

LC9 : Réactions péricycliques

Eléments imposés : chimie click, approche orbitalaire, cycloaddition 1,3-dipolaire

Biblio : Clayden, Chaquin et Volatron, Chaquin (Manuel de chimie théorique), Orbimol

Niveau : L3

Prérequis : Diels-Alder, notions de supra/antara, états de transition, éléments de symétrie

Intro pédagogique :

Difficultés : Retenir les règles et savoir les appliquer pour les conditions thermiques ou photochimiques, vision dans l'espace pour les approches → on montrera des schéma

Choix : on va s'intéresser aux cycloadditions et on détaillera l'approche orbitalaire, puis on donnera les règles de Woodward-Hoffmann pour que les élèves puissent aller plus vite lors des exercices.

Introduction :

Réaction péricyclique : réaction concertée qui passe par un état de transition cyclique, avec délocalisation sur ce cycle des électrons correspondant aux liaisons formées/rompues.

I. Présentation des réactions péricycliques

A. Types de réactions péricycliques

3 types principaux de réactions utilisés en synthèse.

Cycloaddition : formation d'un cycle par addition de deux molécules insaturées → connaissent déjà Diels-Alder

Electrocyclisation : fermeture d'une molécule conjuguée pour former un cycle → exemples Clayden p.956

Transpositions sigmatropiques : déplacement d'une liaison sigma → exemples Clayden p.943

B. Conditions de réalisation

Pour réaliser ces réactions il faut apporter de l'énergie au système : soit en chauffant (conditions thermiques) ou en conditions photochimiques.

Les conditions auront une influence sur le produit formé, vous avez vu que Diels-Alder en thermique, vous savez que c'est une approche supra-supra, mais en photochimique ça serait une approche supra-antara. On va détailler l'approche orbitalaire pour comprendre pourquoi. Puis on donnera une généralisation pour pouvoir prévoir les produits obtenus par n'importe quelle réaction péricyclique.

II. Application aux cycloadditions

A. Formation du cyclobutane : cycloaddition [2+2]

Tout est détaillé dans le Chaquin (Manuel de chimie théorique) p.155 et jolies représentations dans le Clayden p.927

Supra-supra interdite thermiquement mais permise photochimiquement car on part de l'état excité d'une des molécules interagissant.

Approche supra-antara permise thermiquement mais ne se produit pas en pratique car recouvrement trop faible

B. Réaction de Diels-Alder : cycloaddition [4+2]

Connaissez la régiosélectivité et la règle de l'endo. Ici on veut justifier que l'approche va se faire de manière supra-supra.

Tout est détaillé dans le Chaquin p.154 et dans le Clayden p.916

Supra-supra permise thermiquement.

III. Généralisation : règles de Woodward-Hoffmann

Règle de Woodward-Hoffmann : dans une réaction péricyclique thermique, le nombre total des composants $(4q+2)s$ et $(4r)a$ doit être impair.

Application à la Diels-Alder (Clayden p.922) ou au cyclobutane (mais moins intéressant)

Préciser qu'il est plus facile de mettre le maximum en supra.

Ouverture : fonctionne sur autre manière de prévoir avec aromaticité de l'état de transition

Rq : cycloaddition 1,3-dipolaire détail dans Chaquin et Volatron p.145 et Clayden p.932