

# TP 7

## Etude d'une Diels-Alder Mise en Situation 1

### 7.1 Objectifs

1. Etude concrète d'une réaction et de sa (stéréo)selectivité de la réaction
2. Effet de substituent sur une réactivité
3. Bien rédiger un compte rendu court mais précis et argumenté.

### 7.2 Projet

Avec vos connaissances acquises en TP vous devez étudier les chemins de la réaction [4+2] mettant en jeu le cyclopentadiène + l'acroléine. Le niveau de calcul doit être B3LYP/ 6-31G(d). Et vous utiliserez l'enthalpie à 298 K ( $H_{298}$ ) qui inclue entre autres la correction de la ZPE.<sup>a</sup> Vous caractériserez les réactifs, les états de transition envisageables et les produits de la réaction. Quand deux énantiomères sont envisageables, vous n'en calculerez (évidemment) qu'un.

Vous commencerez par une réaction modèle : cyclopentadiène + éthylène. Vous aurez ainsi une géométrie de départ et pourrez comparer les valeurs obtenues quand vous aurez pris en compte l'acroléine. Notez que pour les réactifs, vous devrez considérer les fragments séparés, dans 2 calculs différents, et faire la somme des énergies dans le tableur.

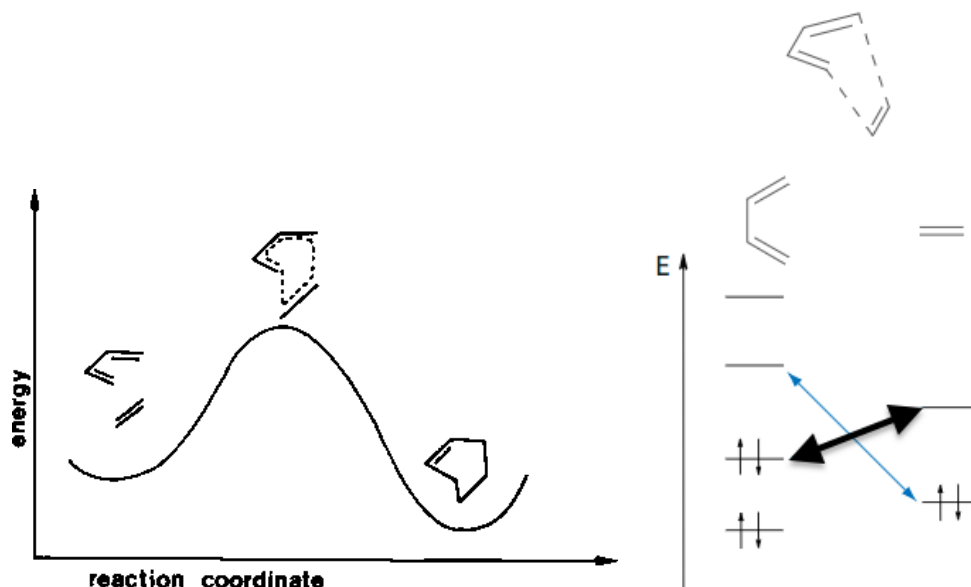


FIGURE 7.1 – Diels-Alder : profil réactionnel (gauche) et interactions "HOMO-LUMO" (droite)

Vous pouvez vous inspirer d'articles de la littérature.<sup>b, c</sup> On notera en particulier les articles historiques sur le sujet, par K. Fukui et coll. : celui de 1952 qui introduit les orbitales frontières

a. On évitera de considérer l'enthalpie libre ( $G_{298}$ ) car le facteur entropie, qui est calculé en phase gaz, risque d'introduire un biais vis-à-vis d'une réaction qui se déroule en fait en phase condensée.

b. R.J. Loncharich et al. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1129.

c. R. Robiette et al. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6823.

avec des système aromatiques,<sup>d</sup> et celui plus connu de 1971.<sup>e</sup> Dans votre compte rendu, vous pourrez expliquer la modification de la barrière lorsque l'acroléine est prise comme diénophile à la place de l'éthylène (effet  $\pi$  Donneur /  $\pi$  Accepteur). L'exothermicité et la stéréochimie des produits envisagés seront discutées.

## 7.3 Conseils

Vous disposez d'une séance de TP, mais ce travail peut être long. Le compte rendu pourra donc être rendu quelques jours après le TP. Vous pouvez évidemment travailler en autonomie, en amont de la séance sur les serveur de ChemCompute.

Pour trouver un état de transition, vous devez :

- Construire soigneusement une géométrie de départ correcte : le diénophile approche par dessous avec des distances de 2 Å environ entre les carbones qui forment une nouvelle liaison.<sup>f</sup>
- Reoptimiser sans contrainte en cherchant un état de transition (SaddlePoint).
- Valider l'état de transtion par un calcul de fréquence (hessien) et compter une seule fréquence imaginaire. (HessEND=True. peut être utiliser dans l'optimisation pour éviter de relancer un nouveau calcul).

Vous pourrez utiliser soit un logiciel comme Chems sketch, Scribmol ou Chemdraw) pour dessiner des structures ou des orbitales, soit faire des copies d'écran, soit faire à la main des dessins qualitatifs. Tous les éléments des TP du Laboratoire de modélisation pourront être utilisés pour ce compte rendu.

## Avertissement

Chaque résultat doit indiquer un numéro de job, qui nous permettra d'attribuer votre "paternité" sur ce résultat. Si vous utilisez des données que vous n'avez pas produites vous même, précisez clairement dans le compte rendu d'où viennent vos données, ainsi que la raison pour laquelle tel ou tel calcul n'a pu être réalisé. **La note sera significativement basse pour les comptes rendus ne respectant pas cette paternité des données.**

---

d. A Molecular Orbital Theory of Reactivity ... *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722; doi : 10.1063/1.1700523

e. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57 : DOI 10.1021/ar50038a003

f. Construire une bonne géométrie de départ est la principale difficulté. Une optimisation contrainte peut vous permettre de trouver un bon point de départ.