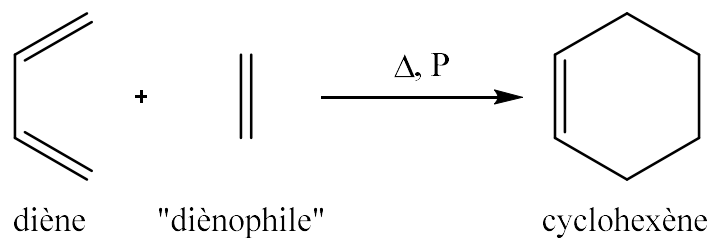


Réaction de Diels-Alder

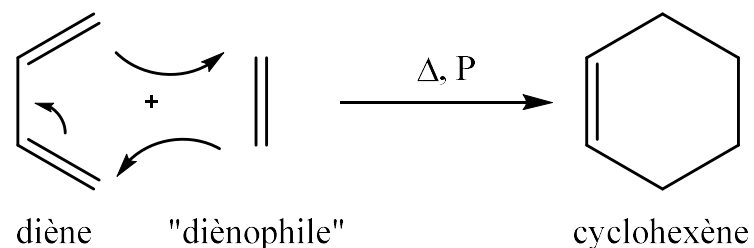
Cours M. Bischoff – S4

Principe général

- Réaction dite de cycloaddition (4 + 2)



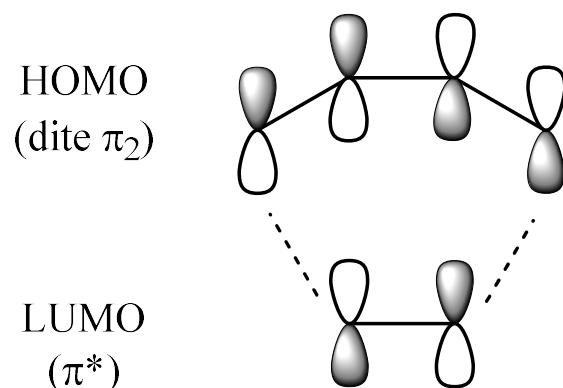
- En l'absence de substituants, pas de polarités de liaisons : difficile d'ajouter des flèches de mécanisme !



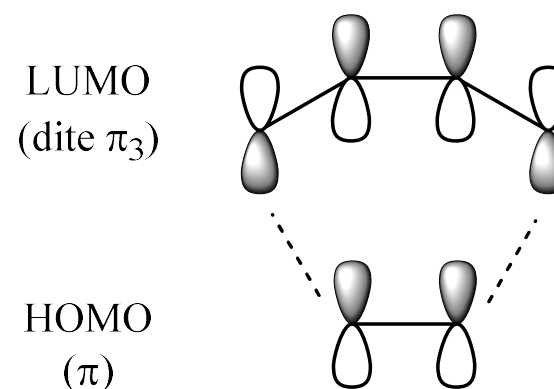
-----> on aurait aussi pu placer les flèches dans l'autre sens

Interaction orbitalaire :

- Comme dans toute réaction chimique, un réactif « apporte » les électrons par sa HOMO ou HO, l'autre les « reçoit » dans sa LUMO ou BV. Ici, on peut aussi inverser les rôles :



cas le plus courant : Diels-Alder à "demande normale"



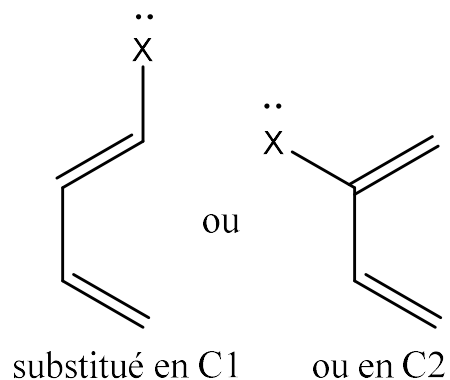
cas moins fréquent : "demande inverse"

- Rappels : HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital ; Haute Occupée en Français, c'est l'orbitale pleine de plus haute énergie ; LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Basse Vacante en Français, la moins haute en énergie des orbitales vides ; les couleurs des lobes correspondent aux « phases » des orbitales, signes de la fonction d'onde.

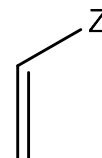
Conséquences sur la réactivité :

- Si le sens « naturel » de la réaction de Diels-Alder fait intervenir la HO du diène / BV du diènophile, alors la réaction sera plus favorable si le diène est riche en électrons et le diènophile appauvri.

→ substituant donneur sur le diène, attracteur sur le diènophile :

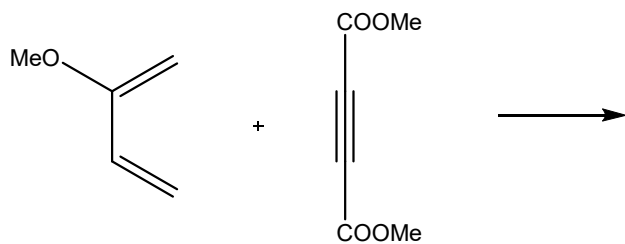
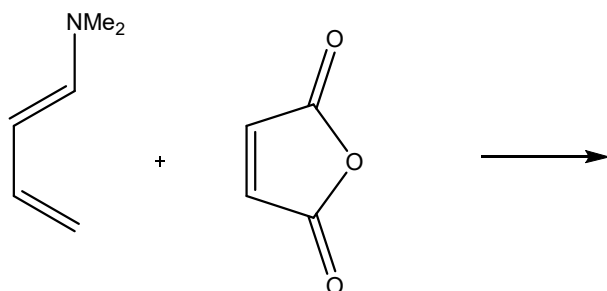
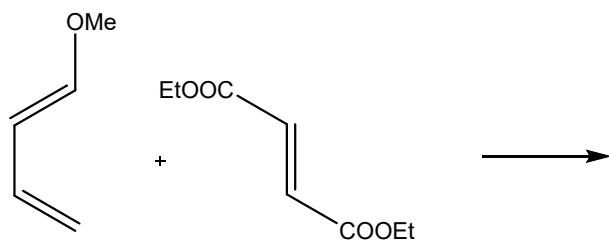


X donneur = OMe (pas OH), O-COCH₃,
NMe₂, NHCOCH₃, etc



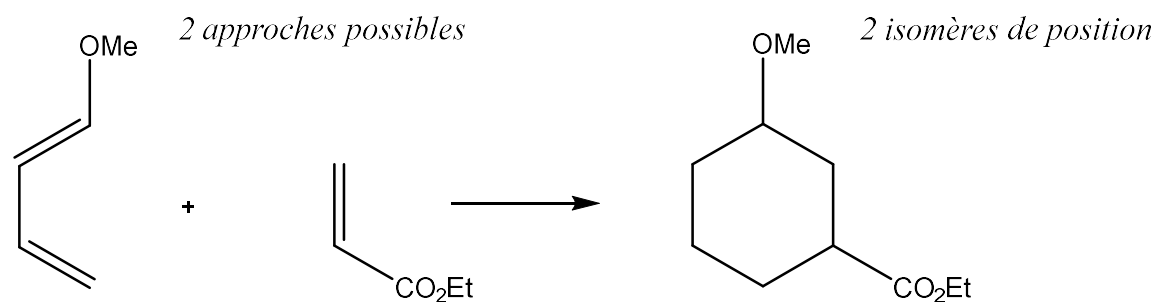
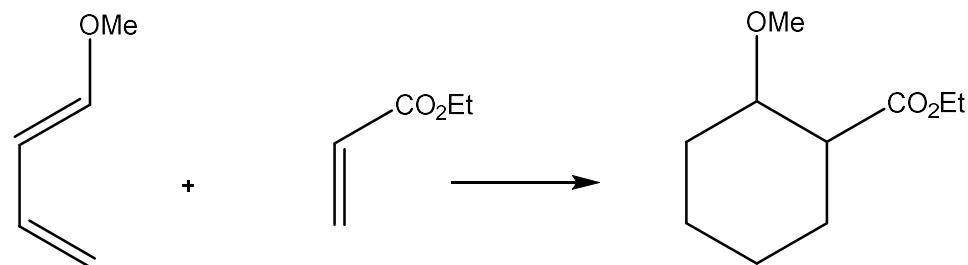
Z attracteur = COCH₃, CHO, COOMe,
CN...

A faire vous-mêmes :



Problème de régiosélectivité :

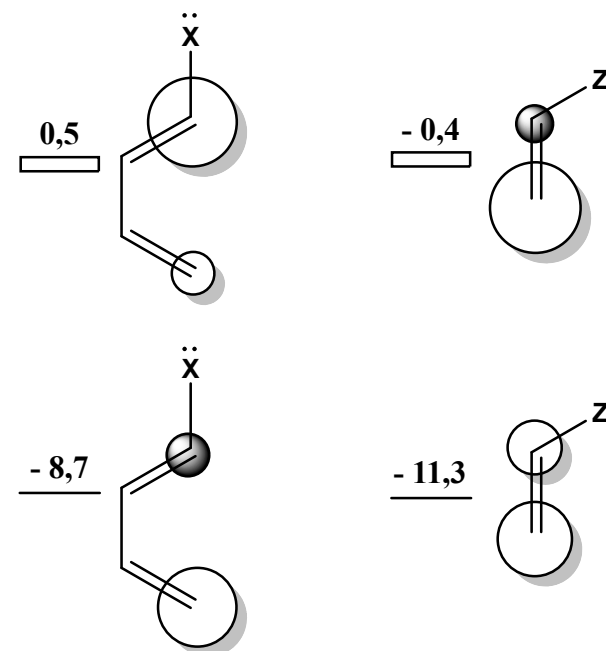
- Si les deux réactifs ne sont pas symétriques, on a deux possibilités de réaction :



- Comment choisit-on ? Paradoxalement, ce n'est pas le plus stable (moins encombré) qui est formé dans notre cas → pour le prévoir, on utilise **la feuille des coefficients orbitales**

Utilisation de la feuille des coefficients orbitaux

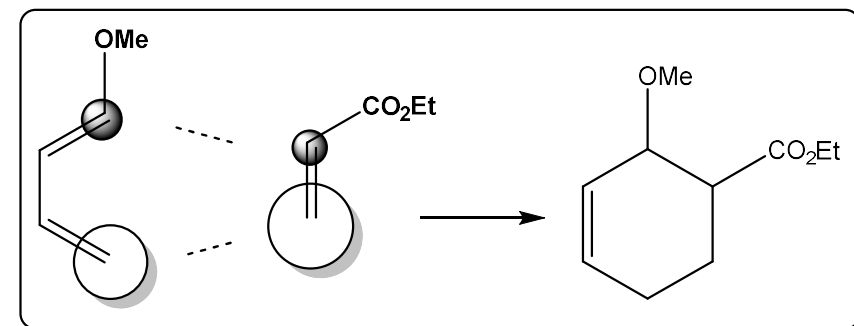
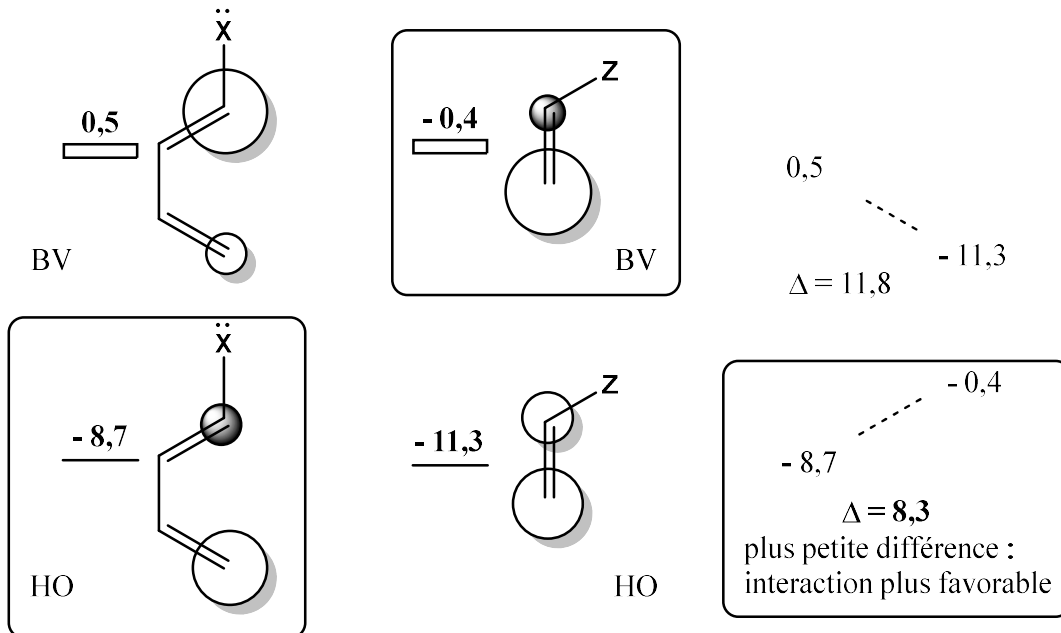
- Cette feuille prévoit trois cas de figure :
 - Le diénophile avec zéro ou un substituant, conjugué neutre (Ph), donneur ou attracteur
 - Le diène substitué en C1 avec les mêmes possibilités de substituants
 - Le diène substitué en C2
- Prenons notre exemple :
 - Diène substitué en C1 par un groupe donneur OMe
 - Diénophile substitué par un groupe attracteur
- On relève les valeurs données (niveaux d'énergie) :



Utilisation de la feuille des coefficients orbitaux

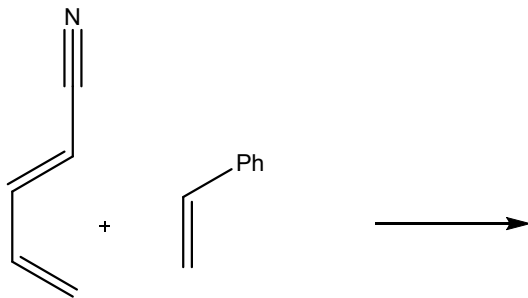
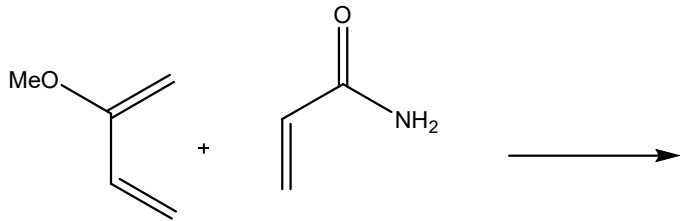
- Que cherche-t-on ?
 - À connaître l'orientation des molécules qui réagissent entre elles
- Qu'indique la feuille ?
 - Si la HO du diène réagit avec la BV du diénophile (cas présent) ou l'inverse
- Que fait-on du résultat ?

On oriente en plaçant les gros coeff. face à face :



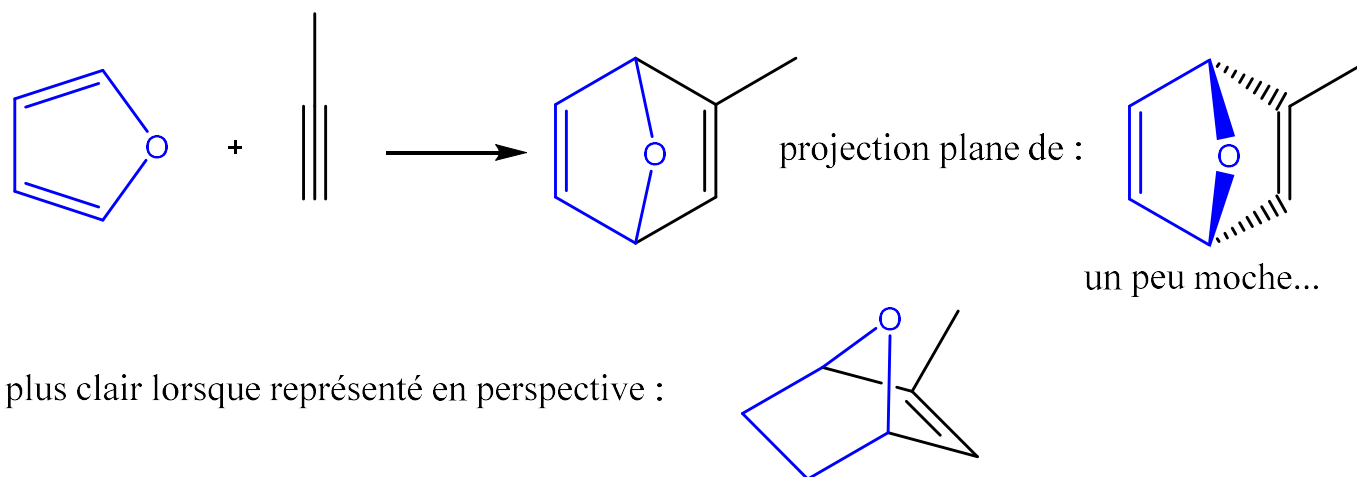
Pour s'exercer : exercice 1-a du poly S4

- Deux cas de réactifs non symétriques, choix à faire entre deux possibilités à chaque fois :

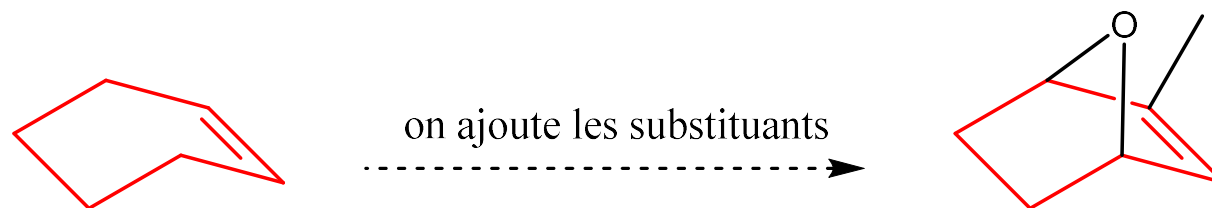


Cas d'un diène cyclique :

- Les diènes cycliques, en particulier les hétérocycles (furane, pyrrole, thiophène), sont très utilisés en réaction de Diels-Alder :

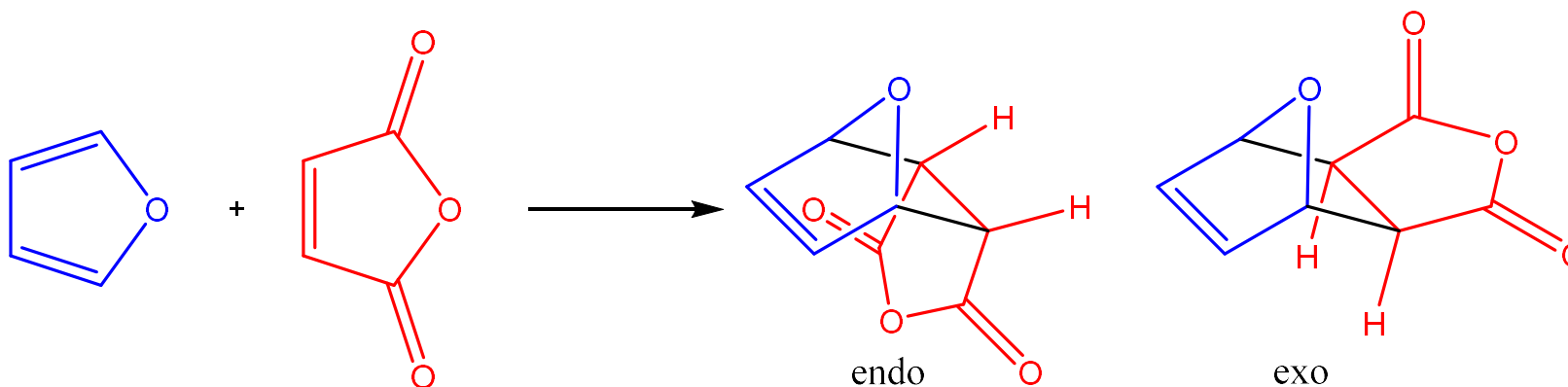


- Astuce : commencer à dessiner « un cyclohexène en position bateau » :



Diastéréosélectivité : isomères endo/exo

- Exemple : diène et diénophile cycliques :



- Le plus facile à obtenir n'est pas le plus stable, mais celui dont l'approche est la plus favorable :

