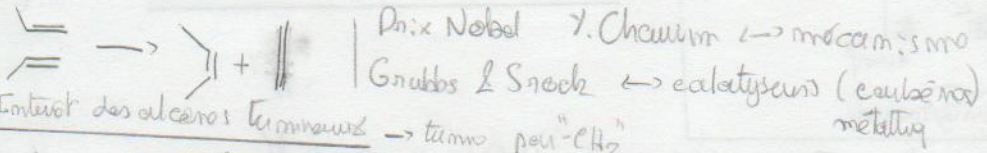


I / Métalèse des alcènes

1) Histoire  $\hookrightarrow$  changer de place  $\equiv$  loi double liaison

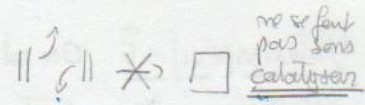
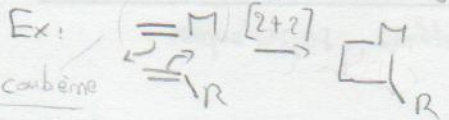


2) Intérêt des alcènes terminaux  $\rightarrow$  termin "CH<sub>2</sub>"

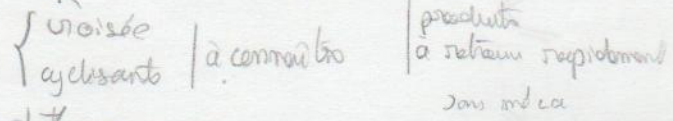
Réactions sont classées  $\Theta$  et on fera d'alkylène gazeux  $\rightarrow$  système  $\rightarrow$  de plus éq.

3) Etude du cycle cat simplifié

Fléca = suite de cycle et autre cycle  $\Sigma [2+2]$



4) 7 types de Métalèse



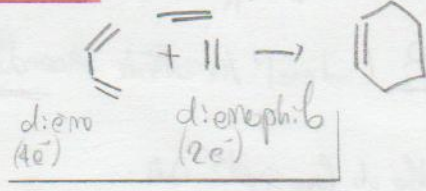
5) Absence de sélectivité de la métalèse croisée

Répartition stochastique des mélanges  $\oplus$  rôle du cat pour orienter la réaction p.

6) Exemples von poly.

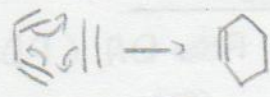
II Cyclo  $\Sigma [4+2]$  de Diels Alder. (1950)

1) caractères généraux  
 permise p/ voie thermique

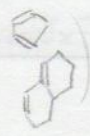


formation de petits cycles (6C)

Mécanisme concerté



Conformation requise: s-cis (s = simple)  $\neq$  s-trans  
 $\exists$  di:éno bloqués cis/trans qui régressent fort /  $\emptyset$ .

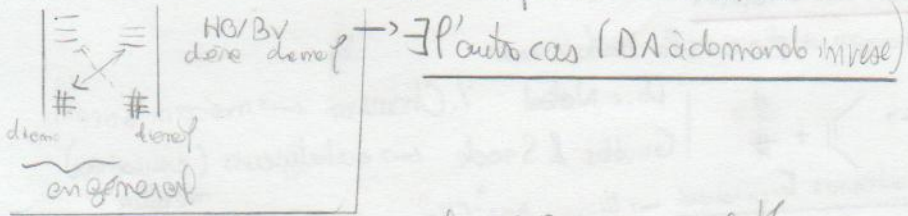


2) Influence des substituents

Rmq probable: toujours calculer  $\Delta E$  (NO/BV) qd c'est possible !!

Observations générales :  $\swarrow$  qd diène<sup>p</sup> subsp/  $-17, -1$  (diène<sup>f</sup> =  $2p \Rightarrow BV$ )  
 $\searrow$  qd diène<sup>p</sup> subsp/  $+17, +1$  (diène<sup>f</sup> =  $n \Rightarrow Hb$ )

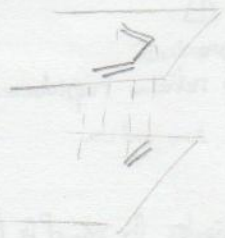
Règles usuelles d'Add:  $\uparrow$  p/ Intégration orbitales.



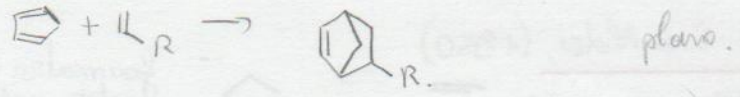
3) Régiosel. cy  $\Sigma$  DA en régiosel.  $\uparrow$   $\Delta$  HO/BV  $\oplus$  favorables  
 $\uparrow$  interaction de recouvrement  $\oplus$   $\oplus$  important.

4) Stéréospécificité On retient que "Les groupes qui étaient du même côté sont du m<sup>ême</sup> côté"

$\oplus$  Détermination de  $\Pi \neq$ , utilisation de "schéma super/super"



5) Cas des diènes cycliques: règle ENDO



Règle Endo  $\underline{\underline{R}}$  (interaction/recouvrement secondaire)

6) Caractère réversible de la cyclo $\Sigma$  DA:

$\uparrow$ , on peut observer un Rétro DA (RDA) " C1=CC=CC=C1 >> C=C + C=C "

