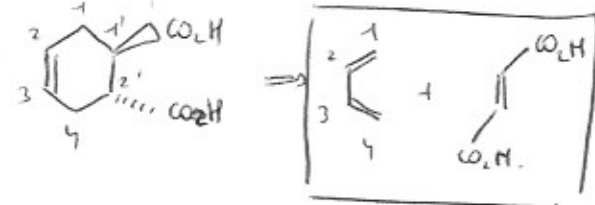
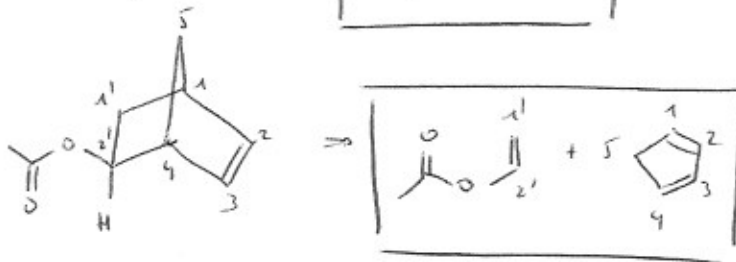
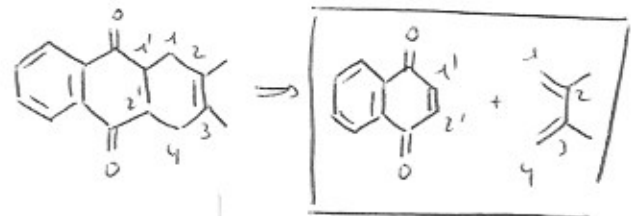
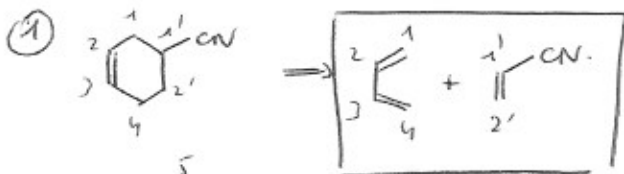




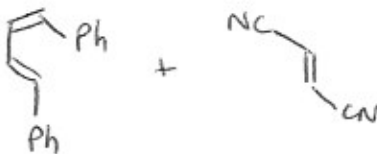
TD – Réaction de Diels-Alder

EXERCICE 1

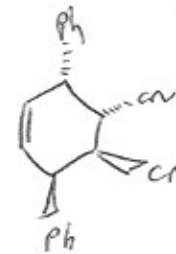
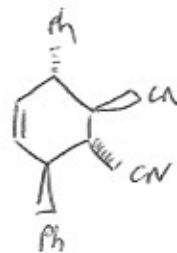
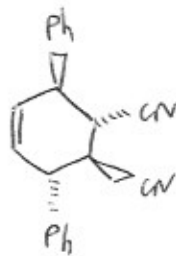
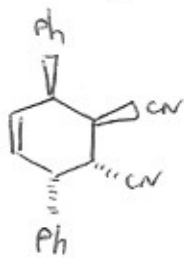
SYNTHÈSE ET RETRO-SYNTÈSE.



②

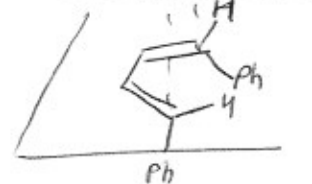
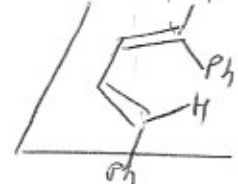
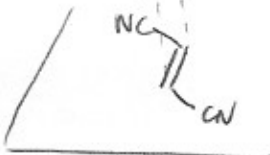
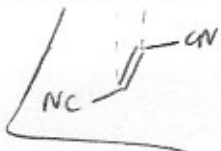
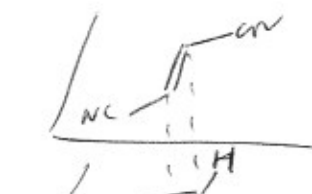
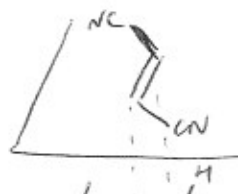
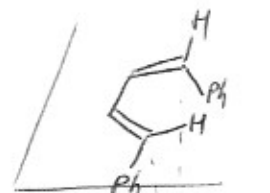
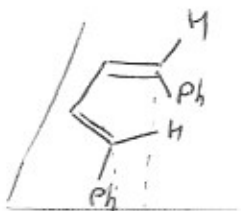


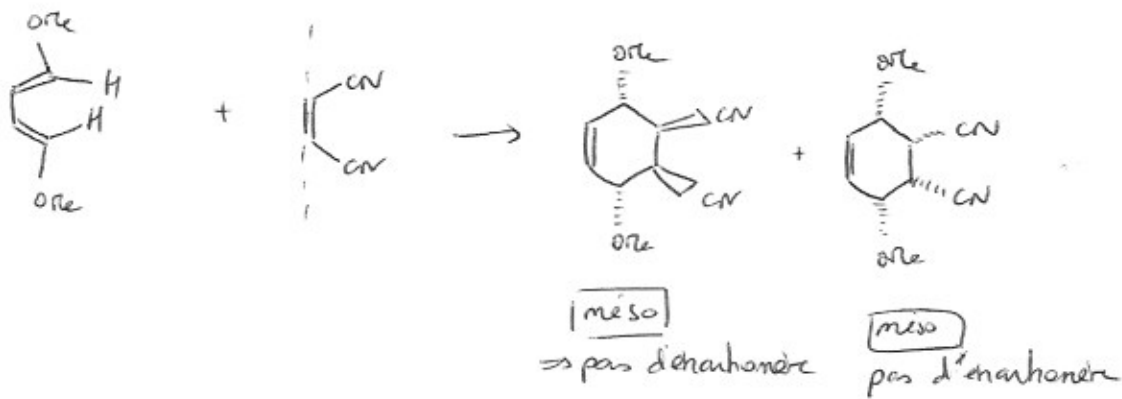
STEREOSPECIFICITE
 ⚠ la réaction de Diels-Alder conserve la stéréochimie des réactifs (CO₂H à l'opposé de la produit ⇒ CO₂H à l'opposé dans le réactif).



Réaction stéréosélective

car 4 atomes de carbone stéréogènes sont formés (soit 16 stéréoisomères possibles car 2 méso) mais seuls 4 sont obtenus.





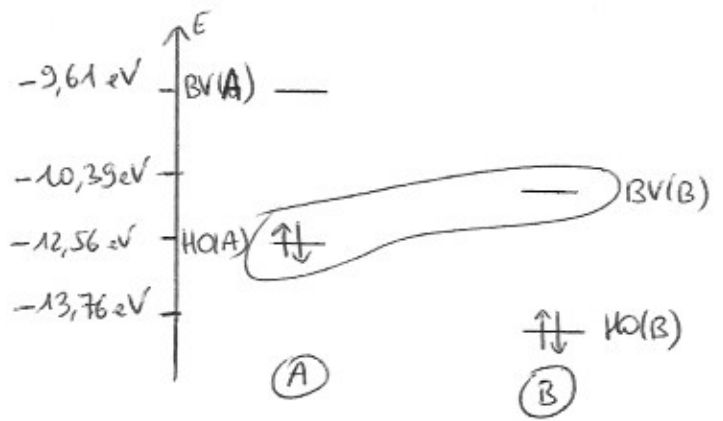
- ⚠
- ↳ 2 groupes cyanores et des même côté de la double liaison de la réactif
 ⇒ ils seront du même côté du cycle du produit
 - ↳ 2 groupes ORt pointent tous deux vers l'extérieur du cycle au départ.
 ⇒ ils seront du même côté à l'arrivée

EXERCICE 2 RÉGIOSELECTIVITÉ.

Approche orbitale.

1^{ère} étape Choix de l'interaction HO-BV à considérer

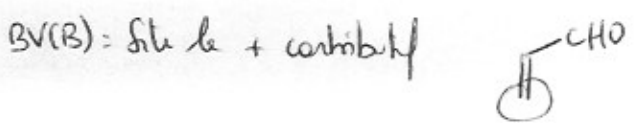
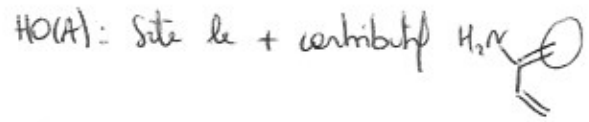
Après conversion de α et β en eV :



la réaction passe par une interaction entre

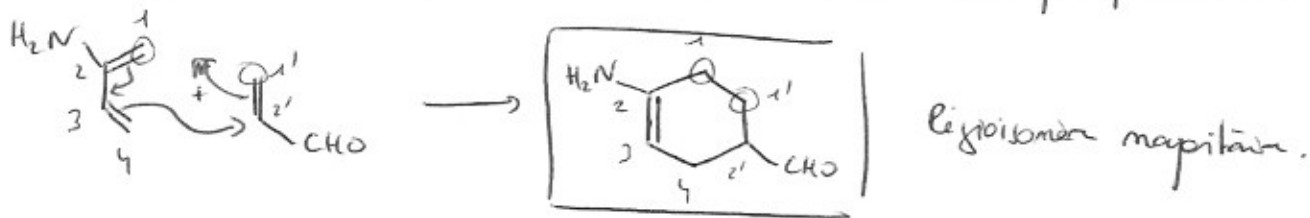
HO(A)	et	BV(B)
(diène)		(dienophile)

2^{ème} étape Identification des sites les plus contributifs des 2 orbitales considérées.
 ⇒ Critère de recouvrement maximal.

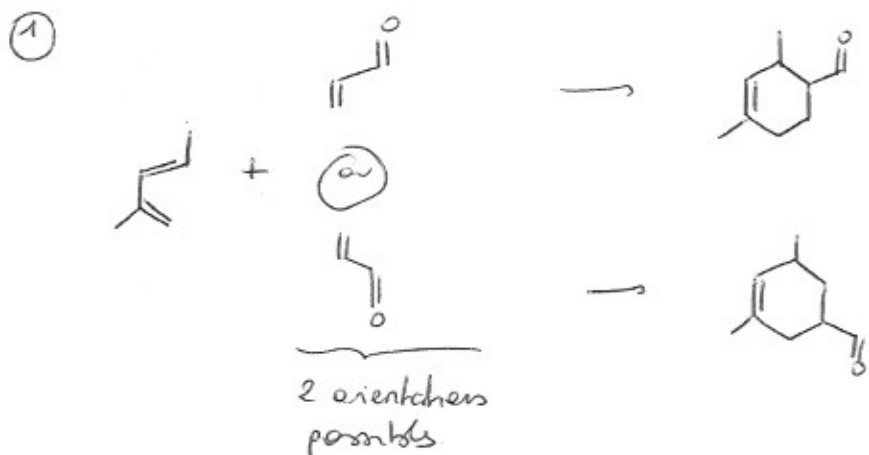


Attention : étude des valeurs absolues des coefficients.

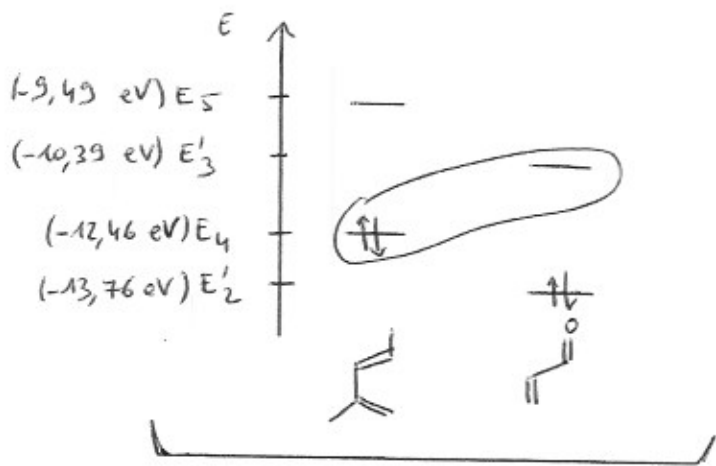
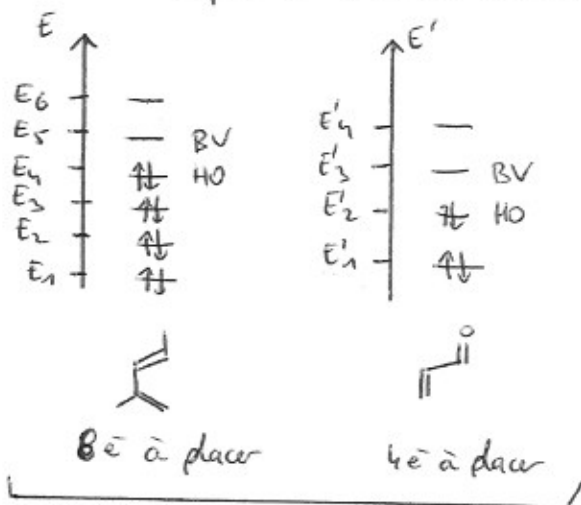
le plus simple et alors d'écrire les réactifs de façon à placer à côté les 2 atomes qui doivent se fixer ensemble (les 2 atomes identifiés précédemment)



EXERCICE 3. SYNTHÈSE DU TRIVERTAL.



② En tenant compte du nombre d'électrons perdant les orbitales π des 2 réactifs :

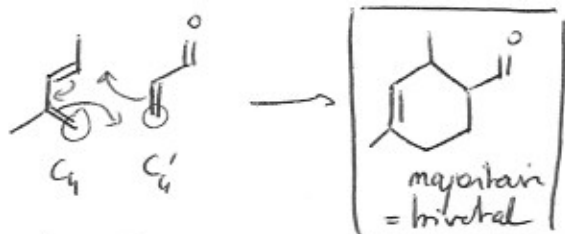


Phase ① = identifier les orbitales frontalières

Phase ② = identifier le couple HO-BV prédominant parmi les 2 possibles.

E_4 : site le + contributif: C_4

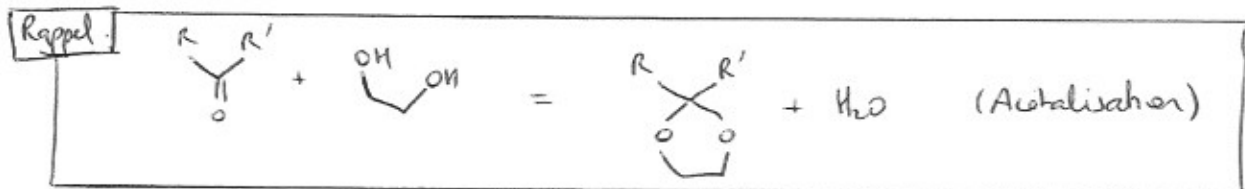
E'_3 : site le + contributif: C'_4



Phase ③: Identification des atomes à lier prioritairement

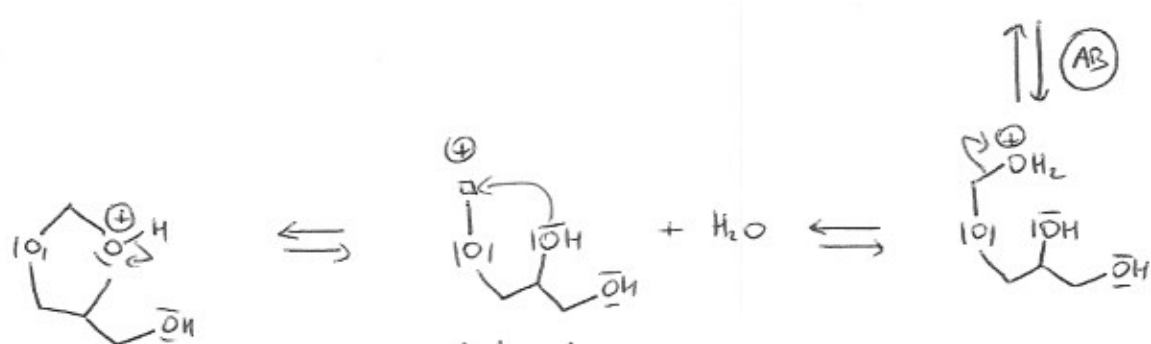
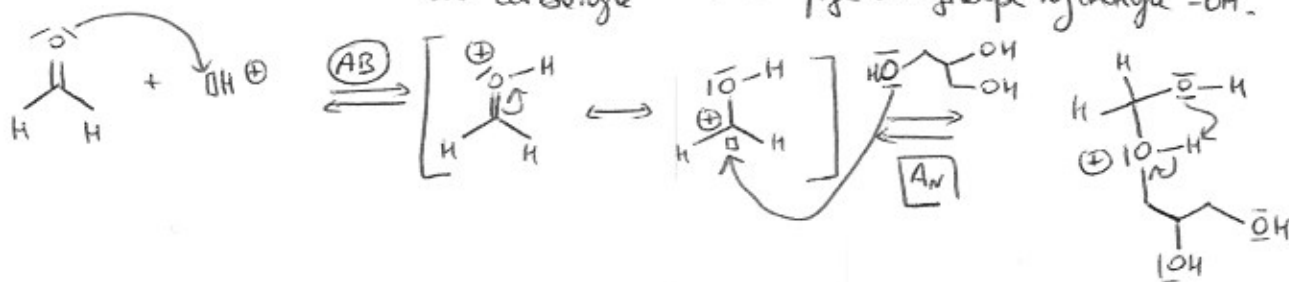
Phase ④: Identification du produit majoritaire sous contrôle frontalier. ③

③ Méthanal + "Diol"

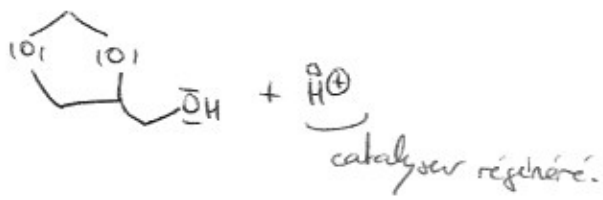


Mécanisme acétalisation:

$(AB) + A_N + (AB) + S_N + (AB)$
 permet l' A_N en adoucissant l'électrophilie du carbonyle
 permet la S_N (S_N1 généralement) en améliorant l'aptitude nucléophile du groupe hydroxyle $-OH$.



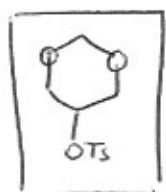
Carbocation stabilisé par l'effet mésomère donneur de l'oxygène $\Rightarrow S_N1$ possible.



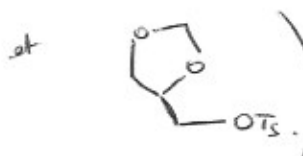
④ Recristallisation = purification d'un solide par dissolution dans un minimum de solvant chaud, puis reformation des cristaux par abaissement de la température.

Les 2 tosylates ayant des formules différentes, ils n'ont pas la même solubilité dans l'éther éthylique, d'où leur séparation: l'un reforme des cristaux lors du refroidissement, l'autre reste soluble.

⑤ A partir des 2 acétals, on forme 2 tosylates :



Conduira au bicyclic

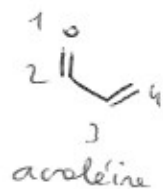


Conduira à



per élimination

Rq: - OTs étant un excellent groupe partant, on a remplacé le groupe hydroxyle -OH par le tosylate en vue de procéder à la β -élimination.



Le chauffage favorise la retro-Diels-Alder.

\Rightarrow formation de l'acroléine in situ, au moment où on en a besoin

\Rightarrow pas de risque de polymérisation lors de son stockage.

EXERCICE 4 CATALYSE PAR LES ACIDES DE LEWIS.

① Acide de Lewis en présence d'un ligand électronique sur Al: $\text{Al}(\text{Cl})_3$

② Inutile de chauffer pour accélérer la réaction. En présence du catalyseur, elle se déroule dès 0°C suffisamment rapidement.

③ Les 2 produits sont des isomères de chaîne, obtenus en quantités différentes. \rightarrow régiosélectivité

④ L'isomère majoritaire est le produit issu de l'approche ENDO, le mineur de l'approche EXO. Les 2 composés sont diastéréoisomères.

⑤

⑤ le plus simple pour trouver l'énantiomère est de tracer l'image par 1 miroir plan.

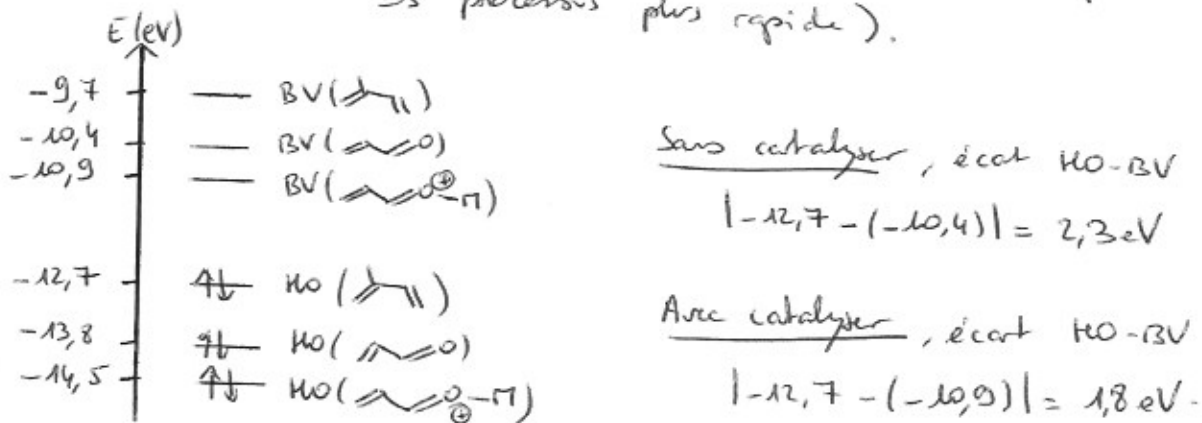


Autre possibilité: choisir la représentation de Cram. (mais il ne faut pas se tromper au moment de passer de la représentation perspective (échéché) à celle de Cram.)



⑥ les 2 composés produits étant diastéréoisomères, la stéréosélectivité est améliorée (et même la diastéréosélectivité).

⑦ la vitesse de réaction est améliorée si l'écart HO-BV diminue.
 (écart + faible entre orbitales qui interagissent \Rightarrow plus fort interaction liante / anti-liante \Rightarrow liante dans l'état de transition plus bonne \Rightarrow processus plus rapide).



$|\Delta E_{\text{avec catalyseur}}| < |\Delta E_{\text{sans catalyseur}}| \Rightarrow$ le catalyseur accélère la réaction.

⑧ Remarque expérience sans catalyseur

⊗ Interaction HO-BV à prendre en compte: HO () or BV () (voir énergies)

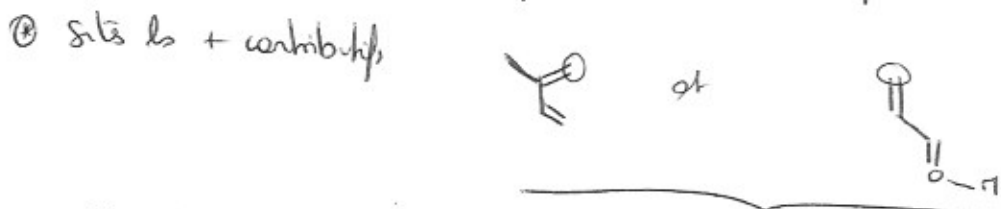
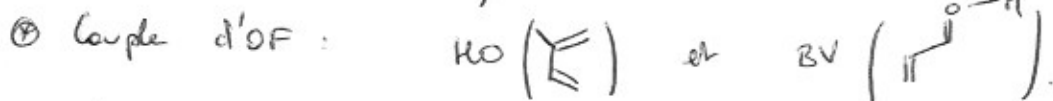
⊗ les contributeurs dans ces 2 orbitales:



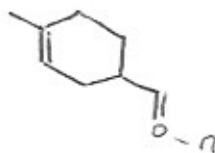
⊗ Produit majoritaire



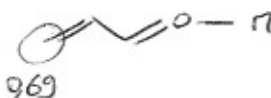
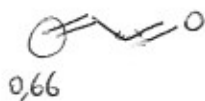
Première expérience avec catalyseur.



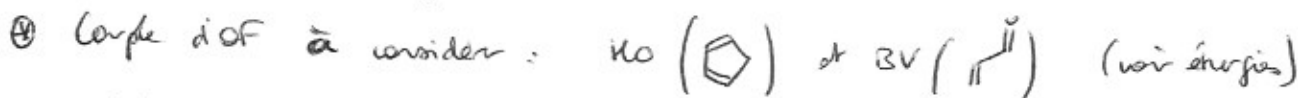
⊕ Produit



Même produit majoritaire, mais la sélectivité est meilleure avec catalyseur puisque le site le + contributif de la BV est bien plus marqué avec catalyseur.

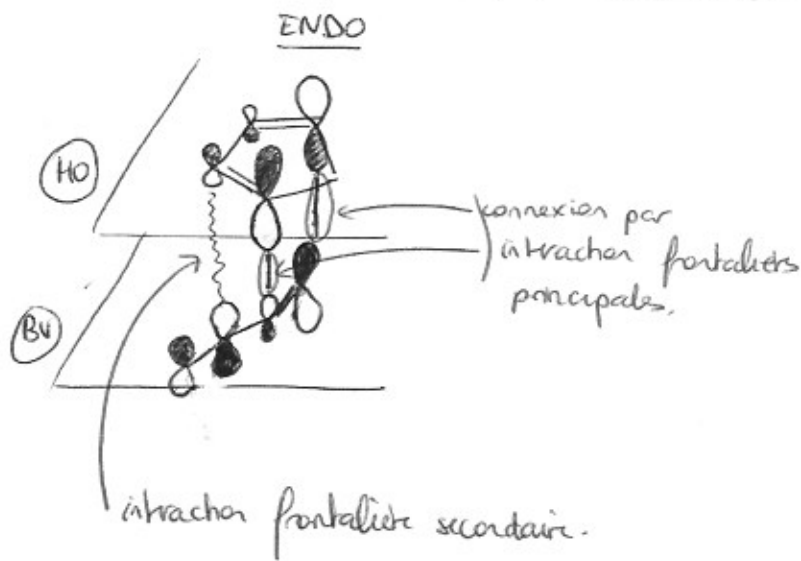


⑨ Deuxième expérience sans catalyseur.



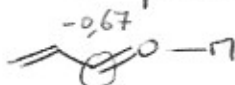
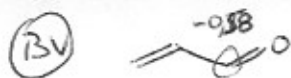
⊕ Inutile de chercher des sites + contributifs, C1=CC=CC=C1 est symétrique.

⊕ Approches possibles (représentation des OF π à partir des coefficients)



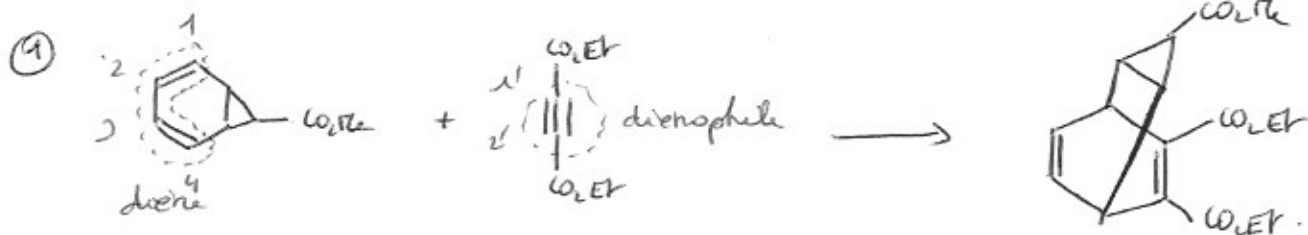
↳ idem mais sans l'interaction secondaire
 ⇒ Recouvrement moins fort.
 ⇒ état de transition moins stabilisé
 ⇒ Énergie d'activation + élevée

Avec catalyseur, le coefficient de l'atome responsable de l'interaction secondaire augmente ⇒ interaction secondaire + forte ⇒ augmentation de la sélectivité ENDO.



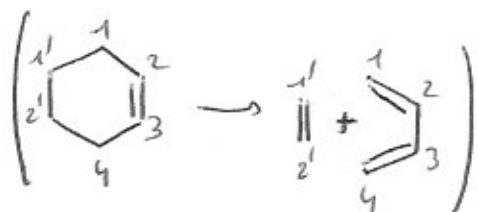
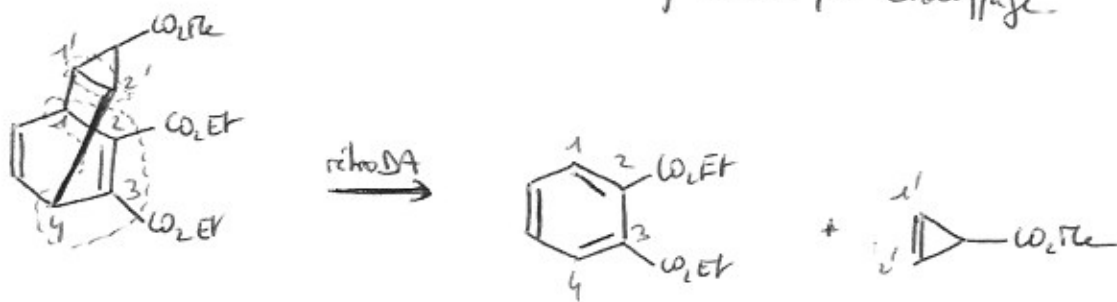
EXERCICE 5

DIENOPHILE ACETYLENIQUE.



triple liaison devient double
 (comme la double devient simple)
 ds $\equiv + \equiv \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

② Le composé attendu (voir question ①) est effectivement obtenu, mais il présente 1 cycle à 6 chaînons avec double liaison (de type C_6H_6).
 Il peut subir une rétro Diels-Alder favorisée par chauffage.



ce composé est aromatique.
 la structure aromatique (benzénique ici) lui confère une grande stabilisation, ce qui justifie la facilité de cette seconde étape.