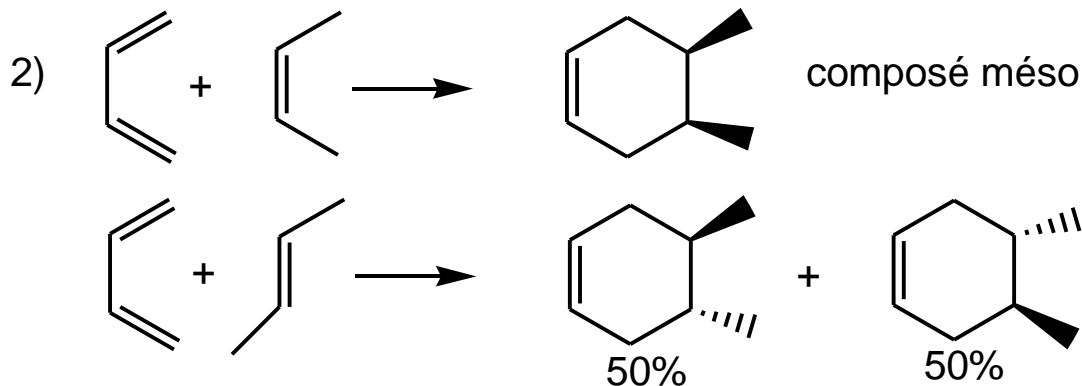
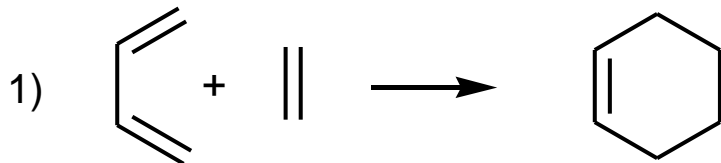
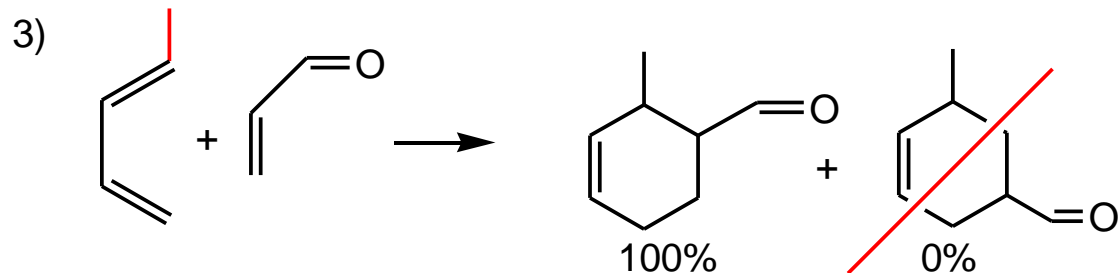


# Chap O-1 : Réaction de Diels Alder

## I- Bilan, résultats expérimentaux



La réaction est donc .....



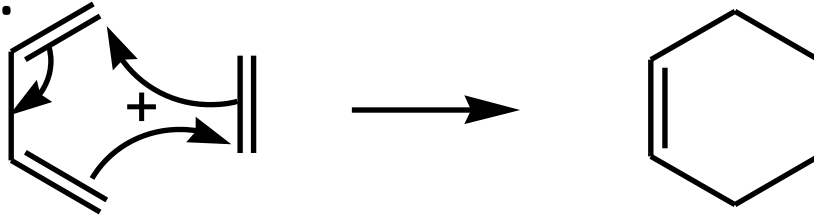
Le réaction est donc .....

# II- Mécanisme dans le cas (1)

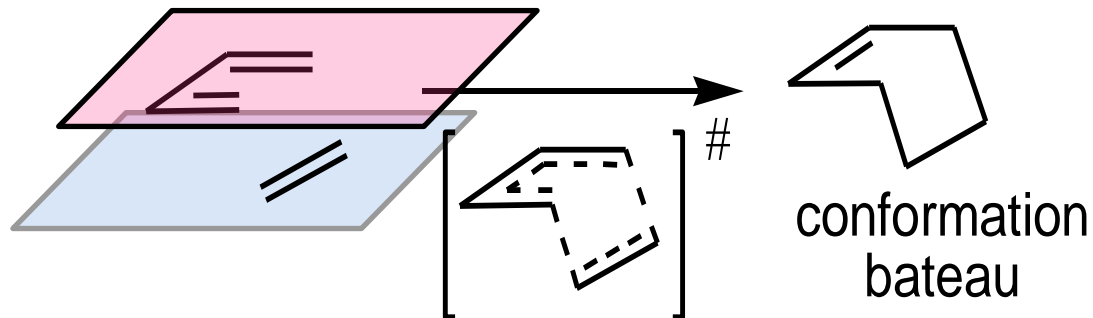
## A- Mécanisme

- Mécanisme concerté à 6 centres avec  $4 + 2 e^- \pi$  délocalisés

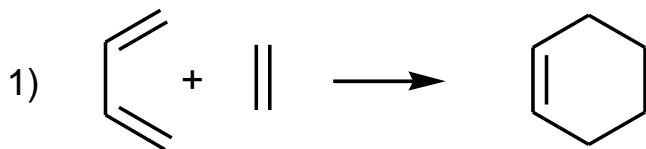
- En 2D :



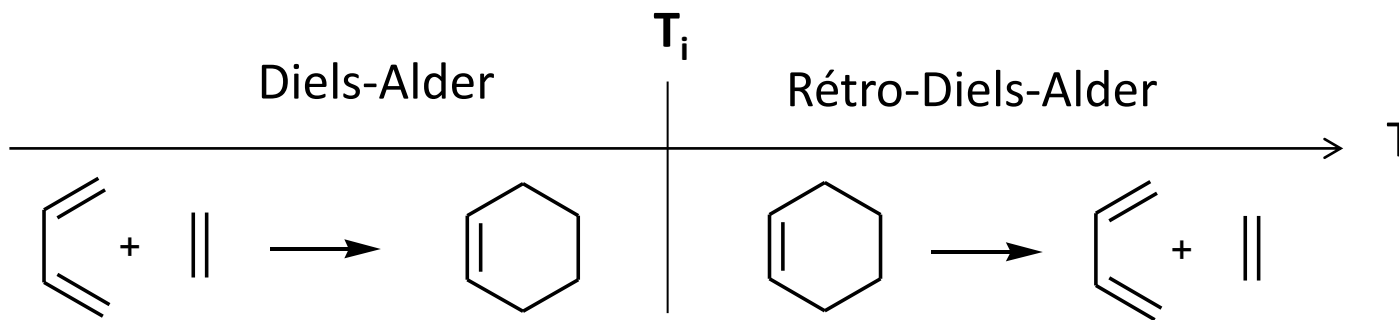
- En 3D :



## B- Aspect thermodynamique

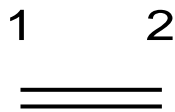


- Cette réaction est **réversible**, dans le sens indirect, on parle de **rétro-Diels Alder**.
- Il existe une température appelée température d'inversion, notée  $T_i$  à partir de laquelle la réaction a lieu dans le sens inverse.  
 $T_i$  dépend du diène et du diénophile.



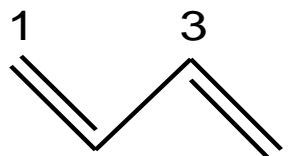
## C- Aspect cinétique : contrôle orbitalaire

Coefficients et énergies des OM  $\pi$  de l'éthène et du buta-1,3-diène dans la théorie de Hückel simple



Nbre d'e-  $\pi$  : .....  
 $\Rightarrow$ HO=..... Et BV= .....

OM n°i	1	2
Energie $E_i$	$\alpha + 1,000 \beta$	$\alpha - 1,000 \beta$
$C_{i,1}$	0,707	0,707
$C_{i,2}$	0,707	-0,707

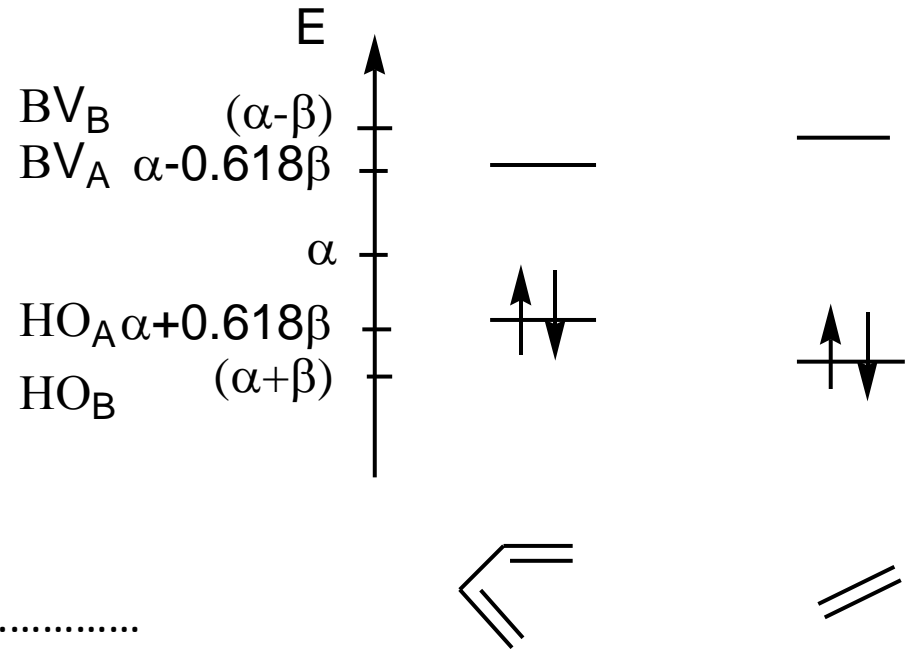


Nbre d'e-  $\pi$  : .....  
 $\Rightarrow$ HO=..... Et BV= .....

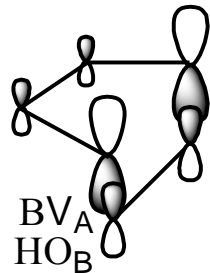
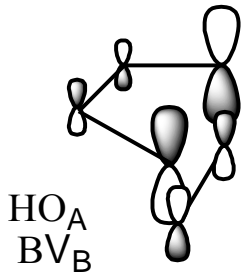
OM n°i	1	2	3	4
Energie $E_i$	$\alpha+1,618\beta$	$\alpha+0,618\beta$	$\alpha-0,618\beta$	$\alpha-1,618\beta$
$C_{i,1}$	0,37	0,60	0,60	0,37
$C_{i,2}$	0,60	0,37	-0,37	-0,60
$C_{i,3}$	0,60	-0,37	-0,37	0,60
$C_{i,4}$	0,37	-0,60	0,60	-0,37

$C_{i,k}$  coefficient dans l'OM (i) de l'OA  $2p_{C(k)}$  de l'atome (k)

Dessiner la HO et la BV des 2 réactifs



- On applique le th. de .....
- Du point de vue énergétique : .....
- Du point de vue du recouvrement :



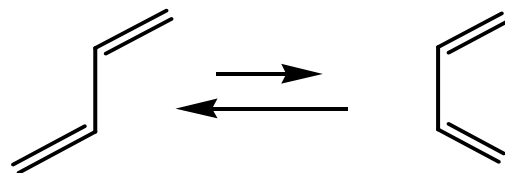
⇒ On parle **d'approche suprafaciale, cad de syn-addition**

- Ceci va expliquer la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité de la réaction de Diels Alder.

# III- Généralisation : nature du diène, nature du diénophile

## A- Conformation du diène

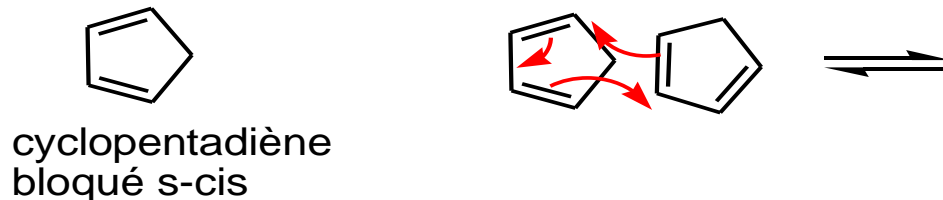
- 2 conformations sont possibles pour le diène :



- SEUL LE DIENE s-CIS PERMET LA REACTION DE DA

- De plus l'emploi d'un composé cyclique qui impose une conformation s-cis du diène accroît fortement la cinétique de la réaction.

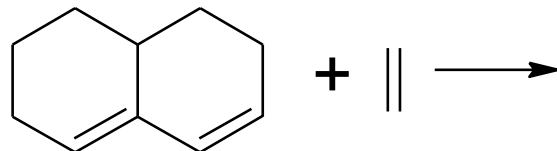
- Ex :



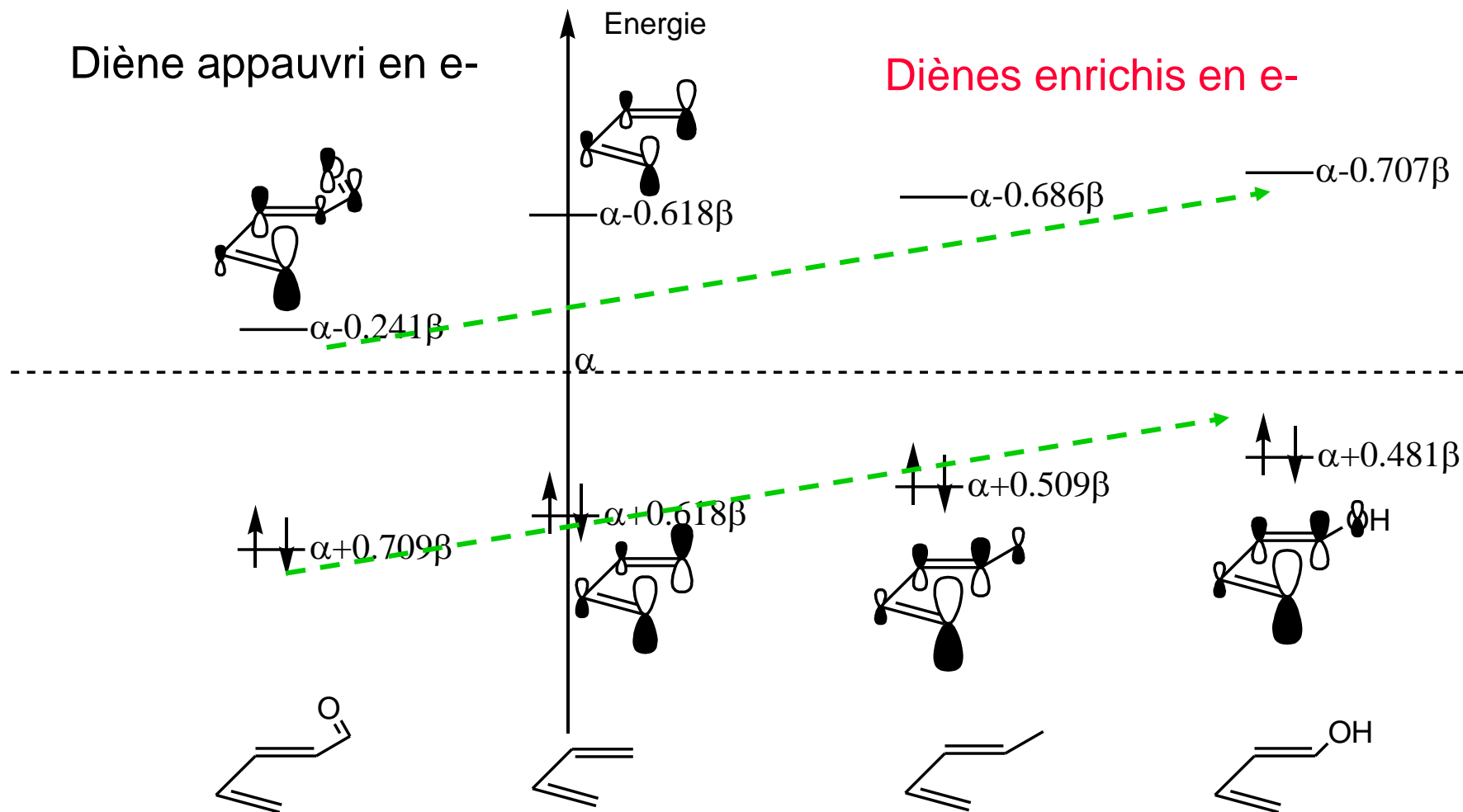
faut donc impérativement effectuer une distillation du cyclopentadiène, ce qui permet :

—  
—

- Rmq : si la conformation s-trans est bloquée la réaction de Diels-Alder est impossible



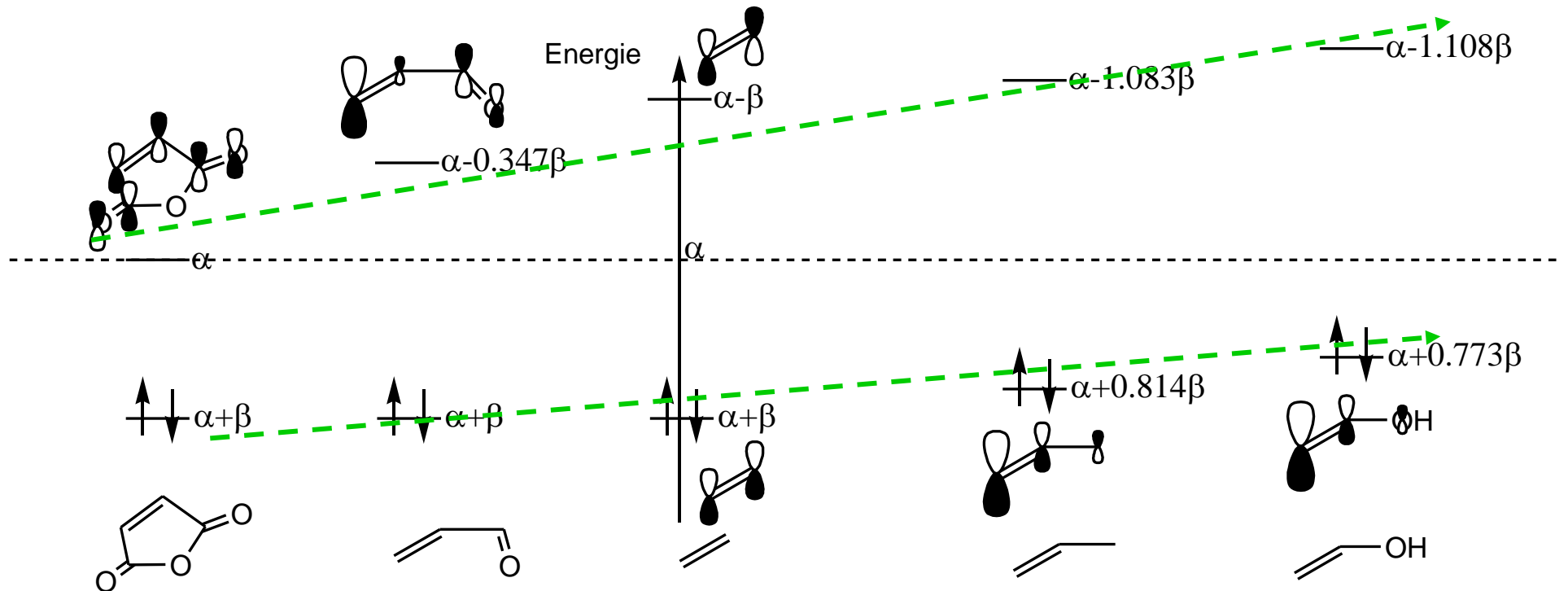
## B- Nature du diène et du diénophile: règle d'Alder



Plus un diène est enrichi en électrons, plus ses OF sont ..... en énergie

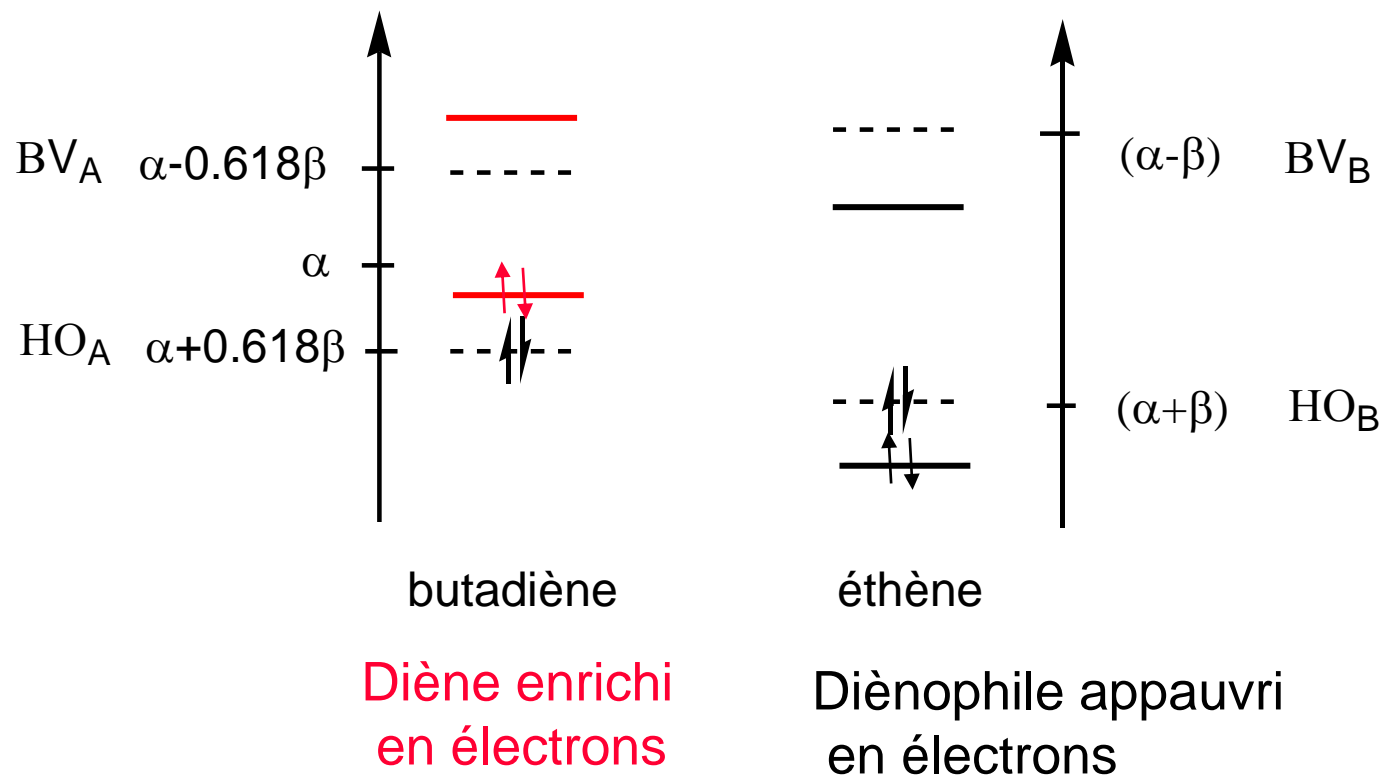
Diénophiles appauvris en e-

Diénophiles enrichis en e-



Plus un diénophile est enrichi en électrons, plus ses OF sont ..... en énergie

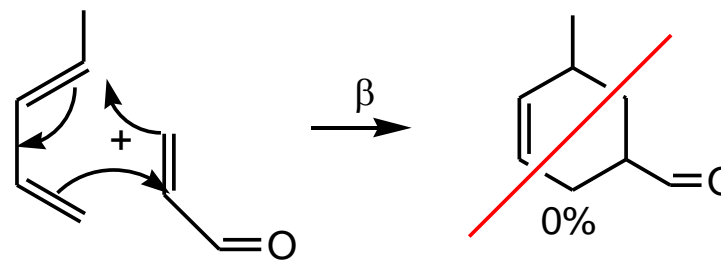
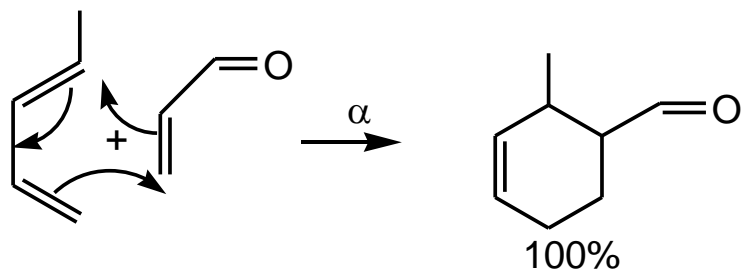




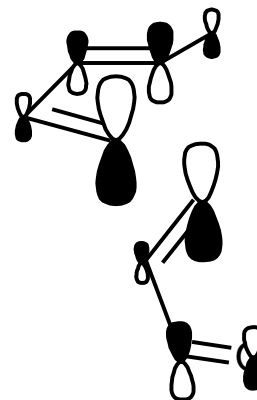
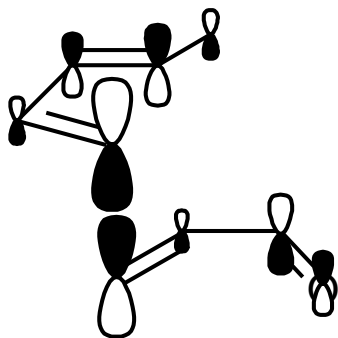
**Règle d'Alder :** la vitesse augmente si le diène est enrichi en électrons (substituant +M ou +I) et le diénophile appauvri en électrons (substituant -M ou -I) (et réciproquement).

Rmq : dans 90% des cas le diène est enrichi en électrons et le diénophile appauvri. Dans les 10% restants où le diène est appauvri en e- et le diénophile enrichi, on parle de réaction Diels Alder à demande inverse. . Le diène joue alors le rôle d'électrophile, le diénophile de nucléophile : l'interaction principale est  $Bv_{\text{diène}}/HO_{\text{diénophile}}$ . 9

# IV- Régiosélectivité



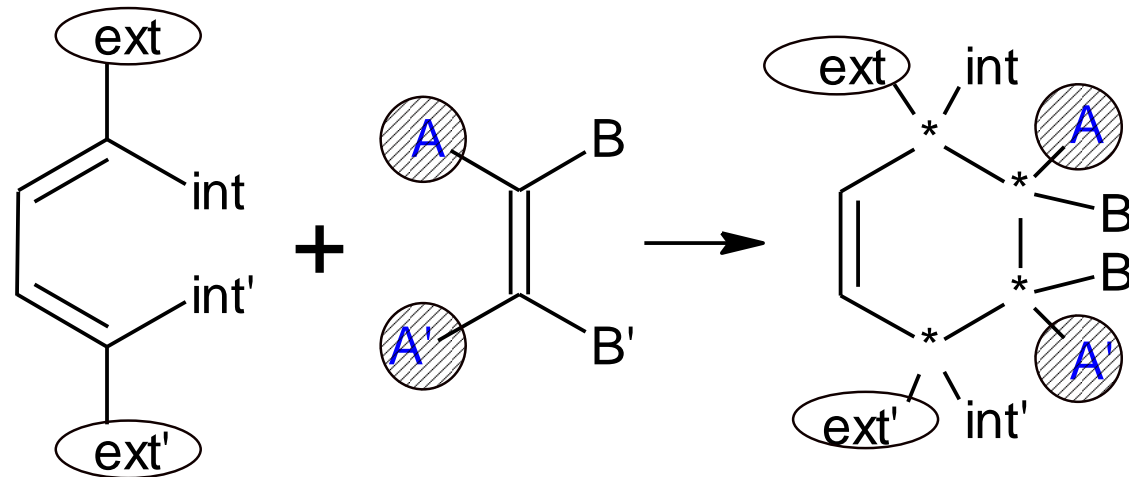
Règle d'Alder : interaction prépondérante HO ..... /BV .....



☞ Pour trouver la régiosélectivité, il faut étudier l'interaction orbitale principale et appliquer le principe de recouvrement maximal.

# V- Stéréo-spécificité -sélectivité de la D.A.

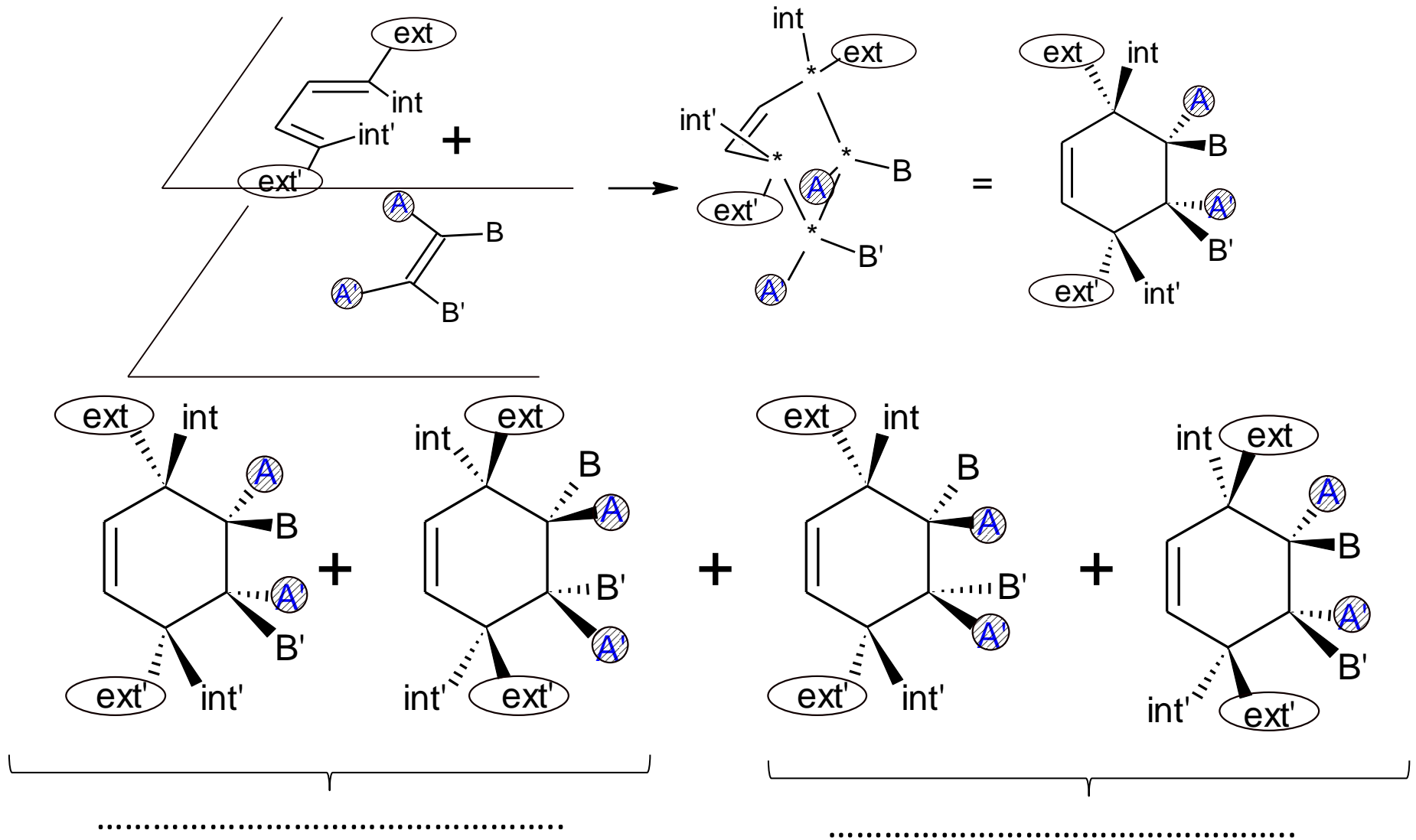
## A- position du pb



Formation de 4 C\*

Soit formation de ..... = ..... stéréoisomères différents  
= ..... couples d'énantiomères

## B- Diastéréospécificité : syn-addition



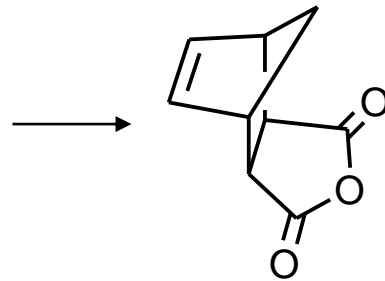
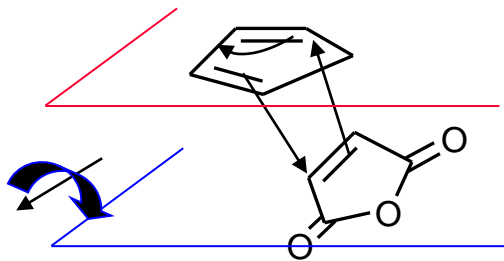
Les positions respectives sont CONSERVEES !

On obtient 2 couples d'énantiomères, soit **seulement 4 stéréoisomères sur les 16**

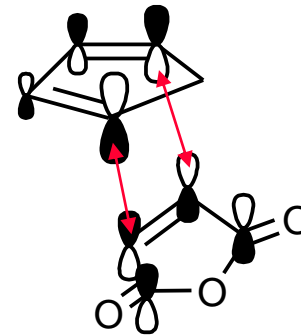
# C- Diastéréosélectivité: règle endo

Parmis les 4 stéréoisomères, 1 couple d'énantiomères est favorisé :

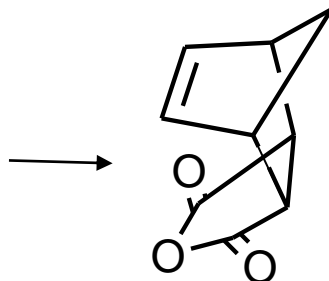
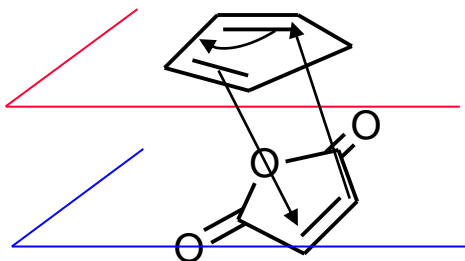
- cinétiquement: le composé endo
- thermodynamiquement: le composé exo



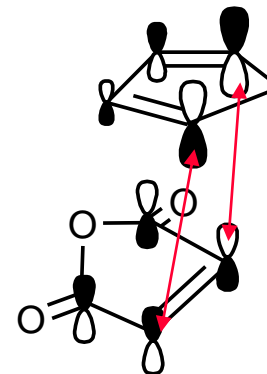
**Composé exo:  
Produit thermodynamique**



2 interactions  
stabilisantes



**Composé endo:  
Produit cinétique**

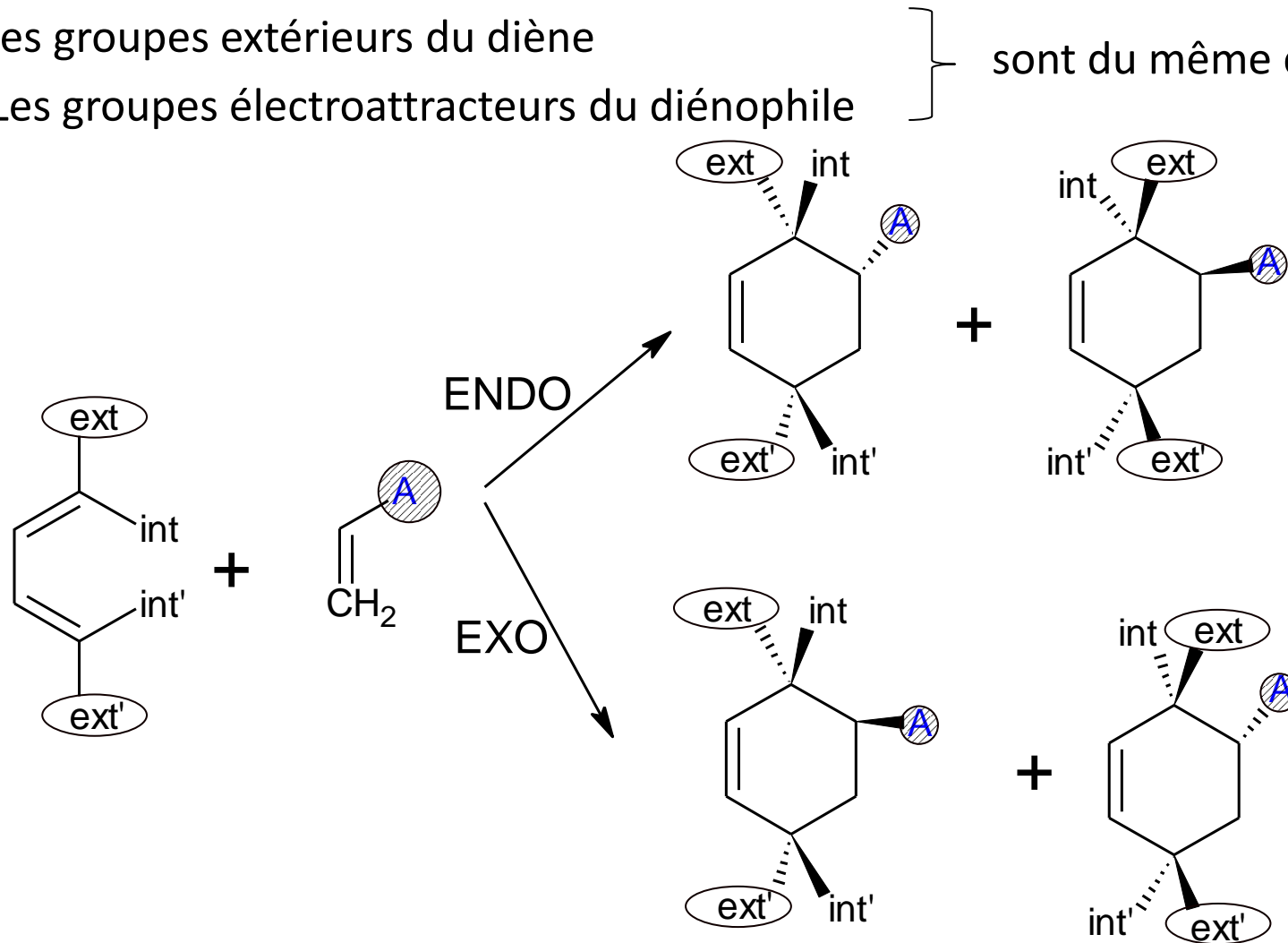


2 interactions  
Stabilisantes

# Règle mnémotechnique pour distinguer les composés endo et exo :

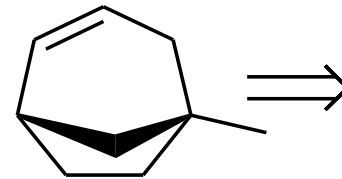
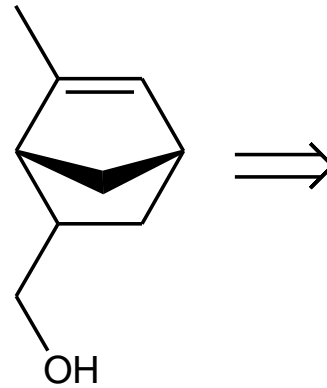
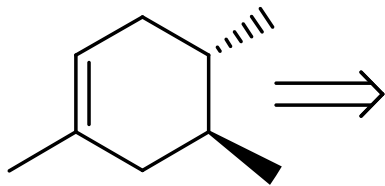
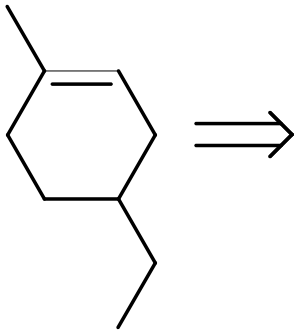
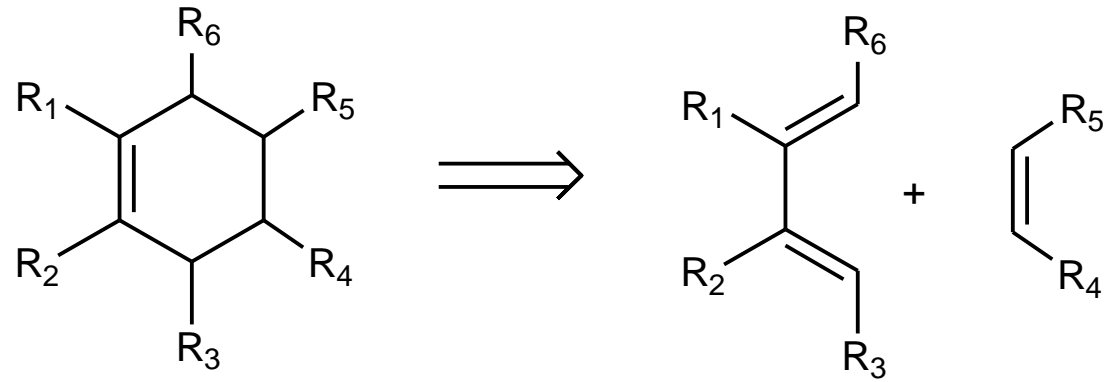
- Endo :

- les groupes extérieurs du diène
  - Les groupes électroattracteurs du diénophile
- } sont du même coté



☞ Pour le démontrer, il faut étudier l'interaction orbitale principale et identifier les interactions secondaires

# VI- rétrosynthèse



# Ce que vous devez savoir ou savoir faire

- bilan, mécanisme
- règle d'Alder : effet des substituants sur la vitesse de réaction
- stéréospecificité de la réaction : SYN-addition
- interaction orbitale principale :  $HO_{\text{truc}}/BV_{\text{machin}}$
- interpréter la régiosélectivité à l'aide du principe de Smax
- stéréosélectivité : approche endo (interactions orbitales secondaires)
- dessiner les produits en 3D
- rétrosynthèse