

LC.9 Réactions péricycliques

Naia

| Élément imposé – Diels Alder

Niveau : L2

Pré-requis :

- Mécanismes (L1)
- Intermédiaire réactionnel : état de transition (L1)
- Cinétique chimique : constante de réaction (L1)
- Notion de réaction stéréospécifique/sélective, régiosélective (L1)
- Chimie orbitalaire : interaction entre orbitales qui régit la réactivité (L2)
- Contrôle cinétique (stérique, frontalier, de charge), contrôle thermodynamique (L2)

Difficultés :

- Nouveau type de réaction
- Vision dans l'espace
- Assimiler les nombreuses propriétés de la Diels Alder

Activité :

- TD : Sélectivité de la Diels Alder
- TD : synthèse faisant intervenir la Diels Alder
- TD : Rétrosynthèse faisant intervenir la Diels Alder
- TP : Diels Alder le (E,E)2,4-hexadiène-2-ol et anhydride maléique

Biblio :

- Jean & Volatron
- Clayden
- Fosset PC
- Rabasso (physique)
- site de Manon Lecomte

Plan proposé

1	Réaction de Diels Alder	2
1.1	Un nouveau type de réaction	2
1.2	Propriété de la Diels Alder	2
2	Sélectivité	3
2.1	Régiosélectivité	3
2.2	Stéréosélectivité	3

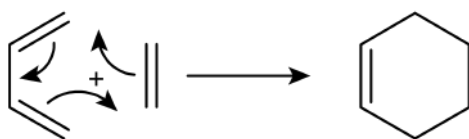


Figure 1 – Caption

3 Paramètres à faire varier (manque de temps... 5

Intro pédagogique

Cours précédent : Contrôle par orbitale

TP = TP noté

Objectifs :

- Connaître le nouveau type de réaction
- Connaître les propriétés d'une réaction de Diels Alder
- Être capable de donner les produits majoritaires obtenus sous contrôle cinétique

Leçon

Intro

Mettre de côté ce qui a déjà été vu en chimie organique, pour voir une nouvelle réaction

1 Réaction de Diels Alder

1.1 Un nouveau type de réaction

Avant S_N , E : réactions ioniques : électrophiles + nucléophiles

Ici, différent

Réaction en une seule étape, avec circulation de 4 + 2 électrons. Intermédiaire réactionnel avec électrons délocalisés sur le cycle

Réactions pericycliques : Réaction **concertée**, dont **l'état de transition est cyclique et sur lequel sont délocalisés tous les électrons** des liaisons affectées par le mécanisme

1.2 Propriété de la Diels Alder

Découvert par Diels et Alder avec PN 1950

Cycloaddition : Formation d'un cycle à partir de 2 molécules insaturées

[mettre les liaisons des différents électrons de différentes couleur]

Dessin des orbitales avec les réactifs en approche supra-supra]

Approche **supra-supra**

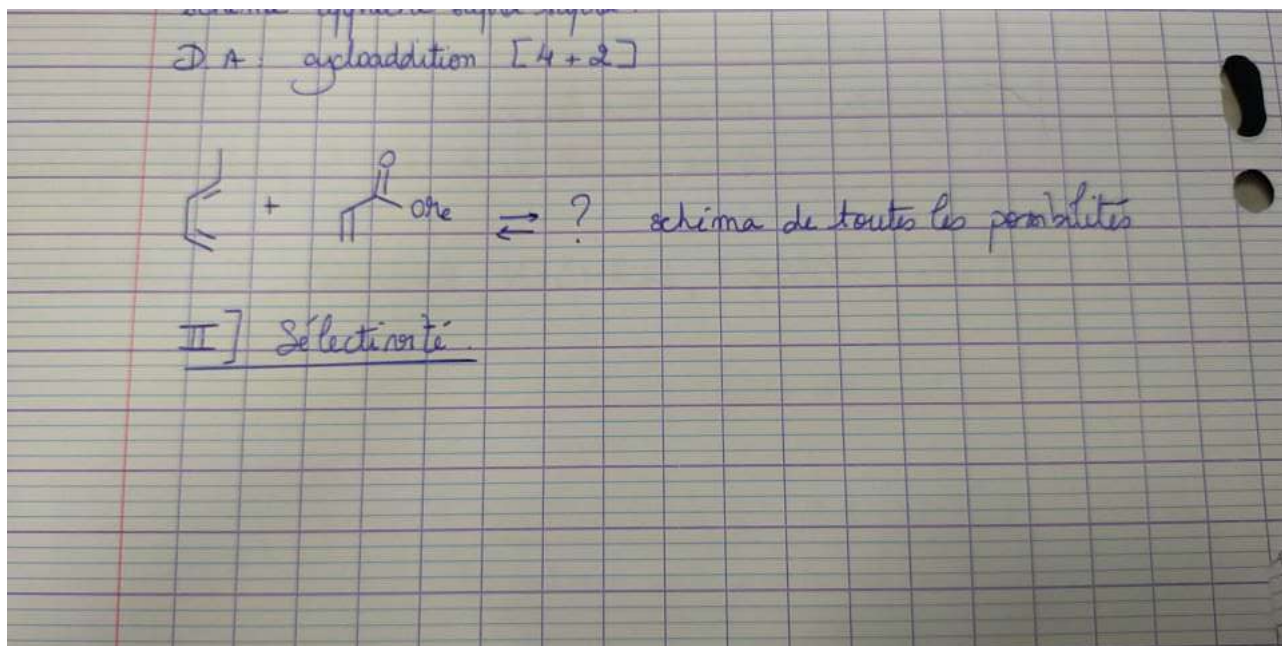


Figure 2 – Caption

Cycloaddition [4+2] décompte des électrons (on peut noter $[\pi 4 + \pi 2]$)
On va maintenant habiller les réactifs, qu'est ce que ça donne? Sélectivité?

2 Sélectivité

2.1 Régiosélectivité

La Diels Alder est une réaction sous contrôle cinétique orbitale
Rappel Fukui. Donc détermination des OM [Orbimol] Dessin du digramme énergétique

Le produit résulte de l'interaction entre la HO et la BV des réactifs dont l'écart énergétique est le plus faible.

HO du diène et BV du diénophile $\Delta E = 8.99$ eV

BC du diène et HO du diénophile $\Delta E = 11.42$ eV

Donc HO du diène et BV du diénophile (souvent le cas mais pas toujours, on peut voir demande inverse)

[Hulis] orbitales avec les coefficients

On trouve le régioisomère majoritaire : **réaction régiosélective**

MAis 4 produits différents possibles!

2.2 Stéréosélectivité

Diastéréosélectivité Diastéréoisomères endo et exo [dessin des approches] avec interactions stabilisantes endo (produit cinétique)

Attention en contrôle thermodynamique, produit majoritaire = produit exo!

Règle de l'endo : sous contrôle cinétique, le produit endo est majoritaire

Donc réaction est diastéréospécifique

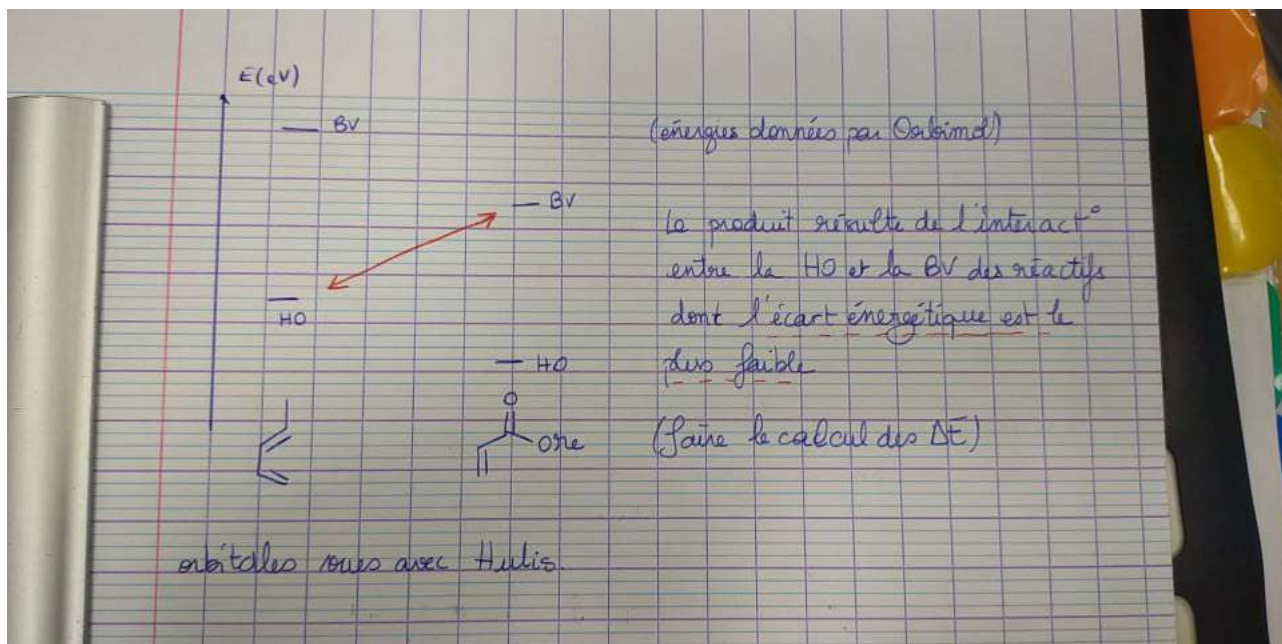


Figure 3 – Caption

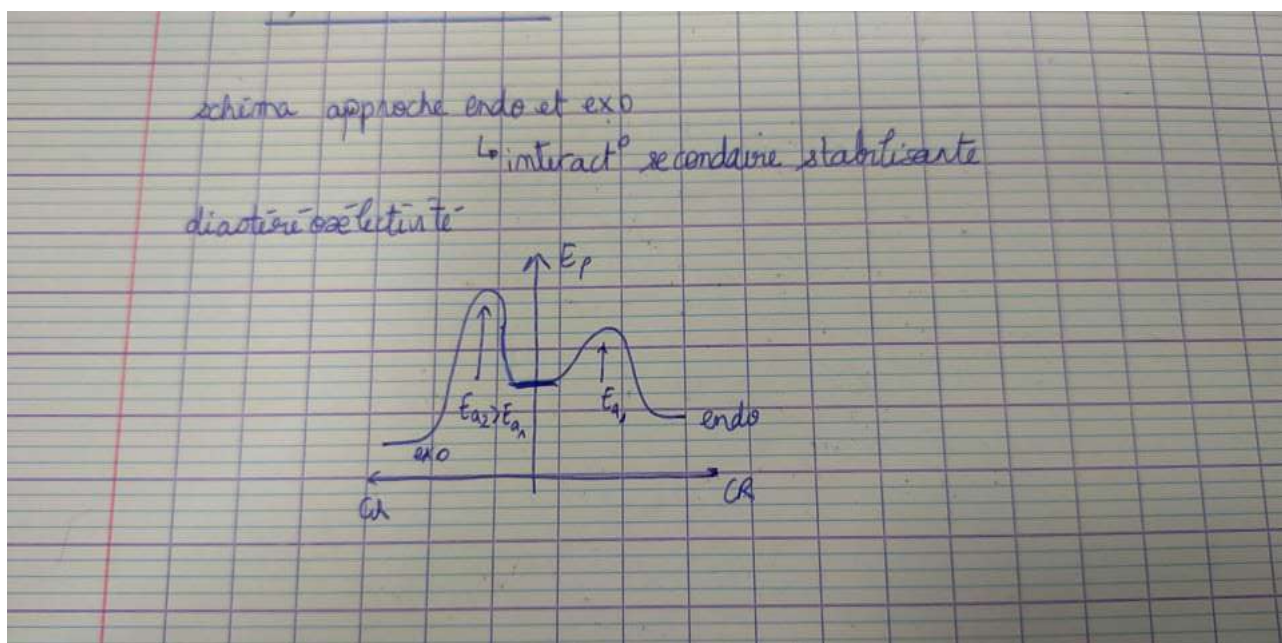


Figure 4 – Caption

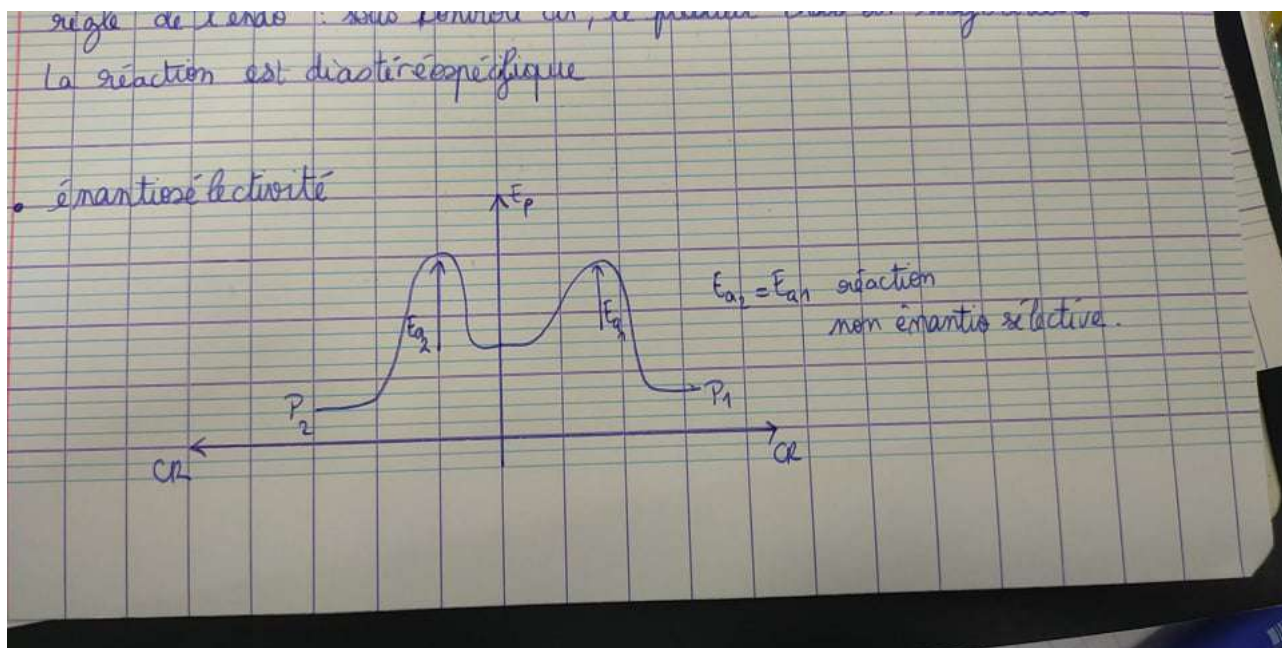


Figure 5 – Caption

Énantiosélectivité 2 approches équivalentes : la réaction n'est pas énantiosélective

Au final mélange racémique : logique, pas de chiralité au départ (+éléments de symétrie)

3 Paramètres à faire varier (manque de temps...

Variation de groupements pour faire varier l'énergie, et donc la constante cinétique varie

Conclusion

Supra-supra, [4+2], réaction concertée et asynchrone, régiosélective, diastéréospécifique mais pas énantiosélective

Très intéressant chimie verte, économie d'atome excellente

Questions/Réponses

Questions

Réaction basique impossible

Groupement appauvrissent ou enrichissent

Réponses

diène avec diène

Troisième partie ou prochain cours

L. Titre

<i>Comment obtenir les énergie ?</i>	Résolution Schrodinger, réécrire avec un déterminant séculaire avec Hückel
<i>différence d'orbitale cis et trans ?</i>	différence de calcul entre Hückel (Huckel simple) et Orbimol
<i>Inverse cycloaddition</i>	cycloélimination
<i>Analogie 4+2</i>	Wittig 2+2 supra - antara normalement, mais compliqué niveau réactionnel
<i>chimie clic</i>	
<i>Thermo : endo ou exothermique ?</i>	exothermique car 2 liaison sigma plus énergétique de π
<i>Chauffer pour endo ou exo ?</i>	
$\Delta_r S$	Négatif car entropie créée abaissée
<i>Impact de la température sur la réaction thermo G</i>	Chauffer pour cinétique car sinon mauvais impact sur G
<i>Astuce sans orbimol pour régiosélectif ?</i>	Formes mésomères

Debrief

Donner des chiffres expérimentaux

Modèle moléculaire

ATTENTION Orbimol+ Hückel bien mais orbimol AM1 plus sophistiqué (paramétrique aussi mais plus de paramètres) que Hückel, donc peut être pas les mettre ensemble

Dans orbimol on peut voir le recouvrement orbitalaire

Se renseigner sur l'aza Diels Alder, cycle avec Azote [4+2] (même si [3+2] pour organicien)

ICO : introduction à la chimie organique (Drouin) : compétition cinétique thermo