

ETUDE DE LA VARIATION DE LA GEOMETRIE DU DIAZOMETHANE
ET CYCLOADDITION DIPOLAIRE 1,3

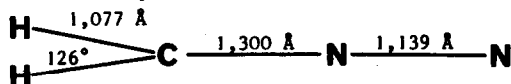
J.BASTIDE et O.HENRI-ROUSSEAU

E.R.A. n°226 et Laboratoire de Chimie Organique
Centre Universitaire 66-Perpignan

(Received in France 6 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

Il est généralement admis que dans l'état de transition d'une cycloaddition dipolaire 1,3, le dipôle est sous forme plié (1); or certain de ces dipôles sont linéaires à l'état fondamental; les énergies d'activation des cycloadditions avec ces dipôles sont cependant faibles de l'ordre de 20 Kcal/mole (2). Une forte énergie de plissement paraît difficilement compatible avec ces faibles énergies d'activation; c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'évaluer par le calcul l'énergie de plissement d'un dipôle linéaire. Nous avons choisi d'étudier ce problème sur la molécule du diazométhane en utilisant la méthode CNDO/2 de POPLE et SEGAL (3).

Nous avons d'abord effectué un calcul sur la molécule linéaire, en partant de la géométrie déterminée expérimentalement par SHERIDAN (microondes) (4):



Nous avons obtenu un moment dipolaire de 1,30 D légèrement différent de celui mesuré par SHERIDAN (1,50 ± 0,01 D). Puis nous avons minimisé l'énergie en faisant varier les longueurs de liaison d(C-N) et d(N-N) (fig.I); la géométrie correspondant à l'énergie minimum est légèrement différente de celle obtenue par SHERIDAN

$$d(\text{C-N}) = 1,300 \text{ \AA}$$

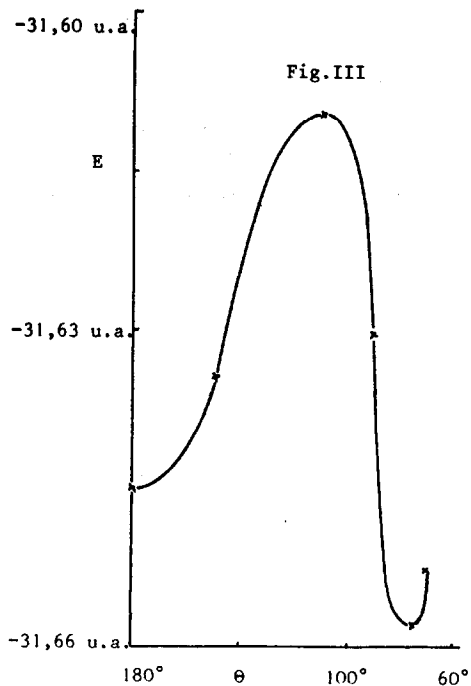
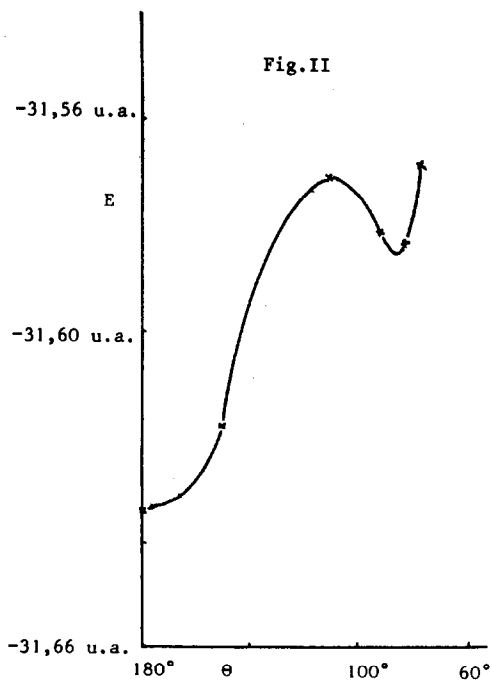
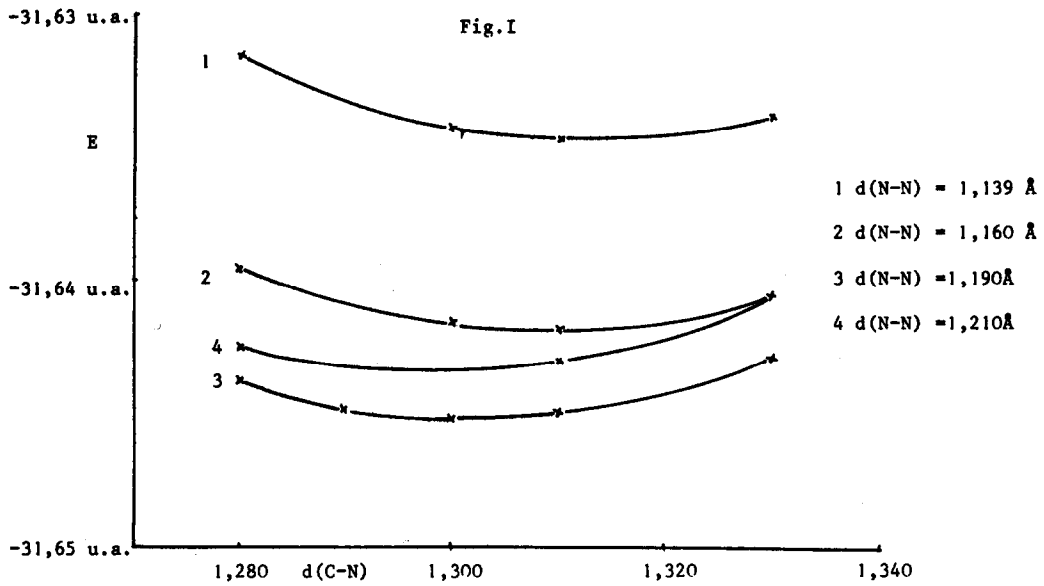
$$d(\text{N-N}) = 1,190 \text{ \AA}$$

le moment dipolaire calculé (1,49 D) est en bon accord avec l'expérience.

Dans une seconde étape nous avons étudié la variation de l'énergie totale de la molécule en fonction de l'angle θ (C-N-N) en gardant les longueurs de liaison fixes ($d(\text{C-N})=1,300 \text{ \AA}$, $d(\text{N-N})=1,139 \text{ \AA}$) (fig.II).

A partir de l'analyse de cette courbe nous avons optimisé l'énergie en fonction des distances d(C-N) et d(N-N) (par une méthode analogue à celle utilisée pour le diazométhane linéaire) pour différentes valeurs de θ : $\theta = 180^\circ$, 150° , 109° , 90° , 75° , 70° .

Dans le tableau suivant, l'énergie minimum obtenue pour chacun des angles θ , et la géométrie qui y correspond sont portées:



θ	E	d(C-N)	d(N-N)
180°	-31,6451 u.a.	1,30 Å	1,19 Å
150°	-31,6344 u.a.	1,30 Å	1,21 Å
109°	-31,6096 u.a.	1,31 Å	1,24 Å
90°	-31,6302 u.a.	1,31 Å	1,25 Å
75°	-31,6583 u.a.	1,32 Å	1,29 Å
70°	-31,6524 u.a.	1,34 Å	1,29 Å

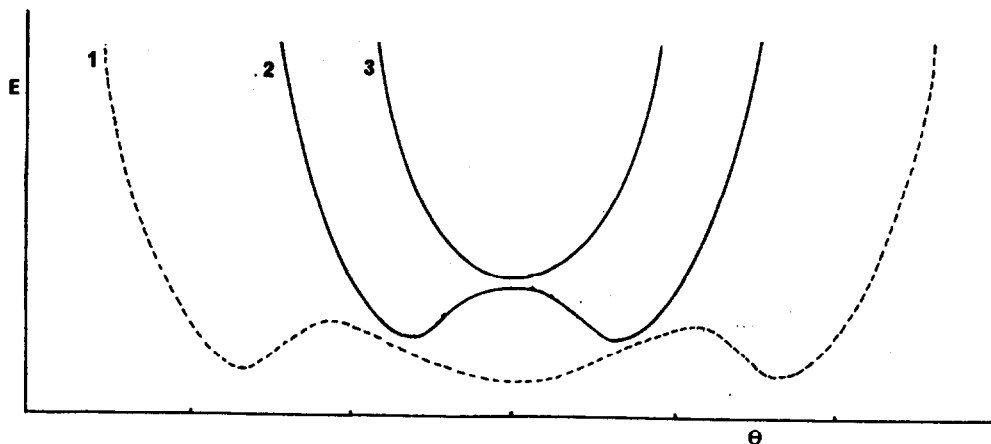
La figure III représente la variation d'énergie ainsi obtenue, en fonction de l'angle θ .

Nous observons un minimum d'énergie très accusé pour une forme pliée à 75°. Ce minimum présente même une énergie inférieure à celle du diazométhane linéaire. Ce gain d'énergie est lié au rallongement des liaisons d(C-N) et d(N-N). Selon BRATOZ et POPLÉ (6), la méthode CNDO/2 donne une bonne description angulaire des molécules, mais est moins bien adaptée à des modifications importantes des longueurs de liaison.

Bien que le minimum énergétique correspondant à un angle $\theta = 75^\circ$ ne soit pas aussi important que ne le laisse supposer la méthode CNDO/2, il ne peut être mis en doute, car il apparaît quelles que soient les longueurs des liaisons d(C-N) et d(N-N). On peut alors envisager un équilibre entre la forme linéaire et la forme pliée. Pour passer de la première à la seconde, la molécule de diazométhane doit passer par une barrière d'énergie. Cette barrière se situe vers 109°; elle est de l'ordre de 0,035 u.a. (22 kcal); cette valeur est relativement faible.

On peut penser que l'état de transition de la cycloaddition du diazométhane sur un dipolarophile est en relation avec ce seuil relativement bas d'énergie. Le gain d'énergie dû au recouvrement des orbitales des deux systèmes en réaction ne peut qu'abaisser ce seuil. En combinant ces deux types d'énergie de signes contraires, nous arrivons ainsi à une énergie de l'ordre de l'enthalpie d'activation expérimentale (8 à 10 kcal.).

La courbe d'énergie de la figure III peut être interprétée en terme d'énergie de vibration de l'angle θ (C-N-N) symétrique par rapport à $\theta = \pi$. La forme particulière de la courbe énergétique 1 (fig. IV) doit être notée car elle présente trois minimum à 255°, 180° et 75°, alors que les courbes classiques présentent soit un minimum: courbe de vibration hors du plan des hydrogènes du groupement méthylène de l'éthylène (courbe 2, fig. IV); soit deux minimum: courbe parapluie de l'ammoniac (courbe 3, fig. IV) (7).



REFERENCES

- 1 - R.HUISGEN, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 2, 633 (1963).
- 2 - A.LEDWITH et D.PARRY, *J. Chem. Soc. (C)*, 1408 (1966).
- 3 - J.POPLE et A.SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1965).
- 4 - J.SHERIDAN, *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, NEW-YORK, 139 (1962).
- 5 - H.BOERSH, *Monatsh.*, 65, 331 (1939).
- 6 - *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine* (C.N.R.S. PARIS), 40 (1971).
- 7 - C.B. MOORE et C.G.PIMENTEL, *J.Chem.Phys.*, 40, 1529 (1963).
- 8 - Programme Q.C.P.E. n°91, Indiana University Bloomington.