

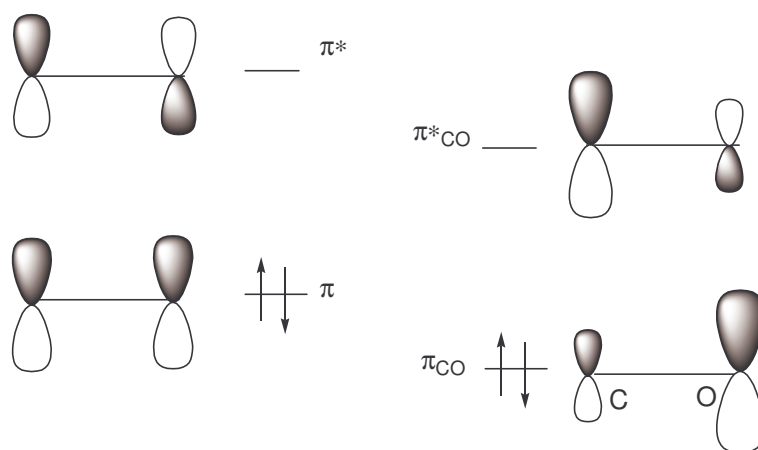
Cinquième série

Exercice 1 : Etude de la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder

On considère le système suivant, formé par un composé donneur d'électrons et un composé accepteur d'électrons. Les interactions entre OM frontières sont alors dominées par l'interaction HO (donneur)/BV (accepteur). Le système est composé de :



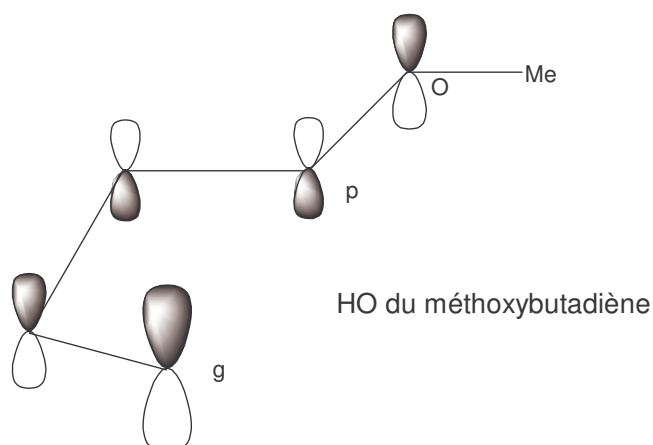
- Par des considérations qualitatives, montrez quel est le donneur et quel est l'accepteur ? Quelles sont alors les OM frontières à considérer ?
- Construire la BV de l'acroléine (aldéhyde conjugué) à l'aide de la théorie des perturbations en considérant qu'elle résulte de l'interaction des OM π d'un fragment éthylène ($\pi : \alpha+\beta ; \pi^* : \alpha-\beta$) avec celles d'un fragment carbonyle ($\pi_{CO} : \alpha+1,618\beta ; \pi^*_{CO} : \alpha-0,618\beta$)



On peut considérer que la BV résulte de l'interaction de π^*_{CO} avec π et π^* .

On trouve la forme qualitative décrite à droite dans le schéma ci-dessus.

- La HO du 1-méthoxybutadiène a la forme décrite ci-dessous:

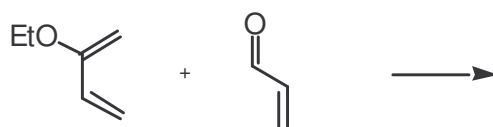


Les indices p et g signifient "petit" et "gros" coefficient, sans plus de précision.

d) Justifier la régiosélectivité observée pour la réaction de Diels-Alder.

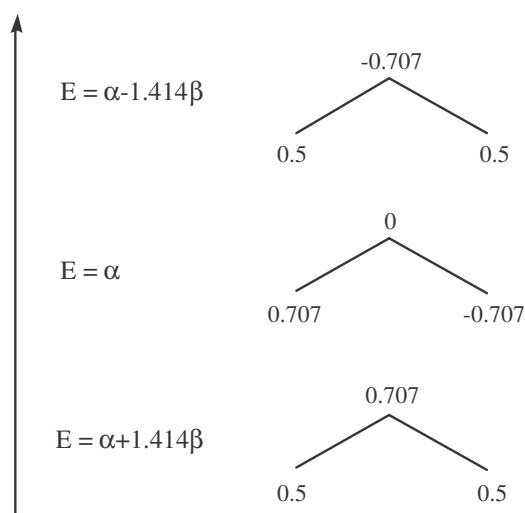
Exercice 2 : Etude de la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder

On se propose d'étudier la réaction de cycloaddition effectuée entre l'acroléine et le 2-éthoxybutadiène :

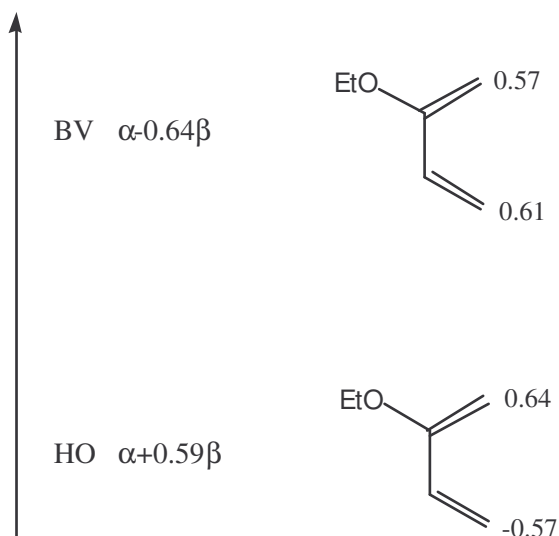


Pour cela, on se propose de déterminer les OM de l'acroléine par perturbation du radical allyle par un orbitale 2p de l'oxygène. Les orbitales du radical allyle sont fournies ci-dessous, l'oxygène sera considéré comme un atome apportant un seul électron et ses paramètres seront alors les suivants : $\alpha_O = \alpha + \beta$; $\beta_{CO} = \beta$.

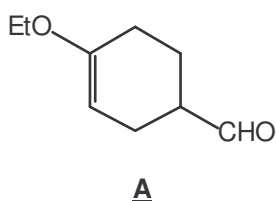
OM de l'allyle :



Les OM du 2-éthoxybutadiène sont les suivantes :

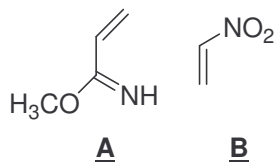


- Déterminer les énergies des OM de l'acroléine, et en particulier celle de la HO et de la BV.
- Quelle est l'interaction principale (HO-BV) qui se développe au cours de cette réaction de Diels-Alder ?
- Quels sont les produits attendus ?
- Expliquer que l'on n'obtienne que le produit **A**.

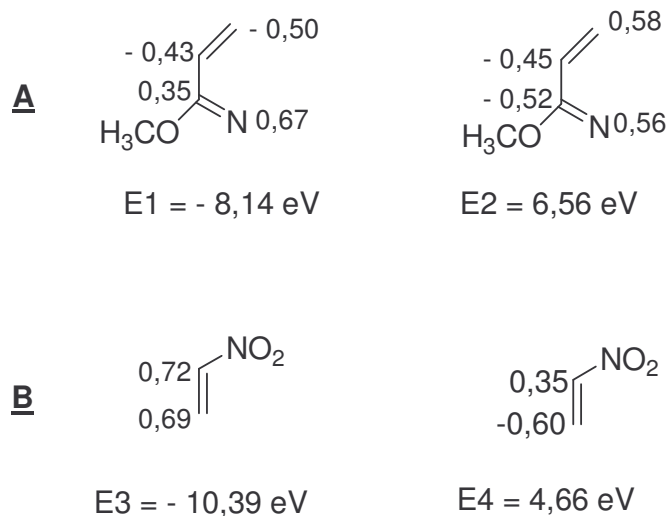


Exercice 3

On se propose ici d'étudier la régiosélectivité et la stéréosélectivité d'une réaction de cycloaddition de Diels Alder entre les molécules **A** et **B** suivantes :



- Ecrire les formes limites de résonance (formes mésomères) de **A** et **B**.
- Un calcul permet d'accéder aux orbitales frontières de **A** et **B** :

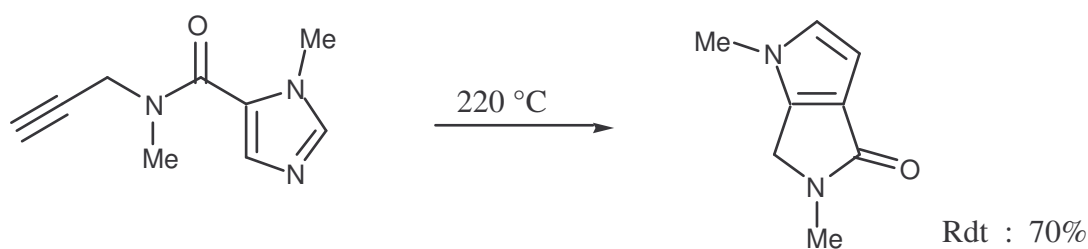


Sous contrôle orbitalaire, déterminer l'interaction HO/BV prédominante.

3. Déterminer la régiosélectivité de la réaction observée. Justifier votre réponse.
4. Donner les différents stéréoisomères envisageables pour cette réaction. Préciser, dans chaque cas, s'il s'agit d'un composé *endo* ou *exo*.

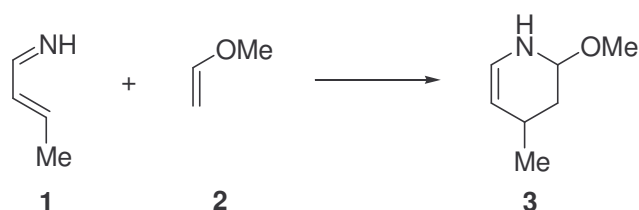
Exercice 4

Expliquer la réaction suivante:



Exercice 5 : Etude d'une réaction d'hétéroDiels-Alder

Cet exercice a pour but d'étudier la réaction de Diels-Alder entre l'imine conjuguée **1** et l'énol **2**. Il s'agit par une étude orbitalaire relativement simple d'expliquer la régio et la stéréosélectivité de cette réaction.



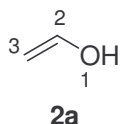
I. Détermination des OM de l'énol **2** (CH₂=CHOMe)

1. Lewis-VSEPR

Proposer une structure de Lewis pour la molécule **2**. Quelle est la géométrie autour de l'atome d'oxygène ?

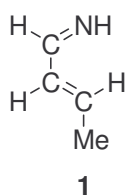
2. OM Hückel simple de la molécule **2**

On se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de **2**. Pour cela, on choisit de modéliser **2** par l'énol **2a**. Le calcul des OM de l'énol est effectué par la **méthode de Hückel simple**.

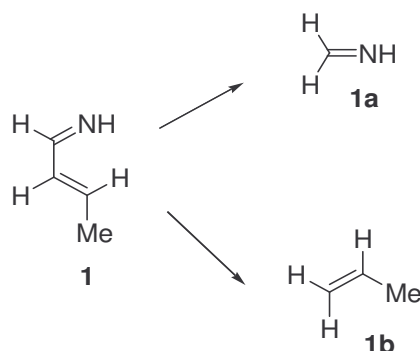


- Quels paramètres choisit on pour l'atome d'oxygène ?
- Construire le déterminant séculaire (3x3) correspondant à la molécule **2a**. Vous pourrez utiliser le changement de variable suivant : $x = (\alpha - E)/\beta$.
- Quelles sont les énergies E_1 , E_2 et E_3 associées aux orbitales moléculaires π de l'énol **2a** ?
- Tracer le diagramme orbitalaire pour l'énol **2a** en précisant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.
- Calculer les coefficients caractérisant la HO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) normalisée de **2a**.
- Par l'écriture de formes mésomères, comparer la nucléophilie de **2** par rapport à la molécule d'éthylène (CH₂=CH₂).

II. Détermination des OM de l'imine conjuguée **1**



Pour cela, on se propose de déterminer dans un premier temps les orbitales moléculaires (OM) de l'imine conjuguée **1**. Pour se faire, on détermine d'abord les orbitales du fragment imine **1a** puis on réalise le diagramme de perturbations impliquant les deux fragments **1a** et **1b**.



1. Calcul des OM de l'imine **1a**

On se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de la fonction imine. Pour cela, on utilise la **méthode de Hückel simple**.

- Construire le déterminant séculaire (2x2) correspondant. En posant $x = (\alpha - E)/\beta$, résoudre ce déterminant.
- Quelles sont les énergies E_1 et E_2 associées aux orbitales moléculaires π de la fonction imine ?
- Calculer les coefficients caractérisant les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires ψ_1 et ψ_2 normalisées de l'imine.
- Tracer le diagramme orbitalaire pour le fragment imine en précisant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.
- Calculer l'énergie π de l'état fondamental de la fonction imine.
- Lors de l'addition d'un nucléophile sur l'imine, quelle est l'orbitale moléculaire de l'imine susceptible d'interagir avec le nucléophile ? Cette imine est-elle plus ou moins électrophile que le formaldéhyde (CH_2O) ? Justifiez votre réponse.

2. Calcul des OM de l'imine conjuguée **1**

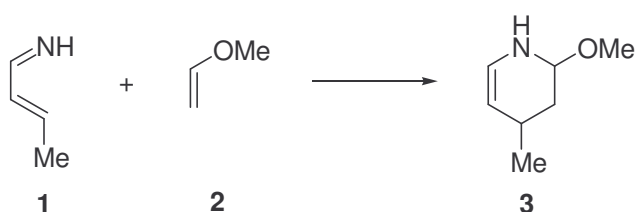
On se propose de construire les OM de l'imine conjuguée **1** à l'aide de la théorie des perturbations en considérant que cette molécule résulte de l'interaction des OM π d'un fragment propène **1b** avec celles d'un fragment imine **1a** précédemment déterminées. En fait, on obtient des résultats tout à fait analogues en perturbant le fragment imine par un fragment éthylène dont les OM sont données ci-dessous. On considèrera par la suite que les OM de **1** résulte de la perturbation de **1a** par l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

- Tracer le diagramme orbitalaire de l'imine conjuguée **1** résultant de la perturbation de **1a** par l'éthylène.
- Quelle est la HO de l'imine **1** ? Calculer les coefficients caractérisant cette orbitale. Tracer l'allure de cette orbitale.

c) Quelle est la BV de l'imine **1** ? Calculer les coefficients caractérisant cette orbitale. Tracer l'allure de cette orbitale.

III. Réaction de Diels-Alder

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser à la réaction de Diels-Alder décrite au début de ce problème.



- 1) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction principale (HO-BV) qui se développe au cours de cette réaction de Diels-Alder ?
- 2) Quels sont les produits qui peuvent se former au cours de cette réaction ?
- 3) Justifiez que seul le régioisomère **3**, dans lesquels le groupe OMe se trouve à côté de l'azote, soit obtenu.
- 4) Préciser la position relative des substituants Me et OMe par rapport au plan moyen du cycle.
- 5) Justifier votre proposition.