

ETUDE DES RÉACTIONS PERICYCLIQUES SOUS PRESSION—II

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION DE DIELS—ALDER

C. BRUN et G. JENNER

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (associé au CNRS n° 81),
Département des Hyperpressions, Institut de Chimie, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, France

(Received in France 18 January 1972; Received in the UK for publication 7 February 1972)

Résumé—L'étude cinétique de trois condensations diéniques a été effectuée sous des pressions de 1 à 10.000 kg/cm². La détermination du volume d'activation a permis d'établir que sa valeur est voisine de celle de la variation de volume totale de la réaction. Il s'ensuit qu'on peut trancher entre les différents mécanismes proposés et opter pour un mécanisme concerté en une seule étape avec un état de transition "quasi-cyclique" où il y a formation simultanée de deux liaisons covalentes.

Abstract—The kinetics of three Diels–Alder reactions have been investigated under pressures up to 10.000 kg/cm². The determination of the activation volume shows that its value is nearly the same as the total volume change of the reaction. This enables us to elucidate the mechanism as one step concerted characterized by a "quasi-cyclic" transition state with simultaneous formation of two covalent bonds.

INTRODUCTION

LES THÉORIES du mécanisme des condensations diéniques (en l'absence de tout catalyseur ou de toute activation chimique en général) se divisent en deux tendances: (a) mécanisme en une étape; (b) mécanisme en deux étapes.

Le premier suppose le passage par un état de transition cyclique et la formation simultanée de deux liaisons (Fig 1).

Le mécanisme en deux étapes implique le franchissement de deux barrières énergétiques successives. Dans un premier stade, il y aurait formation d'une liaison délocalisée et passage par un intermédiaire de nature biradicalaire (un zwitter ion semble en effet devoir être exclu¹). Dans un second stade, on obtiendrait la cyclisation totale (Fig 1).

De nombreux arguments ont été accumulés pour étayer l'un ou l'autre mécanisme. Nous ne les reprendrons pas et invitons le lecteur à se reporter au travail de Grieger–Eckert² dont nous aurons l'occasion de reparler plus loin.

Les études cinétiques classiques ne paraissent pas être en mesure de trancher entre les deux mécanismes. Cela apparaît possible, lorsqu'on abandonne la méthode statique pour une étude dynamique en tentant d'isoler l'état de transition ou tout au moins de déterminer sa structure. C'est pourquoi une étude cinétique sous pression donne la possibilité d'une approche intéressante du mécanisme, en ce sens que le calcul du volume d'activation ΔV^\ddagger permet de situer l'état de transition par rapport aux états initial et final, ainsi que de tirer des conclusions quant à sa structure.

De nombreuses évaluations de ΔV^\ddagger effectuées jusqu'à présent pour les réactions de Diels–Alder, peuvent prêter à des critiques et même de sérieuses réserves (Tableau 1)

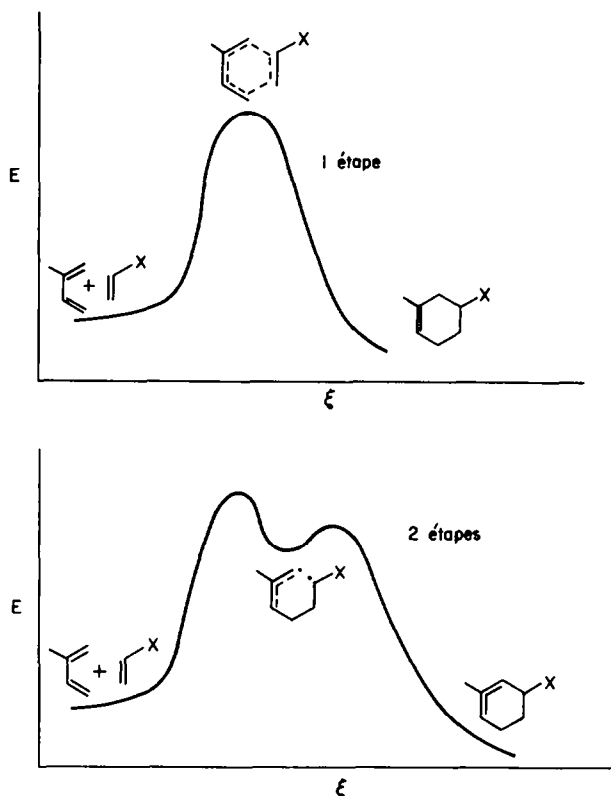


FIG 1. Mécanismes possibles pour la réaction de Diels-Alder (une ou deux étapes)

—les volumes d'activation indiqués par Walling-Shugar^{3b} manquent de précision, puisque ces auteurs n'ont pas effectué de mesures entre 1 et 1000 kg/cm², intervalle où la courbure est déterminante pour le calcul de ΔV^\ddagger .

—dans la dimérisation de l'isoprène, il semble que Peisach⁴ n'ait pas tenu compte de la compression du mélange réactionnel dans le calcul de la constante de vitesse.

Pendant que notre travail était sur le point de se terminer, Grieger et Eckert² ont publié des résultats cinétiques de quelques condensations diéniques (Tableau 1) et conclu à un mécanisme concerté. Les réactions présentées dans leur article donnaient lieu à des interactions secondaires dans l'état de transition et, de ce fait, celui-ci était souvent plus petit que l'état final ($|\Delta V^\ddagger| > |\Delta V|$).

Nous étudions dans ce travail des réactions simples où les interactions secondaires ont une importance relativement réduite. Par ailleurs, nous apportons quelques précisions complémentaires sur l'état de transition et montrons que nos résultats sont en parfait accord avec le mécanisme concerté proposé par les auteurs américains. Application de la théorie de l'état de transition.

L'équation d'Evans et Polanyi, exprimée dans l'échelle des molarités, s'écrit :

$$\Delta V^\ddagger = -2.303 RT \frac{\partial}{\partial P} (\log_{10} k)_T + RT \cdot \beta \Sigma \gamma_i$$

k : constante de vitesse

β : coefficient de compressibilité isotherme du solvant
 $\Sigma\gamma_i$: variation du nombre de moles accompagnant la formation d'une mole de complexe activé (soit $\Sigma\gamma_i = -1$ pour une réaction bimoléculaire)

TABLEAU 1. VOLUMES D'ACTIVATION EXTRAITS DE LA LITTÉRATURE

Condensation	Solvant	Température °C	ΔV^* (cm ³ /mole)	ΔV^\ddagger (cm ³ /mole)	Ref.
dimérisation du cyclopentadiène	— chloro-1 butane	30	-32.2	-31	3a
		30	-32.2	-22.3	3b
dimérisation cyclique de l'isoprène	—	75	-50.0	-25.6	4
diméthyl-2,3 butadiène-1,3 + acrylate de n-butyl e	bromobenzène	80	-42.0	-22.6	3b
isoprène + anhydride maléique	acétone	35	-35	-39	2
cyclohexadiène + anhydride maléique	CH ₂ Cl ₂	35	-30.3	-39.6	2
cyclopentadiène + diméthylacétylène dicerboxylate	EtoAc	10	-33.9	-30.2	2

* ΔV : variation de volume globale de la réaction.

Le volume d'activation ΔV^\ddagger qui représente la différence de volume entre l'état de transition et l'état initial, peut être décomposé en deux termes :

ΔV_1^\ddagger qui correspond au changement de volume dû au passage de l'état initial à l'état de transition.

ΔV_2^\ddagger qui est le changement de volume provoqué par les variations des interactions entre solvant et molécules dans le passage des réactifs à l'état de transition.

ΔV_1^\ddagger est lié à la formation ou à la rupture de liaisons covalentes et est donc un terme rendant compte des changements de structure dans une molécule. ΔV_2^\ddagger intervient en général dans les réactions mettant en jeu des forces électrostatiques. Son importance est liée à l'apparition de charges dans l'état de transition. Pour la suite de notre démonstration, nous pensons qu'il est important d'approfondir le problème des interactions électrostatiques dans les réactions de Diels-Alder.

Soula⁵ a noté la faible influence de la nature du solvant dans la condensation isoprène-acrylonitrile: lors du passage de solvants comme l'octane à des solvants aussi polaires que le benzonitrile et la pyridine, la condensation à 140° se fait dans un rapport de vitesse inférieur à 3. Des études dans le même sens ont été faites par Sauer¹ qui a mis en évidence la faible influence du solvant sur les additions à 6 centres.

De surcroît, les condensations en phase gazeuse se déroulent avec des vitesses comparables à celles en solution.⁶

On peut donc opter pour un état de transition présentant peu de charges localisées, hypothèse s'accommodant avec la formation d'un biradical ou d'un état cyclique de transition ne développant pas de charges importantes.

Lors du passage des réactifs de l'état initial à l'état de transition, les variations des forces électrostatiques solvant molécules auront un rôle mineur, par conséquent, le terme ΔV_2^\ddagger sera très petit vis-à-vis de ΔV_1^\ddagger qui ainsi rendra compte directement des variations structurales entre l'état initial et l'état de transition.

RESULTATS

Généralités

Notre étude porte sur trois systèmes asymétriques où le diène est l'isoprène et les diénophiles: acrylonitrile, acrylate de méthyle, méthylvinylcétone. Le bromo-1 butane a été choisi comme solvant pour différentes raisons: entre autres, il permet de réduire les vitesses de réaction par dilution et, par là, augmenter la précision de nos mesures, il reste liquide à 21°, même sous 10,000 kg/cm², sa compressibilité est parfaitement connue⁷ à 21° jusqu'à 6000 kg/cm². Au-delà de cette pression, la courbe

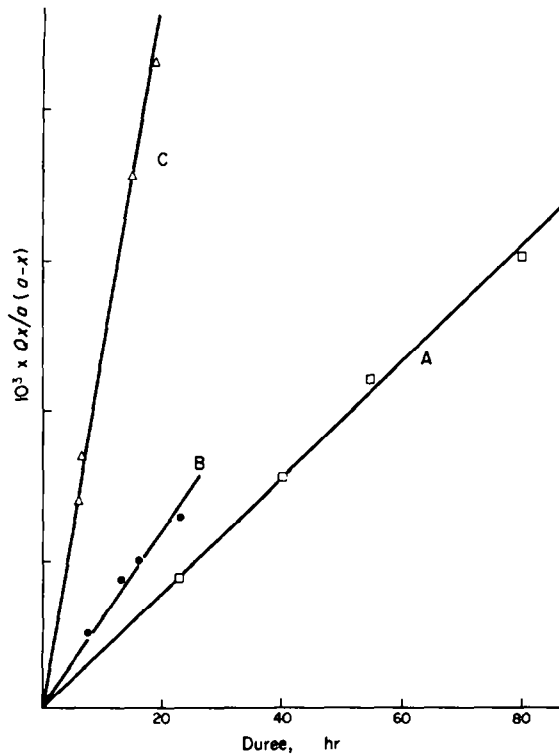


FIG 2. Cinétique de trois condensations à 21° à pression constante (solvant: bromo-1 butane)
 courbe A: condensation isoprène-acrylonitrile à 1 kg/cm²
 courbe B: condensation isoprène-méthylvinylcétone à 2000 kg/cm²
 courbe C: condensation isoprène-acrylate de méthyle à 4000 kg/cm²

de compression a été extrapolée à l'aide de l'équation dite de Tait.⁸ Pour le mélange équimolaire d'une réaction d'ordre global 2, nous avons :

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

a : concentration molaire à l'instant initial (en $M \cdot l^{-1}$)

x : fraction molaire transformée à l'instant t

A pression atmosphérique, $(a - x)$ s'exprime :

$$a - x = \frac{1000}{V_1} \frac{m_A}{M_A} - \frac{m_X}{M_X}$$

m_A et m_X : masses de A et de l'adduit dans un volume V_1 de mélange (V_1 en cm^3)

M_A et M_X : masses molaires de A et de l'adduit

A la pression P , la constante de vitesse devient :

$$k_P = \frac{1}{t} \frac{m_X/M_X}{(1000/V_P)(m_A/M_A - m_X/M_X)(m_A/M_A)}$$

V_P : volume du mélange à la pression P (en cm^3).

Résultats cinétiques

Dans un premier stade, nous avons vérifié qu'à toute pression, l'ordre global 2 est rigoureusement suivi : on porte $Qx/a(a-x)$ où $Q = V_P/V_1$, en fonction du temps pour une pression déterminée (Fig 2).

La constante de vitesse à une pression donnée est obtenue par une méthode de moindres carrés.

TABLEAU 2. CINÉTIQUE DES CONDENSATIONS ISOPRÈNE-DIÉNOPHILE À 21°
(k en $10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot l^{-1} \cdot h$ P en kg/cm^2)

Diénoophile: P	Acrylonitrile k_P	Diénoophile: k_P/k_1	Diénoophile: P	Acrylate de méthyle k_P	Diénoophile: k_P/k_1	Diénoophile: P	Méthylvinylcétone k_P	Diénoophile: k_P/k_1
1	0.4	1	1	0.6	1	1	4.7	1
100	0.7	1.6	357	0.9	1.5	255	6.3	1.3
765	1.2	2.8	714	1.3	2.2	510	10.3	2.2
1000	1.4	3.4	1020	1.8	3.0	735	12.3	2.6
1850	4.1	10	1500	2.8	4.6	1020	19.3	4.2
2850	7.5	18.3	2000	5.1	8.3	1500	29.3	6.3
3275	10.8	26.4	3000	10.7	17.5	2000	57.2	12.2
5150	32.5	79.3	4000	23.3	38.3	2500	90.7	19.5
6075	62.5	152	5000	34.9	57	3000	117	25
7500	167	409	8000	267	438			
8500	298	725	10,000	934	1530			
10,100	691	1690						

Ces résultats cinétiques permettent de traduire l'influence de la pression sur la vitesse de condensation (Fig 3).

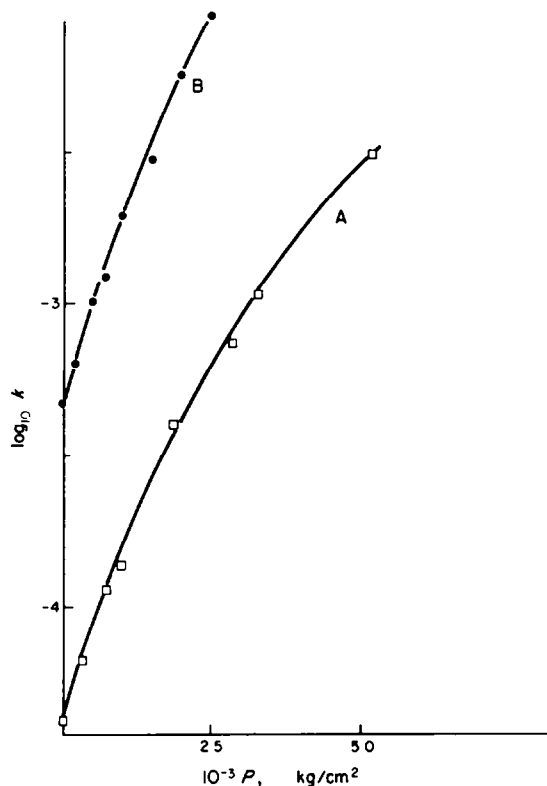


FIG 3. Influence de la pression sur la constante de vitesse
 courbe A: condensation isoprène-acrylonitrile
 courbe B: condensation isoprène-méthylvinylcétone

On notera qu'à pression constante, les deux diénophiles acryliques se comportent de façon identique (constantes de vitesse voisines). La méthylvinylcétone est beaucoup plus réactive en raison de la présence du groupement fortement attracteur $\text{CO}-\text{CH}_3$.

Détermination du volume d'activation

(a) Méthode graphique (tangente à l'origine). La pente à l'origine permet

$$\frac{\partial}{\partial P} (\log_{10} k)$$

le calcul de $(\Delta V^\ddagger)_{P \rightarrow 0}$.

(b) Détermination mathématique. On traduit les courbes de la Fig 3 par une série de puissances de degré convenable (3):

$$\log_{10} k' = C_1 + C_2 P + C_3 P^2 + C_4 P^3$$

où k' est la valeur calculée de k et C_1, C_2, C_3, C_4 des coefficients.

Ces méthodes nous permettent d'obtenir les valeurs du volume d'activation.

La comparaison des résultats nous montre que ΔV^\ddagger est proche de ΔV . Autrement

TABLEAU 3. CONSTANTES DU POLYNÔME ET ÉCART RÉSIDUEL MOYEN σ

	isoprène-acrylonitrile	isoprène-acrylate de méthyle	isoprène-méthylvinylcétone
C_1	-4.3418	-4.2103	-3.3317
C_2	$5.3847 \cdot 10^{-2}$	$4.9819 \cdot 10^{-2}$	$6.0499 \cdot 10^{-2}$
C_3	$-4.240 \cdot 10^{-6}$	$-2.942 \cdot 10^{-6}$	$-6.529 \cdot 10^{-7}$
C_4	$2.037 \cdot 10^{-10}$	$8.478 \cdot 10^{-11}$	$1.284 \cdot 10^{-9}$
σ	0.015	0.011	0.019

TABLEAU 4. VOLUMES D'ACTIVATION (EN cm^3/MOLE)

	isoprène-acrylonitrile	isoprène-acrylate de méthyle	isoprène-méthylvinylcétone
ΔV^\ddagger (méthode graphique)	-35.4	-31.5	-38.1
(polynôme)	-33.1	-30.8	-36.9
ΔV	-37.0	-36.9	-37.1
précision : $\pm 1.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$			

ΔV^\ddagger : variation de volume entre l'état de transition et l'état initial.

ΔV : variation de volume entre l'état final et l'état initial.

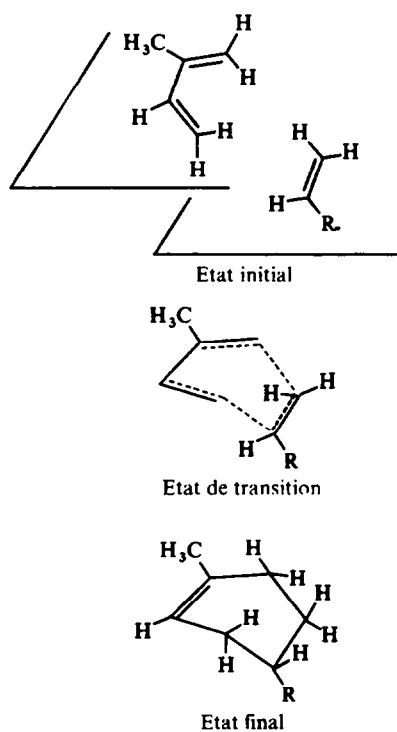


FIG 4. Mécanisme suggéré pour la réaction de Diels-Alder

dit, la configuration de l'état de transition est très voisine de celle de l'état final et les liaisons sont donc presque définitives à l'état de transition.

Nous pensons donc que le mécanisme de la réaction de Diels–Alder se fait en une seule étape avec formation simultanée de deux liaisons :

—l'isoprène réagit sous forme cissoïde

—par des interactions dipôle–dipôle, le diène et le diénophile s'orientent suivant deux plans parallèles

—dans l'état de transition marqué par un caractère "quasi-cyclique, il y a formation simultanée de deux liaisons sigma C—C.

Le schéma ci-dessous présente les différentes phases :

PARTIE EXPERIMENTALE

Générateur de pression

Il a été décrit en détail précédemment⁹ et permet de développer 15,000 kg/cm². La pression est mesurée avec une précision de ± 2 kg/cm² jusqu'à 1000 kg/cm² (manomètre Protais en contact direct avec la chambre de compression) et de 0.5% pour les pressions supérieures (jauge à fil de manganine).

Les montées en pression sont de l'ordre de 300 à 500 kg cm⁻²mn⁻¹, cela dans le but d'éviter toute élévation de température. Malheureusement, malgré le soin apporté à maintenir une température constante dans l'enceinte de réaction, il y a toujours un léger échauffement du liquide transmetteur de pression. En général, on note, après une dizaine de minutes, une perte de pression se situant entre 50 et 300 kg/cm² suivant les expériences, perte due au refroidissement du liquide et au tassement des joints. Il est alors nécessaire d'équilibrer la pression autour de la valeur mesurée. L'excès de chaleur devrait être raisonnable (1 à 2°) et de toute façon est évacué rapidement par la masse métallique de l'enceinte de compression. De plus, les durées de réaction sous pression n'ont jamais été inférieures à 4 hr. Nous estimons donc négligeable l'erreur commise due à l'échauffement initial du milieu réactionnel.

Mode opératoire

Tous les réactifs, ainsi que le solvant sont de qualité purissimum (Fluka) et distillés avant toute série d'essais.

Les réactifs sont introduits dans un tube en téflon spécialement conçu pour les réactions sous pression.¹⁰ On y ajoute un inhibiteur de radicaux ne perturbant pas la réaction (N-phényl-β-naphthylamine).

Technique d'étude

Après décompression, les produits sont transvasés dans des tubes à échantillons, obturés par des bouchons en liège, puis analysés dans les délais les plus courts en chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse proprement dite utilise la méthode de l'étalon interne (référence: bromo-1 butane). Elle est effectuée avec un chromatographe Intersmat IGC 12M à double colonne et pourvu d'un catharomètre comme détecteur: colonne: carbowax; phase stationnaire: polyéthylèneglycol à 10%; support solide: chromosorb W 80-100; longueur de colonne: 4 m; température du détecteur: 160°; température de l'injecteur: 180°; gaz vecteur: hydrogène (pression 3 kg/cm², débit 30 ml/mn) température programmée de 70° à 190° (gradient 10°/mn).

L'étalonnage de la colonne a été effectué dans les conditions d'analyse. Le facteur correctif *f* vaut: isoprène-acrylonitrile: 0.82; isoprène-acrylate de méthyle: 0.68; isoprène-méthylvinylcétone: 0.75

$$f = \frac{(\text{adduit/bromobutane})_{\text{réel}}}{(\text{adduit/bromobutane})_{\text{chromatogr.}}}$$

L'identification des adduits a été décrite antérieurement.¹¹

Remerciements—Les auteurs remercient vivement Messieurs les Professeurs Deluzarche, Riehl, Taniélian et Schuë dont les critiques et discussions ont été très appréciées.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. Sauer, H. Wiest et A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964); J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); R. Grieger et C. Eckert, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2579 (1970)
- ² R. Grieger et C. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2918 et 7149 (1970)
- ³ ^a B. Raistrick, R. Sapiro et D. Newitt, *J. Chem. Soc.* 1761 (1939); ^b C. Walling et H. Shugar, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 607 (1963)
- ⁴ C. Walling et J. Peisach, *Ibid.* **80**, 5819 (1958)
- ⁵ J. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 2059 (1966)
- ⁶ H. Kaufmann et A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* 870 (1939)
- ⁷ M. Millet et G. Jenner, *High Temp. High Press.* **1**, 697 (1969)
- ⁸ A. Hayward, *Brit. J. Appl. Chem.* **18**, 965 (1967)
- ⁹ C. Brun, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg (1971)
- ¹⁰ G. Jenner et A. Deluzarche, *High Temp. High Press.* **2**, 345 (1970)
- ¹¹ C. Brun, G. Jenner et A. Deluzarche, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse (1972)