

LC9: Réactions pericycliques

Element imposé

Diels Alder

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Mécanismes (L1)
- Intermédiaire réactionnel. Etat de transition (L1)
- Cinétique chimique. Constante de réaction (L1)
- Notion de réaction stéréospécifique selective, regioselective (L1)
- Chimie orbitalaire. Interaction entre orbitales qui régit la réactivité (L2)
- Contrôle cinétique (stérique, frontalier, de charges, contrôle thermodynamique) (L2)

Difficultés :

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

Biblio :

- Fosset, PC
- Clayden
- Rabasso
- Jean et Volatron
- Site de Manon Lecomte
- Introduction à la chimie organique- Drouin

Activités liées

- TD : Sélectivité de la Diels-Alder, synthèse faisant intervenir la Diels Alder, retrosynthèse faisant intervenir la Diels Alder
- TP : Diels Alder entre le (E,E) 2,4 hexadiène 1 d et anhydride maléique
Scans de Annabelle pour plus de détails

Introduction

1 Présentation de la Diels Alder

1.1 Un nouveau type de réaction

Projection reaction avec électrophile/ nucléophile Réaction en une seule étape Mécanisme

Définition Réaction pérocyclique

1.2 Propriété de la Diels-Alder

Diapo historique définition cycloaddition Bilan avec nombre d'électrons diène et diénophile Schema de l'approche

2 Sélectivité

2.1 Régiosélectivité

La diels-Alder est une réaction sous contrôle cinétique orbitaire Schema avec énergie : HO-BV HO du diène et BV dienophile

2.2 Stéréosélectivité

Diastéréosélectivité $E_p = f(CR)$ Règle de l'endo, réaction diastéréospécifique

Enantioselectivité

3 Conclusion

Ouverture : autres réactions pérocyclique à voir en L3 + intérêt chimie verte

4 Question

- Mécanisme (diène et diénophile) pas le réactif majoritaire lequel l'est ? Entre les deux diènes
- Pourquoi cette réaction se fait plus ? Ecart énergétique plus faible
- Choix de parler des groupes électroattracteurs etc ? Normalement partie
- Calcul des énergies ?
- Utilisation de Hulis et Orbimol, pq ? Diversité d'outil
- Sur orbimol calcul plus ou moins étendu ? AM1, plus sophistiqué (paramétrique) alors que
- 2 autres types de réactions pérocyclique ? Transposition sigmatropique-ène ? Electrocyclisation
- Autre sens de cycloaddition ? Cycloélimination
- Autres types de cycloaddition ? [2+2] Wittig
- Wittig supra supra ? Débat
- Diels Alder endo ou exoT ? exoT (rompt 2 pi et créer 2 sigma)
- On chauffe pour cinétique ou thermo ? Cinétique
- entropiquement ? $\Delta rS < 0$ car plus de désordre avant qu'après
- ΔG en fonction de T ? Couplage, organométalliques
- Progression globale ? En L3 ? Autre pérocyclique, protection/déprotection
- Astuces pour savoir coeff le plus important sans Hulis ? Formes mesomères
- Choix réactif avec flèche alors que pas pertinent ? Revenir à quelque chose qu'ils connaissent
- Autre moyen pour voir les approches endo/exo ? Modèles moléculaires
- Hulis : Huckel simple
- Chiffre exp pour régiosélectivité ? Pq cet exemple là ? Simple et accès aux données.

5 Retour