

Chimie organique

Chapitre 4 : Réaction de Diels-Alder

Introduction

La réaction de Diels-Alder conduit à la formation d'un cycle par réaction d'un diène, composé comportant le motif $C=C-C=C$, avec un diénophile, composé possédant une double liaison $C=C$ convenablement activée.

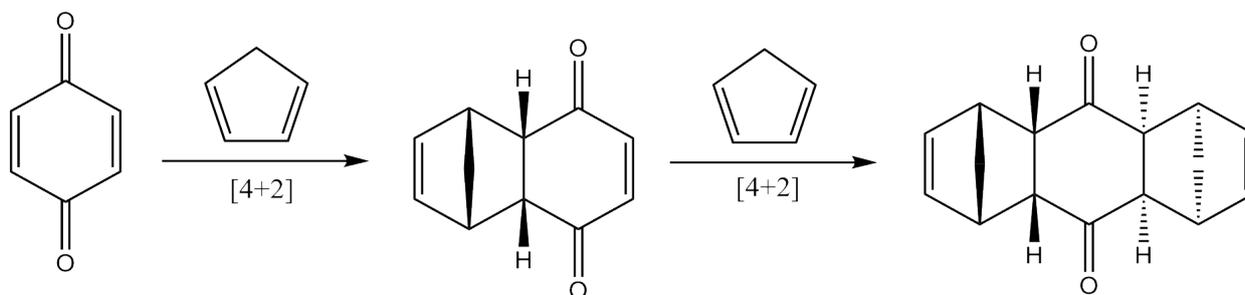
Elle reste une des très grandes méthodes générales de synthèse organique, très souvent utilisée dans la synthèse de produits naturels à structure complexe telles la cantharidine, la réserpine ou la morphine.

Diels et Alder ont reçu conjointement en 1950 le prix Nobel de chimie.

I) La réaction de Diels-Alder

1) Historique

Réaction découverte et décrite entre 1928 et 1937 :



2) Mécanisme

Mécanisme concerté à six centres :

3) Caractéristiques de la réaction

Conformation du diène : (s)-cis

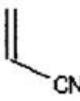
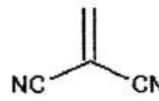
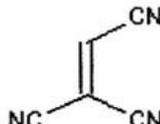
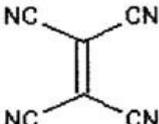
Réaction réversible

4) Influence des substituants. Règle d'Alder

La réaction s'effectue plus facilement avec :

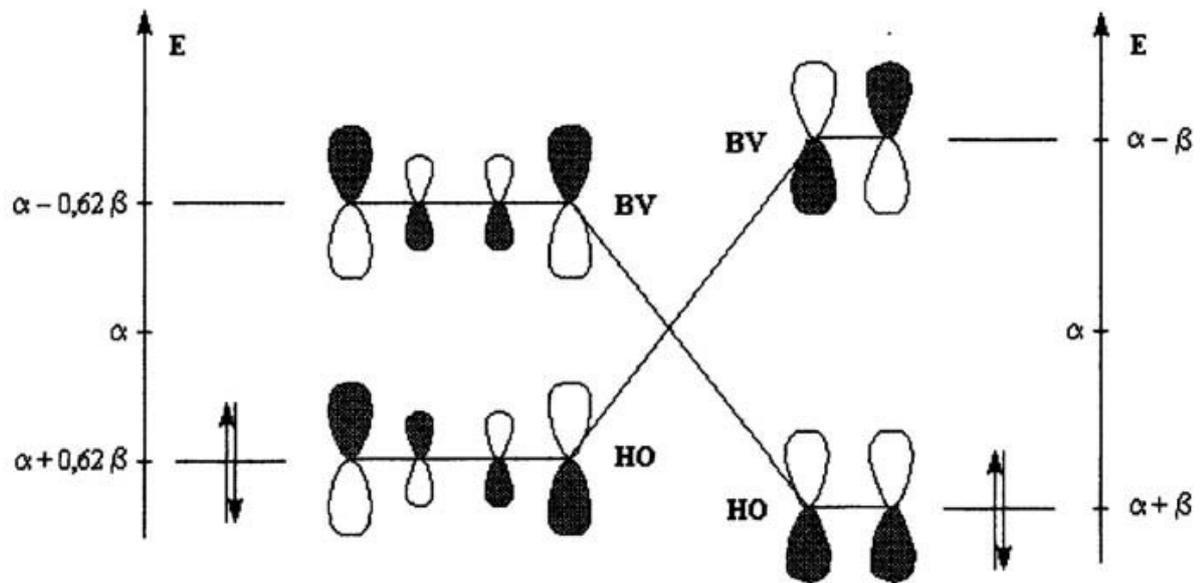
- un diène riche en électrons (substitués par des groupes donneurs)
- un diénophile appauvri en électrons (substitués par des groupes attracteurs)

Exemple :

Diénophile				
k	1	$45,5 \times 10^3$	$48,0 \times 10^4$	$43,0 \times 10^6$

II) Interprétation par la méthode des orbitales frontières

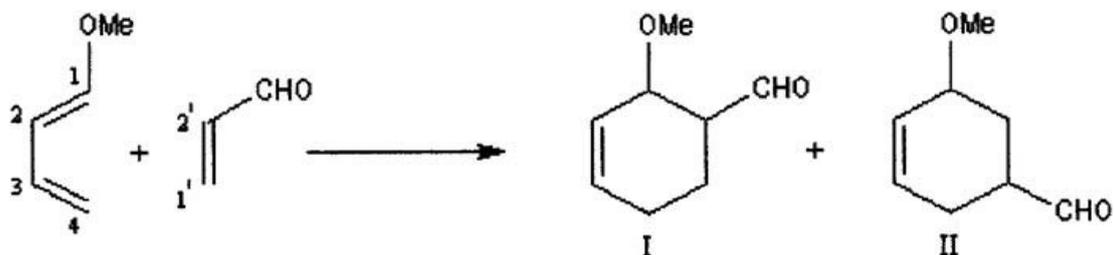
1) Réaction entre le butadiène et l'éthylène



2) Régiosélectivité

La réaction la plus favorable correspond à l'interaction des atomes ayant les plus gros coefficients de la HO et de la BV.

Exemple :

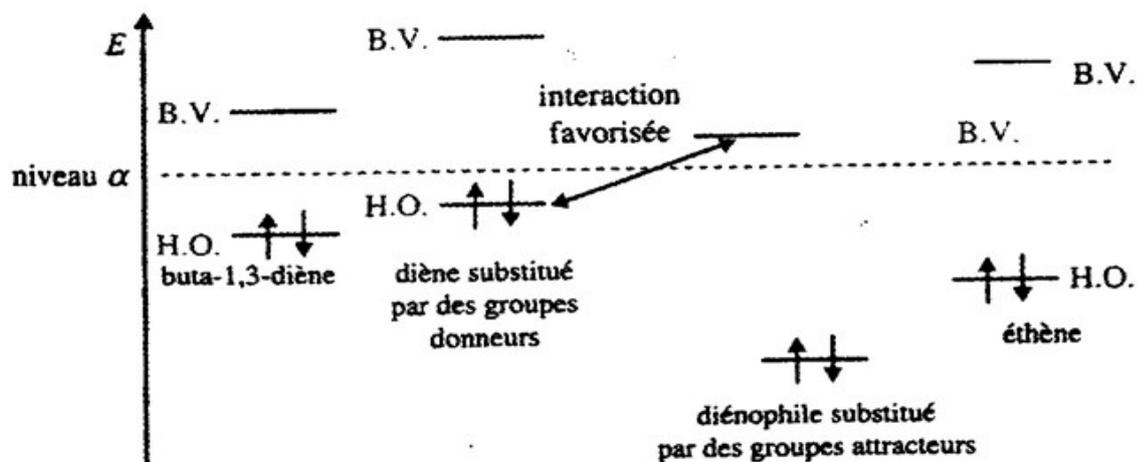


Energie	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
$E_{HO} = \alpha + 0,46\beta$	0,50	0,47	-0,28	-0,60
$E_{BV} = \alpha - 0,71\beta$	0,61	-0,29	-0,41	0,58

Energie	C' ₁	C' ₂
$E_{HO} = \alpha + \beta$	-0,58	-0,58
$E_{BV} = \alpha - 0,35\beta$	-0,66	0,26

3) Interprétation de la règle d'Alder

La présence de groupes donneurs d'électrons relève le niveau d'énergie de la HO du système diénique et la présence de groupes attracteurs diminue le niveau d'énergie de la BV du diénophile :



4) Stéréochimie de la réaction

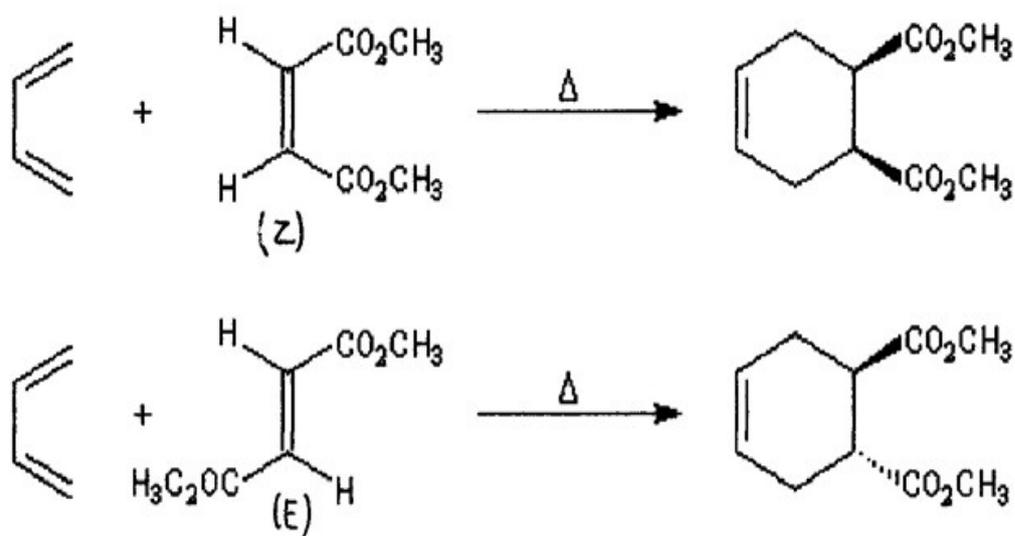
La réaction est **stéréospécifique**.

Approche des réactifs selon deux plans parallèles :



<https://www.youtube.com/watch?v=LtpUgjJ5wj4>

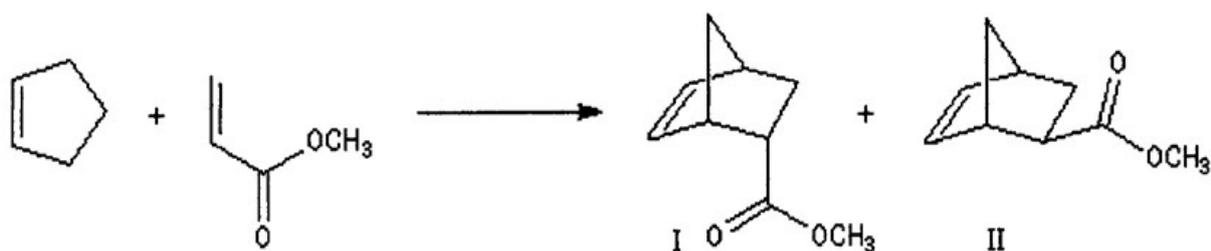
On a **conservation des positions relatives des substituants** au cours de la réaction de Diels-Alder.



5) Compétition exo-endo

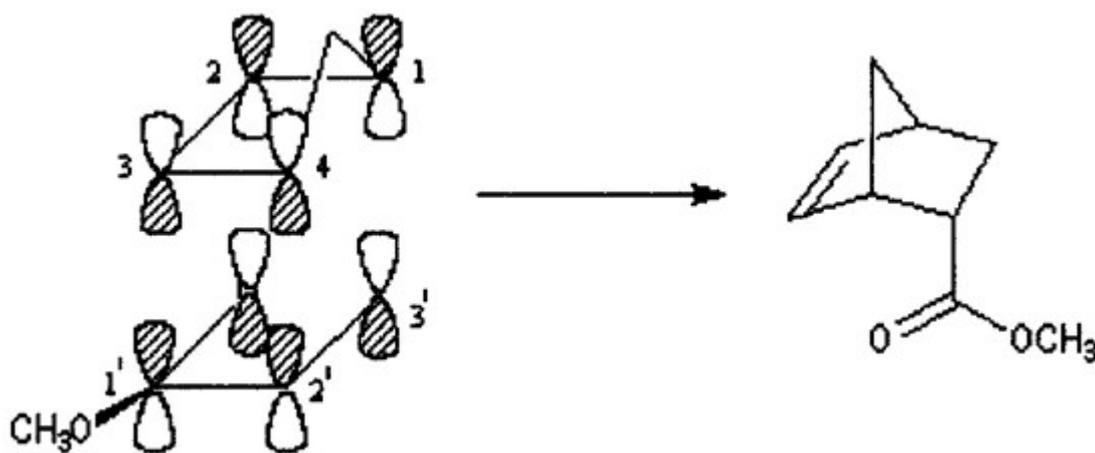
La réaction de Diels-Alder entre un diène cyclique et un diénophile conduit à la formation d'un **bicycle**. Deux diastéréoisomères peuvent alors se former : les produits **endo** et **exo**.

Sous **contrôle cinétique**, le stéréoisomère **endo** est favorisé.



Composé	<i>endo</i>	<i>exo</i>
Pourcentage	78	22

L'intermédiaire endo est favorisé car l'état de transition formé est le plus stable → existence d'interactions secondaires stabilisantes :



Remarque : Sous contrôle thermodynamique, on forme le produit exo