

ETUDE THEORIQUE DE LA PYROLYSE DES ESTERS -I- CALCULS MNDO, AM1 ET AB INITIO
DES PROCESSUS D'ELIMINATION ET DE REARRANGEMENT POUR LE FORMIATE D'ETHYLE

LOUIS HAMON, JACQUES LEVISALLES ET YVES LOUIS PASCAL *

Laboratoire de Chimie Organique (UA 408 du CNRS)
Université P. et M. Curie, 75232 PARIS Cedex 05, France

(Received in Belgium 13 January 1989)

Résumé : Les états de transition de différents processus thermiques (éliminations, retour interne de paires d'ions, réarrangements cycliques ou ioniques) ont été évalués par les méthodes MNDO et AM1 puis réoptimisés par la méthode *ab initio* au niveau CI/6-31G//3-21G. Les méthodes AM1 et *ab initio* donnent des résultats très voisins et concordent bien avec les observations expérimentales. La méthode MNDO conduit à des énergies d'activation trop élevées, et à des déformations des états de transition cycliques.

Abstract : The transition states for various thermal processes (eliminations, internal return of ion pairs, cyclic and ionic rearrangements) were obtained from MNDO and AM1 methods, and then reoptimized by *ab initio* method at the CI/6-31G//3-21G level. The AM1 and *ab initio* methods give very similar results in good agreement with the experimental ones. The MNDO method leads to too high activation energies and to distortions of the cyclic transition states.

La pyrolyse des esters a suscité un grand nombre de travaux expérimentaux. Il apparaît que pour les esters aliphatiques saturés on observe essentiellement une réaction d'élimination du 1er ordre en phase gazeuse ⁽¹⁾ avec production de l'acide et de l'oléfine la moins substituée, pour des températures comprises entre 350°C et 650°C. Avec les esters cyclopropaniques ⁽²⁾ et allyliques ⁽³⁾, il y a surtout transposition du groupe acyloxy. Il se pose donc le problème de savoir quels sont les facteurs qui favorisent soit l'élimination soit le réarrangement.

Dans le cas des esters aliphatiques saturés, l'influence des substituants est complexe car elle met en jeu des facteurs stériques et électroniques. En gros, un substituant donneur placé directement sur l'atome C₁ (figure 1) accélère l'élimination dans le cas des esters secondaires ou tertiaires et la ralentit pour les esters primaires ; il y a des exceptions à cause du caractère complexe de l'influence (effets stériques et électroniques, modification éventuelle de l'état de transition).

Pour éviter l'effet de l'encombrement stérique et le rendre constant, les effets électroniques ont été évalués le plus souvent par transmission à travers des cycles aromatiques fixés en 1, 2 et 4. L'élimination apparaît alors très favorisée par des substituants attracteurs sur C₄, donneurs sur C₂ (stabilisation d'une charge positive en C₂) et un peu moins par des substituants accepteurs en C₁ (augmentation de l'acidité de C₁-H, stabilisation de la charge positive en C₂ et

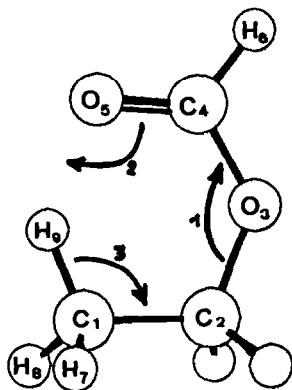


FIGURE 1

surtout les charges positives. Selon l'effet des substituants, le mécanisme peut évoluer de E_1 (mécanisme synchrone) vers E_1 (élimination par carbocation).

On a aussi postulé un mécanisme avec paire d'ions'intermédiaire (6) pour rendre compte de l'effet marqué des groupes portés par C_2 . Mais la mise en évidence d'un échange seulement mineur de ^{18}O dans les molécules non transformées d'une expérience de pyrolyse partielle d'acétate d'éthyle marqué (7) a permis de rejeter ce mécanisme par paire d'ions ; toutefois, la possibilité d'un processus concurrent de retour interne sans paire d'ions, un peu moins rapide que l'élimination, n'est pas exclue.

Nous avons entrepris une étude théorique du mécanisme de la pyrolyse du formiate d'éthyle pris comme modèle, par les méthodes MNDO, AM1 et *ab initio*, en ce qui concerne les processus possibles d'élimination, de réarrangement et de retour interne de paire d'ions, puis des effets de substituants.

Structure des états stables

La méthode MM_2 donne trois conformations stables, dont deux énantiomères par symétrie, lors de la rotation du groupe formiate autour de la liaison C_2O_3 . Dans tous les cas le formiate présente la conformation Z (dièdre 2-3-4-5 de 0°). Le dièdre 1-2-3-4 est de 180° pour la conformation 1Z la plus stable et de $\pm 77,0^\circ$ pour les deux conformations gauches énantiomères 2Z et 2'Z. Les données numériques sont rassemblées dans le tableau I.

La rotation autour de O_3-C_4 pour 1 donne un autre conformère 1E moins stable (dièdre 2-3-4-5 de 180°), de même les conformations gauches 2Z et 2'Z donnent pour la même rotation de 180° autour de O_3-C_4 les conformères 2E et 2'E. La plus grande stabilité des conformères Z est due aux interactions entre les dipôles de O_3 et du carbonyle, parallèles pour les formes E (μ 3,57D), antiparallèles pour Z (μ 1,90D). Les barrières de rotation entre ces conformères ont été déterminées ; elles sont respectivement de 1,0 kcal entre 1Z et 2Z ou 2'Z, de 2,3 kcal entre 2Z et 2'Z, 11,4 kcal entre 1Z et 1E et de 10,6 kcal entre 2Z et 2E ; la barrière de rotation du méthyle autour de C_1-C_2 est de 2,8 kcal pour 1Z et de 2,4 kcal pour 2Z.

A partir de 2Z et 2'Z, par des opérations de symétrie ou par simple renumérotation des atomes, on peut déduire des conformations équivalentes qui

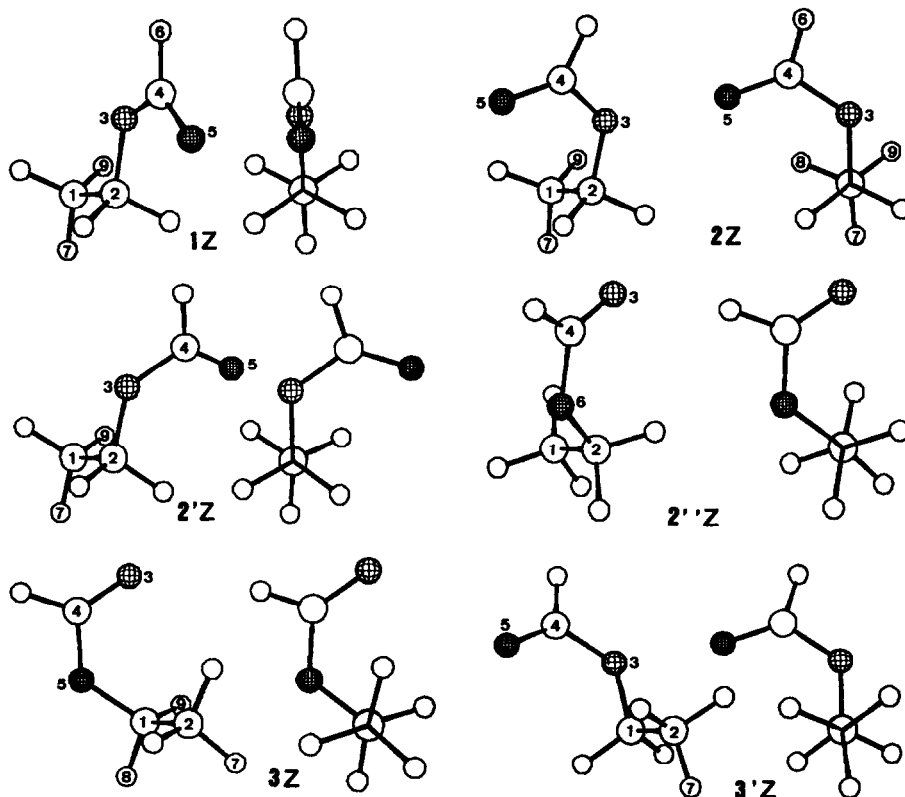
assistance stérique). Dans ce cas, l'analyse des facteurs électroniques (4) et des effets isotopiques (5) a conduit à postuler l'existence d'un état de transition cyclique polarisé pour lequel la liaison C_2-O_3 n'est pas entièrement rompue quand la liaison C_1-H_9 commence à s'étirer, avec développement d'une charge positive assez forte en C_2 et négative plus faible en C_1 . Les valeurs observées pour le paramètre ρ de l'équation de Hammett de $\rho = -0,63$ pour C_2 et $\rho = 0,15$ pour C_1 (4) permettent de préciser ces tendances. Toutefois, la présence de cycles aromatiques peut modifier le degré de développement de ces charges dans l'état de transition en les stabilisant,

structures		1Z	1E	2Z	2'E
distances (Å)	1-2	1.526	1.526	1.526	1.523
	2-3	1.416	1.417	1.416	1.417
	3-4	1.360	1.361	1.360	1.360
	4-5	1.201	1.202	1.201	1.202
	7-1	1.115	1.115	1.113	1.115
	5-1	4.208	4.669	3.183	4.136
	5-2	2.711	3.512	2.736	3.519
	9-1	1.115	1.115	1.114	1.125
	9-5	4.650	4.845	2.672	4.329
dièdres (degrés)	4-3-2-1	180.0	-179.1	77.8	-72.8
	5-4-3-2	-0.0	179.9	0.9	178.4
	7-1-2-3	180.0	180.0	176.8	-175.7
	9-1-2-3	-60.1	-60.1	-63.5	-56.3
angles de valence (degrés)	1-2-3	108.8	108.8	111.0	111.0
	2-3-4	116.2	117.3	117.1	118.1
	3-4-5	126.2	125.1	125.1	125.1
	7-1-2	111.0	111.0	110.7	110.6
9-1-2	111.1	111.1	112.0	111.1	
μ_{tot} D		1.880	3.568	1.896	3.575
energie Esterique (kcal/mol) ΔH_f		6.63	10.34	6.87	10.47
		-97.48	-93.77	-97.24	-93.64

Resultats MM2(B5) pour les conformations stables du formiate d'ethyle.

TABLEAU I

FIGURE II



seront utilisées comme état final dans différents processus. Ainsi 2' peut être considéré comme produit du retour interne du formiate à partir de 2 (coupure de C₂-O₃ et formation de C₂-O₅, 2' est identique à 2' seule la numérotation des atomes O₃ et O₅ est permutée. 3 équivaut à 2 avec permutation de O₃ et O₅ et de C₁ et C₂ avec migration de H₇; 3 est le produit de la transposition de 2 par translation du formiate via un état de transition 2-3, le plan du formiate étant perpendiculaire à la liaison C₁-C₂. 3 est également le produit de la transposition de 2' et rotation du formiate via l'état de transition 2'-3 cyclique plan (mécanisme à 6 centres). Enfin 3' est obtenu par rupture de la liaison C₂-O₃ et formation de C₁-O₃ via un état de transition 1-3' par un processus à 4 centres.

Dans le cas des éliminations, nous avons pris comme état final les molécules isolées d'éthylène et d'acide formique, à la distance de 7A.

Les structures des états stables sont données en Fig.2, leur énergie est déterminée par différentes techniques (cf. Méthodes de calcul).

Résultats

Les énergies des différents états (stables ou de transition) sont rassemblés dans le Tableau II pour les 4 méthodes MM2, MNDO, AM1 et ab initio.

On remarque la cohérence des résultats MM2 et AM1, différents de MNDO pour les enthalpies de formation des formiates d'éthyle comparé à la valeur expérimentale de -95,44 kcal⁽¹⁵⁾, on remarque également que les méthodes AM1 et ab initio conduisent à des énergies d'activation comparables, différentes de celles obtenues par MNDO.

De même, les constantes de force négatives AM1 sont supérieures (en valeur absolue) à celles données par la méthode MNDO, et sont comparables à celles fournies par la méthode ab initio au niveau 3-21G. Ainsi la méthode MNDO donne des courbures moins accusées, aux cols de la surface d'énergie potentielle, que les deux autres.

Tableau II: Comparaison des résultats MM2, MNDO, AM1 et ab initio

	1Z	1E	2Z	2-2'	2'-3	2-3	1-3'	el1	el2	el3	el4
a) ΔHf	-97.48	-93.77	-97.24								
b) ΔHf	-90.87	-88.15	-90.14	0.36	40.22	40.17	40.10	-10.97	19.92	4.73	4.80
ΔE	-0.74	1.78	0.00	88.84	126.26	125.73	126.27	76.09	104.35	91.54	91.72
c) ΔHf	-96.90	-91.30	-97.01	-35.82	0.54	9.98	8.23	-33.33	-15.95	-25.38	-25.33
ΔE	-0.04	5.40	0.00	59.21	93.05	101.16	99.64	59.00	75.35	67.14	67.30
d) ΔE	-0.75	4.62	0.00	52.37	79.32	95.82	94.77	52.63	68.99	65.18	65.70

Méthode de calcul: a): MM2; b): MNDO; c): AM1; d): ab initio.

ΔHf et ΔE en kcal./mole

ΔE: différence entre énergie d'un état et énergie de 2Z.

L'étude de l'élimination syn par la méthode MNDO a déjà fait l'objet d'une publication⁽¹²⁾ et deux états de transition à 4 et 6 centres ont été décrits, le second étant le plus aisé à atteindre.

Nous avons obtenu ce dernier el1 en prenant 2Z comme état initial et C₂H₄ + HCOOH comme état final. En fait, au cours de la recherche, deux états de transition el1 et el2 sont mis en évidence, el1 étant d'énergie plus basse (Tableau III bis).

Pour le processus d'élimination à 4 centres, l'état de transition el3 déjà décrit⁽¹²⁾ a été retrouvé sur le trajet reliant 1Z aux molécules d'éthylène et d'acide formique isolées, ainsi qu'un état el4 d'énergie comparable, à partir de 1E.

Toutefois les caractéristiques de e11 ne correspondent pas à celles attendues d'après les résultats expérimentaux : charge plus forte en valeur absolue en C_1 qu'en C_2 , liaison C_1-H_9 plus rompue que C_2-O_3 . D'autre part, e12 apparaît plus comme une paire d'ions formiate-cation éthyle polarisée qu'un véritable état de transition, comme le montre l'existence de deux constantes de force négatives mais très faibles ($-0,234$ et $-0,002$ mdyne \AA^{-1}). De plus, il n'est pas possible de trouver un trajet de réaction entre ces deux structures.

En fait les méthodes AM1 et ab initio corrigent ces tendances. Elles conduisent à peu près au même état e11' pour lequel la rupture C_1-H_9 est à peu près aussi avancée (AM1) ou légèrement moins avancée (ab initio) que celle de C_2-O_3 (cf. indices de liaisons des tableaux IIIbis et IVbis) et la séparation des charges sur C_1-H_9 est plus accusée que celle de C_2-O_3 d'après la comparaison des caractéristiques de 2Z et e11'. L'échec de la méthode MNDO à prévoir un état de transition e11 correct peut s'expliquer par la tendance connue ⁽¹³⁾ de la paramétrisation MNDO à surestimer les interactions répulsives entre deux atomes dont la distance est de 1,5 à 2 fois la longueur normale de la liaison covalente correspondante ; cela conduit à des énergies trop positives pour de telles espèces. Les erreurs ainsi amenées peuvent être réduites en allongeant une liaison (par exemple C_1-H_9) et en raccourcissant l'autre (C_2-O_3), ce qui les éloigne toutes deux de la région critique. La méthode AM1 a précisément été paramétrisée pour corriger ce défaut par la modification de la fonction de répulsion des coeurs atomiques ⁽¹⁴⁾, elle conduit effectivement à des structures très comparables à celles optimisées en base 3-21G.

Pour les méthodes AM1 et ab initio, l'état correspondant à e12 n'apparaît plus comme un véritable état de transition ou un intermédiaire, mais plutôt comme un état stationnaire présentant deux constantes de force négatives (par exemple, pour le résultat ab initio 3-21G, $-2,698$ et $0,490$ mdyne \AA^{-1} pour une norme de $2,2 \cdot 10^{-5}$ du gradient de l'énergie). Le calcul de coordonnée intrinsèque appliqué à l'état e12 AM1 conduit d'une part à des molécules isolées d'éthylène et d'acide formique, et d'autre part à l'état stable 2"Z (et non 2Z) ; il correspond donc à une interférence entre le processus d'élimination syn normal et le retour interne de paire d'ions 2-2" (vide infra). En effet, alors que pour e11, la liaison C_1-C_2 reste dans le plan du formiate, pour e12, le dièdre 1-2-3-4 n'est pas nul ($66,2^\circ$ en AM1, $54,7^\circ$ en ab initio) et la distance C_2-O_5 est proche de C_2-O_3 et plus courte que C_1-O_5 .

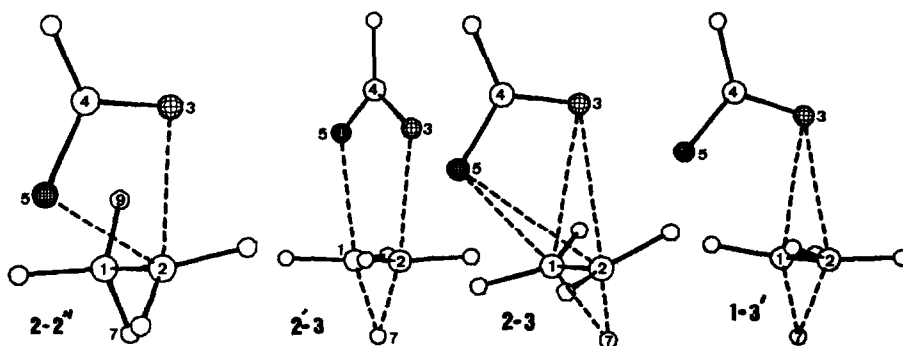
Les énergies d'activation calculées AM1 et ab initio sont proches et en bon accord avec la valeur observée pour la pyrolyse de l'acétate d'éthyle ($48,1$ kcal (4f,g)), d'autant plus que nous verrons que la présence d'un méthyle sur le C_9 abaisse cette énergie de 1 kcal.mol⁻¹ environ (mémoire en préparation). Il faut noter que les résultats AM1 sont équivalents à ceux obtenus au niveau RHF 6-31G//3-21G, alors que MNDO surestime les énergies ; l'amélioration amenée par le calcul d'interaction de configuration amène à penser que la prise en compte par AM1 de l'énergie de corrélation électronique dans les états de transition n'est pas aussi bonne que pour les états fondamentaux (Tableau V).

Les états de transition pour l'élimination à 4 centres, e13 et e14 ont des énergies beaucoup plus élevées que e11. L'égalité des énergies de ces deux états, en contraste avec ce qui est observé pour les états initiaux (1Z et 1E) ou finaux (acide formique Z et E), s'explique par des valeurs proches de moments dipolaires correspondants, l'égalisation des charges des deux oxygènes et le fait qu'il s'agit essentiellement d'un système constitué d'une molécule d'éthylène polarisée par la liaison O-H d'une molécule d'acide formique. Le calcul de coordonnée intrinsèque de la réaction appliqué à des états e13 et e14 dans le cas AM1 conduit

structures	12	1E	2Z	2-2 ^m	2-3	2-3	1-3 ^o
distances (indices de liaison)	1-2	1.509 (0.991)	1.510 (0.991)	1.509 (0.989)	1.471 (1.036)	1.414 (1.204)	1.401 (1.286)
	2-3	1.439 (0.928)	1.435 (0.948)	1.435 (0.932)	2.080 (0.324)	2.138 (0.162)	2.360 (0.043)
	3-4	1.359 (1.047)	1.371 (1.017)	1.300 (1.042)	1.279 (1.449)	1.276 (1.452)	1.283 (1.397)
	4-5	1.229 (1.827)	1.227 (1.870)	1.229 (1.829)	1.279 (1.449)	1.276 (1.452)	1.267 (1.517)
	7-1	1.116 (0.970)	1.116 (0.970)	1.116 (0.972)	1.122 (0.944)	1.420 (0.450)	1.398 (0.477)
	5-1	4.105 (0.000)	4.535 (0.002)	3.164 (0.002)	2.708 (0.003)	2.138 (0.163)	2.505 (0.013)
	5-2	2.630 (0.012)	3.464 (0.020)	2.664 (0.013)	2.079 (0.324)	2.774 (0.020)	2.759 (0.013)
	9-1	1.116 (0.974)	1.116 (0.975)	1.117 (0.975)	1.119 (0.965)	1.104 (0.943)	1.103 (0.935)
	9-5	4.533 (0.000)	4.657 (0.000)	2.660 (0.000)	2.316 (0.001)	2.261 (0.000)	2.253 (0.005)
	diedres (degrés)	4-3-2-1	180.0	180.0	81.6	94.4	0.0
5-4-3-2		0.0	180.0	0.3	-0.1	0.0	-16.3
7-1-2-3		180.1	180.0	175.0	148.0	180.0	-175.8
9-1-2-3		-59.8	-59.8	-65.2	-92.5	-86.9	-77.7
angles de valence (degrés)	1-2-3	106.5	106.6	110.9	98.5	100.7	73.8
	2-3-4	117.2	115.3	118.5	94.3	109.4	103.6
	3-4-5	119.5	113.7	119.9	110.7	119.8	118.7
	7-1-2	109.0	109.2	109.5	108.5	60.1	61.1
charges (ua)	q1	-0.218	-0.218	-0.244	-0.253	0.056	0.071
	q2	-0.015	-0.019	-0.016	0.195	0.056	0.071
	q3	-0.288	-0.268	-0.288	-0.475	-0.561	-0.642
	q4	0.257	0.248	0.258	0.250	0.287	0.278
	q5	-0.352	-0.297	-0.352	-0.475	-0.561	-0.642
	q6	0.173	0.130	0.171	0.160	0.083	0.063
	q7	0.087	0.086	0.087	0.104	-0.009	0.062
	q9	0.088	0.095	0.095	0.119	0.162	0.185
	q(formiate)	-0.211	-0.188	-0.210	-0.539	-0.753	-0.944
moment dipolaire (Debye)	μ_x	-1.484	-0.353	0.197	-0.843	0.000	0.000
	μ_y	0.776	-4.206	0.200	-1.688	5.791	8.200
	μ_z	0.000	-0.002	-1.441	-1.007	0.004	0.009
	μ_{tot}	1.674	4.221	1.469	2.139	5.791	8.200
energie (kcal/mol)	ΔH_f	-96.90	-91.30	-97.01	-35.82	0.54	9.98
	E	25555.72	25550.12	25555.84	25494.64	25458.28	25548.84
	E ₀₁	57.14	56.98	57.30	55.31	52.79	51.46
	E*	-0.04	5.40	0.00	59.21	93.05	101.16

Resultats AM1 pour les etats initiaux et les etats de transition de divers processus de rearrangement de la pyrolyse du formiate d'ethyle.

TABLEAU III



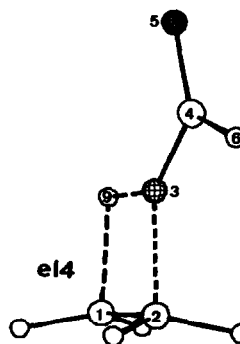
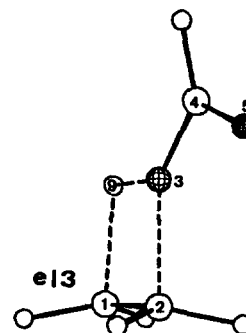
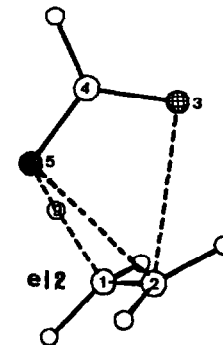
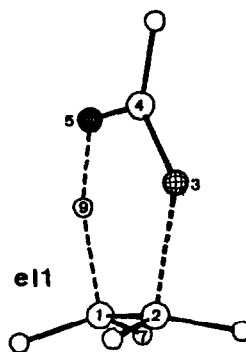
structures	e1	e2	e3	e4	
distances (indices de Liaison)	1-2	1.406 (1.310)	1.397 (1.375)	1.420 (1.356)	1.425 (1.339)
	2-3	1.761 (0.436)	2.585 (0.042)	1.658 (0.526)	1.632 (0.558)
	3-4	1.282 (1.440)	1.260 (1.586)	1.354 (0.982)	1.355 (0.979)
	4-5	1.294 (1.392)	1.296 (0.898)	1.232 (1.825)	1.232 (1.828)
	7-1	1.101 (0.951)	1.112 (0.940)	1.096 (0.957)	1.096 (0.956)
	5-1	2.553 (0.073)	2.640 (0.042)	4.168 (0.020)	4.222 (0.021)
	5-2	2.934 (0.029)	2.436 (0.080)	3.082 (0.007)	3.797 (0.010)
	9-1	1.446 (0.317)	1.267 (0.567)	1.602 (0.404)	1.572 (0.423)
	9-3	2.358 (0.009)	2.707 (0.010)	1.188 (0.466)	1.212 (0.457)
	9-5	1.178 (0.494)	1.628 (0.158)	3.372 (0.007)	2.806 (0.005)
dièdres (degrés)	4-3-2-1	0.4	66.22	179.6	179.2
	5-4-3-2	0.0	-1.3	0.1	-179.0
	7-1-2-3	-109.1	-141.5	-102.5	-103.0
	9-1-2-3	-0.5	-35.3	0.0	0.0
angles de valence (degrés)	1-2-3	110.6	106.5	88.2	88.5
	2-3-4	122.2	92.7	134.8	134.4
	3-4-5	122.1	117.1	116.9	116.4
	7-1-2	117.6	118.4	119.8	119.7
	9-1-2	102.8	91.8	83.5	83.8
charges (ua)	q1	-0.634	-0.386	-0.405	-0.399
	q2	0.156	0.207	0.033	0.022
	q3	-0.397	-0.545	-0.349	-0.344
	q4	0.312	0.277	0.219	0.218
	q5	-0.382	-0.632	-0.350	-0.346
	q6	0.149	0.090	0.127	0.128
	q7	0.114	0.146	0.113	0.116
	q9	0.361	0.360	0.270	0.283
	q(formiate)	0.043*	-0.810	-0.008*	-0.061*
moment dipolaire (Debye)	μ_x	1.290	2.026	-2.730	1.010
	μ_y	0.251	4.533	0.329	-3.273
	μ_z	0.003	1.774	-0.012	-0.023
	μ_{tot}	1.314	5.273	2.749	3.426
energie (kcal/mol)	ΔH_f	-33.33	-15.95	-25.38	-25.33
	-E	25492.15	25474.76	25484.20	25484.15
	E ₀	52.61	51.27	52.80	52.91
	E ₁	59.00	75.35	67.14	67.30

* y compris l'atome H9

Les energies d'activation de e1 et e2 ont ete evaluees a partir de 2Z; celles de e3 et e4 a partir de 1Z

Resultats AM1 pour Les etats de transition de divers processus d'elimination du formiate d'ethyle.

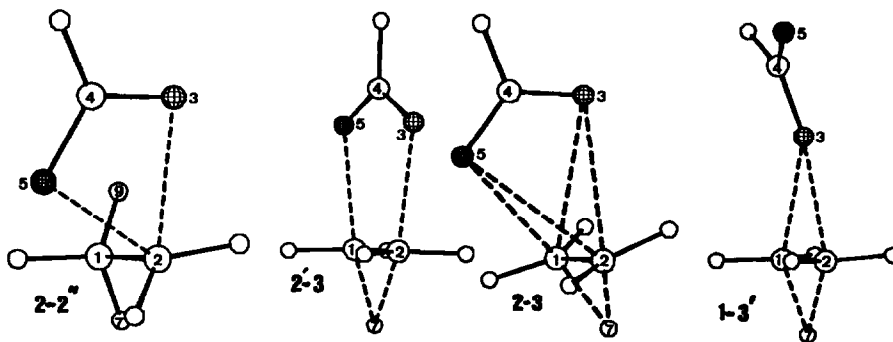
TABLEAU III bis



structures	1Z	1E	2Z	2-2 ⁿ	2'-3	2-3	1-3'
distances (indices de liaison)	1-2	1.521 (0.933)	1.522 (0.938)	1.527 (0.918)	1.495 (0.932)	1.399 (1.098)	1.373 (1.136)
	2-3	1.463 (0.667)	1.453 (0.680)	1.464 (0.663)	2.119 (0.267)	2.119 (0.210)	2.146 (0.104)
	3-4	1.343 (0.901)	1.349 (0.850)	1.342 (0.907)	1.254 (1.378)	1.259 (1.408)	1.292 (1.185)
	4-5	1.201 (1.780)	1.194 (1.859)	1.201 (1.768)	1.254 (1.378)	1.259 (1.408)	1.222 (1.687)
	7-1	1.084 (0.953)	1.083 (0.951)	1.084 (0.950)	1.089 (0.926)	1.421 (0.420)	1.453 (0.461)
	5-1	4.208 (0.001)	4.612 (0.000)	3.198 (-0.002)	2.788 (-0.008)	2.119 (0.210)	4.232 (0.011)
	5-2	2.740 (0.018)	3.536 (0.010)	2.751 (0.017)	2.119 (0.267)	2.762 (0.005)	3.829 (0.019)
	9-1	1.082 (0.954)	1.081 (0.951)	1.081 (0.946)	1.078 (0.938)	1.065 (0.879)	1.068 (0.903)
	9-5	4.584 (0.000)	4.707 (0.000)	2.671 (0.008)	2.580 (0.007)	2.303 (0.003)	4.384 (0.011)
	diedres (degrees)	4-3-2-1	180.0	179.9	78.2	95.0	-1.3
5-4-3-2		0.0	180.0	-0.8	1.0	1.9	31.4
7-1-2-3		-179.9	-179.8	175.3	148.7	-179.9	177.9
9-1-2-3		-59.7	-59.4	-65.1	-92.3	-91.6	-90.8
angles de valence (degrees)	1-2-3	106.0	106.1	110.5	99.5	101.4	71.7
	2-3-4	118.5	119.4	118.8	89.8	105.7	144.3
	3-4-5	124.6	123.1	124.9	119.1	125.6	127.1
	7-1-2	110.2	110.4	109.8	107.7	60.5	59.1
9-1-2	110.0	109.7	109.9	110.3	120.3	119.9	
charges (ua)	q1	-0.457	-0.451	-0.481	-0.523	-0.191	-0.200
	q2	0.009	0.000	-0.001	0.010	-0.191	-0.200
	q3	-0.699	-0.685	-0.694	-0.683	-0.727	-0.777
	q4	0.587	0.603	0.587	0.565	0.581	0.548
	q5	-0.536	-0.498	-0.540	-0.683	-0.727	-0.777
	q6	0.205	0.153	0.205	0.187	0.132	0.104
	q7	0.159	0.157	0.162	0.182	0.048	0.110
	q9	0.177	0.187	0.198	0.225	0.248	0.299
	q(formiate)	-0.443	-0.427	-0.441	-0.615	-0.741	-0.903
moment dipolaire (Debye)	μ_x	-2.183	-0.916	4.155	-1.109	0.001	-6.867
	μ_y	0.090	-5.165	-0.660	-2.351	-5.057	-3.412
	μ_z	0.000	0.003	-1.844	-1.422	-0.033	-0.012
	μ_{tot}	2.184	5.246	1.959	2.963	5.057	7.668
energie (kcal/mol)	-E(ua)	266.7837	266.7749	266.7827	266.6961	266.64913	266.6207
	E [†]	-0.59	4.94	0.00	54.36	83.83	101.66
	E [†]	-0.75	4.62	0.00	52.37	79.52	95.82

Resultats *ab-initio* pour les etats initiaux et de transition de divers processus de rearrangement de la pyrolyse du formiate d'ethyle.

TABLEAU IV



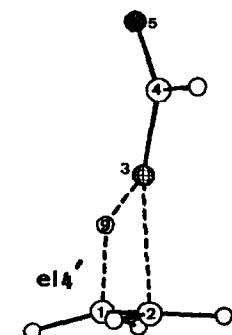
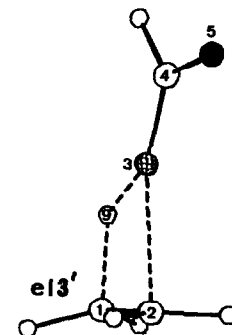
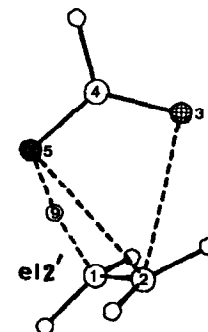
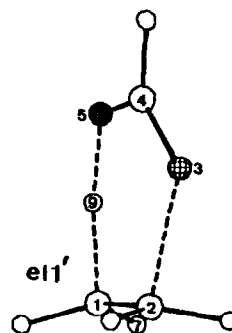
structures	el1'	el2'	el3'	el4'
1-2	1.402 (1.234)	1.408 (1.143)	1.386 (1.275)	1.399 (1.259)
2-3	1.968 (0.224)	2.582 (0.062)	2.035 (0.218)	2.023 (0.230)
d distances (indices de liaison)	3-4 1.252 (1.384)	1.242 (1.513)	1.326 (0.948)	1.326 (0.958)
	4-5 1.275 (1.253)	1.280 (1.266)	1.206 (1.796)	1.206 (1.795)
	7-1 1.077 (0.945)	1.079 (0.930)	1.075 (0.946)	1.075 (0.944)
	5-1 2.611 (-0.006)	2.661 (-0.009)	4.590 (0.003)	4.431 (0.003)
	5-2 2.976 (0.019)	2.524 (0.073)	3.817 (0.000)	4.278 (0.004)
	9-1 1.402 (0.405)	1.195 (0.614)	1.363 (0.462)	1.334 (0.471)
	9-3 2.334 (-0.001)	2.813 (0.003)	1.290 (0.251)	1.323 (0.238)
	9-5 1.239 (0.300)	1.589 (0.141)	3.533 (0.002)	3.118 (0.001)
diedres (degres)	4-3-2-1 5.1 -109.0	56.7 -144.2	179.5 -106.0	179.2 -106.5
	5-4-3-2 -9.8	6.7	0.3	-179.3
	7-1-2-3 0.5	-39.4	0.0	0.0
angles de	1-2-3 110.0	109.9	86.8	86.7
	2-3-4 117.6	90.8	151.9	153.7
	3-4-5 124.4	124.3	125.2	125.9
valence (degres)	7-1-2 116.8	116.6	118.1	117.9
	9-1-2 98.7	88.4	82.2	83.2
charges (ua)	q1 -0.746	-0.670	-0.689	-0.688
	q2 0.010	0.009	0.000	0.003
	q3 -0.685	-0.700	-0.865	-0.864
	q4 0.626	0.563	0.608	0.605
	q5 -0.724	-0.794	-0.551	-0.547
	q6 0.187	0.137	0.142	0.135
	q7 0.192	0.231	0.201	0.204
	q9 0.495	0.415	0.477	0.483
	q(formiate) -0.102*	-0.793	-0.190*	-0.187*
moment dipolaire (Debye)	μ_x 1.152	-1.468	-3.152	1.942
	μ_y -1.791	-4.759	-3.716	-6.221
	μ_z 0.282	-1.921	0.008	-0.010
	μ_{tot} 2.148	5.336	4.873	6.517
energie E(kcal)	266.69138	266.66317	266.67288	266.67223
(kcal/mol)	E# 57.32	68.99	65.18	65.70

* y compris l'atome H9

Les energies d'activation de el1' et el2' ont ete evaluees a partir de 22; celles de el3' et el4' a partir de 12

Resultats ab-initio pour les etats de transition des processus d'elimination du formiate d'ethyle.

TABLEAU IV bis



d'une part respectivement aux états initiaux 1Z et 1E, et d'autre part à des états finaux constitués d'une molécule d'acide formique Z ou E situé dans le plan perpendiculaire à la molécule d'éthylène passant par C₁ et C₂, O₃ restant approximativement à la verticale de C₂ pendant tout le processus d'élimination.

L'examen des tableaux III et IV montre que parmi les autres processus envisagés le plus aisé est le retour interne via l'état de transition 2-2", ce qui correspond bien aux observations expérimentales. Les calculs ab initio et AMI s'accordent pour donner la même importance à ce processus et à l'élimination cyclique syn à 6 centres alors que la méthode MNDO favorise l'élimination. Or, pour l'acétate d'éthyle, l'expérience indique une prédominance de l'élimination à côté d'un peu de retour interne. Mais les calculs AMI montrent que la présence du méthyle sur C₄ abaisse l'énergie d'activation de l'élimination d'environ 1 kcal.mol⁻¹ sans affecter celle du retour interne qui devient alors minoritaire (mémoire en préparation). L'état de transition 2-2" est peu polaire et correspond plus à un système covalent polarisé qu'à une véritable paire d'ions.

Les processus de transposition du groupe formiate ne peuvent concurrencer les deux précédents. Il est à noter que les résultats MNDO donnent une équivalence énergétique pour le réarrangement cyclique à 6 centres 2'-3 avec peu de transfert de charge du groupe éthyle vers le formiate et pour le processus à paires d'ion 2-3 et 1-3' ; de plus les deux états de transition 2-3 et 1-3' sont en fait probablement la même paire d'ions, le plan du groupe formiate étant perpendiculaire à la liaison C₁-C₂ du carbocation éthyle ponté, pour 2 positions dans un mouvement du groupe formiate dans son plan réclamant peu d'énergie. La constante de force négative est d'ailleurs très faible et cet état est dans une région de faible courbure de la surface d'énergie potentielle. Les calculs AMI et ab initio s'accordent à privilégier le processus cyclique à 6 centres moins polaire, ce qui est satisfaisant en phase vapeur ; mais l'état 1-3' AMI ressemble à celui donné par la méthode MNDO (plan de formiate perpendiculaire à la liaison C₁-C₂) alors que la méthode ab initio conduit à un état 1-3' où le formiate est à peu près dans le plan passant par C₁-C₂, la différence avec 2-3 étant la liaison du seul atome O₃ avec C₁ et C₂. Il faut noter qu'un calcul IRC mené à partir des états de transition 2'-3, 2-3 ou 1-3' conduit aux mêmes états stables, ceci est sans doute dû au caractère symétrique de ces états de transitions.

Pour préciser les caractéristiques des états de transition de ces différents processus (charges sur C₁, C₂ et C₄, indices des liaisons formées et rompues) une étude des effets de substituants sur ces atomes caractéristiques a été faite en AMI (mémoire en préparation).

Tableau V: Comparaison des énergies d'activation des processus de réarrangement et d'élimination pour différents niveaux de calculs ab initio.

		1Z	1E	2Z	2-2'	2'-3	2-3	1-3'	e1'	e2'	e3'	e4'
ΔE kcal/ mole	a)	0.25	6.92	0.00	66.08	97.95	116.93	118.14	62.43	85.64	80.04	80.58
	b)	-0.57	6.31	0.00	61.45	90.22	98.96	103.86	63.36	75.85	76.46	77.07
	c)	-0.59	4.94	0.00	54.36	83.83	101.67	100.44	57.32	75.02	69.52	69.93
	d)	-0.75	4.62	0.00	52.37	79.32	95.82	94.77	52.63	68.99	65.18	65.70

ΔE: Énergies relatives à la conformation 2Z (pour e1' et e4' relatives à 1Z)
Niveaux } (a) 3-21G; b) 6-31G//3-21G; c) [I/ 6-31G// 3-21G;
de calcul } (d) correction de point zero (ZPE) par AMI des résultats c).

En conclusion, les méthodes MNDO, AM1 et ab initio prévoient bien la concurrence des processus d'élimination syn et du retour interne de paire d'ions ainsi que l'improbabilité de mécanismes de réarrangement dans le cas de la pyrolyse d'un ester aliphatique saturé, conformément à ce qui est observé. Les méthodes AM1 et ab initio au niveau 6-31G//3-21G donnent des résultats satisfaisants et très voisins. La méthode MNDO conduit toujours à des énergies d'activation trop élevées, et de plus, peut amener à des états de transition cycliques déformés. Toutefois, ceux-ci restent suffisamment correctes pour pouvoir être utilisés comme géométries initiales pour des calculs d'optimisation ab initio avec une base 3-21G, mais l'emploi de la méthode AM1 reste recommandable pour la recherche économique des trajets de réaction.

Méthodes de calcul :

Les conformations stables (1Z, 1E, 2Z, 2E, etc,...) sont d'abord déterminées par des calculs de champ de force au moyen de la méthode MM2 (85) (8). Les conformations stables ainsi obtenues sont prises comme géométries initiales et réoptimisées pour la cohérence par les méthodes MNDO, AM1 et ab initio. Les calculs MNDO ont été réalisés avec le programme MOPAC (9a), AM1 avec le programme AMPAC version 4.0 (9b) et ab initio avec la série de programmes MONSTERGAUSS (10) au Centre de Calcul Recherches de l'Université Pierre et Marie Curie, avec un ordinateur GOULD-UTX 32 fonctionnant avec les processeurs PN 9050 et NPL.

Les géométries ont été optimisées par minimisation de l'énergie (méthode BFGS) pour les états stables et minimisation du gradient (méthodes NLLSQ pour MOPAC et AMPAC, VA05 pour MONSTERGAUSS) pour les états de transition.

La base 3-21G est utilisée pour ces optimisations en ab initio, et les énergies finales sont obtenues au niveau CISD/6-31G//3-21G, avec les excitations simples et doubles des onze orbitales moléculaires occupées les plus hautes vers les onze virtuelles les plus basses (7503 configurations) et correction de Davidson pour les excitations quadruples.

La localisation des états de transition pour chaque trajet réactionnel considéré a d'abord été réalisée par la méthode MNDO, à partir des géométries des états initial et final du processus : une géométrie mixte est ainsi engendrée puis optimisée, le procédé est réitéré et on obtient de proche en proche un état voisin de l'état de transition (procédure SADDLE dans MOPAC et AMPAC). La minimisation de la norme du gradient (NLLSQ) conduit à l'état de transition.

Un calcul des constantes de force est ensuite réalisé ; la diagonalisation du Hessien doit fournir une seule constante de force négative pour un état de transition authentique (col dans la surface d'énergie potentielle) ; le vecteur propre correspondant (ou vecteur de transition) indique les mouvements des noyaux permettant le passage du col (vibration imaginaire). Dans certains cas, pour lever toute ambiguïté, nous avons réalisé un calcul de coordonnée intrinsèque de réaction (IRC en AMPAC) à partir de l'état de transition, dans le sens du vecteur de transition et dans le sens opposé afin de suivre le trajet de réaction et s'assurer de la nature des états stables (initial et final) correspondants et pour rechercher des états intermédiaires éventuels. Un calcul des fréquences vibrationnelles et des propriétés thermodynamiques a alors été entrepris (MNDO et AM1), ce qui a permis en particulier d'évaluer l'énergie cinétique du point zéro ZPE (énergie vibrationnelle résiduelle à 0K). Finalement, les énergies d'activation E^* calculées sont les sommes des différences d'énergie potentielle ΔE et des différences d'énergie cinétique au point zéro $\Delta(ZPE)$. Dans le cas des calculs ab initio, nous avons donné $\Delta E^* = \Delta E(CI/6-31G//3-21G) + \Delta(ZPE-AM1)$ car le spectre vibrationnel évalué par la méthode AM1 paraît très correct.

Des données complémentaires (résultats MNDO, localisation des électrons, vecteurs de vibrations,...) sont disponibles auprès des auteurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) De Puy, C.H.; King, R.W. Chem.Rev. 1960, 60, 431 . b) Blades, A.T.; Gilderson, P.W. Canad.J.Chem., 1954, 32, 366 ; 1960, 38, 1401 ; 1407 ; 1412.
2. De Puy, C.H.; Zabel, D.E.; Wiedman, W. J.Org.Chem., 1968, 33, 2198.
3. a) Lewis, E.S.; Hill, J.T.; Newman, E.R. J.Am.Chem.Soc., 1968, 90, 662 . b) Lewis, E.S.; Hill, J.T. J.Am.Chem.Soc., 1969, 91, 7458.
4. a) De Puy, C.H.; Leary, R.E.; J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 3705 . b) Taylor, R.; Smith, G.G.; Wetzel, W.H. J.Am.Chem.Soc., 1962, 84, 4817 . c) Lum, K.K.; Smith, G.G. Internat.J.Chem.Kinetics, 1969, 1, 401 . d) Taylor, R. J.Chem.Soc., Perkin II, 1972, 165 ; 1975, 1025 . e) Hossaini, M.A.; Taylor, R. J.Chem.Soc., Perkin II, 1982, 187 . f) Eaborn, C.; Mahmoud, F.M.; Taylor, R. J.Chem.Soc., Perkin II, 1982, 1313 . g) Mc Ewen, I.; Taylor, R. J.Chem.Soc., Perkin II, 1982, 1179.
5. Taylor, R. J.Chem.Soc., Perkin II, 1978, 1255.
6. Scheer, J.C.; Kooyman, E.C.; Sixma, F.L. Rec.Tr.Chim., 1963, 82, 1123.
Sato, T.; Murata, K.; Nishimura, A.; Tsuchiya, T.; Wasada, N. Tetrahedron, 1967, 23, 1791.
7. Smith, G.G.; Voorhees, K.J.; Kelly, F.M. J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1971, 789.
8. MM2 (85), Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, QCPE n°395.
par Allinger, N.L.; Yuh, Y.H. Department of Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia 3062. Les paramètres du carbonyle sont ceux décrits par Pathiaseril, A.; Profeta, S.; Allinger, N.L. J.Org.Chem., 1987, 52, 5162.
9. a) MOPAC, QCPE n°455 par Stewart, J.J.P. Dewar group, University of Texas, Austin, Texas 78712 ; b) AMPAC, version 4.0, QCPE n°527.
10. MONSTERGAUSS par Peterson, M.R.; Poirier, R.A. Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada M5S1A1 and Chemistry Department, Memorial University of Newfoundland, St John's, Newfoundland, Canada A1B3X7.
11. a) Wang, X.; Houk, K.N. J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, 1871.
b) Wilberg, K.B.; Laidig, K.E. J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, 1872.
c) Blom, C.E.; Gunthard, H.H. Chem.Phys.Lett., 1981, 84, 267.
12. Ishida, K.; Mayama, S. Theoret.Chim.Acta., 1983, 62, 45.
13. Dewar, M.J.S.; Stewart, J.J.P.; Olivella, S. J.Am.Chem.Soc., 1985, 108, 5771
14. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. J.Am.Chem.Soc., 1985, 107, 3901.
15. Stull, D.R.; Westrum, E.F.; Sinke, G.C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 1969, p 649.