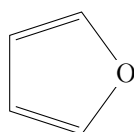
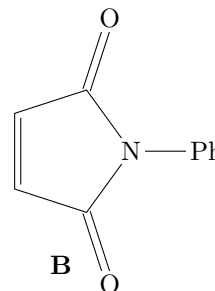
**Endo - exo**

A Produits endo ou exo dans une réaction de Diels-Alder

On envisage la réaction Diels-Alder entre le furane **A** et le N-phénylmaléimide **B**.

**A****B**

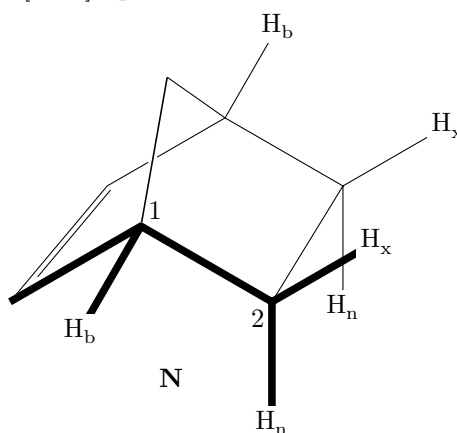
Les auteurs de la publication (Journal of Chemical Education - 1997 - vol 74(5) p 582) précisent qu'un premier traitement du brut réactionnel permet d'éliminer le furane. Se trouvent alors dans le mélange le produit exo, le produit endo et l'imide n'ayant pas réagi. On en donne les pourcentages des différentes formes dans le tableau suivant :

Temps	Température	% exo	% endo	% N-phenylmaléimide
7 jours	0 °C	36	49	15
7 jours	Ambiante	48	41	11
20 jours	Ambiante	68	23	9

1. Représenter les produits endo et exo.
2. Combien de stéréoisomères de configuration de chacun des produits obtient-on ? Quelle(s) relation(s) d'isomérisie existe(nt) entre ces différentes structures ?
3. Commenter les résultats expérimentaux obtenus.

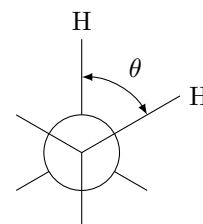
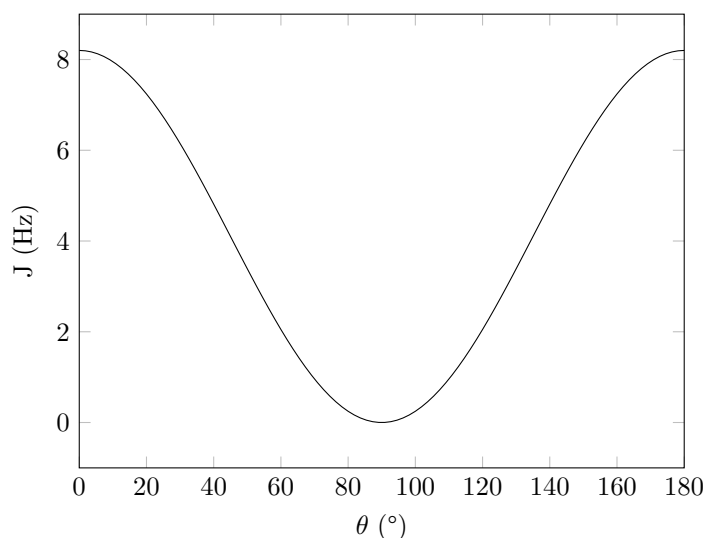
B Structure du bicyclo[2,2,1]-heptène

La représentation spatiale du bicyclo[2.2.1]heptène est donnée ci-dessous.



Le spectre RMN de ce composé permet de déterminer la constante de couplage 3J entre les protons H_b et H_n d'une part, H_b et H_x d'autre part. L'une de ces constantes est quasi-nulle, l'autre vaut environ 5,5 Hz.

L'équation de Karplus permet d'estimer la constante de couplage 3J en RMN du proton en fonction de l'angle dièdre θ entre les deux protons étudiés. La représentation graphique de la courbe est donnée ci-dessous.



1. Comment peut-on déterminer une valeur de constante de couplage en RMN ?
2. Attribuer, à l'aide d'une projection de Newman pertinente, les constantes de couplages ci-dessus.

C Spectre de RMN du mélange réactionnel

Au bout d'un « certain » temps, après traitement du mélange réactionnel, les auteurs de la publication proposent un spectre RMN du mélange obtenu. Les signaux qui nous intéressent ici sont :

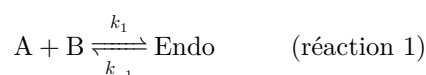
- un pic vers 6,8 ppm (d'intégration 0,7) correspondant aux atomes d'hydrogène de la double liaison de l'imide de départ ;
- un signal vers 3 ppm d'intégration 0,9 apparaissant quasiment sous forme de singulet ;
- un signal vers 3,7 ppm d'intégration 1,0 apparaissant quasiment sous forme de doublet.

Ces deux derniers signaux sont attribués aux atomes d'hydrogène de type H_b présents dans les produits endo et exo.

1. Estimer le rapport endo/exo des quantités de produits endo et exo .
2. Estimer le pourcentage des formes endo, exo et d'imide « libre » dans le mélange

D Évolution des concentrations en fonction du temps

On connaît les constantes de vitesse à 25 °C pour une réaction tout à fait similaire (anhydride maléique à la place de l'imide **B**). Le système est alors modélisé par deux réactions parallèles :



On donne, à 25 °C, les valeurs numériques des constantes :

$$k_1 = 26 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k_{-1} = 150 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k_{-2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

1. Déterminer la valeur du rapport endo/exo des quantités de produits endo et exo à l'équilibre.
2. Estimer, moyennant une approximation que l'on précisera, ce même rapport en début de réaction.
3. Tracer, à l'aide du squelette de programme python fourni, l'évolution des concentrations en fonction du temps. On suppose que l'on part d'un mélange équimolaire de A et de B à la concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - Les constantes de vitesse sont introduites comme variables globales ;
 - le code correspondant au tracé des courbes est donné ;
 - vous devez donc créer les 4 tableaux de valeurs : Temps, Endo, Exo et Réactif permettant le tracé des pourcentages en fonction du temps.
4. Discuter des résultats (on pourra être amené à effectuer un tracé pour $t < 1 \text{ h}$, 10 h, 100 h).