



Réaction de Diels-Alder

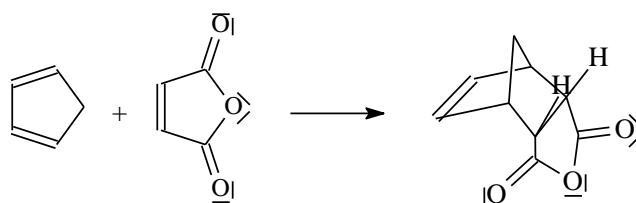
Reflux, Recristallisation, CCM, Température de fusion

La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Synthèse de l'anhydride *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylique

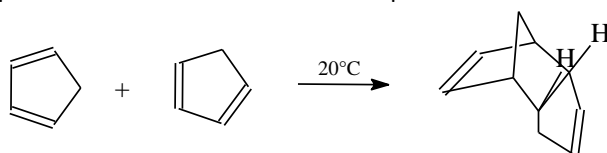
1.1. Principe

La réaction réalisée durant ce TP est modélisée par l'équation suivante :

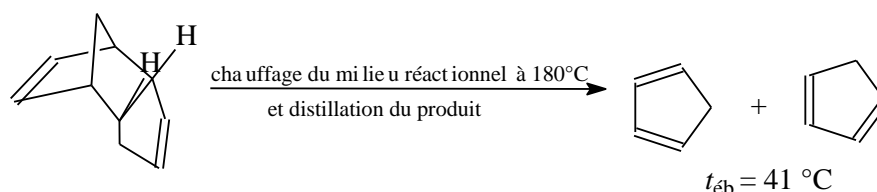


Cyclopentadiène Anhydride maléique

Les bouteilles de cyclopentadiène commercial contiennent en réalité du dicyclopentadiène, dimère qui se forme spontanément par réaction de Diels-Alder du cyclopentadiène avec lui-même selon l'équation :



Avant de pouvoir effectuer la synthèse de l'anhydride *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylique, il faut donc réaliser la réaction inverse de la dimérisation du cyclopentadiène pour régénérer le cyclopentadiène. Cette réaction devient favorable en chauffant le milieu.



En déduire si la réaction de formation du dimère est exo ou endothermique.

Le cyclopentadiène, plus volatil, est distillé en cours de réaction ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la reformation du pentadiène. Cette distillation a été réalisée juste avant la séance, sous la hotte à cause de la forte odeur du produit.

Proposer une explication à la plus grande température d'ébullition du dimère par rapport au cyclopentadiène. Justifier le déplacement d'équilibre permis par la distillation fractionnée.

Le cyclopentadiène fraîchement distillé est conservé dans la glace sous la hotte.

Pourquoi conserver le cyclopentadiène dans la glace ?

1.2. Manipulation

- Dans un erlenmeyer à col rodé, introduire un barreau aimanté, 6,0 g d'anhydride maléique, puis ajouter 20 mL d'acétate d'éthyle et adapter un réfrigérant. Agiter afin de dissoudre l'anhydride maléique, un bain-marie d'eau chaude (prélevée au robinet) permet **éventuellement** d'accélérer la dissolution.

Faut-il fixer le montage ?

- Lorsque tout le solide a été dissous, ajouter 20 mL d'éther de pétrole par le haut du réfrigérant, et refroidir le milieu réactionnel dans un bain eau-glace.
- Ajouter à la solution froide, 6 mL de cyclopentadiène prélevés au dernier moment.
- Agiter le mélange réactionnel toujours refroidi par le bain de glace pendant 20 minutes.
- Adapter sur l'erlenmeyer le réfrigérant, chauffer au bain-marie jusqu'à dissoudre complètement le solide.
- Après condensation des vapeurs, transvaser le contenu de l'erlenmeyer dans un petit bécher propre et sec.
- Laisser cristalliser lentement, recueillir les cristaux obtenus sur büchner, en gardant une pointe de spatule pour prendre sa température de fusion et effectuer un dépôt pour la C.C.M.

Faut-il agiter pendant la cristallisation ? Justifier.

Comment couper le vide lors d'une filtration sous vide ? Pourquoi ?

- Recristalliser dans l'acétate d'éthyle en utilisant le minimum de solvant (10 mL seront prélevés dans une éprouvette pour servir de stock de solvant à introduire **si nécessaire**). Lorsque le produit brut est entièrement dissous, introduire deux fois de volume d'éther de pétrole (60-80°C) et laisser cristalliser lentement, recueillir les cristaux obtenus sur büchner, rincer avec un peu d'éther de pétrole **froid (donc refroidi par vos soins)**.

Pourquoi faut-il utiliser le minimum de solvant ?

Comment est choisi le solvant de recristallisation ? Quelles sont les éventuelles impuretés à éliminer du solide ?

- Laisser sécher les cristaux à l'air.
- Contrôle de pureté :
 - Température de fusion de l'anhydride *cis*-5-norbornène-*endo*-2,3-dicarboxylique brut et purifié.
 - Chromatographie sur couche mince : sur la plaque, faire des dépôts d'anhydride maléique, d'anhydride *cis*-5-norbornène-*endo*-2,3-dicarboxylique brut et purifié (en solutions à 5 % en masse).

Plaque : Gel de silice

Solvant : Acétone

Eluant : Alcool isopropylique-Cyclohexane (7/5)

Révélation : Pulvérisation par une solution de permanganate de potassium à 0,02 mol L⁻¹.

1.3. Compte-rendu

- Dresser un tableau détaillant, pour chaque réactif, la quantité de matière introduite.
- Déterminer le rendement de votre synthèse.
- Exploiter les résultats du contrôle de pureté. En particulier, calculer les rapports frontaux de la CCM.

2. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Les solutions contenant des solvants organiques seront évacuées dans le bidon adaptés.
- La paillasse est lavée et remise en ordre.
- Se laver les mains.

	Compétences	Elève	Professeur : A (très bien) à D (non acquis) + Commentaires / Remarques	
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> Rechercher, extraire, organiser l'information en lien avec la situation Enoncer une problématique Définir les objectifs 			
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> Formuler une hypothèse Proposer une stratégie pour répondre à une problématique Proposer une modélisation Choisir, concevoir ou justifier un protocole/dispositif expérimental Evaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et ses variations 			
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> Evoluer avec aisance dans l'environnement du laboratoire Suivre un protocole Respecter les règles de sécurité Utiliser le matériel ou l'outil informatique de manière adaptée Organiser son poste de travail Effectuer des mesures avec précision Reporter un point sur une courbe ou dans un tableau Effectuer un calcul simple 			
Valider	<ul style="list-style-type: none"> Exploiter et interpréter des observations ou des mesures Utiliser les symboles et unités adéquats Vérifier un résultat obtenu Valider ou infirmer une information, hypothèse, propriété ou loi Analyser des résultats de façon critique Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle Utiliser du vocabulaire de la métrologie 			
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser les notions et le vocabulaire scientifique adapté Présenter, formuler une proposition, une argumentation ou une conclusion de manière cohérente, complète et compréhensible 			
Être autonome, Faire preuve d'initiatives	<ul style="list-style-type: none"> Travailler seul, prendre des initiatives Analyser ses difficultés et demander une aide pertinente Travailler vite 			

