

UNE EXPLICATION DE LA REGLE D'ALDER¹

Odile Eisenstein et Nguyễn Trong Anh

Laboratoire des Mécanismes Réactionnels

Bâtiment 420, Centre d'Orsay de l'Université Paris XI, 91-Orsay, France.

(Received in France 17 March 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

D'après la règle d'Alder², la vitesse d'une réaction de Diels-Alder est augmentée si le diène est enrichi et le diénophile appauvri en électrons. Si les effets électroniques des substituants sont inversés, (diène appauvri et diénophile enrichi), on observe aussi une accélération de la réaction². Bien qu'on ait constaté dans certains cas un transfert de charge, il ne semble pas que l'accélération provienne uniquement de l'attraction coulombienne. En effet, même quand les réactifs sont fortement polaires, l'effet de solvant reste faible².

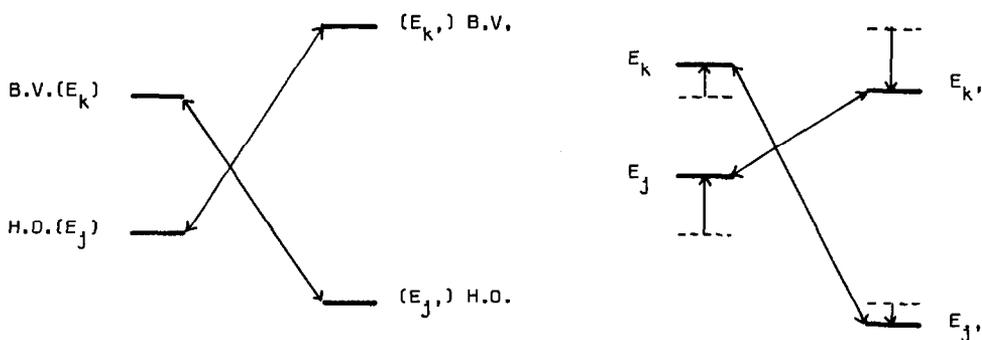
Fukui³ et Salem⁴ ont montré que les interactions entre les orbitales frontières jouent un rôle essentiel dans les cycloadditions. D'après Hoffmann et Woodward⁵, ces interactions sont responsables de l'effet "endo". Nous suggérons qu'elles peuvent également expliquer la règle d'Alder et son inverse.

L'énergie d'interaction des quatre orbitales frontières est donnée par la formule :

$$E_{int} = - \frac{(H_{jk'} - S_{jk'} E_j)^2}{E_{k'} - E_j} - \frac{(H_{kj'} - S_{kj'} E_j')^2}{E_k - E_j'}$$

où E_i est l'énergie de la i^{e} - O.M., $S_{jk'}$, et $H_{jk'}$, sont respectivement l'intégrale de recouvrement et l'intégrale de résonance entre la j^{e} - O.M. de la première molécule et la k^{e} - O.M. de la deuxième molécule.

Quand le système est substitué, et si l'on admet que la géométrie de l'état de transition ne change pas, alors, dans l'expression de E_{int} , les numérateurs varient moins que les dénominateurs correspondants⁶. On peut penser cependant que si la substitution augmente (diminue) les amplitudes des orbitales frontières, la distance entre les réactifs va augmenter (diminuer) dans l'état de transition. Il en résultera une diminution des variations de $H_{jk'}$, et $H_{kj'}$, qui sont les termes prédominants dans les variations des numérateurs. Nous admettons donc qu'en première approximation, on peut garder les numérateurs constants et ne tenir compte que de la variation des dénominateurs.



a/ sans substituents

b/ avec un substituant donneur sur la première molécule et un substituant attracteur sur la deuxième molécule.

FIGURE. ORBITALES FRONTIERES DES DEUX REACTIFS
 (H.O. = plus haute O.M. occupée, B.V. = plus basse O.M. vacante)

Quand on met un substituant donneur d'électrons sur la première molécule, les niveaux E_j et E_k sont relevés (FIGURE). Comme la substitution provoque généralement un effet bathochrome⁷, le relèvement de E_j est plus important que celui de E_k , tout au moins dans l'approximation monoélectronique. De la même façon, un substituant attracteur sur la deuxième molécule abaisse plus le niveau E_k , qu'il n'abaisse le niveau E_j' . Il en résulte une diminution de $E_k - E_j$ et une augmentation plus faible de $E_k' - E_j'$. L'effet total est une augmentation de l'énergie d'interaction E_{int} , et la réaction est donc facilitée⁸. On peut expliquer de la même façon l'exaltation de l'activité d'un dipolarophile par des substituents, qu'ils soient donneurs ou attracteurs⁹.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons calculé E_{int} pour deux séries de réactions homologues. Faute de connaître exactement la géométrie des états de transition, nous avons fait les approximations suivantes. Pour les réactions (cyclopentadiène + acrylonitrile) et (butadiène + TCNE), les réactifs sont supposés s'approcher dans deux plans parallèles. Les numérateurs de E_{int} sont gardés ensuite constants pour chaque série. La Table donne les E_{int} ainsi calculées et les logarithmes des constantes de vitesse k . Le parallélisme entre les valeurs de E_{int} et celles de $\log k$ paraît très raisonnable, compte tenu du calcul grossier de E_{int} et des nombreux facteurs (entropiques, stériques, électrostatiques) négligés ici, mais qui influent certainement sur la vitesse.

Nous remercions les Professeurs M. Fétizon et L. Salem pour des discussions fructueuses.

TABLEI. Réactions avec le cyclopentadiène

<u>Diénoophile</u>	<u>log k</u>	<u>E_{int} (en unité β)</u>
Acrylonitrile	0,018	- 0,297
Dicyano-1,2 éthylène	1,94	- 0,332
Dicyano-1,1 éthylène	4,66	- 0,306
Tricyanoéthylène	5,68	- 0,352
Tétracyanoéthylène	7,63	- 0,378

II. Réactions avec le tétracyanoéthylène

<u>Diène</u>	<u>log k</u>	<u>E_{int}</u>
Butadiène	2,716	- 0,231
Méthyl-2 butadiène	3,054	- 0,237
Méthyl-1 butadiène	3,314	- 0,257
Diméthyl-1,2 butadiène	4,386	- 0,246

Les valeurs de k sont celles données par Sauer², Les calculs de E_{int} ont été faits avec les paramètres conseillés par Streitwieser (Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, N.Y. 1961, p.135).

NOTES ET REFERENCES

1. Adresser la correspondance à cet auteur.
2. J. Sauer, Angew. Chem. Int. Ed. , 6, 16 (1967)
3. K. Fukui, in Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology , P.O. Löwdin et B. Pullman, Ed., Academic Press, N.Y. 1964, p.525 ; k. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 498 (1966)
4. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc., 90, 543, 553 (1968)
5. R. Hoffmann et R.B. Woodward, ibid., 87, 4388 (1965)
6. Soient par exemple les réactions (butadiène + éthylène) et (butadiène substitué + éthylène substitué). Pour le système perturbé, prenons $\alpha' = \alpha + \delta \beta$, et $\beta' = \beta (1 + \lambda)$ avec δ variant de 0,1 à 0,5 pour le butadiène, de -0,1 à -0,5 pour l'éthylène, et λ variant de 0 à -0,1.
Pour $\beta = 3$ eV, on trouve que si la variation de $(E_k - E_j)$ est égale à x, celle de $(E_k - E_j)$ est égale à 0,5x environ, et celles des numérateurs à 0,1x environ.
7. A.I. Scott, Interpretation of the UV spectra of natural products, Pergamon, 1964, p.50
8. W.C. Herndon et L.H. Hall, Theoret. Chim. Acta (Berl.) , 7, 4 (1967), ont également suggéré qu'une réaction de Diels-Alder est d'autant plus facile que les orbitales frontières des deux réactifs sont plus rapprochées.
9. R. Huisgen, J. Org. Chem. 33, 2291 (1968)