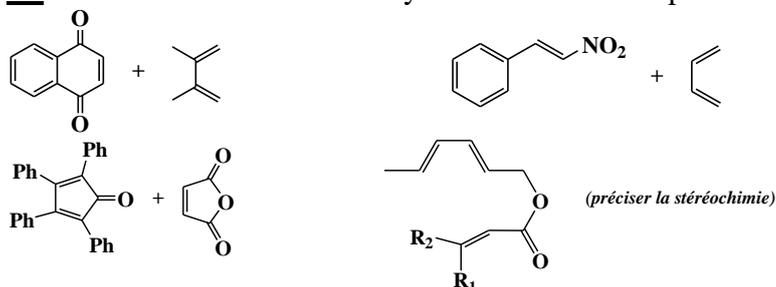


Réaction de Diels Alder

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

I1. Déterminer la formule des cycloadduits obtenus par réaction de Diels-Alder à partir de réactifs suivant :

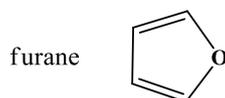


Il suffit d'identifier le diène et le diéophile

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) 		

I2

a)- Le furane peut aisément réagir avec un « dienophile » (comme la molécule d'anhydride maléique par exemple) selon une réaction de Diels-Alder. Proposer une explication.



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

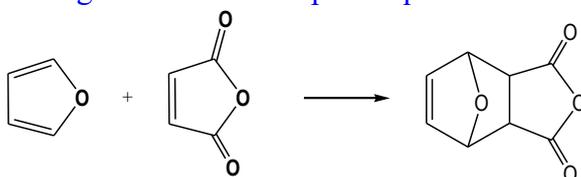
i) Dessiner en perspective les deux produits « endo » et « exo ».

ii) Quelle relation de stéréoisomérisme lie ces deux produits ? Ces deux produits sont-ils chiraux ?

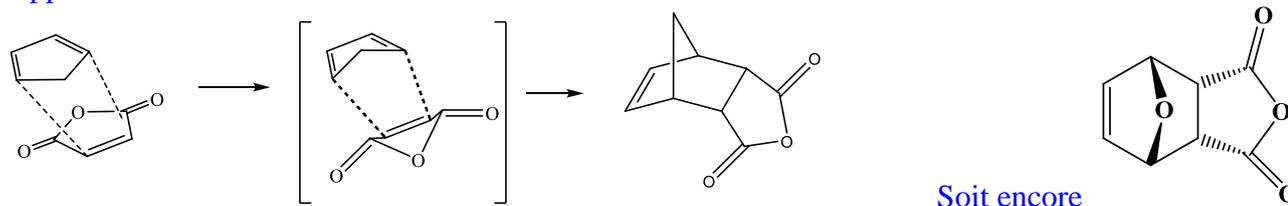
iii) Que peut-on déduire des observations expérimentales ?

I2. (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 bloquer en conformation s – cis. En conclusion le furane peut être comparé à un bon diène.

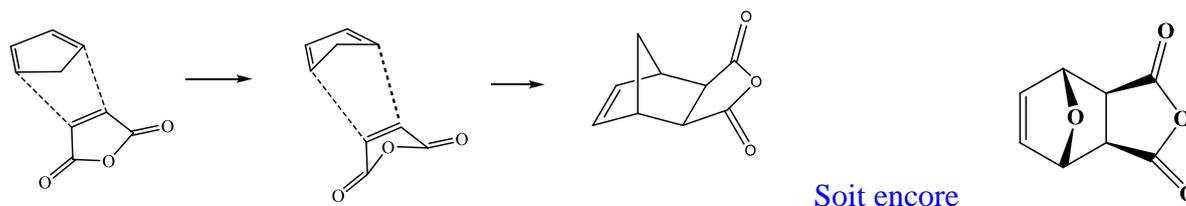
b). La réaction de Diels Alder envisagée est modélisée par l'équation bilan :



Représentation des approches
Approche ENDO – Diène dessus



Approche EXO – Diène dessous



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**

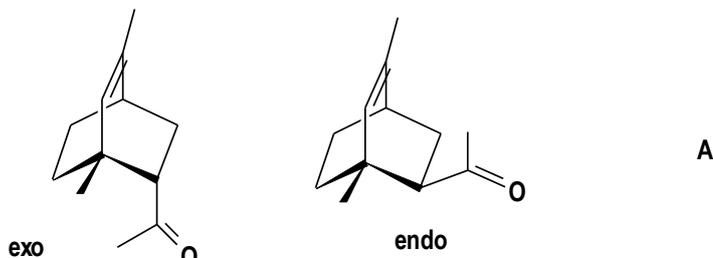
Pour les deux molécules représentées ci-dessus, on observe un plan de symétrie : elles ne sont pas chirales.

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.

I3. La réaction de Diels-Alder entre un cyclohexadiène disubstitué et la but-2-én-one fournit le composé A (C₁₂H₁₈O) de stéréochimie endo :



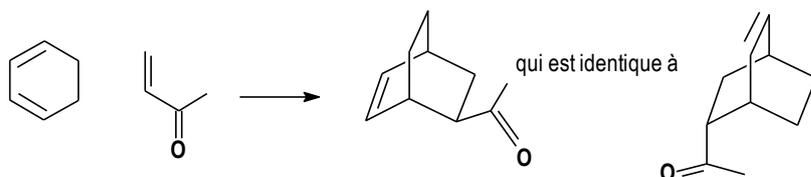
Préciser la formule semi-développée et la nomenclature du cyclohexadiène de départ.

Quel est le mécanisme de la réaction ? Préciser, sans la justifier, l'approche des deux réactifs conduisant au composé endo A.

Quels produits secondaires obtient-on en effectuant la réaction ?

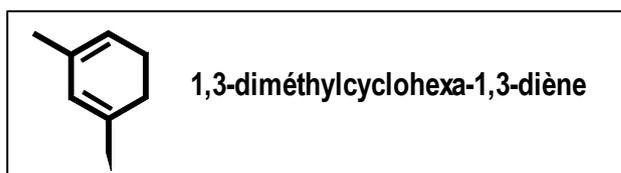
I3 (X , PC ,1998)

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



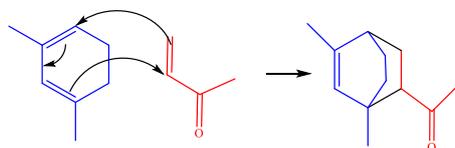
► Attention à bien placer la double liaison dans le composé ponté ...

On détermine la structure du cyclohexadiène de départ :



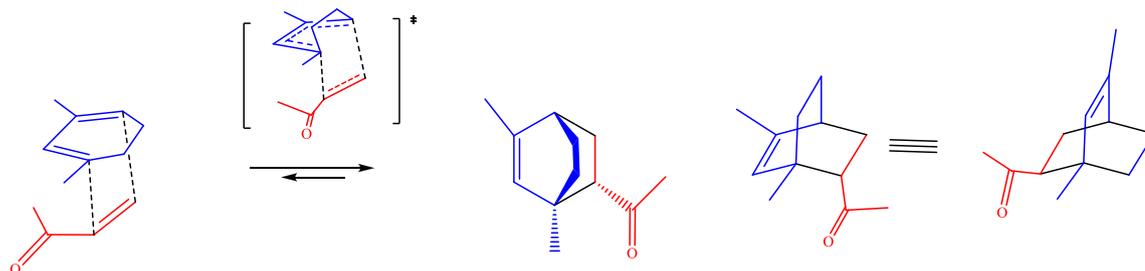
1b. Le mécanisme réactionnel associé à une réaction de Diels-Alder est un mécanisme concerté ; l'état de transition cyclique résulte de l'approche plan sur plan du diène et du diénophile. Enfin l'approche endo correspond à une approche pour laquelle les substituants du diénophile se positionnent sous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

Mécanisme :



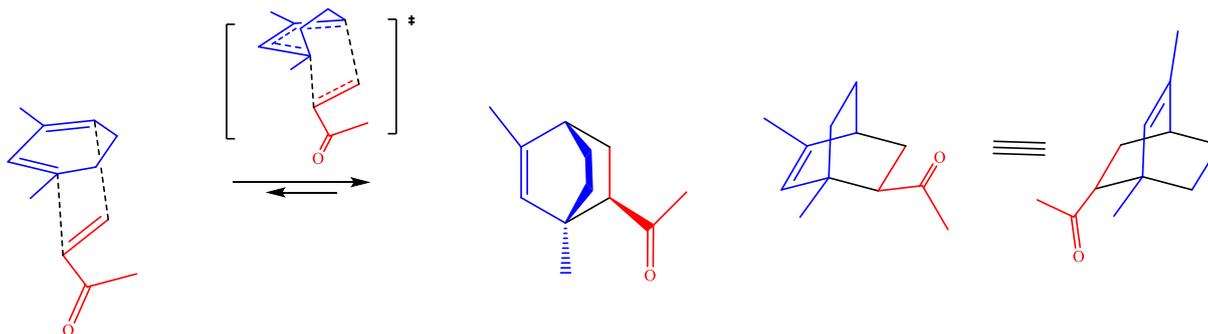
Approche ENDO , favorisée :

Diène dessus

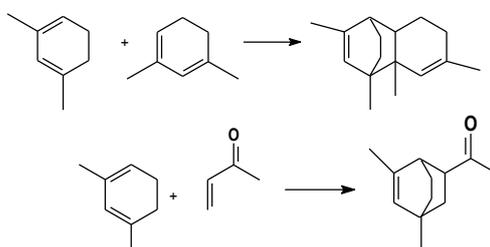


Approche EXO, moins favorisée :

Diène dessus



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 diénophile ou des régioisomères de A :



I4 : Analyse d'un protocole expérimental :

- 1- Dans un ballon monocol de 100 mL, introduire 6 mL de 2,3-diméthylbut-1,3-diène fraîchement distillé puis 4,9 g d'anhydride maléique en poudre. Adapter rapidement un réfrigérant ascendant sur le ballon et laisser alors évoluer le mélange réactionnel précédent pendant dix minutes sous agitation magnétique. La réaction est fortement exothermique.
- 2- Laisser le milieu réactionnel revenir température ambiante puis le placer dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que sa température atteigne 5°C.
- 3- Filtrer le solide blanc apparu sous vide sur Büchner.
- 4- Laver le produit solide avec de l'eau jusqu'à pH = 5.

On isole ainsi une masse $m = 8,71$ g d'un produit solide blanc P.

Données : l'acide maléique est un diacide dont les pK_a sont 1,8 et 6,7.

Pour le diène les indications commerciales sont les suivantes :

C_6H_{10} $M = 82,15$ $gmol^{-1}$

Pureté > 97 % (GC)

Température d'ébullition sous pression atmosphérique : 68–70 °C

Densité $d = 0,727$

800408. Anhydride maléique pour la synthèse			
<ul style="list-style-type: none"> ■ CAS-n° [108-31-6] ■ $C_4H_2O_3$ ■ $M = 98,06$ $gmol^{-1}$ ■ Point. $ab. 200^\circ C$ ■ Press. de vap./$40^\circ C$: 1,3 hPa ■ Décomposition dans l'eau ■ Lim. d'explosion 1,4 – 7,1 vol.% ■ Température d'inflammation $475^\circ C$ ■ WGK 1 ■ sensibilisant, nocif, irritant ■ R: 22-36/37/38-42 ■ S: 22-28, 1-39 ■ N° CE: 607-096-00-9 ■ Elimination: 4 ■ N° EINECS: 2035716 ■ Classe de tox. (CH): 3 ■ GGVE/GGVS: 8/31 c ■ RID: 8/31 c 	<ul style="list-style-type: none"> ■ ADR: 8/31 c ■ IMDG-Code: 8 III UN 2215 ■ IATA/ICAO: 8 UN 2215 PAX 822 CAO 823 ■ Cat. d'emballage: E ■ LCK: 8 ■ N° SH: 2917 14 00 ■ Diénophile/1,2' et énophile/3' free réactif. Mise en oeuvre dans la réaction de Diels-Alder avec le diène de Danishefsky/4' et pour la cycloaddition sur les isodicyclopentadiènes isomères/5' 1. Synthetica Merck I, 283. 2. M. C. Klotzel, Org. React. 4, 1 (1948). 3. V. Garsky, et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 4207 (1974). 4. P. F. Schuda, et al., Org. Synth. 61, 147 (1983). 5. P. D. Bartlett, et al., J. Org. Chem. 30, 21, 4087 (1965). 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Sax MAM000 ■ Merck Index 11, 5586 ■ Flaser 5 422 ■ Kühn-Birett M 2 ■ Merck FT-IR 366 ■ Beilstein 17, 432, 1233, II 446, II/IV 5887, V 11/55 	<ul style="list-style-type: none"> ■ BRN 106909
<p>Spécification:</p> <p>Teneur (méthode à la morpholine) > 99 %</p> <p>Point de fusion 51–53°C</p>			
<p>ANAL. (SCHN)</p> <p>8 00408 0100</p> <p>8 00408 0500</p> <p>8 00408 0506</p> <p>8 00408 1000</p> <p>8 00408 1006</p> <p>8 00408 5000</p> <p>8 00408 9050</p>	<p>Emballage</p> <p>Plastique</p> <p>Plastique</p> <p>Plastique</p> <p>Plastique</p> <p>Plastique</p> <p>Plastique</p> <p>Carton</p>	<p>Quantité</p> <p>100 g</p> <p>500 g</p> <p>6x 500 g</p> <p>1 kg</p> <p>5 kg</p> <p>10 kg</p> <p>20 kg</p>	<p>Prix FF</p> <p>100,00</p> <p>107,00</p> <p>96,00/500 g</p> <p>120,00</p> <p>508,00/1 kg</p> <p>973,00</p> <p>sur demande</p>

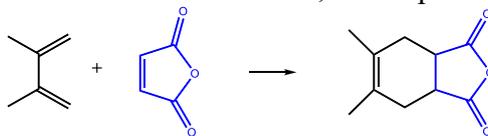


1. Donner la formule topologique de P et calculer le rendement de sa formation.
2. Quel est le rôle des lavages à l'étape 4 ?
3. Le produit P présente-t-il des stéréoisomères ? Sont-ils obtenus lors de l'expérience décrite ci-dessus ?

Même question pour le produit issu du (E,E) 1,4-diméthylbut-1,3-diène et anhydride maléique en utilisant les mêmes conditions .

4. Si on avait utilisé du but-1,3-diène à la place 1,3-diméthylbut-1,3-diène , la réaction aurait-elle été plus ou moins facile ; justifier.

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) .

À 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 g mol ⁻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

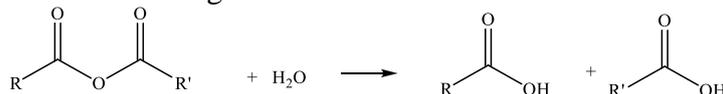
$$\rho = \frac{m/M}{n(\text{anhydride})}$$

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

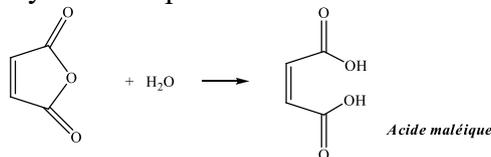
Rendement = 97,7 %

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

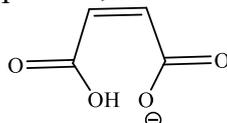
2 . Les lavages à l'eau permettent d'éliminer l'anhydride n'ayant pas réagi. En effet les anhydrides d'acide sont facilement hydrolysés selon le bilan général



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



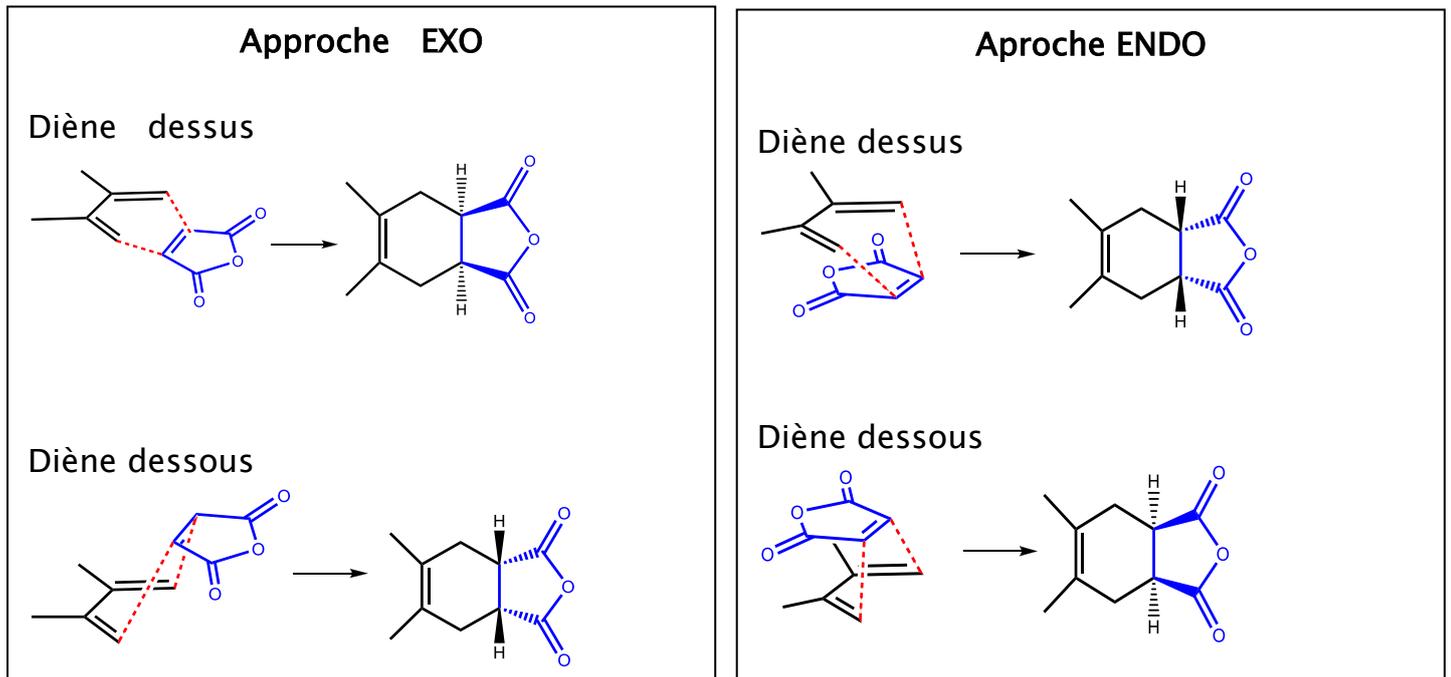
Cette forme ionique est particulièrement soluble dans l'eau . Par conséquent le lavage entraîne l'anhydride e phase aqueuse et l'élimine du brut réactionnel organique .

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

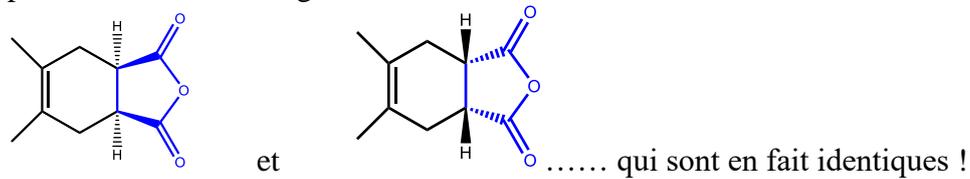
♦ Le diène n'ayant pas réagi

♦ Les impuretés organiques (non solubles dans l'eau) déjà présentes dans l'anhydride

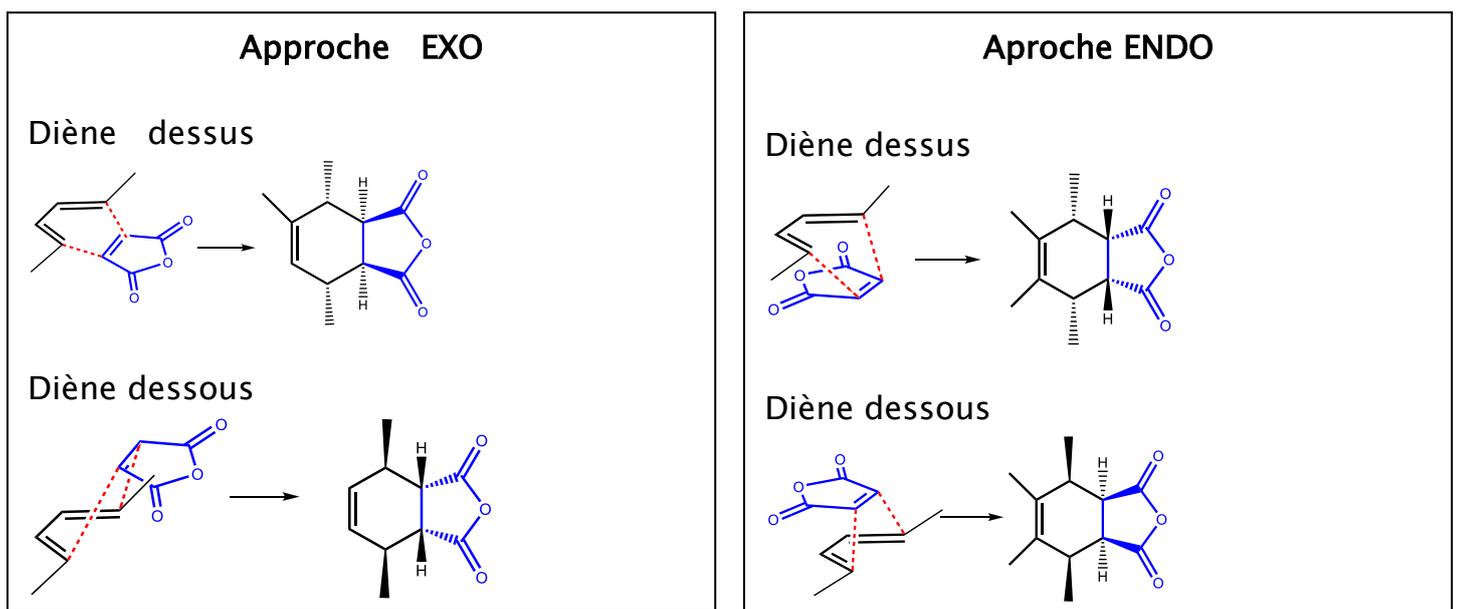
3. A priori pour une réaction de Diels Alder , on peut envisager deux approches ENDO et EXO :
Les réactifs approchent plan sur plan



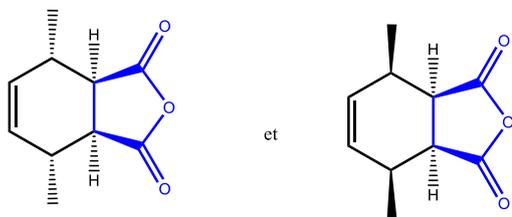
Il apparaît que pour les réactifs considérés , les deux approches conduisent donc aux mêmes produits . . Le produit P est un mélange de



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 .

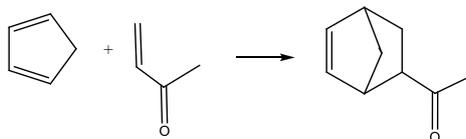
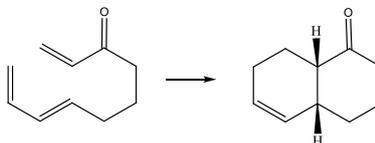
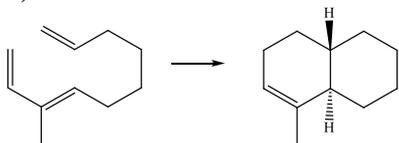
15 :

1) Préciser la structure des cycloadduits ENDO et EXO obtenus par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et la buténone .

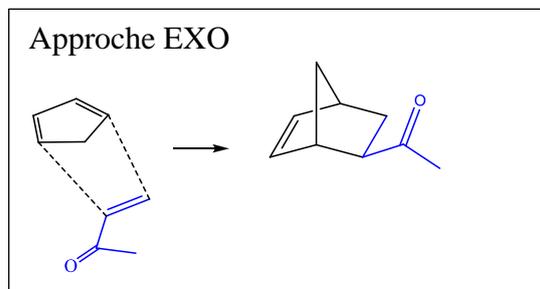
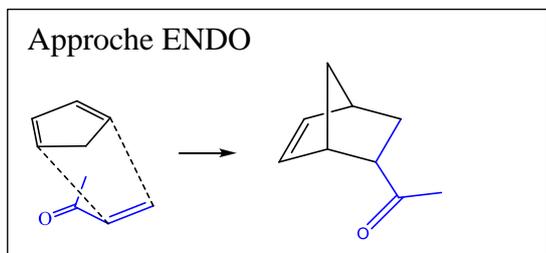
Commenter les résultats suivants

Solvant	Vitesse relative	Rapport ENDO / EXO
isooctane	1	80/20
Isooctane+eau	700	96/4

2) Commenter les transformations suivantes :



La réaction étudiée admet pour équation bilan :

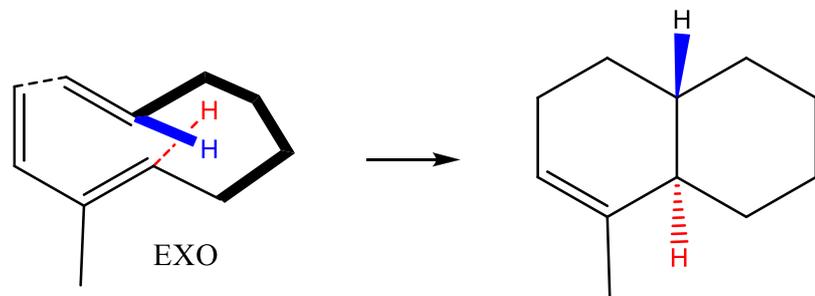
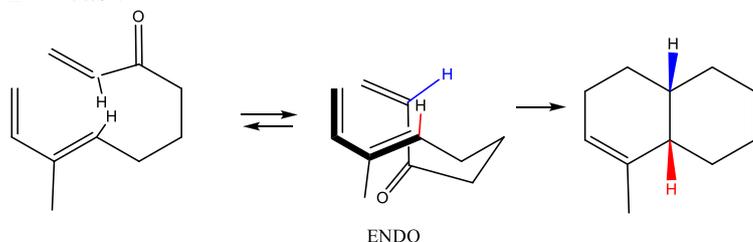


On observe qu'en présence d'eau , la vitesse est considérablement augmentée , ceci peut être interprété par **l'hydrophobie des réactifs organiques** . En « fuyant » l'eau , ils se retrouvent plus concentrés en phase organique et de ce fait la probabilité de rencontre est accrue .

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.

16.

Le composé **A** peut notamment s'avérer particulièrement intéressant en synthèse stéréosélective dans le cas d'une réaction de Diels-Alder. Nous proposons ici d'étudier la réaction entre **A** et deux diènes : le penta-1,3-diène et le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Dans les deux cas, on obtient majoritairement un composé que l'on notera **B** (Figure 2) pour le penta-1,3-diène et **C** pour le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Les réponses aux questions suivantes (2.1.8 à 2.1.11) s'effectuent à l'aide de l'annexe 2 (page 10).

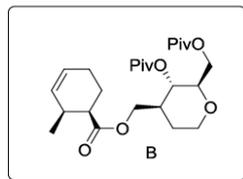
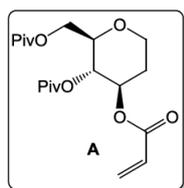
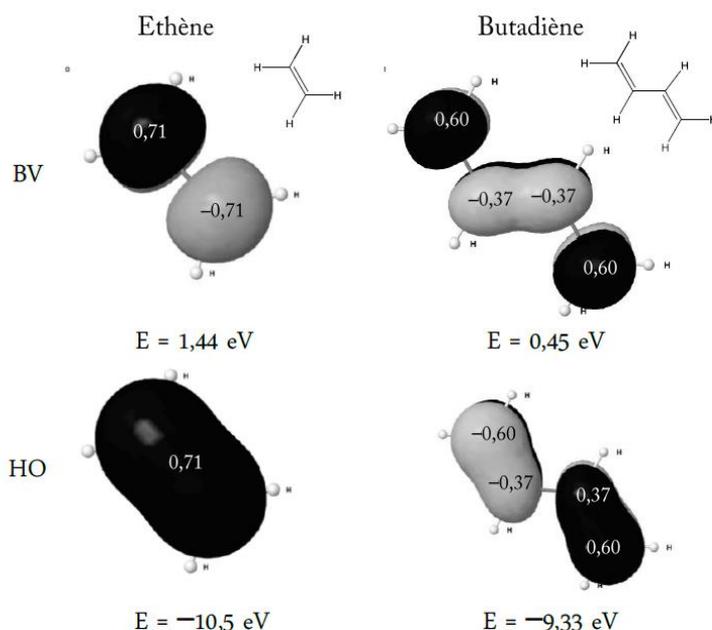


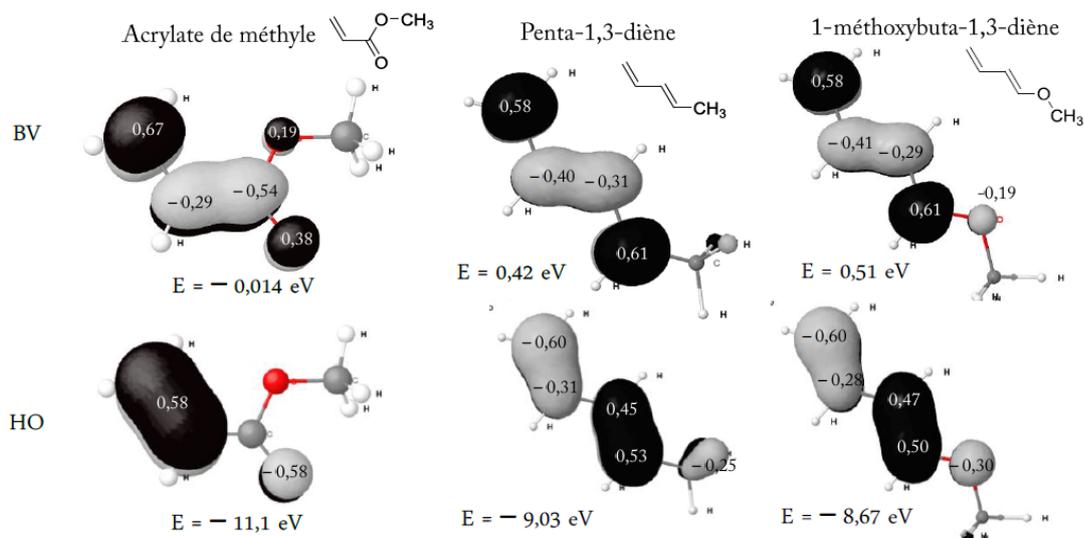
Figure 2 : Produit issu de la réaction entre le composé **A** et le penta-1,3-diène.

- 2.1.8 Proposer une explication aux différences d'énergie observées entre les orbitales frontières de l'acrylate de méthyle (prop-2-énoate de méthyle) et celles de l'éthène. Faire de même pour celles du penta-1,3-diène et du 1-méthoxybuta-1,3-diène en comparaison de celles du butadiène.
- 2.1.9 Montrer, en s'appuyant sur les caractéristiques régiochimiques et stéréochimiques de la réaction de Diels-Alder, que la réaction entre **A** et le penta-1,3-diène conduit à deux composés **B** et **B'** issus d'une même approche. Proposer une structure en représentation de Cram du composé **B'** minoritairement obtenu en précisant sa relation stéréochimique avec **B**. Les orbitales frontières du composé **A** sont assimilées à celles de l'acrylate de méthyle (cf. annexe 2, page 10).
- 2.1.10 Expliquer en représentant la conformation la plus stable de la molécule **A** et en invoquant des considérations stériques que l'on obtient majoritairement le composé **B** plutôt que **B'**.
- 2.1.11 Dédurre des questions précédentes une structure pour le composé **C**. Indiquer si la formation de ce composé est plus ou moins favorable que celle du composé **B**. Justifier la réponse en invoquant une règle connue.

Annexe 2



Orbitales frontières du système π des molécules d'éthène et de butadiène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour le butadiène sont dans leur forme *s-trans* (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes *s-cis* (cissoïdes) sont identiques.



Orbitales frontières du système π des molécules d'acrylate de méthyle, de penta-1,3-diène et de 1-méthoxybuta-1,3-diène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour les diènes le sont dans leur forme *s-trans* (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes *s-cis* (cissoïdes) sont identiques.

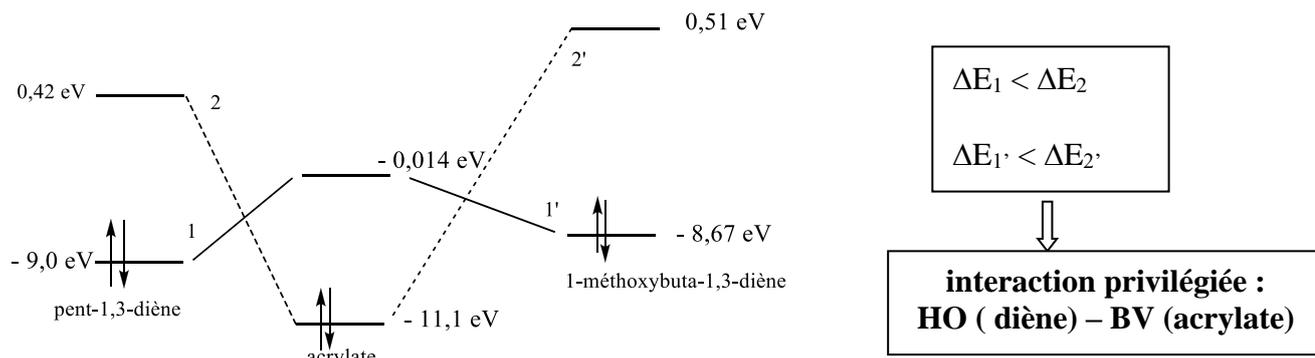
I6. (X PC 2017)

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 frontières et en particulier celui de la HO .

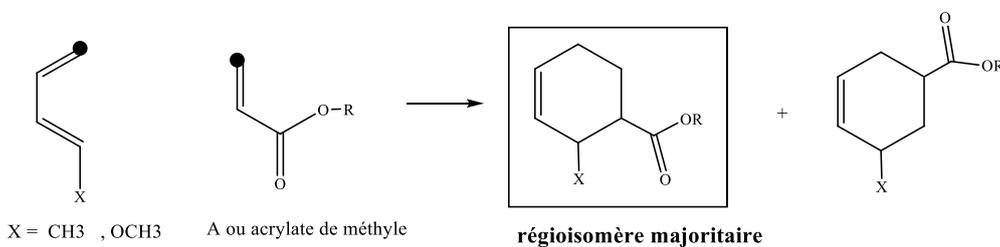
2.1.9 La mention des OF indique que la justification de la réponse passe par l'interprétation de la réaction dans le cadre du modèle de Fukui .

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

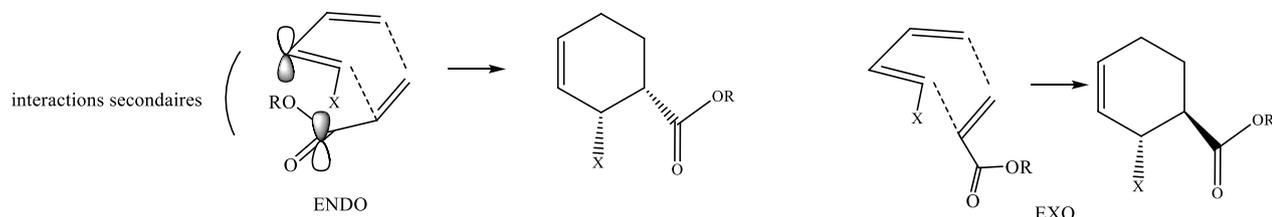


2^{ème} étape : Recherche du recouvrement maximal lors de l'interaction HO –BV privilégiée afin de déterminer le **régioisomère majoritaire** .

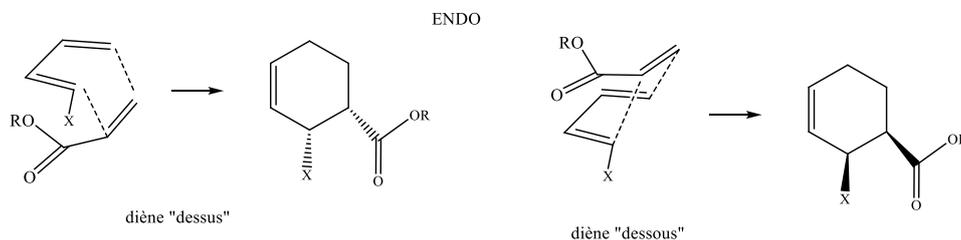
Une liaison s'établit préférentiellement entre le site ayant le plus gros coefficient dans la BV et le site ayant le plus gros coefficient dans la HO du diène



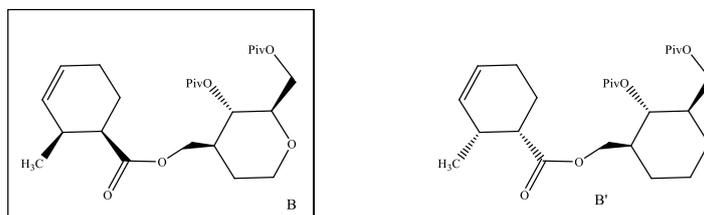
3^{ème} étape : Recherche de l'approche plan sur plan privilégiée afin : stéréosélectivité ENDO / EXO



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

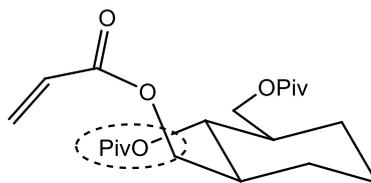


Les formules de B et B' sont alors les suivantes



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

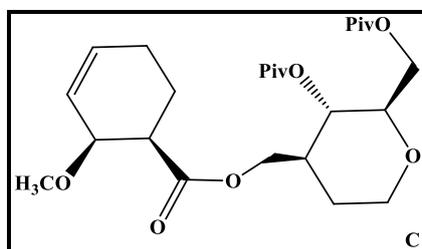
2.1.10 . La conformation la plus stable du composé A est la conformation chaise pour laquelle le maximum de substituants se trouvent en position équatoriale (la priorité étant leur position relative par rapport au plan moyen) :



groupe gênant l'approche "diène dessous"

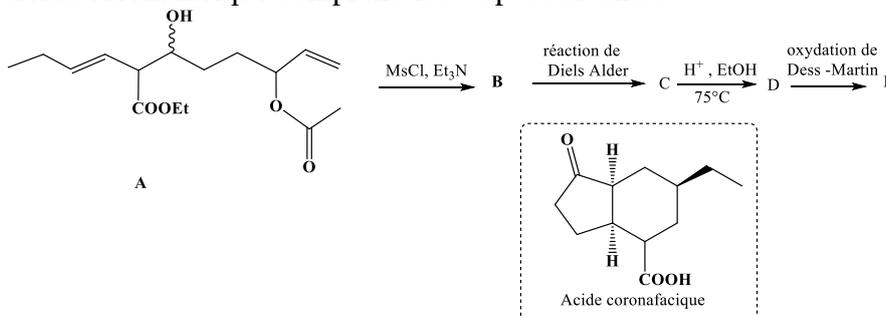
Les deux approches ne sont pas alors équiprobables ; l'approche « diène dessus » est favorisée pour des raisons stériques : on obtient majoritairement le composé pour lequel les groupes OPiv du composé A et le groupe CH₃ sont en anti , il est encadré ci-dessus .

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 – OCH₃ sont plus forts que les effets +I , + M de CH₃

I7 : la synthèse de l'acide coronafacique comprend les étapes suivantes :



1. Le composé **A** réagit avec le chlorure de mésyle (MsCl de structure H₃C–SO₂–Cl) dans la triéthylamine (solvant basique). L'intermédiaire ainsi formé n'est pas stable dans les conditions réactionnelles et est directement transformé en **B**. Le spectre de RMN 1H du produit majoritaire **B** fait apparaître un nouveau signal vers 7 ppm.

Représenter **B**, proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **A** et justifier la régiosélectivité pour sa formation.

2. L'étape clé de la synthèse, qui conduit à la formation du corps de l'acide correspond à la formation de **C** par une réaction de Diels-Alder intramoléculaire.

Indiquer la formule de **C**.

3. L'étape suivante correspond à une déprotection sélective de l'alcool par transestérification en catalyse acide. Cette étape est suivie par une oxydation de **D** en conditions douces à l'aide du réactif de Dess-Martin (periodinane de Dess-Martin) pour donner **E**. On observe l'apparition d'une bande IR à 1705 cm⁻¹.

Donner les structures des composés **D** et **E**.

1. La présence d'un alcool primaire dans la molécule **A** et les conditions MsCl , Et_3N permettent d'envisager sans ambiguïté la formation d'un ester sulfonique. Il s'agit de l'intermédiaire formé.

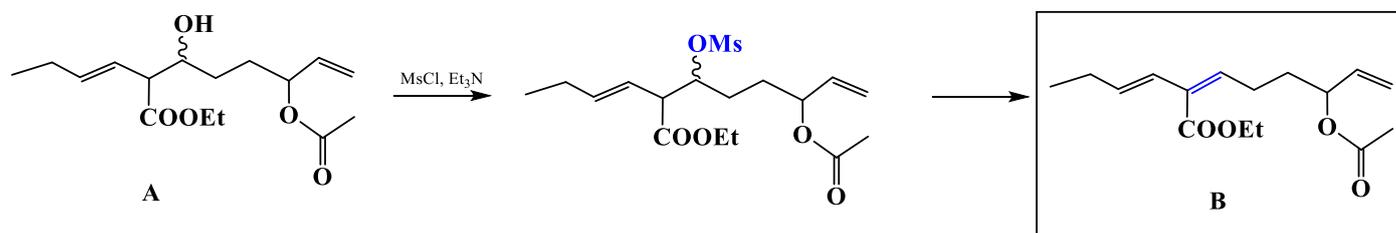
Conformément au cours de l'ère année, l'intérêt d'un ester mésoylique ROMs par rapport à un ester tosylique ROTs est de pouvoir donner des réactions d'élimination.

Ces réactions d'élimination nécessitent un milieu basique, ce qui est le cas ici : Et_3N solvant basique. Alors dans la formule du composé **B** doit apparaître une double liaison.

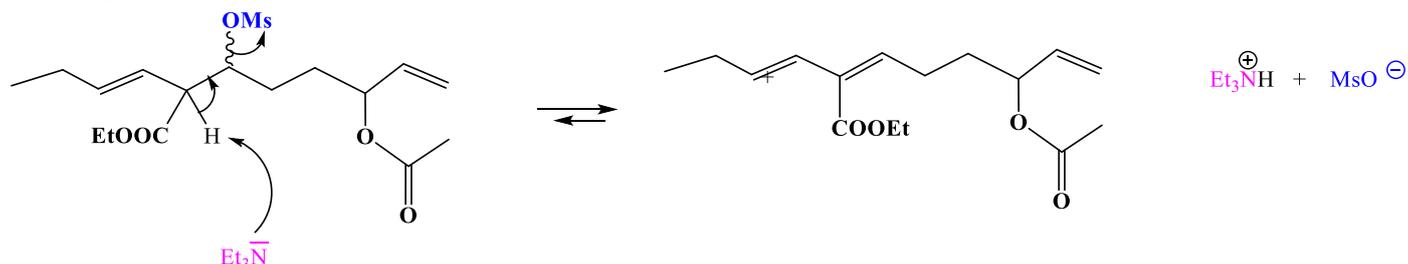
Reste la question de la *régiosélectivité* : les produits d'élimination relèvent en général d'un contrôle thermodynamique : on forme sélectivement la double liaison la plus stable, c'est-à-dire la plus substituée et ici, on a aussi la possibilité de conjugaison avec le groupe COOEt , ce qui augmente la stabilisation.

Enfin, **B** devant être soumis à une réaction de Diels Alder, il faut bien un diène !!

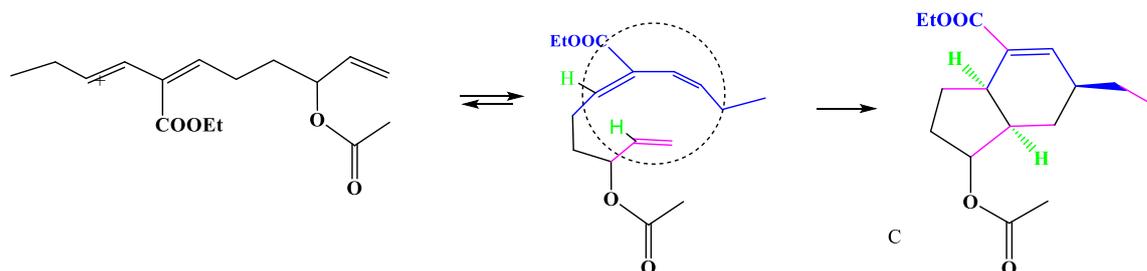
Le spectre RMN^1H confirme la présence d'un proton éthylénique : valeur de $\delta = 7$ ppm, cette valeur élevée montre que le proton est déblindé, ce qui est compatible avec le groupe $-\text{COOEt}$ à effet $-M$.



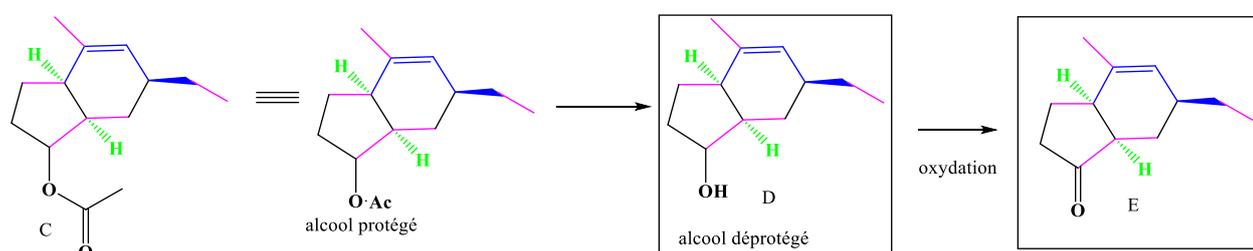
Mécanisme de formation de **B** :



2. Réaction de Diels Alder intramoléculaire : ne pas oublier de représenter le diène en conformation s-cis



3. A partir des indications fournies :



La bande IR est attribuable à la liaison C=O de la cétone obtenue par oxydation de l'alcool secondaire .

I8: Chauffé dans le chlorobenzène à 132 °C, le propénoate d'hexa-3,5-diène-1-yle **1** réagit pour conduire au composé **2** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères **2a** et **2b** dans un rapport 92 : 8 (Figure 2).

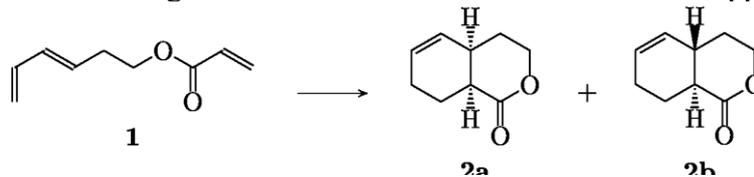


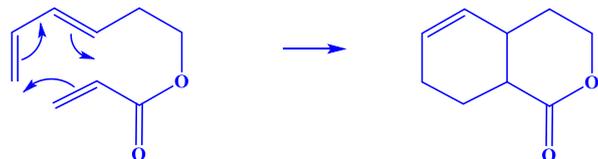
FIGURE 2 – Formation de **2a** et **2b** à partir de **1**

1.Écrire le mécanisme de cette réaction et donner son nom.

2.Proposer une explication pour la formation préférentielle du diastéréoisomère **2a**.

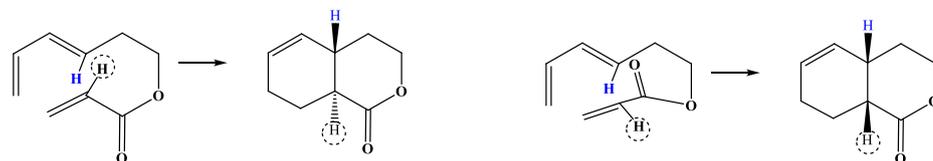
3.À l'issue de la réaction, les diastéréoisomères **2a** et **2b** sont séparés et isolés. Le composé **2a** est-il énantiomériquement pur? Justifier la réponse.

1. Il s'agit d'une **réaction de Diels Alder** intramoléculaire pour laquelle on a proposé le mécanisme concerté suivant

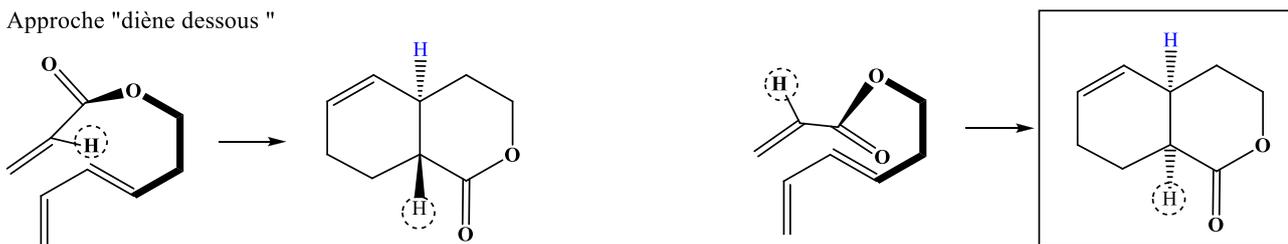


2. L'obtention préférentielle du diastérosiomère 2a montre que la réaction est stéréosélective , elle est liée à la sélectivité d'approche relative du diène et du diénophile .

Approche "diène dessus"



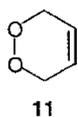
Approche "diène dessous "



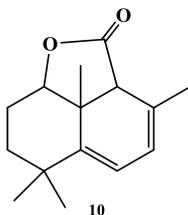
3. Conformément aux schémas ci-dessus , on a deux approches possibles selon la position relative du diène et du diénophile (dessus / dessous) . Le diastéréoisomère 2a est alors obtenu sous la forme d'un mélange de deux énantiomères : **il n'est pas énantiomériquement pur .**

(Remarque : si les deux approches sont équiprobables , le mélange sera racémique)

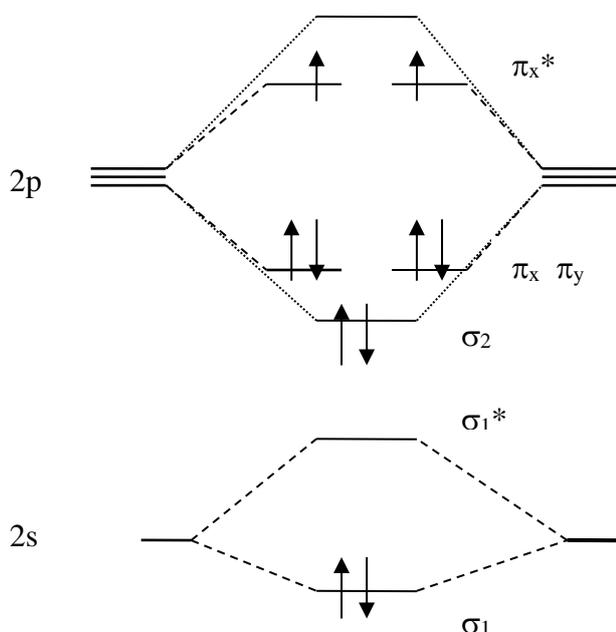
I8 : Le dioxygène « singulet » (de spin électronique total nul) est la première forme excitée du dioxygène moléculaire « triplet » (de spin électronique total non nul), forme moléculaire du dioxygène dans l'état fondamental. Seul le dioxygène « singulet » est susceptible de réagir en tant qu'électrophile avec un diène tel que le buta-1,3-diène pour donner le composé cyclique **11**, représenté ci-dessous.



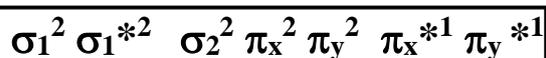
- 1- Proposer une configuration électronique possible du dioxygène « singulet » pour laquelle les OM occupées sont complètement remplies. En déduire une représentation de sa BV. Calculer l'indice de liaison du dioxygène « triplet » et celui du dioxygène « singulet ».
2. Représenter les interactions orbitales expliquant la formation de **11**, supposée avoir lieu sous contrôle frontalier. (OF du butadiène données en cours)
3. Indiquer la structure topologique plane du composé **12** obtenu par réaction de Diels-Alder avec le dioxygène singulet.



1. Diagramme des OM de O₂, il n'y a pas d'interaction entre les orbitales 2s et 2p)



Configuration électronique de O₂ :



III10_Pour le dioxygène singulet les deux derniers électrons se trouvent sur la même orbitale π^* et sont donc à spin anti-parallèles

Si on fait la somme des nombres quantiques magnétiques de spin associés à tous les électrons, on trouve $S = 0$

Pour le dioxygène dans son état fondamental, associé au diagramme représenté ci-dessus, on a $S = 1/2 + 1/2 = 1$

On en déduit que la 1^{ère} orbitale vide pour l'oxygène singulet est une orbitale π^* .

Par définition l'indice de liaison se calcule selon $i = \frac{1}{2}(n - n^*)$

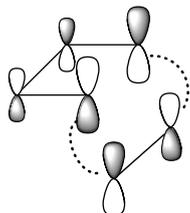
Pour les deux espèces, on a $n = 8$ et $n^* = 4$ d'où $i = 2$

2. Par analogie à la réaction de Diels-Alder, on considère l'interaction
HO (butadiène) – BV (O₂)

La BV de O₂ est une orbitale π^* : elle résulte donc du recouvrement en opposition de phase des deux OA 2p de l'oxygène ; on peut la représenter selon :

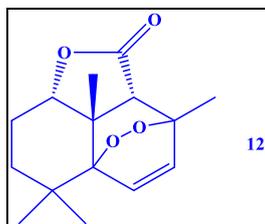


En ce qui concerne le butadiène, il présente 4 électrons π et donc sa HO est l'OM d'énergie $\alpha + 0,618 \beta$. L'interaction peut alors être représentée selon :

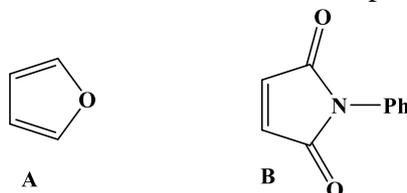


On peut donc envisager un recouvrement entre les lobes de même signe, les conditions de symétrie sont bien respectées

III13. Le cycloadduit obtenu à partir de O₂ et du composé 10 admet pour formule :



III0 : On envisage la réaction Diels-Alder entre le furane **A** et le N-phénylmaléimide **B**.



Les auteurs de la publication (Journal of Chemical Education - 1997 - vol 74(5) p 582) précisent qu'un premier traitement du brut réactionnel permet d'éliminer le furane. Se trouvent alors dans le mélange le produit exo, le produit endo et l'imide n'ayant pas réagi. On en donne les pourcentages des différentes formes dans le tableau suivant :

Temps	Température	% exo	% endo	% N-phenylmaléimide
7 jours	0 °C	36	49	15
7 jours	Ambiante	48	41	11
20 jours	Ambiante	68	23	9

1. Représenter les produits endo et exo, différant selon la position relative du diène et du diénophile
 2. Combien de stéréoisomères de configuration de chacun des produits obtient-on ? Quelle(s) relation(s) d'isomérisation existe(nt) entre ces différentes structures ?
 3. Commenter les résultats expérimentaux obtenus.
 4. Modélisation de l'évolution temporelle des concentrations.
- On connaît les constantes de vitesse à 25 °C pour une réaction tout à fait similaire (anhydride maléique à la place de l'imide **B**). Le système est alors modélisé par deux réactions parallèles :



On donne, à 25 °C, les valeurs numériques des constantes :

$$k_1 = 26 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k_{-1} = 150 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

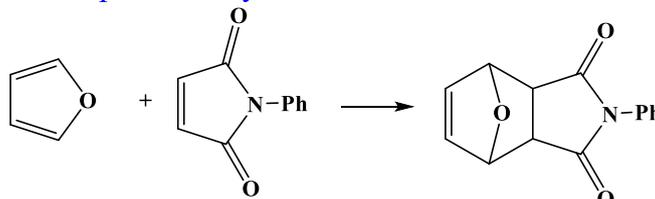
$$k_{-2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

- Déterminer la valeur du rapport endo/exo des quantités de produits endo et exo à l'équilibre.
- Estimer, moyennant une approximation que l'on précisera, ce même rapport en début de réaction.
- Tracer, à l'aide du squelette de programme python fourni, l'évolution des concentrations en fonction du temps.

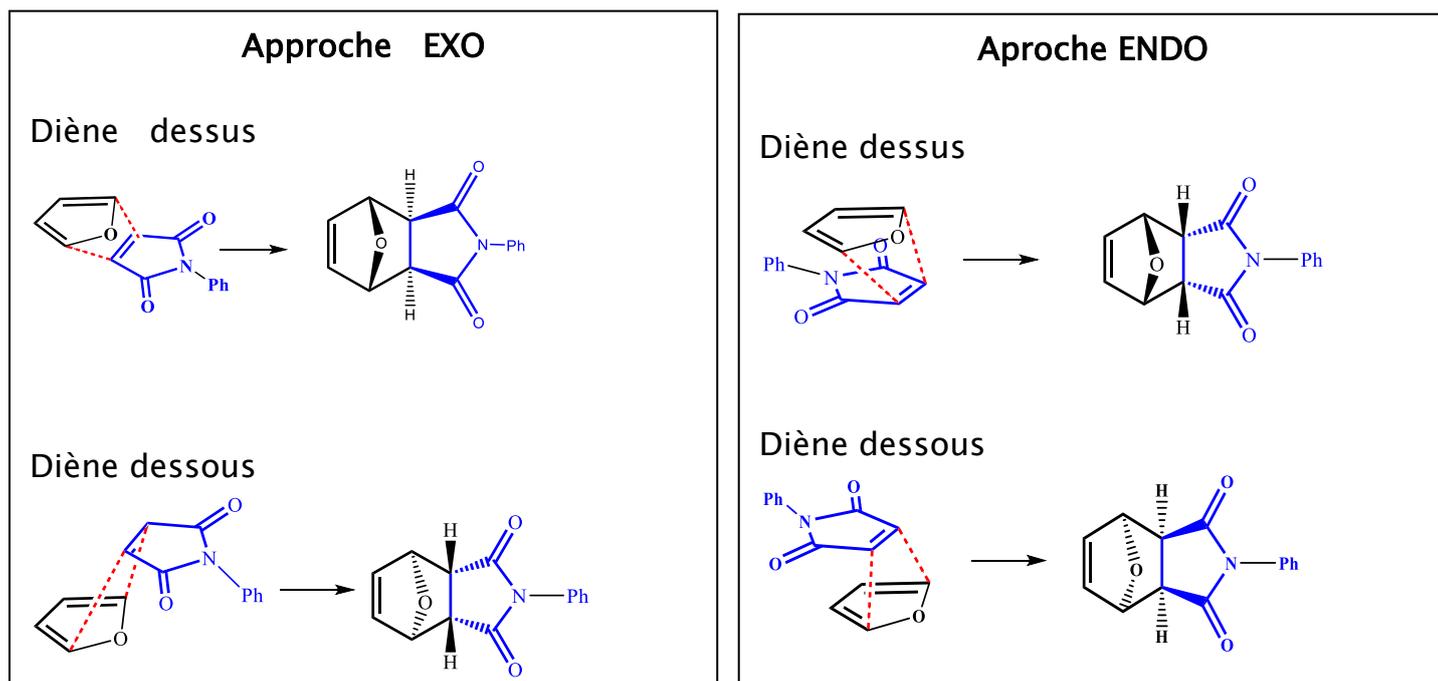
On suppose que l'on part d'un mélange équimolaire de A et de B à la concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Les constantes de vitesse sont introduites comme variables globales ;
 - le code correspondant au tracé des courbes est donné ;
 - vous devez donc créer les 4 tableaux de valeurs : Temps, Endo, Exo et Réactif permettant le tracé des pourcentages en fonction du temps.
- Discuter des résultats (on pourra être amené à effectuer un tracé pour $t < 1 \text{ h}$, 10 h , 100 h)

1. On détermine d'abord la formule plane des cycloadduits :

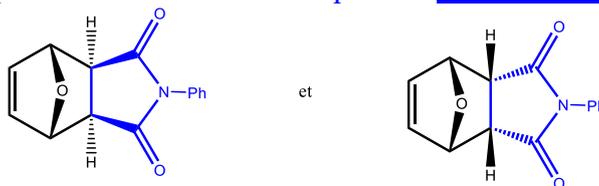


Pour déterminer les stéréochimies possibles, il faut représenter les approches possibles :



Il apparaît que pour les réactifs considérés, les deux approches (diène dessus ou dessous) conduisent aux mêmes produits . .

En conclusion , on n'obtient que deux stéréoisomères qui sont diastéréoisomères .



3) Pour une durée de réaction fixée (7 jours) , l'augmentation de température voit le pourcentage du produit EXO augmenter .

D'autre part , pour une température fixée (température ambiante) , l'augmentation de la durée voit aussi le pourcentage du produit EXO augmenter .

Par conséquent , on peut dire

Produit EXO : produit thermodynamique et produit ENDO : produit cinétique

4) Modélisation de l'évolution temporelle des concentrations

A partir des indications fournies les équations différentielles vérifiées par les réactifs et produits s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)[A][B] + k_{-1}[ENDO] + k_{-2}[EXO] \\ \frac{d[ENDO]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[ENDO] \\ \frac{d[EXO]}{dt} &= k_2[A][B] - k_{-2}[EXO] \end{aligned}$$

Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques , on a , à tout instant , $[A] = [B]$.

Le système d'équations différentielles s'écrit donc

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)[A]^2 + k_{-1}[ENDO] + k_{-2}[EXO] \\ \frac{d[ENDO]}{dt} &= k_1[A]^2 - k_{-1}[ENDO] \\ \frac{d[EXO]}{dt} &= k_2[A]^2 - k_{-2}[EXO] \end{aligned}$$

L'état d'équilibre est par définition l'état à partir duquel il n'y a plus d'évolution , ce qui se traduit par une dérivée par rapport au temps nulle pour toutes les espèces .

Soit

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[ENDO]}{dt}\right)_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[ENDO]}{dt}\right)_{eq} &= k_1[A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-1}[ENDO]_{eq} \\ \left(\frac{d[EXO]}{dt}\right)_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[EXO]}{dt}\right)_{eq} &= k_2[A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-2}[EXO]_{eq} \end{aligned}$$

D'où $k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[ENDO]_{eq}$ et $k_2[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-2}[EXO]_{eq}$

On en déduit :

$$\frac{[ENDO]_{eq}}{[EXO]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{k_{-2}}{k_{-1}} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 0,048$$

En début de réaction, on peut faire l'hypothèse $[ENDO] \ll [A]$ et $[EXO] \ll [A]$; ainsi on peut négliger les vitesses des réactions dans le sens indirect.

Les équations différentielles se re-écrivent :

$$\frac{d[A]}{dt} \approx -(k_1 + k_2)[A][B]$$

$$\frac{d[ENDO]}{dt} \approx k_1[A][B]$$

$$\frac{d[EXO]}{dt} \approx k_2[A][B]$$

On en déduit $\frac{d[ENDO]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[EXO]}{dt}$ et par intégration : $\frac{[ENDO]}{[EXO]} = \frac{k_1}{k_2} = 448$

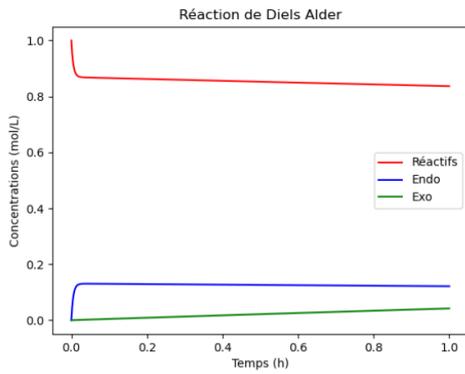
Résolution numérique :

```
# ENDO_EXO_Centrale.py

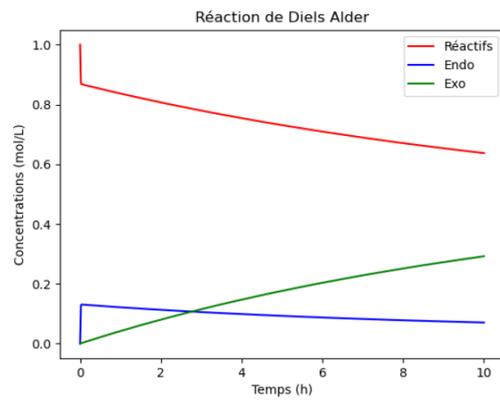
01| #Sujet Centrale ENDO-EXO#
02|
03| import numpy as np
04| import matplotlib.pyplot as plt
05| from scipy.integrate import odeint
06|
07| # Données relatives à Diels Alder : furane + anhydride maléique
08|
09| k1 = 26          # endo          L.mol-1.h-1
10| km1 = 150       # retro endo    h-1
11| k2 = 5.8e-2     # exo           L.mol-1.h-1
12| km2 = 1.6e-2   # retro exo    h-1
13| C0 = 1         # même concentration en A et B
14|
15|
16| # Partie à modifier/compléter par le candidat
17| tf=50 # borne supérieure de l'intervalle de temps considéré, exprimé en heure"
18| T=np.linspace(0,tf,500) #intervalle de temps : 0 - tf heures
19|
20|
21|
22| def F(X,t):
23|     ENDO,EXO,R =X[0],X[1],X[2]
24|     return (k1*R**2-km1*ENDO,k2*R**2-km2*EXO,-k1*R**2+km1*ENDO-k2*R**2+km2*EXO)
25|
26| sol=odeint(F,[0,0,C0],T)
27|
28| CENDO=sol[:,0]
29| CEXO=sol[:,1]
30| CReactif=sol[:,2]
31|
32|
33|
34| # Tracé des courbes
35|
36| plt.plot(T, CReactif, 'r', label="Réactifs")
37| plt.plot(T, CENDO, 'b', label="Endo")
38| plt.plot(T, CEXO, 'g', label="Exo")
39| plt.xlabel("Temps (h)")
40| plt.ylabel("Concentrations (mol/L)")
41| plt.title("Réaction de Diels Alder")
42| plt.legend()
43| plt.show()
```

Graphes donnant l'évolution temporelle des concentrations

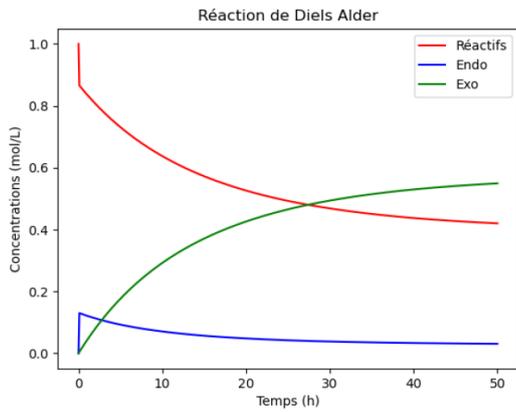
Durée de réaction < 1 heure



Durée < 10h



Durée de réaction inférieure à 50 h



Durée de réaction < 100h

