

# LO n°27 : Réactions de formation de cycle en chimie organique (réactions de Diels Alder exclues). (L).

## Prérequis :

- Théorie du complexe activé
- cycloadditions
- Réactivité
- Chimie orbitale

## Bibliographie :

- Elliel
- Clayden
- ICO
- Brückner
- Kurti
- OCP 74
- Lehn

**Introduction :** testostérone  $\alpha$ -pinène. Classification des cycles : petit, commun, macro Kurti p 11, stéroïde

## I Facteurs influençant la cyclisation

### 1 Influence de la longueur de chaîne

facteur thermodynamiques *Lehn p 5, Clayden p 455*, facteur cinétique *Lehn p 8 Clayden p 1135-7*, préciser qu'on a une chaîne aliphatique

### 2 Influence des substituants

Thorpe-Ingold *Clayden p 1138* Tableau bilan pour dire sous quel type de contrôle on est.

○ On va voir comment on peut jouer pour former des petits cycles, moyens ou grands cycles en fonction de ces facteurs.

## II Formation de petits cycles

### 1 Époxydation

*JD manip 21* intra *ICO p 387* Appli *Kurti p 485*

○ Pas la seule manière

### 2 Cycle à trois via Ylures de soufre

*Brückner p 309, Clayden p 1259-61, Carey T2 p.103* Contrôle cinétique etc..

### 3 Cycloaddition [2+2]

*Clayden p 928, Carey T2 p 307-312*, difficile, en général le cycle est précontraint.

○ Cycles communs beaucoup plus faciles à former.

## III Cycles communs

### 1 Acétalisation

*Brückner p 257 Clayden p 342* enthalpie versus entropie. Application en chimie des sucres ?

### 2 Annelation de Robinson

*ICO p 632, Clayden p 761* Appli aux stéroïdes, *Clayden p 763* effet Thorpe-Ingold

### 3 Réaction de Dieckmann

*Carey p 86, Clayden p 727* cycle à 5,6,7

## IV Macrocyces

### 1 Macrolactonisation

Importance de la dilution *Kurti p 238 ICO p 160, JD 69*

### 2 Métathèse

*Kurti p 11, Astruc* Formation de grand cycle RCM

### 3 Effet Template

*Lehn p 294 OCP 74* sépulcrates.

**Conclusion :** Beaucoup de manière de former des cycles, chacune a sa manière pour lutter contre des facteurs plus ou moins favorables. Réactions radicalaires.