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)*

****

I- ASPECTS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION DE CYCLOADDITION DE DIELS ET ALDER 2

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

II- MECANISME DE LA REACTION DE CYCLOADDITION DE DIELS ET ALDER A L'AIDE DE LA THEORIE DE HÜCKEL ET DES ORBITALES FRONTIERES 11

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

****

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

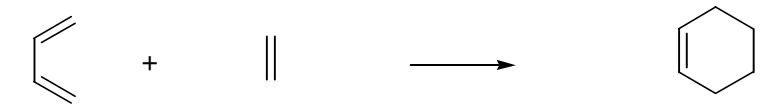
Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.

I- Aspects expérimentaux de la réaction de cycloaddition de Diels et Alder

1 Réaction entre l'éthène et le butadiène

a- Formation de cycloadduit

La réaction de Diels et Alder à température élevée (cf. Cours de Spéciale) entre un ***diène***, le butadiène, et un ***diénophile***, l'éthène ou éthylène, conduit à la formation de cyclohexène, cycloadduit de Diels et Alder :



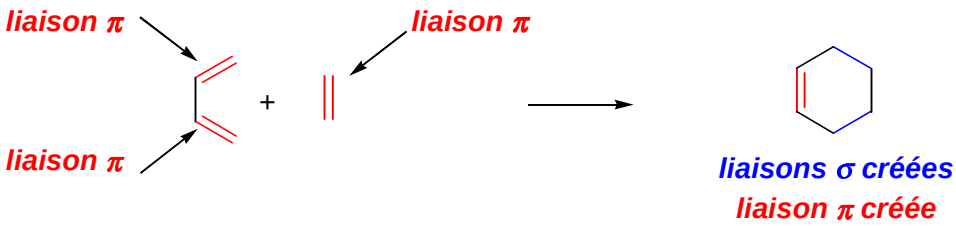
butadiène ***éthène*** ***cyclohexène : cycloadduit de Diels et Alder***

Cycloaddition de Diels et Alder entre le butadiène et l'éthène

On ne détecte aucun intermédiaire de réaction au cours de cette réaction. En effet :

- la réaction n'est pas sensible à la polarité du solvant : on en déduit donc qu'il n'y a pas apparition d'intermédiaires de réaction ioniques comme un carbocation ou un carbanion ;
- aucun signal en R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique analogue à la R.M.N. ou Résonance Magnétique Nucléaire est l'étude de l'absorption par des molécules de signaux magnétiques dû à la présence d'électron célibataire ou de molécule présentant un spin électronique non-nul comme les carboradicaux, le dioxygène…) : on en déduit donc qu'il n'y a pas de radicaux ou de diradicaux formés ;
- l'étude cinétique de la réaction montre que la vitesse ne dépend que de la concentration en diène et diénophile, l'étape cinétiquement déterminante est donc nécessairement bimoléculaire.

Il s'agit donc d'un mécanisme concerté entre le diène et le diénophile où la rupture des 3 liaison π et la formation de deux liaison σ et une nouvelle liaison π se fait simultanément :



Formation et rupture des liaisons

 © EduKlub S.A.

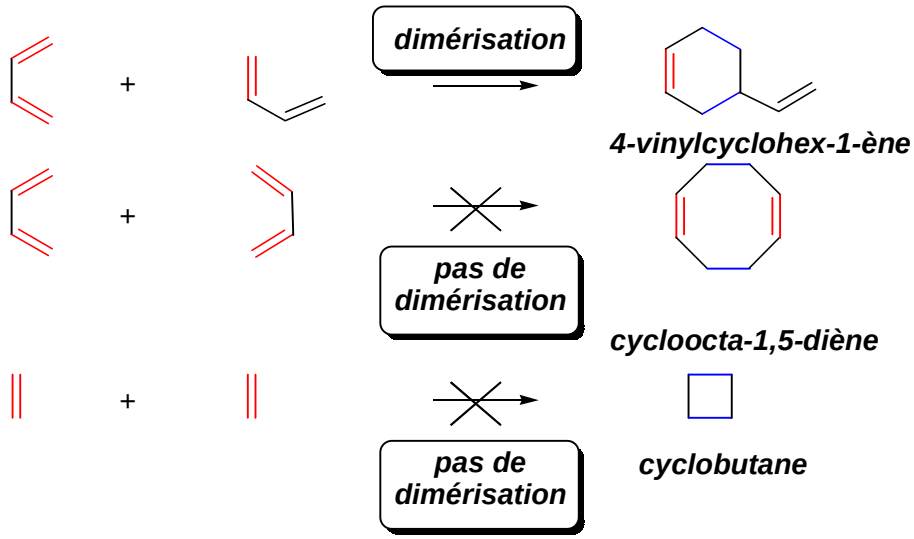
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.

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 :



Dimérisation

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 π. Il s'agit d'un état de transition ***aromatique*** (cycle et 4n+2 électrons π).

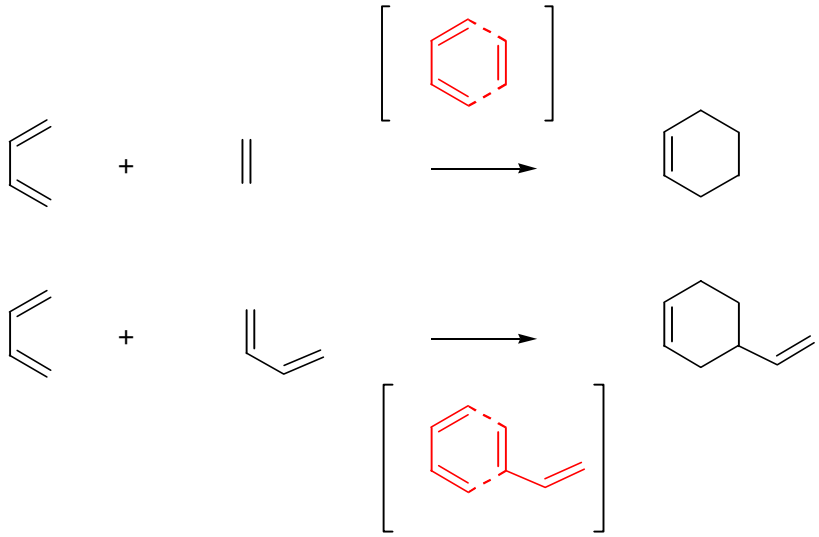
Dans le cas de l'éthène, aucun cycloadduit résultant d'une dimérisation n'est observé car l'état de transition serait ***anti-aromatique*** (cyclique et 4n électrons π), donc non stable.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

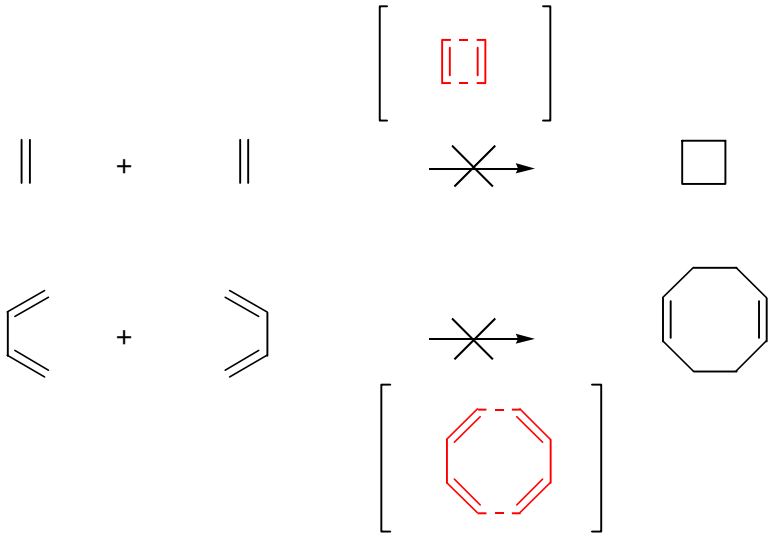
Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.

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

On observe ainsi uniquement des cycloaddition [4+2], 4 électrons π du diène et 2 électrons π 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

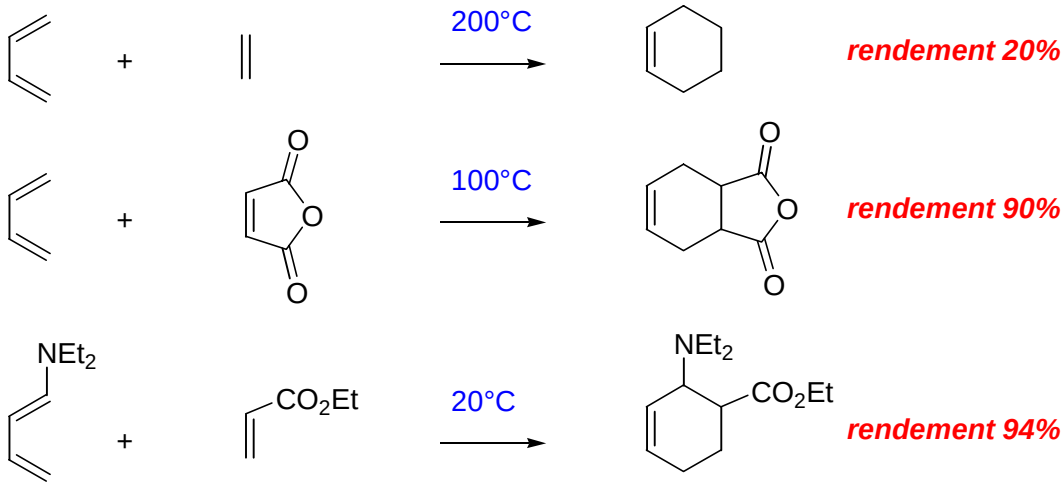
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.

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, alkoxyle -OR ou azoté -NR_1R_2…

De même la réaction de cycloaddition de Diels et Alder est d'autant plus aisée que le dinéophile est substitué par des groupes électroattracteurs (à effets inductif ou mésomère attracteurs) tels que des groupes nitro –NO_2, sulfonyle –SO_2R, 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 diénophiles 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 énantiosélective (un mélange équimolaire de deux énantiomères, s'ils existent sont obtenus : mélange racémique).

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.