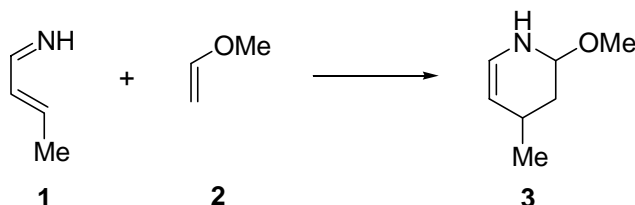


Etude d'une réaction d'hétéroDiels-Alder

Ce problème a pour but d'étudier la réaction de Diels-Alder entre l'imine conjuguée **1** et l'énol **2**. Il s'agit par une étude orbitalaire relativement simple d'expliquer la régio et la stéréosélectivité de cette réaction.



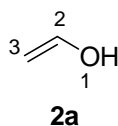
I. Détermination des OM de l'énol **2** ($\text{CH}_2=\text{CHOMe}$)

1. Lewis-VSEPR

Proposer une structure de Lewis pour la molécule **2**. Quelle est la géométrie autour de l'atome d'oxygène ?

2. OM Hückel simple de la molécule **2**

On se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de **2**. Pour cela, on choisit de modéliser **2** par l'énol **2a**. Le calcul des OM de l'énol est effectué par la **méthode de Hückel simple**, avec les paramètres suivants :

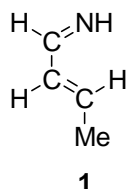


- $\alpha_{\text{O}} = \alpha + 2\beta$
- $\beta_{\text{C-O}} = 0,8\beta$

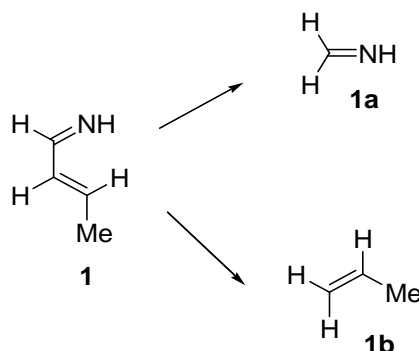
- Justifier les paramètres choisis pour l'atome d'oxygène.
- Construire le déterminant séculaire (3x3) correspondant à la molécule **2a**. Vous pourrez utiliser le changement de variable suivant : $x = (\alpha - E)/\beta$. L'équation qui résulte de ce déterminant admet trois solutions : $x = -2,34$; $x = -0,77$ et $x = 1,11$.
- Quelles sont les énergies E_1 , E_2 et E_3 associées aux orbitales moléculaires π de l'énol **2a** ?
- Tracer le diagramme orbitalaire pour l'énol **2a** en précisant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.
- Calculer les coefficients caractérisant la HO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) normalisée de **2a**.

f) Par l'écriture de formes mésomères, comparer la nucléophilie de **2** par rapport à la molécule d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

II. Détermination des OM de l'imine conjuguée **1**



Pour cela, on se propose de déterminer dans un premier temps les orbitales moléculaires (OM) de l'imine conjuguée **1**. Pour se faire, on détermine d'abord les orbitales du fragment imine **1a** puis on réalise le diagramme de perturbations impliquant les deux fragments **1a** et **1b**.

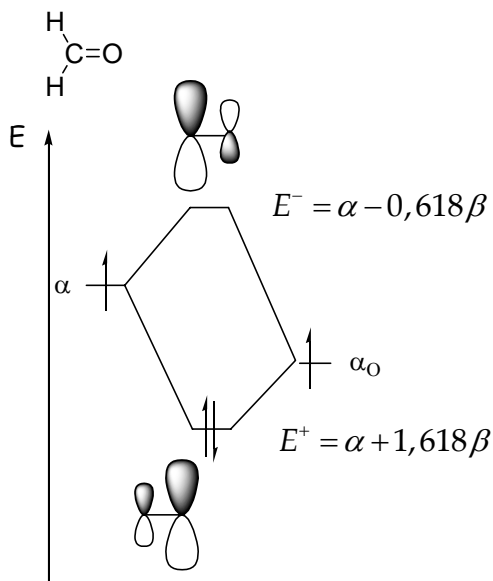


1. Calcul des OM de l'imine **1a**

On se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de la fonction imine. Pour cela, on utilise la **méthode de Hückel simple**.

- Construire le déterminant séculaire (2×2) correspondant. En posant $x = (\alpha - E)/\beta$, résoudre ce déterminant.
- Quelles sont les énergies E_1 et E_2 associées aux orbitales moléculaires π de la fonction imine ?
- Calculer les coefficients caractérisant les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires ψ_1 et ψ_2 normalisées de l'imine.
- Tracer le diagramme orbitalaire pour le fragment imine en précisant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.
- Calculer l'énergie π de l'état fondamental de la fonction imine.
- Lors de l'addition d'un nucléophile sur l'imine, quelle est l'orbitale moléculaire de l'imine susceptible d'interagir avec le nucléophile ? Cette imine est-elle plus ou moins électrophile que le formaldéhyde (CH_2O) ? Justifiez votre réponse.

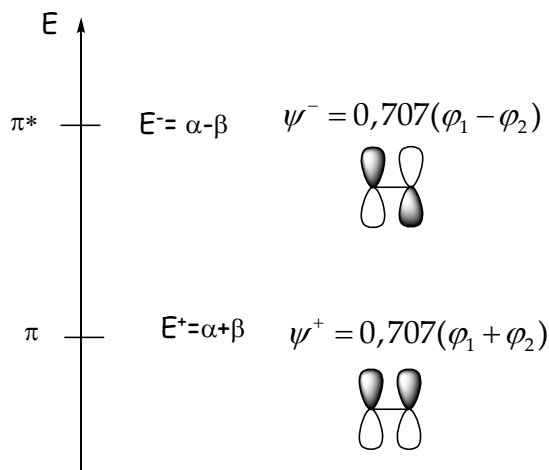
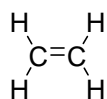
Données : formaldéhyde



2. Calcul des OM de l'imine conjuguée **1**

On se propose de construire les OM de l'imine conjuguée **1** à l'aide de la théorie des perturbations en considérant que cette molécule résulte de l'interaction des OM π d'un fragment propène **1b** avec celles d'un fragment imine **1a** précédemment déterminées. En fait, on obtient des résultats tout à fait analogues en perturbant le fragment imine par un fragment éthylène dont les OM sont données ci-dessous. On considèrera par la suite que les OM de **1** résulte de la perturbation de **1a** par l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

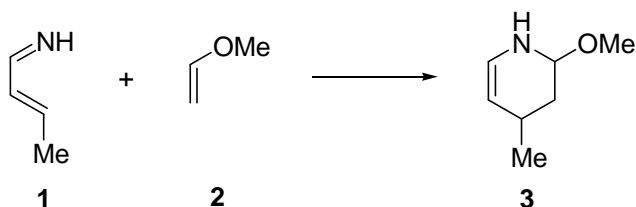
Données : éthylène



- Tracer le diagramme orbitalaire de l'imine conjuguée **1** résultant de la perturbation de **1a** par l'éthylène.
- Quelle est la HO de l'imine **1** ? Calculer les coefficients caractérisant cette orbitale. Tracer l'allure de cette orbitale.
- Quelle est la BV de l'imine **1** ? Calculer les coefficients caractérisant cette orbitale. Tracer l'allure de cette orbitale.

III. Réaction de Diels-Alder

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser à la réaction de Diels-Alder décrite au début de ce problème.



- Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction principale (HO-BV) qui se développe au cours de cette réaction de Diels-Alder ?
- Quels sont les produits qui peuvent se former au cours de cette réaction ?
- Justifiez que seul le régioisomère **3**, dans lesquels le groupe OMe se trouve à côté de l'azote, soit obtenu.
- Préciser la position relative des substituants Me et OMe par rapport au plan moyen du cycle.
- Justifier votre proposition.