



## Application de la Théorie de Hückel

### A l'étude de la cycloaddition de Diels et Alder

**Plan** (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

\*\*\*\*\*

<b>I- ASPECTS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION DE CYCLOADDITION DE DIELS ET ALDER .....</b>	<b>2</b>
1 Réaction entre l'éthène et le butadiène .....	2
a- Formation de cycloadduit.....	2
b- Produits secondaires .....	3
c- Etat de transition.....	3
2 Règle d'Alder.....	5
3 Diastéréosélectivité.....	5
a- Exemples .....	5
4- Sélectivité endo/exo .....	7
5- Régiosélectivité de la réaction de cycloaddition de Diels et Alder .....	10
<b>II- MECANISME DE LA REACTION DE CYCLOADDITION DE DIELS ET ALDER A L'AIDE DE LA THEORIE DE HÜCKEL ET DES ORBITALES FRONTIERES.....</b>	<b>11</b>
1- Schéma réactionnel .....	11
2- Interactions entre orbitales frontières du diène et du diénophile .....	11
3- Interprétation de la règle d'Alder .....	12
4- Interprétation de la sélectivité endo-exo .....	13
5- Interprétation de la régiosélectivité.....	14

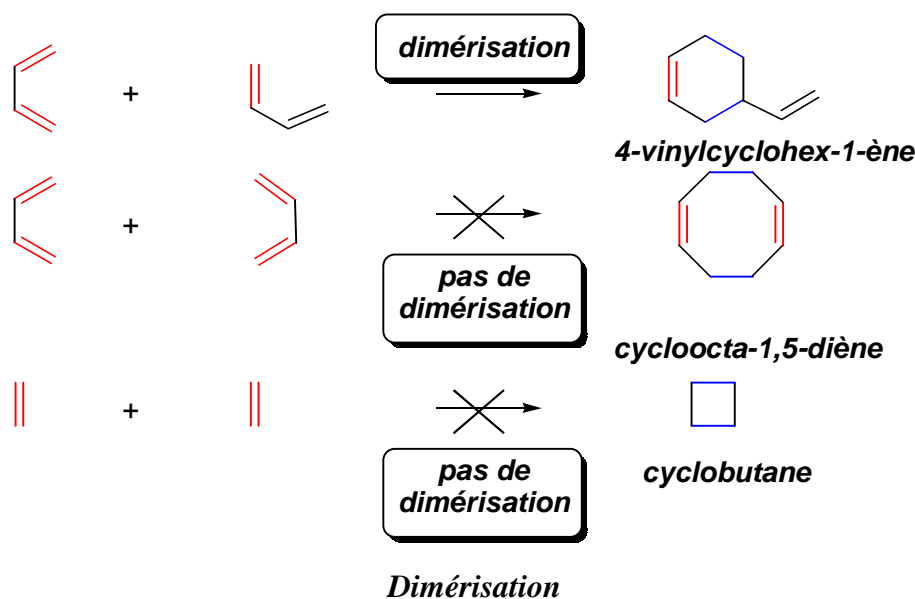
\*\*\*\*\*



Il est assez difficile dans le théorie de Lewis et de la mésomérie d'interpréter la formation de cycloadduit puisqu'aucun site électrophile ou nucléophile n'apparaissent sur les réactifs.

### b- Produits secondaires

Lorsqu'on fait réagir, à température élevée (activation thermique) le butadiène en présence d'éthène, on constate qu'il y a formation également du dimère du butadiène mais pas de celui de l'éthène :



Remarquer qu'il est possible d'apporter de l'énergie par voie photochimique et non pas uniquement thermique, c'est-à-dire par irradiation électromagnétique à l'aide de lumière U.V.-visible. Dans ce cas, il est alors possible d'observer une dimérisation de l'éthylène. Celle-ci reste cependant impossible par voie thermique !

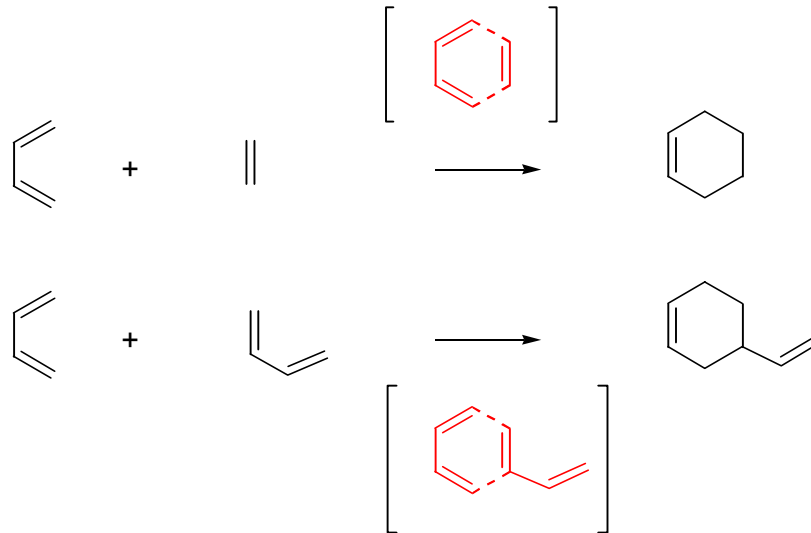
### c- Etat de transition

La réaction étant endothermique, l'état de transition ressemble d'après le Principe de Hammond au produit d'arrivée, soit le cycloadduit. Cet état de transition est donc cyclique et fait intervenir 6 électrons  $\pi$ . Il s'agit d'un état de transition *aromatique* (cycle et  $4n+2$  électrons  $\pi$ ).

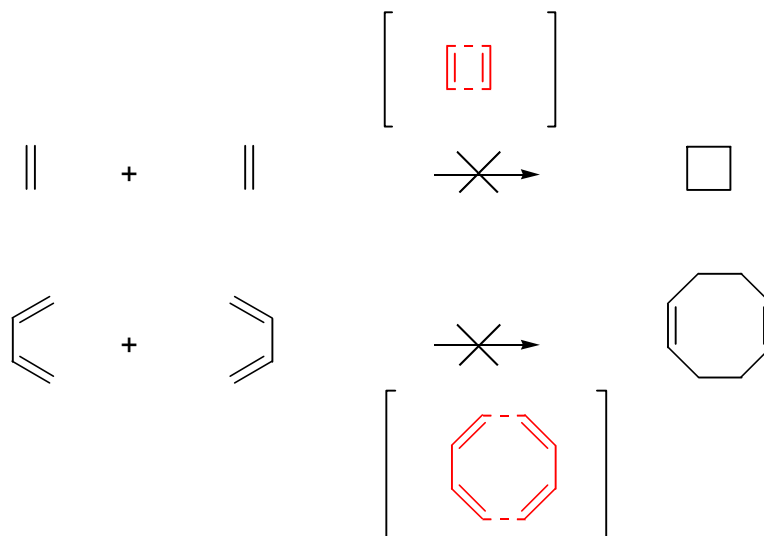
Dans le cas de l'éthène, aucun cycloadduit résultant d'une dimérisation n'est observé car l'état de transition serait *anti-aromatique* (cyclique et  $4n$  électrons  $\pi$ ), donc non stable.

A noter que le butadiène ne conduit pas à la formation de cyclooctadiène, ce composé serait issu d'un état de transition également anti-aromatique, à 8 électrons  $\pi$ .

On observe ainsi uniquement des cycloaddition [4+2], 4 électrons  $\pi$  du diène et 2 électrons  $\pi$  du diénophile, conduisant à la formation de cycle à 6 chaînons :



*Etat de transition aromatique de la réaction de cycloaddition de Diels et Alder*



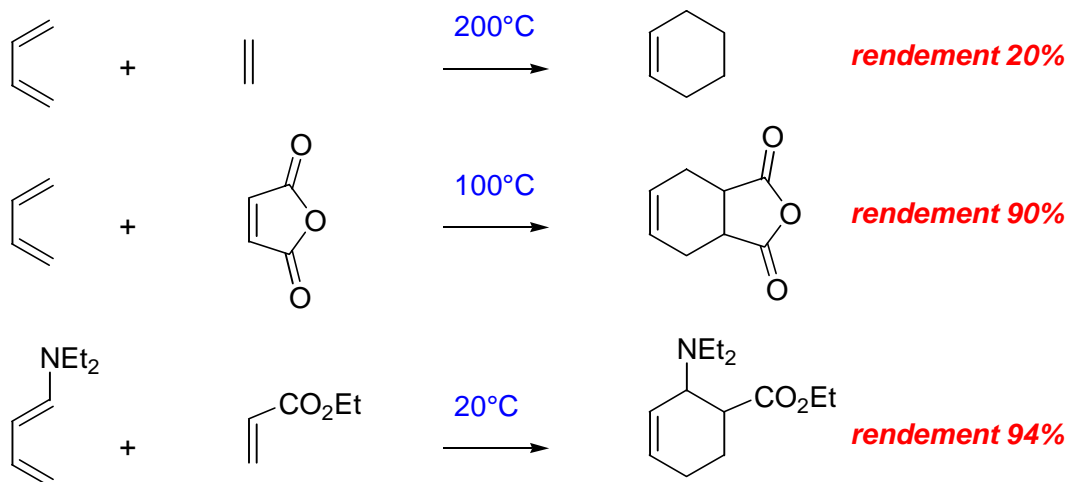
**pas de dimérisation**

*Etat de transition anti-aromatique*

## 2 Règle d'Alder

La réaction de cycloaddition de Diels et Alder est d'autant plus aisée (température plus basse, rendement maximal) que le diène est substitué par des groupes électrodonneurs (à effets inductif ou mésomère donneurs) tels que des groupes alkyles -R, alkoxy -OR ou azoté -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>...

De même la réaction de cycloaddition de Diels et Alder est d'autant plus aisée que le diéophile est substitué par des groupes électroattracteurs (à effets inductif ou mésomère attracteurs) tels que des groupes nitro -NO<sub>2</sub>, sulfonyle -SO<sub>2</sub>R, nitrile -CN, carbonyle -COR....



### Règle d'Alder

A remarquer que lorsque le diène est appauvri en électrons, soit substitué par des groupes électroattracteurs, il réagit beaucoup plus aisément avec des diéophiles riches en électron, soit substitués par des groupes électrodonneurs. On parle de cycloaddition de Diels et Alder à demande d'électrons inverse.

## 3 Diastéréosélectivité

### a- Exemples

La réaction de cycloaddition de Diels et Alder est une réaction diastéréosélective mais non énantiométrique (un mélange équimolaire de deux énantiomères, s'ils existent sont obtenus : mélange racémique).