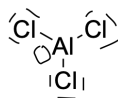


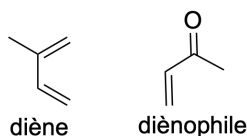
Corrigé - DM4

Exercice 1 : Diels-Alder

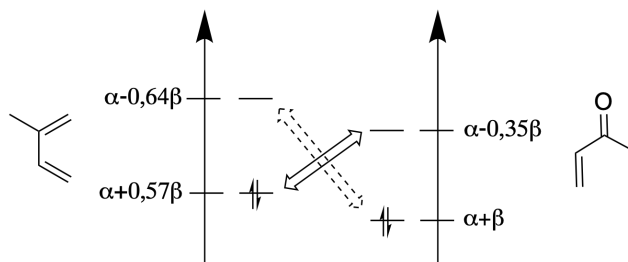
1. AlCl_3 possède une lacune centrée sur l'Aluminium dont l'électropositivité est exacerbée par les liaisons avec les chlorures. Il s'agit donc bien d'un acide de Lewis.



2. **A** et **B** sont tous deux obtenus sous forme de mélange racémique.
3. Les réactifs sont :



4. La Diels-Alder est une réaction sous contrôle orbitalaire. On peut donc identifier les orbitales frontalières réactives et en déduire la régiosélectivité privilégiée.



L'interaction principale est l'interaction HO-BV ayant le plus faible écart énergétique il s'agit donc de l'interaction HO diène avec BV diénophile.

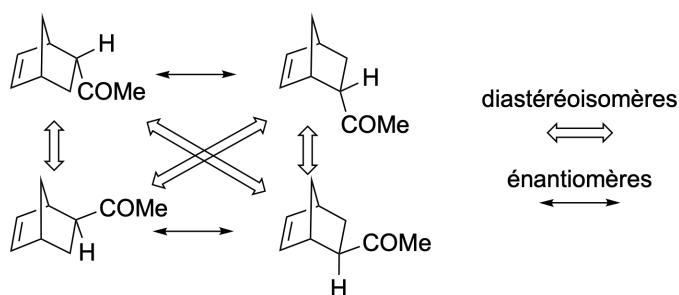
On identifie ensuite le plus gros coefficient de ces deux orbitales :

HO diène : C_1 (+0,65)

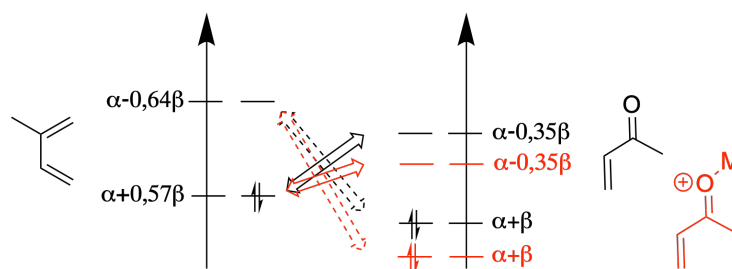
BV diénophile : C_4 (+0,66)



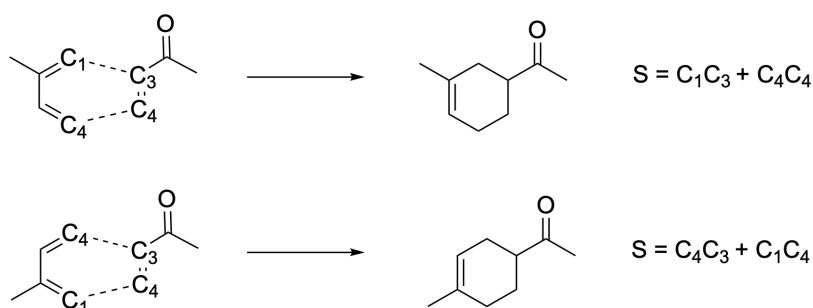
5. SnCl_4 est introduit en quantité catalytique et a pourtant une forte influence sur la régiosélectivité de la réaction. Il modifie donc les chemins réactionnels conduisant à **A** et **B** sans pour autant rentrer dans l'équation bilan : il a donc un caractère catalytique.
On peut aussi remarquer qu'en présence de SnCl_4 la réaction a lieu à 0 °C contre 120 °C sans, ce qui va aussi dans le sens de SnCl_4 catalyseur.
6. La régiosélectivité est ici améliorée puisque l'on augmente la proportion du régioisomère majoritaire.
7. **C** et **D** sont tous deux obtenus sous forme de mélange racémique.
8. **C** : produit endo, **D** : produit exo.
9. Les produits obtenus sont les suivants :



10. La régiosélectivité est ici améliorée puisque l'on augmente la proportion du régioisomère majoritaire.
11. Lorsque l'on rajoute un acide de Lewis, l'adduit de Lewis possède une BV plus basse en énergie que le diénophile équivalent non complexé (voir schéma) l'écart énergétique entre les OM responsables de l'interaction prépondérante diminue donc, ce qui a pour effet d'augmenter la cinétique de la réaction, d'où l'effet de catalyseurs.



12. Dans la première série d'expériences, les proportions obtenues de chaque produit en absence de catalyseur sont liées à la différence de recouvrements entre les OM frontalières de plus proche énergie pour les approches qui mèneront aux deux régioisomères. On note le recouvrement majoritaire S.



On a donc les résultats suivants :

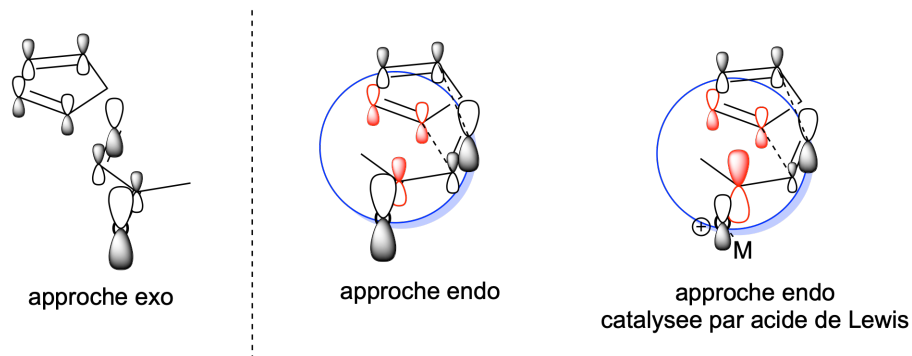
Produit	C ₄	C ₁	Proportions
A	0,66	-0,23	71(%)
B	0,66	-0,23	29(%)

Puis en présence de catalyseur :

Produit	C ₄	C ₁	Proportions
A	0,69	-0,10	93(%)
B	0,69	-0,10	7(%)

Les proportions de **A** et **B** semblent donc être d'autant plus fortes que l'orbitale BV du diénophile est développée sur le carbone terminal C₄. Ce qui permet d'expliquer que le catalyseur augmente la régiosélectivité.

13. Dans la deuxième série d'expériences, il n'est pas question de régiosélectivité mais de diastéréosélectivité. En contrôle orbitalaire, celle-ci est liée à la différence de cinétique de formation entre **C** et **D**. Cette différence de cinétique de formation s'explique par les recouvrements secondaires (illustrés en rouge dans le schéma ci-dessous).



On voit que le recouvrement secondaire est bien plus important avec la BV du diénophile complexé à l'acide de Lewis (à gauche) plutôt que le diénophile seul (à droite). Cela explique l'augmentation de la sélectivité endo en présence de catalyseur.