

MC 36 : Réactions péricycliques

Plan et transition

I- Réaction de cyclo-addition

A) Activation thermique : réaction de Diels-Alder

JCE 1997 n°74 p. 1465 : Réaction de Diels-Alder (manip 489)

Phase de manip : **Recristallisation, T_{fus}**

Note : filtration à chaud

Tr : C'est un exemple de cycloaddition activé par voie thermique. Néanmoins, certaine réaction nécessite une activation via d'autre méthode, telle que l'activation photochimique

B) Activation photochimique : cycloaddition [2+2]

AC 2000 n°236 p. 28 : Synthèse d'une molécule cage (manip 305)

Phase de manip : **Lancement, CCM (après 5min) et IR**

Note : Attention au montage + lampe que chauffe dans pas mettre en contact avec le ballon

Tr : Dans les deux cas, la réaction péricyclique est entraîné d'un allongement de chaîne carboné. Or, on peut vouloir modifier le squelette carboné sans pour autant l'allonger

II- Transposition sigmatropique de Claisen

Drouin p. 215 : Transposition sigmatropique (manip 365)

Phase de manip : **Traitement et CPV**

Note :

Discours

Introduction :

- ◆ Définition : **réorganisation concertée** de la distribution électronique intra ou inter moléculaire
Pas de site nucléophile ou électrophile => réaction très longtemps mal comprise et dite « **sans mécanisme** »
- ◆ Importance en chimie organique : **création de liaison C-C via la formation de cycle**
Utile pour la **synthèse convergente**
- ◆ Résultats interprétés par **Woodward et Hoffmann** (PN en 1981 pour Hoffmann)
Basés sur l'étude et la **conservation de la symétrie des orbitales**

Règles de Woodward-Hoffmann :

	4n+2 e ⁻	4n e ⁻
Thermique	Supra-supra	Supra-antara
Photochimique	Supra-antara	Supra-supra

- ◆ 3 grands types de réactions :
 - **Cycloaddition** : rupture de 2 liaisons π => formation de 2 liaisons σ
 - **Electrocyclique** : rupture d'une liaison π => formation de 2 liaisons σ
 - **Transposition sigmatropique** : migration d'une liaison σ et réarrangement du système π

Manip 1 :

- Réaction de Diels-Alder **PN en 1950**
- Réaction sous **contrôle orbitalaire** (cinétique) => produit **endo** = produit cinétique car interaction secondaire
- Régiosélectivité (nulle ici)
- Réaction **concertée mais asynchrone**
- Formation du produit **endo + lactonisation favorable**

Support : Règle de WH, réaction et équivalent, mécanisme, profil énergétique, orbimol ?

Manip 2 :

- **4 e⁻ π** => **thermique** dit s/a mais **pas possible** à cause de la tension de cycle
- **Photochimie** fait bien s/s cf orbitale de l'éthène
Comprise via le **diagramme de corrélation d'état**
- Besoin de protéger en isolant les radiations UV

Support : Règle de WH, réaction et équivalent, mécanisme, orbitales

Manip 3 :

- Règle de sélection : conrotatoire ou disrotatoire
- Transposition [3,3] découverte en 1912

	4n+2 e-	4n e-
Thermique	disrotatoire	Conrotatoire
Photochimique	conrotatoire	disrotatoire

- Réaction **exothermique** (environ -84 kJ/mol)

Support : orbitale modèle, règle de HW (conrotatoire, disrotatoire) ,

Conclusion : On a vu 3 exemples de réactions péricycliques. Ces réactions sont stéréospécifique en fonction des conditions choisies. En effet, d'après les règles de Woodward et Hoffmann, selon l'activation utilisée on obtient pas le même produit. Ouverture : le 3 type de réaction péricyclique, l'**électrocyclisation** est à la base de la **synthèse de la vitamine D**