

ETUDE THEORIQUE DE LA CYCLOADDITION DE LA NITRONE SUR L'ETHYLENE

G. LEROY,* M. T. NGUYEN et M. SANA

Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Quantique, Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1.
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Received in France 7 June 1977; Received in the UK for publication 16 January 1978)

Abstract—A theoretical study of the concerted 1,3-dipolar cycloaddition of nitrone on ethylene has been carried out by the LCAO-SCF-MO method. The potential energy hypersurface for the reaction has been investigated and the characteristics of the transition state have been determined.

INTRODUCTION

Lors de précédents travaux sur les cycloadditions: diazométhane + éthylène,¹ ozone + éthylène,² ylure de carbonyle + éthylène,³ nous avons montré que le mode d'approche d'un dipôle sur un dipolarophile dans les cycloadditions dipolaires-1,3 dépend intimement de la nature du dipôle. Pour mieux préciser cette dépendance, nous nous proposons, dans ce travail, de calculer le chemin de réaction d'addition de la nitrone sur l'éthylène. Les nitrone (ou azométhines-oxydes), dipôles du type allyl,⁴ de formule générale (I) se présentent sous plusieurs formes, à savoir les nitrone à chaînes ouvertes et cycliques, ainsi que les esters nitroniques. De très nombreuses nitrone ont été préparées, étudiées et décrites dans plusieurs revues.⁵⁻⁸ Leur addition à une double liaison carbone-carbone conduit aux isoxazolidines (II) qui sont généralement stables.

Nous avons étudié théoriquement d'une part, la nitrone et l'isoxazolidine et d'autre part, la partie de l'hypersurface d'énergie potentielle correspondant à une approche concertée synchrone ou asynchrone.

METHODE DE CALCUL

Tous les calculs ont été effectués par la méthode ab initio LCAO-SCF-MO de Roothaan. Pour les optimisations de géométrie, nous avons utilisé la base minimale STO-3G du groupe de Pople.⁹ La base double 4-31G du groupe de Pople,¹⁰ meilleure du point de vue énergétique, a été retenue pour recalculer quelques points importants de l'hypersurface d'énergie potentielle, à savoir ceux qui correspondent aux composés isolés et à l'état de transition. Nous avons également testé l'influence de l'interaction de configuration sur la géométrie du complexe activé. Les calculs SCF ont été menés grâce à une

version modifiée du programme Gaussian-70¹¹ qui permet d'obtenir des orbitales localisées par le procédé de Boys.¹² Les calculs d'interaction de configuration ont été effectués avec le programme de Segal.¹³

RESULTATS ET DISCUSSION

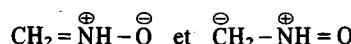
La nitrone

La géométrie de la nitrone a été optimisée en utilisant la base STO-3G. Les paramètres de structure ainsi obtenus sont repris dans le Tableau 1, où nous les comparons aux résultats connus par ailleurs. Nous constatons que les liaisons CN et NO ont une longueur intermédiaire entre les liaisons simple et double correspondantes.

En base STO-3G, l'énergie totale calculée vaut -166.56678 u.a., et le moment dipolaire 3.1 D.

La relocation des orbitales moléculaires par le procédé de Boys permet de préciser le nombre et la nature des liaisons chimiques dans un composé. Elle donne également la position des centroïdes de charge (Fig. 2). On remarque que les liaisons entre atomes lourds sont de nature double. Les charges totales et π des atomes sont données sur la Fig. 3.

Au total, nous constatons que les atomes d'hydrogène ont une charge positive et que l'atome d'oxygène est le plus négatif de la molécule. Cette description est conforme à l'orientation du moment dipolaire: l'angle formé par la direction du moment dipolaire et l'axe NO n'est que de 8°. Les charges π nous montrent que les formules de résonance suivantes



sont les plus représentatives de la molécule de nitrone.

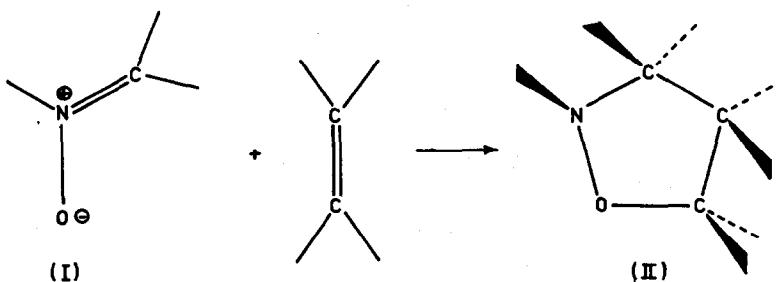


Fig. 1. Addition de la nitrone sur une oléfine.

Tableau 1. Paramètres géométriques de la nitrone

Méthode	Composé	NO (Å)	CN (Å)	CH (Å)	NH (Å)	C $\ddot{\text{N}}$ O ($^{\circ}$)	H $\ddot{\text{N}}$ C ($^{\circ}$)	H $\ddot{\text{C}}$ H ($^{\circ}$)
RX ¹⁴	p-Cl- ϕ -CH=N(CH ₃)-O	1.28	1.31	—	—	125	119	—
SMO ¹⁵	ϕ -CH=N(CH ₃)-O	1.33	1.32	—	—	120	—	—
INDO ¹⁶	CH ₂ =N(OCH ₃)-O	1.30	1.27	—	—	120	120	120
CNDO/2 ¹⁷	CH ₂ =N(H)-O	1.21	1.32	1.08	—	120	120	—
STO-3G†	CH ₂ =N(H)-O	1.32	1.31	1.08	1.05	129	114	119

†Ce travail

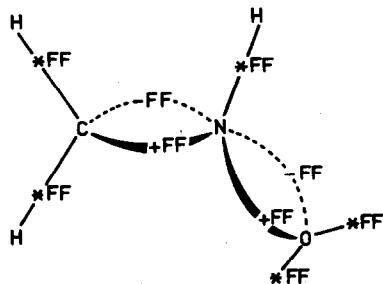


Fig. 2. Centroïdes de charge dans la nitronate.

$E_{AB}(P_{AB})$ présentait une pente positive (pour $P_{AB} > 0$) et que les populations de recouvrement évoluaient parallèlement aux distances interatomiques. Les coefficients a_{AB} , b_{AB} et c_{AB} sont déterminés à partir des énergies de liaison de composés de référence. Dans le Tableau 2, nous ne reprendrons que les molécules contenant la liaison NO.

Les coefficients obtenus valent:

$$a_{NO} = 571.77$$

$$b_{NO} = 122.97$$

$$c_{NO} = 231.50$$

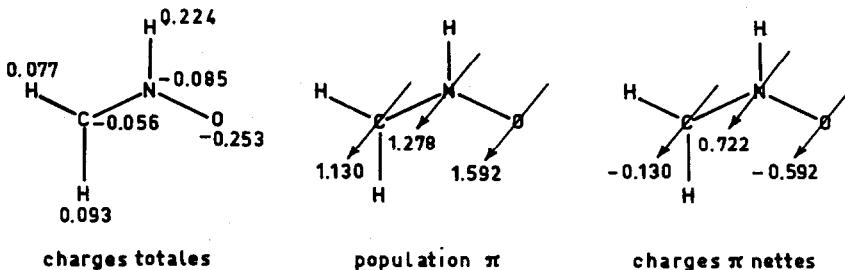


Fig. 3. Analyse de population de la nitronate.

Afin d'estimer les énergies de liaison, nous utilisons une relation classique entre Population $P(AB)$ et Energie de liaison $E(AB)$:

$$E_{AB} = a_{AB}P_{AB}^3 + b_{AB}P_{AB}^2 + c_{AB}P_{AB}.$$

Cette relation permet de comparer des liaisons de nature différentes, contrairement aux populations de recouvrement elles-mêmes, et de suivre l'évolution de ces liaisons au cours d'une réaction chimique. Il ne faut pas attacher une importance trop grande à la valeur absolue des énergies de liaison ainsi obtenues car elles peuvent varier de 3 à 10% selon la base atomique minimale utilisée.¹⁸ Notons encore que la population de recouvrement qui est une quantité purement électronique ne doit pas donner nécessairement une bonne image de la force d'une liaison.¹⁹ Néanmoins, dans les molécules que nous avons étudiées, nous avons constaté que la fonction

Les autres paramètres sont donnés par ailleurs.²⁰ Dans le cas de la nitronate, les populations de liaison et les énergies associées valent respectivement:

$$\text{pour CN: } P_{CN} = 0.4657 \text{ et } E_{CN} = 105 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{pour NO: } P_{NO} = 0.2230 \text{ et } E_{NO} = 64 \text{ kcal/mole}$$

Nous constatons donc que, quoique de nature double (Fig. 2), les liaisons CN et NO sont énergétiquement intermédiaires entre les liaisons simples et doubles correspondantes. Si l'on utilise ces valeurs pour CN et NO, et respectivement 99 kcal/mole et 93 kcal/mole pour CH et NH, on calcule une énergie d'atomisation standard de l'ordre de 460 kcal/mole et une chaleur de formation d'environ 40 kcal/mole.

L'isoxazolidine

La géométrie de certaines isoxazolidines N substituées

Tableau 2. Energies de liaisons et populations de recouvrement NO pour les composés de référence

Liaison AB	Composé	d _{AB} (Å)	P _{AB} (STO-3G)	E _{AB} (kcal/mole)
N-O	NH ₂ -OH	1.46	0.2187	62
N=O	NH ₂ =O	1.21	0.3392	115
N≡O	N≡O [⊕]	1.06	0.5401	251

a été déterminée par diffraction de rayons X.²¹⁻²⁴ Aussi dans notre étude sur ce composé, nous avons gardé les valeurs expérimentales²⁴ des angles et des distances internes au cycle. Nous nous sommes seulement intéressés à l'angle α , angle d'inversion de l'atome d'azote, et à l'angle dièdre τ , angle d'enveloppe du cycle, formé par les plans ($C_3N_4O_5$) et ($C_3C_2C_1O_5$) (Fig. 4). La forme de l'hypersurface d'énergie potentielle dans sa partie la plus proche de l'isoxazolidine, dépend fortement de ces deux paramètres. Nous avons utilisé ici, la base minimale STO-3G afin d'obtenir une ensemble de résultats homogène. Le calcul précis de la barrière d'inversion de l'azote nécessiterait sans doute l'emploi de fonctions de polarisation. Le minimum absolu est obtenu pour $\tau = 37^\circ$ et $\alpha = 64^\circ$.

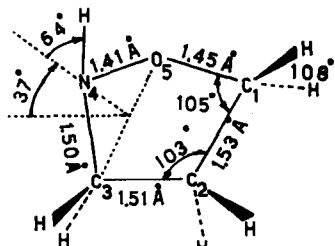


Fig. 4. Paramètres géométriques dans l'isoxazolidine.

Sur la Fig. 5, nous donnons les courbes d'énergie potentielle correspondant à l'inversion de l'atome d'azote calculées pour différentes valeurs de τ . Nous constatons que la forme pseudo-axiale (p.a.) est plus stable de 3.1 kcal/mole que la forme pseudo-équatoriale (p.e.). La barrière d'inversion de l'atome d'azote vaut 28 kcal/mole pour $\tau = 37^\circ$ [p.a. ($\tau = 37^\circ; \alpha = 64^\circ$) → p.e. ($\tau = 37^\circ; \alpha = -66^\circ$)]. D'autre part, l'énergie nécessaire à l'inversion d'enveloppe du cycle n'est que de 10.3 kcal/mole [p.a. ($\tau = 37^\circ; \alpha = 64^\circ$) → p.e. ($\tau = -37^\circ; \alpha = 64^\circ$)]. La passage de la forme pseudo-axiale à la forme pseudo-équatoriale se fait donc préférentiellement par inversion de l'enveloppe isoxazolidinique.

Ces résultats sont illustrés la Fig. 6.

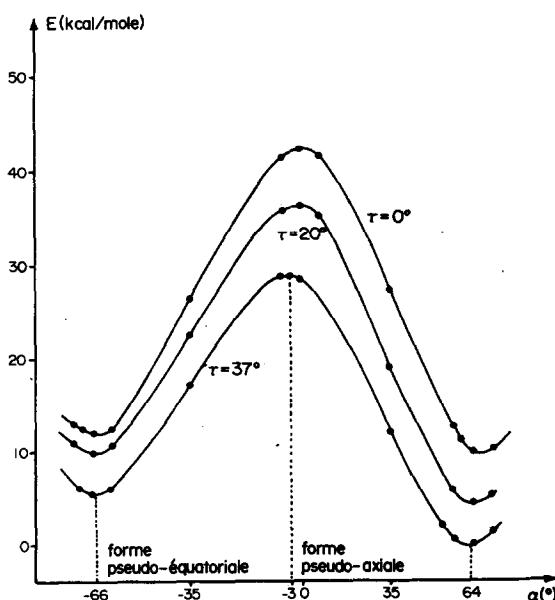


Fig. 5. Barrière d'inversion de l'atome d'azote dans l'isoxazolidine.

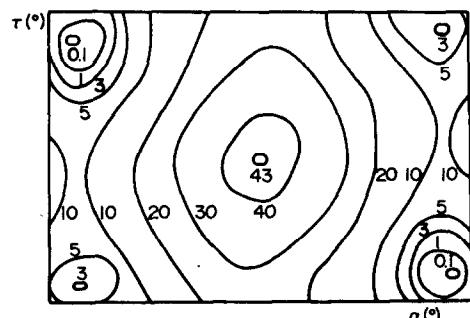


Fig. 6. Carte d'énergie de l'isoxazolidine en fonction des paramètres α et τ .

L'énergie de la forme pseudo-axiale vaut -243.858363 u.a., en base STO-3G. Nous avons également calculé la chaleur de formation de l'isoxazolidine en utilisant la méthode de groupe de Benson.²⁵ En prenant une valeur de 6.8 kcal/mole comme tension de cycle (celle du tétrahydrofurane),²⁵ nous obtenons une chaleur de formation de -2 kcal/mole.

Le supersystème nitrone-éthylène

(a) *L'hypersurface d'énergie potentielle et le chemin de réaction.* Nous avons calculé l'énergie totale du supersystème nitrone-éthylène en fonction des paramètres de structure détaillés ci-dessous et illustrés sur la Fig. 7. R: distance entre réactifs; β : angle CNO du dipôle; γ : angle de rejet des hydrogènes (CH_2) du dipôle; δ : angles de rejet des hydrogènes (CH_2) du dipolarophile; θ : angle HCH dans le dipôle; φ : angles HCH dans le dipolarophile; ν : angle C_3N_4H dans le dipôle; α : angle de relèvement de la liaison N_4H ; r_{CN} : distance carbone-azote du dipôle; r_{NO} : distance azote-oxygène du dipôle; r_{CC} : distance carbone-carbone du dipolarophile; d : déplacement du dipolarophile par rapport à l'atome d'azote du dipôle, parallèlement à l'axe $C_3\dots O_5$ (d est positif du côté de l'atome d'oxygène).

Nous avons calculé 220 points de l'hypersurface. La paramètre R est choisi comme coordonnée de réaction. Pour chaque de R, les 12 paramètres restants ont été optimisés. On notera que les distances C_2C_3 et C_1O_5 varient avec R et d et ne sont dès lors pas toujours égales. Par ailleurs, nous avons vérifié que, pour toutes les valeurs de d considérées et pour $3.0 \leq R \leq 2.0 \text{ \AA}$, l'énergie minimum correspond toujours à la disposition parallèle des axes C_2C_1 et C_3O_5 , à la précision de nos calculs (5.0° pour les angles et 0.03 Å pour les distances). Les minimums énergétiques et les paramètres correspondants sont repris dans le Tableau 3. Il est intéressant d'analyser l'évolution de valeurs optimisées de l'angle τ . On constate qu'à grande distance, l'approche des réactifs se fait en deux plans parallèles ($\tau = 90^\circ$) (approche P); par contre, à plus courte distance ($R < 2.25 \text{ \AA}$) l'angle d'enveloppe diminue progressivement jusqu'à 10° pour $R = 1.7 \text{ \AA}$ puis remonte jusqu'à 37° dans le produit de réaction. Ainsi l'approche C où tous les atomes lourds sont dans un même plan n'est jamais réalisée.

Afin de mieux cerner l'allure de l'hypersurface au voisinage de l'état de transition, nous avons recalculé l'énergie totale du supersystème pour différentes valeurs de R et de τ , les autres paramètres de structure étant optimisés. Ces résultats sont repris dans le Tableau 4.

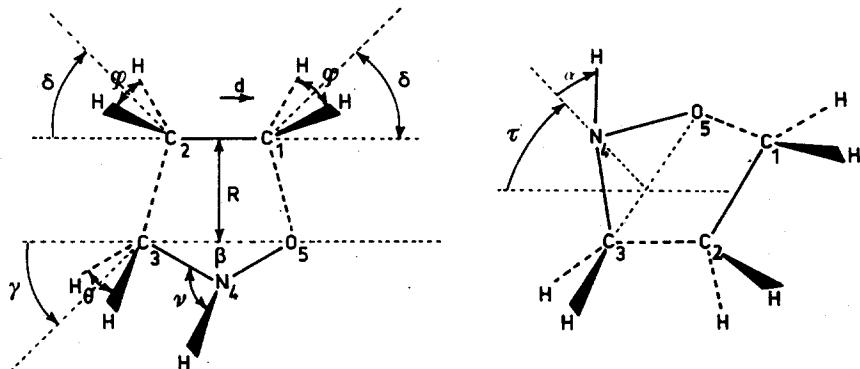


Fig. 7. Paramètres de structure du supersystème.

Tableau 3. Paramètres géométriques de l'hypersurface et énergies totales le long du chemin de réaction

R (Å)	τ (°)	β (°)	γ (°)	δ (°)	θ (°)	ϕ (°)	ν (°)	α (°)	r_{CN} (Å)	r_{NO} (Å)	r_{CC} (Å)	d (Å)	E (u.a.)
∞	90	129	0	0	119	117	114	0	1.31	1.32	1.34	0.00	-243.638912
5.00	90	129	0	0	119	117	114	0	1.31	1.32	1.34	0.00	-243.638755
3.00	90	129	0	0	119	117	114	0	1.31	1.32	1.34	0.32	-243.636063
2.50	90	127	5	5	119	117	114	0	1.31	1.32	1.34	0.31	-243.620425
2.25†	90	125	10	10	119	117	115	3	1.31	1.32	1.34	0.19	-243.597075
2.15	33	122	15	25	117	115	119	50	1.40	1.36	1.41	-0.02	-243.602833
2.08	32	119	15	30	116	114	119	50	1.42	1.37	1.46	-0.03	-243.613265
2.00	25	116	15	35	114	113	120	60	1.46	1.39	1.49	-0.03	-243.637190
1.70	10	115	15	42	113	112	123	63	1.48	1.40	1.51	-0.03	-243.766704
1.48‡	37	102	53	52	108	108	106	64	1.50	1.41	1.53	-0.02	-243.858365

†Etat de transition

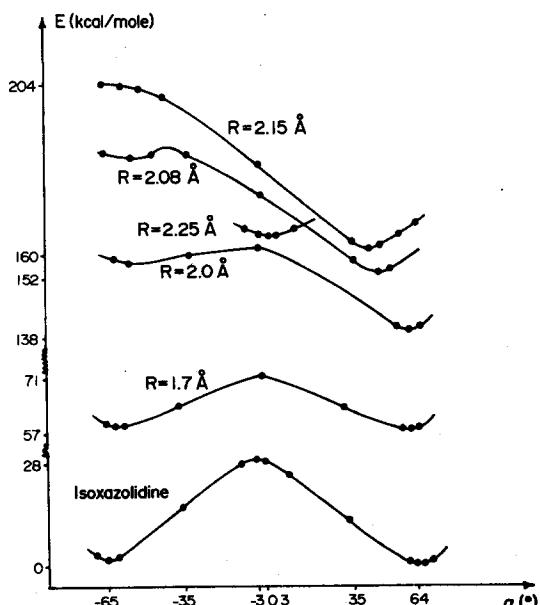
‡Isoxazolidine

Tableau 4. Allure de la Fonction E (R, α) au voisinage de l'état de transition (u.a.)

R (Å)	$t = 90^\circ$	$\tau = 0^\circ$
2.50	-243.620425	-243.581165 ($\tau = 45^\circ$)
2.30	-243.602891	-243.589056 ($\tau = 40^\circ$)
2.25	-243.597075 ^a	-243.592622 ($\tau = 39^\circ$)
2.20	-243.590564	-243.597214 ($\tau = 37^\circ$)
2.15	-243.583831	-243.602833 ($\tau = 33^\circ$)

Pour les valeurs de R comprises entre 2.25 Å et 2.20 Å, nous remarquons la brusque évolution de τ qui passe de 90° à 37°. D'autre part, nous nous sommes intéressés à la barrière d'inversion de l'atome d'azote de la nitrone, au voisinage de l'état de transition. Les résultats obtenus sont repris sur la Fig. 8 qui montre le comportement de la fonction E(R, α). Nous constatons qu'à l'état de transition, la courbe présente un minimum unique pour $\alpha = 3^\circ$. Il faut attendre R = 2.08 Å pour voir apparaître deux minima le plus bas pour $\alpha = 50^\circ$, le second pour $\alpha = -50^\circ$. Ainsi dès l'état de transition, l'atome d'hydrogène se place en position pseudo-axiale. Grée, Tonnard et Carrié²⁶⁻²⁷ ont tiré la même conclusion de leurs résultats expérimentaux. La variation d'énergie totale le long du chemin de la réaction est représentée sur la Fig. 9. Nous la comparons à celles obtenues dans les autres cycloadditions que nous avons étudiées. Nous avons choisi comme zéro l'énergie totale des réactifs.

En base STO-3G, l'énergie d'activation de la réaction étudiée dans ce travail vaut 26.3 kcal/mole et la chaleur de réaction -137,7 kcal/mole. A titre de comparaison, nous signalerons que dans la réaction entre la N-méthyl, C-phényl nitrone et une oléfine activée, l'énergie d'activation (ΔH^*) est comprise entre 16 et 18 kcal/mole

Fig. 8. Energie potentielle en fonction des paramètres R et α .

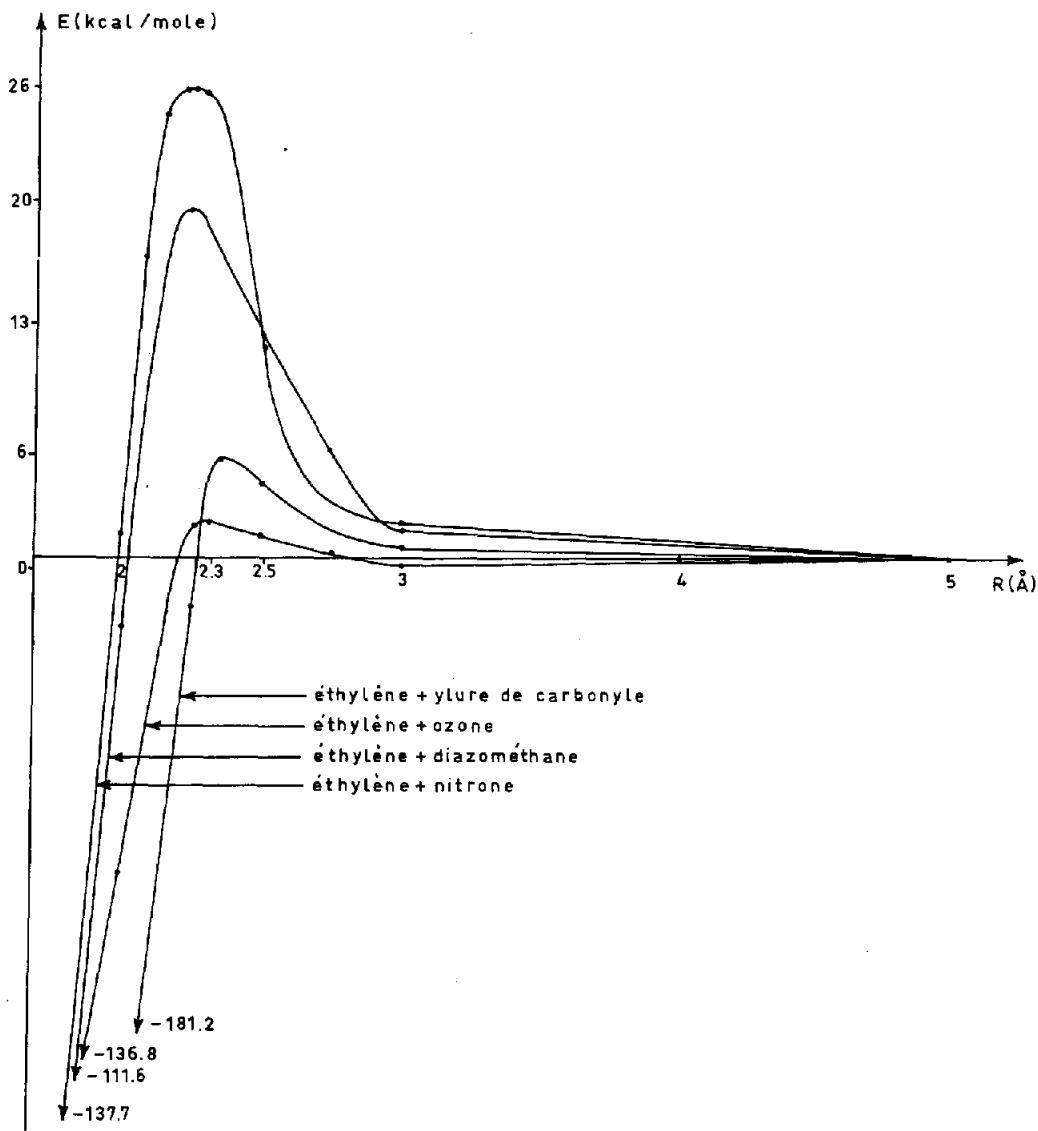


Fig. 9. Energies des supersystèmes le long du chemin de la réaction.

selon la nature du substituant porté par le dipolophile.²⁸ Enfin, nous rappellerons qu'en base STO-3G, les chaleurs de réaction des cycloadditions dipolaires-1,3 sont fortement surestimées.²⁹ Si nous utilisons les chaleurs de formation calculées au début de ce travail et la valeur expérimentale pour l'éthylène, nous obtenons un ΔH_f^0 de 54.5 kcal/mole.

(b) Analyse de population le long du chemin de réaction. Les charges nettes des atomes sont réunies dans le Tableau 5. On remarque, en passant des réactifs à l'état de transition, que les charges des atomes de carbone et d'oxygène du dipôle deviennent de plus en plus positives. La variation de charge de l'atome C₁ dans

léthylène s'effectue dans le même sens mais est plus faible. Les charges des autres atomes lourds, à savoir C₂ et N₄, deviennent, par contre, plus négatives dans cette portion de l'hypersurface. Dans le Tableau 5, nous donnons aussi la valeur du transfert de charge défini par la relation:

$$t_{C_2H_4} = - \sum_{A \in C_2H_4} q_A$$

Cette quantité est positive lorsqu'il y a accumulation d'électrons sur le dipolophile. Nous observons un transfert d'électrons du dipôle vers le dipolophile comme dans la réaction C₂H₄+CH₂N₂.¹ Ce résultat est opposé à celui que nous obtenions pour la réaction

Tableau 5. Charges d'atomes et transfert de charge le long du chemin de réaction

R (Å)	C ₁	H(C ₁)	H(C ₁)	C ₂	H(C ₂)	H(C ₂)	C ₃	H(C ₃)	H(C ₃)	N ₄	H(N ₄)	O ₅	t _{C₂H₄}
∞	-0.124	0.062	0.062	-0.124	0.062	0.062	-0.056	0.077	0.093	-0.085	0.224	-0.253	0.000
2.25 ^a	-0.123	0.049	0.059	-0.161	0.036	0.049	-0.019	0.084	0.102	-0.087	0.226	-0.215	0.091
2.15	-0.107	0.060	0.066	-0.136	0.057	0.060	-0.021	0.065	0.092	-0.180	0.197	-0.154	-0.000
Isoxaz	-0.016	0.061	0.075	-0.128	0.063	0.070	-0.043	0.071	0.077	-0.197	0.148	-0.180	—

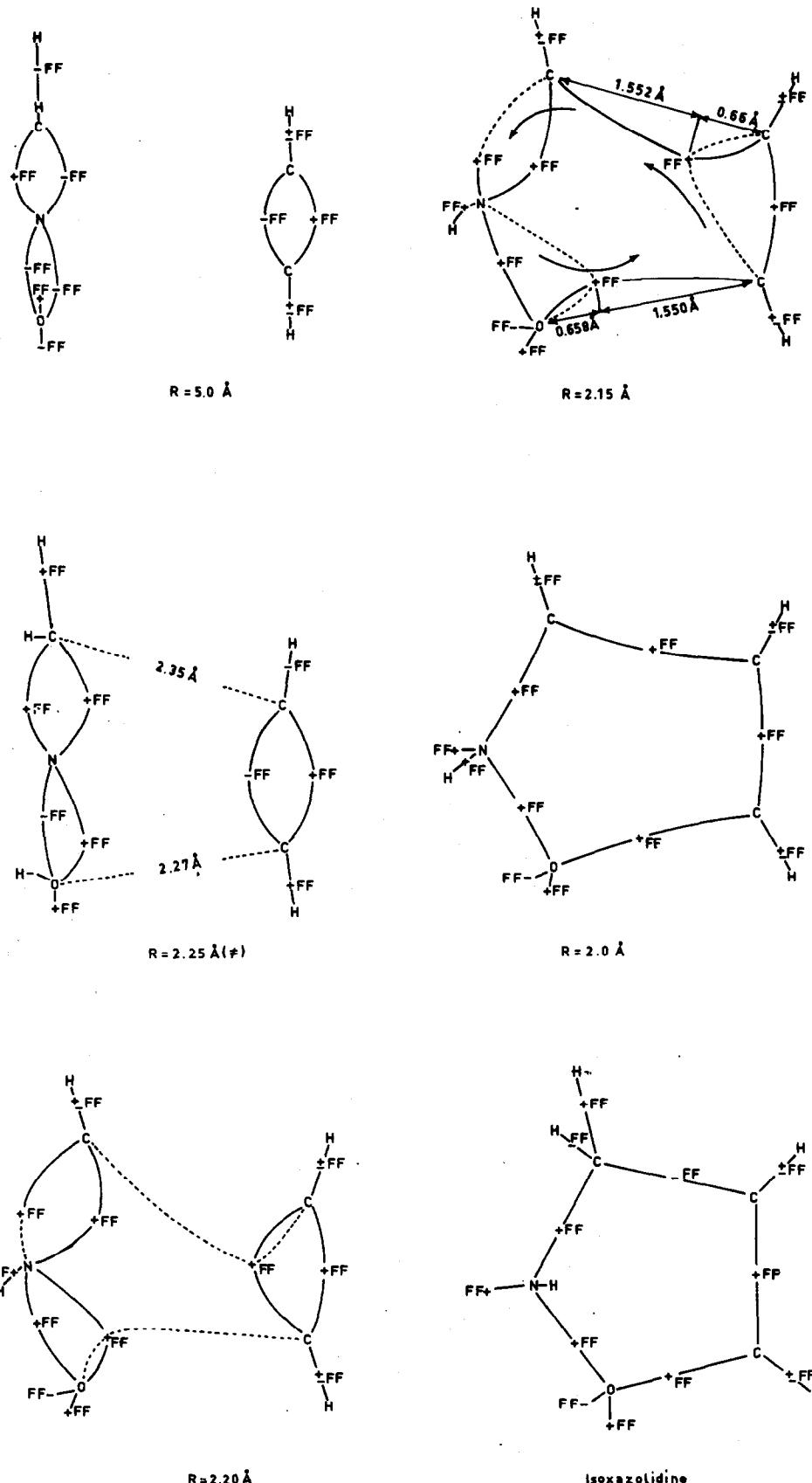


Fig. 10. Évolution des centroïdes de charge en cours de réaction. (FF = centroïde; +, - indiquent si l'atome ou le centroïde est situé au-dessus, en dessous du plan de la figure).

Tableau 6. Populations et énergies de liaison le long du chemin de la réaction

R (Å)	Populations de liaison				Énergies de liaison (kcal/mole)					
	C ₁ -C ₂	C ₂ ...C ₃	C ₃ -C ₄	N ₄ -O ₅	O ₅ ...C ₁	C ₁ -C ₂	C ₂ ...C ₃	C ₃ -N ₄	N ₄ -O ₅	O ₅ ...C ₁
∞	0.599	0.000	0.466	0.223	0.000	140	0	105	64	0
2.25 ^a	0.597	0.018	0.469	0.238	0.018	138	3	106	70	6
2.15	0.500	0.113	0.375	0.228	0.064	116	20	77	66	20
Isoxaz.	0.354	0.361	0.309	0.219	0.252	78	80	60	63	73

C₂H₄ + O₃,² mais en accord avec les résultats expérimentaux²⁷ qui indiquent qu'un groupe électrocapteur sur le dipolarophile favorise l'addition. Nous avons déjà noté, par ailleurs, cette relation entre transfert de charge et effet de substituants.¹⁹

Dans le Tableau 6, nous reportons les populations et les énergies de liaison. Nous remarquons que les énergies des liaisons C₁-C₂, C₃-N₄ et N₄-O₅ diminuent le long du chemin de réaction. Par contre, l'énergie des liaisons C₁...O₅ et C₂...C₃ en formation augmentent au cours de l'approche des partenaires. Ainsi, si nous définissons les taux de formation d'une liaison, et l'asynchronisme de la réaction par les relations suivantes:¹⁹

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

et

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

on trouve qu'à l'état de transition la liaison C₁...O₅ a un taux de formation de 8.2% et la liaison C₂...C₃ un taux de formation de 3.7%. Ainsi l'asynchronisme de la réaction vaut 4.5% en faveur de liaison CO. Ce pourcentage est relativement élevé par rapport à ce que nous avions observé pour la réaction C₂H₄ + CH₂N₂¹ où il ne valait que 1.1% en faveur de la liaison CC.

(c) Résultat de localisation. La relocalisation des

orbitales moléculaires par le méthode de Boys nous a permis de préciser l'évolution des liaisons chimiques de la supermolécule en quelques points du chemin de réaction. Ces résultats sont illustrés sur la Fig. 10. Nous constatons que jusqu'à une distance de R = 2.20 Å, l'évolution des centroïdes est faible. Ainsi, en base STO-3G, la structure électronique de l'état de transition est proche de celle des réactifs. Dès que ce point de l'hypersurface est franchi il s'ensuit un remaniement complet des liaisons.

(d) Analyse des orbitales frontières. Sur la Fig. 11, nous reprenons quelques caractéristiques des orbitales frontières des réactifs isolés et des orbitales correspondantes du supersystème, à l'état de transition. Nous donnons, pour chaque orbitale, l'énergie et les coefficients LCAO. On notera que les différences d'énergie entre les orbitales frontières des réactifs sont très voisines. D'après ces résultats, la réaction serait "HO-LU controlled" et tout substituant sur le dipolarophile aurait un effet activant.^{17,29-30} La forme et l'énergie des orbitales frontières varient peu dans la partie du chemin de réaction allant des réactifs au complexe activé. Dès lors, il est raisonnable d'utiliser une méthode perturbationnelle pour décrire l'interaction des réactifs à longue distance. Cependant, les prédictions effectuées dans le cadre de cette méthode dépendent fortement du rapport β_{CC}/β_{CO} choisi.³³

(e) Résultats en base 4-31G. Afin de mieux cerner les caractéristiques énergétiques de la réaction, nous avons

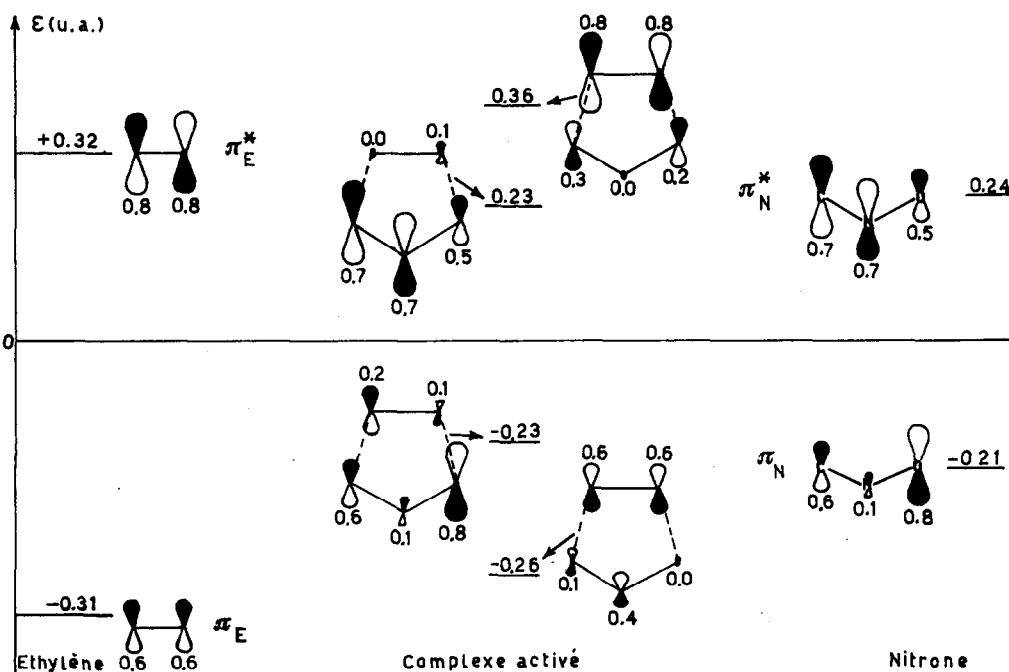


Fig. 11. Orbitales frontières des réactifs et du complexe activé.

recalculé quelques points de l'hypersurface en utilisant la base étendue 4-31G du groupe de Pople. Nous avons obtenu les énergies suivantes:

$$\begin{aligned} E(\text{CH}_2\text{NHO}) &= -168.552046 \text{ u.a.} \\ E(\text{C}_2\text{H}_4) &= -77.920910 \text{ u.a.} \\ E^a(R = 2.25 \text{ \AA}) &= -246.416358 \text{ u.a.} \\ E(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}) &= -246.536098 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

La barrière d'activation vaut maintenant 35.5 kcal/mole et la chaleur de réaction, -39.6 kcal/mole. On constate que cette extension de base abaisse davantage l'énergie des réactifs que celle de l'état de transition ce qui entraîne une augmentation de la barrière d'activation. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les interactions de configuration limitées élèvent également cette grandeur. Rappelons que les seules énergies d'activation connues (16-18 kcal/mole) concernent les réactions entre une nitrone très substituée et des oléfines activées et ne sont dès lors pas directement comparables à nos résultats. Par ailleurs, l'analyse de population en base 4-31G confirme les résultats obtenus en base 3G. A l'état de transition, le transfert de charge du dipôle vers le dipolarophile vaut 0.077. Quant à l'asynchronisme, il est toujours en faveur de la liaison CO.

(f) *Résultats avec interaction de configuration.* Il est bien connu que les configurations excitées peuvent jouer un rôle important dans la représentation des états de transition. On pouvait donc se demander dans quelle mesure des résultats obtenus en base minimale STO-3G étaient fiables. En vue d'apporter quelques éléments de réponse à cette question dans le cas des cycloadditions dipolaires-1,3, nous avons effectué des calculs d'interaction de configuration (IC) en quelques points du chemin de réaction. Plus précisément, nous avons recalculé l'énergie totale du supersystème pour différentes valeurs de R et de τ en effectuant 3 types d'interaction de configuration:

- STO-3G et IC 3×3
- STO-3G et IC 15×15
- STO-3G et IC 55×55

faisant intervenir toutes les mono- et les biexcitations respectivement:

- entre les orbitales frontières;
- entre les deux dernières orbitales occupées et les deux plus basses vacantes et, enfin
- entre les trois dernières orbitales occupées et les trois plus basses vacantes.

Nous avons gardé pour tous les autres paramètres, les valeurs optimisées en base STO-3G. Les résultats des calculs IC sont repris dans le Tableau 7. Comme il fallait s'y

attendre, on constate que la géométrie de l'état de transition est modifiée par l'interaction de configuration. Cependant, quelle que soit l'interaction de configuration effectuée, l'approche C est toujours défavorisée.

La variation de l'énergie en fonction de l'angle τ ($R = 2.25 \text{ \AA}$) indique que la structure de l'état de transition correspond davantage à une approche P ($\tau = 70^\circ$) qu'à une approche C. Nous pensons donc que les résultats des calculs SCF sont qualitativement corrects. En particulier, la géométrie de l'état de transition et, dès lors, le mode d'approche ainsi obtenus peuvent être considérés comme significatifs. On notera aussi que les caractéristiques énergétiques de la réaction varient d'un calcul à l'autre.

Nous retiendrons qu'avec une IC limitée, l'énergie d'activation est de l'ordre de 30 kcal/mole et la chaleur de réaction d'environ -80 kcal/mole. Ces résultats n'ont bien sûr qu'une valeur relative. Pour obtenir des résultats énergétiques comparables à ceux de l'expérience, il faudrait effectuer une large interaction de configuration en utilisant des orbitales voisines de la limite Hartree-Fock, ce qui n'est pas possible, à l'heure actuelle, pour des systèmes de la taille de ceux que nous étudions.

CONCLUSION

Malgré leur caractère approché et qualitatif, les résultats SCF, en base minimale, obtenus dans ce travail nous permettent de dégager les principales caractéristiques de l'addition concertée de la nitrone sur l'éthylène.

—jusqu'à l'état de transition de transition ($R = 2.25 \text{ \AA}$), l'approche des réactifs s'effectue en deux plans parallèles et leur structure tant électronique que géométrique n'est que peu modifiée;

—dès l'état de transition, on constate un asynchronisme dans la formation des liaisons: $T_{CO} = 8.2\%$; $T_{CC} = 3.7\%$;

—le transfert de charge vers l'éthylène atteint en ce point sa valeur maximum;

—la barrière d'activation vaut 26 kcal/mole, en base STO-3G, 35 kcal/mole, en base 4-31G et environ 34 kcal/mole avec une IC 55×55 ;

—au-delà de l'état de transition, commence la réorganisation électronique: les "électrons π " des liaisons N_4-O_5 et C_1-C_2 migrent dans les loges σ des liaisons $\text{C}_1\ldots\text{O}_5$ et $\text{C}_2\ldots\text{C}_3$ en formation; l'un des centroïdes de la liaison C_3-N_4 se déplace vers la position semi-équatoriale qu'occupera, dans le produit, le centroïde de la paire libre de l'atome d'azote. Le mouvement cyclique des centroïdes s'effectue dans le sens inverse de celui que avions mis en évidence dans la réaction du diazométhane avec l'éthylène.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu dans l'étude des cycloadditions dipolaires-1,3 est très cohérent et nous permet de dégager quelques conclusions générales. Selon le mode d'approche des réactifs dans les cycloadditions dipolaires-1,3, on peut classer les dipôles en deux

Tableau 7. Energie totale du supersystème en méthode SCF-CI

Méthode	$R = \infty$	$R = 2.25 \text{ \AA}$			
		$\tau = 90^\circ$ (P)	$\tau = 39^\circ$	$\tau = 0^\circ$ (C)	Isoxazolidine
SCF	-243.638862	-243.597075	-243.592622	-243.544847	-243.858363
IC 3×3	-243.691548	-243.644574	-243.647289	-243.612701	-243.858857
IC 15×15	-243.736081	-243.677838	-243.673252	-243.634425	-243.859948
IC 55×55	-243.736967	-243.678854	-243.683098	-243.656852	-243.862930

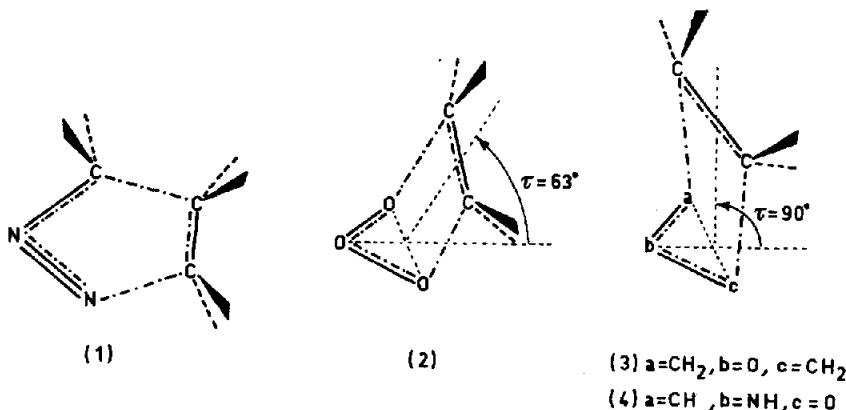


Fig. 12. Structure des complexes activés dans les cycloadditions dipolaires-1.3.

grandes classes qui correspondent à celles proposées par Huisgen:^{4b}

—les dipôles de première espèce ("Propargyl-Allenyl Type" à 22 électrons) sont linéaires (si l'on ne considère pas les atomes d'hydrogène) et possèdent 6 ou 8 électrons π , dont 4 sont délocalisés sur 3 centres. Dans leur cycloaddition sur l'éthylène, l'état de transition est plan. Le diazométhane¹ et l'acide fulminique³⁴ sont des dipôles de ce type;

—les dipôles de seconde espèce ("Allyl Type" à 24 électrons) ne possèdent que 4 électrons π sur 3 centres et sont coudés. Dans leur cycloaddition sur l'éthylène, les réactifs s'approchent dans 2 plans, parallèles ou non. Par voie de conséquence, à l'état de transition, les 5 atomes lourds ne sont pas dans un même plan.

Nous rappelons, ici, (Fig. 12) la structure des complexes activés déterminée, en base STO-3G, dans nos différents travaux. Ainsi, avec l'ylure de carbonyle³ et la nitrone $\tau = 90^\circ$ et avec l'ozone² $\tau = 63^\circ$. Dans le cas du diazométhane¹ $\tau = 0^\circ$. L'absence d'atomes d'hydrogène dans l'ozone pourrait être la cause de la valeur plus faible de l'angle τ , dans le complexe activé de ce dipôle. Nous pensons qu'il est prématuré de proposer une interprétation de la différence de comportement des 2 types de dipôles. Néanmoins, nous constatons, dans tous les cas, que dipôles et dipolarophiles s'approchent de manière à assurer le maximum de recouvrement entre leurs loges de liaisons π respectives, dans les régions de l'espace correspondant aux nouvelles liaisons σ .

Pour les dipôles de type allyle²⁻³ c'est l'approche P qui satisfait le mieux à ce critère. Elle ne nécessite que des modifications mineures de la structure nucléaire des réactifs. La valeur précise de l'angle d'enveloppe au niveau du complexe activé dépendra du jeu des attractions et des répulsions entre électrons et noyaux.

Pour les dipôles du type propargyle,^{1,3-4} à grande distance c'est l'approche colinéaire, sans déformations nucléaires appréciables, qui est la plus favorable. Pour des distances intermoléculaires plus courtes, le dipôle adopte le mode de déformation C qui augmente la densité électronique sur ses atomes terminaux et réduit la répulsion nucléaire au niveau de l'atome central.

Nous ne constatons pas de corrélation entre barrières d'activation et mode d'approche des réactifs.

Les réorganisations électroniques sont décrites en termes de transfert de charge et de migration des liaisons:

—Le transfert de charge est toujours assez faible; il ne dépasse pas 0.1 e, à l'état de transition où il présente

d'ailleurs sa valeur maximum. On observe toujours une excellente corrélation entre le sens du transfert de charge et les effets de substituants. Tout groupement qui favorise ce transfert diminue l'énergie d'activation de la réaction considérée.

—Le sens de migration des liaisons semble déterminé par les charges nettes des atomes terminaux du dipôle. En effet, le mouvement des centroïdes part de l'extrémité du dipôle correspondant à l'atome lourd le plus négatif; c'est également la liaison intersystème relative à cet atome qui est la plus précoce. C'est vraisemblablement de ce côté qu'il faut rechercher l'origine de l'asynchronisme.

Avant de proposer des conclusions plus précises, nous devons disposer d'un nombre plus important de résultats théoriques ce à quoi nous nous employons actuellement.

Remerciements—Nous remercions, vivement, l'OTAN pour l'aide financière accordée au laboratoire dans le cadre d'un programme de recherche international sur l'étude théorique de la réactivité chimique. L'un de nous (M.-T.N.) remercie l'Administration des Relations Culturelles Internationales pour l'octroi d'une bourse de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* **31**, 2091 (1975).
- ²G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* **32**, 1379 (1976).
- ³G. Leroy, M.-T. Nguyen et M. Sana, *Tetrahedron* **32**, 1529 (1976).
- ⁴R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974); ^{4b}R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- ⁵L. I. Smith, *Chem. Rev.* **23**, 193 (1938).
- ⁶J. Hamer et A. Macaluso, *Chem. Rev.* **64**, 473 (1964).
- ⁷G. R. Delpierre et M. Lamchem, *Quart. Rev.* **329** (1965).
- ⁸D. St. C. Black, R. F. Crozier et V. C. Davis, *Synthesis* **205** (1975).
- ⁹W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ¹⁰R. Ditchfield, W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- ¹¹W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, "Gaussian-70", Q.C.P.E., No. 236.
- ¹²D. Peeters, Q.C.P.E., No. 330.
- ¹³G. Segal. Communication personnelle.
- ¹⁴K. Folting, W. N. Lipscomb et B. Jersley, *Acta Cryst.* **17**, 1263 (1964).
- ¹⁵T. Kubota et M. Yamakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1564 (1963).
- ¹⁶R. Grée, F. Tonnard et R. Carrié, *Bull. Chem. Soc. Chim. Fra.* **1325** (1975).
- ¹⁷K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier et J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).

- ¹⁸M. Sana, Dissertation de doctorat, UCL (1975).
- ¹⁹M. H. Whangbo et S. Wolfe, *Can. J. Chem.* **53**, 3040 (1975).
- ²⁰G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* **32**, 709 (1976).
- ²¹M. Dobler, J. D. Dunitz et D. M. Hawley, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1831 (1969).
- ²²W. Oppolzer et H. P. Weber, *Tetrahedron Letters* 1121 (1970).
- ²³R. Foster, J. Iball et R. Nash, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1210 (1974).
- ²⁴Y. Delugeard, J. L. Baudour et J. C. Messger, *Cryst. Struct. Comm.* **3**, 397 (1974).
- ²⁵S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Hangen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- ²⁶R. Grée, G. Tonnard et R. Carrié, *Tetrahedron* **32**, 675 (1976).
- ²⁷R. Grée et R. Carrié, *Tetrahedron* **32**, 683 (1976).
- ²⁸R. Huisgen, H. Seidl et I. Brüning, *Chem. Ber.* **102**, 1102 (1969).
- ²⁹K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke Jr., R. W. Strozier et J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973).
- ³⁰R. Sustmann, *Tetrahedron Letters*, 2717 (1971).
- ³¹J. M. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3341 (1952).
- ³²L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 543, 553 (1968).
- ³³M. Sana, Rapport F.N.R.S. (1973).
- ³⁴D. Poppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7486 (1975); *Aust. J. Chem.* **29**, 465 (1976).