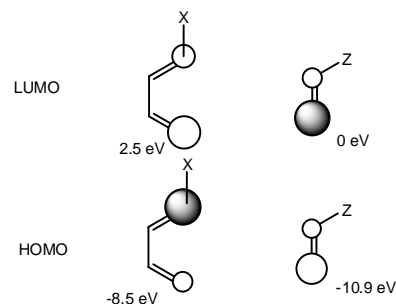


## DGD-1 Réponses

### 1.2 Je commence par 1,2

Voici un exemple type de raisonnement qu'il faut adopter devant ce genre de problème. Tout d'abord, repérer dans la table les éléments qui peuvent vous servir : le diène a un groupement methoxy en 1 (=X), le diénophile un groupement cyano (=Z).



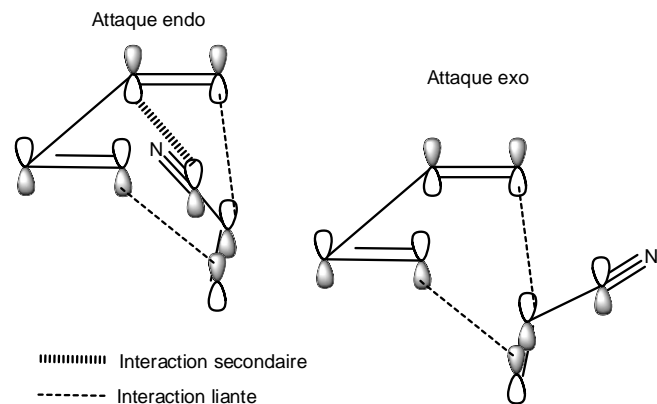
Il suffit de calculer les différences entre HOMO et LUMO pour savoir quelles orbitales interagissent.

$$\text{LUMO DIENE} - \text{HOMO DIENOPHILE} = 2.5 - (-10.9) = 13.4 \text{ eV}$$

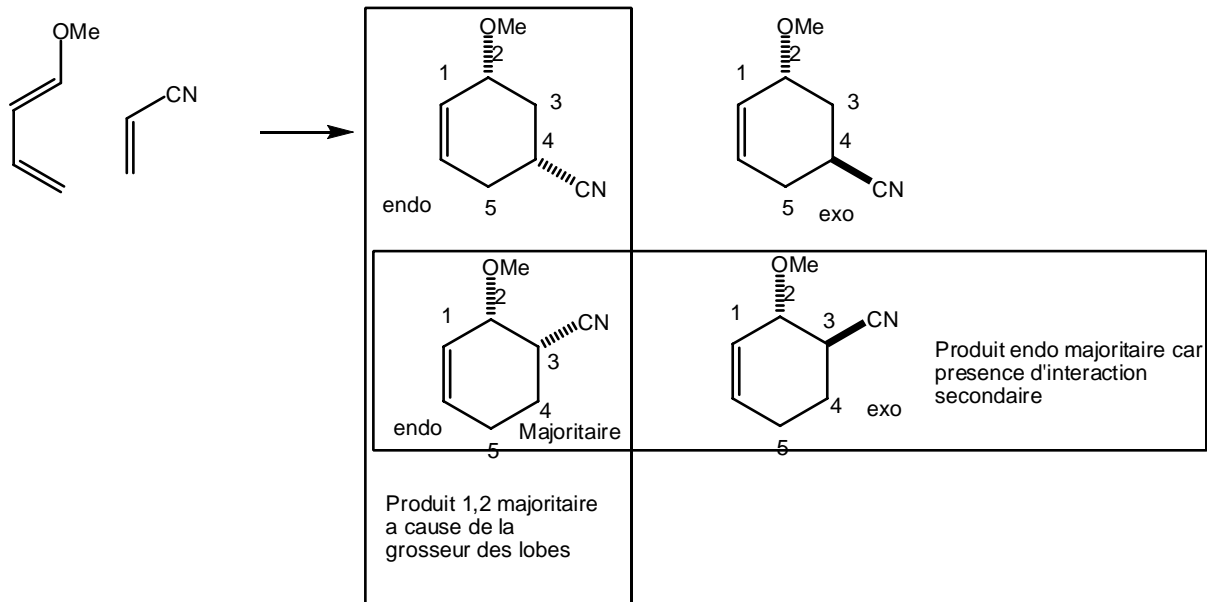
$\text{LUMO DIENOPHILE} - \text{HOMO DIENE} = 0 - (-8.5) = 8.5 \text{ eV} = \text{plus petit que } 13.4 = \text{ce sont ces orbitales qui réagissent.}$

La régiosélectivité est ainsi en faveur du 1,2 (on trouve dans certains livres le terme de "ortho") car l'interaction la plus favorable est Gros-Gros Petit-Petit.

Ensuite, les interactions secondaires entre l'OA du carbone 2 du diène et l'OA du carbone du cyano induisent une sélectivité en faveur du produit endo.

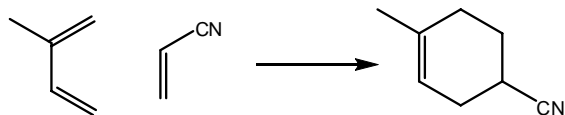


D'où les produits obtenus sont les suivants. Le produit 1,4 trans est majoritaire.



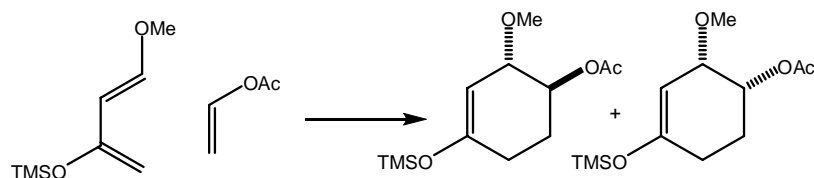
A partir de maintenant, seul le(s) produit(s) majoritaire(s) est (sont) représentés.

1.2



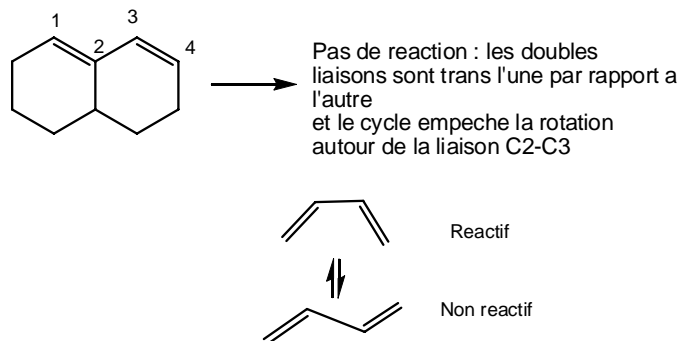
Ici la plus petite différence d'énergie c'est LUMO diénophile – HOMO diène =  $0 - (-8.3) = 8.3$  eV. Par contre, à la différence du premier exemple, le diène est substitué en 2 et non en 1, la position du petit et du gros lobe sont donc inverses. La sélectivité est maintenant en 1,4 mais il n'y a plus de problème cis-trans car le méthyle est sur une double liaison (attention : les interactions secondaires existent toujours !).

1.3

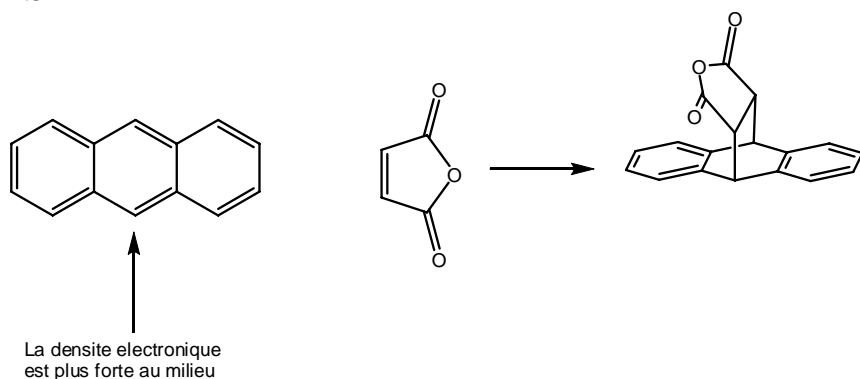


La, il y a un mélange de 2 produits car le diène est substitué en 1 et en 3. Il y a donc un mélange de 1,2 et de 1,3. (Dans la réalité ce n'est pas tout à fait vrai : ce type de diène donne majoritairement des produits 1,2 en réalité mais cela, vous ne pouvez pas le prévoir avec les tables ci-incluses).

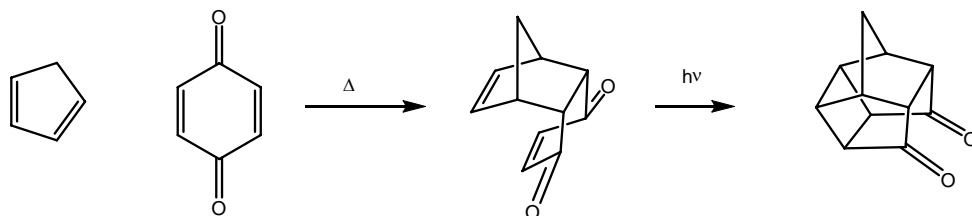
1.4



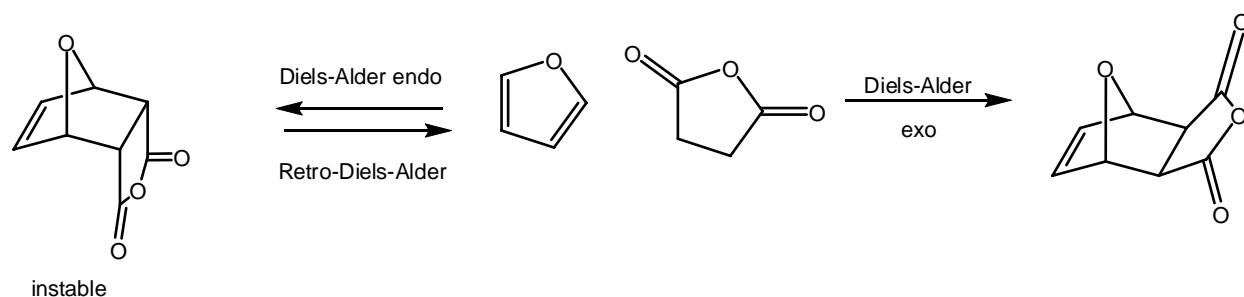
1.5



1.6



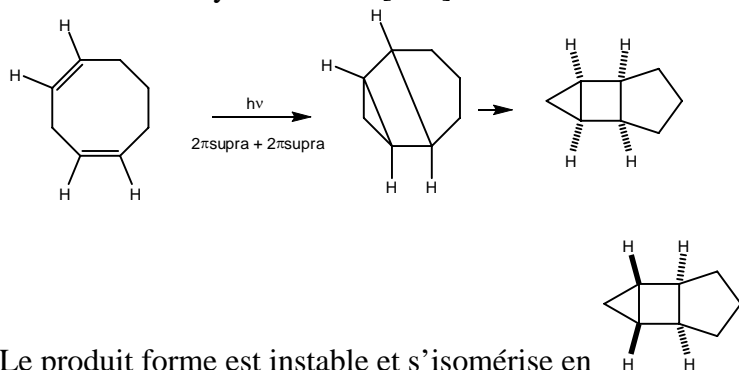
2. Le produit obtenu est de sélectivité exo. On devrait normalement obtenir le produit endo, qui forme majoritairement à cause des interactions secondaires. Mais celui est instable et se décompose sous l'effet de la chaleur pour redonner les produits de départ : c'est une réaction de retro-Diels-Alder.

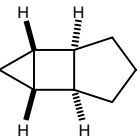


Le produit exo est stable : il ne subit pas de retro Diels-Alder

3.

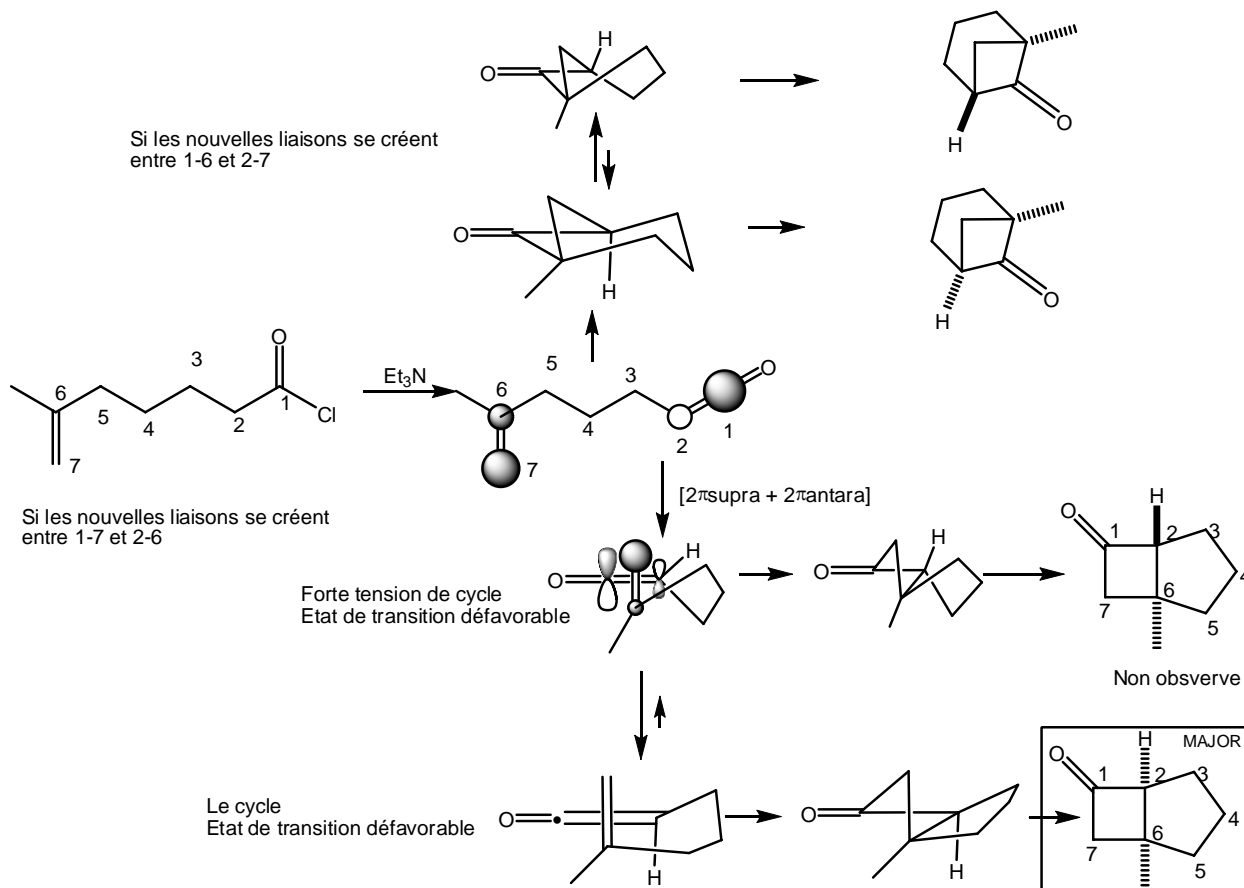
3.1 Il s'agit de deux diènes NON CONJUGUES. Il ne peut donc s'agir d'une électrocyclisation. C'est donc une cycloaddition [2+2]



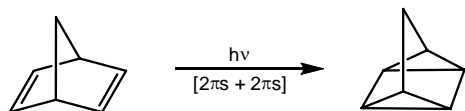
Le produit forme est instable et s'isomérise en  selon un processus radicalaire.

3.2 Ce problème est très dur à faire sans modèle moléculaire.

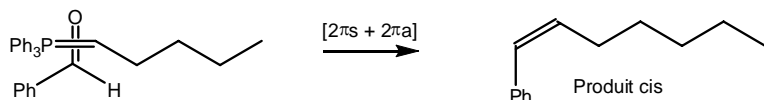
A cause de la grosseur des lobes, ce sont les carbones 1-7 et 2-6 qui réagissent ensemble. Vous pourrez aussi constater qu'il est dur de créer les modèles avec les liaisons qui se forment en 1-6 et 2-7.



3.3



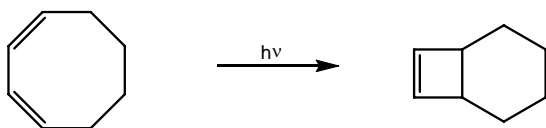
3.4



4. La encore, voici un raisonnement type à adopter :

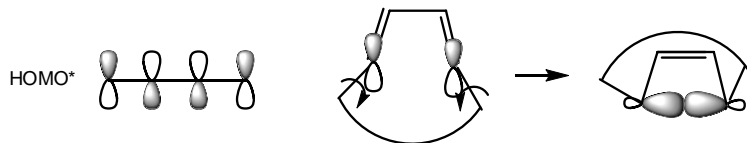
4.1 Tout d'abord, déterminez si la réaction est une ouverture ou une fermeture de cycle. Si vous n'êtes pas sûr, dessiner les deux structures et choisissez celle qui semble la plus stable.

Dans le premier cas, il est évident qu'il s'agit d'une fermeture :



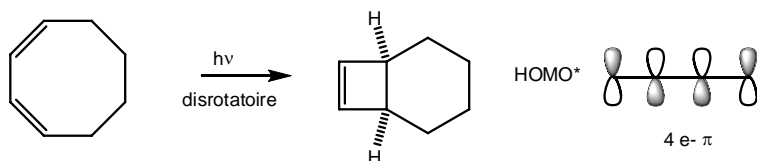
Maintenant, quelle sera la stéréochimie du produit. Pour cela, il faut déterminer le processus (dis- ou conrotatoire). Pour cela on raisonne sur les OM du produit OUVERT. Ici il s'agit de fermeture à 4 électrons, donc on utilise les OM à 4 OA. Le processus est photochimique, il faut donc considérer l'HOMO\*.

Dans l'HOMO\* les orbitales a chaque extrémité sont orientées dans le même sens (le noir en haut, blanc en bas). Pour créer une liaison, il faudra donc les tourner dans des sens opposés = disrotatoire.

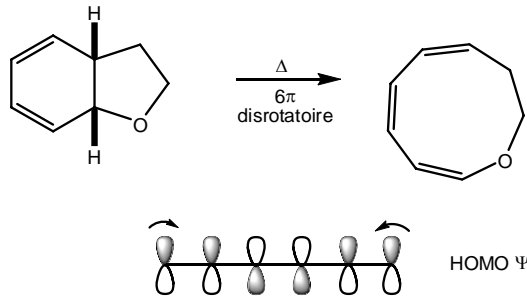


A la jonction des deux cycles, les liaisons sont du même côté.

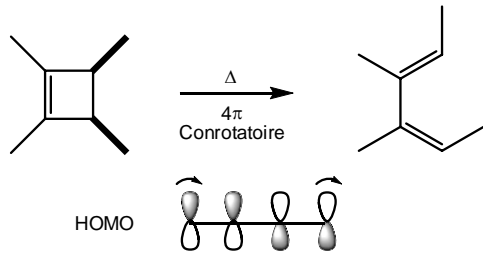
La réponse est donc :



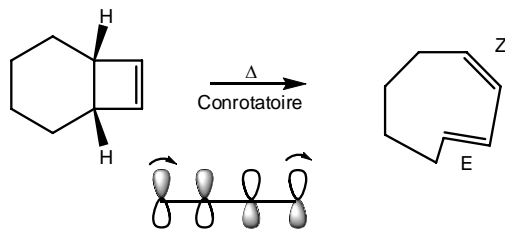
4.2



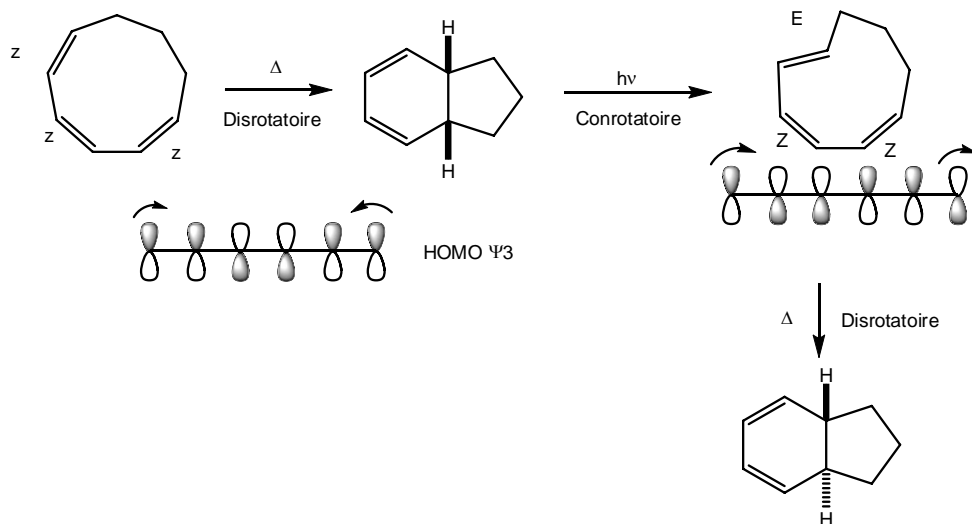
4.3



4.4



4.5



4.6 et 4.7 Le but des exercices suivants était d'apprendre à construire des orbitales moléculaires à 8 OA.

