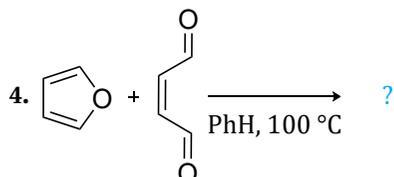
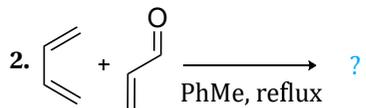
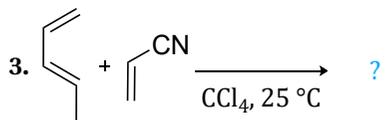
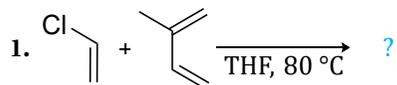


RÉACTION DE DIELS-ALDER

Tester les bases

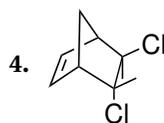
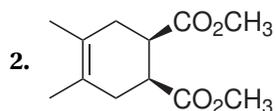
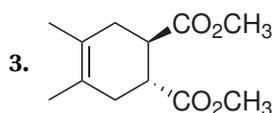
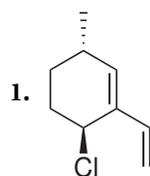
Exercice ORGA5.1 : produits issus d'une réaction de DIELS-ALDER ★☆☆

Représenter les produits des réactions ci-dessous en précisant la stéréochimie et les régioisomères possiblement formés.



Exercice ORGA5.2 : rétrosynthèse ★☆☆

Proposer des réactifs permettant d'obtenir chaque molécule à partir d'une réaction de DIELS-ALDER.

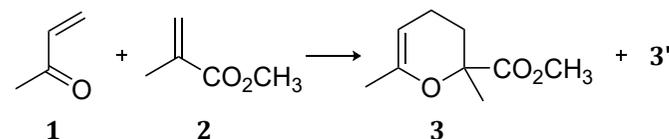


S'entraîner

Exercice ORGA5.3 : synthèse de la frontaline ★☆☆

La frontaline est une phéromone sécrétée chez certains insectes comme le scarabée *Dendroctonus frontalis Zimmermann*, parasite des pins nord-américains ou encore chez les éléphants mâles dans leur période de musth.

Une des voies de synthèse passe par le composé **3**, synthétisé par une réaction analogue à celle de DIELS-ALDER dans laquelle intervient une liaison double carbone-oxygène. Cette réaction se fait à partir de la méthylvinylcétone (3-butèn-2-one) **1** et du méthacrylate de méthyle **2**, suivant le schéma ci-dessous.



Expérimentalement on constate l'obtention de deux isomères dans des proportions 70/30.

1. Sans se soucier des aspects stéréochimiques, donner la structure du composé **3'**. Quelle est la relation d'isomérisie entre **3** et **3'** ?
2. Quelles orbitales interviennent lors de cette réaction de DIELS-ALDER ? Discuter de l'obtention préférentielle de l'un des deux composés possibles. En déduire les proportions des deux isomères.

On constate en plus du composé, **3** et **3'**, la formation non négligeable de deux autres composés de formule brute $C_8H_{12}O_2$ et possédant dans leur spectre infrarouge une bande de vibration à 1648 cm^{-1} .

3. Donner la structure des deux composés formés.
4. Proposer une explication sur la formation « non négligeable » de ces composés.

Données : Les énergies des orbitales HO (plus haute occupée) et BV (plus basse vacante) ainsi que certains coefficients d'OA (orbitales atomiques) pour les OM (orbitales moléculaires) du 3-butèn-2-one et du méthacrylate de méthyle sont les suivantes avec α et β négatifs :

énergie / eV	$\alpha + 0,69\beta$	$\alpha - 0,44\beta$
contribution de chaque OA 2p		

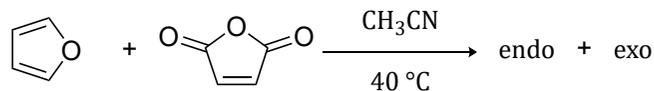
énergie / eV	$\alpha + 0,84\beta$	$\alpha - 0,46\beta$
contribution de chaque OA 2p		

Exercice ORGA5.4 : le furane et DIELS-ALDER (Grand classique) ★★★☆

Le furane est un composé hétérocyclique appartenant à la classe des métalloles. Il est constitué d'un cycle aromatique à cinq atomes dont un atome d'oxygène. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore très volatil. Il est utilisé comme réactif ou précurseur en chimie organique comme dans la réaction de DIELS-ALDER.

1. Le furane peut aisément réagir avec un « diénophile » selon une réaction de DIELS-ALDER. Proposer une explication.

Dans l'acétonitrile à 40 °C, la réaction entre le furane et l'anhydride maléique conduit essentiellement à deux produits stéréoisomères dits endo et exo suivant une réaction de DIELS-ALDER. Le produit endo est majoritaire dans le cas d'un temps de réaction court (30 minutes) et le produit exo devient majoritaire si le chauffage est prolongé (48 heures).

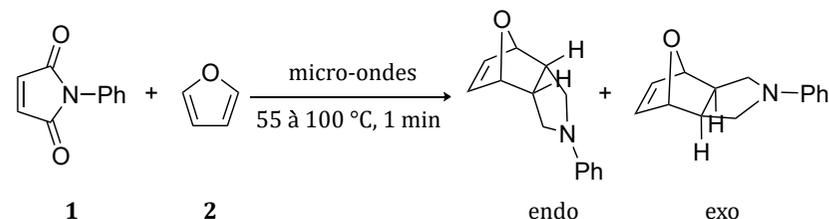


2. Dessiner en utilisant la représentation de CRAM les deux produits endo et exo.
3. Donner la relation de stéréoisomérisation liant ces deux produits. Sont-ils chiraux ?
4. Que peut-on déduire des observations expérimentales ?
5. Proposer un schéma permettant d'expliquer la formation du produit exo et endo. En déduire une explication de la formation majoritaire du produit endo aux temps courts.

Approfondir

Exercice ORGA5.5 : produit cinétique ★★★☆

L'équipe du professeur GOLL s'est intéressée dans *J. Chem. Educ.* 2021, 98, 577-586 à la synthèse par micro-ondes des composés endo et exo, présenté ci-dessous, issus d'une réaction de DIELS-ALDER entre la N-phénylmaléimide **1** et le furane **2**.



L'équipe s'est intéressée à la cinétique de formation de ces deux composés. Une étude RMN du proton leur a permis de déterminer le rapport des concentrations des composés exo et endo en fonction de la température comme montré dans le tableau ci-après.

Afin d'assurer le contrôle cinétique et de minimiser la rétroconversion du produit endo, la réaction de DIELS-ALDER assistée par micro-ondes a été réalisée entre 55 °C et 72 °C.

T / °C	57	62	67	72
[exo] / [endo]	0,702	0,722	0,748	0,776

Par des considérations cinétiques, démontrer que le produit endo est bien le produit cinétique de la réaction.

Exercice ORGA5.6 : réaction de DIELS-ALDER catalysée ★★★☆

Dans une série d'expériences, les professeurs INUKAI et KOJIMA ont mis en avant que la catalyse par les acides de LEWIS peut avoir un effet significatif sur les vitesses, la régiosélectivité et l'endosélectivité des réactions de DIELS-ALDER. Les deux documents suivants résument leurs observations expérimentales ainsi que les résultats de calculs de chimie théorique qui permettent de les expliquer.

1. Proposer un schéma de LEWIS de AlCl_3 et justifier que ce composé est un acide de LEWIS.
2. Donner les structures possibles de **1** et **2** issus de la réaction de DIELS-ALDER entre le prop-2-énoate de méthyle et 2-méthylbut-1,3-diène.

- Entre quels atomes se fait l'interaction entre le prop-2-énoate de méthyle et AlCl_3 ? Proposer alors une explication sur l'observation n° 1.
- Compte tenu des données sur les orbitales frontalières de l'acroléine et du 2-méthylbut-1,3-diène, donner les structures des composés 1 et 2. Justifier l'observation n° 2.
- Donner les structures des composés endo et exo issus la réaction entre le prop-2-énoate de méthyle et le cyclopentadiène. Expliquer la formation majoritaire du composé endo par rapport au composé exo dans le cas de la réaction sans catalyseur.
- En utilisant l'approche décrite à la question précédente, justifier l'observation n° 3.

Document n° 1 : observations expérimentales

L'équipe du professeur KOJIMA s'est intéressée à la réaction de DIELS-ALDER entre le prop-2-énoate de méthyle et 2-méthylbut-1,3-diène dont les produits sont deux régioisomères notés 1 et 2. Ils ont alors fait les deux observations suivantes.

★ Observation n° 1

L'ajout de trichlorure d'aluminium AlCl_3 augmente de façon significative la vitesse de réaction de DIELS-ALDER considérée.

★ Observation n° 2

En présence de AlCl_3 , le rapport des deux produits change comme présenté dans le tableau ci-dessous.

conditions opératoires	pourcentage de 1	pourcentage de 2
120 °C, 6 h sans catalyse	70 %	30 %
20 °C, 3 h avec AlCl_3	95 %	5 %

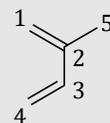
L'équipe de recherche s'est ensuite intéressée à la réaction entre le prop-2-énoate de méthyle et le cyclopentadiène et on fait l'observation donnée ci-après.

★ Observation n° 3

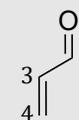
conditions opératoires	pourcentage endo	pourcentage exo
0 °C, 1 h sans catalyse	88 %	12 %
0 °C, 1 h avec AlCl_3	96 %	4 %

Document n° 2 : résultats de chimie théorique

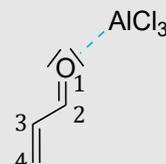
Des calculs de chimie théorique *ab initio* ont été réalisés en modélisant le diénophile par l'acroléine ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$). Les énergies de la HO et de la BV des OM π de 2-méthylbut-1,3-diène, de l'acroléine non complexée et complexée et du cyclopentadiène ainsi que les coefficients des orbitales atomiques $2p$ dans les orbitales moléculaires ont été calculés. Ces résultats sont donnés dans les quatre tableaux ci-dessous.



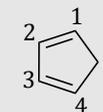
orbitale	HO	BV
énergie / eV	-12,7	-9,7
C1	0,65	0,56
C2	0,37	-0,36
C3	-0,31	-0,40
C4	-0,55	0,62
C5	-0,18	0,10



orbitale	HO	BV
énergie / eV	-13,8	-10,4
O1	0,58	0,56
C2	0,00	-0,36
C3	-0,58	-0,23
C4	-0,58	0,66



orbitale	HO	BV
énergie / eV	-14,5	-10,9
O1	0,35	0,25
C2	-0,32	-0,67
C3	-0,69	-0,10
C4	-0,55	0,69



orbitale	HO	BV
énergie / eV	-12,8	-9,1
C1	0,60	0,60
C2	-0,37	-0,32
C3	0,37	0,32
C4	-0,60	0,60
C5	0	0,29