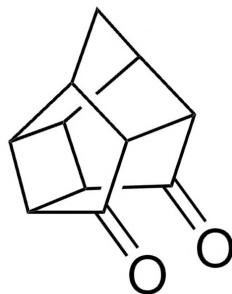


TIPE 2025 – Transformation, transition, conversion

SYNTHÈSE D'UNE MOLÉCULE CAGE :
ILLUSTRATION DE RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES



Pentacycloundécane-8,11-dione

INTRODUCTION

- Le cubane : longtemps considéré comme **théorique** à cause de sa **géométrie contrainte**
- Première synthèse proposée par Philip Eaton en 1964

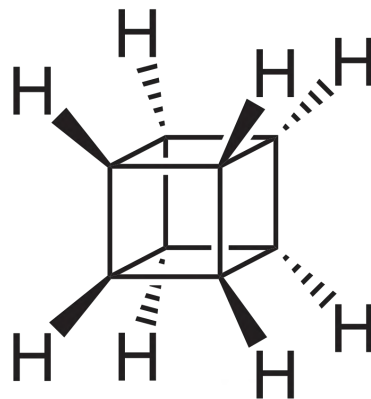


Figure 1 : molécule de cubane

INTRODUCTION

Son protocole implique **deux réactions péricycliques...**

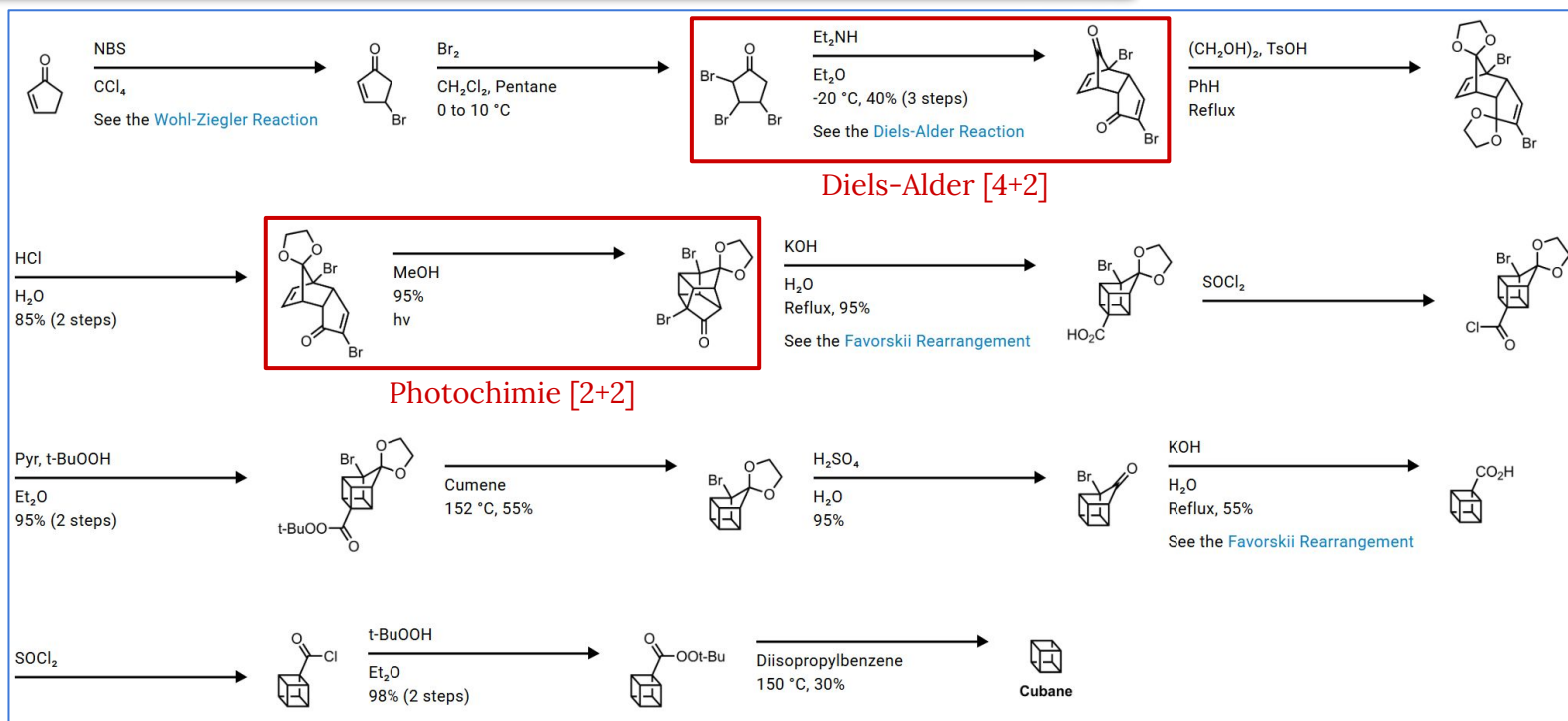


Figure 2 : schéma de synthèse du cubane par Philip Eaton en 1964 *



... que l'on **retrouve** dans la synthèse de la pentacycloundécane-dione !

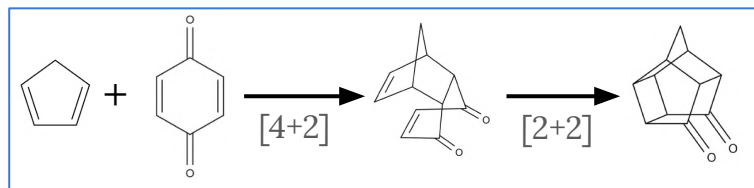


Figure 3 : schéma de synthèse de la pentacycloundécane-dione **

* SynArchive, Eaton P. E., Cole T. W., The Cubane System, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (5), 1964

** Langrand C., Eastes R-E., Cheymol N., Expérience de cycloaddition [4+2] et [2+2] en version microchimie, *L'Actualité Chimique* N°236, 2000

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DU TIPE

PROBLÉMATIQUE :

Peut-on synthétiser des composés en forme de cage grâce aux réactions péricycliques dans notre laboratoire ?

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DU TIPE

PROBLÉMATIQUE :

Peut-on synthétiser des composés en forme de cage grâce aux réactions péricycliques dans notre laboratoire ?



➤ Objectifs

- Synthèse de la molécule cage
- Étude théorique des réactions péricycliques
- Analyse spectroscopique et confrontation expérience/théorie



➤ Objectif personnel

- Développement de l'analyse spectroscopique à travers un nouveau type de spectre RMN

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

- a. Préparation des réactifs
 - i. *Sublimation de la benzoquinone*
 - ii. *Craquage du dicyclopentadiène*
- b. Synthèse de l'adduit de Diels-Alder
- c. Synthèse de la molécule cage

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

- a. Stéréosélectivité de la [4+2]
- b. Étape photochimique

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

- a. Analyse de l'adduit de Diels-Alder
- b. Analyse de la molécule cage

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

- a. Préparation des réactifs
 - i. *Sublimation de la benzoquinone*
 - ii. *Craquage du dicyclopentadiène*
- b. Synthèse de l'adduit de Diels-Alder
- c. Synthèse de la molécule cage

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

- a. Stéréosélectivité de la [4+2]
- b. Étape photochimique

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

- a. Analyse de l'adduit de Diels-Alder
- b. Analyse de la molécule cage

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Sublimation de la benzoquinone

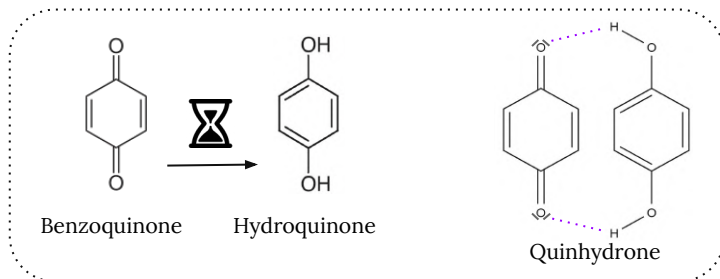


Figure 4 : détérioration de la benzoquinone et complexe de quinhydrone *



Figure 5 : benzoquinone impure due à la présence de quinhydrone

* Lv S.-W., Pan J., Wang X., Shao Y., Cong Y., Che L., New insight into the effects of *p*-benzoquinone on photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe-doped *g*-C₃N₄, *Environmental Research* 252, 2024

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Sublimation de la benzoquinone

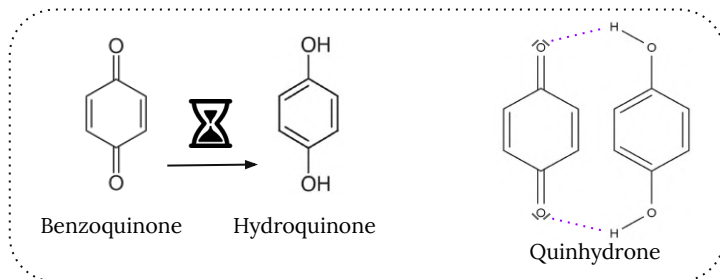


Figure 4 : détérioration de la benzoquinone et complexe de quinhydrone *



Figure 5 : benzoquinone impure due à la présence de quinhydrone

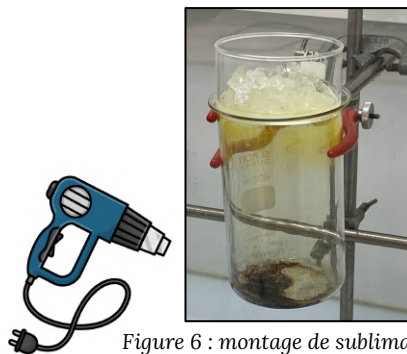


Figure 6 : montage de sublimation **

* Lv S.-W., Pan J., Wang X., Shao Y., Cong Y., Che L., New insight into the effects of *p*-benzoquinone on photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe-doped *g*-C₃N₄, *Environmental Research* 252, 2024

** Langrand C., Eastes R-E., Cheymol N., Expérience de cycloaddition [4+2] et [2+2] en version microchimie, *L'Actualité Chimique* N°236, 2000

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Sublimation de la benzoquinone

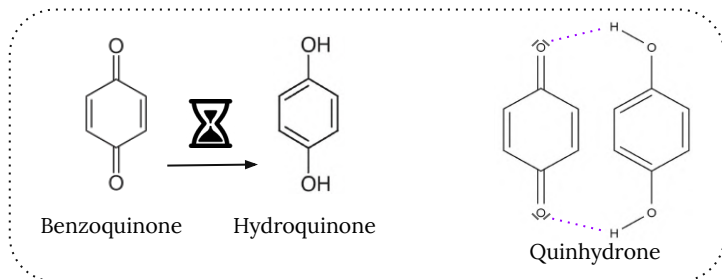


Figure 4 : détérioration de la benzoquinone et complexe de quinhydrone *



Figure 5 : benzoquinone impure due à la présence de quinhydrone

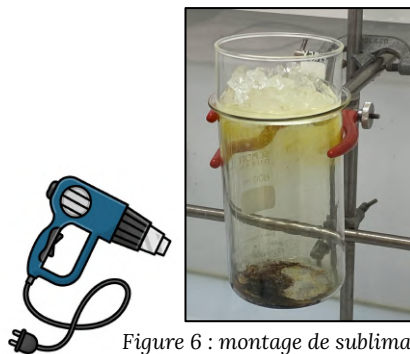


Figure 6 : montage de sublimation **



Figure 7 : cristaux de benzoquinone en cours de formation

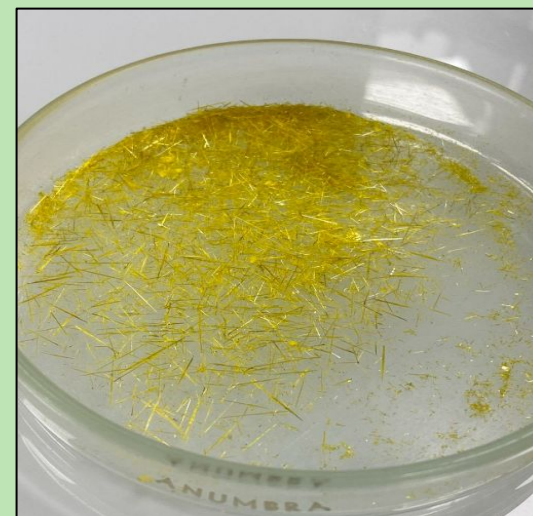


Figure 8 : aiguilles jaunes de benzoquinone

* Lv S.-W., Pan J., Wang X., Shao Y., Cong Y., Che L., New insight into the effects of *p*-benzoquinone on photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe-doped g-C₃N₄, *Environmental Research* 252, 2024

** Langrand C., Eastes R-E., Cheymol N., Expérience de cycloaddition [4+2] et [2+2] en version microchimie, *L'Actualité Chimique* N°236, 2000

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Craquage du dicyclopentadiène

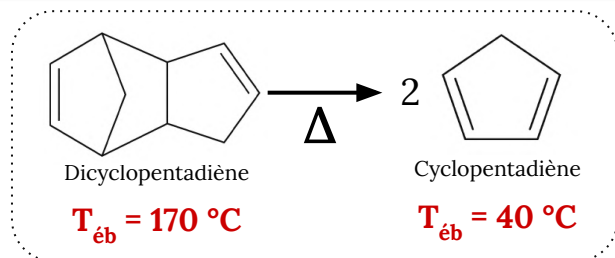


Figure 9 : schéma de synthèse du craquage

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Craquage du dicyclopentadiène

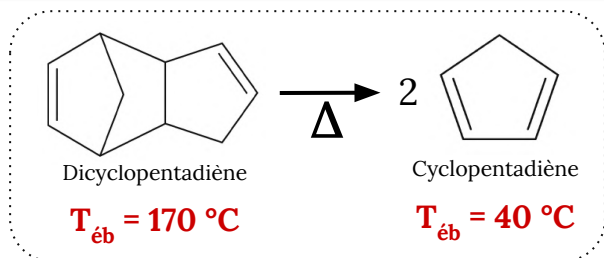


Figure 9 : schéma de synthèse du craquage

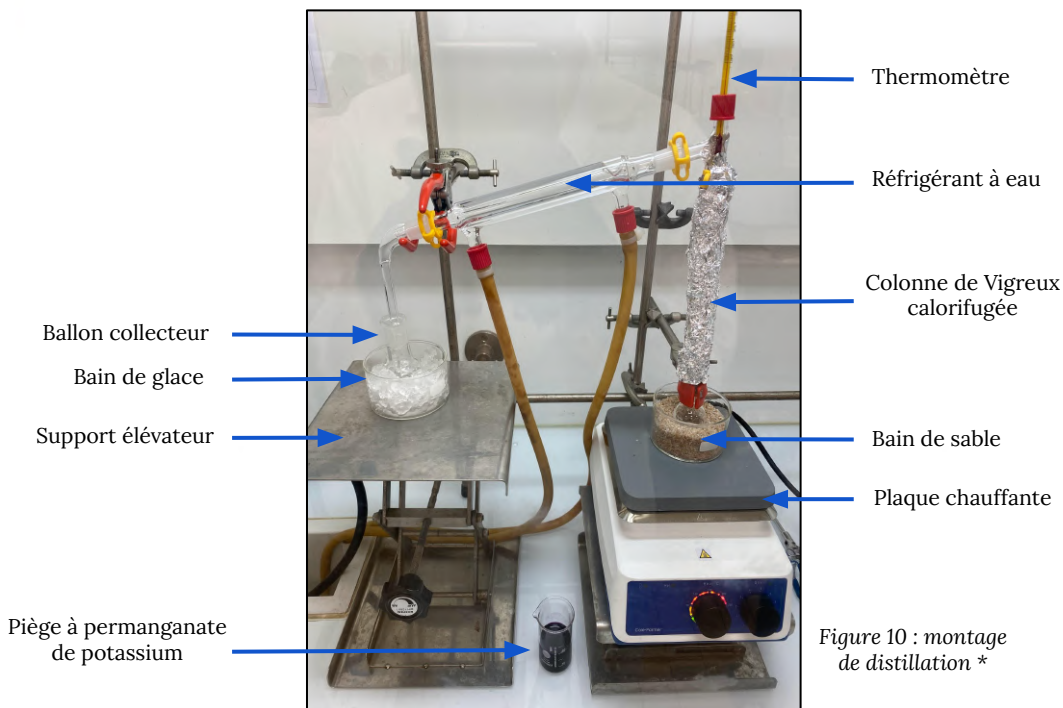


Figure 10 : montage de distillation *

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

a. PRÉPARATION DES RÉACTIFS

➤ Craquage du dicyclopentadiène

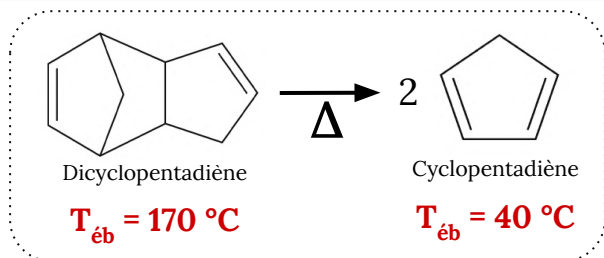


Figure 9 : schéma de synthèse du craquage

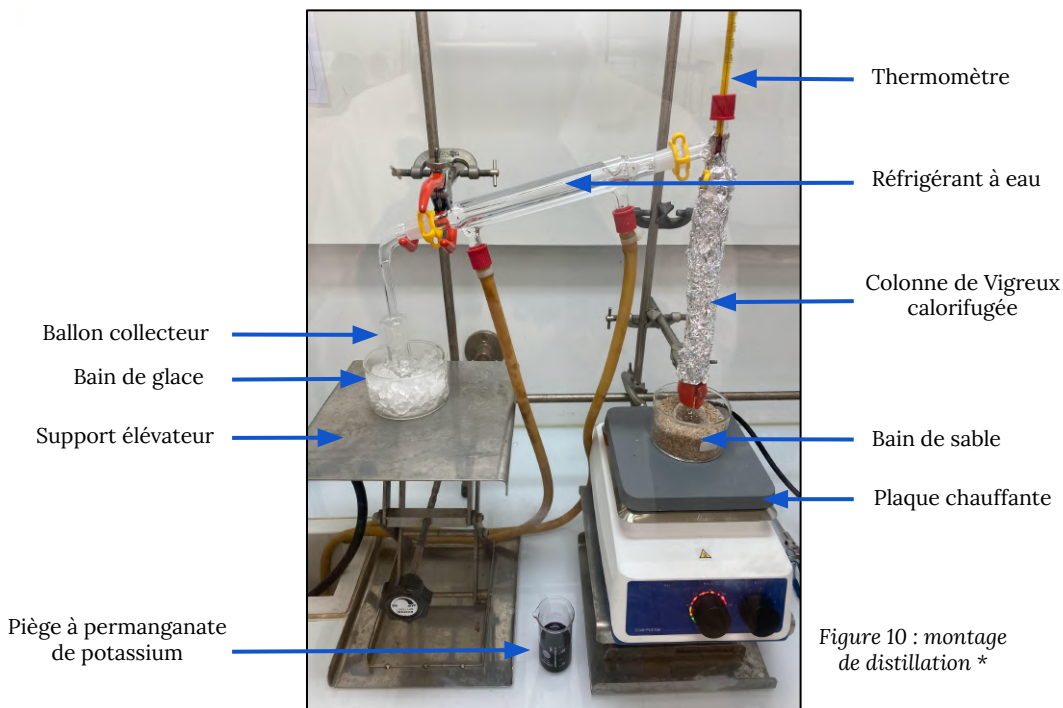


Figure 10 : montage de distillation *



Figure 11 : réfractomètre d'Abbe

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Valeur théorique : } n_{\text{théo}, 20^\circ\text{C}} = 1,4440 * \\ \text{Valeur mesurée : } n_{\text{mes}, T} = 1,4420 \text{ à } 23,5\text{ °C} \\ \text{Ainsi : } n_{\text{mes}, 20^\circ\text{C}} = n_{\text{mes}, T} + 0,00045(T-20) = 1,4436 \end{array} \right.$$

La mesure donne donc :

$$n = 1,4436 \pm 0,0005$$

$$z\text{-score} = 0,8$$



I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

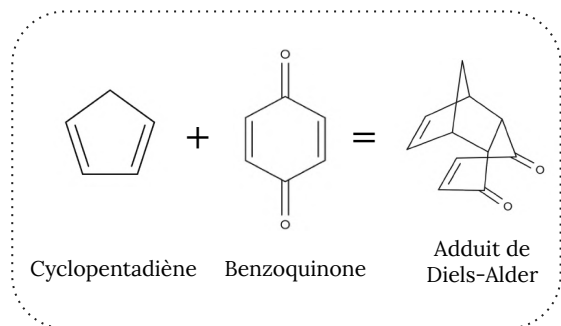


Figure 12 : bilan de la [4+2]

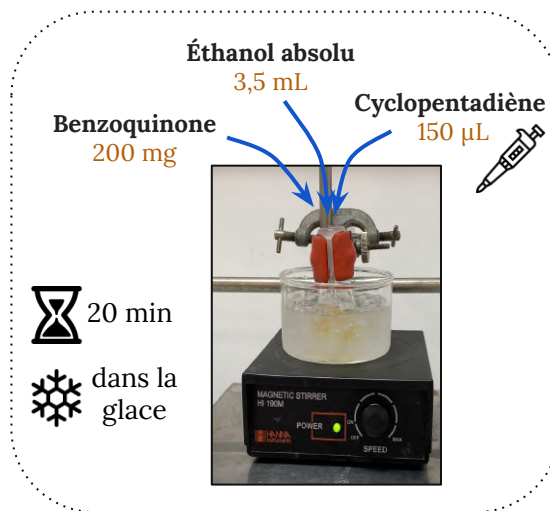


Figure 13 : protocole de la [4+2] *

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

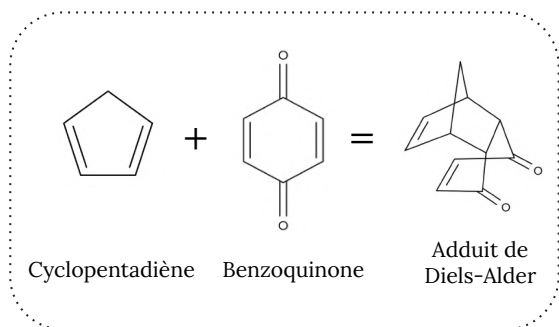


Figure 12 : bilan de la [4+2]

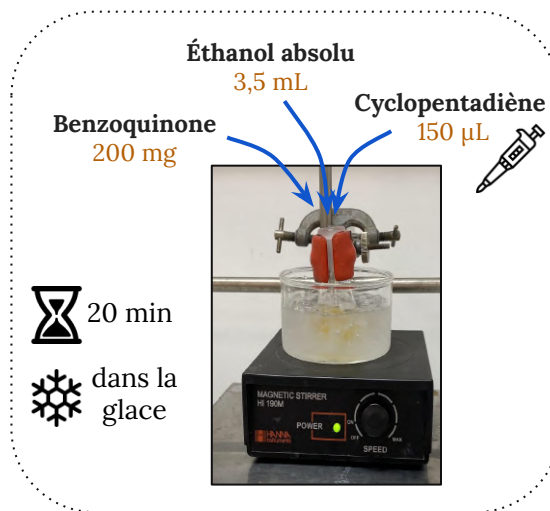


Figure 13 : protocole de la [4+2] *

Réactif	Masse (mg)	Masse molaire (g/mol)	Densité	Volume (µL)	Quantité de matière (mmol)	Équivalent
Cyclopentadiène		66,1	0,80	150	1,82	1
Benzoquinone	200	108			1,85	1

Figure 14 : tableau d'engagement de la [4+2]

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

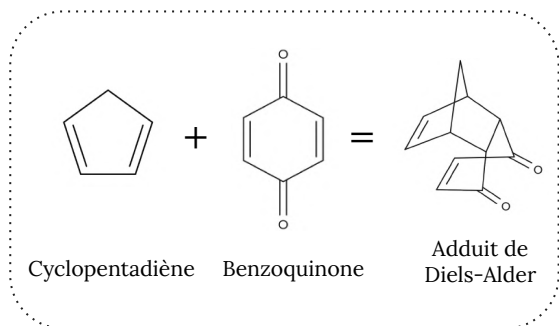


Figure 12 : bilan de la [4+2]

Éthanol absolu 3,5 mL
 Benzoquinone 200 mg
 Cyclopentadiène 150 µL

20 min dans la glace

Figure 13 : protocole de la [4+2] *

Réactif	Masse (mg)	Masse molaire (g/mol)	Densité	Volume (µL)	Quantité de matière (mmol)	Équivalent
Cyclopentadiène		66,1	0,80	150	1,82	1
Benzoquinone	200	108			1,85	1

Figure 14 : tableau d'engagement de la [4+2]

Précipitation avec éther de pétrole

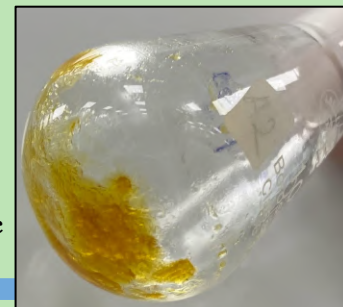


Figure 15 : pâte issue du passage de l'adduit à l'évaporateur rotatif

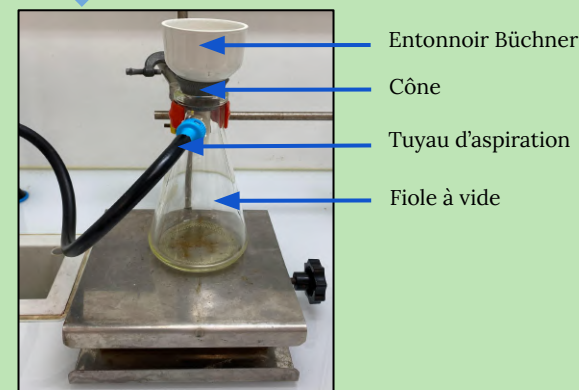


Figure 16 : essorage sur montage Büchner

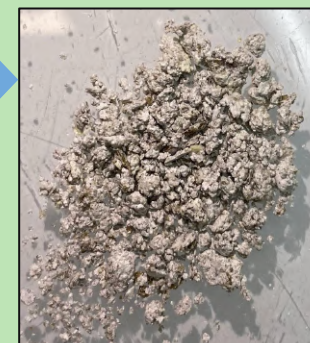


Figure 17 : cristaux floconneux blanc pâle

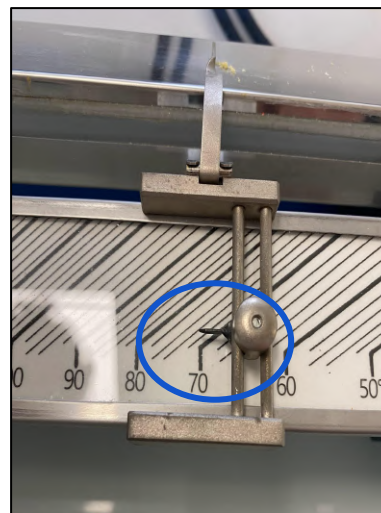
I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

➤ Température de fusion de l'adduit



Figures 18a et 18b : banc Kofler pour mesure de la température de fusion



Valeur tabulée : $T_{\text{tab}} = 75^{\circ}\text{C} *$
Valeur mesurée : $T_{\text{mes}} = 74^{\circ}\text{C}$
Incertitude-type = 1°C

La mesure donne donc :

$$T_{\text{mes}} = 74 \pm 1^{\circ}\text{C}$$

$$z\text{-score} = 1$$



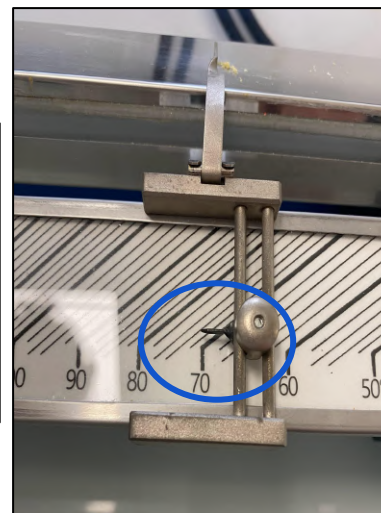
I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

➤ Température de fusion de l'adduit



Figures 18a et 18b : banc Kofler pour mesure de la température de fusion



Valeur tabulée : $T_{\text{tab}} = 75^{\circ}\text{C} *$
Valeur mesurée : $T_{\text{mes}} = 74^{\circ}\text{C}$
Incertitude-type = 1°C

La mesure donne donc :

$$T_{\text{mes}} = 74 \pm 1^{\circ}\text{C}$$

z-score = 1



➤ Rendement de l'adduit

Proportions stœchiométriques \Rightarrow tous les réactifs sont limitants

$$\begin{cases} n_{\text{max, théo}} = n_{\text{cyclopentadiène}} = 1,82 \text{ mmol} \\ m_{\text{prod}} = 161 \text{ mg} \text{ et } M_{\text{prod}} = 174 \text{ g/mol} \\ \text{Donc } n_{\text{prod}} = 0,925 \text{ mmol} \end{cases}$$

Le rendement de la cycloaddition [4+2] vaut donc :

$$r = 51 \%$$

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE LA MOLÉCULE CAGE

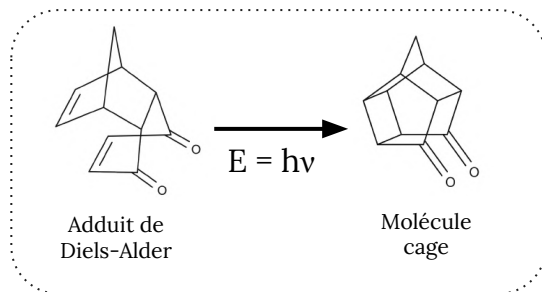


Figure 19 : schéma de synthèse de la [2+2]

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE LA MOLÉCULE CAGE

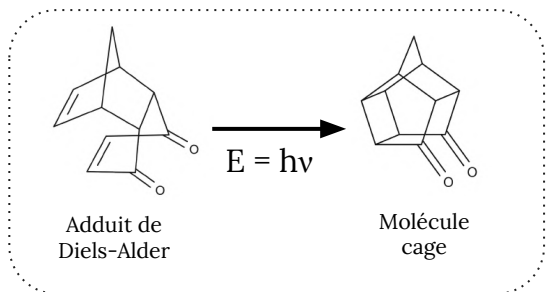


Figure 19 : schéma de synthèse de la [2+2]

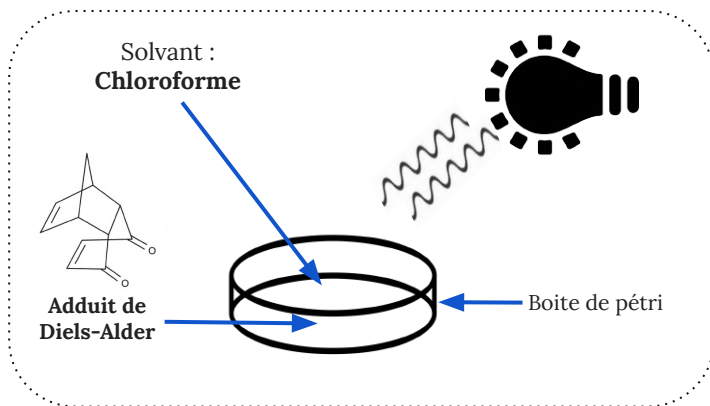


Figure 20 : protocole de la [2+2] *



Figure 21 : boîte à UV de biologie utilisée pour irradier l'adduit



$\lambda = 253,7 \text{ nm}$

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

b. SYNTHÈSE DE LA MOLÉCULE CAGE

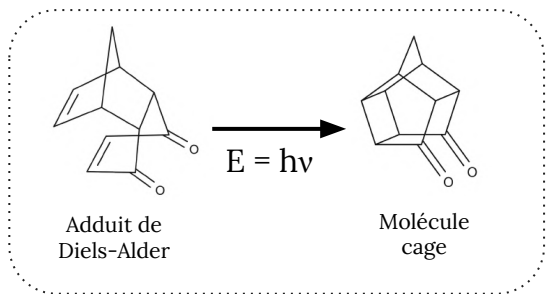


Figure 19 : schéma de synthèse de la [2+2]

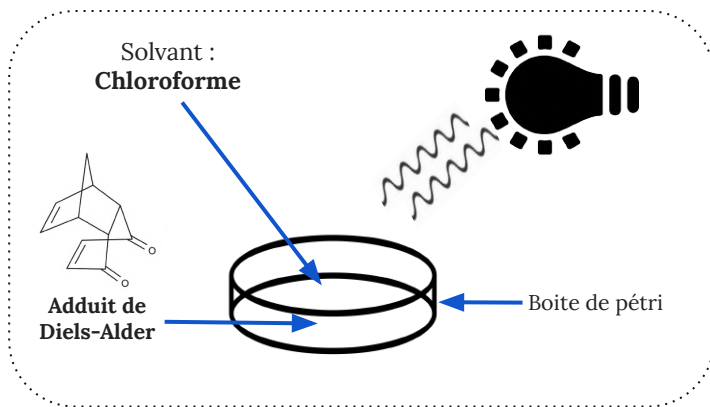


Figure 20 : protocole de la [2+2] *




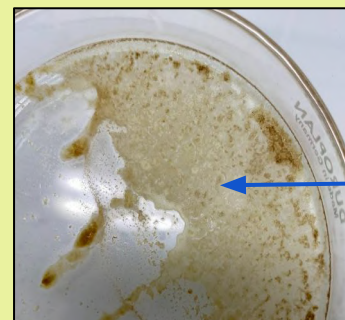
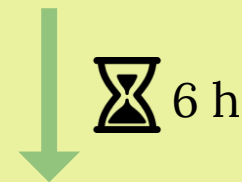

 $\lambda = 253,7 \text{ nm}$

Figure 21 : boîte à UV de biologie utilisée pour irradier l'adduit



cristaux

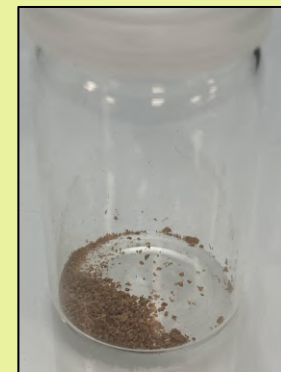


Figure 22a et 22b : produit de la [2+2] avant et après raclage

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

- a. Préparation des réactifs
 - i. *Sublimation de la benzoquinone*
 - ii. *Craquage du dicyclopentadiène*
- b. Synthèse de l'adduit de Diels-Alder
- c. Synthèse de la molécule cage

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

- a. Stéréosélectivité de la [4+2]
- b. Étape photochimique

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

- a. Analyse de l'adduit de Diels-Alder
- b. Analyse de la molécule cage

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

a. STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE LA [4+2]

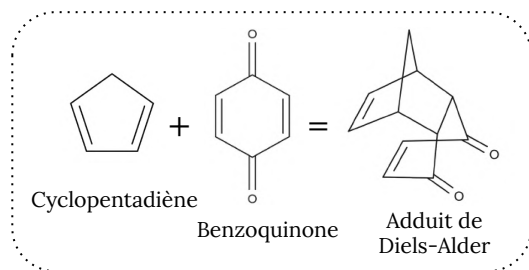




Figure 23 : bilan de la [4+2]

CONDITIONS OPÉRATOIRES :

{ 20 min 
Dans la glace 

⇒ **Contrôle cinétique**

Figure 24 : conditions opératoires de la [4+2] *

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

a. STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE LA [4+2]

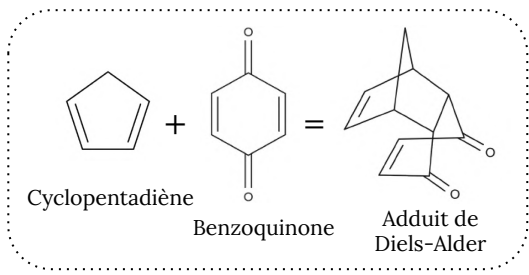


Figure 23 : bilan de la [4+2]

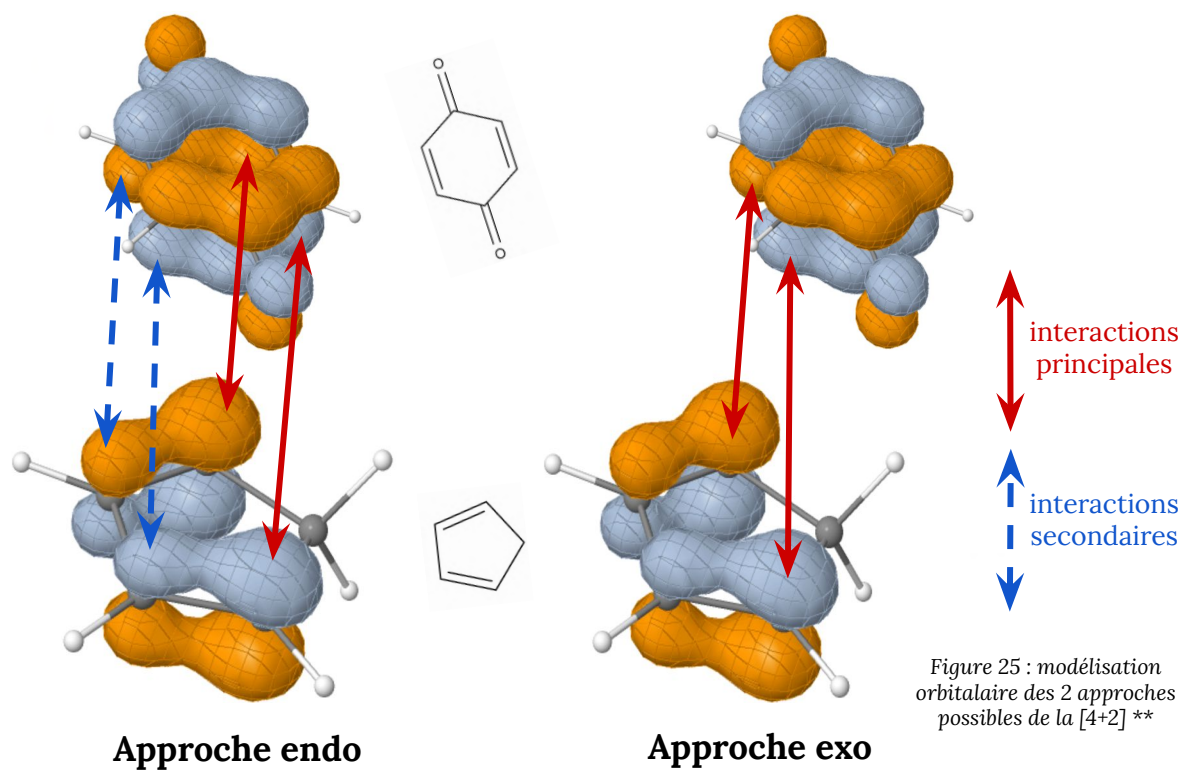


Figure 25 : modélisation orbitale des 2 approches possibles de la [4+2]**

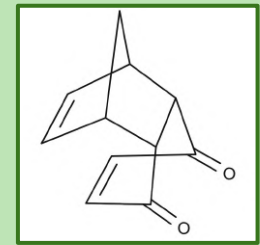
CONDITIONS OPÉRATOIRES :

{ 20 min ⏳
 { Dans la glace ❄️

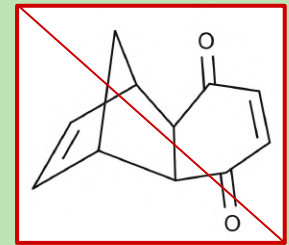
⇒ **Contrôle cinétique**

Figure 24 : conditions opératoires de la [4+2] *

PRODUIT MAJORITAIRE :



Produit endo



Produit exo

* Langrand C., Eastes R-E., Cheymol N., Expérience de cycloaddition [4+2] et [2+2] en version microchimie, L'Actualité Chimique N°236, 2000

** Orbimol, LCT, <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml> (consultée le 8 avril 2025)

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

b. ÉTAPE PHOTOCHIMIQUE

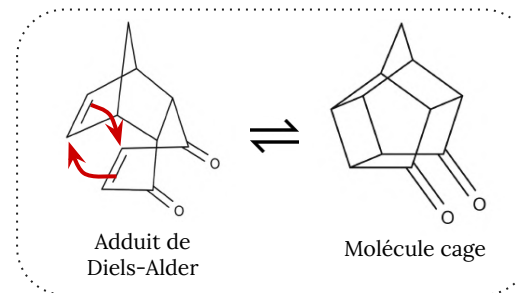


Figure 26 : mécanisme de la [2+2]

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

b. ÉTAPE PHOTOCHIMIQUE



➤ Conditions thermiques

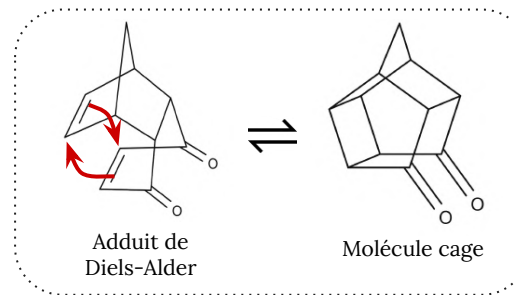


Figure 26 : mécanisme de la [2+2]

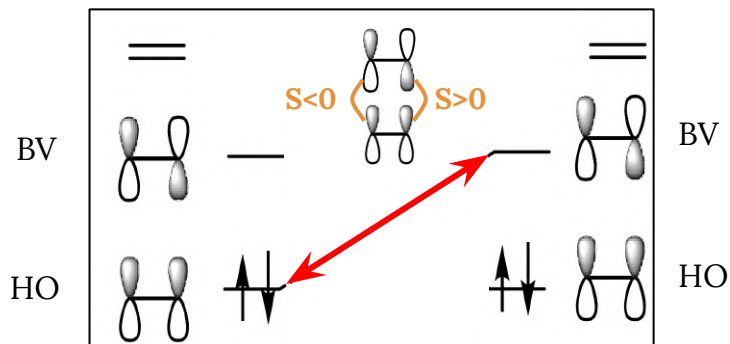


Figure 27 * : **Recouvrement HO/BV nul**

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

b. ÉTAPE PHOTOCHIMIQUE



➤ Conditions thermiques

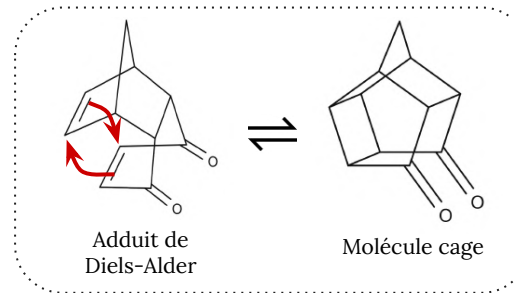


Figure 26 : mécanisme de la [2+2]

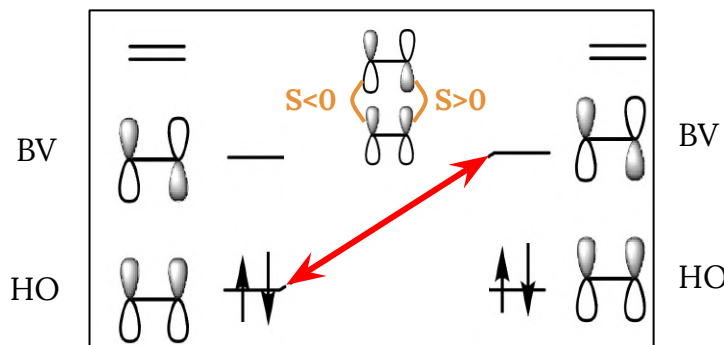


Figure 27 * :

Recouvrement HO/BV nul



➤ Conditions photochimiques

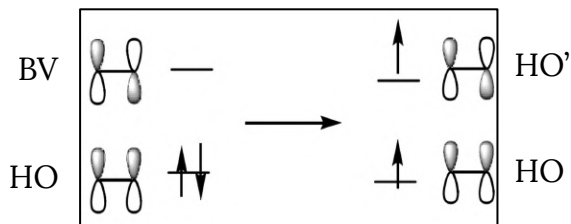


Figure 28 * : **Promotion d'un électron dans HO'**

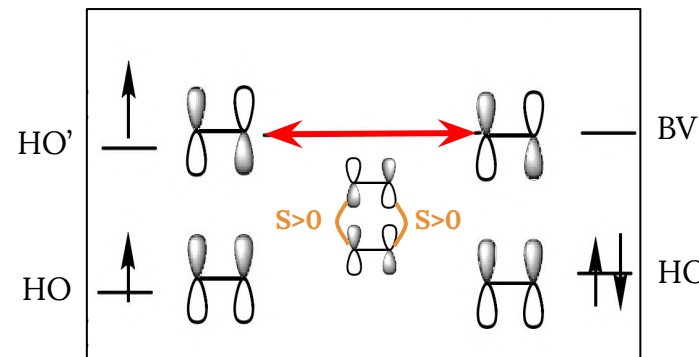


Figure 29 * :

Recouvrement HO'/BV positif

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

- a. Préparation des réactifs
 - i. *Sublimation de la benzoquinone*
 - ii. *Craquage du dicyclopentadiène*
- b. Synthèse de l'adduit de Diels-Alder
- c. Synthèse de la molécule cage

II. THÉORIE DES RÉACTIONS PÉRICYCLIQUES

- a. Stéréosélectivité de la [4+2]
- b. Étape photochimique

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

- a. Analyse de l'adduit de Diels-Alder
- b. Analyse de la molécule cage

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

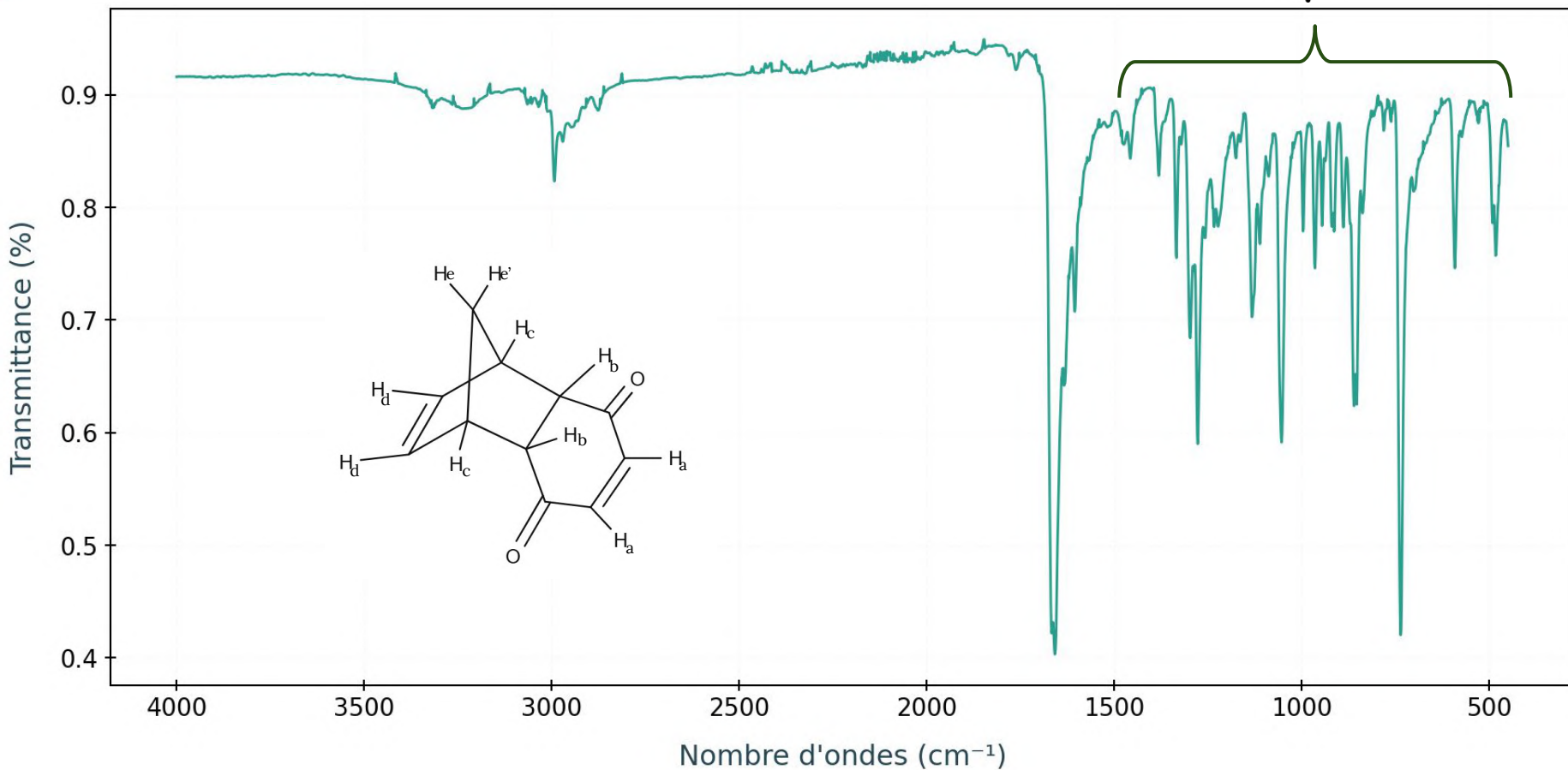


Figure 30 : spectre IR de l'adduit de Diels-Alder

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

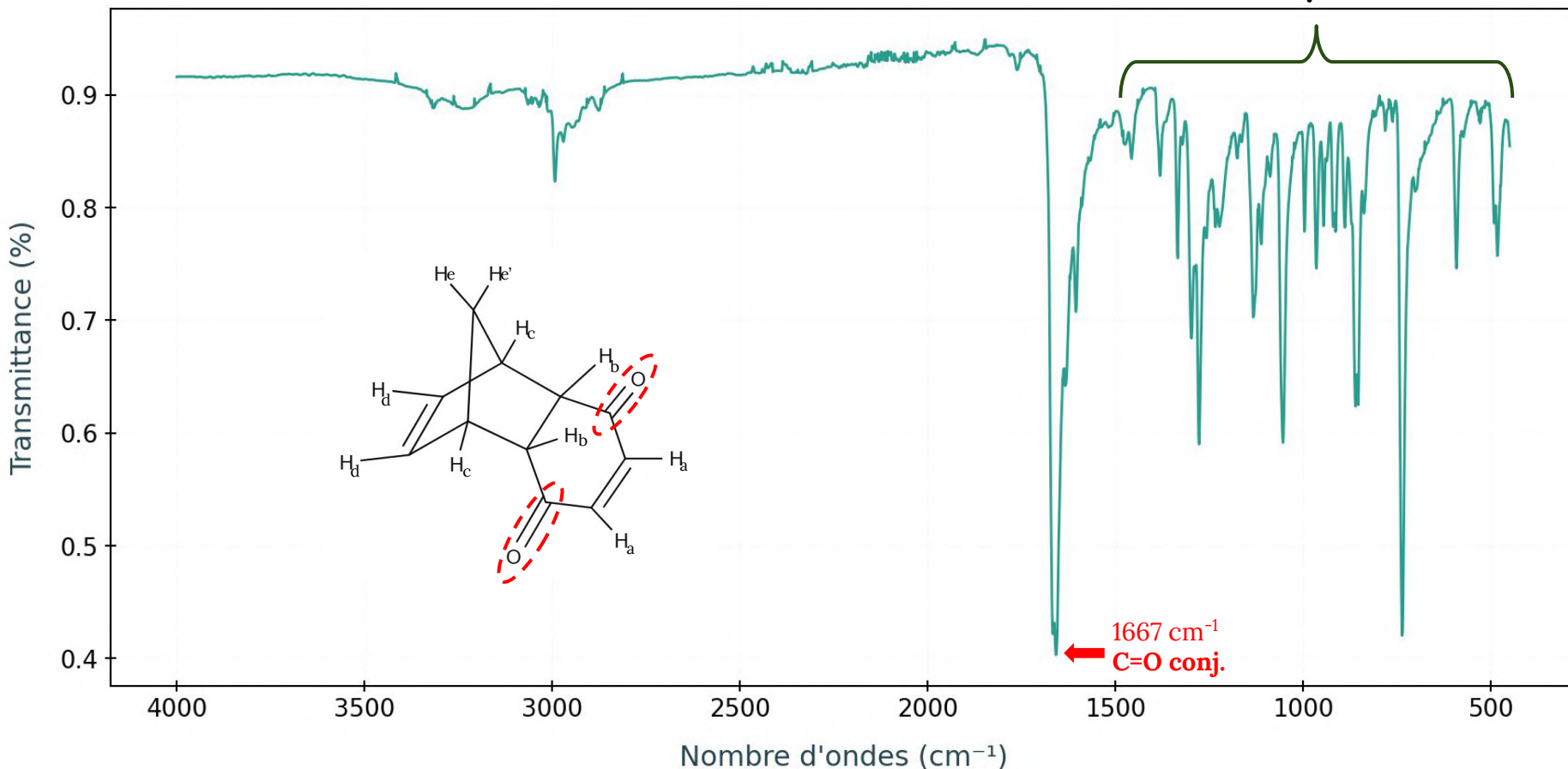


Figure 30 : spectre IR de l'adduit de Diels-Alder

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

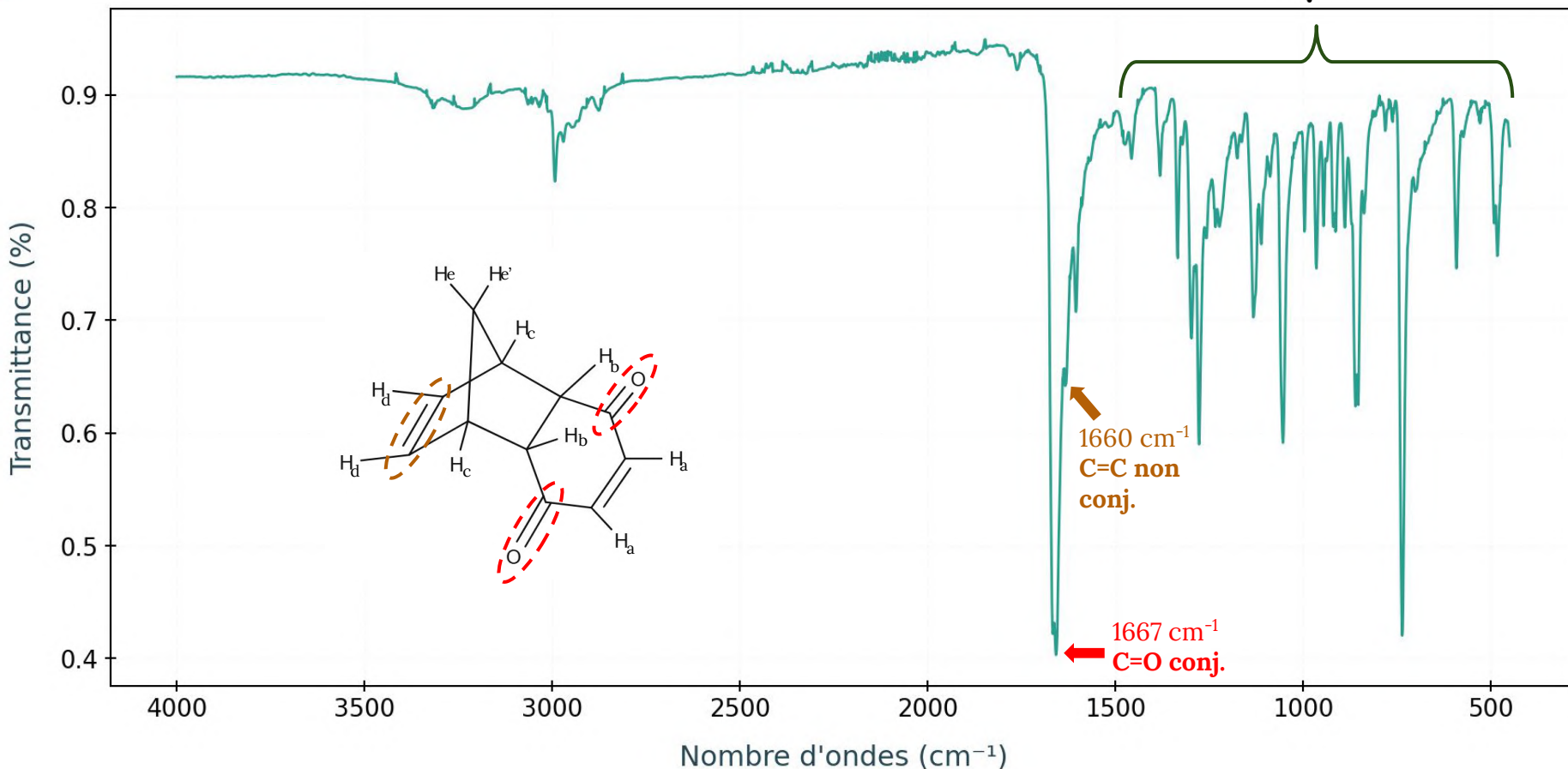


Figure 30 : spectre IR de l'adduit de Diels-Alder

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

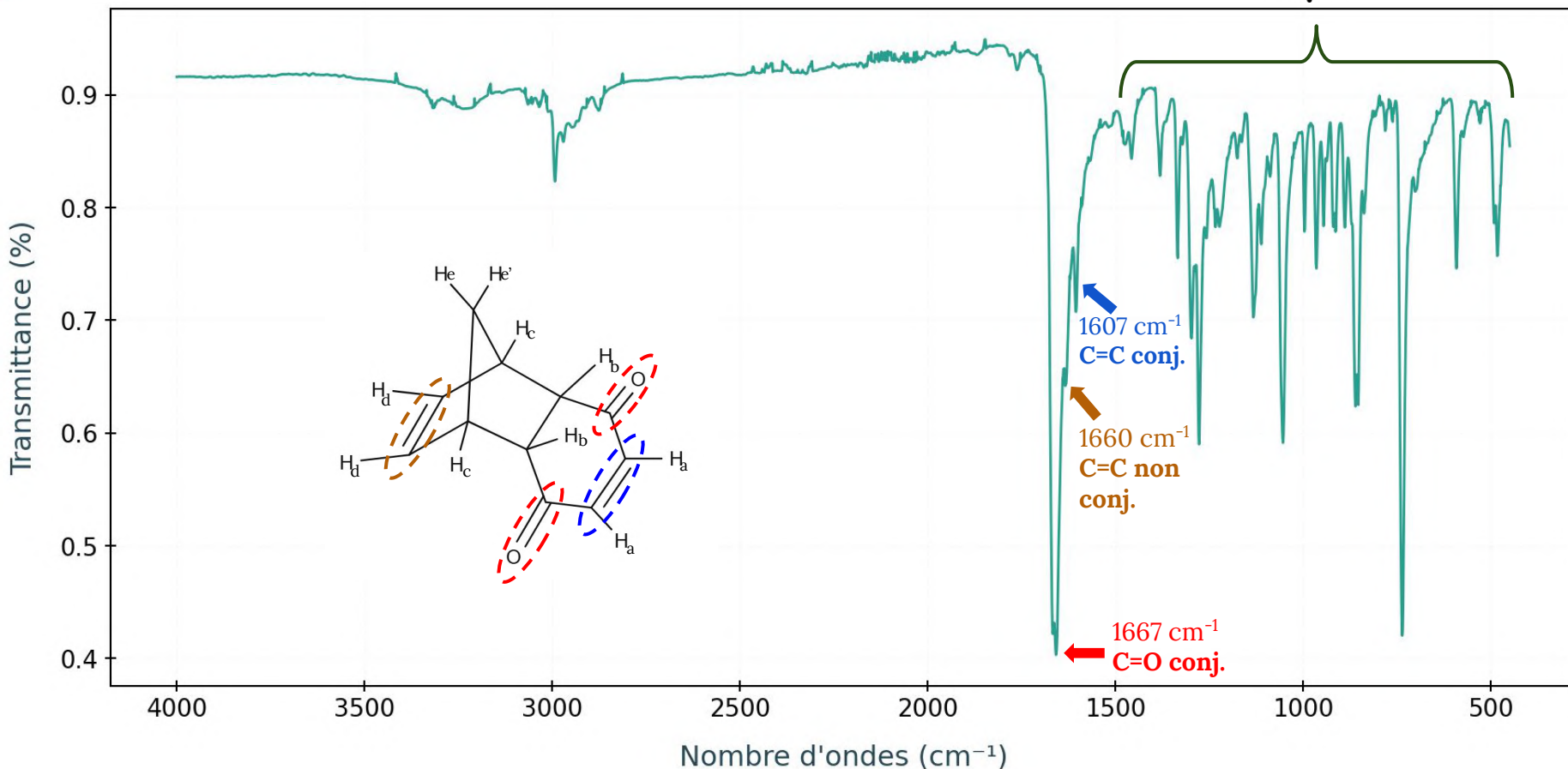


Figure 30 : spectre IR de l'adduit de Diels-Alder

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

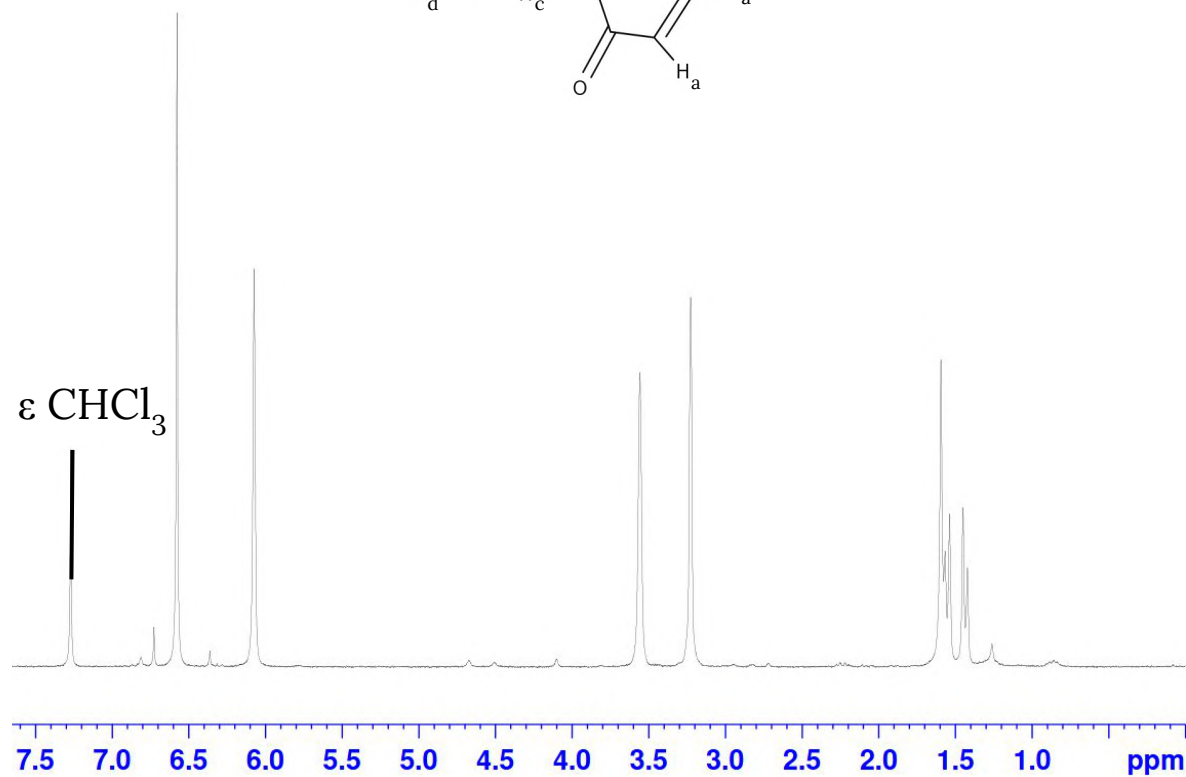
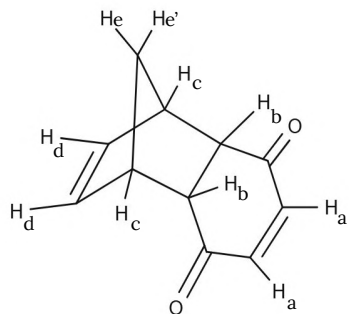


Figure 31 : spectre RMN ^1H de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl_3 à 300 MHz

Déplacement (ppm)	Intégration
6,58	2 H
6,07	2 H
3,56	2 H
3,23	2 H
1,575 (J = 9 Hz)	1 H
1,355 (J = 9 Hz)	1 H

Figure 32 : déplacements et intégrations des pics de la figure 31

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

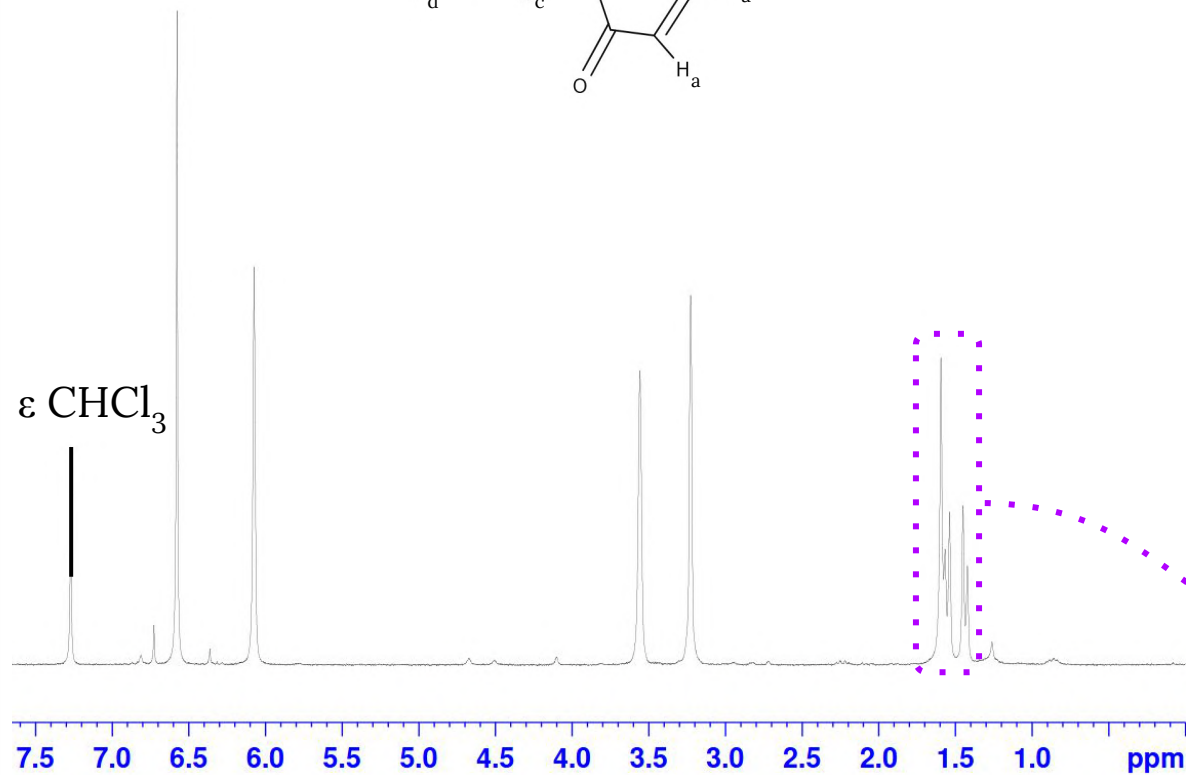
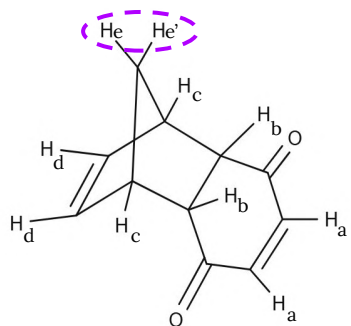


Figure 31 : spectre RMN ¹H de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl₃ à 300 MHz

Déplacement (ppm)	Intégration
6,58	2 H
6,07	2 H
3,56	2 H
3,23	2 H
1,575 (J = 9 Hz)	1 H
1,355 (J = 9 Hz)	1 H

Figure 32 : déplacements et intégrations des pics de la figure 31

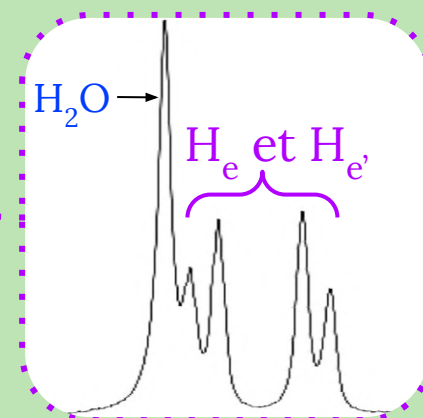


Figure 33 : zoom sur les deux doublets de la figure 31

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

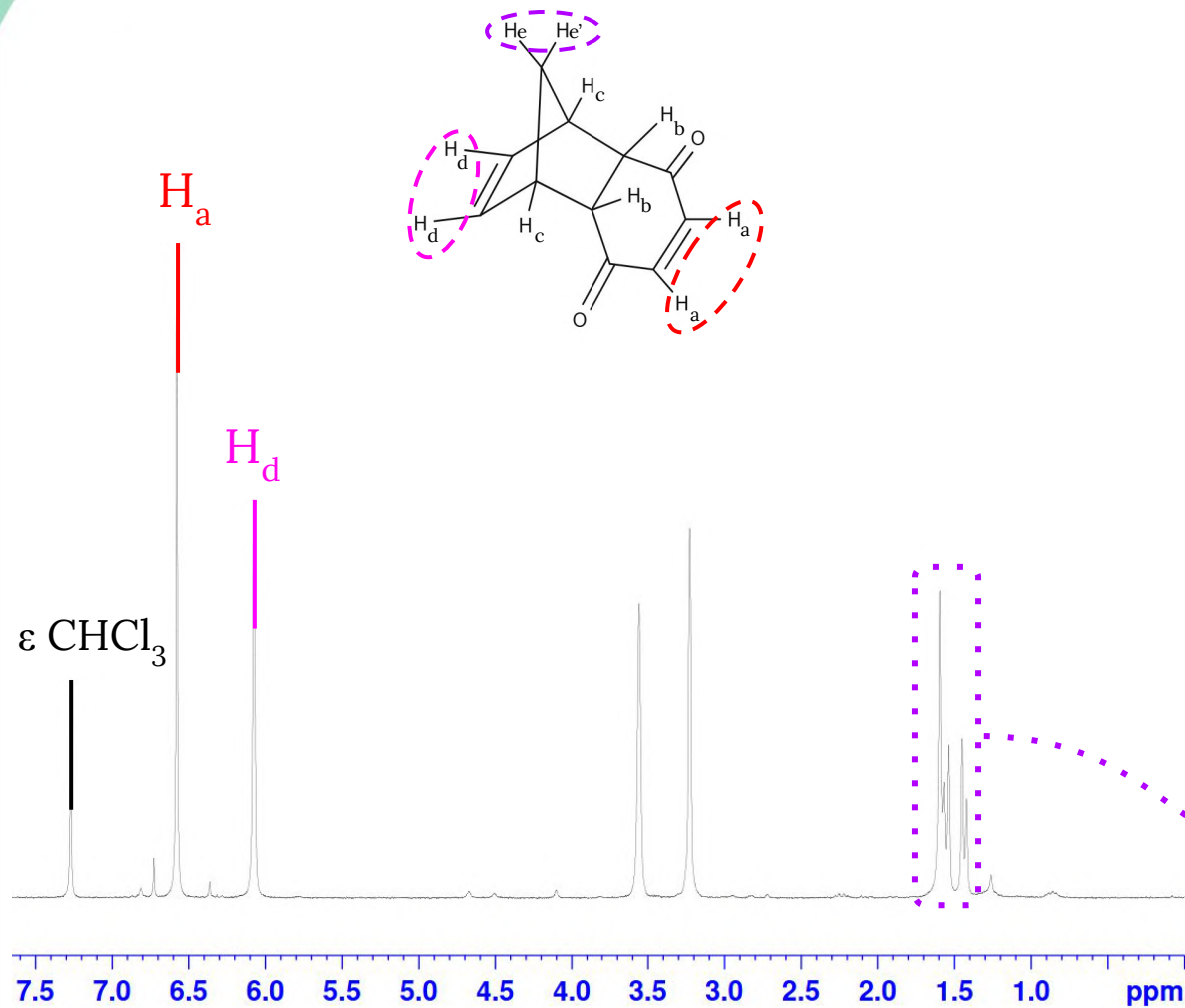
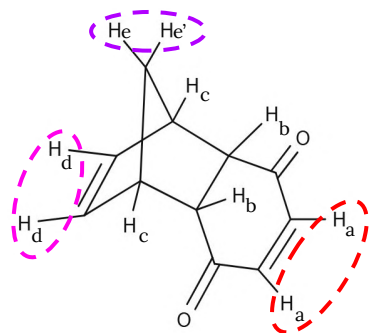


Figure 31 : spectre RMN ^1H de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl_3 à 300 MHz



Déplacement (ppm)	Intégration
6,58	2 H
6,07	2 H
3,56	2 H
3,23	2 H
1,575 ($J = 9 \text{ Hz}$)	1 H
1,355 ($J = 9 \text{ Hz}$)	1 H

Figure 32 : déplacements et intégrations des pics de la figure 31

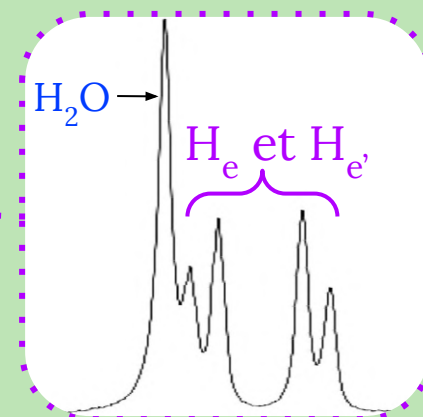


Figure 33 : zoom sur les deux doublets de la figure 31

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

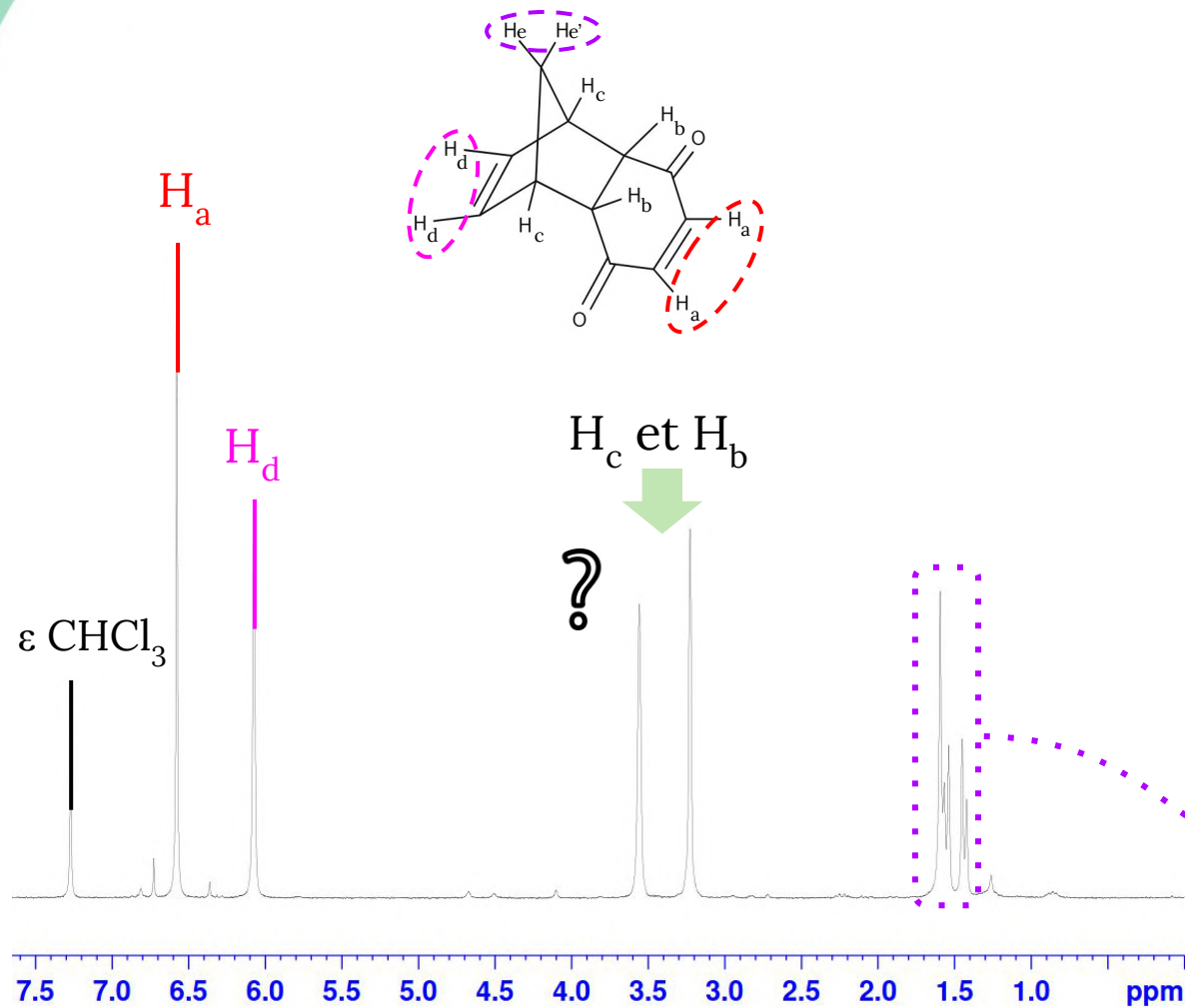


Figure 31 : spectre RMN ^1H de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl_3 à 300 MHz

Déplacement (ppm)	Intégration
6,58	2 H
6,07	2 H
3,56	2 H
3,23	2 H
1,575 (J = 9 Hz)	1 H
1,355 (J = 9 Hz)	1 H

Figure 32 : déplacements et intégrations des pics de la figure 31

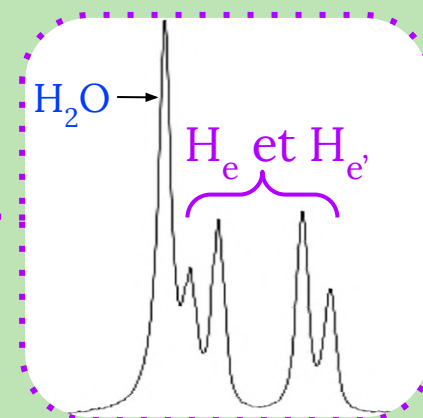


Figure 33 : zoom sur les deux doublets de la figure 31

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

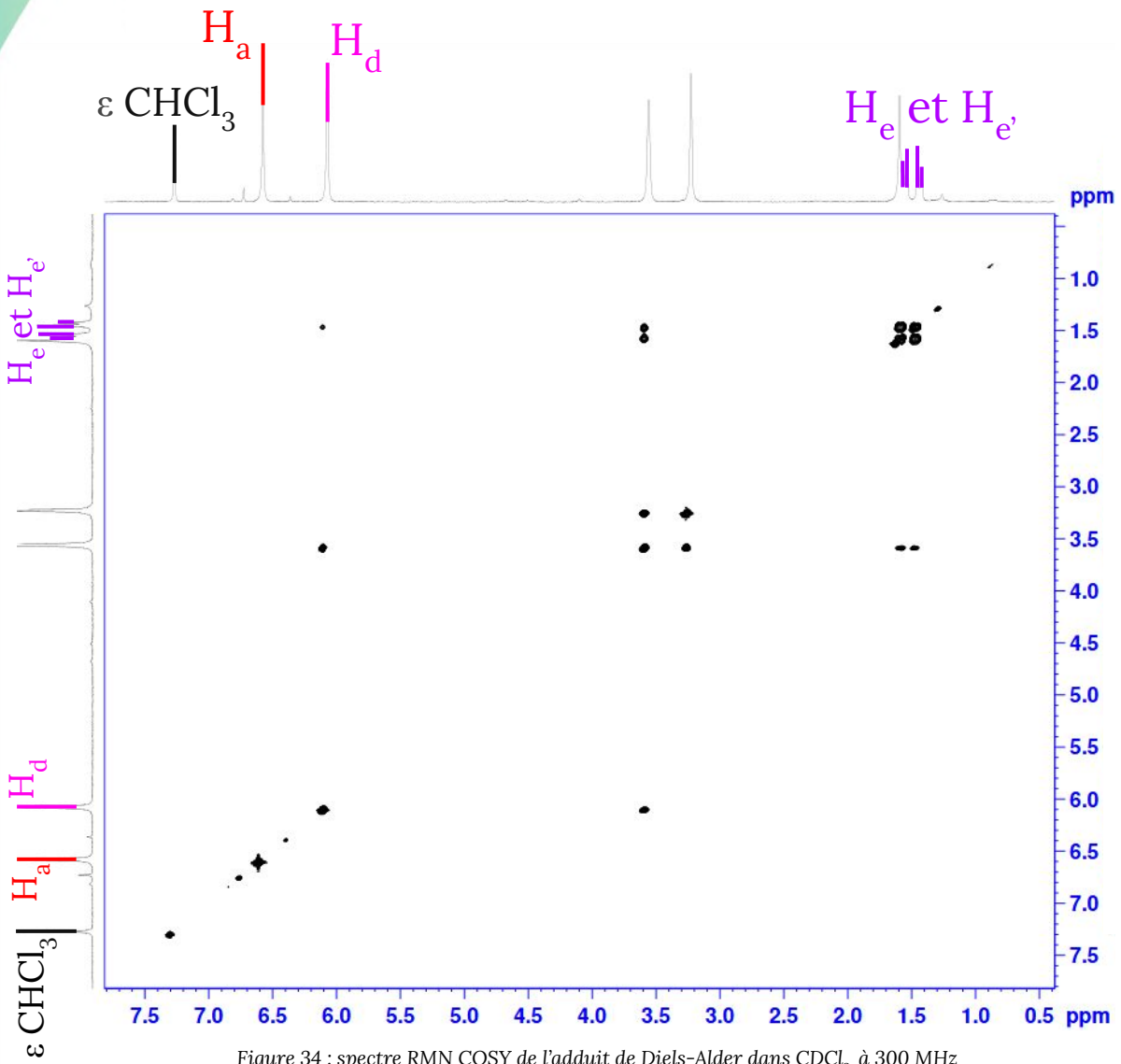
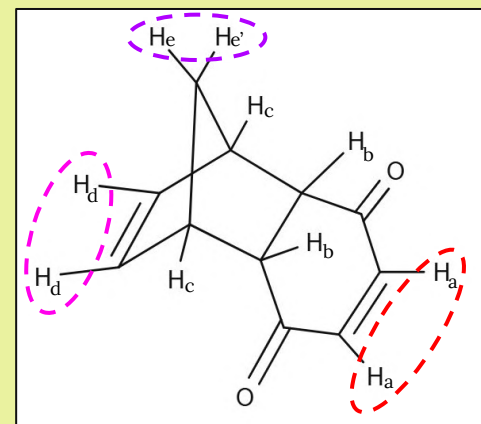


Figure 34 : spectre RMN COSY de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl₃ à 300 MHz

COSY : CORRELATION Spectroscopy

- Bidimensionnel : chaque entrée correspond au spectre 1D
- Montre les couplages entre protons
- Permet de distinguer H_c et H_b



III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

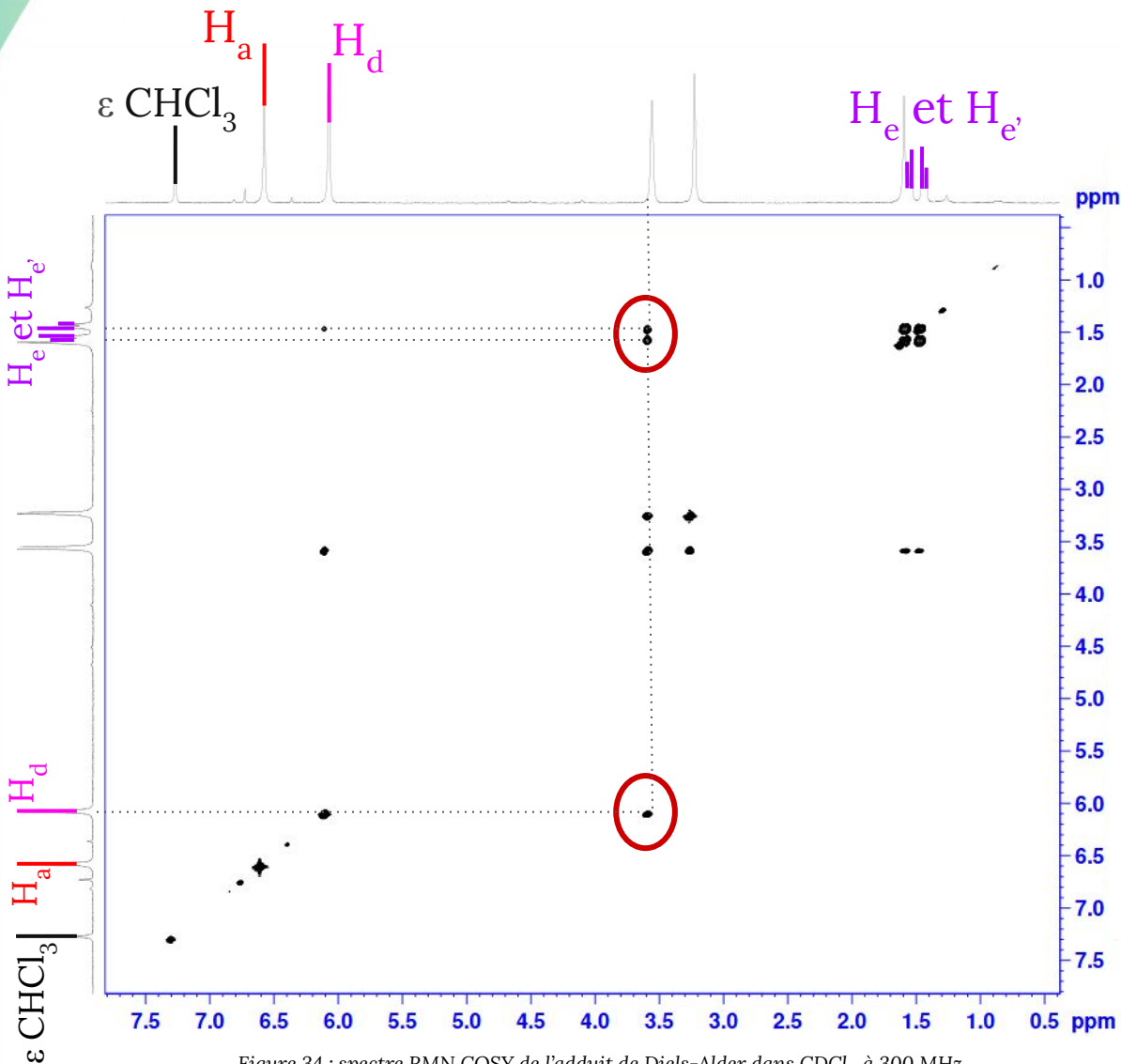
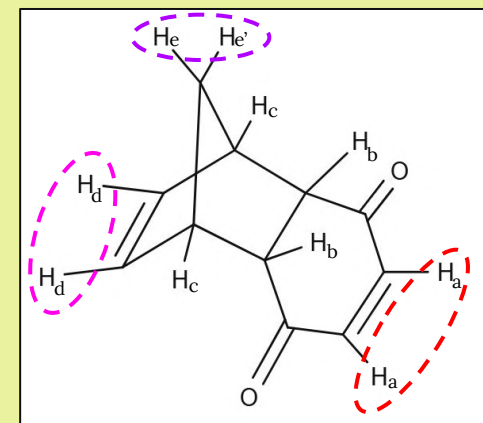


Figure 34 : spectre RMN COSY de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl₃ à 300 MHz

COSY : COrrélation Spectroscopy

- Bidimensionnel : chaque entrée correspond au spectre 1D
- Montre les couplages entre protons
- Permet de distinguer H_c et H_b



III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

a. ANALYSE DE L'ADDUIT DE DIELS-ALDER

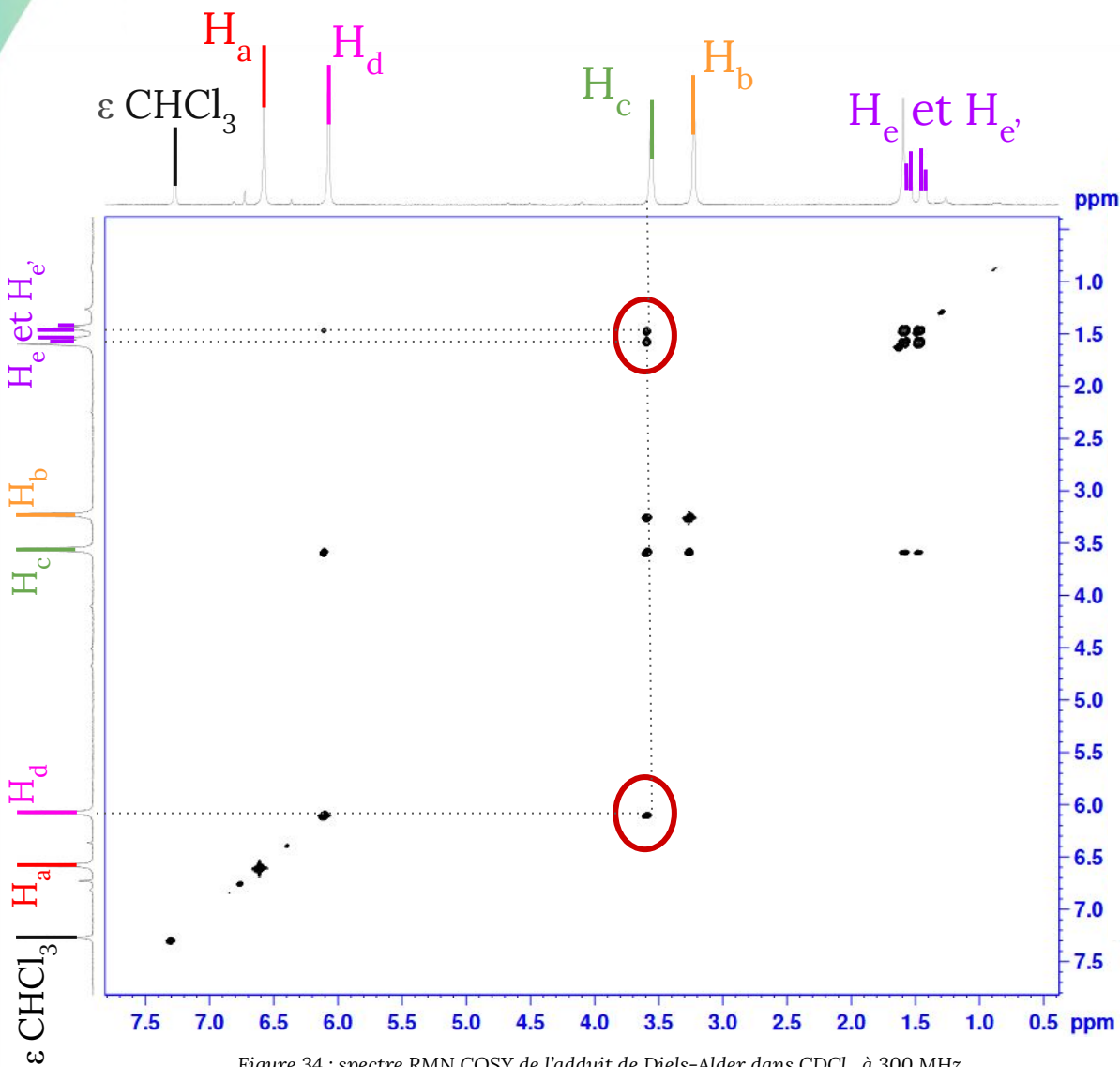
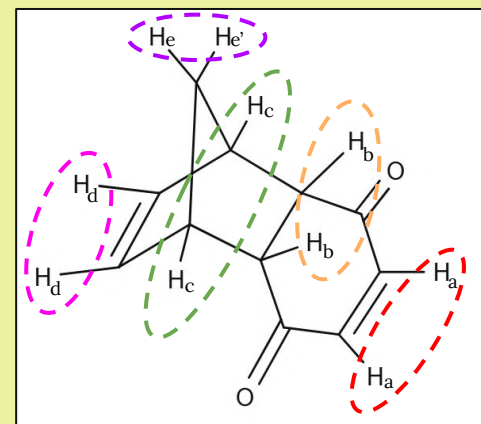


Figure 34 : spectre RMN COSY de l'adduit de Diels-Alder dans CDCl₃ à 300 MHz

COSY : COrrélation Spectroscopy

- Bidimensionnel : chaque entrée correspond au spectre 1D
- Montre les couplages entre protons
- Permet de distinguer H_c et H_b



III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

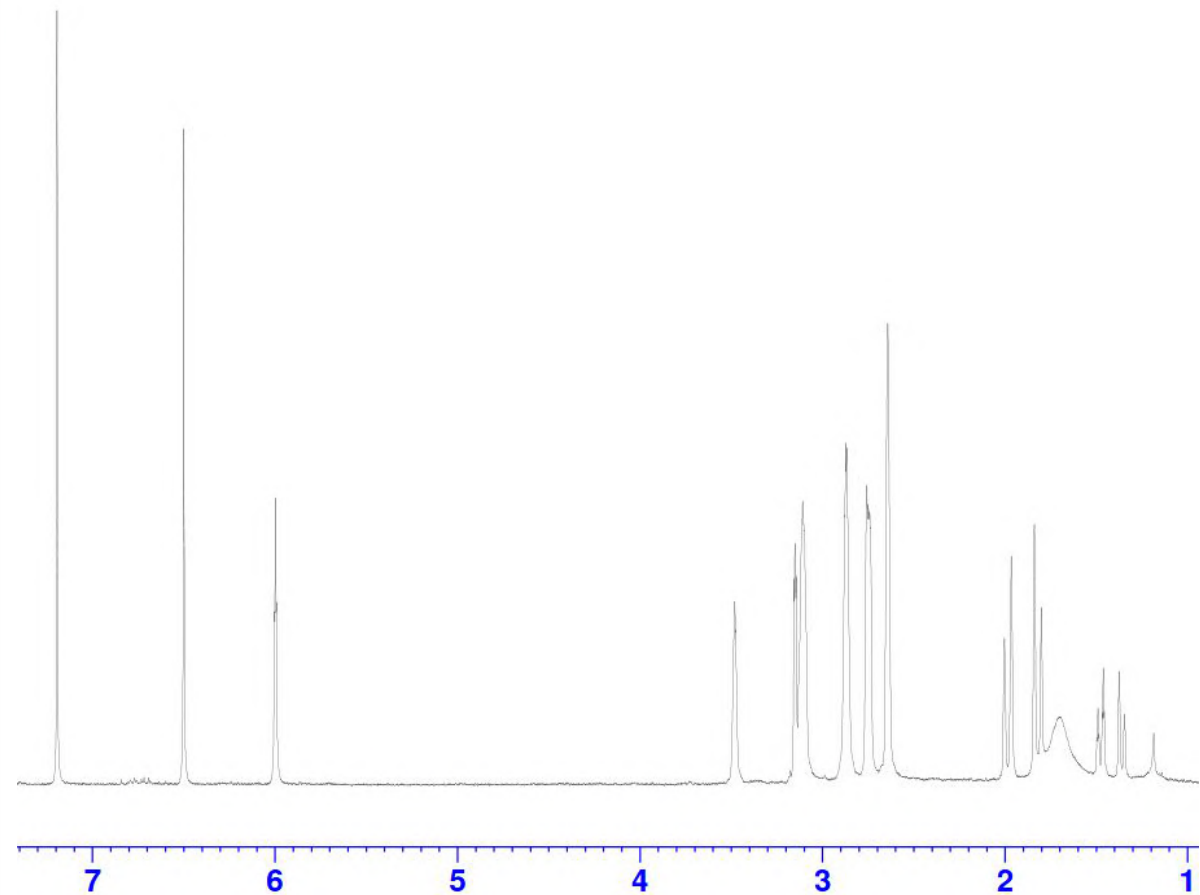


Figure 35 : spectre RMN ^1H du produit final dans CDCl_3 à 300 MHz

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

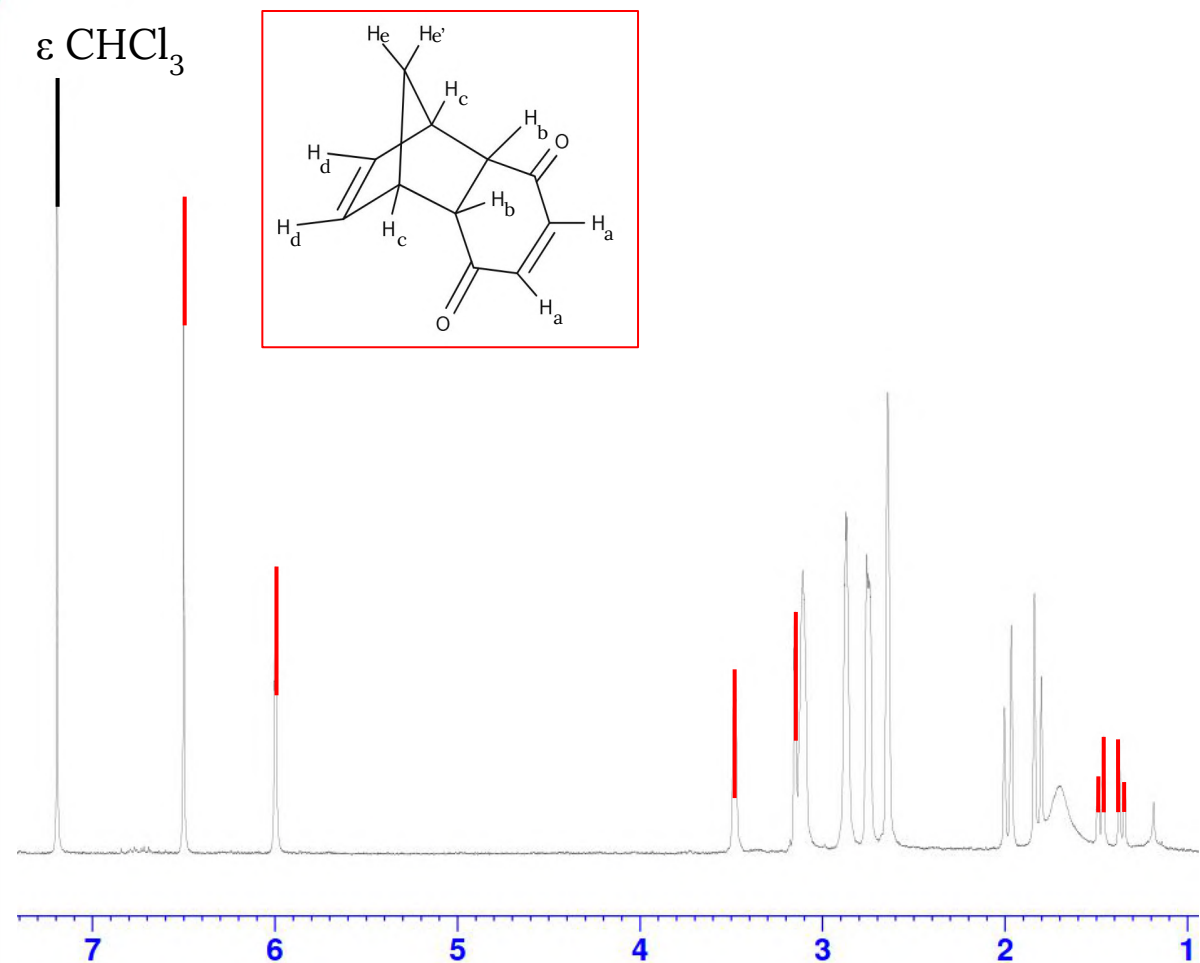


Figure 35 : spectre RMN ^1H du produit final dans CDCl_3 à 300 MHz

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

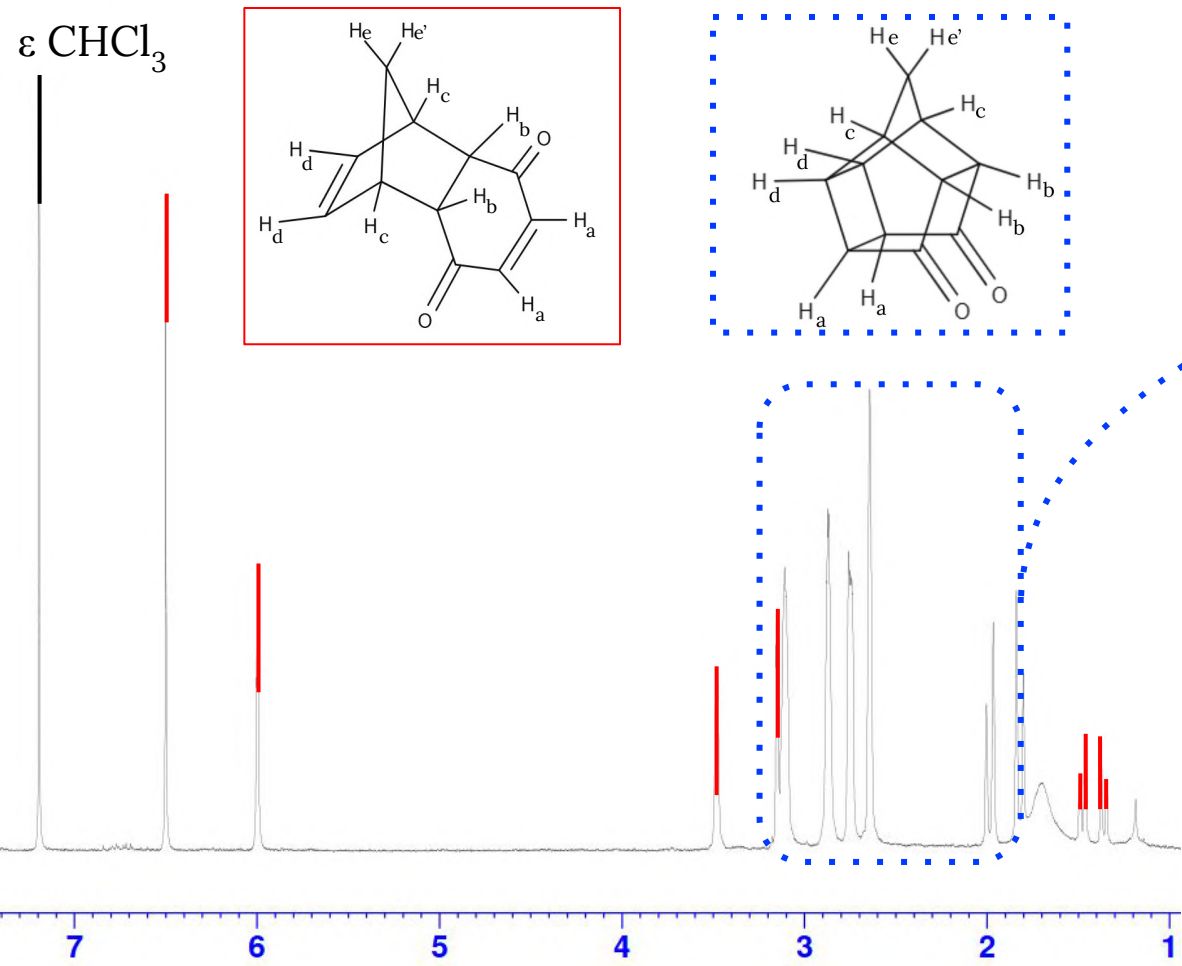


Figure 35 : spectre RMN ¹H du produit final dans CDCl₃ à 300 MHz

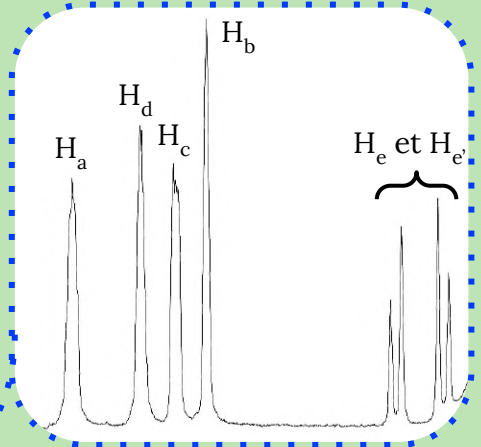


Figure 36 : zoom sur les pics de la molécule cage sans aduitt de la figure 35

Déplacement (ppm)	Intégration
3,11	2 H
2,87	2 H
2,75	2 H
2,64	2 H
1,985 (J = 9 Hz)	1 H
1,82 (J = 9 Hz)	1 H

Figure 37 : déplacements et intégrations des pics de la figure 36

Nombre de pics et déplacements cohérents avec la littérature *

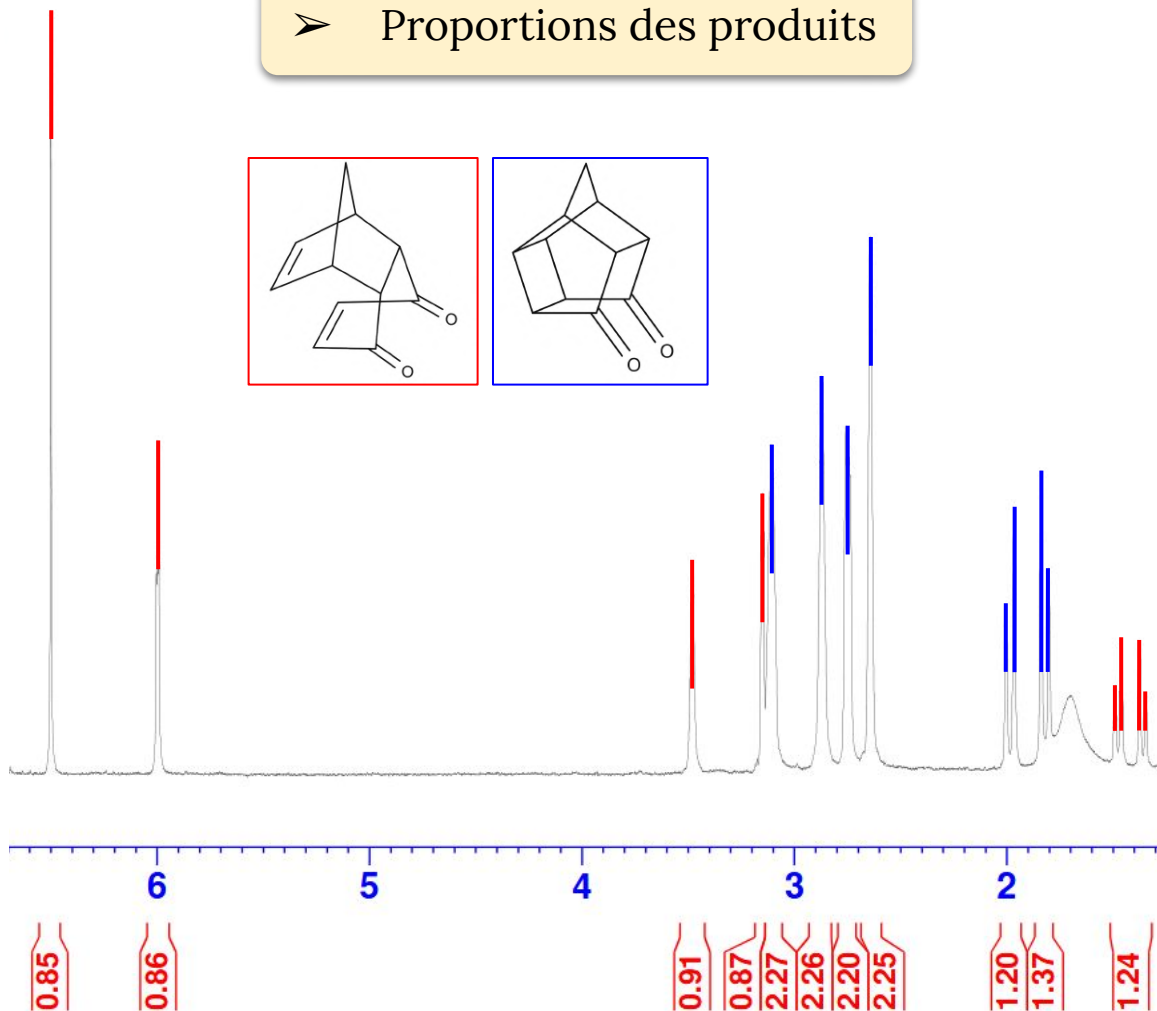
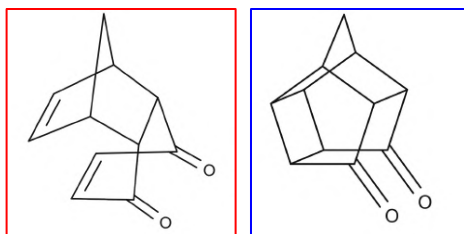


* Langrand C., Eastes R-E., Cheymol N., Expérience de cycloaddition [4+2] et [2+2] en version microchimie, L'Actualité Chimique N°236, 2000

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

➤ Proportions des produits



- **Choisir des pics** spécifiques à chaque molécule
- **Pondérer** éventuellement s'ils représentent un nombre différent de protons

Figure 38 : spectre RMN ^1H du produit final dans CDCl_3 à 300 MHz (sans le pic de $\epsilon\text{-CHCl}_3$)

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

➤ Proportions des produits

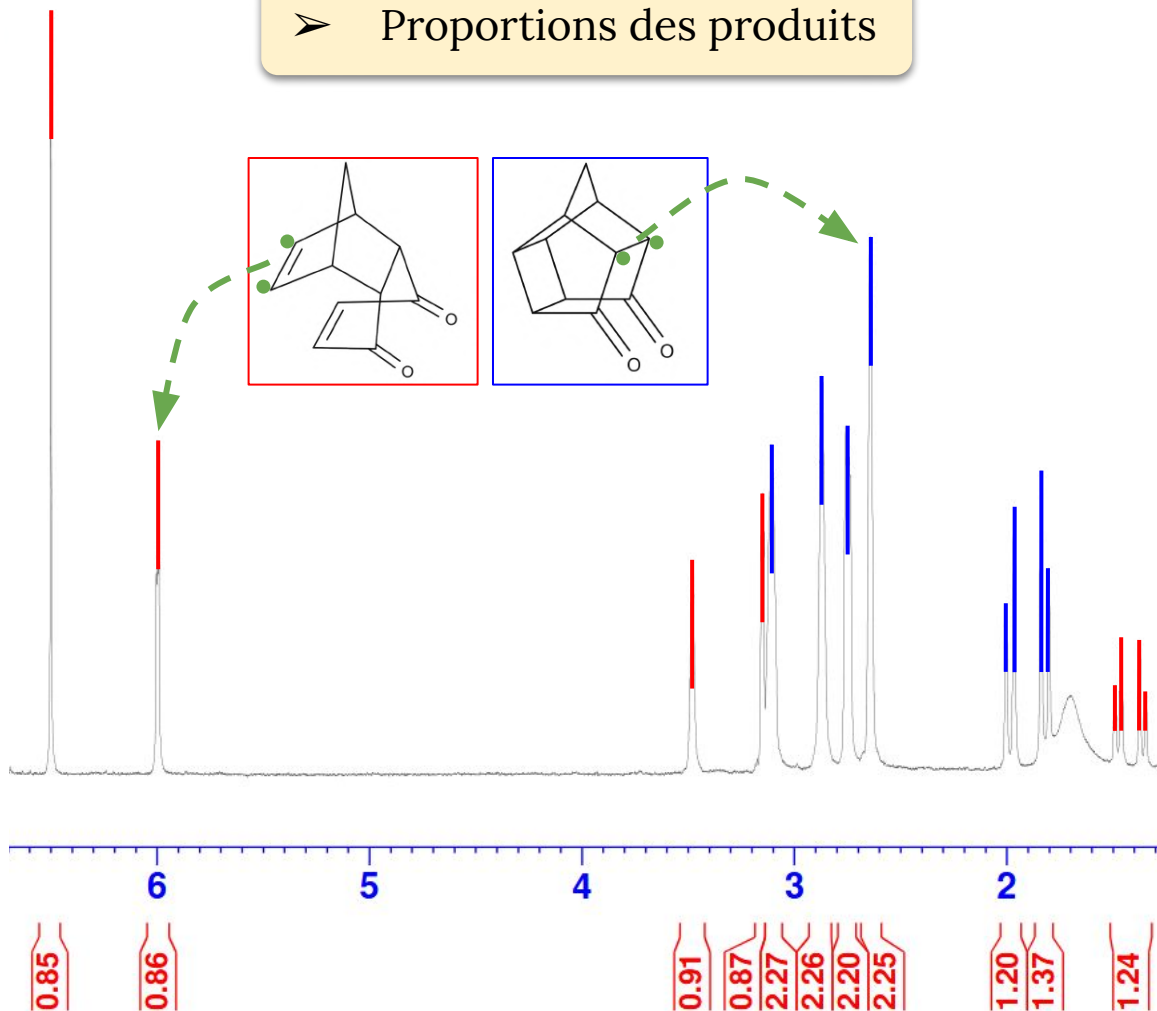
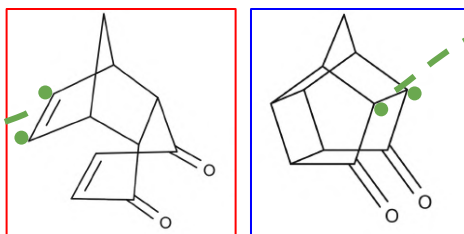


Figure 38 : spectre RMN ^1H du produit final dans CDCl_3 à 300 MHz (sans le pic de $\epsilon\text{-CHCl}_3$)

- **Choisir des pics** spécifiques à chaque molécule
- **Pondérer** éventuellement s'ils représentent un nombre différent de protons

Espèce	Intégration relative à chaque espèce	Intégration sur le spectre
Adduit	2 H	0,86
Cage	2 H	2,25

Figure 39 : intégrations et espèce correspondante pour 2 pics de la figure 38

III. CONFIRMATION SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS

b. ANALYSE DE LA MOLÉCULE CAGE

➤ Proportions des produits

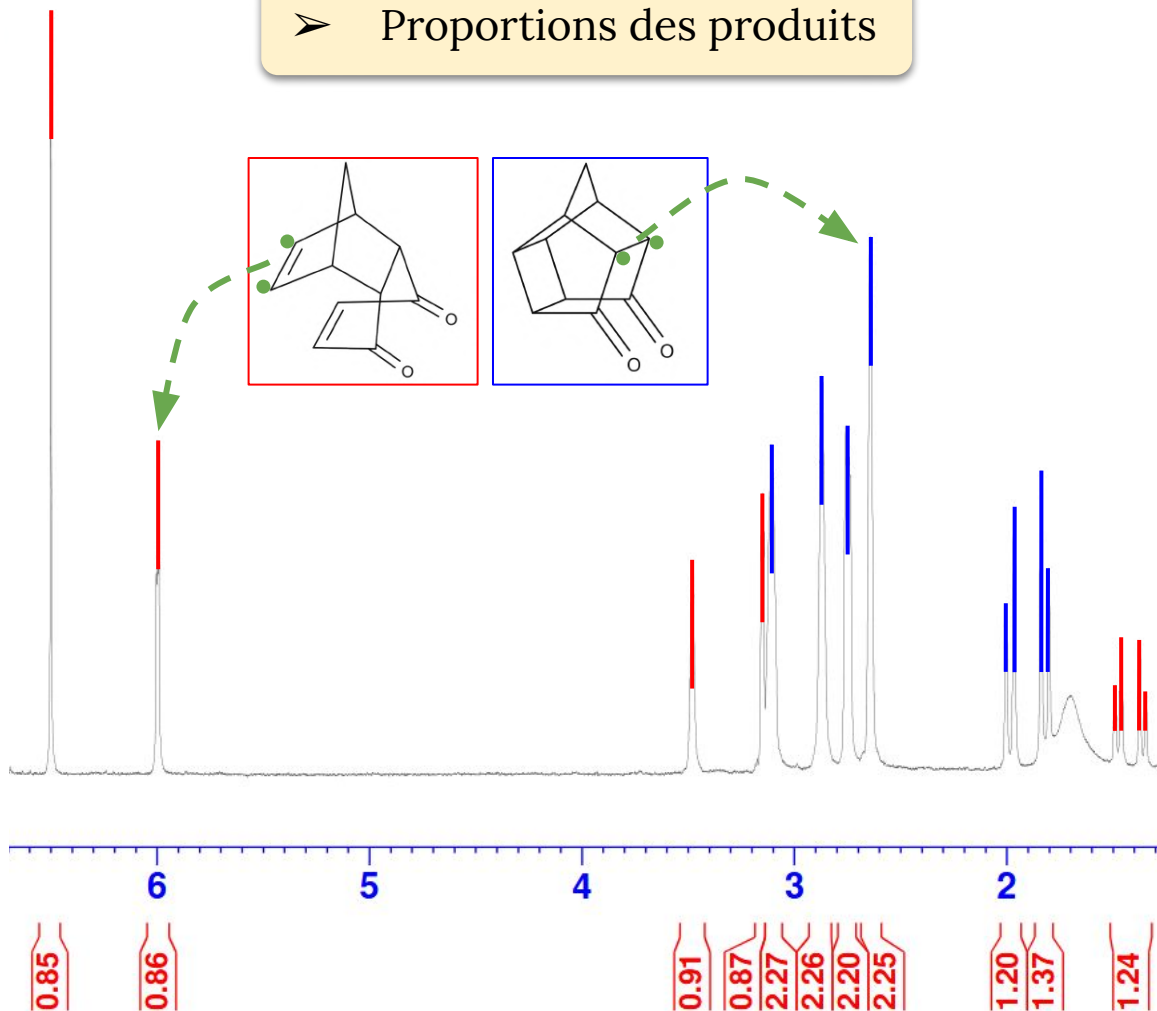
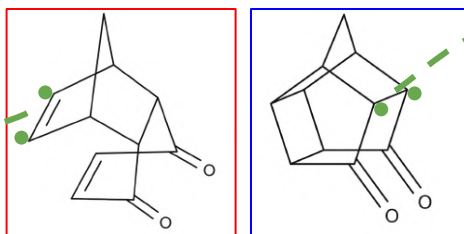


Figure 38 : spectre RMN ¹H du produit final dans CDCl₃ à 300 MHz (sans le pic de ε-CHCl₃)

- **Choisir des pics** spécifiques à chaque molécule
- **Pondérer** éventuellement s'ils représentent un nombre différent de protons

Espèce	Intégration relative à chaque espèce	Intégration sur le spectre
Adduit	2 H	0,86
Cage	2 H	2,25

Figure 39 : intégrations et espèce correspondante pour 2 pics de la figure 38

Le pourcentage de molécule cage est donc donné par :

$$\frac{2,25}{2,25 + 0,86} = 72 \%$$

CONCLUSION

**SYNTHÈSE D'UNE
MOLÉCULE CAGE**

CONCLUSION

I. EXPÉRIENCE

*Préparation des
réactifs et réactions
péricycliques*

**SYNTHÈSE D'UNE
MOLÉCULE CAGE**

CONCLUSION

I. EXPÉRIENCE

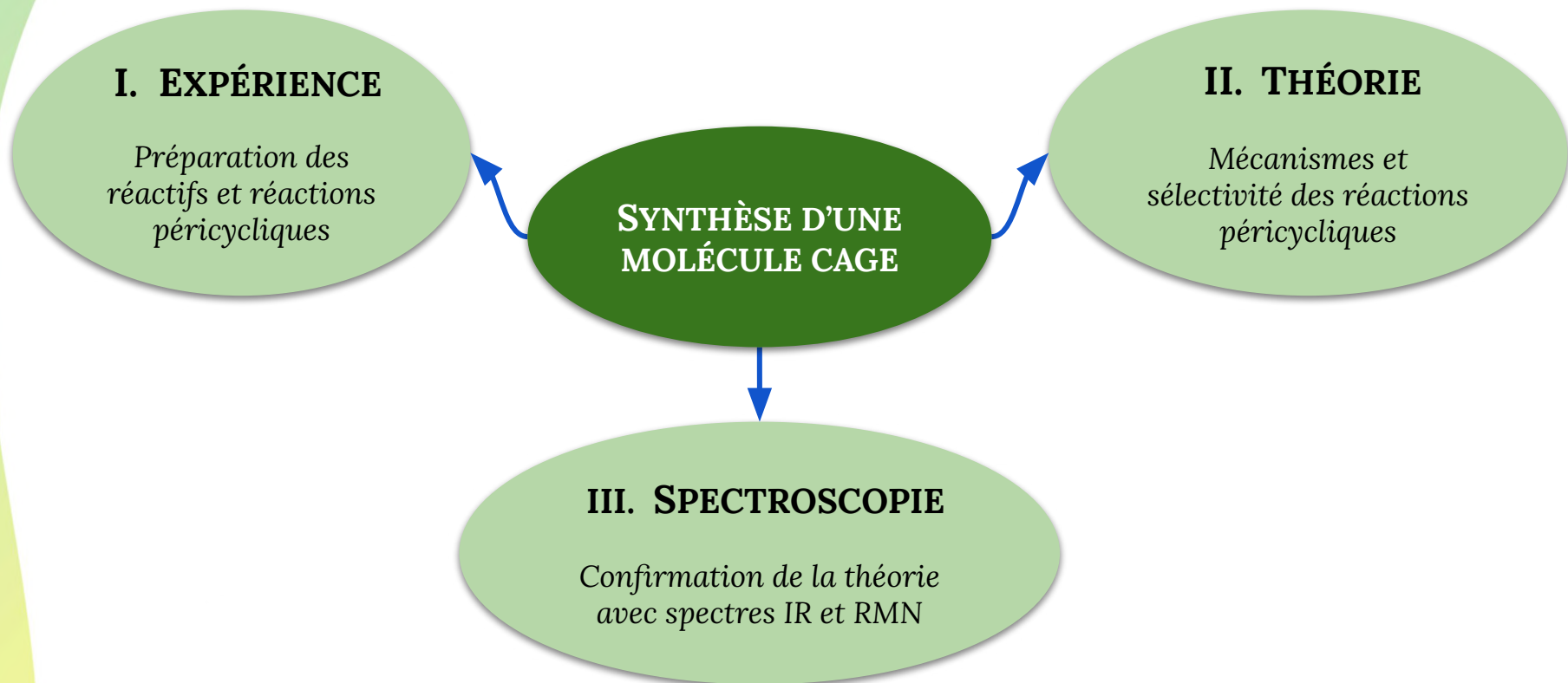
Préparation des réactifs et réactions péricycliques

**SYNTHÈSE D'UNE
MOLÉCULE CAGE**

II. THÉORIE

Mécanismes et sélectivité des réactions péricycliques

CONCLUSION



CONCLUSION

I. EXPÉRIENCE

Préparation des réactifs et réactions péricycliques

II. THÉORIE

Mécanismes et sélectivité des réactions péricycliques

SYNTHÈSE D'UNE MOLÉCULE CAGE

III. SPECTROSCOPIE

Confirmation de la théorie avec spectres IR et RMN



Pour aller plus loin

- Isoler la **molécule cage** avec recristallisation ou chromatographie sur colonne
- Étudier les **propriétés des molécules cages** en général

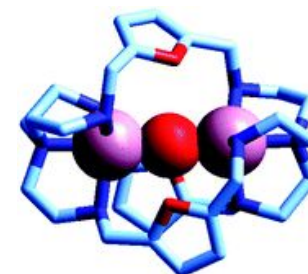
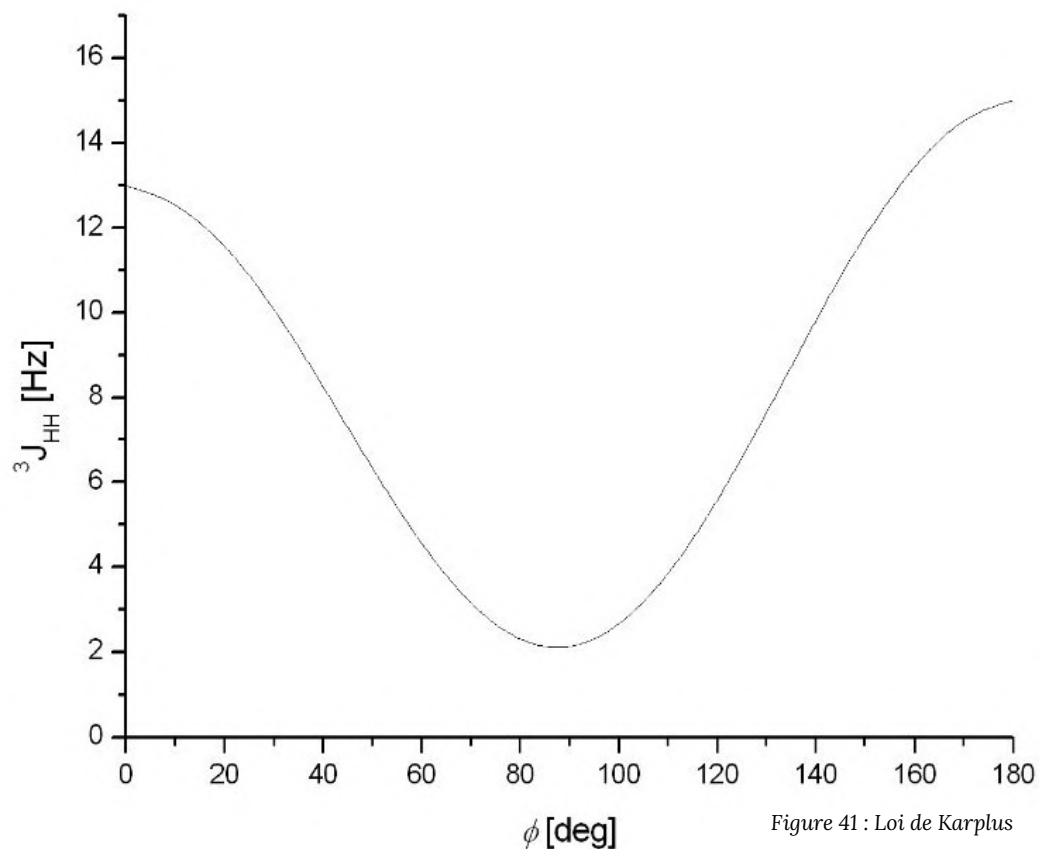


Figure 40 : cryptand complexant l'ion hydroxyde *

ANNEXE : LOI DE KARPLUS



$${}^3J = A \cos(2\phi) + B \cos(\phi) + C$$

ϕ : angle dièdre

A, B, C : paramètres empiriques dépendant des espèces en jeu

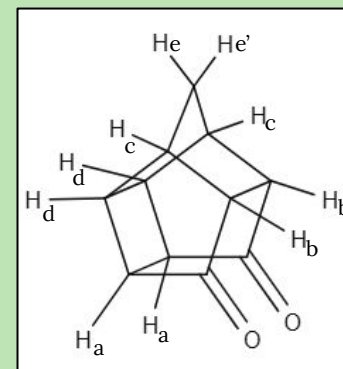
➤ PROBLÈME

Pourquoi les couplages en ${}^3J_{\text{H}_e/\text{H}_c}$, H_c/H_d , etc., n'apparaissent-ils pas ?

➤ HYPOTHÈSES

Le spectre a été **enregistré rapidement**.

La géométrie de la molécule semble imposer des **angles dièdres proches de 90°** . Ils correspondent à un **minimum de 3J** , d'après la loi de Karplus.



ANNEXE : JUSTIFICATION THERMODYNAMIQUE DU CRAQUAGE

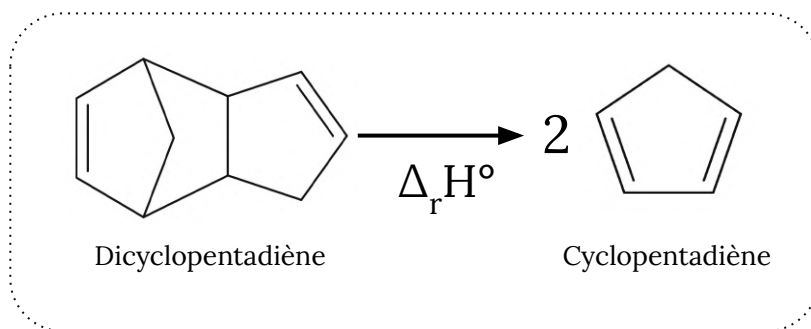


Figure 42 : réaction du craquage (rappel)

Formellement : $\begin{cases} 2 \text{ liaisons } \sigma \text{ cassées} \\ 2 \text{ liaisons } \pi \text{ formées} \end{cases}$

D'où :

$$\Delta_r H^\circ \simeq 2(E_\sigma - E_\pi) > 0$$

\Rightarrow La réaction est **endothermique**

$$T \nearrow \Rightarrow K^\circ(T) \nearrow$$

À P_{tot} constante : $Q = \text{cste}$



$$Q < K^\circ(T)$$



Réaction dans le **sens direct**

Conclusion : le craquage est favorisé à haute température

ANNEXE : SPECTRE IR DE LA MOLÉCULE CAGE

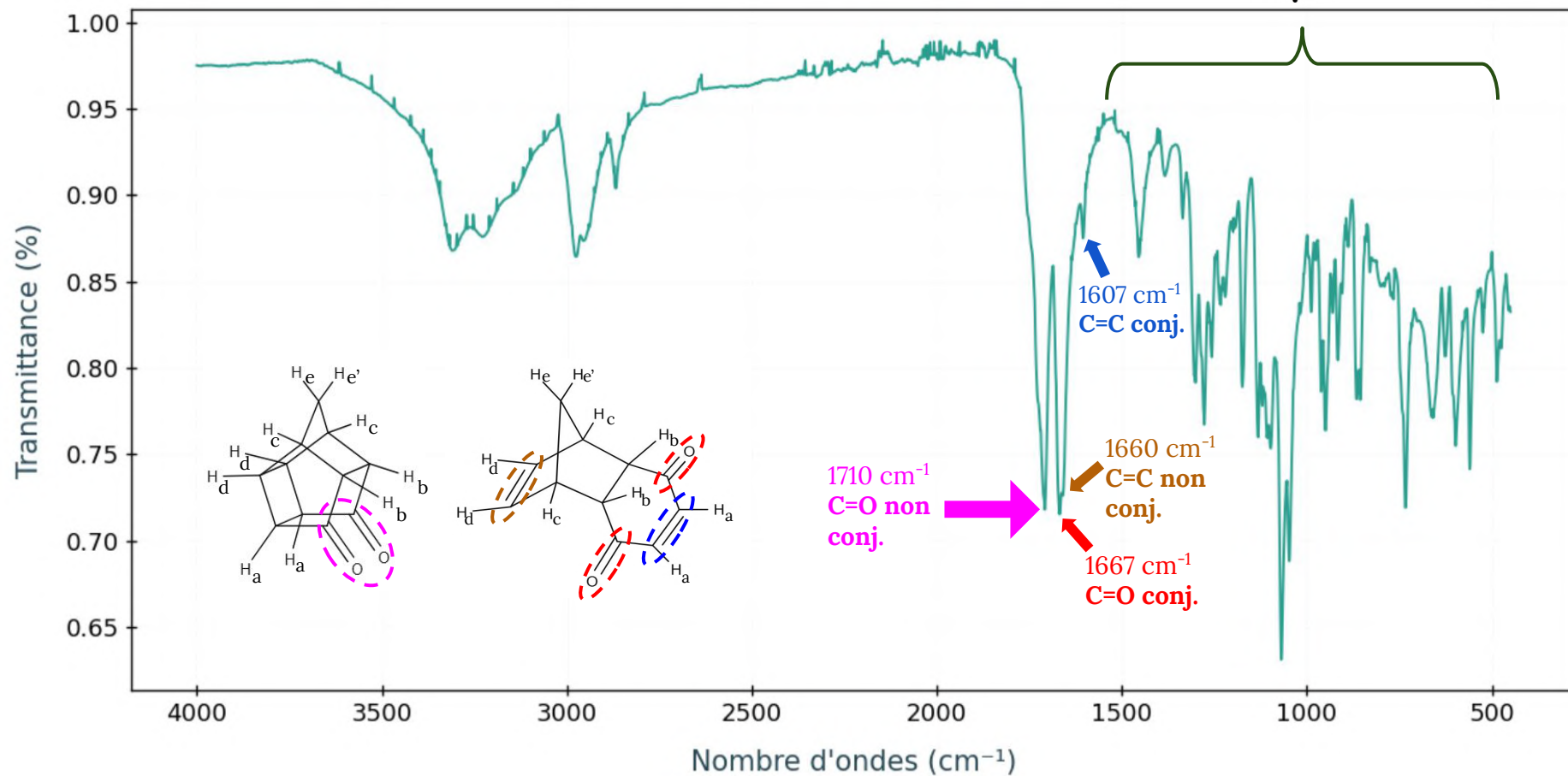


Figure 43 : spectre IR de la molécule cage