

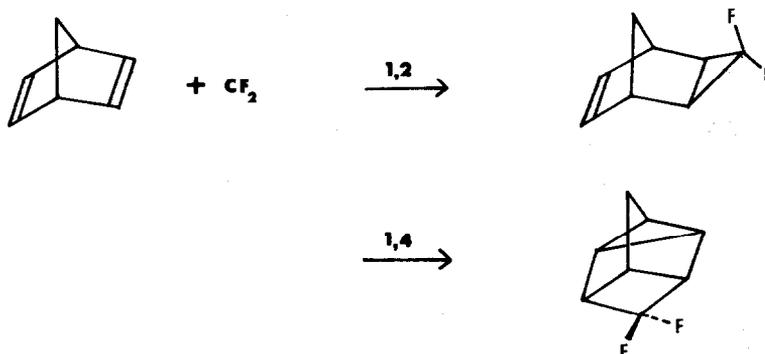
## RÔLE DES FACTEURS ELECTRONIQUES DANS L'ADDITION DES DIHALOCARBÈNES SUR LE NORBORNADIÈNE

YVES JEAN

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université Louis Pasteur,  
4 Rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG*

(Received in France 5 May 1977; received in UK for publication 13 June 1977)

L'addition du difluorocarbène, dans son état singulet le plus stable, sur le norbornadiène conduit à la formation de produits d'addition 1,2 et 1,4. L'addition de type 1,4 a été mise en évidence pour la première fois par Jefford et ses collaborateurs<sup>1</sup>. Par la



suite, il a été démontré que le pourcentage de produit 1,4 dépendait fortement de la nature des halogènes portés par le carbène<sup>2,3</sup> (Table 1). Des facteurs stériques<sup>2c</sup> et électroniques<sup>2d</sup>

	1,4	1,2
CBr <sub>2</sub>	0	100
CCl <sub>2</sub>	11	89
CFCl	15	85
CF <sub>2</sub>	34	66

**Table 1:** Pourcentages des produits d'addition 1,4 et 1,2 en fonction de la nature du dihalocarbène.

ont été successivement invoqués pour rendre compte de la tendance observée. Il semble toutefois douteux que les facteurs stériques jouent le rôle principal, et ceci pour deux raisons: a) il n'est pas certain qu'ils défavorisent plus l'addition 1,4 que l'addition 1,2; b) lors de l'addition 1,4 du fluorochlorocarbène, deux produits se forment qui diffèrent par

la position relative de F et de Cl. Si les facteurs stériques jouent un rôle dominant lors de cette addition, l'un des deux produits devrait se former en quantité plus grande. Or le même pourcentage (7,5%) est obtenu<sup>1</sup>. Nous nous proposons d'analyser, en utilisant la théorie des perturbations, le rôle des facteurs électroniques et de montrer comment ils peuvent, au moins en partie, rendre compte de la tendance observée.

Il est connu que, pour des raisons de symétrie, l'addition 1,2 ne peut se faire le long de l'approche de symétrie maximum<sup>4</sup>. L'approche est donc "non linéaire" et à grande distance, l'orbitale vacante p du carbène pointe vers l'orbitale pleine  $\pi_-$  du norbornadiène (Figure 1a). En ce qui concerne l'addition 1,4, Jefford *et al.* ont montré que le mécanisme le plus probable était celui d'une réaction chélétropique linéaire<sup>1,2</sup>. L'orbitale pleine  $\sigma$  du carbène pointe alors vers l'orbitale vacante  $\pi_+^*$  du norbornadiène (Figure 1b). Au cours de l'une ou l'autre des deux approches, des interactions de type électrophile ( $p \leftrightarrow \pi_-$ ) et

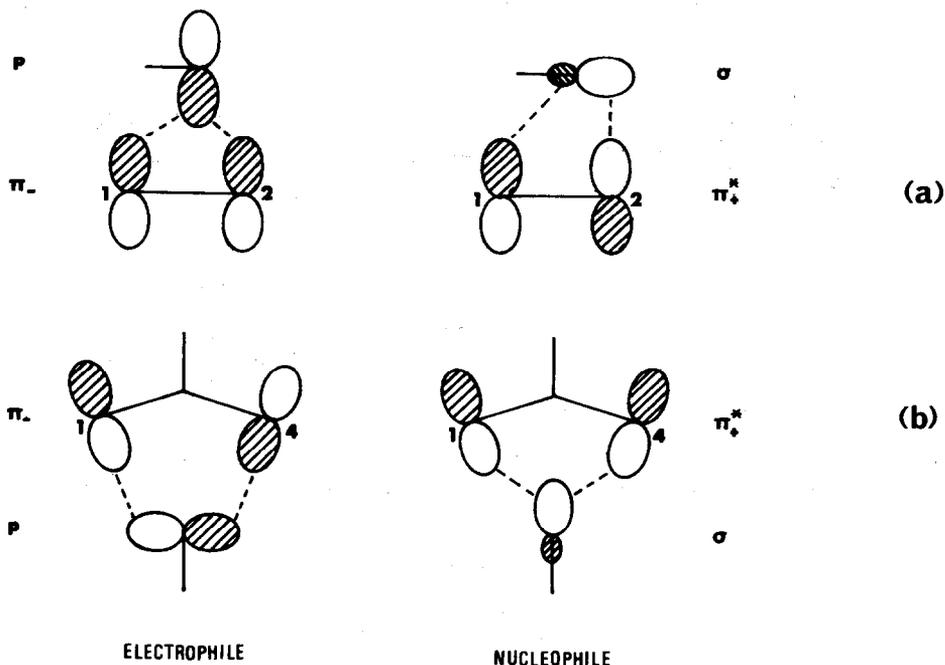


Figure 1: Interactions principales lors des additions 1,2 (a) et 1,4 (b).

nucléophile ( $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$ ) se développent<sup>5</sup>. L'interaction de type électrophile ( $p \leftrightarrow \pi_-$ ) est plus développée pour l'addition 1,2 que pour l'addition 1,4 puisque dans la première l'orbitale p du carbène pointe vers l'orbitale  $\pi_-$  du norbornadiène (Figure 1a). Par contre, l'interaction de type nucléophile ( $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$ ) est plus développée pour l'addition 1,4 que pour l'addition 1,2 puisque dans l'addition 1,4 l'orbitale  $\sigma$  du carbène pointe vers l'orbitale  $\pi_+^*$  du

norbornadiène (Figure 1b)<sup>6</sup>. Si l'on considère les vitesses *relatives* d'addition 1,2 et 1,4, on peut donc prévoir que a) si l'on (dé-)favorise l'interaction  $p \leftrightarrow \pi_-$ , on (dé-)favorise plus l'addition 1,2 que l'addition 1,4; b) si l'on (dé-)favorise l'interaction  $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$ , on (dé-)favorise plus l'addition 1,4 que l'addition 1,2.

L'interaction  $p \leftrightarrow \pi_-$  sera d'autant plus forte que l'énergie de l'orbitale p sera basse et l'interaction  $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$  sera d'autant plus forte que l'énergie de l'orbitale  $\sigma$  sera haute.

Les résultats obtenus pour la série  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}_2$  sont indiqués dans la Table 2. La géométrie des différents carbènes a été optimisée<sup>7</sup> à l'aide du programme ab-initio GAUSSIAN 70<sup>8</sup> utilisant la base minimale STO-3G. L'examen des résultats montre que, lorsqu'on passe de  $\text{CCl}_2$  à  $\text{CFCl}$  puis à  $\text{CF}_2$ , l'interaction  $p \leftrightarrow \pi_-$  diminue. En effet, l'énergie de l'orbitale p

	$\text{CCl}_2$	$\text{CFCl}$	$\text{CF}_2$
$\epsilon_\sigma$	-0.363	-0.351	-0.342
$\epsilon_p$	0.119	0.170	0.239

Table 2: Energies (en u.a.) des orbitales  $\sigma$  et p des différents dihalocarbènes.

monte considérablement. Ce facteur électronique défavorise plutôt l'addition 1,2. D'autre part, l'interaction  $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$  augmente puisque l'énergie de l'orbitale  $\sigma$  monte. Ce facteur électronique favorise plutôt l'addition 1,4. On constate que *les deux facteurs électroniques* vont dans le sens d'un pourcentage croissant du produit d'addition 1,4 quand on considère la série  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}_2$ . Notons enfin qu'en accord avec l'une des suggestions de Jefford *et al.*<sup>2d</sup>, *le facteur électronique dominant qui augmente la vitesse relative d'addition 1,4 est la diminution de caractère électrophile de l'orbitale p portée par les carbènes*. En effet, lorsqu'on passe de  $\text{CCl}_2$  à  $\text{CFCl}$  puis à  $\text{CF}_2$ , le niveau de l'orbitale p est beaucoup plus relevé que le niveau de l'orbitale  $\sigma$ .

Cette analyse permet également d'interpréter les résultats concernant l'addition de  $\text{CF}_2$  sur le 7,7-difluoronorbornadiène. Le pourcentage de produit d'addition 1,4 est plus important que pour le norbornadiène lui-même (34%  $\rightarrow$  76%)<sup>9</sup>. En raison de la petite taille des atomes de fluor, il est peu probable que les facteurs stériques expliquent cette tendance. Du point de vue électronique, les orbitales  $\pi_-$  et  $\pi_+^*$  du 7,7-difluoronorbornadiène sont plus basses que celles du norbornadiène<sup>10</sup> (-0.255  $\rightarrow$  -0.272 et 0.291  $\rightarrow$  0.275). Par rapport au norbornadiène, l'interaction  $p \leftrightarrow \pi_-$  diminue (défavorisant surtout l'addition 1,2) et l'interaction  $\sigma \leftrightarrow \pi_+^*$  augmente (favorisant surtout l'addition 1,4). Les deux facteurs électroniques vont donc dans le sens d'un plus grand pourcentage de produit d'addition 1,4.

Je suis très reconnaissant au Professeur C.W. Jefford de m'avoir communiqué les résultats expérimentaux concernant l'addition de  $\text{CF}_2$  sur le 7,7-difluoronorbornadiène.

## RÉFÉRENCES ET NOTES

<sup>1</sup> C.W. Jefford, n Tanda Kabengele, J. Kovacs et U. Burger, *Tetrah. Letters*, 257 (1974); *Helv. Chim. Acta*, 57, 104 (1974).

<sup>2</sup> a) C.W. Jefford, J.C.E. Gehret, J. Mareda, n Tanda Kabengele, W.D. Graham et U. Burger,

Tetrah. Letters, 823 (1975);

b) C.W. Jefford, W.D. Graham et U. Burger, Tetrah. Letters, 4717 (1975);

c) C.W. Jefford, V. de los Heros et U. Burger, Tetrah. Letters, 703 (1976);

d) C.W. Jefford, J. Mareda, J.C.E. Gehret, n Tanda Kabengele, W.D. Graham et U. Burger, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2585 (1976).

3 P.M. Kwantes et G.W. Klumpp, Tetrah. Letters, 707 (1976).

4 a) R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1475 (1968);

b) R. Hoffmann, G.D. Zeiss et G.W. Van Dine, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1485 (1968);

c) N. Bodor, M.J.S. Dewar et J.S. Wasson, J. Amer. Chem. Soc., 94, 9095 (1972);

d) R. Hoffmann, D.M. Hayes et P.S. Skell, J. Phys. Chem., 76, 664 (1972);

e) T. Fueno, S. Nagase, K. Tatsumi et K. Yamaguchi, Theor. Chim. Acta, 26, 43 (1972).

5 S'il est établi que pour l'addition 1,2 le carbène est un réactif de type électrophile<sup>4</sup> (interaction  $p \leftrightarrow \pi_{-}$  dominante), la situation est moins claire pour l'addition 1,4. En effet, l'interaction nucléophile  $\sigma \leftrightarrow \pi_{+}^{*}$  est favorisée du point de vue du recouvrement, alors que l'interaction électrophile  $p \leftrightarrow \pi_{-}$  est favorisée par une plus faible différence d'énergie entre les O.M.. En l'absence de calculs plus complets concernant ce type d'addition, on peut simplement prévoir qu'initialement le transfert d'électrons vers le carbène doit être plus important pour l'addition 1,2 que pour l'addition 1,4.

6 La validité de ces hypothèses a été testée sur le modèle suivant: un méthylène a été placé sur la médiatrice des segments 1-2 ou 1-4 à une distance de 3 Å. Nous avons calculé les recouvrements entre les orbitales p et  $\sigma$  du méthylène, et les orbitales  $\pi_{-}$  et  $\pi_{+}^{*}$  du norbornadiène. Pour cela, nous avons utilisé les orbitales non perturbées des deux réactifs. D'autre part, seuls les recouvrements principaux avec les centres réactifs (1,2 ou 1,4) ont été pris en considération. On obtient les résultats suivants:  $S(p, \pi_{-}) = 0.029$  pour (1,2) et 0.008 pour (1,4);  $S(\sigma, \pi_{+}^{*}) = 0.008$  pour (1,2) et 0.026 pour (1,4).

7 Les géométries optimisées sont les suivantes: a)  $CF_2$ :  $\angle FCF = 102.6^{\circ}$ , C-F = 1.324 Å, b)  $CFC1$ :  $\angle FC1 = 104.6^{\circ}$ , C-F = 1.29 Å, C-Cl = 1.84 Å;  $CCl_2$ :  $\angle ClCCl = 107.4^{\circ}$ , C-Cl =

1.80 Å. Les valeurs relativement courtes trouvées pour les liaisons C-F dans  $CF_2$  sont dues à une forte conjugaison entre les paires libres p des atomes de fluor et l'orbitale p vacante du carbone. Cette forte interaction explique également que l'orbitale p de  $CF_2$  soit fortement déstabilisée. L'interaction avec les paires libres du chlore dans  $CCl_2$  est plus faible, probablement en raison des longueurs de liaison plus longues ( $\sim 1.80$  Å).

8 W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton et J.A. Pople, program N° 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Indiana.

9 C.W. Jefford, communication personnelle.

10 G. Wipff, résultats non publiés.