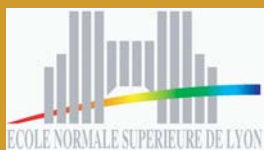


Réaction de Diels Alder

école
normale
supérieure
de lyon



ENS
LYON

Rappels sur la réaction de Diels Alder

Réaction péricylique

Réaction concertée : rupture et formation des liaisons en même temps
mais pas nécessairement à la même vitesse
(on parle de réactions synchrones ou asynchrones)

Tous les atomes intervenants dans la réaction forment un cycle

Chacun de ces atomes fait intervenir une seule orbitale atomique
au cours de la réaction

Rappels sur la réaction de Diels Alder

Cycloaddition

Soit des polyènes conjugués de p et q atomes respectivement

cycloaddition $p + q$:

Réaction péricyclique de formation de cycle
2 liaisons simples sont créées
2 liaisons doubles sont rompues

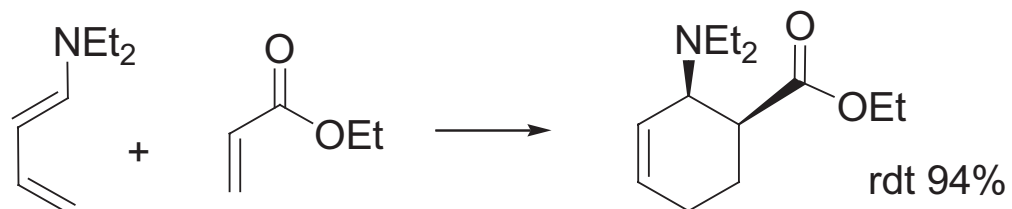
Réaction de Diels Alder

Cycloaddition $4 + 2$:

Permise thermiquement
approche supra-supra

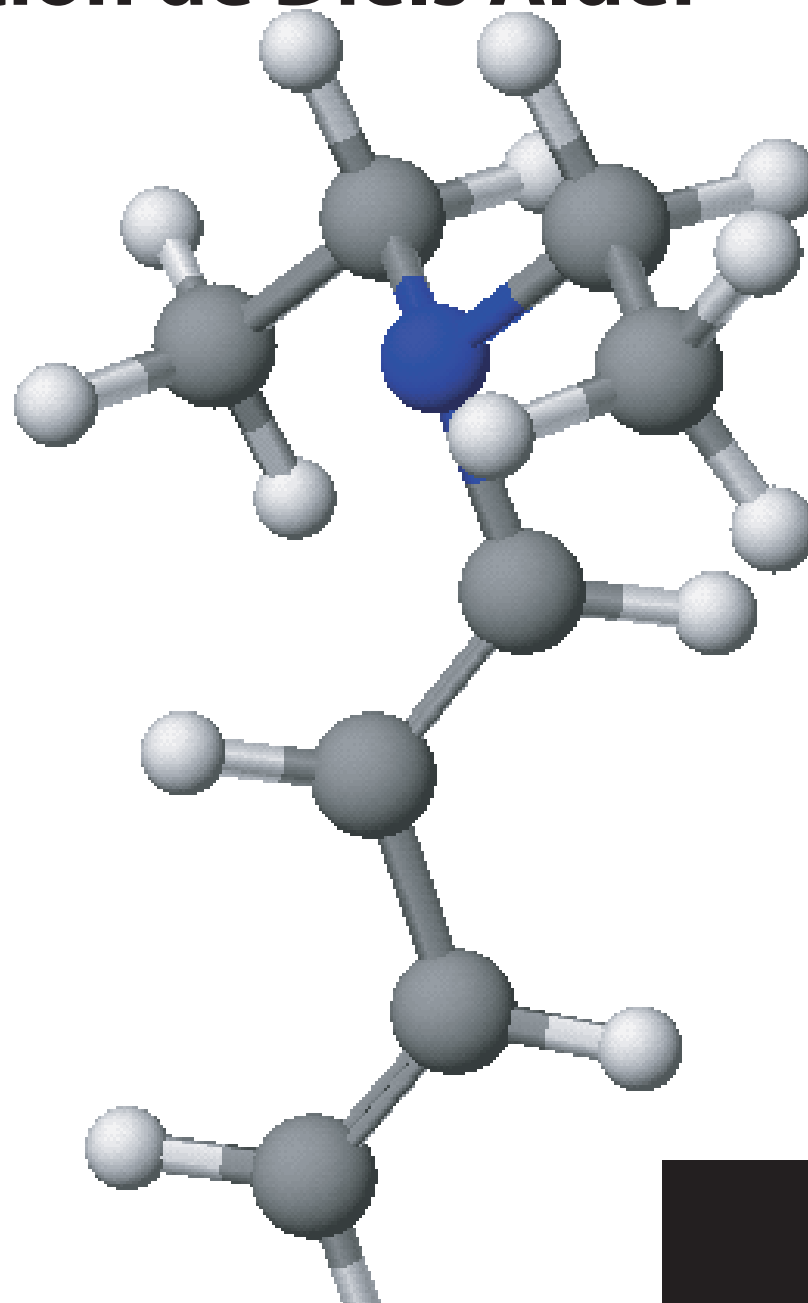
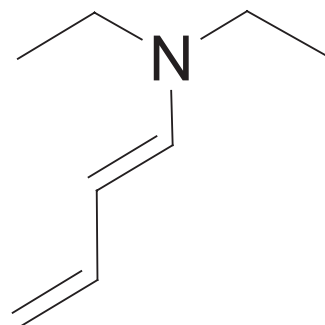
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Contrôle de la réaction



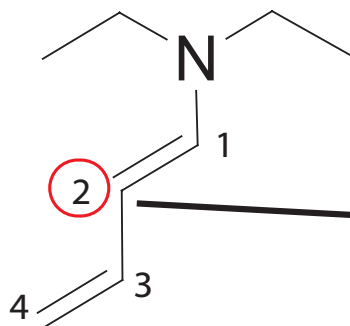
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Diène



Rappels sur la réaction de Diels Alder

Diène

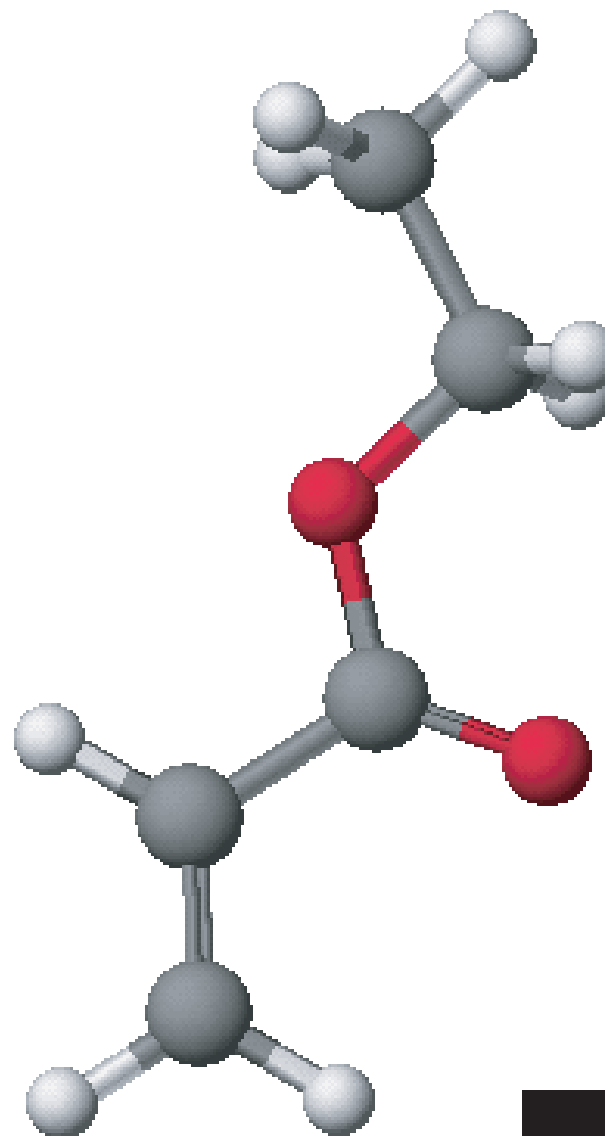
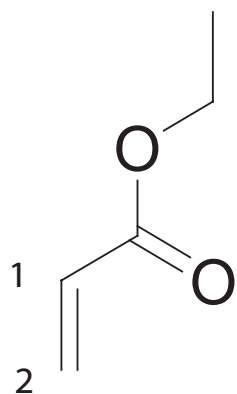


Le carbone 2 est le plus riche en électron



Rappels sur la réaction de Diels Alder

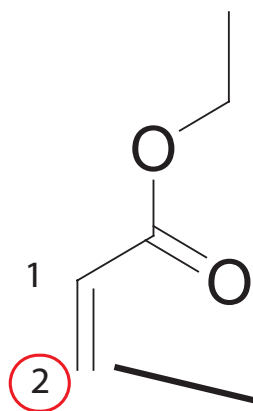
Diènophile



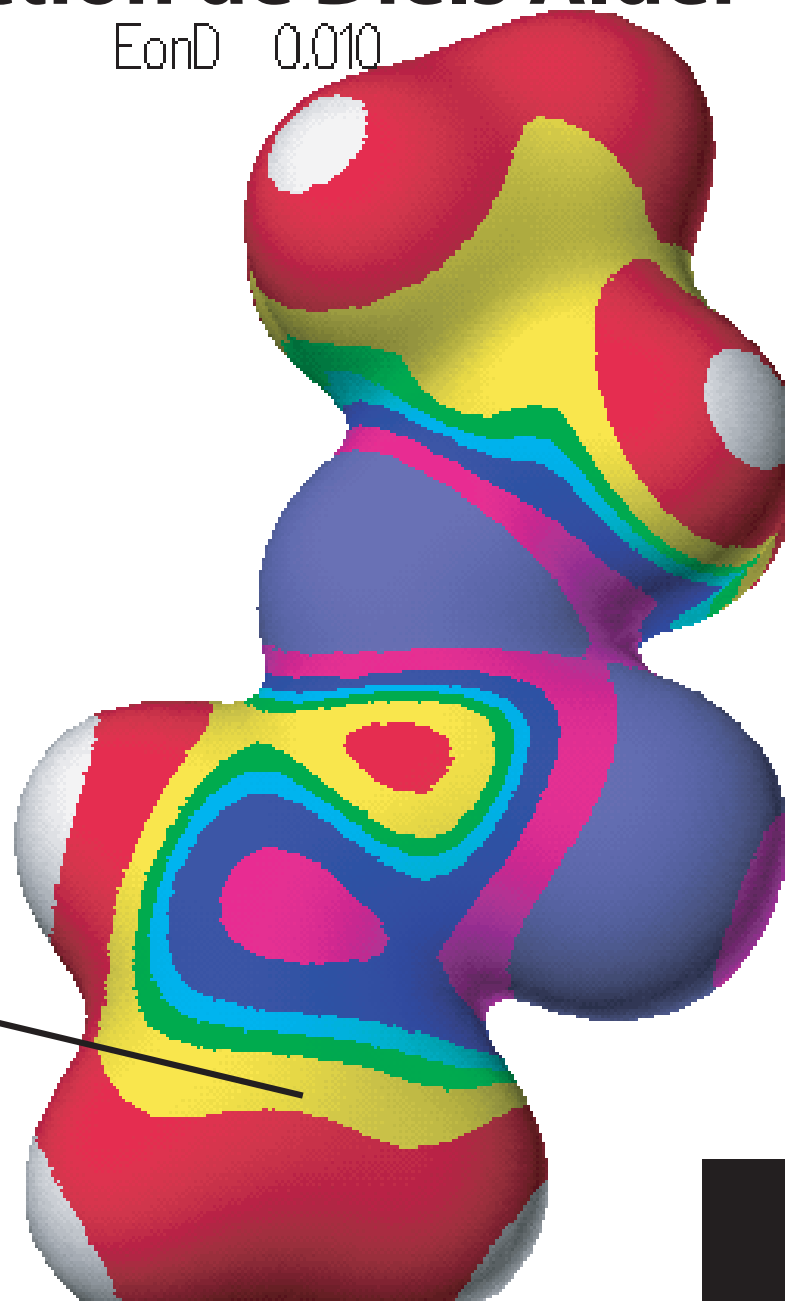
Rappels sur la réaction de Diels Alder

EonD 0.010

Diènophile

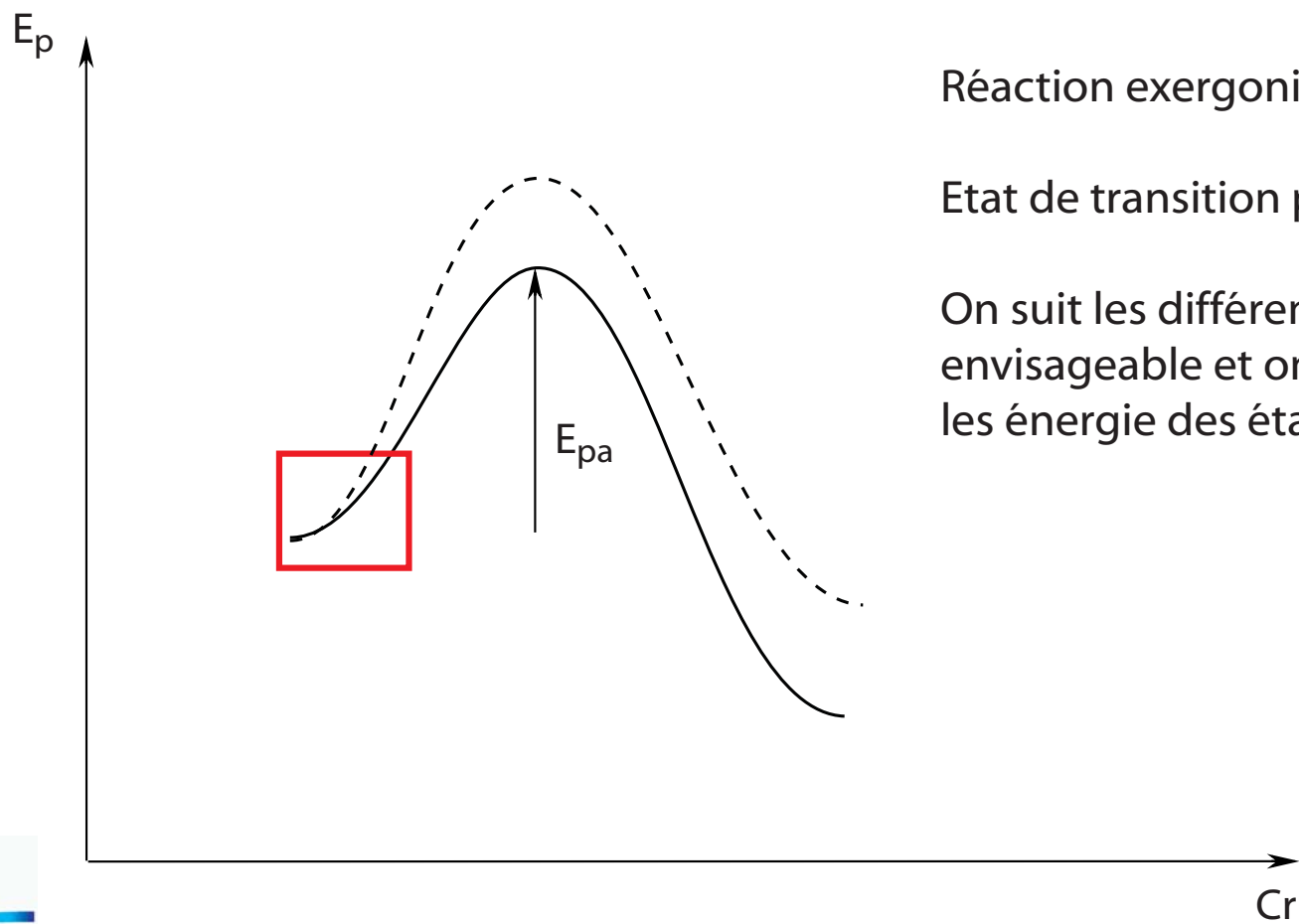


Le carbone 2 est le plus apauvri en électron



Rappels sur la réaction de Diels Alder

Réaction sous contrôle orbitalaire



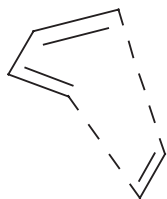
Réaction exergonique

Etat de transition précoce

On suit les différents chemins réactionnels envisageable et on extrapole pour comparer les énergie des états de transition

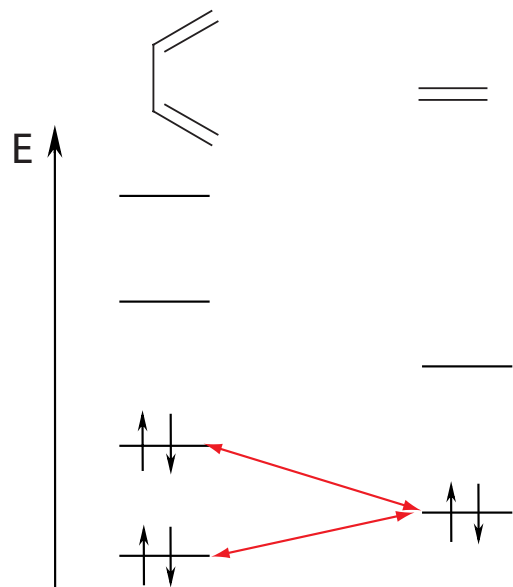
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Approche perturbative



On suit L'approche des réactifs et on applique une approche perturbative dans la mesure où cette perturbation n'est pas trop importante.

La stabilisation du complexe formé dépend de la différence d'énergie entre les orbitales qui interagissent et de leur recouvrement

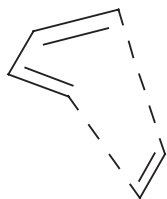


Approximation des orbitales frontières

On ne considère pas les interactions à 0 et à 4 électrons

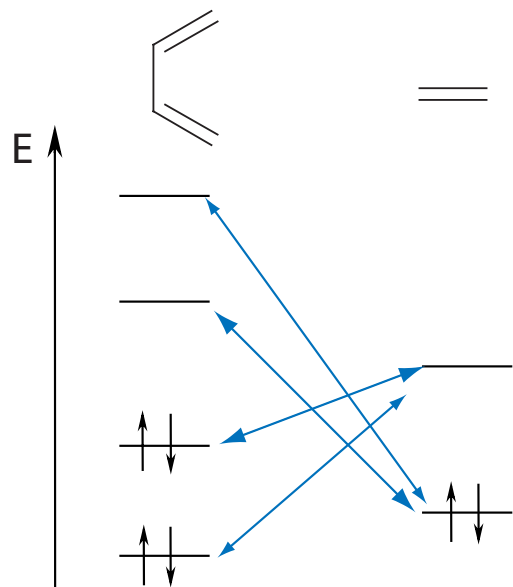
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Approche perturbative



On suit L'approche des réactifs et on applique une approche perturbative dans la mesure où cette perturbation n'est pas trop importante.

La stabilisation du complexe formé dépend de la différence d'énergie entre les orbitales qui interagissent et de leur recouvrement



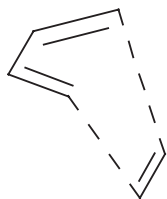
Approximation des orbitales frontières

On ne considère pas les interactions à 0 et à 4 électrons

Il reste, dans ce cas de figure, 4 interactions à étudier

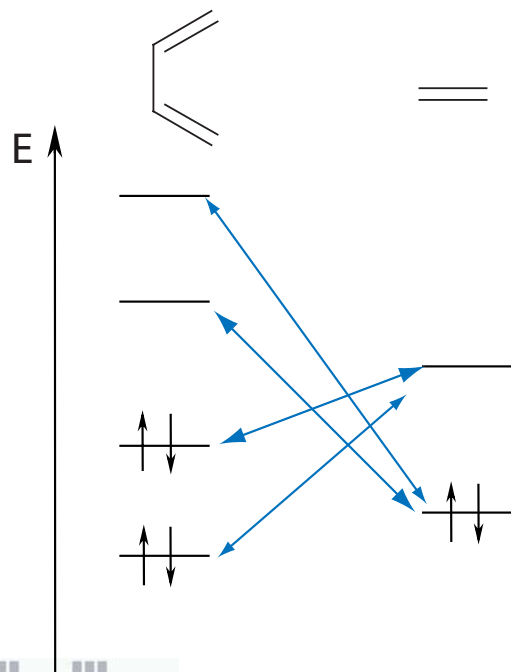
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Approche perturbative



On suit L'approche des réactifs et on applique une approche perturbative dans la mesure où cette perturbation n'est pas trop importante.

La stabilisation du complexe formé dépend de la différence d'énergie entre les orbitales qui interagissent et de leur recouvrement



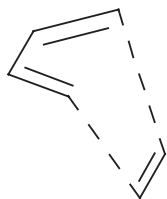
Approximation des orbitales frontières

On ne considère pas les interactions à 0 et à 4 électrons

Théorème de Fukui : On ne prends en compte que les interactions impliquant les orbitales les plus proches en énergie ; c'est à dire les orbitales les plus hautes occupées (HO) et les plus basses vacantes (BV)

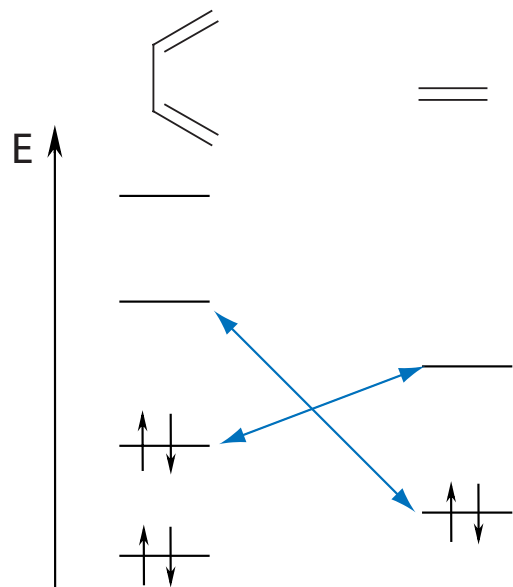
Rappels sur la réaction de Diels Alder

Approche perturbative



On suit l'approche des réactifs et on applique une approche perturbative dans la mesure où cette perturbation n'est pas trop importante.

La stabilisation du complexe formé dépend de la différence d'énergie entre les orbitales qui interagissent et de leur recouvrement



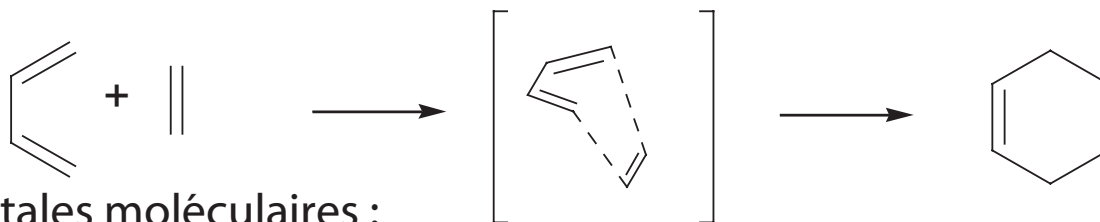
Approximation des orbitales frontières

On ne considère pas les interactions à 0 et à 4 électrons

Théorème de Fukui : On ne prends en compte que les interactions impliquant les orbitales les plus proches en énergie ; c'est à dire les orbitales les plus hautes occupées (HO) et les plus basses vacantes (BV)

Rappels sur la réaction de Diels Alder

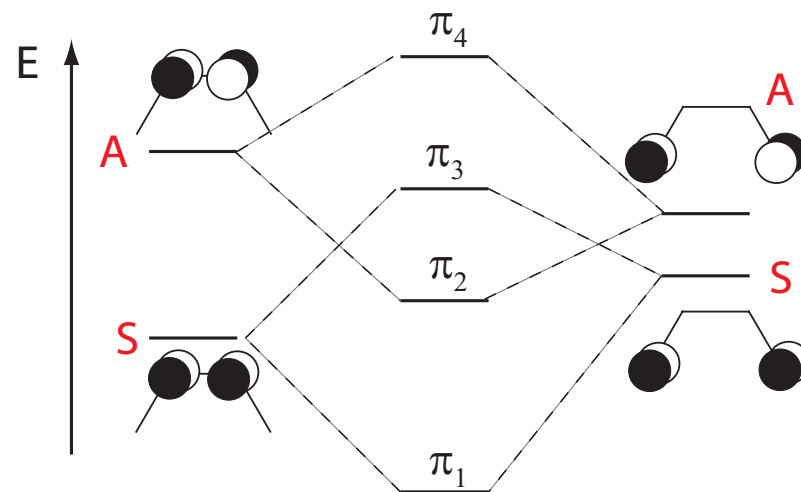
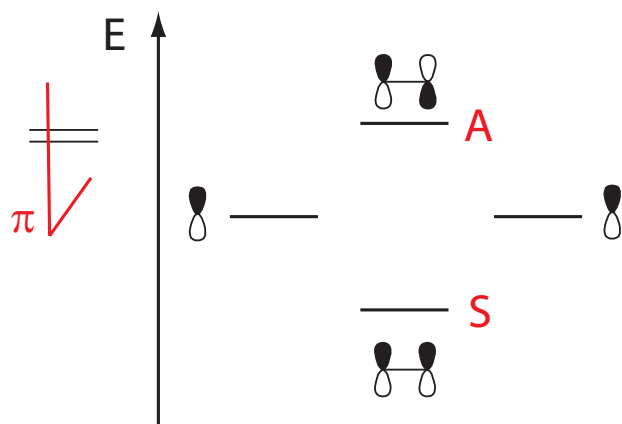
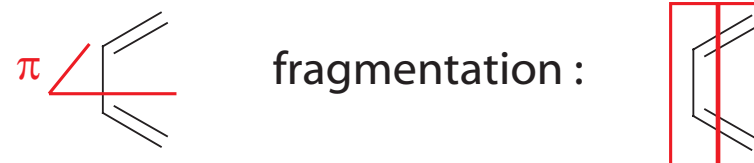
exemple :



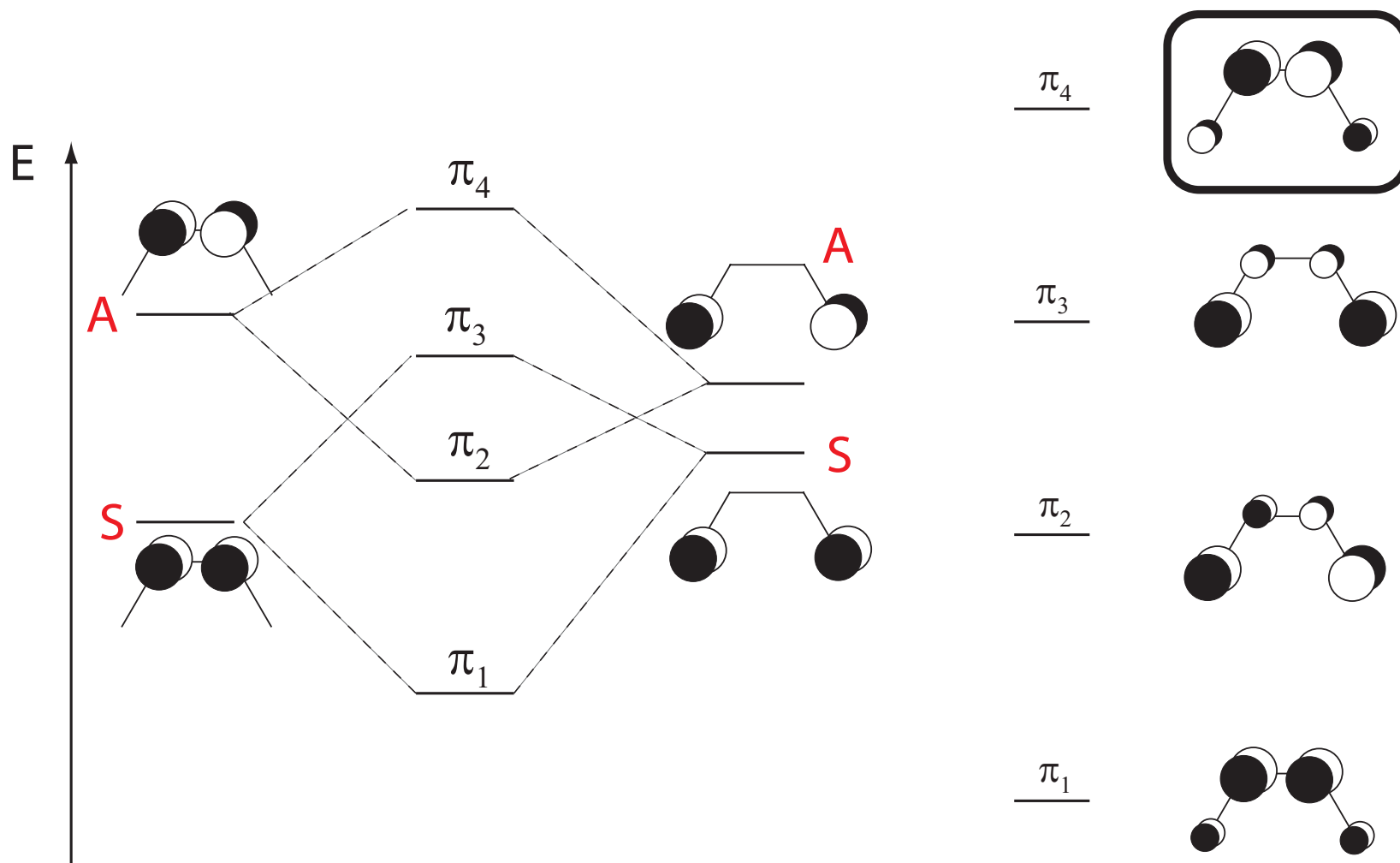
Il faut connaître le jeu d'orbitales moléculaires :

déterminant séculaire

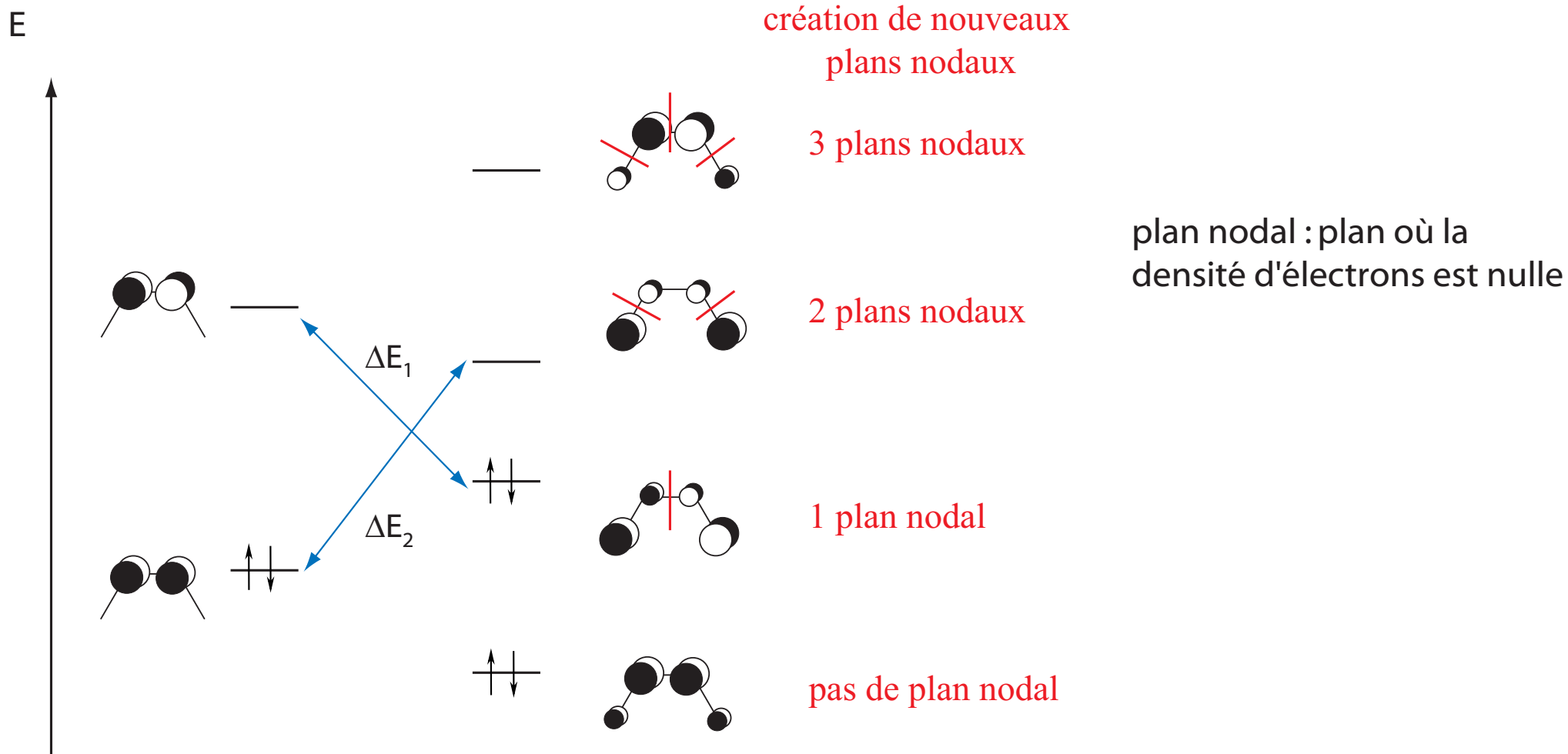
ou Combinaison Linéaire de Orbitales Atomiques de symétrie z



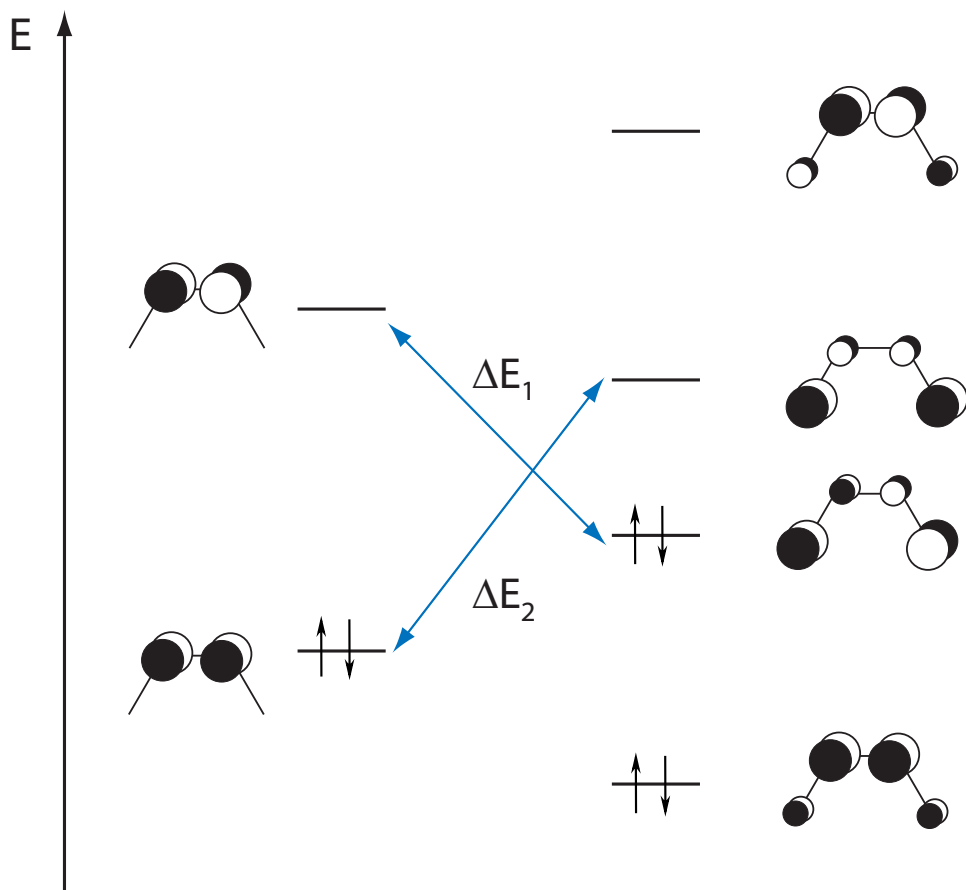
Rappels sur la réaction de Diels Alder



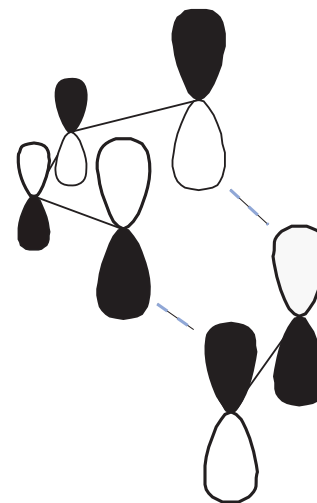
Rappels sur la réaction de Diels Alder



Rappels sur la réaction de Diels Alder



Ici, $\Delta E_1 = \Delta E_2$



On retrouve ici l'approche supra / supra

Rappels sur la réaction de Diels Alder

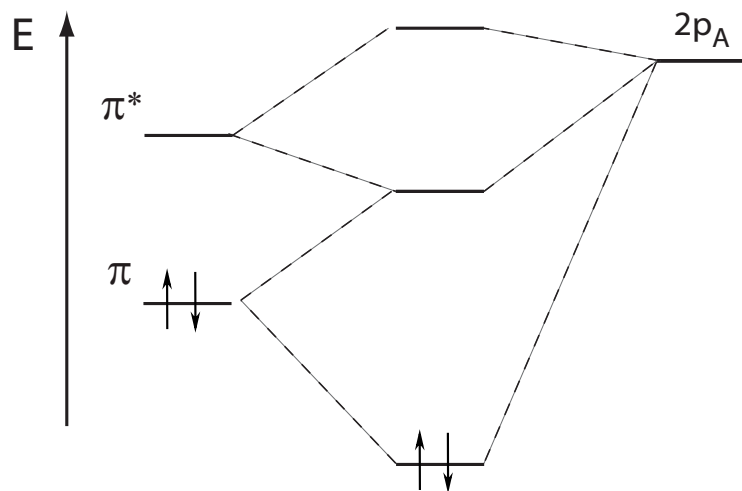
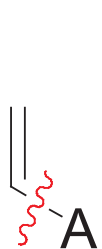
Règle d'Alder

Cas où l'interaction $\text{HO}_{\text{diène}} / \text{BV}_{\text{diènophile}}$ est prépondérante

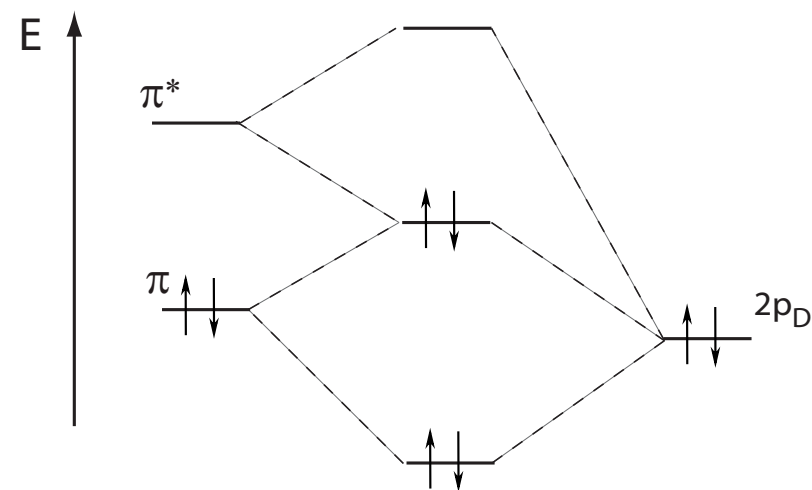
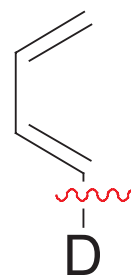
La réaction est accélérée si :

un groupe donneur est sur le diène

un groupe accepteur est sur le diènophile



L'énergie de la BV est abaissée

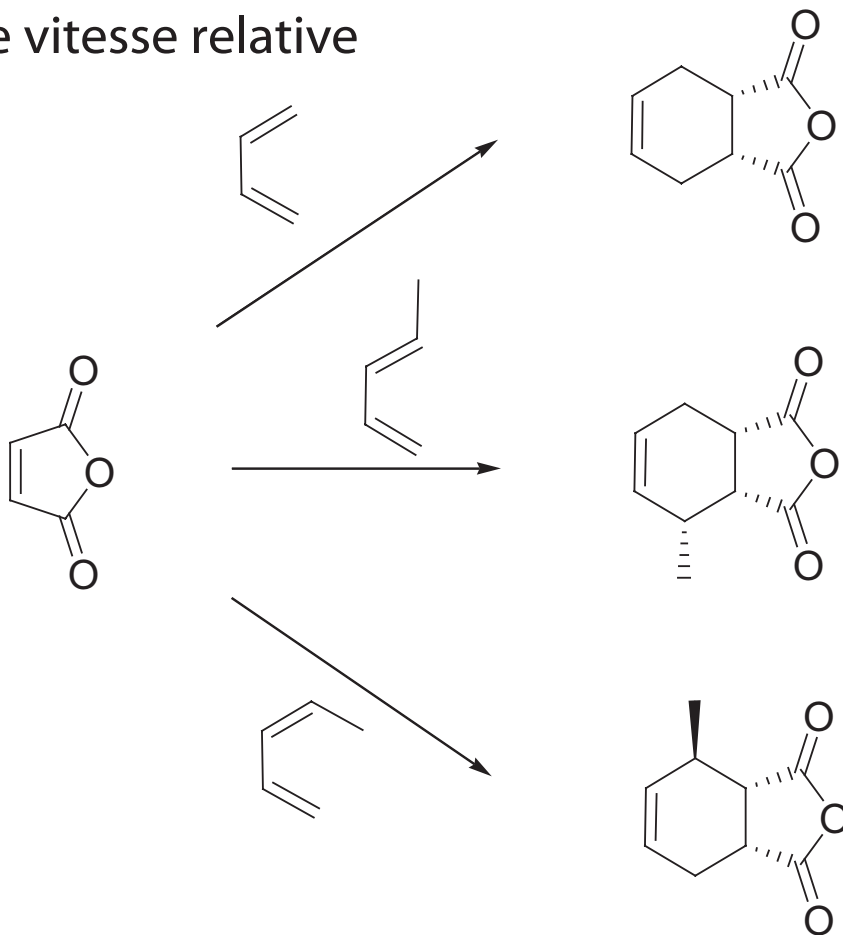


L'énergie de la HO est plus haute

Correction des exercices

exercice 1

constante de vitesse relative



$$K_{2+4,rel} = 1$$

$$K_{2+4,rel} = 4,2$$

cf règle d'alder

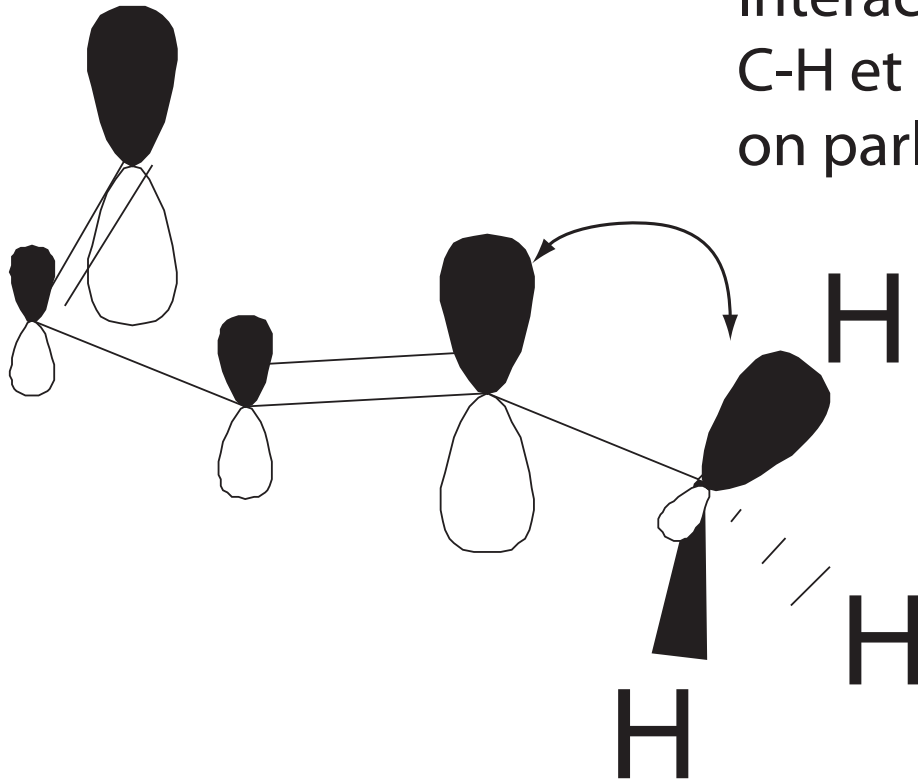
$$K_{2+4,rel} = 10^{-3}$$

le méthyl rend la forme s-cis difficile à obtenir

Correction des exercices

exercice 1

Interaction entre l'orbitale σ de la liaison C-H et le système π du butadiène :
on parle d'hyperconjugaison

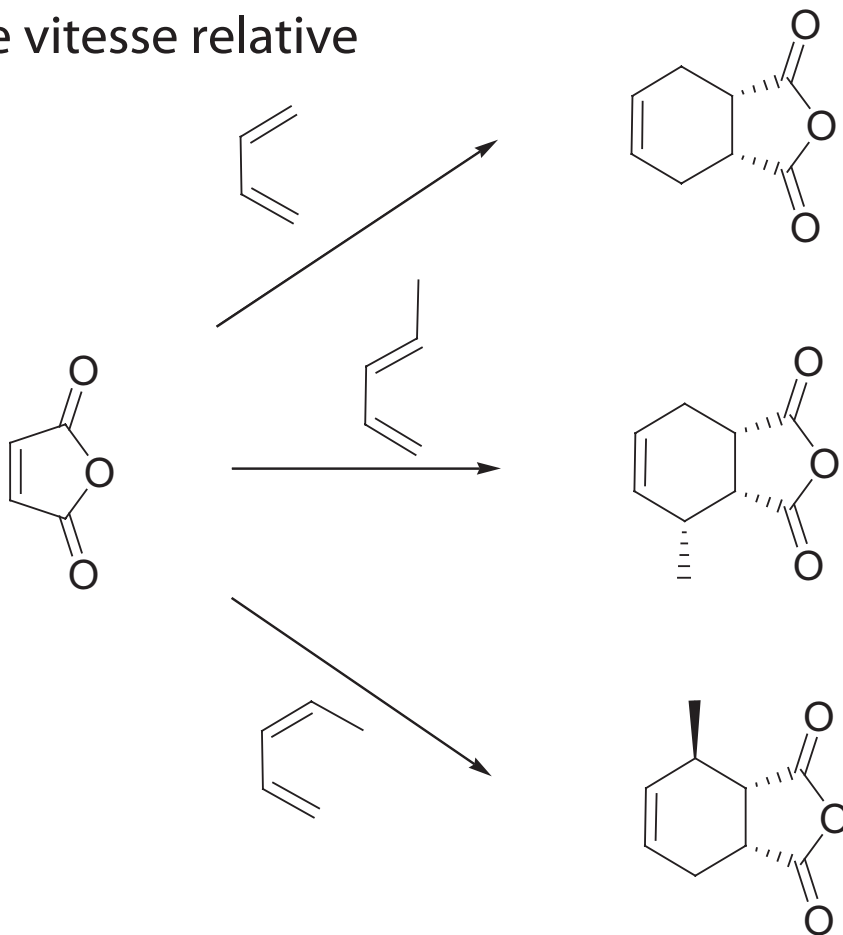


Le méthyle est alors considéré
comme un hétéroatome
à 2 électrons

Correction des exercices

exercice 1

constante de vitesse relative



$$K_{2+4,rel} = 1$$

$$K_{2+4,rel} = 4,2$$

cf règle d'alder

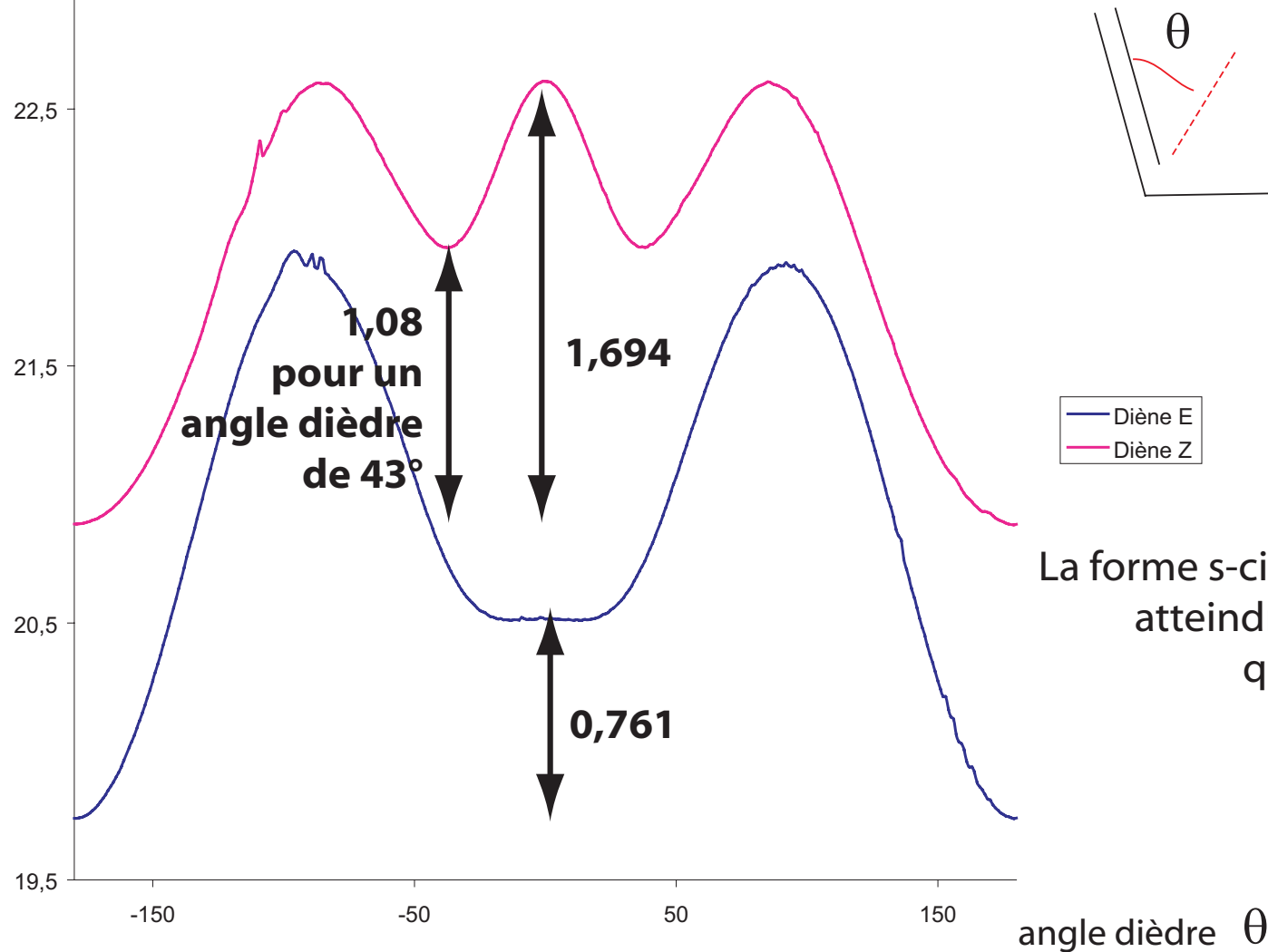
$$K_{2+4,rel} = 10^{-3}$$

le méthyl rend la forme s-cis
difficile à obtenir

Correction des exercices

exercice 1

énergie calculée
par AM1
en Kcal.mol⁻¹



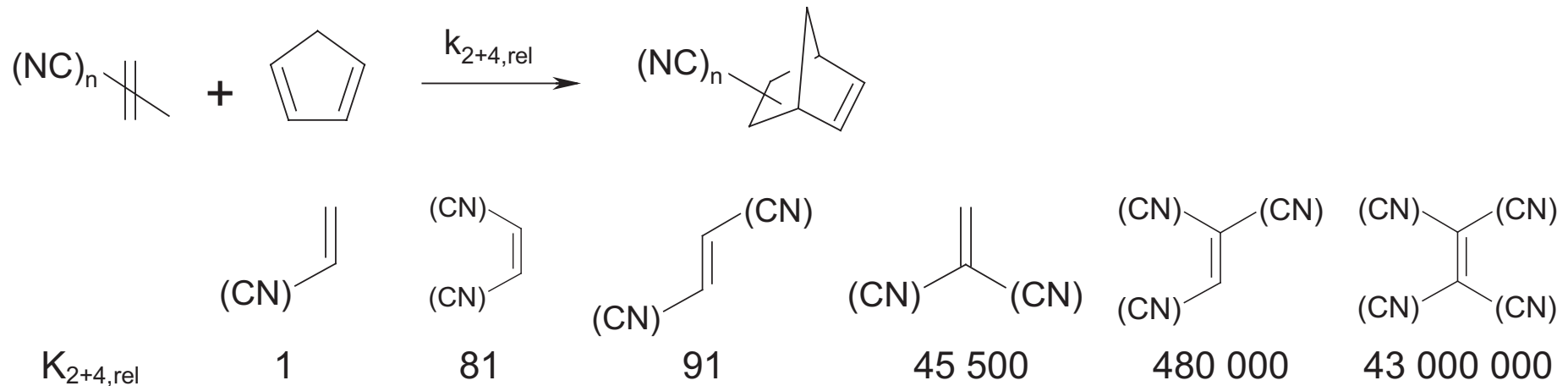
La forme s-cis est beaucoup plus difficile à atteindre pour le (Z)-penta-1,3-diene que pour le (E)-penta-1,3-diene

courbe calculée avec un pas de 1 degré

Correction des exercices

exercice 2

constante de vitesse relative



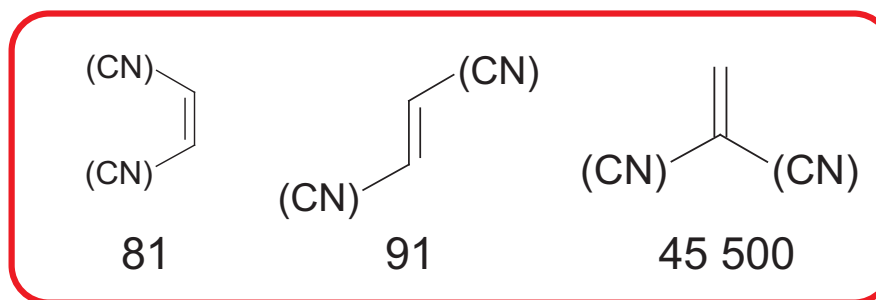
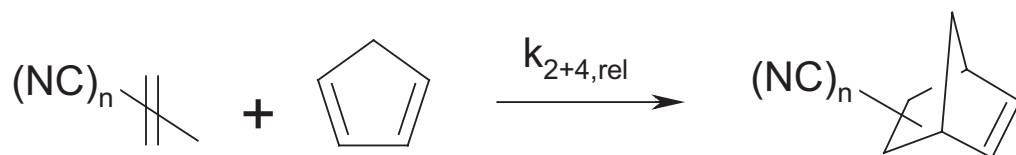
L'interaction $\text{HO}_{\text{diène}} / \text{BV}_{\text{diénophile}}$ est l'interaction prépondérante

La règle d'Alder explique donc l'évolution de la vitesse

Correction des exercices

exercice 2

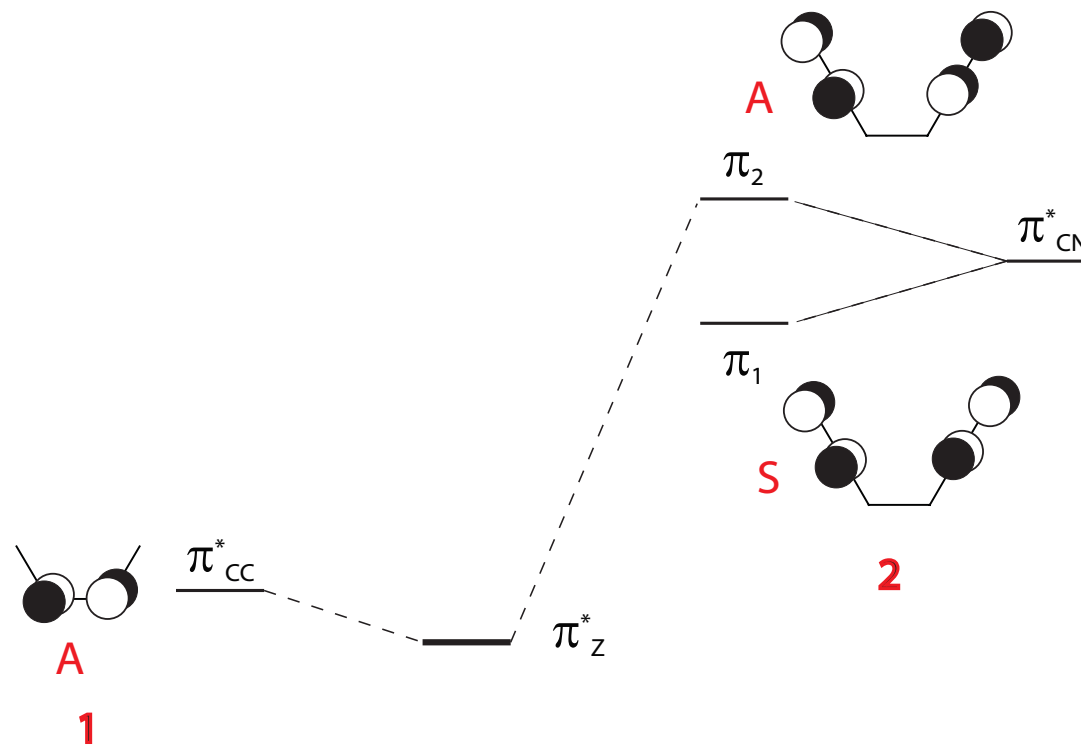
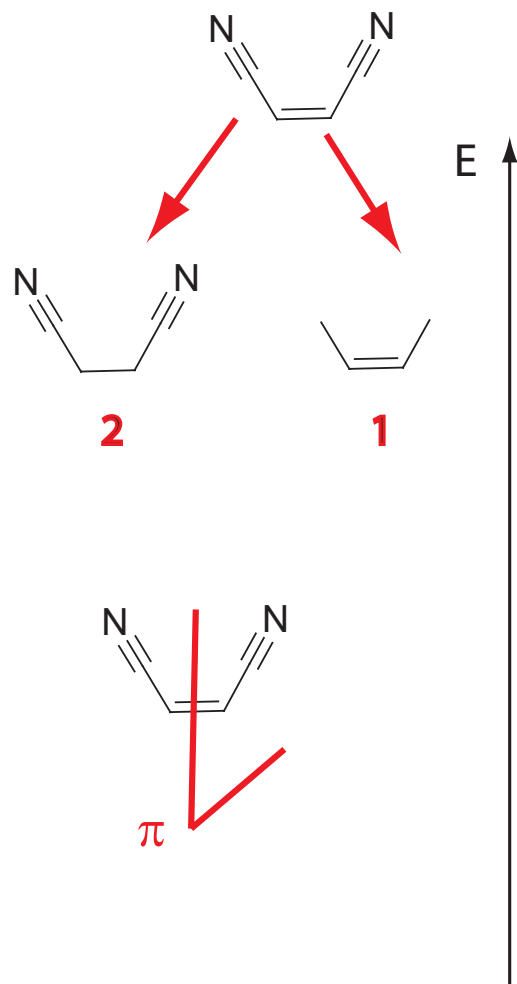
Complément



Comment expliquer de telles variations ?

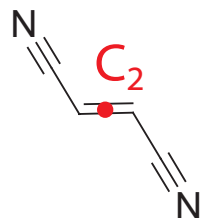
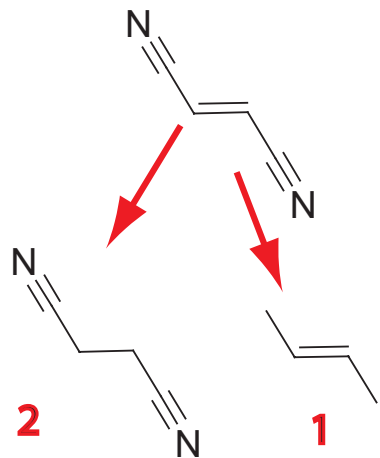
Correction des exercices

exercice 2

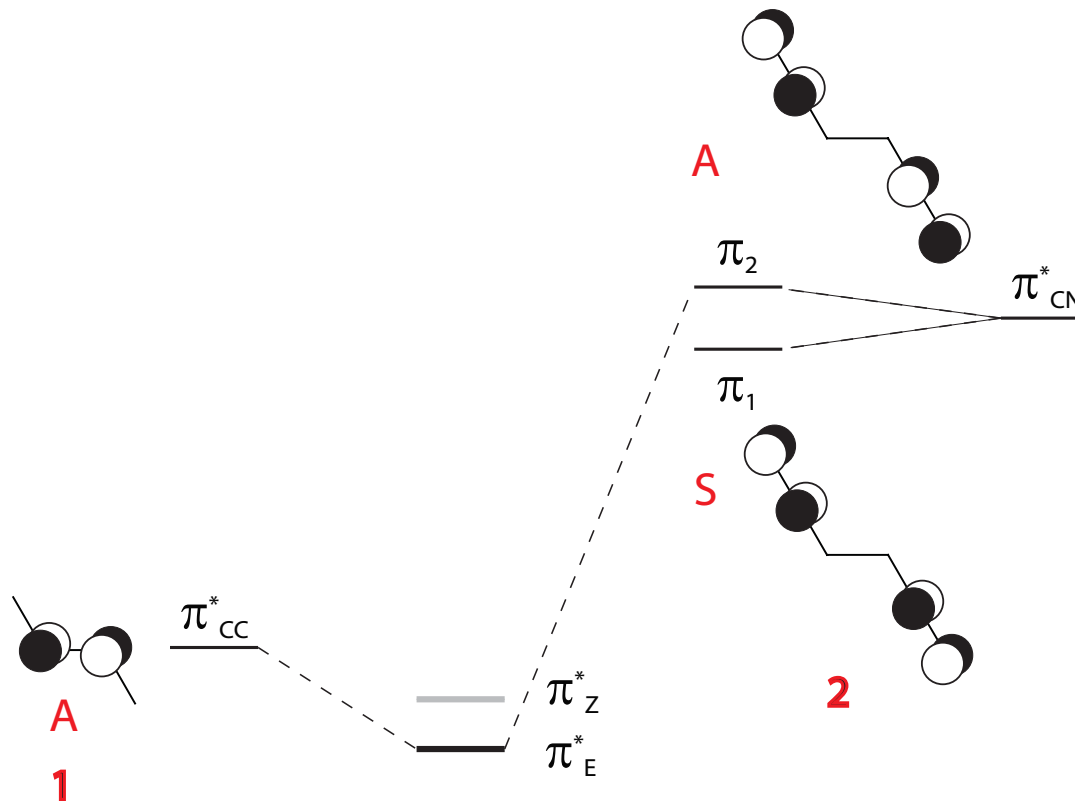


Correction des exercices

exercice 2

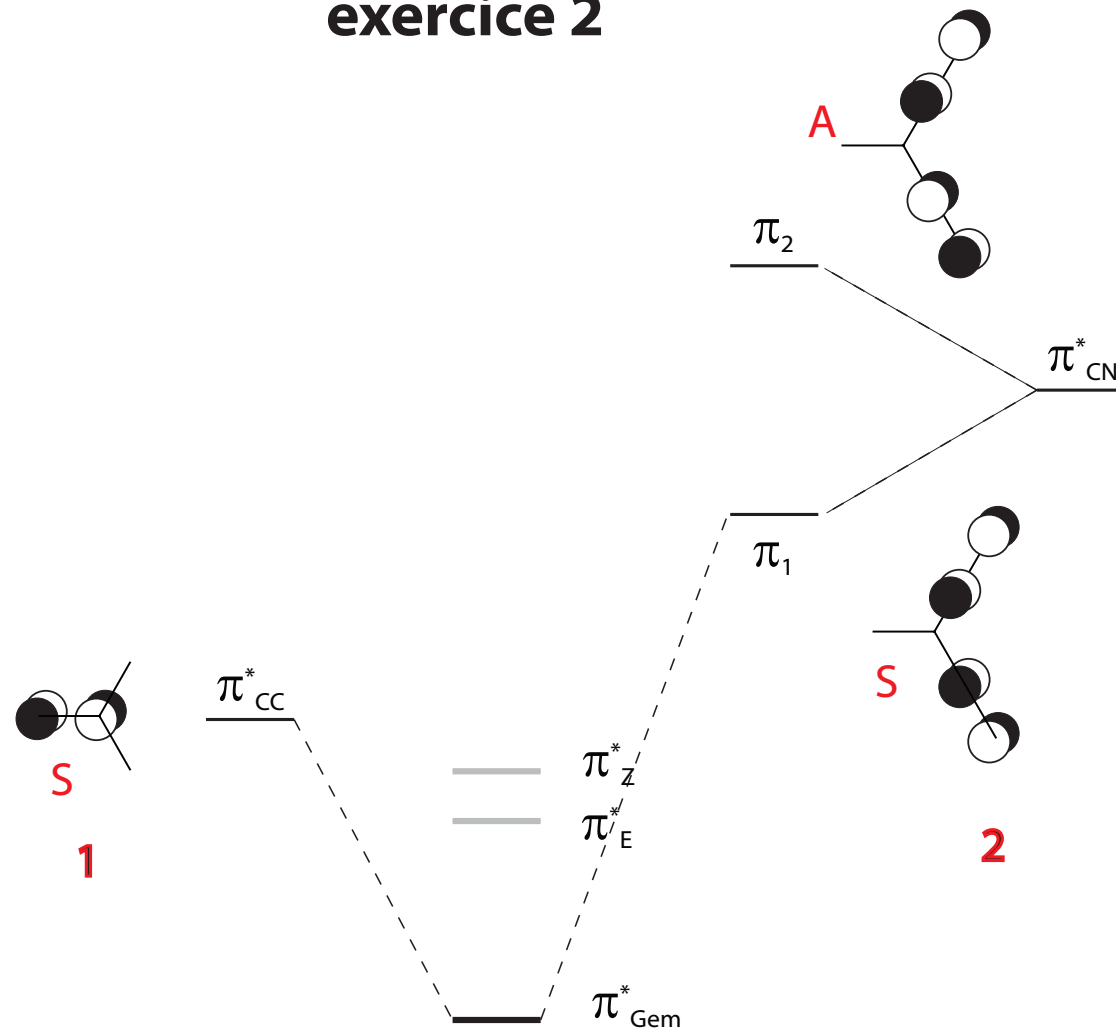
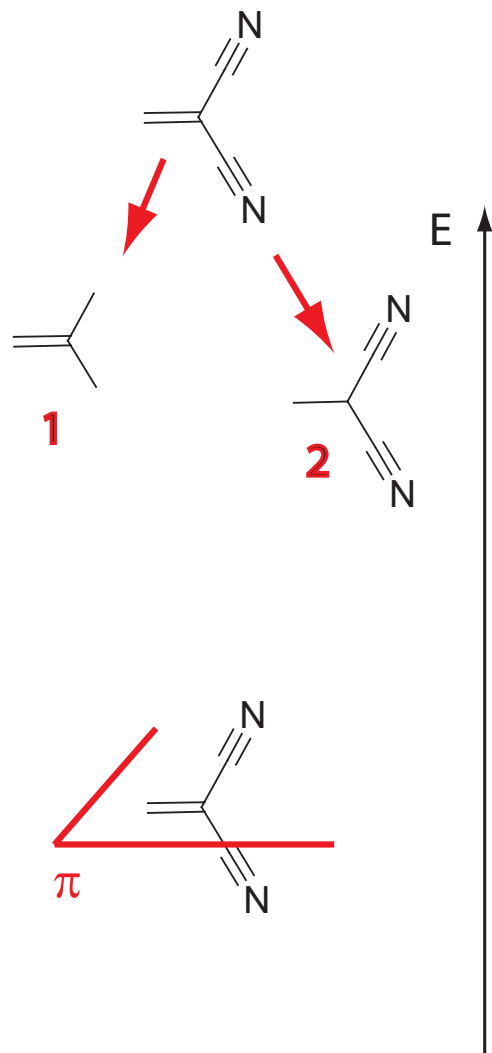


E ↑



Correction des exercices

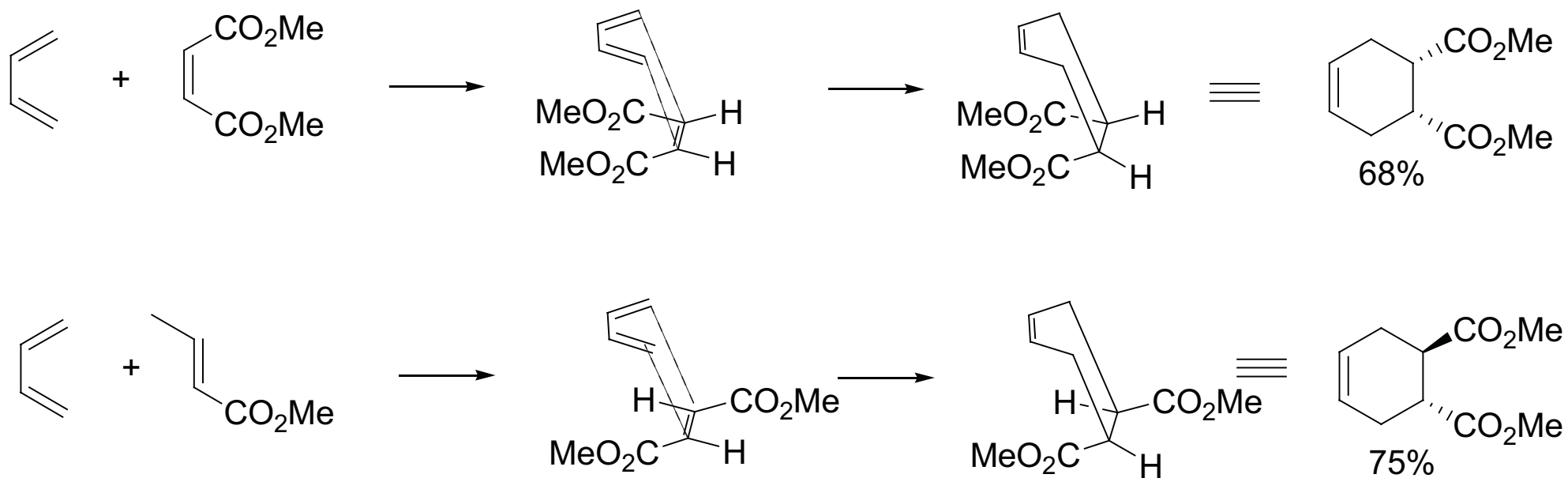
exercice 2



Correction des exercices

exercice 3

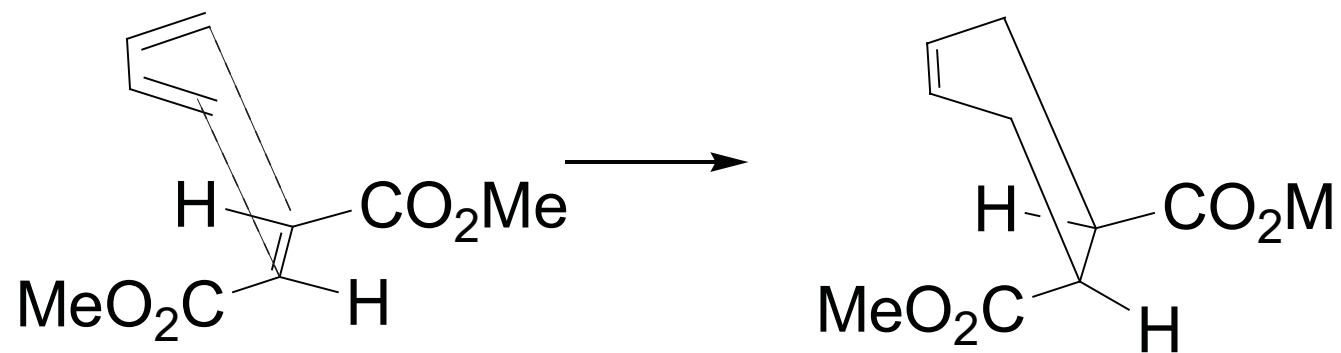
Le mécanisme est concerté, la réaction est alors stéréospécifique, ce qui est confirmé par les deux exemples



On conserve la stéréochimie du diénophile

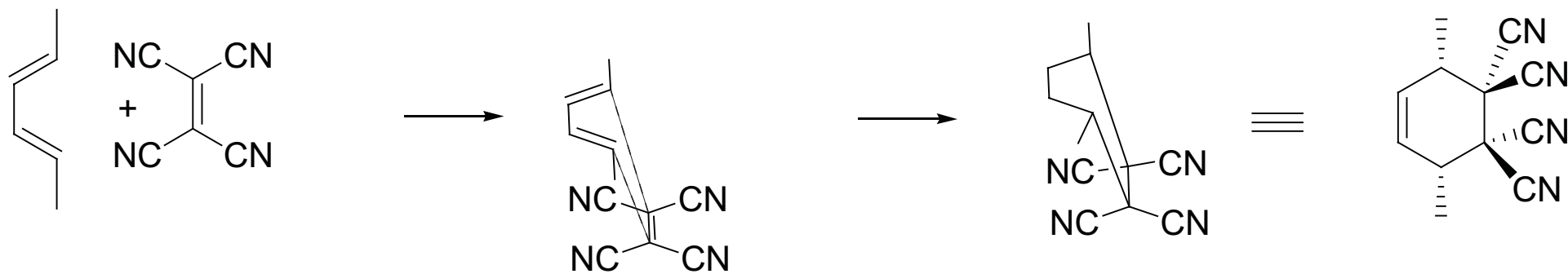
Correction des exercices

exercice 3



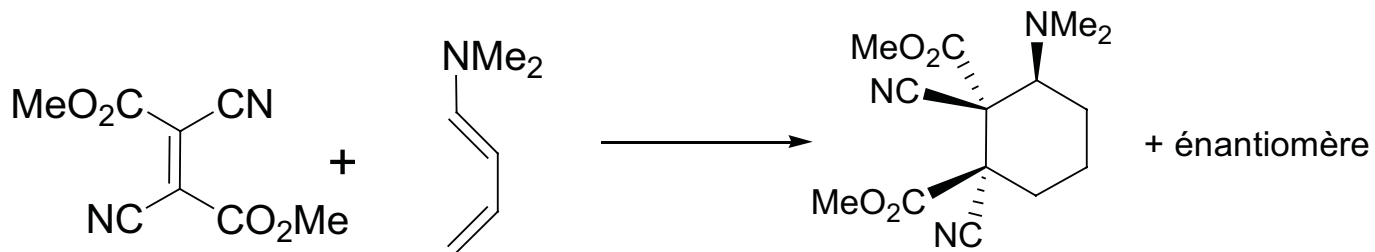
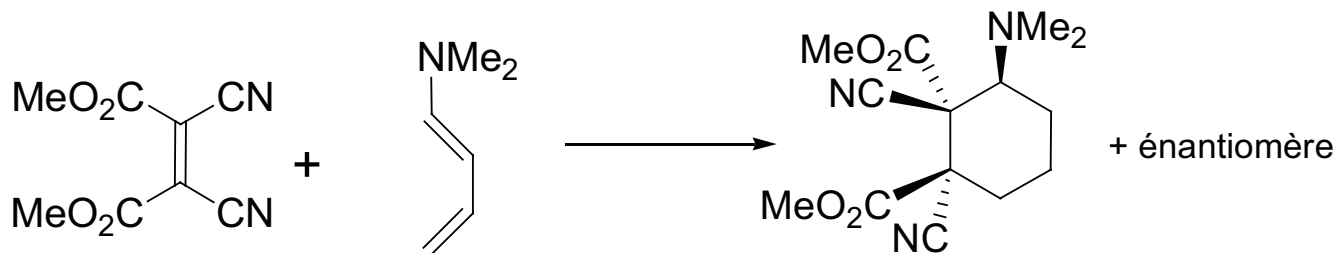
Correction des exercices

exercice 3



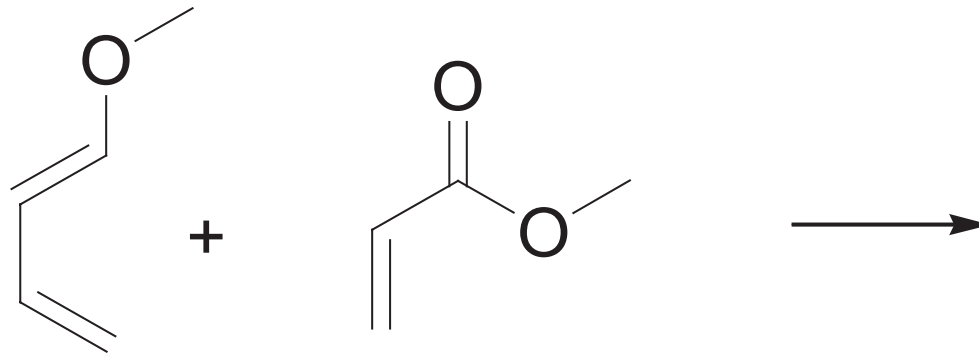
Correction des exercices

exercice 3



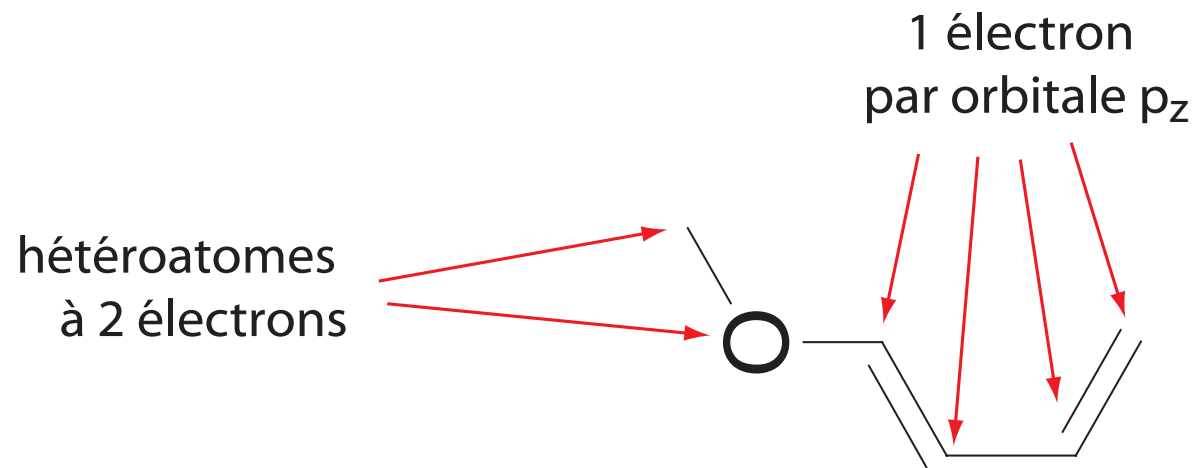
Correction des exercices

exercice 3



Correction des exercices

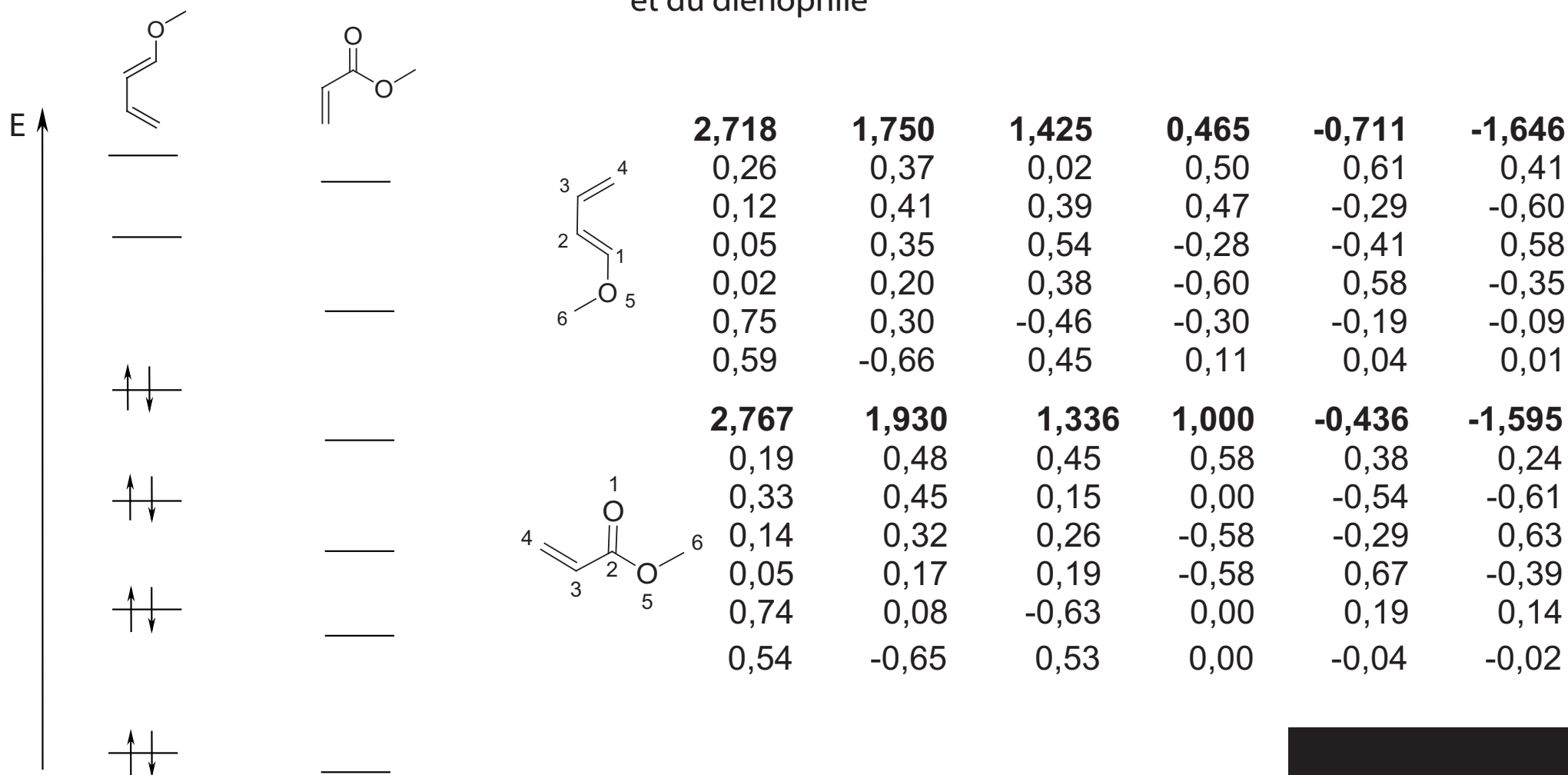
exercice 3



Correction des exercices

exercice 3

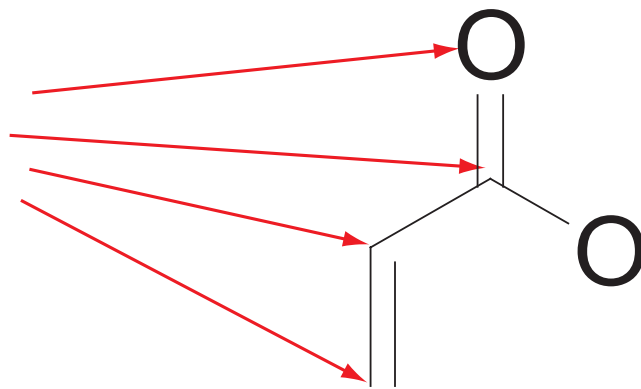
On étudie les interactions entre les orbitales frontières du diène et du diénophile



Correction des exercices

exercice 3

1 électron
par orbitale p_z



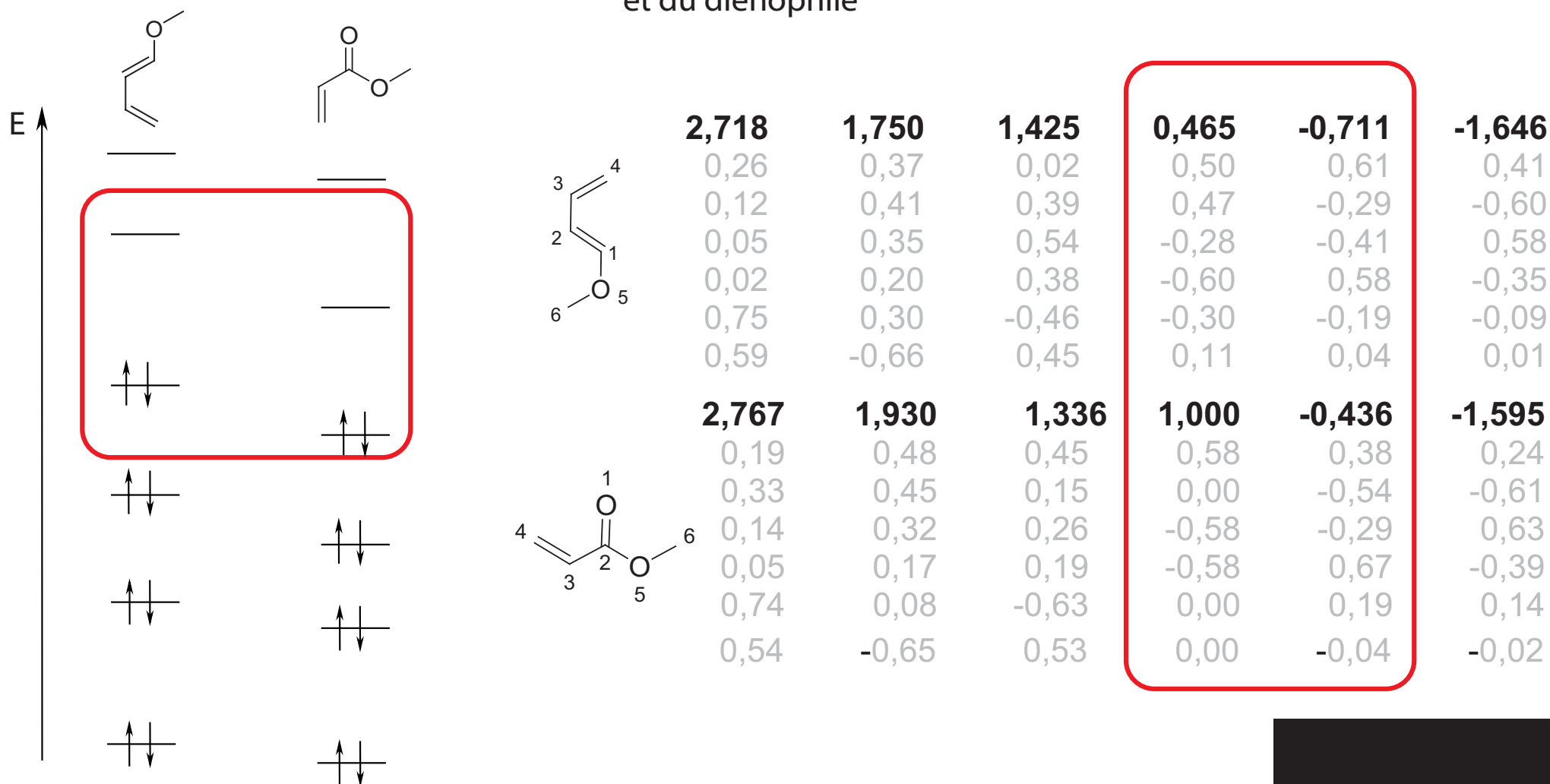
hétéroatomes
à 2 électrons



Correction des exercices

exercice 3

On étudie les interactions entre les orbitales frontières du diène et du diénophile



Correction des exercices

exercice 3

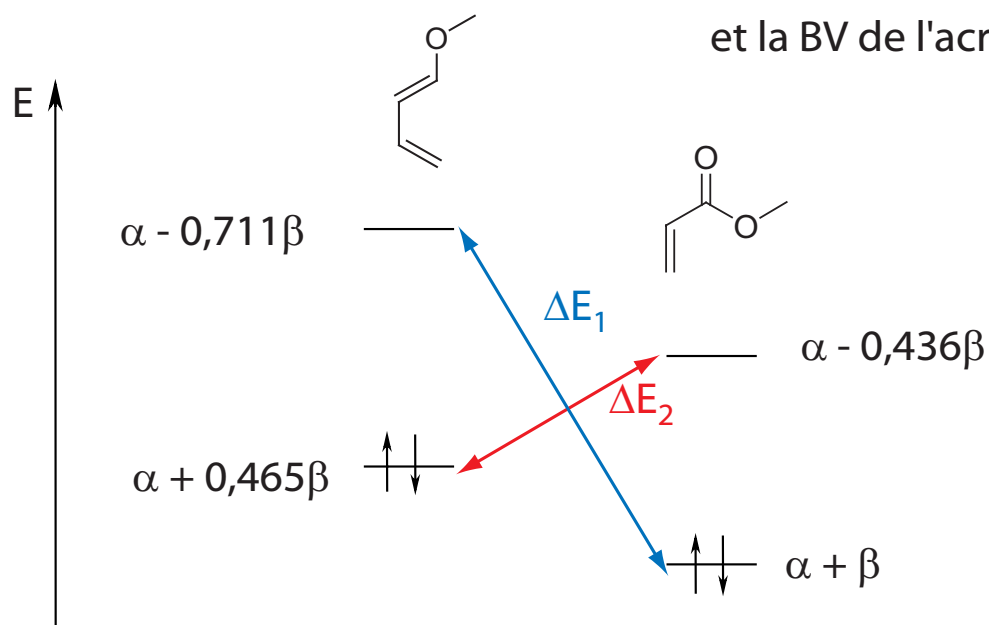
On étudie les interactions entre les orbitales frontières du diène et du diénophile

$$|\Delta E_1| = 1,711\beta$$

$$|\Delta E_2| = 0,901\beta$$

$$|\Delta E_1| > |\Delta E_2|$$

On ne considère alors que l'interaction entre la HO du cyclopentadiène et la BV de l'acrylate de méthyle (demande électronique normale)

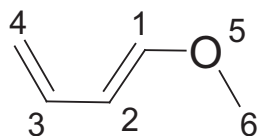


Correction des exercices

exercice 3

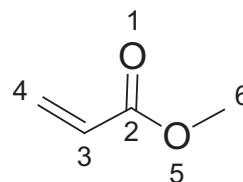
Régiosélectivité

HO

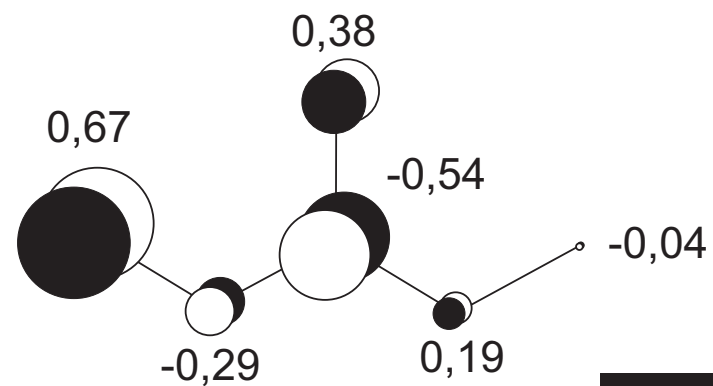
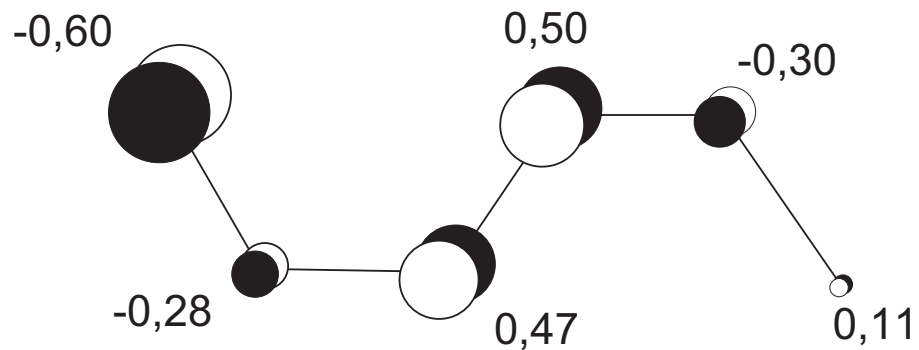


0,50
0,47
-0,28
-0,60
-0,30
0,11

BV

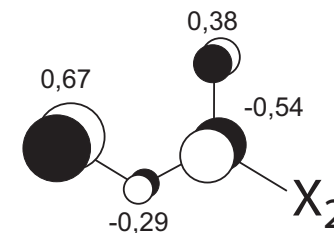
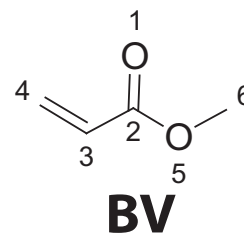
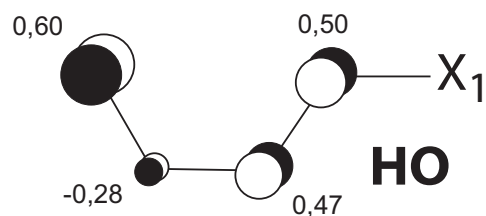
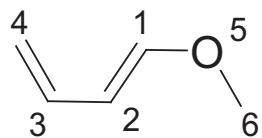


0,38
-0,54
-0,29
0,67
0,19
-0,04

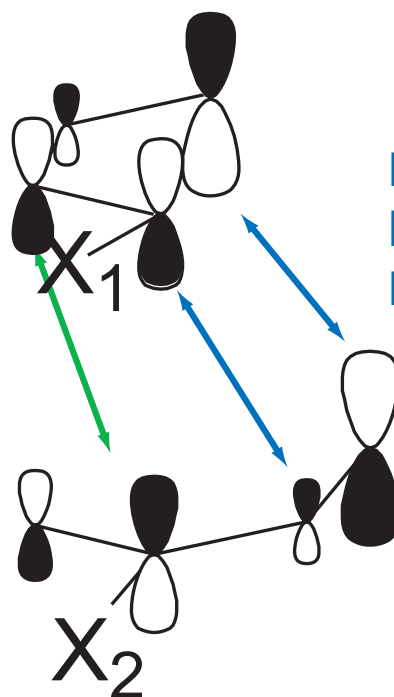


Correction des exercices

exercice 3



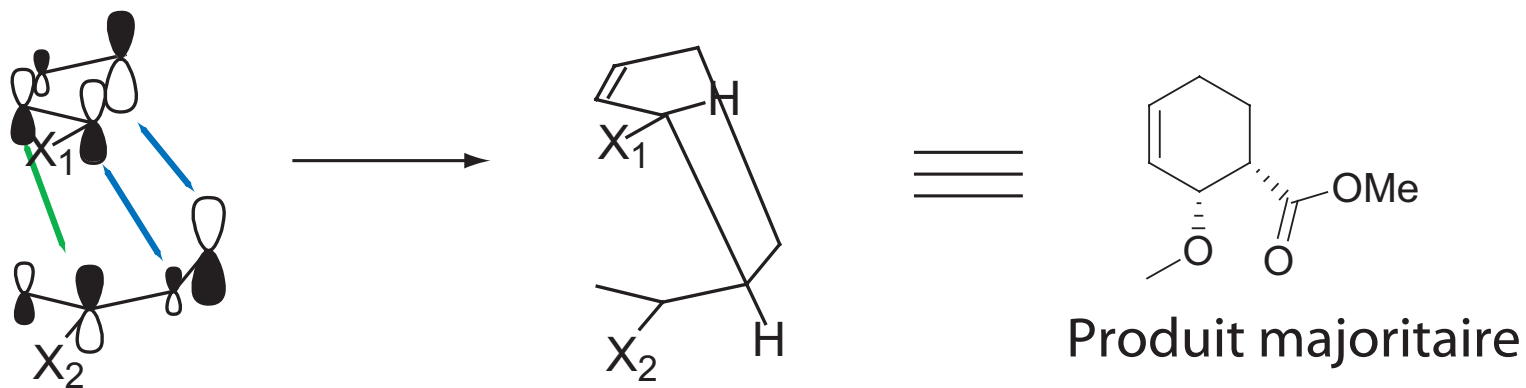
Interaction secondaire
expliquant l'approche endo



Interaction prépondérante :
le recouvrement est maximisé
La régiosélectivité en découle

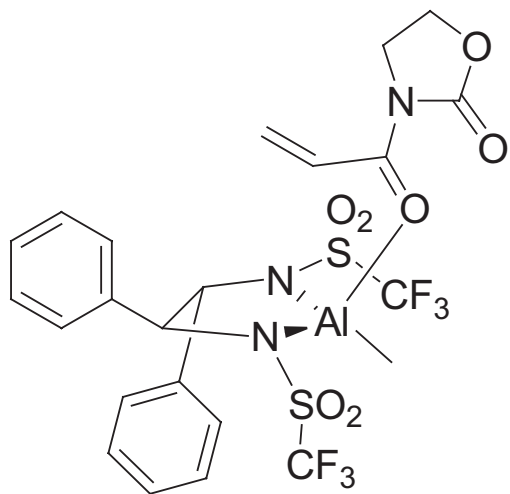
Correction des exercices

exercice 3



Correction des exercices

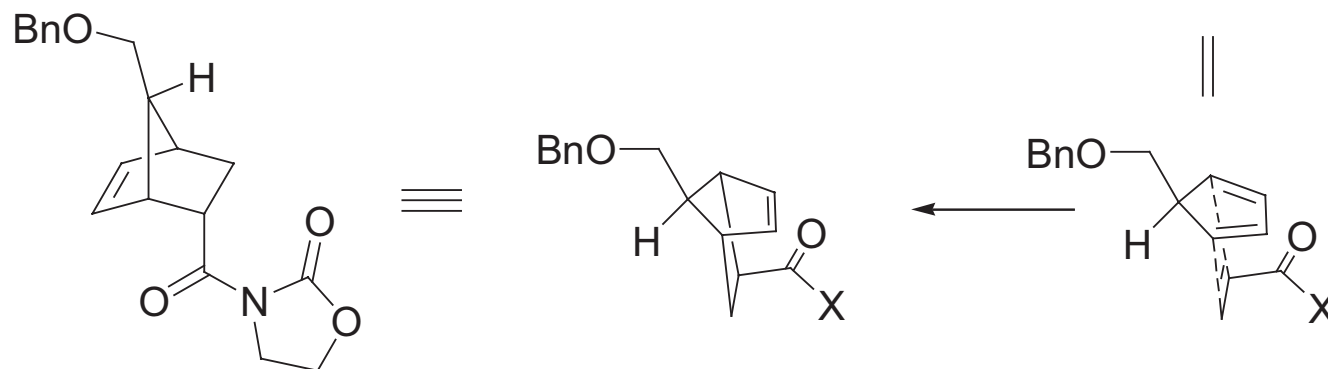
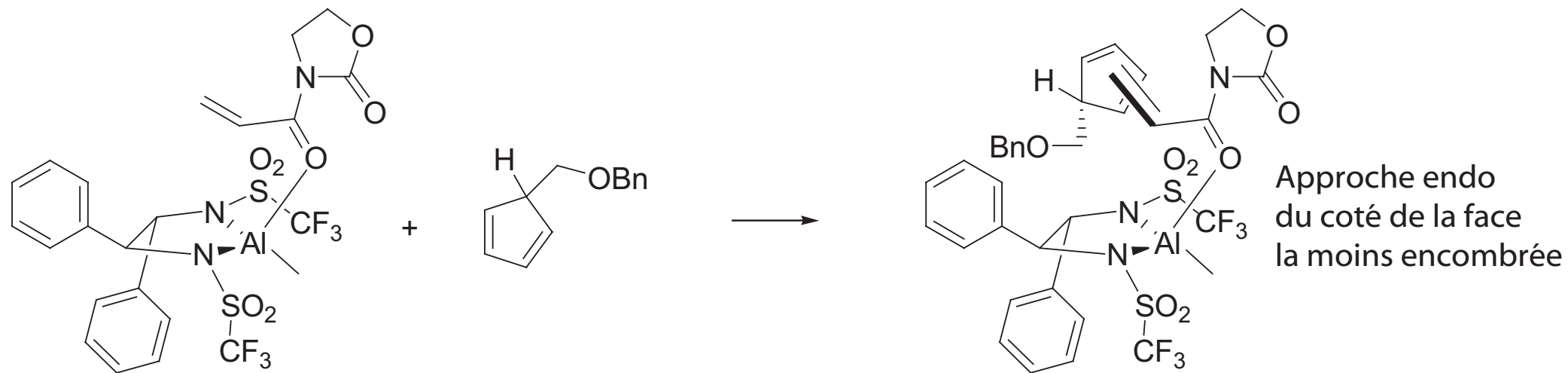
exercice 4



Chélation du dièneophile par le complexe métallique de façon à minimiser les gênes stériques

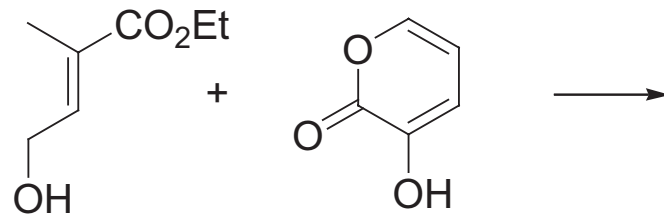
Correction des exercices

exercice 4

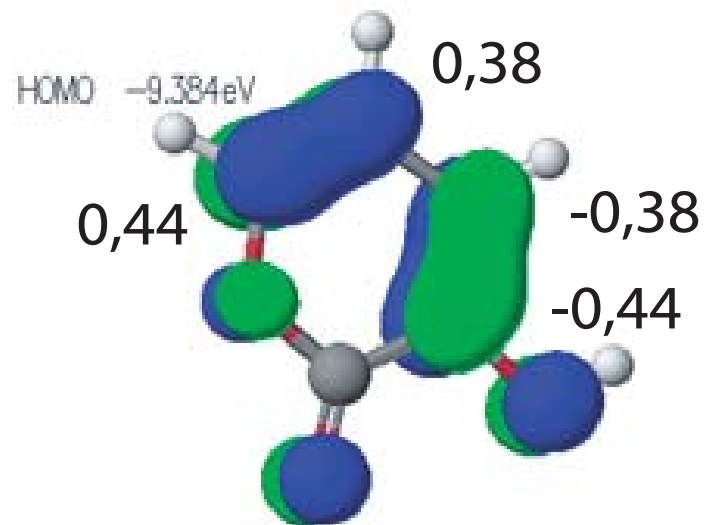


Correction des exercices

exercice 4

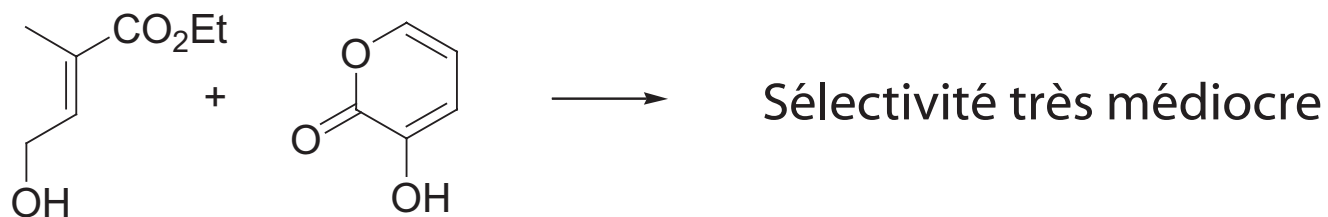


calcul de l'OM à l'aide de la méthode PM5

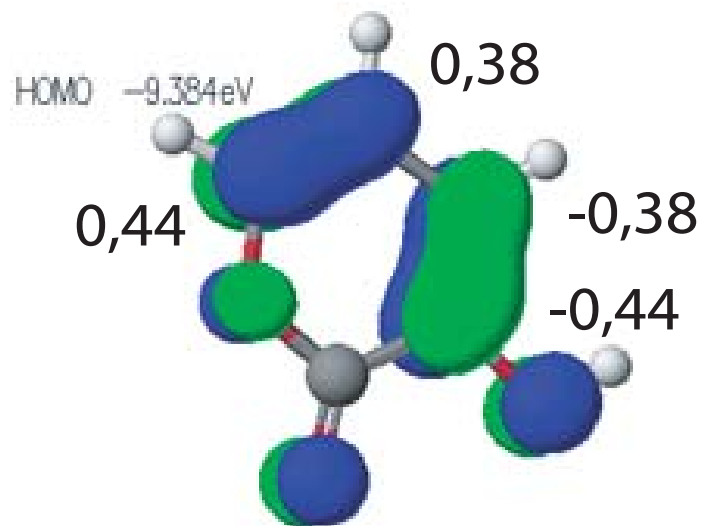


Correction des exercices

exercice 4



calcul de l'OM à l'aide de la méthode PM5



Correction des exercices

exercice 4

