

## LC9 : Formation de cycles

Eléments imposés : Diels-Alder, électrocyclisation, lactonisation

Biblio : Clayden, ICO, Vollhardt, Kürti (pour macrolactonisation)

Niveau : L2

Prérequis : Réactions classiques en chimie organique (oxydo-réduction), Thermodynamique et cinétique chimique (enthalpie de réaction, entropie), Orbitaire (Théorème de Fukui), Sélectivité

Intro pédagogique :

Difficultés : Notion de cinétique et de thermodynamique, bien comprendre quelle conséquence sur taille des cycles. Beaucoup de choses à prendre en compte pour aboutir au produit de Diels-Alder, on fera démarche pas à pas ensemble

### Introduction :

La plupart des molécules utilisées en chimie ont un ou plusieurs cycles, ces cycles peuvent être composés uniquement de carbone ou aussi d'hétéroatomes

### I. Stabilité des cycles

Considérations thermodynamiques : mesure de  $\Delta_{\text{comb}}H$  des cycloalcanes permet de connaître tension de cycles → en dessous de 5 atomes beaucoup de tensions dans les cycles, peu favorable (Vollhardt p.135)

Considérations cinétiques : pour plus de 6 atomes rencontre entre les deux bouts est moins favorable, considération qualitative → si chaîne très longue entropie fait que probabilité plus faible pour les atomes des bouts de chaîne de se rencontrer (beaucoup de conformations possibles)

(peut être parler de stabilisation par aromaticité (Vollhardt p.671))

### II. Réactions de formations de cycles

#### A. Cycles à 6 atomes : la réaction de Diels-Alder

Exemple ICO p.240

Parler de régiosélectivité, comment savoir quel cycle est formé et comment jouer sur les conditions pour obtenir un autre cycle ?

Possibilité aussi de faire des hétérocycles

Comment faire des petits cycles et contrecarrer la contrainte thermo ?

#### B. Cycles à 3 atomes : l'époxydation

Exemple ICO p.205

Avec peracide

Apport d'énergie important pour rompre liaison O-O

Utilisation en synthèse, cycle à 3 atomes pas très stables mais très pratique pour obtenir produit voulu car ouverture en milieu acide ou basique différente.

Comment faire des grands cycles et contrecarrer contrainte cinétique ?

#### C. Grand cycles : la lactonisation

Exemple de Macrolactonisation de Keck (Kürti p.239)

Ne pas présenter mécanisme trop dur niveau L2 mais risque de tomber aux questions (comme Steglich)

Milieu dilué favorise rencontre des deux extrémités et défavorise la réaction intermoléculaire

On peut remplacer C par métathèse cyclisante des alcènes, exemple ICO p.229

Ouverture : montrer synthèse totale avec formation de cycle (exemple [Nicolaou p.193](#) epothilone finit par métathèse cyclisante et époxydation)