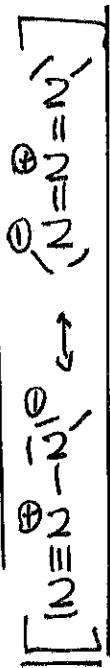


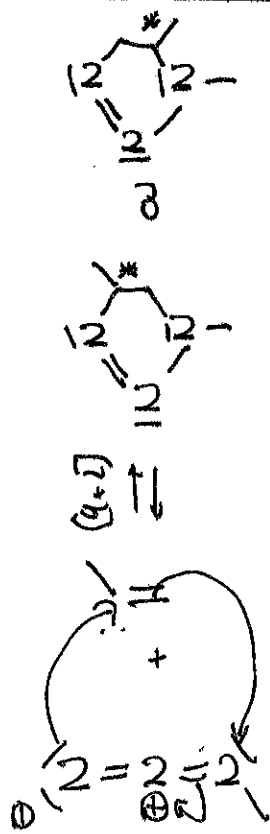
## III / Chimie Click : étude et applications de la réaction de Huisgen :

### 1. Etude du mécanisme

Q28. Formule de Lewis



Q29. On donne tous les produits possible suite à une cycloaddition [4+2]



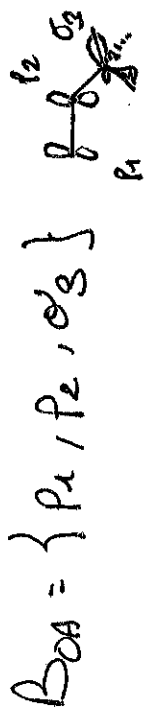
+2 / isomère  
+2 / évaluo

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

Q30. Cette réaction est analogue à la réaction de Diels-Alder.

### 2. Etude de la réaction

On considère la base d'OA suivante :



On se place dans le cadre de l'approximation LCAO

$$|\pi\rangle = c_1 |p_1\rangle + c_2 |p_2\rangle + c_3 |p_3\rangle$$

Les OAs sont solutions de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger :

$$\hat{H}|\pi\rangle = E|\pi\rangle$$

On projette sur l'orbitale  $|p_1\rangle$  :

$$c_1 \langle p_1 | \hat{H} | p_1 \rangle + c_2 \langle p_1 | \hat{H} | p_2 \rangle + c_3 \langle p_1 | \hat{H} | p_3 \rangle = E (c_1 \langle p_1 | p_1 \rangle + c_2 \langle p_1 | p_2 \rangle + c_3 \langle p_1 | p_3 \rangle)$$

On se place dans le cadre des approximations de Hückel :

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

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

d'où

$$\alpha c_1 + \beta c_2 = E c_1$$

De même en projetant sur  $|p_2\rangle$  et  $|p_3\rangle$ , on obtient

$$\begin{cases} \alpha c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = E c_2 \\ \alpha c_3 + \beta c_2 = E c_3 \end{cases}$$

+2 hyp  
+2 développ.  
+2 det.

donc le système:

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & 0.7\beta \\ 0 & 0.7\beta & \alpha+2\beta-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

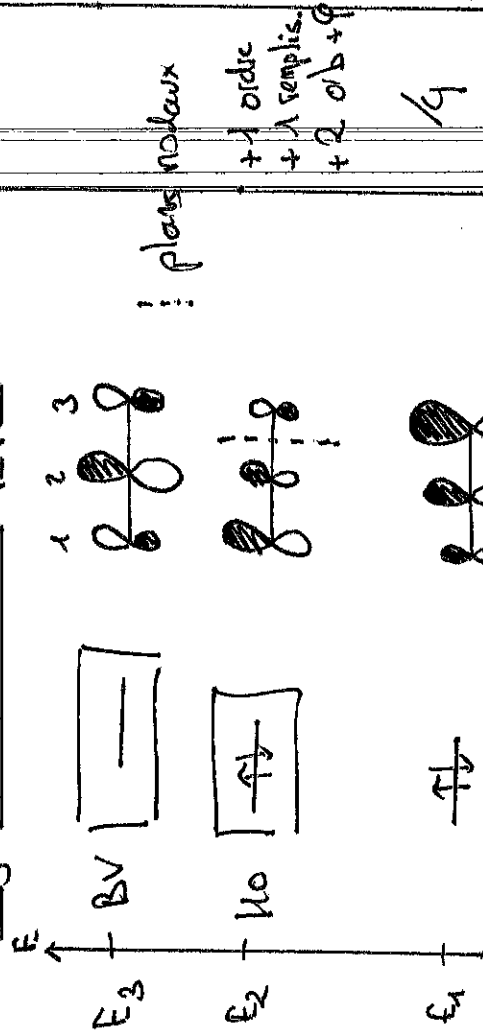
Ce système admet une solution  $(c_1, c_2, c_3)$  non triviale ssi

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & 0.7\beta \\ 0 & 0.7\beta & \alpha+2\beta-E \end{vmatrix} = 0$$

Q32. Le polynôme caractéristique est le suivant:

$$[(\alpha-E)^2 (\alpha+\beta-E) - (\alpha-E)(0.7\beta)^2 - \beta^2 (\alpha+2\beta-E)] = 0$$

Q33. Diagramme orbitalaire du napène:



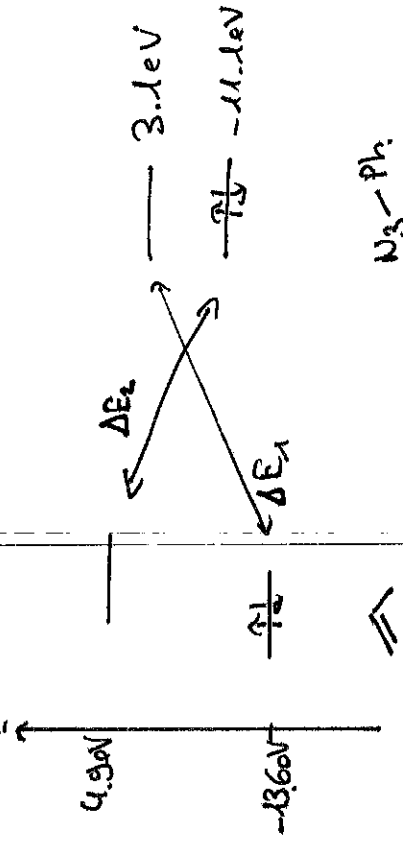
Le système comporte 4e dans le napène.

Q34. L'approximation des OF permet dans le cas des réactions orbitales arétiennes:

- Sans contrôle orbitaux
- acte éliminaire exothermique (non reconnu)

Utiliser l'orbitale la plus haute occupée (H0), resp. la plus basse vacante (L0), du nucléophile, resp. de l'électrophile, pour interpréter la réactivité.

Q35. L'interaction orbitale dominante va se faire entre orbitales H0/L0 les plus proches en énergie:



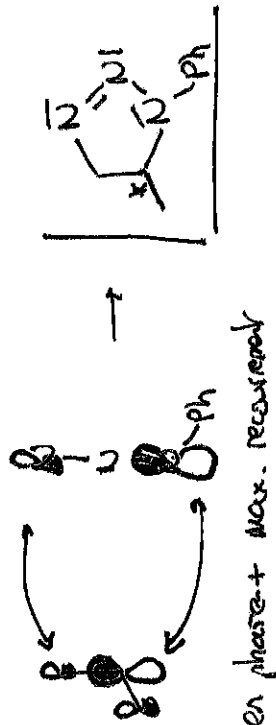
$$\Delta E_1 = 3.1 + 13.6 = 16.7 \text{ eV} \Rightarrow \Delta E_1 > \Delta E_2$$

$$\Delta E_2 = 4.9 + 11.1 = 16 \text{ eV}$$

L'interaction orbitale 2 est prédominante. On en déduit que:

- l'électrophile est le napène
- le nucléophile est l'indobenzène.

Q 36. On doit le produit résultant du recouvrement maximal entre la BV du père et la MO de l'acidoheptano.



Q 37. On calcule de nouveaux les écart  $\Delta E$

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 16.7 \text{ eV} \\ \Delta E_2 &= 16.6 \text{ eV} \\ \Delta E_1 &= 17 \text{ eV} \\ \Delta E_2 &= 13.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

$\Delta E_2 < \Delta E_1$

On peut comparer les interactions  $\pi$  : donneur ++ accepteur faible.  $\Rightarrow$  donneur +  $\rightarrow \Delta E_1$

Reactivité plus élevée

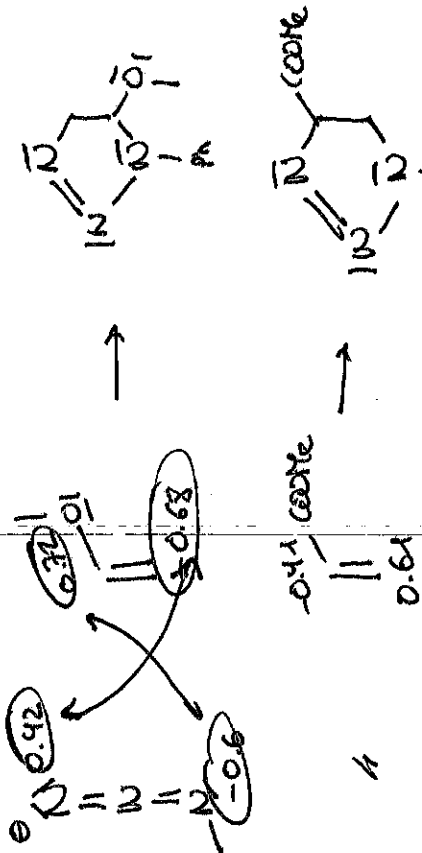
On compare les niveaux d'énergie des BV de l'électrophile, laquelle elle est stabilisée par la présence de groupe attracteurs

+1 just  
+1 cost

1/2

+3 just  
+2 régio  
isomère  
+1 bilan

En maximisant les recouvrements des couples 2 :

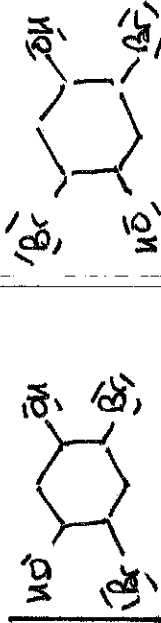


La régioselectivité est inversée par l'emploi d'un électrophile possédant un groupe donneur ou accepteur

### II.3 Synthèse pour le chimie Click

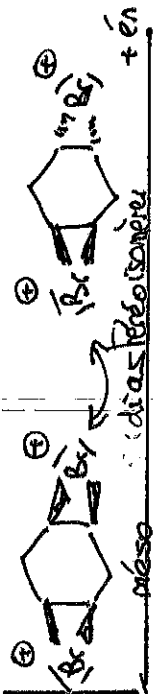
1. Synthèse stéréosélective du composé 4a

Q 38. Structure de 3a-3b



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

Q 39. Intermediaires réactionnels de 3a et 3b :

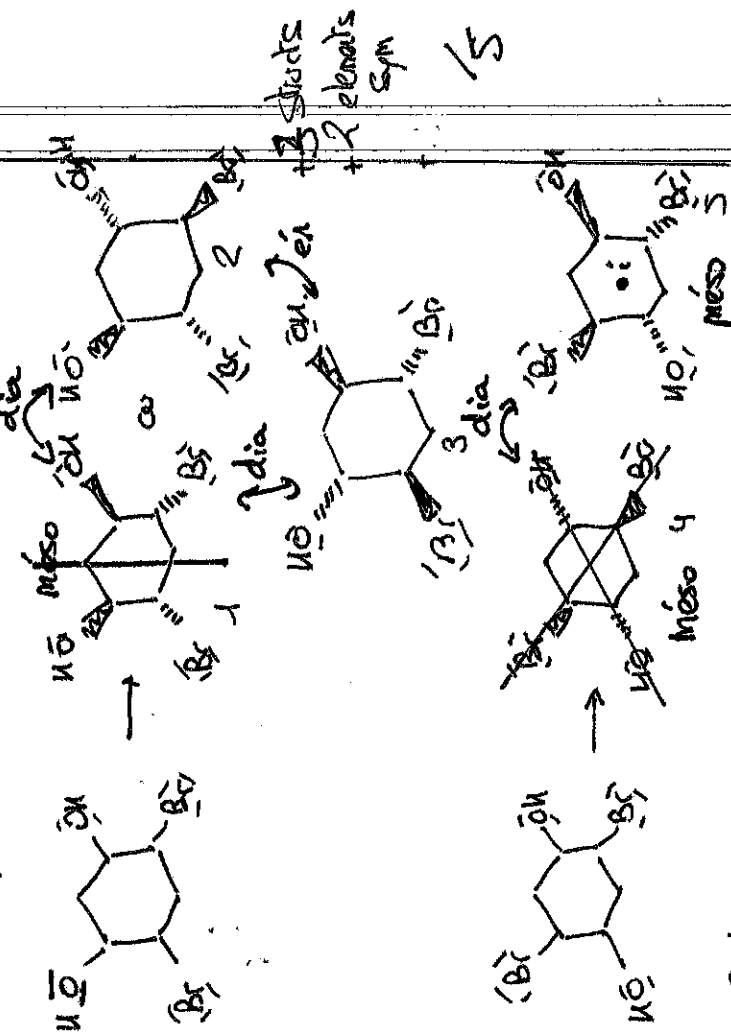


+ 2 structures  
+ 1 relation

1/3

8

Q40. Représentation des stéréoisomères,

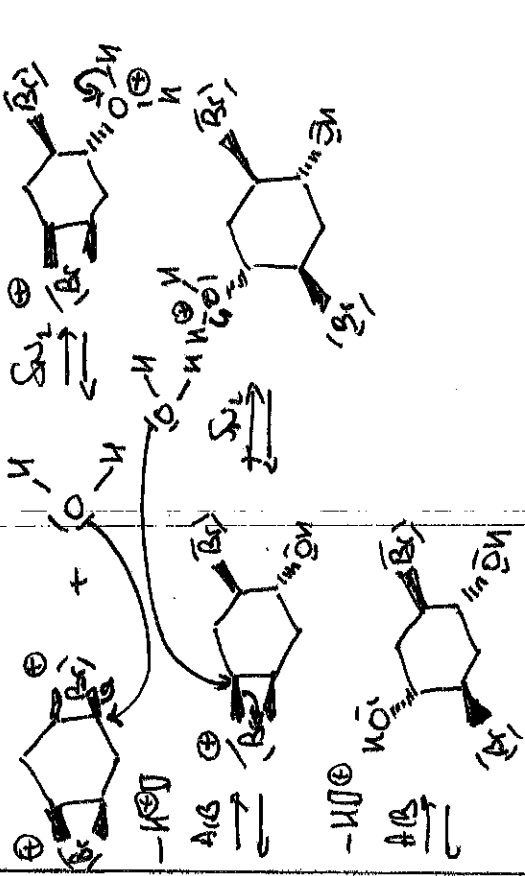
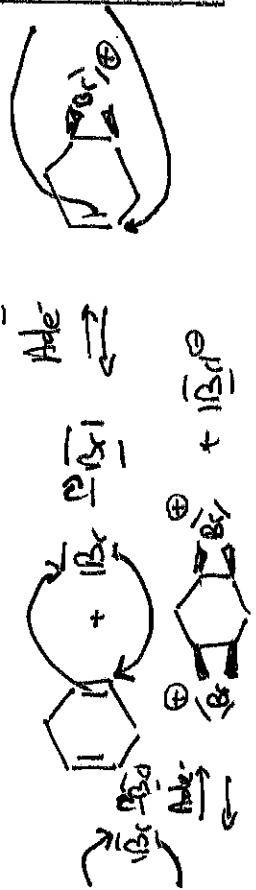


Seul 2 et 3 sont diastères.

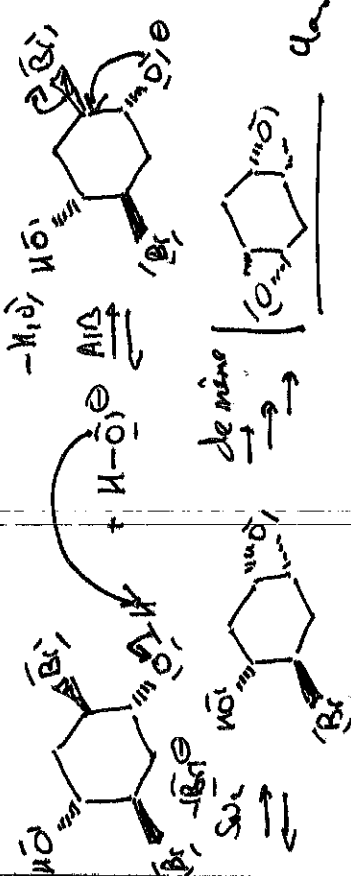
Q41. On veut former le composé suivant:



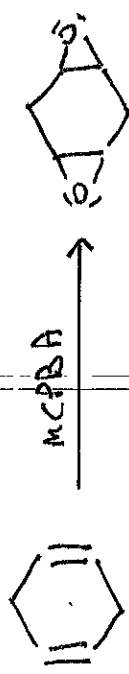
Proposition du mécanisme:  $\text{Br}^-$



Q42 Proposition de mécanisme



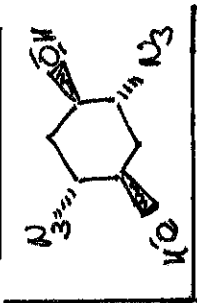
Q43 Proposition de condition réactionnel



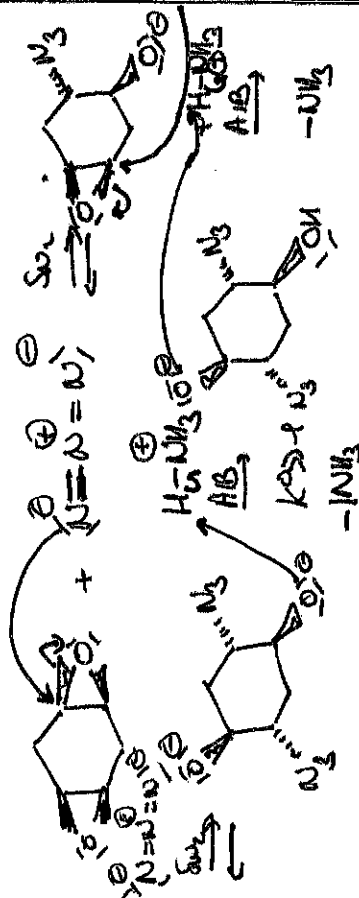
MCPBA: peroxyacide m-chloroperoxybenzoïque acide (agent d'oxydation)

1 3.2 Synthèse de I.

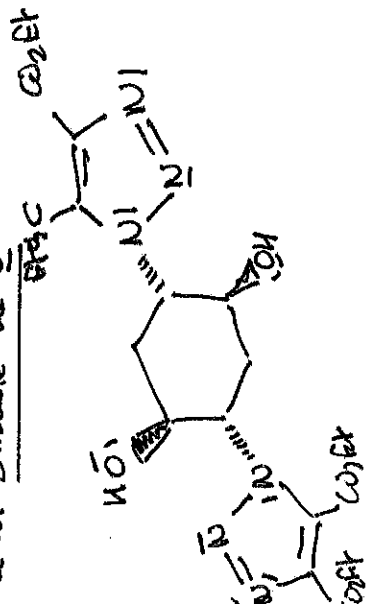
Q44. Structure de I.



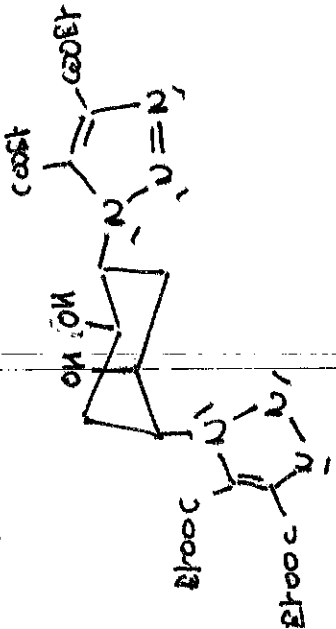
Q45. Proposition de mécanisme:



Q46. Structure de G.



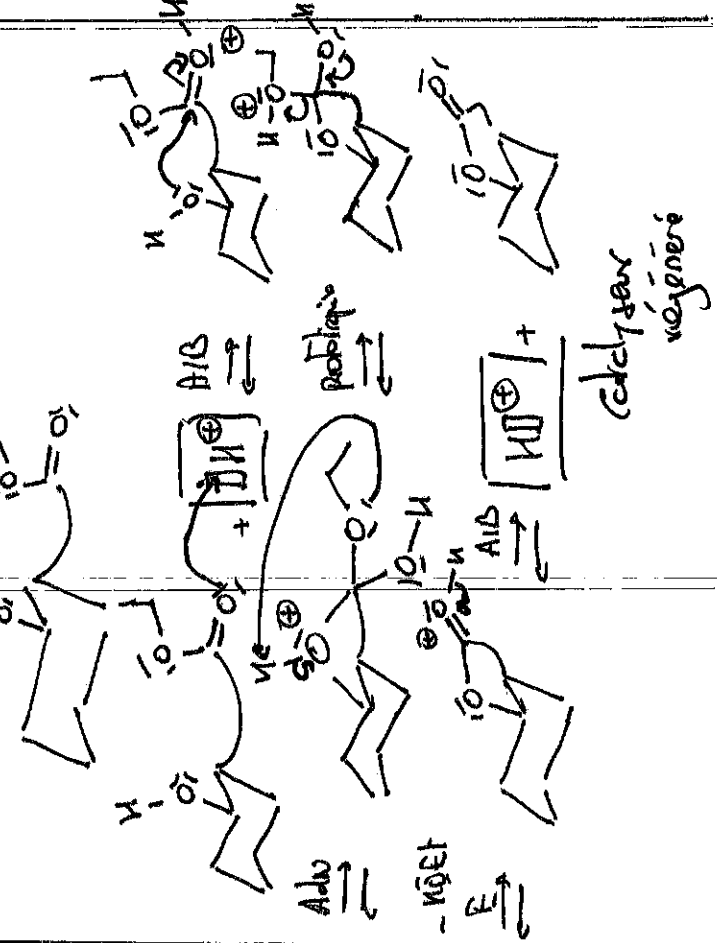
Q47. Représentation du conformère S, précurseur de F:



Les deux conformères chaises ont la même stabilité (bijection 1 OH ax + 1 OH éq et 1 diazo ax + 1 diazo éq)

Q48. Proposition de mécanisme:

On écrira le conformère Q47 comme suit:



1/2

1/4

1/2

1/5

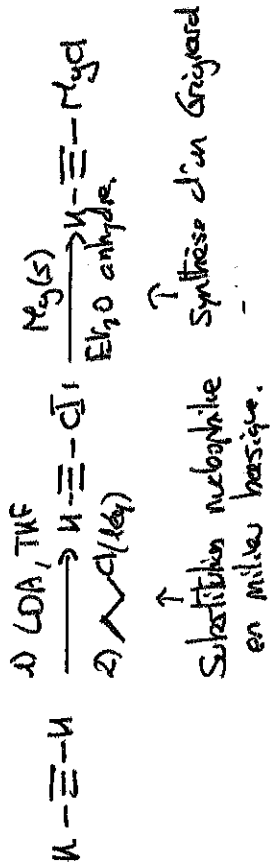
+ 3 strict  
+ 1 just

1/4

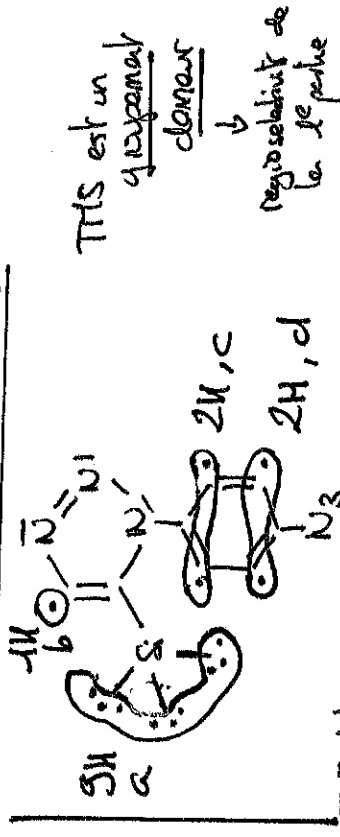
#### 4. Utilisation de diatrides:

##### 4.1. Synthèse de polymères par « chimie Click »

Q49. Proposition de voie de synthèse :



##### Q50. Proposition de structure 12



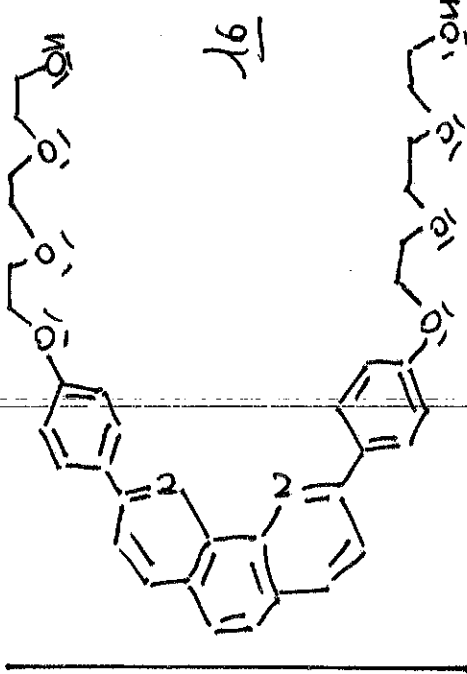
Attestation:

lettre	NH	multir	Σ	Justification
a	9	1,0	0.32	Voisin de Si
b	1	1,0	8.84	⊕ proche du Si donneur
c	2	3,6	7.34	⊕ éloigné du Si donneur.
d	2	3,6	7.35	

Q51. Le diatride peut conduire à la synthèse d'un polymère qu'en présence d'une ~~g~~ molécule bifonctionnelle.

##### 4.2. Synthèse d'un macrocycle par « chimie Click »

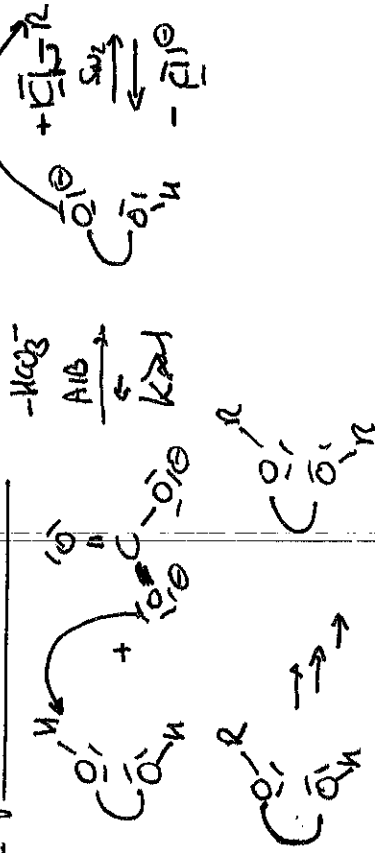
Q52. Proposition de structure :



On note :



Proposition de mécanisme



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

13

1/Signal

14

11

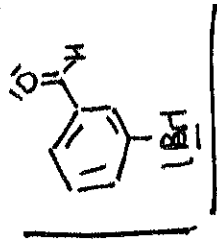
+ 13  
stock

+ 14 méca

17

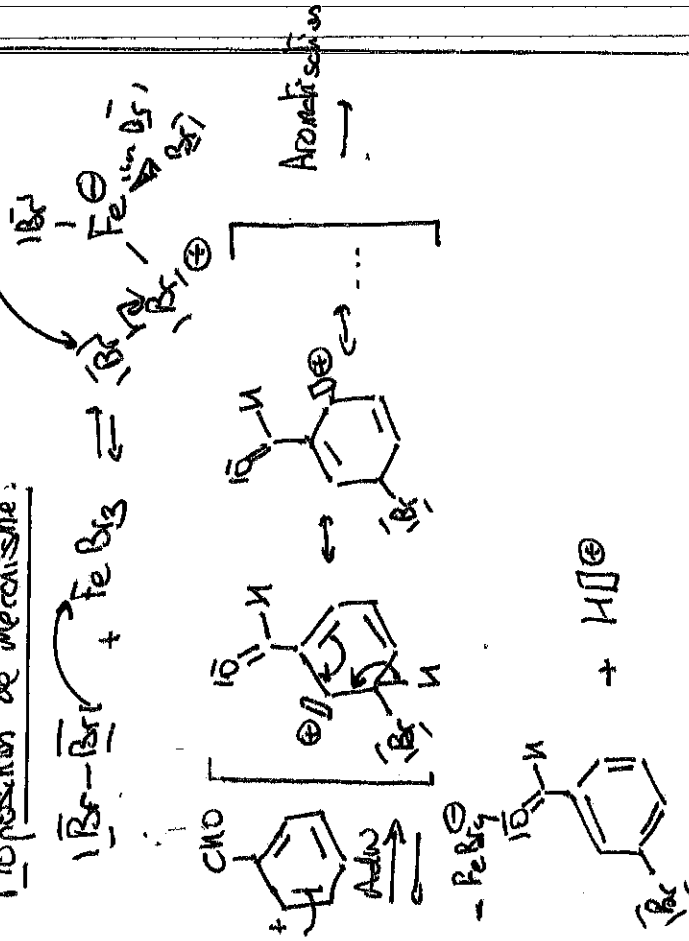
11

Q53. 1. Structure du produit:



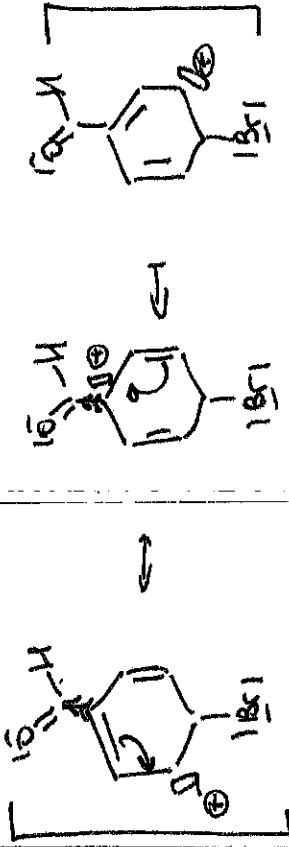
- CHO est un groupement  
note directeur.  
+ 2 Stark  
+ 4 méso

Proposition de mécanisme:



S3.2. On peut justifier la fonction majoritaire en comparant la stabilité relative de l'intermédiaire réactionnel produit par l'étape cinétiquement déterminante (celle où il y a perte de l'aromaticité).

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

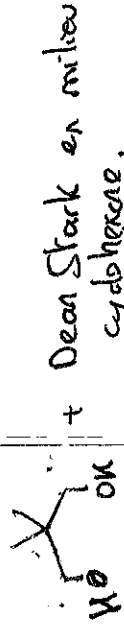


On aurait formé des intermédiaires carbocationiques dont la charge  $\oplus$  aurait été destabilisée par l'électroaffinité de  $R-CHO$ .

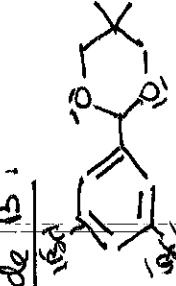
S3.3 On ne peut pas obtenir le produit dihalé car la fonction  $R-CHO$  a un effet fort de désactivation, lequel est amplifié par l'ajout du bromine. Le cycle phényle est donc trop fortement appauvri en électrons pour jouer le rôle de nucléophile.

Q54. On peut proposer:

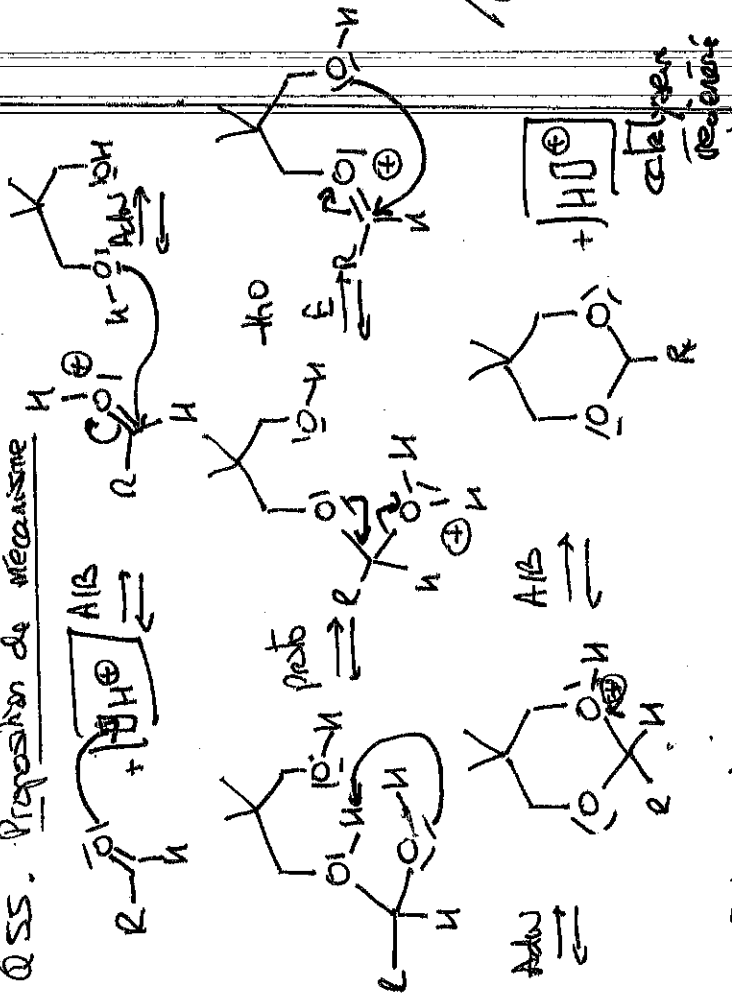
- Structure de A:



- Structure de B:



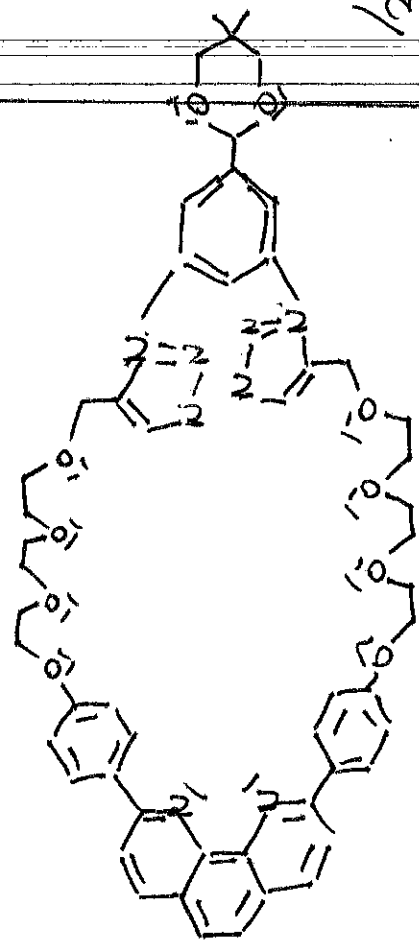
Q55. Proposition de mécanisme



1/6

Il s'agit d'une réaction d'acétalisation

Q56. Structure de 19.



1/3

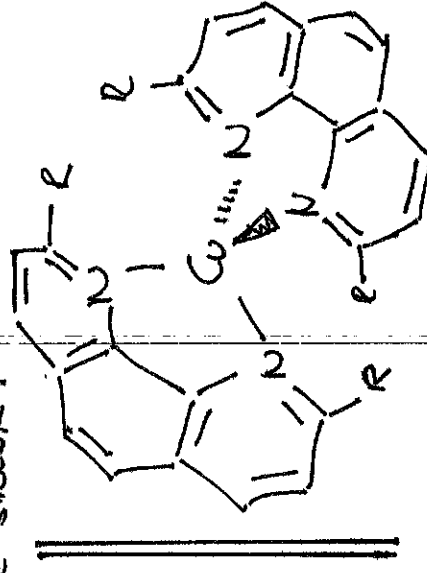
Q57. 13 dispose de 2 sites de coordination, il est dit bidentate

17 dispose de 12 sites de coordination au maximum, il est dit didécadentate

Q58. La formation de ce complexe est favorisée par des raisons entropiques. puisque l'on libère deux molécules monodentates par un ligand bidentate.

On parle de l'effet chélate

Q59. On forme un cuivre surmonat tétraédrique de structure :



Ce composé n'est pas chiral car les 4 substituents sont équivalents

+ 3 stéré  
+ 1 chiralité

1/4

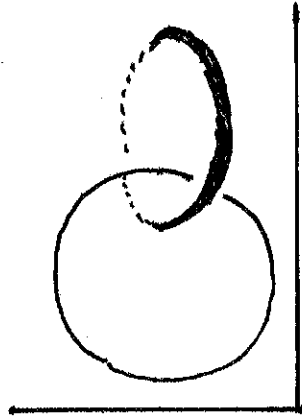


Q60. La dernière étape permet de caractériser l'aldéhyde issu de 18. On peut proposer tout métrage acide en milieu aqueux.

1/2

Q61. Proposition de structure schématisée de 22.

1/2



Structure type  
catenane