

MC1 : Réactions péricycliques

Lucie Marpaux

October 2021

Introduction

Les réactions péricycliques sont des réactions concertées. Ces réactions ont longtemps intriguées les chimistes avant l'introduction de la chimie orbitale. Jusqu'en 1965 les organiciens justifiait les réactions par des arguments de gêne stérique ou facteur électrostatique mais jamais des orbitales moléculaires.

Avec les avancées sur la chimie orbitale on peut maintenant plus proprement nommer une réaction péricyclique comme étant une réaction consistant en une seule étape élémentaire dont l'état de transition est cyclique d'où le nom de péricyclique.

Nous allons ici étudier 2 types de réactions péricycliques : les cycloadditions, comme la Diels-Alder, on observe la rupture de deux liaisons pi et la formation d'une liaison sigma. On va ensuite voir les réactions de transpositions sigmatropiques : une réaction unimoléculaire avec rupture et création de liaisons sigma et réarrangement du système pi.

Il en existe un troisième type (peut être vu) : les réactions electrocycliques : réaction unimoléculaire au cours de laquelle il y a échange entre une liaison pi et une liaison sigma.

Les règles de Woodward et Hoffman permettent de caractériser ces réactions péricycliques (prix nobel 1981).

VI.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé
Woodward et Hoffmann ont pu faire le lien entre les modes d'attaques favorisés et le nombre total d'électrons impliqués. Les règles de Woodward-Hoffmann permettent de prédire la stéréosélectivité de la réaction qui est contrôlée par le mode d'attaque.

	Processus thermique	Processus photochimique
$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s

Table 1 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'attaque favorisés pour les cycloadditions.

FIGURE 1 – Avec n et m le nombre d'électrons impliqués dans la réaction

On va voir en quoi ces réactions sont intéressantes en chimie organique notamment dans la construction du squelette carbonnée.

1 Réaction de cycloaddition : Diels-Alder (Naia)

2 Réaction sigmatropique : Réaction de Claisen (Drouin)

Expliquer pourquoi 3.3

3 Manipulation imposée : Détermination du degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique

Conclusion

On a vu l'importance des réactions péricycliques en chimie orga.

Ouverture sur les réactions péricycliques : réaction unimoléculaire et il y a un échange entre une liaison pi et une liaison sigma.

Ces réactions sont notamment utilisées pour la synthèse de la vitamine D3 : réaction electrocyclique conrotatoire à 6 electron par activation photochimique suivi d'une transposition sigmatropique qui est thermique.

4 Retour/remarques

Insister tout le long que dur de faire la réaction sans et rappeler les règles de Woodward Hoffman. Faire manip qualitative Faire une partie avec ordinateur Bien interpreter RMN et IR Diels-Alder mettre : + énantiomètre

II. Ajouter test caractéristique pour dire qu'IR pas assez sensible. Acide corrosif à partir de 1M et base 0,1 M