

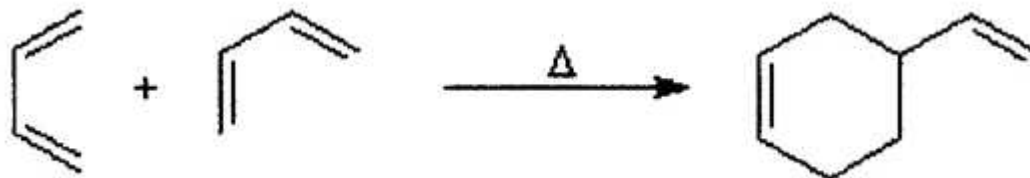
# Chimie organique

## Chapitre 2 : Création de liaison C-C - Réaction de Diels-Alder

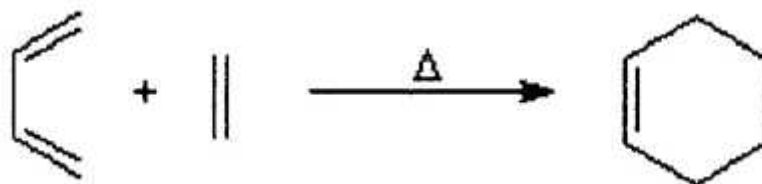
### I ) La réaction de Diels-Alder

#### 1 ) Historique

• Flacon de butadiène :

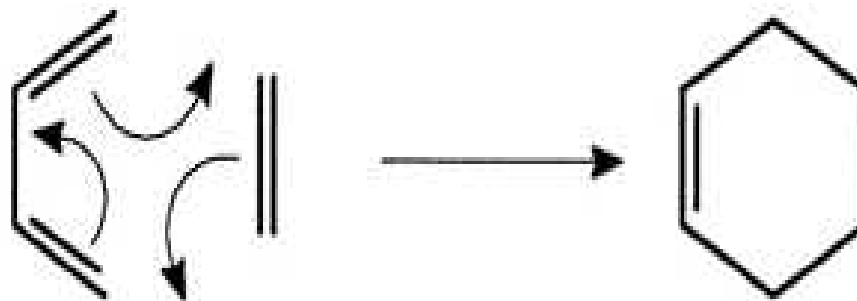
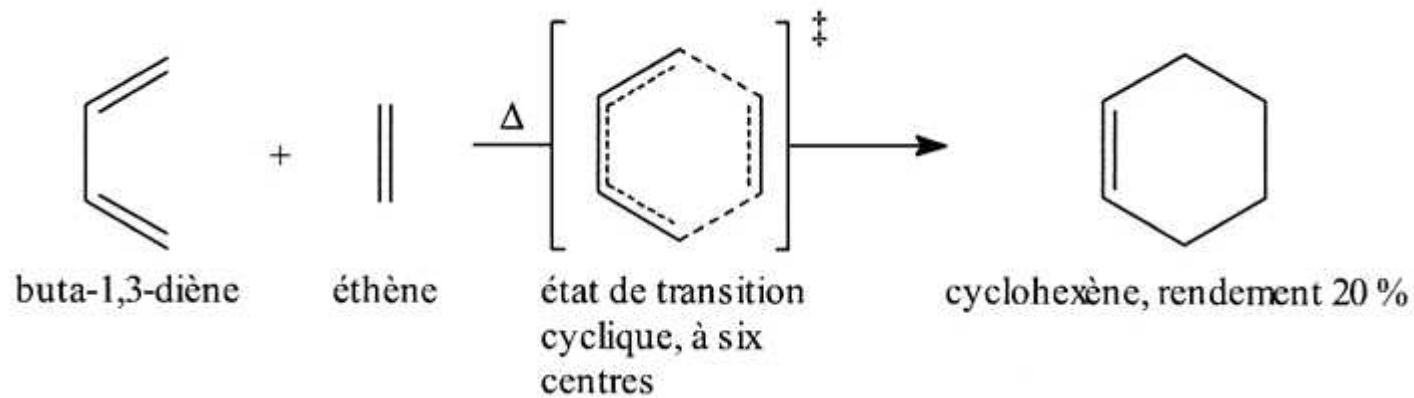


• Mélange de deux alcènes :



## 2 ) Mécanisme

Mécanisme synchrone et concerté à six centres :



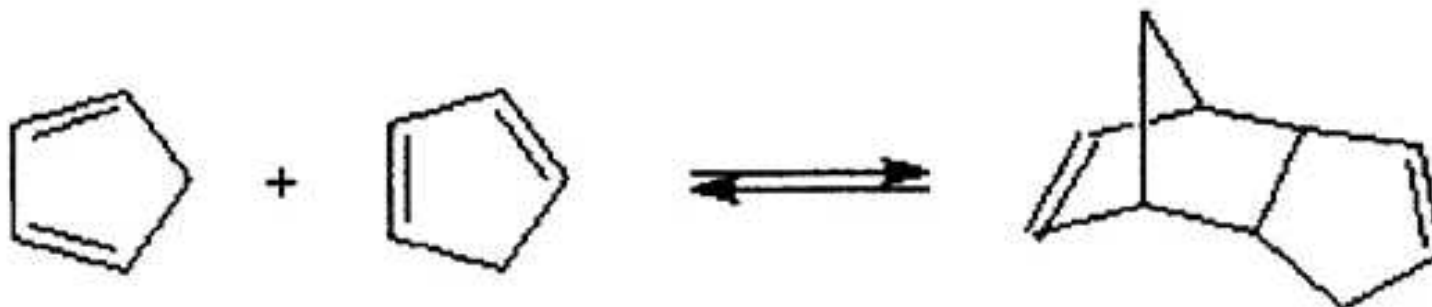
### 3 ) Caractéristiques de la réaction

- Conformation du diène : **(s)-cis**



- Réaction **renversible**

**Ex :**

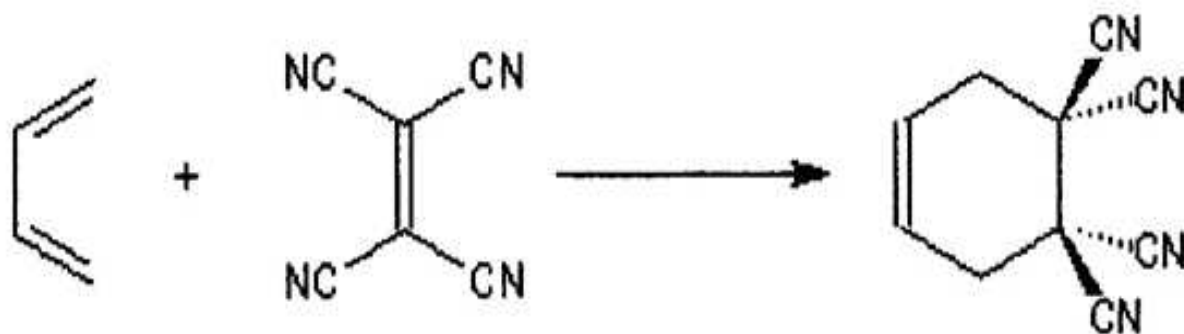


## 4 ) Influence des substituants. Règle d'Alder

La réaction s'effectue plus facilement avec :

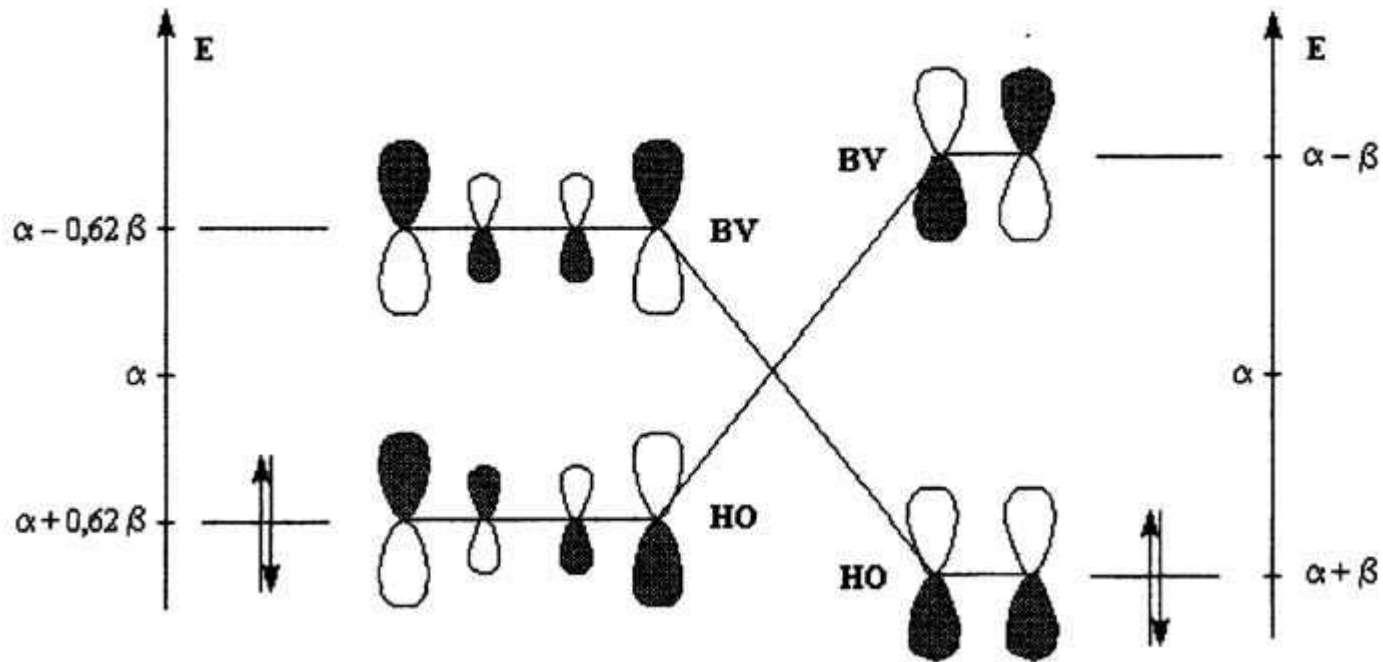
- **un diène riche en électrons** (substitués par des groupes donneurs)
- **un diénophile appauvri en électrons** (substitués par des groupes attracteurs)

Exemple :



## II ) Interprétation par la méthode des orbitales frontières

### 1 ) Réaction entre le butadiène et l'éthylène

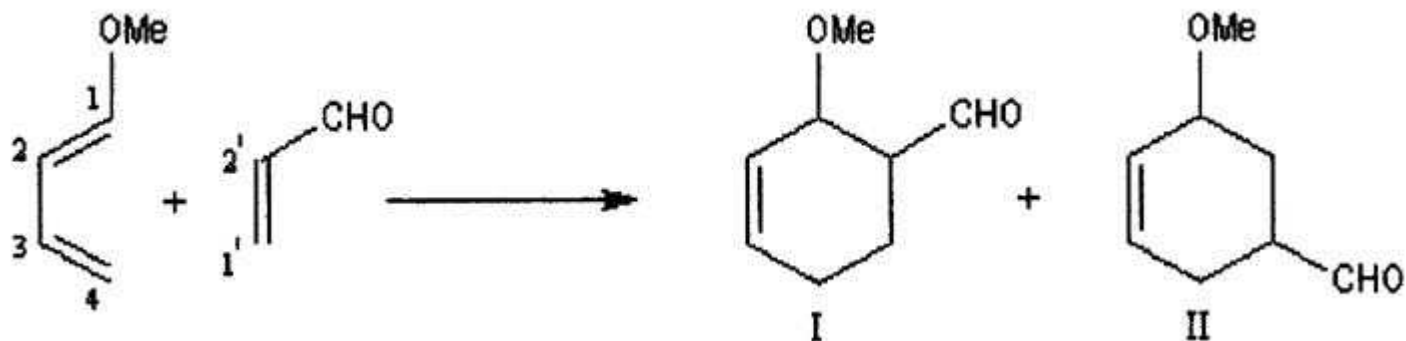


Diène et diénophile ?

## 2 ) Régiosélectivité

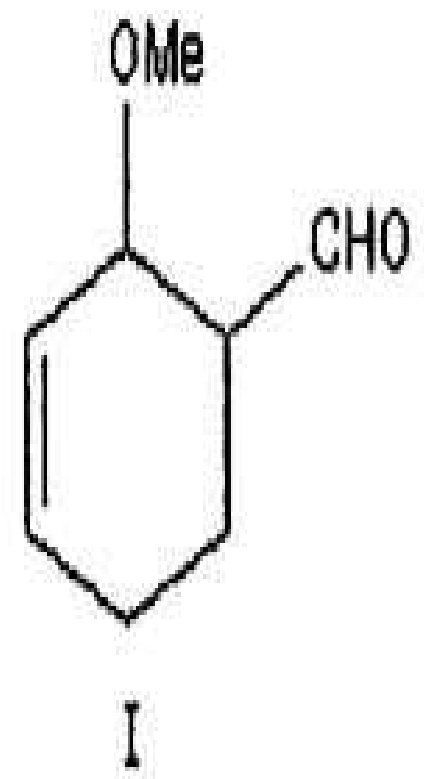
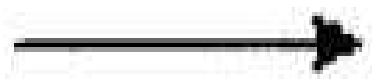
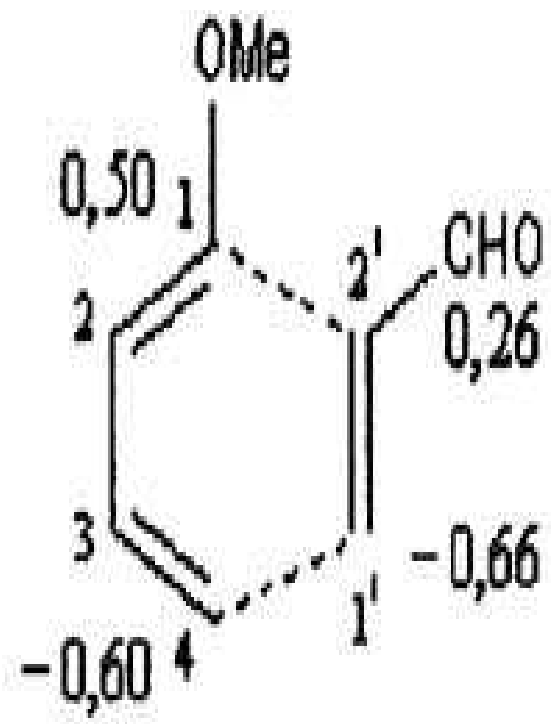
La réaction la plus favorable correspond à l'interaction des atomes ayant **les plus gros coefficients de la HO et de la BV**.

Ex :



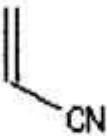
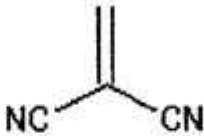
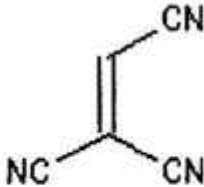
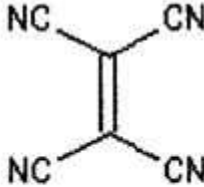
Energie	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
$E_{HO} = \alpha + 0,46\beta$	0,50	0,47	-0,28	-0,60
$E_{BV} = \alpha - 0,71\beta$	0,61	-0,29	-0,41	0,58

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

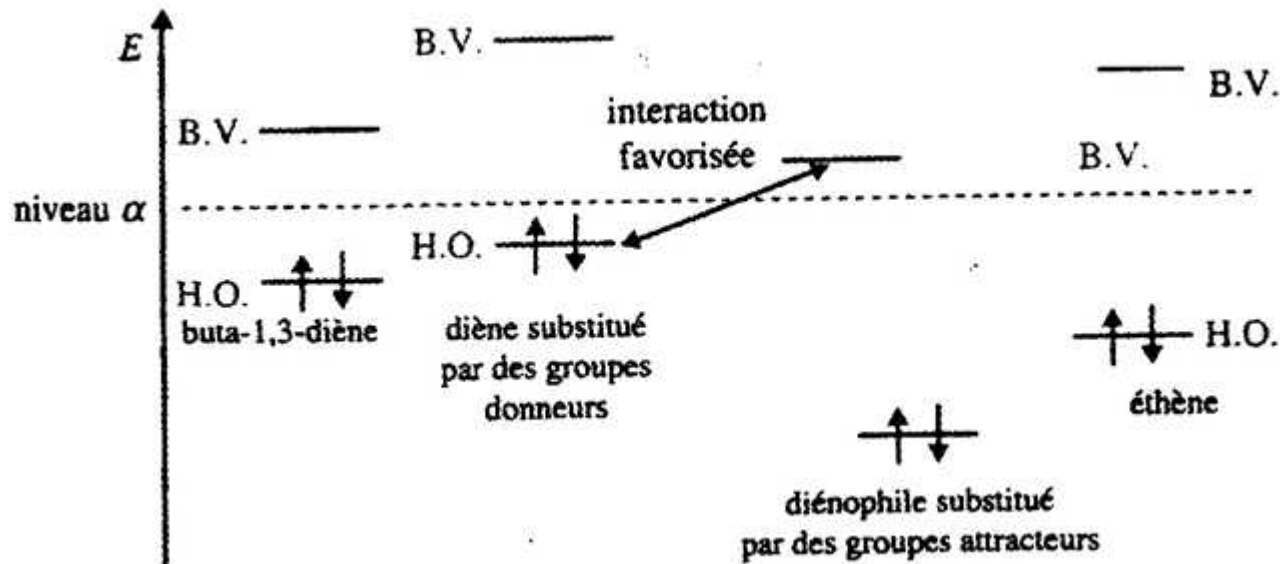


Diénophile				
k	1	$45,5 \times 10^3$	$48,0 \times 10^4$	$43,0 \times 10^6$

→ la cinétique est meilleure si le **diénophile est appauvri en électrons**.



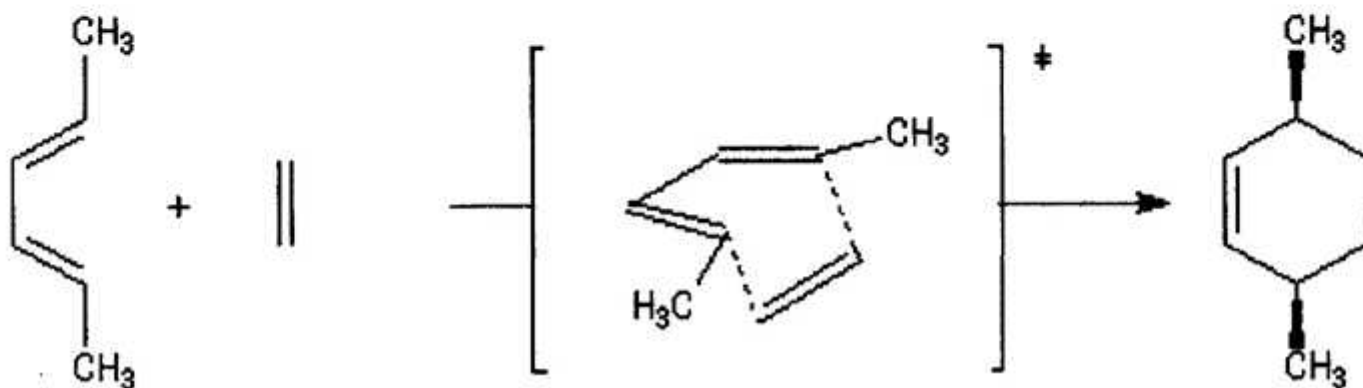
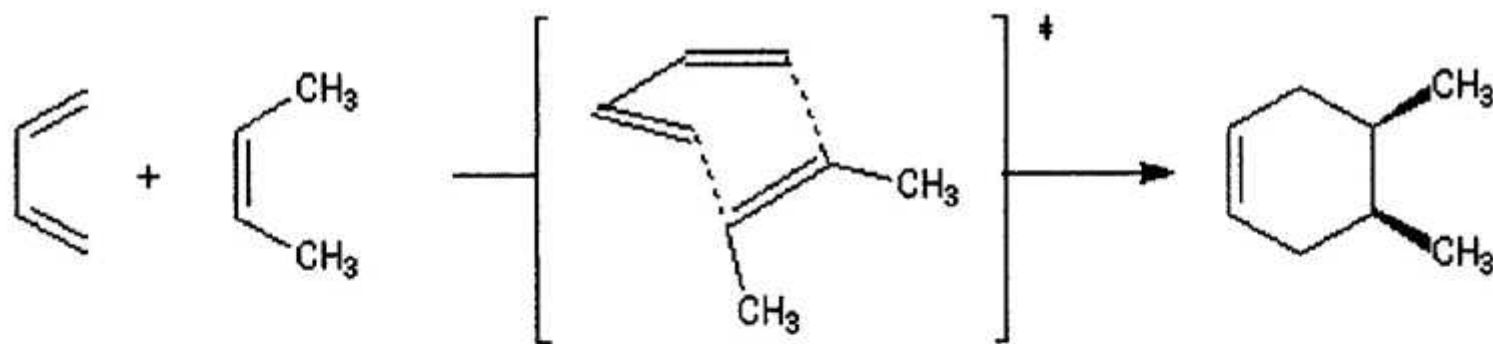
La présence de groupes donneurs d'électrons **relève le niveau d'énergie de la HO** du système diénique et la présence de groupes attracteurs **diminue le niveau d'énergie de la BV** du diénophile :



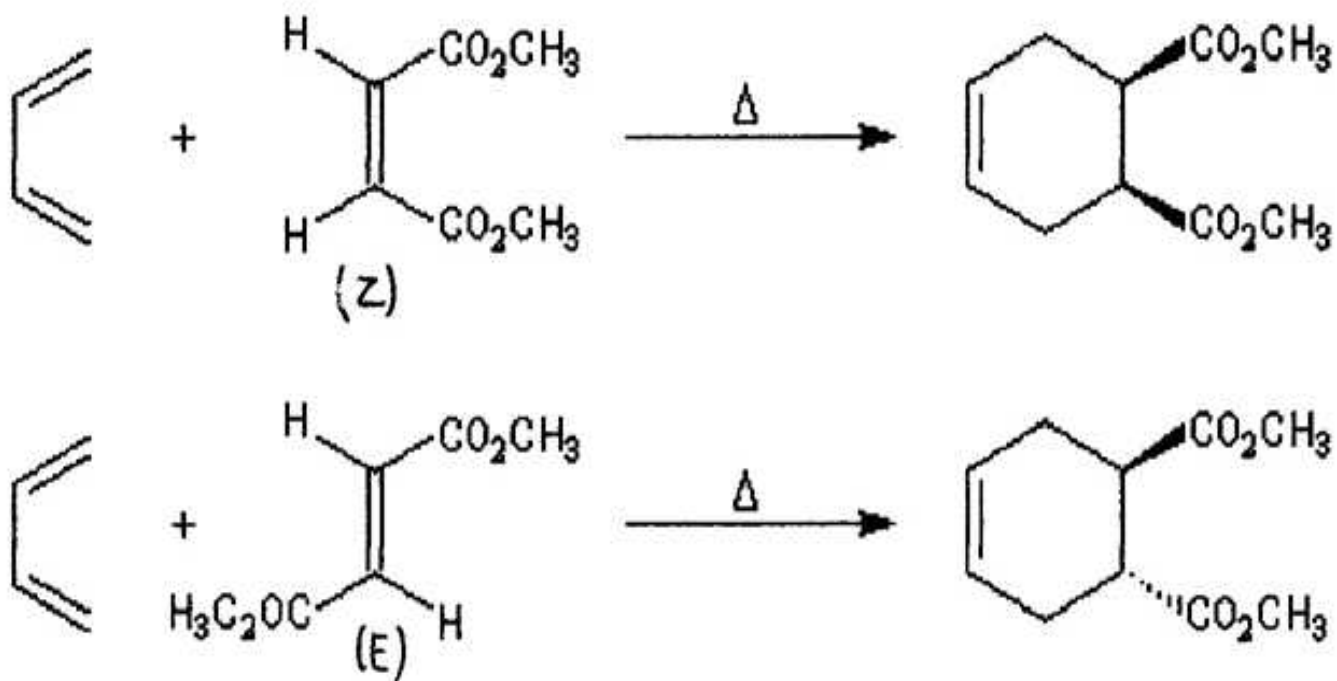
## 4 ) Stéréochimie de la réaction

Réaction **stéréospécifique**.

Approche des réactifs selon **deux plans parallèles** :



→ conservation des positions relatives des substituants :

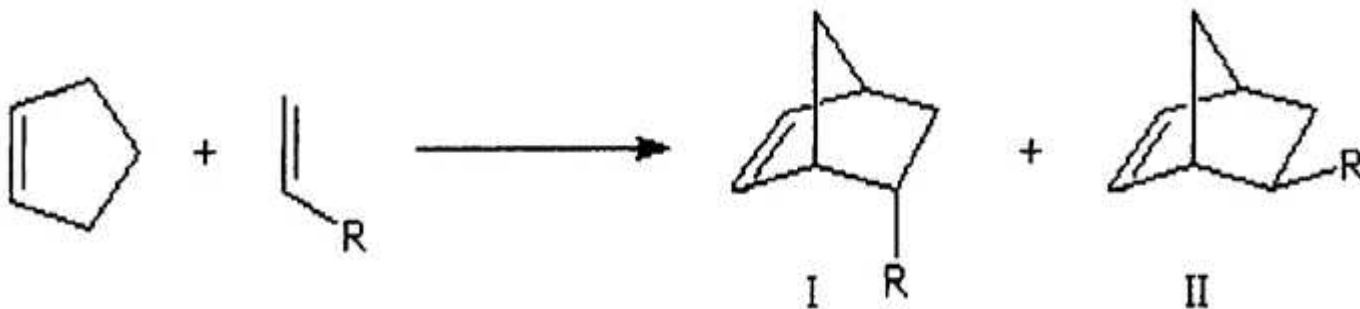


## 5 ) Compétition exo-endo

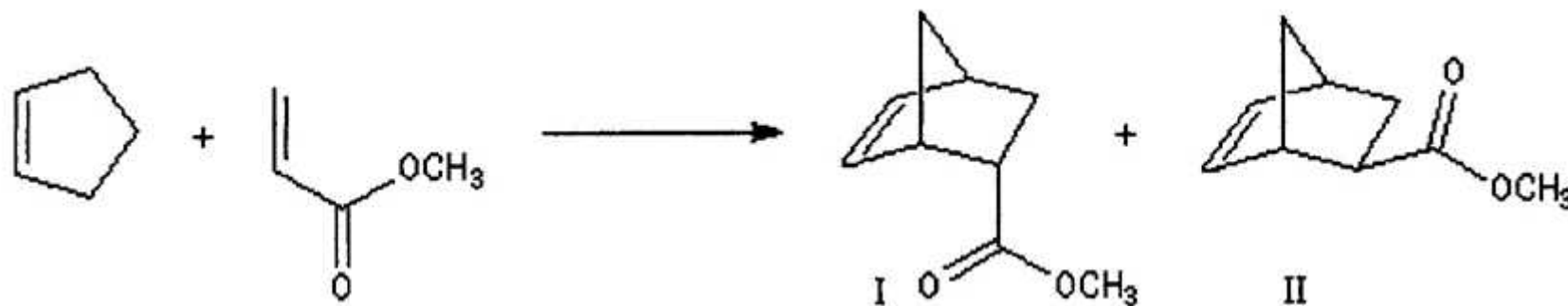
Réaction de Diels-Alder entre un diène cyclique et un diénophile  $\rightarrow$  bicyclic.

Deux diastéréoisomères peuvent se former : les produits **endo et exo**.

**IUPAC** : If the group is orientated towards the highest numbered bridge it is given the description exo; if it is orientated away from the highest numbered bridge it is given the description endo

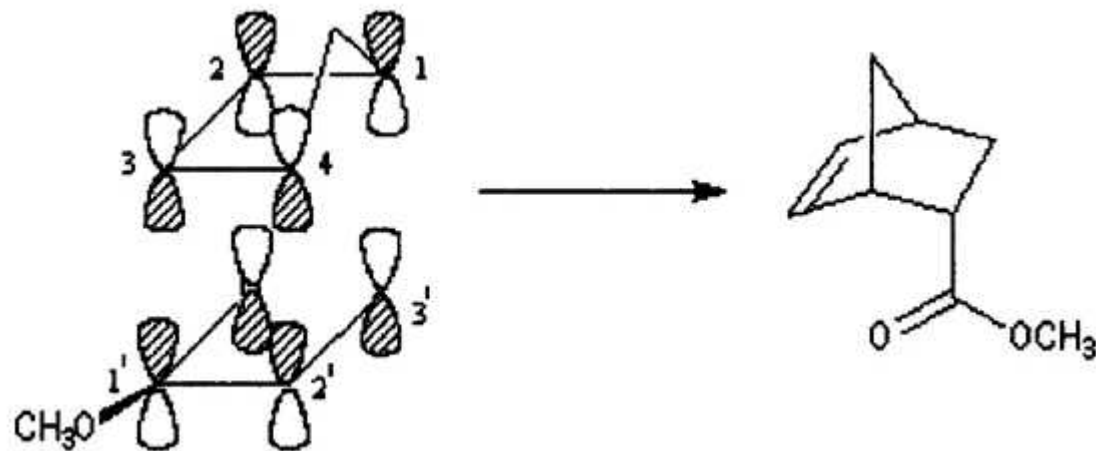


Sous contrôle cinétique, le **stéréoisomère endo** est favorisé :



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 :



Sous contrôle thermodynamique → on forme le produit exo