
Réduction du camphre

Biblio : J. Drouin, manipulation 17

Thèmes de montage :

- MC1 : Synthèse en chimie moléculaire
- MC2 : Activations moléculaires en chimie
- MC3 : Séparations
- MC5 : Caractérisations structurales en chimie

Caractérisations : IR, CPV, polarimètre, RMN

Phases manipulatoires : extraction, lavage, séchage, CPV, pouvoir rotatoire, IR, RMN

1 Introduction

L'objectif est de réduire le (+)-camphre en bornéol et isobornéol et de déterminer leurs proportions respectives. L'équation de réaction est celle en figure 1.

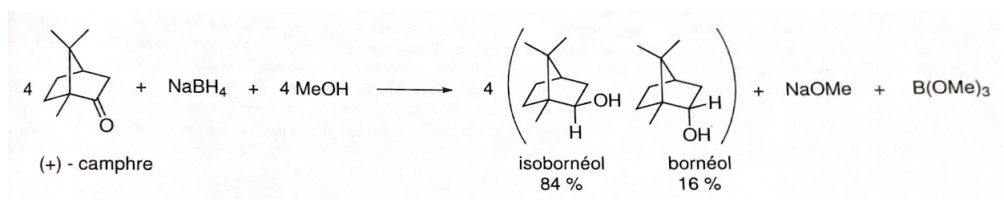


FIGURE 1 – Equation de réaction de la réduction du camphre.

Le camphre est un composé organique bicyclique issu du camphrier. Il est utilisé en médecine en tant qu'antiseptique et aussi en tant qu'insecticide.

La réaction mise en jeu est une réduction utilisant le NaBH₄ comme réducteur, un réducteur doux. Elle est diastéréosélective car on obtient un des épimères majoritairement.

Avec le (-)-camphre, on obtient les énantiomères du bornéol et de l'isobornéol. La réaction est donc aussi énantiospécifique car la stéréochimie du substrat influence celle des produits.

2 Mécanisme

Le mécanisme est un mécanisme selon un acte élémentaire : étape concertée à six centres. Le solvant utilisé est protique, il est donneur de proton H⁺, c'est aussi un réactif. Ce n'est pas le cas pour tous les hydrures : LiAlH₄ nécessite un solvant aprotique (THF) car réagit avec les molécules protiques.

Une réaction parasite possible est :



Pour limiter cette réaction parasite on utilise deux équivalents de NaBH₄ pour un équivalent de camphre et la réaction se fait à basse température (Na(MeO)BH₃ est moins réactif que NaBH₄).

La sélectivité est contrôlée par l'angle d'approche de Burgi Dunitz. L'attaque endo (six centres) donne le produit exo (isobornéol).

3 Protocole

Composés	M (g/mol)	mol	eq	d	Tfus (°C)	Teb (°C)
(+)-camphre	152,24	0.020	1	0,99	176	204
NaBH ₄	37,83	0.040	2	1,07	36	-
MeOH	32,04	0.370	-	0,79	-98	64,7

TABLE 1 – Données sur les composés chimiques

- dans un ballon tricol (thermomètre, bouchon, ajout), ajouter 3,05g de (+)-camphre (20mmol) et 15mL de MeOH, agiter jusqu'à dissolution du camphre puis refroidir dans un bain de glace à 0/3°C.
- peser dans un pilulier (Rq : NaBH₄ est très hygroscopique, il faut le peser rapidement est fermé le pilulier) 1,5g de NaBH₄ (35-40mmol) et l'ajouter par petites portions au mélange réactionnel de sorte à ce que la température reste inférieure à 5°C (Rq : à 0°C, la cétone réagit rapidement et MeOH lentement, ce n'est pas le cas à 20°C). Il y a dégagement gazeux de H₂ lors de l'ajout de NaBH₄.
- agiter pendant 5min à Tamb et réaliser la CPV du brut réactionnel et une CCM (70-30 ether-acétate d'éthyle, camphre-co dépôt-brut traité). Pour préparer l'échantillon de CPV : prélever 0,1mL de brut et les placer dans un pilulier contenant 0,5mL d'eau et chauffer brièvement à 65°C, refroidir et extraire avec 1mL d'éther, décanter dans une pipette pasteur et sécher sur sulfate de magnésium. S'il reste du camphre, rajouter du NaBH₄.
- ajouter 6mL d'eau et chauffer à 65°C avec un réfrigérant pour évaporer MeOH restant. Un précipité blanc apparaît. Maintenir 5min pour que l'hydrolyse soit complète et refroidir dans un bain de glace afin d'éviter un emballement.
- traitement : verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 70mL d'eau glacée , rincer le ballon avec 10mL de DCM (solubilise les solides). Extraire la phase aqueuse, décanter et récupérer la phase organique. Laver les phases organiques avec 5mL d'hydrogénocarbonate de sodium (pré séchage de la phase organique et neutralisation des espèces, lavage acide pour neutraliser les bases, il y a formation de B(OH)₃ ou B(OH)₄⁻ donc traitement acide, le dégagement gazeux est le solvant) et sécher avec du sulfate de magnésium anhydre. Eliminer le solvant au rotavap.

4 Caractérisations

- Polarimètre : dissoudre, dans un pilulier, 1,00g de produit dans 2mL d'EtOH absolu et transvaser la solution dans une fiole jaugée de 10mL et rincer le pilulier avec des fractions de 2mL d'EtOH absolu. Si la solution n'est pas limpide, filtrer sur coton ou papier plissé.
- CPV : dissoudre dans de l'éther et colonne polaire
- RMN : dans du chloroforme deutéré
- IR : disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O à 1700cm⁻¹ et apparition de celle de C-OH à 3200⁻¹