

LO n°34 : Cycloadditions : principe et applications. (L).

Prérequis :

- Chimie orbitalaire
- Théorème de Fukui
- Stéréochimie
- Notion de réactivité, donneur, accepteur

Bibliographie :

- Clayden
- Brückner
- ICO
- Carey

Introduction : réaction non ionique, pas d'IR isolable, non interprétable directement en terme de charge.

I Cycloadditions

1 Définitions

ICO p238 définition, nomenclature *Carey T1 p630*

2 Orbitales frontières

Importance de la symétrie, diagramme d'OM du butadiène et de l'éthylène.

3 Approche

Supra supra-supra, antara antara, Importance de la symétrie des OM qui influe sur l'approche.

4 Règles de Woodward-Hoffmann

Carey T1 p 630 résumé, petit tableau. Dire qu'on peut l'avoir par un diagramme de corrélation (analyse plus fine à ne pas détailler) *Carey p 629*

○ Applications en synthèses nombreuses. création de cycles en une étape, P.N. 1950

II Réaction de Diels-Alder

1 Présentation

Nomenclature, conditions opératoires, cas du butadiène, du cyclopentadiène.

2 Stéréospécificité

ICO p 239 Vollhardt p 592 réactif+produits, interprétation en terme d'approche. Lien avec le méca de la 1ère partie. Explication de la règle de l'endo. *ICO p243 Brückner p 236*

3 Régiosélectivité

Effet des substituants donneur et accepteur, Explication de pourquoi on met donneur sur diène et accepteur sur diénophile. Catalyse par les acides de Lewis. *ICO p 245 Carey T1 p632* Parler de demande inverse. *Brückner p 442 ICO*

○ Diels-Alder cycloaddition la plus connue, mais pas la seule

III Formations de cycles plus petits

1 Cycles à 4 membres

Cycloadditions 2+2 *Clayden p929, Carey T2 p312*

2 Cycles à 5 membres

1,3 dipolaires : *Carey p635 T1, Carey T2 p300 Clayden p 932* Ozonides : *Clayden Brückner p 459*

Chélotropie *Clayden p1065 NTA violet p71*

Conclusion : Richesse par la stéréochimie, plus mono étape et contrôle de 4 centres!! *Carey T2 p299.* réussite du modèle des OM.