

## Etude Théorique de la Pyrolyse des Esters Insaturés.

Yves Louis PASCAL<sup>1</sup>, Jacques LEVISALLES<sup>2</sup> et Jean-Michel NORMANT<sup>2</sup>

<sup>1)</sup>Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Blaise Pascal, 63177 AUBIERE, France

<sup>2)</sup>Laboratoire de Chimie Organique, Université P. et M. Curie, 75232 PARIS Cedex 05, France

(Received in Belgium 26 May 1993)

Résumé : Les états de transition de différents processus thermiques (élimination, réarrangement sigmatropique) ont été évalués par la méthode AM1. Le processus de réarrangement sigmatropique est le plus favorisé et l'état de transition bateau est plus stable que celui de conformation chaise, même aux niveaux 6-31G\*//6-31G et MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*.

Abstract : The transition states for various thermal processes (elimination, sigmatropic rearrangement) were obtained from AM1 method. The sigmatropic rearrangement is the easiest and the boat conformation of the transition state is more stable than the chair one, even at the 6-31G\*//6-31G and MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* levels.

La pyrolyse des esters aliphatiques en phase gazeuse a suscité un grand nombre de travaux expérimentaux. Pour les esters saturés, on observe essentiellement une réaction d'élimination du 1<sup>er</sup> ordre en phase gazeuse (1). Avec les esters allyliques (2) et cyclopropaniques (3), il y a surtout transposition du groupe acyloxy. Dans un article précédent (4) nous avons montré que les calculs ab initio et semi-empiriques permettaient de rendre compte de la prédominance de l'élimination concertée à 6 centres, accompagnée de retour interne de paire d'ions pour les esters saturés.

Pour les esters allyliques, l'expérience montre qu'il y a surtout réarrangement sigmatropique [3,3] et cela à température plus basse - donc avec une énergie d'activation plus basse - et que des groupes accepteurs sur le C du groupe acyloxy migrant favorisent cette réaction. Nous avons simulé par des calculs les processus possibles de transposition cyclique à 6 centres (de type Cope-Claissen), à 4 centres et d'élimination (conduisant à la formation d'allène) dans le cas du formiate d'allyle, afin de comprendre les facteurs qui favorisent alors le réarrangement.

**Structure des états stables du formiate d'allyle :** (figure 1) pour rechercher les conformères de l'ester, nous avons utilisé la méthode AM1 en imposant des rotations par pas de 10° autour des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub> et O<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> tout en optimisant chaque fois pour toutes les autres coordonnées. Il apparaît qu'il existe plusieurs conformations stables d'énergies voisines (tableau I), les plus stables présentant toutes une géométrie cisoïde du système C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-O<sub>6</sub>. La nomenclature qui sera utilisée pour les distinguer est relative respectivement aux dièdres 1-2-3-4, 2-3-4-5 et 3-4-5-6 (g = gauche, e = transoïde, z = cisoïde). La plus haute barrière énergétique pour la rotation autour de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> est de 1,2 kcal mol<sup>-1</sup> et il y a deux minima peu accusés pour les valeurs de 9° et 180° de φ<sub>1-2-3-4</sub>. Pendant cette rotation, le dièdre φ<sub>3-4-5-6</sub> varie entre 0° et 2° et φ<sub>2-3-4-5</sub> entre 78° et 103°, ce qui indique que la liaison O<sub>4</sub>-O<sub>5</sub> reste à peu près orthogonale à la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. La rotation autour de C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub> montre que φ<sub>2-3-4-5</sub> doit rester toujours supérieur à 60°, car en dessous la gène stérique augmente beaucoup

(jusqu'à plus de 4 kcal mol<sup>-1</sup> pour la valeur 0° de ce dièdre). A partir des conformères précédents à groupe ester cisoïde, nous avons étudié l'effet de la rotation autour de la liaison O<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Les conformations stables à groupe ester transoïde ( $\varphi_{3-4-5-6}$  proche de 180°) sont d'environ 4 à 5 kcal mol<sup>-1</sup> moins stables que les cisoïdes et moins nombreuses. Les barrières de rotation présentent un maximum pour une valeur d'environ 100° de  $\varphi_{3-4-5-6}$  avec des hauteurs allant de 9,4 à 11,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Ces conformations à ester transoïde sont défavorisées en grande partie à cause des interactions entre les dipôles de O<sub>4</sub> d'une part et du carbonyle de l'autre, ces dipôles étant antiparallèles pour les conformations à ester cisoïde ( $\mu=1,5$  à 1,6 D) et non pour les transoïdes ( $\mu=4,1$  à 4,4 D).

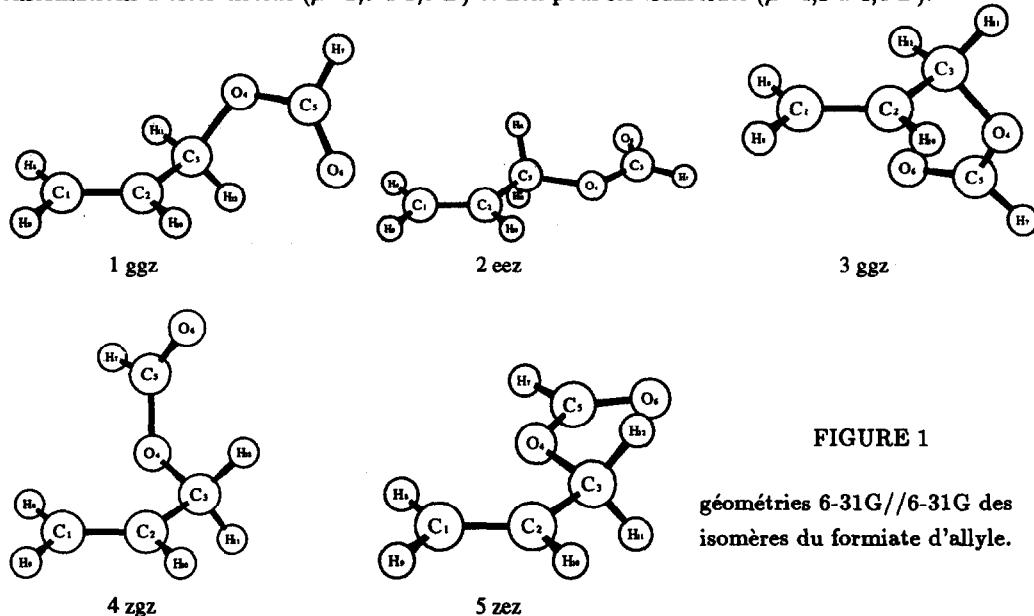


FIGURE 1

géométries 6-31G//6-31G des isomères du formiate d'allyle.

Les conformations stables à groupe ester cisoïde obtenues par la méthode AM1 ont été totalement réoptimisées par la méthode PM3 et au niveau ab initio RHF/6-31G//6-31G et en plus pour 3ggz au niveau MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* (tableau II). Les géométries sont peu modifiées et les énergies des conformères restent très voisines. Dans le tableau I les caractéristiques PM3 de seulement 3ggz sont reportées. Ces résultats permettent de dire que les différentes conformations à groupe ester cisoïde sont en équilibre labile entre elles et qu'il est aisément de passer de l'une à l'autre. On pourra donc choisir comme départ d'un trajet réactionnel celle qui correspond le mieux à la suite des modifications géométriques prévisibles.

**Etude des mécanismes de la thermolyse :** Plusieurs réactions thermiques sont concevables a priori :

- 1) l'élimination à 4 ou 6 centres, conduisant à de l'acide formique et à de l'allène.
- 2) le retour interne de paire d'ions du groupe allyle mais qui n'a pas d'intérêt pratique.
- 3) la transposition du groupe acyloxy.

Tableau I

	1ggs	2ees	3ggs	3ggs <sup>(a)</sup>	4sgs	5ses	6gge	7gge
<i>dièdres(°)</i>								
1 - 2 - 3 - 4	137.2	180.0	-161.6	-152.5	8.7	0.0	-158.7	8.1
2 - 3 - 4 - 5	79.4	180.0	97.7	84.6	101.2	180.0	62.3	72.7
3 - 4 - 5 - 6	0.4	0.0	1.9	1.4	1.6	0.0	179.0	181.0
4 - 5 - 6 - 1	-25.6	0.0	-25.7	-24.8	-43.4	0.0	78.6	73.2
5 - 6 - 1 - 2	-19.4	0.0	-1.9	-5.6	112.6	180.0	-128.2	-23.4
6 - 1 - 2 - 3	95.4	0.0	56.3	61.4	-43.3	0.0	78.8	-22.7
<i>angles(°)</i>								
1 - 2 - 3	123.3	122.5	123.0	122.1	125.4	125.7	123.3	125.1
2 - 3 - 4	111.3	106.9	110.2	112.2	112.2	109.1	112.2	114.0
3 - 4 - 5	118.6	117.0	118.9	120.6	119.0	116.9	115.8	116.0
4 - 5 - 6	119.9	119.5	120.2	121.4	120.3	119.5	113.6	113.6
5 - 6 - 1	80.8	71.1	87.0	91.9	62.3	46.6	13.8	39.4
6 - 1 - 2	7.9	36.8	45.1	49.5	58.8	48.2	24.9	85.1
<i>distances(Å) (indices)</i>								
1 - 2	1.330 (1.964)	1.330 (1.964)	1.330 (1.964)	1.327 (1.975)	1.330 (1.964)	1.330 (1.963)	1.330 (1.964)	1.330 (1.963)
2 - 3	1.487 (0.981)	1.487 (0.981)	1.488 (0.981)	1.495 (0.986)	1.486 (0.982)	1.485 (0.986)	1.487 (0.979)	1.487 (0.979)
3 - 4	1.435 (0.935)	1.441 (0.935)	1.435 (0.936)	1.424 (0.947)	1.434 (0.937)	1.439 (0.930)	1.430 (0.959)	1.430 (0.959)
4 - 5	1.360 (1.040)	1.360 (1.040)	1.361 (1.036)	1.356 (1.027)	1.361 (1.036)	1.360 (1.046)	1.373 (1.009)	1.373 (1.009)
5 - 6	1.229 (1.831)	1.229 (1.831)	1.228 (1.835)	1.208 (1.855)	1.228 (1.834)	1.229 (1.828)	1.227 (1.873)	1.227 (1.872)
6 - 1	4.438 (0.001)	5.069 (0.001)	4.249 (0.000)	4.000 (0.000)	4.011 (0.000)	4.852 (0.000)	5.217 (0.001)	4.038 (0.000)
$\mu(D)$	1.453	1.532	1.465	1.541	1.480	1.626	4.385	4.165
<i>charges</i>								
$q_1$	-0.205	-0.216	-0.206	-0.135	-0.197	-0.191	-0.197	-0.194
$q_2$	-0.189	-0.168	-0.189	-0.178	-0.194	-0.184	-0.218	-0.220
$q_3$	0.010	0.009	0.005	0.107	0.005	0.013	0.002	0.005
$q_4$	-0.282	-0.287	-0.287	-0.287	-0.286	-0.286	-0.264	-0.264
$q_5$	0.257	0.259	0.260	0.376	0.260	0.259	0.247	0.247
$q_6$	-0.350	-0.350	-0.346	-0.375	-0.347	-0.351	-0.298	-0.298
$\Delta H_f^{(b)}$	-71.42	-71.38	-71.38	-66.64	-70.74	-70.78	-67.03	-66.23
$\Delta E^{(b)}$	0.00	0.05	0.04	0.00	0.68	0.64	4.28	5.17
$E_0^{(c)}$	60.76	60.55	60.74	57.74	60.76	60.64	60.56	60.57

Conformères stables . Résultats AM1 (et PM3 pour 3ggs)

(a) résultats PM3

(b) kcal mol<sup>-1</sup>(c) énergie vibrationnelle à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>

Tableau II

	1ggs <sup>(a)</sup>	2zes <sup>(a)</sup>	3ggs <sup>(a)</sup>	3ggs <sup>(b)</sup>	4sgs <sup>(a)</sup>	5zes <sup>(a)</sup>
<i>dièdres(°)</i>						
1 - 2 - 3 - 4	117.0	180.0	-121.9	-113.0	4.0	0.0
2 - 3 - 4 - 5	78.6	179.7	90.8	84.4	106.7	179.9
3 - 4 - 5 - 6	-0.7	0.0	2.7	2.7	1.9	0.0
4 - 5 - 6 - 1	-27.6	-0.1	-32.3	-35.4	-43.3	-0.1
5 - 6 - 1 - 2	127.2	-0.1	13.8	16.4	109.1	179.9
6 - 1 - 2 - 3	-101.8	0.2	46.2	42.7	-37.6	-0.1
<i>angles(°)</i>						
1 - 2 - 3	123.4	124.2	123.8	122.8	126.2	126.2
2 - 3 - 4	111.5	106.7	110.3	110.1	111.5	109.2
3 - 4 - 5	120.8	120.3	120.9	114.6	121.7	120.4
4 - 5 - 6	125.0	124.7	125.3	126.5	125.4	124.8
5 - 6 - 1	72.5	64.0	88.5	94.3	57.1	40.8
6 - 1 - 2	6.7	33.4	65.2	72.5	61.4	50.6
<i>distances(Å)</i> <i>(indices)<sup>(c)</sup></i>						
1 - 2	1.323 (1.923)	1.322 (1.933)	1.322 (1.921)	1.337	1.321 (1.953)	1.321 (1.952)
2 - 3	1.496 (0.940)	1.499 (0.955)	1.495 (0.947)	1.493	1.498 (0.944)	1.494 (0.959)
3 - 4	1.464 (0.654)	1.456 (0.651)	1.462 (0.656)	1.457	1.452 (0.671)	1.451 (0.660)
4 - 5	1.336 (0.910)	1.337 (0.898)	1.339 (0.900)	1.348	1.341 (0.892)	1.337 (0.897)
5 - 6	1.209 (1.766)	1.208 (1.778)	1.207 (1.781)	1.214	1.206 (1.786)	1.208 (1.778)
6 - 1	4.562 (0.000)	5.258 (0.000)	3.808 (0.001)	3.377	4.176 (0.000)	4.939 (0.000)
$\mu(D)$	2.173	2.096	2.110	1.758	2.115	2.112
<i>charges</i>						
$q_1$	-0.347	-0.366	-0.335	-0.254	-0.336	-0.328
$q_2$	-0.135	-0.140	-0.138	-0.134	-0.160	-0.178
$q_3$	-0.051	-0.010	-0.050	0.051	-0.021	0.010
$q_4$	-0.691	-0.715	-0.699	-0.615	-0.702	-0.708
$q_5$	0.591	0.591	0.593	0.626	0.589	0.592
$q_6$	-0.547	-0.541	-0.540	-0.550	-0.534	-0.540
$-E^{(d)}$	304.524491	304.522723	304.524579	305.572242	304.523256	304.524393
$\Delta E^{(e)}$	0.06	1.22	0.00		0.88	0.17

## Conformères stables . Résultats ab initio

(a) niveau 6-31G//6-31G ; (b) niveau MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* ; (c) indices obtenus selon I. Mayer ;  
 (d) hartree ; (e) énergies relatives en kcal mol<sup>-1</sup> ;

L'expérience indique qu'à la différence de ce qui est observé pour les esters saturés, la transposition est plus aisée que l'élimination.

Au moyen de la méthode AM1, nous avons recherché par la procédure SADDLE implantée dans les programmes AMPAC et MOPAC les trajets de réaction conduisant d'un état initial à un état final stables convenablement choisis, afin de déterminer les états de transition correspondants. A partir de ces derniers nous avons redescendu le trajet de réaction dans un sens et dans l'autre au moyen de la procédure IRC pour confirmer le bon choix initial et éventuellement détecter la présence d'intermédiaires.

Ainsi pour l'étude de la transposition à 6 centres, nous sommes partis de la conformation 3ggz pour aboutir soit à une conformation ggz' équivalente (déduite de 3ggz par symétrie par rapport au plan des liaisons  $\sigma$  du système éthylénique et renumérotation des atomes), ce qui fait passer par un état de transition chaise, soit à une conformation ggz'' (déduite de 3ggz par symétrie par rapport au plan  $\pi$  éthylénique et renumérotation des atomes) qui conduit à un état de transition bateau. Dans le cas du réarrangement à 4 centres, la conformation initiale a été 4zgz et la finale du type ggz'', déduite de 3ggz avec renumérotation des atomes. Pour l'élimination, l'état initial convenable a été la conformation 1ggz et l'état final, l'ensemble d'une molécule d'allène et d'une molécule d'acide formique, le motif O-CH=O étant dans un plan de symétrie de l'allène.

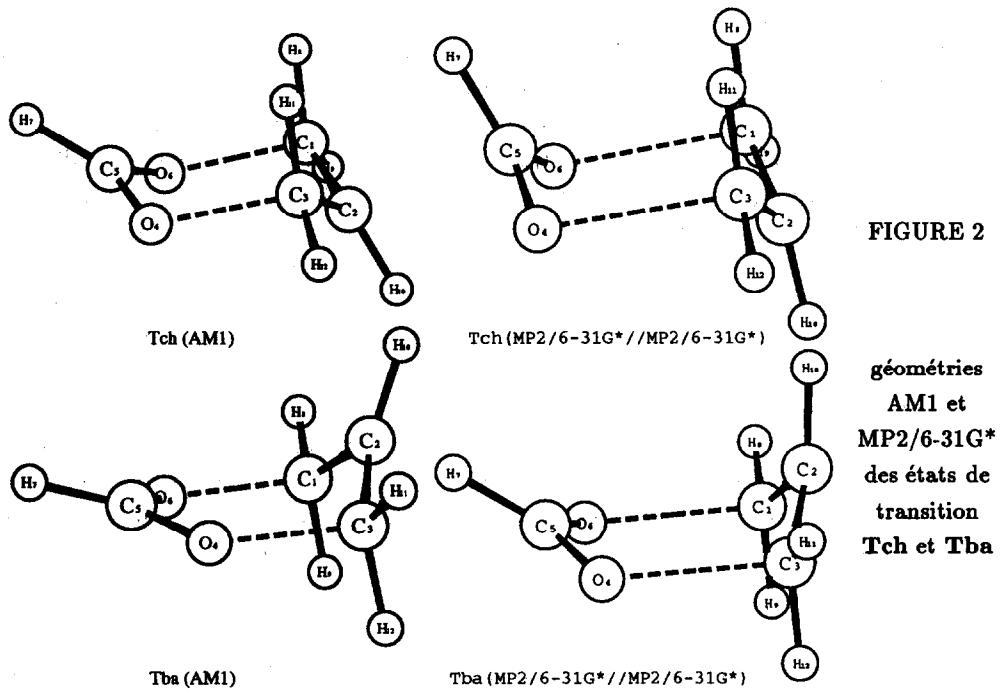
1°/ Réarrangement thermique à six centres : Le mécanisme exact du réarrangement sigmatropique [3,3] de Cope, comme de celui de son analogue oxygéné de Claisen, est actuellement un sujet de recherches théoriques poussées depuis les évocations initiales d'états de transition cycliques, de conformation plutôt chaise que bateau, et de type soit aromatique soit biradicalaire ou biradicaloïde soit même zwitterionique (5). Des problèmes épineux se posent (6) concernant le synchronisme du mécanisme concerté, la possibilité de divers trajets réactionnels concurrents et même les effets entropiques, car les résultats semblent dépendre de la nature des substituents, de celle du milieu mais aussi des techniques de calcul (méthode semi-empirique ou ab initio, RHF ou UHF, base utilisée, optimisation plus ou moins complète, symétrie imposée ou non, interaction de configuration...). Il semble que les énergies relatives ne soient correctement décrites qu'à partir du niveau 6-31G\*.

Dans notre cas, pour la transposition à 6 centres, la méthode AM1 conduit d'une part à une forme de transition de conformation chaise Tch sur le trajet conduisant de 3ggz à ggz' et d'autre part à un état de transition bateau Tba en allant de 3ggz à ggz''. La description du gauchissement du cycle est donnée par les paramètres de Cremer et Pople (8) (tableau III) qui permettent d'expliciter les distances  $z_j$  ( $j=1$  à 6) des sommets du cycle au plan moyen (défini par  $\sum z_j = 0$ ) par la formule

$$z_j = 3^{-1/2} q \left( \sin \theta \cos [\varphi + 2\pi(j-1)/3] + (-1)^{j-1} 6^{-1/2} \cos \theta \right)$$

$q$  donne l'écart maximum des sommets au plan moyen,  $\theta$  prend la valeur  $0^\circ$  ou  $180^\circ$  pour une conformation chaise ou  $90^\circ$  pour une forme flexible,  $\varphi$  vaut  $30 \times 2p$  pour une forme bateau ou  $30 \times (2p+1)$  pour une forme croisée. Tch est une chaise typique (tableau III) ; Tba a une conformation bateau un peu aplatie ( $\theta$  proche de  $90^\circ$  et  $\varphi = 240^\circ$  (tableau IV). Ce sont des états de transition vérifiables avec une seule valeur propre négative de la matrice de Hess. Tba a une énergie légèrement plus basse que Tch de  $2,55 \text{ kcal mol}^{-1}$  (ou mieux de  $1,92 \text{ kcal mol}^{-1}$  si on tient compte des corrections de point zéro, c'est à dire de l'énergie vibrationnelle à 0 K).

Ainsi la présence de deux atomes d'oxygène pourrait favoriser l'état de transition cyclique de conformation bateau. La différence avec la transposition de Cope de l'hexadiène où l'état de transition chaise est préféré (5a) doit avoir une double origine : (a) le remplacement des liaisons C-H de deux groupes  $\text{CH}_2$  de l'hexa-1,5-diène par les paires libres des atomes d'oxygène du formiate d'allyle, qui sont moins volumineuses que des liaisons C-H (7) ; (b) la symétrie imparfaite des conformations chaise Tch et bateau Tba, par l'allongement des liaisons  $\text{C}_1\text{-O}_6$  et  $\text{C}_3\text{-O}_4$  et l'aplatissement de la proue  $\text{O}_4\text{-C}_5\text{-O}_6$ , doit diminuer la différence d'énergie normalement associée aux conformations chaise et bateau du cyclohexane. Les états Tba et Tch obtenus avec la méthode AM1 sont de type biradicaloïde ; les liaisons qui se coupent ( $\text{C}_3\text{-O}_4$ ) ou se créent ( $\text{C}_1\text{-O}_6$ ) ont des caractéristiques proches de liaisons simples affaiblies par les interactions entre centres radicalaires, de 1,6 Å (indice de liaison 0,58) pour Tba et 1,71 Å (indice de liaison 0,49) pour Tch. Bien qu'aucune contrainte de symétrie n'ait été imposée lors des procédures de recherche et d'optimisation des états de transition, dans les deux cas le mécanisme apparaît comme parfaitement synchrone. Les énergies d'activation calculées sont respectivement de 49,68 et 52,28 kcal mol<sup>-1</sup> pour Tba et Tch, ou mieux de 49,04 et 50,95 kcal mol<sup>-1</sup> si on tient compte des corrections de point zéro. Ces valeurs sont en assez bon accord avec les enthalpies libres d'activation observées qui sont en moyenne de 40 kcal mol<sup>-1</sup>.



La méthode PM3 n'apporte pas de modifications importantes aux conclusions précédentes. Les liaisons 3-4 et 6-1 sont légèrement plus allongées (respectivement pour Tba et Tch de 1,7 et 1,8 Å avec des indices de liaison de 0,5 et 0,4) mais les valeurs des énergies d'activation restent dans le même ordre relatif. La réoptimisation complète des résultats AM1 aux niveaux ab initio RHF/6-31G//6-31G et

Tableau III

	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>ab initio</i> <sup>(a)</sup>	<i>ab initio</i> <sup>(b)</sup>
<i>dièdres</i> <sup>(c)</sup>				
1 - 2 - 3 - 4	59.5	63.3	64.8	69.9
2 - 3 - 4 - 5	-49.6	-54.2	-42.3	-54.9
3 - 4 - 5 - 6	52.4	60.6	32.5	69.0
4 - 5 - 6 - 1	-52.2	-60.6	-32.5	-69.1
5 - 6 - 1 - 2	49.1	54.2	42.4	55.1
6 - 1 - 2 - 3	-59.3	-63.3	-64.8	-70.0
<i>q</i> <sup>(c)</sup>	0.519	0.580	0.510	0.637
<i>θ</i>	8.9	5.6	25.4	5.7
<i>φ</i>	62.4	60.0	59.9	58.8
<i>angles</i> <sup>(c)</sup>				
1 - 2 - 3	118.3	118.1	116.8	117.6
2 - 3 - 4	103.8	101.2	103.3	99.9
3 - 4 - 5	112.2	110.3	114.4	102.5
4 - 5 - 6	120.6	117.8	126.4	124.3
5 - 6 - 1	112.3	110.3	114.3	102.5
6 - 1 - 2	103.9	101.2	103.3	99.8
<i>distances</i> (Å) (indices)				
1 - 2	1.407 (1.325)	1.400 (1.387)	1.379 (1.378)	1.384
2 - 3	1.407 (1.325)	1.400 (1.387)	1.379 (1.378)	1.384
3 - 4	1.713 (0.494)	1.810 (0.431)	2.117 (0.194)	2.019
4 - 5	1.295 (1.383)	1.278 (1.401)	1.267 (1.367)	1.275
5 - 6	1.295 (1.384)	1.278 (1.401)	1.267 (1.367)	1.275
6 - 1	1.713 (0.493)	1.810 (0.431)	2.117 (0.194)	2.019
<i>μ(g)</i>	2.082	2.424	4.352	4.007
<i>charges</i>				
<i>q</i> <sub>1</sub>	0.084	0.172	-0.079	0.285
<i>q</i> <sub>2</sub>	-0.437	-0.363	-0.260	-0.009
<i>q</i> <sub>3</sub>	0.084	0.172	-0.079	0.285
<i>q</i> <sub>4</sub>	-0.338	-0.381	-0.707	-0.629
<i>q</i> <sub>5</sub>	0.235	0.341	0.593	0.698
<i>q</i> <sub>6</sub>	-0.338	-0.381	-0.707	-0.629
- <i>E</i>	28434.94 <sup>(d)</sup>	26542.01 <sup>(d)</sup>	304.443086 <sup>(e)</sup>	305.572242 <sup>(e)</sup>
$\Delta H_f$	-19.10 <sup>(d)</sup>	-12.48 <sup>(d)</sup>		
<i>E</i> <sub>0</sub> <sup>(f)</sup>	59.40	56.46		62.69
<i>E</i> <sub>a</sub> <sup>(d)</sup>	50.95 <sup>(g)</sup>	52.89 <sup>(g)</sup>	51.14	46.74 <sup>(g)</sup>
$\Delta(Ech - Eba)$	1.91 <sup>(g)</sup>	1.16 <sup>(g)</sup>	3.40	2.33 <sup>(g)</sup>
<i>Ctes de force</i> négatives <sup>(h)</sup>	-3.335	-3.668	-3.206	-2.8991
			-0.167	

## état de transition chaise Tch

(a) niveau 6-31G//6-31G ; (b) niveau MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* ; (c) paramètres de Cremer et Pople ; (d) kcal mol<sup>-1</sup> ; (e) hartree ; (f) énergie vibrationnelle à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> ; (g) kcal mol<sup>-1</sup> avec prise en compte des corrections de point zéro ; (h) en mdynes Å<sup>-1</sup>.

Tableau IV

	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>ab initio</i> <sup>(a)</sup>	<i>ab initio</i> <sup>(b)</sup>
<i>dièdres</i> (°)				
1 - 2 - 3 - 4	-58.4	-61.6	-65.9	-64.9
2 - 3 - 4 - 5	15.6	11.2	11.1	14.3
3 - 4 - 5 - 6	24.7	35.8	40.6	37.0
4 - 5 - 6 - 1	-24.7	-35.8	-40.7	-37.1
5 - 6 - 1 - 2	-15.6	-11.2	-10.9	-14.2
6 - 1 - 2 - 3	58.4	61.6	65.8	64.9
<i>q</i> <sup>(c)</sup>	0.524	0.579	0.597	0.597
<i>θ</i>	110.4	105.1	104.7	107.1
<i>φ</i>	240.0	240.0	240.1	240.0
<i>angles</i> (°)				
1 - 2 - 3	115.9	116.1	117.0	113.4
2 - 3 - 4	105.8	103.7	102.4	104.9
3 - 4 - 5	118.0	116.9	113.1	112.3
4 - 5 - 6	123.8	121.8	125.1	127.1
5 - 6 - 1	118.0	116.9	113.1	112.3
6 - 1 - 2	105.8	103.7	102.4	104.9
<i>distances</i> (Å) ( <i>indices</i> )				
1 - 2	1.417 (1.233)	1.405 (1.323)	1.381 (1.377)	1.388
2 - 3	1.417 (1.233)	1.405 (1.323)	1.381 (1.378)	1.388
3 - 4	1.616 (0.581)	1.746 (0.478)	2.100 (0.210)	1.927
4 - 5	1.285 (1.390)	1.277 (1.404)	1.266 (1.369)	1.274
5 - 6	1.295 (1.390)	1.277 (1.404)	1.266 (1.368)	1.274
6 - 1	1.616 (0.581)	1.746 (0.478)	2.100 (0.210)	1.927
<i>μ(f)</i>	1.709	0.373	4.069	2.141
<i>charges</i>				
<i>q</i> <sub>1</sub>	0.136	0.250	-0.074	0.010
<i>q</i> <sub>2</sub>	-0.637	-0.569	-0.308	-0.286
<i>q</i> <sub>3</sub>	0.136	0.258	-0.074	0.010
<i>q</i> <sub>4</sub>	-0.312	-0.393	-0.699	-0.672
<i>q</i> <sub>5</sub>	0.307	0.423	0.607	0.676
<i>q</i> <sub>6</sub>	-0.312	-0.393	-0.699	-0.672
- <i>E</i>	28437.54 <sup>(d)</sup>	26542.77 <sup>(d)</sup>	304.448931 <sup>(e)</sup>	305.576307 <sup>(e)</sup>
Δ <i>H</i> <sub>f</sub>	-21.70 <sup>(d)</sup>	-13.24 <sup>(d)</sup>		
<i>E</i> <sub>0</sub> <sup>(f)</sup>	60.09	56.06		62.91
<i>E</i> <sub>a</sub> <sup>(d)</sup>	49.01 <sup>(g)</sup>	56.06 <sup>(g)</sup>	47.74	44.81 <sup>(g)</sup>
<i>Cte de force</i> <i>négative</i> <sup>(h)</sup>	-2.404	-4.13	-2.675	-3.572

état de transition bateau Tba

<sup>(a)</sup> niveau 6-31G//6-31G ; <sup>(b)</sup> niveau MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* ; <sup>(c)</sup> paramètres de Cremer et Pople ; <sup>(d)</sup> kcal mol<sup>-1</sup> ; <sup>(e)</sup> hartree ; <sup>(f)</sup> énergie vibrationnelle à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> ; <sup>(g)</sup> kcal mol<sup>-1</sup> avec prise en compte des corrections de point zéro ; <sup>(h)</sup> en mdynes Å<sup>-1</sup>.

MP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* (tableaux III et IV) donne toujours un léger avantage à la conformation bateau des états de transition. Les états **Tch** et **Tba** ont une structure d'état de transition authentique (sauf **Tch** qui présente deux valeurs propres négatives de la matrice de Hess au niveau 6-31G//6-31G, la principale correspondant à la fermeture du cycle 1-2-3-4-5-6-1 et la deuxième essentiellement à une faible torsion antagoniste autour de la liaison 4-5). Le mécanisme reste parfaitement synchrone, mais le caractère devient aromatique avec des distances de liaison de 2,0 à 2,1 Å (indice 0,2) pour C<sub>1</sub>-O<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>. La comparaison des données des tableaux I et II avec celles des tableaux III et IV permet de se rendre compte de l'importance de la déformation des conformères initiaux au cours du trajet réactionnel (en particulier des angles de valence et des longueurs de liaison, ce qui exige le plus d'énergie).

**2°) réarrangement à quatre centres :** Pour les esters saturés, le réarrangement à 4 centres est très défavorisé et nécessite une énergie d'activation calculée de l'ordre de 100 kcal mol<sup>-1</sup> (4). Dans le cas présent, l'énergie d'activation calculée pour le formiate d'allyle est encore très supérieure à celle du réarrangement à 6 centres, bien que l'écart diminue. Les caractéristiques de l'état de transition **T4** sont données dans le tableau V. Le calcul *ab initio* mené avec une base 6-31G conduit à un état encore plus polaire que AM1 et PM3, avec un fort transfert électronique du groupe allyle vers le groupe formiate. Il s'agit en fait d'une paire d'ions, donc très défavorisée en phase gazeuse. Il se pourrait toutefois qu'en milieu très polaire ce réarrangement puisse se manifester. Le plan du formiate est dans le plan bissecteur du groupe allyle ; l'atome O<sub>4</sub> est à égale distance de C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>, et légèrement plus éloigné de C<sub>2</sub> ; O<sub>6</sub> est à plus grande distance du groupe allyle. La géométrie de **T4** est associée à deux valeurs propres négatives de la matrice de Hess, l'une moyenne (courbure peu accentuée au col) : -0,910 (AM1), -0,923 (PM3) , -1,149 (base 6-31G) et l'autre très faible (-0,015 , -0,029 ou -0,024) et correspondant à un balancement des atomes O<sub>6</sub> et H<sub>7</sub>. La procédure IRC sur le trajet principal amène à un état initial de type 4zgz.

**3°) élimination à six centres :** c'est le mécanisme thermique le plus aisé dans le cas des esters saturés. Nous avons opéré de la même façon que dans l'analyse de la pyrolyse du formiate d'éthyle (4). Nous avons ainsi trouvé un état de transition authentique **Tel** (une seule valeur propre négative de la matrice de Hess, respectivement de -3,51 , -2,06 et -3,72 mdynes Å<sup>-1</sup> aux niveaux AM1, PM3 et *ab initio* 6-31G//6-31G). Les caractéristiques de cet état sont données dans le tableau VI. les énergies d'activation sont très supérieures à celles du processus de réarrangement et aussi à celles de l'élimination thermique correspondante pour les esters saturés (4). Cet état de transition présente un cycle H<sub>10</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-O<sub>6</sub> rigoureusement plan et symétrique bien qu'aucune contrainte n'ait été imposée lors de la recherche et de l'optimisation de la géométrie. La partie C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> ébauche un système allénique, encore angulaire (angle 1-2-3 de 140° environ. Les liaisons C<sub>1</sub>-H<sub>8</sub> et C<sub>1</sub>-H<sub>9</sub> sont dans le plan du cycle ; C<sub>3</sub>-H<sub>11</sub> et C<sub>3</sub>-H<sub>12</sub> sont presque perpendiculaires à ce plan (dièdres 10-2-3-11 et 10-2-3-12). Le mécanisme n'est pas synchrone ; les indices de liaison P(C<sub>3</sub>-H<sub>10</sub>), P(O<sub>6</sub>-H<sub>10</sub>) et P(C<sub>2</sub>-O<sub>4</sub>) sont respectivement de 0,253 , 0,558 , 0,426 pour AM1, 0,218 , 0,0618 , 0,470 pour PM3 et 0,413 , 0,284 , 0,168 pour RHF/6-31G//6-31G. Ainsi, les deux méthodes semi empiriques donnent un état peu polaire, déplacé vers la limite E1cB interne et le calcul *ab initio* un état de transition très polaire, avec transfert de -0,4e de la partie allylique vers l'acide formique en formation, déplacé entre les limites E2 et E1.

Par la procédure IRC permettant de descendre le long du trajet de réaction à partir de l'état de transition vers l'état initial 1ggz, il apparaît que le cycle 2-3-4-5-6-10 reste plan pratiquement

Tableau V

	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>6 · 31G//6 · 31G</i>
<i>dièdres</i> (°)			
1 - 2 - 3 - 4	38.9	38.2	38.2
1 - 2 - 3 - 6	73.0	59.9	68.2
2 - 3 - 4 - 5	107.7	158.5	108.9
2 - 3 - 6 - 5	-111.4	-103.5	-105.8
2 - 3 - 4 - 1	-23.5	-25.4	-22.1
2 - 3 - 6 - 1	-32.6	-30.4	-30.8
1 - 4 - 3 - 2	-23.5	-25.4	-22.1
1 - 6 - 3 - 2	-32.6	-30.4	-30.8
1 - 4 - 5 - 6	51.1	93.1	49.0
1 - 6 - 5 - 4	-21.7	-24.3	-20.2
3 - 4 - 5 - 6	-50.7	-93.1	-44.5
3 - 6 - 5 - 4	21.6	24.3	19.8
8 - 1 - 2 - 3	31.7	45.9	18.3
9 - 1 - 2 - 3	-151.2	-150.8	-161.2
8 - 1 - 2 - 5	86.4	89.4	69.8
9 - 1 - 2 - 5	-96.5	-107.2	-109.7
8 - 1 - 2 - 10	-167.9	-158.4	-179.3
9 - 1 - 2 - 10	9.3	5.0	1.2
7 - 5 - 4 - 2	180.2	180.0	181.5
7 - 5 - 6 - 2	179.9	180.0	179.3
<i>angles</i> (°)			
1 - 2 - 3	115.6	112.3	115.7
2 - 3 - 4	80.8	78.4	85.7
2 - 3 - 6	78.5	88.2	85.6
3 - 4 - 5	135.5	143.3	138.0
3 - 6 - 5	60.7	47.9	57.8
4 - 5 - 6	119.0	116.2	126.5
<i>distances</i> (Å) (indices)			
1 - 2	1.388(1.459)	1.396(1.452)	1.373(1.423)
2 - 3	1.388(1.459)	1.396(1.452)	1.372(1.430)
1 - 4	2.159(0.225)	1.944(0.355)	2.441(0.098)
1 - 6	3.654(0.034)	3.803(0.031)	4.089(0.015)
2 - 4	2.374(0.013)	2.152(0.016)	2.724(0.005)
2 - 6	3.640(0.001)	4.010(0.005)	4.155(0.001)
3 - 4	2.160(0.225)	1.944(0.355)	2.458(0.096)
3 - 6	3.653(0.034)	3.803(0.031)	4.028(0.015)
4 - 5	1.314(1.181)	1.338(1.037)	1.296(1.217)
5 - 6	1.245(1.720)	1.214(1.836)	1.232(1.661)
$\mu(D)$	5.948	4.610	9.020
<i>charges</i>			
$q_1$	0.128	0.189	-0.072
$q_2$	-0.266	-0.242	-0.261
$q_3$	0.128	0.189	-0.074
$q_4$	-0.608	-0.546	-0.833
$q_5$	0.267	0.364	0.546
$q_6$	-0.429	-0.386	-0.631
$q_{O_1} C_6 H_7 O_4$	-0.697	-0.523	-0.835
-E	28412.22 <sup>(a)</sup>	26523.45 <sup>(a)</sup>	304.414577 <sup>(b)</sup>
$\Delta H_f$	3.623 <sup>(a)</sup>	6.076 <sup>(a)</sup>	
$Ea^{(c)}$	71.58 <sup>(c)</sup>	70.16 <sup>(c)</sup>	68.97

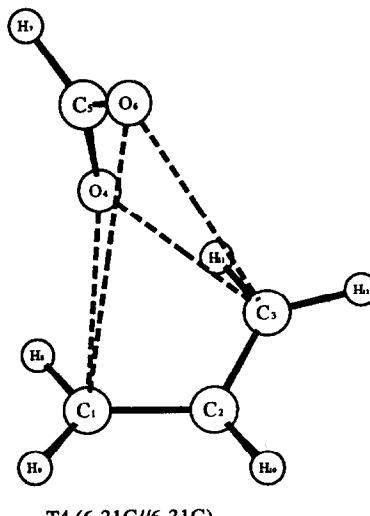
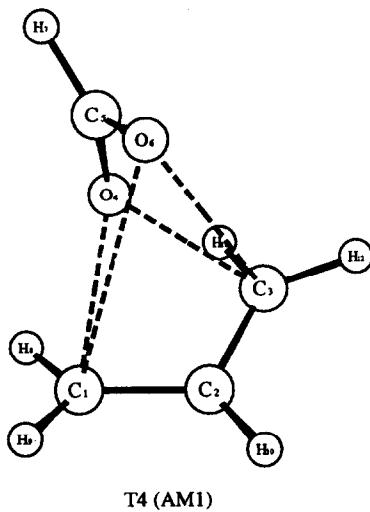
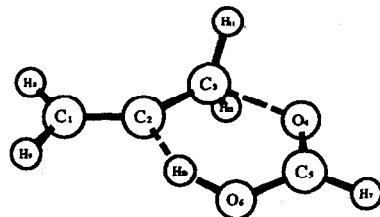
état de transition  $T_4$  du réarrangement à 4 centres(a) kcal mol<sup>-1</sup>; (b) hartree; (c) kcal mol<sup>-1</sup> avec prise en compte des corrections de point zéro.

Tableau VI

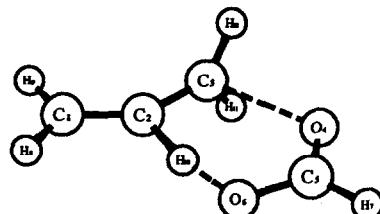
	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>6 · 31G//6 · 31G</i>
<i>dièdres</i> (°)			
1 - 2 - 3 - 4	180.0	180.0	180.0
8 - 1 - 2 - 10	180.0	180.0	180.0
10 - 2 - 3 - 11	-102.0	-105.6	-91.7
2 - 3 - 4 - 5	0.1	0.0	0.0
3 - 4 - 5 - 6	-0.1	0.0	0.0
4 - 5 - 6 - 10	0.0	0.0	0.0
5 - 6 - 10 - 2	0.1	0.0	0.0
6 - 10 - 2 - 3	0.0	0.0	0.0
10 - 2 - 3 - 4		0.0	
<i>q</i> <sup>(a)</sup>	0.001	0.000	0.000
<i>θ</i>	70.3	103.8	111.0
<i>φ</i>	85.3	92.7	289.0
<i>angles</i> (°)			
1 - 2 - 3	140.9	137.7	139.1
2 - 3 - 4	108.3	108.5	105.0
3 - 4 - 5	123.0	122.7	115.9
4 - 5 - 6	122.1	123.1	123.5
5 - 6 - 10	108.9	110.7	107.1
6 - 10 - 2	152.3	150.0	167.1
10 - 2 - 3	105.3	104.9	101.4
<i>distances</i> (Å)	(indices)		
1 - 2	1.311 (1.947)	1.310 (1.956)	1.320 (1.963)
2 - 3	1.382 (1.307)	1.389 (1.297)	1.383 (1.250)
3 - 4	1.782 (0.426)	1.751 (0.470)	2.192 (0.168)
4 - 5	1.279 (1.459)	1.266 (1.481)	1.254 (1.426)
5 - 6	1.299 (1.370)	1.287 (1.361)	1.278 (1.247)
6 - 10	1.136 (0.558)	1.046 (0.618)	1.291 (0.284)
2 - 10	1.481 (0.253)	1.565 (0.218)	1.332 (0.413)
$\mu(D)$	1.882	2.271	3.433
<i>charges</i>			
$q_1$	-0.122	-0.018	-0.336
$q_2$	-0.578	-0.677	-0.402
$q_3$	0.201	0.331	0.032
$q_4$	-0.395	-0.398	-0.710
$q_5$	0.314	0.457	0.617
$q_6$	-0.358	-0.348	-0.741
$q_{10}$	0.370	0.349	0.255
$q_{O_4C_8H_7O_4H_{10}}$	0.087	0.153	-0.404
$-E$	28418.72 <sup>(b)</sup>	26535.01 <sup>(b)</sup>	304.404689 <sup>(c)</sup>
$\Delta H_f$	-2.876 <sup>(b)</sup>	-5.483 <sup>(b)</sup>	
$Ea$ <sup>(d)</sup>	63.74 <sup>(d)</sup>	58.34 <sup>(d)</sup>	75.23

## état de transition de l'élimination

<sup>(a)</sup> paramètres de Cremer et Pople; <sup>(b)</sup> kcal mol<sup>-1</sup>; <sup>(c)</sup> hartree; <sup>(d)</sup> kcal mol<sup>-1</sup> avec prise en compte des corrections de point zéro.



Tel (AM1)



Tel (6-31G//6-31G)

pendant toute l'évolution, même lorsque la partie C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> retrouve des caractéristiques de groupe allyle. Dans l'autre direction, la planéité du cycle se conserve encore lors de la séparation de la molécule d'acide formique. Dans l'état final optimisé qui correspond aux deux molécules individualisées d'allène et d'acide, la distance H<sub>10</sub>-C<sub>2</sub> est de 2.441 Å et l'enthalpie de formation de -52,96 kcal mol<sup>-1</sup>; ainsi l'énergie d'activation de la réaction inverse de l'élimination serait de 50,09 kcal mol<sup>-1</sup> ce qui correspondrait à un équilibre très déplacé vers l'ester.

En conclusion, il apparaît que le processus de réarrangement sigmatropique [3,3] du formiate d'allyle est le plus aisé thermiquement et que la présence des deux atomes d'oxygène aux extrémités du groupe migrant favorise légèrement un état de transition de conformation bateau aplatie.

**Techniques de calcul :** Les calculs AM1 ont été réalisés avec les logiciels AMPAC v2.1 et MOPAC v6.0 délivrés par le QCPE et les calculs ab initio avec les programmes MONSTERGAUSS (pour les calculs au niveau RHF) et GAUSSIAN 88 (niveau post-SCF). Les géométries ont été optimisées par minimisation des énergies (procédures BFGS de AMPAC et MOPAC, BERNY de GAUSSIAN 88) pour les formes stables ou du gradient de l'énergie pour les états de transition (procédures NLLSQ puis SIGMA ou LTRD de AMPAC ou MOPAC, VA05 de MONSTERGAUSS et BERNY de GAUSSIAN 88). La localisation des états de transition a été obtenue avec la procédure SADDLE de AMPAC ou MOPAC, pour chaque trajet réactionnel envisagé, à partir de géométries convenablement choisies pour les états initial et final. Puis à partir de l'état de transition ainsi obtenu et optimisé, nous avons décrit par les procédures IRC ou DRC les trajets de réaction dans un sens et dans l'autre pour revenir aux états initial et final correspondants afin de vérifier l'hypothèse initiale et éventuellement recommencer la recherche. Un calcul des constantes de force a ensuite été réalisé de façon à obtenir les corrections de point zéro et les valeurs propres de la matrice de Hess (aucune valeur négative pour un état stable et une seule négative pour un état de transition authentique). Des données complémentaires sont disponibles auprès d'un des auteurs (Y.L.P.). Les calculs ont été réalisés par parties aux centres de calcul des Université Blaise Pascal et P. et M. Curie et au CIRCE grâce à une subvention du CNRS.

## BIBLIOGRAPHIE

1. a) De Puy, C.H. ; King, R.W. *Chem.Rev.*, 1960, **60**, 431 ; b) Blades, A.T. ; Gilderson, P.W. *Canad.J.Chem.*, 1954, **32**, 366 ; 1960, **38**, 1401 ; 1407 ; 1412.
2. a) Lewis, E.S. ; Hill, J.T. ; Newman, E.R. *J.Am.Chem.Soc.*, 1968, **90**, 662 ; b) Lewis, E.S. ; Hill, J.T. *J.Am.Chem.Soc.*, 1969, **91**, 7458.
3. De Puy, C.H. ; Zabel, D.E. ; Wiedman, W. *J.Org.Chem.*, 1968, **33**, 2198.
4. Hamon, L. ; Levisalles, J. ; Pascal, Y.L. *Tetrahedron*, 1989, **45**, 1711.
5. a) Doering, W. von E. ; Roth, W.R. *Tetrahedron*, 1962, **18**, 67 ; *Angew.Chem.*, 1963, **75**, 27 ; b) Doering, W. von E. ; Toscano, V.G. ; Beasley, G.H. *Tetrahedron*, 1971, **27**, 4417 ; c) Dewar, M.J.S. ; Wade, L.E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, **99**, 4417 ; d) Dewar, M.J.S. ; Ford, G.P. ; McKee, M.L. ; Rzepa, H.S. ; Wade, L.E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, **99**, 5069.
6. a) Dewar, M.J.S. ; Healy, E.F. *J.Am.Chem.Soc.*, 1984, **106**, 7127 ; b) Dewar, M.J.S. ; Jie, C. *J.Am.Chem.Soc.*, 1987, **109**, 5893 ; c) Vance, R.L. ; Rondan, N.G. ; Houk, K.N. ; Jensen, F. ; Borden, W.T. ; Komornicki, A. ; Wimmer, E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1988, **110**, 2314 ; d) Morokuma, K. ; Borden, W.T. ; Hrovat, D.A. *J.Am.Chem.Soc.* ; e) Kahn, S.D. ; Hehre, W.J. *J.Org.Chem.*, 1988, **53**, 305 ; f) Dewar, M.J.S. ; Jie, C. *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1351 ; g) Roth, W.R. ; Lenmartz, H.W. ; Doering, W. von E. ; Birladeanu, L. ; Guyton, C.A. ; Kitagawa, T. *J.Am.Chem.Soc.*, 1990, **112**, 1722 ; h) Beapark, M. ; Bernardi, F. ; Olivucci, M. ; Robb, M.A. *J.Am.Chem.Soc.*, 1990, **112**, 1732 ; i) Hrovat, D.A. ; Borden, W.T. ; Vance, R.L. ; Rondan, N.G. ; Houk, K.W. ; Morokuma, K. *J.Am.Chem.Soc.*, 1990, **112**, 2018.
7. Eliel, E. ; Allinger, N.L. ; Angyal, S.J. ; Morrison, G.A., *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965, p52.
8. Cremer, D. ; Pople, J.A. *J.Am.Chem.Soc.*, 1975, **97**, 1354 ; 1358.