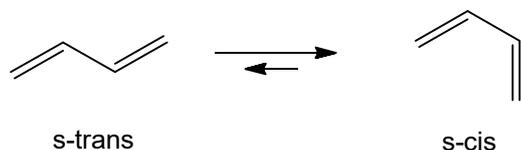


TD n°12 – CORRECTION
ORGA4 – RÉACTION DE DIELS ET ALDER

Correction Exercice ORGA4-1 : Conformation du diène

Le diène est en équilibre conformationnel :



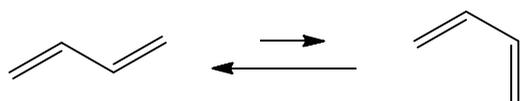
plus stable
car moins gêne stérique

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.



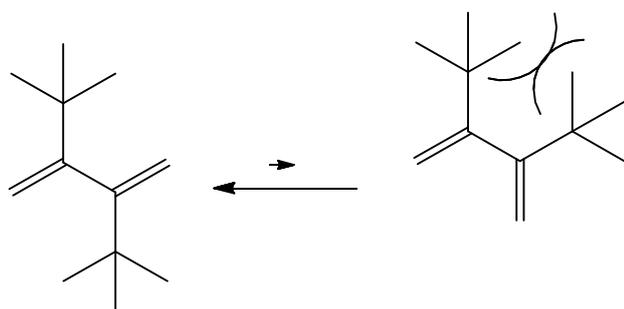
cyclopentadiène

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



buta-1,3-diène

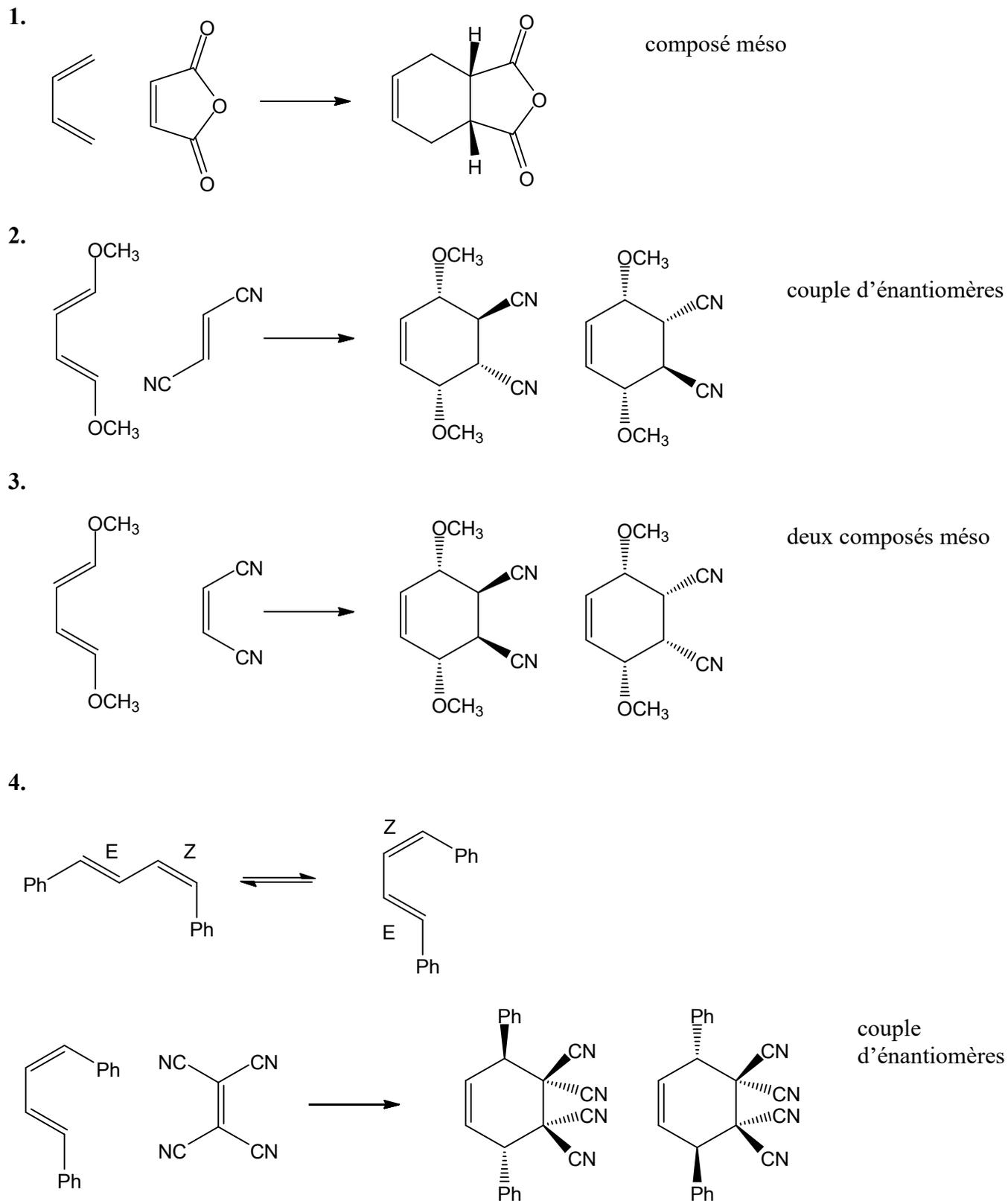
La conformation s-cis est minoritaire d'où une réactivité moyenne.



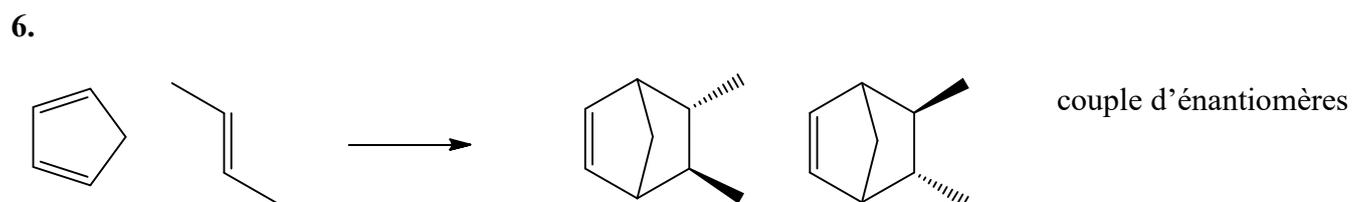
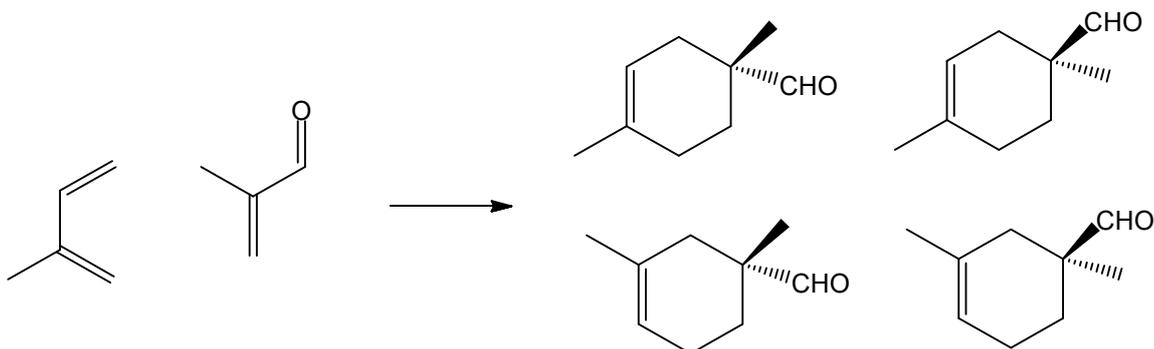
2,3-di-tert-butylbutadiène

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.

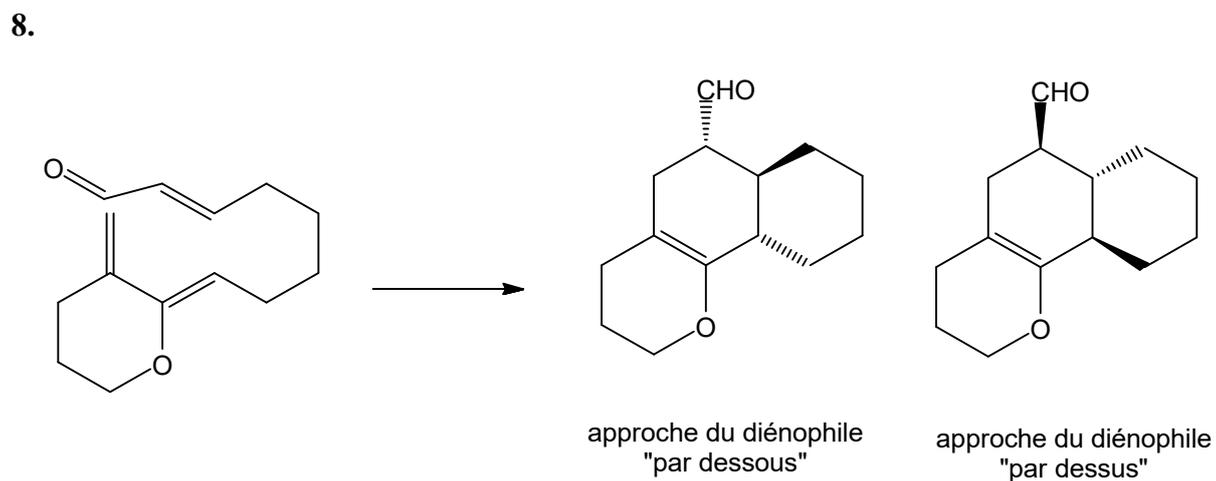
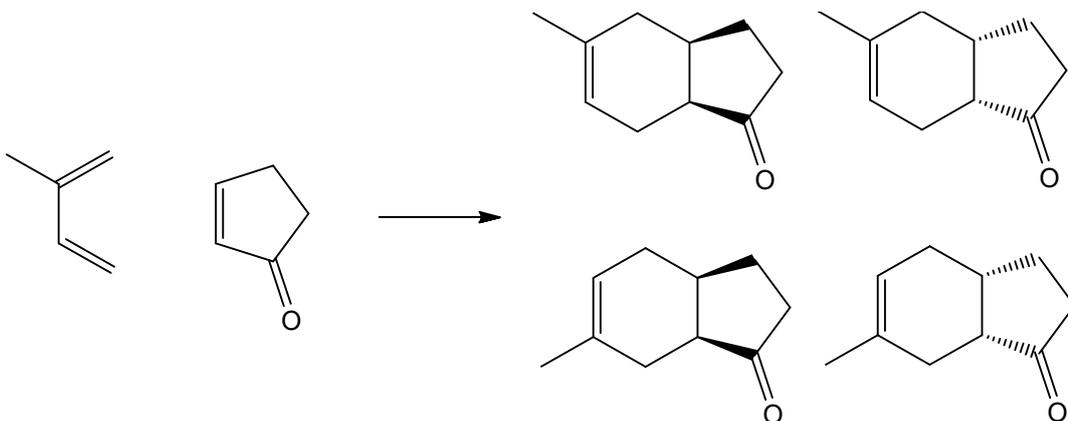
Correction Exercice ORGA4-2 : Stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder



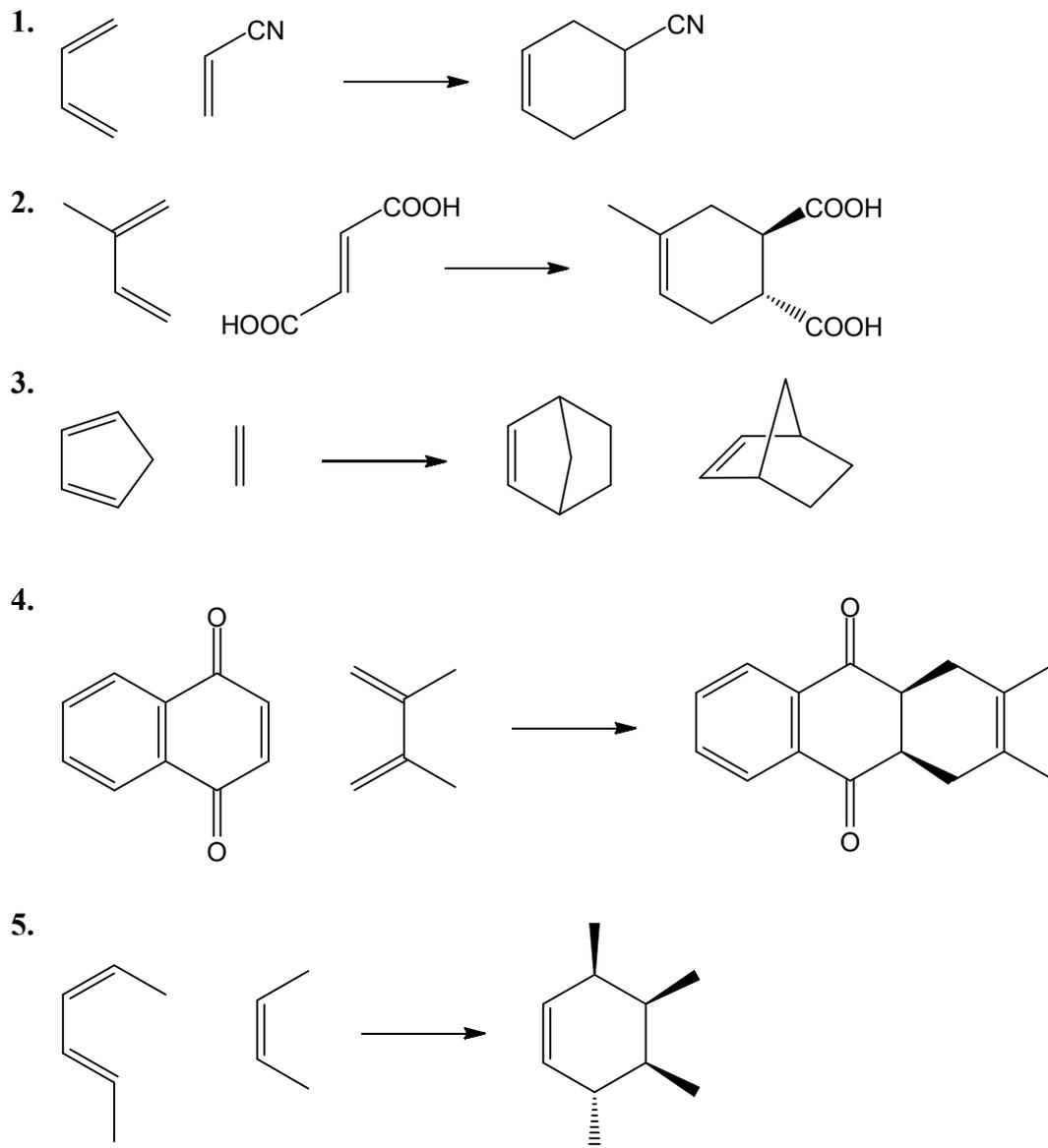
5.
régiosélectivité possible
On obtient deux couples d'énantiomères (en proportion différente).



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



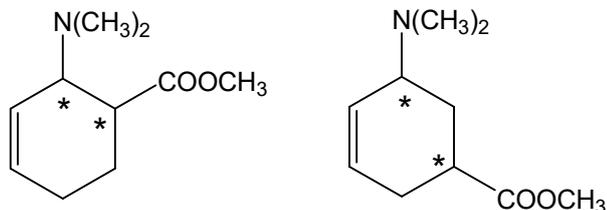
Correction Exercice ORGA4-3 : Rétrosynthèse (réaction de Diels-Alder)



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

1.

Les **deux régioisomères** sont :

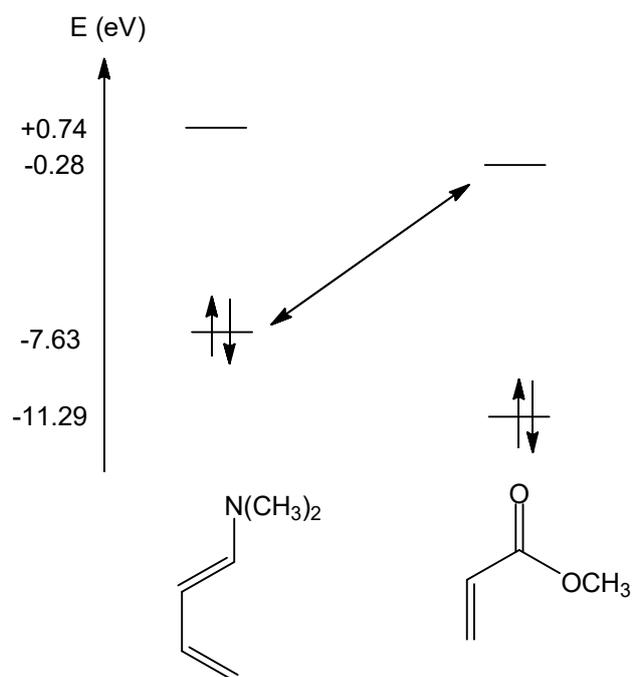


2.

On forme deux carbones asymétriques.

Chaque produit se retrouve sous forme de 4 stéréoisomères.

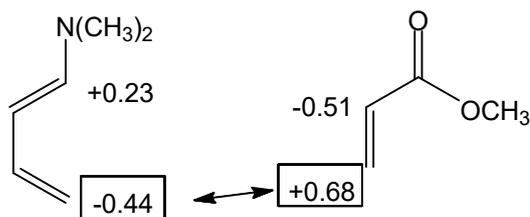
3.



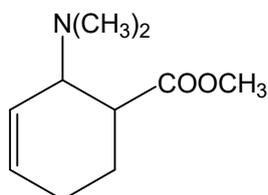
L'interaction à considérer est celle qui présente l'écart HO/BV le plus faible.

C'est donc l'interaction entre la HO du diène et la BV du diènophile.

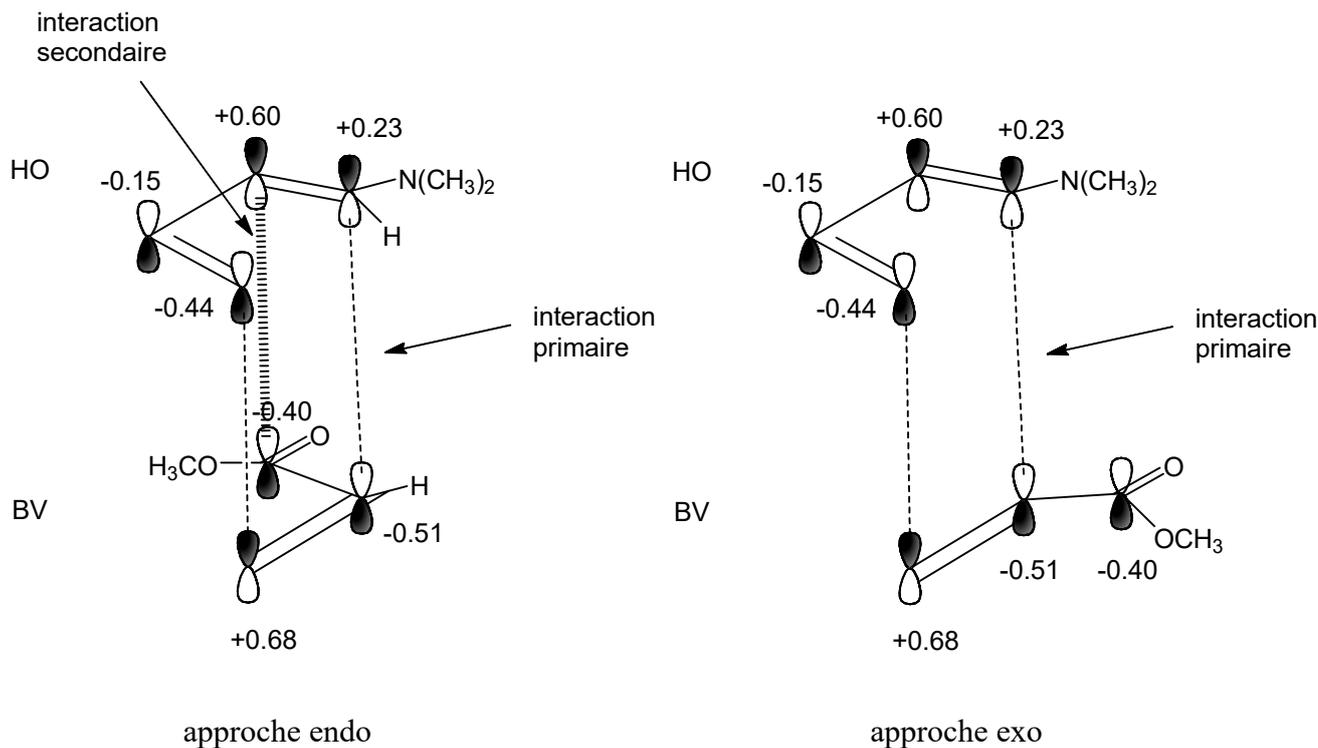
La régiosélectivité est gouvernée par le recouvrement HO/BV maximal (gros coefficient avec gros coefficient).



On obtient donc majoritairement :



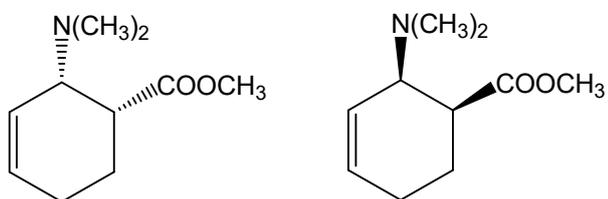
4.
 Il y a deux approches possibles endo et exo :



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.

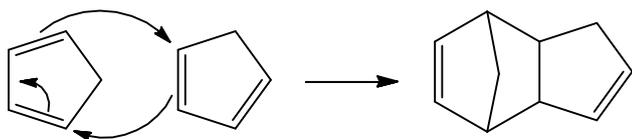
L'approche endo est plus favorable à cause de l'interaction secondaire. Les groupements -N(CH₃)₂ et -COOCH₃ se retrouve en cis.

On obtient un mélange racémique :



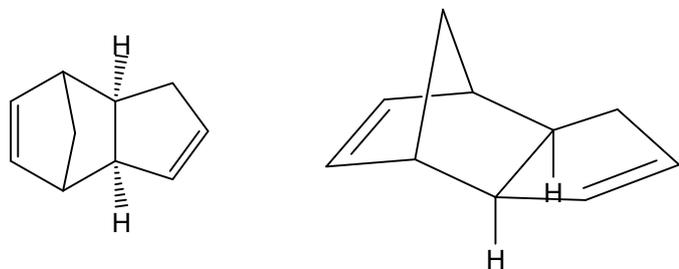
Correction Exercice ORGA4-6 : Dimérisation du cyclopentadiène

1.1.

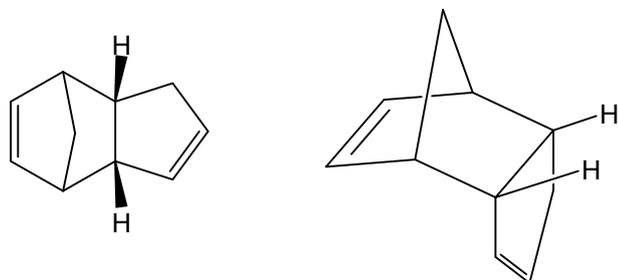


1.2.

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.