

Etude Théorique de la Pyrolyse des Esters

II-Influence de Substituants sur les Processus d'Élimination et de Retour Interne

Louis HAMON, Jacques LEVISALLES et Yves-Louis PASCAL (§)
Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie,
Tour 45, 4 Place Jussieu, 75252 PARIS cedex 05

Résumé : L'influence de substituants sur les caractéristiques de deux mécanismes intervenant dans la pyrolyse des esters (élimination et retour interne) a été déterminée par la méthode AM1 ; les indices de liaisons rompues et liaisons formées ont été choisis pour décrire les états de transition. Les éliminations présentent un large spectre d'états de transition, alors que le retour interne est relativement polaire.

Abstract : The influence of substituents on the features of two mechanisms (elimination and internal return) in esters pyrolysis has been calculated by AM1 ; transition states are described through indices of broken and formed bonds. Eliminations show a wide spectra of transition states, while the internal return is more polar.

Dans l'article précédent ⁽¹⁾, nous avons comparé divers processus possibles pour la pyrolyse du formiate d'éthyle **1** : élimination d'acide formique, retour interne et transposition. Ces comparaisons avaient été faites en utilisant les techniques de calcul MNDO, AM1 et *ab initio* ; elles avaient permis de parvenir à trois conclusions :

- a) les résultats obtenus par la méthode AM1 sont en accord d'une part avec ceux dérivant de la méthode *ab initio* (au niveau 6-31G//3-21G) sans interaction de configuration, certes plus élaborée mais plus coûteuse, et d'autre part avec les observations expérimentales ⁽²⁾ ;
- b) l'état de transition (**Te**) pour l'élimination est d'énergie comparable à celui (**Tr**) du retour interne et beaucoup plus bas que celui de la transposition (**Tt**) ;
- c) comme on peut s'y attendre, les processus cycliques à 4 centres et 4 électrons sont énergétiquement défavorisés vis à vis des processus à 6 centres et 6 électrons, pour l'élimination comme pour la transposition.

Nous poursuivons ici cette étude en examinant l'influence des substituants portés par les atomes de carbone α (ou C_2), β (ou C_1) et celui du groupe acyloxy. La numérotation des atomes de carbone 1 et 2 ne correspond pas à celle de la nomenclature chimique mais à l'ordre de connection des atomes dans la chaîne C-C-O-C=O utilisé pour les calculs (figure 1). Cette numérotation sera utilisée par la suite. Dans le présent mémoire, nous ne considérerons que les processus d'élimination et de retour interne, toujours beaucoup plus favorables, en phase gazeuse, que ceux de transposition ; les mécanismes de transposition, ainsi que les facteurs qui peuvent les rendre observables et dont l'analyse présente un intérêt certain pour comprendre les particularités de ce type de réaction, seront présentés dans un autre article.

(§) Nouvelle adresse : département de Chimie, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière cedex, France

TABLEAU I : CARACTERISTIQUES DES ETATS INITIAUX

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R ₆	H	Me	F	CF ₃	Br	Me ₂ N	H	H	H	H	H	H
R ₇	H	H	H	H	H	H	Me	H	Br	H	CN	H
R ₁₀	H	H	H	H	H	H	H	Me	H	Br	H	CN
d ₁₂	1,509	1,509	1,507	1,507	1,508	1,509	1,517	1,515	1,513	1,541	1,523	1,518
P ₁₂	0,989	0,987	0,992	0,991	0,990	0,989	0,975	0,979	0,976	0,980	0,961	0,970
d ₂₃	1,435	1,434	1,443	1,443	1,439	1,436	1,434	1,446	1,433	1,397	1,430	1,444
P ₂₃	0,932	0,936	0,920	0,916	0,922	0,937	0,934	0,915	0,938	0,954	0,944	0,926
d ₇₁	1,116	1,116	1,116	1,116	1,116	1,116	1,506	1,116	1,920	1,108	1,444	1,116
P ₇₁	0,972	0,972	0,970	0,970	0,971	0,972	0,998	0,970	0,982	0,968	0,981	0,970
d ₉₁	1,117	1,117	1,118	1,117	1,117	1,117	1,122	1,116	1,116	1,109	1,127	1,117
P ₉₁	0,973	0,973	0,972	0,973	0,972	0,972	0,964	0,970	0,962	0,969	0,947	0,971
q ₁	-0,244	-0,244	-0,252	-0,250	-0,248	-0,246	-0,190	-0,238	-0,258	-0,218	-0,108	-0,232
q ₂	-0,016	-0,012	-0,004	-0,012	-0,017	-0,000	-0,016	0,034	-0,013	-0,013	-0,011	0,128
q _X	-0,210	-0,211	-0,254	-0,250	-0,232	-0,227	-0,209	-0,213	-0,196	-0,156	-0,191	-0,171
μ	1,469	1,644	2,545	2,857	1,689	2,344	1,443	1,625	2,199	2,297	3,427	2,108
ΔHf	-97,01	-102,34	-149,59	-243,37	-80,78	-86,61	-103,86	-101,00	-91,61	-84,92	-65,41	-58,60
E _o	57,30	74,64	52,64	61,08	51,07	102,76	75,35	74,77	51,35	50,87	57,53	56,96

R₆, R₇ et R₁₀ : la numérotation des substituants correspond à la figure 1.

d_{ij} : distance entre les atomes i et j (en Å) ; P_{ij} : indice de liaison entre les atomes i et j ; q_i : charge sur l'atome i ; q_X : charge sur R₆COO ; μ : moment dipolaire (en Debye) ; ΔHf : enthalpie de formation (en kcal.mole⁻¹) ; E_o : correction de point zéro (ZPE) (en kcal.mole⁻¹) .

TABLEAU II : CARACTERISTIQUES DES ETATS DE TRANSITION

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
d ₁₂	1,406	1,406	1,402	1,399	1,403	1,405	1,414	1,414	1,414	1,408	1,424	1,415
P ₁₂	1,310	1,312	1,348	1,360	1,336	1,322	1,280	1,272	1,249	1,291	1,202	1,270
d ₂₃	1,761	1,750	1,930	2,044	1,914	1,731	1,712	1,903	1,620	1,744	1,594	1,751
P ₂₃	0,436	0,445	0,314	0,232	0,324	0,458	0,473	0,349	0,559	0,471	0,588	0,463
d ₉₁	1,446	1,451	1,344	1,302	1,345	1,462	1,482	1,353	1,605	1,454	1,659	1,445
P ₉₁	0,317	0,312	0,449	0,499	0,443	0,302	0,268	0,432	0,173	0,306	0,138	0,316
d ₉₅	1,178	1,170	1,313	1,405	1,303	1,155	1,142	1,283	1,078	1,167	1,058	1,176
P ₉₅	0,494	0,503	0,352	0,283	0,355	0,521	0,545	0,376	0,650	0,507	0,687	0,495
q ₁	-0,634	-0,632	-0,519	-0,475	-0,516	-0,622	-0,607	-0,559	-0,732	-0,632	-0,595	-0,620
q ₂	0,156	0,151	0,166	0,186	0,165	0,143	0,147	0,232	0,137	0,137	0,136	0,289
q ₉	0,361	0,359	0,354	0,355	0,351	0,353	0,364	0,355	0,368	0,361	0,362	0,363
q _X	0,043	0,053	-0,161	-0,271	-0,165	0,059	0,108	0,110	0,251	0,097	0,295	0,092
μ	3,426	1,751	3,630	6,197	3,641	2,765	1,811	2,155	4,024	1,750	6,359	2,520
ΔHf	-33,33	-39,80	-92,13	-183,82	-20,12	-28,83	-41,32	-40,14	-34,27	-21,18	-11,55	3,29
E _o	52,61	70,04	47,64	55,53	45,90	98,07	70,67	69,61	47,74	46,34	54,26	52,60
E _a	59,00	57,94	52,46	54,01	55,48	53,09	57,85	55,70	53,74	59,20	50,58	57,54
ΔE _a	0,00	-1,06	-6,54	-4,99	-3,52	-5,91	-1,15	-3,30	-5,26	+0,20	-8,42	-1,46

q_X : charge sur R₆COOH₉ ; E_a : énergie d'activation (en kcal.mole⁻¹) compte tenu de la correction ZPE

E_a = (ΔHf + E_o)[‡] - (ΔHf + E_o)_{ini} ;

ΔE_a est la différence d'énergie d'activation entre un composé et 1 pris comme référence.

Les autres notations sont celles du tableau I.

TABLEAU I bis

N°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
R ₆	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
R ₇	Ph	p-Me	p-CN	H	H	H	Ph	p-Me	p-CN	Ph	Ph
R ₁₀	H	H	H	Ph	p-Me	p-CN	Ph	Ph	Ph	p-Me	p-CN
d ₁₂	1,521	1,521	1,521	1,520	1,519	1,519	1,513	1,531	1,531	1,531	1,531
P ₁₂	0,966	0,966	0,964	0,974	0,973	0,971	0,949	0,949	0,948	0,949	0,949
d ₂₃	1,433	1,433	1,432	1,445	1,447	1,446	1,448	1,448	1,448	1,448	1,448
P ₂₃	0,933	0,935	0,938	0,918	0,915	0,920	0,917	0,917	0,919	0,917	0,919
d ₇₁	1,487	1,487	1,487	1,116	1,115	1,116	1,486	1,486	1,486	1,486	1,486
P ₇₁	0,985	0,986	0,986	0,970	0,971	0,971	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987
d ₉₁	1,124	1,124	1,125	1,116	1,116	1,117	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
P ₉₁	0,958	0,958	0,957	0,974	0,973	0,972	0,959	0,959	0,958	0,959	0,958
d ₉₅	2,630	2,636	2,610	2,945	2,926	2,912	2,760	2,760	2,760	2,760	2,760
P ₉₅	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
q ₁	-0,152	-0,151	-0,159	-0,215	-0,228	-0,229	-0,137	-0,136	-0,144	-0,137	-0,136
q ₂	-0,012	-0,012	-0,012	0,068	0,072	0,067	0,078	0,077	0,079	0,078	0,073
q _x	-0,208	-0,208	-0,202	-0,203	-0,206	-0,197	-0,205	-0,205	-0,200	-0,206	-0,199
μ	1,392	1,333	4,113	1,639	1,900	2,614	1,592	1,506	4,381	1,827	2,473
ΔHf	-70,96	-78,63	-39,55	-65,84	-73,31	-34,02	-38,24	-45,90	-7,17	-45,93	-6,89
E _o	110,27	127,67	110,16	109,68	126,96	109,44	162,49	179,88	162,41	179,86	162,38

Ph correspond à C₆H₅- , p-Me à p-CH₃-C₆H₄- , p-CN à p-CN-C₆H₄-.
Les autres notations sont celles du tableau I.

TABLEAU II bis

N°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
d ₁₂	1,416	1,416	1,417	1,415	1,415	1,415	1,425	1,425	1,426	1,425	1,425
P ₁₂	1,269	1,270	1,259	1,286	1,289	1,292	1,239	1,240	1,231	1,239	1,246
d ₂₃	1,687	1,686	1,663	1,866	1,875	1,827	1,741	1,743	1,723	1,743	1,723
P ₂₃	0,497	0,496	0,516	0,382	0,376	0,411	0,469	0,467	0,485	0,467	0,483
d ₉₁	1,530	1,530	1,559	1,375	1,369	1,397	1,488	1,486	1,507	1,485	1,502
P ₉₁	0,243	0,243	0,213	0,408	0,416	0,383	0,281	0,284	0,259	0,284	0,270
d ₉₅	1,123	1,123	1,104	1,252	1,259	1,226	1,150	1,153	1,134	1,152	1,141
P ₉₅	0,574	0,574	0,605	0,405	0,399	0,435	0,532	0,529	0,557	0,529	0,546
q ₁	-0,584	-0,583	-0,616	-0,554	-0,544	-0,560	-0,554	-0,551	-0,577	-0,563	-0,552
q ₂	0,142	0,142	0,143	0,255	0,254	0,232	0,245	0,245	0,245	0,247	0,229
q ₉	0,362	0,362	0,362	0,350	0,347	0,347	0,363	0,363	0,363	0,363	0,361
q _γ	0,139	0,138	0,180	-0,066	-0,078	-0,025	0,101	0,097	0,132	0,097	0,119
μ	2,288	2,118	5,850	1,647	1,918	3,434	1,968	1,749	5,468	2,131	3,521
ΔHf	-9,35	-16,93	21,00	-2,82	-10,57	28,91	22,22	14,64	52,77	14,52	53,92
E _o	105,90	123,28	105,96	104,95	122,34	104,99	157,95	175,31	157,95	175,30	157,93
E _a	57,26	57,32	56,34	58,29	58,12	58,47	55,93	55,97	55,48	55,90	56,36
ΔE _a	-1,74	-1,68	-2,66	-0,71	-0,88	-0,53	-3,07	-3,03	-3,52	-3,10	-2,64

Mêmes notations que pour le tableau I.

Elimination : Les données expérimentales ⁽³⁾ sur les effets de substituants pour l'élimination thermique posent des problèmes d'interprétation théorique. Lorsque les substituants sont directement fixés sur les atomes C₁ ou C₂, les observations sont difficiles à interpréter et ont amené à invoquer des influences stériques et électroniques. Pour des esters substitués en C₁ par des phényles portant en para différents groupements, et donc pour lesquels les effets stériques sont les mêmes, la relation de Hammett est satisfaite avec une pente $\rho = 0,15$ (caractère légèrement anionique de C₁ dans l'état de transition) alors que si la substitution est en C₂, $\rho = -0,63$ (caractère cationique de C₂). Les valeurs relatives de ρ semblent en désaccord avec les résultats précédemment obtenus avec le formiate d'éthyle ⁽¹⁾ pour lequel la variation calculée de charge pour C₁ est de -0,390 électron alors que pour C₂ elle est de +0,172 électron dans le passage de l'état initial à l'état de transition. Bien qu'il n'existe pas de relation linéaire entre ρ et Δq , cette disparité mérite un examen.

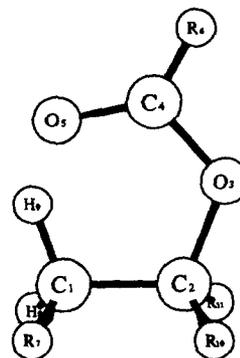


FIGURE 1

Les tableaux I et Ibis donnent la numérotation et les caractéristiques essentielles des états initiaux des composés substitués (longueurs et indices de liaison, charges atomiques et moments dipolaires, énergies, ...), dans la conformation stable de référence (groupe carboxy cisoïde) afin de voir les déformations que subiront les molécules dans les états de transition ; la numérotation relative à ces composés substitués sera conservée dans les tableaux suivants.

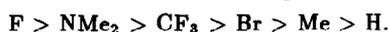
Les résultats concernant les états de transition Te de l'élimination syn à 6 centres et 6 électrons sont rassemblés dans les tableaux II et IIBis, l'atome d'hydrogène qui s'élimine étant toujours H₉. Les caractéristiques décrites sont les mêmes que celles de l'état initial ce qui permet d'évaluer les transformations subies.

La présence en β (sur C₁) d'un accepteur d'électron R₇ abaisse l'indice de liaison P_{C₁-H₉} et augmente P_{C₂-O₅} (et P_{O₅-H₉}) dans l'état de transition (comparer Te7, Te9, Te11, Te13, Te15, Te19, Te21 à Te1 dans les tableaux II et IIBis) ce qui était prévisible, même pour Te7 (R₇ = Me) car un méthyle est globalement toujours plus attracteur qu'un atome d'hydrogène si on utilise un critère de charge ⁽⁴⁾. Cela correspond à un degré de rupture de la liaison C₁...H₉ plus avancé que celui de C₂...O₅, donc à une capture plus aisée de H₉ par O₅ ; il y a un déplacement d'un état de transition du type E2 interne (E_i) vers le type E1cB interne.

La présence en α (sur C₂) d'un donneur d'électron R₁₀ (ou R₁₁) augmente P_{C₁-H₉} et abaisse P_{C₂-O₅} et P_{O₅-H₉} (comparer Te8 à Te1, Te17 à Te16 et Te22 à Te19). Il y a une rupture de C₂...O₅ antérieurement à celle de C₁...H₉ (déplacement E2 → E1 dans le spectre des états de transition). Des substituants accepteurs sur C₂ ont un effet inverse (comparer Te12 à Te1, Te18 à Te16 et Te23 à Te19), l'effet étant peu net pour Te10 (R₁₀=Br) en raison de la superposition d'effets accepteur inductif et donneur mésomère. On peut noter que dans les cas précédents la charge du groupe HCOO augmente un peu, sauf pour Te9 où par ailleurs la charge passe pour C₁ de -0,258 électron dans l'état initial à -0,732 électron dans l'état de transition, ce qui confère à C₁ un caractère anionique nettement

plus marqué que dans les autres cas, en accord avec $P_{C_1-H_9} = 0,173$ très faible. Dans tous les cas précédents, l'énergie d'activation est abaissée, sauf pour **Te10** ($R_{10} = Br$) où elle est peu affectée.

Tous les substituants R_6 situés sur C_4 abaissent l'énergie d'activation dans l'ordre d'influence :



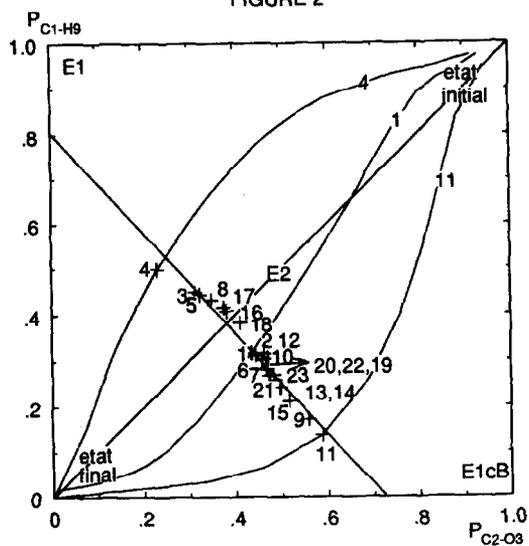
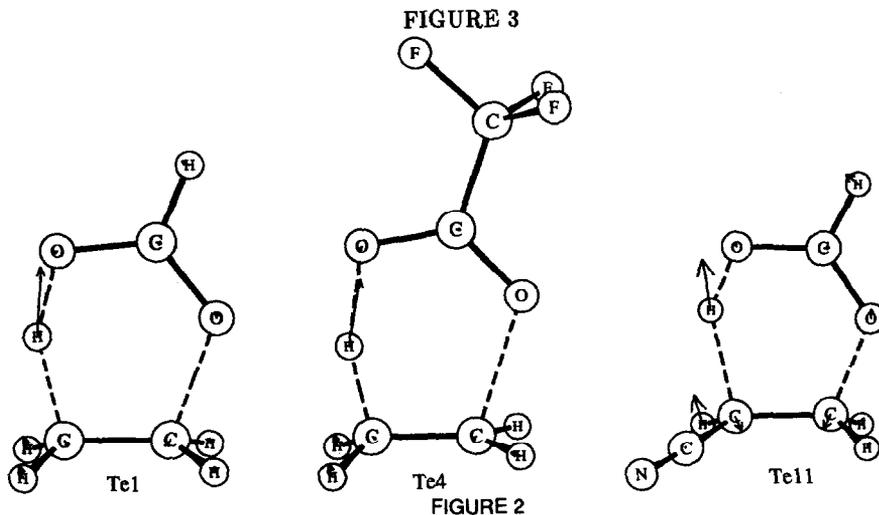
On pourrait considérer que ces groupes agissent tous comme accepteurs sur un groupe acyloxy chargé négativement, donc peu électro-négatif. Il y a superposition d'effets d'électro-négativité et de polarisabilité (électro-négativité dynamique). De plus, la comparaison des tableaux I et I ter montre que pour tous les états initial, **Te** (et même **Tr**), l'effet -I de R_6 augmente P_{45} et diminue P_{23} donc favorise la coupure 2-3 alors que l'effet +M diminue P_{45} (par peuplement de $\pi_{C=O}^*$) sans modifier P_{23} ce qui augmente la réactivité de O_5 .

TABLEAU I ter : Indices de liaison P_{45} des différents états

No	1	2	3	4	5	6
R_6	H	Me	F	CF_3	Br	Me_2N
état						
initial	1,829	1,798	1,749	1,846	1,834	1,677
Te	1,392	1,365	1,369	1,449	1,432	1,275
Tr	1,449	1,426	1,404	1,475	1,461	1,350

Pour caractériser les états de transition du processus d'élimination sur un diagramme de type Thornton, More O'Ferral, Jencks ⁽⁵⁾, projection de la surface d'énergie potentielle sur le plan des coordonnées définissant l'avancement de la réaction, nous avons porté le degré de rupture de la liaison $C_2...O_3$ (représenté par l'indice de liaison $P_{C_2-O_3}$) en abscisse et celui de la rupture de $C_1...H_9$ ($P_{C_1-H_9}$) en ordonnée (figure 2). Il y a également une excellente corrélation entre ces indices et celui de $O_5...H_9$ car la somme de $P_{C_1-H_9}$ et $P_{O_5-H_9}$ reste constante, égale à 0,8. Le trajet de réaction correspond à une variation de l'état initial ($P_{C_1-H_9} \approx 1$, $P_{C_2-O_3} \approx 1$, $P_{O_5-H_9} \approx 0$), vers l'état final ($P_{C_1-H_9} \approx 0$, $P_{C_2-O_3} \approx 0$, $P_{O_5-H_9} \approx 1$) via l'état de transition; pour ce dernier un processus E2 synchrone correspondrait à ($P_{C_1-H_9} \approx P_{C_2-O_3}$), un processus E1cB interne à ($P_{C_1-H_9} \approx 0$, $P_{C_2-O_3} \approx 1$, $P_{O_5-H_9} \approx 1$) et un processus E1 à ($P_{C_1-H_9} \approx 1$, $P_{C_2-O_3} \approx 0$, $P_{O_5-H_9} \approx 0$).

La figure 2 montre un spectre très large d'états de transition, situés sur une perpendiculaire à la diagonale principale du diagramme d'évolution, laquelle correspondrait au processus E2 rigoureusement synchrone (effet anti-Hammond ⁽⁶⁾). La droite représentant ce spectre coupe la diagonale au point (0,38; 0,38) ce qui indique que tous les états de transition sont légèrement tardifs (liaisons plus qu'à demi coupées), en accord avec le postulat de Hammond, compte tenu des valeurs positives des enthalpies de réaction calculées $\Delta H_0 = (\Delta H_f)_{\text{état final}} - (\Delta H_f)_{\text{état initial}}$ (tableaux II et Ibis), petites devant les énergies d'activation. Il n'y a pas de corrélation entre énergies d'activation et enthalpies de réaction. Les états de transition correspondant aux composés **1**, **4** et **11** qui représentent les processus extrêmes observés, sont représentés sur la figure 3 avec les déplacements des atomes dans le mode de vibration imaginaire (vecteur déplacement pour le franchissement de l'état de transition). Les chemins



Spectre des états de transition Te de l'élimination concertée à six centres

Les trajets réactionnels (IRC) sont tracés pour les processus extrêmes et pour le formiate d'éthyle.

Les états de transition notés E1 et E1cB correspondent à des indices de liaison (P_{C1-H9} ; P_{C2-O3}) respectivement de (1 ; 0) et (0 ; 1).

réactionnels pour ces trois composés, obtenus par un calcul IRC (coordonnée intrinsèque de réaction) à partir de l'état de transition vers l'état initial et vers l'état final sont aussi représentés sur la figure 2.

On constate que la présence d'un phényle sur C_1 (13 à 15) fait évoluer l'état de transition vers E1cB, alors qu'un phényle sur C_2 (16 à 18) le déplace vers E1 (le formiate d'éthyle 1 servant de référence). Les substituants placés sur ces phényles confirment l'effet stabilisant d'une charge négative en C_1 et d'une charge positive en C_2 par le groupe aromatique (comparer Te15, Te14 à Te13 et Te18, Te17 à Te16). Cependant ces substituants ne modifient pas fondamentalement la structure de l'état de transition, ce qui est nécessaire à l'application d'une relation de type Hammett. La présence simultanée de deux phényles substitués ou non, sur C_1 et C_2 conduit à des états de transition situés du côté de E1cB (Te1 étant la référence); le site C_1 semble donc plus sensible aux substituants. Ces considérations semblent en désaccord avec les valeurs de ρ observées pour les sites C_1 (0,15) et C_2 (-0,63). Il faut cependant rappeler que les valeurs négatives observées peuvent avoir des amplitudes importantes (jusqu'à -11,5 pour la formation de Ar_3C^+), alors que les valeurs positives sont moins importantes (+2,15 pour la formation de ArO^-), les variations, en valeur absolue, de charge formelle étant identiques (7).

On constate également que l'énergie d'activation diminue d'autant plus que le mécanisme est moins concerté (ou synchrone). Il en est de même pour la charge du groupe R_4COOH_9 , (la charge de H_9 variant peu) qui est positive quand le processus tend vers E1cB et négative vers E1. Les charges q_1 et q_2 diminuent en valeur algébrique (q_1 devenant plus négative et q_2 moins positive) dans une évolution vers E1cB et augmentent vers E1. Dans la région du mécanisme synchrone, ces variations sont faibles et de signe mal défini.

En séries diphenylées, la sensibilité plus grande aux effets de substituants sur C_1 , constatée sur le déplacement de l'état de transition, se traduit par une variation plus importante de E_a dans cette position. Cependant la correction de température semble atténuer sensiblement cet effet. On remarque sur la figure 2 que les points représentatifs de Te20 (p-MePh sur C_1 , Ph sur C_2) et Te22 (Ph sur C_1 , p-MePh sur C_2) sont confondus alors que les effets énergétiques sont opposés (Te19, Ph sur C_1 et sur C_2 servant de référence).

Ces points représentatifs du diagramme, correspondant à un col lors du passage de l'état initial à l'état final, sont des maxima d'énergie sur le trajet de réaction. Mais pour toute autre direction orthogonale à la coordonnée de réaction, ce sont des minima. On peut expliquer ces variations en admettant que la surface d'énergie potentielle est déplacée dans un sens perpendiculaire au chemin réactionnel ce qui entraîne l'état de transition vers le coin correspondant au mécanisme E1 ou E1cB le plus abaissé par le substituant. On peut aussi considérer l'état de transition comme un "hybride de résonance" entre les structures canoniques associées aux processus extrêmes E1cB et E1 pour chaque état de transition.

$$[Te] = \alpha [E1cB] + \beta [E1]$$

Les variations d'énergie qu'induisent les substituants sur ces formes limites se répercutent sur les énergies des états de transition et sur leur position sur la droite décrivant le spectre des états de transition avec déplacement vers la forme la plus abaissée. Par exemple pour les composés 19 à 23, si les substituants sont portés par Ph en C_1 , la structure E_1 est peu modifiée et seule la structure E1cB sera affectée énergétiquement, entraînant, si elle est stabilisée, un déplacement par rapport à la

limite E1cB de l'état de transition. Inversement, s'ils sont fixés sur Ph en C₂, l'énergie de E1 sera seule modifiée. Accidentellement **Te20** et **Te22** se situent à la même distance des deux processus extrêmes.

Enfin, il est à remarquer que les états de transition cycliques **Te** sont toujours essentiellement plans, avec seulement une légère torsion des dièdres 4-3-2-1 et 5-4-3-2 quand il y a un substituant sur C₁ ou C₂.

Retour interne : Les calculs effectués sur le formiate d'éthyle **1** avaient montré ⁽¹⁾ que les états de transition de l'élimination et du retour interne étaient d'énergies comparables (respectivement 59,00 et 59,21 kcal.mole⁻¹), alors que la prédominance de l'élimination a été mise en évidence pour l'acétate d'éthyle par marquage isotopique ⁽⁸⁾. Les calculs montrent que la présence d'un méthyle sur C₄ donne une très légère diminution de l'énergie d'activation pour le retour interne (passant de 59,21 à 59,06 kcal.mole⁻¹) et une plus nette diminution pour l'élimination (de 59,00 à 57,94 kcal.mole⁻¹). L'observation expérimentale est donc bien reproduite par les calculs. Les résultats obtenus pour divers substituants sont reportés dans le tableau III.

Les états de transition **Tr** correspondant au retour interne sont essentiellement symétriques ($P_{C_2-O_3} \approx P_{C_2-O_1}$) même quand il y a un substituant sur C₂. Les indices de liaison $P_{C_2-O_3}$ et $P_{C_2-O_1}$ sont compris entre 0,23 et 0,35 ce qui indique une espèce relativement dissociée à caractère polaire très marqué sans qu'on puisse parler de paires d'ions véritables. Les effets de substituants sont ainsi moins importants que ceux qu'on pourrait prévoir pour une ionisation véritable, avec des groupes stabilisant fortement ou l'anion carboxylate ou le carbocation éthyle.

La présence sur C₁ d'un accepteur perturbe à peine $P_{C_2-O_3}$, avec une légère tendance à l'augmentation de cet indice, qui sans être très significative va dans le sens attendu. Un donneur d'électron sur C₂ abaisse $P_{C_2-O_3}$ renforçant le caractère carbocationique ; cet effet est net pour **Tr8** (R₁₀ = Me) et encore plus pour **Tr16** (R₁₀ = Ph), alors qu'il est faible pour **Tr10** (R₁₀ = Br). Là encore, les effets inductif accepteur et mésomère donneur du brome se compensent. Les variations d'énergie d'activation ne montrent pas de corrélation nette avec celles de $P_{C_2-O_3}$; il faut peut-être faire intervenir la gêne stérique apportée par la création d'un carbone C₂ penta-coordiné.

Tous les substituants R₆ sur C₄ abaissent l'énergie d'activation, l'ordre d'efficacité étant :



qui n'est pas exactement l'ordre des variations de charges :



La superposition des effets d'électronégativité et de polarisabilité doit encore être invoquée, comme pour l'élimination.

Dans tous les cas, les énergies d'activation du retour interne sont supérieures à celles de l'élimination. Enfin le diagramme reliant $P_{C_2-O_3}$ à $P_{C_2-O_1}$ (figure 4) montre encore une certaine dispersion (plus limitée cependant que dans le cas de l'élimination) des états de transition sur une droite perpendiculaire à la diagonale reliant les états initial et final ; on met ainsi en évidence, d'une part, l'égalité des deux indices de liaison et, d'autre part, la plus ou moins grande polarité de l'état de transition. Celui-ci tend vers la paire d'ions véritable si l'anion carboxylate est stabilisé par un groupe accepteur d'électron (**Tr3**, **Tr4**, **Tr5**) ou si la charge du carbocation alkyle peut se délocaliser sur un groupe porté par C₂ (**Tr16**, **Tr8**).

Conclusion : L'étude AM1 permet de retrouver les caractères de la pyrolyse des esters saturés,

TABLEAU III : CARACTERISTIQUES DES ETATS DE TRANSITION DU RETOUR INTERNE

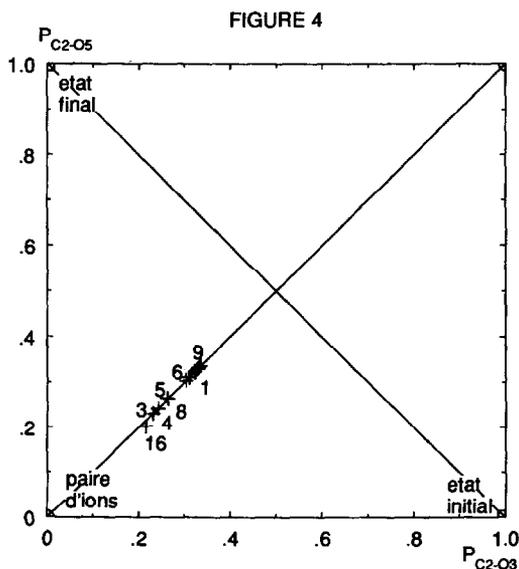
N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	16
d ₂₃	2,080	2,073	2,176	2,165	2,135	2,079	2,075	2,171	2,069	2,146	2,074	2,248
P ₂₃	0,324	0,323	0,231	0,242	0,263	0,304	0,329	0,264	0,336	0,311	0,332	0,216
d ₂₅	2,079	2,074	2,176	2,165	2,132	2,080	2,075	2,171	2,067	2,131	2,075	2,455
P ₂₅	0,324	0,322	0,231	0,242	0,265	0,304	0,329	0,264	0,337	0,317	0,332	0,202
q ₂	0,195	0,202	0,264	0,243	0,227	0,230	0,200	0,263	0,186	0,138	0,202	0,309
q ₃	-0,475	-0,474	-0,510	-0,456	-0,456	-0,505	-0,473	-0,506	-0,464	-0,462	-0,471	-0,525
q ₅	-0,475	-0,475	-0,510	-0,456	-0,455	-0,505	-0,473	-0,500	-0,464	-0,471	-0,471	-0,531
q _X	-0,539	-0,543	-0,692	-0,667	-0,626	-0,577	-0,534	-0,613	-0,507	-0,519	-0,529	-0,677
μ	2,139	1,766	5,598	6,390	4,553	1,279	2,110	3,068	0,357	2,317	2,059	4,646
ΔHf	-35,82	-41,20	-89,71	-186,14	-22,70	-26,65	-41,96	-42,09	-29,58	-19,81	-8,05	-4,43
E ₀	55,31	72,57	50,03	58,57	48,70	100,23	73,46	72,70	49,57	49,12	108,40	107,71
E _a	59,21	59,06	57,27	54,71	55,71	57,43	60,01	56,84	60,25	63,36	64,80	63,08
ΔE _a	0,00	-0,15	-1,94	-4,50	-3,50	-1,78	+0,80	-2,37	+1,04	+4,15	+5,59	+3,87

La numérotation 1, 2, 3, ... 16 est la même que pour le tableau I.

Les notations utilisées sont celles des tableaux I et II.

q_X représente la charge de R₆COO. E_a (en kcal.mole⁻¹) est l'énergie d'activation compte tenu des corrections ZPE

ΔE_a représente la différence d'énergie d'activation entre un composé et 1 (pris comme référence).



à savoir la prépondérance de l'élimination par rapport au retour interne de paires d'ions. L'énergie d'activation calculée par exemple pour l'acétate d'éthyle **2** ($57,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) est assez proche de celle observée ($48,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ à 600K). L'étude théorique permet aussi de mettre en évidence une forte dispersion des états de transition par effet anti-Hammond; le système évolue, à partir du mécanisme concerté synchrone E2 interne obtenu avec le formiate d'éthyle, vers les limites E1cB ou E1, selon la présence de substituants dont les effets électroniques favorisent l'une ou l'autre forme limite. Il faudrait tenir compte de ces variations lorsqu'on recherche des relations linéaires d'énergie libre du type Hammett.

Méthode de calcul : L'option AM1⁽⁹⁾ implantée dans le programme MOPAC v4.0⁽¹⁰⁾ a été utilisée. Toutes les géométries ont été complètement optimisées par le procédé BFGS pour les états stables et NLLSQ pour les états de transition. La recherche des états de transition a été réalisée par la procédure SADDLE en partant d'une molécule de réactant pour aboutir au produit final (retour interne) ou à l'ensemble de deux molécules d'alcène et d'acide carboxylique (élimination). Les états de transition ainsi obtenus ont tous une seule valeur propre négative de la matrice des constantes de force. Dans certains cas, la procédure IRC a été utilisée afin d'obtenir le véritable trajet de réaction, en partant de l'état de transition correspondant dans un sens et dans l'autre, ce qui a aussi permis de vérifier l'absence d'intermédiaires éventuels.

Les charges et les indices de liaison sont ceux donnés par MOPAC (analyse des populations de mulliken). Un calcul des constantes de force a été systématiquement réalisé pour les géométries entièrement optimisées des états stables comme des états de transition, de façon à permettre le calcul de la correction E_0 d'énergie cinétique du plus bas état vibrationnel (correction du point zéro). Les énergies d'activation E_a calculées sont alors les sommes des différences ΔE des énergies totales pour des géométries figées et des différences ΔE_0 des corrections de points zéro, entre les états de transition et les états initiaux; les différences correspondantes des enthalpies de formation sont numériquement égales à ΔE dans la paramétrisation de AM1 et donc ne tiennent pas compte de la modification des états vibrationnels pendant la réaction.

Des données complémentaires (coordonnées, localisation des orbitales moléculaires, grandeurs thermodynamiques) sont disponibles auprès du premier auteur (L.H.).

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur Gould PN9050 du centre de Calcul de l'Université P. et M. Curie.

Références :

- 1) Hamon, L.; Levisalles, J.; Pascal, Y.L.; Tetrahedron, 1989, **45**, 1711.
- 2) 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.
- 3) a) De Puy, C.H.; Leary, R.E.; J.Am.Chem.Soc., 1957, **79**, 3705. b) Smith, G.G.; Bagley, F.D.; Taylor, R.; J.Am.Chem.Soc., 1961, **83**, 3642. c) Taylor, R.; Smith, G.G.; Wetzel, W.H.; J.Am.Chem.Soc., 1962, **84**, 4817. d) Taylor, R.; J.Chem.Soc., PerkinII, 1972, 165; 1975, 1025. e) Hossaini, M.A.; Taylor, R.; J.Chem.Soc., PerkinII, 1982,187. f) Eaborn, C.; Mahmoud, F.M., Taylor, R.; J.Chem.Soc.,PerkinII, 1982, 1179. g) Mc Ewen, I.; Taylor, R.; J.Chem.Soc.,PerkinII, 1982, 1313. h) Maccoll, A.; J.Chem.Soc., 1958, 3398.
- 4) a) Hudson, R.F.; Eisenstein, O.; Nguyen Trong Anh; Tetrahedron, 1975, **31**, 751. b) Minot, C.; Eisenstein, O.; Hiberthy, P.C.; Nguyen Trong Anh; Bull.Soc.Chim. France, 1980, **II**, 119. 5) a) More O'Ferrall, R.A.; J. Chem. Soc.(B) 1970, 274. b) Jencks, W.P.; Chem. Rev., 1972, **72**, 705; 1985, **85**, 511; Acc. Chem.Res., 1976, **9**, 425.
- 6) E.R. Thornton, J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, 2915.
- 7) Yukawa, Y.; Tsuno, Y.; Sawada, M.; Bull.Chem.Soc.Japan, 1966, **39**, 2274.
- 8) Smith, G.G.; Voorhees, K.J.; Kelly, F.M.; J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1971,789.
- 9) Dewar, M.J.S.; Zoebish, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P.; J.Am.Chem.Soc., 1985, **107**, 3902.
- 10) programme MOPAC v4.0, QCPE n° 527, department of chemistry Indiana University, Bloomington, IN 47408.

(Received in Belgium 16 November 1992; accepted 28 September 1993)