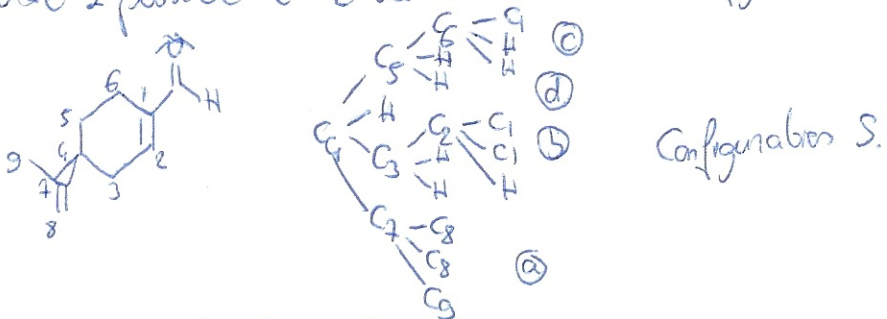


Entraînement 1

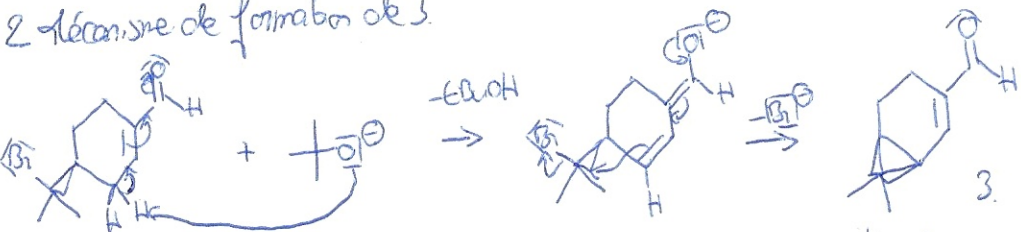
②

1 (-) représente le signe du pouvoir rotatoire spécifique du (-)-perillaldéhyde qui est donc un composé lévogyre

Le composé 1 possède 2 centres potentiellement stéréogènes : une liaison C=C avec substituants différents, et un atome de carbone asymétrique. La configuration de la double liaison est contrainte par le cycle, donc 1 possède 2¹=2 stéréoisomères de configuration au total.

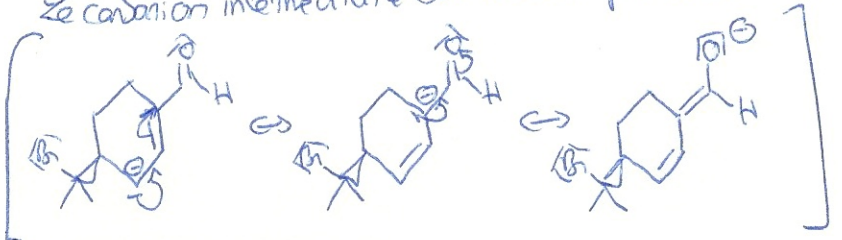


2 Mécanisme de formation de 3

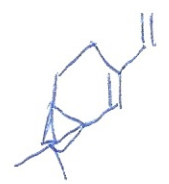


Le mécanisme s'apparente à une S_N2 (après la réaction acide base), sans intermédiaire réactionnel. Néanmoins elle est ici d'ordre 1 car intramoléculaire.

Le carbocation intermédiaire est stabilisé par la délocalisation électronique



3 Structure de 4:

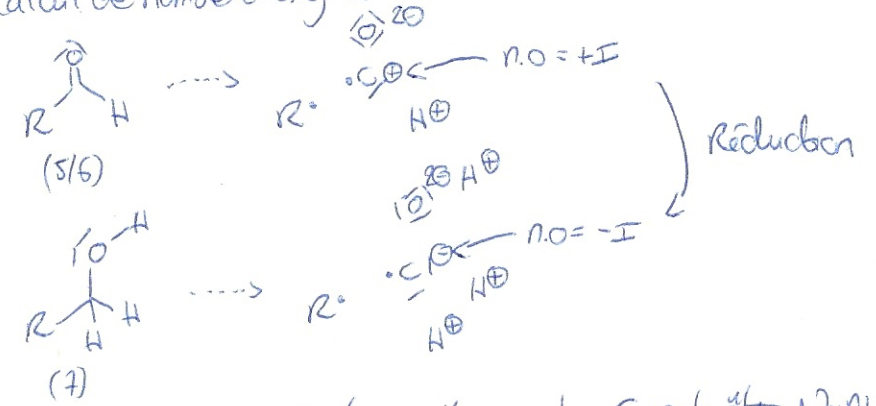


②

4 5 et 6 sont diastéréoisomères. Ils sont formés par une réaction de Diels-Alder. C'est le prop-2-énol

5 Le mélange brut est placé dans des conditions telles que l'équilibre thermodynamique puisse s'établir. Les proportions de 5 et 6 étant modifiées, les conditions précédentes étaient du contrôle cinétique.

6 Calcul de nombre d'oxydation:

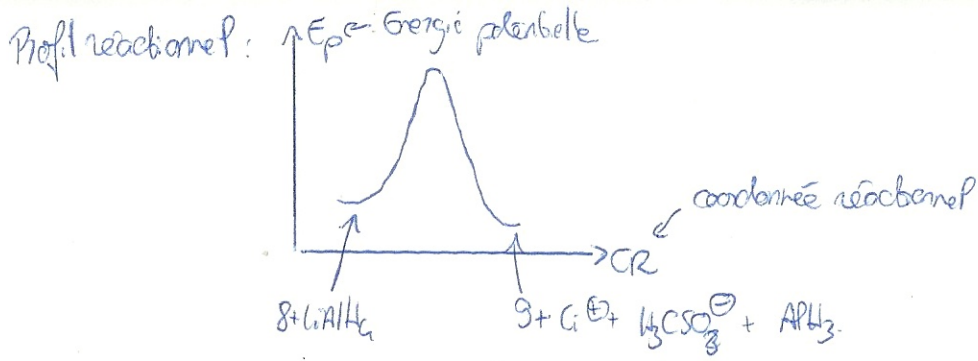


5 est l'oxydant, 7 le réducteur, d'un couple. C peut être NaBH₄

7 Conditions opératoires pour transformer 7 en 8: $\text{H}_2\text{CSO}_2\text{CP}$, pyridine, TiSO_4

8 8 → 9 est une substitution nucléophile par l'ion H⁺. Comme le carbocation intermédiaire formé serait très instable (primaire, sans délocalisation), la S_N2 est privilégiée → ordre global = 2





2 La S_{N2} s'effectue avec approche du nucléophile dans l'axe de la liaison carbone-nucléofuge, ce qui peut impliquer une inversion de configuration (dite de Walden)

10. 12 \rightarrow 13 est analogue à 3 \rightarrow 4 donc E est identique à A: $H_2C = PPh_3$

Entraînement 2

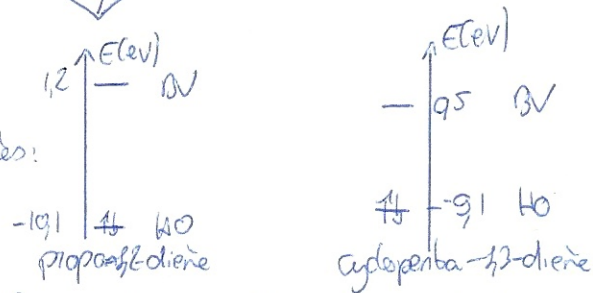
1. Produit susceptible d'être formé:



Produit observé:

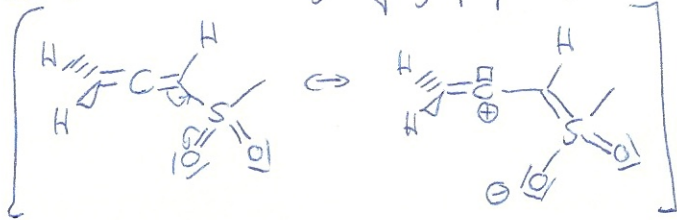


Diagramme d'orbitales frontalières:



Le cyclopenta-1,3-diené est à la fois le meilleur nucléophile (HOMO la plus haute) et le meilleur électrophile (LUMO la plus basse), d'où la formation préférentielle du dimère.

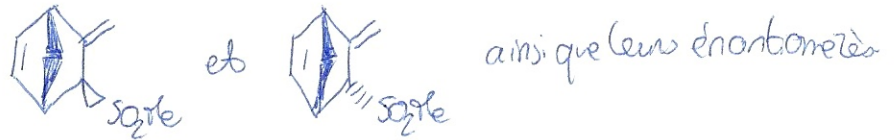
2 Structure du 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diéné



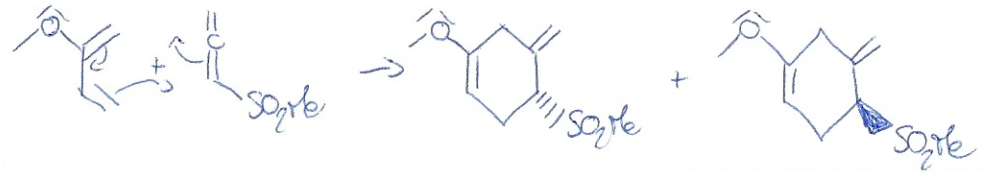
③

Cette délocalisation apparaît la double liaison carbone-carbone, ce qui rend le composé meilleur dienophile d'après la règle d'Alder: la BV de ce composé est plus basse en énergie que celle du propa-1,2-diéné.

3 La BV du composé précédent ne fait pas intervenir de coefficients non nul sur l'atome de carbone terminal, donc seule une des deux liaisons $C=C$ peut réagir. Le diène étant symétrique il n'y a pas de régiosélectivité associée. Les stéréoisomères obtenus sont:



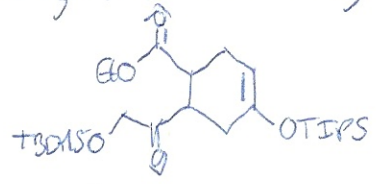
Dans le cas du 2-méthoxybuta-1,3-diéné s'ajoute la question de la régiosélectivité: le plus grand coefficient en valeur absolue de la HOMO du 2-méthoxybuta-1,3-diéné indique l'atome qui sera relié dans le produit à celui qui possède le plus grand coefficient en valeur absolue sur la BV du 1-(méthylsulfonyl)propa-1,2-diéné.



Entraînement 3

1 Le composé 3 présente 2 atomes de carbone asymétriques, donc 4 stéréoisomères (la double liaison $C=C$ intracyclique n'est pas stéréogène). La réaction de Diels-Alder est stéréosélective et stéréospécifique: si les substituants sont de part et d'autre de la double liaison $C=C$ du dienophile comme pour le composé 2, ils sont aussi de part et d'autre du pont moyen du cycle formé.

2 On pourrait également obtenir le régioisomère :



(avec plusieurs stéréoisomères)

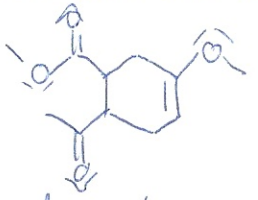
Le système π du composé 1m possède 8 électrons, donc la HO est d'énergie $\alpha + 0,54\beta$ et la BV d'énergie $\alpha - 0,65\beta$

Le système π du composé 2m possède 12 électrons, donc la HO est d'énergie $\alpha + \beta$ et la BV d'énergie $\alpha - 0,09\beta$

Le meilleur nucléophile est donc 2m et le meilleur électrophile 1m.

Pour connaître la structure du composé majoritaire, on recherche le plus grand coefficient en valeur absolue de la HO de 2m et de la BV de 1m, les atomes correspondants seront liés dans le produit.

En fait 1 sera donc relié à 1' dans le produit majoritaire, sab :



ce qui est conforme à la régiosélectivité observée pour la formation de 3. Néanmoins le coefficient 2' est très proche de celui de 2', donc la régiosélectivité sera sans doute faible.

Exercice 4

1 La dimérisation du cyclopentadiène est une réaction de Diels-Alder

2 On aurait également pu obtenir



5

3 orbitales frontales du cyclopentadiène :

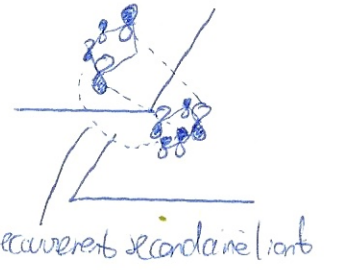


H0



BV

4 Approche la plus favorable : approche endo

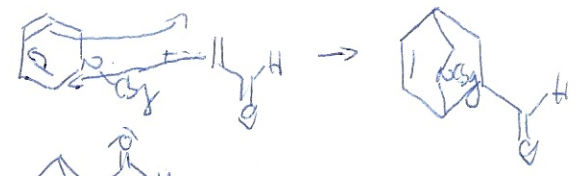


recouvrement secondaire liant

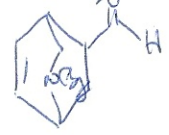
5 Alkylation endo de CO: 1/LDA, -78°C 2/CH₃Br

Exercice 5

1 Réaction de Diels-Alder



2 On pourrait également former

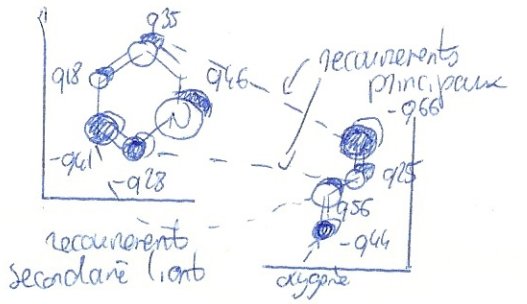


3 Le meilleur nucléophile est le composé 2 ($E(HO,2) = -7,12\text{eV} > E(HO,1) = -11,01\text{eV}$)

le meilleur électrophile est le composé 1 ($E(BV,1) = -9,14\text{eV} < E(BV,2) = -6,06\text{eV}$)

Sous contrôle frontalier, le régioisomère majoritaire est celui qui connecte les atomes portant les plus grands coefficients en valeur absolue dans les orbitales frontales, donc ici C1 de l'acroléine 1 (coeff. -0,66) et C5 du composé 2 (en se limitant à la comparaison C2/C5...), ce qui conduit aux produits 3a et 3b

4 Le stéréoisomère 3a est privilégié car il est issu de l'approche endo, qui permet un recouvrement secondaire liant

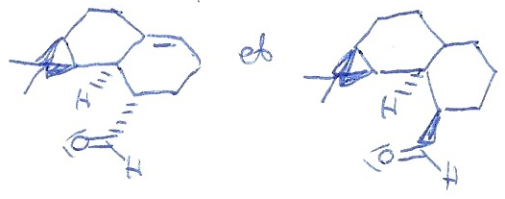


5. Les signaux R^1 et R^2 des diastéromères sont légèrement différents (4) donc leur intégration permettra de connaître les proportions

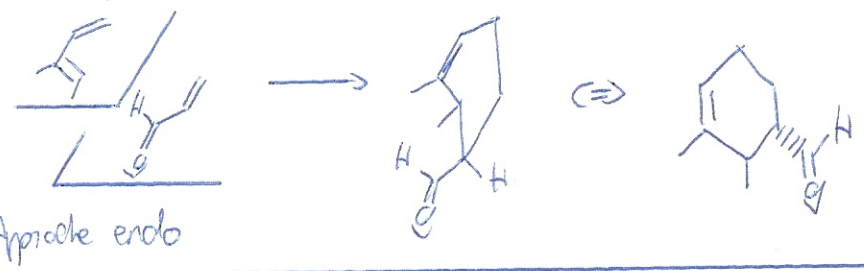
3 et est également envisageable d'effectuer

Entraînement 6

1 Autres diastéromères susceptibles d'être produits: (avec la même région électro)

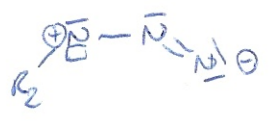


2 5 est issu de l'approche endo, 5' de l'approche exo



Entraînement 7

1 Structure de Lewis de R^2-N_3 :



2 Analogie de la réaction de Diels-Alder

