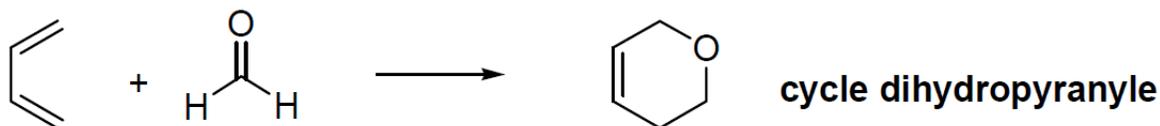
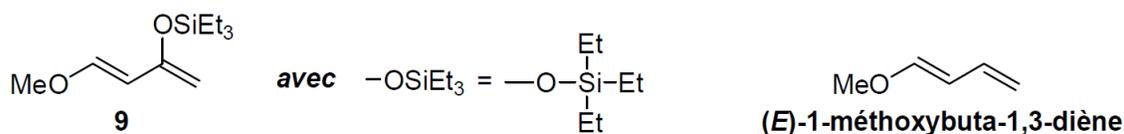


Formation du cycle dihydropyranyle

Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :



Ce même type de transformation est réalisé entre le composé **7** et le diène **9**. On obtient essentiellement le composé **10**. Afin de prévoir la régiosélectivité de cette transformation, nous allons modéliser le composé **7** par le méthanal et le diène **9** par le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. La réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène conduirait à deux régioisomères notés **11** et **11bis**. Les orbitales moléculaires π du méthanal et du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire en ne faisant intervenir que les orbitales π .



1. Quel est le nom de la réaction à laquelle s'apparente la formation d'un cycle dihydropyranyle à partir d'un diène et d'un aldéhyde ?
2. Représenter les formules topologiques planes de **11** et **11bis**.
3. Identifier les orbitales frontalières mises en jeu dans la réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Justifier votre réponse.
4. Prévoir lequel des deux régioisomères **11** ou **11bis** serait obtenu préférentiellement sous contrôle orbitalaire. Justifier votre réponse.
5. En déduire la formule topologique plane du composé **10**, préférentiellement obtenu lors de la réaction entre le diène **9** et le composé **7** en supposant une même régiosélectivité que celle observée pour la réaction modèle.

Données :**Données RMN ^1H :** gamme de déplacements chimiques δ en ppm

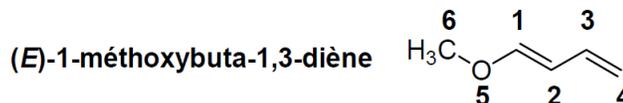
Proton H	-CH-C-	-CH-CO-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9-1,3	2,0-3,0	1,6-2,5	2,0-2,2	3,3-3,7	4,5-6,0	9,5-10,0

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C = C	C = O
σ (cm^{-1})	3 300 - 3 600	2 910 - 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 780

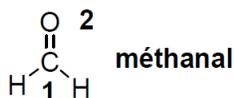
Dans cette modélisation, les paramètres α et β sont tous deux négatifs. Les orbitales moléculaires notées Ψ sont données sous forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques de type p , notées φ , des atomes intervenant dans le système conjugué étudié.

Les tableaux ci-dessous donnent en colonne les coefficients de ces combinaisons linéaires. Ainsi pour le méthanal, l'orbitales moléculaire d'énergie $\alpha + 1,62\beta$ est de la forme : $\Psi = 0,53\varphi(C_{(1)}) + 0,85\varphi(O_{(2)})$ On rappelle que le substituant méthyle est décrit, dans cette modélisation, comme un hétéroatome à deux électrons. L'atome d'oxygène d'une liaison OH apporte également 2 électrons (doublets non liants). Chaque double liaison apporte également 2 électrons.



Energie	$\alpha + 2,72\beta$	$\alpha + 1,75\beta$	$\alpha + 1,43\beta$	$\alpha + 0,47\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	$\alpha - 1,65\beta$
$C_{(1)}$	0,26	0,37	0,02	0,50	0,61	0,41
$C_{(2)}$	0,12	0,41	0,39	0,47	- 0,29	- 0,69
$C_{(3)}$	0,05	0,35	0,54	- 0,28	- 0,41	0,58
$C_{(4)}$	0,02	0,20	0,38	- 0,60	0,58	- 0,35
$O_{(5)}$	0,75	0,30	- 0,46	- 0,30	- 0,19	- 0,09
$C_{(6)}\text{H}_3$	0,59	- 0,66	0,45	0,11	0,04	0,01

Les orbitales frontalières de ce diène ont ainsi pour énergie $\alpha + 0,47\beta$ et $\alpha - 0,71\beta$.



Energie	$\alpha + 1,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$
$C_{(1)}$	0,53	0,85
$O_{(2)}$	0,85	- 0,53

Les orbitales frontalières du méthanal ont ainsi pour énergie $\alpha + 1,62\beta$ et $\alpha - 0,62\beta$.