

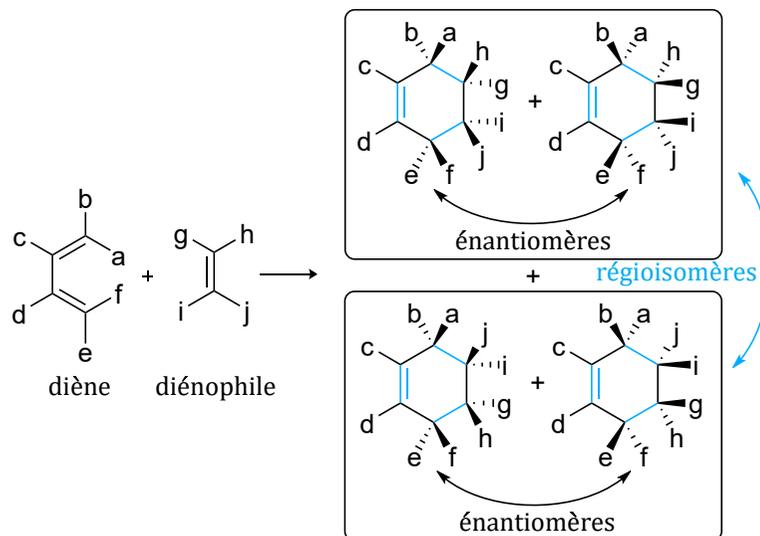
RÉACTION DE DIELS-ALDER

Tester les bases

Exercice ORGA5.1 : Produits issus d'une réaction de DIELS-ALDER

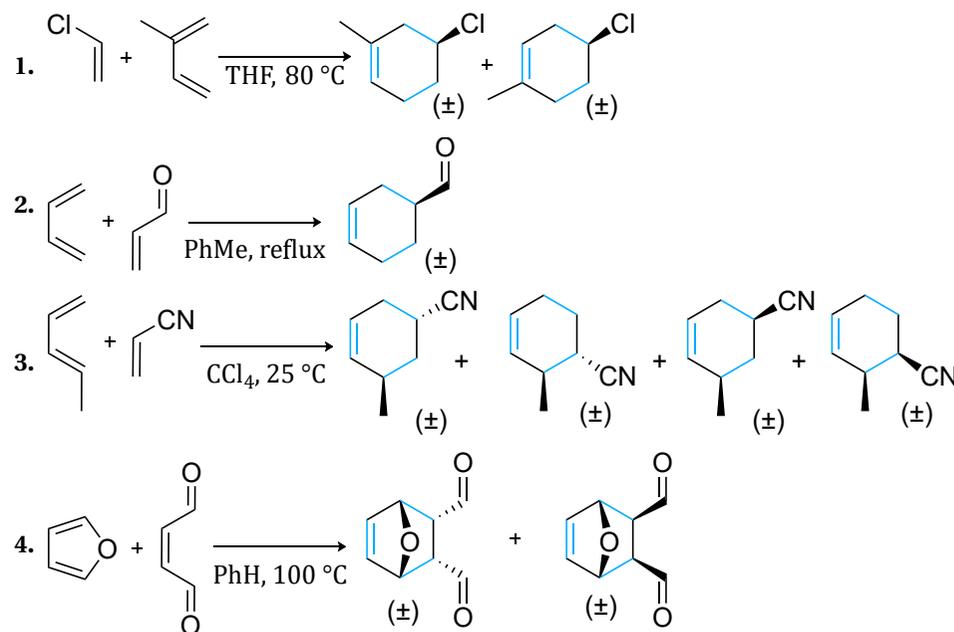
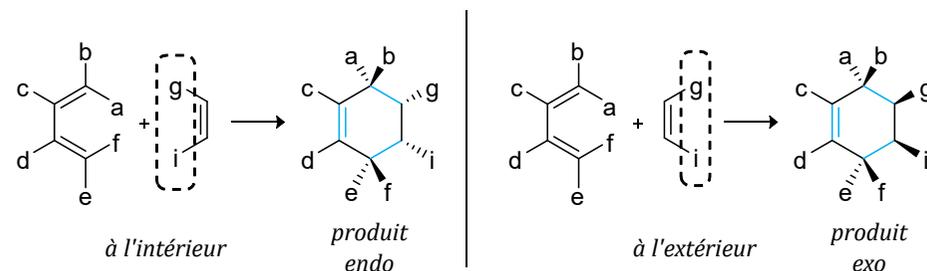
Méthode : Si le diénophile et le diène sont dissymétriques, deux **régioisomères** peuvent être formés. Sinon, il n'y en qu'un. Pour **déterminer tous les produits possibles** d'une réaction de DIELS-ALDER :

- La réaction de DIELS-ALDER est une **syn addition** donc le diène peut arriver en dessous ou au-dessus du diénophile. La réaction est **stéréospécifique** par rapport au diène et **stéréospécifique** par rapport au diénophile. Les deux composés ainsi obtenus sont des **énantiomères** ou un composé unique s'il est symétrique.

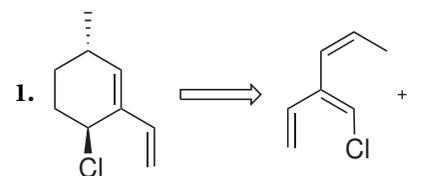


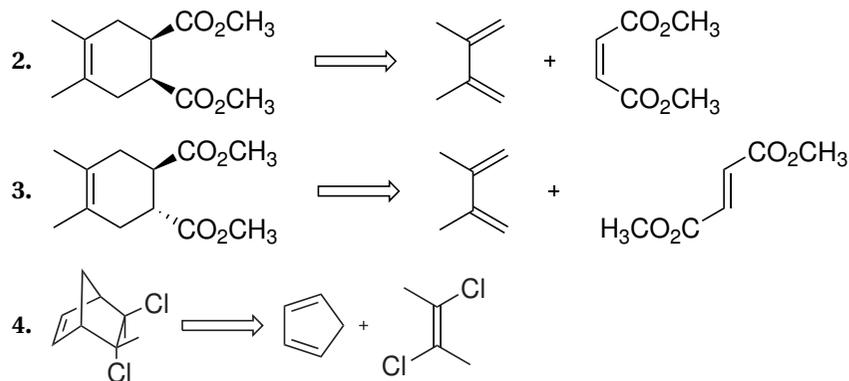
- Pour une même approche d'un diène (au-dessus ou en dessous), il existe une approche **endo** (diène vers l'intérieur) et une approche **exo** (diène vers l'extérieur)

qui donne chacune deux énantiomères (ou un composé unique s'il y a une symétrie de révolution).



Exercice ORGA5.2 : Rétrosynthèse

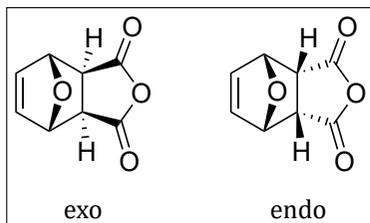




S'entraîner

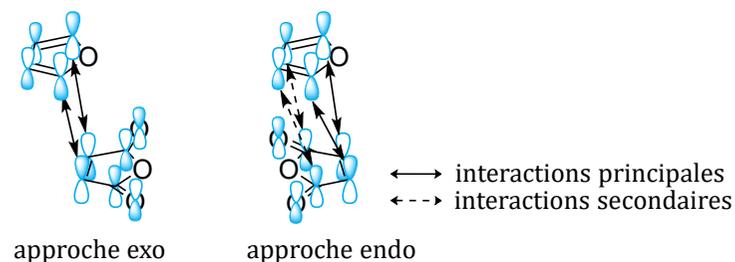
Exercice ORGA5.3 : Utilisation du furane dans les réactions de DIELS-ALDER (écrits Centrale-Supélec PC)

- Dans une réaction de DIELS-ALDER, le furane joue le rôle de diène. Il réagit aisément avec un diéophile car il possède une fonction diène **bloqué en cis** : les deux fonctions alcènes se trouvent du même côté de la simple liaison qui est la seule conformation possible pour une réaction de DIELS-ALDER. De plus, l'oxygène qui est un groupe donneur d'électron (effet +M) **enrichit le diène** et augmente le niveau d'énergie de la HO.
- Les deux produits sont :



- Les deux produits sont des **diastéréoisomères**. Ils possèdent tous les deux un plan de symétrie donc ils sont **achiraux**.
- D'après les résultats expérimentaux, la réaction de DIELS-ALDER est **renversible**. Le produit endo est formé aux temps courts donc il est le **produit cinétique** et le produit exo aux temps longs donc il est le **produit thermodynamique**.

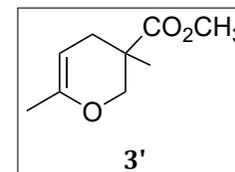
- Les deux approches suivantes permettent d'expliquer la formation du produit endo et exo :



En comparaison à l'approche exo, l'approche endo met en jeu des **interactions secondaires stabilisantes** donc le produit endo est **majoritaire sous contrôle cinétique orbitalaire**.

Exercice ORGA5.4 : Synthèse de la frontaline (écrits Mines-Ponts)

- Les produits 3 et 3' sont des **isomères de constitution** :



-

Méthode :

Pour **justifier la régiosélectivité** d'une réaction de DIELS-ALDER, il est d'usage de procéder comme dans le *chapitre Q3* (Prévision de la réactivité).

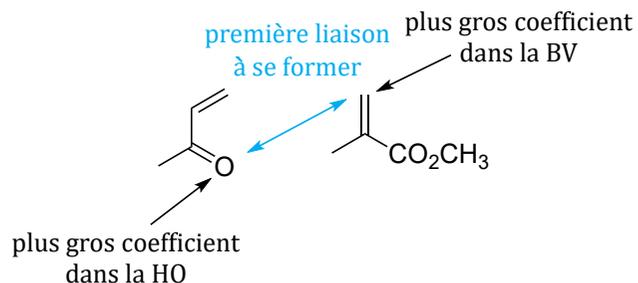
- Calculer les **deux écarts d'énergie** HO –BV différents afin de connaître les **orbitales impliquées** dans le recouvrement. Le recouvrement le plus favorable entre orbitales frontalières est issu de l'**écart énergétique le plus faible** des deux.
- Une fois les orbitales impliquées identifiées, repérer dans chacune d'entre elles l'**atome de plus gros coefficient en valeur absolue**.
- La **première liaison** qui se forme a lieu entre ces deux atomes.

La réaction de DIELS-ALDER est sous **contrôle cinétique orbitalaire**. D'après le théorème de FUKUI, la réactivité entre **1** et **2** peut être réduite à l'étude des interactions entre leurs orbitales frontalières où l'interaction la plus favorable est celle dont l'écart énergétique $\Delta\mathcal{E}_{BV-HO}$ est le plus faible.

- $\Delta\mathcal{E}_{BV-HO}^{(1)} = |\mathcal{E}_{BV}^1 - \mathcal{E}_{HO}^2| = |1,28\beta|$
- $\Delta\mathcal{E}_{BV-HO}^{(2)} = |\mathcal{E}_{BV}^2 - \mathcal{E}_{HO}^1| = |1,15\beta|$

$\Delta\mathcal{E}_{BV-HO}^{(2)} < \Delta\mathcal{E}_{BV-HO}^{(1)}$ donc l'interaction prépondérante est entre la HO de **1** et la BV de **2**.

Le produit majoritaire issu de cette interaction provient du meilleur recouvrement entre ces orbitales donc entre les deux atomes possédant les plus **gros coefficients** d'OA $2p$ en **valeur absolue**.



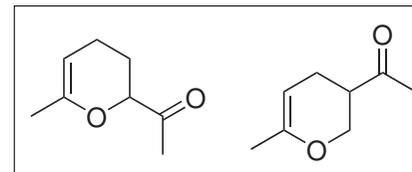
Le composé majoritairement formé est **3'**.

Les proportions sont donc de 70 % du composé **3'** et 30 % du composé **3**.

Extrait du rapport de jury : « La justification de la régiosélectivité de cette réaction pose problème à plus de la moitié des candidats. On rappelle que l'addition n'étant pas synchrone, la liaison sigma qui se forme en premier dicte la régiosélectivité. »

3. Les deux autres composés possibles proviennent d'une réaction de DIELS-ALDER de **1** sur lui-même. Sachant que le spectre infrarouge montre une bande de vibration qui correspond à une élancement de la liaison C=O alors la double liaison carbone-carbone joue le rôle de diénophile.

Ces deux composés sont les suivants :



Réflexe : Lors de la recherche des produits d'une réaction de DIELS-ALDER, il faut penser au produit du diène sur lui-même.

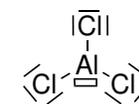
4. L'écart énergétique entre les HO et la BV de **1** est de $-0,13\beta$ donc cette interaction est plus favorable que les deux autres précédemment proposées. De plus, le diène n'est pas enrichi donc d'après la règle d'ALDER la première réaction proposée est peu favorable.

Méthode : La règle d'ALDER stipule qu'une réaction de DIELS-ALDER est plus rapide 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).

Si c'est le diène qui est enrichi et le diénophile appauvri, on parle de **demande électronique normale** sinon de **demande électronique inverse**.

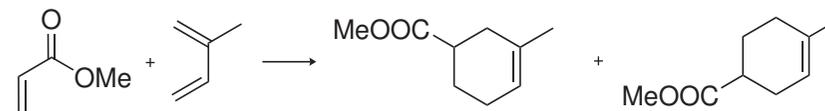
Exercice ORGA5.5 : Réaction de DIELS-ALDER catalysée

1. Le schéma de LEWIS de $AlCl_3$ est :

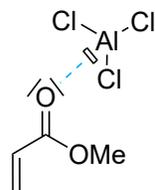


Ce composé possède une lacune électronique. Par définition, c'est un acide de LEWIS.

2. Dans cette réaction, le prop-2-énoate de méthyle joue le rôle du diénophile et 2-méthylbut-1,3-diène le rôle de diène. Ainsi, les produits possibles issus de cette réaction sont :



3. L'interaction entre le prop-2-énoate de méthyle et AlCl_3 se fait entre l'aluminium et l'atome d'oxygène de la double liaison de l'ester comme montré ci-dessous.



D'après la règle d'ALDER, une réaction est d'autant plus **rapide** que la double liaison du diénophile est **appauvrie en électrons**. En effet, l'énergie de la BV du diénophile diminue, donc elle est plus proche de la HO du diène. L'interaction entre les deux orbitales frontalières est plus importante donc la vitesse de la réaction se voit augmenter.

Or, la complexation par AlCl_3 **renforce l'effet attracteur** du groupe ester. Cela permet d'expliquer l'augmentation de la vitesse de la réaction de DIELS-ALDER en présence de AlCl_3 .

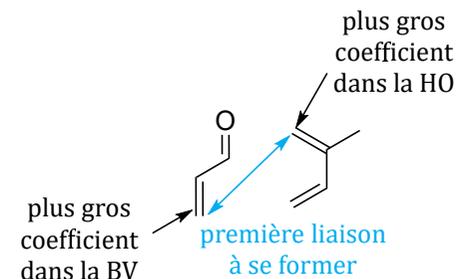
Pour l'acroléine, d'après les données, la BV a bien une énergie plus basse en présence de AlCl_3 que sans.

4. La réactivité de la réaction de DIELS-ALDER est sous **contrôle cinétique orbitalaire**. D'après le théorème de FUKUI, la réactivité entre l'acroléine noté **A** et le 2-méthylbut-1,3-diène noté **B** peut être réduite à l'étude des interactions entre leurs orbitales frontalières où l'interaction la plus favorable est celle dont l'écart énergétique $\Delta\mathcal{E}_{\text{BV-HO}}$ est le plus faible.

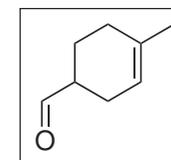
- $\Delta\mathcal{E}_{\text{BV-HO}}^{(1)} = |\mathcal{E}_{\text{BV}}^{\text{A}} - \mathcal{E}_{\text{HO}}^{\text{B}}| = 2,3 \text{ eV}$
- $\Delta\mathcal{E}_{\text{BV-HO}}^{(2)} = |\mathcal{E}_{\text{BV}}^{\text{B}} - \mathcal{E}_{\text{HO}}^{\text{A}}| = 4,1 \text{ eV}$

$\Delta\mathcal{E}_{\text{BV-HO}}^{(1)} < \Delta\mathcal{E}_{\text{BV-HO}}^{(2)}$ donc l'interaction prépondérante est la HO de **B** et la BV de **A**.

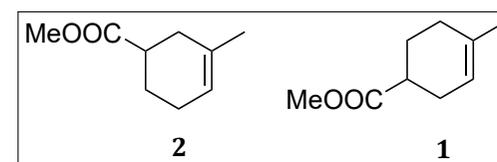
Le produit majoritaire issu de cette interaction provient du meilleur recouvrement entre ces orbitales donc entre les deux atomes possédant les plus **gros coefficients** d'OA $2p$ en **valeur absolue**.



Le produit majoritaire obtenu est :



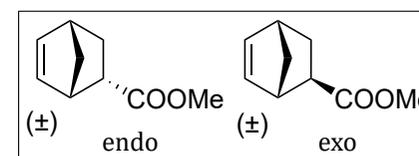
Par analogie entre l'acroléine et le prop-2-énoate de méthyle, les composés **1** et **2** sont :



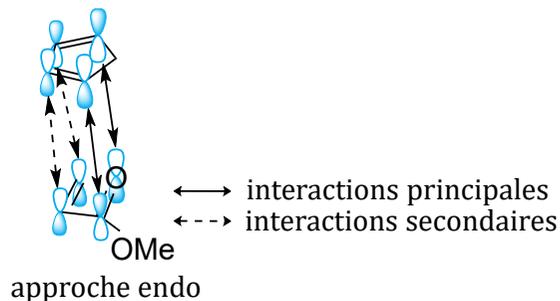
Dans le cas de l'ajout de AlCl_3 , la diminution de l'énergie de la BV de **A** a pour effet d'augmenter l'interaction avec la HO de **B**.

De plus, le coefficient de l'OA $2p$ du carbone C4 de la BV de **A** augmente en présence de AlCl_3 donc l'interaction avec le carbone C1 de la HO de **B** est plus importante. Cela permet d'expliquer la proportion plus grande de **1** en présence de AlCl_3 .

5. Les produits endo et exo issus de la réaction de DIELS-ALDER entre le cyclopentadiène et le prop-2-énoate de méthyle sont :



L'approche endo met en jeu un recouvrement secondaire stabilisant, comme montré ci-dessous, qui ne peut avoir lieu dans l'approche exo, ce qui permet d'expliquer sa formation majoritaire sous contrôle cinétique orbitalaire.



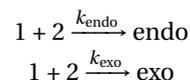
6. Dans le cas de l'interaction entre le cyclopentadiène et l'acroléine, les interactions secondaires se font pour le dinéophile avec le carbone C2 et l'oxygène. En présence de AlCl_3 , le coefficient de l'OA du carbone C2 augmente donc les interactions secondaires augmentent.

En faisant le parallèle entre l'acroléine et le prop-2-énoate de méthyle, cela explique la proportion plus grande de composé endo en présence de AlCl_3 .

Approfondir

Exercice ORGA5.6 : Produit cinétique

Les deux réactions ayant lieu peuvent être écrites de la façon suivante :



Le produit cinétique est le produit qui se forme à une vitesse plus rapide car il possède un état de transition de plus faible énergie.

L'équation d'EYRING peut être utilisée pour établir une relation entre la **constante de vitesse observée** et l'**enthalpie libre standard d'activation** $\Delta^\ddagger G^\circ$ requise pour former l'état de transition à partir des réactifs. La linéarisation de l'équation d'EYRING fournit une relation linéaire entre le rapport des concentrations des produits exo et endo et l'inverse de la température permettant de déterminer les enthalpies et entropies standard d'activation des deux produits exo et endo. Ces valeurs peuvent ensuite être utilisées pour calculer la **différence d'enthalpie libre standard d'activation** dans le but de comparer les **deux états de transitions à une température donnée**.

L'équation d'EYRING a pour expression :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

où $\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ$ avec $\Delta^\ddagger H^\circ$ l'enthalpie standard d'activation et $\Delta^\ddagger S^\circ$ l'entropie standard d'activation.

D'après les équations de réactions, les vitesses de formation des produits endo et exo ont pour expression :

$$v_{\text{endo}} = \frac{d[\text{endo}]}{dt} = k_{\text{endo}} [1] [2]$$

$$v_{\text{exo}} = \frac{d[\text{exo}]}{dt} = k_{\text{exo}} [1] [2]$$

Il vient :

$$\frac{d[\text{exo}]}{d[\text{endo}]} = \frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$$

Par séparation des variables, sachant que k_{exo} et k_{endo} ne dépendent pas des concentrations des produits et que leurs concentrations initiales sont nulles :

$$\frac{[\text{exo}]}{[\text{endo}]} = \frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$$

D'après l'équation d'EYRING :

$$\frac{[\text{exo}]}{[\text{endo}]} = \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G_{\text{endo}}^\circ - \Delta^\ddagger G_{\text{exo}}^\circ}{RT}\right)$$

Sachant que $\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ$ et en linéarisant, il vient :

$$\ln\left(\frac{[\text{exo}]}{[\text{endo}]}\right) = \left(\frac{\Delta^\ddagger H_{\text{endo}}^\circ - \Delta^\ddagger H_{\text{exo}}^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger S_{\text{exo}}^\circ - \Delta^\ddagger S_{\text{endo}}^\circ}{R}$$

La fonction $f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\frac{[\text{exo}]}{[\text{endo}]}\right)$ peut être tracée. La régression linéaire issue de cette fonction a pour expression :

$$\ln\left(\frac{[\text{exo}]}{[\text{endo}]}\right) = \underbrace{-762,67}_A \frac{1}{T} + \underbrace{1,953}_B$$

Il est alors possible de comparer les grandeurs standard d'activation en fonction du signe

du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine. Ici, $A < 0$ et $B > 0$ alors :

$$\Delta^\ddagger H_{\text{endo}}^\circ < \Delta^\ddagger H_{\text{exo}}^\circ \quad \text{et} \quad \Delta^\ddagger S_{\text{endo}}^\circ < \Delta^\ddagger S_{\text{exo}}^\circ$$

De plus,

$$\Delta^\ddagger G_{\text{endo}}^\circ - \Delta^\ddagger G_{\text{exo}}^\circ = (\Delta^\ddagger H_{\text{endo}}^\circ - \Delta^\ddagger H_{\text{exo}}^\circ) + T(\Delta^\ddagger S_{\text{exo}}^\circ - \Delta^\ddagger S_{\text{endo}}^\circ) = -6340 + 16,2 \times T$$

Donc pour $T < 391$ K, $\Delta^\ddagger G_{\text{endo}}^\circ < \Delta^\ddagger G_{\text{exo}}^\circ$. Dans les conditions de la réaction, $\Delta^\ddagger G_{\text{endo}}^\circ < \Delta^\ddagger G_{\text{exo}}^\circ$ alors la **barrière d'activation** pour former le produit **endo** est plus **faible** que pour le produit **exo** : il est bien le **produit cinétique**.