

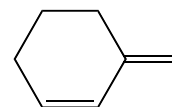
TD 05**Création de liaisons C—C par cycloaddition de Diels-Alder**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Identifier les produits potentiels d'une réaction de Diels-Alder (O50)	Exos <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , 5, 6
Identifier les interactions frontalières principales, et le cas échéant secondaires, lors d'une réaction de Diels-Alder (O51)	Exos <u>2</u> , <u>3</u> , 7, 8
Interpréter les résultats cinétiques d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique (O52)	Exos <u>2</u> , 7
Interpréter les résultats stéréochimiques (stéréospécificité, stéréosélectivité) d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique (O53)	Exos <u>1</u> , <u>3</u> , 5, 6, 8
Interpréter la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique (O54)	Exos <u>3</u> , 7

QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

1/ Le diène ci-contre est parfaitement utilisable pour une réaction de Diels-Alder :



2/ La réaction de Diels-Alder est plus rapide si le diène et le diénophile sont enrichis en électrons.

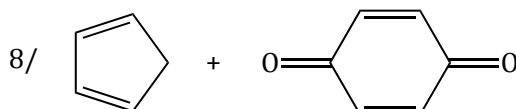
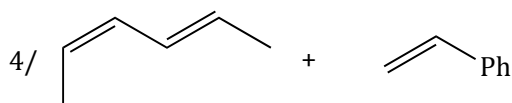
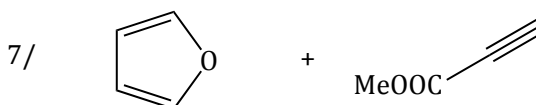
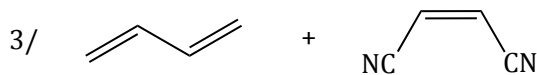
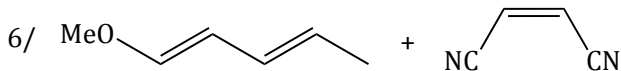
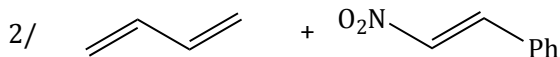
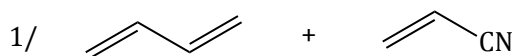
3/ A température modérée, la réaction de Diels-Alder est sous contrôle cinétique orbitalaire, et fournit toujours le produit le moins encombré.

4/ Lorsque le diène est appauvri en électrons, il joue le rôle d'électrophile dans la réaction de Diels-Alder.

5/ La réaction de Diels-Alder est stéréospécifique vis-à-vis du diène, mais pas du diénophile.

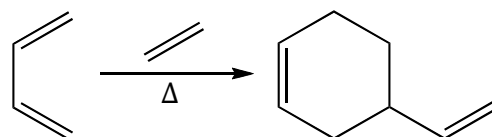
EXERCICES DE COMPETENCES**EXERCICE 1 (*) : CARACTERISTIQUES STEREOCHIMIQUES DE LA REACTION DE DIELS-ALDER**

Préciser le ou les produits obtenus majoritairement dans les réactions suivantes. Si l'on obtient deux énantiomères, n'en dessiner qu'un seul.



EXERCICE 2 ()** : REACTIONS DE DIELS-ALDER SUR LE BUTADIENE

Lors du chauffage du buta-1,3-diène et de l'éthène, on constate qu'il se forme majoritairement le 4-vinylcyclohexène, et très peu de cyclohexène :



1/ Expliquer simplement la formation du 4-vinylcyclohexène à partir des réactants en présence.

2/ Ci-dessous, on donne les valeurs des énergies des orbitales frontalières (orbitales du système π_z) de chacun des réactants, ainsi que les coefficients sur chacun des atomes de ces orbitales :

	Orbitales frontalières	Energie	Contribution de chaque OA $2p_z$
ETHENE	BV	+ 1,4 eV	
	HO	- 10,6 eV	
BUTA-1,3-DIÈNE	BV	+ 0,5 eV	
	HO	- 9,4 eV	

2.a/ Déterminer l'interaction prépondérante caractérisant la réaction de formation de cyclohexène d'une part, et de 4-vinylcyclohexène d'autre part.

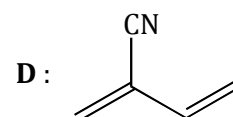
2.b/ Pouvait-on prévoir que la réaction de formation du 4-vinylcyclohexène est plus rapide que celle du cyclohexène ?

2.c/ Décrire les recouvrements entre orbitales frontalières menant au 4-vinylcyclohexène.

2.d/ Pourquoi le cycloocta-1,5-diène ne se forme-t-il pas également dans ces conditions ?

EXERCICE 3 (*)** : REGIOSELECTIVITE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

On étudie la réaction de Diels-Alder du (E)-1-méthoxypropène **A** sur le 2-cyanobuta-1,3-diène **D** ci-contre :



1/ Identifier le diène et le diéophile, et indiquer les produits possibles de cette réaction.

2/ En quoi cette réaction est-elle plus rapide que celle entre le butadiène et l'éthylène ? Comment s'appelle ce type de réaction de Diels-Alder ?

Pour l'étude sous contrôle frontalier, on donne les énergies et coefficients sur chaque atome des orbitales frontalières des deux partenaires de réaction, qui sont de symétrie π :

	Orbitales frontalières	Energie	Contribution de chaque OA $2p_z$
A	BV	+ 5,6 eV	
	HO	- 8,9 eV	

	Orbitales frontalières	Energie	Contribution de chaque OA 2p _z
D	BV	- 0,3 eV	
	HO	- 9,8 eV	

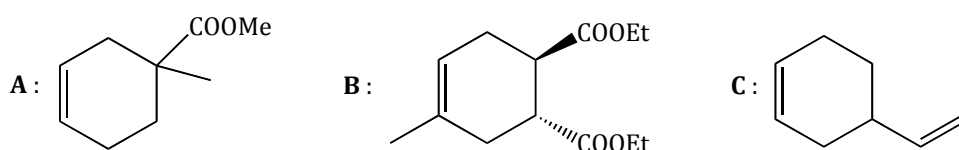
3/ Déterminer l'interaction prépondérante entre les orbitales frontalières des deux partenaires de réaction.

4/ Identifier le régioisomère majoritaire de cette réaction sous contrôle frontalier.

5/ Prévoyez-vous également une stéréosélectivité pour cette réaction ?

EXERCICE 4 (*): SYNTHESES METTANT EN JEU UNE CYCLOADDITION DE DIELS-ALDER (E3A)

1/ Préciser les réactants permettant d'obtenir **A**, **B** et **C** par cycloaddition de Diels-Alder, stéréochimie incluse :



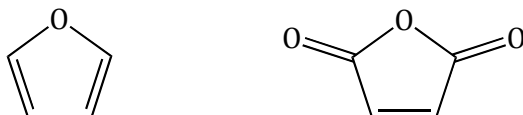
2/ Préciser les réactants permettant d'obtenir **D** et **E** par cycloaddition de Diels-Alder :



Commenter l'obtention majoritaire des stéréoisomères représentés parmi l'ensemble des stéréoisomères pouvant être obtenus.

EXERCICES DE REFLEXION**EXERCICE 5 (***) : CYCLOADDITION SUR LE FURANE (D'APRES CENTRALE PC 2010)**

Les formules topologiques du furane et de l'anhydride maléique sont données ci-dessous :



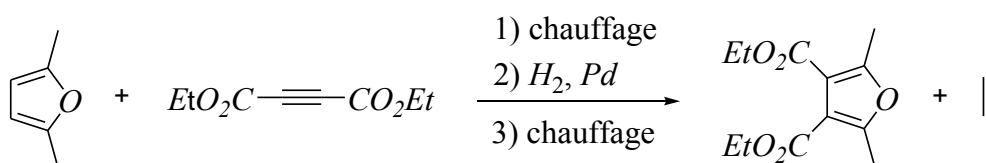
1/ Dans le solvant acétonitrile, à 40 °C, la réaction entre le furane et l'anhydride maléique conduit essentiellement à deux produits stéréoisomères dits « *endo* » et « *exo* ». Le produit « *endo* » est majoritaire dans le cas d'un temps de réaction court (30 minutes) et le produit « *exo* » est majoritaire si le chauffage est prolongé (48 heures).

1.a/ Dessiner en perspective les deux produits « *endo* » et « *exo* ».

1.b/ Quelle relation de stéréoisomérisation lie ces deux produits ? Ces deux produits sont-ils chiraux ?

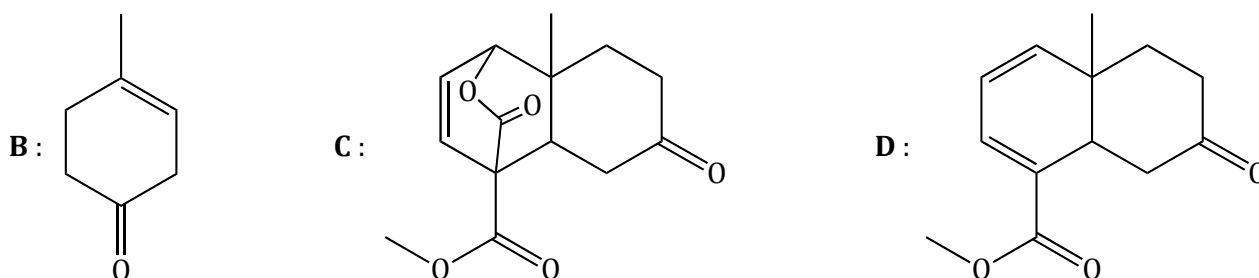
1.c/ Que peut-on déduire des observations expérimentales ?

2/ Une variante de la réaction précédente est indiquée ci-après. Elle permet d'obtenir un dérivé du furane tétrasubstitué. Justifier la réaction observée en représentant les mécanismes de la première et de la troisième étape. Proposer une justification à la sélectivité de l'hydrogénation observée.

**EXERCICE 6 (***) : FORMATION DU SQUELETTE DU (+)-OCCIDENTALOL (D'APRES MINES PC 2002)**

Le (+)-occidentolol est un sesquiterpène naturel présent dans la sève de certains conifères (*Thuja occidentalis* par exemple). La construction du squelette de cette molécule a été l'objet de nombreuses recherches. On se propose ici de le construire par une séquence de réactions originales.

L' α -pyrone **A** réagit sur la 4-méthylcyclohex-3-énone **B** à 150 °C pendant 24 h. Un intermédiaire **C** peut être isolé, qui se décompose spontanément en **D**, avec dégagement de dioxyde de carbone :



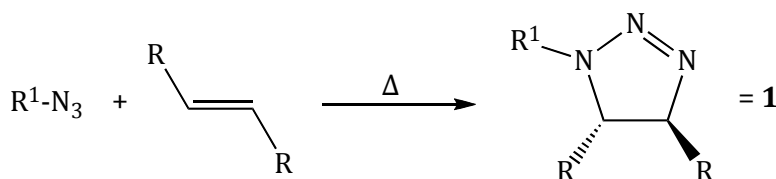
1/ Identifier la structure de l' α -pyrone, sachant que la réaction permettant la formation de **C** est une réaction de Diels-Alder.

2/ Combien de stéréoisomères de configuration de **C** peuvent-ils être obtenus ? Justifier.

3/ Expliquer la transformation spontanée de **C** en **D**.

EXERCICE 7 (*) : REACTION DE HUISGEN (D'APRES X-ENS 2012)**

La réaction de Huisgen consiste en une cycloaddition dipolaire-1,3 impliquant un dipôle-1,3 (espèce chimique possédant un enchaînement de 3 atomes avec une charge positive sur un atome et une charge négative sur un autre, soit 4 électrons π délocalisés sur 3 atomes) et un alcène :



1/ Comment peut-on décrire un dérivé azido générique, R^1-N_3 dans le formalisme de Lewis ? On donnera les formes mésomères principales d'un tel composé.

2/ Donner la structure des produits susceptibles d'être formés lors de la réaction entre l'azidobenzène (PhN_3) et le propénoate de méthyle. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre eux ?

3/ Par analogie avec la réaction de Diels-Alder, proposer un mécanisme de formation de ces produits.

La réaction de Huisgen est une cycloaddition qui peut être considérée sous contrôle cinétique et frontalier. Elle peut donc être modélisée par l'interaction entre les orbitales frontalières des deux réactifs mis en jeu.

On donne les énergies et les coefficients normalisés des orbitales Hautes Occupées (HO) et Basses Vacantes (BV) de l'azidobenzène, du méthoxyéthène, du propénoate de méthyle.

Molécule	Ph-N ₃ Azidobenzène	
	HO	BV
Energie (eV)	-11,1	3,1
N(1) N terminal	0,42	-0,50
N(2)	0	0,53
N(3) N lié au phényle	-0,60	-0,17

Tableau 1

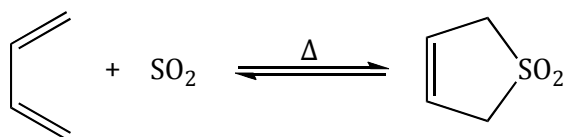
Molécules	méthoxyéthène		propénoate de méthyle	
	HO	BV	HO	BV
Energie (eV)	-13,6	5,5	-13,9	2,7
C(1)	0,58	-0,68	0,33	0,61
C(2)	0,37	0,72	0,26	-0,41

Tableau 2

4/ Classer les deux alcènes (méthoxyéthène et propénoate de méthyle) par ordre de réactivité croissante vis-à-vis de l'azidobenzène. Donner la structure des produits majoritaires formés dans chaque cas en discutant la sélectivité de la réaction.

EXERCICE 8 (*) : CYCLOADDITION SUR LE BUTADIENE**

On considère la réaction de cycloaddition suivante :



1/ Expliciter les formules de Lewis de SO_2 et du produit. Quelle est la géométrie de SO_2 d'après la théorie VSEPR ? Quelle est celle du produit autour de l'atome de soufre ?

2/ Justifier que l'on assiste à une réaction de cycloaddition, en produisant un mécanisme schématisé pour la formation de l'hétérocycle soufré.

3/ On donne l'énergie et la représentation des orbitales frontières des deux réactifs (1 hartree \approx 27,2 eV). En déduire l'approche géométrique adoptée entre les deux réactifs pendant la réaction sous contrôle orbitalaire et interpréter la formation du produit.

Orbitale moléculaire	HO - 1	HO	BV	BV + 1
Butadiène	- 0,319	- 0,228	- 0,031	+ 0,094
SO_2	- 0,341	- 0,329	- 0,189	- 0,024

Energies en hartree (H)

Orbitales	HO-1	HO	BV	BV+1
Butadiène				
SO_2				