

## Cyclisation du butadiène en modes corotatoire et disrotatoire

G. FELER

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris 19e, France

Reçu le 2 Septembre, 1968

### *Cyclisation of Butadiene by Co-Rotation and by Dis-Rotation*

We discuss the use of Longuet-Higgins and Abrahamson's method for predicting valence isomerization of butadiene into cyclobutene or vice versa in the ground and the excited state. With the use of an approximation to the extended Hückel method, we are able to demonstrate that the type of correlation diagram for the M.O. in the conrotatory mode but not in the disrotatory mode depends on the interatomic distances and correlatively on the electronic state. Employing the method itself we observe the same phenomena. We find that, while the ground state reaction does proceed in a conrotatory fashion and the excited state reaction disrotatory, this cannot be attributed to potential barriers but should be explained by more or less easy de-excitation.

On discute l'application de la méthode de Longuet-Higgins et Abrahamson à prédire l'isomérisation de valence du butadiène en cyclobutène en état fondamental ou excité. On démontre à partir d'une simplification de la méthode Extended Hückel, puis on constate numériquement avec la méthode elle-même que le type de diagrammes de corrélation des M.O. lors d'une évolution symétrique dépend en mode corotatoire de la conformation. Lorsqu'on détermine numériquement les coordonnées de réaction puis les surfaces de potentiel, on constate que si la réaction en état fondamental a lieu en mode corotatoire et la réaction dans l'état excité en mode disrotatoire, cela provient des facilités relatives de désexcitation et non des barrières de potentiel.

Das Verfahren von Longuet-Higgins und Abrahamson, mit dem sich Aussagen über den Verlauf der Cyclisierung von Butadien machen lassen, wird diskutiert. Mittels des (etwas vereinfachten) erweiterten Hückel-Verfahrens werden die Korrelationsdiagramme der MOs je nach dem sterischen Verlauf des Ringschlusses entwickelt. Die Reaktionskoordinaten werden bestimmt, ebenso die Potentialhyperfläche. Dabei ergibt sich, daß, falls die Reaktion im Grundzustand co-rotierend, im angeregten Zustand aber dis-rotierend verläuft, dies nicht auf die verschiedene Höhe der Potentialberge, sondern auf die unterschiedliche Möglichkeit des Reaktionsgebildes, in den Grundzustand überzugehen, zurückzuführen ist.

### Introduction

On sait que les dérivés substitués du butadiène peuvent se cycliser en cyclobutènes et que inversement, ces cyclobutènes peuvent s'ouvrir en donnant un diène conjugué [2].

Cette isomérisation est le résultat d'une rotation concertée des groupements en 1-4, avec échange de l'interaction  $\pi$  entre ces atomes en une liaison  $\sigma$  ou inversement. Selon que ces rotations concertées se font dans le même sens ou en sens contraire pour un observateur placé devant la molécule, on parle de mode d'évolution corotatoire ou disrotatoire (notés ici *CO* et *DIS*).

L'expérience montre [3] que les évolutions *CO* résultent de processus thermiques alors que les évolutions *DIS* proviennent de réactions photochimiques.

Longuet-Higgins et Abrahamson [5] ont expliqué cette différence des comportements en état fondamental ou excité d'une façon qui ouvre une voie nouvelle à l'étude de la réactivité chimique. Leur raisonnement a pu être appliqué à la prévision de la cyclisation de polyènes linéaires [4], à la cocyclisation de molécules conjuguées diverses [6], et a été employé pour étudier les transformations de benzènes, substitués ou non [7].

Nous voulons montrer ici que l'on doit préciser dans cette méthode la coordonnée de réaction et que la prévision des réactivités en dépend. Pour cela nous étudions en détail la réaction de passage du *cis* butadiène au cyclobutène.

Dans la section *A*, on expose et discute le raisonnement de Longuet-Higgins et Abrahamson tout en introduisant des notations utilisées par la suite. Dans la section *B* on démontre l'effet des conformations géométriques sur les diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires (M.O.), à partir d'une simplification de la méthode Hückel généralisée [8]. Dans la section *C*, on renonce à cette simplification pour déterminer numériquement les coordonnées de réaction, puis on discute les diagrammes de corrélation et les surfaces de réaction qui en résultent. Cela permet de comparer le rôle des divers facteurs de la réactivité du système étudié.

### A. Exposé du phénomène et discussion du raisonnement de Longuet-Higgins et Abrahamson

Dans la réaction considérée, il y a rotation des plans (1 AB) et (4 CD). Ces plans sont confondus avec le plan (1234 EF) dans le butadiène (l'interaction 1-4 est alors une interaction  $\pi$ ) et ils lui sont perpendiculaires dans le cyclobutène (l'interaction 1-4 est alors une liaison  $\sigma$ ). Ces rotations sont mesurées par les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$ .

Pour simplifier le problème on admet ici que les chemins de réaction possibles conservent à la figure formée par (1234 EF) la symétrie  $D_{2h}$  des produits de réaction, et que les bissectrices de (1 A, 1 B) et (4 C, 4 D) restent dans le plan (1234 EF).

Si ces bissectrices sont dans le prolongement de (21) ou (34) ou s'en écartent d'angles  $t$  de valeur absolue égale, on voit que l'égalité  $|\theta_1| = |\theta_2|$  permet de con-

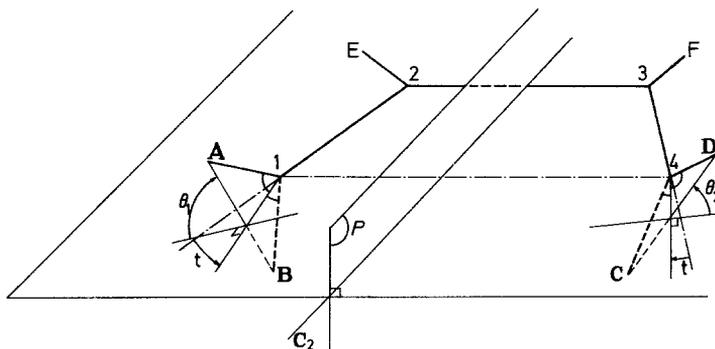


Fig. 1. Angles utiles et éléments de symétrie possibles du système *cis*-butadiène dans les conformations étudiées

server à la molécule (A, B, C, D, E, F étant des hydrogènes) un plan de symétrie ( $\theta_1 = -\theta_2$ , mode disrotatoire) ou un axe de symétrie ( $\theta_1 = +\theta_2$  mode corotatoire).

Définissons  $\theta_1^n = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$  et  $\theta_2^n = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$ . Ces coordonnées « normales »  $\theta^n$  permettent de décrire commodément l'avancement de la réaction d'ouverture ou de fermeture du cycle. Par exemple, lorsque  $\theta_1^n$  varie de 0 à  $\pm \pi/2$ ,  $\theta_2^n$  restant nul, le système évolue en mode corotatoire (noté *CO*) symétrique du cisbutadiène au cyclobutène. Si par contre  $\theta_1^n = 0$  et  $\theta_2^n$  varie de 0 à  $\pi/2$ , la molécule évolue en mode disrotatoire (noté *DIS*) symétrique du cis butadiène au cyclobutène. Dans ce qui suit, on considère donc comme coordonnée principale  $\theta^n$  la coordonnée  $\theta_1^n$  en *CO* et  $\theta_2^n$  en *DIS*.

Compte tenu des éléments de symétrie conservés dans ces évolutions on peut établir un diagramme corrélant les M.O. de ces 2 molécules, selon le mode *CO* ou *DIS*. En effet, si on se contente d'étudier les M.O. qui subissent l'effet le plus important, on constate que les 4 M.O.  $\pi$  du cis butadiène se transforment en 2 M.O.  $\pi$  ethyléniques (liaison 23) et 2 M.O.  $\sigma$  (liaison 14) dans le cyclobutène. Un ordre raisonnable de classement dans la géométrie du cyclobutène est énergie  $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$ . On admet de plus que les deux M.O. symétriques (*S*) ou antisymétriques (*A*) par rapport à l'élément de symétrie conservé ne se croisent pas entre elles. On constate alors qu'à chaque mode (*CO* ou *DIS*) correspond un diagramme qui corrèle les M.O. du cis butadiène à celles du cyclobutène [5]:

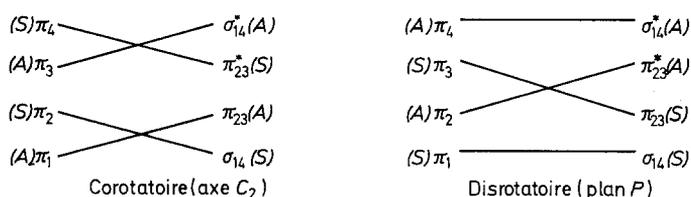


Fig. 2. Les diagrammes de corrélation des M.O. d'après [5]

La différence entre les diagrammes<sup>1</sup> *CO* et *DIS* est due à ce qu'une M.O. de caractère  $\pi$  symétrique (*S*) par rapport au plan *P* est antisymétrique (*A*) par rapport à l'axe  $C_2$  et inversement.

Ces diagrammes de corrélation entre M.O. entraînent la possibilité de relier les états de la molécule pour  $\theta^n = 0$  à ceux pour  $\theta^n = \pi/2$ , chaque état étant défini par les nombres d'occupation de ses M.O. On obtient les diagrammes suivants [5]:

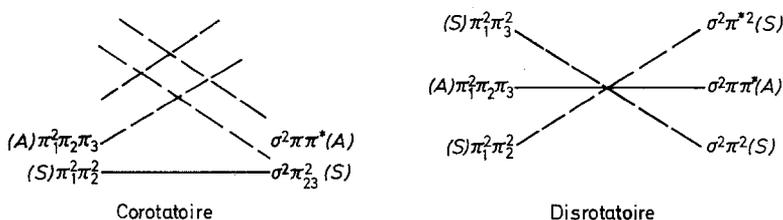


Fig. 3. Les diagrammes de corrélation des états d'après [5]

<sup>1</sup> Dans tous les diagrammes de ce travail le  $\theta^n$  concerné varie de 0 à  $\pi/2$  de gauche à droite.

On voit que en *CO* l'état fondamental à  $\theta_1^n = 0$  est encore l'état fondamental à  $\theta_1^n = \pi/2$ .

Par contre l'état excité le plus bas à  $\theta_1^n = 0$  devient un état excité plus élevé à  $\theta_1^n = \pi/2$ . La réaction en *CO* ne pourrait donc se faire qu'en état fondamental.

En *DIS* l'état fondamental à  $\theta_2^n = 0$  est un état excité à  $\theta_2^n = \pi/2$ . Par contre le plus bas état excité à  $\theta^n = 0$  le reste à  $\theta_2^n = \pi/2$ . La réaction en *DIS* ne pourrait donc se faire que dans le plus bas état excité.

Ces résultats sont en accord avec l'expérience. Cependant on ne peut accepter complètement un tel mode de raisonnement.

a) Les diagrammes de corrélation des M.O. sont incertains:

1. Il faut d'abord remarquer que les diagrammes de corrélation ci-dessus doivent représenter l'évolution le long d'une coordonnée de réaction qui ne consiste pas seulement en la variation d'un  $\theta^n$  mais aussi de distances interatomiques. Les liaisons les plus affectées sont les liaisons 14, 12, 23. Le tableau 1 rassemble les données expérimentales [1] concernant ces distances. Un état excité éventuel du cyclobutène pourrait avoir des distances interatomiques proches de celles du *cis* butadiène et cela bouleverserait l'ordre de ses M.O. Comme on le verra dans la section *B*, ce nouveau classement modifie le diagramme de corrélation uniquement en mode *CO*.

Tableau 1

Distances	12	23	14	C <sub>1</sub> H	C <sub>2</sub> H
<i>cis</i> butadiène	1,34	1,48	~2,85	1,08	1,08
cyclobutène	1,54	1,33	1,54	1,09	1,07

2. Il n'y a pas de raison de supposer que la règle de non croisement, qui ne s'applique d'ailleurs pas aux états des molécules polyatomiques [9], s'applique à leurs M.O. Nous observons dans la section *C* de tels croisements entre M.O. de même symétrie.

b) La relation entre diagrammes de corrélation des états et réactivité est incertaine:

1. Si on admet les diagrammes de corrélation entre M.O., il peut leur correspondre des diagrammes de corrélation entre états comportant des barrières de potentiel élevées, soit en fondamental *CO*, soit en excité *DIS*, comme le montrent les diagrammes de la Fig. 4. L'expérience suggère d'ailleurs l'existence de barrières de potentiel de plus de 1 eV [10].

Dans un tel cas, la comparaison des réactivités des états fondamental ou excité en mode *CO* et *DIS* dépendra des hauteurs relatives des barrières de potentiel, et aussi des facilités relatives de passage d'un état électronique à l'autre<sup>2</sup>.

2. La molécule pourrait préférer suivre un chemin de réaction dissymétrique. Si par exemple elle suivait le chemin complètement dissymétrique ( $\theta_1^n = \pm \theta_2^n$ ), lorsque l'on aurait  $|\theta_1^n| = |\theta_2^n| = 90^\circ$ , les chemins de réaction conduisant aux produits issus de *CO* ou *DIS* seraient identiques. Comme la réaction semble toujours préférer un mode déterminé, on peut écarter cette possibilité. On retrouve cependant ainsi l'intérêt [11] qu'il y a à mieux connaître les surfaces de potentiel caractéristiques de la réaction.

<sup>2</sup> Car elles pourraient « compenser » une barrière de potentiel élevée.

On a tenté dans la section C l'étude de ces surfaces pour la réaction considérée.

Cependant des calculs à priori étant très lourds pour de telles molécules, et d'analyse difficile, nous avons basé notre discussion sur la méthode semi empirique de calcul des systèmes  $\sigma$  la plus employée: méthode «Extended Hückel» [8], notée E.H. Nos résultats numériques dépendent de cette approximation, mais nos conclusions qualitatives les plus intéressantes pourraient être conservées dans une approximation plus élaborée<sup>3</sup>. La section B de notre discussion ne dépend d'ailleurs pas de la constante  $K$  de cette approximation.

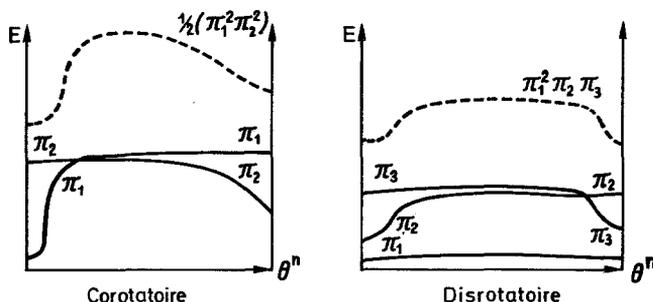


Fig. 4. Barrière de potentiel pour l'état dont l'énergie (en traits discontinus) est la somme des énergies des M.O. (traits continus)

## B. Diagrammes de corrélation des M.O.

Dans cette deuxième partie on ajoute quelques approximations simplificatrices à celles de la méthode E.H. pour pouvoir faire des calculs explicites. Ces calculs permettent une interprétation claire des résultats numériques de la section C.

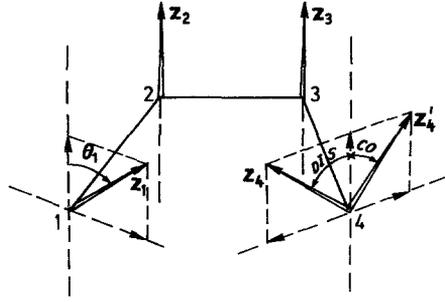
L'approximation faite consiste à ne considérer explicitement que les 4 orbitales atomiques (A.O.) qui seraient de type  $\pi$  dans les géométries  $\theta_1^n = \theta_2^n = 0$  et à représenter l'évolution du système par celle des 4 M.O. correspondantes lors d'une rotation des 2 A.O.  $z_1$  et  $z_4$  autour des liaisons 1-2 et 3-4, avec variation des distances interatomiques des 4 carbones. A ces 4 A.O. on applique les approximations E.H. ordinaires [8].

On ne considère que l'évolution le long des chemins de réaction symétriques ( $\theta_2^n = 0$  en CO,  $\theta_1^n = 0$  en DIS) afin de profiter de la simplification par symétrie des équations séculaires, mais une partie du comportement dans une évolution dissymétrique peut en être déduite, en particulier notre résultat que seuls les diagrammes de corrélation CO dépendent des distances interatomiques. Dans l'approximation définie ci-dessus, les modifications de conformation provoquent la variation des recouvrements entre A.O. et donc une modification des coefficients et des énergies des M.O.

### Effet de la symétrie sur les recouvrements entre A.O.

Si on exprime les A.O.  $z_1$  et  $z_4$  des carbones 1 et 4 (voir Fig. 5) en combinaisons linéaires équivalents de leurs homologues dirigées l'une perpendiculairement au plan (1234) et l'autre contenue dans ce plan, seule la composante verticale contribue au recouvrement avec  $z_2$  et  $z_3$ : on a donc toujours  $S_{13} = S_{24}$  et  $S_{12} = S_{34}$ .

<sup>3</sup> On pourra voir [12] pour une tentative de justification de cette méthode.

Fig. 5. Les interactions entre A.O. de type  $2p_z$ 

### Solution des équations séculaires

On aura;  $p$  et  $q$  étant des indices d'A.O.,  $i$  et  $j$  des indices de M.O.

$$\sum_{p=1}^4 (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{pi} = 0 \quad \text{pour tout } i \text{ de } 1 \text{ à } 4 \quad (1)$$

et 
$$\sum_{p,q=1}^4 C_{pi} C_{qj} S_{pq} = \delta_{ij} \quad \text{pour tous } i \text{ et } j.$$

Le mode d'évolution étant symétrique:

$$C_1 = \pm C_4 \quad C_2 = \mp C_3 \quad \text{pour toute M.O.} \quad (2)$$

Nous appellerons  $S$  et  $A$  les types d'orbitales moléculaires correspondant respectivement aux égalités (2) avec le signe supérieur ou inférieur. Dans ce qui suit on traite simultanément les deux systèmes d'équations correspondants.

Ces relations (2) permettent de considérer  $C_1$  et  $C_2$  comme les seules inconnues.

La condition de normalisation s'écrit maintenant:

$$1 = 2C_{1i}^2(1 \pm S_{14}) + 2C_{2i}^2(1 \pm S_{23}) + 4C_{1i}C_{2i}(S_{12} \pm S_{13}). \quad (3)$$

Dans ce qui suit on allège les notations en supprimant l'indice  $i$ . Exploitions maintenant les conséquences des approximations E.H.

On a  $H_{pq} = \frac{1}{2}KS_{pq}(H_{pp} + H_{qq})$  avec  $H_{pp} = H_{qq} = H$ . Si on pose  $R = \frac{KH - \varepsilon}{H - \varepsilon}$

et donc  $\varepsilon = H \left( 1 + \frac{K-1}{1-R} \right)$  on voit que les équations séculaires s'écrivent plus simplement:

$$\begin{aligned} C_1(1 \pm RS_{14}) + C_2R(S_{12} \pm S_{13}) &= 0 \\ C_1R(S_{12} \pm S_{13}) + C_2(1 \pm RS_{23}) &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Pour que ce système ait une solution autre que  $C_1 = C_2 = 0$ , il faut que  $R$  soit racine de l'équation séculaire issue de (4). Ces racines réelles  $R^+$  et  $R^-$  ont les expressions:

$$\begin{aligned} R^+ &= \frac{\mp(S_{14} + S_{23}) + \sqrt{(S_{23} - S_{14})^2 + 4(S_{12} \pm S_{13})^2}}{2[S_{14}S_{23} - (S_{12} \pm S_{13})^2]} \\ R^- &= \frac{\mp(S_{14} + S_{23}) - \sqrt{(S_{23} - S_{14})^2 + 4(S_{12} \pm S_{13})^2}}{2[S_{14}S_{23} - (S_{12} \pm S_{13})^2]}. \end{aligned} \quad (5)$$

Le changement d'inconnue  $\varepsilon \rightarrow R$  permet donc une simplification des équations séculaires et montre comment les énergies  $\varepsilon$  dépendent de la valeur des recouvrements. Dans les égalités (5), le signe supérieur correspond à une solution de type *S*, le signe inférieur à une solution de type *A*. On a donc 4 solutions:  $R_S^+$ ,  $R_A^+$ ,  $R_S^-$ ,  $R_A^-$ .

On remarque que la quantité  $H(K-1)/(1-R)$  est le pouvoir liant ou antiliant de la M.O. Une orbitale liante ayant  $\varepsilon < H$  aura  $R < +1$ , pour  $K > 1$ <sup>4</sup>.

A la discontinuité  $R = +\infty \rightarrow R = -\infty$  correspond le passage de  $\varepsilon < H$  à  $\varepsilon > H$ , c'est à dire d'une M.O. liante à une M.O. antiliante.

On peut récrire les solutions (5):

$$R^+ = \frac{N^+}{D} = \frac{\mp (S_{14} + S_{23}) + \sqrt{(S_{14} + S_{23})^2 - 2D}}{D}$$

et

$$R^- = \frac{N^-}{D} = \frac{\mp (S_{14} + S_{23}) - \sqrt{(S_{14} + S_{23})^2 - 2D}}{D}.$$

avec  $D = 2[S_{14}S_{23} - (S_{12} \pm S_{13})^2]$ .

On voit que si  $D \rightarrow 0$ ,  $N_S^+$  ou  $N_A^- \rightarrow 0$  mais que simultanément  $N_A^+ > 0$  ou  $N_S^- < 0$ .

Les solutions  $R_S^+$  et  $R_A^-$  ne passent donc pas par la valeur  $R = \infty$  (un développement limité autour de  $D = 0$  montre que pour  $D \rightarrow 0$ ,  $R_S^+ \rightarrow -\frac{1}{S_{23} + S_{14}}$  et que

$R_A^- \rightarrow \frac{1}{S_{23} + S_{14}}$ ) pour  $D \rightarrow 0$ , lorsque  $\theta^n \rightarrow \theta^0$ , valeur de  $\theta^n$  annulant  $D$ .

Par contre les solutions  $R_A^+$  et  $R_S^-$  deviennent  $\infty$  pour  $D \rightarrow 0$ . On constate aisément que cela correspond pour les M.O. correspondants au passage de caractère liant à antiliant ou inversement, sans aucune discontinuité à la valeur  $\theta^n = \theta_A^0$  ou  $\theta^n = \theta_S^0$  pour laquelle  $D_A$  ou  $D_S = 0$ .

#### *Etude des conditions d'annulation de D, et du nombre de franchissements de la ligne $\varepsilon = H$*

Lorsque  $\theta^n$  croit de 0 à 90°,  $S_{14}S_{23}$  croit en général en mode *DIS*, mais devient négatif en mode *CO*.

Si l'on a, pour  $\theta^n = 0^\circ$ ,  $(S_{12} - S_{13})^2 > S_{14}S_{23}$ , et donc  $(S_{12} + S_{13})^2 > S_{14}S_{23}$  il y aura renversement de ces inégalités avant  $\theta^n = 90^\circ$  en mode *DIS*, car alors  $S_{12} = S_{13} = 0$ . En général, aucun changement n'aura lieu en mode *CO*.

A  $\theta^n = 0^\circ$ , la première inégalité est réalisée dans toutes les géométries raisonnables, car on a alors  $S_{12} > S_{23} \gg S_{13} > S_{14}$ . A fortiori, la 2ème inégalité est réalisée.

Il y a donc toujours en mode *DIS* annulation de  $D$  et changement de caractère des M.O.  $R_A^+$  et  $R_S^-$ . Par contre en mode *CO* les M.O. initialement liantes ou antiliantes conservent ce caractère lorsque  $\theta^n$  varie de 0 à 90°.

En mode *DIS*, comme  $N_A^+ > 0$  et  $N_S^- < 0$ , on peut conclure de l'étude de  $\frac{d\varepsilon(\theta^n)}{d(\theta^n)}$  que:

$$\left. \begin{array}{l} R_A^+ \text{ est liante à } \theta^n < \theta_A^0 \text{ puis antiliante à } \theta^n > \theta_A^0 \\ R_S^- \text{ est antiliante à } \theta^n < \theta_S^0 \text{ puis liante au delà } \end{array} \right\} \text{ DIS.}$$

<sup>4</sup> Le plus souvent  $K = 1,75$ .

On remarque aussi que  $\theta_A^0 < \theta_S^0$ , tous autres paramètres géométriques égaux.

Par contre les solutions  $R_S^+$  et  $R_A^-$  conservent leur caractère respectivement liant et antiliant tout au long de l'évolution du système.

Les considérations ci-dessus doivent être complétées de l'étude des cas limites  $\theta^n = 0$  et  $\theta^n = 90^\circ$  pour que l'on puisse établir les diagrammes de corrélation cherchés.

#### Considération de la géométrie $\theta^n = 0$ (cis butadiène)

Si on numérote par énergie croissante les M.O. de type  $\pi$  du cis butadiène, qui correspondent à  $\theta = 0$ , on sait que  $\pi_1$  et  $\pi_3$  sont de type S,  $\pi_2$  et  $\pi_4$  de type A, dans tout le domaine raisonnable de distances interatomiques<sup>5</sup>. De plus  $\pi_1$  et  $\pi_2$  sont liantes,  $\pi_3$  et  $\pi_4$  anti-liantes.

La discussion ci-dessus montrant qu'en mode DIS  $R_A^+$  est liante à  $\theta^n < \theta_A^0$  et possède le caractère A par définition, elle correspond donc à  $\pi_2$ . On verra de même que  $R_S^+$  correspond à  $\pi_1$ ,  $R_S^-$  à  $\pi_3$  et  $R_A^-$  à  $\pi_4$ .

Comme les racines R tendent vers les mêmes valeurs en CO ou DIS pour  $\theta^n \rightarrow 0$ , cette correspondance est valable aussi pour le mode CO.

#### Considération de la géométrie $\theta^n = 90^\circ$ (cyclobutène)

On a alors  $S_{12} = S_{13} = 0$ ,  $S_{14}S_{23} > 0$  en DIS et  $S_{14}S_{23} < 0$  en CO.

a) Mode CO :  $S_{14} < 0$ .

Dans ce cas les formules (5) deviennent

$$R_S^+ = -\frac{1}{S_{23}}, \quad R_A^+ = \frac{1}{S_{14}}, \quad R_S^- = -\frac{1}{S_{14}}, \quad R_A^- = \frac{1}{S_{23}}.$$

L'étude des rapports  $C_1/C_2$  tirés des relations de normalisation (3) montre que ces M.O. ont respectivement les caractères  $\pi, \sigma, \sigma^*, \pi^*$  (les \* désignent les M.O. antiliants).

Mais le classement de ces orbitales dépend de la géométrie. En effet

$$\begin{aligned} \text{Si } |S_{14}| < S_{23}, & \quad \varepsilon(R_S^+) < \varepsilon(R_A^+) < \varepsilon(R_S^-) < \varepsilon(R_A^-) \\ \text{Si } |S_{14}| > S_{23}, & \quad \varepsilon(R_A^+) < \varepsilon(R_S^+) < \varepsilon(R_A^-) < \varepsilon(R_S^-). \end{aligned}$$

De ce classement dépendent les croisements des M.O.  $R_S^+$  et  $R_A^+$  d'une part,  $R_S^-$  et  $R_A^-$  d'autre part. Les diagrammes de corrélation en mode CO dépendent donc de la géométrie à  $\theta^n = 90^\circ$ .

b) Mode DIS :  $S_{14} > 0$ .

Les formules (5) donnent des valeurs qui dépendent de la géométrie à  $\theta^n = 90^\circ$ .

$$\text{Si } S_{14} < S_{23} \text{ on aura } R_S^+ = -\frac{1}{S_{23}}, R_A^+ = \frac{1}{S_{14}}, R_S^- = -\frac{1}{S_{14}}, R_A^- = \frac{1}{S_{23}},$$

comme en mode CO.

Mais si  $S_{14} > S_{23}$ , alors  $\sqrt{(S_{23} - S_{14})^2} = S_{14} - S_{23}$ , et donc :

$$R_S^+ = -\frac{1}{S_{14}}, \quad R_A^+ = \frac{1}{S_{23}}, \quad R_S^- = -\frac{1}{S_{23}}, \quad R_A^- = \frac{1}{S_{14}}.$$

<sup>5</sup> Dans tous les cas où énergie et nombre de noeuds d'une M.O. croissent simultanément.

Aux quantités  $-\frac{1}{S_{14}}$ ,  $-\frac{1}{S_{23}}$ ,  $\frac{1}{S_{23}}$ ,  $\frac{1}{S_{14}}$  correspondent respectivement des M.O. de type  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ . Lorsque l'on passe du cas  $|S_{14}| < S_{23}$  au cas  $|S_{14}| > S_{23}$ , les M.O.  $\sigma$  et  $\pi$  d'une part,  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  d'autre part, échangent leurs positions respectives. Mais en même temps ce qui était la M.O.  $R_S^+$  est maintenant la M.O.  $R_S^-$ , ce qui était la M.O.  $R_A^+$  devient la M.O.  $R_A^-$  et inversement.

Le diagramme de corrélation en *DIS* ne dépend donc pas des distances interatomiques.

### Les deux couples de diagrammes de corrélation

On connaît donc maintenant les caractéristiques principales des diagrammes de corrélation recherchés (on ne considère ici que les diagrammes à nombre minimal d'annulations de *D*), dans chacun des deux cas géométriques:

- Si  $|S_{14}| < S_{23}$  à  $\theta^n = 90^\circ$ : couple de type I.
- Si  $|S_{14}| > S_{23}$  à  $\theta^n = 90^\circ$  couple de type II.

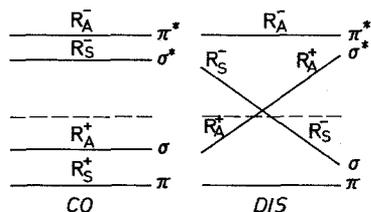


Fig. 6. Les diagrammes de corrélation de type I

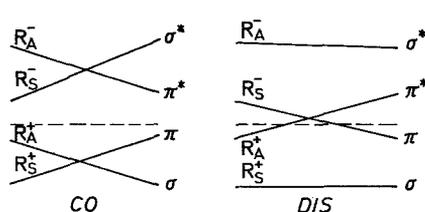


Fig 7. Les diagrammes de corrélation de type II

Le couple de diagrammes de corrélation de type II est celui prévu dans [5]. Par contre le type I est nouveau. Si ce type de diagramme correspond à la réalité, les raisonnements de la section A ne permettent plus de décider que *CO* est moins favorisé que *DIS* pour la réaction en état excité.

L'approximation simplifiée faite ici a permis de mieux comprendre comment les diagrammes de corrélation dépendent de la géométrie et donc de l'état électronique considéré. Cependant des calculs explicites sont nécessaires pour déterminer dans chaque état la géométrie à l'équilibre, puis les diagrammes de corrélation correspondants, et enfin pour déterminer l'allure d'une surface de réaction.

### C. Détermination numérique des surfaces de réaction

Les calculs ont été effectués en E.H. avec valeurs standard des paramètres [8]. Bien que cette méthode donne d'assez grands écarts aux valeurs expérimentales, les résultats numériques vérifiables (en particulier les valeurs énergétiques) sont qualitativement acceptables.

Puisque la géométrie des états considérés, et en particulier celle de l'état excité du cyclobutène détermine le type de diagramme de corrélation, leur calcul est nécessaire. On a déterminé les paramètres géométriques les plus importants à  $\theta^n = 0$  (cis butadiène) et  $\theta^n = 90^\circ$  (cyclobutène) dans l'état fondamental et le plus

Tableau 2

	$R_{12}$	$R_{14}$	$R_{23}$	$t^a$ (rad)	Energie (eV)	Etat excité F.C. (eV)
cis butadiène fondamental	1,35	3,15	1,80	0	-386,475	3,85 (exp: 5,72)
cis butadiène plus bas excité	1,60	3,15	1,70	0	-383,874	
cyclobutène fondamental	1,85	2,00	1,37	+0,5	-385,635	4,80 (exp: 7,6)
cyclobutène plus bas excité	1,85	3,25	1,30	0	-383,960	

Différence d'énergie du cis butadiène au cyclobutane: 0,84 eV (exp: 0,4 eV)

<sup>a</sup> Le rôle de cette coordonnée est peu important.

bas état excité. Les valeurs de ces paramètres (voir Fig. 1 pour leur signification) ainsi que les énergies E.H. sont données dans le Tableau 2. (Comparer au Tableau 1.)

La recherche du plus bas état excité du cyclobutène conduit à un état ayant une distance interatomique (1-4) proche de celle du butadiène et très différente de celle de son état fondamental. On prévoit donc des diagrammes de type I pour la réaction en état excité ( $|S_{14}| < S_{23}$ )<sup>6</sup>.

Cependant comme on s'intéresse aussi dans ce qui suit aux éventuelles barrières de potentiel, qui permettraient de choisir en état excité entre une réaction en *CO* ou *DIS*, il nous faut calculer les variations d'énergie des M.O. lorsque  $\theta^n$  varie de 0 à 90°. Pour ne pas avoir à minimiser les paramètres géométriques choisis à chaque valeur de  $\theta^n$ , on a décrit par une parabole passant par les valeurs de ces paramètres à 0°, 45° et 90° leur variation à tout  $\theta^n$  intermédiaire.

Cette relation entre le paramètre principal  $\theta$  et les paramètres géométriques définit une coordonnée de réaction correspondant à un chemin énergétique un peu plus élevé que la coordonnée idéale<sup>7</sup>.

Pour rendre compte des diagrammes de corrélation effectivement obtenus, une légère correction aux conclusions de la section *B* s'est montré nécessaire. En effet pour la géométrie de l'état fondamental du cyclobutène,  $|S_{14}| \# S_{23}$ , et il faut alors tenir compte de facteurs négligés dans la section *B*:

a)  $\pi$  et  $\pi^*$  pouvant se combiner avec des combinaisons antisymétriques des  $1sH$  et des  $2pX$  à  $\theta^n \neq 90^\circ$ , leur énergie réelle est plus basse que celle des solutions *R*.

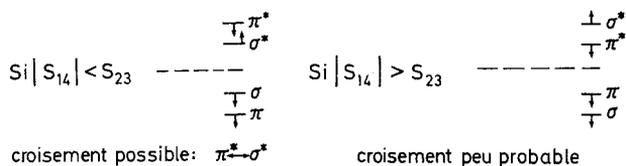
b) Les M.O.  $\sigma$  et  $\sigma^*$  étant dirigées presque le long de la liaison 1-4, le recouvrement des hybrides correspondants est plus fort que celui des  $2p_z$ :

$$\sigma_{\text{réel}} < \sigma_R \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{réel}}^* > \sigma_R^* .$$

On a donc les effets expliqués dans la Fig. 8. Ceci permet d'interpréter les diagrammes réels obtenus dans les évolutions vers le cyclobutène fondamental comme une variante de ceux de type I ( $|S_{14}| < S_{23}$ ).

<sup>6</sup> Si le résultat de calcul était que le plus bas état excité est  $\sigma^2\pi\pi^*$  au lieu de  $\pi^2\sigma\sigma^*$ , on aurait la conclusion de la référence [5].

<sup>7</sup> Ces calculs imposent la détermination des géométries des états biexcités  $\pi_1^2\pi_3^2$  ( $\theta^n = 0$ ) et  $\pi_1^2\pi_2^2$  ( $\theta^n = 90^\circ$ ), qui ne sont pas donnés dans tableau II, ainsi que des états à  $\theta^n = 45^\circ$ .

Fig. 8. Les possibilités de croisements supplémentaires vers  $\theta^n = 90^\circ$ 

Ces diagrammes réels sont donnés dans la Fig. 9

Les croisements supplémentaires de la Fig. 9 se produisent à  $\theta^n \neq 85^\circ$ .

En état excité (configuration  $\pi_1^2 \pi_2 \pi_3$ ) on trouve les diagrammes normaux de type I:

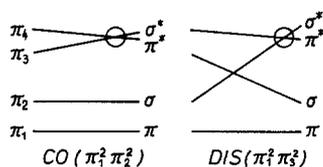


Fig. 9

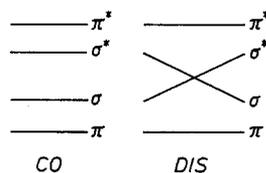


Fig. 10

Fig. 9. Les diagrammes « anormaux » correspondant à la configuration électronique de l'état fondamental à  $\theta^n > 60^\circ$

Fig. 10. Diagrammes normaux de type I correspondant à la configuration électronique  $\pi_1^2 \pi_2 \pi_3$  de l'état excité

Il résulte donc des calculs en E.H. que l'état fondamental doit réagir en *CO*, et qu'en état excité, le mode *CO* ne paraît pas défavorisé par rapport au mode *DIS* du point de vue énergétique. La cause de la préférence pour le mode *DIS* en excité serait donc le croisement des M.O.  $\pi_2$  et  $\pi_3$ , qui faciliterait la désexcitation et la transformation en l'état final.

Cette discussion de la réactivité par les diagrammes de corrélation des M.O. reste sujette à certaines des critiques que nous faisons plus haut. Bien que les valeurs numériques des effets énergétiques seront très dépendants de l'approximation employée, il paraît donc intéressant de calculer les énergies des états, puis la surface de réaction qui résultent de ces calculs.

Pour cela et en tenant compte des considérations ci-dessus, on a calculé les variations d'énergie de la molécule dans les évolutions totalement symétrique ou antisymétrique, pour  $\theta$  variant de  $10^\circ$  en  $10^\circ$  de  $0$  à  $90^\circ$ . Voir Figs. 11, 12, 13, 14.

Dans les Figs. 11, 12, 13, 14 les points appartenant aux divers courbes sont marqués de façon identique (par x ou 0) pour un état fondamental et l'état excité de même géométrie, de façon à montrer l'apport d'énergie vibrationnelle dû à une transition de Franck et Condon. Les lignes continues correspondent aux états d'énergie vibrationnelle nulle.

a) Mode *CO* symétrique: Fig. 11.

On constate l'existence en état fondamental d'une barrière de potentiel de plus de 1 eV, (exp : 1,5 eV). On remarque aussi qu'en état excité la variation d'énergie lors du passage du cisbutadiène au cyclobutène est très faible, et que l'état excité

F.C. est un niveau vibrationnel très excité de l'état excité dans sa géométrie d'équilibre.

b) Mode *DIS* symétrique : Fig. 12.

La courbe de plus basse énergie comporte une barrière de potentiel comparable à celle de la Fig. 11 mais les processus d'évolution sont plus complexes car trois états sont en cause. On remarquera en particulier que lorsque  $\theta^n$  passe le point d'intersection des 2 courbes constituant l'état fondamental, la molécule modifie

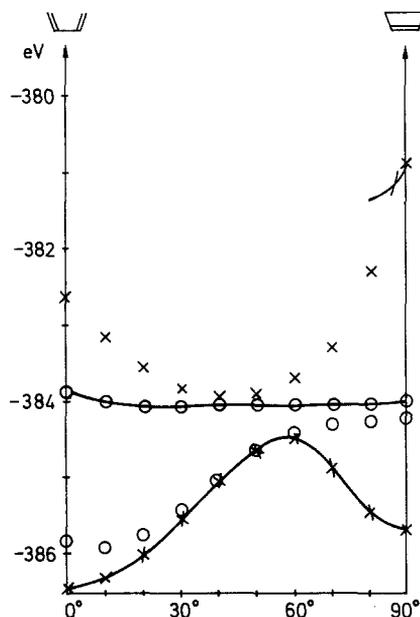


Fig. 11

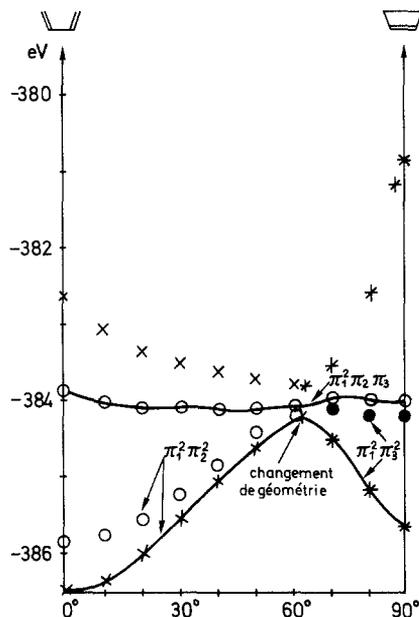


Fig. 12

Fig. 11. Courbes de potentiel selon le mode corotatoire

Fig. 12. Courbes de potentiel selon le mode disrotatoire

sa géométrie. Nos calculs donnent pour  $\theta^n$  croissant :

$$\Delta R_{12} = 0,224, \quad \Delta R_{14} = -0,280, \quad \Delta R_{23} = -0,145 \quad (\text{en } \text{Å}).$$

Le plus bas état excité ne subit pas d'effet de ce genre.

c) Evolutions asymétriques : Figs. 13 et 14.

Des considérations simples voisines de celles de la section *B* montrent que dans la géométrie asymétrique  $\theta_1^n = \pm \theta_2^n = 90^\circ$ , il y a quasi dégénérescence de la 2ème et de la 3ème M.O.

L'état fondamental et le plus bas état excité<sup>8</sup> sont donc très voisins en énergie et distances interatomiques dans cette géométrie.

On a déterminé les courbes 13 et 14 comme précédemment, les géométries et énergies pour ces états asymétriques étant données dans le Tableau 3.

<sup>8</sup> Dans la méthode E. H. singulet et triplet ne peuvent être distingués. On se trouve ici dans un cas où le plus bas triplet pourrait être plus bas que le plus bas singulet.

Tableau 3

	$R_{12}$	$R_{34}$	$R_{14}$	$R_{23}$	$\chi$ (rad)	Energie (eV)
Asymétrique fond. et excité	1,50	1,70	3,04	1,60	1,15	-384,15 excitation 0,10

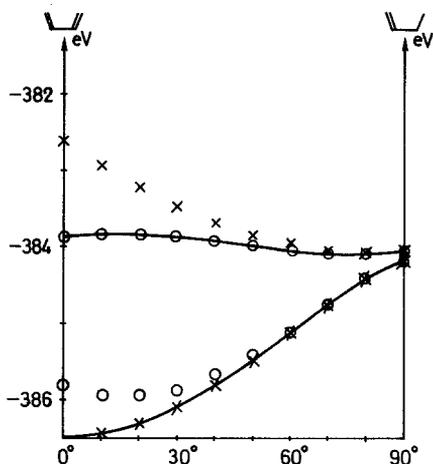


Fig. 13

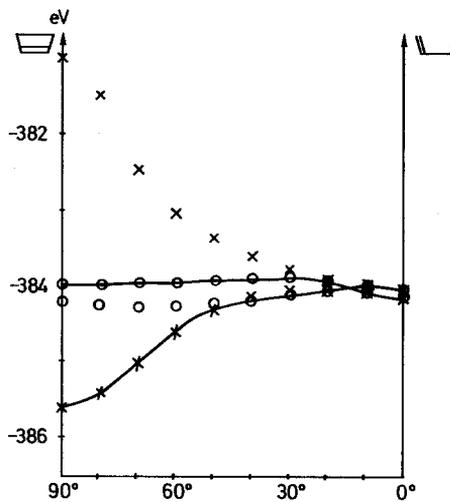


Fig. 14

Fig. 13. Courbes de potentiel selon l'évolution asymétrique ( $0^\circ-0^\circ$ )  $\rightarrow$  ( $0^\circ-90^\circ$ )Fig. 14. Courbes de potentiel selon l'évolution asymétrique ( $90^\circ-90^\circ$ )  $\rightarrow$  ( $90^\circ-0^\circ$ )

Dans les Figs. 13 ou 14 l'évolution de l'état symétrique à l'état complètement asymétrique (de la gauche vers la droite) est très régulière, que l'état symétrique soit le cis butadiène ou le cyclobutène.

On remarque que l'état asymétrique excité a une énergie proche de celle des états excités du cis butadiène et du cyclobutène et donc la surface correspondant à une évolution quelconque dans l'état excité semble très plate.

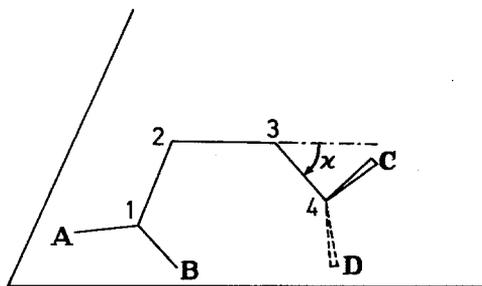


Fig. 15. L'état asymétrique, défini par la figure plane (AB1234). CD est perpendiculaire à ce plan

d) La surface de réaction Fig. 16.

Dans cette figure, on a assemblé les Figs. 11, 12, 13, 14 de façon à montrer les positions relatives des surfaces à énergie de vibration nulle correspondant aux états fondamental et excité. Le mode de représentation employé entraîne une symétrie de la Fig. 16 par rapport à son axe central (état asymétrique). Cependant, cette symétrie serait altérée, si les hydrogènes des  $-CH_2$  étaient remplacés par des

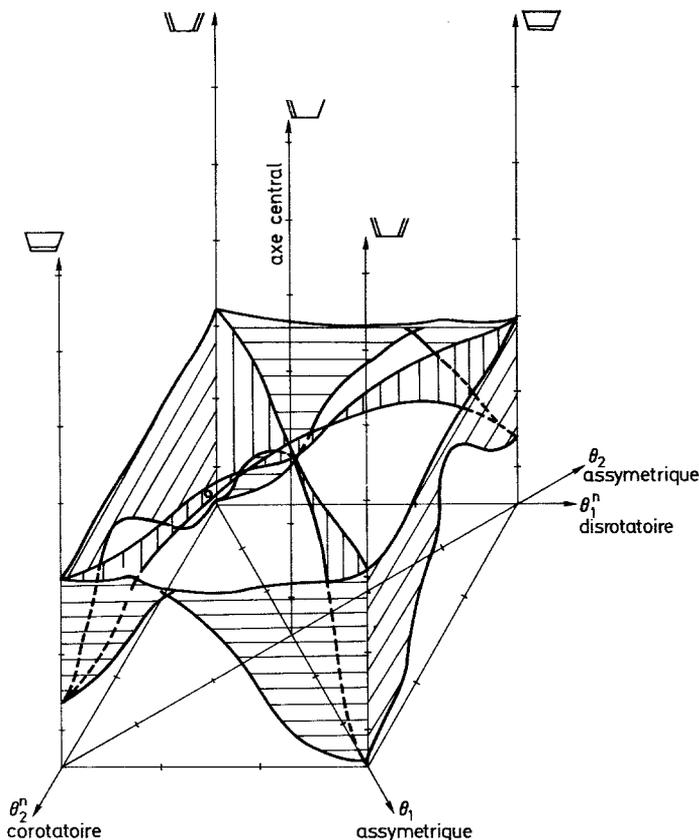


Fig. 16. Surface de réaction selon les deux degrés de liberté  $\theta_1^n$  et  $\theta_2^n$ . Toutes les surfaces hachurées sont dans des plans verticaux. La portion de ces surfaces verticale qui est cachée pour l'observateur n'est pas hachurée

substituants permettant de distinguer les produits de réaction *CO* des produits *DIS*.

Si maintenant on admet que les sections de cette surface par des plans verticaux autres que celles calculées s'en déduisent par interpolation parabolique, on arrive aux conclusions suivantes:

a) En état fondamental.

La molécule se trouve piégée dans les géométries du *cis* butadiène et du cyclobutène. Cette conclusion n'exclue nullement la possibilité d'isomérisation *cis trans* puisque nous n'avons pas introduit la rotation autour de 2-3 comme degré de liberté.

Le passage de *cis* butadiène à cyclobutène ou inversement est plus aisé en *CO* qu'en *DIS* à cause des changements d'états nécessaires en *DIS* mais non à cause des barrières de potentiel, très voisines.

b) En état excité.

Si la molécule passe par l'état asymétrique elle peut alors atteindre aussi bien le produit *CO* que le produit *DIS*.

Si la molécule emprunte un chemin de réaction symétrique, les croisements d'états permettent une desexcitation plus facile pour le produit *DIS* que pour le produit *CO*.

### Conclusion

Bien que nos résultats soient sujets à vérification par des méthodes plus élaborées, ils montrent bien la relation intime entre géométrie et réactivité des états électroniques. Ils indiquent aussi que les possibilités de réaction dépendent non seulement de chaque surface de potentiel, mais aussi de la facilité des transitions entre elles.

*Remerciements.* Ce travail a bénéficié de discussions avec O. Chalvet et des conseils de M. le Professeur R. Daudel.

### Références

1. Interatomic distances. (The Chemical Society, London.) Tome I (1958); Supplément (1965).
2. Kan, R. O.: Organic Photochemistry, chap. 2. New York: Mc Graw Hill 1966.
3. Références (1, 2, 3, 4) de la référence [4].
4. Woodward, R. B., et R. Hoffmann: J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).
5. Longuet-Higgins, H. C., et E. W. Abrahamson: J. Amer. chem. Soc. **87**, 2045 (1965).
6. Hoffmann, R., et R. B. Woodward: J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965). — Millié, P.: Bull. Soc. chim. France **1966**, 4031.
7. Haller, I.: J. chem. Physics **47**, 1117 (1967). — Bryce Smith, D., et H. C. Longuet-Higgins: Chem. Comm. **1966**, 593.
8. Hoffmann, R.: J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).
9. Landau, L. D., et E. M. Lifshitz: Quantum Mechanics, p. 265. Oxford: Pergamon Press 1958.
10. Cooper, W., et W. D. Walters: J. Amer. chem. Soc. **80**, 4220 (1958).
11. Zimmerman, H. E.: Communication à l'Ecole d'Eté de Menton (1968).
12. Fukui, K., et H. Fujimoto: Bull. chem. Soc. Japan **40**, 2787 (1967). — Blyholder, G., et C. A. Coulson: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 316 (1968).

Dr. G. Feler  
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée  
23, rue du Maroc  
Paris 19e, France