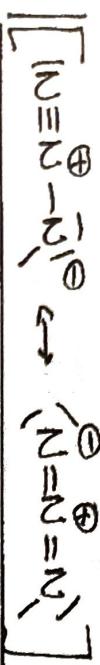


II. Chimie Click: étude et applications de la

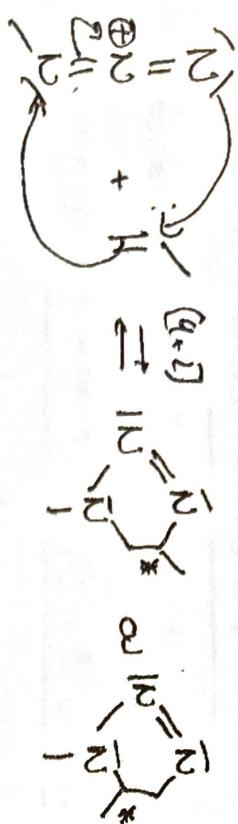
Reaktion des Kükens:

1. Etude du mononisme

Q1 : Formde & Lewis



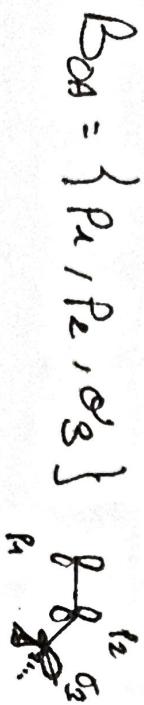
Q2. On donne les les produits possibles
suite à une cycloaddition [4+2]



Il s'agit d'isomères de constitution (isomères de position)

Q.3. Cette réaction est analogue à la réaction de Dietz - Alder.

2. Etude de la réaction



On se place dans le cadre de l'approximation LCAO

$$|\pi\rangle = c_1 |\rho_1\rangle + c_2 |\rho_2\rangle + c_3 |\rho_3\rangle$$

les critères sont solution de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger:

卷之三

On projecteur l'ordre (μ_1)

$$C_1 < P_1 | \hat{H} | P_2 > + C_2 < P_1 | \hat{H} | P_2 > + C_3 < P_1 | \hat{H} | \tilde{C}_3 >$$

$$= E \cdot (c_1 \langle p_1 | p_2 \rangle + c_2 \langle p_1 | p_2 \rangle + c_3 \langle p_1 | p_3 \rangle)$$

$$\text{Hückel} \cdot \langle p_i | \hat{H} | p_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{si } i=j \\ \beta & \text{si } i \text{ voisin de } j \end{cases}$$

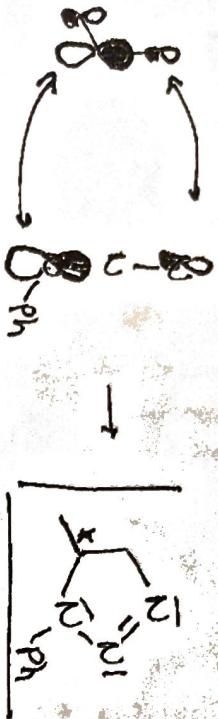
$$\langle p_i | p_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

$$\alpha C_1 + \beta C_2 = E$$

De même en projetant sur $|P_2\rangle$ et $|P_3\rangle$, on

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_2 + \beta_{c1} + \beta_{tec_3} = E_{c_2} \\ \alpha_2 c_3 + \beta_{c2} = E_{c_3} \end{array} \right\}$$

Q.9. On choisit le produit résultant du recouvrement maximal entre la BV des papier et la VO de l'azidohercino.



en phase + max. recouvrement

Q.10 On calcule de niveaux les écarts ΔE

$$\Delta E_1 = 16.7 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = \underline{16.6 \text{ eV}}$$

$$\Delta E_x = 17 \text{ eV}$$

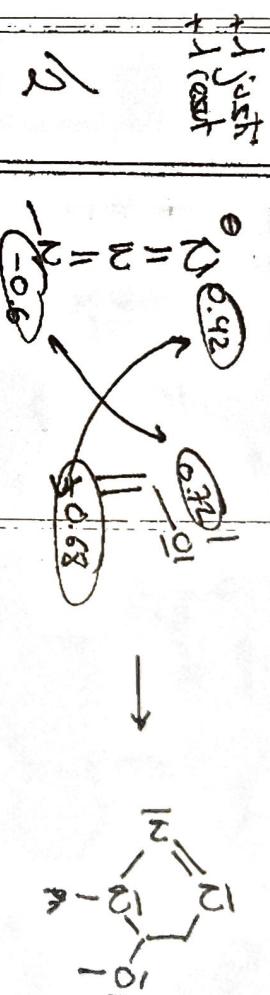
$$\Delta E_2 < \Delta E_x$$

On peut comparer les interactions 2:
 ~~donateur~~ → ~~donneur t+~~ \Rightarrow ~~donneur t+~~ \Rightarrow ~~donneur t+~~ \Rightarrow ΔE_x

réactifs plus éthiques

On compare les niveaux d'énergie des BV de l'électrophile, laquelle elle est stabilisée par la présence de groupes atténuants

En maximisant les réseaux des corps 2:

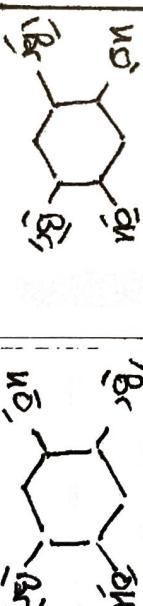


La sélectivité est mesurée par rapport à un électrophile portant un groupe donneur ou accepteur

II.3 Synthèse pour la chimie Click»

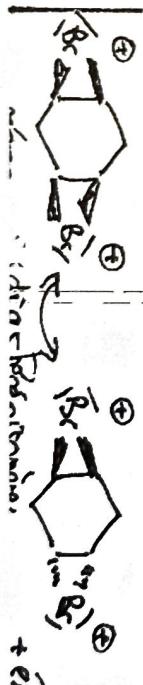
1. Synthèse stéréoselective du composé 3a

Q.11 Structure de 3a · 3b

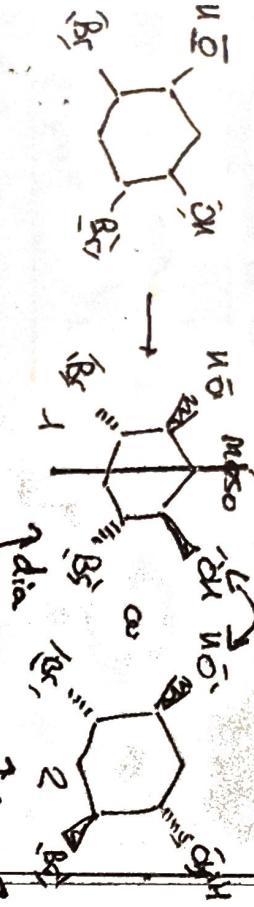


II.11 Il s'agit d'isomères de composition (de position i.e.)

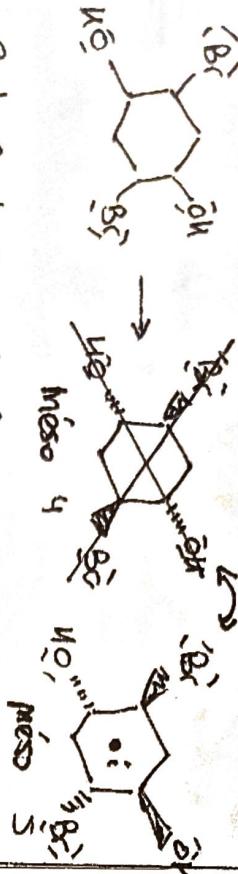
Q.12 Théoriquement, pour obtenir de 3a et 3b:



+ 2 isomères
+ 1 relation

Q13. Représentation des stéréoisomères

15
+ 2 stucts
+ 2 élemen's
sym



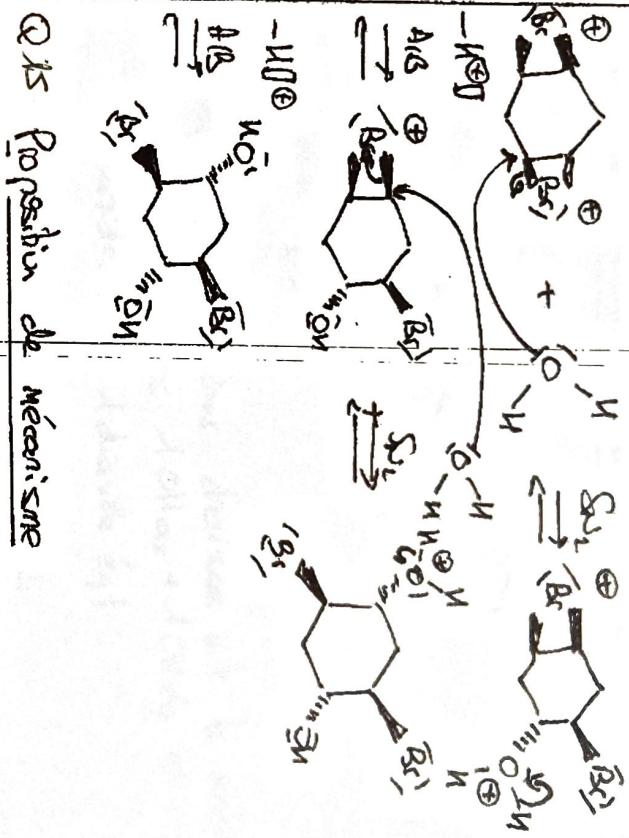
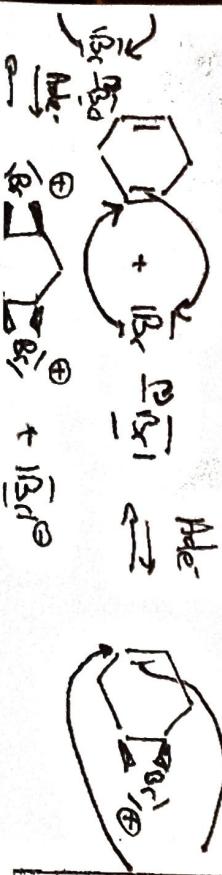
Seul 2 et 3 sont diasté.

Q14. On veut former le composé suivant:



Proposition de mécanisme :

Q15 Proposition de condition réactionnelle

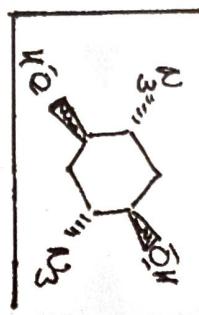


18
+ 6 méca
+ 2 sélectivit

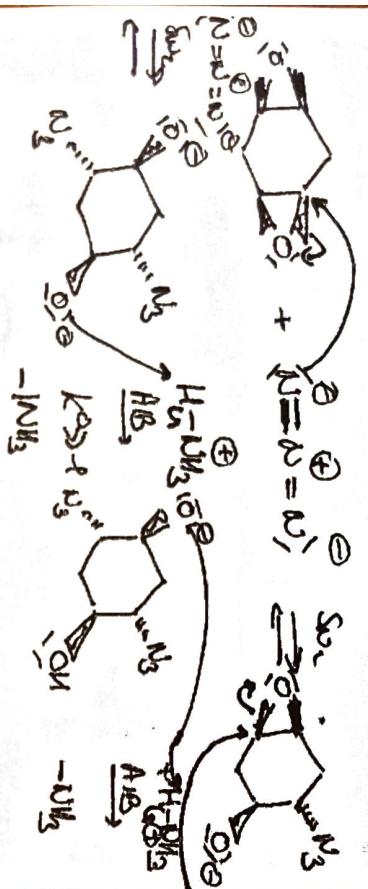
17

13.2 Synthèse de $\underline{\underline{Z}}$:

Q.17. Structure de $\underline{\underline{Z}}$

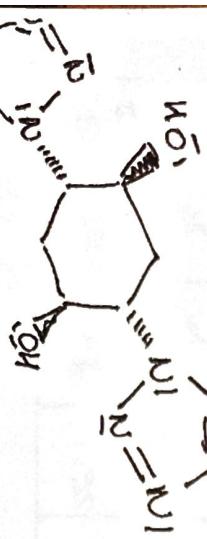


Q.18. Proposition de mécanisme:



cf pg 10 pour
l'autre régiosélectivité possible

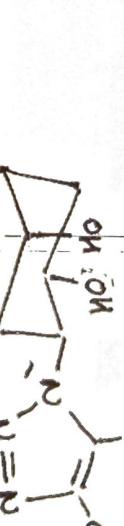
Q.19. Structure de $\underline{\underline{Z}}$



$\frac{1}{2}$

+ 6 meca
+ 1 autre
Régio

Q.20. Représentation du conformère S, précurseur de $\underline{\underline{Z}}$:



Proc
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$

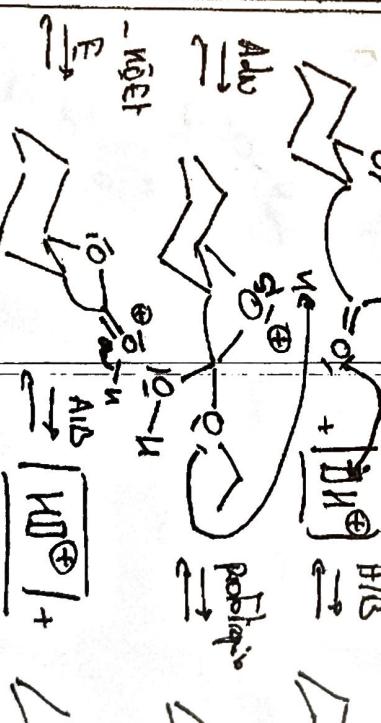
des deux conformères châssis ont la même stabilité (bicyclique 1 OH ex + 1 OH éq et 1 diamide, ex + 1 diamide éq)

Q.21. Proposition de mécanisme:

On écrira le « conformère Q47 comme suit:



$\frac{1}{3}$



+ 6 meca
+ 2 arguments

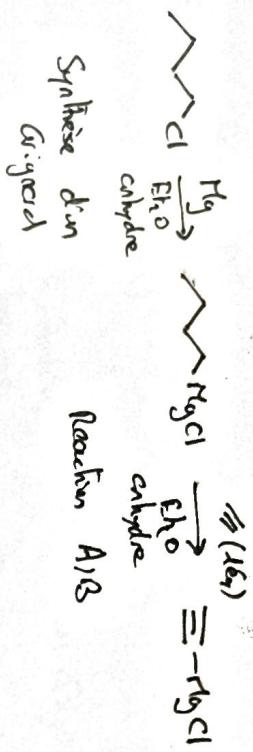
cf pg 10 pour les arguments régénéri

cf pg 10 pour les arguments régénéri

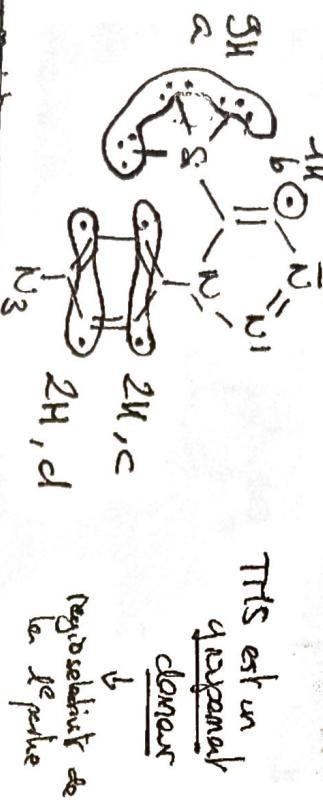
4. Utilisation de diazoles:

4.1. Synthèse de polymères par « chaîne Click»

Q 22.



Q 23. Proposition de schéma 12

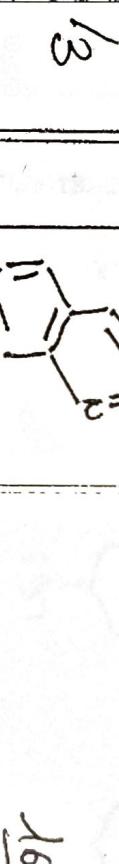
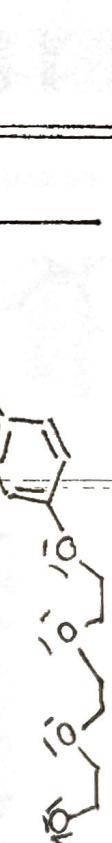


lettres	N _H	nulls	S	Justification
a	g	1,0	0,32	Voisin de G
b	1	1,0	8,84	
c	2	3,6	7,34	⊕ proche de S donner
d	2	3,6	7,35	⊕ éloigné de S donner

Q 24 Le dienole peut conduire à la synthèse d'un polymère qui en présence d'une autre molécule l'installe.

4.2 Synthèse d'un macrocycle par « chaîne Click»

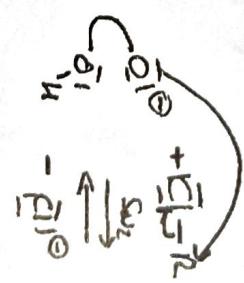
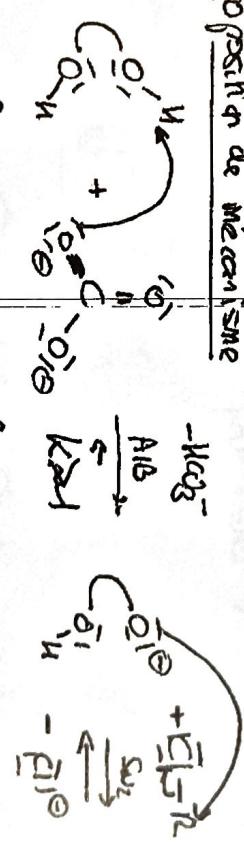
Q 25. Proposition de schéma 13



On note:

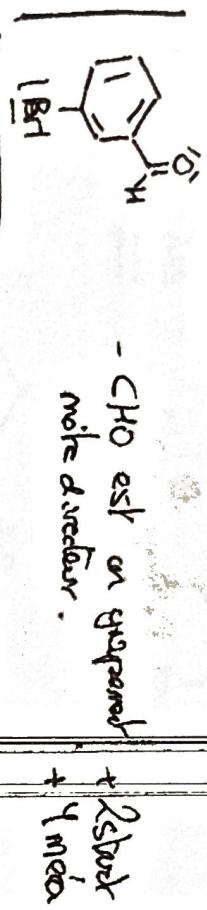
16 =

Proposition de mécanisme

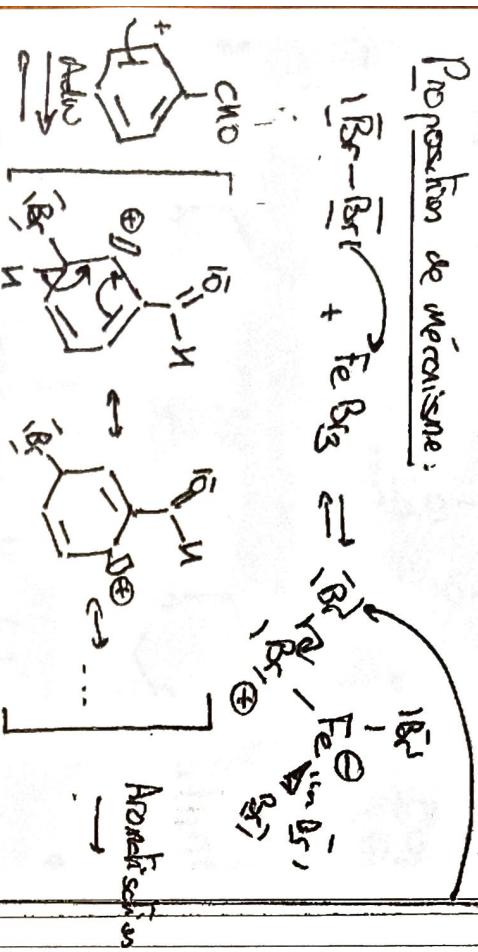


Il s'agit d'une substitution nucléophile d'ordre 2

Q26. Structure du produit :

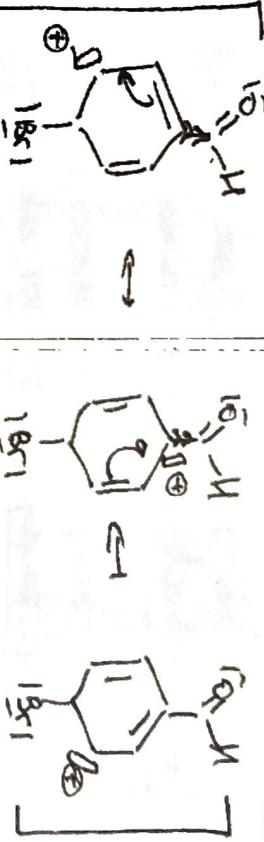


Proposition de mécanisme:



16

Si on avait bromé en para, on aurait obtenu l'intermédiaire de Wheland suivant:



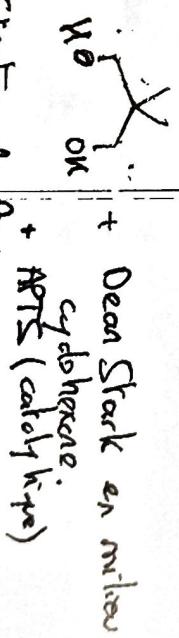
On aurait formé des intermédiaires carbocationiques dont la charge + aurait été destabilisé par l'effet d'atténuation de RCHO.

26. 3. On ne peut pas obtenir le produit dihydro car la fonction RCHO a un effet fortement désstabilisant, tellement amplifié sur l'effet du bromé. Le cycle phényle est donc très instable et pourriez ex éclater. Pour éviter le rôle de négatif.

12

Q27. On peut proposer:

- Structure de A:

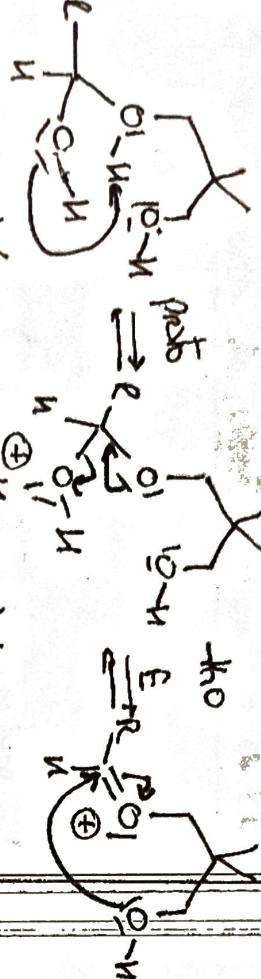
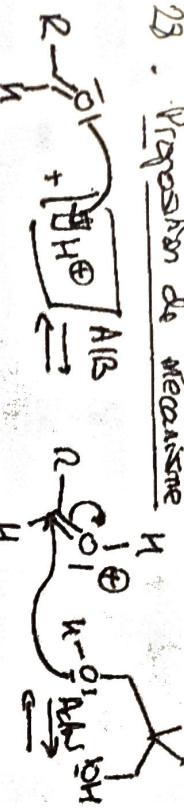


26. 2. On peut justifier la formation majoritaire en comparant la stabilité relative de l'intermédiaire réactionnel produit par l'étape chimiquement déterminante (celle où il y a perte de l'acanalité).



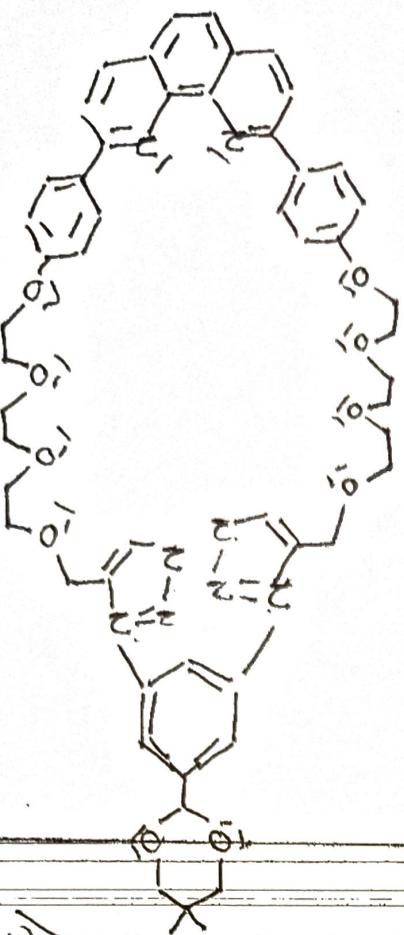
15/16

Q.23. Proposition de mécanisme



Il s'agit d'une radical d'addition

Q.24. Structure de Ly:



13

Q.30 AlB

i) est dit bidenté

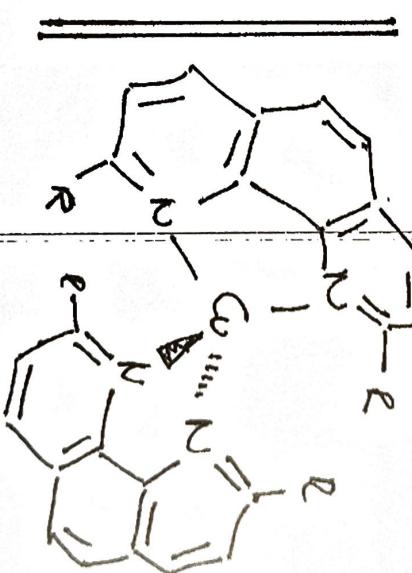
Il dispose de 12 sites de coordination au maximum, il est dit du hexadentate

13

de 2 sites de coordination, + 4 sites bidenté

Q.31. La formation de ce complexe est favorisée par des raisons entropiques. puisque l'on libère deux molécules monodentat par un ligand bidentat.

On parle de effet chelatique

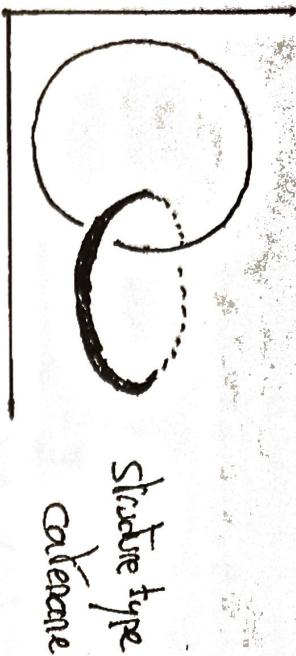


Le composé n'est pas chelat car les 4 substituants sont équivalents

13
+ 3 sites + 1 chelat
+ 1 chelat

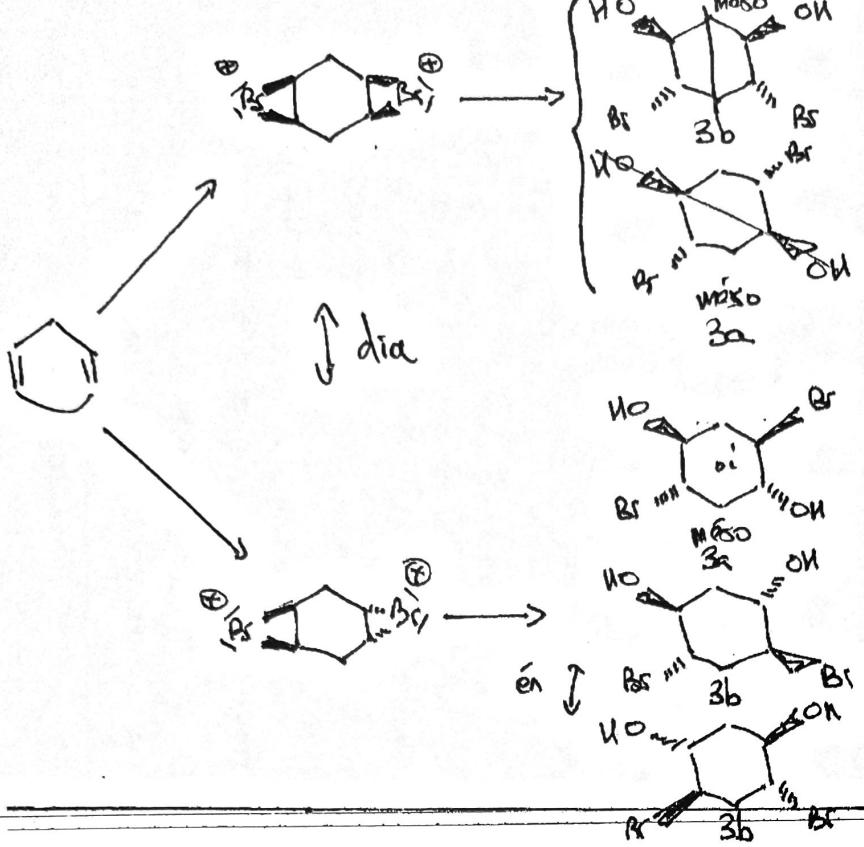
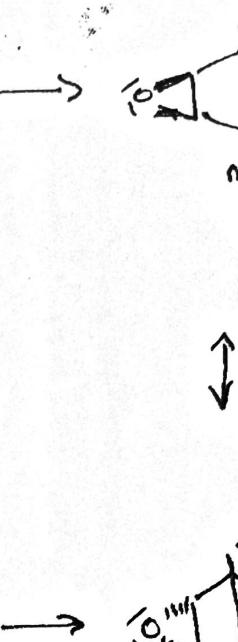
Q33. La dernière étape permet de déprotéger l'aldehyde issu de 18. On peut préparer leur mélange acide en milieu aquatique.

Q34. Préparation de structure schématique de 22.

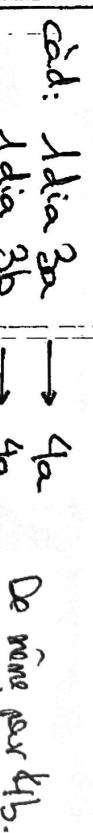


1/2

Q15 suite:



La réaction n'est pas dia-stéro-spécifique puisque la formation d'un dia-stéroisomère dépend de l'existence d'un seul dia-stéréoisomère.

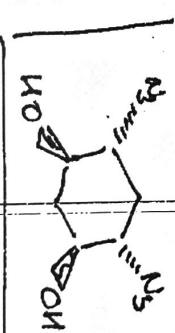


La réaction n'est pas dia-énantiospécifique puisque l'on ne forme pas préférentiellement l'un des dia-, énantiomères.



Il n'y a aussi aucune stéréoselectivité.

Q18: On peut aussi former le régio-isomère:



Q21:

- Il y a deux arguments à nuancer:
- les substituents en axial sont loin éloignés pour réagir. L'atome cycle sera trop tenu.
- à la Q20, on voit que les conformations sont équivalentes, il y a donc formation d'un unique composé à partir de deux.