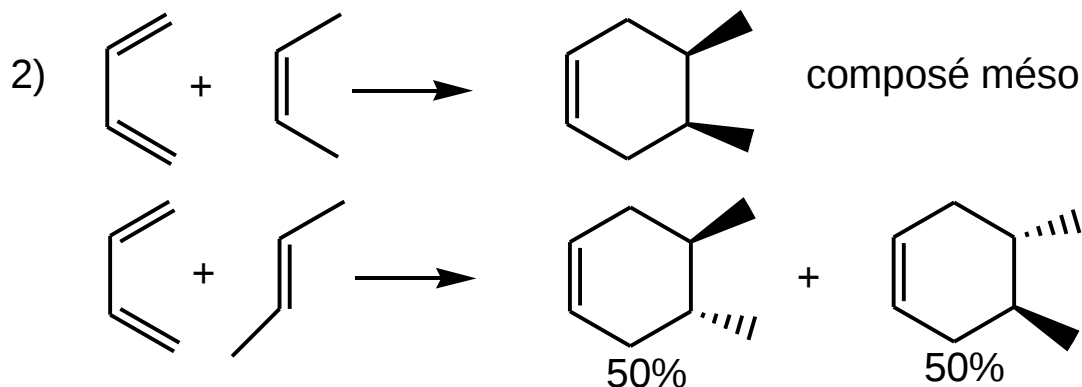
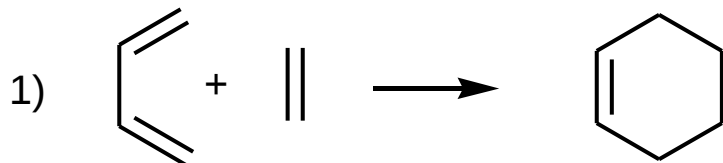
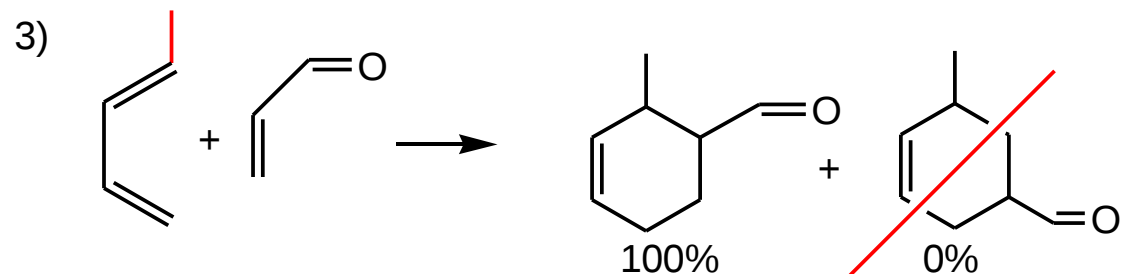


Chap O-1 : Réaction de Diels Alder

I- Bilan, résultats expérimentaux



La réaction est donc



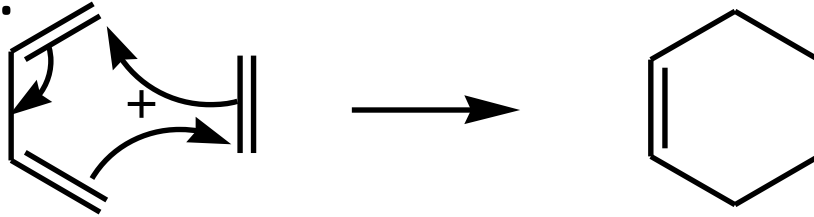
Le réaction est donc

II- Mécanisme dans le cas (1)

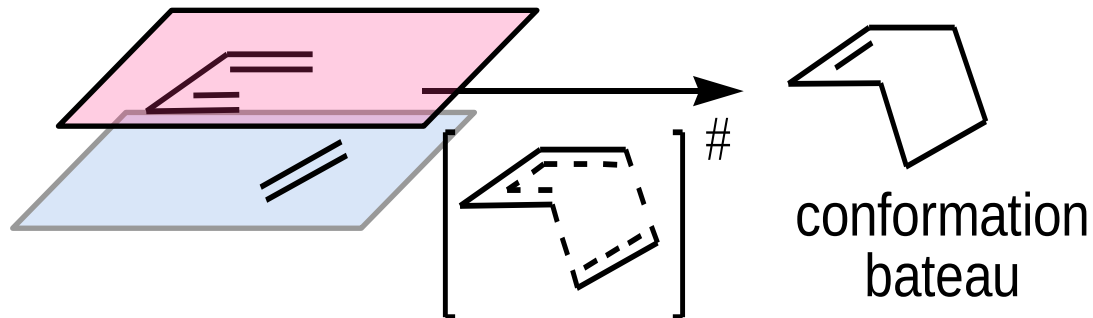
A- Mécanisme

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

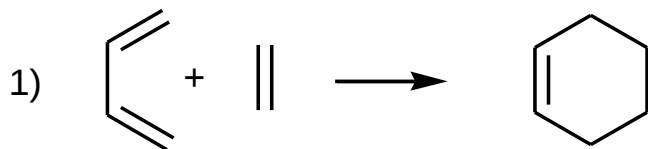
- En 2D :



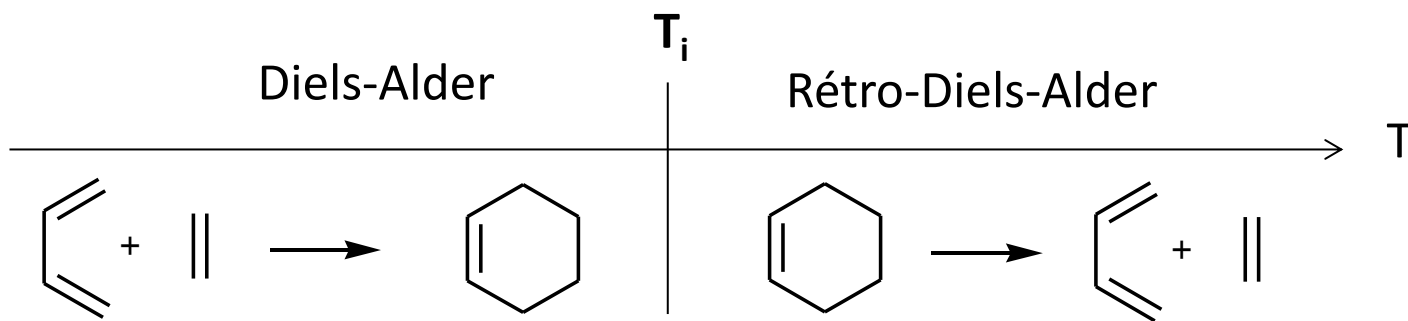
- En 3D :



B- Aspect thermodynamique

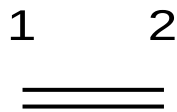


- Cette réaction est **réversible**, dans le sens indirect, on parle de **rétro-Diels Alder**.
- Il existe une température appelée température d'inversion, notée T_i à partir de laquelle la réaction a lieu dans le sens inverse.
 T_i dépend du diène et du diénophile.



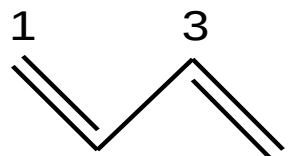
C- Aspect cinétique : contrôle orbitalaire

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



Nbre d'e- π :
 $\Rightarrow$ 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

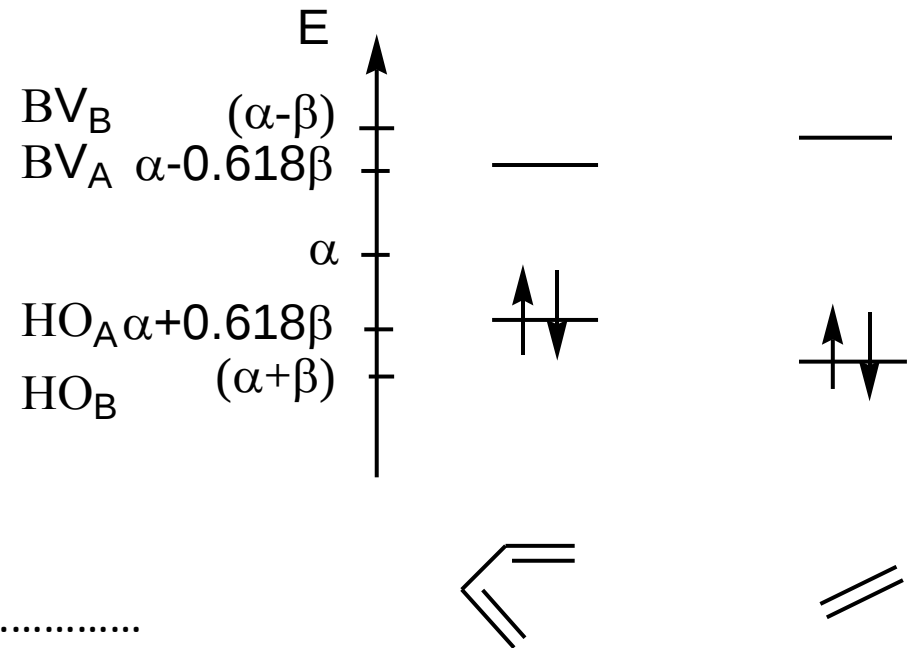


Nbre d'e- π :
 $\Rightarrow$ HO=..... Et BV=

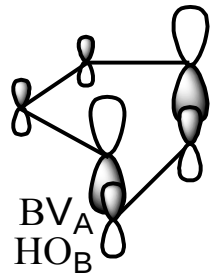
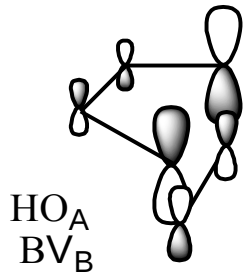
OM n°i	1	2	3	4
Energie E_i	$\alpha+1,618\beta$	$\alpha+0,618\beta$	$\alpha-0,618\beta$	$\alpha-1,618\beta$
$C_{i,1}$	0,37	0,60	0,60	0,37
$C_{i,2}$	0,60	0,37	-0,37	-0,60
$C_{i,3}$	0,60	-0,37	-0,37	0,60
$C_{i,4}$	0,37	-0,60	0,60	-0,37

$C_{i,k}$ 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 :



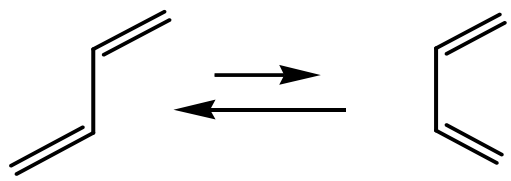
⇒ On parle **d'approche suprafaciale, cad de syn-addition**

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

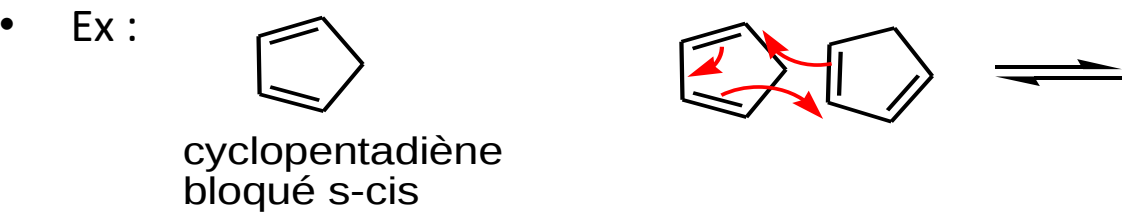
III- Généralisation : nature du diène, nature du diénophile

A- Conformation du diène

- 2 conformations sont possibles pour le diène :



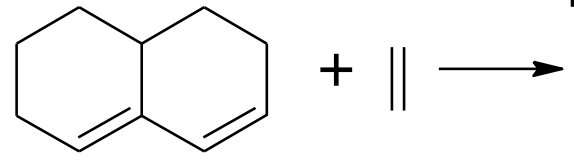
- SEUL LE DIENE s-CIS PERMET LA REACTION DE DA
- De plus l'emploi d'un composé cyclique qui impose une conformation s-cis du diène accroît fortement la cinétique de la réaction.



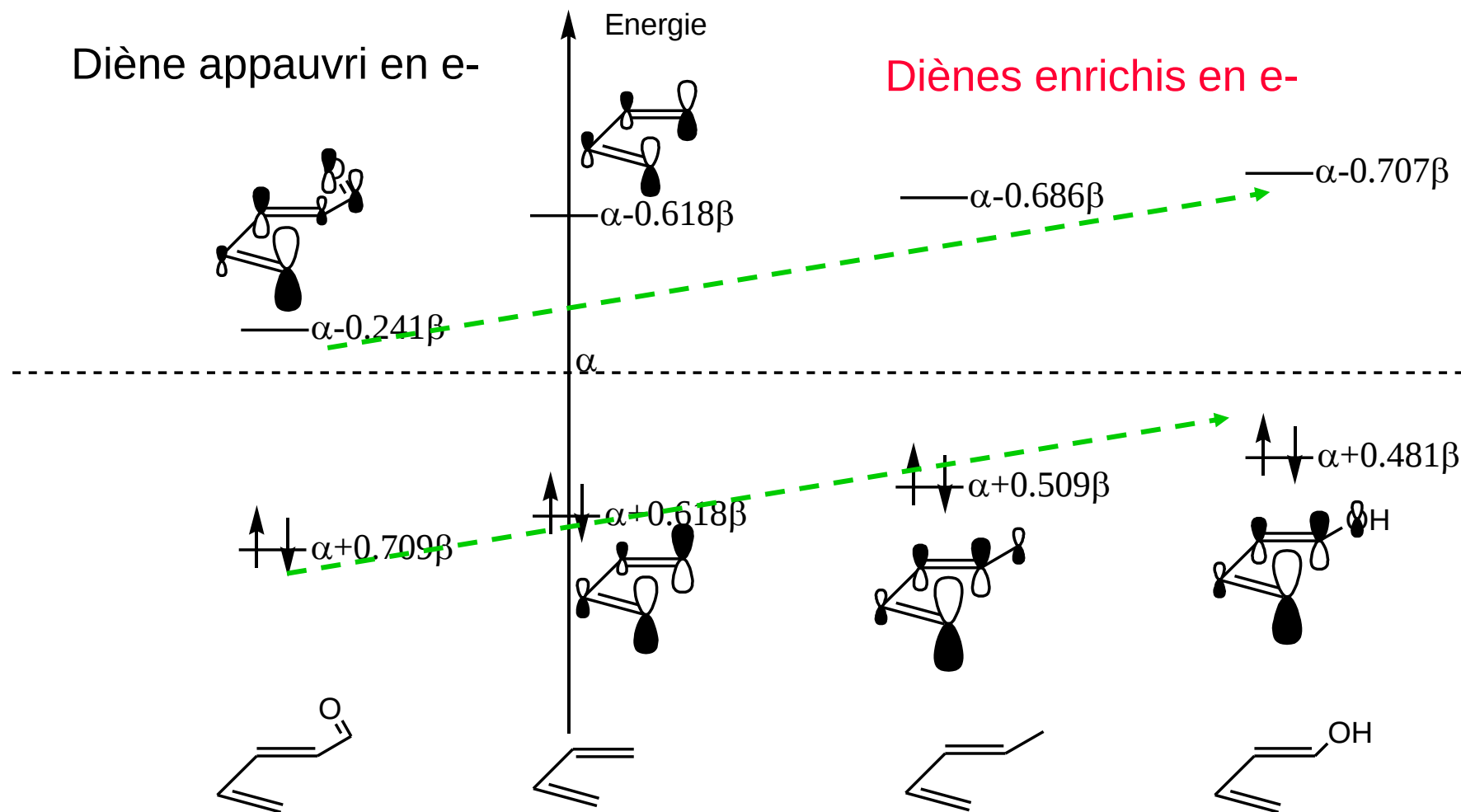
faut donc impérativement effectuer une distillation du cyclopentadiène, ce qui permet :

—
—

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



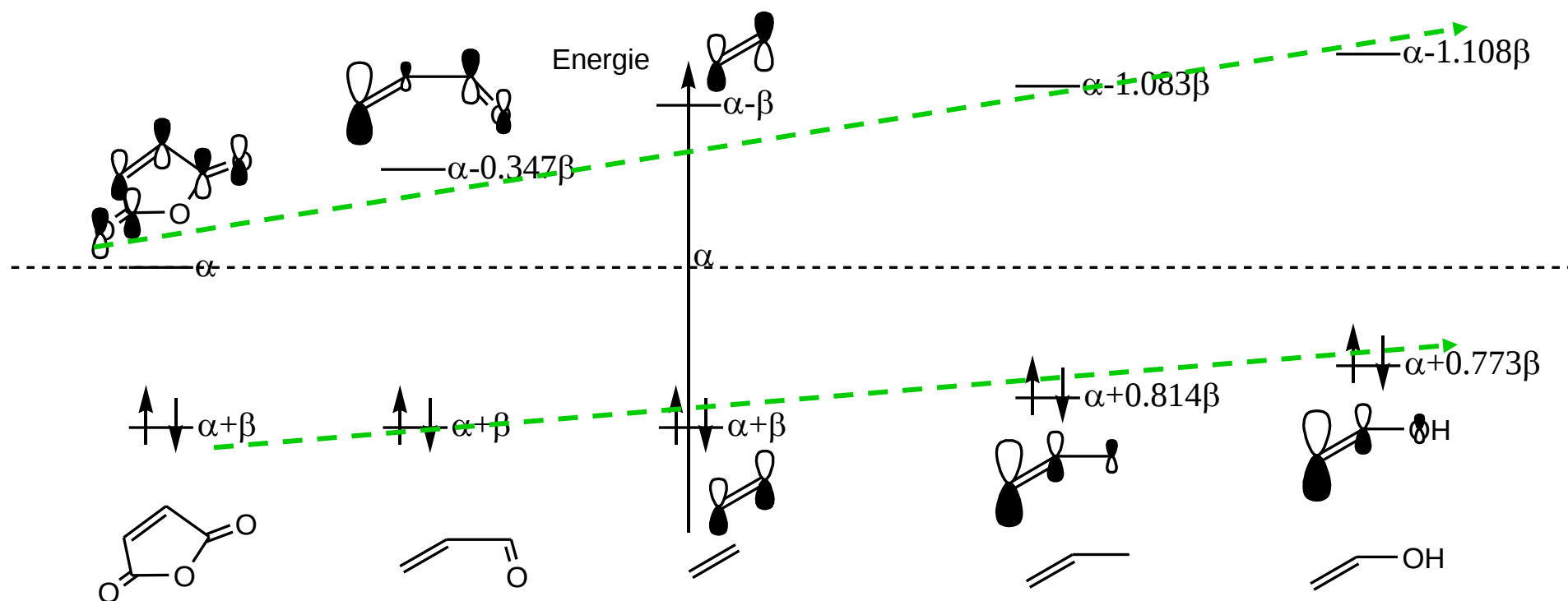
B- Nature du diène et du diénophile: règle d'Alder



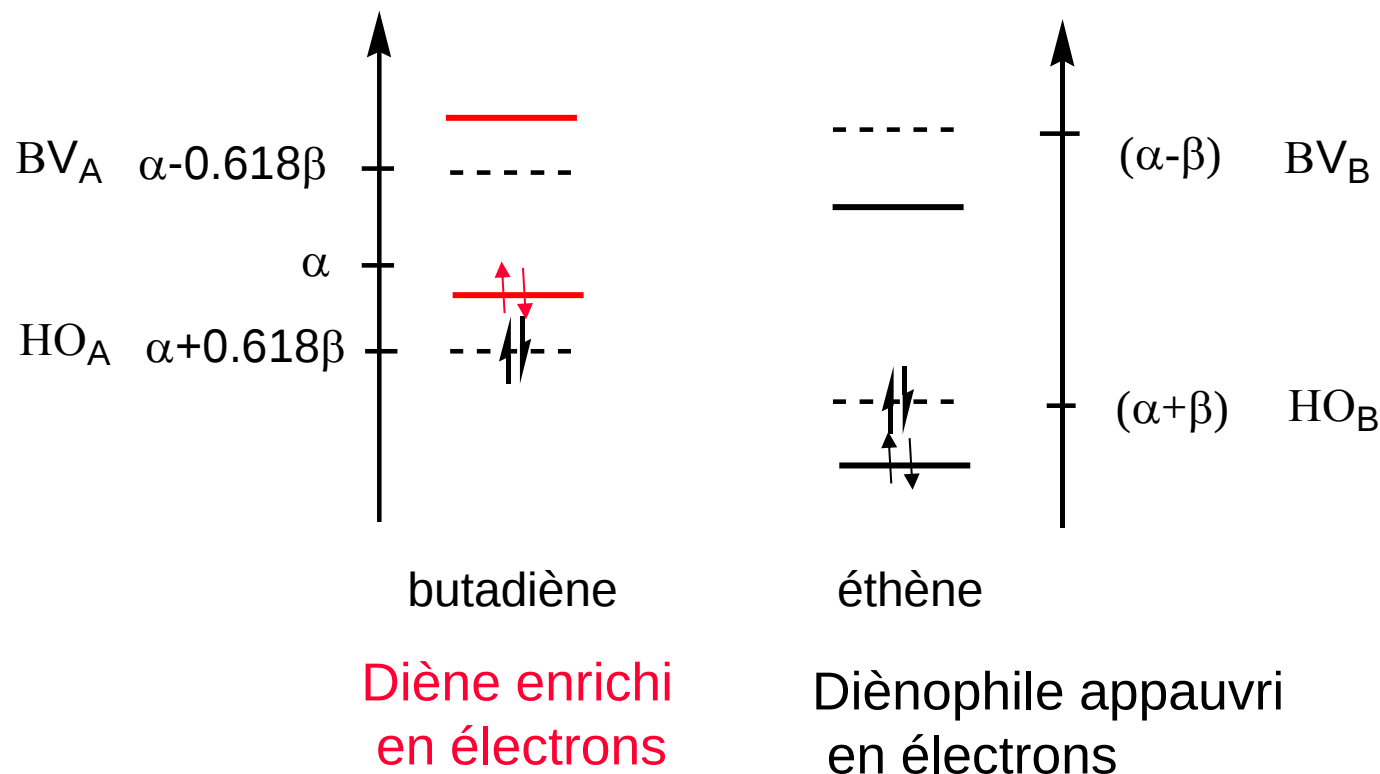
Plus un diène est enrichi en électrons, plus ses OF sont en énergie

Diénophiles appauvris en e-

Diénophiles enrichis en e-



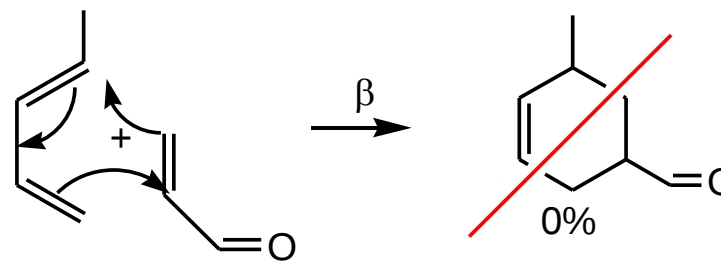
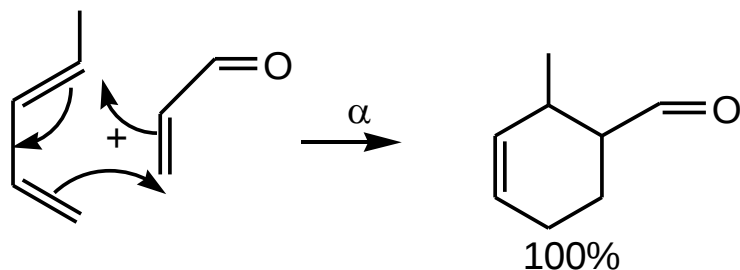
Plus un diénophile est enrichi en électrons, plus ses OF sont en énergie



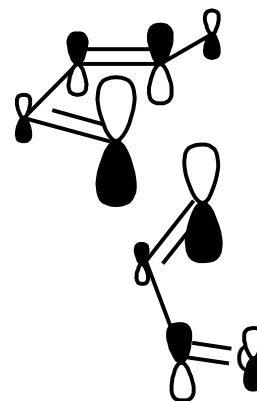
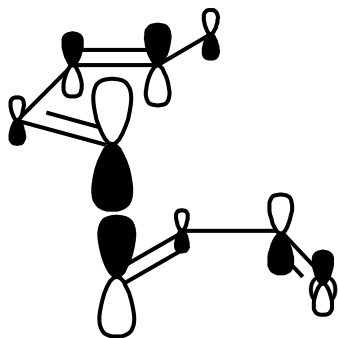
Règle d'Alder : la vitesse augmente si le diène est enrichi en électrons (substituant +M ou +I) et le diénophile appauvri en électrons (substituant -M ou -I) (et réciproquement).

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 $Bv_{\text{diène}}/HO_{\text{diénophile}}$.

IV- Régiosélectivité



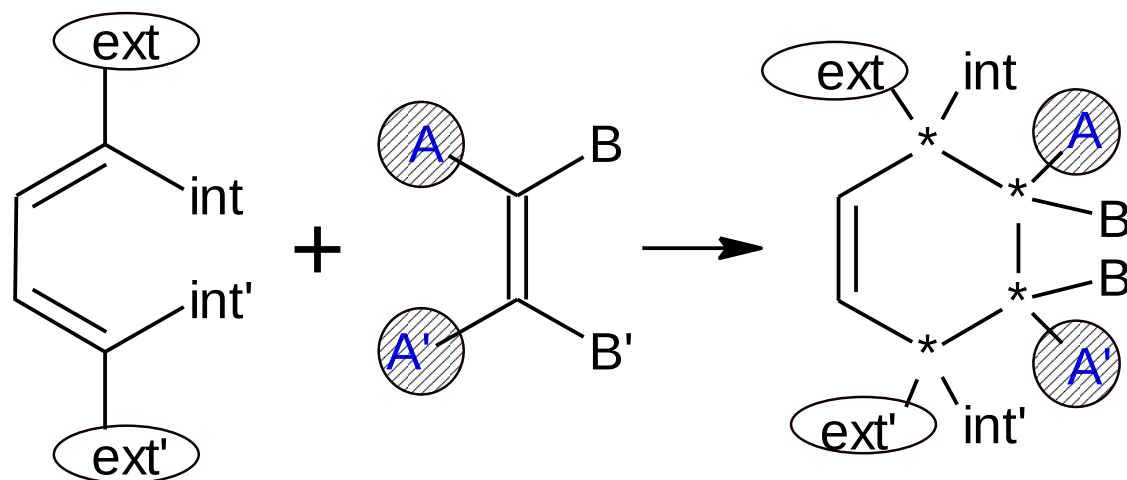
Règle d'Alder : interaction prépondérante HO/BV



👉 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.

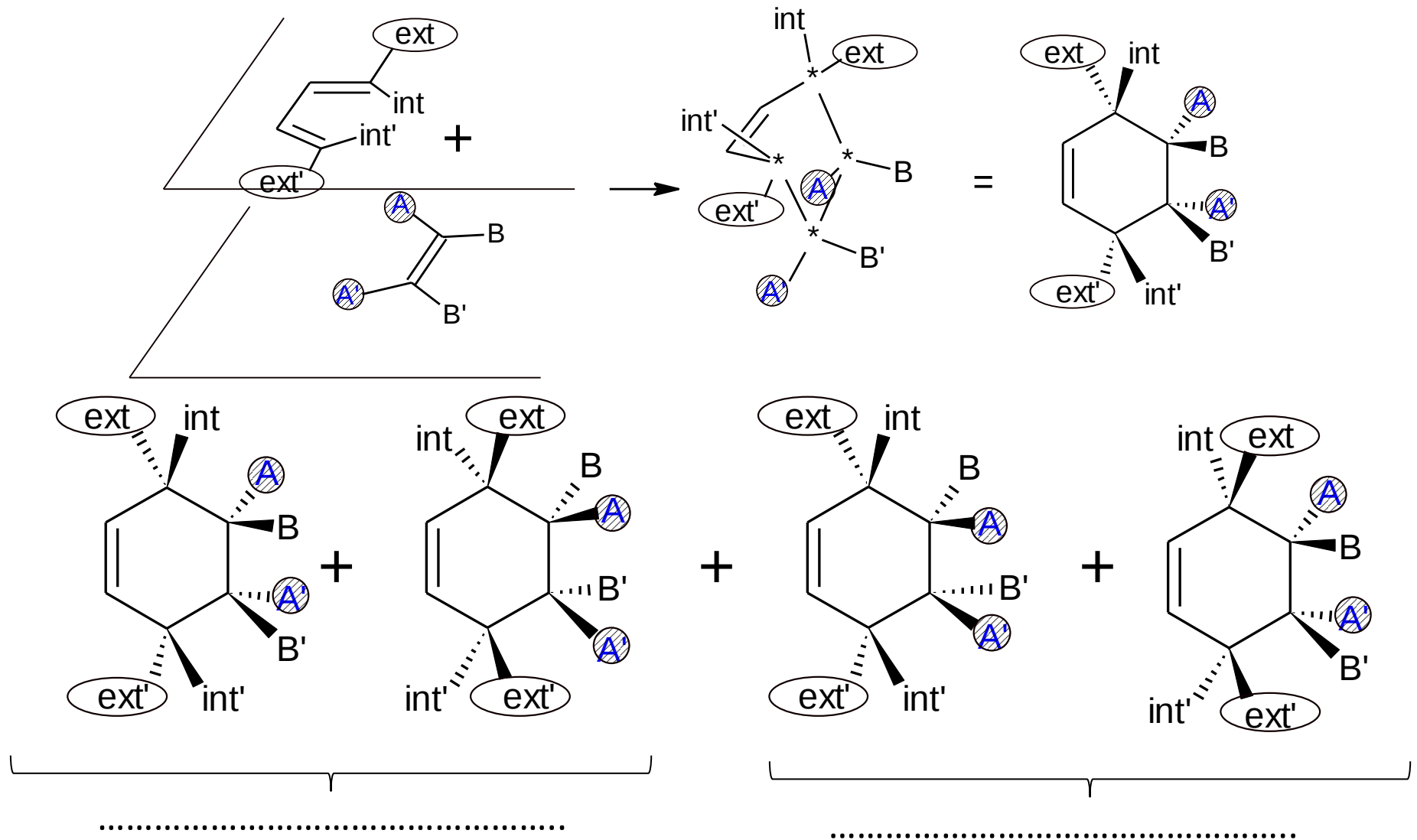
A- position du pb



Formation de 4 C*

Soit formation de= stéréoisomères différents
= couples d'énantiomères

B- Diastéréospécificité : syn-addition



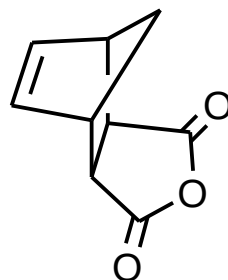
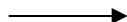
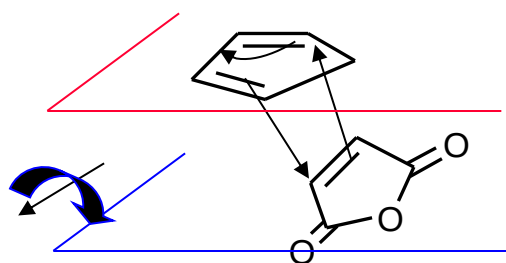
Les positions respectives sont CONSERVEES !

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

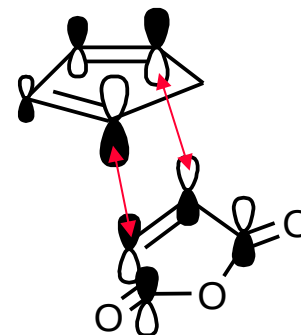
C- Diastéréosélectivité: règle endo

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

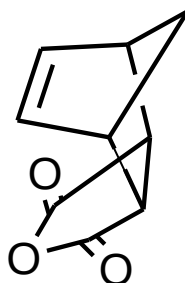
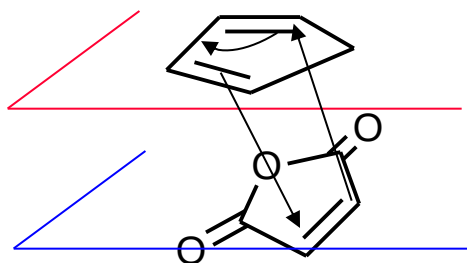
- **cinétiquement: le composé endo**
- **thermodynamiquement: le composé exo**



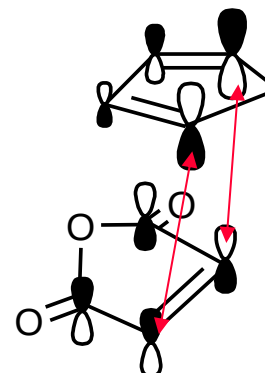
**Composé exo:
Produit thermodynamique**



2 interactions
stabilisantes



**Composé endo:
Produit cinétique**

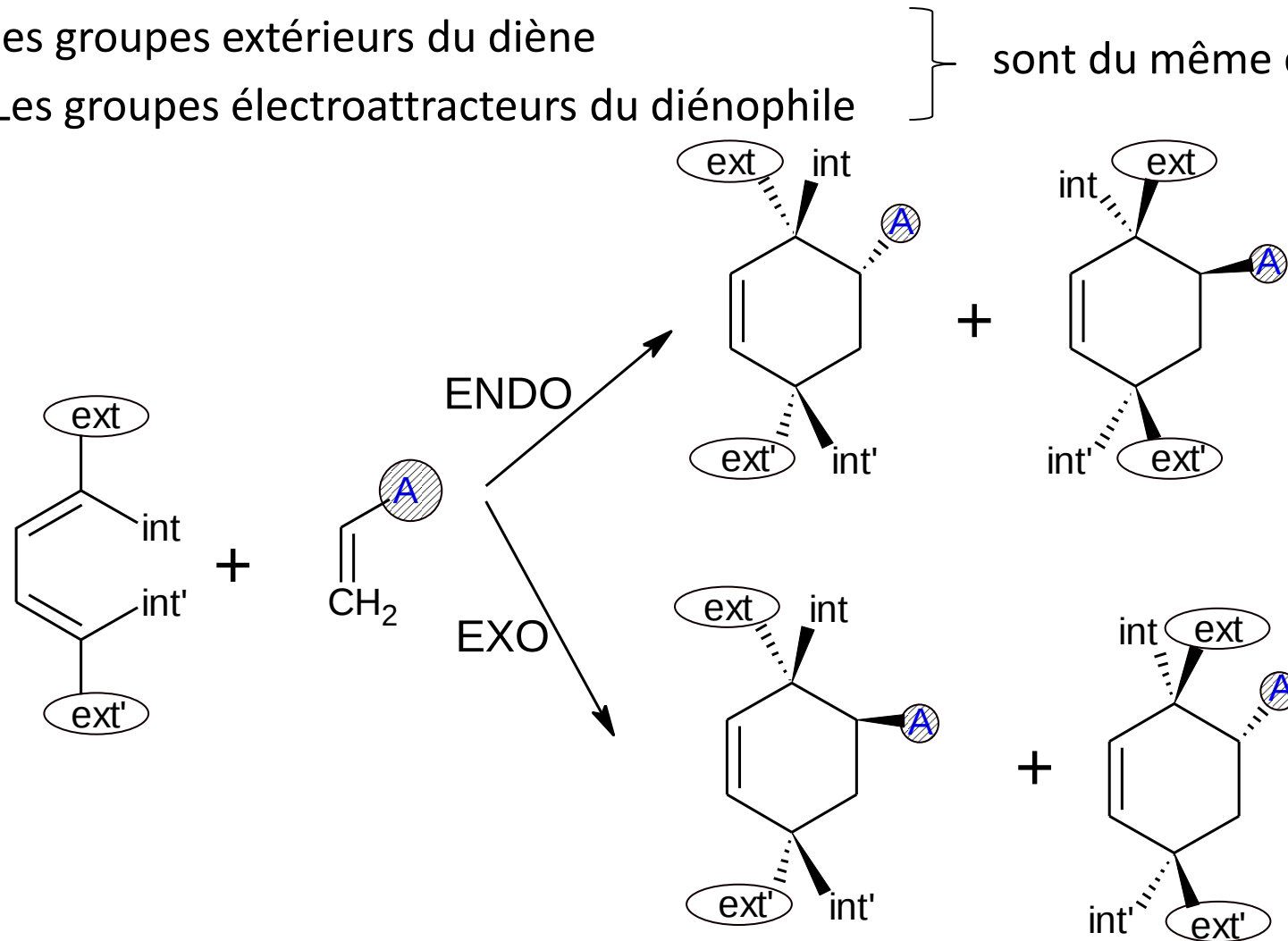


2 interactions
Stabilisantes

Règle mnémotechnique pour distinguer les composés endo et exo :

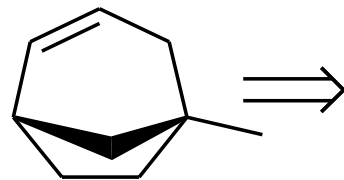
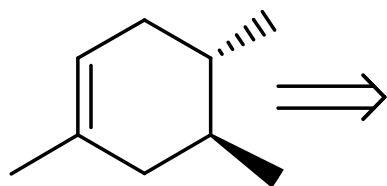
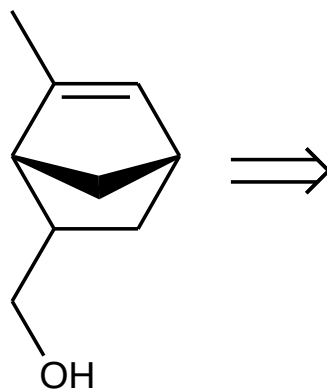
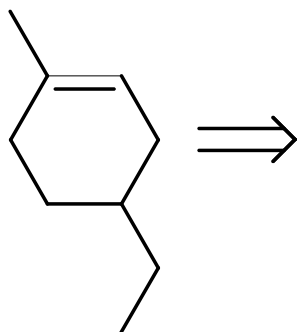
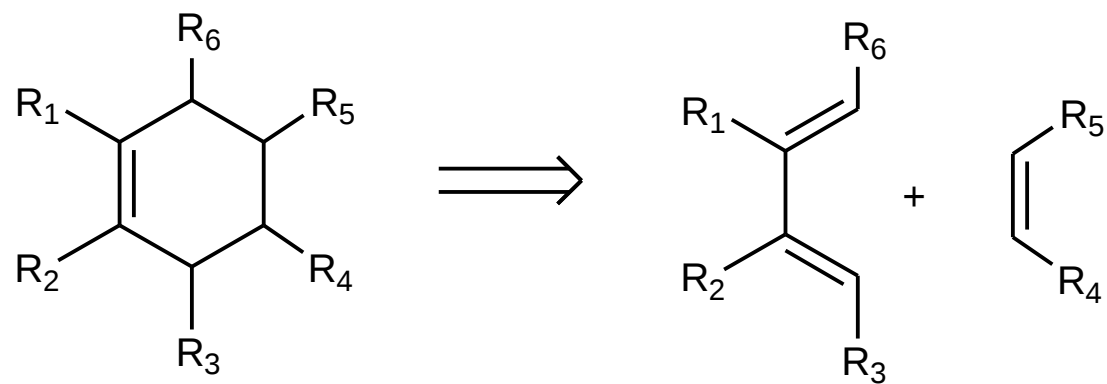
- Endo :

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



☞ 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 : $\text{HO}_{\text{truc}}/\text{BV}_{\text{machin}}$
- interpreter la régiosélectivité à l'aide du principe de Smax
- stéréosélectivité : approche endo (interactions orbitales secondaires)
- dessiner les produits en 3D
- rétrosynthèse