

La réaction de Diels-Alder

Table des matières

1. Présentation de la réaction de Diels – Alder	2
2. Interaction entre orbitales frontalières.....	4
3. Aspect cinétique	6
4. Régiosélectivité	8
5. Stéréospecificité	10
6. Approche endo / exo	11

L'ensemble du cours est disponible sur YouTube.

[Parties 1 et 2](#)

(10 min 30)



[Parties 3 et 4](#)

(11 min 30)



[Parties 5 et 6](#)

(10 min 30)



1. Présentation de la réaction de Diels – Alder

La réaction historique a été pour la première fois réalisée entre le butadiène et l'éthylène par Otto Paul Hermann Diels et Kurt Alder qui ont été couronnés par le prix Nobel de chimie en 1950 pour la découverte de cette réaction.

➤ Caractéristiques de la réaction de Diels-Alder

- Nature de la réaction :
- Solvant :
- Contrôle :

- Sélectivité :

➤ Aspect thermodynamique

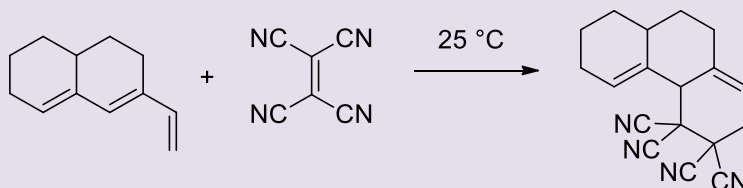
En pratique dans la plupart des cas, cette température d'inversion est accessible expérimentalement, la réaction de Diels-Alder est donc une réaction renversible.

À partir d'une certaine température, la contribution entropique devient plus importante que la contribution enthalpique et c'est la réaction de rétro Diels-Alder qui est favorisée. La connaissance de la température d'inversion nous donne une idée de l'intervalle de température pour lequel nous pouvons travailler sans favoriser la réaction retour de manière significative.

➤ Mécanisme réactionnel

Il n'y a pas d'intermédiaire réactionnel dans cette réaction, son mécanisme est concerté et met en jeu les électrons π du diène et du diénophile. En raison du nombre d'électrons π mis en jeu, on parle de cycloaddition [4 + 2] activée par voie thermique (certaines réactions de cycloaddition sont activées par voie photochimique).

Dans l'exemple ci-dessous. Le substrat présente deux motifs susceptibles de jouer le rôle du diène dans la réaction de Diels-Alder.



2. Interaction entre orbitales frontalières

La quasi-totalité des réactions de Diels-Alder se font sous contrôle cinétique frontalier. C'est le cas que nous allons étudier dans la suite.

On considère les orbitales frontalières du buta-1,3-diène et de l'éthylène :

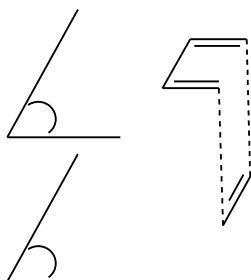
Rappelons que nous avons vu un exercice qui permet de retrouver rapidement les OM π du butadiène.

Exercice : OM π du butadiène

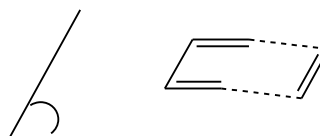


Envisageons deux approches :

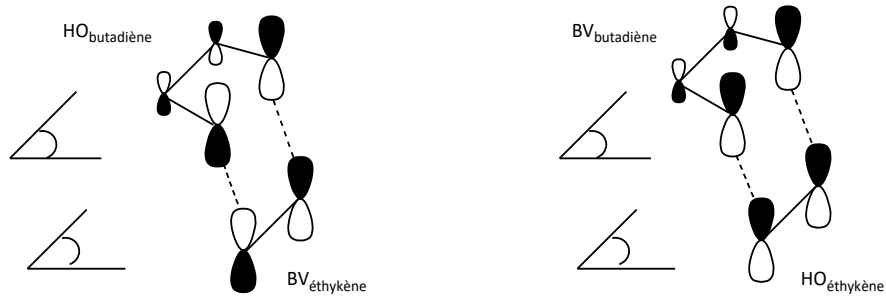
Approche (a) : dans deux plans parallèles



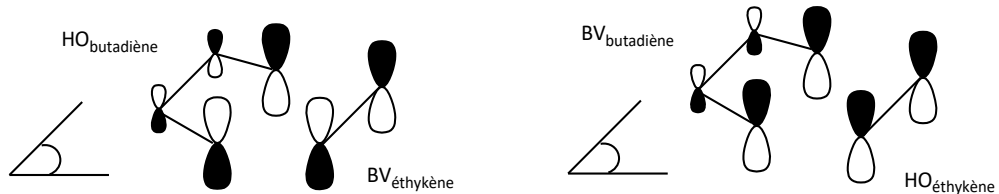
Approche (b) : dans le même plan



Approche a :



Approche b :



ORBIMOL fournit une représentation qui permet de visualiser la formation des liaisons σ

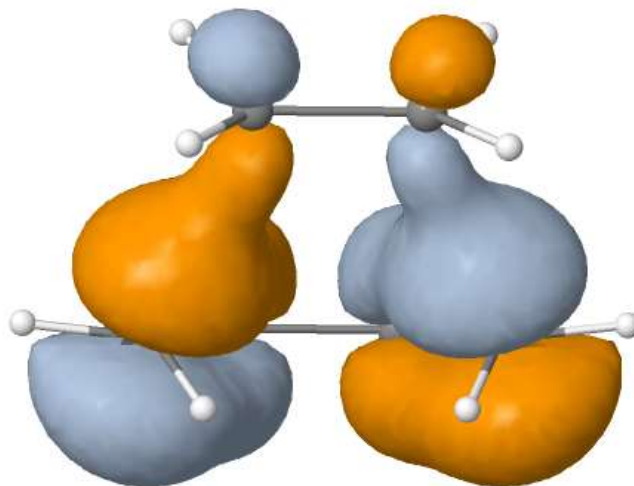
Diels-Alder butadiene+ethene

MO 17 (34) - HOMO

E=-8.777581 eV

type O.

OrbiMol v3.1



cutoff = 0.05

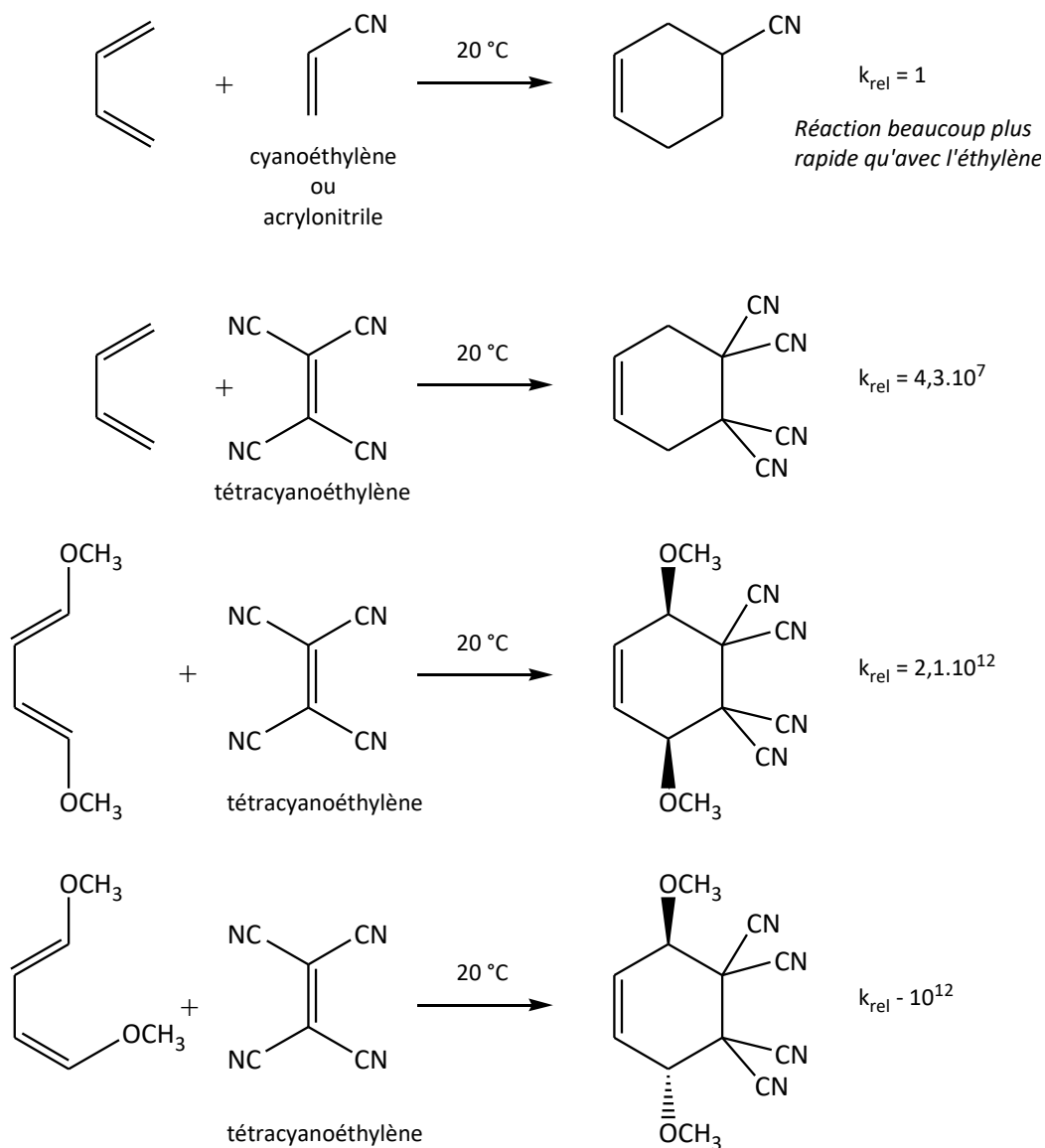
Jmol

Parlons maintenant du mauvais rendement de cette réaction historique. Pourquoi n'a-t-on qu'un rendement de 20 % pour cette réaction ?

En pratique, la réaction de Diels-Alder met en jeu des réactants dont l'un au moins est substitué. Voyons maintenant comment les substituants influencent l'aspect cinétique et la sélectivité de la réaction.

3. Aspect cinétique

➤ Résultats expérimentaux



➤ Observations expérimentales

➤ Énergies des OF

Examinons les énergies des OF de quelques diènes conjugués et de quelques diénophiles fournis par ORBIMOL.

Diénophile	Éthylène	Cyanoéthylène	tétracyanoéthylène
E_{BV} (eV)	+ 1,44	0,05	- 2,52
E_{HO} (eV)	- 10,55	- 10,86	- 11,52

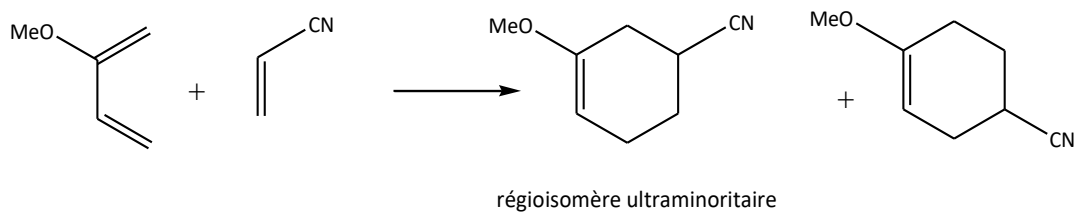
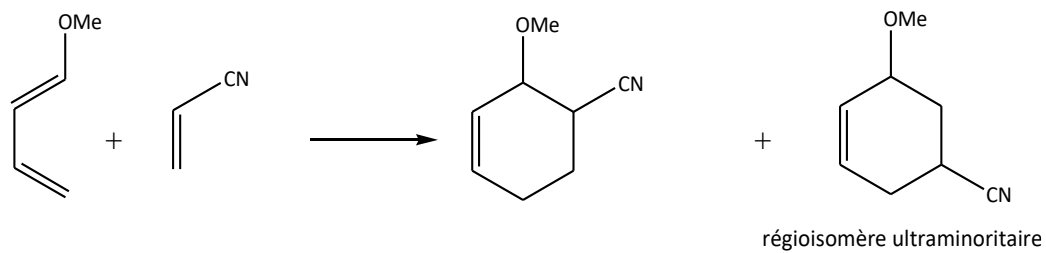
Diène	2-cyanobutadiène	Butadiène	2-méthoxybutadiène
E_{BV} (eV)	- 0,32	+ 0,49	+ 0,48
E_{HO} (eV)	- 9,76	- 9,38	- 9,06

Important : Vous devez savoir retrouver rapidement les effets électroniques des groupements tels que le groupement cyano (inductif attracteur, mésomère attracteur donc globalement électroattracteur) et le groupement méthoxy (inductif attracteur, mésomère donneur donc globalement électrodonneur).

➤ Interprétation des résultats

4. Régiosélectivité

➤ Résultats expérimentaux

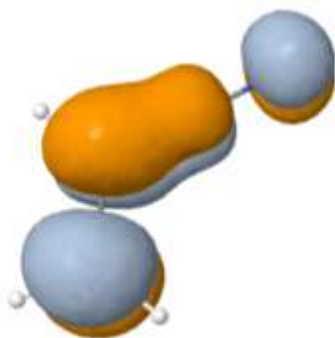


Observation :

Interprétation orbitale :

BV du cyanoéthylène : il faut jouer sur le cutoff pour trouver le plus gros coefficient.

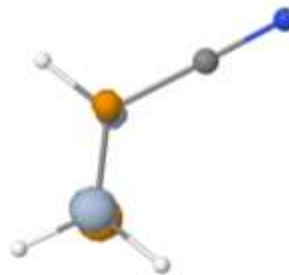
CH₂=CH-CN
MO 11 (18) - LUMO
E=0.05009874 eV
type V.



cutoff = 0.05

OrbiMol v3.1

CH₂=CH-CN
MO 11 (18) - LUMO
E=0.05009874 eV
type V.



Jmol

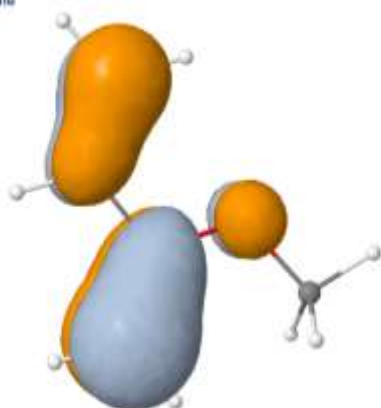
cutoff = 0.206

OrbiMol v3.1

Jmol

HO du 2-méthoxybutadiène : il faut jouer sur le cutoff pour trouver le plus gros coefficient.

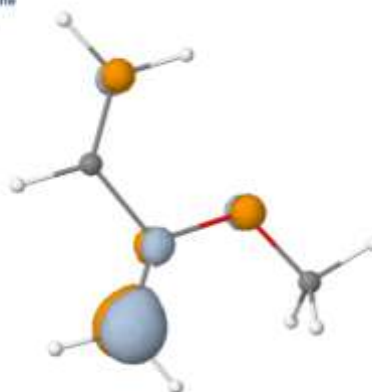
2-méthoxybutadiène
MO 17 (32) - HOMO
E=-8.059218 eV
type O.



cutoff = 0.05

OrbiMol v3.1

2-méthoxybutadiène
MO 17 (32) - HOMO
E=-8.059218 eV
type O.



Jmol

cutoff = 0.149

OrbiMol v3.1

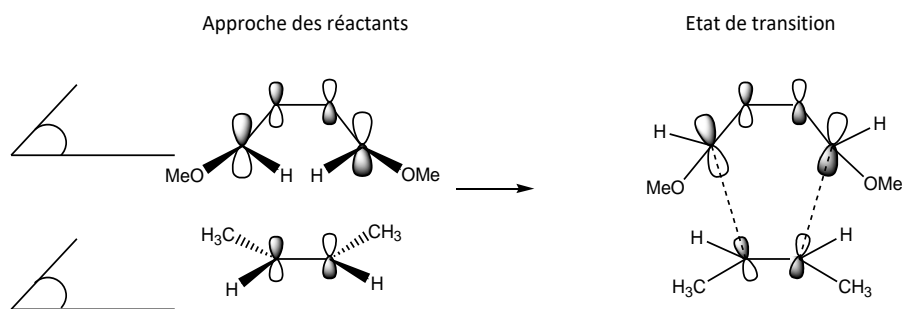
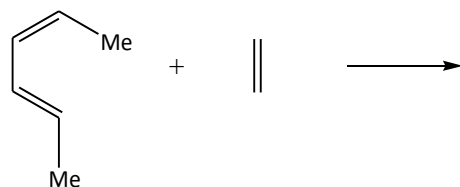
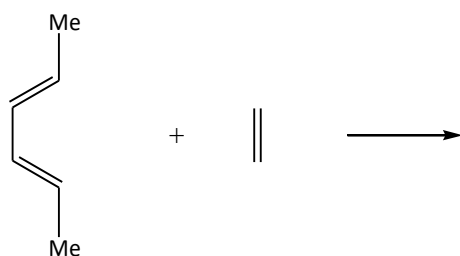
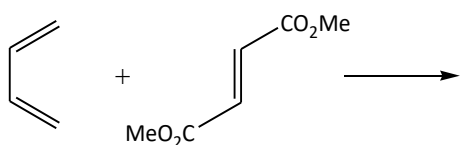
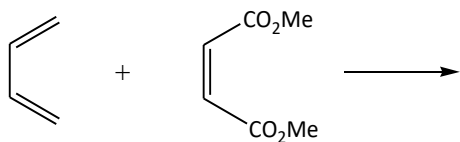
Jmol

5. Stéréospécificité

Deux aspects stéréochimiques sont à considérer (trois si on considère la conformation réactive du diène) :

- Stéréospécificité due à la stéréochimie des réactants
- Règle endo due à l'approche des réactants

➤ Résultats expérimentaux



6. Approche endo / exo

Considérons la réaction entre le cyclopentadiène et le (Z)-dicyanoéthylène.

On peut dessiner ces deux mêmes produits en représentation de Cram :

La plupart des réactions de DA sont sous contrôle cinétique frontalier. **Dans le cas où le diène conjugué est cyclique, une forte tension de cycle dans le produit rend la réaction renversable.** On est alors dans une situation où le contrôle thermodynamique est possible.

La réaction est bien stéréosélective. Ces deux produits diastéréoisomères achiraux résultent de deux approches différentes.

