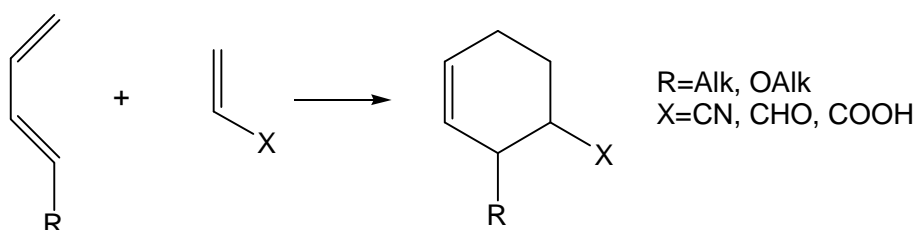

TD de Chimie Quantique :
Conformation, structure électronique et réactivité de diènes et de diénophiles dans la réaction de Diels-Alder

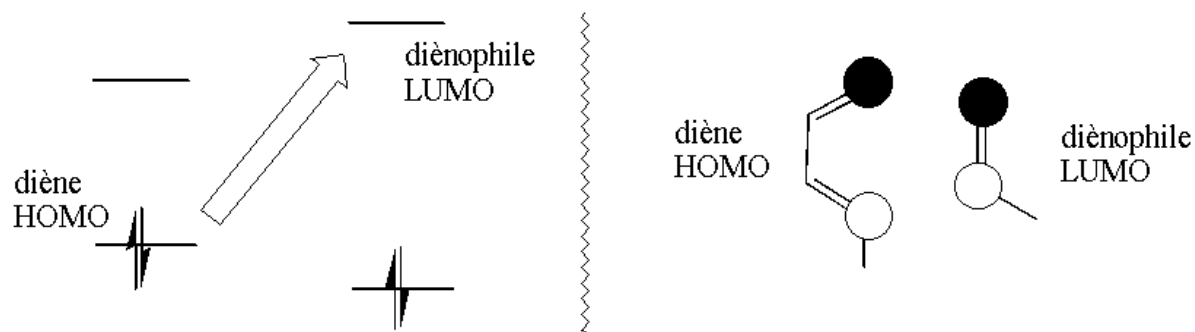
But: Analyser la réactivité de diènes et de diénophiles dans la réaction de Diels-Alder en fonction de leurs paramètres électroniques (orbitales frontières, charges sur les atomes, potentiel électrostatique).

Introduction

Les réactions de Diels-Alder les plus communes, et les plus utiles en synthèse organique impliquent des diènes (riches en électrons) et des diénophiles (pauvres en électrons).



La vitesse de ces réactions augmente généralement avec le caractère p-donneur des substituants **X** du diénophile. Ceci peut se comprendre en utilisant la théorie des orbitales moléculaires frontière (OMF), où l'interaction la plus importante implique l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (**HOMO**) du diène et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (**LUMO**) du diénophile.



La stabilisation dépend de l'écart énergétique **HOMO/LUMO** et du recouvrement entre les orbitales en interaction, c'est à dire

$$E_{stab} \approx \frac{\left[\int \mathbf{j}_{diène}^{HOMO} \mathbf{j}_{diénophile}^{LUMO} dt \right]^2}{e_{diène}^{HOMO} - e_{diénophile}^{LUMO}}$$

où le numérateur désigne le recouvrement de l'**HOMO** du diénophile et le dénominateur leur différence d'énergie.

Une autre mesure de la réactivité du diénophile est fournie par le potentiel électrostatique moléculaire. Il mesure l'interaction entre la molécule et une charge ponctuelle positive en une position donnée. En principe, le diénophile (déficient en électrons) repousserait une charge positive, alors que le fragment diène (riche en électrons) attirerait cette même charge positive

Les indices de réactivité sont des grandeurs caractéristiques de la structure électronique d'une molécule isolée qui permettent de prédire ou d'expliquer ses propriétés chimiques. Dans la théorie des Orbitales Frontières, dans le cas de la réaction $A + B \rightarrow \dots$

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{transfert de charges}}$$

L'interaction est contrôlée par les charges quand : $|E_{\text{elst}}| \gg |E_{\text{tc}}|$

L'interaction est contrôlée par les OM frontière quand : $|E_{\text{elst}}| \ll |E_{\text{tc}}|$

Partie 1. Calculs quantiques du 1,3-butadiène dans différentes conformations.

Partie 1.1

Calculer l'énergie relative (E_{rel}) du 1,3-butadiène en fonction du dièdre $C_1-C_2-C_3-C_4$ (φ) et présenter les résultats dans le Tableau 1 et sur un graphe. (Option **Build- Coordinate Driving** de Spartan)

Sur la graphe $E(\varphi)$ identifier les conformères stables et les états de transition. Quel est le conformère le plus stable ?

dièdre (φ)	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
ΔH							
E_{rel}							

Tableau 1. Chaleur de formation (ΔH , kcal/mol) et énergie relative (E_{rel} , kcal/mol) du 1,3-butadiène en fonction du dièdre $C_1-C_2-C_3-C_4$ (φ).

Partie 1.2

Construire les conformères cis et trans du 1,3-butadiène et effectuer les calculs AM1 avec optimisation de géométrie.

Préciser les résultats obtenus lors des calculs

- (i) des orbitales moléculaires;
- (ii) du moment dipolaire
- (iii) des charges de Mulliken.
- (iv) des iso-surfaces du potentiel électrostatique et des orbitales HOMO et LUMO.

Pour les conformères cis

Représenter schématiquement les OM frontières correspondantes.

Calculer les charges sur les atomes C_1 et C_4 .

Visualiser sur la surface de densité électronique, d'une part le potentiel électrostatique, d'autre part la valeur de l'HOMO. Calculer le potentiel électrostatique au milieu du segment reliant les atomes C_1 et C_4 .

Partie 2. Diénophiles dans la réaction Diels-Alder.

Construire et calculer avec AM1 les orbitales frontières, les charges sur les atomes et le potentiel électrostatique de l'éthylène et de ses dérivés (voir Tableau 2).

- 1) Visualiser sur la surface de densité électronique, d'une part le potentiel électrostatique, d'autre part la valeur de la LUMO. Calculer le potentiel électrostatique au milieu de la double liaison. Analyser ces valeurs en fonction du substituant X et de la conformation.
- 2) Représenter schématiquement les LUMO. Analyser ces énergies en fonction du substituant X et de la conformation.
- 3) Tracer les courbes du potentiel électrostatique et de l'énergie des orbitales LUMO en fonction de la vitesse de réaction.

Diénophile	LUMO (énergie en eV)	potentiel électrostatique (kcal/mol)	constante de vitesse relative
éthylène			6×10^{-6}
acrylonitrile			1
<i>trans</i> -1,2-dicyanoéthylène			78
<i>cis</i> -1,2-dicyanoéthylène			88
1,1-dicyanoéthylène			4.4×10^4
tricyanoéthylène			4.6×10^5
tétracyanoéthylène			4.1×10^7

Tableau 2. Energies des LUMO (eV), le potentiel électrostatique (kcal/mol) au milieu de la liaison double des diénophiles, et constantes de vitesse relative dans la réaction de Diels-Alder avec le cyclopentadiène.