

# SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE DE RÉACTIONS DE DIELS ALDER : ÉTUDE PAR LES MÉTHODES DE MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE ET D'ORBITALES MOLÉCULAIRES FRONTIÈRES

**Pierre BONIFASSI**

*Laboratoire de synthèse organique, Faculté des sciences, Université du Mans  
Avenue Olivier Messiaen, 72017 Le Mans*

**Yassa DAOUDI**

*Institut de chimie industrielle  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Bab Ezzouar, Alger*

## 1. Stéreo sélectivité

Dans ce travail, concernant la synthèse du 2-Acetyl-6-methyl-5-phenylsulfinyl-3a,4,5,6 tetrahydro (3H) benzofuran-2 one, nous mettons en évidence une approche sélective stereo endo par un calcul de l'énergie de contrainte des 4 diastéréoisomères possibles. Nous avons donc considéré 4 géométries :

**cas 1** : le groupe CH<sub>3</sub> est en alpha du groupe CH<sub>3</sub>C=O, le groupe Tolyl en avant du plan du benzofurane et le groupe CH<sub>3</sub>CO en arrière, les groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CO sont en position cis par rapport au plan du benzofurane, nous avons ainsi le stéréoisomère de type RR.

**cas 2** : le groupe CH<sub>3</sub> est en alpha du groupe CH<sub>3</sub>C=O, le groupe Tolyl en arrière du plan du benzofurane et le groupe CH<sub>3</sub>CO en avant, les groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CO sont en position trans par rapport au plan du benzofurane, nous avons ainsi le stéréoisomère de type RS.

**cas 3** : le groupe CH<sub>3</sub> est en bêta du groupe CH<sub>3</sub>C=O, le groupe Tolyl en avant du plan du benzofurane et le groupe CH<sub>3</sub>CO en arrière, les groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CO sont en position trans par rapport au plan du benzofurane, nous avons ainsi le stéréoisomère de type RR.

**cas 4** : le groupe CH<sub>3</sub> est en bêta du groupe CH<sub>3</sub>C=O, le groupe Tolyl en arrière du plan du benzofurane et le groupe CH<sub>3</sub>CO en avant, les groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CO sont en position cis par rapport au plan du benzofurane, nous avons ainsi le stéréoisomère de type RS.

Les résultats expérimentaux [Alexandre & al 91] fournissent seulement l'un des composés (cas 1) avec un rendement de 90% comme permet de le vérifier la structure obtenue aux rayons X. Les résultats obtenus par les calculs de mécanique moléculaire (programme GENMOL) confirment cette conclusion : le cas 1 est la structure la plus probable, son énergie totale étant la plus basse (table 1) donc la plus stable.

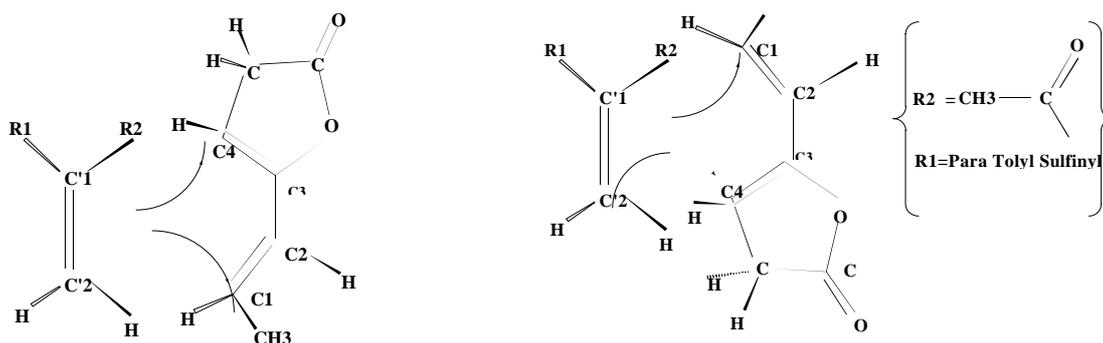
## 2. Régio sélectivité

### **2.1 Détermination de la Régio sélectivité de la réaction asymétrique de Diels Alder du 5-Prop -1- enyl (3H) furan -2- one (diene N°1) sur le 3- paratolyl sulfinyl but 3- ene 2- one (diénophile N°1) par la théorie des orbitales moléculaires frontières**

La géométrie des 2 fragments a été optimisée par le programme GENMOL pour obtenir les coordonnées cartésiennes. Ensuite, les orbitales moléculaires frontières Homo and Lumo ont été évaluées pour les 2 fragments avec le programme de chimie quantique du Pr R.Hoffmann (ICON08). La théorie des orbitales moléculaires frontières [Hahn & al. 86] nécessite un calcul

de perturbation permettant de mettre en évidence l'interaction stabilisante de la plus haute orbitale moléculaire occupée (Homo) d'un fragment avec la plus basse inoccupée (Lumo) de l'autre fragment et vice versa. La déstabilisation résultant de l'interaction des orbitales occupées les plus hautes est généralement négligée.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'expression [Hahn & al. 86, Dewar 84] de l'énergie d'interaction calculée au second ordre dans la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger pour notre discussion. L'évaluation numérique de cette énergie d'interaction pour une réaction synchrone [3] montre que l'interaction Homo Lumo des 2 fragments conduit à une valeur plus élevée pour une liaison de l'atome 1 du diène avec l'atome 1' du diénophile et l'atome 4 du diène avec l'atome 2' du diénophile et à une valeur plus basse pour la connexion de l'atome 1' à l'atome 4 et de l'atome 2' à l'atome 1.



Approche ENDO pour les diastéroisomères de cas 1 (RR) et cas 2 (RS)      Approche EXO pour les diastéroisomères de cas 3 (RR) et cas 2 (RS)

Nous pouvons alors conclure qu'il y a une approche ENDO du groupe carbonyle et que la synthèse du diastéroisomère RR du cas 1 est plus probable que celle du diastéroisomère RR du cas 3 comme l'indique aussi le calcul de mécanique moléculaire (tableau ci-dessous).

## 2.2 Détermination de la Régio sélectivité de la réaction asymétrique de Diels Alder du 5-Cyclohexene -1- enyl (3H) furan -2- one (diene N°2) sur le 3- paratolyl sulfinyl but 3- ene 2- one (dienophile N°1) par la méthode des orbitales moléculaires frontières

Nous avons observé aussi une approche ENDO pour cette réaction.

Résultats des calculs des énergies de contrainte obtenues par le programme de mécanique moléculaire GENMOL* pour les 4 cas				
	CAS 1	CAS 2	CAS 3	CAS 4
Energie en Kcal/mol	5.36	7.55	6.25	6.92

\*Nous avons utilisé le programme de mécanique moléculaire GENMOL du Dr G. PEPE au laboratoire (CNRS) CRMC2 de l'Université Luminy d'Aix Marseille2 à Marseille (France). Les calculs ont été effectués sur du matériel Silicon graphics.

## 3. Références

- [Alexandre & al 91] Alexandre C., Bertho C., Tabti B., Rouessac F., *Tetrahedron*, 47, 1991, 5481-5490.  
 [Hahn & al. 86] Kahn S.-D., Pau C.-F., Overman L.-E., Hehre W.-J., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, 7381-7396.  
 [Dewar 84] Dewar M.-J.-S., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 203-219.