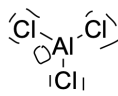


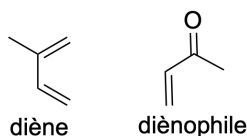
Corrigé - DM4

Exercice 1 : Diels-Alder

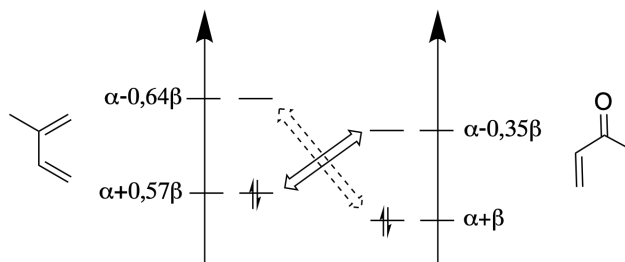
1. AlCl_3 possède une lacune centrée sur l'Aluminium dont l'électropositivité est exacerbée par les liaisons avec les chlorures. Il s'agit donc bien d'un acide de Lewis.



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.

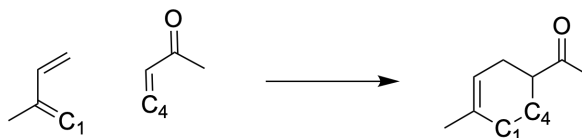


L'interaction principale est l'interaction HO-BV ayant le plus faible écart énergétique il s'agit donc de l'interaction HO diène avec BV diénophile.

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

HO diène : C_1 (+0,65)

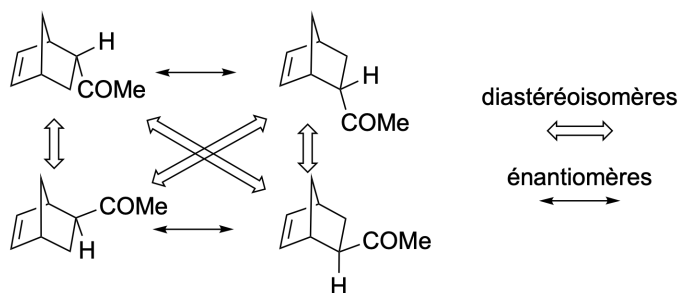
BV diénophile : C_4 (+0,66)



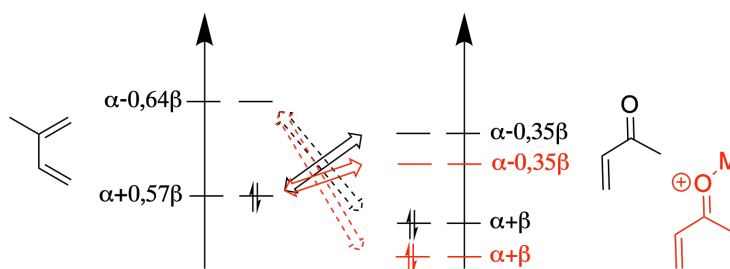
5. SnCl_4 est introduit en quantité catalytique et a pourtant une forte influence sur la régiosélectivité de la réaction. Il modifie donc les chemins réactionnels conduisant à **A** et **B** sans pour autant rentrer dans l'équation bilan : il a donc un caractère catalytique.

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.

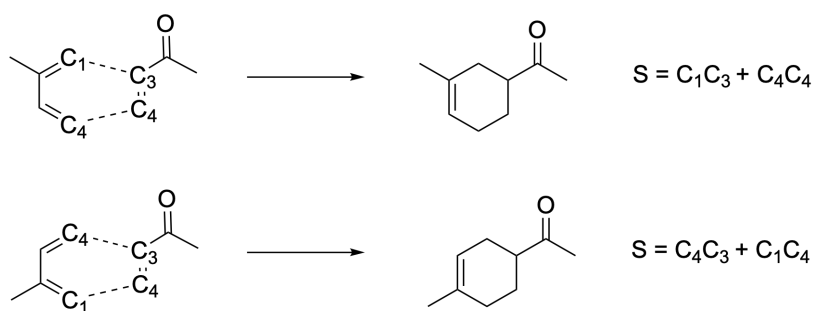
6. La régiosélectivité est ici améliorée puisque l'on augmente la proportion du régioisomère majoritaire.
7. **C** et **D** sont tous deux obtenus sous forme de mélange racémique.
8. **C** : produit endo, **D** : produit exo.
9. Les produits obtenus sont les suivants :



10. La régiosélectivité est ici améliorée puisque l'on augmente la proportion du régioisomère majoritaire.
11. Lorsque l'on rajout une 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 :

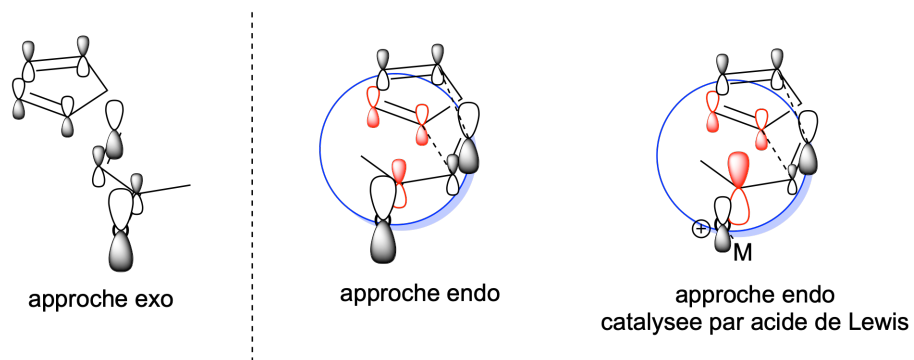
Produit	C_4	C_1	Proportions
A	0,66	-0,23	71(%)
B	0,66	-0,23	29(%)

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 C_4 . Ce qui permet d'expliquer que le catalyseur augmente la régiosélectivité.

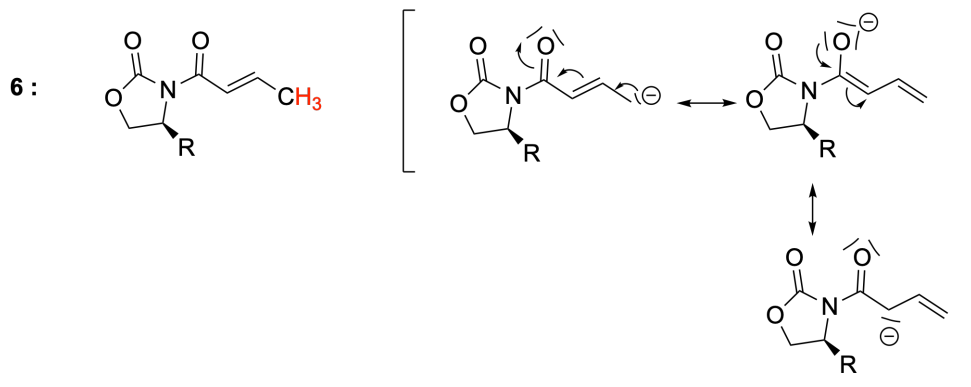
13. Dans la deuxième série d'expériences, il n'est pas question de régiosélectivité mais de diastéréosélectivité. En contrôle orbitalaire, celle-ci est liée à la différence de cinétique de formation entre **C** et **D**. Cette différence de cinétique de formation s'explique par les recouvrements secondaires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



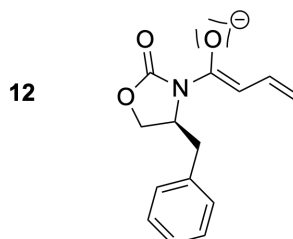
On voit que le recouvrement secondaire est bien plus important avec la BV du diénophile complexé à l'acide de Lewis (à gauche) plutôt que le diénophile seul (à droite). Cela explique l'augmentation de la sélectivité endo en présence de catalyseur.

Exercice 2 : Synthèse de la (+)-lupinine

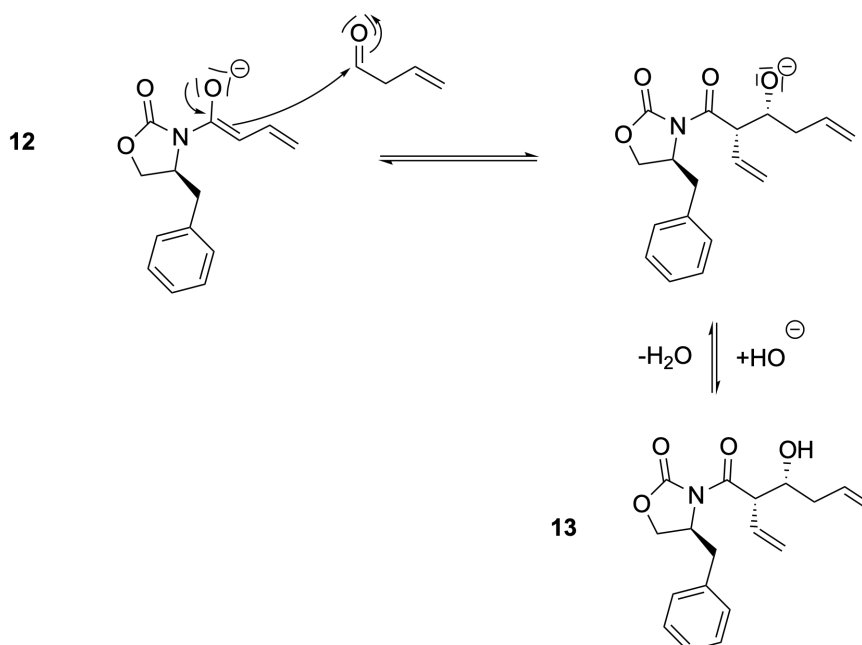
1. Il s'agit de l'éthanol, la distillation permet de déplacer l'équilibre des réactions d' $A_N + E$ correspondantes pour augmenter le rendement de la réaction.
2. SOCl_2 permet de transformer l'acide crotonique **3** en chlorure d'acide **5**. Cette transformation permet d'activer l'électrophilie du carbone de la fonction acide en obtenant un chlorure d'acide plus réactif.
3. Les atomes d'hydrogène les plus acides de l'oxazolidinone **6** correspondent à ce qui conduit à une base stabilisée soit les protons en rouge ci dessous :



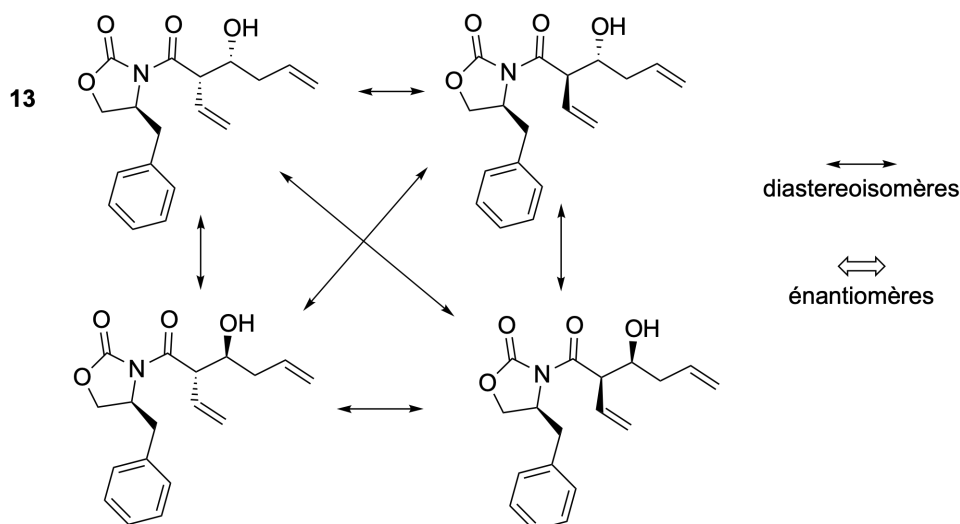
4. énolate **[12]** :



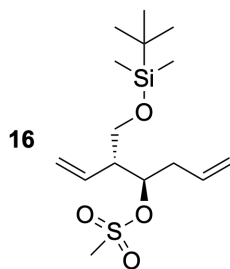
5. Schéma mécanistique :



6. On forme deux centres stéréogènes de manière *a priori* indépendante, on peut donc obtenir 4 stéréoisomères, soit 3 stéréoisomères minoritaires lors de la formation du composé **13**. Tous sont diastéréoisomères car ils diffèrent par au moins un centre asymétrique mais jamais trois (sur 3 centres asymétriques).

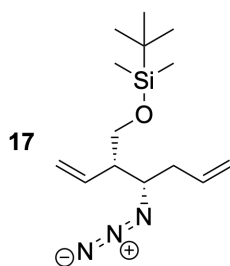


7. On obtiendrait le stéréoisomère majoritaire correspondant à l'énantiomère de **13** car c'est le chemin le plus favorable par symétrie en partant de l'énantiomère de l'oxazolidinone **6**.
8. L'excellente sélectivité observée lors de la monoprotection du diol **14** sous forme d'éther silylé **15** vient du fait que la fonction protégée est un alcool primaire, bien plus réactive que l'alcool secondaire.
9. Composé **16** :

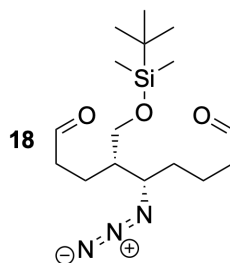


Il s'agit d'une activation électrophile nucléofuge en vue de la réaction suivante.

10. Un mécanisme S_N2 impose une inversion de configuration du centre électrophile d'où **17** :



11. Produit **18** :



12. Il s'agit de la bande caractéristique des aldéhydes.
13. Le processus d'hydroformylation fait intervenir un catalyseur métallique ainsi qu' H_2 , susceptible d'effectuer une déprotection benzylique parasite en plus de l'hydroformylation et donc de diminuer le rendement de la synthèse.