

Réaction de Diels Alder

Annabelle Peyronnet

13 juin 2022

Manip possibles : Montage à reflux, Essorage, CCM, Recristallisation, point de fusion, IR, RMN

Biblio : K. F. McDaniel and R. M. Weekly, J. Chem. Educ. 1997, 74, 12, 1465 // B. A. Parsons and V. Dragojlovic, J. Chem. Educ. 2011, 88, 11, 1553–1557 // J. E. Hanson and L. Boisvert, ACS Symposium Series 2021, Vol. 1376, fiche de Vincent Wieczny

1 Protocole et théorie détaillée

Sécurité toluène inflammable, irrite la peau, mortel en cas d'ingestion et pénétration dans les voies respiratoires, irrite la peau ; anhydride maléique : brûle la peau et les yeux, nocif en cas d'ingestion, hexadièn-1-ol inflammable, toxique par voie orale et cutanée.

Protocole On cherche à faire la réaction suivante :

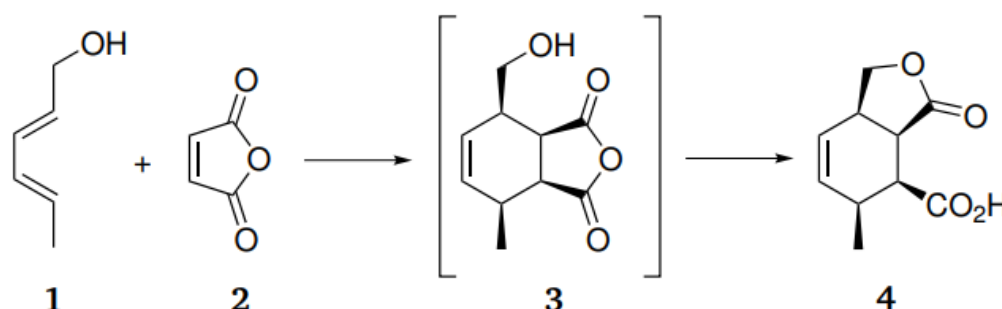


FIGURE 1 – Bilan de la réaction, rajouter : 1 = (E,E)-2,4-hexadièn-1-ol (1eq.) ; 2 = anhydride maléique (1eq.), étape 3 à 4 : ouverture intramoléculaire par l'alcool de 3 pour former la lactone 4

Dans un ballon tricol de 50 mL dans lequel on place une olive magnétique, on ajoute un réfrigérant à eau. On introduit 1,00 g d'anhydride maléique (10,2 mmol) et 1,00 g de (E,E)-2,4-hexadièn-1-ol (10,2 mmol) (on le chauffe un peu si besoin pour prélever). Ajouter 20 mL de toluène et chauffer à reflux jusqu'à solubilisation. Maintenir ensuite le reflux pendant 30 min en suivant l'avancement par CCM (éluant acétate d'éthyle). Quand le diène est totalement converti, arrêter la réaction et revenir à température ambiante, un solide jaunâtre doit précipiter.

Traitements, caractérisations : Essorer sur filtre Büchner et laver le solide avec du toluène froid. Sécher le brut réactionnel. Réaliser le spectre IR et RMN (dans le DMSO deutéré) du brut. Prendre le point de fusion (valeur tabulée à 161°C).

Si besoin, recristalliser le brut dans le toluène. (Filtrer à chaud si des impuretés solides sont présentes). Revenir à température ambiante. On doit avoir un solide blanc. L'essorer et mesurer le point de fusion, refaire IR et RMN. Réaliser IR et RMN des réactifs également.

Théorie On justifie les sélectivités par les orbitales. On peut les modéliser sur Hulis : modéliser l'hexadiène-1-ol par de l'hexadiène. Ou utiliser une base de donnée comme Orbimol pour avoir les orbitales.

Hulis On obtient en dessinant l'anhydride maléique sur hulis et l'hexadiène (modélise l'hexadiène-1-ol sur Hulis) :

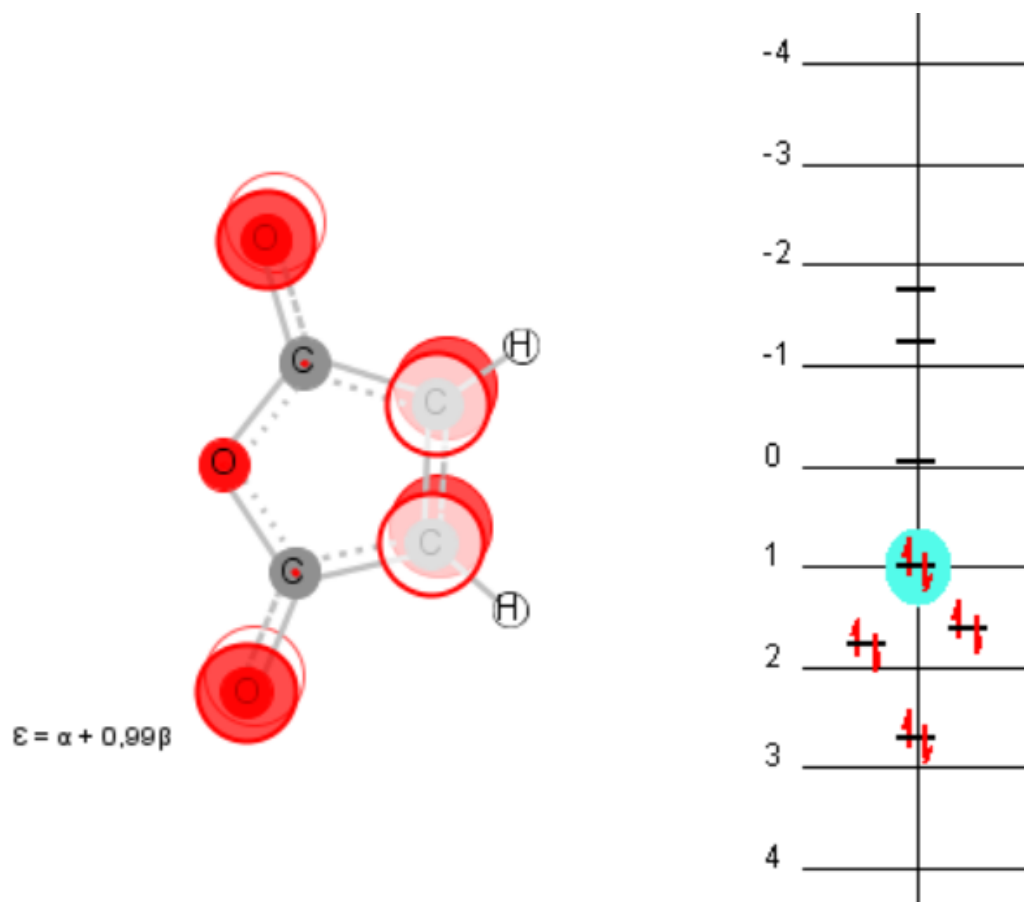


FIGURE 2 – HO de l'anhydride maléique sur Hulis

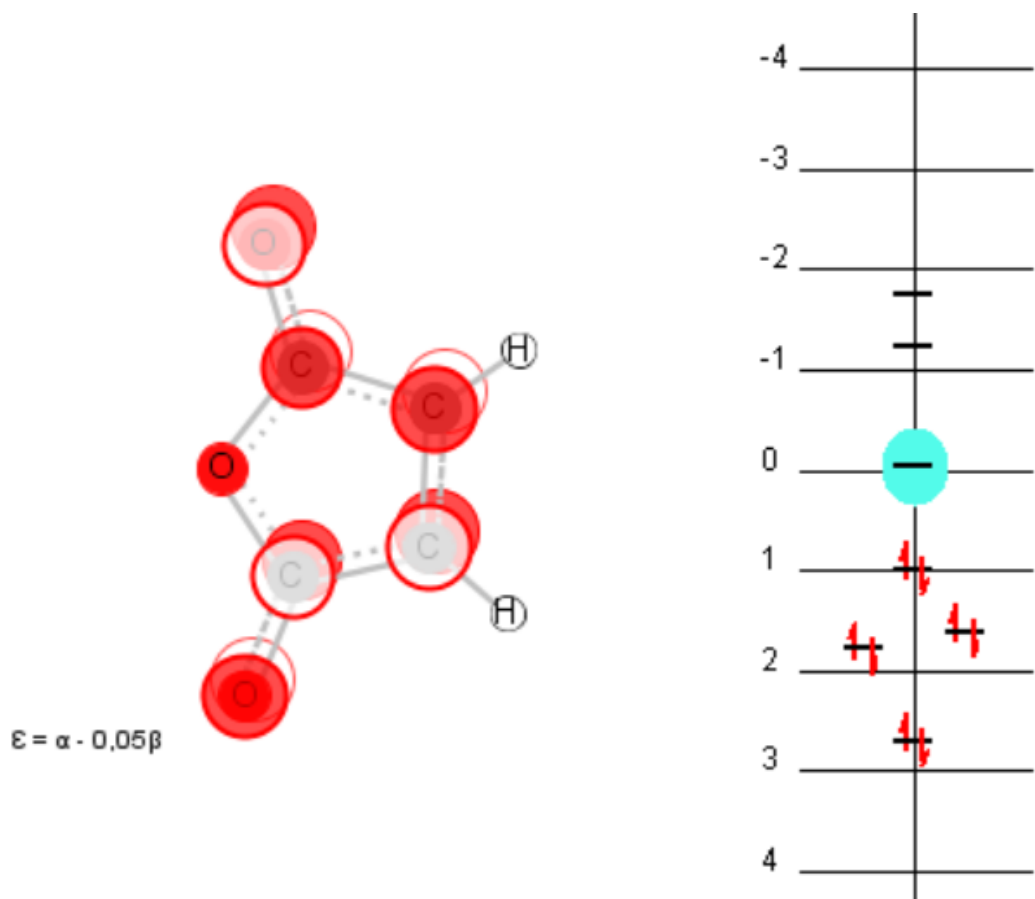


FIGURE 3 – BV de l'anhydride maléique sur Hulis

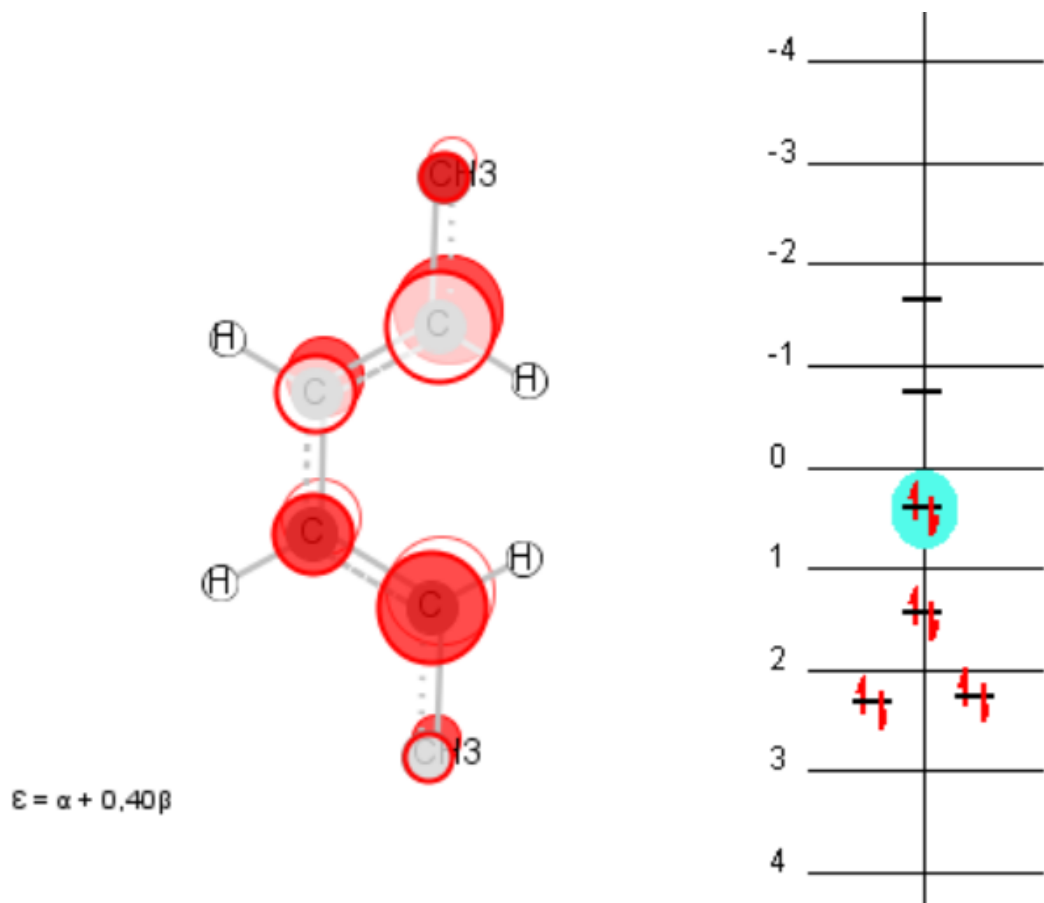


FIGURE 4 – HO de l'hexadiène sur Hulis

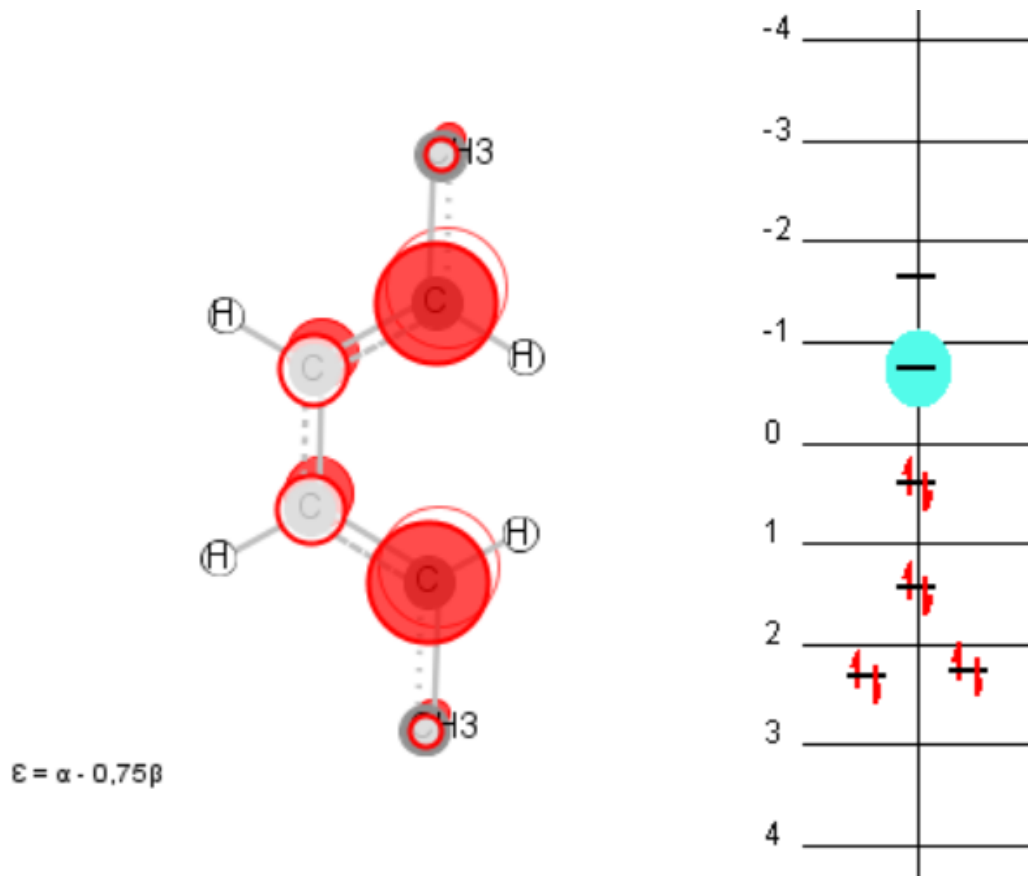


FIGURE 5 – BV de l'hexadiène sur Hulis

On calcule les différences d'énergies HO-BV car la réaction est sous contrôle frontalier :

$$\Delta E(\text{BV} - \text{hexadiene}/\text{HO} - \text{anhydride}) = \alpha - 0,75\beta - \alpha + 0,99\beta = -1,74\beta$$

$$\Delta E(\text{BV} - \text{anhydride}/\text{HO} - \text{hexadiene}) = \alpha - 0,05\beta - \alpha + 0,40\beta = -0,45\beta$$

Or $\beta < 0$ donc $\Delta E(\text{BV} - \text{anhydride}/\text{HO} - \text{hexadiene}) < \Delta E(\text{BV} - \text{hexadiene}/\text{HO} - \text{anhydride})$. L'anhydride réagit par sa BV et l'hexadiène par sa HO, cohérent avec la règle d'Alder, le diène est riche et le diénophile est pauvre.

Dessiner les interactions secondaires et l'approche supra supra en reprenant les orbitales : on a bien la stéréosélectivité voulue. En revanche pas d'énantiosélectivité, l'approche selon les deux faces (diène dessous ou dessus) est équiprobable, on obtient un mélange racémique.

Orbimol Sur Orbimol, on récupère dans la base de données les HO et BV de l'anhydride maléique et on modélise l'hexadiène-1-ol par le butadiène (*pas trouvé mieux*).

anh.maleique
MO 18 (30) - HOMO
E=-12.023357 eV
type O.

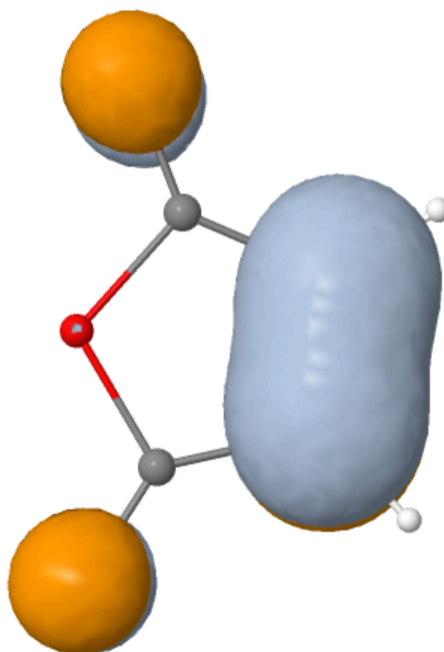


FIGURE 6 – HO de l'anhydride maléique sur Orbimol

anh.maleique
MO 19 (30) - LUMO
E=-1.618806 eV
type V.

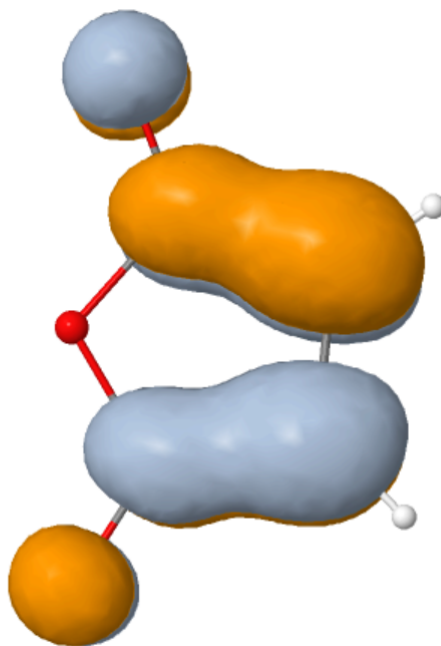


FIGURE 7 – BV de l'anhydride maléique sur Orbimol

CH₂=CH-CH=CH₂ s-cis
 MO 11 (22) - HOMO
 E=-9.375688 eV
 type O.

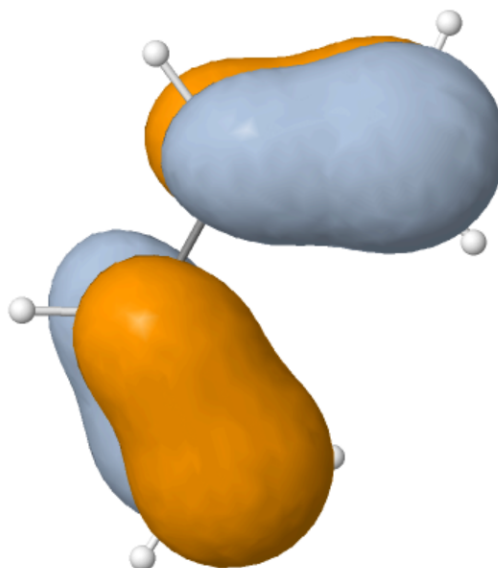


FIGURE 8 – BV du butadiène sur Orbimol

CH₂=CH-CH=CH₂ s-cis
 MO 12 (22) - LUMO
 E=0.488717 eV
 type V.

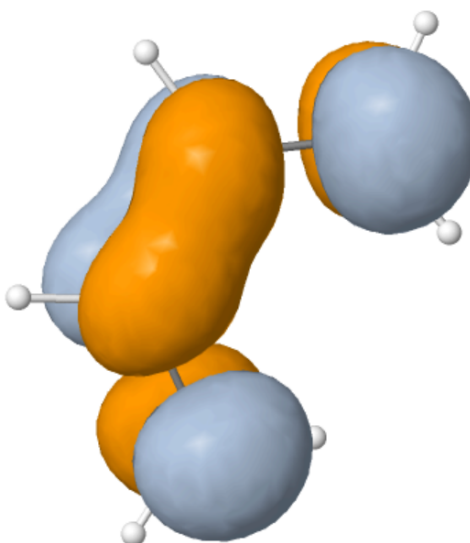


FIGURE 9 – BV de butadiène sur Orbimol

On calcule les différences d'énergies HO-BV car la réaction est sous contrôle frontalier :

$$\Delta E(\text{BV} - \text{butadiene}/\text{HO} - \text{anhydride}) = 0,49 - (-12,02) = 11,53\text{eV}$$

$$\Delta E(\text{BV} - \text{anhydride}/\text{HO} - \text{butadiene}) = -1,62 - (-9,37) = 7,75\text{eV}$$

$\Delta E(\text{BV} - \text{anhydride}/\text{HO} - \text{butadiene}) < \Delta E(\text{BV} - \text{butadiene}/\text{HO} - \text{anhydride})$. L'anhydride réagit par sa BV et le butadiene par sa HO, cohérent avec la règle d'Alder, le diène est riche et le diénophile est pauvre.

Dessiner les interactions secondaires et l'approche supra supra en reprenant les orbitales : on a bien la stéréosélectivité voulue. En revanche pas d'énantiosélectivité, l'approche selon les deux faces (diène dessous ou dessus) est équiprobable, on obtient un mélange racémique.