

CQFR : Alcènes II - Diels Alder

Diels Alder :

Généralités

- Savoir identifier un **diène** et un **diènophile**.
- Savoir donner le bilan : création de 2 liaisons σ contre rupture de deux liaisons π .
- Savoir que **6 électrons** sont engagés dans la réaction.
- Savoir écrire le mécanisme en précisant la géométrie de l'**état de transition** : **conformation bateau**.
- Savoir que cette **réaction est réversible**.
- Savoir que cette réaction est sous **contrôle orbitalaire**.
 - Contrôle Cinétique
 - Régioselective
 - Diastéréoselective (règle de l'endo)

Cinétique en contrôle orbitalaire

- Le principal critère pour la cinétique en contrôle orbitalaire est l'écart HO-BV conséquences :
 1. Lorsqu'il y a **plusieurs diènes ou diènophile** en solution, en contrôle cinétique la réaction prépondérante est celle qui correspond au minimum de $E_{BV} - E_{HO}$.
 2. **Règle 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.

Régioselectivité

- Savoir utiliser le **contrôle orbitalaire** pour déterminer la regioselectivite :
 1. Identification de l'écart **d'énergie minimal HO-BV**
 2. Une fois la HO (en général le diène) et la BV (en général de diènophile) identifié : on identifie le **plus gros coefficient** de la HO et de la BV sélectionné.
- Savoir utiliser les formes mésomères pour identifier le site nucléophile du diène et le site électrophile du diènophile.

Diastéréosélectivité

- Savoir représenter la stéréochimie des centres asymétriques obtenus pour les différents états de transitions possible.
 - Attention on lors de la formation des deux liaisons σ on peut former jusqu'à 4 centres stéréogènes.
 - Savoir identifier le produit exo et le produit endo en justifiant par la représentation des états de transition.
- Connaitre la **règle de l'endo** :
recouvrements secondaires favorables \Rightarrow produit **endo majoritaire sous contrôle cinétique orbitalaire**.
contrôle thermo \Rightarrow produit **exo favorisé car moins contraint stériquement**.