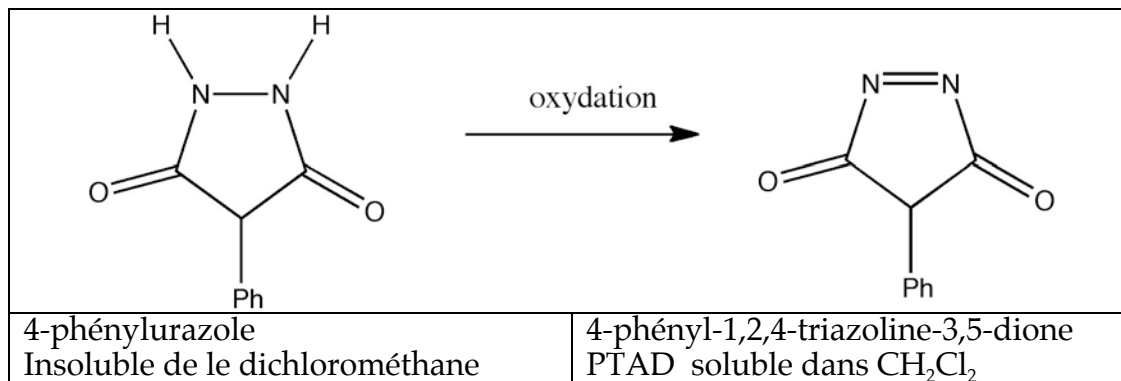


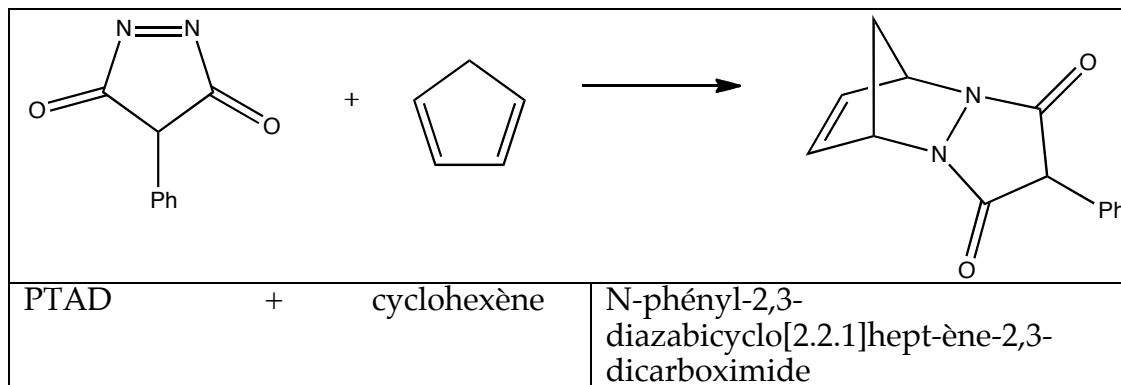
Une réaction de Diels-Alder rapide

1) Synthèse du diénophile



Dans un erlen de 100 mL muni d'un agitateur magnétique, on introduit 0,300 g de 4-phénylurazole, 2,09 g d'oxone et 4 mg de KBr plus 10 mL de CH₂Cl₂. On agite vigoureusement la suspension et on ajoute 3 gouttes d'eau. On laisse sur agitation pendant 20 min. La solution prend une couleur rouge vif. Le précipité est filtré sur Büchner, rincé avec 5 mL de CH₂Cl₂. Le filtrat est récupéré pour être utilisé par la suite. Le précipité est déposé dans le récipient prévu à cet effet.

2) Réaction de Diels-Alder



Le filtrat précédent est introduit dans l'erlen de 100 mL avec un barreau aimanté propre et sec. On ajoute environ 1,70 mmol de cyclopentadiène fraîchement distillé, tout en agitant, goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration ait disparu. Le contenu du ballon est introduit dans un récipient d'évaporateur rotatif préalablement taré. Le solvant est alors chassé. On terminera par l'évaporation sous vide jusqu'à obtenir un solide brun foncé.

3) Résultats

a) Synthèse du diénophile

Déterminer les quantités de matière utilisées.

L'acide de Caro a pour formule H_2SO_5 . Écrire sa formule de Lewis.

Déterminer la nature de l'oxone. Écrire la réaction bilan.

Quel est le rôle du KBr ajouté ?

Justifier qualitativement le changement de couleur observé.

b) Réaction de Diels-Alder

Grâce à un logiciel ad hoc, déterminer les orbitales frontières des réactifs. En déduire les orbitales moléculaires mises en jeu.

La molécule obtenue est-elle chirale ? Possède-t-elle des diastéréoisomères ?

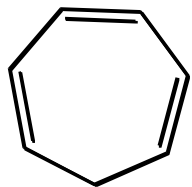
Le spectre RMN :

Commencer par regarder les déplacements chimiques que fournit ChemDraw pour le produit obtenu.

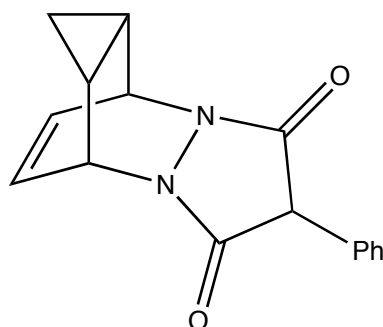
Le spectre expérimental est fourni en annexe. Attribuer les différents pics et justifier leurs multiplicités.

Déterminer le rendement de cette deuxième étape.

c) Cas du cycloheptatriène

	<p>Commencer par déterminer les orbitales frontières et leurs coefficients pour ce composé.</p> <p>En déduire le produit attendu pour la réaction entre le cycloheptatriène et le PTDA.</p>
---	---

En fait le produit obtenu n'est pas du tout celui attendu. On obtient :



Expliquer la formation de ce produit.

d) Étude RMN

Quatre spectres RMN du proton sont fournis en annexe.

- A : spectre RMN du produit synthétisé
- B : spectre RMN prévu par ChemDraw®
 - C : spectre RMN du produit pur
- D : spectre RMN du dicyclopentadiène obtenu sur Spectral Database for Organic Compounds

Spectre D : indiquer pour chaque type de proton la multiplicité du signal.

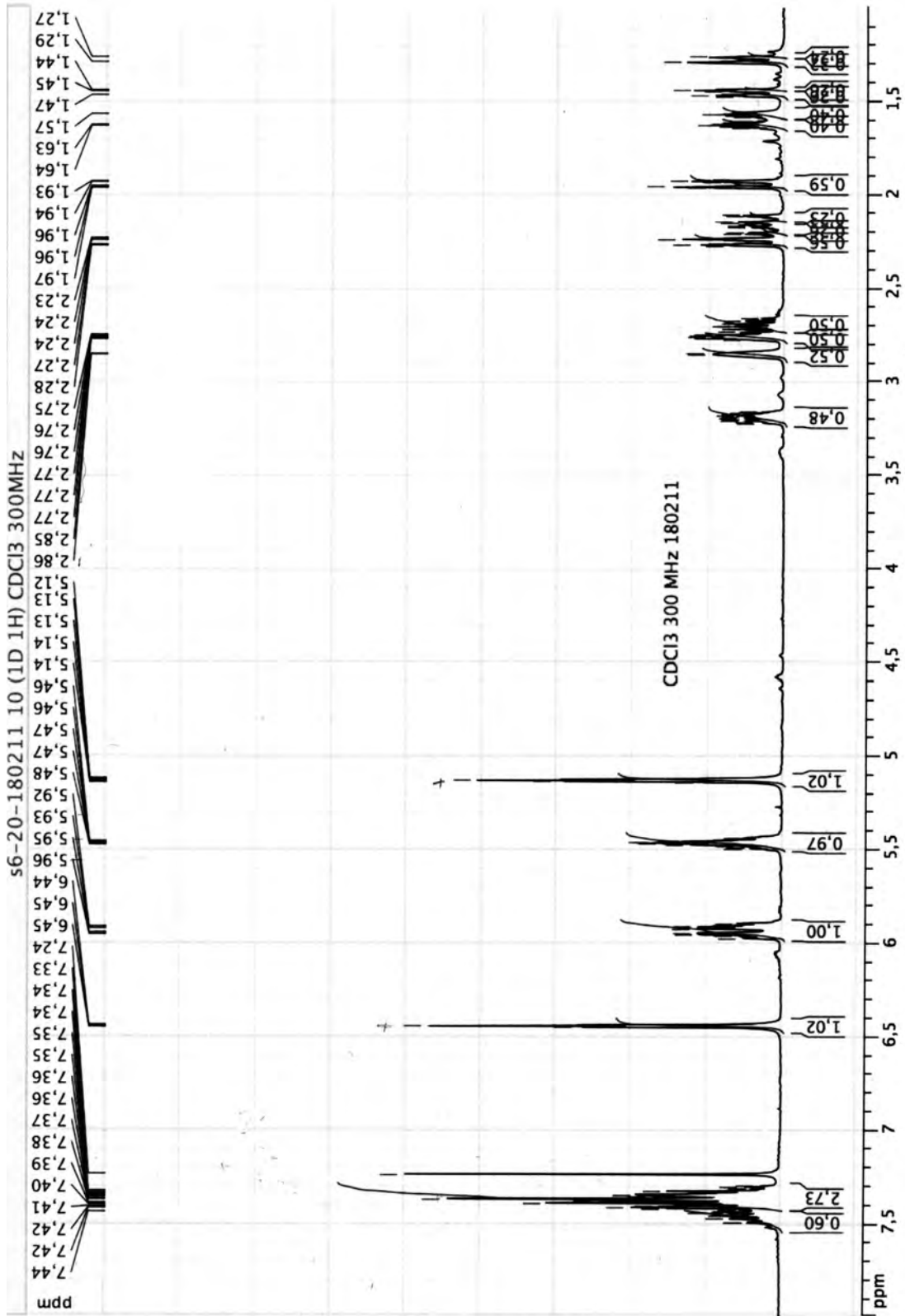
Spectre B et C : comparer les deux spectres. Que pensez-vous des déplacements chimiques prévus par ChemDraw ? Commenter.

Le spectre C présente à 7,2 ppm une raie non attribuée (le déplacement chimique n'est pas indiqué). À votre avis quelle est son origine ?

Spectre A : comparé au spectre C, le spectre A comporte beaucoup plus de raies. À quoi peut-on attribuer le phénomène ?

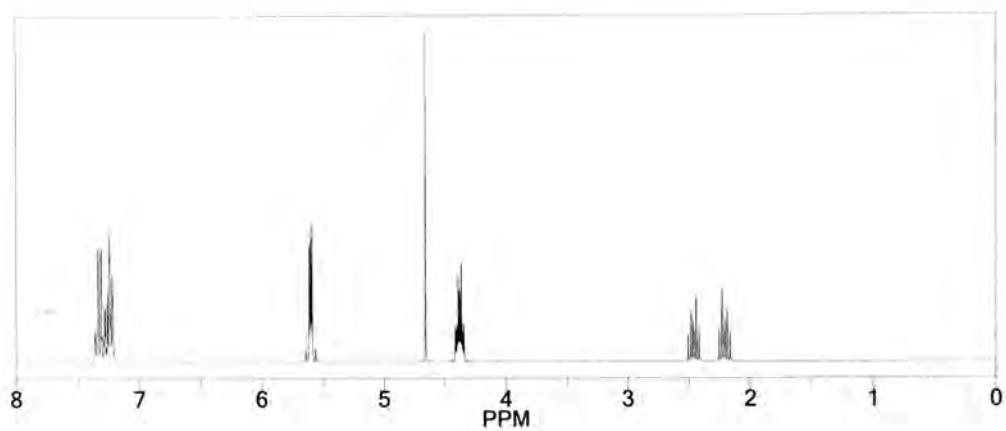
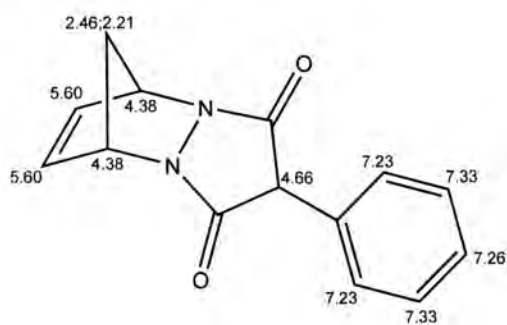
Si on enlève les raies « parasites » retrouve-t-on bien le spectre C ? On travaillera aussi bien sur les déplacements chimiques que sur les couplages et les valeurs des intégrales des signaux.

Spectre A

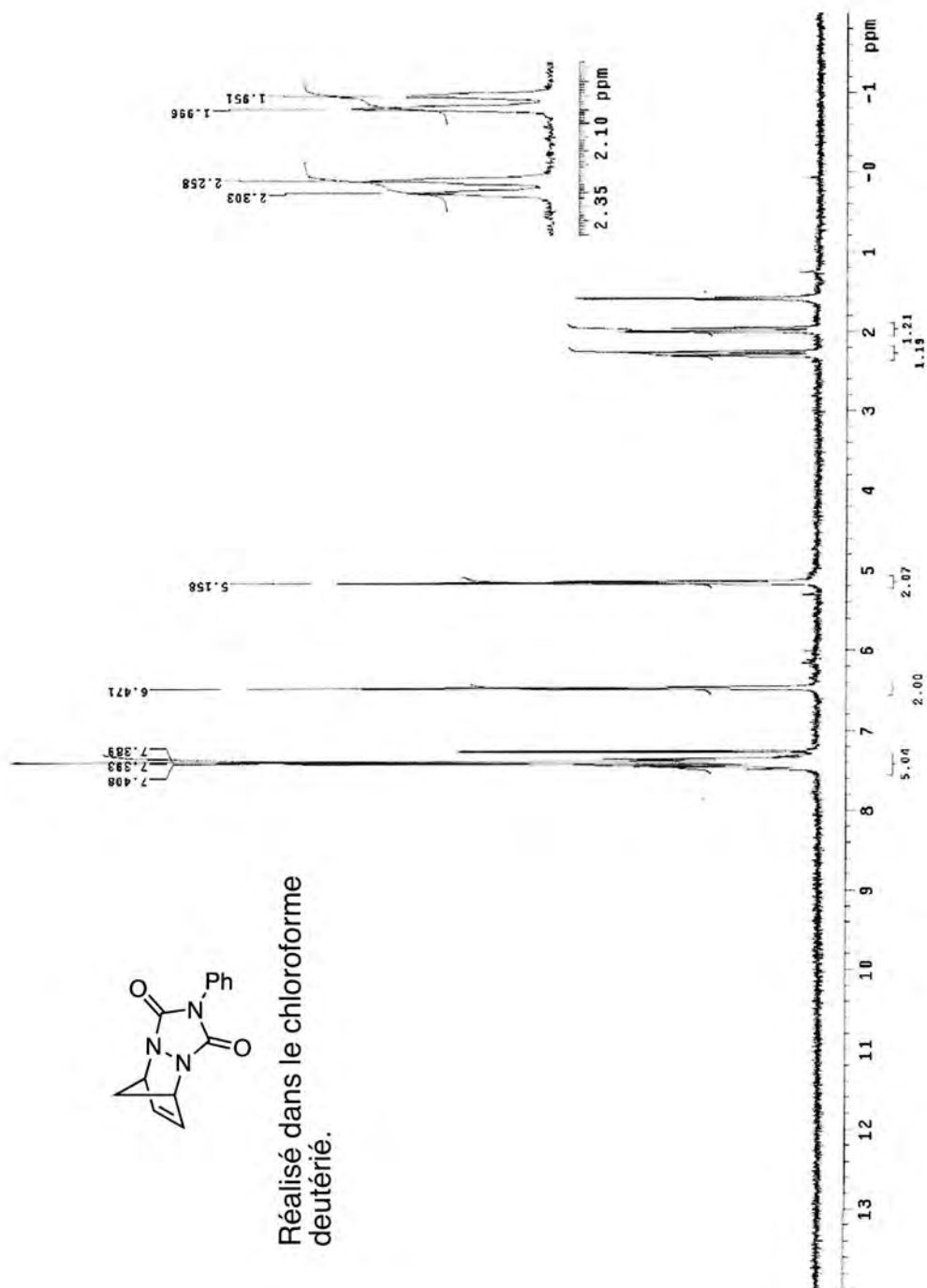


Spectre B

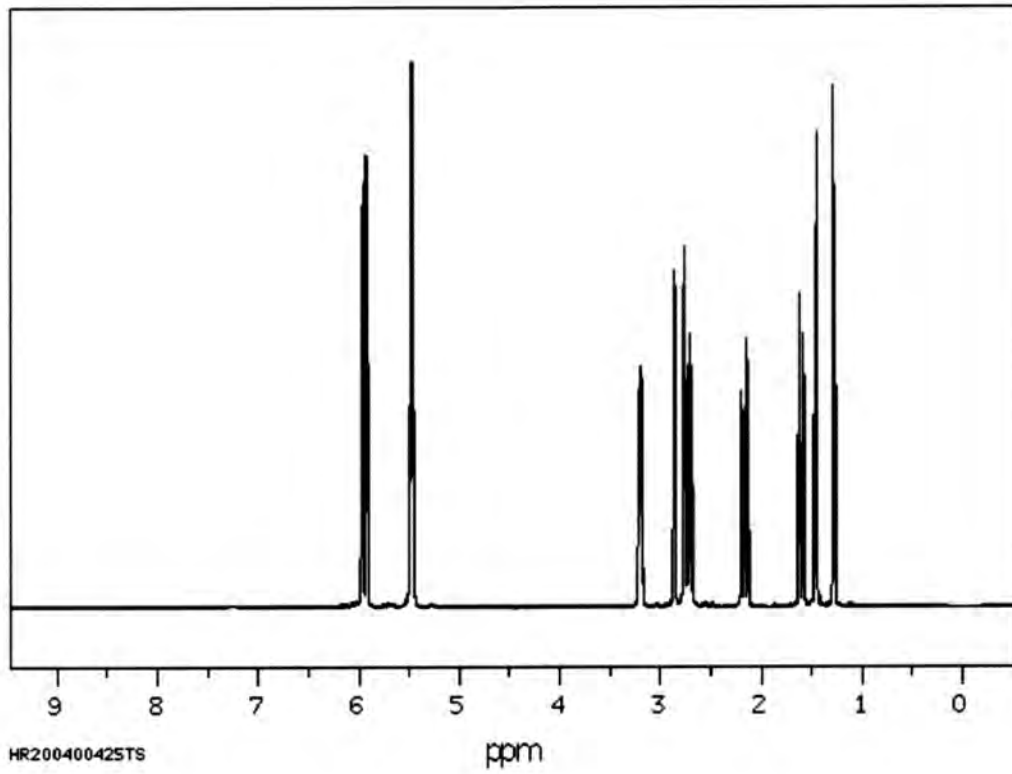
ChemNMR ^1H Estimation



Spectre C



Spectre D



Assign.	Shift (ppm)
A	5.975
B	5.930
C	5.485
D	3.212
E	2.873
F	2.780
G	2.725
J*	2.178
K*	1.624
L*1	1.477
M*1	1.300

