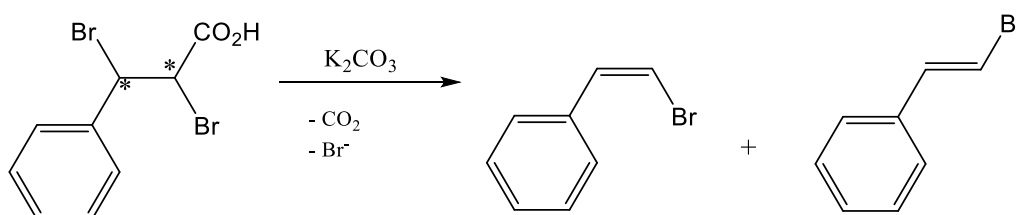


Principe/Explications théoriques :

Les explications sont très claires dans le Daumarie concours (page 150-160 environ). Les protocoles sont simples et rapides (reflux de 20 min et 1h20). La réaction n'est pas forcément totale mais le réactif restant peut être éliminé dans les lavages/extractions.

Je vais détailler ici l'analyse des résultats et plus particulièrement des spectres RMN obtenus sur le spectro d'enseignement.

Réaction :

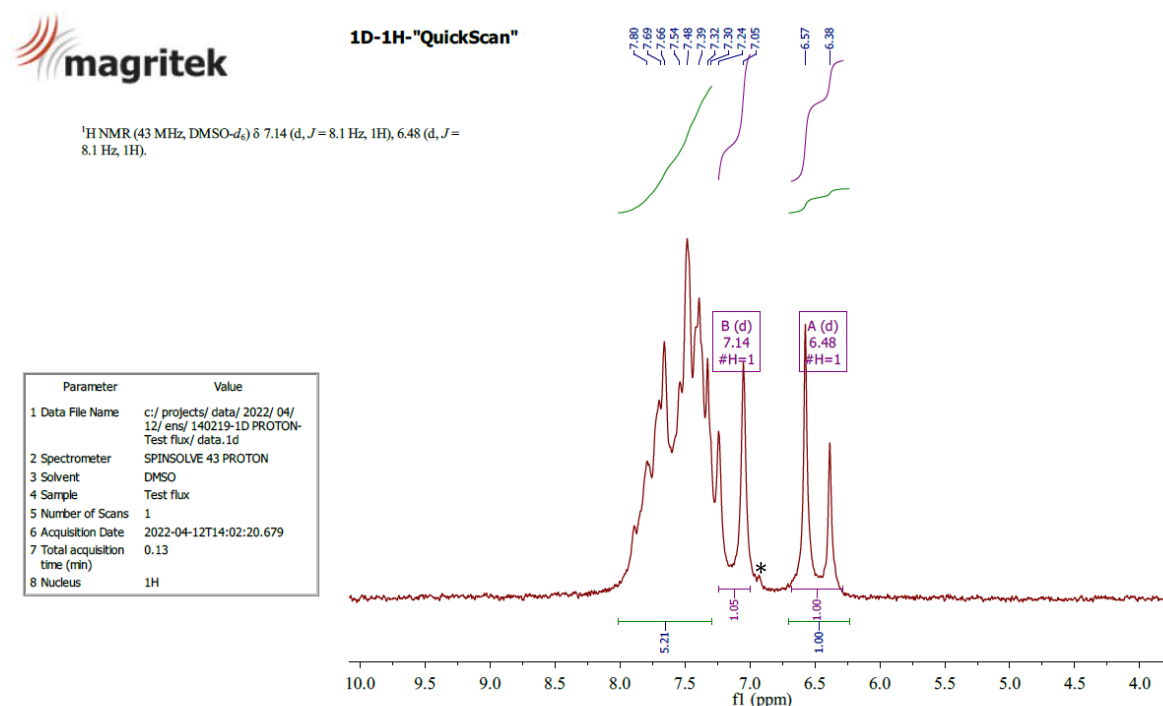


Il s'agit d'une réaction d'élimination qui possède deux mécanismes limites : E1 ou E2. Avec un mécanisme E1, il y a un passage par un carbocation intermédiaire. Le carbocation le plus stable conduira au produit majoritaire, ici l'alcène (E). Dans un mécanisme E2, les groupements partant vont se positionner en anti ce qui conduira à l'alcène (Z) quel que soit l'énantiomère de départ.

L'eau va dans cette réaction favoriser le passage par un carbocation. L'utilisation d'un solvant moins polaire tel que la butanone va favoriser le mécanisme E2.

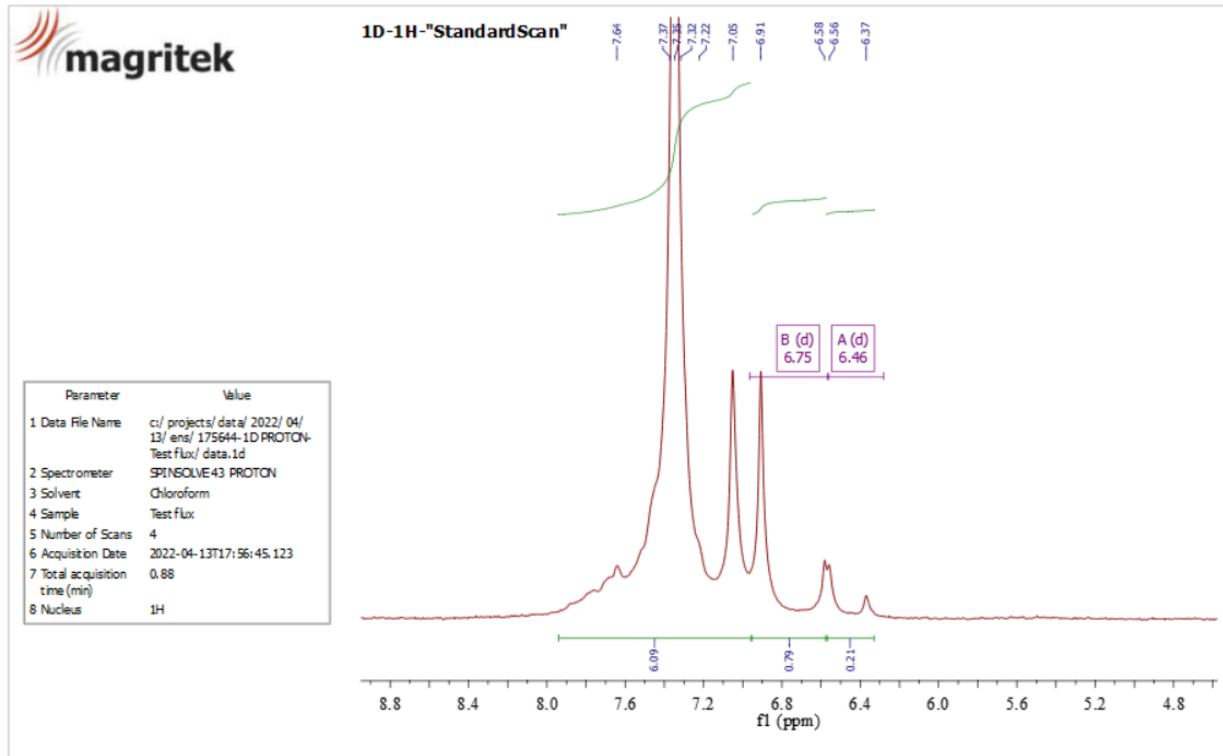
Résultats

La synthèse dans la **butanone** donne le spectre RMN suivant :

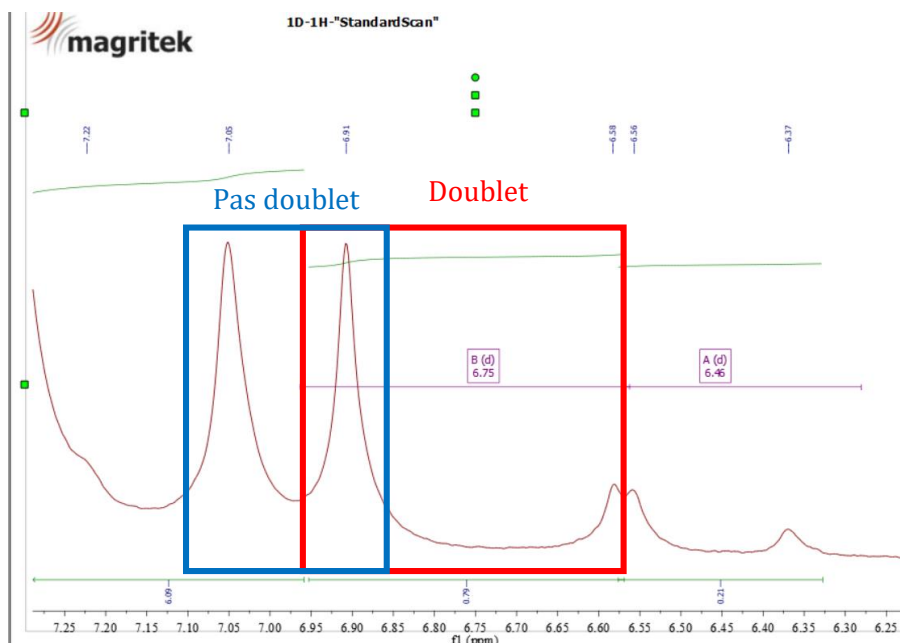


On obtient le spectre attendu pour le produit (Z) : Les deux protons de l'alcène sont les deux doublets les moins déblindés, notés A et B sur le spectre précédent, ce sont des doublets avec une constante de couplage de 8,1 Hz compatible avec la stéréochimie. Il y a peut-être des traces de produits (E) (signal marqué par une étoile)

La synthèse dans l'eau donne le spectre suivant :



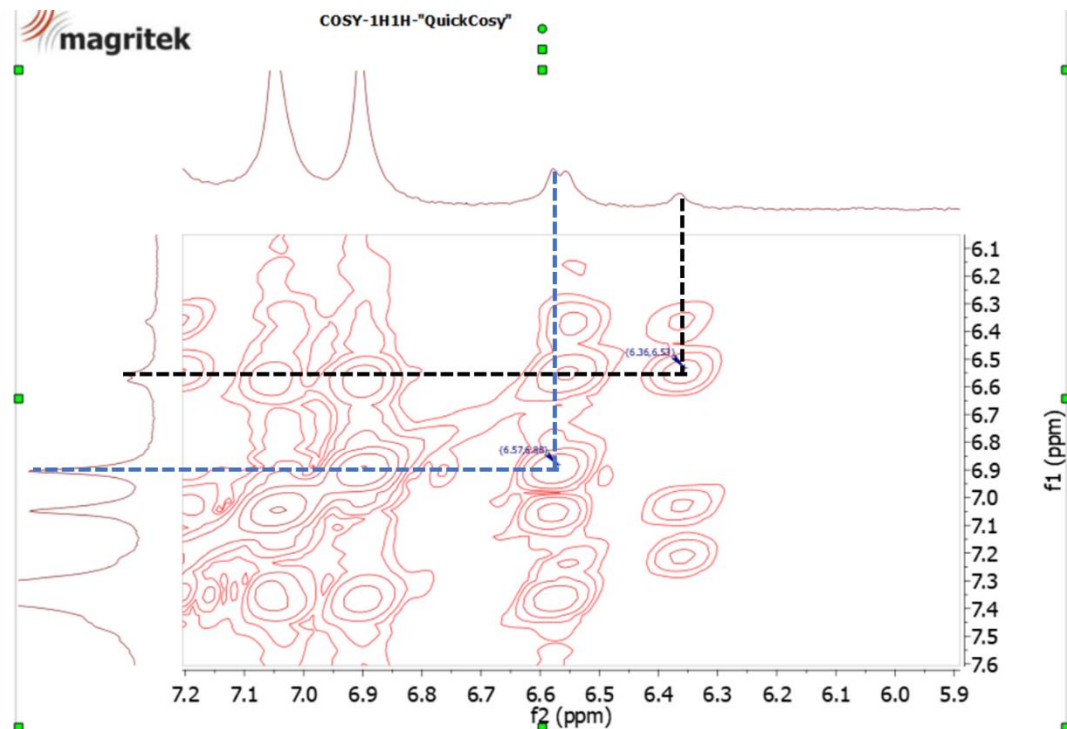
On reconnaît le signal de l'alcène (z), doublet à 6,46 ppm, mais il est largement minoritaire maintenant. En revanche, il ne faut pas se faire piéger par les signaux de l'alcène (E). En effet le doublet correspond aux deux signaux encadrés en rouge très déformé par un effet de toit et non pas les signaux encadrés en bleu (le signal de gauche correspond à une partie du doublet de l'autre proton de l'alcène) :



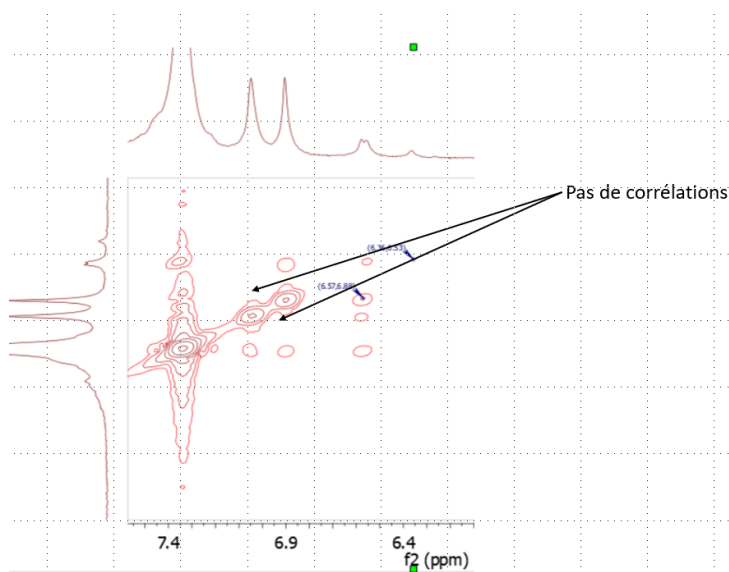
Pour s'en convaincre (et convaincre le jury) on peut faire une COSY et regarder les couplages entre signaux des doublets :

On retrouve le couplage entre les signaux de l'alcène (Z) (en noir), l'écart de déplacement chimique de 0,17 ppm nous donne en multipliant par la fréquence de l'appareil (43 MHz) un couplage de 7,3 Hz cohérent avec la valeur mesurée précédemment.

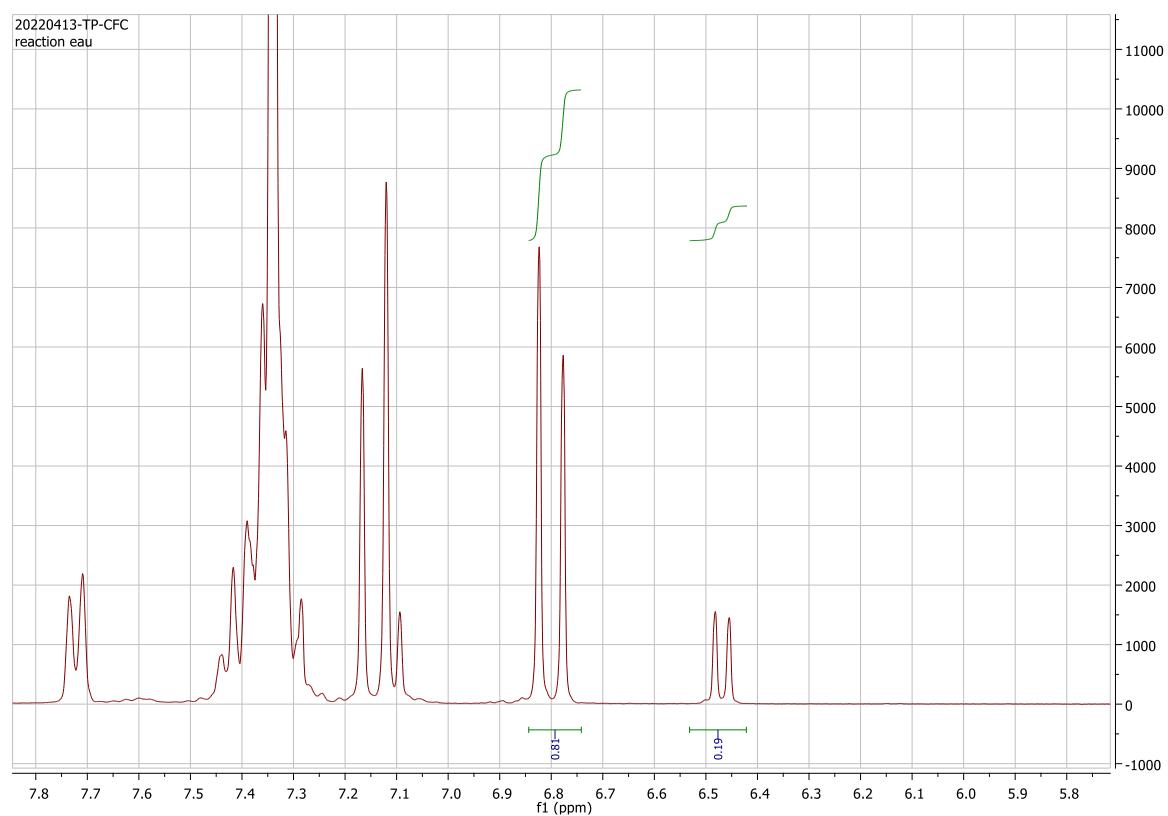
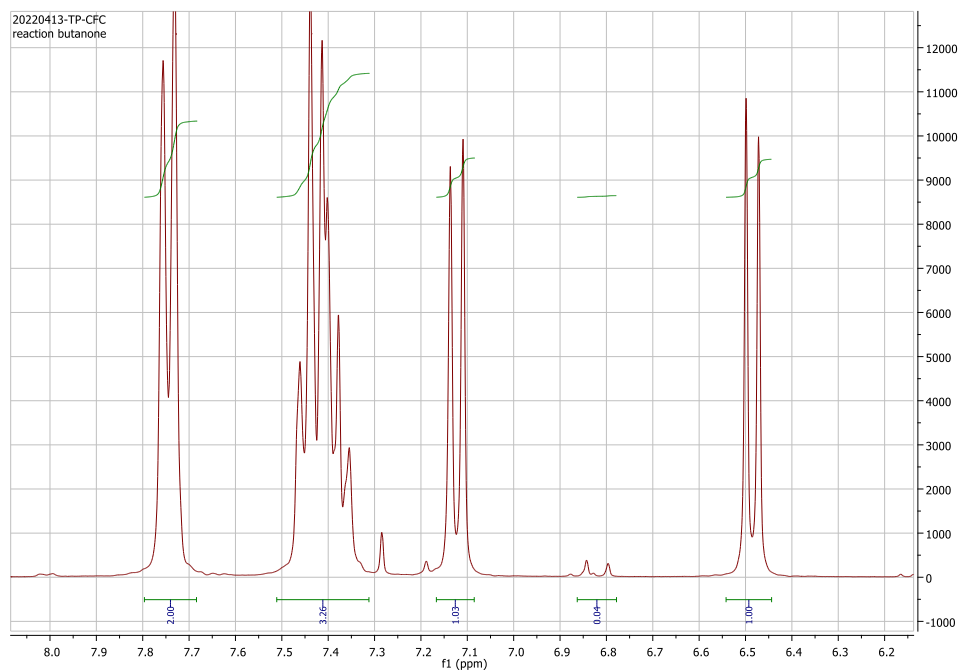
On retrouve le couplage entre les signaux de l'alcène (E) (en bleu), l'écart de déplacement chimique de 0,29 ppm nous donne en multipliant par la fréquence de l'appareil (43 MHz) un couplage de 12,4 Hz cohérent avec la configuration de l'alcène. En mesurant directement sur le spectre 1 H on avait un couplage de 14 Hz.



Les deux « grands » pics, encadrés en bleu précédemment ne corrèlent pas (il faut dézoomer un peu pour s'en assurer) ce n'est donc pas un doublet :



RQ1 : Voici les spectres obtenus sur la RMN du labo (300 MHz), on retrouve des proportions et des constantes de couplages similaires :



RQ2 : Il y a, *a priori*, la possibilité de vérifier ces ratios en CPV (non testés personnellement), les conditions décrites dans la littérature sont :

(SE30 column, oven temperature 160 °C, carrier gas pressure 1.5 bar)