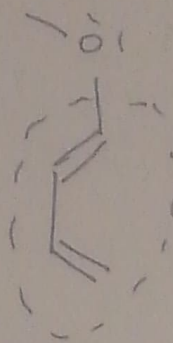
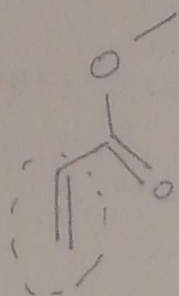


Corrigé Exercice DA

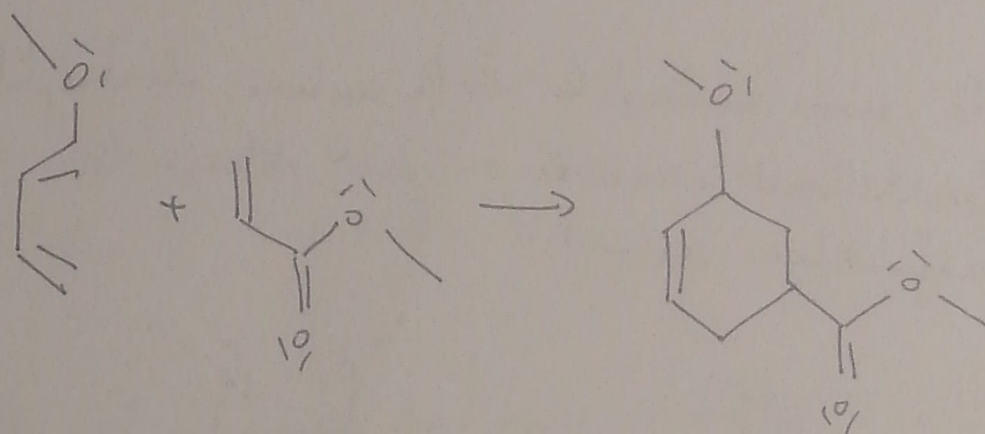
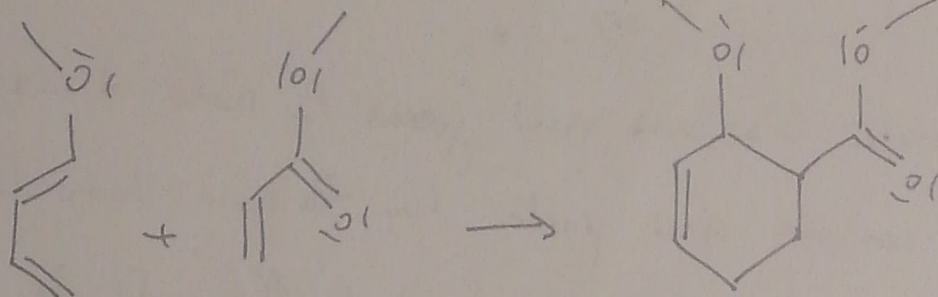
1. diène :



dienophile :

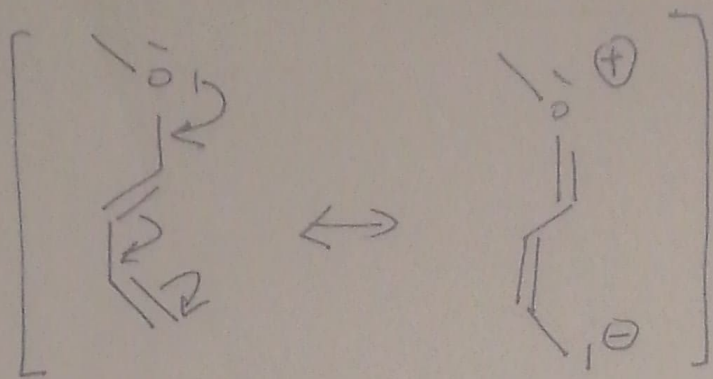


2.

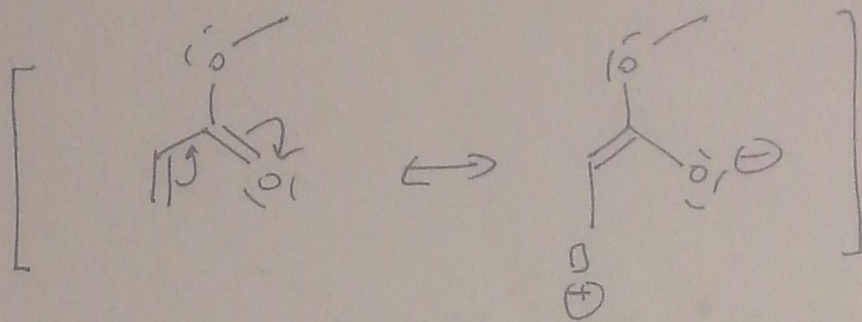


2 régioisomères peuvent être a priori obtenus.

3.

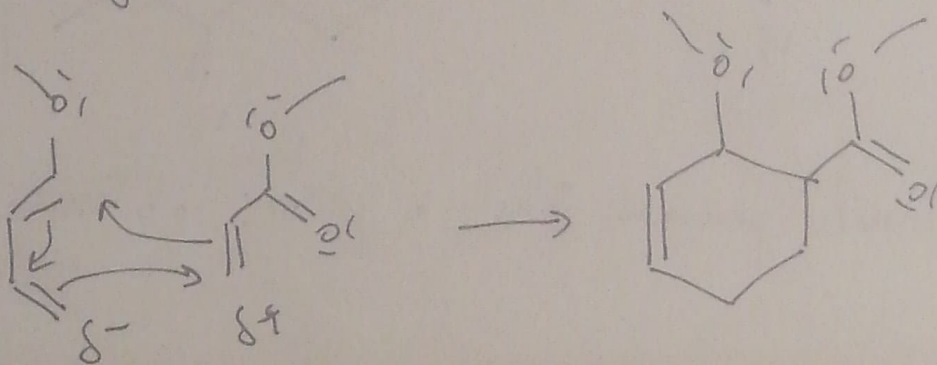


→ donc le carbone qui porte la charge négative est a priori le carbone nucléophile, dû à l'effet $+M$ du groupe éther.

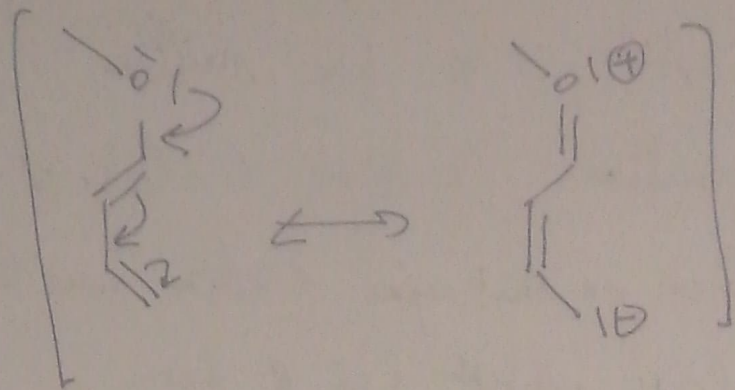


→ donc le carbone de l'alcène qui joue le rôle d'électrophile est a priori le carbone qui porte la charge dans la deuxième forme mésomère. Cela est dû à l'effet $-M$ du groupe éther.

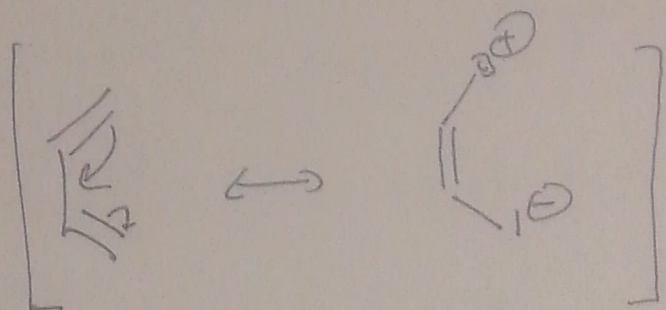
Puisque le carbone nucléophile et le carbone électrophile réagissent préférentiellement ensemble on doit obtenir la régioisomérisse majoritaire suivant:



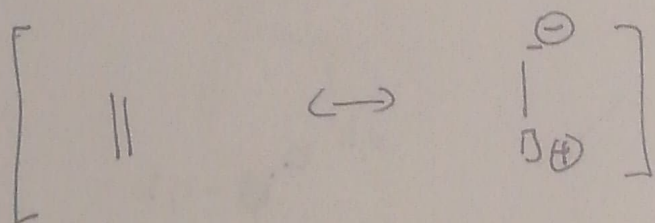
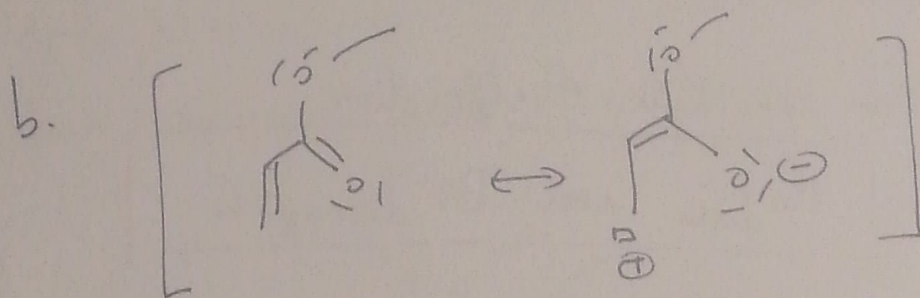
4. a.



Montre que le diène est enrichi du fait de l'effet +M de l'ester par rapport au butadiène.



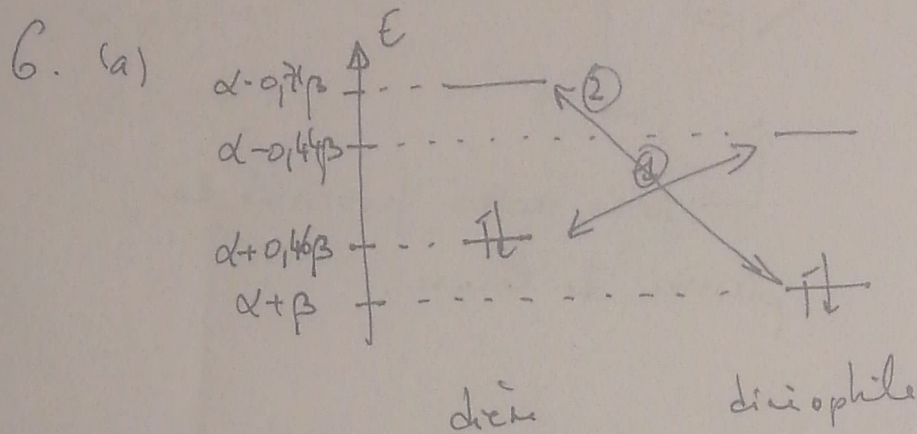
forme moins favorable en présence de l'acide.



L'effet -M du groupe se appauvrit l'alcène par rapport à l'éthène où il n'y a pas de groupe électroattracteur.

5. Le diène est enrichi en électrons, or on sait qu'il joue le rôle de nucléophile, il est donc meilleur nucléophile que le butadiène. De même l'alcène se appauvrit en électrons, or on sait que l'éthène joue le rôle d'électrophile, l'alcène présent ici est donc meilleur électrophile.

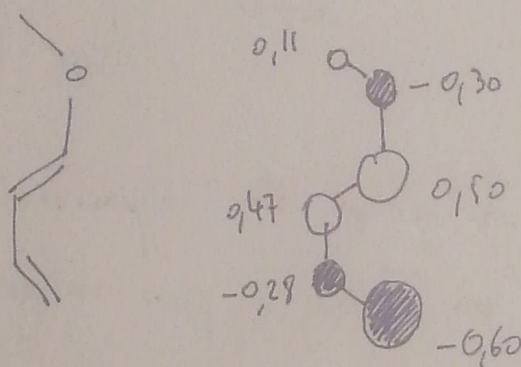
On a un meilleur nucléophile et un meilleur électrophile donc la réaction se plus rapide.



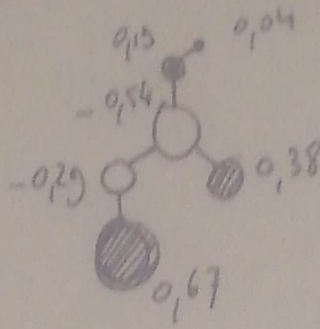
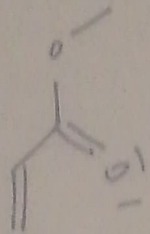
$\Delta E(1) < \Delta E(2) \Rightarrow$ on considère l'interaction

HOMO diène avec BV diéophile

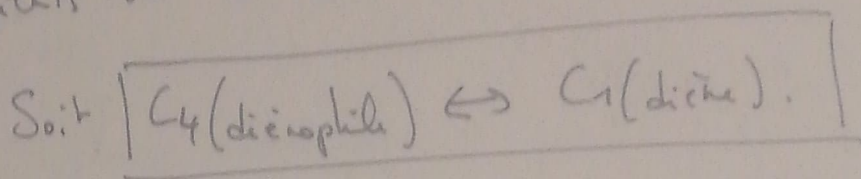
(b) HOMO diène:



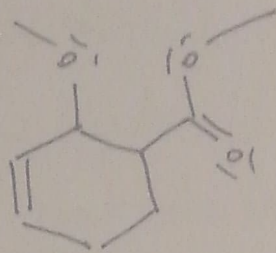
BV diéophile :



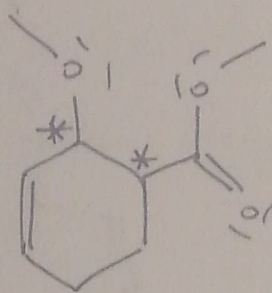
En contrôle orbitalaire on obtient le régioisomère qui correspond à l'interaction des atomes possédants les plus gros coefficients sur la BV et la tto concernée :



6. c. On obtient le même régioisomère que celui prévu par la mésomérie :

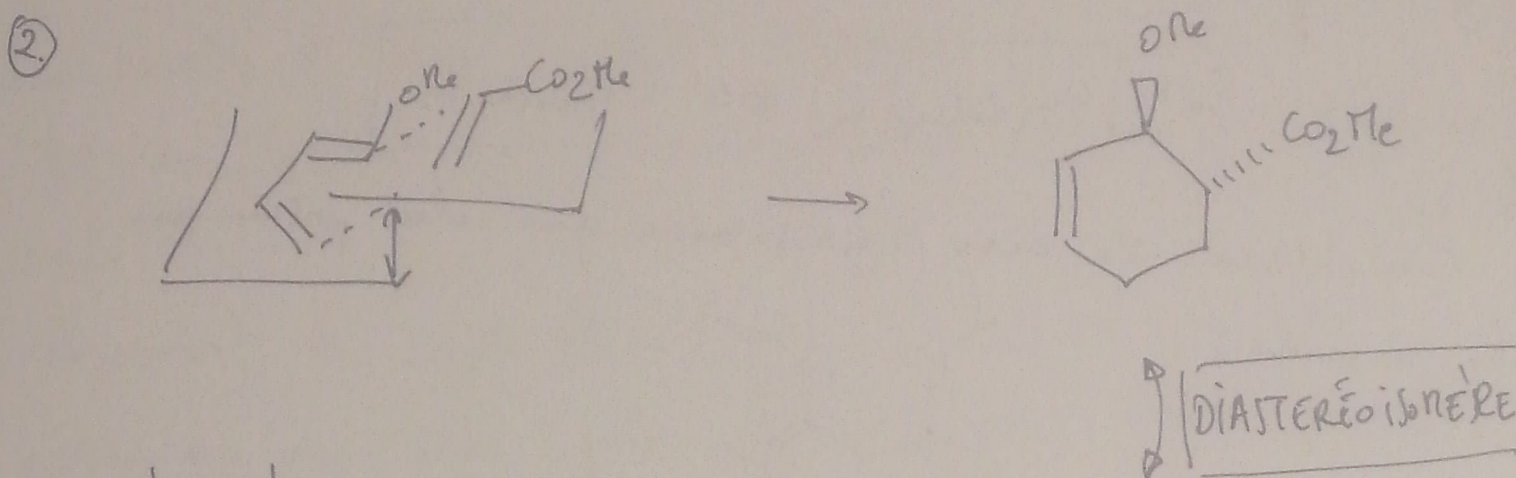
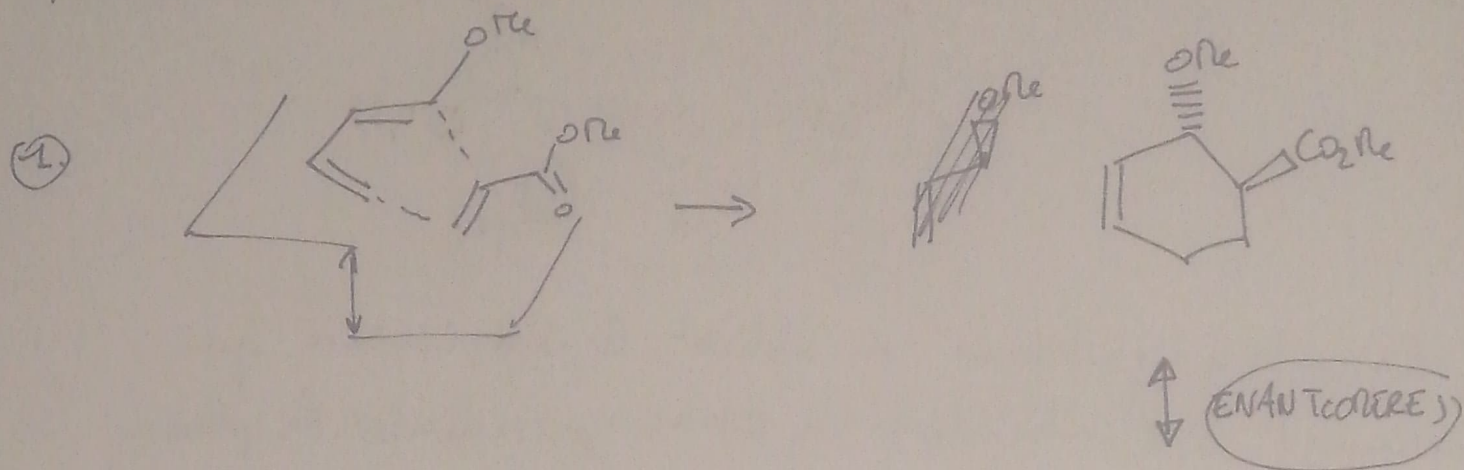


7. Cette réaction de Diels Alder conduit à la formation de deux nouveaux centres asymétriques (notés par une étoile)

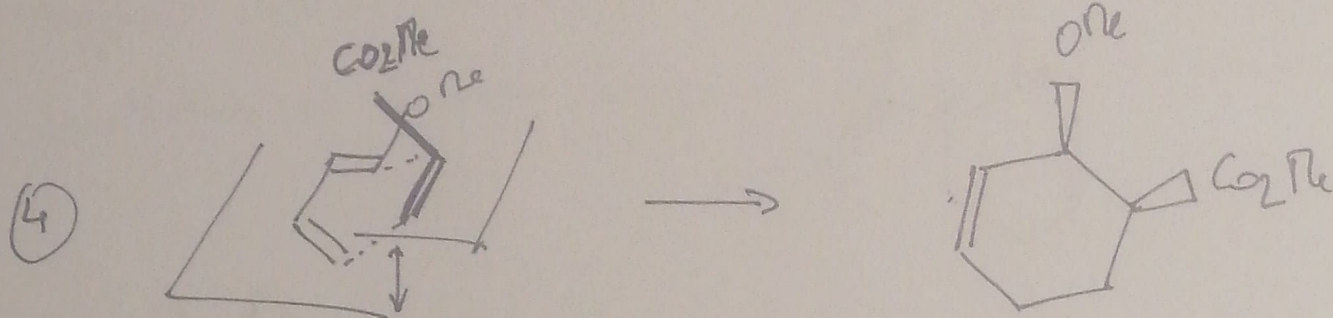
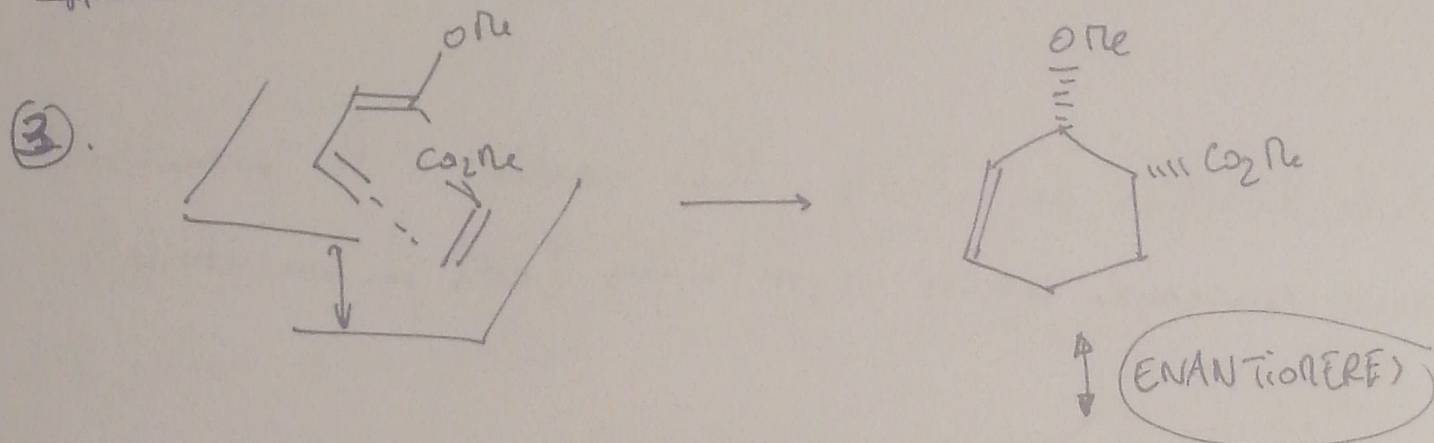


On peut donc en théorie obtenir, au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères différents.

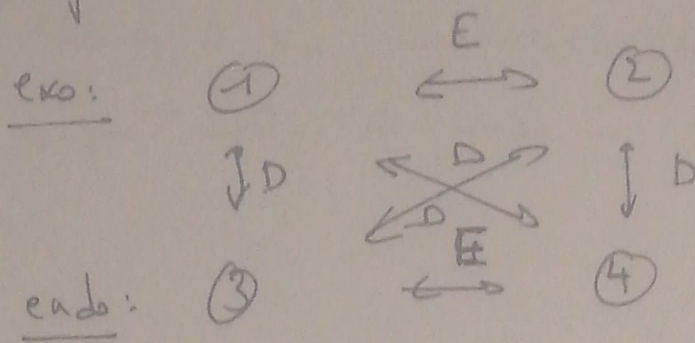
approche exo:



approche endo:



récapitulatif:



Les produits issus de l'approche exo sont obtenus en proportion égales puisque les ET^\ddagger menant à leur formation sont énantiomères et donc de même énergie.

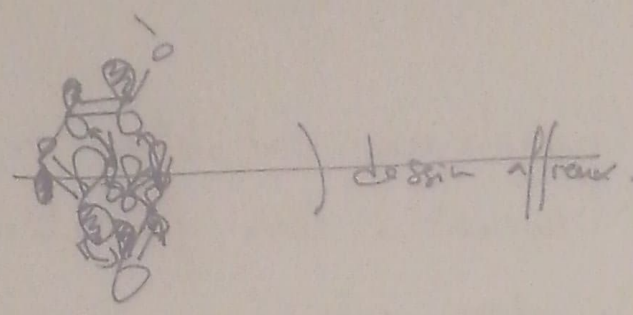
Il en est de même pour les produits obtenus par l'approche endo.

Enependant les couples $\{①, ②\}$ et $\{③, ④\}$ ne sont pas obtenus en proportions égales car ils sont diastéréoisomères et que leurs ET^\ddagger sont diastéréoisomères et n'ont donc pas la même énergie.

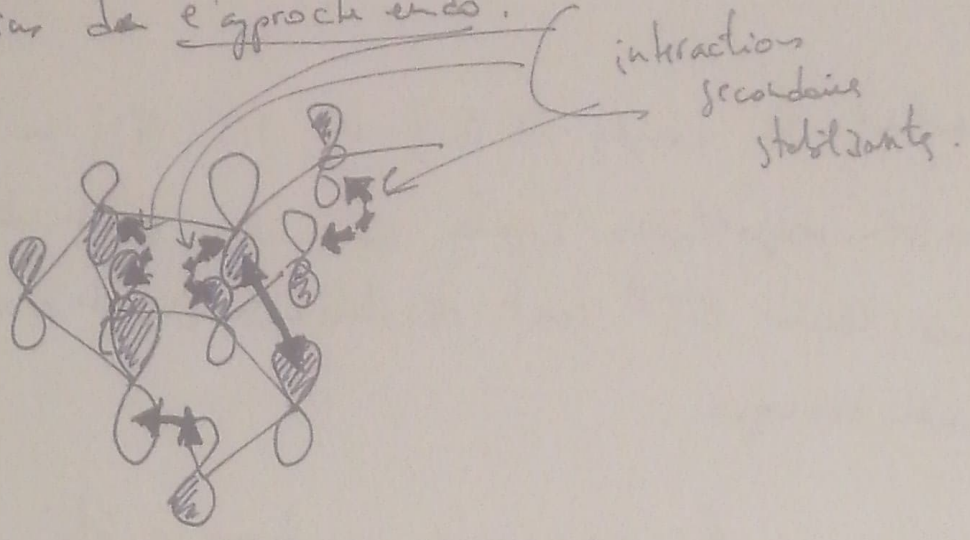
Remarque: le raisonnement ci-dessus a été fait sous l'hypothèse d'un contrôle cinétique orbitalaire. Il est toujours valable en contrôle thermique puisque les produits énantiomères ont la même énergie et les diastéréoisomères non.

8.

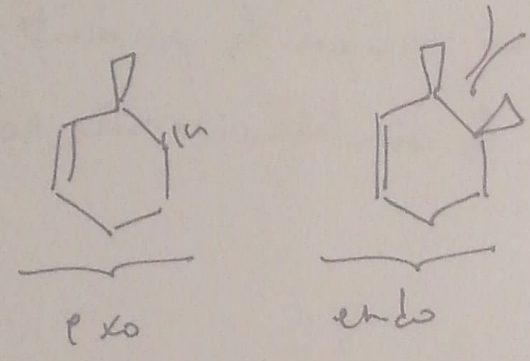
En contrôle cinétique orbitalaire c'est le produit endo qui se favorise à cause de interaction orbitales secondaires stabilisantes :



Donc à froid on s'attend à obtenir majoritairement les produits issus de l'approche endo.



En contrôle thermodynamique on obtient le produit le plus stable.



Les produits endo sont cis alors que les produits exo sont trans on peut donc en conclure, sans l'hypothèse qu'il y a des effets stériques destabilisants qu'en contrôle thermos on obtient majoritairement les produits exo (donc à reflux).