ETUDE THEORIQUE DE LA CYCLOADDITION DE L'OZONE SUR L'ETHYLENE

G. LEROY* et M. SANA Laboratoire de Chimie Quantique, Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain la Neuve, Belgique

(Received in France 17 October 1975; received in UK for publication 22 December 1975)

Abstract—A theoretical study of the cycloaddition of ozone on ethylene has been carried out by the LCAO-SCF-MO method. The potential energy hypersurface for the reaction has been investigated and the electronic and energetic properties of the transition state have been determined.

Dans le cadre général de l'étude théorique des cycloadditions dipolaires-1,3 entreprise au laboratoire, nous avons calculé le chemin de réaction de l'addition de l'ozone sur l'éthylène. En effet, la réaction entre l'ozone et une oléfine est généralement considérée comme une cycloaddition dipolaire-1,3.¹² Un cycle à cinq pièces, parfois instable, est formé dans la première étape de la réaction; il est appelé ozonide primaire (Fig. 1). Dans ce travail, nous avons calculé l'hypersurface d'énergie potentielle du supersystème "ozone-éthylène" en vue de préciser les caractéristiques tant électroniques que géométriques du complexe activé.

Methodes de calcul

Les calculs ont été effectués par la méthode "ab initio" LCAO-SCF-MO de Roothaan. Pour les optimisations de géométrie, nous avons utilisé la base STO-3G du groupe de Pople.³ Les énergies de quelques points privilégiés de l'hypersurface d'énergie potentielle ont été recalculés avec la base 7s-3p de Clementi.⁴ Nous avons utilisé une version modifiée du programme Gaussian-70⁵ qui permet d'obtenir des orbitales localisées par le procédé de Boys.⁶ Nous avons étudié théoriquement, d'une part, la molécule d'ozone et, d'autre part, le supersystème formé par les réactifs.



RESULTATS ET DISCUSSION

La molécule d'ozone

Les résultats expérimentaux indiquent que la molécule d'ozone (O₃) possède une structure coudée où l'angle $0\hat{0}0$ vaut 116.3° et la distance 00 = 1.278 Å.⁷ L'étude théorique de l'ozone présente certaines difficultés liées au fait que des structures électroniques et géométriques très différentes possèdent des énergies très proches.

C'est Fischer Hjalmars qui a soulevé ce point pour la première fois.^{*} Les méthodes semi-empiriques' et les calculs ab initio en base minimale effectués en absence d'interaction de configurations conduisent à une forme cyclique régulière pour la molécule d'ozone.¹⁰ La stabilité relative des formes ouverte et cyclique est en fait tributaire de la base atomique choisie. Ainsi l'emploi de bases d'orbitales double zêta conduit, au niveau SCF, à une forme ouverte plus stable que la forme cyclique régulière.^{10,11} Les résultats obtenus avec interaction de configuration sont certainement les plus fiables.

L'étude LCAO-SCF-CI effectuée par Shih, Buenker et Peyerimhoff'' trouve pour la forme ouverte, la plus stable, les résultats géométriques suivants: $0\hat{00} = 115^{\circ}$, 00 = 1.32 Å. La différence de stabilité entre les deux formes vaut 16.1 kcal/mole et la barrière énergétique qui les sépare est 33.7 kcal/mole. A l'état de transition, l'angle d'ouverture 000 est de 90°, et les longueurs de liaison valent 1.42 Å.

Un simple calcul SCF effectué avec la géométrie expérimentale de l'ozone conduit à une configuration à 6 électrons π et fournit le jeu d'orbitales moléculaires suivant: Orbitales occupées: $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2$ $(2b_2)^2 (4a_1)^2 (1b_1)^2 (3b_2)^2 (5a_1)^2 (1a_2)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2;$ Première orbitale vacante: $(6a_1)^0$. Ces orbitales peuvent être utilisées pour générer les configurations électroniques permettant d'effectuer un calcul d'interaction de configurations et ainsi d'obtenir une bonne fonction d'onde pour l'état fondamental de l'ozone. Afin d'éviter cette démarche trop longue et trop coûteuse, nous nous sommes proposé de rechercher une configuration de l'ozone ayant des caractéristiques de dipôle et correspondant à une géométrie optimisée aussi proche que possible de la géométrie expérimentale. Dans ce but, nous avons construit 4 configurations Ψ_i^0 ($1 \le i \le 4$) en permutant les 3 dernières orbitales occupées avec la première inoccupée. Ces perturbations correspondent en fait à des biexcitations.

Nous avons utilisé la base STO-3G pour optimiser la géométrie des configurations électroniques choisies. Dans le Tableau 1, nous donnons les paramètres de structure correspondant à la géométrie optimisée de chaque configuration électronique, ainsi que les énergies correspondantes. Nous remarquons que pour la configuration Ψ_3^0 nous obtenons pour l'ozone, des paramètres géométriques proches des valeurs expérimentales connues.

 Tableau
 1. Géométries optimisées et énergies totales pour différentes configurations électroniques de l'ozone

	0Ô0(°)	d _{no} (Å)	E _{tot} (u.a.)	Dernières OM occupées	BV
Ψ_1^{o}	60.0	1.405	-221.367640	$\dots (6a_1)^2 (2b_1)^2 (1a_2)^2$	4b ₂
Ψ,"	91.0	1.408	-221.076297	$\dots (6a_1)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2$	1a2
Ψ_3^{o}	116.2	1.285	-221.289626	$\dots (4b_2)^2 (6a_1)^2 (1a_2)^2$	2b,
Ψ_{\bullet}°	152.0	1.320	-221.198851	$\dots (1a_2)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2$	6a,

Afin de vérifier si la configuration Ψ_3^0 possède des propriétés de dipôle-1,3 nous avons utilisé le procédé de localisation de Boys qui permet de préciser le nombre et la nature des liaisons dans un composé. Les résultats obtenus sont repris sur la Fig. 2. On constate que, dans la configuration Ψ_3^0 , l'ozone possède quatre électrons π délocalisés sur trois centres et associés à deux orbitales localisées.



Fig. 2. Centroïdes de charges pour la configuration Ψ_3^0 de l'ozone.

Les résultats de la localisation sont confirmés par ceux de l'analyse de population comme le montrent les résultats du Tableau 2.

Tableau 2. Charges nettes et populations π de l'ozone

Atomes	Charges nettes	Populations π		
Oxygène central	0.1224	1.3170		
Oxygène terminal	- 0.0612	1.3415		

La distribution des charges π indique que les formes de résonance de l'ozone qui ont le poids le plus important sont:

$$| \overset{\odot}{\underline{0}} - \overset{\odot}{\underline{0}} = \mathbf{0} \leftrightarrow \mathbf{0} = \overset{\odot}{\underline{0}} - \overset{\odot}{\underline{0}} |$$

Notons encore que la population de la liaison O-O calculée en base STO-3G vaut 0.1995. L'énergie de liaison obtenue à partir de la chaleur d'atomisation expérimentale¹² vaut 72 kcal/mole. Cette étude montre que dans sa configuration électronique... $(4b_2)^2(6a_1)^2(1a_2)^2$, l'ozone présente un caractère dipolaire indiscutable; (a) il possède quatre électrons π délocalisés sur trois centres; (b) la distribution de ses électrons sur les trois atomes d'oxygène conduit à un système insaturé; et (c) la population de recouvrement 00 est comprise entre

celle d'une liaison simple (0.1728) et celle d'une liaison double (0.2463).

Cette configuration électronique correspond en outre à la géométrie expérimentale. Du point de vue énergétique, elle est aussi en accord avec les meilleurs calculs d'interaction de configuration.

Le supersystème, ozone-éthylène

L'hypersurface d'énergie potentielle et le chemin de réaction. Nous avons calculé l'énergie totale du supersystème ozone-éthylène en fonction des paramètres de structure détaillés ci-dessous et repris sur la Fig. 3.



Fig. 3. Définition des paramètres géométriques. R = distance intermoléculaire; τ = angle d'enveloppe des atomes lourds; β = angle 000 dans l'ozone; δ = angle de retrait des atomes d'hydrogène de l'éthylène; ϕ = angle HCH dans l'éthylène; r_{co} = distance OO dans l'ozone; r_{cc} = distance CC dans l'éthylène.

Les calculs ont été effectués avec la base STO-3G pour environ 150 points de l'hypersurface. Dans le Tableau 3, nous donnons les paramètres géométriques optimisés pour différentes valeurs de R. Nous reportons également les énergies totales calculées. La précision sur les angles est de $\pm 4^{\circ}$ et, sur les distances, de ± 0.03 Å. L'analyse conformationnelle de l'éthylène ozonide primaire ayant été faite par Rouse dans la base STO-3G,¹³ nous ne nous sommes pas intéressés à ce point particulier de l'hypersurface. Du Tableau 3, nous retiendrons les points suivants: (a) à l'état de transition, la distance

Tableau 3. Paramètres géométriques de l'hypersurface le long du chemin de réaction

R (Å)	τ(°)	β(°)	δ(°)	θ(°)	r _{oo} (Å)	$r_{cc}(\text{\AA})$	E _{tot} (u.a.)
œ	-	116	0	117	1.28	1.34	- 298.361807
5.00	90	116	0	117	1.28	1.34	- 298.361865
3.00	72	116	0	117	1.28	1.34	- 298.362094
2.75	66	116	0	117	1.28	1.34	-298.361652
2.50	64	114	3	116'	1.28	1.34	- 298.360410
2.30	63	114	5	116	1.28	1.34	-298.359677
2.25	62	114	7	1155	1.28	1.34	- 298.360130
2.00	60	109 ⁵	20	114	1.35	1.40	- 298.388601
E.OZ.*	0	109 ^s	_	1095	1. 47	1.52	- 298.579844
(≠) état de transition				(*) éthylène ozonide primaire			

intermoléculaire (R) vaut 2.30 Å; dans ce cas, R est donc plus grand que ce que l'on observait dans la cycloaddition de l'éthylène sur le diazométhane;¹⁴ (b) à grande distance, les réactifs se présentent en deux plans parallèles (P); les molécules s'inclinent ensuite l'une par rapport à l'autre et forment à l'état de transition un angle de 27° par rapport à la situation initiale; (c) les longueurs de liaison n'évoluent pas jusqu'à l'état de transition; et (d) la barrière d'activation est de 1.3 kcal/mole en base STO-3G.

La variation de l'énergie totale du supersystème le long du chemin de réaction est représentée sur la Fig. 4. Nous avons choisi comme zéro, l'énergie totale des réactifs isolés.





Analyse de population le long du chemin de réaction

Nous réunissons dans le Tableau 4 les charges nettes des atomes le long du chemin de réaction ainsi que le transfert de charge vers l'éthylène défini par la relation:

$$t_{C_2H_4} = -\sum_{A \in C_2H_4} q_A$$

où q_A désigne la charge nette de l'atome A. Le transfert est défini positif s'il s'effectue vers l'éthylène.

On constate que l'atome d'oxygène central de l'ozone s'enrichit en électrons au cours de la réaction. De plus, le transfert électronique s'effectue vers le dipôle. On peut donc s'attendre à ce qu'un groupe donneur sur l'éthylène possède un effet activant car il favoriserait le transfert vers l'ozone. C'est bien ce que l'on constate expérimentalement. En effet, selon Huisgen,¹⁵ l'addition de l'ozone sur le propène est 2.8 fois plus rapide que celle de l'ozone sur l'éthylène.

Dans le Tableau 5, nous reportons les populations et les énergies de liaison en différents points du chemin de réaction. Les énergies de liaison ont été calculées grâce à la relation:

$$E_{AB} = a_{AB}P_{AB}^3 + b_{AB}P_{AB}^2 + c_{AB}P_{AB} \quad (kcal/mole)$$

où E_{AB} désigne l'énergie de la liaison AB, P_{AB} , la population correspondante et les constantes a_{AB} , b_{AB} et c_{AB} sont des coefficients semiempiriques déterminés par ailleurs.¹⁶ Ils valent en fait:

$$a = -216.7 \quad b = 263.31 \qquad c = 153.65,$$

$$a = 1279.2 \quad b = -516.12 \quad c = 339.25,$$

$$a = -26803 \quad b = 14355.0 \quad c = -1436.3,$$

pour la liaison CO

$$a = -26803 \quad b = 14355.0 \quad c = -1436.3,$$

pour la liaison OO

L'analyse du Tableau 5 permet de faire les constatations suivantes. Avant d'atteindre le complexe activé, les populations de liaison des réactifs restent sensiblement constantes et celles des liaisons en formation, quoique faibles, sont positives et augmentent régulièrement. A l'état de transition, les énergies des liaisons qui se forment deviennent déjà appréciables. Dès que le complexe activé est dépassé, les énergies de liaison évoluent rapidement vers celles calculées dans l'ozonide.

Analyse du chemin de réaction en base 7s-3p

Nous avons recalculé les énergies totales des réactifs, du complexe activé et du produit en base 7s-3p. Elles

Tableau 5. Populations de recouvrement et énergies de liaison (kcal/mole) le long du chemin de réaction

	Population	ns de reco	Energies de liaison			
R(Å)	C—C	C0	00	CC	C0	0—0
80	0.5990	0.0000	0.1995	139.93	0.00	72.00
5.00	0.5990	0.0000	0.1996	139.93	0.00	72.11
3.00	0.5982	0.0006	0.2000	139.75	0.20	72.54
2.75	0.5971	0.0019	0.2003	139.49	0.64	72.87
2.50	0.5933	0.0062	0.2017	138.59	2.08	74.39
2.30*	0.5844	0.0161	0.2022	136.47	5.33	74.93
2.25	0.5797	0.0208	0.2020	135.34	6.84	74.72
2.00	0.4869	0.0876	0.1872	112.22	26.62	58.37
E.OZ.	0.3409	0.2562	0.1548	74.39	74.55	22.24

Tableau 4. Charges nettes et transfert électronique le long du chemin de réaction

R (Å)	С	н	Н	Oc	O,	t (e ⁻)
30	- 0.1243	0.0622	0.0622	0.1400	- 0.0700	0.0000
5.00	-0.1249	0.0620	0.0629	0.1402	- 0.0701	0.0000
3.00	-0.1274	0.0618	0.0658	0.1396	- 0.0700	- 0.0004
2.75	- 0.1276	0.0618	0.0667	0.1362	- 0.0690	-0.0018
2.50	- 0.1273	0.0629	0.0684	0.1288	-0.0684	- 0.0080
2.30*	- 0.1259	0.0660	0.0714	0.1105	- 0.0668	- 0.0230
2.25	- 0.1246	0.0675	0.0725	0.1027	- 0.0667	- 0.0308
2.00	- 0.0948	0.0848	0.0861	- 0.0121	- 0.0701	-0.1522
E.OZ.	-0.0074	0.0809	0.0809	- 0.0266	-0.1412	_

valent respectivement:

$$\begin{split} E_T &= -223.511894 \text{ u.a. pour l'ozone;} \\ E_T &= -77.641272 \text{ u.a. pour l'éthylène;} \\ E_T &= -301.144942 \text{ u.a. pour l'état de transition;} \\ E_T &= -301.307695 \text{ u.a. pour l'éthylène ozonide.} \end{split}$$

Dès lors, la barrière d'activation vaut 5.2 kcal/mole, et la chaleur de réaction, -96.9 kcal/mole. On peut encore noter qu'en base 4-31G, les énergies totales des composés isolés valent respectivement:

 $E_T = -223.907860$ u.a. pour l'ozone; $E_T = -77.920916$ u.a. pour l'éthylène; $E_T = -301.976227$ u.a. pour l'éthylène ozonide.

Dans ce cas, la chaleur de réaction calculée vaut -92.5 kcal/mole. Il est également possible de calculer la chaleur de formation de l'ozonide primaire par la technique des groupes de Benson¹⁷ et ainsi d'obtenir une chaleur de réaction "expérimentale". En admettant que la tension de cycle de l'éthylène ozonide est égale à celle du tétrahydrofuranne (5 kcal/mole¹⁷) on trouve pour l'ozonide une chaleur de formation de -2 kcal/mole. Sachant que ΔH_f° vaut respectivement 34 kcal/mole pour l'ozone et 12.5 kcal/mole pour l'éthylène, on calcule une chaleur de réaction standard de -49 kcal/mole pour l'addition de l'ozone sur l'éthylène. Rappelons cependant que résultats thermodynamiques théoriques et les expérimentaux ne sont pas directement comparables en absence de corrections thermiques et du point zéro (ZPE).

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de dégager quelques caractéristiques de l'addition de l'ozone sur l'éthylène. Nous retiendrons surtout les points suivants: (a) A grande distance, l'approche des réactifs s'effectue dans deux plans parallèles. On retrouve ainsi le modèle proposé par Huisgen¹⁸ pour les cycloadditions dipolaires-1,3, en général. (b) Dans l'état de transition, les réactifs se présentent face à face avec un angle enveloppe de 27° ; la structure de l'état de transition est donc intermédiaire entre celle résultant d'une approche parallèle et celle où les atomes lourds restent dans un même plan. (c) Dans cette cycloaddition, le transfert de charge s'effectue du dipolarophile (l'éthylène) vers le dipôle (l'ozone). (d) La barrière d'activation de cette réaction vaut 5.2 kcal/mole en base 7s-3p.

Tous les résultats que nous avons obtenus jusqu'à présent sur les additions dipolaires-1,3 nous portent à admettre que la géométrie du complexe activé n'est pas unique comme on le croyait précédemment mais dépend intimement de la nature du dipôle et du dipolarophile.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. 2, 565 (1963).
- ²R. P. Luttimer, R. L. Kuczkowski et C. W. Gilles, J. Am. Chem. Soc. **96**, 348 (1974).
- ³W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- ⁴E. Clementi, M. Clementi et D. R. Davis, Ibid. 46, 4725 (1967).
- ⁵W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, "Gaussian-70", Q.C.P.E., 236.
- ⁶L. Claude, D. Peeters et M. Sana, "Gaussian-70", Version modifiée.
- ⁷P. N. Wolfe et D. Williams, Phys. Rev. 93, 360 (1954).
- ⁸I. Fischer-Hjalmars, Ark. Fysik 11, 529.
- ^oW. R. Wadt et W. A. Goddard, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1689 (1974).
- ¹⁰A. K. Q. Sin et E. F. Hayes, Chem. Phys. Lett. 21, 573 (1973).
- ¹¹S. Shih, R. J. Buenker et S. D. Peyerimhoff, Ibid. 28, 463 (1974).
- ¹²B. A. Mahan, *Thermodynamique chimique*, p. 39. Eidscience, New York (1969).
- ¹³R. A. Rouse, Internat. J. Quantum Chem. Symp. 8, 201 (1974).
- ¹⁴G. Leroy et M. Sana, *Tetrahedron* 31, 2091 (1975).
- ¹⁵R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. 2, 633 (1963).
- ¹⁶G. Leroy et M. Sana, Soumis pour publication.
- ¹⁷S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Maugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1968).
- ¹⁸R. Huisgen, J. Org. Chem. 33, 2291 (1968).