

Synthèse de cycles carbonés à 7 chaînons

1.1. Le pKa du diester est d'environ 13. Pour former l'anion de manière efficace, on peut utiliser de l'éthanolate de sodium. Cette base de pK environ 16 permet de ne pas détruire la fonction ester (hydrolyse basique par exemple si on utilise une solution aqueuse de soude pour déprotonner).

2. La réaction proposée est une substitution nucléophile dont le mécanisme peut être supposé de type S_N2 . Il s'agit donc d'une réaction élémentaire. Dans le cadre de la théorie d'Eyring (théorie du complexe activé), la constante de vitesse k d'une réaction élémentaire est liée à l'enthalpie libre standard d'activation : plus cette dernière est grande, plus la cinétique sera lente.

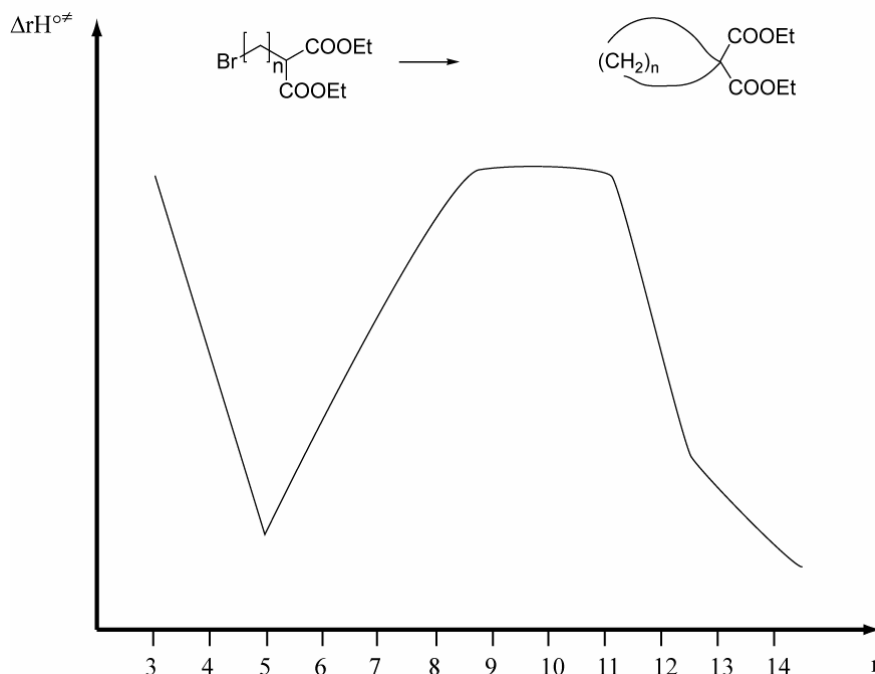
$$k = \alpha T \exp\left(\frac{-\Delta rG^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$$

α : constante de proportionnalité avec $\Delta rG^{\circ\ddagger} = \Delta rH^{\circ\ddagger} - T\Delta rS^{\circ\ddagger}$

Il s'agit donc d'analyser les variations de l'enthalpie standard d'activation et de l'entropie standard d'activation.

3. En ce qui concerne l'enthalpie standard d'activation, la liaison formée étant de même nature quel que soit n , le seul facteur qui puisse avoir une influence résulte des tensions de cycle.

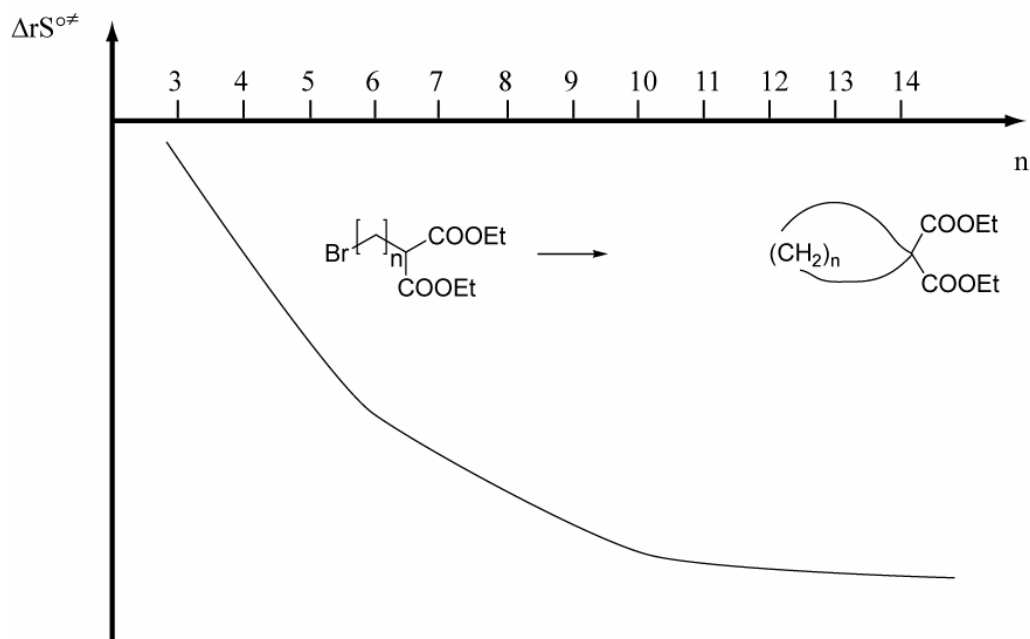
Les cycles à 3 ou 4 atomes, mais également les cycles moyens (7 à 11 atomes) subissent des contraintes assez importantes (tension de cycle ; conformations imposées faisant apparaître des liaisons éclipsées). Pour les grands cycles ($n > 11$), les tensions de cycle se relâchent : au fur et à mesure que le cycle grandit, les tensions de cycle diminuent. En supposant que ces contraintes existent dans l'état de transition qui précède le cycle (ce qui est vraisemblable si l'on admet un mécanisme S_N2), la formation de petits cycles sera défavorisée d'un point de vue enthalpique. On peut représenter l'enthalpie d'activation en fonction de n comme suit :



4. Pour ce qui est de l'entropie standard d'activation, les réactions de cyclisation, de par la diminution du nombre de conformations possibles qu'elles entraînent, vérifient toujours

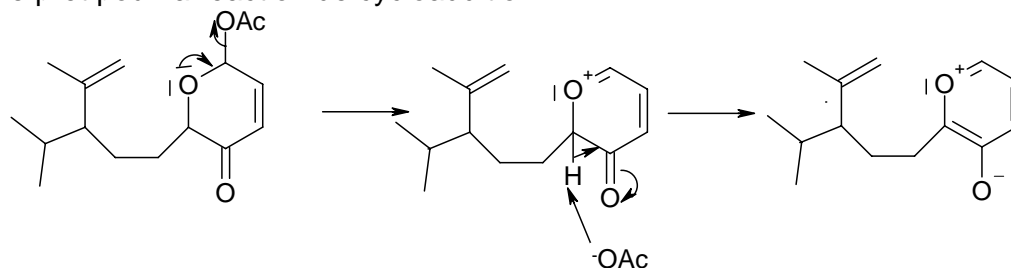
$\Delta rS^{\circ} \leq 0$ et $\Delta rS^{\circ\ddagger} \leq 0$. Cependant, si l'on considère la formation d'un cycle à 3 atomes, la diminution d'entropie sera relativement faible, les deux sites réactionnels étant proches l'un de l'autre. En revanche, lors de la formation d'un cycle à 10 atomes, parmi le nombre considérable de conformations que peut adopter la molécule acyclique de

départ, un très faible nombre d'entre elles sont favorables à la cyclisation : l'entropie standard d'activation diminue de façon monotone lorsque n augmente :

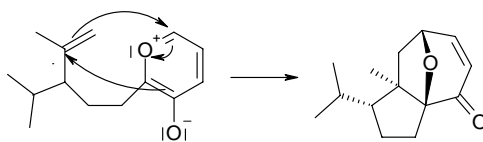


5. Pour conclure, les cycles courants, 5 ou 6 chaînons, seront les plus favorisés. Les petits cycles à 3 ou 4 atomes et les cycles moyens, à 7 ou 11 atomes, sont défavorisés par une enthalpie standard d'activation élevée due aux tensions existantes. Les grands cycles ($n > 12$) sont défavorisés par une entropie standard d'activation fortement négative.

II.
1. a. Le départ du groupe acétate, assisté par l'oxygène du cycle, conduit au composé dipolaire prêt pour la réaction de cycloaddition :



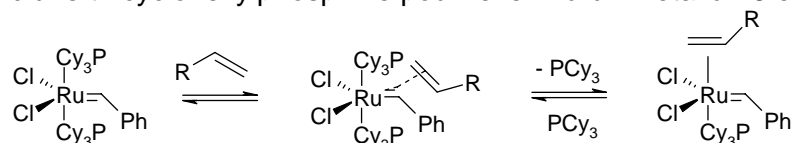
b. La cycloaddition suit donc le mécanisme suivant :

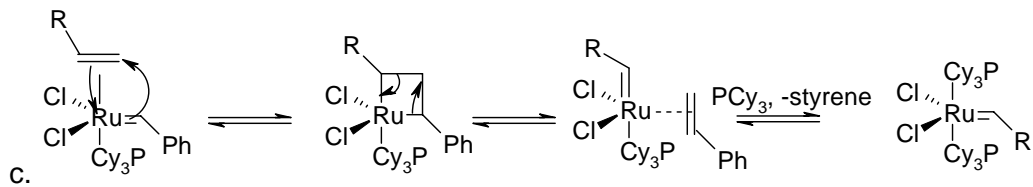


c. 6 électrons interviennent dans la réaction de cycloaddition. On observe donc bien une approche supra/supra.

2. a. Le ruthénium a 16 électrons autour de lui.

b. Le premier alcène se fixe au ruthénium qui a alors 18 électrons, ce qui entraîne le départ d'une tri cyclohexylphosphine pour revenir à un métal à 16 électrons.





d. L'éthylène est gazeux. Il n'y a donc pas de sous produits gênant pour la réaction (5% de styrène et 5% de catalyseur, purifiable par exemple par chromatographie).

