

ETUDE DE L'APPROCHE D'UN DIPOLAROPHILE PAR UN DIPÔLE 1,3  
ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE.

René GRÉE, François TONNARD et Robert CARRIÉ.

(Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale).

U.E.R. Structure et Propriétés de La Matière, Université de Rennes.

B.P. 25 A, Avenue du Général Leclerc, 35031 - Rennes, FRANCE.

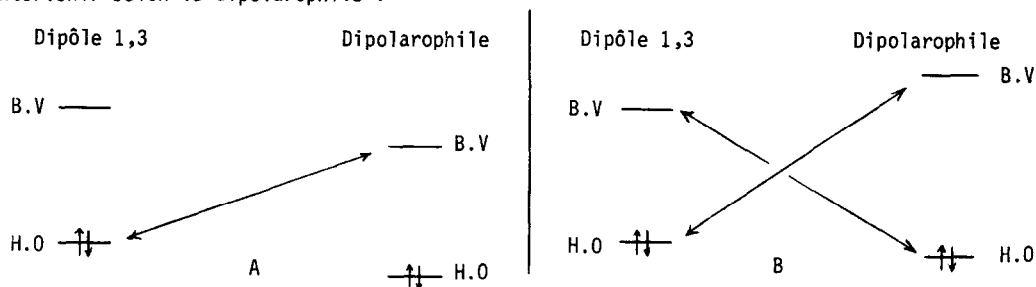
(Received in France 26 November 1973; received in UK for publication 30 November 1973)

Il a été montré récemment que l'utilisation, dans le cadre de la théorie des perturbations, des niveaux énergétiques des orbitales frontières, des coefficients dans ces orbitales, ainsi que des intégrales d'échange  $\beta_{rs}$  au niveau des atomes r et s en interaction rend compte de l'orientation et de la réactivité dans les cycloadditions dipolaires 1,3 (1,2,3). L'objet de la présente publication est de montrer que l'introduction des interactions secondaires d'orbitales frontières permet également de discuter le problème de l'approche d'un dipolarophile par un dipôle 1,3.

Les esters nitroniques  $RCH = N(O)OR'$  se sont révélés des modèles de choix pour l'étude expérimentale et théorique de ce problème. En effet, la connaissance de la stéréochimie de ces esters nitroniques (4) et des isoxazolidines obtenues par cycloaddition (4,5) permet de déterminer dans chaque cas le mode d'approche du dipolarophile par ces dipôles 1,3.

I. IMPORTANCE DES NIVEAUX ENERGETIQUES DES ORBITALES FRONTIERES.

Le rôle de ces niveaux dans le cas de la cycloaddition dipolaire 1,3 a été souligné pour la première fois par Sustmann (2). Avec les esters nitroniques deux dispositions relatives vont intervenir selon le dipolarophile :



La situation A est rencontrée pour les oléfines  $\alpha, \beta$  diactivées et l'interaction entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (H.O.) du dipôle et la plus basse orbitale moléculaire vacante (B.V) de l'oléfine est prépondérante. Avec les oléfines monoactivées par contre, les deux interactions seront à considérer : situation B.

Les calculs théoriques ont été effectués à l'aide de la méthode INDO(6). Nous indiquons ci-dessous quelques résultats à titre d'exemple:

Structure	Energie (ua)*		Coefficients*		
	H.O	B.V.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
	- 0,413	+ 0,082	+ 0,531	- 0,745	+ 0,182
	- 0,464	+ 0,055	- 0,303	- 0,303	+ 0,172
	- 0,466	+ 0,113	- 0,290	- 0,216	+ 0,250

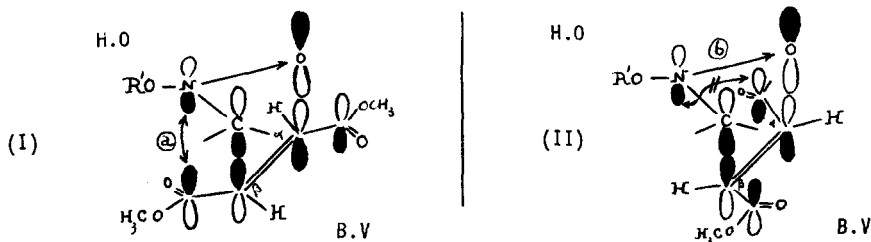
- Les résultats relatifs aux esters nitroniques varient peu en fonction de la nature du substituant, de la stéréochimie du carbone 1 et de la conformation du OCH<sub>3</sub>. Des coefficients voisins ont été trouvés pour les bêtaïnes de diazonium<sup>(1)</sup>.

- Pour les oléfines étudiées, les données de la littérature concernant la spectroscopie de photoélectron UV<sup>(7,2b)</sup> et l'absorption ultraviolette<sup>(8)</sup> sont en accord avec le classement proposé.

- Lors de l'étude de l'approche, nous nous placerons dans le cadre de la théorie des perturbations<sup>(9)</sup>, en nous limitant aux orbitales frontières des deux réactifs, méthode qui a été utilisée dans les études de réactivité et d'orientation<sup>(1,2,3)</sup>. L'énergie de perturbation du système est alors fonction de trois facteurs : les coefficients C<sub>k</sub> des orbitales atomiques dans les orbitales frontières, les différences d'énergie de ces orbitales et les intégrales d'échange β<sub>rs</sub>. Les intégrales d'échange β<sub>C-C</sub> sont nettement plus grandes que les intégrales β<sub>C-O</sub><sup>(3)</sup>. Il en résulte que, pour les exemples étudiés, l'énergie de perturbation du second ordre correspondant à la formation de la liaison C-C est supérieure à celle de la liaison C-O. Ce résultat justifie l'hypothèse selon laquelle la liaison C-C se développe plus rapidement que la liaison C-O (dissymétrie de l'approche)<sup>(13)</sup>. De même, il permet de retrouver l'orientation observée lors des additions aux oléfines monoactivées<sup>(14)</sup>.

## II. OLEFINES α,β DIACTIVEES : CAS A.

Les interactions secondaires d'orbitales frontières, déjà invoquées lors de la réaction de Diels Alder<sup>(10)</sup> permettent d'interpréter l'unicité du mode d'approche observé. Avec une oléfine E, les deux modes d'approche (I) ou (II) peuvent être envisagés a priori. Nous avons montré précédemment que l'approche se fait selon (I)<sup>(4)</sup>.



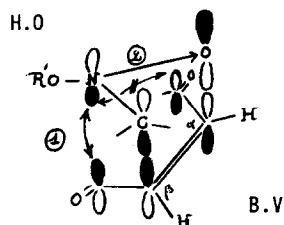
\* Les détails de tous les calculs seront publiés dans un mémoire ultérieur. Les C<sub>k</sub> sont les coefficients de l'orbitale 2p<sub>k</sub> du même atome dans l'orbitale moléculaire considérée : la plus haute occupée (H.O) ou la plus basse vacante (B.V.).

L'interaction secondaire favorable  $\textcircled{a}$  entre l'azote du dipôle et le carbone du substituant attracteur en  $\beta$  de l'oléfine explique ce résultat. Pour le mode d'approche (II) au contraire, l'interaction secondaire  $\textcircled{b}$  est défavorable.

Dans le cas des oléfines Z de la série maléique, le schéma ci-contre montre l'existence d'une double interaction  $\textcircled{1}$  et  $\textcircled{2}$  entre l'azote du dipôle et les carbones des substituants en  $\beta$  et  $\alpha$  de l'oléfine. L'approche "endo" unique que nous avons observée  $\textcircled{4}$  résulte de la dissymétrie de l'approche (la liaison C-C se développant plus rapidement que la liaison O-C) $\textcircled{13}$ .

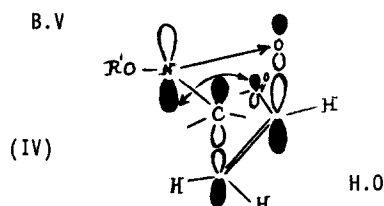
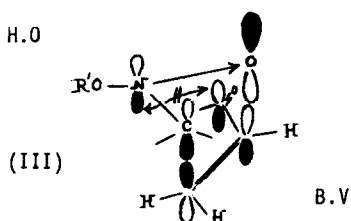
L'interaction favorable  $\textcircled{1}$  l'emporte alors sur  $\textcircled{2}$  défavorable.

Une telle dissymétrie a déjà été proposée pour interpréter les résultats relatifs à l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3  $\textcircled{3,11}$ .



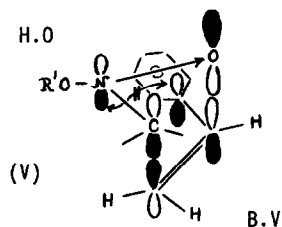
### III. OLEFINES MONOACTIVÉES : CAS B.

Une seule orientation de la cycloaddition est observée  $\textcircled{5,14}$ . Les deux types d'interaction (III) et (IV) intervenant dans une approche "endo" doivent être considérés. L'interaction



(III) au contraire de (IV) est défavorable à l'approche "endo". Les niveaux énergétiques et les coefficients des orbitales atomiques pour les orbitales frontières sont tels que les interactions (III) et (IV) sont du même ordre de grandeur. On doit donc s'attendre à obtenir des proportions assez voisines des deux isoxazolidines épimères résultant des approches "endo" et "exo". En outre, de faibles changements structuraux (intervention des conformations, facteurs stériques) doivent influencer sur les proportions des deux modes d'approche. On observe en effet dans ce cas, que contrairement aux oléfines  $\alpha,\beta$  diactivées, le pourcentage des deux approches varie, notamment en fonction de la nature du substituant de l'oléfine  $\textcircled{5}$ .

**REMARQUE :** Le styrène est un cas particulier qui se rapproche beaucoup des oléfines diactivées : en effet, si sa H.O est voisine de celle des autres oléfines monoactivées (styrène 10,5 eV  $\textcircled{2b}$ , méthylvinyl cétone 10,6 eV  $\textcircled{7}$ ) par spectroscopie de photoélectron U.V.), son absorption ultraviolette est par contre très différente ( $\lambda = 244$  nm pour 212,5 nm dans le cas de  $\text{CH}_2 = \text{CH-COCH}_3$   $\textcircled{9}$ ) ce qui indique une B.V. de niveau énergétique nettement inférieur. L'interaction H.O dipôle-B.V oléfine (V) est à nouveau redevenue prépondérante, conduisant au mode d'approche "exo" observé  $\textcircled{5}$ .



### CONCLUSION

Une première interprétation théorique de l'approche d'un dipolarophile par un dipôle 1,3 a été proposée. Cette interprétation est fondée sur les interactions secondaires au niveau des orbitales frontières des 2 réactifs ; elle souligne l'importance des niveaux énergétiques et des coefficients de ces orbitales. Le rôle de l'atome central du dipôle sur le déroulement stéréochimique de la réaction est ainsi mis en évidence. Ce modèle permet également l'interprétation des cycloadditions de nitrones <sup>(12)</sup>.

### REFERENCES

- 1 - K.N. HOUK, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 8953.
- 2a- R. SUSTMANN, Tetrahedron Letters, 1971, 2717.
- 2b- R. SUSTMANN et H. TRILL, Angew. Chem. Int. Ed., 1972, 11, 838.
- 3 - J. BASTIDE, N. EL GHANDOUR et O. HENRI-ROUSSEAU, Tetrahedron Letters, 1972, 4225.
- 4 - R. GRÉE et R. CARRIÉ, Tetrahedron Letters, 1971, 4117.
- 5 - R. GRÉE, F. TONNARD et R. CARRIÉ, Tetrahedron Letters, 1973, 453.
- 6 - J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH, J. Chem. Phys., 1967, 47, 2026.
- 7 - R. SUSTMANN et H. TRILL, Tetrahedron Letters, 1972, 4271.
- 8 - J.P. PHILIPPS, H. FEUER, B.S. THYAGARAJAN "Organic Electronic Spectral Data", John Wiley and Sons, New York.
- 9 - R.F. HUDSON, Angew. Chem. Int. Ed., 1973, 1, 36.
- 10 - R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, "The conservation of Orbital Symmetry" Academic Press, New York, 1970.
- 11 - R. HUISGEN, Angew. Chem. Int. Ed., 1963, 11, 633.
- 12 - R. GRÉE, M. JOUCLA, F. TONNARD, J. HAMELIN, R. CARRIÉ, communication au Congrès International de Chimie Hétérocyclique, Salt Lake City, Juillet 1973.
- 13 - Le modèle choisi est tel que les deux entités s'approchent dans deux plans parallèles distants de 3Å (avec des distances égales des carbones de l'oléfine aux extrémités C et O du dipôle). Dans ces conditions, l'énergie de perturbation du second ordre correspondant à la formation de la liaison C-C est supérieure à celle relative à la liaison C-O. D'une manière générale, cette énergie de perturbation au niveau des atomes r et s, est donnée par l'expression suivante : cas A, (oléfines E ou Z) : 
$$\Delta E_{rs} = \frac{2C_{ri}^2 C_{sj}^2 \beta_{rs}^2}{E_i - E_j}$$
 avec i (H.O dipôle), j (B.V. oléfine) et  $\beta_{rs} = \beta_{rs}^0 S_{rs}$  (R.S. MULLIKEN, J. Phys. Chem., 1952, 56, 295).  
Pour l'exemple du fumarate de méthyle nous trouvons :  
 $S_{C-C} = 0,542$ ,  $\beta_{C-C} = 14,09$  eV ;  $S_{C-O} = 0,200$ ,  $\beta_{C-O} = 13,00$  eV.  
soit  $\Delta E_{C-C} = -0,29$  kcal/mole ,  $\Delta E_{C-O} = -0,12$  kcal/mole.
- 14 - Un calcul d'énergie de perturbation utilisant le modèle décrit ci-dessus et tenant compte des deux interactions d'orbitales frontières (cas B) permet de retrouver l'orientation de la cycloaddition aux oléfines monosubstituées étudiées. Exemple : acrylate de méthyle.  
 $\Delta E$  (sens observé) = -0,59 kcal/mole     $\Delta E$  (autre sens) = -0,41 kcal/mole
- 15 - A propos du problème de la réactivité et de la régiosélectivité dans les cycloadditions dipolaires 1,3 signalons la parution récente des articles suivants :  
- J. SIMS et K.N. HOUK, J. amer. chem. Soc., 1973, 95, 5798.  
- K. BAST, M. CHRISTL, R. HUISGEN et W. MACK, Chem. Ber., 1973, 106, 3312.  
- J. BASTIDE, N. EL GHANDOUR et O. HENRI-ROUSSEAU, Bull. Soc. Chim., 1973, 2290.  
- J. BASTIDE et O. HENRI-ROUSSEAU, Bull. Soc. Chim., 1973, 2294.