

# Les réactions concertées

## I Principes quantiques

### A. Définitions

Une **réaction concertée** est un processus où plusieurs liaisons sont créées et/ou cassées en une seule étape. La molécule passe par un état de transition, il n'y a pas d'intermédiaire réactionnel.

Parmi les réactions concertées, les **réactions électrocycliques** sont importantes. Ces réactions concertées forment un cycle à partir de chaînes carbonées insaturées. Les orbitales doivent respecter certaines orientations, et ces conditions font que ces réactions sont totalemt prévisibles en terme de régiosélectivité et stéréospécificité.

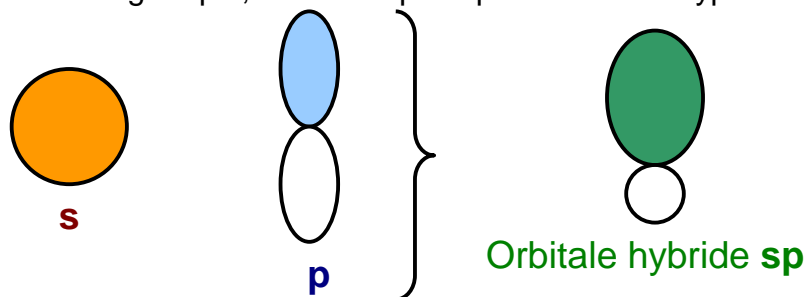
**Woodward** et **Hofmann** ont déterminé que *les propriétés de symétrie des orbitales mises en jeu déterminent le déroulement de ce type de réaction*.

### B. Rappels sur les orbitales

#### 1) Orbitales atomiques

Le comportement d'un électron est décrit par sa **fonction d'onde**. Elle permet de définir, entre autre, un volume centré sur le noyau où on a une forte probabilité de trouver l'électron ; c'est l'**orbitale**.

En chimie organique, on étudie principalement trois types d'orbitales :

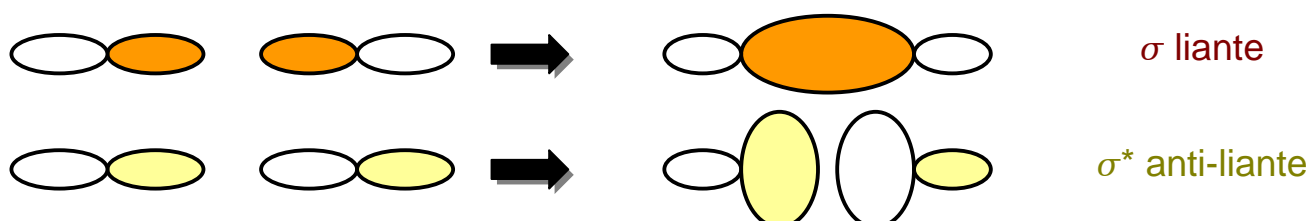


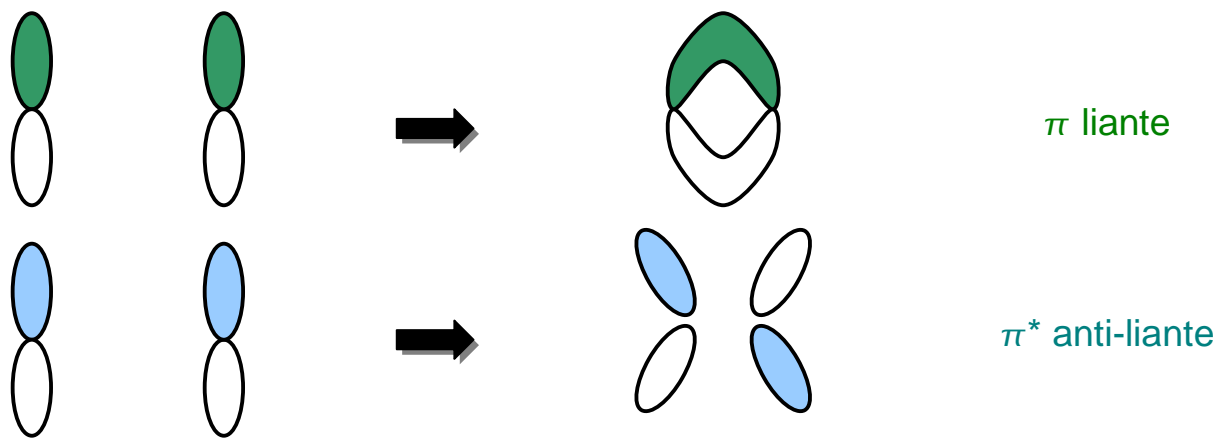
Dans le cas des orbitales p et sp, le signe est important car il ne peut exister de recouvrement qu'entre lobes de même signe.

#### 2) Orbitales moléculaires

Plusieurs orbitales atomiques peuvent s'associer pour former des **orbitales moléculaires**. Selon que le *recouvrement soit positif*, et donc stabilisant, on aura une **orbitale liante**, tandis que s'il est *négatif*, on aura une **orbitale anti-liante**.

Le recouvrement peut avoir plusieurs orientations. Une orbitale avec un recouvrement axial est notée  $\sigma$ , une orbitale avec un recouvrement latéral est notée  $\pi$ .





Dans le cas des réactions péricycliques, toutes les réactions se font entre orbitales  $\pi$ , on ignorera les autres orbitales moléculaires. Pour plus de facilité, on exprimera les orbitales moléculaires comme les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (**CLOA**).

### 3) Systèmes conjugués : le butadiène

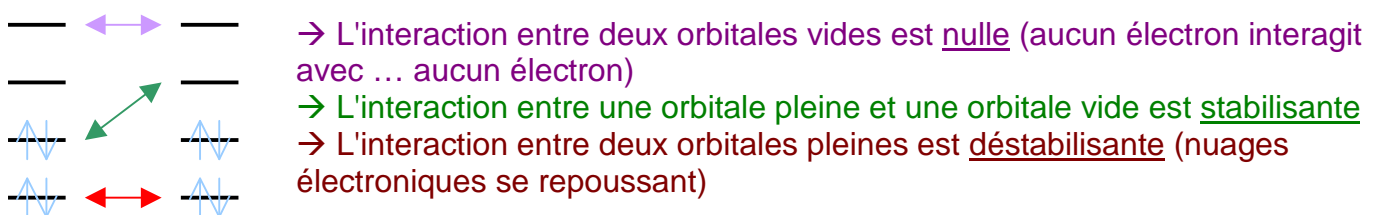
Le butadiène possède 4 orbitales atomiques p perpendiculaires, elles forment donc 4 orbitales moléculaires.

On remarque que les orbitales aux extrémités de la chaîne sont toujours de même signe pour les orbitales impaires, et de signe opposé pour les orbitales paires.

### C. Orbitales frontières

#### 1) Interactions orbitales

Considérons les différentes interactions possibles entre deux molécules :

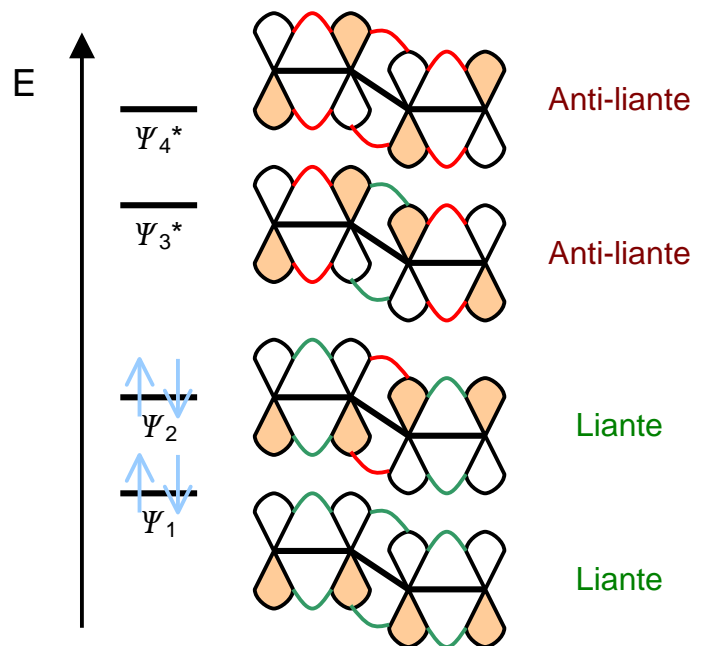


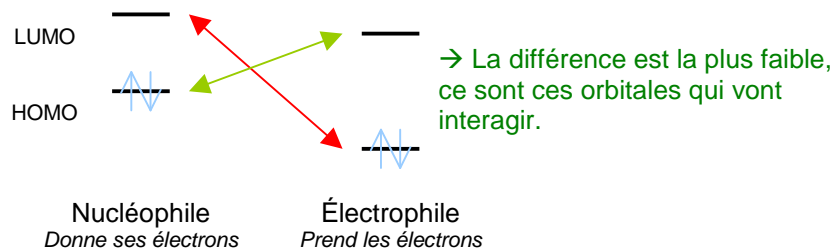
Ainsi pour former une liaison, on ne s'intéressera qu'aux interactions entre une orbitale occupée et une orbitale inoccupée.

#### 2) Différence d'énergie

L'interaction entre deux orbitales est meilleure si leur niveaux d'énergie sont proches. La réaction se fait donc entre les plus hautes orbitales occupées HOMO et les plus basses orbitales vides LUMO. Ce sont les **orbitales frontières**.

Pour connaître quelles sont les orbitales qui réagissent, on compare les différences d'énergie ; celle-ci doit être la plus faible. On introduit alors la notion de nucléophilie et électrophilie ; la molécule qui partage ses électrons est dite **nucléophile**, celle qui les reçoit est dite **électrophile**.





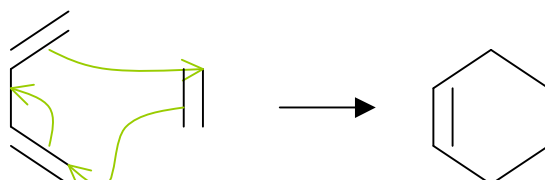
### 3) Recouvrement

Pour que la réaction ait lieu, il faut aussi que le recouvrement entre les orbitales mises en jeu soit maximal. Ces conditions définissent alors une approche optimale entre les molécules.

## II Réactions de cycloaddition

### A. Définitions

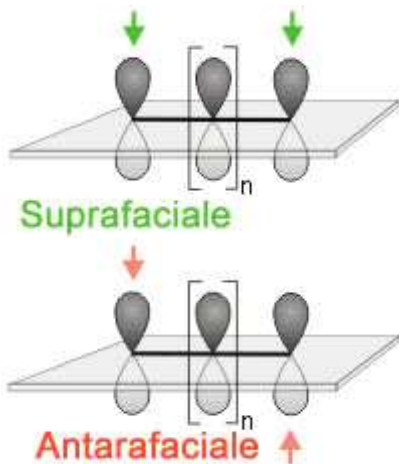
Soient deux polyènes conjugués comportant respectivement  $p$  et  $q$  atomes de carbone. Une **cycloaddition** [ $p+q$ ] est la réaction impliquant la création de deux liaisons  $\sigma$  entre les carbones des extrémités, accompagnée de la disparition concertée de deux liaisons  $\pi$ .



On admet que ces réactions sont concertées, c'est-à-dire qu'elles se font toutes au cours d'un même processus élémentaire.

### B. Règles de sélection

#### 1) Demi-espaces



Pour que le recouvrement soit optimal, les molécules doivent s'approcher en formant deux plans parallèles (les orbitales  $p$  étant perpendiculaires à ce plan ...).

Chaque plan définit deux demi-espaces (au-dessus et en dessous de la molécule). Ainsi un polyène peut se lier à un autre par la même face, on dit qu'il réagit de façon **suprafaciale**. Sinon, lorsqu'il se lie par les faces opposées, on dit qu'il réagit de façon **antarafaciale**.

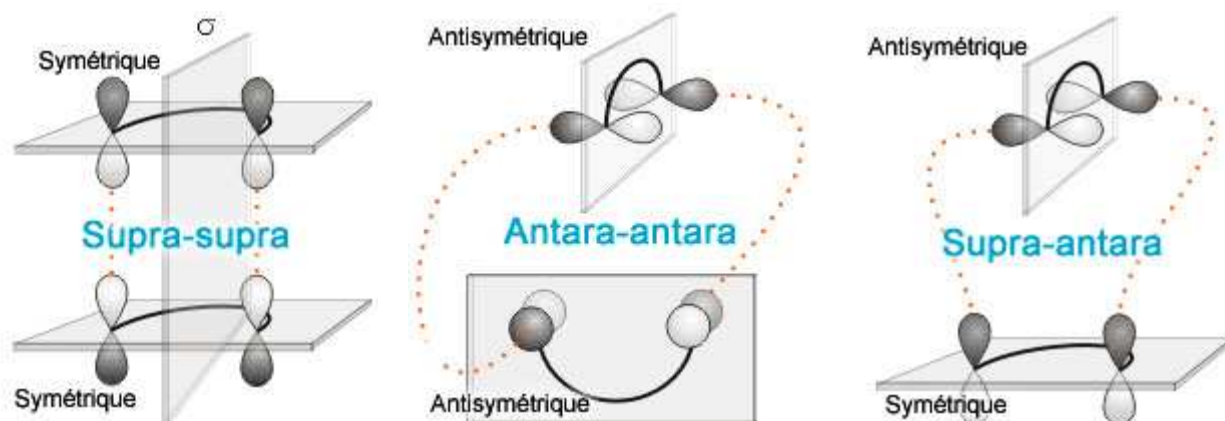
#### 2) Approches moléculaires

Une cycloaddition est considérée comme **facile** si la transition correspondante est basse en énergie, on dit qu'elle est *permise par symétrie*. À l'inverse, avec une transition haute en énergie, la réaction est considérée **difficile**, on dit qu'elle est *interdite par symétrie*.

Les molécules doivent s'approcher de manière à ce que l'interaction entre orbitales frontières soit la plus stabilisante possible. Ces orbitales doivent donc être en phase.

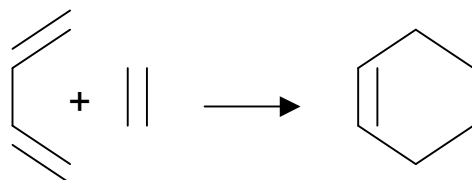
Ainsi les orbitales frontières des deux molécules doivent avoir la même orientation (symétriques ou antisymétriques) pour une réaction supra-supra et

antara-antara. À l'inverse une réaction supra-antara est facile lorsque les orbitales frontières ont des orientations différentes.

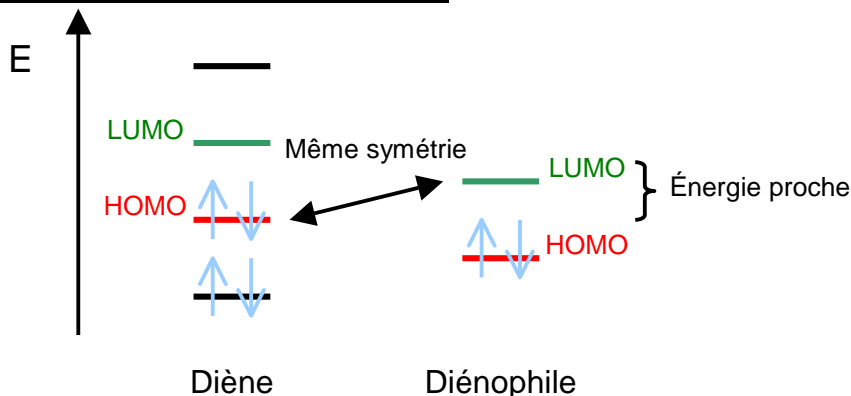


### C. Réaction thermique ou photochimique

La réaction de Diels-Alder a lieu entre un diène et un alcène diénophile. Les plans de symétrie des deux molécules doivent être alignés.

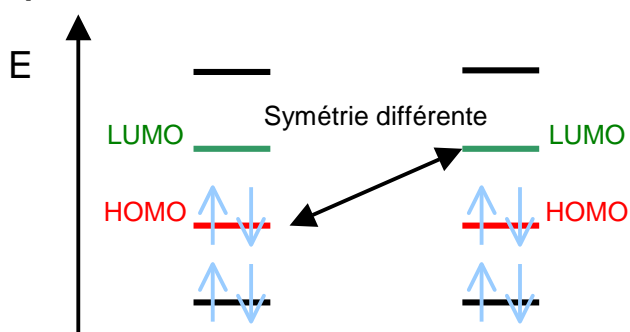


À l'état fondamental, les interactions HOMO-LUMO sont positives. On dit que la réaction thermique est permise par symétrie.



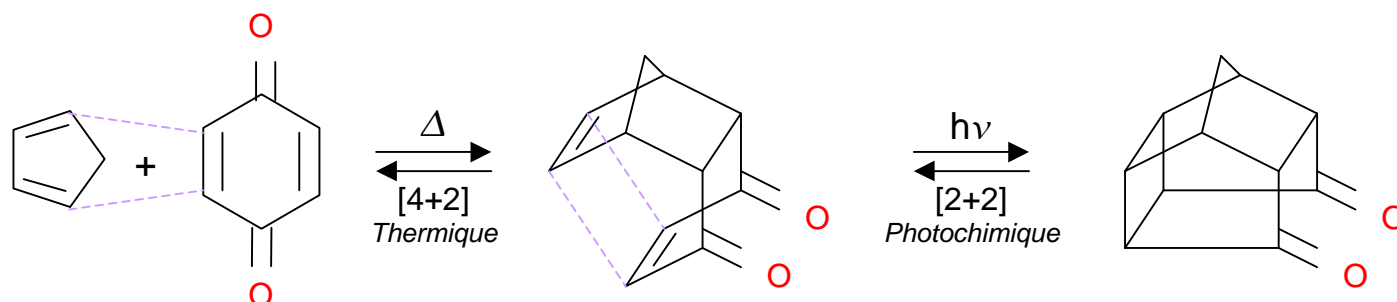
On voit ici que le diénophile est l'espèce électrophile, on dit que l'on fait une **Diels-Alder à demande électronique normale**. C'est le cas le plus fréquent, mais cela peut changer en fonction des groupements substitués.

Une cycloaddition [4+4] n'est elle pas permise par voie thermique. Il faudrait alors exciter des électrons pour changer les HOMO et LUMO. Elle est **réalisable par voie photochimique**.



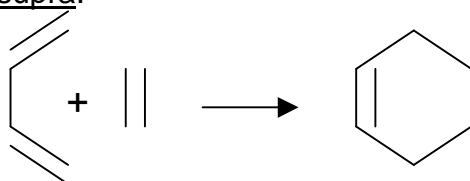
Une réaction permise par symétrie marche en général beaucoup mieux par voie thermique que par voie photochimique et inversement.

Ex :



### III La réaction de Diels-Alder

C'est la cycloaddition la plus couramment rencontrée. Elle a de nombreuses applications en synthèse. C'est un processus concerté, faisant intervenir un intermédiaire réactionnel. En effet l'addition est syn pour les deux molécules, c'est donc une attaque supra-supra.



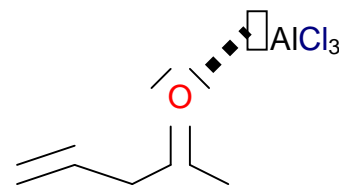
#### A. Règles d'Alder

##### 1) Première règle d'Alder

Pour que la réaction ait une vitesse assez élevée, une des molécules doit être plutôt nucléophile, et l'autre plutôt électrophile. C'est l'**effet push-pull**, et la première règle d'Alder.

Ainsi un groupement **donneur d'électrons** déstabilisera le système déjà chargé en électrons, tandis qu'un **groupement attracteur** le stabilisera. Dans la plupart des Diels-Alder, on enrichit le diène (nucléophile) et on appauvrit l'alcène (électrophile ou diénophile).

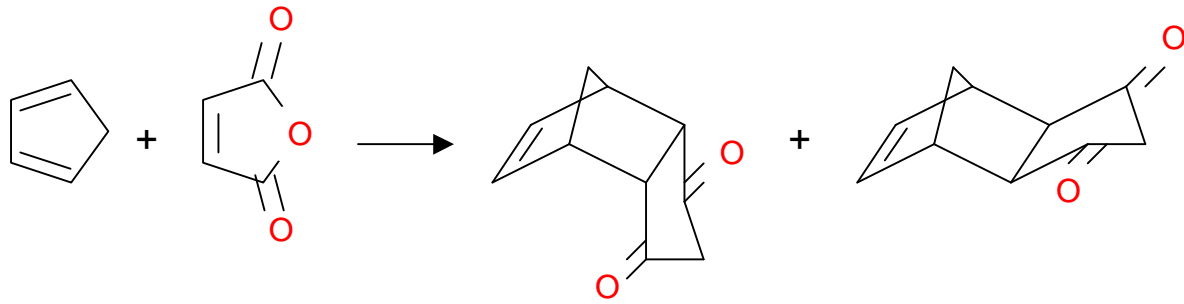
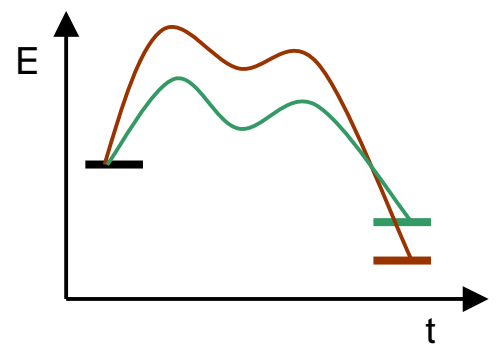
De nombreuses Diels-Alder sont catalysées par des acides de Lewis. En effet celui-ci appauvrit le diénophile encore plus par un effet de **transfert de charge**. Elle est très efficace sur les diénophiles portant des groupements carbonyles.



##### 2) Deuxième règle d'Alder

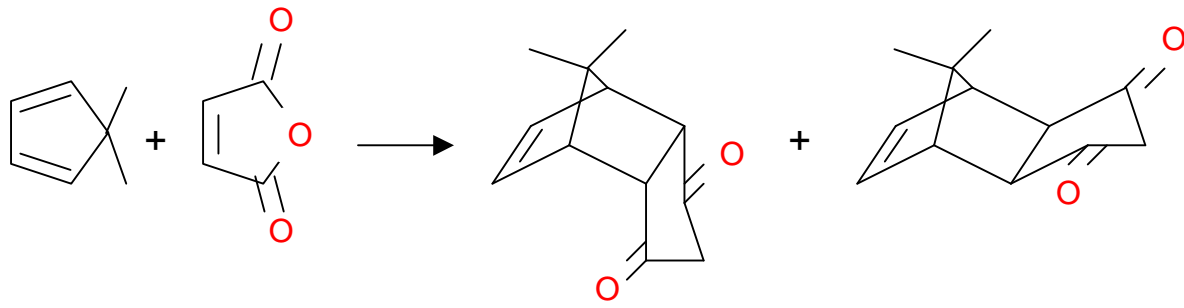
"Lorsque deux adduits isomères sont possibles, l'isomère favorisé est celui porteur d'un ou de plusieurs substituants insaturés sur ce qui était l'alcène orienté vers la deuxième liaison du cyclohexène nouvellement formé." C'est bien si vous avez compris.

Ce qu'il faut retenir, c'est qu'entre les formes endo et exo, on produit majoritairement la forme cinétique. On dit que la Diels-Alder est sous contrôle cinétique.



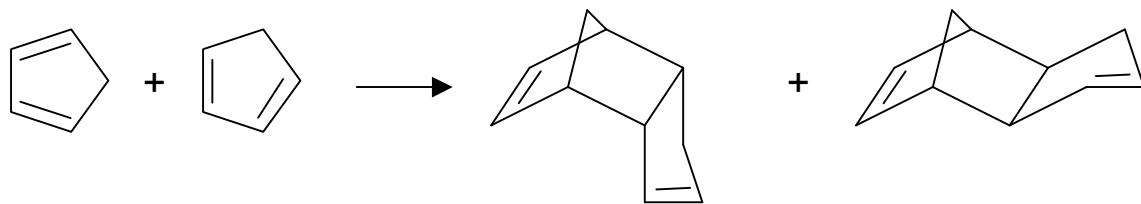
**Endo**  
 → plus encombré  
 → meilleur recouvrement entre orbitales  $\pi$  lors de l'état de transition  
Cinétique

**Exo**  
 → moins encombré  
Thermodynamique



**Endo**  
 → moins encombré  
 → meilleur recouvrement entre orbitales  $\pi$  lors de l'état de transition  
Cinétique et thermodynamique

**Exo**  
 → plus encombré

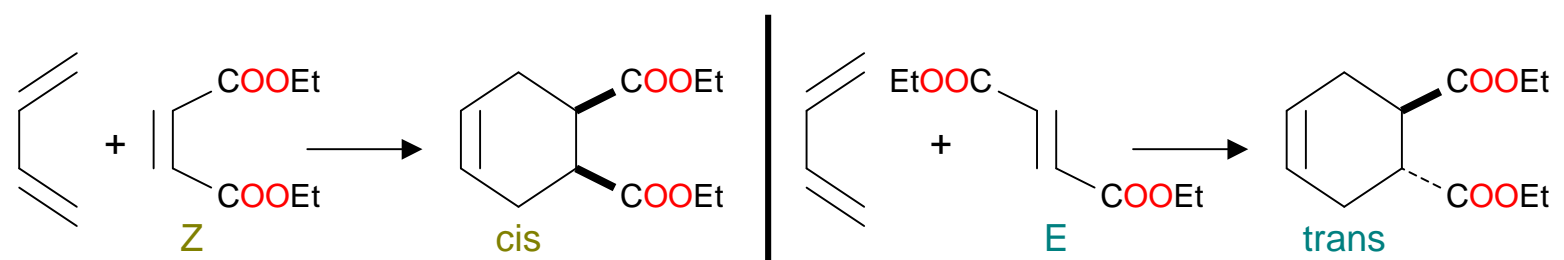


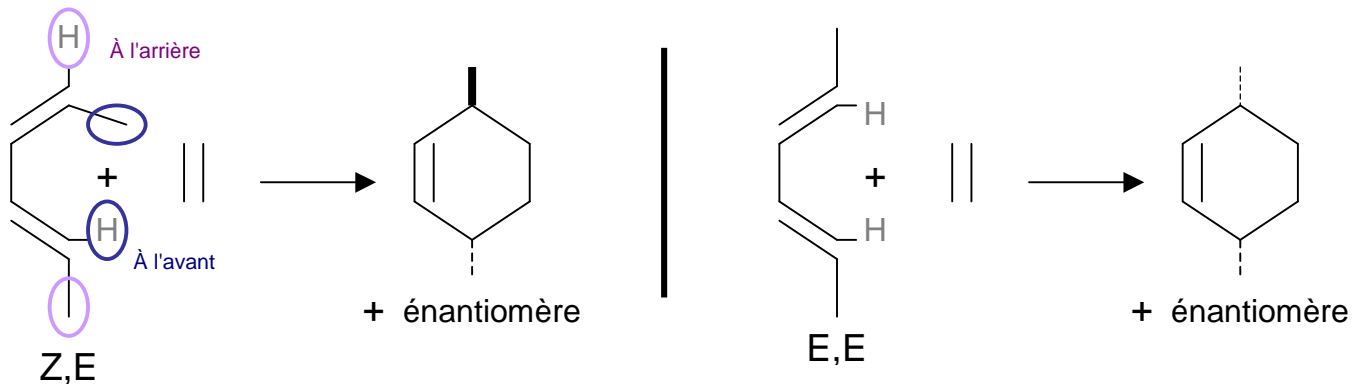
**Endo**  
 → plus encombré  
 → Excellent recouvrement entre orbitales  $\pi$  lors de l'état de transition  
Cinétique

**Exo**  
 → moins encombré  
Thermodynamique

### 3) Séréosélectivité cis/trans

En fonction de la configuration initiale des deux molécules, la molécule finale aura une conformation différente.





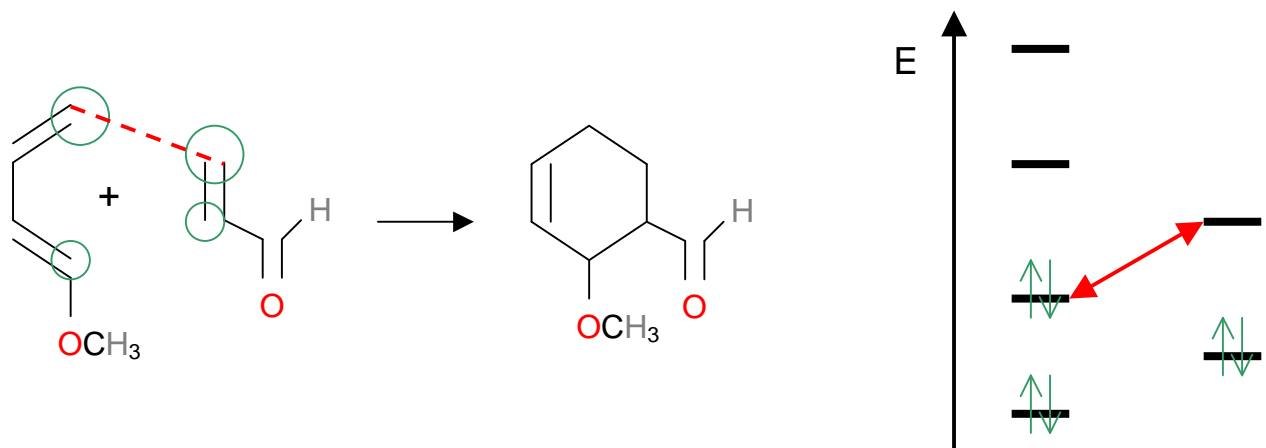
## B. Régiosélectivité de la Diels-Alder

Lorsque deux produits sont possibles, on observe que l'on n'obtient presque exclusivement qu'un seul des deux. Le facteur stérique (encombrement) et les effets électroniques (donneur ou attracteur) n'interviennent pas.

Les raisons sont en fait quantiques. Une des liaisons de l'état de transition se forme plus facilement que les autres. La formation de cette liaison entraîne automatiquement la formation de la molécule finale (on a franchi la barrière énergétique).

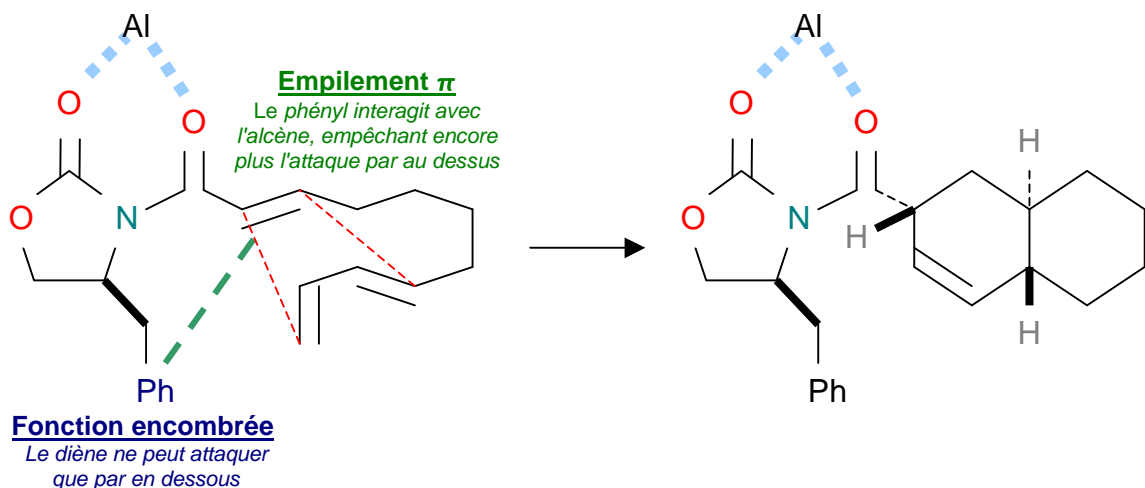
Il faut pour cela trouver les orbitales frontières qui ont les énergies les plus proches et le meilleur coefficient d'interaction pour trouver la liaison qui s'effectue en premier.

Ex :



## C. Réaction intramoléculaire

La réaction suivante possède une excellente stéréosélectivité à cause des interactions entre le phényl et les groupes qui vont réagir.

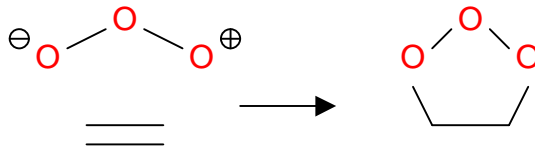


# IV Cycloadditions 1,3-dipolaires

## A. Introduction

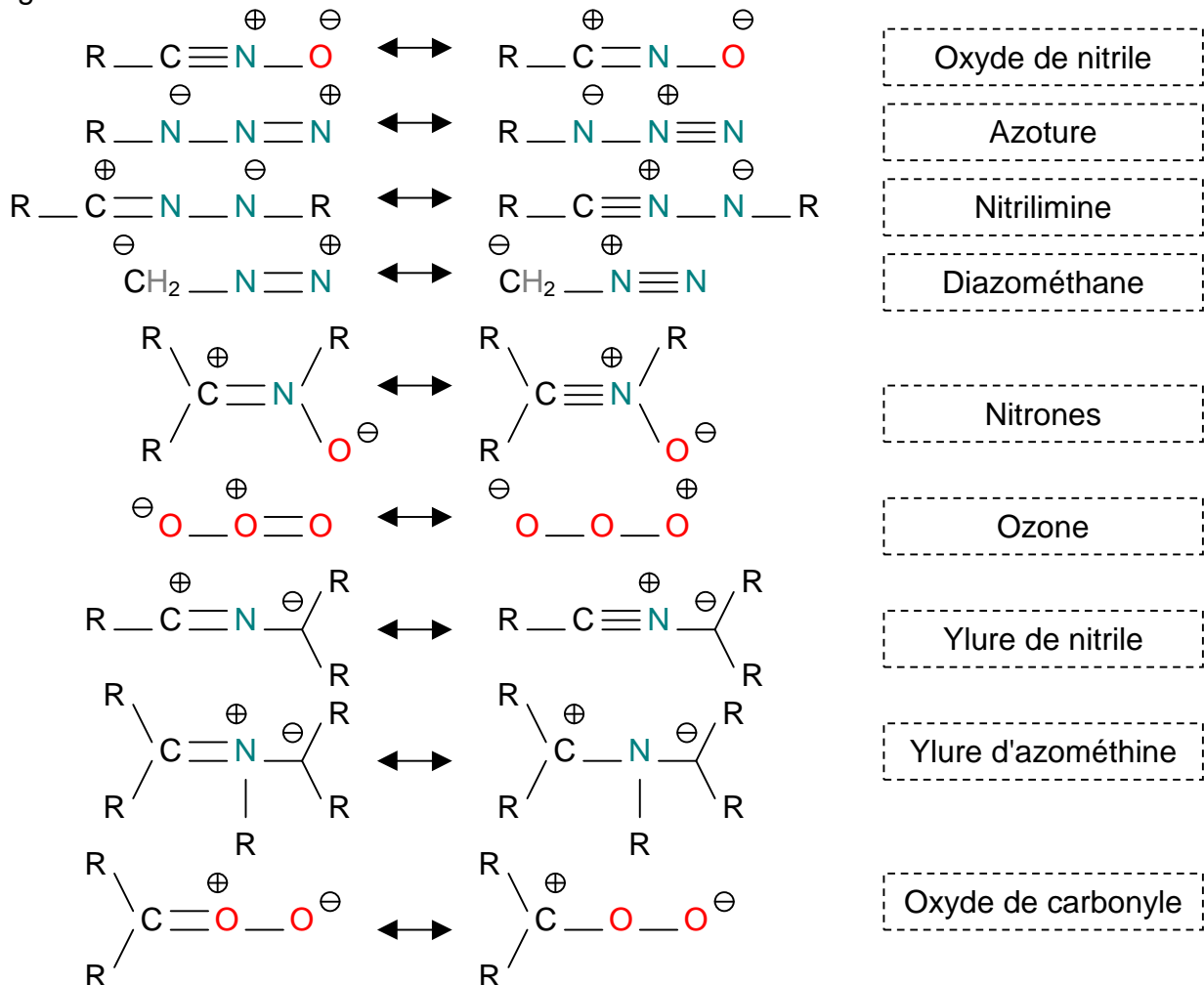
Ce sont des réactions concertées, ressemblant aux Diels-Alder. Elles mettent en jeu un **dipôle 1-3** et un **dipolarophile**. Ces réactions sont très utiles pour synthétiser des hétérocycles à 5 atomes.

Ex :



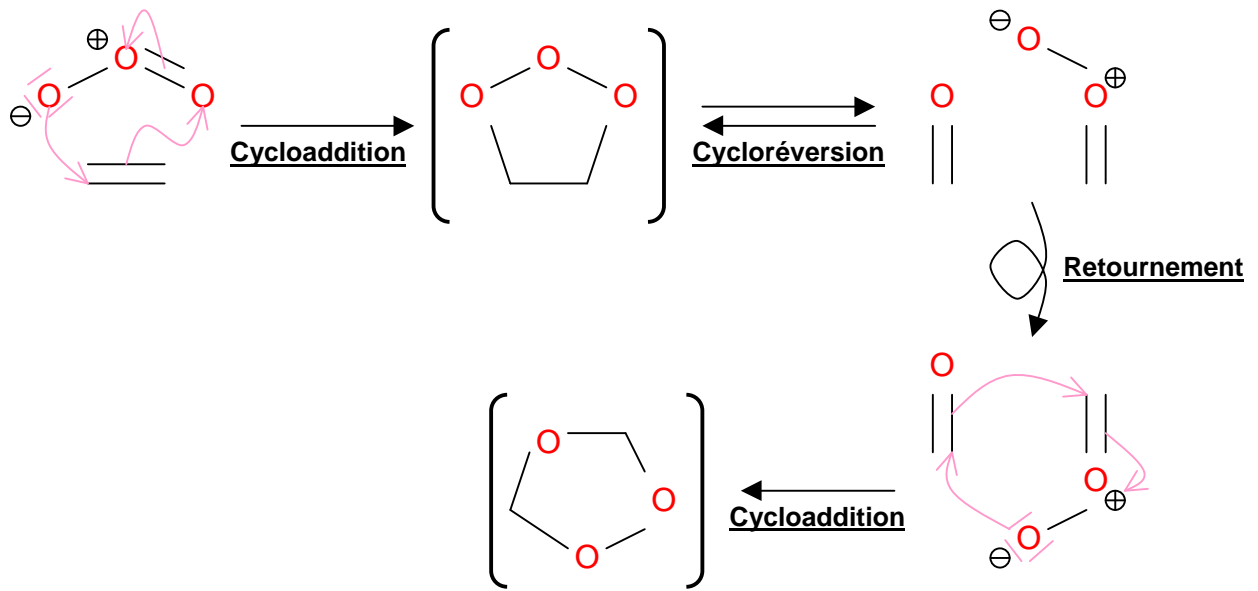
### 1) Dipôles 1-3 fréquents

Ce sont des molécules généralement très réactives, elles sont souvent générées *in situ*.



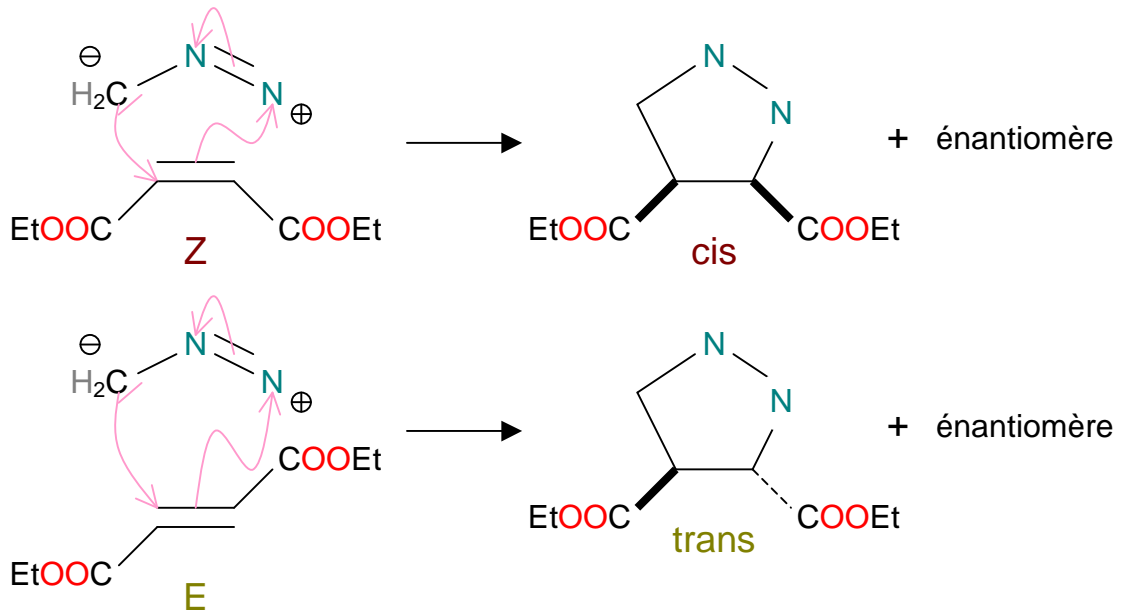
### 3) Ozonolyse





## A. Stéréochimie

Cette réaction est analogue à la Diels-Alder : c'est une addition syn stéréospécifique.



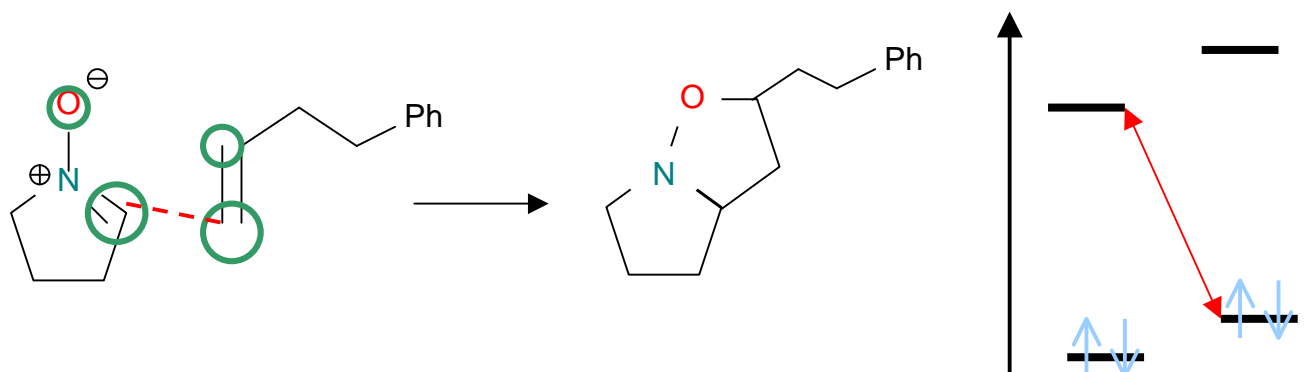
## B. Régiosélectivité

Il faut là encore connaître les coefficients d'interaction des orbitales frontières de plus proche énergie des deux molécules.

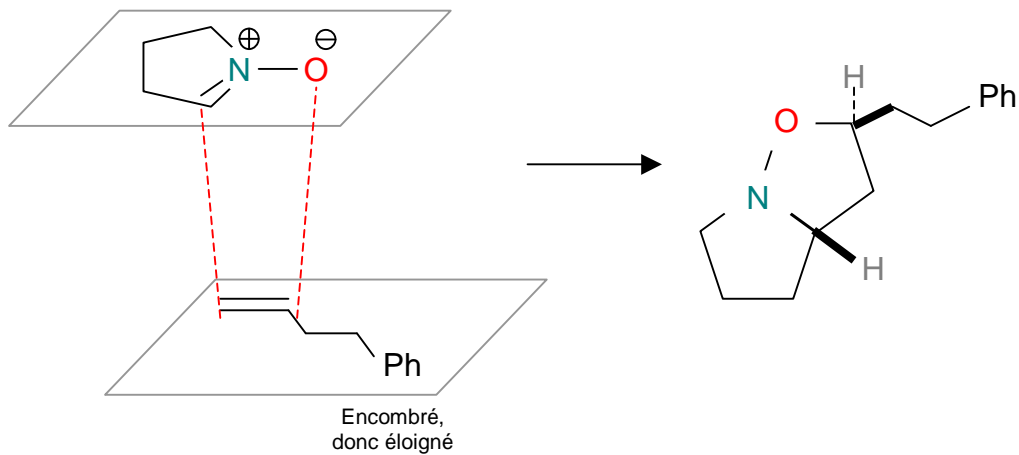
Généralement c'est le dipôle 1-3 qui attaque le dipôlarophile (porteur d'un groupement électroattracteur).

## C. Exemples

### 1) Série cyclique

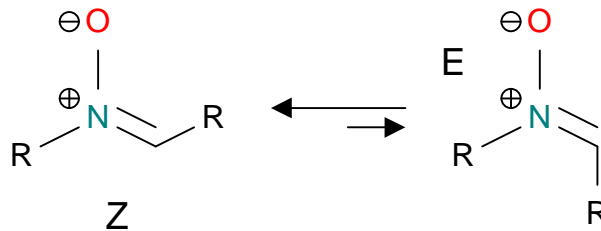


► **Stéréochimie**

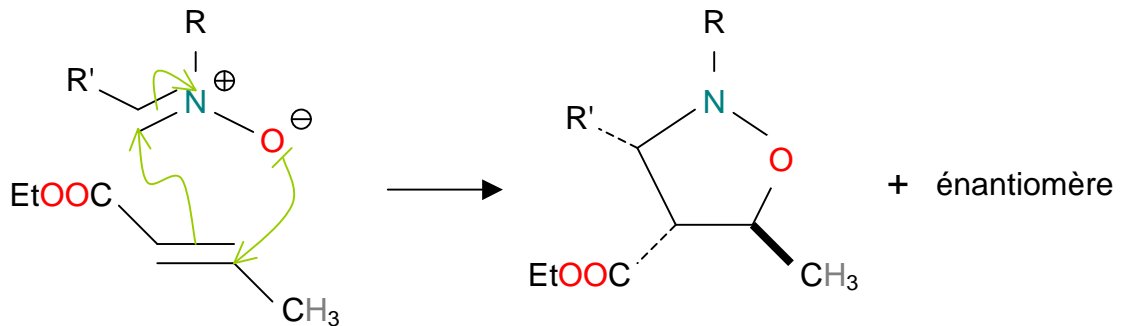


**2) Série acyclique**

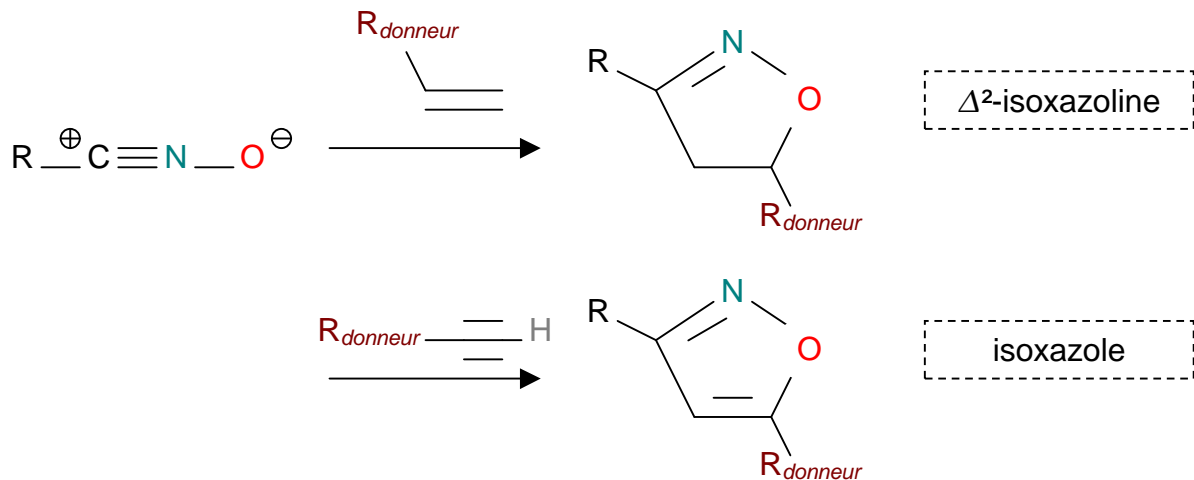
Les nitrones acycliques s'isomérisent facilement. On favorise généralement la forme Z à cause des répulsions stériques de la forme E.



Cependant c'est la forme E qui a la meilleure configuration pour réagir. Il faut souvent considérer les deux formes.



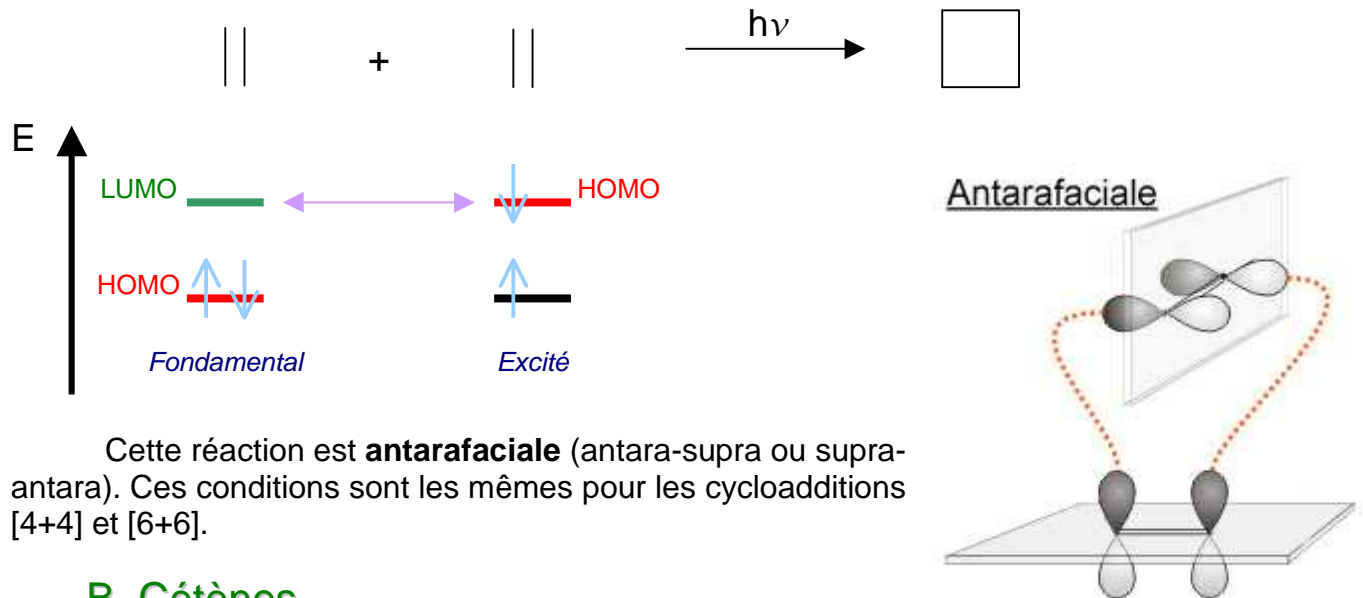
► **Oxydes de nitriles**



# V Cycloadditions [2+2]

## A. Voie photochimique et attaque antarafaciale

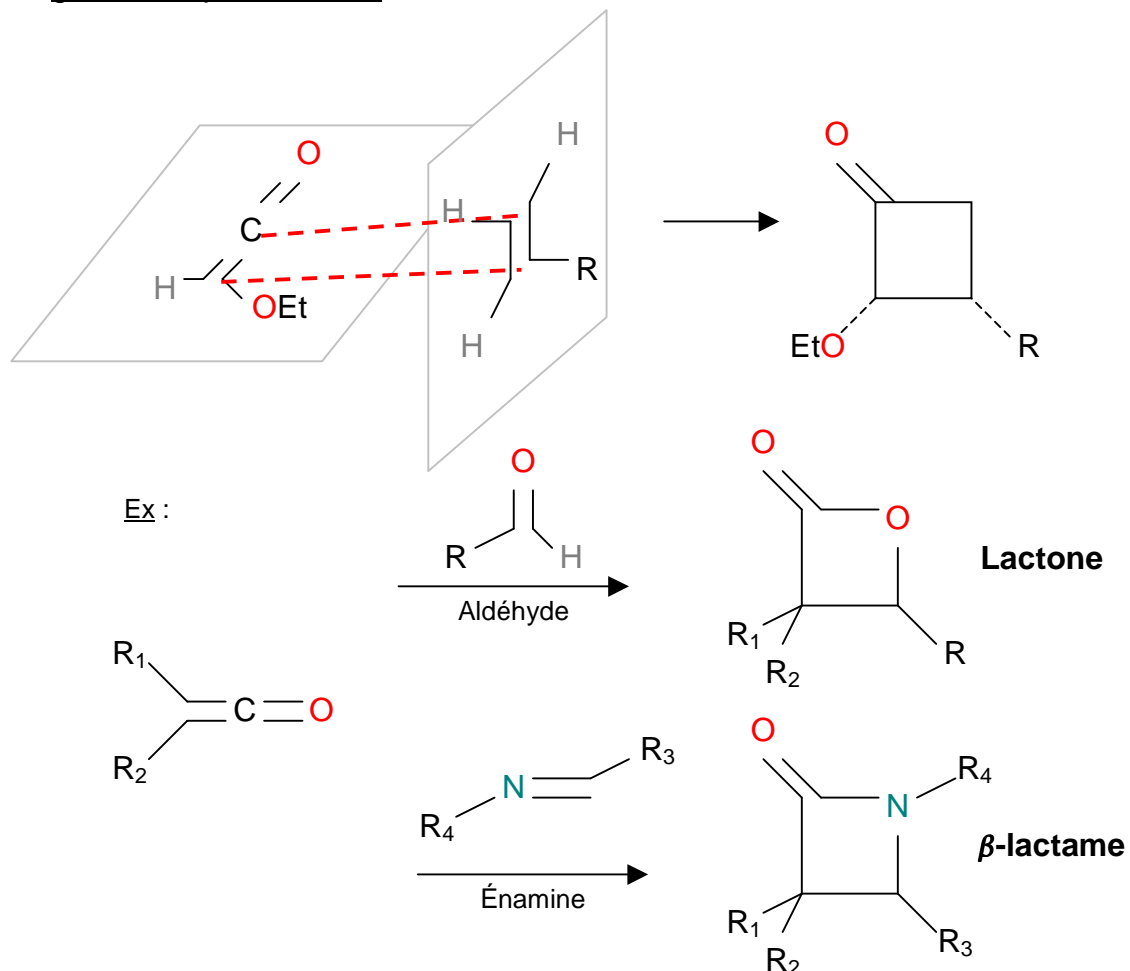
Les cycloadditions [2+2] ne sont pas possibles à l'état fondamental, donc pas possibles par voie thermique. Elle est cependant possible si l'une des espèces est à l'état excité, donc par **voie photochimique**.



Cette réaction est **antarafaciale** (antara-supra ou supra-antara). Ces conditions sont les mêmes pour les cycloadditions [4+4] et [6+6].

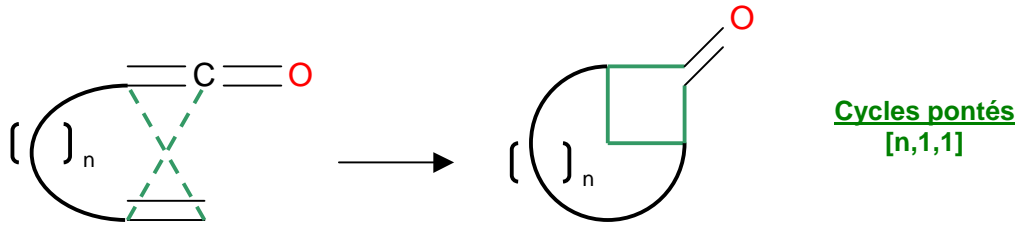
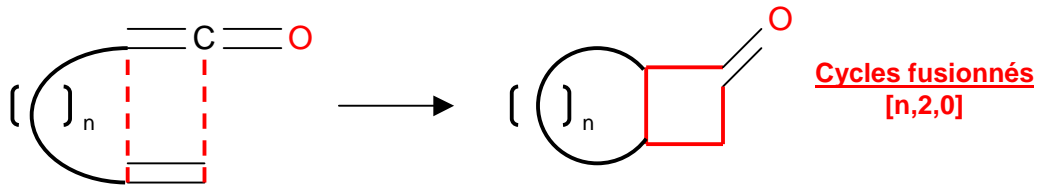
## B. Cétènes

La plupart des cycloadditions [2+2] mettent en jeu des **cétènes**. Ses molécules très réactives réagissent bien grâce à leur symétrie linéaire qui permet une gène stérique minimale de l'état de transition.

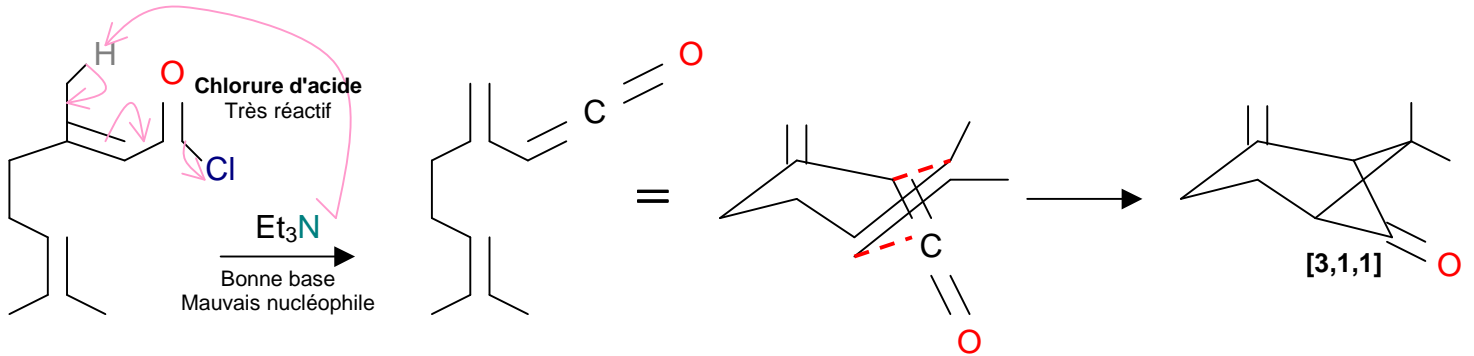


## C. Réactions intramoléculaires

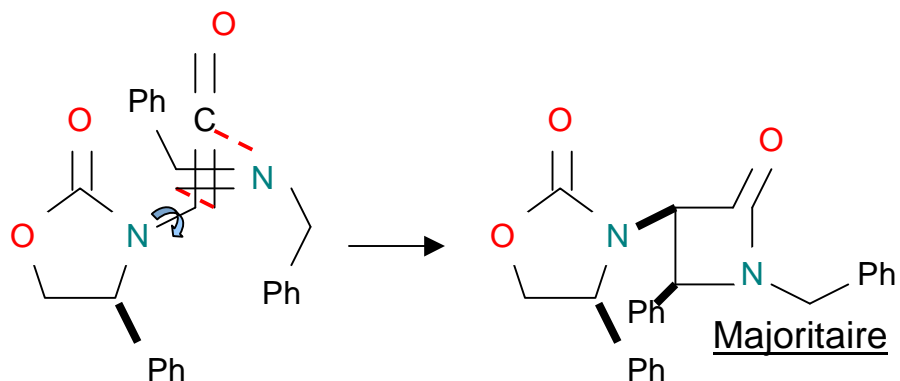
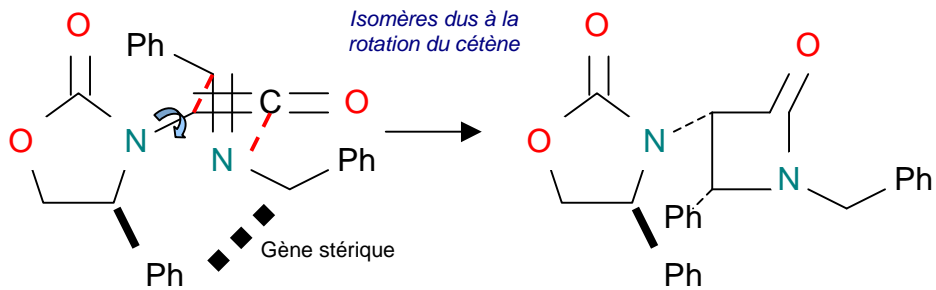
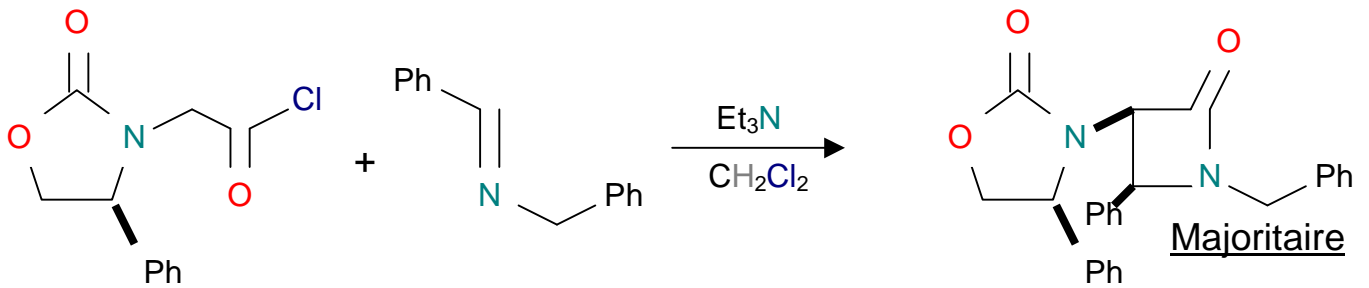
Une réaction intramoléculaire produit un **bicycle**. Deux types différents peuvent être formés.



Ex.:

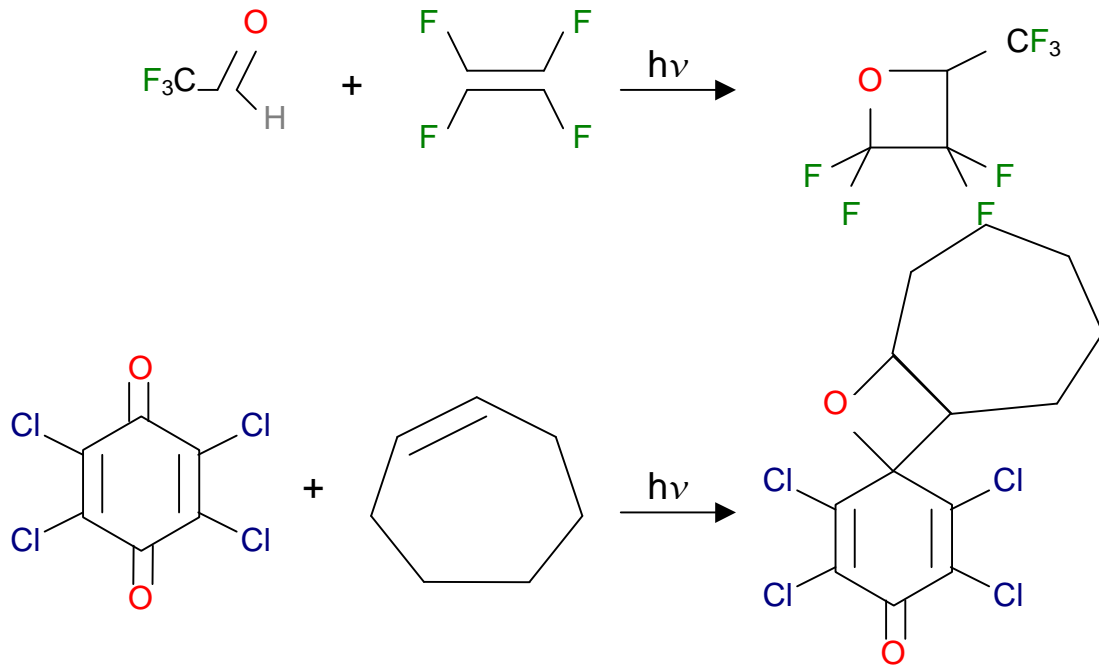


Ex.:

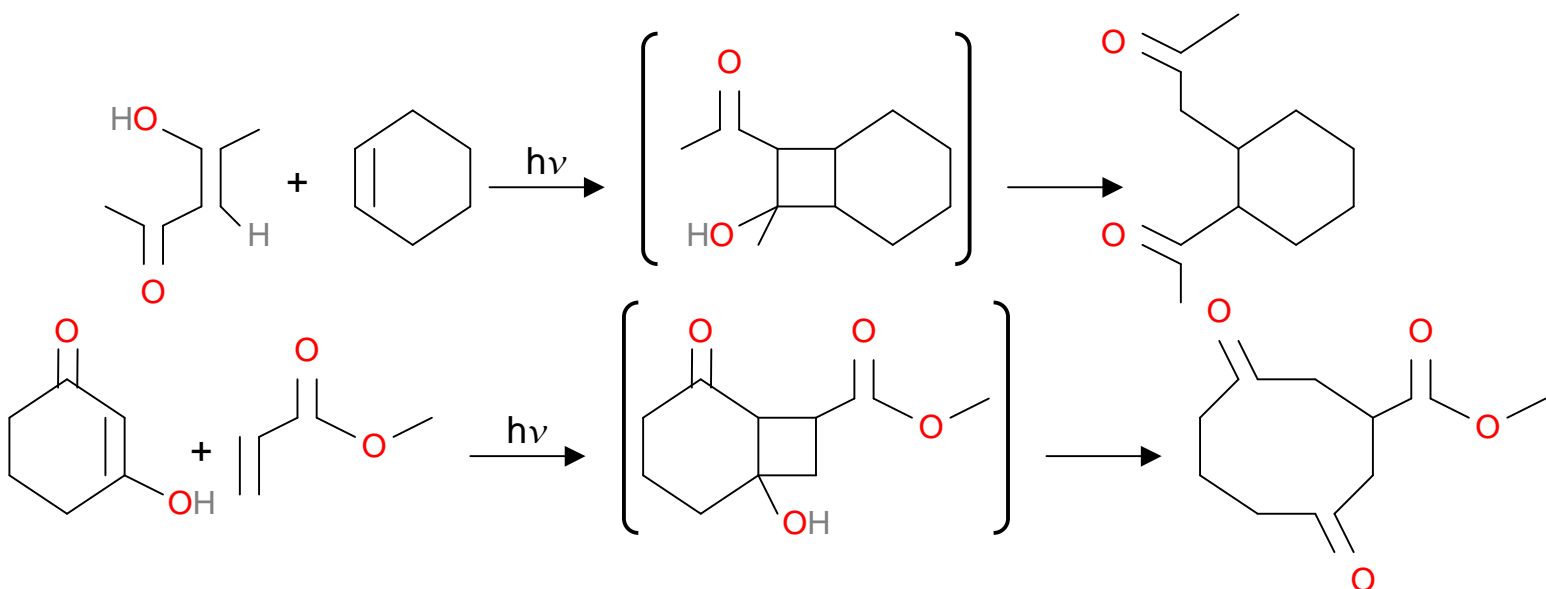
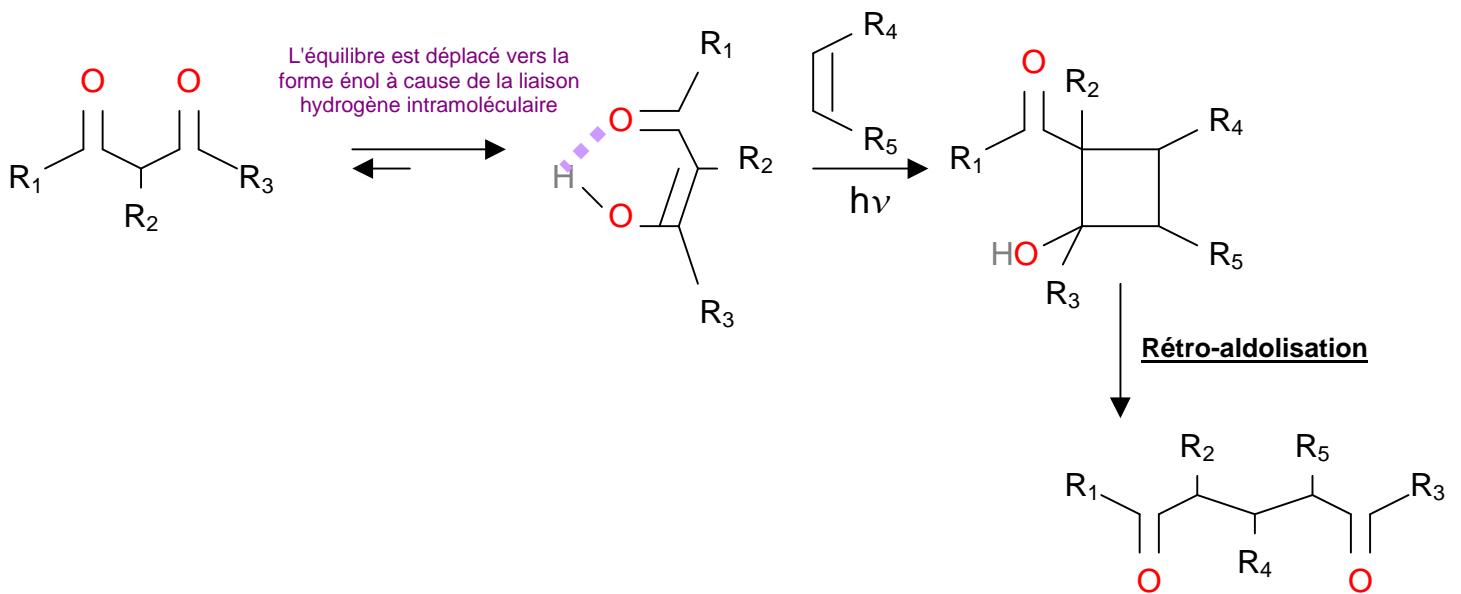


### ► Réaction de Paterno-Buchi

C'est une cycloaddition [2+2] de composés carbonylés avec des alcènes.

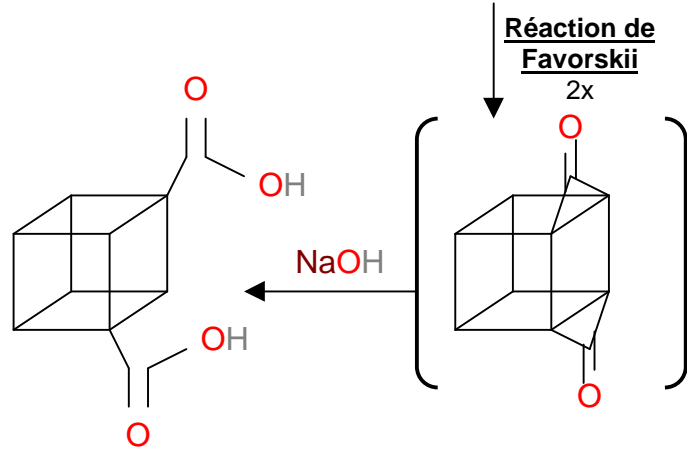
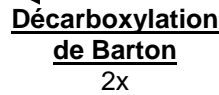
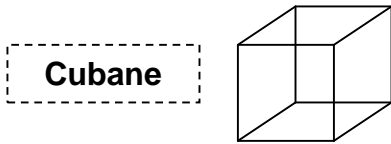
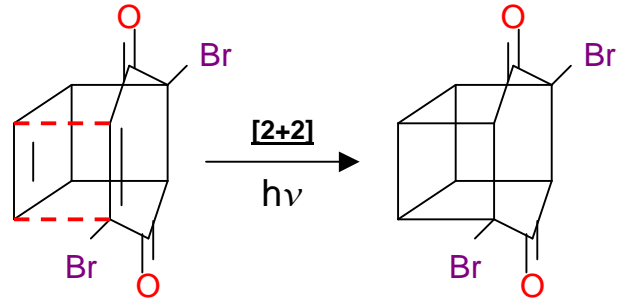
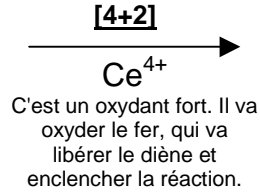
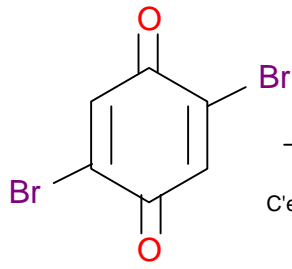
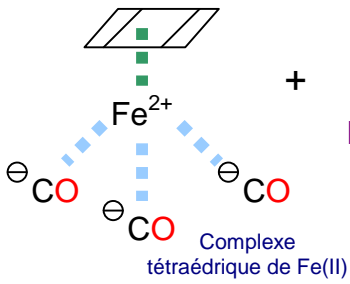


### ► Cycloaddition [2+2] de Mayo

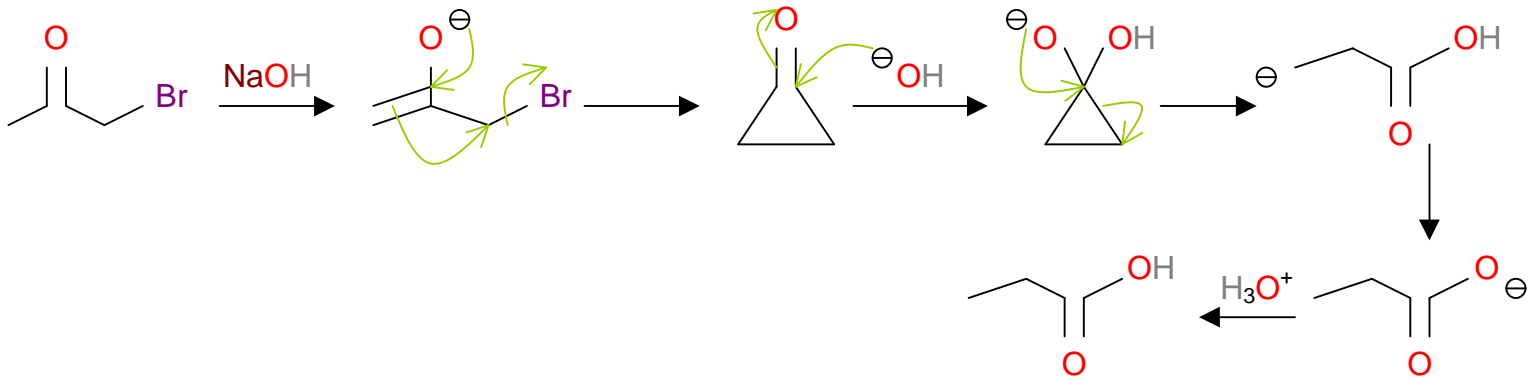


## D. Synthèse du cubane

Le diène instable ne réagit pas car ses orbitales  $\pi$  sont complexées.

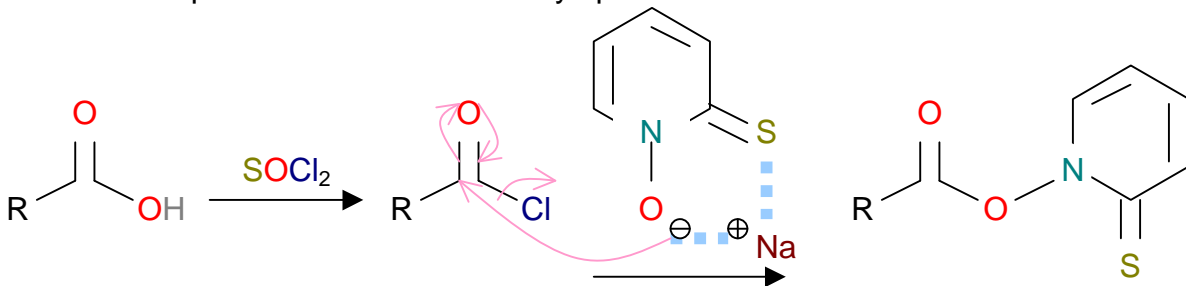


### ► Réaction de Favorskii

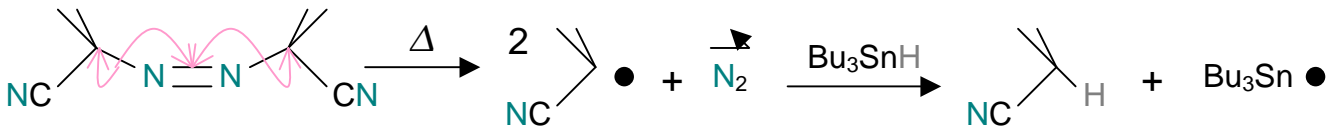


### ► Décarboxylation de Barton

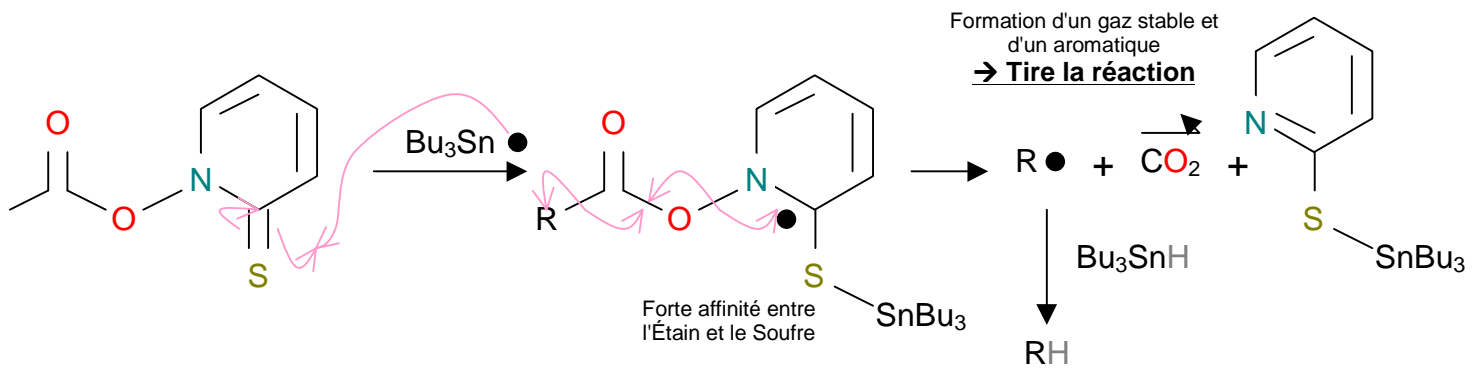
→ Préparation de l'acide carboxylique



→ AIBN + Bu<sub>3</sub>SNH

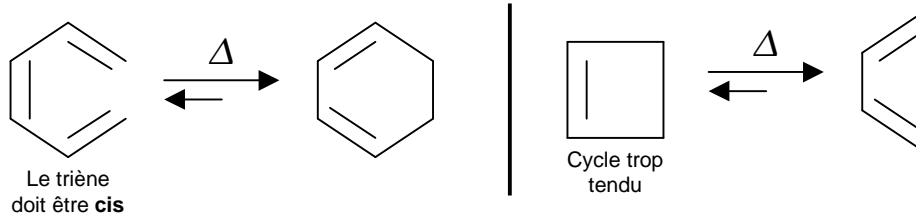


→ Décarboxylation

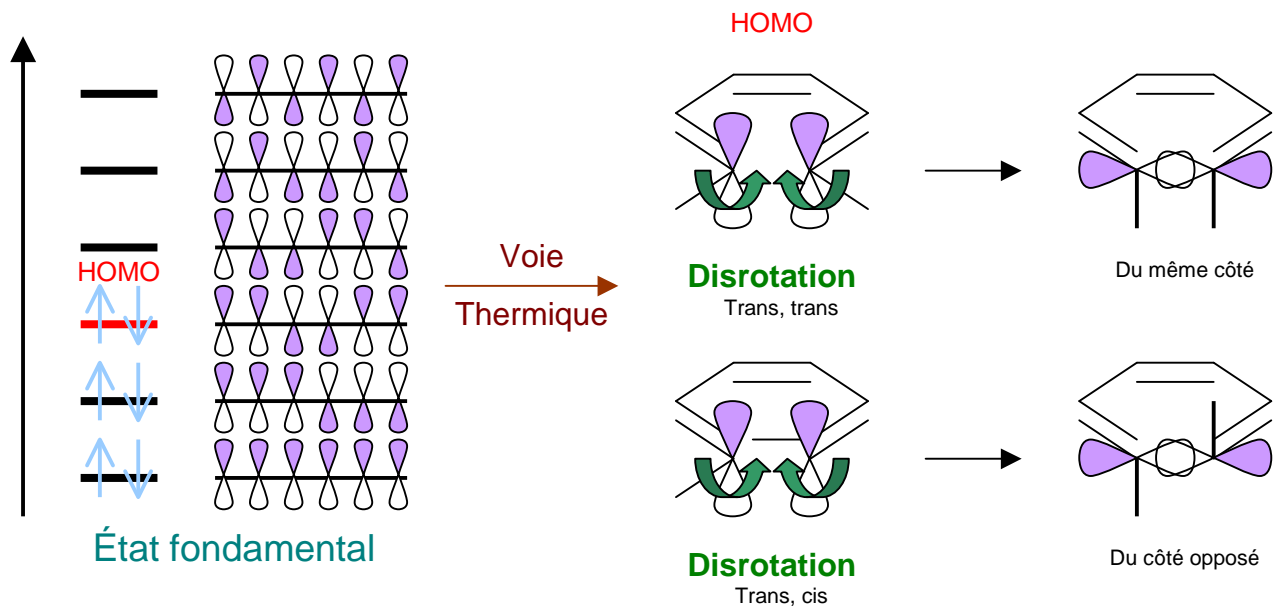


## VI Les réactions électrocycliques

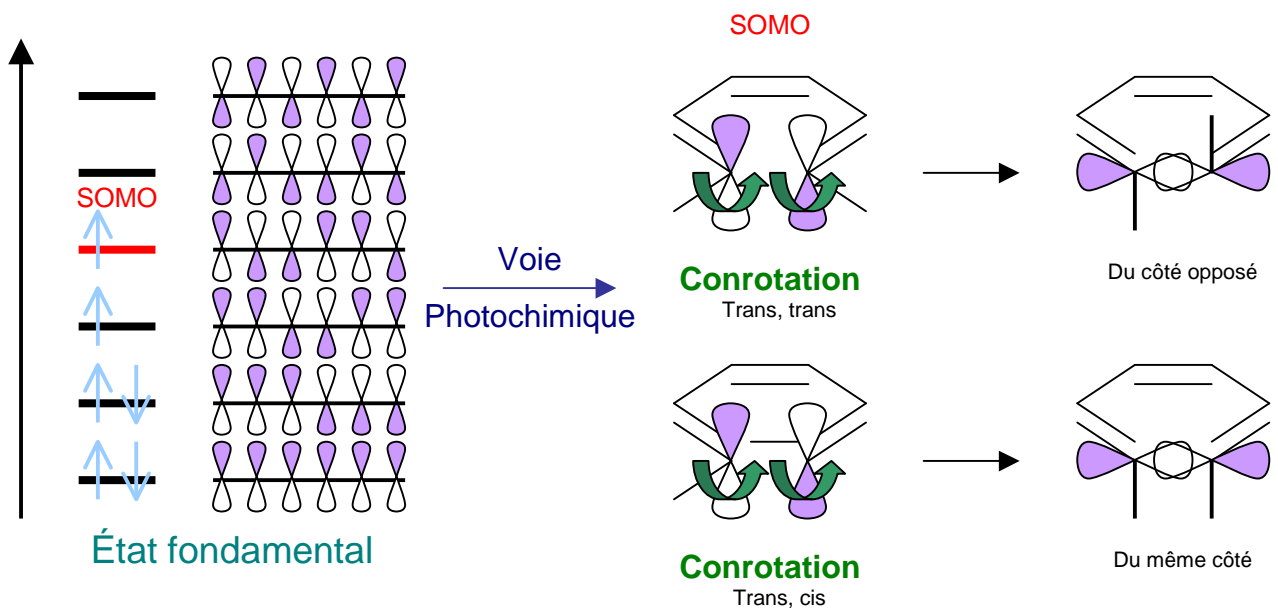
C'est un processus unimoléculaire au cours duquel on forme une liaison simple entre les extrémités d'un système linéaire d'électrons  $\pi$ . Le processus inverse s'appelle la **réaction rétroélectrocyclique**.



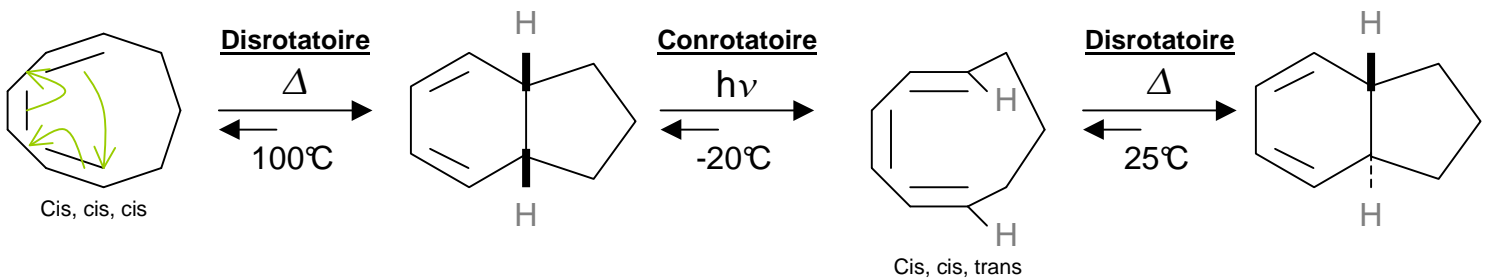
Les réactions électrocycliques font preuve d'une très grande stéréosélectivité. On l'explique à l'aide des orbitales frontières.



Les réactions électrocycliques peuvent aussi avoir lieu par voie photochimique. Cette fois-ci les orbitales doivent effectuer une **conrotation** ; la stéréosélectivité s'en trouve inversée.

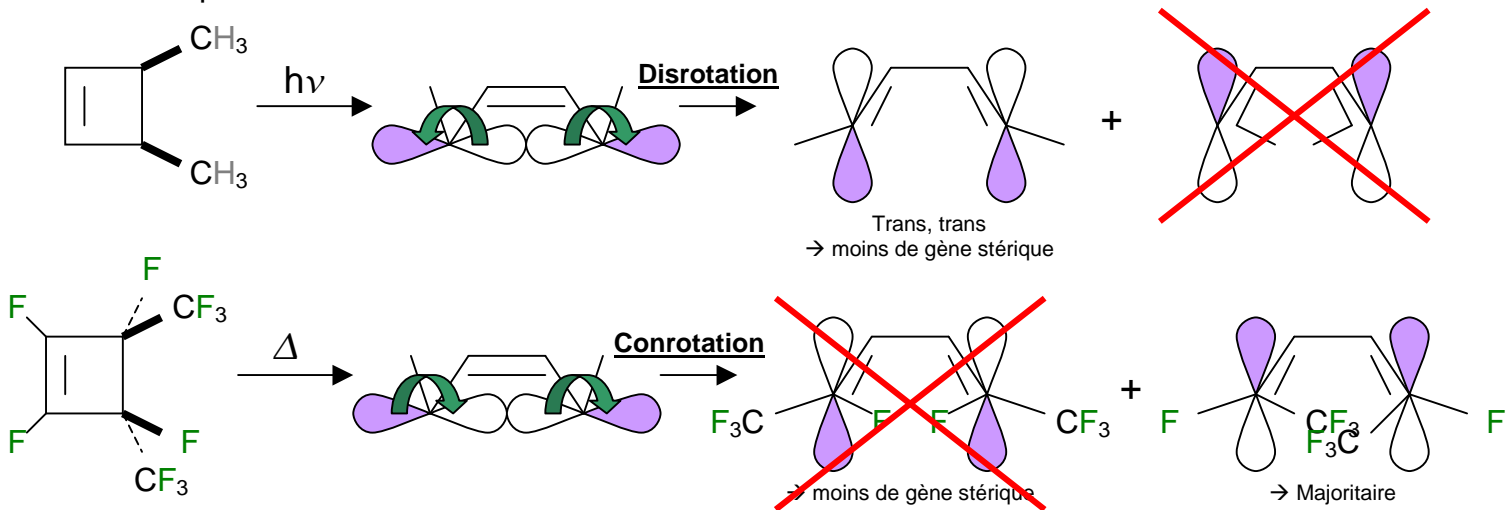


Ex :

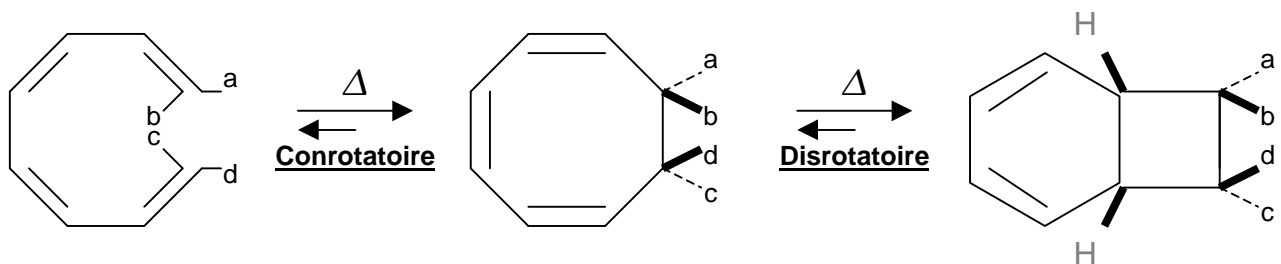


► Cas particulier :

On observe que deux substituants électroattracteurs vont se rapprocher, tandis que deux groupements électrodonneurs se repoussent. Ce comportement est mal compris.



Dans le cas des cycles, les plus stables sont les cycles à 5 et 6 carbones, tandis que les cycles à 7 et 8 sont très instables.

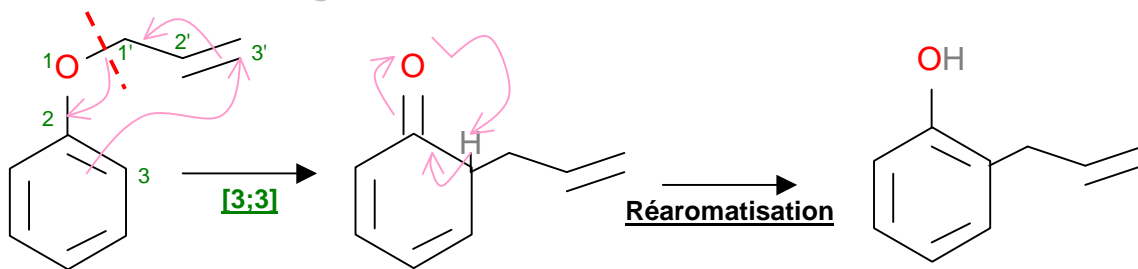




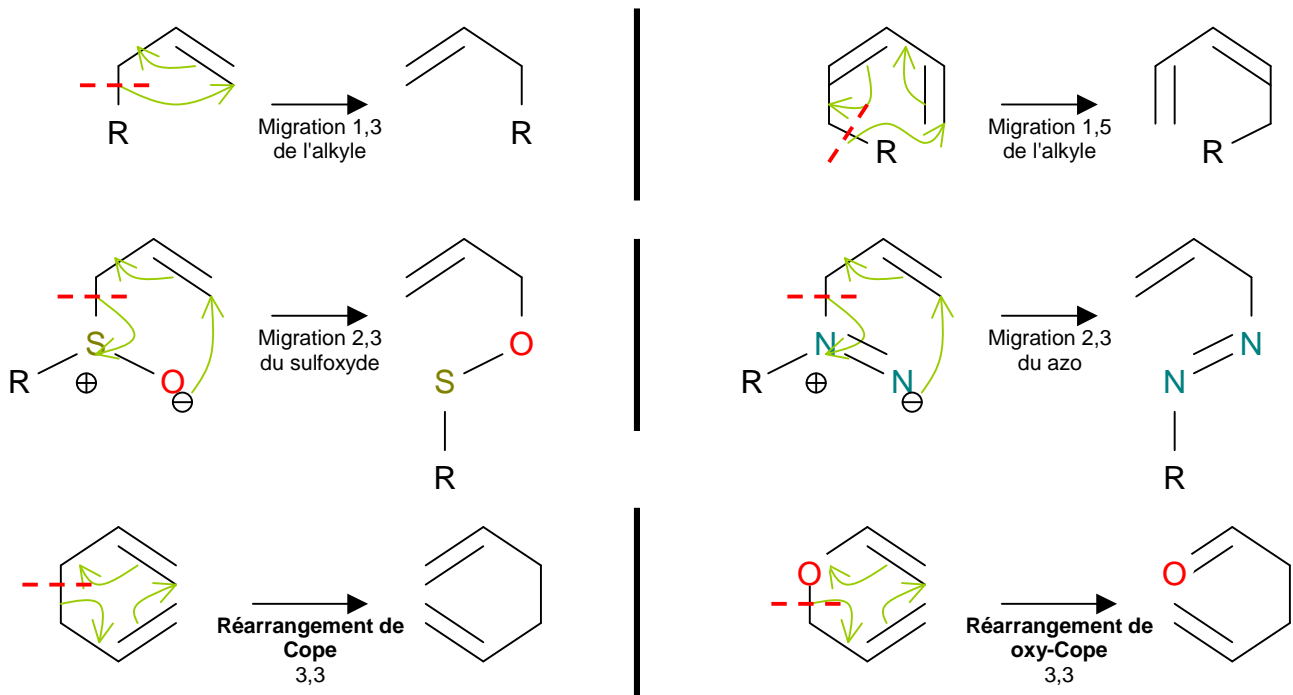
## VII Les réarrangements sigmatropiques

Ce sont des réactions apparentées aux réactions électrocycliques. Ces réactions impliquent une réorganisation concertée des électrons, au cours de laquelle un groupe attaché par une liaison  $\sigma$  migre vers une extrémité plus éloignée d'un système d'électrons  $\pi$  ; il y a migration simultanées des électrons  $\pi$ .

### A. Réarrangement de Claisen



### B. Quelques réarrangements



### C. Orbitales frontières

