

Ex 1 : ENS 2008.... (partiel I) (corrigé rédigé par J. Lalande)

1 Diènes/Diénophiles

Implicitement, dans tout ce problème (ce qui n'est ni précisé ni demandé dans l'énoncé), nous supposons que les transformations effectuées sont sous contrôle cinétique.

1.1 -- Nous savons que, dans une série d'orbitales moléculaires (OM) construites par combinaison linéaire d'un même jeu d'orbitales atomiques (OA), le nombre de surfaces nodales (ou de recouvrements négatifs, défavorables) augmente avec le niveau d'énergie des OM. Ainsi est-il possible de construire le diagramme partiel d'énergie des OM π antisymétriques dans la réflexion sur le plan de chacune des molécules de butadiène et d'éthène. Les OM de l'éthène sont construites par combinaison linéaire des deux OA 2p orthogonales au plan moléculaire, celles du butadiène par combinaison linéaire des quatre OA 2p orthogonales au plan moléculaire. L'OM la plus basse possède le moins de surfaces nodales possible, à savoir une, le plan moléculaire (qui est un plan d'antisymétrie pour l'OM). Les autres OM s'en déduisent immédiatement et nous obtenons le diagramme de la figure 1.

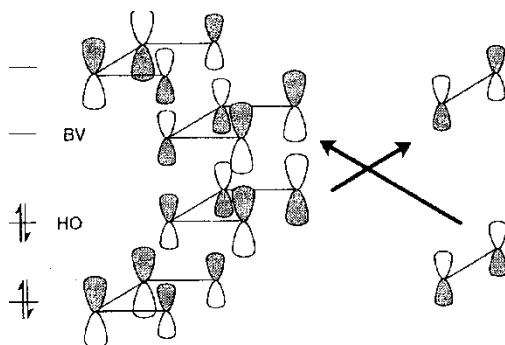


Figure 1: Diagramme partiel d'OM du butadiène et de l'éthène

Nous pouvons observer que les orbitales Ψ_1 et Ψ_3 sont symétriques par rapport au plan médiateur du segment 2C-3C, plan de symétrie de la molécule, et que les orbitales Ψ_2 et Ψ_4 sont antisymétriques par rapport à ce même plan. Ce résultat était prévisible, les OM devant être soit symétriques, soit antisymétriques dans une réflexion sur un plan de symétrie de la molécule. Il en est de même pour les om de l'éthène. L'OM π est symétrique par rapport au plan médiateur du segment 1C-2C, plan de symétrie de la molécule, alors que l'OM π^* est antisymétrique dans la réflexion sur ce même plan.

1.2 -- Les *orbitales frontières* sont les deux orbitales correspondant aux niveaux le plus haut peuplé et le plus bas vacant.

1.3 -- Pour que deux orbitales se combinent, autrement dit apparaissent dans la même combinaison linéaire, une première condition impérative doit être remplie : les deux OM doivent appartenir au même sous-groupe de symétrie de la molécule, autrement dit avoir le même comportement vis-à-vis de toutes les opérations de symétrie qui laissent la molécule inchangée. En pratique, il suffit de vérifier qu'elles se recouvrent géométriquement de manière constructive. La seconde condition est de type énergétique : pour que la combinaison linéaire soit efficace, autrement dit que les nouvelles orbitales soient réellement différentes des orbitales initiales, il convient que les niveaux énergétiques de celles-ci soient relativement proches.

un calcul de perturbation montre que, si les deux orbitales de départ ϕ_A et ϕ_B ne sont pas dégénérées, les nouvelles orbitales moléculaires et leurs niveaux d'énergie ont les expressions suivantes :

$$\Psi_A = N \left(\phi_A + \frac{P_{AB}}{e_A - e_B} \phi_B \right) \quad \text{avec} \quad E_A = e_A + \frac{(P_{AB})^2}{e_A - e_B}$$

$$\Psi_B = N \left(\phi_B + \frac{P_{AB}}{e_B - e_A} \phi_A \right) \quad \text{avec} \quad E_B = e_B + \frac{(P_{AB})^2}{e_B - e_A}$$

Dans ces expressions, N est un facteur de normalisation et P_{AB} est une intégrale de perturbation, de valeur inférieure à l'unité. Ces formules ne peuvent être utilisées que si la différence entre les énergies $e_A - e_B$ est supérieure, en valeur absolue, à l'intégrale de perturbation.

Si les orbitales initiales sont dégénérées, les nouvelles orbitales moléculaires prennent pour expression :

$$\Psi_A = \sqrt{2}(\phi_A + \phi_B) \quad \text{avec} \quad E_A = e_A + P_{AB}$$

$$\Psi_B = \sqrt{2}(\phi_A - \phi_B) \quad \text{avec} \quad E_B = e_B - P_{AB}$$

Nous pouvons observer que la stabilisation de l'orbitale liante est plus grande quand les deux orbitales initiales sont dégénérées.

1.4 -- Une interaction entre les plus hautes orbitales occupées est une interaction à quatre électrons. Nous savons qu'une telle interaction est déstabilisante, autrement dit ne favorise pas la création des liaisons (c'est comme cela que nous expliquons l'inexistence du dihélium, par exemple).

Les théoriciens remettent en question le fait de ne tenir absolument pas compte des interactions à 4 électrons, notamment dans le cadre de l'étude de la diastéréosélectivité *endo/exo*. Certains avancent, calculs à l'appui, l'idée que de telles interactions seraient responsables d'une plus grande destabilisation de l'état de transition *exo* par rapport à l'état de transition *endo* (voir question 2.2) et remettent totalement en cause l'interprétation historique de Woodward sur les interactions secondaires.

1.5 -- La représentation classique du transfert d'électrons est donnée sur la figure 2. Les longueurs de liaison dans l'état de transition résultent de calculs menés par l'équipe de K.N. Houk, l'un des spécialistes en la matière (*J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6039), en méthode B3LYP/6-31G*.

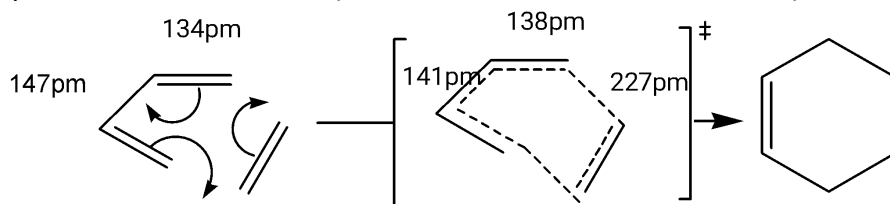


Figure 2: Représentation imagée de la réaction du butadiène sur l'éthène

1.6 -- Les interactions entre orbitales frontières sont indiquées sur la figure 1 par les flèches. Il s'agit à chaque fois d'interactions à deux électrons, sans aucune relation avec le transfert de six électrons indiqué à la figure 2.

Ceci dit, il ne faut pas oublier qu'il se rompt et se crée des liaisons simples donc ne critiquons pas

trop vite

Réalisée en proportions stoechiométriques, la transformation considérée conduit à la formation du 4-vinylcyclohexène et non au cyclohexène, par dimérisation du butadiène car la transformation correspondante est plus favorable...

2 Effets des substituants sur la réaction de Diels-Alder

2.1 Régiosélectivité

2.1.1 -- Le système antisymétrique π du 1-méthoxybuta-1,3-diène décrit 8 électrons, celui du propénoate de méthyle en décrit aussi 8. Par conséquent les orbitales frontières (du système π , pas de la molécule, du fait de la présence d'hétéroatomes !) du 1-méthoxybuta-1,3-diène sont Δ_4 (niveau HO) et Δ_5 (niveau BV). De même, les orbitales frontières (du système π du propénoate de méthyle sont Γ_4 (niveau HO) et Γ_5 (niveau BV). Elles sont représentées sur le diagramme de la figure 3.

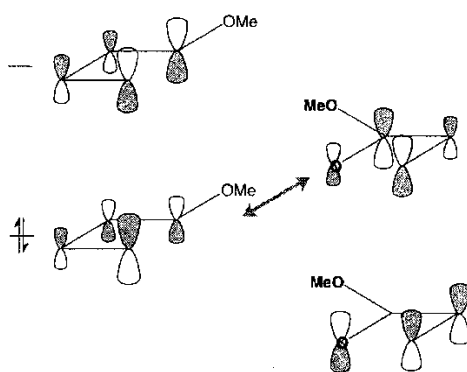


Figure 3: Diagramme d'orbitales frontières du 1-méthoxybutadiène et du propénoate de méthyle

2.1.2 -- La régiosélectivité (ainsi que la vitesse relative de la transformation) est déterminée par le meilleur recouvrement possible entre orbitales frontières.

Dans un premier temps, nous identifions l'interaction privilégiée entre les deux groupes d'orbitales frontières, autrement dit celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre niveaux ho et bv des deux partenaires. Dans le cas de la transformation (2) il s'agit manifestement de l'interaction entre les OM Δ_4 et Γ_5 ($\Delta E = 0,901\beta$ au lieu de $\Delta E = 1,711\beta$ pour la différence d'énergie entre les niveaux HO du propénoate de méthyle et BV du 1-méthoxybutadiène).

D'ailleurs trois chiffres significatifs auraient largement suffi pour les valeurs d'énergie !

Dans un second temps, nous désynchronisons la création des nouvelles liaisons entre les deux partenaires réactionnels, en ne considérant que la liaison la plus favorable, celle qui correspond au meilleur recouvrement entre les orbitales ainsi déterminées. Les atomes se connectent alors en privilégiant la formation d'une liaison entre les sites où sont le plus développées les deux OM (là où les coefficients sont les plus élevés en valeur absolue).

Ainsi l'atome 4C du propénoate de méthyle (coefficient égal à 0,67 dans l'OM Γ_5) se connecte avec l'atome 4C du 1-méthoxybutadiène (coefficient égal à 0,60 dans l'OM Δ_4), ce qui rend bien compte de la régiosélectivité observée.

2.1.3 -- (NDLR -- il est impossible de répondre à cette question sans connaître les niveaux énergétiques des électrons du butadiène et de l'éthène qui, rappelons-le, doivent être donnés). La différence d'énergie entre les orbitales frontières, dans le cas de la transformation (1), est égale à $1,62\beta$. Elle est donc nettement supérieure à la plus petite différence d'énergie entre niveaux HO et BV dans le cas de la transformation (2), ce qui assure à cette dernière (sous contrôle orbitalaire de l'évolution du système) un caractère plus facile, donc plus rapide si les concentrations en réactifs

sont comparables.

2.1.4 -- La dimérisation du 1-méthoxybutadiène conduirait à quatre régioisomères représentés sur la figure 4. La survie des éthers d'énol est d'ailleurs suspecte (mais quel intérêt puisque la question suivante montre que la transformation n'aura pas lieu !)

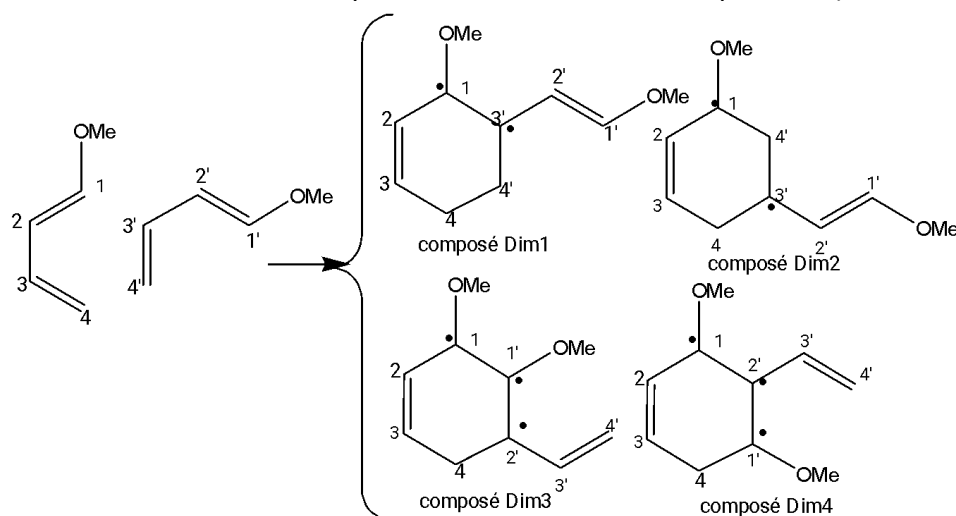


Figure 4: Régioisomères envisageables issus de la dimérisation du 1-méthoxybutadiène

En admettant que la double liaison des éthers d'énol reste intacte, les dimères Dim1 et Dim2 sont susceptibles d'exister sous forme d'un mélange de quatre stéréoisomères car ils possèdent deux atomes de carbone asymétriques de configurations indépendantes. Les deux dimères Dim3 et Dim4 possédant trois atomes de carbone asymétriques, sont susceptibles de donner huit stéréoisomères. Sachant néanmoins que la réaction de Diels-Alder est stéréospécifique (elle respecte la stéréochimie initiale des réactifs), seuls certains des diastéréoisomères se formeraient, en mélange racémique.

2.1.5 -- La différence d'énergie entre niveaux HO et BV pour la dimérisation du 1-méthoxybutadiène est égale à $1,18\beta$, bien supérieure à celle correspondant à la transformation régie par l'équation (2). Par conséquent, sous contrôle cinétique de l'évolution du système, la vitesse de dimérisation est négligeable devant celle de la transformation (2).

2 Stéréosélectivité

2.2.1 -- Si nous représentons les interactions orbitales (entre la HO du diène et la BV du diénophile) dans l'état de transition correspondant à une *approche endo* (cette expression est plus judicieuse que celle employée par l'énoncé car il n'y a pas, dans cette situation, de *produit endo* ou de *produit exo*), nous observons que les orbitales frontières se recouvrent non seulement au niveau des atomes qui se connectent (interactions indiquées en gras), mais encore au niveau des atomes non connectés (interactions secondaires, au sens de Woodward, marquées en pointillés sur la figure). Ces interactions secondaires contribuent à la stabilisation de l'état de transition correspondant et accélèrent la transformation, phénomène évidemment impossible dans une *approche exo*.

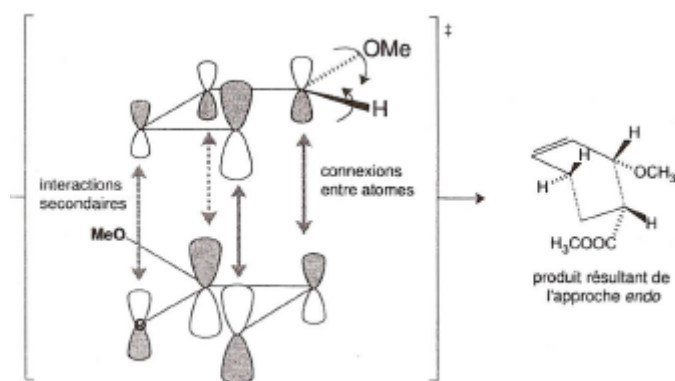


Figure 5: Interactions secondaires dans l'approche endo

Signalons que cette interprétation a été récemment remise en question par des théoriciens qui ont effectué des calculs de haut niveau sur des systèmes modèles, pour lesquels les interactions secondaires n'étaient pas possibles (distance trop élevée entre atomes non connectés), mais pour lesquels une approche *endo* était néanmoins privilégiée. Ils ont pu montrer que, dans le cas étudié, l'approche *endo* n'était pas favorisée mais que l'approche *exo* était défavorisée par des interactions à quatre électrons entre les orbitales d'énergie immédiatement inférieure aux niveaux frontière, habituellement négligées.

3 Utilisation de dérivés du silicium

3.1 --

La structure du composé (A) est représentée figure 6. Il s'agit d'un éther d'énol silylé.

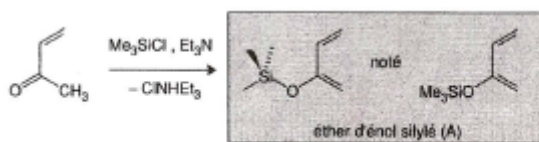


Figure 6: Structure de l'éther d'énol silylé (A)

La triéthylamine joue le rôle de base dans la déprotonation du composé carbonylé. L'énolate formé joue le rôle de nucléophile sur le chlorure de triméthylsilyle selon un mécanisme dont la nature est incertaine (quasi 1 ou bien addition suivie d'élimination). Une proposition de mécanisme est faite sur la figure 7.

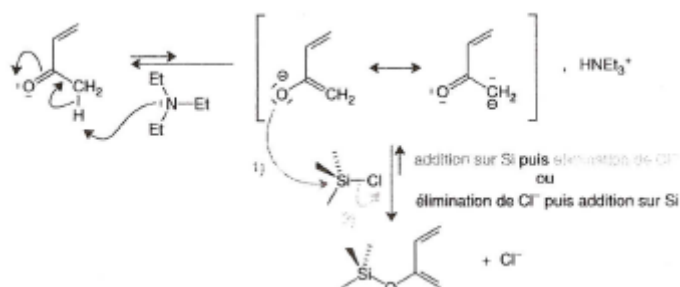


Figure 7: Mécanisme de formation de l'éther d'énol silylé (A)

La donnée du solvant eût été la bienvenue (il s'agit du benzène, dans la synthèse du diène de Danishefsky, partie 4) car les différences de -- d'ailleurs non donnés -- peuvent troubler l'étudiant

conscientieux.

La formation de l'éther d'énol silylé est favorisée du point de vue enthalpique par la forte énergie de la liaison Si--O, au détriment de la liaison Si--C (le 2-chloro-2-méthylpropane conduirait à une réaction d'élimination du fait de la basicité de l'énolate, mais un chloroalcane conduirait plutôt à une C-alkylation).

Ici la transformation ne pose pas de problème de régiosélectivité, car un seul site de la cétone de départ est énoalisable. Si tel n'était pas le cas, il se serait formé l'éther d'énol le plus substitué car, du fait de la faiblesse de la base, l'évolution est plutôt sous contrôle thermodynamique et c'est la stabilité de l'éther d'énol donc la plus grande substitution de la double liaison qui décide de la régiosélectivité de la transformation.

3.2 Le composé (B) est obtenu en connectant entre eux les atomes de signe opposé (ou en connectant entre eux les gros lobes de la HO du diène, substitué par un donneur, donc riche et nucléophile, et la BV du diénophile substitué par un accepteur, donc pauvre et électrophile) dans les formules mésomères dessinées sur la figure 8. Nous représentons avec le plus grand plaisir le composé (B) sur ladite figure.

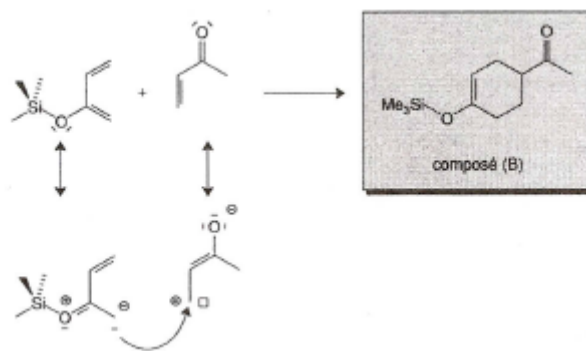


Figure 8: Structure et formation du composé (B)

Heureusement, l'étude orbitale menée avec le logiciel « Hückel » de JY Magna conduit au même résultat. Le diène (modélisé par le buta-1,3-diène-2-ol) interagit par sa HO d'énergie $\alpha+0,56\beta$ et le plus gros coefficient est situé sur l'atome 1C (0,67 contre 0,53 sur l'atome 4C). Quant à la buténone), elle, interagit par sa BV d'énergie $\alpha-0,41\beta$ et le plus gros coefficient est situé sur l'atome 4C (0,66 contre 0,28 sur l'atome 3C, en respectant les règles systématiques de numérotation des atomes). Il est aussi intéressant de noter que les charges calculées par la méthode de Hückel sont en accord avec les formules mésomères que nous avons proposées sur la figure 8.

3.3 -- L'hydrolyse de l'éther d'énol silylé conduit, éventuellement *via* l'énol, à une cétone (C) représentée sur la figure 9. Le mécanisme de formation de (C) met en jeu la rupture soit de la liaison Si--O (peu probable mais possible si une autre liaison de ce type se crée), soit de la liaison C--O après protonation de l'atome d'oxygène. Une proposition de mécanisme est suggérée sur la figure 9. Seule la structure du cycle est représentée dans les actes mécanistiques, le groupe carbonyle exocyclique n'intervenant pas dans la transformation.

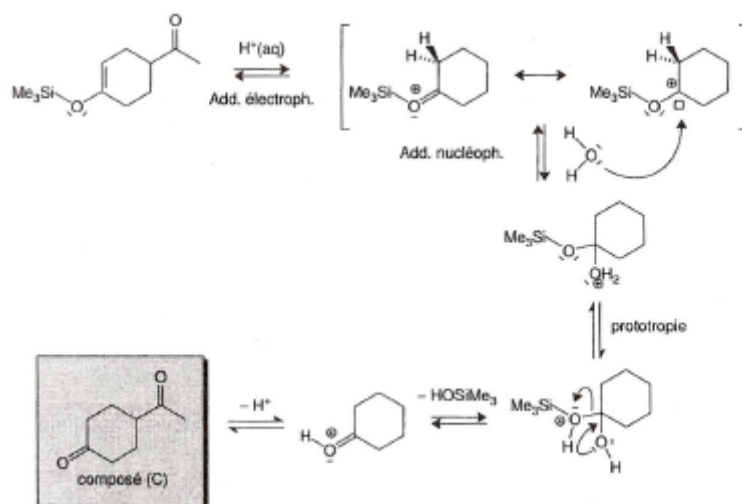


Figure 9: Structure et formation du composé (C)

4 Diène de Danishefsky

4.1 Synthèse et réactivité

La synthèse du composé (A') à partir de la pentane-2,4-dione aurait mérité une question, même si ce composé est commercial. signalons que la synthèse de (D) met nécessairement en jeu l'utilisation de chlorure de zinc anhydre (sinon le rendement est nul).

4.1.1 -- Le mode opératoire précis de la synthèse de (D) est reproduit dans *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 7, p.312 (1990); Vol. 61, p.147 (1983). On le trouve en ligne à l'adresse : <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv7p0312>.

Par analogie avec la formation du composé (A) -- voir partie précédente --, il se forme un éther d'énol silylé. Il n'y a encore une fois aucun souci de régiosélectivité car un seul site est énoisable. La structure du composé (D) est donnée sur la figure 10.

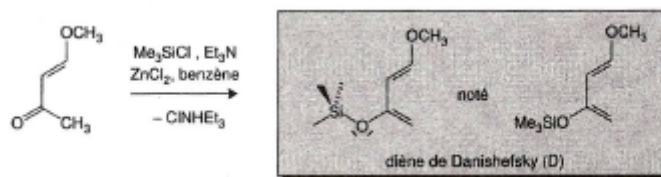


Figure 10: Structure du diène de Danishefsky (D)

4.1.2 -- Comme précédemment, deux états de transition correspondant aux approches *endo* et *exo* sont envisageables. Ils sont représentés sur la figure 11, correspondant à une approche supra-supra, le diénophile approchant au-dessus du plan du diène. Bien entendu, le diénophile peut aussi approcher sous le plan du diène, ce qui conduit à l'autre produit, énantiomère du précédent.

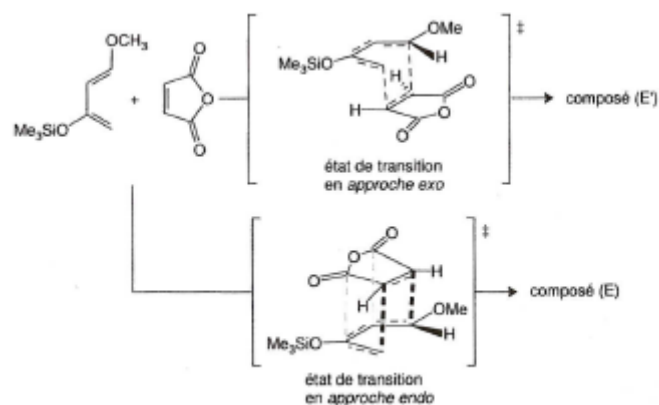


Figure 11: Structures des produits de cycloaddition du diène de Danishefsky (D)

4.1.3 -- Les structures des composés (E) et (E') sont indiquées sur la figure 11. Ils sont énantiomères et sont obtenus en proportions égales.

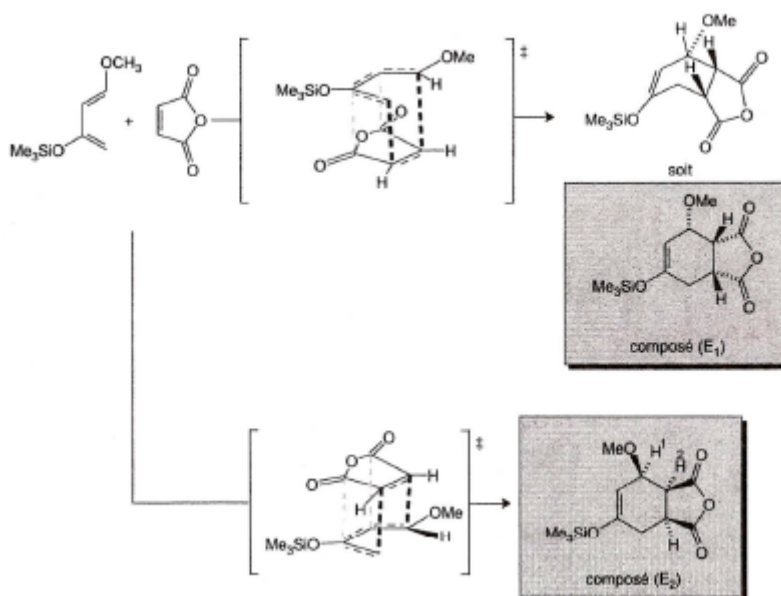


Figure 11- Structure et formation du composé (C)

NDLR -- La publication séminale de Samuel Danishefsky indique que la transformation est effectuée à température ambiante et non par chauffage. Elle est accessible (du moins la première page où cette information est donnée) à n'importe qui. Dans sa publication, S. Danishefsky ne donne pas de rendement pour la formation du produit silylé mais indique la formation d'un seul produit après hydrolyse (acide chlorhydrique décimolaire en solution dans le THF, 10 minutes) et recristallisation avec un rendement de 93%. La stéréochimie du produit est mal définie sur les figures mais l'information sur la constante de couplage $^3J(H_1, H_2)$ égale à 3,6 Hz montre qu'il s'agit vraisemblablement du produit *cis*.

4.1.4 -- Comme précédemment, l'hydrolyse de l'éther d'énol silylé conduit à un groupe carbonyle.

NDLR -- Dans la publication de Danishefsky, le produit obtenu n'est pas celui indiqué par l'énoncé (c'est beau la chimie sur papier, surtout quand on ose réinventer celle d'un géant de la chimie comme Danishefsky). Le produit final est simplement celui indiqué sur la figure 12 et un peu de recherche sur la Toile montre que les publications de Danishefsky indiquent qu'il est impossible de

réaliser l'élimination de méthanol sur le substrat en question !

Si l'on suit les indications de l'énoncé, la présence d'une fonction carbonyle conjuguée et l'indication de la formation de méthanol indiquent non pas une simple hydrolyse mais une élimination. On n'est plus à cela près Enfin, l'hydrolyse totale laisse supposer la transformation de l'anhydride en diacide mais cela est totalement hypothétique puisqu'aucune indication complémentaire n'est donnée, par exemple de formule brute. Mais on est habitué, avec les sujets de l'ens !

La structure hypothétique du produit (F) est indiquée sur la figure 12. Celle du produit (F') est énantiomère de (F).

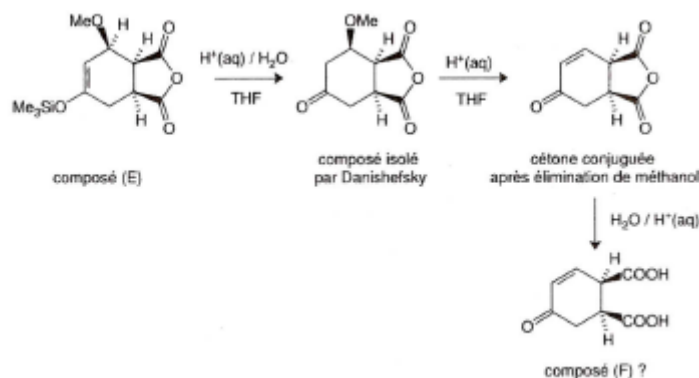


Figure 12: Produits obtenus lors de l'hydrolyse en milieu acide

Le mécanisme de la formation du groupe carbonyle est identique à celui proposé à la question 3.3. Le mécanisme de l'élimination de méthanol met en jeu la protonation du groupe méthoxy, suivie de la formation d'un ion carbénium secondaire et le départ d'un ion hydrogène. Il est proposé figure 13.

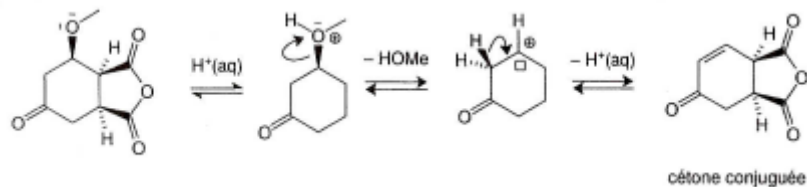


Figure 13: Mécanisme de l'élimination de méthanol

Le mécanisme de l'hydrolyse de l'anhydride est proposé figure 14. Il met en jeu la protonation de l'atome d'oxygène doublement lié (exaltation du caractère électrophile du groupe carbonyle), l'addition d'eau, une prototropie pour l'amélioration de l'aptitude nucléofuge du groupe partant et une seconde prototropie pour ajustement des propriétés acidobasiques en solution.

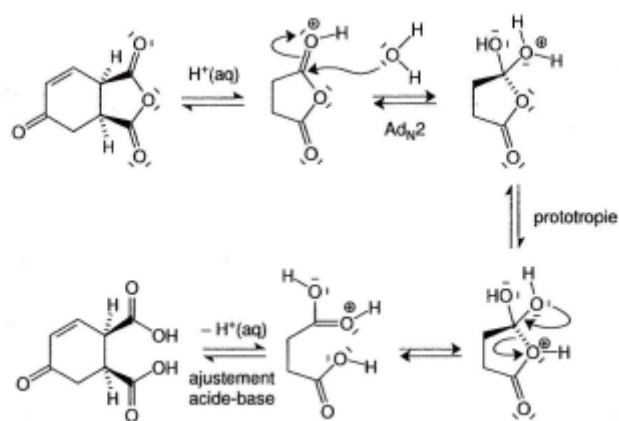


Figure 14: Mécanisme de l'hydrolyse de l'anhydride

4.2 Hétéro Diels-Alder

4.2.1 -- Les niveaux d'énergie des orbitales antisymétriques π du méthanal et du méthanal activé (NDLR -- ce sont évidemment les orbitales frontières de leurs systèmes π puisqu'elles le constituent !) sont reportés sur le diagramme de la figure 15. Nous observons que la complexation du méthanal par un acide de Lewis entraîne un abaissement des deux niveaux énergétiques, essentiellement du niveau liant. En outre, l'orbitale liante se développe encore plus sur l'atome d'oxygène alors que l'orbitale antiliante se développe plus sur l'atome de carbone.

Interpréter ces résultats est une autre paire de manches. Avec les mains c'est facile, il suffit de dire que la complexation rend essentiellement l'atome d'oxygène plus électronégatif, donc abaisse le niveau d'énergie de l'OA $2p_z(O)$. Ainsi l'écart entre les deux niveaux d'énergie des OA augmente, ce qui contribue à désymétriser encore plus les coefficients dans les OM. L'orbitale liante, stabilisée par rapport aux deux OA, ressemble encore plus à l'orbitale $2p_z(O)$ (le coefficient correspondant augmente) et l'orbitale antiliante, déstabilisée par rapport aux deux OA, ressemble encore plus à l'orbitale $2p_z(C)$ (le coefficient correspondant augmente).

Les théoriciens (par exemple, Nguyễn Trongh Anh, Orbitales frontières, Manuel pratique, InterÉditions, cnrs Éditions) estiment que le niveau d'énergie de l'oa $2p_z(O)$ passe de $\alpha + \beta$ à $\alpha + 2,5\beta$ lors de la complexation par un acide de Lewis.

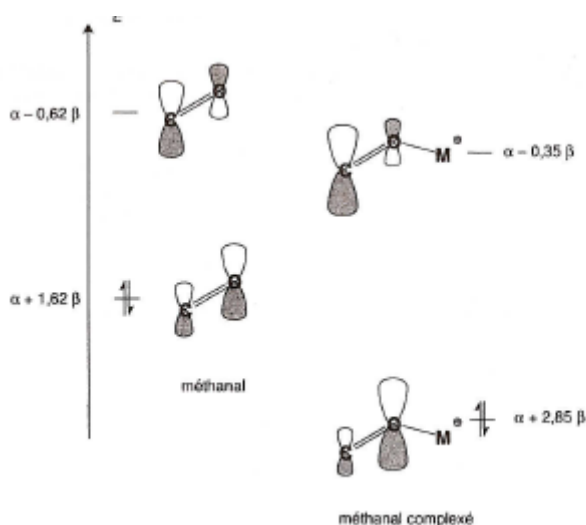


Figure 15: Diagramme partiel d'om du méthanal avec et sans activation électrophile

4.2.2 -- En utilisant le principe du recouvrement maximal, après avoir identifié l'interaction privilégiée de plus petite différence d'énergie entre niveaux HO et BV, c'est-à-dire entre la HO du diène et la BV du méthanal (activé, même si le texte a oublié ce détail), nous connectons les atomes où sont le plus développés les OM correspondantes. Nous obtenons ainsi le composé (G), représenté sur la figure 16. Remarquons qu'il s'agit d'un hémicétal cyclique.

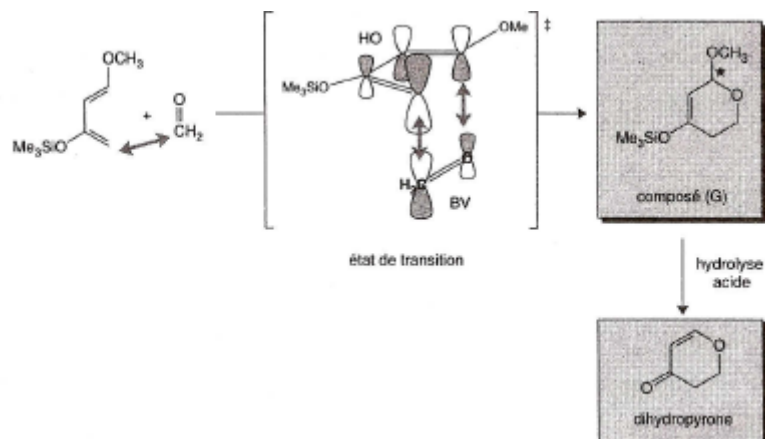


Figure 16: Structure du produit obtenu après réaction d'hétéro Diels-Alder

Un logiciel de calcul d'OM par la méthode Hückel simple permet de vérifier que le niveau HO du diène de Danishefsky, modélisé par le 1,3-diméthoxybuta-1,3-diène, a pour valeur $\alpha + 0,45\beta$ et que les coefficients de l'OM correspondante, sur les atomes 1C, 2C, 3C et 4C sont respectivement 0,46 ; 0,41 ; -0,28 ; -0,66. Ce résultat est effectivement tout à fait comparable à ce qui a été trouvé pour la HO du diène (A).

4.2.3 -- Comme précédemment, l'hydrolyse de l'éther d'énol silylé et l'élimination de méthanol conduisent à la formation d'un groupe carbonyle conjugué. La présence de l'atome d'oxygène intracyclique confère à la molécule la structure d'une dihydropyrone, représentée sur la figure 16.

4.3 Stéréosélectivité

4.3.1 -- Les deux isomères issus de la complexation du chlorure de zinc sur l'éthanal sont représentés sur la figure 17, avec la nomenclature stéréochimique adéquate.

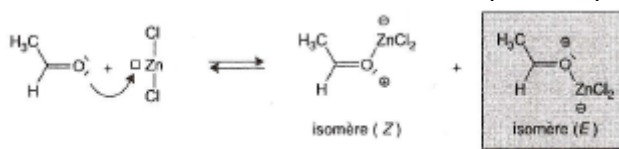


Figure 17: Structure des deux isomères de l'éthanal complexé par $ZnCl_2$

A priori, si les facteurs stériques sont prédominants, le plus stable des deux est l'isomère E.

4.3.2 -- Dans les conditions opératoires de formation de l'éther d'énol silylé, l'évolution du système est sous contrôle thermodynamique, comme indiqué précédemment. Il se forme donc, *a priori*, l'éther d'énol (I) le plus stable. Les deux éthers sont représentés sur la figure 18 et il n'est pas du tout évident de décider lequel est le plus stable, compte tenu de l'encombrement autour de la double liaison 3C-4C.

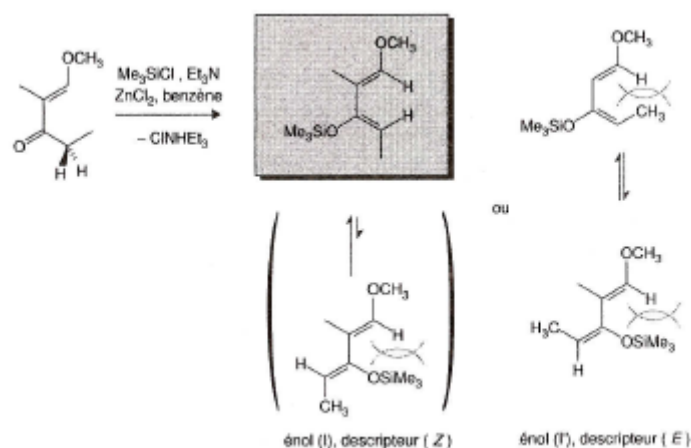


Figure 18: Structure des éthers d'énol silylé (I) possibles

On peut penser que, compte tenu de la présence de l'atome d'hydrogène sur l'atome 1C, le composé le moins stable soit celui de descripteur E, du fait de l'empêchement à la planéité induit par les interactions répulsives de Van des Waals entre l'atome d'hydrogène correspondant et le groupe méthyle terminal porté par l'atome 4C. L'énol (I) obtenu est donc, vraisemblablement, celui encadré, de descripteur stéréochimique (Z).

4.3.3 -- Deux approches de type *supra-supra* sont envisageables, selon que l'éthanal complexé arrive au-dessus ou au-dessous du plan du diène. La réaction de Diels-Alder respectant la stéréochimie initiale du diène (celle du diénophile, issue de la complexation sur l'acide de Lewis, disparaît après l'hydrolyse du mélange réactionnel), les groupes méthoxy (porté par l'atome 1C) et méthyle (porté par l'atome 4C) restent du même côté du plan du nouveau cycle. Il se forme donc uniquement deux produits (J) et (J') énantiomères représentés sur la figure 19.

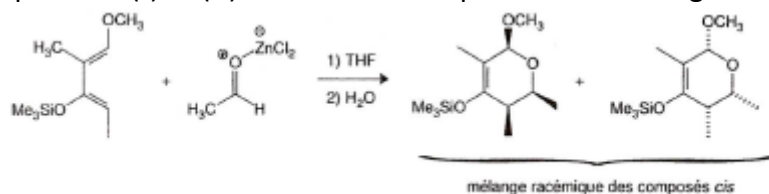


Figure 19: Structure des composés (J) et (J') issus de la cycloaddition

4.3.4 -- NDLR -- Je ne comprends pas la formulation alambiquée de la question. L'état de transition conduisant au composé (J), qui écarte l'acide de Lewis du système diénique, est représenté figure 20. Ainsi les gênes stériques sont sans doute minimisées et, comme le groupe méthyle, assimilé à un hétéroatome apportant deux électrons au système π de l'hétérodiénophile, est situé sous le système diénique, nous pouvons considérer qu'il s'agit d'un état de transition correspondant à une approche *endo*. L'interaction secondaire (faible pour un groupe méthyle) est matérialisée par des pointillés grisés.

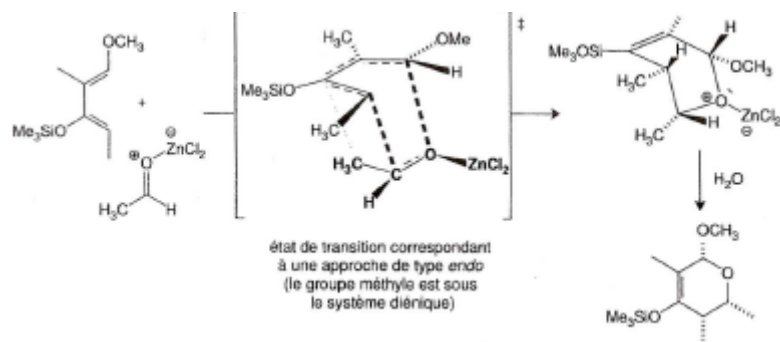


Figure 20: État de transition endo pouvant conduire au composé (J)

4.4 Inversion de stéréosélectivité par chélation de l'aldéhyde

4.4.1 -- Le bromure de magnésium présente deux lacunes électroniques sur l'atome de magnésium, comme l'indique le numéro atomique du magnésium ($Z = 12$) et la formule de Lewis représentée sur la figure 21.

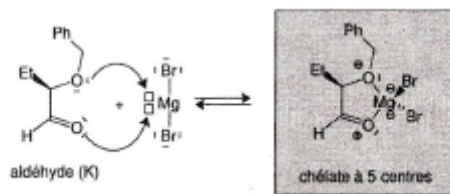


Figure 21: Formule de Lewis du bromure de magnésium et structure du produit chélaté

4.4.2 -- Du fait de la présence de deux sites oxygénés sur l'aldéhyde, de la présence de deux lacunes sur l'atome de magnésium et de la possibilité de former un cycle à cinq chaînons, la chélation (la vraie) devient possible entre le composé (K) et le bromure de magnésium. Le composé obtenu (unique cette fois, par rapport aux deux possibilités de complexation avec l'éthanal), est représenté sur la figure 21.

4.4.3 -- Les deux produits trans (L) et (L') issus de la réaction de cycloaddition sont représentés figure 19.

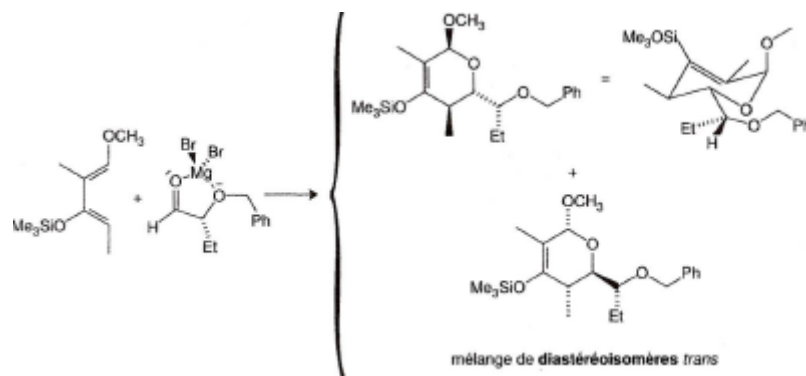


Figure 22: Structure des composés (L) et (L') issus de la cycloaddition

Ici les deux produits (L) et (L') sont diastéréoisomères, du fait de la présence dans l'aldéhyde (K) d'un atome de carbone asymétrique de configuration fixée. Ils résultent tous les deux de

l'approche supra-supra de l'aldéhyde complexé, par dessus ou par dessous le diène.

4.4.4 -- Compte tenu du fait que l'acide de Lewis est situé du même côté que le groupe alkyle dans l'aldéhyde, l'état de transition est de type *exo*. Il est représenté figure 23. C'est le changement de type d'état de transition qui est responsable de l'inversion de stéréosélectivité.

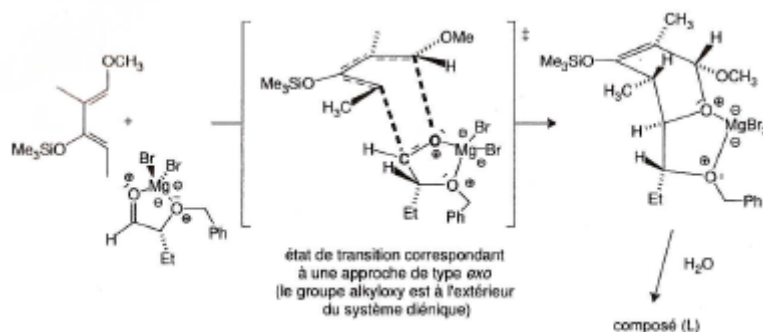


Figure 23: État de transition *exo* pouvant conduire au composé (L)

4.4.5 -- Comme précédemment, l'hydrolyse totale des composés (L) et (L') conduit à la formation de groupes carbonyle conjugués, après hydrolyse de l'éther d'énol silylé et l'élimination de méthanol. Les dihydropyrones obtenues sont représentées sur la figure 24. On peut raisonnablement supposer que les éthers benzyliques ont survécu à l'hydrolyse.

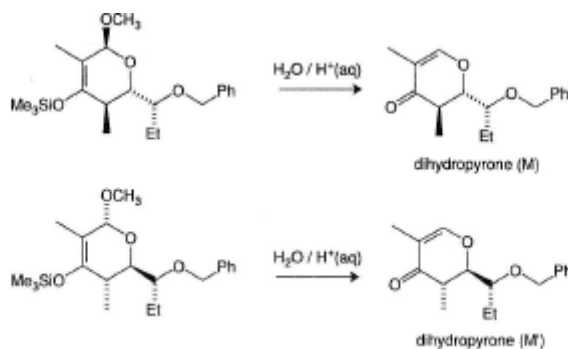


Figure 24: Structures des dihydropyrones (M) et (M')