

## Réactions péricyclq

Biblio: - Clayden

- Kürti

- ICO, Dravin

- Vollhardt

- Rabasso

Chimie click: cf. Wikipedia

Inventé par Sharpless  $\rightarrow$  <sup>PN</sup> - Rice. ac. montpellier. fr  
en 1998 puis doctor en 2001 - AC 2010: n° 344; sept. p. 51  
= biomimétisme  $\rightarrow$  biopolym. <sup>2009</sup>: n° 335; p. 5.

ou:

= Cycloadd<sup>n</sup> 1,3-dipolaire de Huisgen

Réactions péricycliques: Réaction en une étape dans laquelle une réorganisation

concertée des liaisons passe par un ensemble cyclq d'at. (E.T. cyclq).

réact. intra ou interat<sup>m</sup> de format de cycle dans laquelle les e<sup>-</sup>, provenant d'e<sup>-</sup> $\pi$  ou n  
des réactifs, forment des l.  $\sigma$   $\rightarrow$  méca concertéI) Cycloaddition (Clayden chap 35)  $\rightarrow$  Règle de Woodward-Hoffmann  
(Clayden p. 922) $\hookrightarrow \Delta \sigma = +2$ A) Réaction de Diels-Alder

(Kürti p. 140-141; ICO p. 130-131; Vollhardt, Rabasso p. 163, Huisgen p. 621)

\* Diastéréosélective  $\rightarrow$  règle de l'endo; interact 2<sup>nd</sup> (orb. frontalière  $\rightarrow$  thm de Fukui)\* Régiosélective  $\rightarrow$  gros lobes orbitales frontalièresB) Cycloaddition [2+2] photo-Xg ou thermique

(Clayden p. 927; ICO p. 238-239)

C) Cycloaddition 1,3-dipolaires

(Clayden p. 932)

Req: Oxydat alcène pas  $O_2$  = réaction péricyclq.II) Transpositions sigmatropiques (cf. fiche transposit<sup>m</sup>)  
 $\hookrightarrow$  bilan nul en terme de liaisons  $\rightarrow \Delta \sigma = 0$ III) Electrocyclisations  $\rightarrow \Delta \sigma = \pm 1$  (et  $\Delta \pi = \mp 1$ )

(Clayden p. 956-965, Vollhardt p. 632-638)

 $\rightarrow$  Règles de Woodward-Hoffmann

\* Pheromone de cafard (Clayden p. 964)