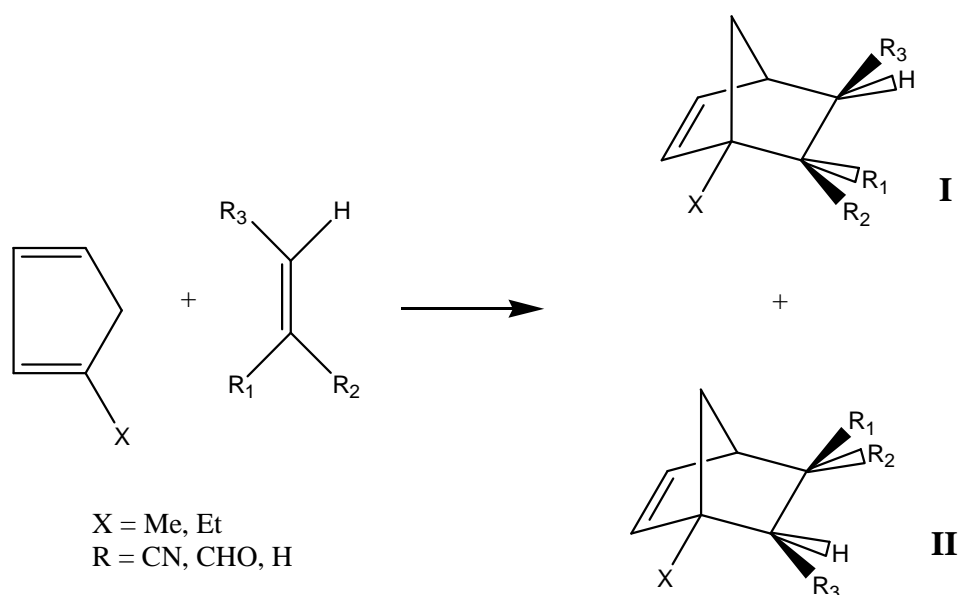

TD de Chimie Quantique

Régiosélectivité dans la cycloaddition de Diels-Alder

But : Expliquer la régiosélectivité dans la cycloaddition de Diels-Alder en utilisant les résultats de calculs quantiques semi-empiriques AM1



Partie 4.1

Pour les réactifs et les produits de la réaction de Diels-Alder, effectuer des calculs AM1 de la géométrie et de certains paramètres électroniques (les charges, les moments dipolaires, les orbitales frontières et de la distribution du potentiel électrostatique présentés en couleur sur la surface de la densité électronique).

Analyser les orbitales frontières et la distribution du potentiel électrostatique des réactifs. Quels stéréoisomères, **I** ou **II**, peuvent être prédits à partir de cette analyse ? Utilisez le *Schéma 1* pour vos explications.

Comparer les chaleurs de formation des produits **I** et **II**. Quelle est la forme la plus stable ? Ce résultat est-il en accord avec vos prédictions basées sur l'analyse des indices de réactivité des réactifs ?

Partie 4.2

Les acides de Lewis augmentent généralement la vitesse et la régiosélectivité des réactions de Diels-Alder. Examiner un tel effet en prenant comme exemple H⁺ qui est l'acide de Lewis le plus simple. Pour cela, effectuer les calculs sur le diènophile protoné et comparer ses orbitales frontières avec celles du diènophile neutre.

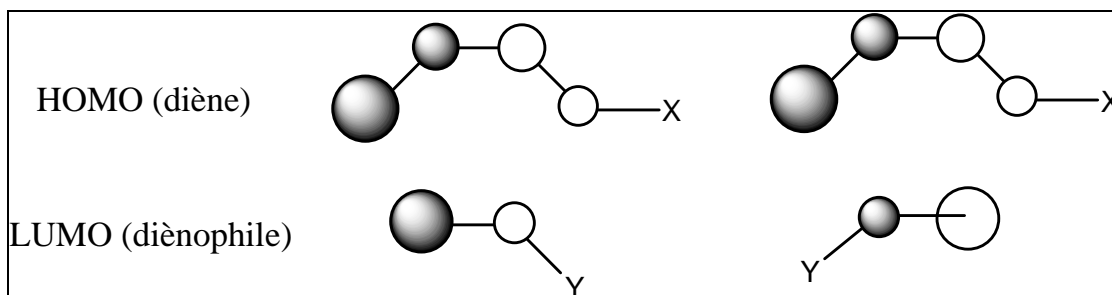


Schéma 1. Orientation favorable (gauche) et défavorable (droite) des orbitales frontières d'un diène et d'un diénophile dans la réaction de Diels-Alder.

| Variante | X | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|----------|----|----------------|----------------|----------------|
| 1 | Me | CN | H | H |
| 2 | Me | CN | CN | H |
| 3 | Me | CN | CN | CN |
| 4 | Me | CHO | H | H |
| 5 | Me | CHO | CHO | H |
| 6 | Me | CHO | CHO | CHO |
| 7 | Et | CN | H | H |
| 8 | Et | CN | CN | H |
| 9 | Et | CN | CN | CN |
| 10 | Et | CHO | H | H |
| 11 | Et | CHO | CHO | H |
| 12 | Et | CHO | CHO | CHO |
| 13 | Pr | CN | H | H |
| 14 | Pr | CN | CN | H |
| 15 | Pr | CN | CN | CN |
| 16 | Pr | CHO | H | H |
| 17 | Pr | CHO | CHO | H |
| 18 | Pr | CHO | CHO | CHO |