

ETUDE THEORIQUE DES EFFETS DE SUBSTITUANTS DANS LES CYCLOADDITIONS DIPOLAIRES-1,3

G. LEROY* et M. SANA

Laboratoire de Chimie Quantique, Bâtiment Lavoisier. Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

(Received in France 23 June 1975; Received in the UK for publication 27 October 1975)

Abstract—A theoretical study of substituent effects on 1,3-dipolar cycloadditions has been carried out by the LCAO-SCF-MO method. The potential energy hypersurfaces for ten reactions and the electronic and energetic properties of the transition states have been investigated.

On admet, à l'heure actuelle, que les cycloadditions dipolaires 1,3 sont des réactions concertées entre un dipôle à quatre électrons π délocalisés sur trois centres et un dipolarophile à deux électrons π sur deux centres.¹ Dans un précédent travail nous avons déterminé théoriquement le chemin de la réaction d'addition du diazométhane sur l'éthylène.² Nous nous proposons ici d'étudier l'influence de substituants, portés par le dipôle ou le dipolarophile, sur les caractéristiques du chemin de réaction.

La réaction d'un diazoalcane sur un dérivé de l'éthylène peut conduire en principe à deux produits, à savoir des pyrazolines substituées en 3 ou en 4. La Fig. 1 illustre ces deux possibilités. Selon von Auwers,³ l'addition "normale" d'un diazoalcane sur une oléfine monoactivée est celle qui conduit à la pyrazoline substituée en position 3.

Lorsque le dipolarophile est une oléfine ou un dérivé acétylénique polysubstitué la règle de von Auwers n'est pas toujours respectée.⁴ On observe alors un mélange de produits correspondants aux deux types d'additions.

Par ailleurs, des études cinétiques ont montré que la présence d'un groupe électrocapteur sur le dipolarophile⁵ et (ou) donneur sur le dipôle⁶ abaisse la barrière d'activation. Dans le présent travail nous analyserons l'influence des substituants sur la vitesse de réaction et nous tenterons ainsi d'interpréter les effets d'orientation et d'activation. Les cycloadditions faisant l'objet de cette étude sont reprises sur la Fig. 2.

METHODES DE CALCUL

Les caractéristiques électroniques et énergétiques de chaun des supersystèmes étudiés ont été calculées par la méthode *ab initio* LCAO-SCF-MO de Roothaan. Les optimisations de géométrie ont été effectuées avec la base

STO-3G⁷ du groupe de Pople. Dans le cas des supersystèmes ne contenant pas d'atomes de chlore, les énergies de quelques points des hypersurfaces d'énergie potentielle, à savoir ceux qui correspondent aux réactifs isolés, aux états de transition et aux produits, ont été recalculées avec la base 7s-3p⁸ de Clementi. Tous les calculs ont été effectués grâce à une version modifiée du programme Gaussian-70⁹ qui permet de calculer des orbitales localisées par le procédé de Boys.¹⁰

Détail des calculs

Les paramètres géométriques des dipôles et des dipolarophiles choisis sont repris dans le Tableau 1. Nous avons adopté soit les valeurs expérimentales disponibles soit des valeurs "standards" obtenues dans des composés similaires. La géométrie retenue pour le cycle pyrazolinique est celle déterminée par Harris.¹¹ Nous détaillons ci-dessous les grandeurs obtenues pour chacun des supersystèmes étudiés. L'hypersurface d'énergie potentielle est calculée en fonction des paramètres géométriques repris sur la Fig. 3.

Nous avons vérifié que le mode d'approche des réactifs est identique à celui que nous avons déterminé pour la cycloaddition du diazométhane sur l'éthylène.² Le long du chemin de réaction les cinq atomes lourds qui formeront le cycle pyrazolinique restent dans un même plan et ce, tant dans l'addition normale que dans l'addition inverse.

Les populations de liaison fournies par l'analyse de Mulliken¹⁴ permettent de calculer les énergies des liaisons en chaque point du chemin de réaction grâce à la relation:

$$E_{AB} = a_{AB}P_{AB}^3 + b_{AB}P_{AB}^2 + c_{AB}P_{AB} \text{ (kcal/mole)}$$

où E_{AB} désigne l'énergie de la liaison AB, P_{AB} , la population correspondante et les constantes a_{AB} , b_{AB} , c_{AB}

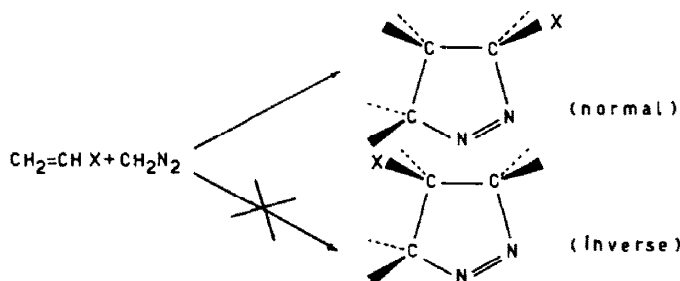


Fig. 1. Additions normale et inverse selon von Auwers.

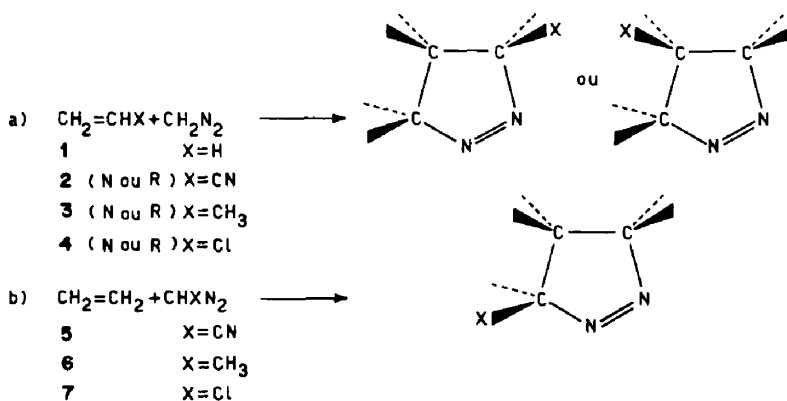


Fig. 2.

Tableau 1. Paramètres géométriques des réactifs

Composés	Distances (Å)	Angles (°)	Réf.
$\begin{array}{c} \text{H}^d \quad \text{f}^f \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{a} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{g} \end{array}$	$a = 1.42$ $b = 1.34$ $d = f = 1.09$ $g = 1.16$	$ab = 122.6$ $bf = 121.7$ $bd = 121.5$	11
$\begin{array}{c} \text{H}^d \quad \text{H}^f \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{a} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{f} \end{array}$	$a = 1.49$ $b = 1.35$ $d = f = 1.09$	$ab = 124.8$ $bf = 117.6$ $bd = 121.4$	11
CH ₃ : configuration tétraédrique			
$\begin{array}{c} \text{H}^d \quad \text{a} \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{b} \quad \text{f} \quad \text{H} \end{array}$	$a = 1.74$ $b = 1.33$ $d = f = 1.09$	$ab = 121.6$ $bf = 119.2$ $bd = 121.4$	11
$\begin{array}{c} \text{H}^f \quad \text{b} \quad \text{N} \quad \text{d} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{g} \quad \text{a} \quad \text{N} \end{array}$	$a = 1.43$ $b = 1.30$ $d = 1.14$ $f = 1.08$ $g = 1.16$	$ab = 118.3$ $bf = 117.3$	12
$\begin{array}{c} \text{H}^f \quad \text{b} \quad \text{N} \quad \text{d} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{a} \quad \text{H} \end{array}$	$a = 1.49$ $b = 1.30$ $d = 1.14$ $f = 1.08$	$ab = 120.9$ $bf = 113.9$	12
CH ₃ : configuration tétraédrique			
$\begin{array}{c} \text{H}^f \quad \text{b} \quad \text{N} \quad \text{d} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{a} \end{array}$	$a = 1.74$ $b = 1.30$ $d = 1.14$ $f = 1.08$	$ab = 119.0$ $bf = 121.0$	12

sont des coefficients semiempiriques obtenus grâce aux données du Tableau 2.

Pour des raisons d'homogénéité, nous avons adopté des valeurs d'énergies de liaison obtenues systématiquement par le schéma de Allen.¹⁵ Il ne faut donc pas s'étonner si certaines constantes proposées ici sont différentes de celles utilisées dans le précédent travail.² Ce nouveau choix n'a aucune incidence sur les conclusions déjà obtenues.

Les paramètres semi-empiriques relatifs à différents types de liaisons sont repris dans le Tableau 3.

Les énergies de liaison permettent de préciser l'asynchronisme d'une cycloaddition. Dans ce but, il est utile de définir le taux d'évolution d'une liaison en tout point du

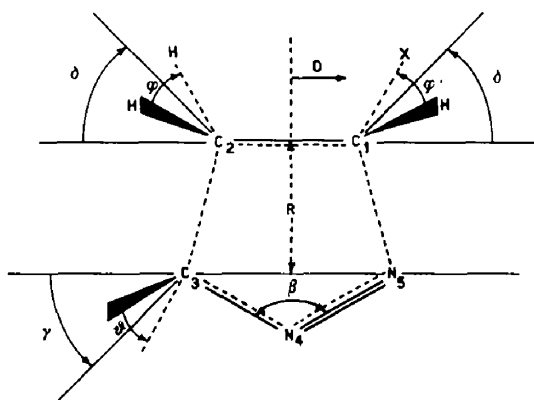


Fig. 3. Paramètres géométriques des supersystèmes.

Tableau 2. E_{AB} et P_{AB} pour les composés de référence

Liaison A-B	Composé	$R_{AB}(\text{Å})$	$P_{AB}(\text{STO-3G})$	$E_{AB}(\text{kcal/mole})$
C-C	CH ₃ -CH ₃	1.54	0.3587	79
C=C	CH ₂ =CH ₂	1.35	0.5993	140
C≡C	CH≡CH	1.20	0.8944	193
C-N	CH ₃ -NH ₂	1.47	0.3296	65
C=N	CH ₂ =NH	1.30	0.5171	122
C≡N	HC≡N	1.15	0.7376	204
N-N	NH ₂ -NH ₂	1.50	0.2709	38
N=N	NH=NH	1.23	0.4403	93
N≡N	N≡N	1.09	0.6336	226
C-O	CH ₃ -OH	1.43	0.2666	78
C=O	CH ₂ =O-CH ₂	1.30	0.3707	120
C=O	CH ₂ =O	1.21	0.4458	162
O-O	HO-OH	1.49	0.1655	34
O=O	O=O-O	1.28	0.1995	72
O=O	O=O	1.21	0.2495	119

Tableau 3. Constantes a, b et c pour différents types de liaison

Liaisons A-B	a_{AB}	b_{AB}	c_{AB}
C-C	-216.72	263.31	153.65
C-N	-55.30	253.43	119.70
N-N	920.45	-235.80	136.61
C-O	1279.20	-516.12	339.25
O-O	-26803.00	14355.00	-1436.30

chemin de réaction, par la relation:

$$T_{AB}(R) = 100 \frac{E_{AB}(R) - E_{AB}(\infty)}{E_{AB}(\text{Produit}) - E_{AB}(\infty)}$$

Le taux d'asynchronisme s'obtiendra en faisant la différence des taux d'évolution des deux liaisons en formation, dans le complexe activé:

$$A(AB/CD) = T_{AB}(R^*) - T_{CD}(R^*)$$

Enfin, le transfert de charge d'un réactif vers l'autre s'estime aisément par la relation:

$$t = \left| \sum_A q_A \right|$$

où la somme est étendue à tous les atomes du dipolarophile.

RESULTATS

Nous décrivons successivement les résultats obtenus pour les différentes cycloadditions envisagées dans ce travail.

Addition du diazométhane sur les dérivés substitués de l'éthylène

Nous ne revenons pas en détail sur la description des calculs effectués que l'on peut trouver dans un précédent article.² Nous rappelons cependant que, dans les optimisations de géométrie, la précision obtenue sur les distances est estimée à ± 0.03 Å et, sur les angles, à $\pm 5^\circ$. Il s'ensuit que les valeurs des paramètres géométriques de l'hypersurface, le long du chemin de réaction, ne diffèrent pas sensiblement des valeurs correspondantes calculées pour la réaction du diazométhane sur l'éthylène.

Hypersurface d'énergie potentielle et chemin de réaction. A titre d'exemple, nous donnons dans le Tableau 4 les paramètres de structure du supersystème "diazométhane-acrylonitrile" en trois points du chemin de réaction, à savoir les réactifs isolés, le complexe activé et la pyrazoline et ce, pour l'addition normale et pour l'addition inverse. Trois points particuliers sont à retenir de l'examen du Tableau 4; (a) à l'état de transition, il y a rejet des hydrogènes et du substituant de l'oléfine ($\delta = 10^\circ$). Le groupe CN est donc moins conjugué avec la liaison double que dans le dipolarophile isolé. Ceci se traduit par un allongement de la liaison entre le substituant et l'oléfine. (b) Dans la cycloaddition du

diazométhane sur l'éthylène, l'atome d'azote central du diazométhane restait sur la médiatrice de la liaison double du dipolarophile. Dans l'addition normale sur le cyanoéthylène, l'atome d'azote N-4 se déplace sur une parallèle à la médiatrice correspondant à une valeur négative du paramètre D. Par contre, la valeur de D est positive pour l'addition inverse. Les courbes reprises sur la Fig. 4 illustrent l'optimisation de ce paramètre pour les deux types d'approche. Le minimum de chaque courbe a été obtenu grâce à une fonction d'interpolation quadratique qui ne nous laisse aucun doute sur le signe de D. (c) Comme l'illustre la Fig. 5, l'énergie d'activation de l'addition inverse est plus élevée que celle de l'addition normale.

Le croisement des chemins de réaction vers 3 Å provient du fait qu'à grande distance c'est la disposition inverse des molécules qui est la plus stable car leurs moments dipolaires ont alors le même sens. Par contre, à

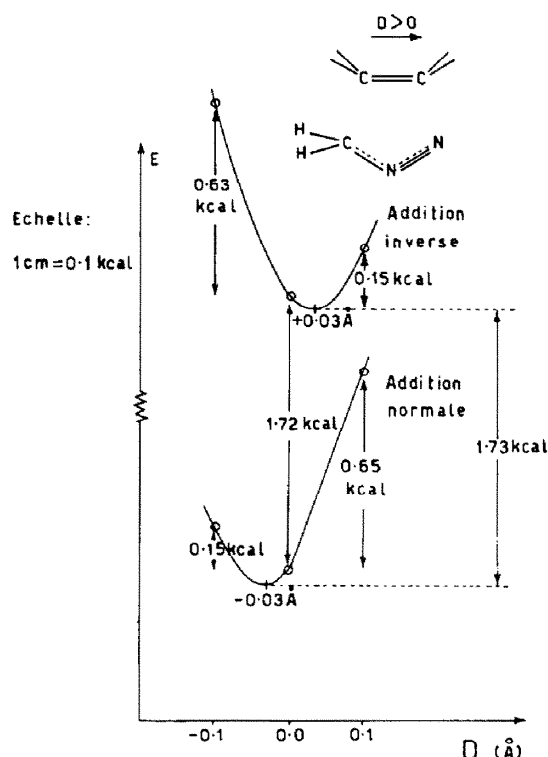


Fig. 4. Optimisation du paramètre D à l'état de transition.

Tableau 4. Paramètres géométriques de l'addition du diazométhane sur l'acrylonitrile

R ^a	β ^b	γ ^b	δ ^b	θ ^b	φ ^b	φ' ^b	C ₂ N ₄ ^a	N ₄ N ₅ ^a	C ₁ C ₂ ^a	CC(≡N) ^a	D ^c	E ^c (STO-3G)
(1) Addition normale												
∞	180	0	0	126	117	116	1.30	1.14	1.34	1.42	—	-313.539755
2.25*	150	10	10	120	114	113	1.30	1.14	1.34	1.45	-0.03	-313.509102
1.53*	112	54	54	109	109	109	1.48	1.24	1.53	1.46	—	-313.701259
(2) Addition inverse												
∞	180	0	0	126	117	116	1.30	1.14	1.34	1.42	—	-313.539755
2.25*	150	10	10	120	114	113	1.30	1.14	1.34	1.45	+0.03	-313.506454
1.53*	112	54	54	109	109	109	1.48	1.24	1.53	1.46	—	-313.703655

^aDistances en Å.

^bAngles en °.

^cEnergies en u.a. (1 u.a. = 627.32 kcal/mole).

*Complexe activé.

*Pyrazoline.

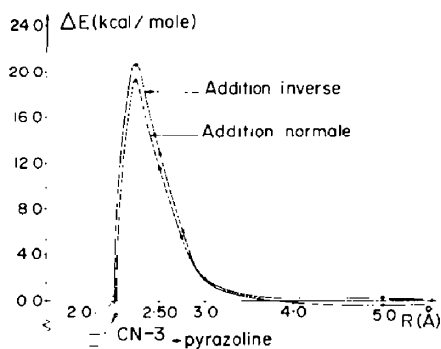


Fig. 5. Chemins de réaction de l'addition du diazométhane sur l'acrylonitrile.

courte distance, les forces provenant de la polarisation mutuelle des deux partenaires et les interactions stériques deviennent prépondérantes. L'addition normale est alors favorisée. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion des résultats. Le deuxième croisement vers 2 Å résulte simplement de la différence de stabilité des produits de réaction.

Ces résultats montrent que ce sont les interactions à courte distance (inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes concernés) qui sont responsables du chemin de réaction.

Lorsqu'on change le substituant sur l'oléfine, le seul paramètre géométrique qui se modifie appréciablement est le paramètre D. Le Tableau 5 réunit les valeurs de D dans les cycloadditions envisagées.

Comme nous l'explicitons ultérieurement les variations de D, d'une réaction à l'autre, se manifestent au niveau de l'asynchronisme. Les caractéristiques énergétiques des différentes cycloadditions, calculées en bases STO-3G et 7s-3p, sont données dans le Tableau 6. On notera que le groupe CN présente un caractère activant alors que le groupe méthyle et le chlore exercent un effet désactivant. De plus, c'est toujours l'addition normale qui possède l'énergie d'activation la plus basse.

Tableau 5. Paramètre D dans les cycloadditions étudiées

Dipolarophile	Type d'addition	Paramètre D (Å)
Ethylène	—	0.00
Acrylonitrile	Normale	-0.03
	Inverse	+0.03
Propène	Normale	+0.03
	Inverse	-0.03
Chlorure de vinyle	Normale	+0.04
	Inverse	-0.05

Tableau 6. Caractéristiques énergétiques des cycloadditions

Dipolarophile	Type d'addition	ΔE (kcal/mole)		ΔE* (kcal/mole)	
		STO-3G	7s-3p	STO-3G	7s-3p
Ethylène	—	-111.6	-74.4	21.2	19.4
Acrylonitrile	Normale	-101.3	-69.3	19.2	16.9
	Inverse	-102.8	-71.5	20.9	18.1
Propène	Normale	-110.3	-77.3	24.0	22.4
	Inverse	-109.8	-77.8	29.1	24.3
Chlorure de vinyle	Normale	-106.4	—	21.8	—
	Inverse	-105.6	—	24.3	—

Analyse de population. Nous réunissons, dans le Tableau 7, les populations de liaison et les énergies correspondantes, dans l'état de transition des différents supersystèmes envisagés dans cette section. Ces données permettent de calculer les taux d'évolution des liaisons et, par-là, de préciser l'asynchronisme de chaque réaction. Ce résultat est également repris dans le Tableau 7 et mis en parallèle avec le signe du paramètre D. Les transferts de charge calculés à l'état de transition sont repris dans le Tableau 8.

On constate que le transfert est loin d'être négligeable et s'effectue toujours du dipôle vers le dipolarophile. Il est renforcé par la présence d'un groupe électrocapteur sur l'oléfine et diminué par la présence d'un groupe électrodonneur. Dans le cas du chlore, c'est l'effet inductif qui l'emporte ici sur l'effet mésomère. Notons encore que le transfert de charge est pratiquement indépendant du type d'addition, pour une réaction donnée.

Les orbitales localisées dans les complexes activés. La technique de localisation de Boys permet de préciser les positions des centroïdes de charge associés aux différentes liaisons d'un supersystème. A titre d'exemple, nous reprenons sur la Fig. 6 les résultats obtenus dans le cas de la réaction du diazométhane sur l'acrylonitrile. Nous ne considérons que deux points des chemins de réaction, à savoir le complexe activé et l'état dans lequel les liaisons entre les partenaires viennent de se former. Une description plus complète de l'évolution des centroïdes le long d'un chemin de réaction est donnée dans notre précédent travail.²

Nous explicitons ci-dessous les symboles utilisés sur la Fig. 6. FF désigne les centroïdes; +, - et * indique si l'atome ou le centroïde correspondant est situé au-dessus, en dessous ou dans le plan de la figure; enfin le symbole = est utilisé lorsque plusieurs atomes ou centroïdes sont superposés.

Comme nous l'avions déjà noté précédemment,² on constate que, dans l'état de transition, les liaisons entre les partenaires ne sont pas encore formées bien qu'il y ait déjà une certaine réorganisation des centroïdes. Par contre, dès que le complexe activé est dépassé, toutes les liaisons sont profondément modifiées. Elles deviennent identiques, en nombre et en nature, à celles de la pyrazoline.

Dans l'addition normale, on observe le même sens de formation des liaisons que dans la réaction du diazométhane avec l'éthylène. Dans l'addition inverse, par contre, le groupe CN induit un mouvement électronique en sens opposé. Les électrons de la nouvelle liaison C-C proviennent ainsi de la liaison π du dipolarophile et ceux de la nouvelle liaison C-N proviennent de la liaison π du groupe $N=N$. Quant à la

Tableau 7. P_{AB} et E_{AB} à l'état de transition et asynchronisme de la réaction

Dipolarophile	Type d'addition	Liaison	P_{AB}	E_{AB} (kcal/mole)	A	D
Éthylène ²	—	C ₁ -C ₂	0.5850	136.6	1.1	0
		C ₂ -C ₃	0.0365	6.0		
		C ₃ -N ₄	0.4376	96.3		
		N ₄ -N ₅	0.5506	157.4		
		N ₅ -C ₁	0.0273	3.5		
Acrylonitrile	Normale	C ₁ -C ₂	0.5768	134.6	3.2	—
		C ₂ -C ₃	0.0413	6.8		
		C ₃ -N ₄	0.4333	94.9		
		N ₄ -N ₅	0.5552	160.7		
		N ₅ -C ₁	0.0242	3.0		
	Inverse	C ₁ -C ₂	0.5776	134.8	0.1	+
		C ₂ -C ₃	0.0335	5.4		
		C ₃ -N ₄	0.4378	96.3		
		N ₄ -N ₅	0.5500	156.7		
		N ₅ -C ₁	0.0306	3.9		
Propène	Normale	C ₁ -C ₂	0.5804	135.5	1.1	+
		C ₂ -C ₃	0.0358	5.8		
		C ₃ -N ₄	0.4383	96.5		
		N ₄ -N ₅	0.5491	156.3		
		N ₅ -C ₁	0.0280	3.5		
	Inverse	C ₁ -C ₂	0.5809	135.6	2.0	—
		C ₂ -C ₃	0.0362	6.2		
		C ₃ -N ₄	0.4372	96.1		
		N ₄ -N ₅	0.5502	157.1		
		N ₅ -C ₁	0.0259	3.3		
Chlorure de vinyle	Normale	C ₁ -C ₂	0.5887	137.5	1.6	+
		C ₂ -C ₃	0.0357	5.8		
		C ₃ -N ₄	0.4364	95.9		
		N ₄ -N ₅	0.5522	159.1		
		N ₅ -C ₁	0.0357	3.2		
	Inverse	C ₁ -C ₂	0.5900	137.8	1.7	—
		C ₂ -C ₃	0.0361	5.9		
		C ₃ -N ₄	0.4371	96.1		
		N ₄ -N ₅	0.5503	158.5		
		N ₅ -C ₁	0.0361	3.3		

Tableau 8. Ttransfert de charge à l'état de transition

Dipolarophile	Type d'addition	Transfert de charge (t)
Éthylène ²	—	0.060
Acrylonitrile	Normale	0.098
	Inverse	0.097
Propène	Normale	0.055
	Inverse	0.057
Chlorure de vinyle	Normale	0.081
	Inverse	0.080

paire libre de l'azote 4, elle provient cette fois des électrons de la liaison C=N du dipôle. On peut décrire qualitativement les résultats précédents au moyen des formules de résonance reprises sur la Fig. 7.

Dans les réactions du diazométhane avec le propène et avec le chlorure de vinyle, les résultats obtenus par le procédé de localisation de Boys permettent de constater que le groupe méthyle et l'atome de chlore ne modifient pas le sens de formation des liaisons observé dans l'addition du diazométhane sur l'éthylène et ce, tant dans la réaction normale que dans la réaction inverse. En particulier, le centroïde de la paire libre qui se développe sur l'atome d'azote se trouve toujours au-dessus de la liaison N₄-N₅.

Addition de dérivés substitués du diazométhane sur l'éthylène

Il est intéressant d'analyser l'influence de substituants portés par le diazométhane sur la réactivité de ce composé, dans les cycloadditions. Nous avons étudié les réactions du diazoéthane, du cyanodiazométhane et du chlorodiazométhane sur l'éthylène. Nous présenterons simultanément les différents résultats obtenus pour ces trois cycloadditions. Les caractéristiques des chemins de réaction sont réunies dans le Tableau 9.

On constate que les substituants électrocapteurs (effets -I, -M) désactivent le diazométhane alors que les groupes électrodonneurs (effets +I, +M) l'activent. En base STO-3G, l'influence du chlore (effet -I, +M) est identique à celle du méthyle. Les populations de liaison et les énergies correspondantes dans les trois supersystèmes sont données dans le Tableau 10. Les asynchronismes calculés valent: $A(CC/CN) = 1.0$, dans le cas du cyanodiazométhane; $A(CC/CN) = 1.8$, pour le diazoéthane et enfin; et $A(CC/CN) = 1.5$, dans le cas du chlorodiazométhane.

Le transfert de charge vers l'oléfine vaut 0.035 dans le cas du cyanodiazométhane, 0.067 pour le diazoéthane et 0.043, dans le cas du chlorodiazométhane. C'est visiblement l'effet inductif du substituant qui détermine l'importance de ce transfert.

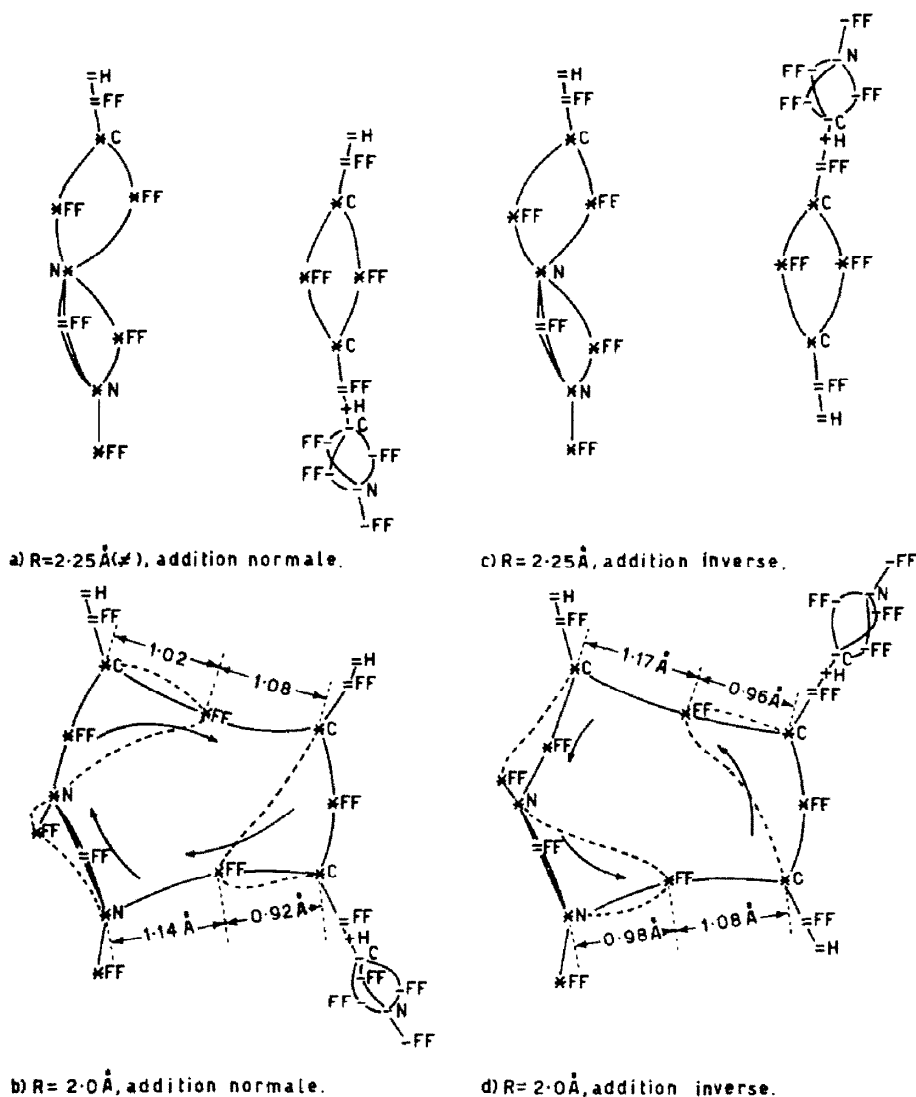


Fig. 6. Evolutions des centres de charge le long des chemins de réaction.

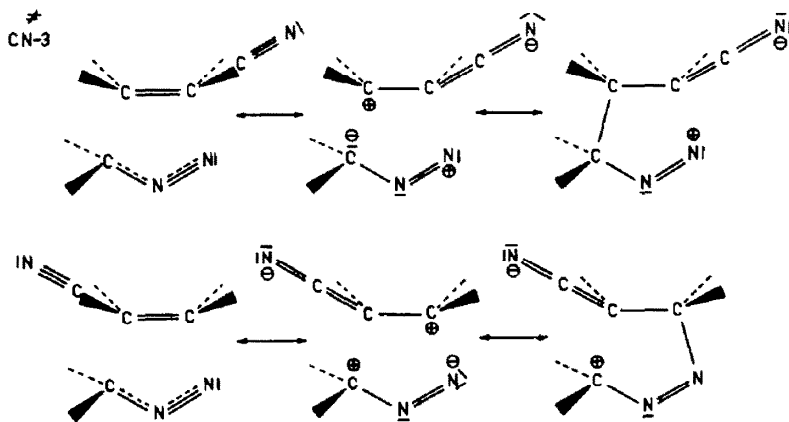


Fig. 7. Formules de résonance pour les complexes activés.

Enfin, quelle que soit la nature du substituant sur le diazométhane, le sens de formation des liaisons reste le même que celui observé avec le diazométhane lui-même.

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Nous analysons les principales grandeurs calculées dans ce travail en vue de dégager les renseignements

Tableau 9. Caractéristiques énergétiques du chemin de réaction

	E_{3G}^a	$\Delta E_{3G}^{7s-3p,b}$	$\Delta E_{7s-3p}^{7s-3p,b}$	$\Delta E_{3G}^{7s-3p,b}$	$\Delta E_{7s-3p}^{7s-3p,b}$
(1) Addition du cyanodiazométhane sur l'éthylène					
R = ∞	-313.542591				
R = 2.25 Å	-313.503263	24.7	21.5	-101.0	-66.7
CN-3 pyrazoline	-313.703655				
(2) Addition du diazoéthane sur l'éthylène					
R = ∞	-261.570193				
R = 2.25 Å	-261.536427	21.1	17.6	-108.5	-78.4
CH ₃ -3 pyrazoline	-261.743140				
(3) Addition du chlorodiazométhane sur l'éthylène					
R = ∞	-676.981132				
R = 2.25 Å	-676.947418	21.1	—	-111.4	—
Cl-3 pyrazoline	-677.158707				

^aEnergies en u.a.^bEnergies en kcal/mole.

Tableau 10. Populations de liaison et énergies correspondantes

	Liaison	(1)		(2)		(3)		(3)		Pyrazoline
		R = ∞	R = 2.25 Å	R = ∞	R = 2.25 Å	R = ∞	R = 2.25 Å	R = ∞	R = 2.25 Å	
Populations	C ₁ -C ₂	0.5990	0.5857	0.3565	0.5990	0.5849	0.3566	0.5990	0.5853	0.3568
	C ₂ -C ₃	0.0000	0.0310	0.3534	0.0000	0.0384	0.3588	0.0000	0.0349	0.3575
	C ₃ -N ₄	0.4458	0.4301	0.2889	0.4617	0.4369	0.2866	0.4633	0.4383	0.2912
	N ₄ -N ₅	0.5580	0.5619	0.4319	0.5345	0.5463	0.4299	0.5390	0.5489	0.4302
	N ₅ -C ₁	0.0000	0.0248	0.2972	0.0000	0.0276	0.2963	0.0000	0.0257	0.2963
Energies (kcal/mole)	C ₁ -C ₂	138.9	136.8	78.4	138.9	136.6	79.0	138.9	136.7	78.5
	C ₂ -C ₃	0.0	5.0	77.6	0.0	6.3	78.4	0.0	5.7	78.7
	C ₃ -N ₄	98.8	94.0	54.4	103.8	96.1	56.3	104.4	96.5	55.0
	N ₄ -N ₅	162.7	165.6	89.2	146.2	154.3	88.3	149.3	156.2	88.4
	N ₅ -C ₁	0.0	3.1	56.5	0.0	3.5	56.3	0.0	3.2	56.3

(1) Addition du cyanodiazométhane sur l'éthylène.

(2) Addition du diazoéthane sur l'éthylène.

(3) Addition du chlorodiazométhane sur l'éthylène.

qu'elles apportent sur la réactivité des diazolalcanes et des oléfines ainsi que sur le mécanisme et la stéréochimie des cycloadditions dipolaires-1,3 correspondantes.

Le lieu des minimums dans l'hypersurface d'énergie potentielle définit le chemin de réaction et, par-là, les paramètres énergétiques et structuraux de l'addition envisagée. Comme la structure électronique du supersystème est peu modifiée lors du passage des réactifs au complexe activé, on peut s'attendre à des valeurs assez satisfaisantes d'énergies d'activation. C'est bien ce que l'on constate dans le cas de l'addition du diazométhane sur l'éthylène. La valeur obtenue par Huisgen¹⁶ (14.9 kcal/mole) est du même ordre de grandeur que le résultat obtenu en base 7s-3p (19.4 kcal/mole). L'emploi de bases plus étendues (bases doubles avec fonctions de polarisation, par exemple) ainsi que l'interaction de configuration conduiraient certainement à un accord plus quantitatif entre résultats théoriques et expérimentaux. Malheureusement, la taille des systèmes étudiés exclut actuellement le recours à ces techniques. Nous pensons cependant que la base minimale que nous avons utilisée convient bien pour les optimisations de géométrie et que nous obtenons dès lors une représentation correcte du complexe activé.

Les chaleurs de réaction théoriques sont généralement très surestimées. Les erreurs commises dans le calcul de cette grandeur proviennent de l'absence des effets de corrélation dans le modèle de Hartree-Fock. En effet, la configuration électronique de la supermolécule est trop

profondément modifiée lors de la transformation des réactifs en produits pour que les erreurs de corrélation se compensent. De plus, les chaleurs de réaction théoriques ne sont généralement pas comparables aux valeurs expérimentales correspondantes sans effectuer les corrections de température et du point zéro de l'énergie (ZPE). Le plus souvent, ces corrections sont impossibles à faire car on ignore les fréquences des modes normaux de vibration des espèces intervenant dans la réaction.

On peut cependant obtenir des valeurs plus réalistes de chaleurs de réaction standards (ΔH_{298}^{STD}) en utilisant la technique de Allen¹⁵ pour calculer les chaleurs de formation des réactifs et des produits. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 11.

Tableau 11. Chaleurs de réaction standards (kcal/mole)

Réaction (voir Fig. 2)	ΔH_{298}^{STD}
1 ³	-27.0
2 N	-18.5
3 R	-20.2
3 N	-20.8
3 R	-19.7
4 N	-16.3
4 R	-24.4
5	-25.4
6	-16.6
7	-8.5

A notre connaissance les chaleurs de réaction standards des cycloadditions que nous avons envisagées n'ont pas été déterminées expérimentalement.

En première approximation, la géométrie du complexe activé est qualitativement la même dans toutes les réactions étudiées dans ce travail. Les optimisations de géométrie ont en effet montré que les atomes lourds impliqués dans la formation du cycle à cinq pièces sont dans un même plan. Les paramètres géométriques adoptés par le complexe activé dans sa configuration d'équilibre résultent d'une compétition entre interactions répulsives et attractives qu'il est très difficile d'analyser.

En particulier, le signe de D doit sans doute s'interpréter à la fois en termes stériques et électroniques.

La formation des liaisons peut être suivie grâce aux déplacements des centroïdes de charge (et parfois grâce au potentiel électrostatique²). *A priori*, on peut s'attendre à un mouvement des électrons dans le sens "horlogique" ou "antihorlogique". Dans la réaction de référence (diazométhane + éthylène) c'est le sens "horlogique" qui est mis en évidence. Nous le considérons comme le sens naturel de formation des liaisons, dans la discussion sur les effets de substituants. Dans l'addition normale du diazométhane sur l'acrylonitrile, le groupe CN a un effet activant car il favorise la migration électronique dans le sens "horlogique". Il en résulte une accumulation d'électrons entre les atomes C_2 et C_3 induisant un déplacement latéral du dipôle (paramètre D négatif) et un asynchronisme plus marqué dans la formation des liaisons ($A = 3.2$). Dans l'addition inverse, le groupe CN induit un mouvement électronique dans le sens "antihorlogique" qui conduit à une accumulation d'électrons entre les atomes C_1 et N_3 . Il s'ensuit un déplacement latéral du diazométhane correspondant à une valeur positive du paramètre D et l'asynchronisme s'annule pratiquement ($A = 0.1$). Le caractère activant du groupe CN n'est plus aussi important dans l'addition inverse comme le confirment les énergies d'activation calculées. C'est donc l'existence d'un sens "naturel" de formation des liaisons qui permet de comprendre l'effet activant d'un groupe électrocapteur sur l'oléfine et la stéréochimie de la cycloaddition correspondante. Le signe du paramètre D et l'asynchronisme dans la formation des liaisons sont des manifestations géométriques d'un effet essentiellement électronique.

Au sens strict, la règle de von Auwers qui concerne les oléfines activées par un groupe CO_2CH_3 peut s'énoncer comme suit: dans les cycloadditions du diazométhane sur une oléfine activée, le sens "normal" de l'addition est celui dans lequel l'atome d'azote terminal du dipôle se fixe sur l'atome de carbone du dipolarophile qui porte le groupe activant. Dans cette optique, on peut prétendre que nos résultats interprètent la règle de von Auwers et justifient sa généralisation à tous les groupes électrocapteurs, faite par les expérimentateurs.

L'effet désactivant d'un groupe électrodonneur sur l'oléfine peut également se comprendre en termes électroniques. Dans l'addition normale, le substituant donneur freine le mouvement électronique "naturel" et, dès lors empêche l'accumulation d'électrons entre les atomes C_2 et C_3 (P_{C-C_3} diminue). Il s'ensuit un déplacement latéral du dipôle ($D > 0$) et un asynchronisme faible ($A = 1.1$).

Dans l'addition inverse, l'effet donneur du substituant s'exerce dans le voisinage immédiat de la liaison C_2-C_3 en formation créant un potentiel négatif qui s'oppose à la migration des liaisons dans le sens horlogique. Une

conséquence directe de cet effet est une augmentation de la population de la liaison C_2-C_3 et un asynchronisme plus marqué.

A nouveau, la stéréochimie des cycloadditions du diazométhane sur les oléfines désactivées par un groupe donneur semble surtout régie par des facteurs électroniques. Ici, les déplacements latéraux du dipôle renforcent légèrement la tension stérique, en particulier dans l'addition inverse. Notons encore que l'augmentation de la réactivité du dipôle par les groupes électrodonneurs s'interprètent également par l'accélération ou le freinage des déplacements électroniques dans le sens horlogique. L'effet des substituants sur la réactivité de l'éthylène est illustré par la Fig. 8 où l'on a porté en graphique la différence ($\Delta E_H^* - \Delta E_X^*$) pour les additions normales, en fonction des σ (para) de Hammett.

L'effet activant du groupe CN ainsi que l'effet désactivant des groupes Cl et CH_3 apparaissent clairement sur ce graphique.

On observe toujours un léger transfert d'électrons du dipôle vers le dipolarophile. Ce transfert présente sa valeur la plus grande à l'état de transition. Il est aussi le plus important lorsque l'oléfine porte un groupe électrocapteur ou le diazométhane un substituant électrodonneur. Il est intéressant de constater que le transfert de charge est d'autant plus grand que l'énergie d'activation est faible. La Fig. 9 illustre cette corrélation.

Nous résumons dans le Tableau 12 les conclusions essentielles de ce travail. Elles sont généralement en accord avec celles d'autres travaux théoriques décrits dans la littérature.

Ainsi, Sustmann¹⁷ et Houk^{18,19} ont utilisé le formalisme de Dewar²⁰ basé sur la méthode des perturbations pour étudier les cycloadditions dipolaires-1,3. Ils trouvent notamment qu'un substituant électrocapteur sur l'oléfine devrait favoriser la réaction. D'autres auteurs^{21,22} ont utilisé la même méthode pour prévoir le sens de la cycloaddition. Les résultats obtenus sont tributaires du choix du paramètre β_{π} , qui intervient dans l'expression de l'énergie de perturbation. Les méthodes simples inspirées du formalisme de Dewar n'apportent aucun renseignement sur la structure du complexe activé et sur les paramètres d'activation. Elles ne s'appliquent qu'à des distances suffisamment grandes pour que l'interaction reste faible. Au total, elles ne précisent pas le mécanisme de la réaction. Seule l'approche par la supermolécule que nous avons adoptée permet d'obtenir des informations quantitatives détaillées sur un chemin de réaction. La difficulté majeure qui limite son application dans le cas

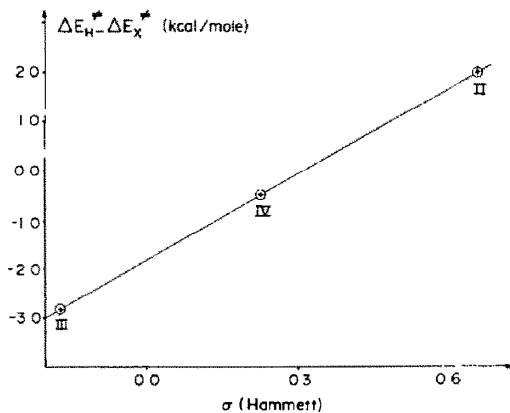


Fig. 8. Corrélation de Hammett pour les additions "normales".

Tableau 12. Influence des substituants sur les cycloadditions dipolaires-1,3

Réactif	Type de substituant	Réactivité	Orientation	Mouvement électronique	Transfert de charge
CH ₂ =CHX	-I, -M	augmente	"normale"	"horlogique"	augmente
	-I, +M	peu modifiée	"normale"	"horlogique"	augmente
	+I, +M	diminue	"normale"	"horlogique"	diminue
CHX-N ₂	-I, +M	diminue	—	"horlogique"	diminue
	-I, +M	peu modifiée	—	"horlogique"	diminue
	+I, +M	augmente	—	"horlogique"	augmente

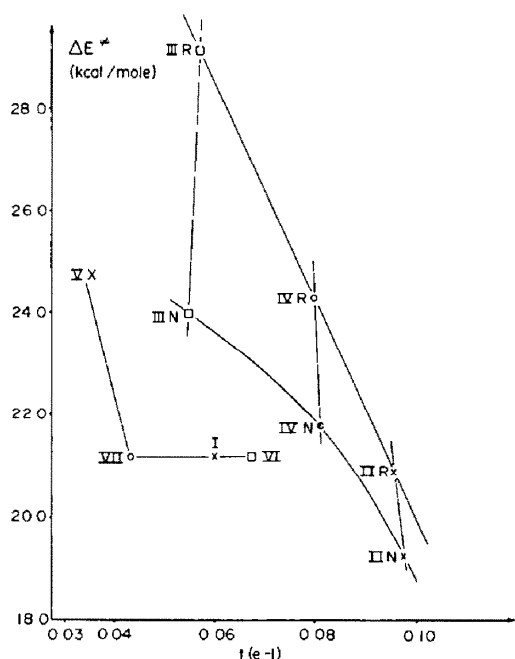


Fig. 9. Corrélation entre l'énergie d'activation et le transfert de charge.

des cycloadditions dipolaires-1,3 est la taille du supersystème. C'est ce qui explique sans doute que peu de calculs ont été effectués dans cette optique.

On peut cependant citer l'étude de Fukui *et al.*²³ effectuée dans l'approximation des molécules isolées. Ces auteurs trouvent qu'à une distance de 2,7 Å, la liaison CC se forme préférentiellement à la liaison CN. Le diazométhane reste linéaire dans le complexe activé. Dans ces conditions, l'angle formé par la normale à la liaison C₁-C₂ et l'axe d'ordre 2 du diazométhane vaut 95° et le transfert de charge vers le dipolarophile est de 0,17 électrons.

Nous nous proposons de poursuivre notre étude

théorique des cycloadditions dipolaires-1,3 en considérant d'autres dipôles que le diazométhane, tels l'ozone et l'ylure de carbonyle.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 633 (1963).
- ²G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* **31**, 2091 (1975).
- ³K. von Auwers et F. König, *Ann.* **496**, 27 (1932).
- ⁴N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau et J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2817 (1972); R. Helder, T. Doornbos, J. Strating et B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **29**, 1375 (1973); W. E. Parham, F. D. Blake et D. R. Theissen, *J. Org. Chem.* **27**, 2415 (1962); I. A. D'Yakonov et Z. H. Obsheh, *Khim.* **17**, 67 (1947); *Chem. Abstr.* **42**, 902 (1948).
- ⁵P. K. Kadaba et T. F. Colluri, *J. Heterocyclic Chem.* **6**, 829 (1969).
- ⁶R. Huisgen, communication privée.
- ⁷W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ⁸E. Clementi, M. Clementi et D. R. Davis, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- ⁹W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, GAUSSIAN-70, QCPE No. 236.
- ¹⁰L. Claude, D. Peeters et M. Sana, Gaussian-70, version modifiée.
- ¹¹L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special publications of The Chemical Society **11** (1958) et **18** (1965).
- ¹²Valeurs standards.
- ¹³J. R. Durig, J. M. Karriker et W. C. Harris, *J. Chem. Phys.* **50**, 1938 (1969).
- ¹⁴R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- ¹⁵J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, Londong (1970).
- ¹⁶R. Huisgen, communication privée.
- ¹⁷R. Sustmann, *Tetrahedron* **29**, 2717 (1971).
- ¹⁸K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier et J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).
- ¹⁹K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts et L. J. Luskus, *Ibid.*, **95**, 7301 (1973).
- ²⁰M. J. S. Dewar, *Ibid.*, **74**, 3341 (1952).
- ²¹J. Bastide et O. Henri-Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2291 (1973).
- ²²J. Bastide, O. Henri-Rousseau et L. Aspart-Pascot, *Tetrahedron* **30**, 3355 (1974).
- ²³T. Minato, S. Yamabe, S. Inagaki, H. Fujimoto et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 1619 (1974).