préalablement séchées à l'étuve.

La notation des TP tiendra compte à la fois du compte rendu, du soin apporté aux manipulations et du comportement de chacun en salle de TP.

En fin de séance, vous devez avoir vérifié, avec l'enseignant ou le technicien, **la liste du matériel** qui vous a été fourni. En l'absence de vérification, vous serez pénalisés si le matériel est sale ou incomplet après votre départ. Aucun produit chimique ne doit joncher les paillasses. Essuyer et sécher ces dernières en utilisant de l'acétone au besoin. Cette consigne est particulièrement recommandée pour les abords des balances, des évaporateurs rotatifs et pour les hottes.

TP 1 : Attaque nucléophile du bromure de phénylmagnésium sur la (-)-carvone.



Questions préliminaires

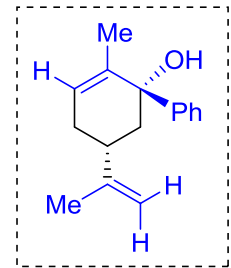
- 1- Ecrire le mécanisme réactionnel de l'addition du bromure de phénylmagnésium sur la (-)-carvone.
- 2- Ecrire un tableau avec tous les réactifs utilisés (mole, masse moléculaire, masse, volume densité).
- 3- Dessiner chaque stéréoisomère qui pourrait résulter de cette réaction et donner la configuration de tous les carbones asymétriques. Les composés que vous avez représentés sont-ils des énantiomères ou des diastéréoisomères.

Protocole expérimental

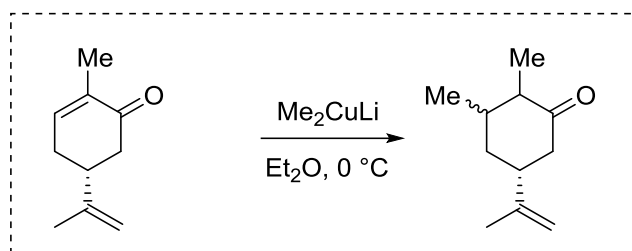
1. Sur un bicol de 50 mL fixer sur le col droit une colonne réfrigérante équipée d'un septum et d'une garde remplie de chlorure de calcium. Adapter sur le côté du bicol une ampoule de coulée.
2. Placer 0,500 g de tournures de magnésium dans le bicol avec 2,5 mL d'éther diéthylique anhydre et un monocristal d'iode.
3. Dans l'ampoule de coulée, ajoutez 1,20 mL de bromobenzène, suivi de 3,0 mL d'éther anhydre. Ouvrir le robinet et ajouter environ la moitié de cette solution.
4. A l'aide d'un bain d'eau tiède (du robinet), chauffer le contenu du ballon de manière à ce que le magnésien démarre et que l'éther diéthylique soit au reflux. Retirer le bain-marie et ajouter le reste de la solution de bromobenzène goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, laver les côtés de l'ampoule de coulée avec 3,0 mL d'éther diéthylique anhydre. Agiter le contenu du ballon à température ambiante jusqu'à ce que le reflux cesse, puis réchauffer à nouveau au bain-marie pendant 30 min.
5. Retirer le bain d'eau chaude et remplacez-le par un bain de glace ($0\text{ }^\circ\text{C}$). Placer dans l'ampoule de coulée 1,20 mL de (-) carvone suivi de 3,0 mL d'éther anhydre. Ouvrez le robinet et ajouter la solution à l'organomagnésien goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, avec robinet ouvert, laver les côtés de l'ampoule avec 3,0 mL supplémentaires d'éther diéthylique anhydre.
6. Après avoir agité pendant 30 min, hydrolyser la réaction à $0\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant 12,0 mL d'une solution à 10% de chlorure d'ammonium.
7. Transférer le contenu dans une ampoule à décantation et rajouter 30 mL d'éther diéthylique. Après décantation, extraire de nouveau la phase aqueuse par 2 x 15 mL d'éther diéthylique.
8. Laver successivement votre phase organique avec 50 mL d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis par 50 mL de saumure. Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium, filtrer sur coton dans un ballon propre et taré de 100 mL. Concentrer le contenu du ballon à l'aide d'un évaporateur rotatif.
9. Prendre le poids du ballon et effectuer un infra-rouge de votre brut réactionnel.

Questions

- 1- Calculer le rendement de cette réaction.
- 2- Interpréter l'infra-rouge entre 1000 et 4000 cm^{-1} .
- 3- Interpréter la RMN ^1H des protons en bleu indiqués sur la figure ci-contre.
- 4- Interpréter le spectre IR du produit obtenu.
- 5- En considérant votre réponse à la question préliminaire 3, votre réaction a-t-elle produit un unique stéréoisomère ou un mélange d'isomères. Expliquer votre raisonnement en utilisant les observations du spectre RMN ^1H .
- 6- Lorsque l'hydrolyse de réaction est réalisée avec de l'acide sulfurique à la place du chlorure d'ammonium à 10%, on observe la formation d'un produit différent. Le spectre RMN ^1H prédit est présenté en annexe. En vous aidant de ce dernier, prédire la structure de ce produit et dessiner un mécanisme raisonnable expliquant sa formation.



TP 2 : Attaque nucléophile d'un cuprate sur la (-)-carvone.



Remarque : le méthyl lithium est un réactif pyrophorique: il faut veiller à limiter son contact avec l'air et l'eau; utiliser uniquement avec des seringues et des aiguilles en plastique jetables et manipuler sous ballon de gaz inerte.

Questions préliminaires

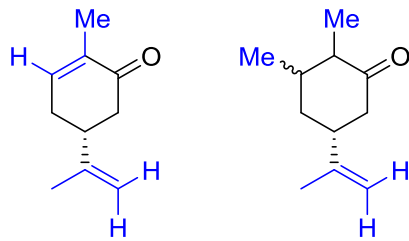
- 1- Ecrire le mécanisme réactionnel de la condensation du cuprate sur la (-)-carvone.
- 2- Ecrire un tableau avec tous les réactifs utilisés (mole, Masse moléculaire, masse, volume, densité).
- 3- Dessiner chaque stéréoisomère qui pourrait résulter de cette réaction et donner la configuration de tous les carbones asymétriques. Les composés que vous avez représentés sont-ils des énantiomères ou des diastéréoisomères ?

Protocole expérimental :

- 1- Placer un septum sur un monocol à fond rond de 50 mL muni d'un petit barreau magnétique. Percer le septum avec une première aiguille connectée à un ballon rempli d'azote, puis avec une seconde aiguille. Le monocol est chauffé sous flux d'azote à l'aide d'un décapeur thermique pendant quelques minutes puis laissé refroidir à température ambiante.
- 2- Incorporer rapidement dans votre monocol, 0,300 g d'iodure de cuivre, ainsi que que 6,0 mL d'éther diéthylique anhydre.
- 3- Placer le ballon dans un bain à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (glace + NaCl) et laisser refroidir le mélange.
- 4- Ajouter par l'intermédiaire d'une seringue le méthyl lithium (2,0 mL d'une solution 1,6 M dans l'éther). Le mélange gris hétérogène initial doit devenir jaune après addition du 1 équivalent de MeLi, puis devient incolore et homogène. A l'issue de l'addition de l'inégralité du méthyl lithium, laisser la solution sous agitation à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes supplémentaires.
- 5- Dans un petit flacon, préparer une solution en mélangeant 0,125 mL de (-)- carvone avec 1,0 mL d'éther anhydre. Transférer cette solution dans votre ballon de 50 mL goutte à goutte à l'aide d'une seringue (coloration jaune dès l'ajout de la première goutte de carvone à la solution). Laver le flacon avec un 1,0 mL supplémentaire d'éther anhydre, puis transférer cette solution à nouveau dans votre ballon de 50 mL.
- 6- Après avoir agité pendant 20 minutes, hydrolyser la réaction en utilisant 5,0 mL d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis transférez le contenu dans une ampoule à décanter. Ajouter 30 mL d'éther diéthylique, extraire et laisser décanter. Extraire la phase aqueuse par 2 x 15 mL d'éther supplémentaires.
- 7- Laver la phase organique par 25 mL de saumure. Sécher par du sulfate de magnésium et filtrer sur coton cette phase, puis concentré dans un ballon préalablement taré.
- 8- Prendre le poids du ballon et effectuer un infra-rouge de votre brut réactionnel.

Questions

- 1- Comparer le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec celui de la carvone (on ne s'intéressera uniquement qu'aux protons indiqués en bleu dans la figure ci-dessous).



- 2- Au cours de l'addition de MeLi, la solution devient jaune. Quelle est l'identité de cette espèce ?
- 3- En considérant votre réponse à la question préliminaire 3, votre réaction a-t-elle produit un unique stéréoisomère ou un mélange d'isomères. Expliquer votre raisonnement en utilisant les observations du spectre RMN ^1H . S'il y a un mélange, quel est la proportion de chaque diastéréoisomères ?
- 4- Interpréter le spectre infra-rouge de votre produit.