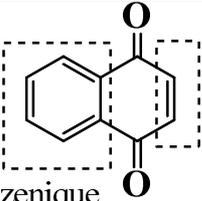
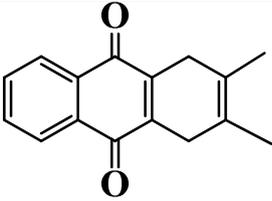
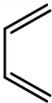
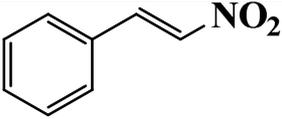
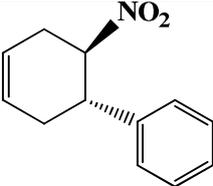
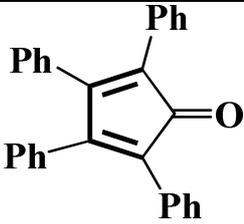
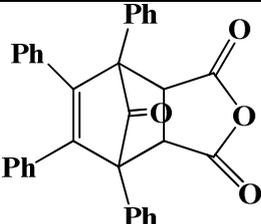
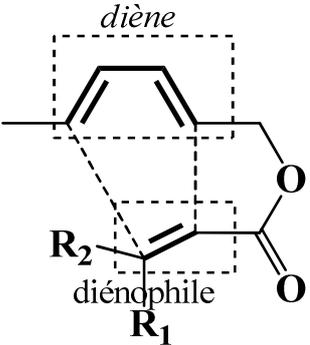
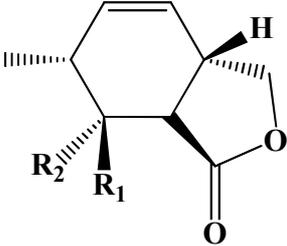


TD 6 : réaction de Diels Alder / Correction

Pour s'entraîner :

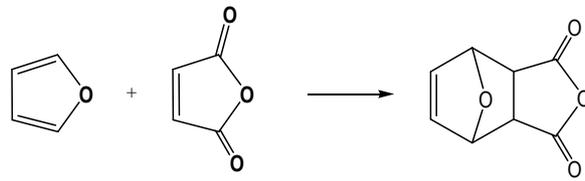
Exercice 1 :

1) Il suffit d'identifier le diène et le dienophile

Diène	Dienophile	Cycloadduit
	 structure benzenique « bon dienophile » : substitué par un groupe électroattracteur C=O	
Attention : la structure benzénique est très stable et ne peut en aucun cas intervenir comme diène , elle ne donne pas lieu à des réactions d'addition		
	 « bon dienophile » : substitué par un groupe électroattracteur - NO ₂	
	 anhydride maléique	
Réaction intramoléculaire (CCP) 		

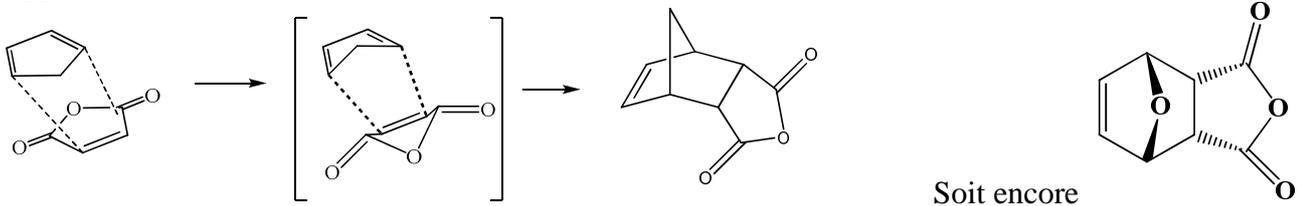
II .(Centrale) Le furane comporte un système conjugué de deux doubles liaisons substituées par un oxygène à effet + M , de plus les deux doubles liaisons sont endocycliques , ce qui permet de le sbloquer en conformation s – cis . En conclusion le furane peut être comparé à un bon diène .

b). La réaction de Diels Alder envisagée est modélisée par l'équation bilan :



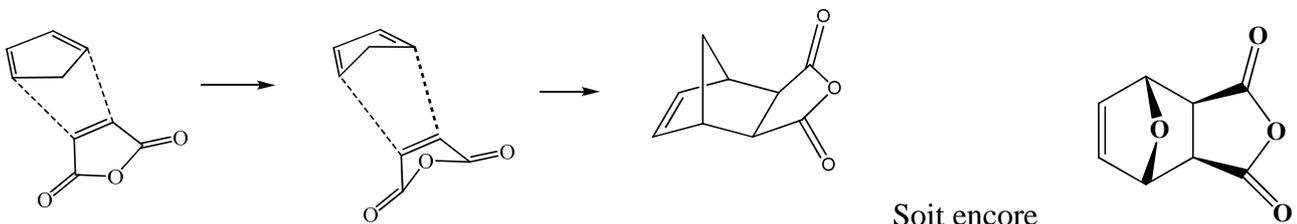
Représentation des approches

Approche ENDO – Diène dessus



Soit encore

Approche EXO – Diène dessous



Soit encore

ii) Les composés ENDO et EXO sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères (quand on passe de l'un à l'autre la configuration n'est pas inversée pour tous les atomes de carbone asymétriques), ce sont donc des **DIASTÉREOMÈRES**

Pour les deux molécules représentées ci-dessus, on observe un plan de symétrie : elles ne sont pas chirales.

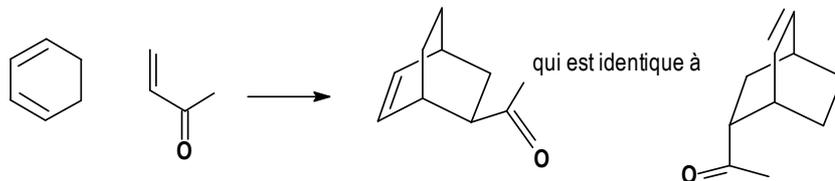
iii) A partir des observations expérimentales, on peut en déduire que

composé ENDO : composé cinétique et composé EXO : composé thermodynamique

L'obtention du composé ENDO d'abord puis EXO ensuite suppose que la réaction de Diels Alder est réversible.

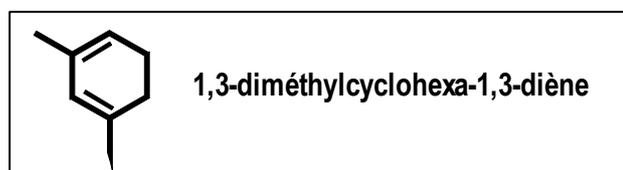
III (X , PC ,1998)

En se basant sur le schéma de la réaction de Diels –Alder entre un cyclohexadiène et la but-2-énone :

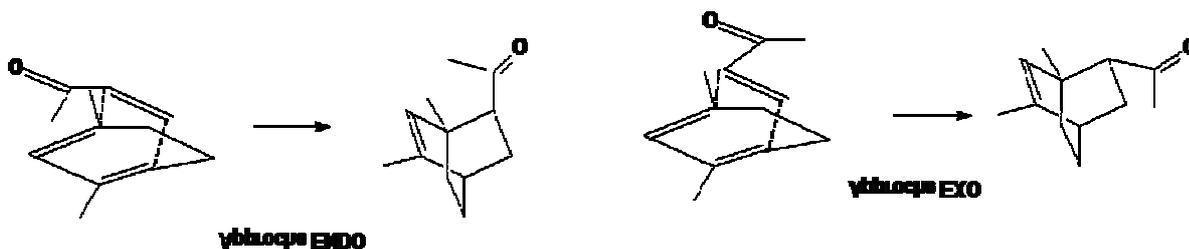


► Attention à bien placer la double liaison dans le composé ponté ...

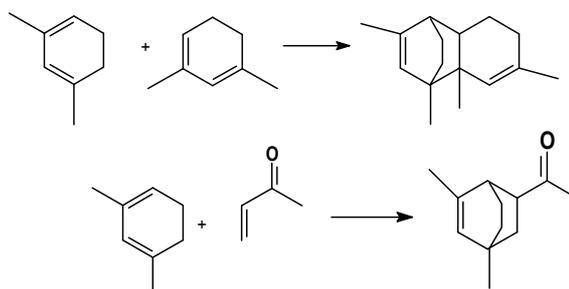
On détermine la structure du cyclohexadiène de départ :



1b. Le mécanisme réactionnel associé à une réaction de Diels-Alder est un mécanisme concerté ; l'état de transition cyclique résulte de l'approche plan sur plan du diène et du diénoophile. Enfin l'approche endo correspond à une approche pour laquelle les substituants du diénoophile se positionnent sous le système π du diène. (Ceci rend possible des interactions supplémentaires entre diène et diénoophile)

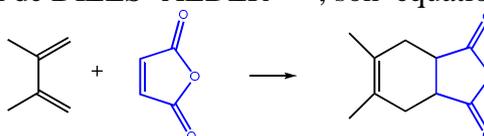


1c. Comme produits secondaires, on peut envisager ceux de la réaction de Diels-Alder pour laquelle le diène intervient à la fois comme diène et comme diénoophile ou des régioisomères de A :



Exercice 1 :

Le produit P résulte d'une réaction de DIELS-ALDER ; son équation bilan s'écrit :



Le rendement s'exprime à partir de la **quantité de réactif en défaut** (réactif limitant) .

A partir informations fournies, on évalue la quantité de matière en mole :

	2,3-diméthylbut-1,3-diène	Anhydride maléique
	6 mL	4,9 g
	M= 82, 15 gmol ⁻¹ , d = 0,727	M= 98,06 g mol ⁻¹
Nombre de moles	0,051	0,049

$$\text{alors } \rho = \frac{n(\text{cycloadduit formé})}{n(\text{anhydride})}$$

Soit encore si m et M désignent respectivement la masse de produit recueilli et sa masse molaire

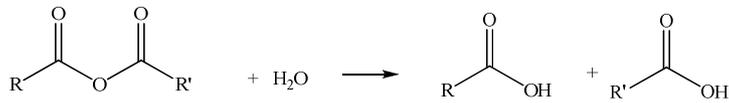
$$\rho = \frac{m/M}{n(\text{anhydride})}$$

Le cycloadduit admet pour formule brute C₁₀H₁₂O₃, sa masse molaire vaut M= 180 gmol⁻¹

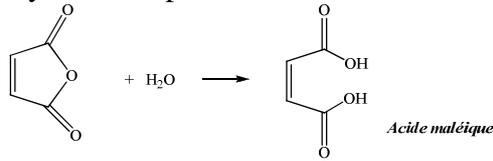
Rendement = 97,7 %

Masse maximale attendue : m = 0,05 * 180 = 9,0 g

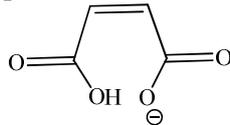
2. Les lavages à l'eau permettent d'éliminer l'anhydride n'ayant pas réagi. En effet les anhydrides d'acide sont facilement hydrolysés selon le bilan général



Selon le pH du milieu les acides carboxyliques peuvent éventuellement évoluer vers leurs bases conjuguées .
 Pour l'anhydride maléique , l'hydrolyse admet pour bilan :



Pour l'acide maléique , les pKa sont égaux à 1,8 et 6,7 ; en se basant sur le diagramme des domaines de prédominance des espèces acido-basiques à pH = 5 , l'acide maléique se trouve alors sous la forme

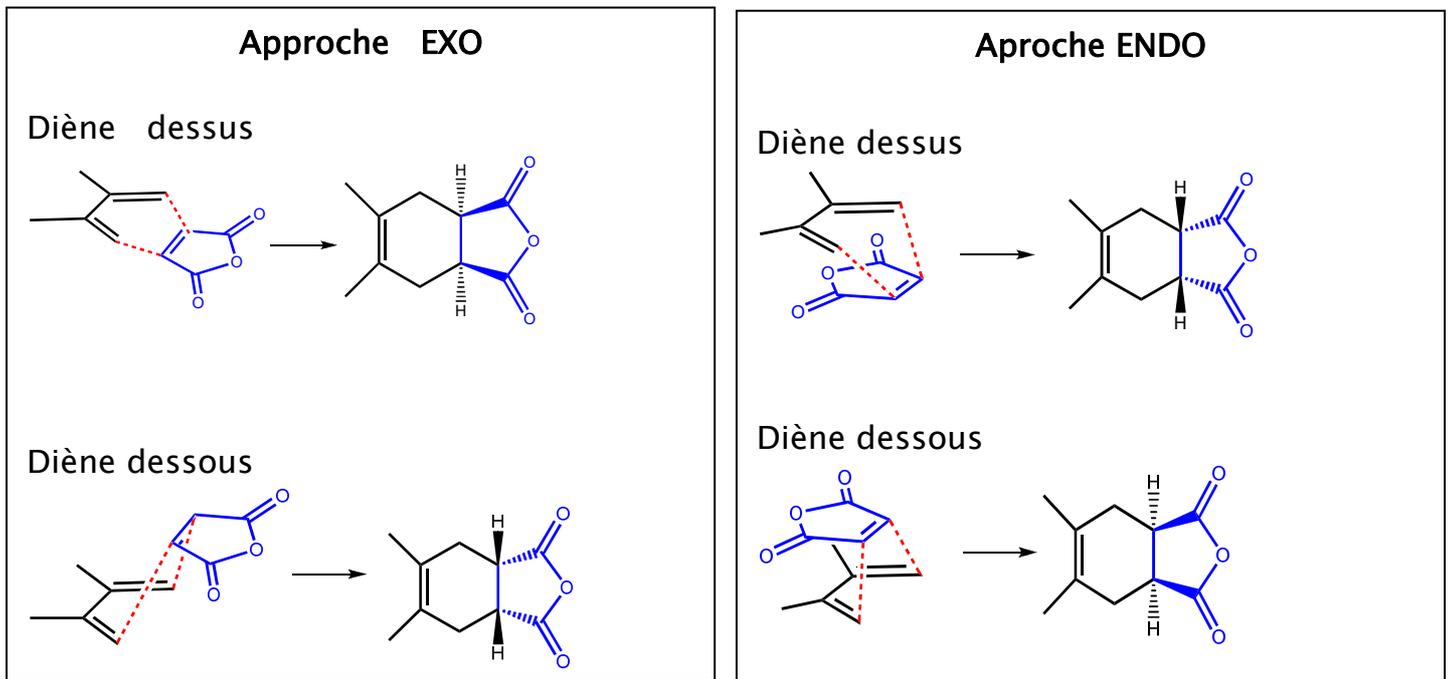


Cette forme ionique est particulièrement soluble dans l'eau . Par conséquent le lavage entraine l'anhydride en phase aqueuse et l'élimine du brut réactionnel organique .

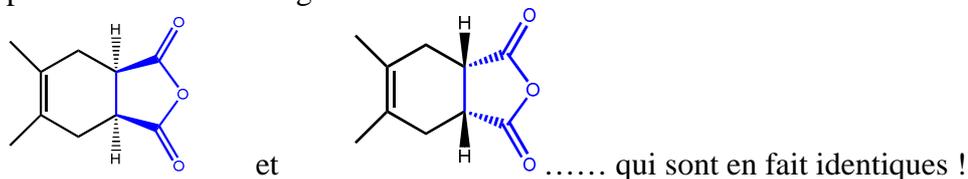
Remarque : Les impuretés résiduelles dans le brut réactionnel peuvent alors être

- ◆ Le diène n'ayant pas réagi
- ◆ Les impuretés organiques (non solubles dans l'eau) déjà présentes dans l'anhydride

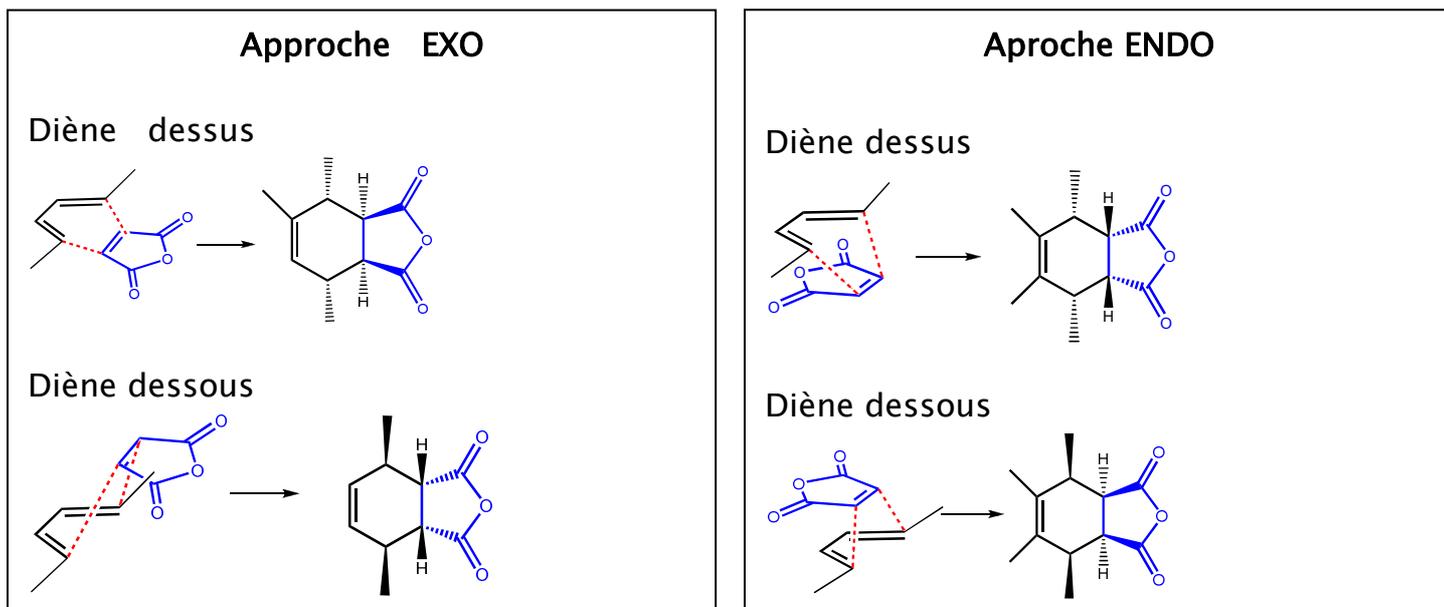
3. A priori pour une réaction de Diels Alder , on peut envisager deux approches ENDO et EXO :
 Les réactifs approchent plan sur plan



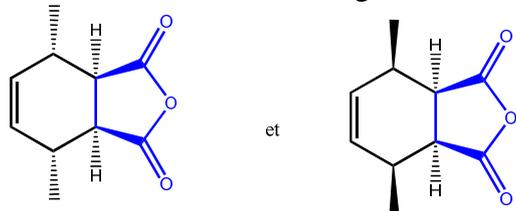
Il apparaît que pour les réactifs considérés , les deux approches conduisent donc aux mêmes produits . . Le produit P est un mélange de



En utilisant le (E,E)2,4-diméthylbut-2,4-diène , on obtiendrait :

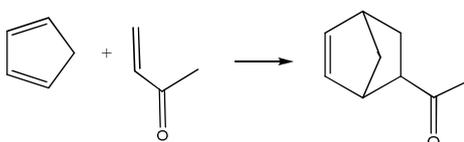


Dans ce cas P est un mélange de 2 diastéréoisomères

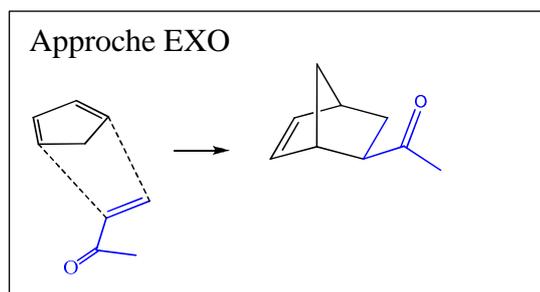
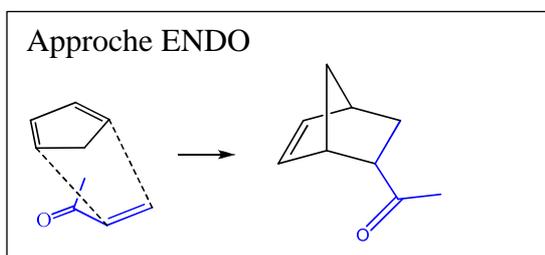


4. Les groupes méthyles constituent des groupes donneurs : le 2,3-diméthylbutadiène est donc un diène plus riche en électrons que le butadiène . la réaction réalisée est plus favorisée que celle avec le butadiène .

Exercice 2 :



La réaction étudiée admet pour équation bilan :

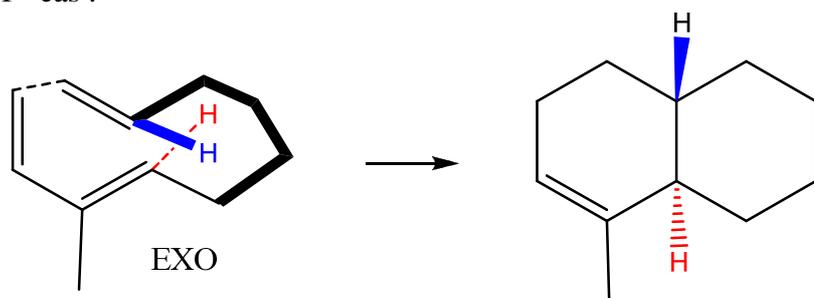


On observe qu'en présence d'eau , la vitesse est considérablement augmentée , ceci peut être interprété par **l'hydrophobie des réactifs organiques** . En « fuyant » l'eau , ils se retrouvent plus concentrés en phase organique et de ce fait la probabilité de rencontre est accrue .

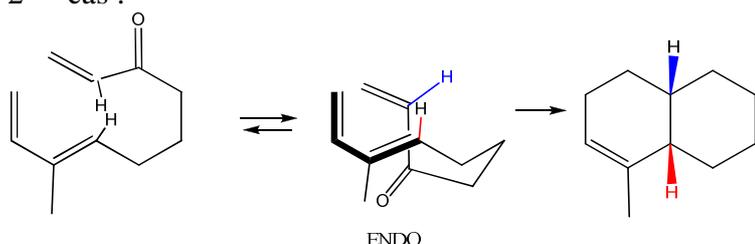
La vitesse étant élevée , le produit cinétique (ENDO) devient encore plus majoritaire , d'où l'augmentation de la sélectivité ENDO .

2. Réaction de Diels Alder intramoléculaire

1^{er} cas :



2^{ème} cas :



Dans le cas d'une réaction intramoléculaire, le produit ENDO n'est pas forcément majoritaire, comme dans le 1^{er} cas, l'EXO est majoritaire : on a principalement un contrôle stérique.

Dans le deuxième cas, on retrouve l'ENDO majoritaire parce qu'il existe des interactions secondaires stabilisantes.

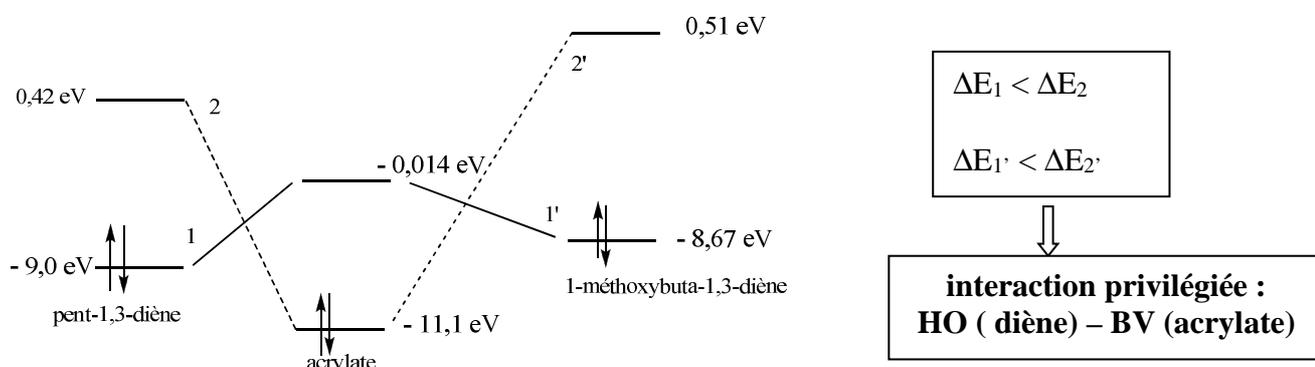
Exercice 3 (X PC 2017)

2.1.8. L'introduction d'un groupe électroattracteur - M (-COOCH₃) a pour effet de diminuer le niveau énergétique des OF et plus particulièrement celui de la BV

De même l'introduction de groupe donneur +M (Me) a pour effet d'augmenter le niveau des orbitales frontalières et en particulier celui de la HO.

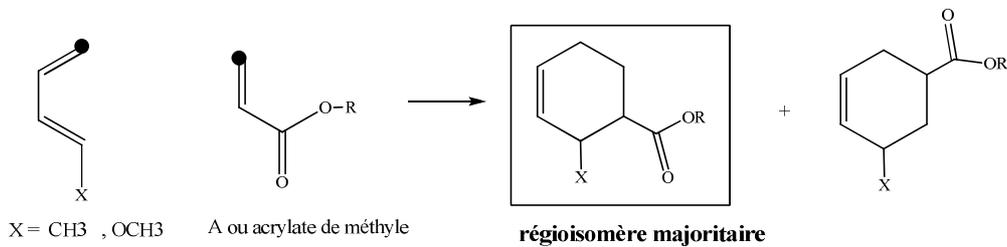
2.1.9 La mention des OF indique que la justification de la réponse passe par l'interprétation de la réaction dans le cadre du modèle de Fukui.

1^{ère} étape : identification de l'interaction HO-BV privilégiée à partir de l'écart énergétique le plus faible.

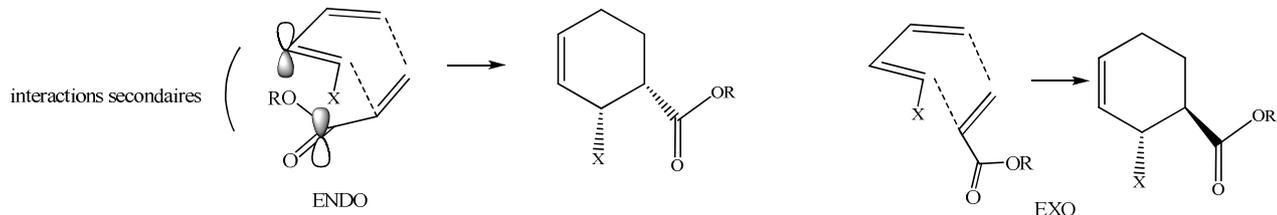


2^{ème} étape : Recherche du recouvrement maximal lors de l'interaction HO -BV privilégiée afin de déterminer le **régioisomère majoritaire**.

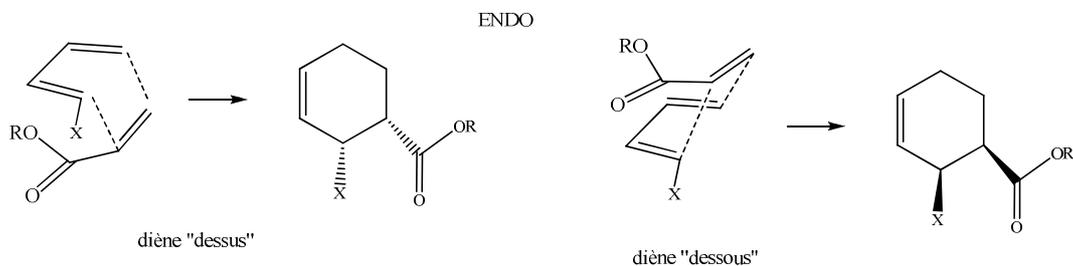
Une liaison s'établit préférentiellement entre le site ayant le plus gros coefficient dans la BV et le site ayant le plus gros coefficient dans la HO du diène



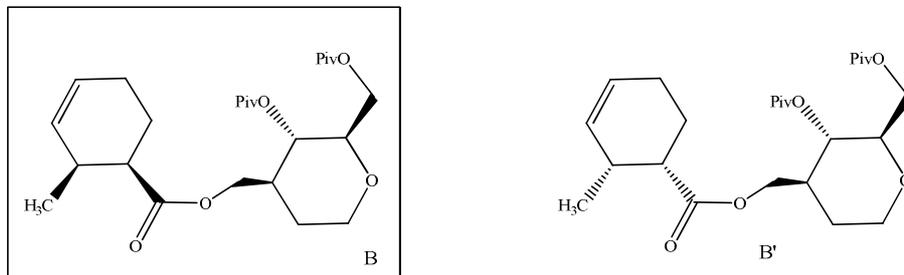
3^{ème} étape : Recherche de l'approche plan sur plan privilégiée afin : stéréosélectivité ENDO / EXO



Les deux composés B et B' résultent de l'approche ENDO, « diène dessus » et « diène dessous »

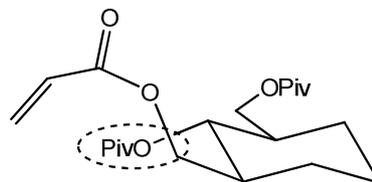


Les formules de B et B' sont alors les suivantes



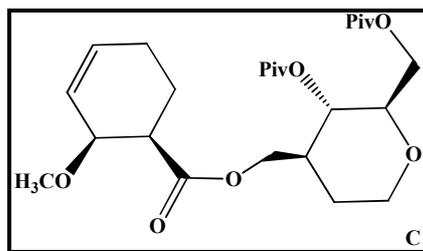
Ce sont des **diastéréoisomères** (stéréoisomères non énantiomères)

2.1.10 . La conformation la plus stable du composé A est la conformation chaise pour laquelle le maximum de substituants se trouvent en position équatoriale (la priorité étant leur position relative par rapport au plan moyen) :



Les deux approches ne sont pas alors équiprobables ; l'approche « diène dessus » est favorisée pour des raisons stériques : on obtient majoritairement le composé pour lequel les groupes OPiv du composé A et le groupe CH₃ sont en anti, il est encadré ci-dessus .

2.1.11. En appliquant toutes les conclusions précédentes au méthoxybutadiène, on obtient pour le composé C la formule suivante :



Conformément au schéma de la question 2.1.9, $\Delta E_1' < \Delta E_1$: la réaction impliquant le méthoxybutadiène est plus facile que celle impliquant le pentadiène, en accord avec **la règle d'Alder** : les effets + M de $-OCH_3$ sont plus forts que les effets +I, + M de CH_3