

# Cours 12 : RÉACTIVITÉ de DOUBLES LIAISON APOLAIRES : LES ALCÈNES - SUITE ET FIN

## Table des matières

<b>1 Réaction de Diels Alder</b>	<b>2</b>
1.1 Un peu d'histoire . . . . .	2
1.2 Réaction canonique . . . . .	2
1.2.1 Bilan : . . . . .	2
1.2.2 Formes mésomères des réactifs impliqués : . . . . .	2
1.3 Interprétation orbitalaire : . . . . .	2
1.4 Vitesses de réaction : . . . . .	4
1.4.1 Observation de la dimérisation du butadiène : . . . . .	4
1.4.2 Dimérisation comparée du cyclopentadiène et du 1,3 butadiène : Conformation des réactifs .	4
Résultats expérimentaux : . . . . .	4
Interprétation : . . . . .	5
1.4.3 Réversibilité de la réaction : . . . . .	5
Rétro Diels Alder : . . . . .	5
1.5 Régiosélectivité de la réaction : . . . . .	6
1.5.1 Position du problème : . . . . .	6
1.6 Diastéréosélectivité . . . . .	7
1.6.1 Règle de l'endo : . . . . .	8
1.7 Vitesses de réaction comparée : . . . . .	9
1.7.1 Résultats expérimentaux . . . . .	9
1.7.2 Règle d'Alder . . . . .	9

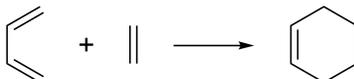
# 1 Réaction de Diels Alder

## 1.1 Un peu d'histoire

La réaction de Diels-Alder porte son nom en hommage à Otto Paul Hermann Diels et Kurt Alder, deux chimistes allemands du XXe siècle, récompensés pour l'ensemble de leurs travaux par le prix Nobel de Chimie en 1950.

## 1.2 Réaction canonique

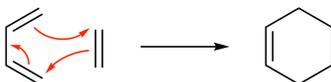
### 1.2.1 Bilan :



### 1.2.2 Formes mésomères des réactifs impliqués :



Les formes mésomères des deux réactifs font à la fois apparaître des sites nucléophile et électrophile sur les deux composés. Le mécanisme de la réaction est un mécanisme concerté faisant intervenir 6 électrons :



Dans le contexte d'une représentation de Lewis de ce mécanisme, la notion de nucléophile et d'électrophile telle qu'elle a été vue précédemment devient caduque. C'est notamment pour cette raison que la réaction de Diels Alder a largement été étudiée depuis sa découverte. C'est la théorie des orbitales frontalières qui a permis de généraliser le concept de nucléophile et d'électrophile de Lewis lorsque la réaction est sous contrôle orbitalaire.

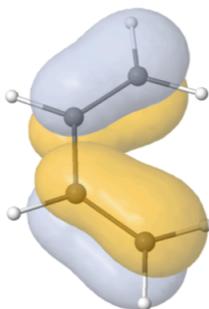
C'est sous ces hypothèses que la réaction sera étudiée.

## 1.3 Interprétation orbitalaire :

Lors de l'étude de la réaction des alcènes seul le système électronique  $\pi$  a été pris en compte puisque les électrons  $\pi$  sont plus accessibles en énergie que les électrons  $\sigma$ . De plus les orbitales vacantes  $\pi^*$  sont plus basses en énergie que les orbitales vacantes  $\sigma^*$ . Ainsi dans le cas de l'approximation des orbitales frontalières **on ne tient pas compte du squelette  $\sigma$  des molécules**. C'est donc ce qui est fait pour comprendre la réaction de Diels Alder.

Orbitales frontalières du *s-cis* 1,3-butadiène :

CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> s-cis  
MO 11 (22) - HOMO  
E=-0.375688 eV  
type O.

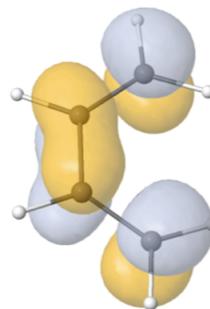


cutoff = 0.05

OrbiMol v4.1

JSmol

CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> s-cis  
MO 12 (22) - LUMO  
E=0.488717 eV  
type V.



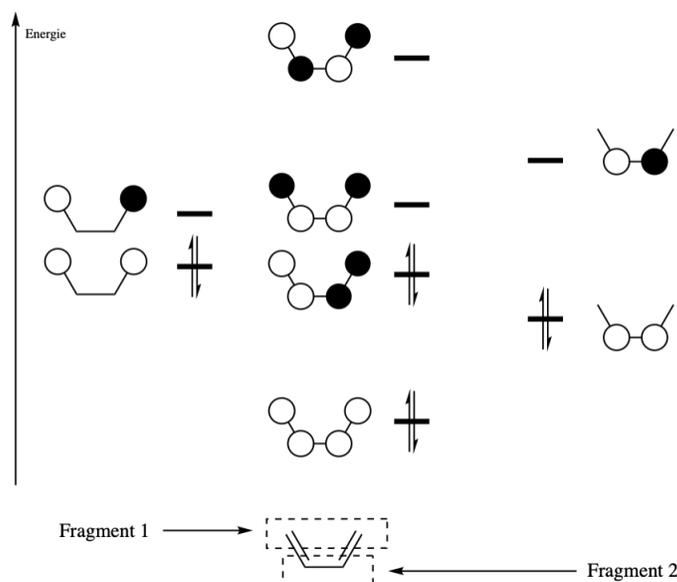
cutoff = 0.05

OrbiMol v4.1

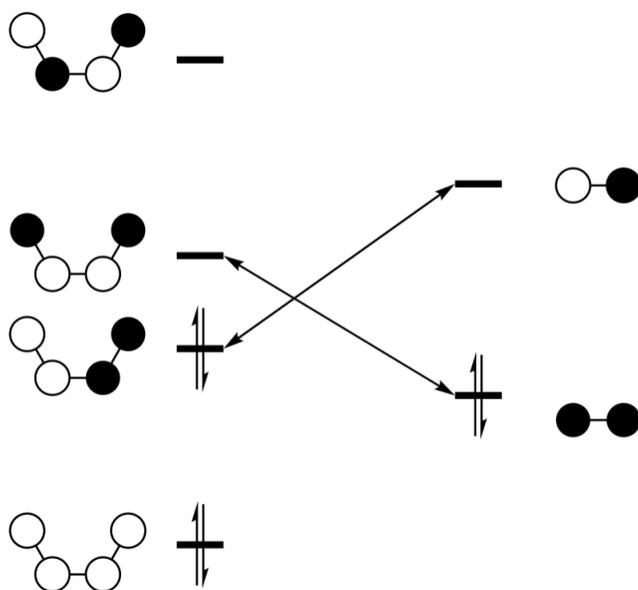
JSmol

Le diagramme d'orbitales complet du *s-cis* 1,3-butadiène est facile à obtenir qualitativement par recombinaison de deux fragments d'éthène. Les coefficients exacts des atomes dans chaque orbitale ainsi que les énergies relatives des orbitales vous seront données.

1.3 Interprétation orbitale :

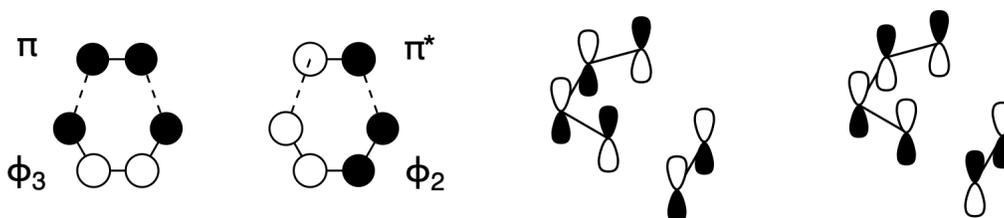


Interaction des orbitales frontalières du *s-cis* 1,3-butadiène et de l'éthène :



Le diagramme d'interaction des orbitales frontalières fait apparaître dans ce cas particulier deux interactions HO-BV possibles et tout aussi favorables l'une que l'autre puisque les écarts énergétiques HO-BV sont les mêmes. On ne peut donc pas considérer une interaction prédominante.

Les deux interactions possibles sont représentées :



## 1.4 Vitesses de réaction :

La représentation verticale des orbitales frontalières du système  $\pi$  est efficace mais ne permet pas de comprendre la géométrie de l'approche des deux réactifs. Pour maximiser le recouvrement des deux systèmes  $\pi$  il faut que l'éthène approche au dessus ou en dessous du diène. Cette description orbitalaire permet de proposer une géométrie pour l'état de transition de la réaction :



La géométrie de l'état de transition va nous permettre de justifier la **diastéréosélectivité** et la **régiosélectivité** de la réaction lorsque le problème se pose.

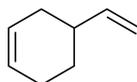
**Remarque :** Dans la plupart des cas le diagramme d'interaction des orbitales frontalières est dissymétrique. Les réactifs sont alors couramment appelés **diène** et **diénophile**.

- Le diène interagit par sa HO (il est riche en électrons)
- Le diénophile par sa BV, il n'y a donc qu'une seule interaction orbitalaire à considérer.

## 1.4 Vitesses de réaction :

### 1.4.1 Observation du la dimérisation du butadiène :

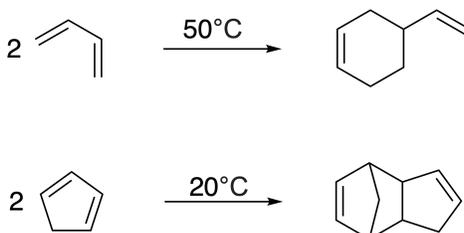
Lorsque l'on met en présence le 1,3-butadiène et l'éthène le produit majoritairement obtenu est le produit ci-dessous. Justifiez cette observation à l'aide des diagrammes d'orbitales moléculaires de la partie 3.



En règle générale c'est le diène qui est le plus riche en électron, donc qui interagit via sa haute occupée. Il réagit avec l'orbitale basse vacante du milieu réactionnel la plus basse en énergie. Le réactif correspondant est appelé diénophile. Le diène et le diénophile peuvent être deux molécules identiques.

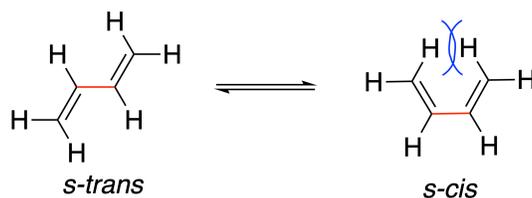
### 1.4.2 Dimérisation comparée du cyclopentadiène et du 1,3 butadiène : Conformation des réactifs

Résultats expérimentaux :



#### 1.4 Vitesses de réaction :

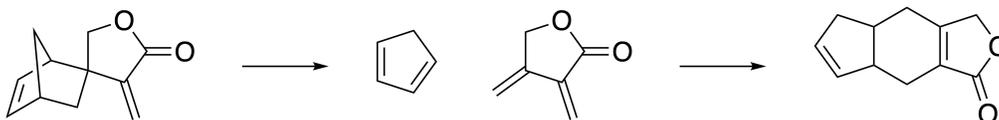
**Interprétation :** Ceci est du au fait que le butadiène se trouve sous **deux conformations** : le *s-trans* et le *s-cis*. Le *s-trans* ne permet pas de réaliser de réaction de Diels Alder contrairement au *s-cis*. Cependant le *s-cis* est énergiquement défavorisé à cause de la **répulsion stérique** entre les hydrogènes ( $\sim 9$  kJ/mol d'écart).



#### 1.4.3 Réversibilité de la réaction :

Pourquoi distille-t-on le cyclopentadiène avant utilisation ?

**Rétro Diels Alder :** Proposer une explication pour la chaîne de réaction suivante :



## 1.5 Régiosélectivité de la réaction :

### 1.5.1 Position du problème :

Donner les isomères de position que l'on peut obtenir lors de la réaction entre les deux produits suivants :



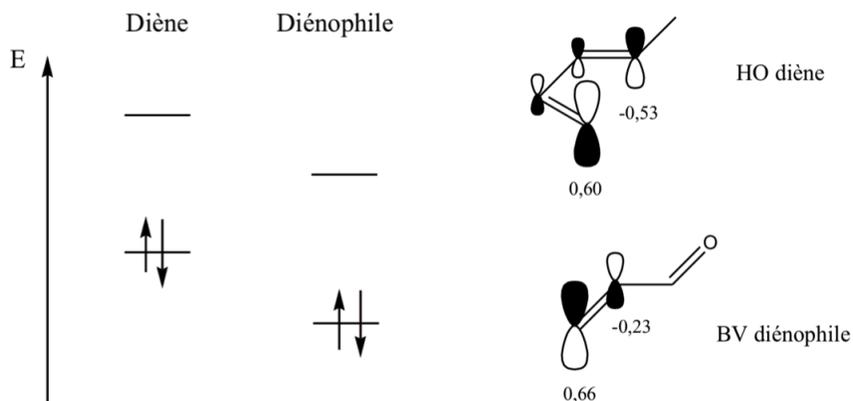
La réaction de Diels Alder est sous **contrôle orbitalaire**. Pour comprendre la régiosélectivité de la réaction il faut repérer le carbone ayant le plus gros coefficient dans la HO du diène (nucléophile) et dans la BV du diénophile (électrophile).

Deux options possibles :

- soit on a accès à des calculs d'orbitales moléculaires (cf exercice 1).
- soit on se contente d'étudier les formes mésomères des deux espèces (cf exercice 2).

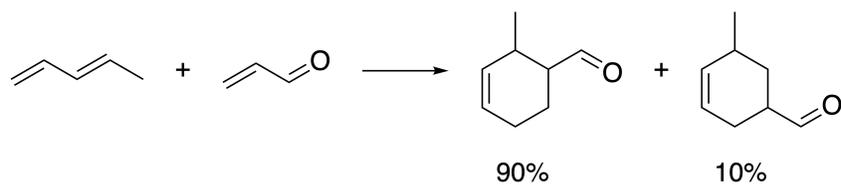
**Exercice 1 :** Au vu des résultats de calculs d'orbitales moléculaires, justifier la régiosélectivité observée.

- Déterminer l'interaction orbitalaire responsable du contrôle de la régiosélectivité.
- En déduire la régiosélectivité de la réaction.



**Exercice 2 :** En considérant les formes mésomères limites des deux espèces, retrouver la régiosélectivité de la réaction.

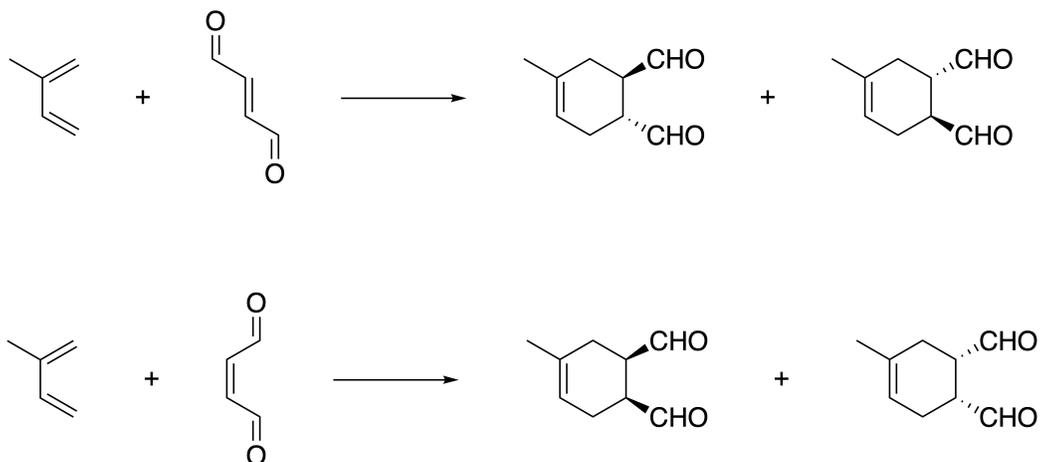
Les résultats expérimentaux donnent :



On retrouve la régiosélectivité proposée par l'étude orbitale et l'étude des formes mésomères.

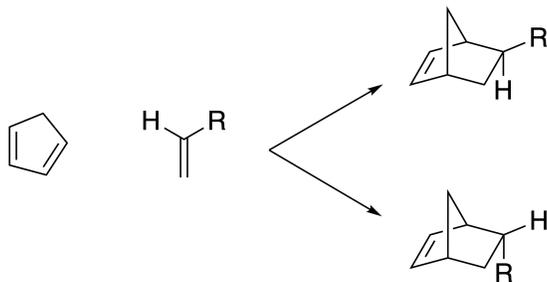
## 1.6 Diastéréosélectivité

La réaction de Diels Alder est **stéréospécifique** :



## 1.6.1 Règle de l'endo :

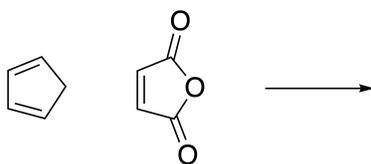
La réaction entre le cyclopentadiène et un alcène monosubstitué peut à priori donner deux diastéréoisomères, que l'on nomme **exo** et **endo**. Représenter pour chacun d'entre eux les états de transition correspondants.



Les orientations relatives du diénophile par rapport au diène ne sont pas toujours équivalentes : une des approches entraîne parfois des **recouvrements secondaires favorables** entre atomes non liés dans le produit final (approche endo).

Cette approche conduit au **produit endo majoritaire sous contrôle cinétique orbitalaire**.

**Exercice 1 :** Etudier la réaction suivante en contrôle orbitalaire et en déduire le produit majoritaire en contrôle cinétique puis thermodynamique.

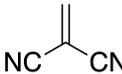
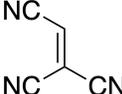
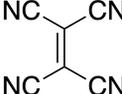


**Exercice 2 :** Proposer un profil de concentration des réactifs et des produits au cours du temps, expliquer comment on peut obtenir préférentiellement le produit endo ou le produit exo.

Si la réaction est conduite sous **contrôle thermodynamique**, l'interprétation orbitalaire ne tient plus : il faut comparer la stabilité des deux produits, ici l'endo et l'exo, et non plus considérer l'approche des réactifs. De fait, sous contrôle thermodynamique, c'est le **composé exo qui est généralement majoritaire** car moins contraint sur le plan stérique.

## 1.7 Vitesses de réaction comparée :

### 1.7.1 Résultats expérimentaux

Diènophile				
Constante de vitesse relative : $k_r = k_i/k_{ref}$	1	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^6$

### 1.7.2 Règle d'Alder

**Réglé d'Alder :** La vitesse de réaction est augmentée si l'un des réactifs est enrichi en électrons (par la présence d'un groupement donneur) et l'autre est appauvri en électrons (par la présence d'un groupement attracteur).

Dans le cas de la Diels Alder, il faut généralement **appauvrir le diènophile** et **enrichir le diène** pour avoir une réaction plus rapide. Il s'agit d'abaisser l'énergie de la BV de l'électrophile et d'augmenter celle de la HO du nucléophile.

**Remarque :** dans certains cas très particuliers où le diène est très appauvri et l'alcène très enrichi, alors les rôles de nucléophile et électrophile s'inversent et donc les effets des groupements adjacents s'inversent aussi.

Il faut retenir que la constante de vitesse est proportionnelle au  $\min\{\Delta E_{HO_1-BV_2}, \Delta E_{HO_2-BV_1}\}$ , ce minimum est donné en regardant le diagramme d'énergie des orbitales frontalières et correspond à l'interaction prépondérante. En accentuant la dissymétrie du système dans un sens ou dans l'autre on peut abaisser ce minimum et donc accélérer la réaction.