

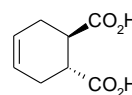
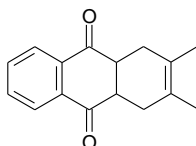
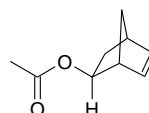
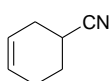


TD – Réaction de Diels-Alder

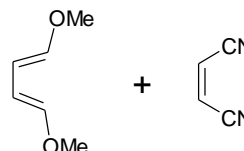
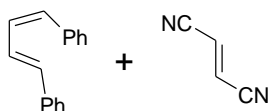
Vérification du cours

1. Synthèse et rétro-synthèse

1. Donner les structures des diènes et diénophiles qui ont permis la synthèse des molécules suivantes par la réaction de Diels-Alder. Quand cela est possible, on précisera la configuration exacte des réactifs.



2. Prévoir l'ensemble des produits attendus respectant la stéréospécificité de la réaction de Diels-Alder.



2. Régiosélectivité de la Diels-Alder

On a représenté ci-après les orbitales frontalières vues de dessus de deux molécules A et B. Les constantes énergétiques α et β ont les valeurs suivantes : $\alpha = -11,3$ eV et $\beta = -2,5$ eV.

1. Identifier l'interaction HO-BV prépondérante.
2. Donner la structure du produit final majoritaire et justifier sa formation préférentielle.

molécule A	H.O. : $\alpha + 0,52\beta$	B.V. : $\alpha - 0,66\beta$
molécule B	H.O. : $\alpha + \beta$	B.V. : $\alpha - 0,35\beta$

Exercices d'entraînement

3. Synthèse du trivertal

L'acroléine (prop-2-éнал) est le plus simple des aldéhydes insaturés. Ce composé est très utilisé en synthèse organique puisqu'il peut réagir au niveau de la double liaison C=C, de la liaison C=O ou sur les deux groupes fonctionnels simultanément. L'acroléine peut ainsi participer à des réactions de Diels-Alder ou d'hétéro Diels-Alder.

De nombreuses recherches ont montré l'intérêt de l'acroléine dans la synthèse de nouveaux composés odorants.

Réaction de Diels-Alder

Le trivertal 1 est le produit majoritaire obtenu par une réaction de Diels-Alder entre le 2-méthylpenta-1,3-diène et l'acroléine représentée figure 10.

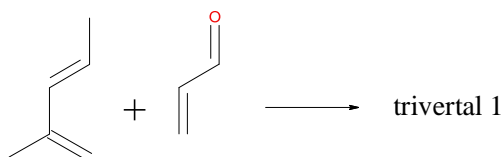


Figure 10

1. Représenter les produits régioisomères attendus.
2. La réaction étant supposée sous contrôle orbitalaire, déterminer la structure du trivertal 1 en justifiant votre réponse.

Données : Orbitales de symétrie π des réactifs. Les constantes énergétiques α et β ont les valeurs suivantes : $\alpha = -11,3$ eV et $\beta = -2,5$ eV. **Les orbitales π du diène accueillent 8 électrons, celles du diénophile 4 :**

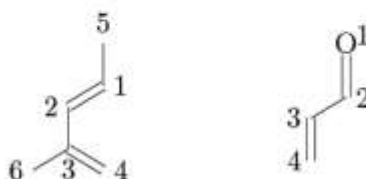


Figure 18

– Énergies et coefficients des orbitales π du 2-méthylpenta-1,3-diène

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$E_1 = \alpha + 2,38\beta$	0,24	0,26	0,39	0,16	0,44	0,71
$E_2 = \alpha + 2,24\beta$	0,27	0,04	-0,17	-0,08	0,80	-0,50
$E_3 = \alpha + 1,30\beta$	0,28	0,56	0,45	0,35	-0,28	-0,45
$E_4 = \alpha + 0,48\beta$	0,50	0,40	-0,31	-0,65	-0,23	0,14
$E_5 = \alpha - 0,71\beta$	0,63	-0,34	-0,39	0,55	-0,16	0,10
$E_6 = \alpha - 1,69\beta$	0,38	-0,58	0,61	-0,36	-0,07	-0,12

– Énergies et coefficients des orbitales π de l'acroléine

	O1	C2	C3	C4
$E'_1 = \alpha + 1,88\beta$	0,66	0,58	0,43	0,23
$E'_2 = \alpha + 1,00\beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58
$E'_3 = \alpha - 0,35\beta$	0,43	-0,58	-0,23	0,66
$E'_4 = \alpha - 1,53\beta$	0,23	-0,58	0,66	-0,43

Réaction de rétro Diels-Alder

Des essais d'hétéro-Diels-Alder entre l'acroléine et le trivertal 1 ont échoué car, à la température de travail, l'acroléine polymérise, ce qui entraîne une forte augmentation de viscosité du milieu réactionnel. Il est donc apparu nécessaire de trouver un précurseur stable de l'acroléine. Le 1,3-dioxène présenté figure 11 en est un.

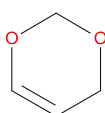


Figure 11 : 1,3-dioxène

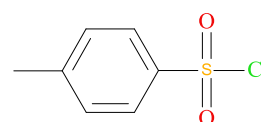


Figure 12 :
Chlorure de tosylyle

La synthèse du 1,3-dioxène débute par une réaction entre le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) et le méthanal en milieu acide. Deux acétals notés A_1 et A_2 sont obtenus. Le chlorure de tosylyle (représenté figure 12) a une réactivité analogue à celle des chlorures d'acyle et convertit quantitativement les alcools en tosylates. Par action du chlorure de tosylyle, A_1 et A_2 sont transformés en tosylates séparables par recristallisation dans l'éther

éthylque. Par action du tertiobutanolate de potassium (base conjuguée du 2-méthylpropan-2-ol) dans le DMSO, l'un des tosylates subit une réaction d'élimination pour conduire au 1,3-dioxène.

- Donner les structures des deux acétals A₁ et A₂ et proposer un mécanisme pour la formation d'un d'eux.
- Décrire l'opération de recristallisation et interpréter la possibilité de séparation des deux tosylates.
- Donner la structure du tosylate conduisant au 1,3-dioxène après élimination.
- Le 1,3-dioxène est un précurseur de l'acroléine car il subit une réaction de rétro Diels-Alder vers 130 °C. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

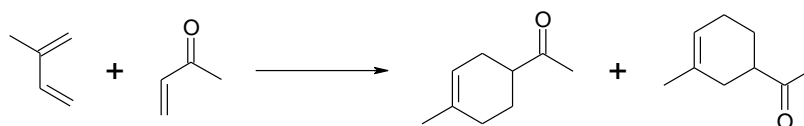
4. Catalyse par les acides de Lewis

Il existe de nombreux acides de Lewis utilisés couramment en synthèse organique, par exemple le trichlorure d'aluminium AlCl₃.

- Sachant que le numéro atomique de l'aluminium est Z = 13, proposer un schéma de Lewis de AlCl₃ et justifier que ce composé est bien un acide de Lewis.

Du fait de cette propriété, le trichlorure d'aluminium peut se fixer sur l'atome d'oxygène de la double liaison C=O (site base de Lewis) d'une fonction carbonyle ou ester. On étudie la réaction du 2-méthylbuta-1,3-diène sur la but-3-énone, en absence ou en présence d'un catalyseur acide de Lewis (SnCl₄ ici).

On obtient les résultats expérimentaux suivants :



Chauffage dans le toluène
à 120°C en tube scellé

71 %

29 %

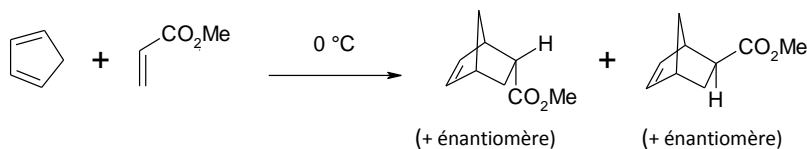
En présence d'une quantité
catalytique de SnCl₄, 5H₂O à 0 °C

93 %

7 %

- Quel aspect des conditions opératoires tend à prouver le caractère de catalyseur de SnCl₄.
- Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de SnCl₄. Quel type de sélectivité est ici amélioré ?

On étudie à présent la réaction du cyclopentadiène sur l'acrylate de méthyle. On obtient les résultats suivants :



Sans AlCl₃

88 %

12 %

Avec AlCl₃

96 %

4 %


- Comment nommer simplement les deux produits pour les distinguer (un mot pour chacun) ?
- Dessiner l'énantiomère de chaque produit.
- Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de AlCl₃. Quel type de sélectivité a été ici amélioré par l'utilisation d'AlCl₃.

On souhaite enfin justifier ces résultats dans le cadre de la théorie des orbitales frontalières, à l'aide des données. Pour simplifier l'étude, les catalyseurs sont tous modélisés par un cation métallique M⁺, les diénophiles sont modélisés par le prop-2-énal (acroléine).

- Justifier que les acides de Lewis soient des catalyseurs.
- Dans la première série d'expériences, justifier les proportions obtenues de chaque produit en absence de catalyseur, puis leur évolution en présence de catalyseur.
- Dans la deuxième série d'expériences, justifier les proportions obtenues de chaque produit en absence de catalyseur, puis leur évolution en présence de catalyseur.

Données relatives aux orbitales frontalières des molécules citées dans l'énoncé :

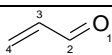
- 2-méthylbuta-1,3-diène :

	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
HO	-12,7 eV	0,65	0,37	- 0,31	- 0,55	- 0,18
BV	-9,7 eV	0,56	- 0,36	- 0,40	0,62	0,10

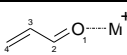
- Cyclopentadiène :

	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
HO	-12,8 eV	0,60	0,37	- 0,37	- 0,60	0
BV	-9,1 eV	0,60	- 0,32	- 0,32	0,60	-0,29

- Acroléine :

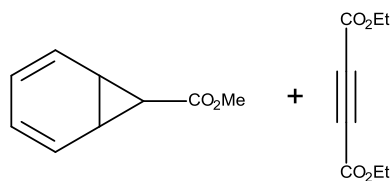
	E	O ₁	C ₂	C ₃	C ₄
HO	-13,8 eV	0,58	0,00	- 0,58	- 0,58
BV	-10,4 eV	0,43	- 0,58	- 0,23	0,66

- Acroléine liée au cation métallique :

	E	O ₁	C ₂	C ₃	C ₄
HO	-14,5 eV	0,35	- 0,32	- 0,69	- 0,55
BV	-10,9 eV	0,25	- 0,67	- 0,10	0,69

5. Diénophile acétylénique

1. Indiquer le produit de la réaction de Diels-Alder mettant en jeu le diène et le diénophile (alcyne : butynedioate de diéthyle) représentés ci-après.



2. Comment expliquer la formation du composé suivant ?

