

INTERPRETATION THEORIQUE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER DANS LA SERIE DES DIENES FONCTIONNELS DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES-II

ETUDE DES MECANISMES DE REACTION PAR CALCUL MINDO DES ETATS DE TRANSITION

M. BLAIN et S. ODIOT*

Service de Spectroscopie Moléculaire en Milieu Condensé, Laboratoire de Recherches Physiques associé au
C.N.R.S. No. 71, Université Pierre et Marie Curie 4, place Jussieu-Tour 22, 75230 Paris Cedex 05, France

et

G. J. MARTIN et J. P. GOUESNARD

Laboratoire de Chimie Organique Physique Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 315, U.E.R. de
Chimie, 44072 Nantes, France

(Received in France 26 June 1979)

Résumé—L'origine des divergences de comportement des deux isomères de position diènes-1 ou 2 vis à vis de l'acroléine dans le cadre de la réaction de Diels-Alder, est recherchée au niveau du mécanisme de réaction. Dans le cadre de la méthode MINDO/2 divers modèles d'état de transition sont calculés par optimisation des paramètres géométriques du supersystème pour toute valeur de la coordonnée du chemin de réaction. Le choix d'un modèle pour décrire l'état de transition est conditionné par la hauteur de la barrière de potentiel correspondante. Celle-ci est caractéristique du mode d'approche des réactifs et du site de fixation du groupe fonctionnel sur le squelette diénique. Les valeurs les plus basses correspondent à un mécanisme concerté de réaction avec l'acroléine: synchrone pour l'éthoxy-2 butadiène et en deux stades pour l'éthoxy-1 butadiène. La variation de hauteur de la barrière d'une série à l'autre est conforme à la variation correspondante des vitesses de réaction expérimentales.

Abstract—The different behaviour of two 1- or 2-ethoxy butadiene isomers with respect to acrolein in the Diels-Alder reaction is explained on the basis of reaction mechanisms. Using MINDO/2 calculations, various models of the transition state are investigated and geometric parameters for each reaction path coordinate are optimized. The choice of a model describing the transition state is given by the corresponding potential barrier height, which characterizes the approach of reagents and the site of the functional of the diene. Its lowest value corresponds to a concerted reaction mechanism with acrolein; a synchronous mechanism is found for 2-ethoxy butadiene, and a two-stage one for 1-ethoxy butadiene. The variation in barrier height in the two systems is well correlated with the corresponding change in the observed reaction rate.

Une étude de la réaction de Diels-Alder¹ entre l'acroléine et les éthoxy-1 et-2 diènes-1,3 a mis en évidence l'importance du site de substitution 1 ou 2 sur la régiosélectivité et la cinétique.

L'analyse théorique comparée des deux séries a fait l'objet d'une étude préliminaire publiée dans la Partie I.² Elle est effectuée dans le cadre de la théorie des perturbations et concerne alors les réactifs en début de réaction, en interaction faible. Les résultats obtenus suggèrent que les différences de comportement observées d'une série à l'autre pourraient s'interpréter sur l'hypothèse de deux modèles d'approche distincts des réactifs, mettant en jeu deux mécanismes réactionnels, soit un mécanisme concerté synchrone pour les éthoxy-2 butadiènes, soit un mécanisme asynchrone très dissymétrique pour les éthoxy-1 butadiènes. Ce dernier peut être, selon Woodward et Katz^{3,4} concerté en deux stades avec un seul état de transition ou non-concerté en deux temps admettant deux états de transition et un intermédiaire stable.

A notre connaissance, aucune étude du mécanisme de réaction de Diels-Alder n'a été conduite systématiquement sur l'analyse comparée du comportement de deux composés diéniques, isomères de position.

Dans la perspective d'une étude de l'effet du site de substitution dans le squelette du diène, sur la nature du mécanisme de la réaction, les résultats donnés par la théorie des perturbations² sont insuffisants pour définir le (ou les) état(s) de transition caractéristique(s) du mécanisme. Par ailleurs, la méthode utilisée dans la partie I est d'un emploi si simple et si rapide que les informations sélectives qu'elle est en mesure de donner méritent une analyse critique approfondie qui en justifierait ou non l'emploi.

Après une brève revue des arguments expérimentaux en faveur d'un mécanisme possible, nous proposons des modèles d'états de transition définis au cours du développement théorique donné à cette étude dans le cadre de la théorie des variations, appliquée aux réactifs en cours de réaction, en itération forte.

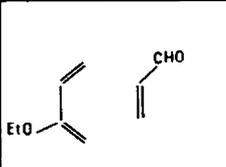
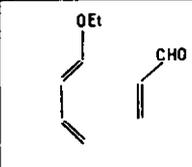
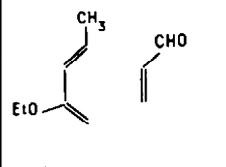
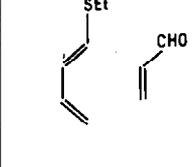
ANALYSE EXPERIMENTALE

Il est le plus souvent admis que la réaction de Diels-Alder se fait par un mécanisme concerté. A l'appui de ce mécanisme, un certain nombre de résultats ont été invoqués:⁵ régiospécificité de la réaction, principe d'addition "endo-cis", valeurs très

négligables des entropies d'activation et des volumes molaires d'activation, faibles effets de solvant. Ainsi, pour les dérivés du butadiène substitué en position 1 ou 2, on trouve des résultats conformes à cette hypothèse: la stéréochimie⁶ et les valeurs des ΔS^\ddagger comprises entre -140 et $-190 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ ¹⁶ sont en faveur du mécanisme concerté, et les effets de solvant lors de la réaction entre le méthyl-2 butadiène et l'acrylonitrile sont faibles; (la vitesse ne varie que d'un facteur 4 dans différents solvants.⁷) Une étude effectuée sur les volumes d'activation en fonction du solvant⁸ montre que pour la réaction entre le méthyl-2 butadiène et l'anhydride maléique, le volume d'activation, négatif, varie peu avec le solvant ($-32,5$ à $-39 \text{ cm}^3/\text{mole}$). Le moment dipolaire de l'état de transition $\mu = 4$ Debyes diffère peu de celui de l'adduit (4,46 Debyes.)

Cette même étude effectuée sur le méthoxy-1 butadiène et l'anhydride maléique⁸ note une variation plus importante du volume d'activation (-32 à $-53 \text{ cm}^3/\text{mole}$) avec le solvant. De plus, le moment dipolaire de l'état de transition: $\mu = 8$ Debyes est très supérieur à celui de l'adduit (5,25 Debyes). Ceci est attribué à un transfert de charge important du diène vers le diénophile, facilité par la présence du groupe OCH_3 , donneur d'électrons. Dans les deux cas, les volumes d'activation très négatifs ne peuvent s'interpréter qu'en terme de mécanisme concerté. Toutefois ces deux types de composés respectivement substitués en 2 et en 1, comme les deux séries éthoxy-1 et éthoxy-2 butadiènes¹ réagissent différemment. Par ailleurs, une étude effectuée sur l'acétoxy-1 pentadiène-1,3⁹ conclut à un mécanisme concerté, faisant intervenir un état de transition dissymétrique dans lequel les deux liaisons σ ne se forment pas de façon synchrone.^{5,10} Il apparaît ainsi une hypothèse supplémentaire sur la structure plus ou moins ordonnée de l'état de transition sur laquelle la considération relative des entropies d'activation ΔS^\ddagger (Tableau 1) apporte des informations.¹

Tableau 1. Entropies d'activation

 $\Delta S^\ddagger \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ -190	 $\Delta S^\ddagger \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ -160
 $\Delta S^\ddagger \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ -160	 $\Delta S^\ddagger \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ -140

L'état de transition le plus ordonné correspond à l'éthoxy-2 butadiène, $\Delta S^\ddagger = -190 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ ($\Delta S^\ddagger = -160 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ pour l'éthoxy-1 butadiène). La présence d'un groupe susceptible de se substituer en ortho du CHO (Fig. 2) et donc d'introduire des effets

stériques supplémentaires, se traduit par une augmentation de l'entropie ($\Delta S^\ddagger = -160 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) et pourrait s'expliquer par une dissymétrie accrue de l'état de transition. Si on remplace le groupe OC_2H_5 par un groupement plus volumineux tel SEt , on peut s'attendre à des effets stériques plus importants, c'est à dire à un état de transition plus dissymétrique et donc à une augmentation de l'entropie ($\Delta S^\ddagger = -140 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$).

La mise en évidence enfin, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse d'une polarité plus grande dans le cas de l'éthoxy-1 butadiène⁶ confirme le fait que ce composé donne un état de transition plus dissymétrique que l'éthoxy-2 butadiène.

En conclusion, les données expérimentales semblent indiquer que l'effet du site de substitution se manifeste au niveau des processus d'approche pour la formation des liaisons σ sans altérer toutefois le caractère concerté du mécanisme. Les diènes substitués en position 1 admettraient un état de transition très dissymétrique, en accord avec nos résultats théoriques préliminaires.²

RESULTATS THEORIQUES

Vis à vis de ces résultats préliminaires, les développements théoriques relèvent du calcul direct des hypersurfaces d'énergie potentielle et de sa confrontation aux observations expérimentales. Ces surfaces sont l'image de la variation de l'énergie au cours de toutes les approches possibles des réactifs. Sur cette surface, on admet que le chemin le plus probable de la réaction est celui qui demande le moins d'énergie pour passer des produits initiaux au produit final. Le(s) point(s) de plus haute énergie sur ce chemin est (sont) relatif(s) à l'(aux) état(s) de transition de la réaction. La différence entre cette énergie et la somme des énergies de chacun des réactifs isolées, définit la barrière de potentiel $\Delta \epsilon$.

Etant donné la complexité des calculs pour déterminer l'ensemble de ces surfaces, nous nous bornons ici à établir des modèles d'approche guidés par les résultats expérimentaux et théoriques développés dans la Partie I. Ces modèles se composent de deux réactifs en interaction suffisamment forte pour constituer un supersystème dont l'énergie est calculée dans le cadre des méthodes variationnelles.

La réaction de Diels-Alder entre le butadiène et l'éthylène a donné lieu à des études théoriques *ab initio*^{11,12} et semi empiriques MINDO/2.¹⁹

Oliva, Fernandez-Alonso et Bertran,¹⁴ ont étudié en MINDO/2 outre le butadiène et l'éthylène, l'hydroxy-1 butadiène et l'acroléine. Pour ces derniers réactifs, ils concluent à une approche très dissymétrique liée à un mécanisme concerté, non synchrone en deux stades.

Méthode de calcul

Les composés étudiés, l'éthoxy-1 butadiène, l'éthoxy-2 butadiène et l'acroléine sont représentés (Fig. 1) ainsi que les modèles d'approche par l'intermédiaire de la coordonnée R du chemin de réaction définie sur la figure pour chaque modèle. La régiosélectivité de la réaction qui est bien établie expérimentalement, a été admise, *a priori*, pour ces modèles (Fig. 2). L'optimisation des paramètres géométriques des réactifs et de l'état de transition pour une valeur donnée de R est réalisée par minimisation

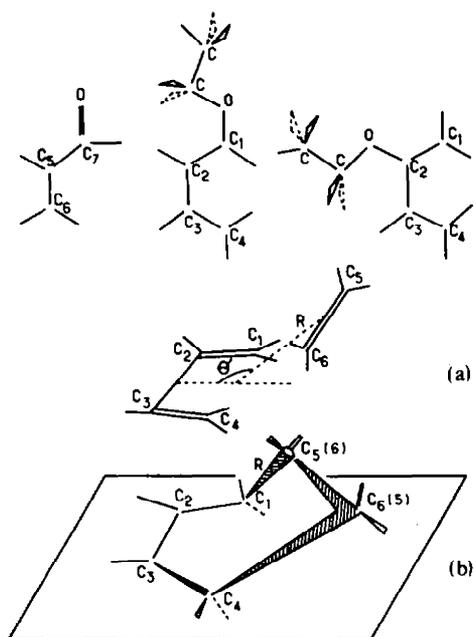


Fig. 1. Réactifs et modèles d'approche (a) approche concertée synchrone; (b) approche asynchrone très dissymétrique. R: coordonnée du chemin de réaction.

de l'énergie selon la méthode de Rinaldi¹⁵ avec le programme G majuscule¹⁶ dans la version MINDO/2.¹⁷ La dimension des composés étudiés ne permet pas l'emploi des méthodes *ab initio*. Nous avons observé comme Kikuchi¹⁸ et Oliva¹⁴ l'inaptitude des méthodes CNDO et INDO à décrire ces interactions puisqu'elles conduisent à des puits au lieu de barrières de potentiel. Puisque nous cherchons à comparer des modèles quasi symétriques ou très dissymétriques de l'état de transition pour chacun des deux diènes, en calculant des énergies bien différentes, nous n'avons pas fait appel à l'interaction de configurations.

Comme les squelettes des molécules en présence sont les mêmes que ceux du butadiène et de l'éthylène, nous avons repris l'étude de l'éthylène et du butadiène dans le but d'une étude comparative cohérente.

Tableau 2. Barrières de potentiel, $\Delta\epsilon$, selon les divers modes d'approche

	Approche concertée synchrone Fig. 1 - a		Approche asynchrone Fig. 1 - b			
	R	$\Delta\epsilon$	$R_{C_1-C_5}$	$\Delta\epsilon$	$R_{C_4-C_6}$	$\Delta\epsilon$
Butadiène - Ethylène	2,05	157,2(37,6)	1,57	153,4(36,7)	idem	idem
$\Delta\epsilon_{exp} = 104,9(25,1)$						
Ethoxy-1 butadiène - Acroléine	2,08	188,1(45,0)	1,65	315,2(75,4)	1,91	119,5(28,6)
			$R_{C_1-C_6}$	$\Delta\epsilon$	$R_{C_4-C_5}$	$\Delta\epsilon$
Ethoxy-2 butadiène - Acroléine	2,19	163, (39,0)	1,35	>221,5(53,0)	< 1,60	>522,5(125,0)

R en Å $\Delta\epsilon$ en KJ, mol⁻¹ (Kcal. mol⁻¹)

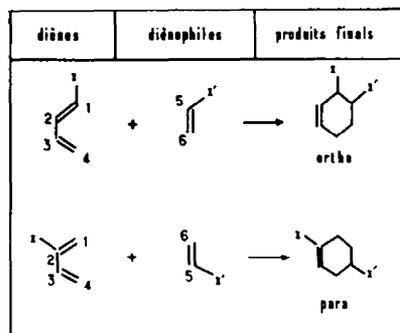


Fig. 2. Régiosélectivité de la réaction.

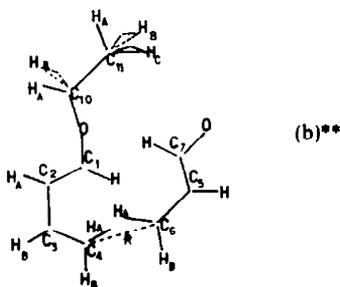
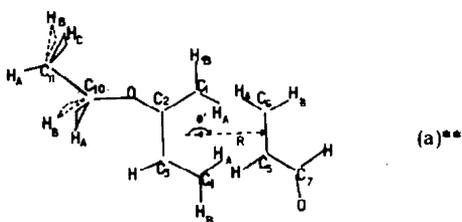
L'optimisation des géométries implique pour l'éthylène, le butadiène, l'éthoxy-1 ou 2 butadiène et l'acroléine, respectivement 12 paramètres variationnels (5 distances, 4 angles θ , 3 angles dièdres Φ), 24 paramètres variationnels (9 distances, 8 angles θ , 7 angles dièdres Φ), 45 paramètres variationnels (16 distances, 15 angles θ , 14 angles dièdres Φ), 18 paramètres variationnels (7 distances, 6 angles θ , 5 angles dièdres Φ). Pour les supersystèmes (i) butadiène-éthylène, à une valeur du chemin de réaction R donnée, correspondent 38 paramètres variationnels (approche concertée, synchrone Fig. 1a), (14 distances, 12 angles, 11 angles dièdres, θ'); 41 paramètres variationnels (approche asynchrone, Fig. 1b), (14 distances, 14 angles, 13 angles dièdres). (ii) Ethoxy-1 ou 2 butadiène-acroléine, à une valeur de R donnée, correspondent 64 paramètres variationnels (approche a) (23 distances, 21 angles, 19 angles dièdres, θ') 68 paramètres variationnels (approche b) (23 distances, 23 angles, 22 angles dièdres). L'optimisation de ces composés s'effectue à partir de la géométrie optimisée du système éthylène-butadiène.

RESULTATS OBTENUS

Les valeurs des barrières de potentiel $\Delta\epsilon$ calculées pour les trois couples de réactifs dans les deux hypothèses d'approche synchrone et asynchrone sont rassemblées dans le Tableau 2. Dans l'hypothèse

Ethoxy-2 butadiene, acroléine			Ethoxy-1 butadiene, acroléine		
(a)			(b)		
R = 2,19 Å			R = 1,91 Å		
r en Å			r en Å		
C ₁ -C ₂	1,36	(1,34) [*]	C ₁ -C ₂	1,35	(1,34) [*]
C ₂ -C ₃	1,46	(1,47)	C ₂ -C ₃	1,43	(1,45)
C ₃ -C ₄	1,34	(1,32)	C ₃ -C ₄	1,36	(1,32)
C ₅ -C ₆	1,35	(1,32)	C ₅ -C ₆	1,36	(1,32)
C ₅ -C ₇	1,46	(1,46)	C ₅ -C ₇	1,44	(1,46)
C ₂ -O	1,30	(1,30)	C ₁ -O	1,29	(1,30)
O-C ₁₀	1,33	(1,33)	O-C ₁₀	1,34	(1,33)
C ₁₀ -C ₁₁	1,51	(1,51)	C ₁₀ -C ₁₁	1,51	(1,51)
C ₇ -O	1,24	(1,21)	C ₇ -O	1,21	(1,21)
14 liaisons C-H	∈ [1,09;1,11]		14 liaisons C-H	∈ [1,09;1,11]	
θ en degrés			θ en degrés		
C ₁ -C ₂ -C ₃	119,0	(120,9)	C ₁ -C ₂ -C ₃	126,1	(122,7)
C ₂ -C ₃ -C ₄	123,3	(123,7)	C ₂ -C ₃ -C ₄	132,1	(127,0)
C ₁ -C ₂ -O	123,0	(122,6)	C ₂ -C ₁ -O	125,1	(126,5)
C ₂ -O-C ₁₀	171,5	(168,3)	C ₁ -O-C ₁₀	175,6	(175,6)
O-C ₁₀ -C ₁₁	114,4	(115,0)	O-C ₁₀ -C ₁₁	114,2	(115,0)
C ₅ -C ₆ -H _A	124,2	(125,6)	C ₅ -C ₆ -H _A	116,8	(125,6)
C ₅ -C ₆ -H _B	122,2	(123,5)	C ₅ -C ₆ -H _B	121,4	(123,5)
C ₆ -C ₅ -H	117,8	(118,0)	C ₆ -C ₅ -H	117,4	(118,0)
C ₆ -C ₅ -C ₇	118,2	(121,5)	C ₆ -C ₅ -C ₇	121,9	(121,5)
C ₅ -C ₇ -O	124,8	(125,0)	C ₅ -C ₇ -O	125,8	(125,0)
C ₅ -C ₇ -H	111,8	(110,7)	C ₅ -C ₇ -H	112,4	(110,7)
O-C ₁₀ -H _A	114,2	(114,0)	O-C ₁₀ -H _A	113,9	(114,0)
O-C ₁₀ -H _B	114,6	(114,0)	O-C ₁₀ -H _B	113,8	(114,0)
C ₁₀ -C ₁₁ -H _A	111,7	(110,8)	C ₁₀ -C ₁₁ -H _A	111,4	(110,8)
C ₁₀ -C ₁₁ -H _B	116,6	(116,7)	C ₁₀ -C ₁₁ -H _B	116,5	(116,7)
C ₁₀ -C ₁₁ -H _C	116,6	(116,7)	C ₁₀ -C ₁₁ -H _C	116,6	(116,7)
C ₃ -C ₄ -H _A	121,7	(122,3)	C ₃ -C ₄ -H _A	119,2	(122,0)
C ₃ -C ₄ -H _B	122,0	(125,7)	C ₃ -C ₄ -H _B	117,0	(126,1)
C ₂ -C ₁ -H _A	119,2	(119,2)	C ₂ -C ₁ -H	117,3	(115,3)
C ₂ -C ₁ -H _B	126,8	(130,4)	C ₃ -C ₂ -H	112,3	(113,8)
C ₂ -C ₃ -H	121,5	(124,1)	C ₂ -C ₃ -H	111,4	(114,5)
θ'	93,0		C ₃ -C ₄ -C ₆	105,9	
			C ₄ -C ₆ -C ₅	113,1	

φ en degrés		φ en degrés	
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	5,9 (0,0)	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	5,4 (0,0)
C ₄ -C ₃ -C ₂ -O	177,3 (180,0)	C ₃ -C ₂ -C ₁ -O	177,7 (180,0)
C ₁ -C ₂ -O-C ₁₀	180,0 (180,0)	C ₂ -C ₁ -O-C ₁₀	2,7 (0,0)
C ₂ -O-C ₁₀ -C ₁₁	180,0 (180,0)	C ₁ -O-C ₁₀ -C ₁₁	180,0 (180,0)
C ₆ -C ₅ -C ₇ -O	151,6 (180,0)	C ₆ -C ₅ -C ₇ -O	176,3 (180,0)
C ₆ -C ₅ -C ₇ -H	22,8 (0,0)	C ₆ -C ₅ -C ₇ -H	0,2 (0,0)
C ₃ -C ₂ -C ₁ -H _A	31,0 (0,0)	C ₃ -C ₂ -C ₁ -H	1,4 (0,0)
C ₃ -C ₂ -C ₁ -H _B	179,4 (180,0)	C ₄ -C ₃ -C ₂ -H _A	178,0 (180,0)
C ₁ -C ₂ -C ₃ -H	164,3 (180,0)	C ₁ -C ₂ -C ₃ -H _B	177,2 (180,0)
C ₂ -C ₃ -C ₄ -H _A	26,6 (0,0)	C ₂ -C ₃ -C ₄ -H _A	23,6 (0,0)
C ₂ -C ₃ -C ₄ -H _B	177,1 (180,0)	C ₂ -C ₃ -C ₄ -H _B	163,3 (180,0)
C ₇ -C ₅ -C ₆ -H _A	150,0 (180,0)	C ₇ -C ₅ -C ₆ -H _A	13,3 (0,0)
C ₇ -C ₅ -C ₆ -H _B	7,3 (0,0)	C ₇ -C ₅ -C ₆ -H _B	148,6 (180,0)
C ₇ -C ₅ -C ₆ -H	155,6 (180,0)	C ₇ -C ₅ -C ₆ -H	173,9 (180,0)
C ₂ -O-C ₁₀ -H _A	60,0 (60,0)	C ₁ -O-C ₁₀ -H _A	60,0 (60,0)
C ₂ -O-C ₁₀ -H _B	60,0 (-60,0)	C ₁ -O-C ₁₀ -H _B	60,0 (-60,0)
O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _A	180,0 (180,0)	O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _A	180,0 (180,0)
O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _B	60,0 (60,0)	O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _B	60,0 (60,0)
O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _C	60,0 (-60,0)	O-C ₁₀ -C ₁₁ -H _C	60,0 (-60,0)
		C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₆	93,1
		C ₃ -C ₄ -C ₆ -C ₅	108,4
		C ₄ -C ₆ -C ₅ -C ₇	107,8

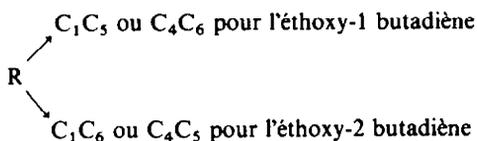


Geométries de l'état de transition de l'éthoxy-2 butadiène auoléine (a) et ole l'éthoxy-1 butadiène auoléine (b)

* les valeurs () correspondent à la géométrie optimisée des produits isolés

** les plans des molécules ne sont pas confondus.

asynchrone et pour chacun des éthoxy-butadiènes, on étudie les deux modèles qui respectent leur régiosélectivité respective:



En aucun cas, il n'apparaît, le long du chemin de réaction R, d'intermédiaire stable entre deux états de transition. Nous en concluons que le mécanisme étudié est un *mécanisme concerté en deux stades*.

Les calculs de $\Delta\epsilon$ pour le couple butadiène, éthylène confirment les valeurs obtenues par Oliva,¹⁴ en accord avec un mode d'approche concerté en deux stades. $\Delta\epsilon = 157,2 \text{ KJ mol}^{-1}$ pour l'approche synchrone et $\Delta\epsilon = 153,4 \text{ KJ mol}^{-1}$ pour l'approche asynchrone ($\Delta\epsilon_{\text{exp}} = 104,9 \text{ KJ mol}^{-1}$).

En ce qui concerne l'objectif de notre étude, les valeurs calculées de $\Delta\epsilon$ sont très différentes, selon le modèle considéré, pour un même composé diénique. Il en résulte la possibilité d'un choix sélectif entre les modèles: modèle très dissymétrique, mettant en jeu les deux sites réactifs C_4C_6 pour l'éthoxy-1 butadiène en accord avec les résultats du calcul Hückel plus sensible à la redistribution des charges π que la méthode CNDO qui privilégie ici les centres C_1C_5 (Partie I); modèle quasi symétrique pour l'éthoxy-2 butadiène.

Dans le Tableau 3, on donne les paramètres géométriques optimisés pour chacun des états de transition. On constate que dans tous les cas, la géométrie de l'état de transition reste voisine de celle des produits initiaux et correspond ainsi au schéma d'une réaction exothermique, conforme au postulat de Hammond.

Notons enfin que la barrière de potentiel pour l'éthoxy-1 butadiène ($\Delta\epsilon = 119,5 \text{ KJ mol}^{-1}$) est nettement inférieure à celle relative à l'éthoxy-2 butadiène. ($\Delta\epsilon = 163,0 \text{ KJ mol}^{-1}$), conformément aux valeurs relatives des vitesses de réaction (constantes de vitesse à 65° $107,3$ et $9,78 \cdot 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹

CONCLUSION

Dans la Partie I, nous avons attiré l'attention sur une différence notable de comportement des deux séries diéniques vis à vis de l'acroléine dont l'origine ne semble pas liée aux seules modifications de la structure électronique d'une série à l'autre. En effet, une analyse statistique quoique effectuée sur un petit nombre de valeurs, entre vitesse de réaction et potentiel d'ionisation du diène, présume l'existence d'une corrélation à l'intérieur de chaque série prise isolément et souligne l'absence de corrélation sur l'ensemble des deux séries. A l'aide enfin des orbitales frontières, nous avons corrélié la pente à l'origine des chemins de réaction possibles aux vitesses. Là encore, les deux séries se différencient, laissant à penser que deux mécanismes distincts gouvernent leur aptitude à réagir dans la réaction de Diels-Alder. Selon le cas envisagé, on obtient ou non une corrélation significative.

La présente étude confirme cette hypothèse tout en la précisant. En se référant aux valeurs des barrières de

potentiel, il apparaît pour l'un et l'autre diène, un seul état de transition privilégié dont les géométries optimisées se rattachent à deux modes d'approche des réactifs: approche concertée synchrone pour l'éthoxy-2 butadiène, approche concertée asynchrone très dissymétrique pour l'éthoxy-1 butadiène conformément dans ce dernier cas, au résultat de Oliva¹⁴ sur l'hydroxy-1 butadiène. Cette approche se fait sans ambiguïté par les deux centres réactifs C_4 , C_6 , comme le laissait prévoir la répartition des coefficients des orbitales atomiques Π sur les orbitales frontières.

En conclusion, pour la réaction de Diels-Alder, les deux types de mécanismes concertés, définis par Woodward et Katz, sont chacun nettement spécifiques de la position du groupe fonctionnel électro donneur sur le squelette du butadiène et à l'origine des différences observées expérimentalement dans les deux séries de diènes, (en particulier les différences notables de vitesse de réaction). Il est intéressant de remarquer qu'un mécanisme synchrone quasisymétrique apparaît ici comme mécanisme le plus probable de l'addition de l'acroléine sur l'éthoxy-2 butadiène, particulièrement dissymétrique. Le fait est d'autant plus marquant que ce résultat a été obtenu pour la première fois par la méthode MINDO qui, jusqu'alors avait été appliquée à des diènes substitués en position 1 liés à un état de transition dissymétrique.

Remerciements—Nous remercions chaleureusement Monsieur O. Chalvet du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée pour des fructueuses discussions, et Messieurs J. L. Rivail, D. Rinaldi et M. Cartier qui nous ont donné accès à leur méthode d'optimisation géométrique en nous communiquant leur programme de calcul, tout en nous en facilitant l'exploitation.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. P. Gouesnard, G. J. Martin et M. Blain, *Tetrahedron* **30**, 151 (1974).
- ²M. Blain, S. Odier, G. J. Martin, J. P. Gouesnard, O. Chalvet, *Tetrahedron*, précédent.
- ³R. B. Woodward et T. J. Katz, *Tetrahedron* **5**, 70 (1959).
- ⁴M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2338 (1977).
- ⁵J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 16 (1967).
- ⁶J. P. Gouesnard et G. J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 226 (1971).
- ⁷J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin et F. Coussement, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2059 (1966).
- ⁸R. A. Grieger et C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7149 (1970).
- ⁹C. Schmidt, *J. Org. Chem.* **35**, 1324 (1970).
- ¹⁰M. T. H. Liu et C. Schmidt, *Tetrahedron* **27**, 5289 (1971).
- ¹¹L. A. Burke, G. Leroy et M. Sana, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **40**, 313 (1975); L. A. Burke et G. Leroy, *Ibid.* **44**, 219 (1977).
- ¹²R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2190 (1976).
- ¹³M. J. S. Dewar, A. C. Griffin et S. Kirschner, *Ibid.* **96**, 6225 (1974).
- ¹⁴A. Oliva, J. I. Fernandez-Alonso et J. Bertran, *Tetrahedron*, **34**, 2029 (1978).
- ¹⁵D. Rinaldi, *Comput. Chem.* **1**, 109 (1976); D. Rinaldi et J. L. Rivail, *C.R. Acad. Sci. Paris* **274C**, 1664 (1972).
- ¹⁶D. Rinaldi, Programme Q.C.P.E. No. 90.
- ¹⁷M. J. S. Dewar et E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970).
- ¹⁸O. Kikuchi, *Tetrahedron* **27**, 2791 (1971).