

CRÉATION DE LIAISONS CC

RÉACTION DE DIELS-ALDER

Dans ce chapitre, nous allons étudier une réaction bien particulière. Comme dans le chapitre O2.1, cette réaction met en jeu des hydrocarbures insaturés ; cependant, cette réaction conduit à la formation de liaisons C-C. Elle n'est possible qu'à partir d'un *diène conjugué*.

I. Présentation de la réaction

Cette réaction a été observée en 1928 par O. Diels et K. Alder. Ils reçurent le prix Nobel de chimie en 1950 pour leurs travaux sur cette réaction.

I.1. Équation bilan

Exemples :

Généralisation : la réaction de Diels-Alder est une **cyclo-addition thermique** entre un diène conjugué et un hydrocarbure insaturé appelé **diénophile** ; le produit obtenu est appelé **adduit** ou **cyclo-adduit**.

Les électrons mis en jeu dans cette réaction sont des électrons du système π . le nombre d'électrons mis en jeu est :

- pour le diène : 4 e⁻
- pour le diénophile : 2 e⁻

On parle alors de **cyclo-addition [4+2]**

Remarque : la réaction de Diels-Alder est **renversible**. La réaction opposée est appelée **rétro-Diels-Alder**.

I.2. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de cette réaction est un mécanisme **concerté** en 1 seule étape :

Comme pour tout mécanisme concerté, cela implique des contraintes géométriques pour les réactifs :

- **conformation s-cis du diène**

Les deux doubles liaisons du diène sont dans un même plan, mais il existe (en général) deux conformations possibles pour le diène :

s-cis

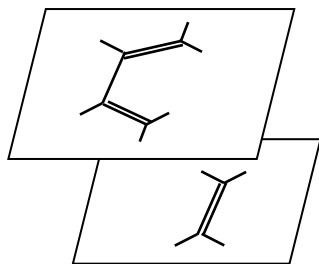
s-trans

La réaction de Diels-Alder n'est possible que si le diène peut adopter la conformation s-cis.

Ce n'est pas toujours le cas ; exemple :

- **approche selon des plans parallèles**

La réaction ne peut avoir lieu que si le diène et le diénophile s'approchent selon des plans parallèles :



II. Interactions des orbitales frontalières

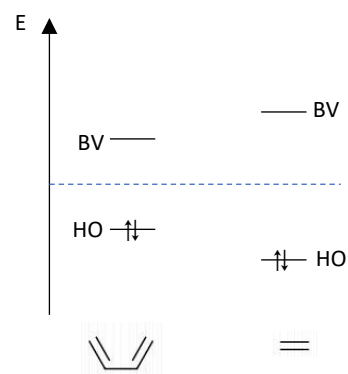
La réaction de Diels-Alder est sous contrôle **frontalier**. On étudie donc les interactions entre orbitales frontalières.

II.1. Réaction entre le buta-1,3-diène et l'éthène

La réaction de Diels-Alder la plus simple est entre le butadiène et l'éthène.
Le diagramme d'énergie de leurs OF est représenté ci-contre :

Dans ce cas, $E_{BV}(\text{diénophile}) - E_{HO}(\text{diène}) = E_{BV}(\text{diène}) - E_{HO}(\text{diénophile})$

Il n'y a pas d'interaction prépondérante ; il faut prendre en compte les deux.



II.2. Réaction entre diène et/ou diénophile substitués

Lorsque le diène et/ou le diénophile possèdent des substituants, cette symétrie n'est en général plus observée et il existe une interaction prépondérante.

Exemple :

Effets des substituants :

- Sur le diène



substituants alkyles R (ici : Me) : effet électronique :
conséquence sur les énergies des OF : E plus élevée que pour les OF du butadiène

- Sur le diénophile :



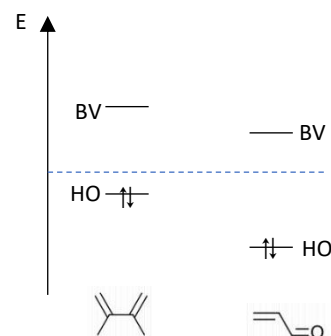
substituant carbonyle : effet électronique :
conséquence sur les énergies des OF : E plus faible que pour les OF de l'éthène

Diagramme énergétique des OF du diène et du diénophile :

Interaction prépondérante :

Rôle joué par le diène :

Rôle joué par le diénophile :



Généralisation :

Lorsque le diène et/ou le diénophile portent des substituants, une des interactions entre OF est prépondérante.

Cas le plus fréquent :

- le diène porte des substituants à effet donneur : ses OF sont hautes en énergie
- le diénophile porte des substituants à effet attracteur : ses OF sont basses en énergie
- l'interaction prépondérante est alors : HO(diène) / BV(diénophile) : le diène est le **nucléophile**, le diénophile est l'**électrophile**.

Ce cas est tellement fréquent qu'on parle de réaction de Diels-Alder **normale**.

Attention : bien que moins fréquent, le cas inverse (diène électrophile, diénophile nucléophile) est possible. On parle alors de Diels-Alder **inverse**.

Pour déterminer de quel cas il s'agit, il faut comparer les énergies des OF et en déduire l'interaction prépondérante.

III. Sélectivité

La réaction étant sous contrôle frontalier, cela a des conséquences sur sa sélectivité. En effet, après avoir déterminé quelle était l'interaction prépondérante, il faut étudier le recouvrement de ces OF : le produit majoritaire sera celui qui découlera du recouvrement le plus élevé.

Dans la suite, pour désigner les positions des substituants du diène et du diénophile, on adoptera la numérotation suivante :

**III.1. Régiosélectivité**

La régiosélectivité apparaît lorsque le diène **et** le diénophile ne sont pas symétriques :

- pour le diène : lorsque $C_1 \neq C_4$ et/ou $C_2 \neq C_3$
- pour le diénophile : lorsque $C_{1'} \neq C_{2'}$

Il y a alors 2 isomères de constitution possibles ; en général, l'un d'eux est majoritaire.

- **Exemples**

- **Interprétation avec les orbitales frontalières**

Exemple 1 :

Il s'agit d'une Diels-Alder normale ; l'interaction prépondérante est celle entre la HO du diène et la BV du diénophile.

Étude des coefficients des OA dans ces OF :

HO (diène)

BV(diénophile)

Le recouvrement maximal, conduisant donc au produit majoritaire, est obtenu lorsqu'il y a **réaction entre les C dont les OA ont le plus gros coefficient en valeur absolue** : on obtient donc majoritairement :

Exemple 2 :

Il s'agit d'une Diels-Alder normale ; l'interaction prépondérante est celle entre la HO du diène et la BV du diénophile.

Étude des coefficients des OA dans ces OF :

HO (diène)

BV(diénophile)

Par le même raisonnement, le produit majoritaire est donc :

III.2. Stéréosélectivité

Le recouvrement des OF dépend de leur orientation dans l'espace. Il en découle des contraintes géométriques lors de l'approche des réactifs, et donc de la stéréosélectivité.

III.2.a. Approche des réactifs en plans parallèles

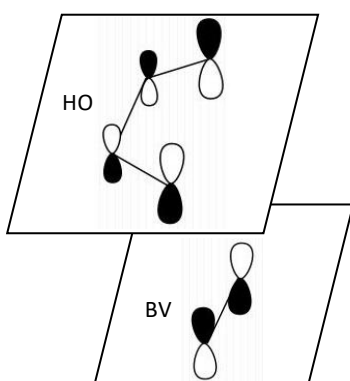
Avant même d'étudier la stéréosélectivité, nous allons étudier les contraintes géométriques dans le cas le plus simple : réaction entre le butadiène et l'éthène.

Nous avons vu précédemment que dans ce cas, il faut tenir compte des 2 interactions possibles entre orbitales frontalières :

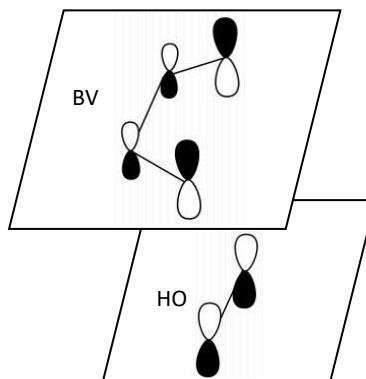
- interaction HO_{butadiène} / BV_{éthène}, modélisant l'interaction prépondérante lors d'une Diels-Alder normale
- interaction HO_{éthène} / BV_{butadiène}, modélisant l'interaction prépondérante lors d'une Diels-Alder inverse

Pour que le recouvrement soit maximal, il faut un recouvrement de ces OF en phase, et dans les directions privilégiées de ces OM. La géométrie d'approche permettant ce recouvrement maximal est la suivante :

HO_{butadiène} / BV_{éthène} (D.A. normale)



HO_{éthène} / BV_{butadiène} (D.A. inverse)



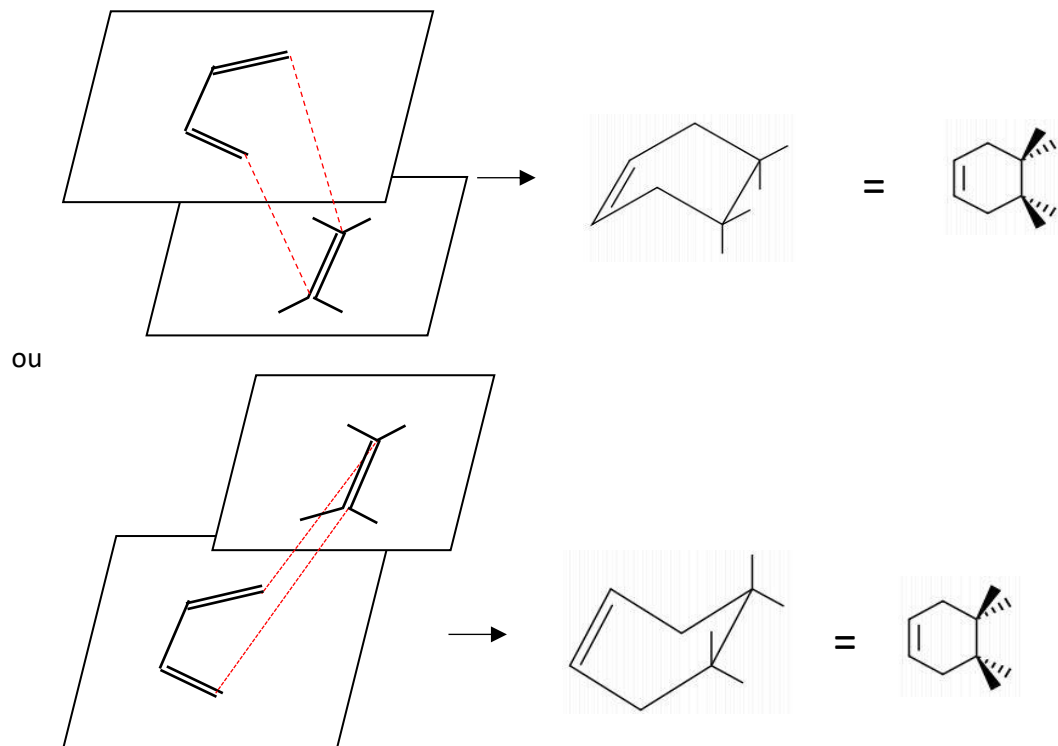
On a ici l'explication des contraintes géométriques vues en I.2 : **conformation s-cis du diène** et **approche selon des plans parallèles**. Cette approche en plan parallèle est appelée approche **supra-supra**.

III.2.b. Stéréospécificité du point de vue du diénophile

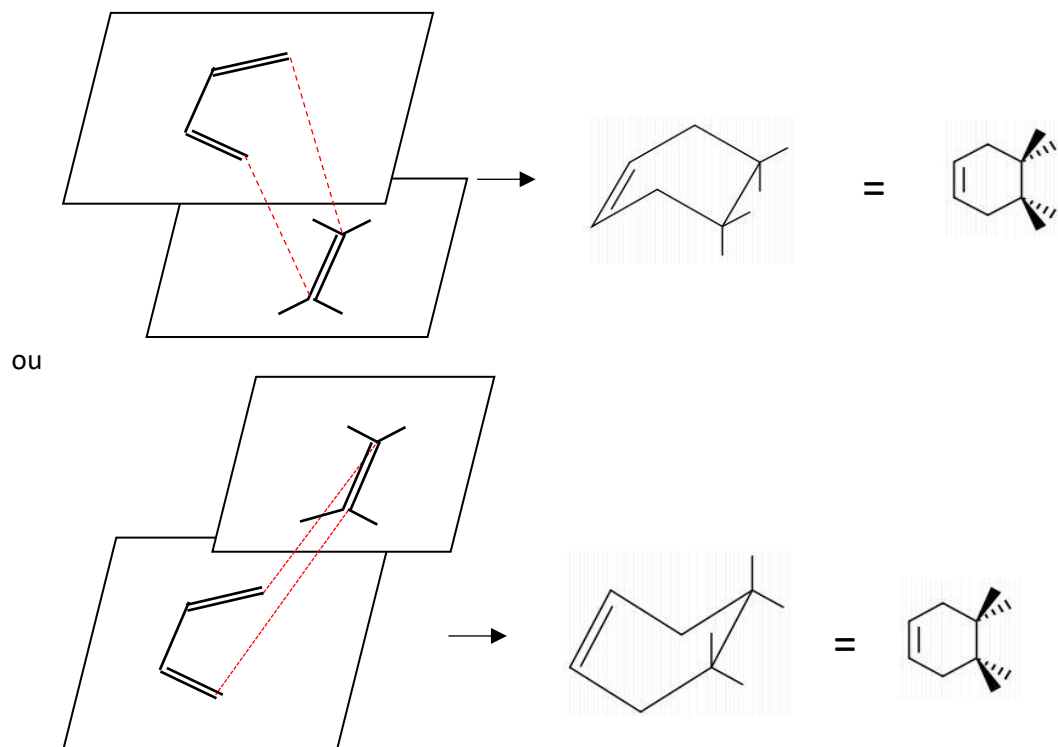
On s'intéresse ici à la stéréosélectivité vue par le diénophile. Cette stéréosélectivité est observable lorsque les carbones C_1 et C_2 sont substitués, et que le diénophile est alors de configuration Z ou E.

Illustration sur des exemples de réaction entre le butadiène et un diénophile Z ou E :

exemple 1 : diénophile Z



exemple 2 : diénophile E



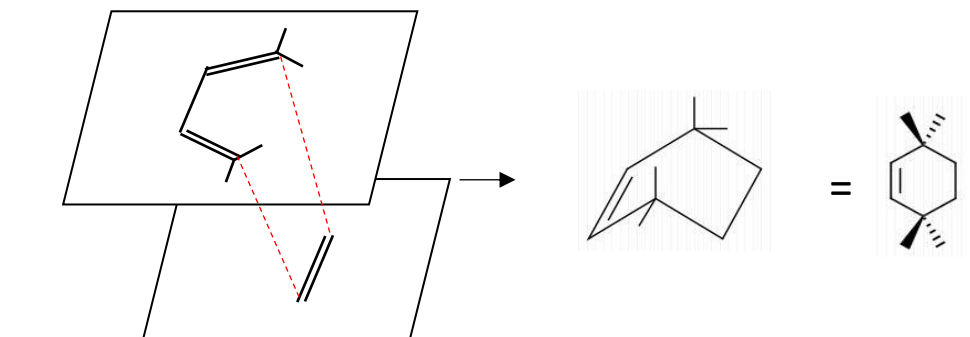
Généralisation : la réaction de Diels-Alder est stéréosélective et stéréospécifique du point de vue du diénophile. Il y a addition syn sur le diénophile.

III.2.c. Stéréospécificité du point de vue du diène

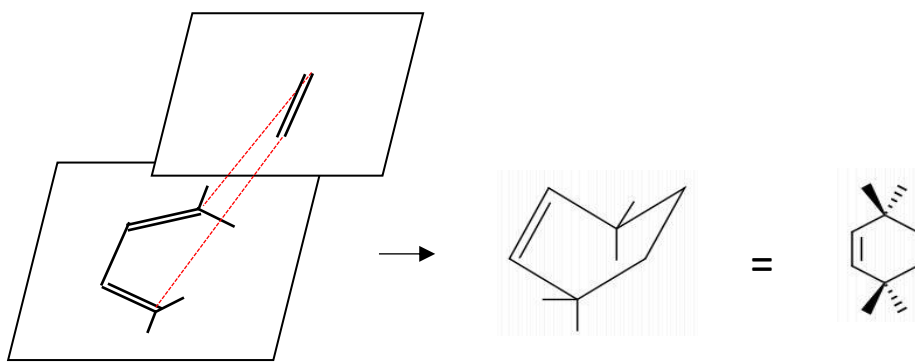
On s'intéresse ici à la stéréosélectivité vue par le diène. Cette stéréosélectivité est observable lorsque les carbones **C₁** et **C₄** sont substitués, et que les deux liaisons C=C du diène sont alors de configuration Z ou E.

Illustration sur des exemples de réaction entre l'éthène et un diène (Z,Z), (E,E) ou (Z,E)

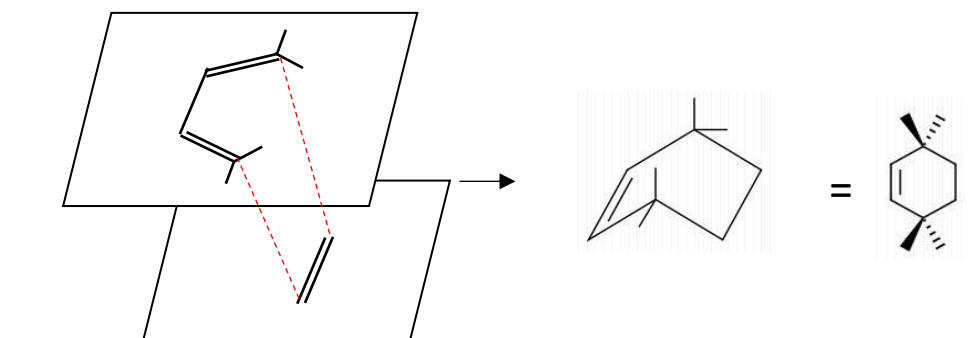
exemple 1 : diène (Z,Z)



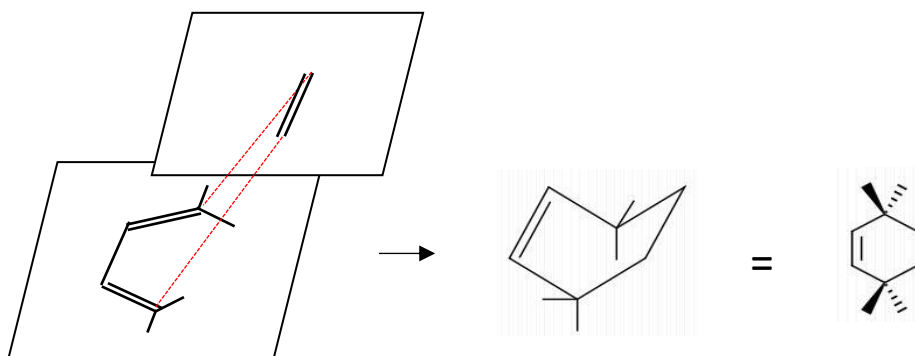
ou

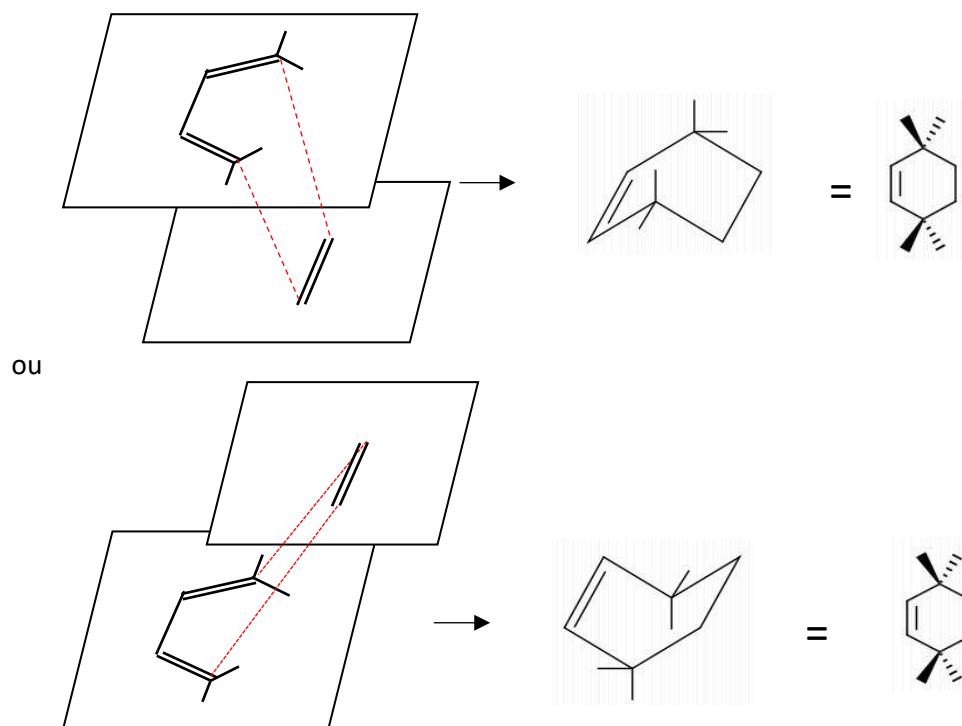


exemple 2 : diène (E,E)



ou



exemple 3 : diène (Z,E)

Généralisation : la réaction de Diels-Alder est stéréosélective et stéréospécifique du point de vue du diène. Il y a addition syn sur le diène.

IV. Exemples de réactions de Diels-Alder*IV.1. Dimérisation du diène*

Le diène possédant des liaisons C=C, il peut également jouer le rôle de diénophile et réagir sur lui-même :

IV.2. *Autres exemples de réactions*

Représenter le(s) produit(s) obtenus par les réactions suivantes :

Représenter les réactifs nécessaires pour obtenir les produits suivants :

Proposer une explication de la réaction suivante :