

# INTERPRETATION THEORIQUE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER DANS LA SERIE DES DIENES FONCTIONNELS DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES-I STRUCTURE ELECTRONIQUE ET REACTIVITE

M. BLAIN et S. ODIOT\*

Service de Spectroscopie Moléculaire en Milieu Condensé, Département de Recherches Physiques,  
laboratoire associé au C.N.R.S. No. 71, Université Pierre et Marie Curie, tour 22.4, place Jussieu, 75230 Paris  
Cedex 05, France

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

et

O. CHALVET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, 75019 Paris, France

(Received in France 26 June 1979)

**Résumé** On donne une interprétation de la réactivité chimique, vis à vis de la réaction de Diels-Alder, de deux séries de composés diéniques dérivés du butadiène. Ces deux séries présentent une dissymétrie de substitution et diffèrent entre elles selon le site de fixation (1 ou 2) du groupe fonctionnel (éthoxy) sur le squelette du butadiène. A l'aide de corrélations semi empiriques entre Log K et données théoriques déduites de calculs CNDO-S dans le cadre de la théorie des perturbations, on souligne les divergences de comportement de ces deux séries. Par ailleurs, on montre qu'il existe une excellente corrélation entre Log K et affinité électronique pour une série de diénophiles dérivés de l'éthylène réagissant sur l'éthoxy-1 butadiène.

**Abstract**- The chemical reactivity of two series of butadienes in Diels-Alder reactions is given. It shows a substitution dissymmetry dependent on the substitution sites (1 or 2) of the functional group (ethoxy) on the butadiene skeleton. The differences in the behaviour of the two series are shown by means of semi-empirical correlations between Log K and theoretical data derived from CNDO/S calculations within the frame of perturbation theory. Furthermore, the existence of an excellent correlation between Log K and electronic affinity for a series of ethylene dienophiles reacting with the ethoxy-1 butadiene is demonstrated.

La réaction de Diels-Alder est l'une des réactions de synthèse organique la plus étudiée depuis la première publication de Diels-Alder en 1928.<sup>1</sup> Néanmoins, la recherche d'un mécanisme pour représenter la cycloaddition d'un diène et d'un diénophile est toujours d'actualité.

En effet, quoique le processus de formation de liaisons trouve dans la réaction de Diels-Alder un exemple relativement simple, le mécanisme de cette réaction reste discuté. Ainsi en est-il, par exemple, de celui de la réaction butadiène-éthylène<sup>2</sup> pour lequel s'opposent les hypothèses d'un mécanisme concerté synchrone et d'un mécanisme en deux étapes non concerté (tels que ces termes sont définis dans la terminologie de Dewar, *cf.* note 2, Ref. 17, p. 2339).

La présente étude a pour but de proposer une interprétation de la réaction de Diels-Alder pour deux séries homogènes de composés diéniques éthoxy-1 et acétoxy-1 butadiènes d'une part et éthoxy-2 butadiènes d'autre part, et de souligner l'effet du site de substitution sur la réaction et sur son mécanisme.

Elle est subdivisée en deux parties complémentaires. La Partie I donne les résultats de corrélations entre structure électronique et réactivité qui apportent de

précieuses informations sur l'analyse du comportement différent de ces deux squelettes diéniques vis à vis de la réaction d'addition avec une série de diénophiles dérivés de l'éthylène. Elle est effectuée dans le cadre de la théorie des perturbations applicable en début de réaction lorsque les partenaires sont suffisamment éloignés pour mettre en jeu de faibles énergies d'interaction. La Partie II étudie plus précisément le chemin de réaction au voisinage de la formation du complexe activé, dans le cadre de la théorie des variations appliquée au système global en interaction forte, considéré comme une supermolécule.

Les résultats expérimentaux obtenus par l'un de nous ont été publiés.<sup>3</sup> Ceux que nous analysons ici sont rappelés dans les tableaux 3 et 4. Les Tableaux 1 et 2 présentent respectivement les diènes et les diénophiles étudiés.

## ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES<sup>3</sup>

Il a été constaté expérimentalement, que seuls les isomères trans (E) dans la conformation s-cis du diène peuvent réagir. Les deux problèmes qui se posent

Tableau 1. Nomenclature des composés diéniques éthoxy-1, acétoxy-1 et éthoxy-2

COMPOSES				ETUDIÉS			
a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>
Diènes - 1							
Diènes - 2							

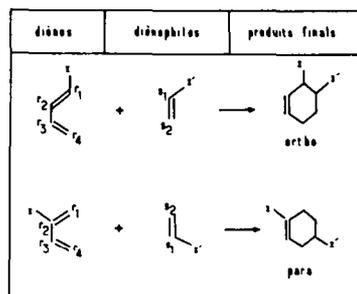


Figure 1. Régiosélectivité de la réaction

Tableau 2. Nomenclature des dienophiles

COMPOSES				ETUDIÉS			

(i) les chiffres repèrent le composé

généralement dans la réaction de Diels-Alder se dégagent particulièrement bien dans ces séries:

**Régiosélectivité.** L'analyse du mélange réactionnel montre que les produits ortho et para sont issus exclusivement de l'ensemble des éthoxy-1 ou acétoxy-1 butadiènes et éthoxy-2 butadiènes respectivement selon le schéma de la Fig. 1. La régiosélectivité de la réaction est donc ici bien établie car les produits obtenus dépendent de la position du groupe fonctionnel dans le diène.

**Effet du groupe fonctionnel sur la réactivité.** L'examen du Tableau III montre une notable diminution de la vitesse réaction  $k$  lors du passage de la série des diènes 1 à celle des diènes 2 vis à vis d'un même réactif: l'acroléine; (sont à comparer les composés ayant un nombre égal d'atomes de même nature:  $a_1$  et  $a_2$ ;  $b_1$  et  $c_2$ ;  $c_1$  et  $e_2$ ).

L'influence du groupe fonctionnel  $X'$  est très nette dans la série des dienophiles (Tableau 4). Les vitesses se classent dans l'ordre:  $\text{CHO} > \text{COOH} > \text{COCH}_3 > \text{COOCH}_3 > \text{CN}$ , ce qui fait penser à un effet électroattracteur classé dans cet ordre.

Tableau 3. Réaction des diènes-1 et -2 sur l'acroléine

Diènes	$K = 10^{\beta} k$	Log K	PI
a <sub>1</sub>	107,3	2,03	11,64
b <sub>1</sub>	408,6	2,611	11,39
c <sub>1</sub>	464,2	2,667	11,09
d <sub>1</sub>	1,9	0,995	13,86
a <sub>2</sub>	9,78	0,99	11,67 <sub>6</sub>
b <sub>2</sub>	52	1,716	11,37
c <sub>2</sub>	12,8	1,107	11,46
d <sub>2</sub>	57,5	1,759	11,14
e <sub>2</sub>	272,4	2,435	10,89

Constantes de vitesse expérimentales à 65°(3)

(k mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

et potentiels d'ionisation (PI en e.v)

Tableau 4. Reaction des dienophiles sur l'ethoxy-1 butadiene

Diénophiles		$K = 10^8 k$	Log K	- Ag	$P_{1=2}$
	X'				
1	CHO	10730	4,03	4,81	0,949
2		870	2,9	4,67	0,941
3		53	1,7	4,62	0,927
4		4,2	0,6	4,49	0,922
5	COOH	4450	3,65	4,74	0,952
6		220	2,44	4,59	0,915
7	COCH <sub>3</sub>	2600	3,41	4,70(4,63)	0,953
8		200	2,30	4,55	0,945
9		33	1,52	4,51(4,73)	0,931
10		1,5	0,17	4,14	-
11	COOCH <sub>3</sub>	460	2,66	4,68(4,73)	0,953
12		25	1,40	4,53	0,946
13	CN	400	2,60	4,61	0,951
14		28	1,44	4,404	0,943

Constantes de vitesse expérimentales à 65°(3) k mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Affinité électronique: - Ag en e.v

Indices de liaison:  $P_{1=2}$  en électron

( ) les nombres ( ) sont relatifs à une conformation s-cis de COCH<sub>3</sub> ou COOCH<sub>3</sub>. Sinon la conformation est prise s-trans.  
Le composé 10 n'intervient pas dans les corrélations.

#### CORRELATIONS ENTRE INDICES DE STRUCTURE ELECTRONIQUE ET VITESSE DE REACTION

Les premières tentatives d'interprétation de réactivité chimique reposent sur la recherche de corrélations semi-empiriques entre les vitesses de réaction et des indices calculés, caractéristiques de la structure électronique des réactifs. Le choix de ces indices est guidé par l'examen des facteurs possibles gouvernant la réaction et leur efficacité soulignée par l'analyse statistique. Ces relations n'ont pas de support théorique solide et ne peuvent être généralisées. Néanmoins, elles existent et telles quelles, sont le reflet, dans un cas particulier, certes, d'une réalité sous-jacente. En raison de leur extrême simplicité d'expression et de calcul, elles servent de guide à une étude plus théorique, objet du prochain paragraphe.

Les indices statiques définis dans le cadre des méthodes de la chimie théorique (OMCLOA) sont de deux sortes. Ils s'expriment—soit à partir des coefficients du développement des orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques, soit à partir des énergies associées aux orbitales moléculaires.

Les uns relèvent des fonctions propres, les autres des valeurs propres d'un hamiltonien monoélectronique

qui décrit l'énergie d'un électron dans le champ des autres électrons et des noyaux.

En tant que réaction donneur-accepteur, la réaction de Diels-Alder dans ces séries, peut s'interpréter à l'aide du potentiel d'ionisation (PI) du donneur (diène)<sup>4</sup> et de l'électroaffinité (Ag) de l'accepteur (diénophile). Ces deux grandeurs sont données théoriquement par les différences d'énergie entre la molécule neutre et, respectivement, l'ion positif ou l'ion négatif.

En tant que réaction d'addition, diène diénophile, la réaction de Diels-Alder peut être fonction de l'indice de liaison  $P_{1=2}$  du diénophile.

Les calculs ont été effectués dans le cadre des approximations CNDO/2<sup>5</sup> dans la version modifiée CNDO/S par Jaffe, Del Bene<sup>5</sup> avec le programme écrit par ces auteurs. La géométrie standard a été adoptée. On a tenu compte de l'énergie de solvation calculée dans le programme selon la méthode de Jano.<sup>6</sup>

$$E_{\text{solv}} = \left(1 - \frac{1}{D}\right) \left(-\frac{1}{2} \sum_A Q_A^2 \gamma_{AA} - \sum_{A < B} Q_A Q_B \gamma_{AB}\right)$$

D est la constante diélectrique;  $Q_{A(B)}$  est la charge nette sur l'atome A(B);  $\gamma_{AA}(\gamma_{AB})$  sont les intégrales de répulsion Coulombienne.

Bien que la réaction ait lieu en phase liquide sans solvant, on considère que l'environnement du milieu agit comme un solvant classique. Les corrélations des indices  $P_{1=2}$ , PI et Ag avec la constante de vitesse de réaction ( $\text{Log } K$ ) sont établies, ( $K = 10^8 k$ :  $k$  en  $\text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) pour un diénophile constant: l'acroléine, avec les divers diènes 1 et 2,  $\text{Log } K = f(\text{PI})$ , et pour un diène constant: l'éthoxy-1 butadiène-1,3 avec l'ensemble des diénophiles,  $\text{Log } K = f(\text{Ag}, P_{1=2})$ .

*Effet du site de fixation du groupe fonctionnel dans les diènes*

Sans distinction du site de fixation du groupe fonctionnel dans les diènes, il n'y a pas de corrélation statistiquement valable entre  $\text{Log } K$  et PI (Fig. 2).

Par contre, l'application d'un calcul statistique sur chacune des deux séries prises isolément conduit aux relations linéaires suivantes:

Diènes 1:  $\text{Log } K = -0,5_{(\pm 0,1)} \text{PI} + 8_{(\pm 1)}$ ;  $r^2 = 0,94$ ;  $t_{xp} = 5 (t_F = 2,8)$

Diènes 2:  $\text{Log } K = -1,8_{(\pm 0,3)} \text{PI} + 22_{(\pm 3)}$ ;  $r^2 = 0,90$ ;  $t_{xp} = 6 (t_F = 2,4)$

$t_{xp}$  est le test de Fischer =  $\frac{a}{\sigma_a}$  où  $a$  est la pente et  $\sigma_a$  l'erreur moyenne sur  $a$ .  $t_{xp}$  doit être nettement supérieur à la valeur de  $t_F$  relevée dans les tables de Fischer pour la probabilité choisie (95%) afin que la corrélation soit significative.

Pour chacune des séries, ces corrélations tendent à souligner le rôle de la structure électronique dans une telle réaction. L'absence de corrélation pour l'ensemble des deux séries montre que les variations de structure électronique ne traduisent pas à elles seules les divergences d'une série à l'autre. C'est une indication en faveur de l'hypothèse d'un comporte-

ment différent des deux séries diéniques vis à vis de l'acroléine.

*Influence de la structure électronique du diénophile*

Le Tableau 4 regroupe les valeurs expérimentales ( $\text{Log } K$ ) et théoriques ( $P_{1=2}$  et Ag) pour l'ensemble des diénophiles vis à vis de l'éthoxy-1. Il existe une corrélation entre  $\text{Log } K$  et Ag du type

$$\text{Log } K = 8_{(\pm 1)} \text{Ag} - 34_{(\pm 5)}$$

$$r^2 = 0,80 \quad t_{xp} = 8 (t_F = 2,2)$$

alors que la corrélation entre  $\text{Log } K$  et  $P_{1=2}$  n'est pas significative. Toutefois, Ag et  $P_{1=2}$  étant des grandeurs indépendantes, nous proposons la corrélation linéaire suivante:

$$\text{log } K = 37 P_{1=2} + 6 \text{Ag} - 61 \quad (1)$$

justifiée par l'examen de la courbe  $\text{Log } K = f(\text{Log } K_{\text{theo}})$ , droite de pente  $1 \pm 0,009$  ( $r^2 = 0,90$ );  $\text{Log } K_{\text{theo}}$  étant donné par l'expression<sup>1</sup> (Fig. 3). Cette courbe peut être considérée comme une courbe d'étalonnage pour prévoir la réactivité d'un diénophile vis à vis de l'éthoxy-1 butadiène, dans les mêmes conditions expérimentales et apporter une indication sur l'équilibre conformationnel *s-trans*  $\rightleftharpoons$  *s-cis* du groupement fonctionnel X' du diénophile.

Ainsi, dans le Tableau 4, en se limitant au philodiène porteur d'un groupe fonctionnel X', et en l'absence d'autre substituant, on constate un parallélisme de comportement expérimental ( $\text{Log } K$ ) et théorique (Ag), des groupes fonctionnels suivants, classés par ordre décroissant de réactivité:  $\text{CHO} > \text{COOH} > \text{COCH}_3 > \text{COOCH}_3 > \text{CN}$ .

On a étudié l'influence sur le calcul de Ag de la conformation *s-cis*, *s-trans* du groupe fonctionnel X' dans les composés:

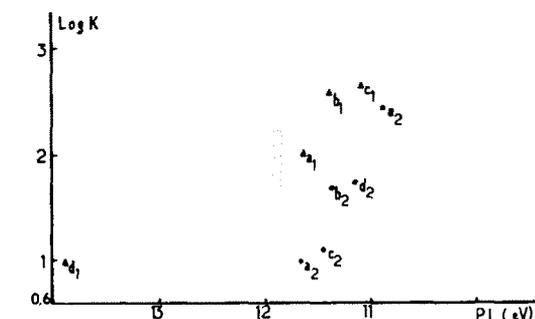
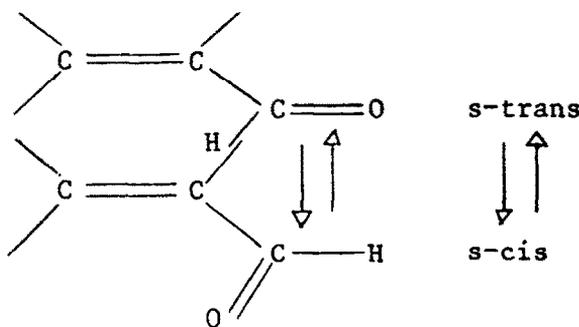
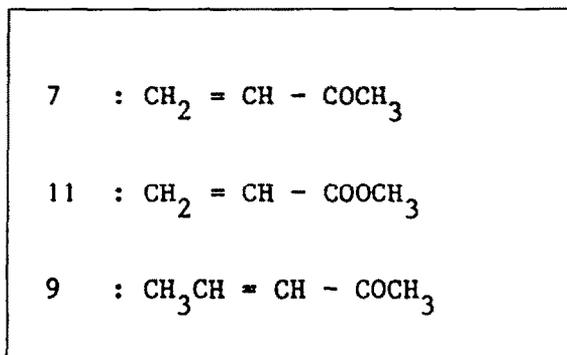


Figure 2.  $\text{Log } K = f(\text{PI})$  dans les séries des diènes 1 et 2

Si l'on se réfère au Tableau IV, on constate que pour ces composés, la valeur de Ag entre parenthèses pour la conformation *s-cis* diffère sensiblement de celle de Ag pour la conformation *s-trans*. On voit sur les trois exemples traités l'importance de la conformation dans le calcul de Ag pour la cohérence de la corrélation avec l'expérience (Fig. 3).

Le calcul confirme que la cétone  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$  est majoritairement sous la conformation *s-trans* pour X', en accord avec les données expérimentales. (La valeur calculée de  $\text{Log } K$  d'après une valeur Ag liée à la conformation *s-cis* est représentée par le point 9 *s-cis* (Fig. 3), nettement en dehors de la courbe d'étalonnage).

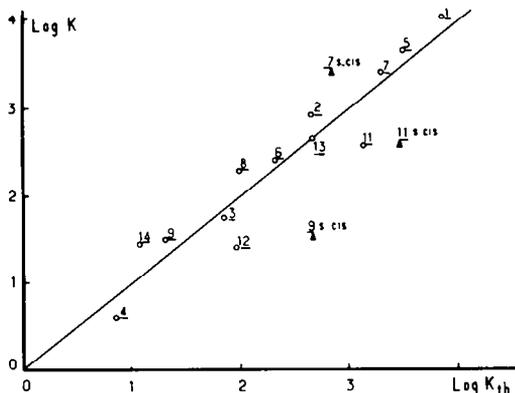


Figure 3.  $\text{Log } K_{\text{theo}} = f(\text{Log } K)$  selon l'equation  $\text{Log } K_{\text{theo}} = 37 P = P_{1-2} + 6 Ag - 61$

De la même manière, nous proposons la conformation s-trans pour la vinylméthylcétone 7.

**APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS A L'ETUDE DIFFERENCIEE DES DEUX SERIES DIENIQUES**

Tant du point de la régiosélectivité et des vitesses de réaction que de celui d'une corrélation entre réactivité et potentiel d'ionisation, les deux séries diéniques ont un comportement différent dans la réaction de Diels-Alder vis à vis de l'acroléine.

décrivent une interaction covalente. Les deux derniers termes traduisent une excitation locale sur R ou sur S. Appliquée à notre étude, l'expression de l'énergie d'interaction se simplifie considérablement.

En effet, la théorie est utilisée ici à des fins comparatives qui mettent en jeu une série homologue de réactifs et pour une réaction donnée, des modèles d'approche dans un chemin de réaction. Dans ces conditions, on peut considérer constants certains termes de perturbation dont on peut, à ce titre, négliger les variations.

Le terme d'interaction au premier ordre lié aux charges nettes varie peu dans ces séries. Nous le considérons constant. Nous avons supposé constante l'interaction stérique qui mériterait toutefois, dans certains cas, une discussion plus systématique.

La contribution des excitations locales, formellement indépendante du mécanisme d'attaque, est dans cette optique, une constante.

Seule est considérée comme variable l'interaction covalente au second ordre dont les contributions importantes résultent des deux excitations intermoléculaires des orbitales frontières: passage d'un électron de R de l'orbitale moléculaire haute occupée (HO) vers la basse vacante (BV) de S et vice versa.

Après développement des orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques,  $\mu(\nu)$  centrées sur les atomes r(s) de R(S),  $\Delta E$  s'écrit alors:

$$\Delta E = 2 \frac{\left( \sum_r \sum_s \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} C_{\mu}^{(H,O)} C_{\nu}^{(B,V)} B_{\mu\nu} \right)^2}{\epsilon_{H,O,R} - \epsilon_{B,V,R}} + 2 \frac{\left( \sum_r \sum_s \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in s} C_{\mu}^{(B,V)} C_{\nu}^{(H,O)} \beta_{\mu\nu} \right)^2}{\epsilon_{H,O,S} - \epsilon_{B,V,R}} + \text{cste} \quad (2)$$

Nous nous proposons d'en analyser théoriquement la cause en début de réaction, à l'aide de la théorie des perturbations au second ordre appliquée aux interactions moléculaires<sup>7</sup> et étendue à la réactivité chimique.<sup>8</sup>

*Théorie des perturbations et réaction de Diels-Alder*

La variation d'énergie  $\Delta E$  provoquée par l'interaction entre deux systèmes R (diène), S (diénophile), mesure la pente à l'origine du chemin de réaction.

où  $\epsilon$  désigne l'énergie associée à l'orbitale moléculaire et  $\beta_{\mu\nu}$  est l'élément de matrice d'interaction.

Dans les séries de composés étudiés, la contribution essentielle provient toujours du terme  $R \rightarrow S$ . Toutefois selon les valeurs relatives de  $\Delta \epsilon^{-1} = [\epsilon_{H,O,R(S)} - \sigma_{BV,S(R)}]^{-1}$ , la contribution  $S \rightarrow R$  n'est pas systématiquement négligeable. De plus les orbitales frontières sont de symétrie  $\Pi$ ; les sommations sur  $\mu$  et  $\nu$  se ramènent ainsi aux seules contributions  $\Pi$  des atomes r et s. D'où l'expression finale approchée (3)

$$\Delta \epsilon \approx 2 \frac{\left( \sum_r \sum_s C_{r}^{(H,O)} C_{s}^{(B,V)} \beta_{rs} \right)^2}{\Delta \epsilon_{R \rightarrow S}} + 2 \frac{\left( \sum_r \sum_s C_{r}^{(B,V)} C_{s}^{(H,O)} \beta_{rs} \right)^2}{\Delta \epsilon_{S \rightarrow R}} + \text{cste} \quad (3)$$

Dans le cadre SCF,  $\Delta E$ , somme des contributions au premier ordre et au second ordre, se développe sur une base de six termes.<sup>9</sup>

Les deux premiers, liés à la correction d'énergie au premier ordre, font intervenir respectivement les charges nettes des centres actifs et l'interaction stérique.

A la correction au second ordre se rattachent les autres termes; deux d'entre eux, analogues à ceux que l'on obtient dans l'approximation des électrons indépendants correspondent à l'excitation d'un électron de R vers S ( $R \rightarrow S$ ) ou de S vers R ( $S \rightarrow R$ ). Ils

avec  $\Delta \epsilon_{R(S) \rightarrow S(R)} = \epsilon_{H,O,R(S)} - \epsilon_{B,V,S(R)}$ .

Il ne reste plus que les sommations sur les couples d'atomes r et s concernés par l'attaque diène-diénophile. C'est le choix de ces couples d'atomes qui va régler la régiosélectivité et les mécanismes de réaction. Notons que  $\beta_{rs}$ , pour une même coordonnée du chemin de réaction, ne dépend que de la nature des atomes r, s, soit ici deux carbones  $\beta_{rc} = \beta_{cs}$ .

*Régiosélectivité*

La régiosélectivité observée dans les deux séries de diènes (Fig. 1) s'interprète ici d'après les règles de

Tableau 5. Diénophiles: coefficients  $\Pi$ , dans l'OMBV en CNDO/S

2	1	$ C_{2,1} $	$ C_{2,2} $
$R^1 C(R'') = C(R) X^1$			
1	C H O	* 0,228	* 0,576
		0,460	0,671
2		0,448	0,637
3		0,443	0,630
4		0,437	0,652
5	C O O H	0,477	0,685
6		0,472	0,674
7	C O C H <sub>3</sub>	0,479	0,674
8		0,471	0,671
9		0,461	0,632
10		0,318	0,580
11	C O O C H <sub>3</sub>	0,486	0,689
12		0,479	0,676
13	C N	0,505	0,685
14		0,498	0,651

\* calcul Hückel : le groupe méthyle est traité selon le modèle inductif.

Eisenstein, Lefour, Nguyen Trong Anh,<sup>10</sup> Houk<sup>11</sup> et Alston,<sup>12</sup> sur les coefficients atomiques des orbitales frontières.<sup>13,14</sup> haute occupée du diène et basse vacante du diénophile. Le couple  $r,s$  des centres réactifs juxtapose les coefficients atomiques les plus importants.

On constate sur le Tableau 5 une différence sélective entre les centres 1 et 2 pour l'ensemble des diénophiles. Dans l'orbitale moléculaire BV, le coefficient de l'orbitale atomique  $\Pi$  du carbone lié au groupement fonctionnel  $X^1$  est toujours inférieur à l'autre. Notons que ces mêmes coefficients dans l'OMHO sont pratiquement identiques dans toute la série.

En examinant les coefficients de l'orbitale moléculaire H.O. des diènes (Tableau 6), on voit que la régiosélectivité reste bien marquée pour les éthoxy-2:  $|C_{2,1}^{H.O.}| > |C_{2,2}^{H.O.}|$ . Dans la série des diènes-1, le calcul CNDO/S souligne une tendance à inverser cet ordre. Il est bien connu<sup>15</sup> que les approximations engagées dans cette méthode ont pour conséquence d'uniformiser les charges  $\Pi$  dans les composés conjugués. Les résultats de calcul Hückel exaltent ces différences dans le sens  $|C_{2,1}| > |C_{2,2}|$ , sens attendu pour un électrodonneur en position 1.<sup>16</sup> Ils reflètent d'ailleurs ceux d'un calcul *ab initio* STO 3G des éthoxy-1 et-2 butadiènes.

Dans le Tableau 6 figurent les coefficients de l'orbitale moléculaire basse vacante; contrairement à la série des diénophiles, ces coefficients sont eux aussi sélectifs, mais toujours dans le sens opposé à la haute occupée. Ce rôle pondérateur de la basse vacante vis à vis de la régiosélectivité dépend des valeurs respectives (1/8) et (1/10) de  $\Delta\epsilon_{R(S)-S(R)}^{-1}$ .

En conclusion en négligeant l'intervention du terme  $S \rightarrow R$  devant,  $R \rightarrow S$ , l'examen des valeurs relatives des

coefficients atomiques des diénophiles et des éthoxy-2 diènes conduit à mettre en regard les centres  $r_1$  du diène et  $s_2$  du diénophile en accord avec le seul composé final obtenu. Ce même examen sur les diènes-1 calculés en Hückel, conduit à associer le centre  $s_2$  du diénophile au centre  $r_4$  du diène, selon le modèle du composé final ortho (Fig. 1).

Ansï se précise la différence de comportement dans les deux séries diéniques, mise en évidence précédemment d'après les seules corrélations: indices statiques, réactivité. Celle-ci pourrait être recherchée au niveau du mécanisme réactionnel.

#### Mécanismes réactionnels

Deux types de mécanismes sont envisageables. Nous les définissons selon la terminologie proposée par Dewar.<sup>17</sup> Un mécanisme concerté en une étape, dans lequel on distinguera un mécanisme synchrone et un mécanisme asynchrone en deux stades, et un autre mécanisme non concerté en deux étapes avec apparition d'un intermédiaire stable le long du chemin de réaction.

La Fig. 4 rassemble les différents modèles d'approche (notés I à VI) que nous avons étudiés dans ces deux hypothèses; les corrélations statistiques sont déduites de la relation  $\text{Log } K = -a\Delta E + b$ , où  $\Delta E$  est calculée d'après la formule (3).

Dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté synchrone, on a supposé que l'approche diène-diénoophile s'établit simultanément par l'intermédiaire des couples d'atomes,  $r_1; s_2$  et  $r_4; s_1$  pour les éthoxy-2 (IV) et des couples,  $r_1; s_1$  et  $r_4; s_2$  pour les diènes-1 (I).

Dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté asynchrone en deux stades, on suppose que la vitesse de réaction est contrôlée par une approche mettant en

Tableau 6. Coefficients  $\Pi$  dans les orbitales frontieres des dienes 1 et 2

diènes-1

diènes-2

	$\langle \epsilon_i  $	$\langle \epsilon_i  $		$\langle \epsilon_i  $		$\langle \epsilon_i  $	$\langle \epsilon_i  $		$\langle \epsilon_i  $	
		$\Delta \epsilon_R + S$	$\Delta \epsilon_S + R$	H.O.	B.V.		H.O.	B.V.	H.O.	B.V.
a <sub>1</sub>										
0										
*	- 7,708	0,416	0,627	0,488	0,618			0,636	0,531	0,400
**	- 0,753	0,510	0,592	0,556	0,548			0,634	0,521	0,505
		0,440	0,611	0,591	0,569			0,693	0,534	0,468
b <sub>1</sub>										
*	- 7,615	0,477	0,609	0,603	0,513			0,629	0,503	0,481
**	- 0,723	0,416	0,668	0,662	0,469			0,710	0,512	0,441
c <sub>1</sub>										
*	- 7,35	0,523	0,584	0,573	0,529			0,593	0,538	0,557
**	- 0,619	0,514	0,591	0,582	0,521			0,651	0,584	0,568
d <sub>1</sub>										
*	- 7,917	0,540	0,577	0,554	0,543			0,591	0,542	0,491
**	- 0,857	0,538	0,615	0,606	0,584			0,591	0,595	0,515
e <sub>2</sub>										
*	- 7,103	0,594	0,594	0,298	0,594			0,594	0,525	0,460
**	- 0,517	0,632	0,632	1,103	0,578			0,632	0,578	0,478

0 : Calcul Ab Initio S.T.O. 3 G

\* : Calcul C.N.D.O/S

\*\* : Calcul Hückel

$\langle \epsilon_i |$

$$\langle \epsilon_i | = \langle \epsilon_i | \Delta \epsilon_R + S + \langle \epsilon_i | \Delta \epsilon_S + R + \langle \epsilon_i | \Delta \epsilon_{H.O.} + \langle \epsilon_i | \Delta \epsilon_{B.V.}$$

en e.v.

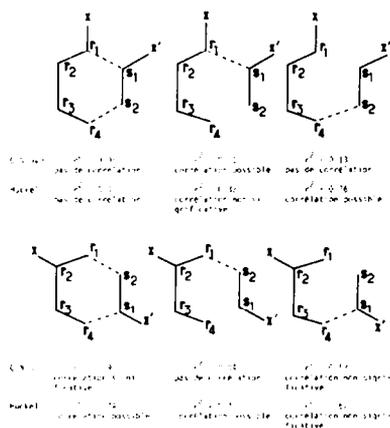


Figure 4. Mécanismes réactionnels possibles dans les deux séries diéniques.

jeu un seul couple d'atomes,  $r_1; s_2$  (V) ou  $r_4; s_1$  (VI) pour les éthoxy-2 et un seul couple d'atomes  $r_1; s_1$  (II) ou  $r_4; s_2$  (III) pour les diènes-1.

Ces schémas respectent la régiosélectivité dans les deux séries.

L'hypothèse du mécanisme non concerté en deux étapes conduit à des modèles d'approche asymétriques qui, au début du chemin de réaction, ne peuvent se distinguer des différents modèles correspondants au mécanisme concerté asynchrone.

Compte tenu des résultats expérimentaux Log K, pour la réaction de l'acroléine avec respectivement la série des éthoxy-1 et acétoxy-1 diènes et celle des éthoxy-2 diènes, et du calcul de  $\Delta E$  dans l'hypothèse des mécanismes possibles, nous avons obtenu les corrélations statistiques dont nous ne mentionnons que la qualité dans la Fig. 4 en raison du petit nombre de composés étudiés.

Celles-ci dénotent encore une tendance à différencier les deux séries de diènes. La corrélation (IV) est en faveur d'un mécanisme concerté pour les diènes-2. Pour les diènes-1, le calcul corrobore l'hypothèse de ce mécanisme concerté (I). L'hypothèse d'un mécanisme asynchrone est statistiquement plausible, mais entre les deux modèles II et III, les calculs CNDO (en faveur de II) et Hückel (en faveur de III) s'opposent. Ce résultat n'est pas surprenant en se référant à la remarque que nous avons faite précédemment (*vide supra*). Ce mécanisme asynchrone peut être concerté en deux stades ou non concerté en deux étapes. En début de réaction, le calcul de perturbations n'est pas en mesure de discerner ces deux éventualités.

#### CONCLUSION

A l'aide de simples corrélations mettant en jeu : indices statiques théoriques et vitesse de réaction, nous avons mis en évidence théoriquement un comportement différent des deux séries de composés éthoxy-1, acétoxy-1 et éthoxy-2 butadiènes pour la réaction de Diels-Alder.

L'application de la théorie des perturbations sur les réactifs en interaction lointaine a permis d'interpréter la régiosélectivité de l'une et l'autre séries à l'aide des seuls coefficients atomiques des orbitales frontières. De plus, dans le cadre de cette théorie, nous avons été en mesure de proposer des modes d'approche différents pour les deux séries et nous sommes arrivés à envisager deux mécanismes réactionnels distincts pour chacune d'elles. A ce stade d'interprétation, une étude dynamique plus poussée du chemin de réaction et du ou des états de transition pourra justifier ces prévisions et distinguer, s'il y a lieu, un mécanisme concerté en deux stades d'un mécanisme non concerté en deux étapes pour la série des éthoxy-1, tout en précisant le processus d'attaque (modèle II ou III de la Figure 4).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>O. Diels et K. Alder, *Ann.* **460**, 98 (1928).
- <sup>2a</sup>R. B. Woodward et R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2946 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); <sup>o</sup>O. Kikuchi *Tetrahedron* **27**, 2791 (1971); <sup>l</sup>L. A. Burke, G. Leroy et M. Sana, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **40**, 313 (1975); <sup>d</sup>M. J. S. Dewar, A. C. Griffin et S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6225 (1974); R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, L. Salem, *Ibid.* **98**, 2190 (1976); <sup>f</sup>A. Oliva, J. I. Fernandez-Alonso et J. Bertran *Tetrahedron* **34**, 2029 (1978).
- <sup>3</sup>J. P. Gouesnard, G. J. Martin et M. Blain, *Ibid.* **30**, 151 (1974); <sup>j</sup>J. P. Gouesnard, *C.R. Acad. Sci. Paris. Série C* **278**, 797 (1974); <sup>g</sup>G. J. Martin et J. P. Gouesnard, *Bull. Soc. Chim.* 2501 (1969).
- <sup>4</sup>L. E. Overman, G. F. Taylor, K. N. Houk et L. N. Domelsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 10, 3182 (1978); Nguyen Trong Anh, E. Canadell, O. Eisenstein, *Tetrahedron* **34**, 2283 (1978).
- <sup>5</sup>J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43** S, 129 (1965); J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.* **43**, S, 136 (1965); **44**, 3289 (1966); J. Del Bene et H. H. Jaffe, *Ibid.* **48**, 1807 (1968); **48**, 4050 (1968).
- <sup>6</sup>I. Jano, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965).
- <sup>7</sup>C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **191**, 39; **192**, 6 (1947); **193**, 447, 456; **195**, 188, (1948). H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **18**, 265, 275, 283 (1950).
- <sup>8a</sup>M. J. S. Dewar, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **45**, 638 (1949); *J. Chem. Soc.* 2329, (1950); *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1972); *J. Chem. Soc.* 3532 (1952); 1617 (1954); *Advan. Chem. Phys.* **8**, 65 (1965); *Tetrahedron, Suppl.* **8**(1), 75 (1966). *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21*, 177 (1967); <sup>b</sup>G. Klopman et R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **8**, 165 (1967); <sup>c</sup>L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 543, 553 (1968); A. Devaquet, *Mol. Phys.* **18**, 233 (1970); A. Devaquet et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3793 (1969); R. Sustmann et G. Binsch, *Mol. Phys.* **20**, 1 (1971) 20 9 (1971).
- <sup>9</sup>R. Sustman, A. Ansmann et F. Vahrenholt, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8099 (1972).
- <sup>10</sup>O. Eisenstein, J. M. Lefour et N. Trong Anh, *Chem. Comm.* 969 (1971).
- <sup>11</sup>K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4092 (1973).
- <sup>12</sup>P. V. Alston, R. M. Ottenbrite et D. D. Shillady, *J. Org. Chem.* **38**, 4075 (1973). P. V. Alston et D. D. Shillady, *Ibid.* **39**, 3402 (1974).
- <sup>13</sup>K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952); K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *Ibid.* **22**, 1433 (1954).
- <sup>14</sup>R. Sustmann, *Tetrahedron Lett* 2717 (1971).
- <sup>15</sup>C. Minot et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron* **33**, 533 (1977).
- <sup>16</sup>J. Bertran, R. Carbo et T. Moret, *An. Quim.* **67**, 489 (1971).
- <sup>17</sup>M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2338 (1977).