

## Synthèse de cycles carbonés à 7 chaînons

Nous allons nous intéresser à des molécules comportant un cycle carboné à 7 chaînons. Dans un premier temps, on se propose d'étudier les réactions de cyclisation de manière générale, et plus particulièrement les cycles dits moyens, 7-8 chaînons.

### I. La cyclisation

Nous allons étudier la faisabilité des réactions de cyclisation sur une réaction modèle. Prenons ainsi par exemple la synthèse malonique intramoléculaire suivante :



Cette réaction est effectuée pour différentes valeurs de  $n$ , on s'intéresse aux constantes de vitesse de ces différentes réactions de cyclisation. On mesure les constantes cinétiques relatives suivantes :

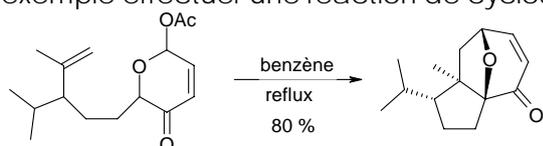
Taille du cycle	Constantes relatives
4	0.58
5	833
6	1
7	$8,7 \times 10^{-3}$
8	$1,5 \times 10^{-4}$
9	$1,7 \times 10^{-5}$
10	$1,4 \times 10^{-6}$
11	$2,9 \times 10^{-6}$
12	$4,0 \times 10^{-4}$
13	$7,4 \times 10^{-4}$
17	$2,9 \times 10^{-3}$
21	$4,3 \times 10^{-3}$

- Proposer, en le justifiant, une base pour déprotonner le diester.
- Rappeler la loi d'Eyring. On précisera les différents paramètres d'activation.
- De manière générale, donner, en le justifiant, le sens d'évolution de l'enthalpie standard d'activation pour cette réaction en fonction de  $n$ .
- Donner, en le justifiant, le sens d'évolution de l'entropie standard d'activation en fonction de  $n$ .
- Conclure quant à l'évolution des cinétiques de cyclisation.

### II. Synthèse de cycles à 7

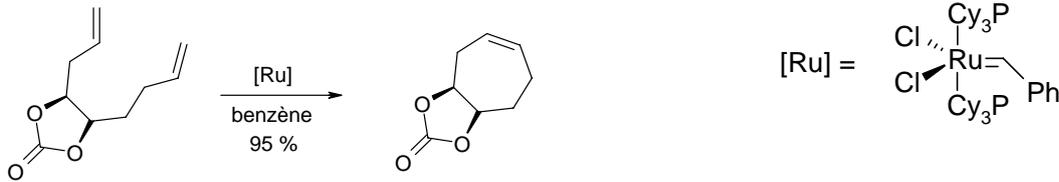
Nous allons étudier deux synthèses de cycle à 7 atomes.

La cycloaddition, souvent utilisée pour synthétiser des cycles à 6 membres (réaction de type Diels Alder) est également une réaction de choix pour la synthèse de cycles à 7. On peut par exemple effectuer une réaction de cycloaddition [4+2] comme le montre l'exemple suivant :



- Montrer que le départ d'un ion acétate conduit à un substrat dipolaire susceptible de donner lieu à une cycloaddition.
- Proposer un mécanisme pour cette réaction concertée. (la stéréochimie des centres asymétriques ne sera pas discutée).
- L'addition suit-elle une approche supra-supra ou supra-antara ?

2) La réaction de métathèse (prix Noble 2005) est très utilisée pour synthétiser des cycles tendus. Cette réaction peut s'effectuer à l'aide du catalyseur de Grubbs (carbène organométallique dont la formule est donnée ci-dessous :



On désire s'intéresser au mécanisme de cette réaction.

- Compter les électrons autour du ruthénium (pour rappel, la configuration électronique du ruthénium est  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^6$ ).
- Proposer un mécanisme pour expliquer la fixation du premier alcène.
- Proposer un mécanisme pour le premier cycle catalytique et montrer qu'il se forme du styrène dans le milieu.
- Au cours des cycles catalytiques suivants, il se forme de l'éthylène. Quel est l'avantage de ce sous-produit ?
- Proposer un mécanisme pour les cycles catalytiques ultérieurs.