

Corrigé du TD 05

Création de liaisons C—C par cycloaddition de Diels-Alder

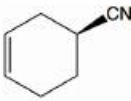
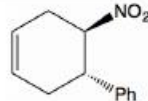
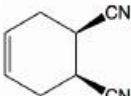
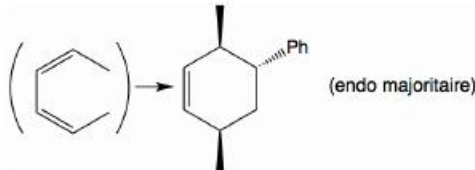
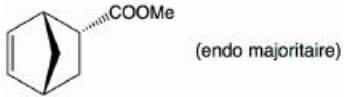
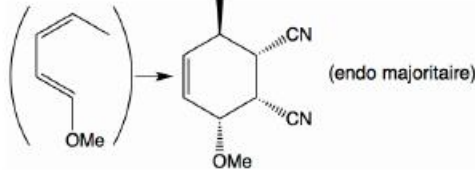
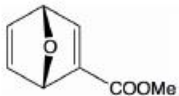
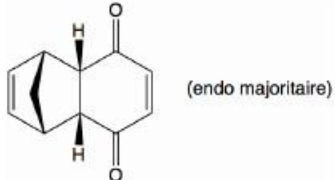
QCM DE COURS

- 1/ **Faux** : le diène est bloqué en conformation *s-trans* non réactive.
 2/ **Faux** : le diénophile (demande normale) ou le diène (demande inverse) doit être appauvri en électrons pour cela.
 3/ **Faux** : elle est sous contrôle cinétique orbitalaire et non stérique. 4/ **Vrai**
 5/ **Faux** : elle est stéréospécifique vis-à-vis du diène et du diénophile.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 : CARACTERISTIQUES STEREOCHIMIQUES DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

On n'indique qu'un seul des énantiomères obtenus pour chacun des composés :

1/		2/	
3/		4/	 (endo majoritaire)
5/	 (endo majoritaire)	6/	 (endo majoritaire)
7/		8/	 (endo majoritaire)

EXERCICE 2 : REACTIONS DE DIELS-ALDER SUR LE BUTADIENE

1/ Ce produit est issu de la dimérisation par cycloaddition de Diels-Alder du butadiène (on parle de cyclodimérisation) : le butadiène joue à la fois le rôle de diène et de diénophile dans cette réaction.

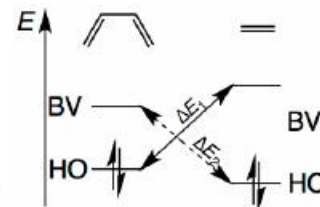
2.a/ - Formation du cyclohexène : $\Delta E_1 = 10,8 \text{ eV} < \Delta E_2 = 11,1 \text{ eV}$. L'interaction prépondérante est celle entre la HO du butadiène et la BV de l'éthène.

- Formation du 4-vinylcyclohexène : $\Delta E_{\text{HO butadiène/BV butadiène}} = 9,9 \text{ eV}$ (seule interaction frontalière !)

2.b/ Pour l'interaction frontalière prépondérante, l'écart énergétique HO/BV est plus faible dans la réaction de dimérisation du butadiène que dans celle de formation du cyclohexène.

L'interaction orbitalaire d'une seconde molécule de butadiène avec le butadiène est donc *a priori* plus favorable qu'avec une molécule d'éthène. Sous contrôle cinétique frontalier, on prédit donc bien que le produit formé le plus rapidement, donc majoritairement, sera le 4-vinylcyclohexène.

2.c/ Le recouvrement frontalier se fait dans l'approche *supra-supra* et *endo*, et est effectivement favorable (schéma 1) :



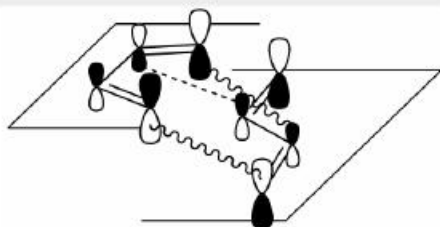


Schéma 1

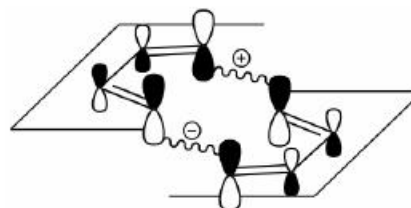
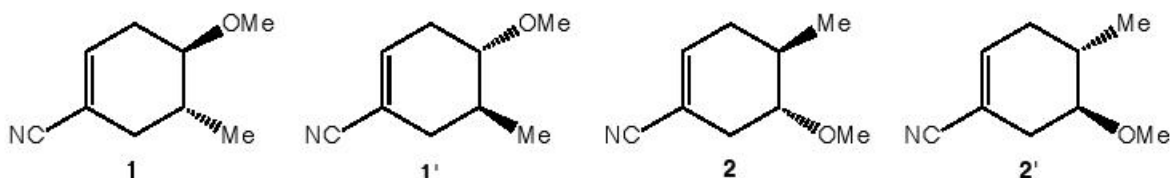


Schéma 2

2.d/ L'approche *supra-supra* de deux molécules de butadiène conduisant au cycloocta-1,5-diène ferait intervenir l'interaction HO-BV schématisée ci-dessus (schéma 2). Or, le recouvrement frontalier serait nul. Cette réaction est donc interdite sous contrôle frontalier.

EXERCICE 3 : REGIOSELECTIVITE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

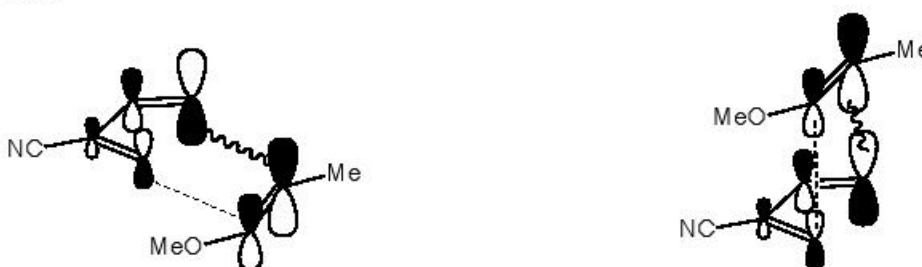
1/ Le diène est **D** et le diénophile **A**. Quatre approches *supra-supra* conduisent à 2 paires d'énantiomères :



2/ Le diène est ici appauvri en électrons du fait des effets inductif et mésomère attracteurs du groupement cyano $-CN$, alors que le diénophile est enrichi en électrons du fait des effets donateurs des substituants $-Me (+I)$ et $-OMe (-I$ mais surtout $+M)$. On est dans le cas décrit par la règle d'Alder, dit à demande inverse, où la cinétique de la réaction de Diels-Alder est favorisée par rapport au cas de la réaction entre le butadiène et l'éthène.

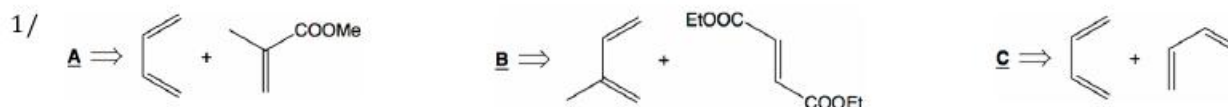
3/ $\Delta E_{HO D/BV A} = 5,6 - (-9,8) = 15,4 \text{ eV} > \Delta E_{HO A/BV D} = -0,3 - (-8,9) = 8,6 \text{ eV}$. L'interaction prépondérante à considérer est donc clairement entre la HO du diénophile **A** et la BV du diène **D** (demande inverse).

4/ Pour ce qui concerne l'interaction frontalière prépondérante dans l'approche *supra-supra*, elle a principalement lieu entre l'atome de carbone 4 du diène (où est principalement localisée sa BV) et l'atome de carbone 4 du diénophile (où est principalement localisée sa BV). La réaction est donc concertée mais asynchrone avec formation préalable préférentielle de la liaison entre ces deux atomes (~~~~), ce qui résulte en la formation de la paire d'énantiomères **2** et **2'** comme régioisomère majoritaire :



5/ C'est sur le groupement méthoxy que la HO du diénophile est la plus développée, de sorte que les deux approches précédemment représentées sont des approches dites *endo*. La première des approches représentées conduit à **2** et la seconde à son énantiomère **2'**. Etant parfaitement identiques en termes d'interactions frontalières, mais aussi d'un point de vue stérique, les deux énantiomères seront formés en même proportions. On aura donc une réaction qui sera diastéréosélective (pas de stéréoisomères *cis* formés du fait de la stéréospécificité *supra-supra*), mais non énantiosélective.

EXERCICE 4 : SYNTHESES METTANT EN JEU UNE REACTION DE DIELS-ALDER

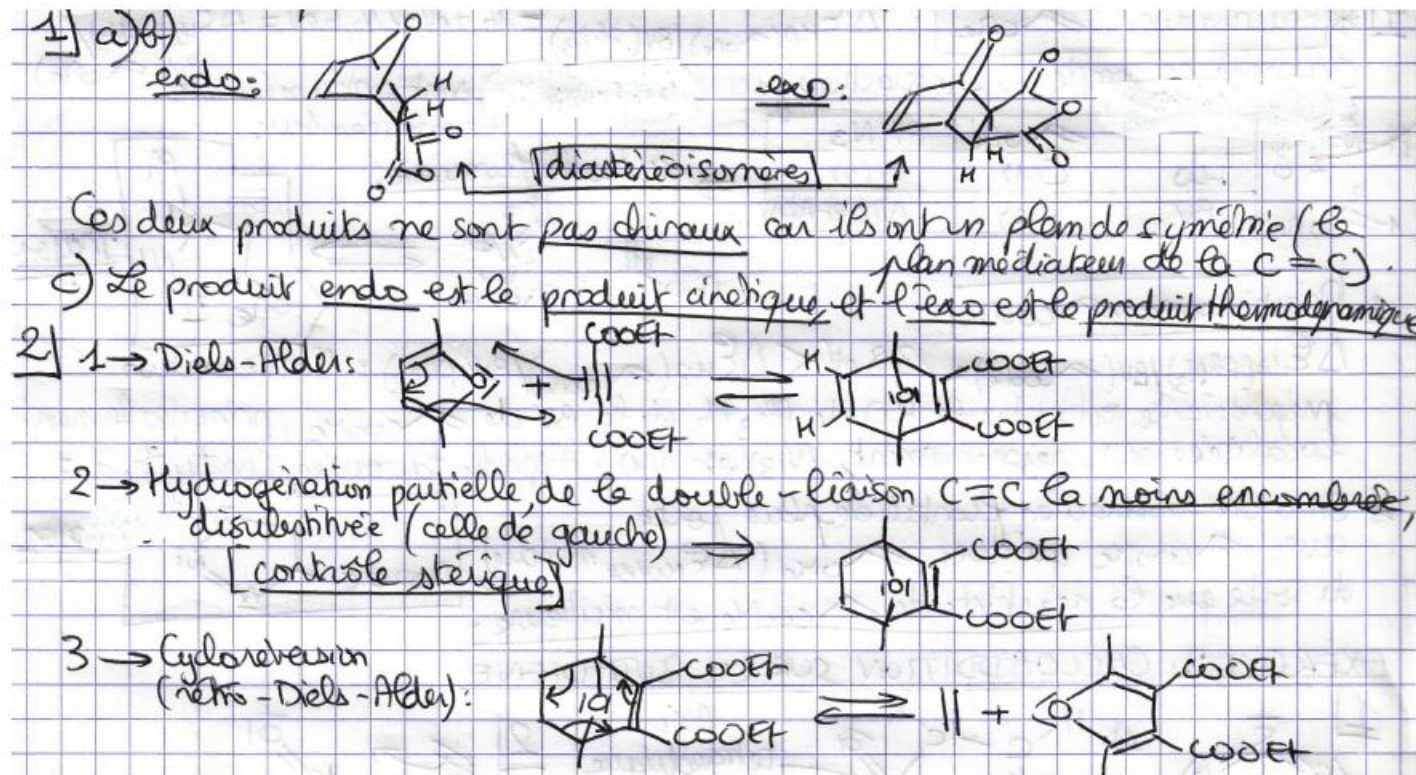


2/

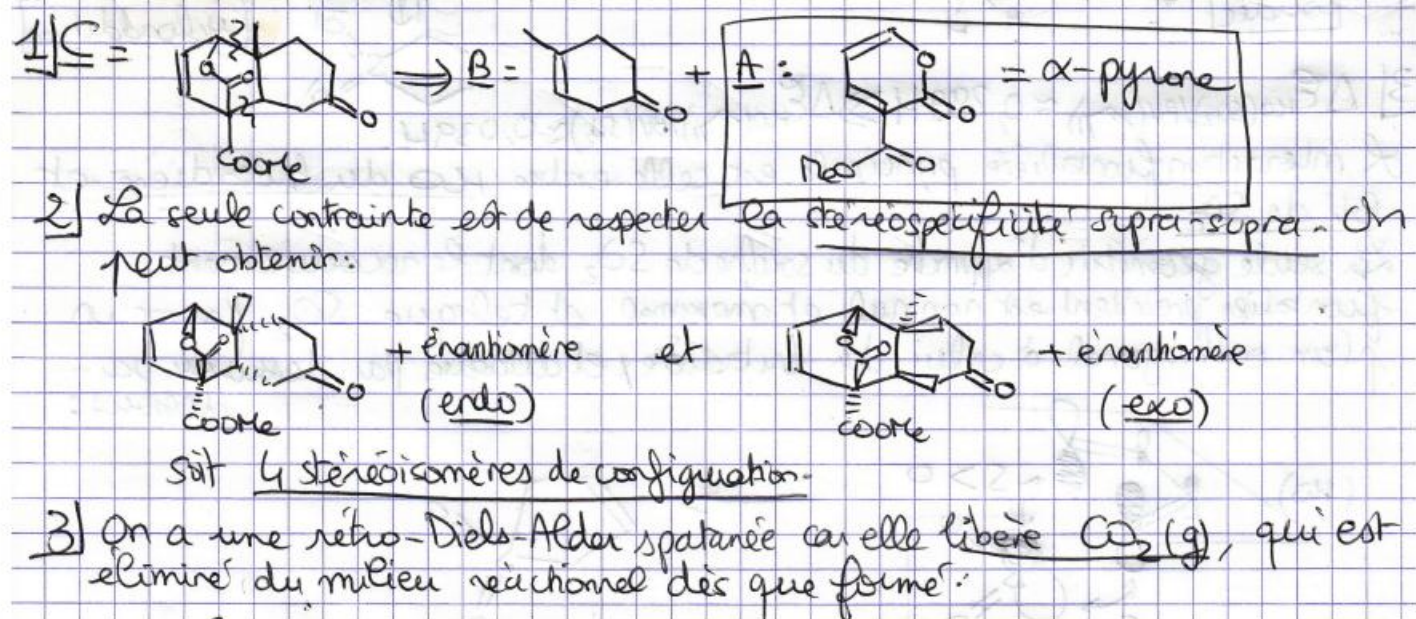


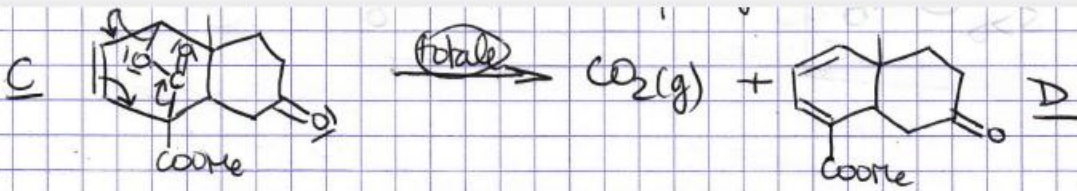
EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 5 : CYCLOADDITION SUR LE FURANE



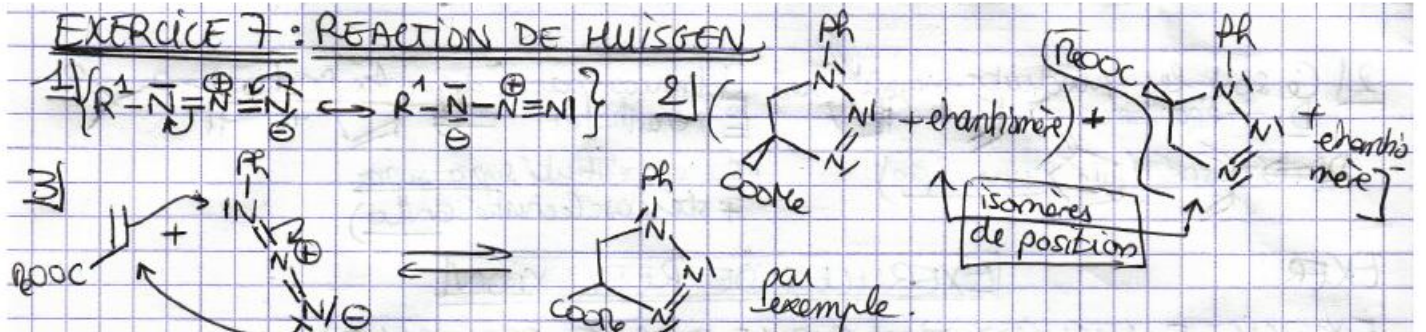
EXERCICE 6 : FORMATION DU SQUELETTE DU (+)-OCCIDENTALOL

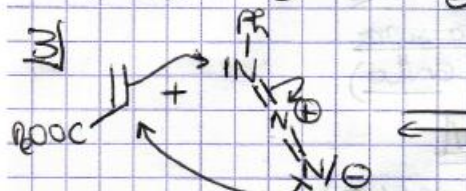




EXERCICE 7 : REACTION DE HUISGEN

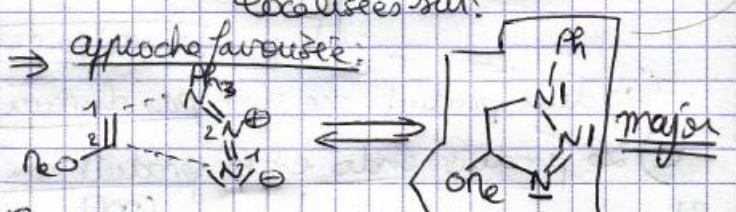
EXERCICE 7 : REACTION DE HUISGEN

1] $\left[R-\overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \leftrightarrow R-\overset{\ominus}{N}-\overset{\oplus}{N} \equiv N \right]$ 2]  + énantiomère + énantiomère
 isomères de position
 par exemple.

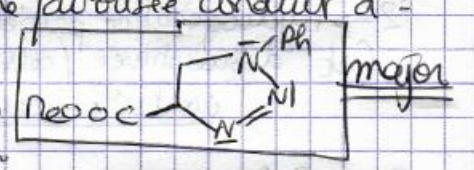
3] 

4] **Reaction avec \triangle one** : $\Delta E_{HO(\triangle one)/BV(PhN_3)} = 16,7 eV \approx 16,6 eV = \Delta E_{HO(PhN_3)/BV(\triangle one)}$
 On prend en compte les 2 interactions frontalières. Les OF sont principalement localisées sur:

	\triangle one	PhN ₃
HO	C(1)	N(3)
BV	C(2)	N(2) et N(4)

\Rightarrow approche favorisée:  major

Reaction avec \triangle coorte
 $\Delta E_{HO(PhN_3)/BV(\triangle coorte)} \approx 13,8 eV < \Delta E_{HO(\triangle coorte)/BV(PhN_3)}$: l'interaction prépondérante est entre la HO de PhN₃ et la BV de \triangle coorte, principalement localisées sur, respectivement, N(3) et C(1). Approche favorisée conduit à:

On a une interaction frontalière plus forte avec \triangle coorte qu'avec \triangle one ($\Delta E_{HO/BV}$ moindre), de sorte que la réactivité de \triangle coorte est meilleure.  major

EXERCICE 8 : CYCLOADDITION SUR LE BUTADIENE

