

## ETUDE THEORIQUE DE LA CYCLOADDITION DE L'YLURE DE CARBONYLE SUR L'ETHYLENE

G. LEROY,\* M.-T. NGUYEN et M. SANA

Laboratoire de Chimie quantique, Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain la Neuve, Belgique

(Received in France 22 October 1975; Received in the UK for publication 15 December 1975)

**Abstract**—A theoretical study of the 1,3-dipolar cycloaddition of a carbonylylide to ethylene has been carried out by the LCAO-SCF-MO method. The potential energy hypersurface for the reaction has been investigated and the characteristics of the transition state have been determined.

Dans le cadre général de l'étude théorique des cycloadditions dipolaires-1,3 entreprise au laboratoire, nous avons calculé, dans ce travail, le chemin de la réaction d'addition de l'ylure de carbonyle sur l'éthylène. L'ylure de carbonyle est un dipôle formé in situ par ouverture d'un époxyde: il s'additionne sur une oléfine pour donner un dérivé du tétrahydrofurane<sup>2</sup> (Fig. 1).

Nous avons étudié théoriquement, d'une part, l'ylure de carbonyle et le tétrahydrofurane et, d'autre part, l'hypersurface d'approche de ce dipôle sur l'éthylène.

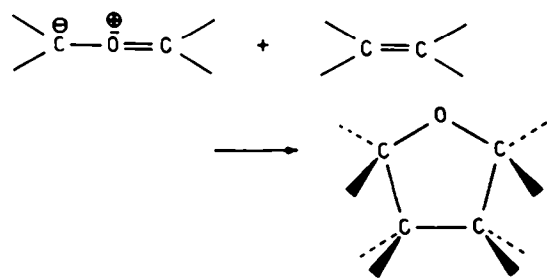


Fig. 1.

### METHODES DE CALCUL

Les calculs ont été effectués par la méthode *ab initio* LCAO-SCF-MO de Roothaan. Pour les optimisations de géométrie, nous avons utilisé la base STO-3G du groupe de Pople.<sup>3</sup> Les énergies de quelques points de l'hypersurface d'énergie potentielle, à savoir ceux qui correspondent aux composés isolés et à l'état de transition, ont été recalculées avec la base 7s-3p de Clement<sup>4</sup> et avec la base double 4-31G du groupe de Pople.<sup>5</sup> Tous les calculs ont été réalisés grâce à une version modifiée du programme GAUSSIAN-70<sup>6</sup> qui permet d'obtenir des orbitales localisées par le procédé de Boys.<sup>7</sup>

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### L'ylure de carbonyle

La géométrie de l'ylure de carbonyle a été optimisée avec la base STO-3G en imposant la symétrie  $C_{2v}$  au système. Les paramètres de structure ainsi obtenus sont repris sur la Fig. 2.

Nous avons recalculé les propriétés de ce système avec la géométrie optimisée et la base 7s-3p. Nous les détaillons succinctement ci dessous.

(a) *Les liaisons chimiques.* La relocalisation des orbitales moléculaires par le procédé de Boys permet de préciser le nombre et la nature des liaisons chimiques

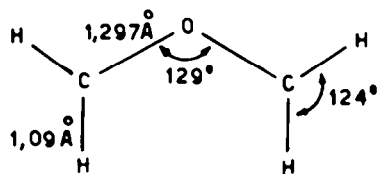


Fig. 2.

dans un composé. On trouve en outre les positions des centroïdes de charges négatives (Fig. 3) dans l'ylure de carbonyle.

On remarque que chaque liaison CO est décrite par deux orbitales localisées situées de part et d'autre du plan moléculaire et que l'atome d'oxygène possède une paire libre dans le plan du système.

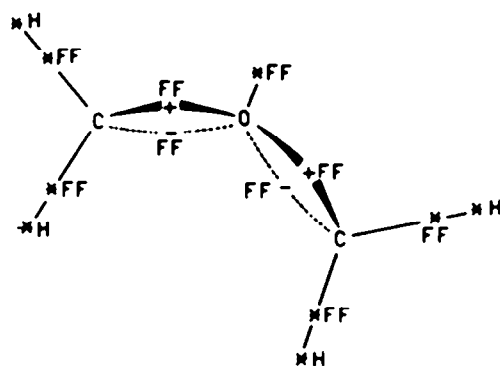
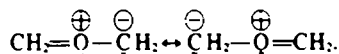


Fig. 3.

(b) *L'analyse de population.* Les populations et les charges  $\pi$  des différents atomes de l'ylure de carbonyle sont reprises sur la Fig. 4. Le moment dipolaire calculé vaut 0.5D. Il est dû essentiellement à la polarité des liaisons CH. La distribution des charges  $\pi$  indique que les formes de résonance qui ont le poids le plus important sont:



Ces résultats montrent que l'ylure de carbonyle possède bien des caractéristiques de dipôle 1, 3, à savoir quatre électrons  $\pi$  délocalisés sur trois centres.

Les populations de liaison sont reprises dans le Tableau 1 où nous les comparons à celles d'autres types de liaison CO. On peut en déduire que l'énergie de la liaison CO

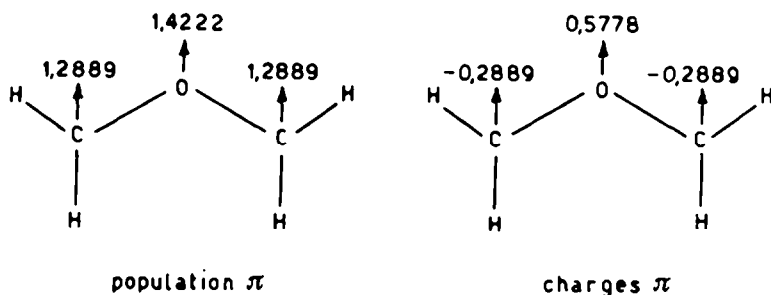


Fig. 4.

Tableau 1. Populations et énergies de liaison

Liaison	Composé	$R_{C-O}$ (Å)	$P_{C-O}$ (7s-3p)	$E_{C-O}$ (kcal/mole)
C—O	CH <sub>3</sub> OH	1.43	0.2722	78*
C—O	CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub>	1.30	0.3804	120
C=O	H <sub>2</sub> CO	1.21	0.4951	162*

dans l'ylure de carbonyle vaut approximativement 120 kcal/mole.

(c) *Les caractéristiques énergétiques.* L'énergie totale de l'ylure de carbonyle vaut respectivement -152.09840 u.a. en base 7s-3p et -152.52484 u.a. en base double 4-31 G. A titre de comparaison, signalons que l'énergie totale de l'époxyde vaut en base 7s-3p, -152.1740 u.a.

#### Le tétrahydrofurane

La géométrie du tétrahydrofurane (THF) a été analysée par microondes<sup>9</sup> et par diffraction électronique.<sup>10,11</sup> Néanmoins, l'expérience ne permet pas de trancher définitivement entre deux conformations possibles<sup>9</sup> (Fig. 5), (a) la conformation demi-chaise C<sub>2</sub>, et (b) la conformation enveloppe O (C<sub>s</sub>). Par contre, le THF polysubstitué, par exemple le tétrahydroxy-3,3,4,4 THF,<sup>11</sup> étudié par radiocristallographie est dans une conformation demi-chaise; celle-ci offre en effet l'avantage de mettre en position étoilée les substituants portés par les carbones 3 et 4.

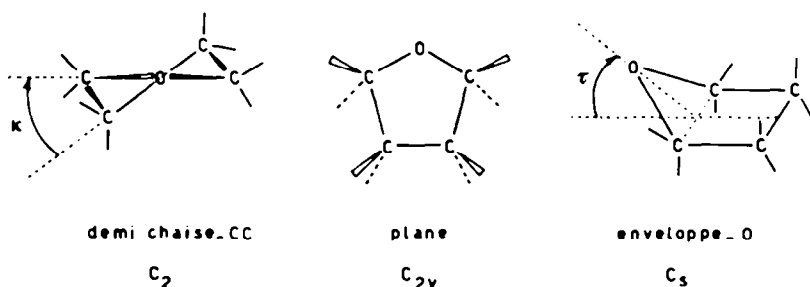


Fig. 5.

Tableau 2. Énergies totales des conformères du THF

Symétrie	$\kappa$	$\tau$	Énergie totale (u.a.)			$\Delta E$
			STO-3G	7s-3p	4-31 G	(kcal/mole) 4-31 G
C <sub>2</sub>	22°	—	228.135933	-229.976777	-230.621156	4.5
C <sub>2v</sub>	0°	0°	-228.142628	-229.980449	-230.625249	1.9
C <sub>s</sub>	—	33°	-228.146216	-229.981909	-230.628385	0.0

Afin de lever l'ambiguïté expérimentale pour le tétrahydrofurane, nous avons effectué une analyse conformationnelle sur ce composé. Les trois structures représentées sur la Fig. 5 ont été étudiées. Les angles  $\kappa$  pour la géométrie C<sub>2</sub> et  $\tau$  pour la géométrie C<sub>s</sub> ont été optimisés en base STO-3G. Les autres paramètres de structure ont été choisis conformément à la Réf. 9.

Les énergies totales des conformères de symétrie C<sub>2</sub>, C<sub>2v</sub> et C<sub>s</sub> ont été recalculées avec les bases 7s-3p et 4-31 G. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 2. Pour le THF non substitué, la conformation C<sub>s</sub> est donc la plus stable.

#### Le supersystème, ylure de carbonyle-éthylène

(a) *L'hypersurface d'énergie potentielle et le chemin de réaction.* Nous avons calculé l'énergie totale du supersystème ylure de carbonyle-éthylène en fonction des paramètres de structure détaillés ci-dessous et repris sur la Fig. 6.

Notre étude a été menée en base STO-3G. Environ 150 points de l'hypersurface ont été calculés. La Fig. 7 illustre la variation de l'énergie totale en fonction des paramètres R et  $\tau$ . On constate qu'à grande distance l'approche des réactifs se fait en deux plans parallèles (approche P). A plus courte distance ( $R \leq 2.25$  Å), c'est l'approche coplanaire où les atomes lourds sont dans un même plan (approche C) qui devient la plus favorable. Le Tableau 3 réunit les paramètres de structure optimisés et les énergies totales correspondantes pour différents valeurs de la distance intermoléculaire R. Nous estimons à

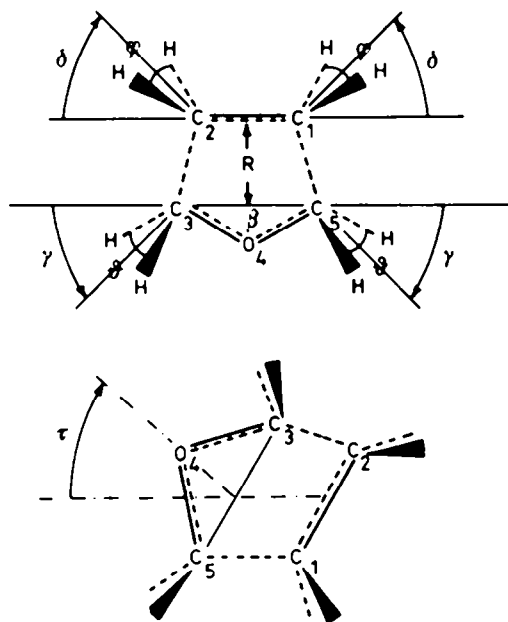


Fig. 6.

- R = distance entre les réactifs
- $\tau$  = angle d'enveloppe des atomes lourds
- $\beta$  = angle COC du dipôle
- $\gamma$  = angle de rejet des hydrogènes du dipôle
- $\delta$  = angle de rejet des hydrogènes de l'éthylène
- $\theta$  = angle HCH dans le dipôle;
- $\varphi$  = angle HCH dans l'éthylène;
- $r_{CO}$  = distance carbone-oxygène du dipôle;
- $r_{CC}$  = distance carbone-carbone de l'éthylène;

$\pm 0.03 \text{ \AA}$ , la précision sur les distances et à  $\pm 5.0^\circ$  la précision sur les angles. L'état de transition correspond à  $R = 2.35 \text{ \AA}$ .

Pour permettre une analyse plus détaillée de l'hypersurface d'énergie potentielle au voisinage de l'état de transition, nous avons calculé l'énergie totale pour les valeurs de R et de  $\tau$  reprises dans le Tableau 4, en optimisant tous les autres paramètres géométriques.

Nous constatons qu'à l'état de transition et autour de celui-ci ( $R = 2.35, 2.50$  et  $2.30 \text{ \AA}$ ), l'approche P ( $\tau = 90^\circ$ ) est favorisée. Il existe en outre une barrière énergétique importante pour passer d'un état P ( $\tau = 90^\circ$ ) à un état C ( $\tau = 0^\circ$ ). Entre  $R = 2.25$  et  $2.0 \text{ \AA}$ , cette barrière a disparu et le changement de géométrie peut s'effectuer. Aussi même si pour  $R = 2.25 \text{ \AA}$ , le minimum absolu est obtenu pour une approche C, nous pensons que le chemin de réaction passe encore par une structure P.

La variation de l'énergie totale du supersystème le long du chemin de réaction est représentée sur la Fig. 8. Nous

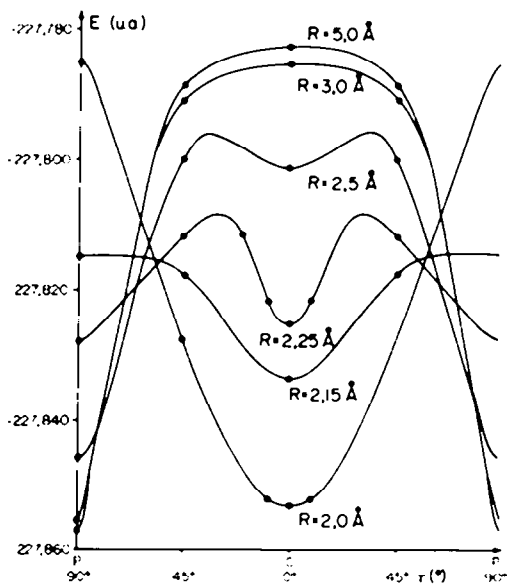


Fig. 7. Energie totale du supersystème en fonction des paramètres R et  $\tau$ , sans optimisation des autres paramètres.

avons choisi comme zéro, l'énergie totale des réactifs isolés. En base STO-3G, l'énergie d'activation vaut  $6.0 \text{ kcal/mole}$  et la chaleur de réaction  $-181.2 \text{ kcal/mole}$ .

(b) *Analyse de population le long du chemin de réaction.* Les charges nettes des atomes sont réunies dans le Tableau 5. On remarque que l'oxygène du dipôle est le centre capteur d'électrons. Dans l'état de transition, les électrons s'accablent sur les deux carbonnes de l'éthylène alors que les deux carbonnes du dipôle s'appauvrissent en électrons.

Le transfert de charge du dipôle vers l'éthylène est défini par la relation:

$$t_{C_2H_4} = - \sum_{A \in C_2H_4} q_A$$

où  $q_A$  désigne la charge nette de l'atome A.

Le transfert est ainsi positif lorsqu'il y a passage d'électrons sur l'éthylène. On constate que, jusqu'à l'état de transition (approche P,  $\tau = 90^\circ$ ), le transfert de charge se fait vers l'éthylène. A l'état de transition il est pratiquement égal à 0.1 e. Après l'état de transition (approche C,  $\tau = 0^\circ$ ), il commence par s'annuler puis change de sens mais en restant faible.

Dans le Tableau 6, nous reportons les populations et les énergies de liaison en différents points du chemin de réaction. Les énergies de liaison ont été calculées grâce à la relation.

Table 3. Paramètres géométriques de l'hypersurface et énergies totales le long du chemin de réaction

R(Å)	$\tau(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$\delta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\varphi(^{\circ})$	$r_{CO}(\text{Å})$	$R_{CC}(\text{Å})$	E (u.a.)
$\infty$	90	129	0	0	124	117	1.30	1.34	-227.857284
5.00	90	129	0	0	124	117	1.30	1.34	-227.857255
3.00	90	129	0	0	124	117	1.30	1.34	-227.856540
2.50	90	126	10	10	124	117	1.30	1.34	-227.849946
2.35†	90	122	16	16	123	116	1.31	1.36	-227.847717
2.25	0	122	20	20	118	114	1.35	1.41	-227.861149
2.00	0	120	20	30	111	111	1.39	1.49	-227.965362
1.49‡	33	106	54	52	110	110	1.43	1.54	228.146216

†état de transition, ‡tétrahydrofurane.

$$E_{AB} = a_{AB}P_{AB}^1 + b_{AB}P_{AB}^2 + c_{AB}P_{AB}$$

où  $E_{AB}$  désigne l'énergie de la liaison AB,  $P_{AB}$  la population correspondante et les constantes  $a_{AB}$ ,  $b_{AB}$  et  $c_{AB}$  sont des coefficients semiempiriques déterminés par ailleurs.<sup>14</sup>

On constate qu'avant d'atteindre le complexe activé, les

Table 4. Energies du supersystème pour plusieurs valeurs de R et  $\tau$

R(Å)	$\tau = 90^\circ$	$\tau = 45^\circ$	$\tau = 0^\circ$
2.50	-227.849946	-227.806695	-227.814134
2.35†	227.847717	-227.822479	-227.837519
2.30	-227.848291	-227.831057	-227.848451
2.25	-227.850195	-227.841669	-227.861149

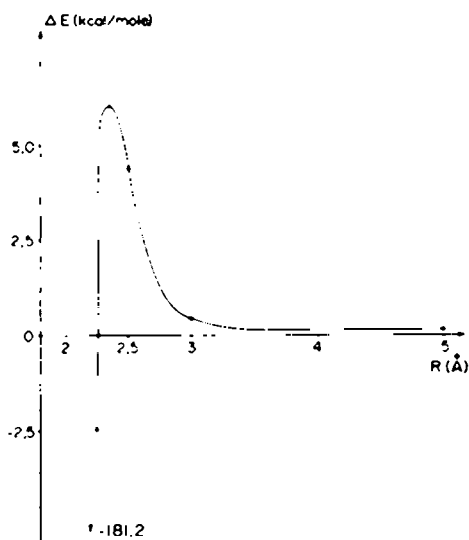


Fig. 8. Energie du supersystème le long du chemin de réaction

Table 5. Charges d'atomes et transfert de charge le long du chemin de la réaction

R(Å)	C <sub>1</sub>	H(C <sub>1</sub> )	H(C <sub>2</sub> )	C <sub>2</sub>	H(C <sub>2</sub> )	H(C <sub>3</sub> )	O	$t_{c_{10}}$
∞	-0.1243	0.0622	0.0622	-0.0654	0.0663	0.0516	-0.1051	0.0000
5.00	-0.1241	0.0619	0.0622	-0.0652	0.0660	0.0515	0.1046	0.0000
3.00	0.1259	0.0606	0.0616	-0.0608	0.0659	0.0519	0.1065	0.0075
2.50	-0.1373	0.0539	0.0551	-0.0406	0.0711	0.0573	0.1191	0.0566
2.35†	-0.1442	0.0490	0.0503	-0.0240	0.0745	0.0610	0.1331	0.0899
2.25	-0.1207	0.0603	0.0603	0.0247	0.0494	0.0494	-0.2469	0.0001
2.00	-0.1125	0.0624	0.0624	0.0205	0.0514	0.0514	-0.2712	-0.0246
THF.	-0.1060	0.0557	0.0571	0.0118	0.0616	0.0476	0.2556	—

Table 6. Populations de recouvrement et énergies de liaison le long du chemin de réaction (kcal/mole)

R(Å)	Populations de recouvrement			Energies de liaison		
	C—O	C...C	C—C	C—O	C...C	C—C
∞	0.3707	0.0000	0.5990	120.00	0.00	139.93
5.00	0.3708	0.0000	0.5990	120.05	0.00	139.93
3.00	0.3712	0.0030	0.5974	120.24	0.46	139.56
2.50	0.3692	0.0244	0.5853	119.28	3.90	136.68
2.35†	0.3611	0.0505	0.5626	115.44	8.39	131.19
2.25	0.3235	0.1136	0.4935	99.04	20.54	113.91
2.00	0.2889	0.2120	0.4097	85.80	42.34	92.24
THF.	0.2664	0.3558	0.3558	77.93	78.24	78.24

populations de liaison des partenaires restent sensiblement constantes et celles des liaisons en formation, quoique faibles, sont positives et augmentent régulièrement.

A l'état de transition, les énergies des liaisons qui se forment deviennent déjà appréciables. Dès que le complexe activé est dépassé, les énergies de liaison évoluent rapidement vers celles calculées dans le tétrahydrofuranne.

(c) *Analyse du chemin de réaction en bases 7s-3p et 4-31 G.* Nous avons recalculé l'énergie totale de quelques points privilégiés du chemin de réaction, en base 7s-3p. Les résultats obtenus sont les suivants:  $E_T = -152.09840$  u.a., pour l'ylure de carbonyle;  $E_T = -77.64127$  u.a., pour l'éthylène;  $E_T = -229.73821$  u.a., pour l'état de transition;  $E_T = -229.98191$  u.a., pour le tétrahydrofuranne.

Dans cette base, la barrière d'activation vaut donc 1.0 kcal/mole et la chaleur de réaction  $-152.0$  kcal/mole. En base 4-31 G, les énergies totales des composés isolés et du complexe activé valent respectivement:  $E_T = -152.52484$  u.a., pour l'ylure de carbonyle;  $E_T = -77.92091$  u.a., pour l'éthylène;  $E_T = -230.62838$  u.a., pour le tétrahydrofuranne;  $E_T = -230.42935$  u.a., pour le complexe activé.

Dans ce cas, la chaleur de réaction calculée vaut  $-114.6$  kcal/mole et l'énergie d'activation, 10.3 kcal/mole. La chaleur de réaction n'est pas comparable à la valeur que l'on pourrait obtenir expérimentalement car il faut effectuer des corrections de température et du point zéro de l'énergie. Ces corrections sont ici impossibles à faire car on ignore les fréquences des modes normaux de vibration de l'ylure de carbonyle.

Il faut encore noter que les résultats ci-dessus ont été obtenus sans optimiser les géométries dans la base choisie car les calculs requis sont beaucoup trop longs.

Nous avons cependant constaté que, dans des systèmes plus simples, l'optimisation de géométrie en base 4-31 G fournit des résultats très voisins de ceux obtenus avec la

base STO-3G. Nous pensons donc que l'énergie d'activation calculée avec la base double a plus de signification que celle trouvée en base minimale 7s-3p (contraction 2s-1p). Nous nous sommes surtout intéressés à la description du supersystème en termes d'orbitales localisées.

La Fig. 9 illustre l'évolution des liaisons chimiques de la supermolécule en quelques points du chemin de réaction. Les symboles utilisés sur cette figure ont la signification suivante: FF désigne les centroïdes; +, - et • indique si l'atome ou le centroïde correspondant est situé au-dessus, en dessous ou dans le plan de la figure. Jusqu'à l'état de transition, le nombre et la nature des orbitales localisées restent inchangés et les centroïdes de charges se

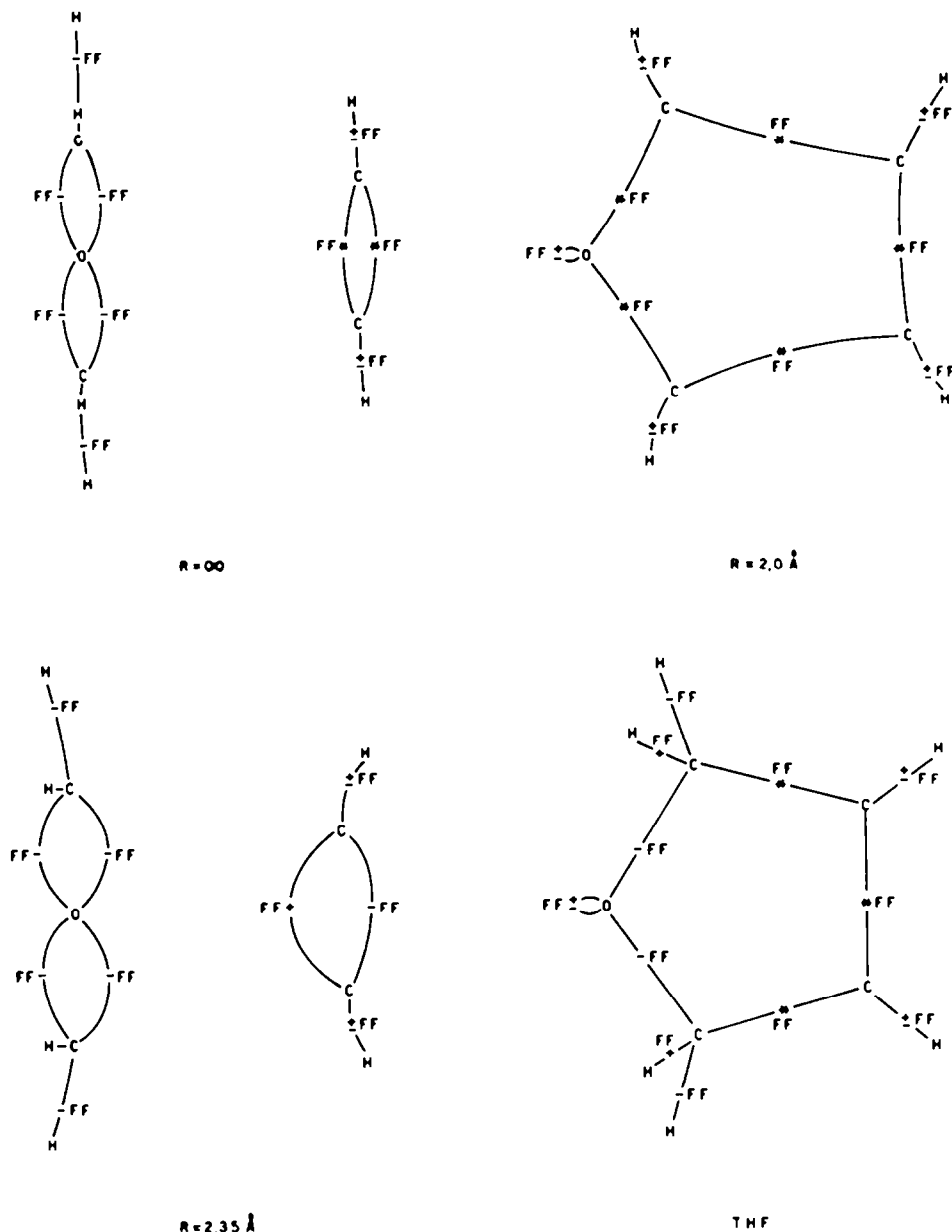


Fig. 9. Evolution des centres de charges le long du chemin de réaction.

déplacent faiblement. Dès que le complexe activé est dépassé, les liaisons se réorganisent et deviennent identiques, en nombre et en nature, à celles du THF.

Pour des raisons de symétrie, nous avons admis que les distances  $C_1C_2$  et  $C_3C_4$  restaient égales tout au long de l'approche. Il s'ensuit que les centres des liaisons en formation évoluent parallèlement.

#### CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de dégager les principales caractéristiques de l'addition de l'ylure de carbonyle sur l'éthylène tout en précisant les propriétés des composés isolés.

Nous retiendrons essentiellement les points suivants.

(a) L'approche des réactifs s'effectue dans deux plans parallèles. On retrouve ainsi le modèle proposé par

Huisgen<sup>15</sup> dont on s'écartait dans le cas de la cycloaddition du diazométhane sur l'éthylène.<sup>16</sup>

(b) Dans l'état de transition, la distance  $R$  entre les partenaires vaut 2,35 Å et les atomes lourds des deux réactifs se trouvent dans deux plans parallèles.

(c) La structure électronique du complexe activé est très proche de celles des molécules non perturbées.

(d) Jusqu'à l'état de transition, un transfert de charge important se manifeste du dipôle vers l'éthylène.

(e) La symétrie imposée au problème entraîne une formation synchrone des liaisons entre les partenaires.

(f) A une distance  $R$  de 2 Å, tous les atomes lourds sont dans un même plan mais dans le tétrahydrofurane c'est la conformation de symétrie  $C_2$ , qui est la plus stable.

(g) La barrière d'activation est beaucoup plus faible que celle calculée pour la cycloaddition du diazométhane sur l'éthylène (19,4 kcal/mole en base 7s-3p).<sup>16</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>W. J. Linn et R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3657, 3665 (1965).
- <sup>2</sup>R. Huisgen, *Symposium de Chimie Hétérocyclique*, Université de Mons, 26-27 Septembre (1974).
- <sup>3</sup>W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- <sup>4</sup>E. Clementi, M. Clementi et D. R. Davis, *Ibid.* **46**, 4725 (1967).
- <sup>5</sup>R. Ditchfield, W. J. Hehre et J. A. Pople, *Ibid.* **54**, 724 (1971).
- <sup>6</sup>W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, "GAUSSIAN-70", Q.C.P.E., 236.
- <sup>7</sup>L. Claude, D. Peeters et M. Sana, "GAUSSIAN-70" version modifiée.
- <sup>8</sup>J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry in Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London and New York, 593 (1970).
- <sup>9</sup>H. J. Geise, W. J. Adams et L. S. Bartell, *Tetrahedron* **25**, 3045 (1969).
- <sup>10</sup>K. S. Murty, *Proc. First Int. Conf. Spectrosc., Bombay* **2**, 396 (1967).
- <sup>11</sup>J. Y. Baech, *J. Chem. Phys.* **9**, 54 (1941).
- <sup>12</sup>A. Almenningen, H. M. Seip et T. Willadsen, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2748 (1969).
- <sup>13</sup>A. D. Mighell et R. A. Jacobson, *Act. Cryst.* **17**, 1554 (1964).
- <sup>14</sup>G. Leroy et M. Sana, soumis pour publication.
- <sup>15</sup>R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **33**, 2291 (1968).
- <sup>16</sup>G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* **31**, 2091 (1975).