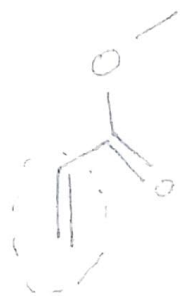


Corrige Exercice 3A

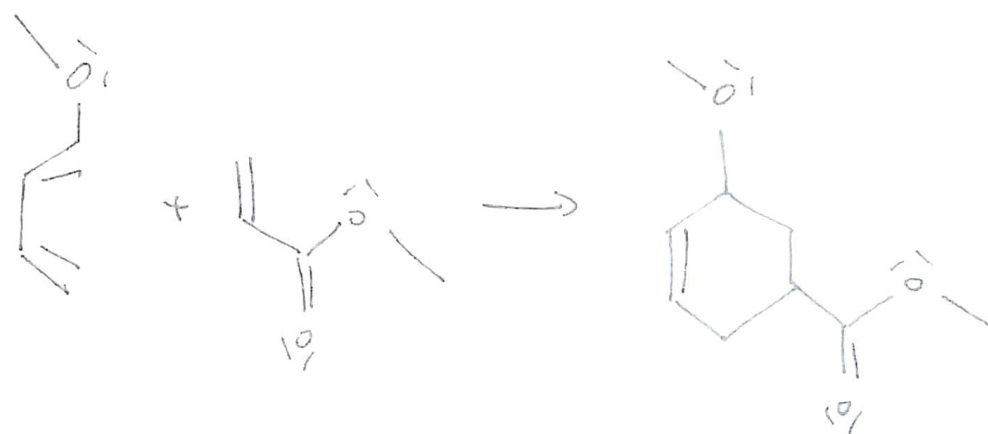
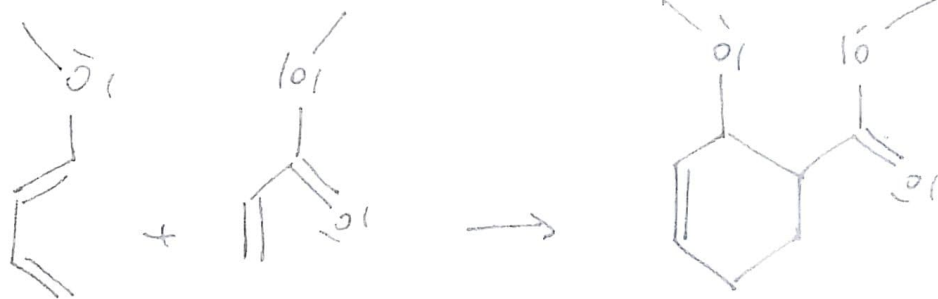
1. diène :



dienophile :

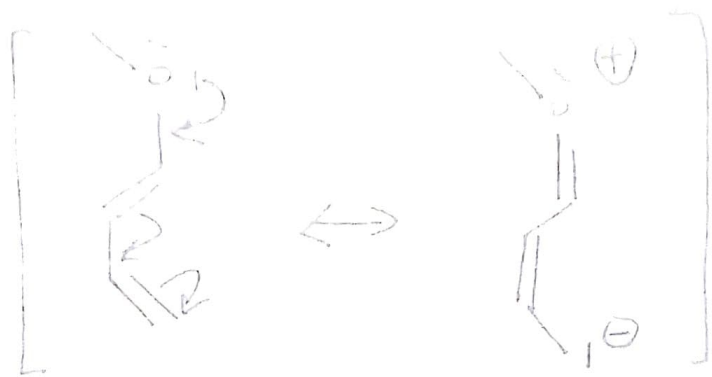


2.

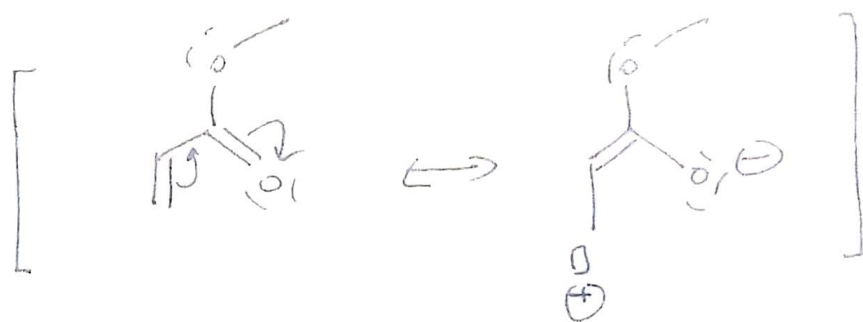


2 régioisomères peuvent être a priori obtenus.

3.

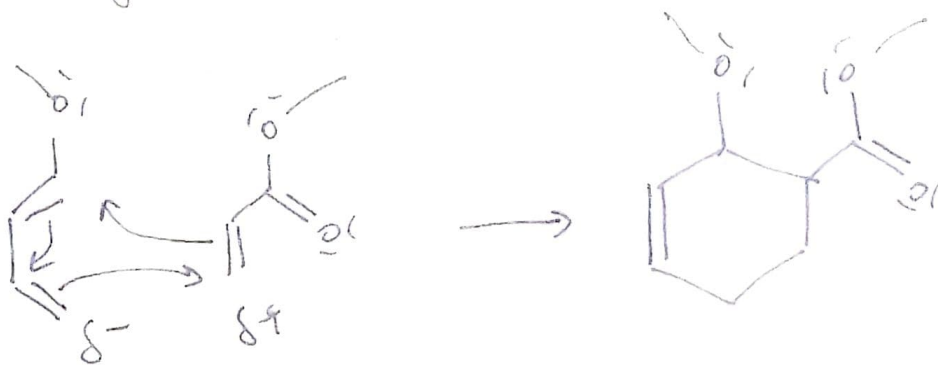


→ donc le carbone qui porte la charge négative est a priori le carbone nucléophile, dû à l'effet $+M$ du groupe éther.



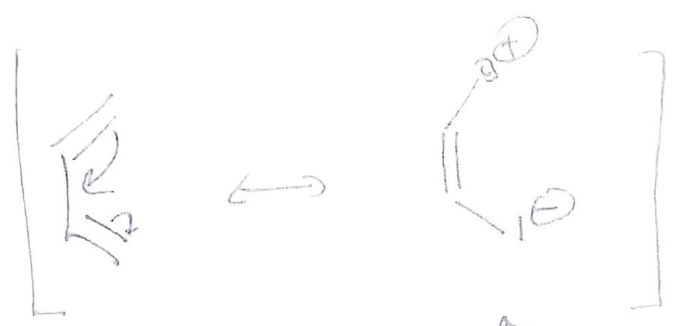
→ donc le carbone l'alcène qui joue le rôle d'électrophile est a priori le carbone qui porte la charge dans la deuxième forme mésomère. Cela est dû à l'effet $-M$ du groupe CO .

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

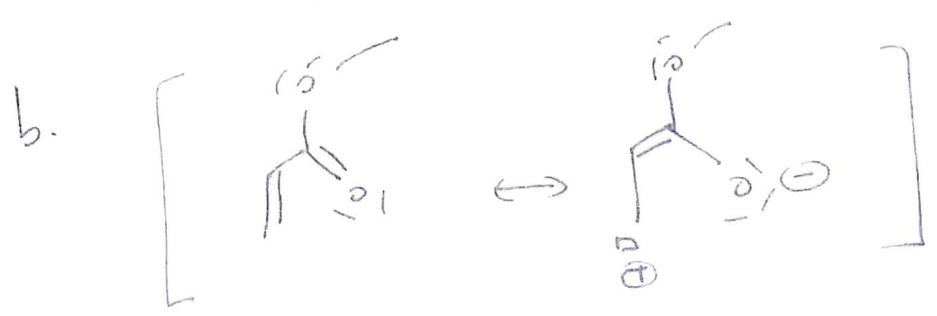




Montre que le diène est enrichi du fait de l'effet +M de l'ester par rapport au butadiène.



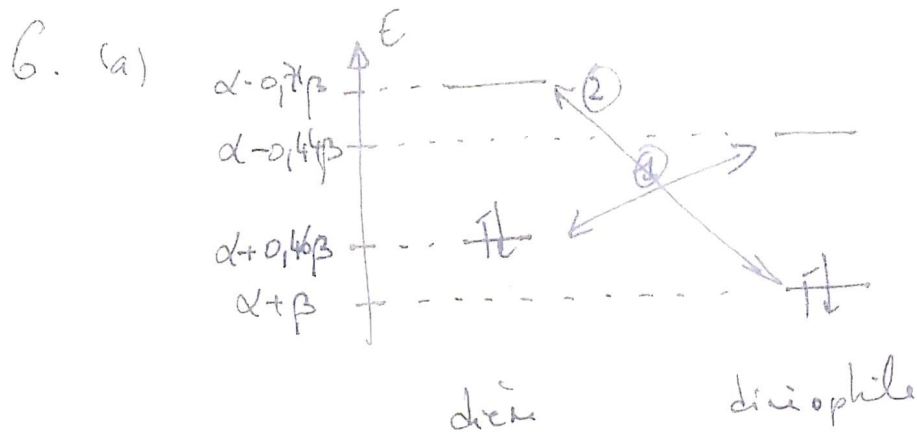
↑ forme moins favorable en présence de l'acide.



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

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

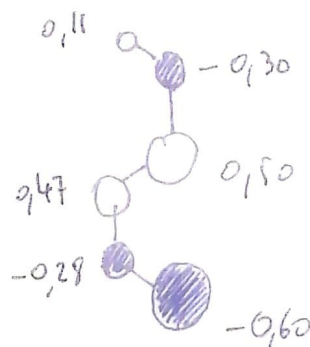
On a un meilleur nucléophile et un meilleur électrophile donc la réaction se passe plus rapide.



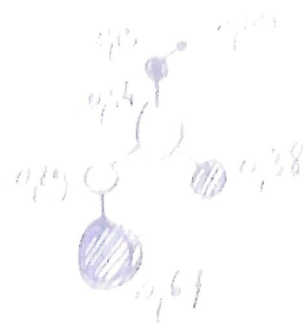
$\Delta E(1) < \Delta E(2) \Rightarrow$ on considère l'interaction

HOMO diène avec BV diénophile

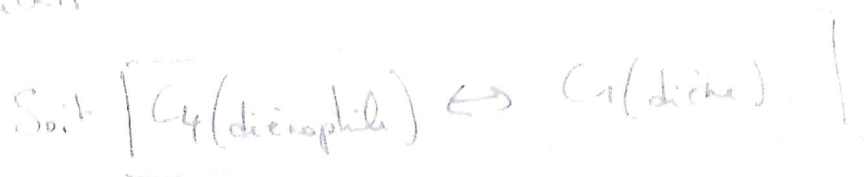
(b) HOMO diène:



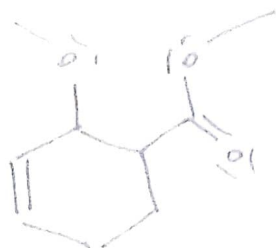
Or. diéophile.



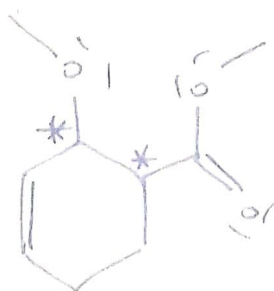
Le contrôle orbitalaire se traduit le régiosélectivité qui correspond à l'interaction des orbitales possédant le plus gros coefficients sur la BV et la HO concernée :



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

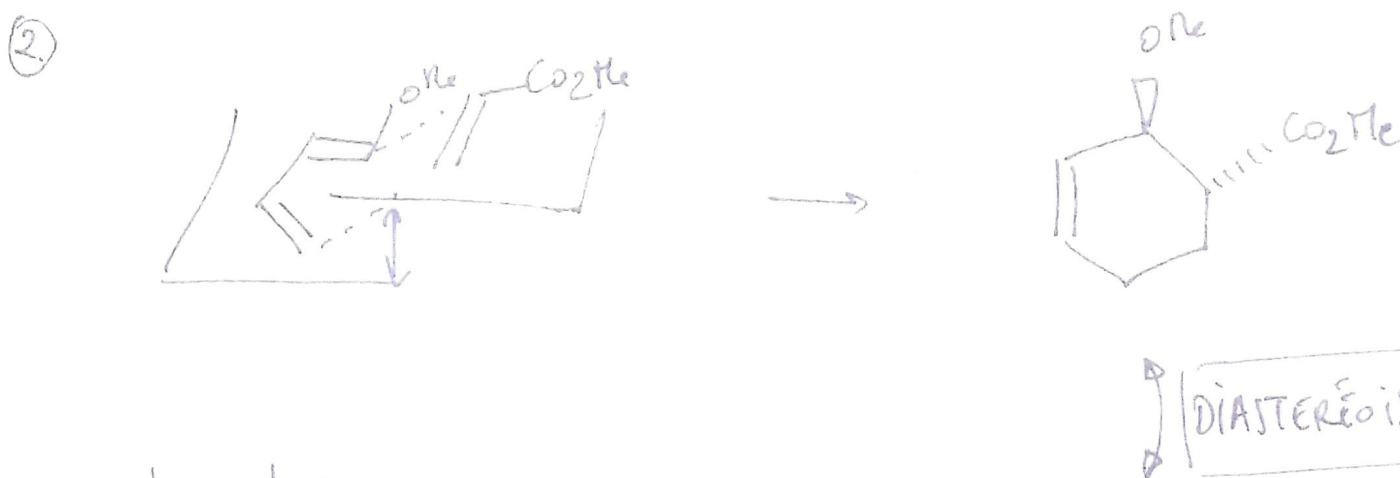
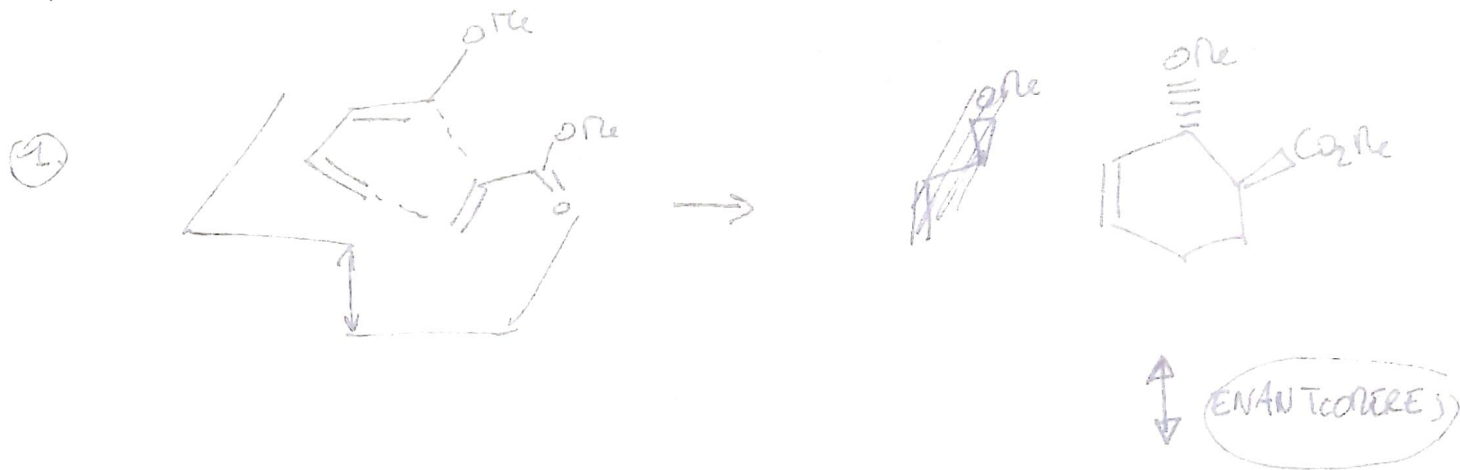


7. Cette réaction de Diels Alder conduit à la formation de deux nouveaux centres asymétriques (notés par une étoile)

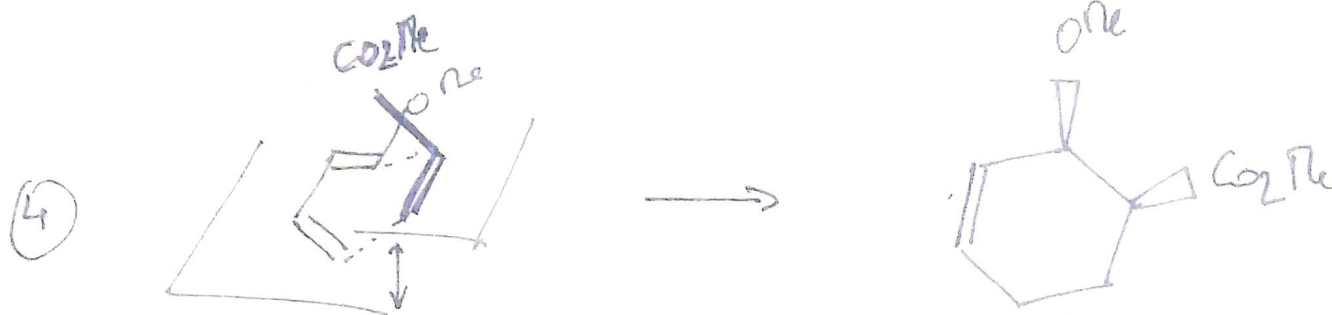
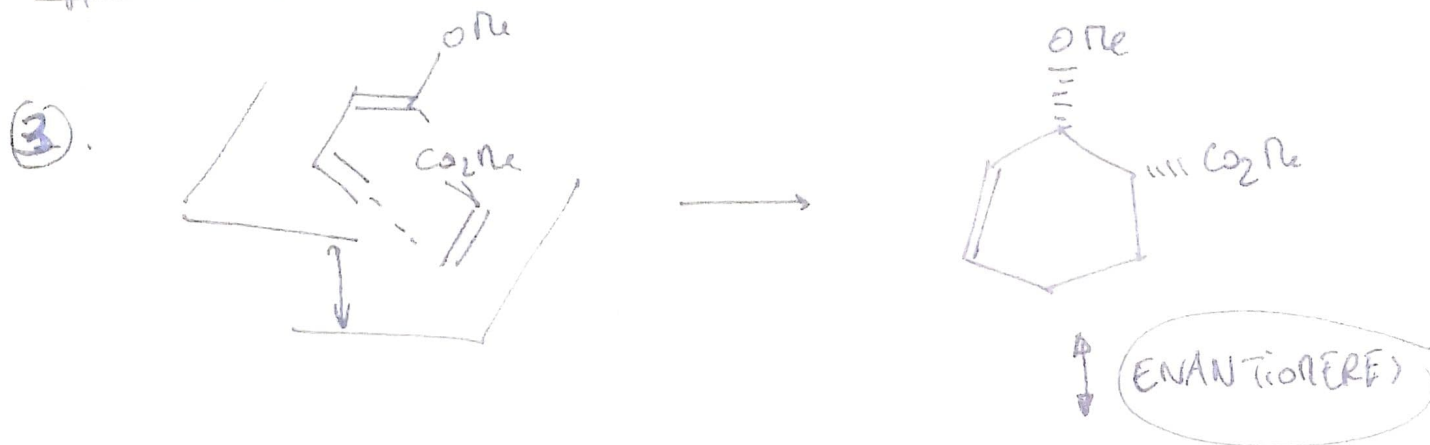


On peut donc en théorie obtenir, au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères différents.

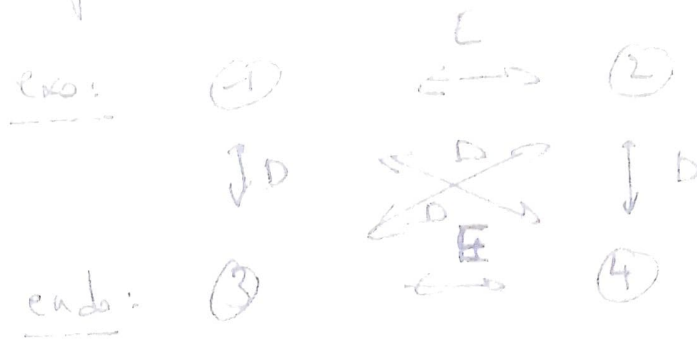
approche exo:



approche endo:



récapitulatif:



Les produits issus de l'approche exo sont obtenus en proportions égales puisque les ET[‡] menant à leur formation sont énantiomères et donc de même énergie.

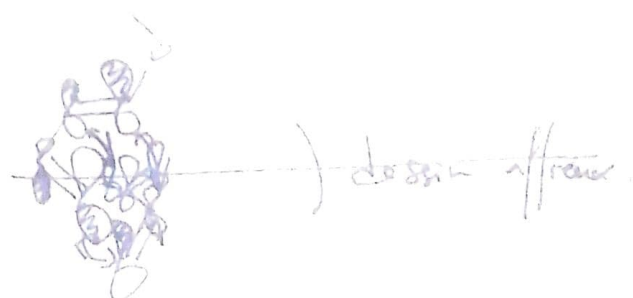
Il en est de même pour les produits obtenus par l'approche endo.

Évidemment les couples {1, 2} et {3, 4} ne sont pas obtenus en proportions égales car ils sont diastéréoisomères et que leurs ET[‡] sont diastéréoisomères et n'ont donc pas la même énergie.

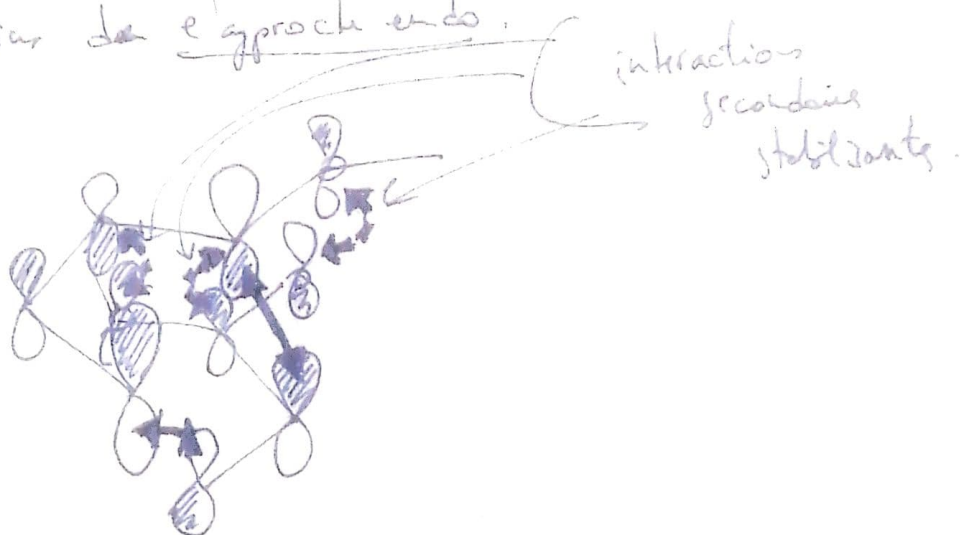
Remarque: le raisonnement ci-dessus a été fait sous l'hypothèse d'un contrôle cinétique orbitalaire. Il est toujours valable en contrôle thermique puisque les produits énantiomères ont la même énergie et les diastéréoisomères non.

2.

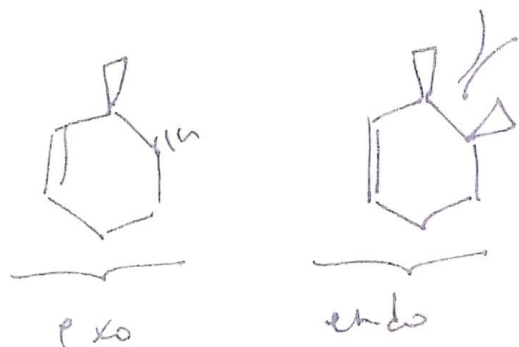
En contrôle cinétique orbitaire on se rend compte
end. qui est favorisée à cause de l'interaction orbitaire
secondaire stabilisante :



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 thermique on obtient majoritairement
les produits exo (donc à reflux).