

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES CYCLOADDITIONS
DE L'HEXACHLOROCYCLOPENTADIENE AVEC LE STYRENE ET L' α -METHYLSTYRENE
CONFIRMATION D'UN ETAT DE TRANSITION PROCHE DE L'ETAT FINAL¹.

Mihalis PAPADOPOULOS et Gérard JENNER (✕)

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG France

The activation volume data in the reaction HCCP-styrene and HCCP- α methylstyrene are consistent only with a transition state structurally similar with the final state. However both bonds are probably non equivalent in the transition state.

Le mécanisme des cycloadditions $\pi_4 + \pi_2$ reste un grand sujet de controverse, parce qu'aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être isolé, de sorte que les conclusions mécanistiques ne peuvent se baser que sur la stéréochimie ou des méthodes de calcul (MNDO, CNDO...) qui, elles-mêmes, suscitent des polémiques².

L'un des arguments en faveur du processus concerté consiste dans la quasi-conservation de la stéréochimie pendant le déroulement de la réaction. A cet égard, une référence plusieurs fois citée ces dernières années²⁻⁴ se rapporte à un travail de Lambert et al⁵ sur la réaction de Diels-Alder entre l'hexachlorocyclopentadiène (HCCP) (diène électrophile) et l' α -méthylstyrène (pourvoyeur d'électrons). L'intérêt de cette réaction réside dans ce que, dans l'état de transition, il pourrait se créer un intermédiaire biradicalaire (ou biradicaloïde) relativement stable du fait que l'un des centres se trouverait être un radical benzylique et tertiaire, l'autre un radical allylique et tertiaire stabilisé par l'atome de chlore.

Lambert montre que la stéréochimie était conservée au cours de la réaction et conclut à un mécanisme "essentiellement concerté". Toutefois l'argument n'est pas univoque, car dans le biradical ci-dessus, la rotation autour de la liaison peut éventuellement être bloquée pour des raisons stériques, ce qui entraîne également une rétention de configuration.

C'est ainsi que nous avons envisagé, pour lever l'ambiguïté ci-dessus, l'étude de l'influence de la pression sur sa cinétique, ainsi que sur celle mettant en jeu le styrène, de façon à pouvoir obtenir des résultats comparatifs. En effet ce type d'étude permet de localiser l'état de transition, moyennant certaines conditions^{4,6}.

Les réactions ont été effectuées dans des conditions⁷ telles que, seule la cycloaddition ait lieu (ni polymérisation dans le cas du styrène, ni réactions radicalaires avec l'HCCP). Le tableau 1 indique les résultats cinétiques ainsi que la distribution des épimères.

Tableau 1
Cycloadditions de l'hexachlorocyclopentadiène (a)

Pression (b) (bars)	Styrène (T = 80,0°C)		α-méthylstyrène (T = 99,8°C)	
	$10^5 k$ (b) (l. m ⁻¹ s ⁻¹)	Endo (%)	$10^7 k$ (b) (l. m ⁻¹ s ⁻¹)	Endo (Ph) (%)
1	4,06	100	4,89	92
240	5,95		6,51	93
340	5,98		7,65	93
440	6,91		8,27	93
540	8,05	100	-	-
700	-		11,32	93
740	10,41		-	-
940	11,51	100	15,16	93,5
1430	-		23,14	94
2310	-		46,6	94

(a) solvant : heptane - décane (cf. Réf. 7)

(b) P (± 5 bars), k (précision chromatographique ≈ 3%)

L'application de la relation d'Evans et Polanyi conduit aux valeurs du volume d'activation ΔV^\ddagger

Tableau 2
Variations de volume (en cm³/mole)

Réaction	HCCP-styrène	HCCP-α-méthylstyrène
ΔV_T^\ddagger (a)	-38,5 (±2)	-40 (±2)
ΔV_{25}^\ddagger (a)	-31,0	-30,1
$\overline{\Delta V}_{25}$ (b)	-30,0 (±0,3)	-31,0 (±0,3)
$\Delta V^\ddagger/\overline{\Delta V}$ (c)	1,03 (±0,06)	0,97 (±0,06)

(a) ΔV_T^\ddagger , ΔV_{25}^\ddagger : volumes d'activation respectivement à la température de réaction et à 25°C

(b) $\overline{\Delta V}_{25}$: variation de volume de la réaction à 25,1°C déterminé par densimétrie (cf. réf. 12)

(c) rapport calculé à 25°C.

Les valeurs de ΔV^\ddagger sont similaires à celles calculées pour les réactions de Diels-Alder à caractère électronique normal⁸ de sorte qu'on pourrait conclure que l'état de transition est voisin de l'état final et qu'il s'agit d'un processus concerté. Il faut cependant examiner ces valeurs de façon plus critique.

Comme toutes les cycloadditions (4+2), les réactions étudiées se trouvent sous contrôle orbitalaire, (ici la stabilisation principale provient de $\Delta E = \text{LUMO (diène)} - \text{HOMO (diénophile)}$), mais deux autres paramètres sont susceptibles d'intervenir.

Le premier et le plus évident est le facteur stérique dont le rôle est parfois minimisé. Or ici, le diène est relativement encombré, de même que les diénophiles substitués par un groupement phényle. En particulier, la gem-substitution présente d'un côté un carbone bien dégagé, de l'autre un centre réactionnel très encombré. Or nous avons montré précédemment⁹ qu'une augmentation de la compression stérique de l'état de transition conduit à rendre la réaction plus sensible à la pression (soit à accentuer l'amplitude de ΔV^\ddagger), sous l'influence d'un terme additionnel ΔV_G^\ddagger (volume d'activation stérique)¹⁰. ΔV_G^\ddagger dépend de la latitude de progression de l'état de transition le long de la coordonnée réactionnelle et ne peut être reflété de façon significative dans l'expression de ΔV^\ddagger que si $\Delta V^\ddagger < \Delta V$. Nous notons que la valeur du rapport $\Delta V^\ddagger/\Delta V$ dans les deux cycloadditions est proche de l'unité et se trouve ainsi en accord avec un processus très vraisemblablement entièrement concerté, malgré la dissymétrie des diénophiles. L'étude présente ne permet toutefois pas de distinguer les modes d'approche des molécules (qui pourraient être différents selon l'encombrement stérique des centres réactionnels), soit de se déterminer en faveur d'un mécanisme concerté synchrone ou d'un mécanisme concerté asynchrone en deux stades.

Le deuxième facteur pouvant influencer la valeur de ΔV^\ddagger a trait aux interactions orbitales dues au groupement phényle. Dans ce cas, il pourrait y avoir, selon une suggestion antérieure¹¹, une légère contraction volumique supplémentaire, conduisant à un surcroît de stabilisation de l'état de transition. Cette contribution apparaîtrait plus particulièrement dans la réaction HCCP-styrène ($\Delta V^\ddagger/\Delta V > 1$). Ces interactions du groupement phényle et surtout le paramètre stérique peuvent être invoqués pour expliquer la formation préférentielle (pour ne pas dire exclusive) du composé endo (phényl). La pression semble d'ailleurs favoriser légèrement l'état de transition présidant à la formation de l'épimère endo, bien que les variations de la distribution des isomères en fonction de la pression restent en-deçà de la limite de précision des mesures.

En conclusion, les valeurs du volume d'activation des deux réactions étudiées nous paraissent difficilement conciliables avec l'hypothèse d'un mécanisme impliquant des espèces biradicaloïdes. Au contraire, elles valident le mécanisme suggéré par Lambert⁵ où il s'agirait d'un processus concerté dans lequel les deux liaisons se forment simultanément aux deux extrémités de l'oléfine, mais se développent à des degrés différents, ceci étant surtout valable dans le cas de la réaction HCCP- α -méthylstyrène.

REFERENCES ET NOTES

- 1) Au sens nucléaire (suivant le profil volumique et non énergétique).
- 2) M.J. DEWAR, S. OLIVELLA et H.S. RZEPA, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 5650 (1978) avec références contenues dans l'article.
- 3) K.N. HOUK, Top. Curr. Chem., **79**, 1 (1979).
- 4) J. SAUER et R. SUSTMANN, Angew. Chem., **92**, 773 (1980).
- 5) J.B. LAMBERT et J.D. ROBERTS, Tetrahedron Lett., 1457 (1965).
J.B. LAMBERT, C.D. Mc. LAUGHLIN et V. MARK, Tetrahedron, **32**, 2075 (1976).
- 6) G. JENNER, Angew. Chem., intern. edit., **14**, 137 (1975).
- 7) Les réactions HCCP + α -méthylstyrène ont été effectuées en présence de lutidine-2,6 servant à la neutralisation de HCl éventuellement produit au cours de la réaction. En présence de styrène, on a ajouté une petite quantité de pyrogallol ($\leq 1\%$) pour inhiber la polymérisation. Les deux séries de réaction ont été faites en milieu décane-heptane (4:1), ce dernier servant d'étalon interne pour le calcul des constantes de vitesse déterminées par CPV (Chromosorb WHMDS 80-100, SE 30, injection et détection : 200°C, programmation de 60 à 200°C). Les adduits ont été séparés par chromatographie préparative sur colonne (silicagel - éther de pétrole) et analysés par les méthodes analytiques et spectrales.
- 8) C. BRUN et G. JENNER, Tetrahedron, **28**, 3113 (1972).
W. LE NOBLE et T. ASANO, Chem. Rev., **78**, 407 (1978) (chapitre relatif aux cycloadditions).
- 9) G. JENNER et M. KELLOU, Tetrahedron, **37**, 1153 (1981).
- 10) $\Delta V_{\sigma}^{\ddagger}$ (volume d'activation stérique), cf. réf. 9 pour la définition de cette quantité. Les valeurs calculées de $\Delta V_{\sigma}^{\ddagger}$ dans les copolymérisations des deux oléfines (styrène, α -méthylstyrène) avec l'anhydride maléique sont respectivement $-3,5 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $-21 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Les valeurs correspondantes pour les réactions étudiées ici sont évidemment tout à fait différentes (beaucoup plus faibles, car $\Delta V_{\sigma}^{\ddagger} \neq \Delta V$). Il s'agit simplement de donner une idée de la différence d'encombrement stérique qui peut exister dans les deux réactions.
- 11) J. Mc CABE et C. ECKERT, Ind. Eng. Chem., Fundam., **13**, 168 (1974).
G. JENNER et J. RIMMELIN, Tetrahedron, **32**, 1107 (1976).
- 12) $\Delta V = \bar{V}_{\text{adduit}} - \bar{V}_{\text{HCCP}} - \bar{V}_{\text{diénophile}}$. Les mesures de densité des solutions ont été effectuées avec un densimètre vibrationnel par J.G. à la State University of New York, Stony Brook, Laboratoire du Professeur Le Noble.

(Received in France 12 January 1982)