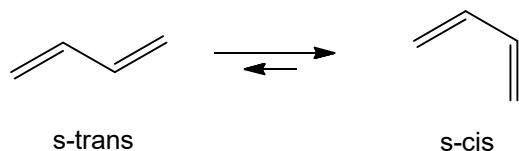


TD n°12 – CORRECTION
ORGA4 – RÉACTION DE DIELS ET ALDER

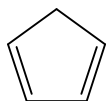
Correction Exercice ORGA4-1 : Conformation du diène

Le diène est en équilibre conformationnel :



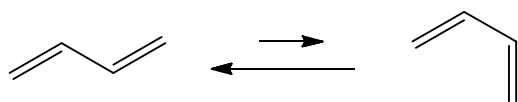
plus stable
car moins gêne stérique

La réaction de Diels-Alder nécessite le diène en conformation s-cis pour que le recouvrement des OM entre le diène et le diénophile soit possible.



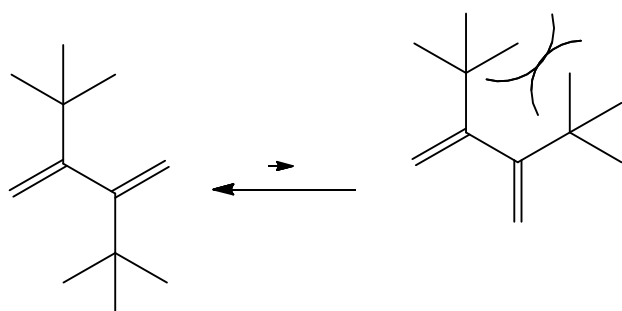
cyclopentadiène

La conformation s-cis est imposée par le cycle d'où la très bonne réactivité.



buta-1,3-diène

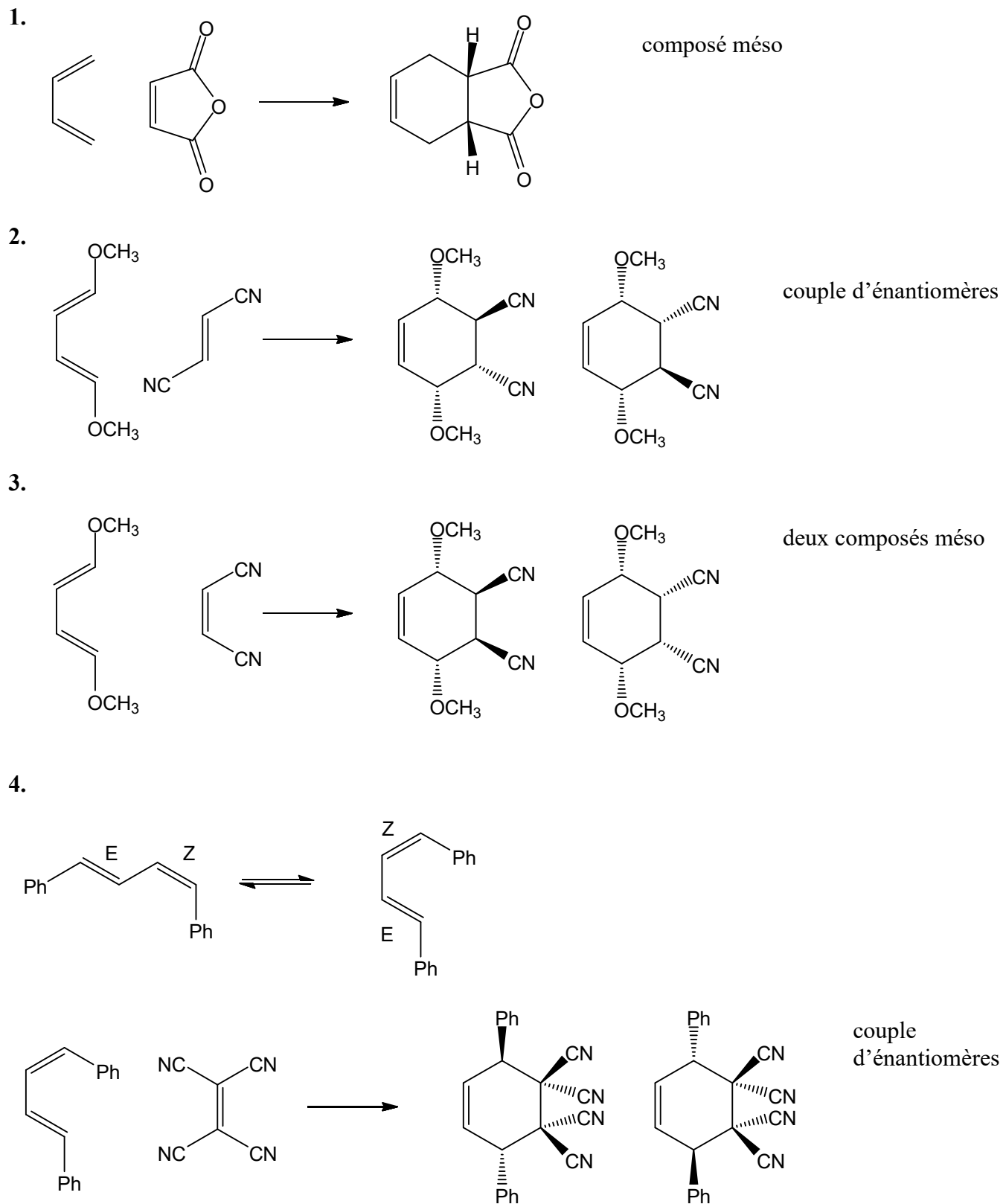
La conformation s-cis est minoritaire d'où une réactivité moyenne.



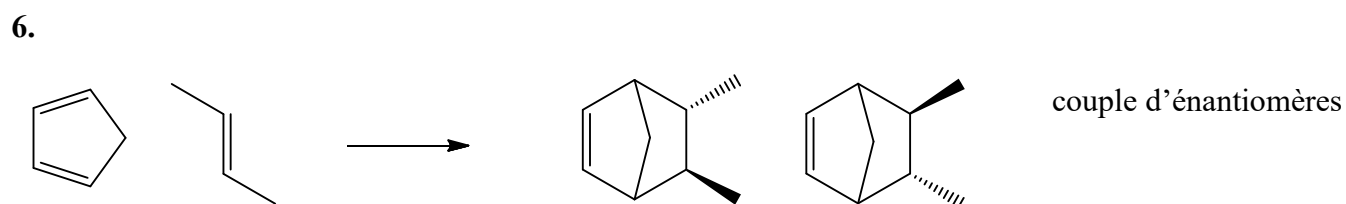
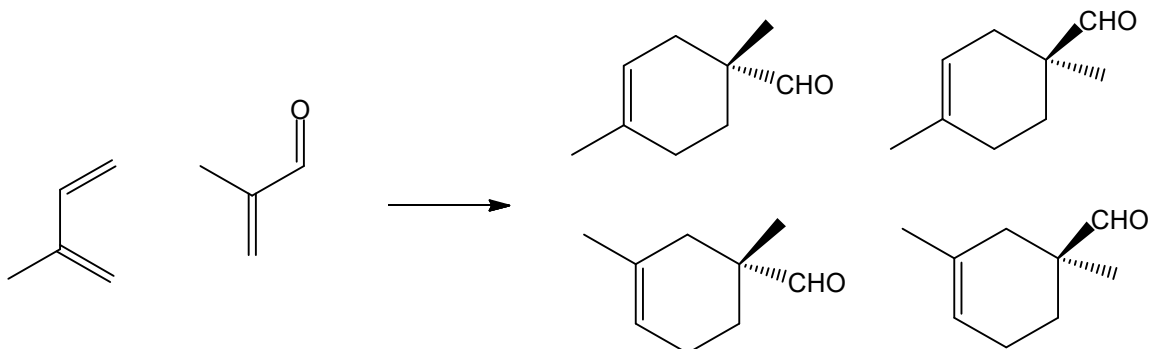
2,3-di-tert-butylbutadiène

Trop de gêne stérique entre les groupements tert-butyl dans la conformation s-cis. Cette conformation est à l'état de traces donc pas de réaction.

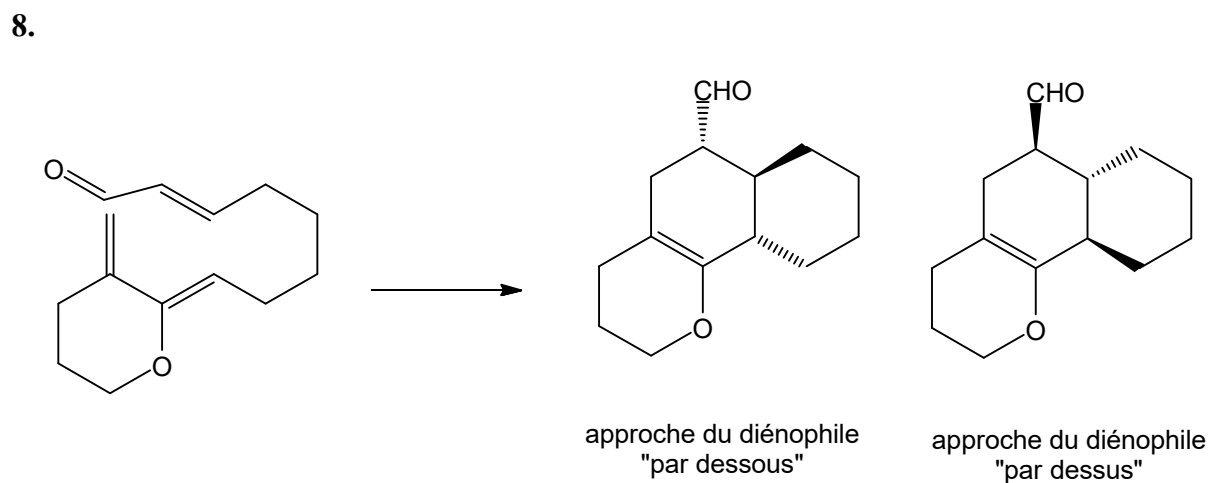
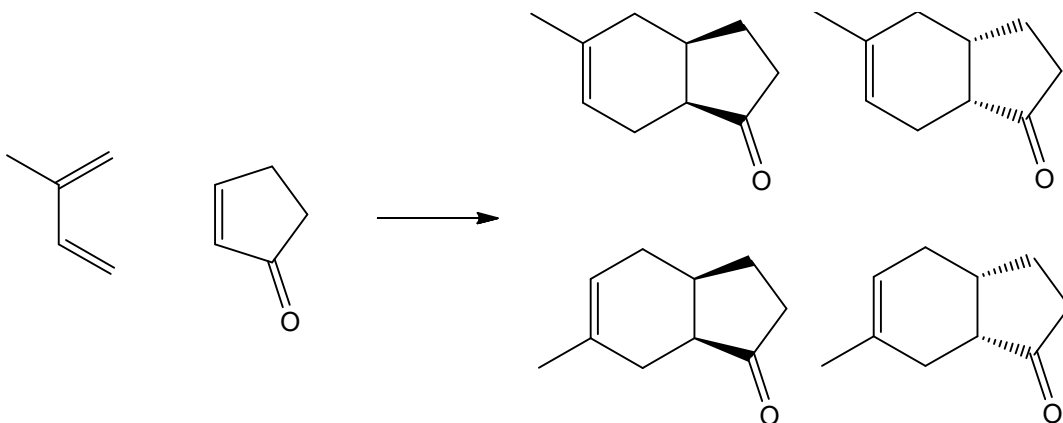
Correction Exercice ORGA4-2 : Stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder



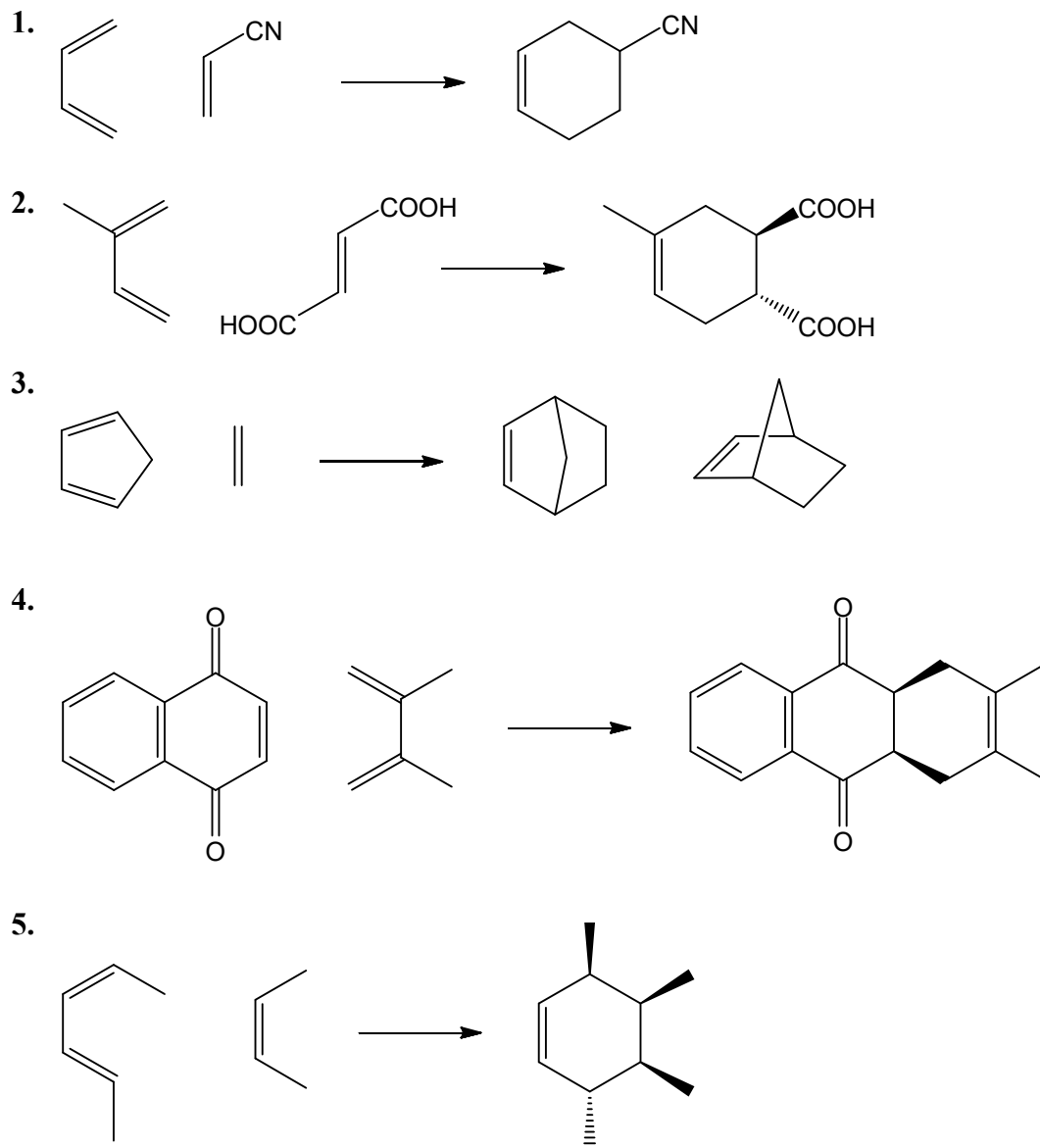
5.
régiosélectivité possible
On obtient deux couples d'énantiomères (en proportion différente).



7.
régiosélectivité possible
On obtient deux couples d'énantiomères (en proportion différente).

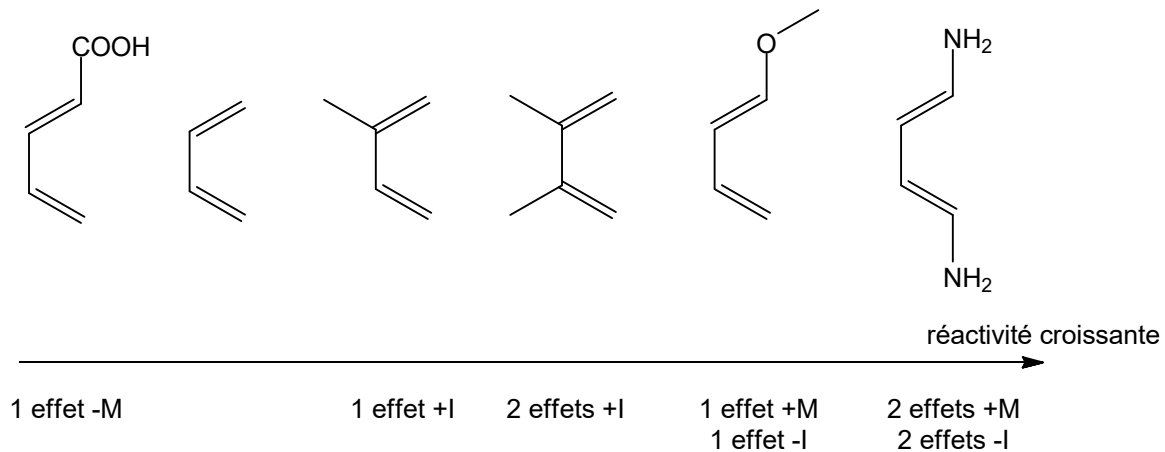


Correction Exercice ORGA4-3 : Rétrosynthèse (réaction de Diels-Alder)



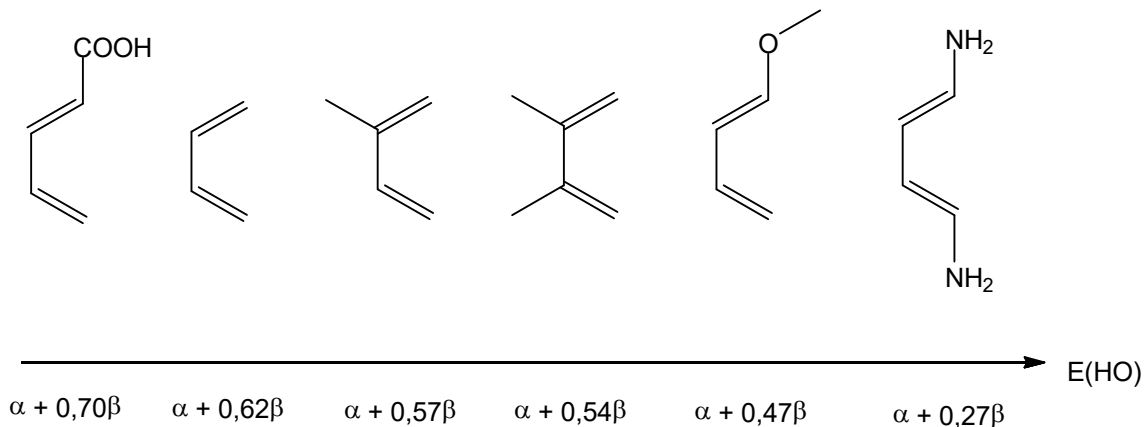
Correction Exercice ORGA4-4: Règle d'Alder (réactivité comparée de diènes)

1.
 Le propénal joue le rôle d'électrophile donc le diène joue le rôle de nucléophile.
 Le diène sera d'autant plus nucléophile qu'il sera enrichi en électron.



Les effets +M l'emportent sur les effets -I.

2.
 On compare l'énergie de leur HO. Plus la HO est élevée plus le diène est nucléophile.
 Attention β est négatif.

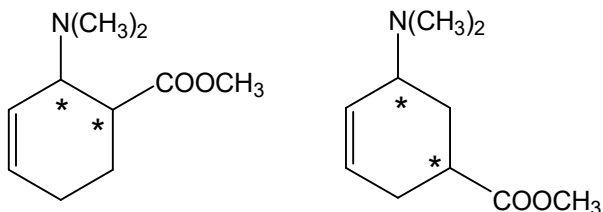


On retrouve la même évolution qu'avec le modèle de Lewis.

Correction Exercice ORGA4-5 : La réaction de Diels-Alder, une réaction sélective

1.

Les **deux régioisomères** sont :

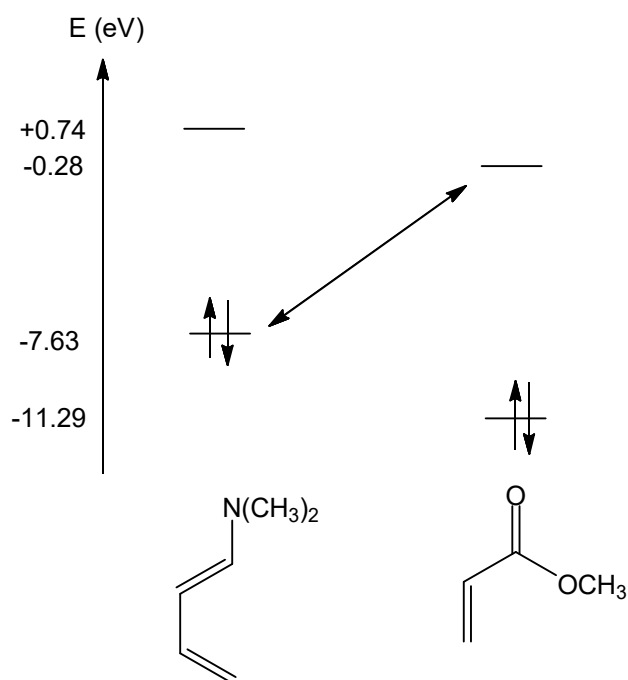


2.

On forme deux carbones asymétriques.

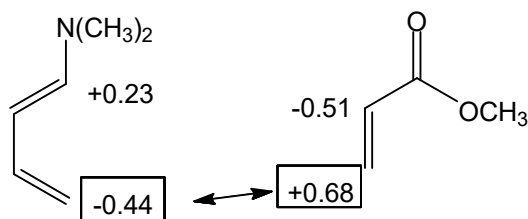
Chaque produit se retrouve sous forme de 4 stéréoisomères.

3.

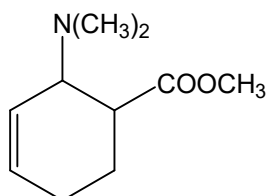


L'interaction à considérer est celle qui présente l'écart HO/BV le plus faible.
 C'est donc l'interaction entre la HO du diène et la BV du diénophile.

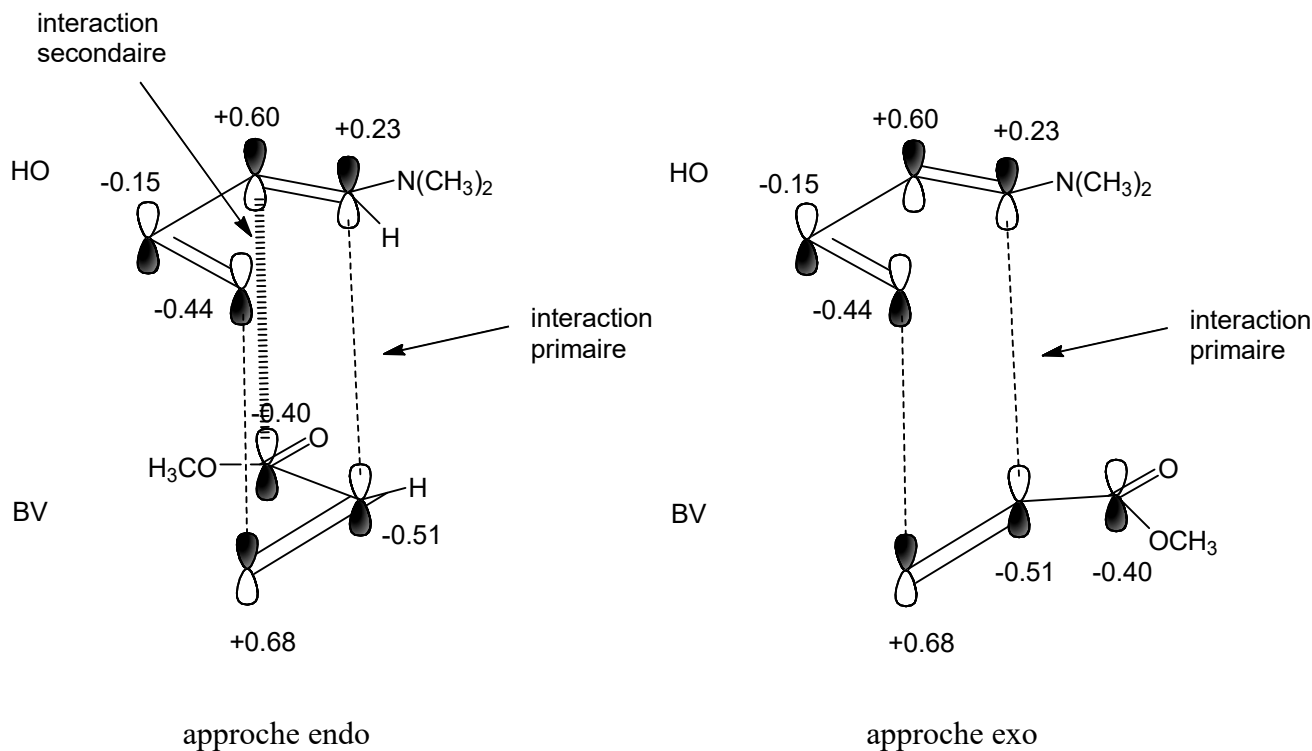
La régiosélectivité est gouvernée par le recouvrement HO/BV maximal (gros coefficient avec gros coefficient).



On obtient donc majoritairement :



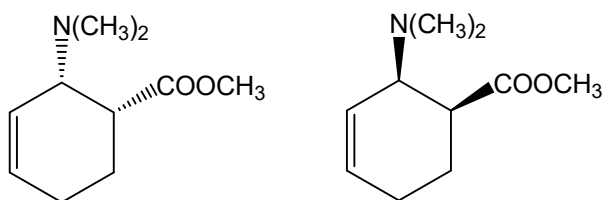
4.
 Il y a deux approches possibles endo et exo :



Rem : la taille relative des lobes ne nous intéresse pas, seul le signe du recouvrement importe.
 Rem : les deux approches sont doubles : approche par dessus et par dessous.

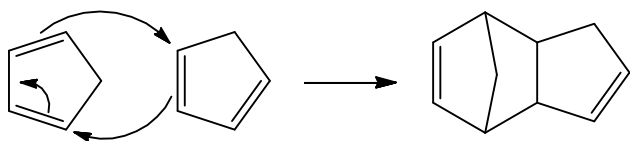
L'approche endo est plus favorable à cause de l'interaction secondaire. Les groupements -N(CH₃)₂ et -COOCH₃ se retrouve en cis.

On obtient un mélange racémique :



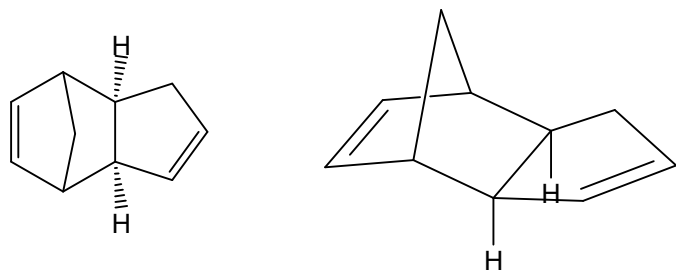
Correction Exercice ORGA4-6 : Dimérisation du cyclopentadiène

1.1.

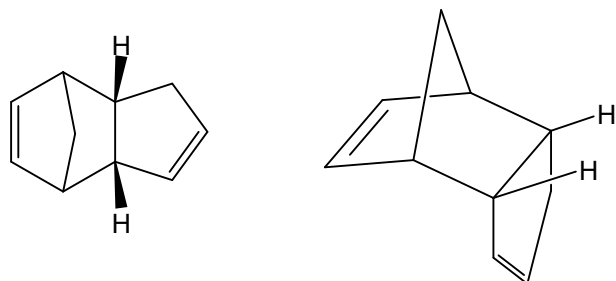


1.2.

produit exo :



produit endo



1.3.

Le produit **exo** est le produit thermodynamique, il est obtenu sous **contrôle thermodynamique** (temps de réaction long, chauffage).

Le produit **endo** est le produit cinétique, il est obtenu sous **contrôle cinétique** (temps de réaction court, température faible).

2.1.

L'énergie d'une liaison π est plus faible que celle d'une liaison σ (car le recouvrement latéral est plus faible que le recouvrement axial à distance internucléaire identique).

2.2.

On forme 2 liaisons σ et 1 liaison π ; on casse 3 liaisons π .

Bilan : on forme 2 liaisons σ et on casse 2 liaisons π .

$$\Delta_r H^\circ = 2.E_\pi - 2.E_\sigma$$

$$\text{or } E_\pi < E_\sigma$$

$$\text{d'où } \Delta_r H^\circ < 0$$

2.3.

On passe de 2 molécules à 1 molécule donc l'ordre augmente : $\Delta_r S^\circ < 0$.

2.4.

$$\Delta_r G^\circ = (\Delta_r H^\circ) + (- T \cdot \Delta_r S^\circ)$$

<0 >0

à T_{amb} , $\Delta_r G^\circ < 0$ car $K^\circ > 1$

pour avoir $K^\circ < 1$, il faut que $\Delta_r G^\circ > 0$ ce qui est possible **si on augmente la température** afin que $-T \cdot \Delta_r S^\circ > |\Delta_r H^\circ|$.

3.1.

À 150°C, l'équilibre est très peu déplacé dans le sens de formation du cyclopentadiène mais **il est possible de le distiller pour le retirer du milieu réactionnel** (le dimère bout à 170°C, le monomère à 43°C) et ainsi déplacer l'équilibre.

3.2.

Il faut conserver le cyclopentadiène à basse température et l'utiliser rapidement.