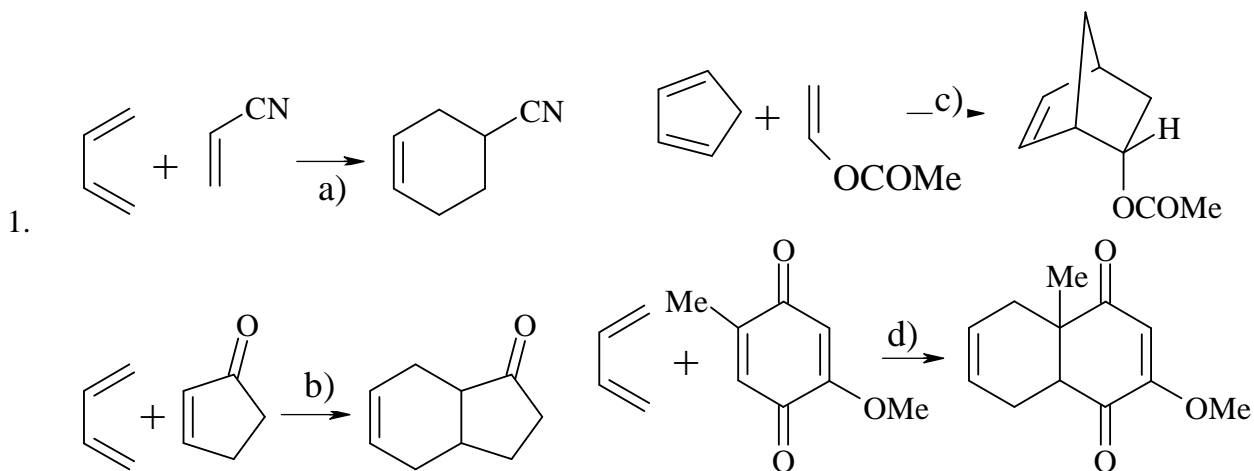


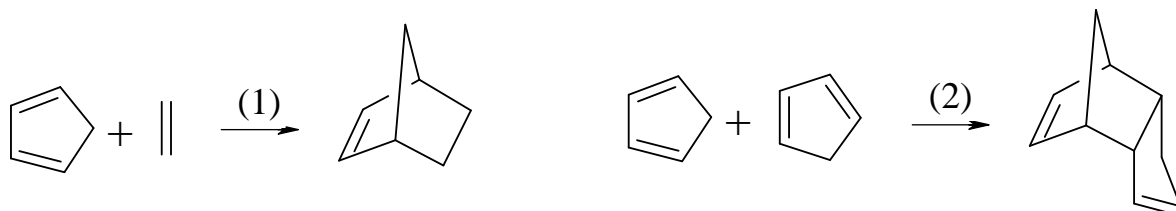
Réaction de Diels Alder (corrigé)



Dans chaque cas le diène est le diène de référence, le butadiène (cas a), b) et d)) ou un diène enrichi par effet inductif donneur (cas c)).

Dans chaque cas, le diénophile est appauvri par un groupe électroattracteur. Pour les cas a), b) et d), le substituant exerce un effet $-M$ et $-I$; pour le cas c) le substituant exerce un effet $-I$.

- Les deux diènes ont des conformations bloquées, en s-trans pour le premier et en s-cis pour le second. Le premier ne peut donc pas réagir selon une réaction de Diels-Alder tandis que le second réagit très vite.
- Lors du mélange, on peut envisager la réaction de Diels-Alder entre l'éthène et le cyclopentadiène mais aussi entre deux molécules de cyclopentadiène.



Réaction (1) : il y a une interaction frontalière majoritaire entre HO du diène et BV de l'éthène telle que $\Delta E_{OF} = 0,5016$ eV (demande électronique normale).

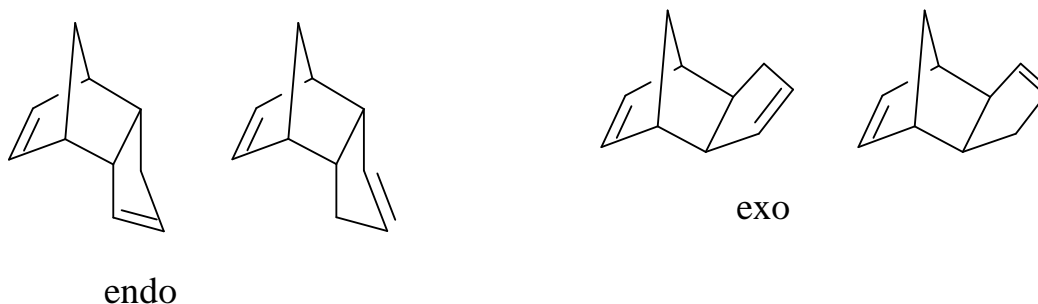
Réaction (2) : pas d'interaction frontalière majoritaire ; dans tous les cas $\Delta E_{OF} = 0,482$ eV.

On constate donc que la réaction (2) est plus rapide et conduit au produit majoritaire.

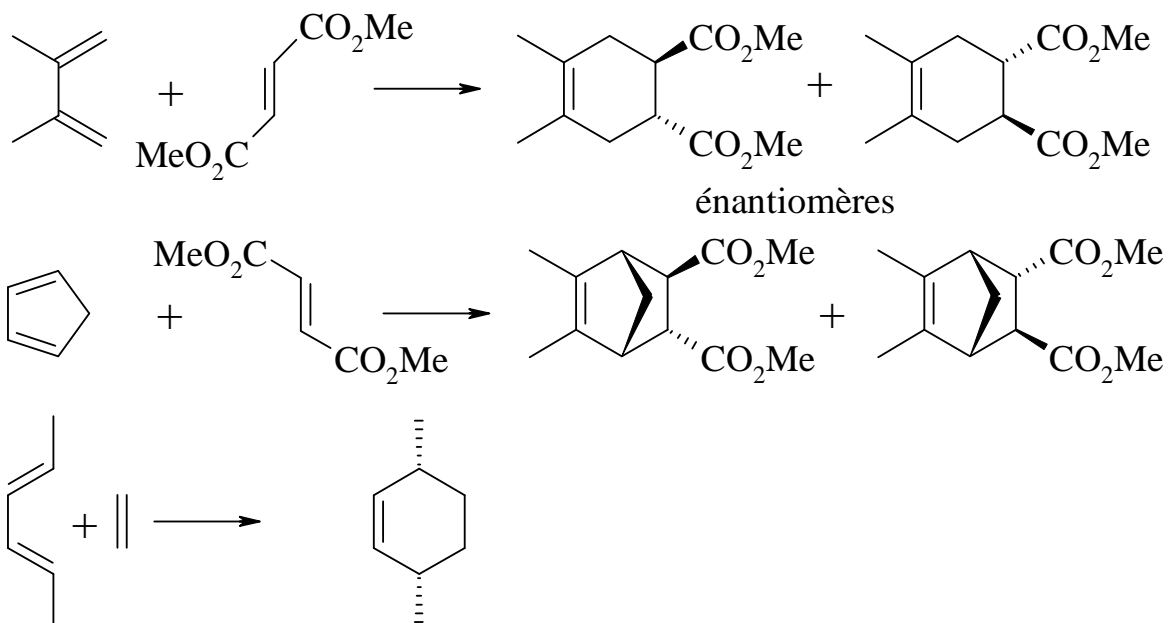
Etude stéréochimique

Réaction (1) : le produit obtenu est un stéréo-isomère méso.

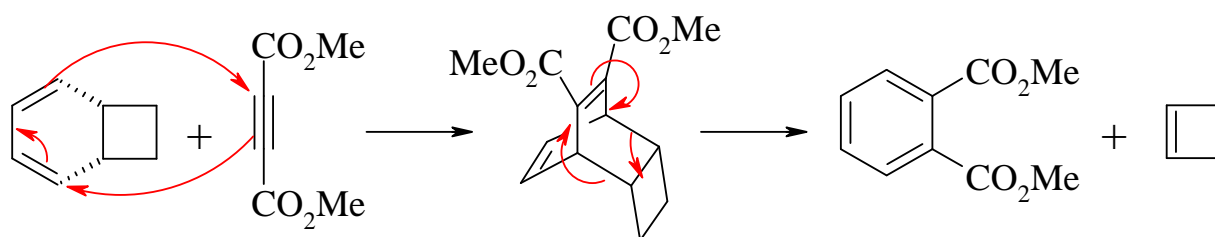
Réaction (2) : on forme majoritairement le racémique endo devant le racémique exo.



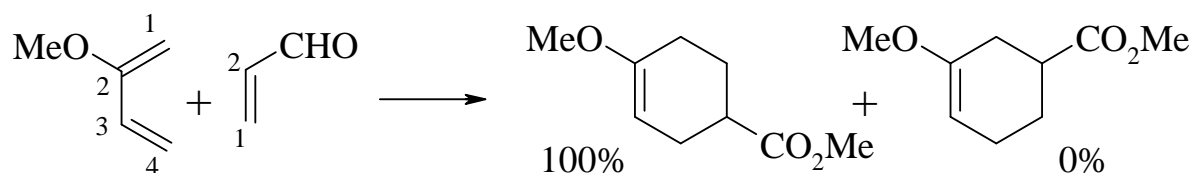
4. Stéréochimie : réaction stéréospécifique supra-supra donc :



5. La suite réactionnelle comprend une réaction de Diels-Alder suivie d'une rétro-Diels-Alder.



6. Réaction de Diels-Alder entre **A** = 2-méthoxybuta-1,3-diène et **B** = propénal



On constate que la réaction est à demande électronique normale puisque le diène A présente la HO la plus haute en énergie tandis que le diénophile présente la BV la plus basse en énergie. D'après le principe du meilleur recouvrement orbitalaire, on voit que la HO de A est développée sur C1 tandis que la BV de B est développée sur C1. La liaison C1-C1 se forme donc le plus vite ; par conséquent le régioisomère majoritaire est l'isomère para.