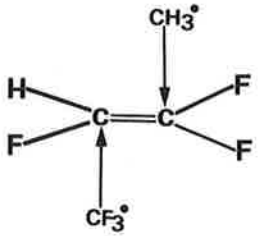
F. Delbecq
D. Ilavsky
Nguyên Trong Anh
J.M. Lefour

Étude théorique de l'orientation des additions radicalaires

I. Position du problème

Alors que l'orientation des additions ioniques est régie par une règle simple (attaque majoritaire sur le site riche en électrons), celle des additions radicalaires s'avère fort complexe et une petite modification peut suffire à renverser la régiosélectivité. Ainsi l'addition de $CH_3^{\bullet}$ et de $CF_3^{\bullet}$ sur le trifluoroéthylène se fait préférentiellement sur le carbone le plus substitué et sur le carbone le moins substitué respectivement :



L'étude expérimentale est difficile : les produits primaires d'addition sont aussi des radicaux, sources de réactions parasites qui rendent très délicate la détermination des pourcentages d'attaques primaires. C'est pourquoi, bien que le problème ait été étudié depuis un demi-siècle, on ne connaît qu'une quarantaine de résultats fiables dont la majorité concerne des dérivés fluorés. L'examen critique des résultats expérimentaux a été fait par Tedder et Walton, Rüchardt, Beckwith, Tedder et Giese (2). La conclusion communément acceptée est la suivante : *l'orientation est contrôlée essentiellement par les facteurs stériques et polaires, les premiers étant en général prédominants.* Toute la question est de savoir dans quelles conditions les facteurs polaires s'opposent aux facteurs stériques et l'emportent sur eux.

Trouver le résultat net de deux contributions antagonistes exige la connaissance de leurs valeurs relatives. Le premier objectif de notre travail sera donc d'estimer de façon semi-quantitative les effets stériques et polaires dans quelques réactions modèles. Le calcul de ces quantités est *forcément entaché d'arbitraire*, les valeurs numériques obtenues dépendant des définitions adoptées.

En effet, dans une réaction, les seules énergies "observables" au sens de la mécanique quantique et donc calculables de façon rigoureuse (3), sont *des variations globales*. Par exemple, la barrière d'énergie potentielle (4), d'une réaction peut être prise égale à la différence des énergies calculées de l'état de transition et des composés initiaux :

Barrière d'énergie potentielle $V^{\neq}$ = énergie (état de transition) − énergie (composés initiaux).

De façon analogue, la chaleur de réaction peut être estimée en prenant la différence entre les énergies des produits finaux et des composés initiaux :

chaleur de réaction ΔV =
énergie (produits finaux) − énergie (composés initiaux).

Pour intéressantes que soient ces quantités, elles ne satisfont pas complètement le chimiste qui aimerait bien pouvoir les séparer en une somme de contributions de différents facteurs : effet stérique + effet polaire + effet conjugatif +... De nombreuses méthodes de partition d'énergie ont été publiées. Dans ce travail, nous employons l'analyse de Morokuma (5), où l'énergie totale ($V^{\neq}$ ou ΔV) est décomposée en une somme de termes *presque* indépendants :

– un terme de répulsion d'échange EX ;

– un terme d'interaction électrostatique ES ;

– un terme de transfert de charge CT ;

– un terme PL correspondant à la polarisation de chaque réactif par son partenaire ;

– un terme de déformation DEF correspondant à l'énergie nécessaire pour amener une molécule de sa géométrie initiale à sa géométrie dans l'état de transition (ou dans l'état final), cette déformation ayant lieu *en l'absence du partenaire*. Physiquement, ce terme DEF peut être considéré comme le pendant moléculaire de l'énergie de promotion d'un atome, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour l'amener de son état fondamental à son état de valence ;

– enfin un terme MIX qui est la correction due au couplage des termes précédents.

Il est important de noter que l'analyse de Morokuma, comme n'importe quelle autre partition d'énergie, est arbitraire. Parce que l'esprit humain est incapable d'appréhender des phénomènes très complexes, nous trouvons commode d'analyser l'énergie d'interaction de deux molécules en termes d'effet stérique, d'effet polaire... Mais ces facteurs ne sont pas vraiment indépendants comme le montre l'existence du terme MIX qui, dans tous les exemples connus jusqu'à présent, est loin d'être négligeable.

II. Modèles et méthodes de calcul

Pour mettre en évidence l'influence des effets polaires, l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'éthylène $CH_2 = CH_2$, la vinylamine $NH_2 - CH = CH_2$ et le vinylborane $BH_2 - CH = CH_2$ a été étudiée. Le groupe cyano $C \equiv N$ chimiquement plus réaliste que BH_2, n'a pas été retenu comme modèle de substituant attracteur pour des raisons techniques. En effet, la géométrie des composés cyanés varie avec la méthode de calcul (UHF ou RHF − CI) et le caractère attracteur de CN n'apparaît clairement qu'avec une interaction de configurations contenant au moins des excitations quadruples (6). Le fluoroéthylène convient encore moins que l'acrylonitrile à notre étude. D'une part, les composés fluorés doivent généralement être calculés avec des bases élargies, d'autre part, la comparaison avec la vinylamine sera délicate, le groupe amino étant donneur d'électrons par effet mésomère, alors que l'atome de fluor est attracteur par effet inductif.

Toutes les géométries ont été complètement optimisées par une méthode de gradient. Les calculs ont été effectués en UHF avec

Laboratoire de chimie théorique, UA 506 du CNRS, 91405 Orsay Cedex.

la base 3 – 21 G, utilisant le programme Monstergauss. Nous avons vérifié que ces calculs reproduisent correctement les tendances obtenues avec des méthodes plus sophistiquées (6 – 31 G* ll 6 – 31 G* ou RHF 3 – 21 G* + orbitale de polarisation sur H˙ + CI).

III. Géométrie des états de transition

Sur la figure 1 sont représentés en perspective et en projection de Newman les états de transition :

1a correspondant à l'attaque sur le carbone substitué C_1 de la vinylamine ;

1b correspondant à l'attaque – préférentielle sous contrôle cinétique – sur le carbone C_2 de la vinylamine ;

2a correspondant à l'attaque – préférentielle sous contrôle cinétique – sur le carbone C_1 du vinylborane ;

2b correspondant à l'attaque sur le carbone C_2 du vinylborane.

L'examen de ces structures révèle deux caractéristiques remarquables :

Tout d'abord, tous les états de transition peuvent être considérés comme précoces. La longueur de la liaison CC, comprise entre 1,355 Å et 1,373 Å, montre un allongement très faible (longueur CC initiale : 1,323 Å dans la vinylamine et 1,331 Å dans le vinylborane). L'angle de pyramidalisation est nul pour le carbone non attaqué, inférieur à 10° pour le carbone attaqué. Enfin la distance H...C, qui varie entre 1,845 Å et 2,214 Å, correspond à environ le double de la longueur d'équilibre d'une liaison CH. Rappelons à titre de comparaison que dans les états de transition de réactions péricycliques, les liaisons en train de se former ont une longueur égale à environ 1,5 fois la distance d'équilibre (7). Admettant la validité de ces critères géométriques de précocité (déformations intramoléculaires faibles, grande distance intermoléculaire), nous voyons que plus un état de transition est précoce, plus la réaction correspondante est favorisée : *1b* est plus précoce que *1a* et *2a* l'est plus que *2b*. C'est cette corrélation qui explique sans doute pourquoi on peut très souvent prédire correctement la régiosélectivité des additions radicalaires en supposant favorisée l'attaque la plus exothermique. La prédiction peut être erronée quand le postulat de Hammond n'est plus applicable, en particulier quand il existe des interactions secondaires abaissant l'énergie de l'état de transition de la réaction le moins exothermique. C'est ce qui se passe avec le vinylborane où, à cause de l'interaction attractive H... BH_2, l'énergie d'activation pour l'attaque en C_1 est plus faible, bien que l'addition en C_1 soit moins exothermique que l'addition en C_2 (Tableau 1).

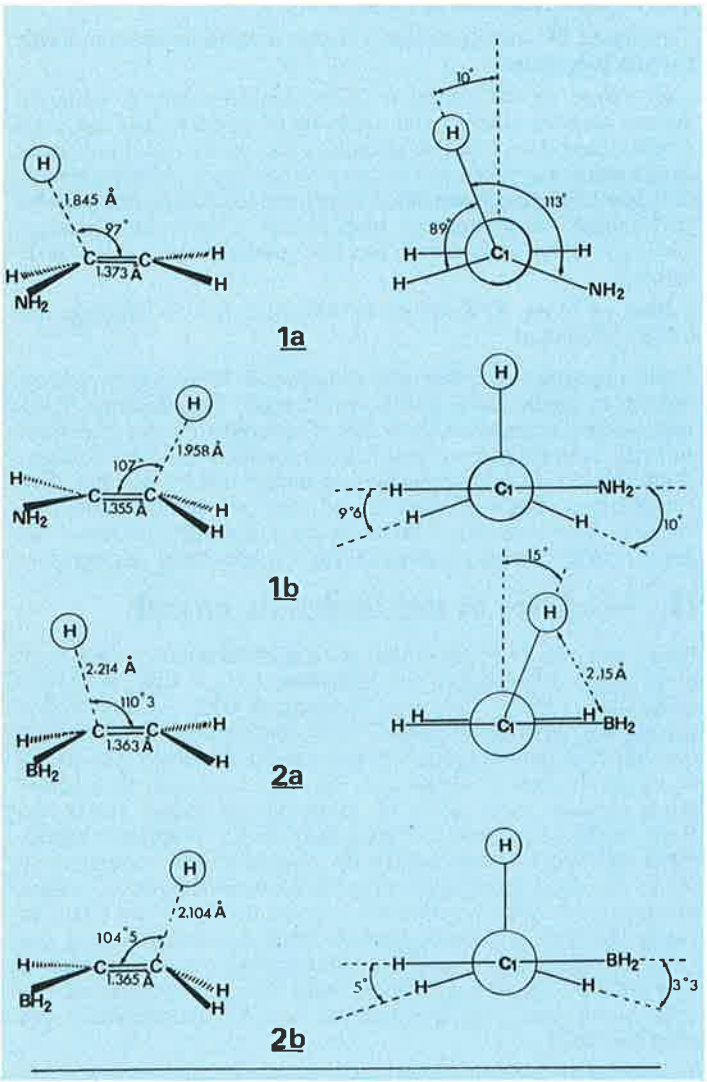


FIGURE 1. - *Géométrie des états de transition pour l'addition de* H˙ *sur la vinylamine et sur le vinylborane. Le contrôle cinétique favorise* 1b *et* 2a, *le contrôle thermodynamique* 1b *et* 2b *(voir Tableau 1).*

TABLEAU 1. - *Analyse de Morokuma des barrières* $V^{\neq}$ *pour l'addition de* H˙. *Toutes les valeurs sont en kcal/mole. Le terme INT =* EX + *CT* + *PL* + *MIX correspond à l'énergie d'interaction des réactifs dans leur géométrie "déformée".*

	Vinylamine		Vinylborane	
Site d'attaque	C_1 (substitué)	C_2	C_1	C_2
ΔV	– 31,4	– 39,8	– 34	– 46,6
$V^{\neq}$	6,73	*3,44*	*0,94*	1,42
E_a (calc.)	8,3	4,7	1,3	1,7
DEF	5,28	*1,86*	*0,88*	1,23
EX	*32,28*	*23,48*	*15,81*	*13,25*
CT	– 10,17	– 7,96	– 4,74	– 4,02
ES	– 12,71	– 9,98	– 5,64	– 5,04
PL	– 0,85	– 0,5	– 0,28	– 0,14
MIX	– 7,1	– 3,48	– 5,1	– 3,86
INT	1,44	1,57	0,06	0,19

Ceci nous amène à la deuxième caractéristique remarquable de ces états de transition. Les projections de Newman montrent que quand H˙ attaque le carbone non substitué, il reste dans le plan vertical. En revanche, quand il attaque le carbone substitué, il est dévié vers BH_2 dans *2a* et du côté opposé à NH_2 dans *1a*. Tout se passe comme s'il est attiré par l'orbitale vacante du bore et repoussé par le doublet libre de l'azote. En d'autres termes, H˙ se comporte apparemment comme une espèce nucléophile. L'attraction par le bore est d'ailleurs tellement forte que dans *2a*, la distance H... B est plus courte que la distance H...C_1 (2,15 Å contre 2,214 Å). Nous avons cependant vérifié que *2a* est bien l'état de transition de l'addition sur C_1 et non de l'addition sur BH_2.

IV. Influence de l'effet stérique

Le tableau 1 montre l'analyse de Morokuma des barrières $V^{\neq}$ dans l'addition de H˙ à la vinylamine et au vinylborane. Cette analyse fait apparaître seulement deux termes répulsifs (posi-

tifs), EX et DEF. Le terme EX est de loin le terme le plus important en valeur absolue. Les termes seconds en importance, CT et ES, ne valent chacun qu'environ le tiers de EX. La répulsion d'échange constitue donc la contribution dominante à l'effet stérique (8). Fait notable, le terme EX est grand en dépit de la précocité des états de transition. En réalité, ce n'est pas très surprenant puisque la somme des rayons de Van der Waals du carbone et de l'hydrogène est d'environ 3 Å (9), bien supérieure aux distances C...H (1,85 à 2,15 Å) dans les états de transition étudiés. Cependant l'exemple du vinylborane montre que l'attaque préférentielle peut survenir sur le site ayant le plus fort EX.

Le terme DEF ressemble beaucoup aux "déformations de liaisons" que Tedder et Walton (2), considèrent être une manifestation de l'effet stérique quand la distance intermoléculaire est grande. Ce terme DEF n'est toutefois pas purement stérique. Il traduit plutôt un compromis : le coût énergétique de la déformation étant compensé par une meilleure interaction des réactifs. Si les deux réactifs peuvent interagir fortement, le terme DEF sera petit. Au contraire, si l'interaction est faible, le terme DEF sera grand, puisqu'il sera nécessaire de "préparer" les composés pour leur permettre de mieux réagir l'un sur l'autre.

C'est sans doute parce qu'il résulte d'un équilibre entre les facteurs favorables et défavorables à la réaction que le terme DEF se révèle être généralement un excellent indice de régiosélectivité (10). Le tableau 2 compare l'utilisation de différents termes de l'analyse de Morokuma pour prédire l'orientation. La différence des termes DEF corrèle de façon remarquable avec la différence des barrières de potentiel $V^{\neq}$ qui à son tour apparaît comme une très bonne approximation de la différence des énergies d'activation E_a. Au contraire, le terme EX conduit à un résultat incorrect pour le vinylborane, tandis que les termes CT, ES et INT prédisent la mauvaise orientation pour la vinylamine.

TABLEAU 2. - *Essai de prédiction de l'orientation par les différents termes de l'analyse de Morokuma. Toutes les énergies sont en kcal/mole. Les énergies d'activation et les constantes de vitesse sont des valeurs calculées (voir réf. 1 pour le détail des calculs).*

	Vinylamine	Vinylborane
$V^{\neq}_1 - V^{\neq}_2$	3,29	– 0,48
$E_a^{(1)} - E_a^{(2)}$	3,6	– 0,4
k_1/k_2	0,001	2,2
$DEF_1 - DEF_2$	3,42	– 0,35
$EX_1 - EX_2$	8,8	2,56
$CT_1 - CT_2$	– 2,21	– 0,72
$ES_1 - ES_2$	– 2,73	– 0,6
$INT_1 - INT_2$	– 0,13	– 0,13

V. Influence des effets polaires. Le radical H est-il électrophile ou nucléophile ?

Nous définissons, par convention, les effets polaires comme la somme des contributions ES, CT et PL, ce qui, physiquement, n'est pas déraisonnable. On constate que les termes polaires sont loin d'être négligeables, leur somme valent de 0,65 à 0,80 fois le terme EX, dans tous les exemples d'additions radicalaires étudiés jusqu'ici (10, 11). Une orientation opposée au contrôle stérique n'est donc pas impossible, d'autant plus que le terme MIX est souvent du même ordre de grandeur que les termes CT ou ES. C'est d'ailleurs la présence de ce terme MIX, non calculable de façon simple, qui rend si difficile l'estimation de l'énergie d'activation.

Même en négligeant le terme MIX, la détermination de "l'effet polaire" n'est pas sans embûches. Une première difficulté vient de la neutralité électrique des radicaux qui leur confère une certaine ambivalence. Un anion (cation) est toujours donneur (attracteur) mais, en fonction du partenaire qui lui est opposé, un radical peut être "nucléophile" ou "électrophile". L'électrophilie (nucléophilie) apparente est d'ailleurs fonction du critère utilisé et c'est là une deuxième difficulté. Prenons par exemple l'addition de H˙ sur la vinylamine et sur le vinylborane. Nous avons vu dans la section III, que la structure des états de transition est en accord avec un H˙ nucléophile qui est repoussé par NH_2 et attiré par BH_2. Le critère cinétique conduit à la même conclusion : la vitesse est la plus grande avec le vinylborane, oléfine pauvre ($k_{calc.} = 63.10^{-13}$), intermédiaire avec l'éthylène ($k_{calc.} = 11,32.10^{-13}$) et la plus faible avec la vinylamine, oléfine riche ($k_{calc.} = 0,13.10^{-13}$). L'utilisation du critère électrostatique inverse la conclusion : H˙ apparaît comme *électrophile* puisqu'il attaque préférentiellement le site le plus riche en électron (C_2 dans la vinylamine et C_1 dans le vinylborane) !

Il y a donc danger de confusion si le critère n'est pas bien choisi et si l'interprétation des résultats n'est pas menée avec prudence et rigueur. En fait, la contradiction entre les critères cinétique et électrostatique n'est qu'apparente. Le critère cinétique compare les réactivités de *deux substrats différents*, tandis que le critère électrostatique compare les réactivités de deux sites appartenant à *la même molécule*. Les problèmes, bien qu'apparentés, étant différents (vitesses de réaction d'un côté, régiosélectivité de l'autre), les réponses peuvent ne pas être identiques. Plus précisément, pour lever la contradiction, il suffit d'admettre que la vitesse de réaction en chaque site dépend de deux facteurs A et B tels que :

– A est très largement supérieur à B ;

– A varie avec le substrat, mais demeure pratiquement indépendant du site d'attaque à l'intérieur de la même molécule ;

– B favorise le site riche en électrons.

On aboutit ainsi à la figure 2 qui montre bien que *la vitesse globale* de réaction dépend de A alors que *l'orientation* dépend du facteur B, bien qu'il soit plus petit. Cette solution toute théorique a-t-elle un sens physique ? Peut-on préciser les natures des facteurs A et B ? Les éléments de réponse se trouvent dans les articles de Fujimoto et *al.* et de Nagase et *al.* (12).

Le facteur A peut être identifié aux interactions frontalières. Dans une famille de réactions bimoléculaires (radicalaires ou non), il existe généralement une très bonne corrélation entre vitesse de réaction et l'inverse de l'écart énergétique des orbitales frontières. Plus l'intervalle HOMO (1) - LUMO (2) est petit,

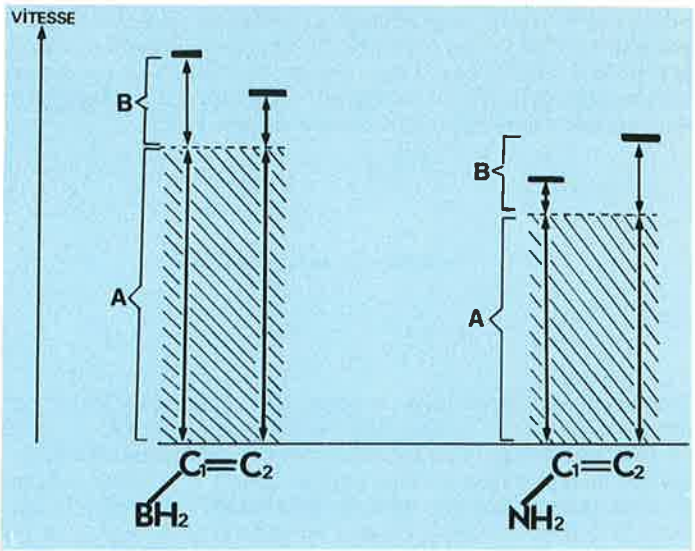


FIGURE 2. - *Interprétation schématique de l'opposition apparente entre vitesse globale de réaction et régiosélectivité.*

plus la réaction est facile (13). Notons que cette corrélation ne fait intervenir que les niveaux des OF mais non les coefficients des sites réactifs dans ces OF. Autrement dit, dans le terme d'interaction du second ordre

$$\frac{P_{12}^2}{E_1 - E_2} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^2 c_j^2 B_{ij}^2}{E_1 - E_2}$$

où i désigne le site réactif de la 1re molécule et j celui de la deuxième, le numérateur P_{12} est supposé constant pour une famille de réactions données. Cette approximation pourrait se justifier de la manière suivante (13). Quand les coefficients c_i et c_j sont gros, les réactifs peuvent déjà interagir à longue distance. L'état de transition est atteint plus tôt, pour une distance intermoléculaire grande et l'intégrale de résonance β_{ij} est alors petite. Inversement, si les coefficients c_i, c_j sont petits, les partenaires doivent s'approcher plus l'un de l'autre pour interagir. L'état de transition est atteint pour une distance intermoléculaire plus courte, c'est-à-dire pour une intégrale β_{ij} plus grande. Ces variations antagonistes se compensent partiellement et le produit c_i c_j β_{ij} varie donc peu.

Les interactions frontalières renseignent également sur la nature "électrophile" ou "nucléophile" du radical dans une réaction donnée. Si, dans l'état de transition, le poids de la configuration SOMO → LUMO (Figure 3a), qui correspond au transfert d'un électron α du radical vers le substrat, est important, le radical est nucléophile. Il serait électrophile si le poids de la configuration HOMO → SOMO (Figure 3b) était le plus important. Cette dernière configuration correspond au transfert d'un électron β du substrat vers le radical.

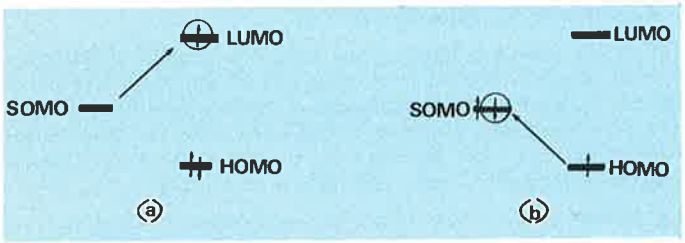
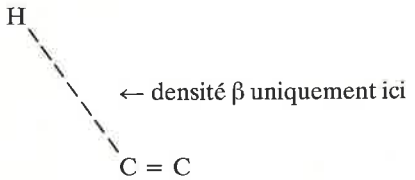


FIGURE 3. - *Les deux principales configurations caractérisant la nucléophilie* (SO → LU) *et l'électrophilie* (HO → SO) *du radical.*

L'interprétation physique du facteur B est plus subtile. Fujimoto et *al.* et Nagase et *al.* (12) ont montré qu'au début d'une réaction radicalaire la répulsion d'échange s'oppose au transfert d'électron α de la SOMO vers la LUMO (le substrat possédant un électron α de la HOMO qui a une grande probabilité de présence dans la zone attaquée par le réactif), si bien qu'il n'y a pratiquement aucune augmentation de densité α entre H et C.



Il en résulte qu'initialement, la formation de la liaison H...C est due essentiellement à l'électron β venant du transfert HO → SO. Ce n'est que lorsque l'on est bien avancé sur le chemin réactionnel que, le réarrangement électronique aidant, le transfert α dans la zone intermoléculaire devient important. Mais comme les états de transition sont précoces, on reste dans la région où le transfert β prédomine et l'hydrogène, bien que nucléophile, attaque préférentiellement le site le plus riche en électrons. C'est là l'explication du succès de la règle de Canadell (14).

En résumé, la discussion précédente montre que la vitesse d'addition est contrôlée par les niveaux relatifs des OF, mais que l'orientation est contrôlée généralement par le transfert β. *Contrairement aux réactions ioniques, un radical nucléophile n'attaque pas nécessairement le site pauvre en électrons.*

VI. Conclusion

A première vue, ces résultats peuvent paraître décevants et même quelque peu frustrants. Apparemment, nous avons dépensé beaucoup de temps et d'effort pour seulement retrouver ce que tout chimiste radicalaire connaît depuis longtemps : les facteurs stériques sont généralement prédominants, les facteurs polaires sont seconds en importance et l'équilibre entre ces facteurs est difficile à déterminer. Le terme DEF est un bon indice de régiosélectivité, mais c'est un indice post-facto, calculable seulement quand on connaît l'état de transition, ce qui évidemment lui enlève tout pouvoir prédictif.

Est-ce à dire qu'aucun progrès n'a été fait et que la prédiction de l'orientation d'une addition radicalaire demeure encore pour longtemps inaccessible ? Non. Le chimiste dispose maintenant de trois règles *simples, pratiques, indépendants* (15), et dont le taux de réussite dépasse 90 % (rappelons cependant qu'on ne dispose que d'une quarantaine de résultats fiables !) :

– la règle du contrôle stérique : l'attaque préférentielle se fait sur le carbone le moins substitué ;

– la règle du contrôle thermodynamique : la réaction la plus exothermique est la plus facile ;

– la règle de Canadell : l'attaque préférentielle se fait sur le carbone ayant le plus gros coefficient dans la HOMO.

Quand les trois règles sont en accord, le résultat est pratiquement sûr. Quand leurs prédictions ne concordent pas, une analyse plus poussée est nécessaire. Notre travail a permis de donner les raisons probables du succès de chaque règle et surtout de préciser les conditions dans lesquelles elle risque d'être mise en échec. On sait donc dans quelles directions chercher quand des difficultés se présentent.

Il est possible d'aller encore plus loin. Supposons qu'on veuille remplacer les 3 règles précédentes par un indice de réactivité unique. Comment le chercher ? Tedder et Walton (2) ont déjà signalé qu'aucune propriété simple ne peut être utilisée pour prédire avec succès l'orientation des additions radicalaires. Puisqu'il faut faire intervenir plusieurs facteurs qui ne vont pas toujours dans le même sens, des calculs seront nécessaires. Il est très peu probable qu'une règle qualitative suffise. La méthode de calcul utilisée devra être une méthode avec recouvrement pour introduire la répulsion d'échange et le meilleur modèle serait sans doute celui de la supermolécule de façon à tenir compte simultanément des deux partenaires et aussi des interactions secondaires (c'est-à-dire avec des atomes autres que les sites réactifs) éventuelles.

Ce sont des contraintes assez sévères, mais, comme dirait M. de La Palice : quand le problème est complexe, la solution est rarement simple.

Remerciements : D.I. (Université de Bratislava) remercie le CIES pour une allocation pendant son séjour à Orsay.

Notes et références

1. Présenté en partie par Nguyên Trong Anh à ESOC IV, Aix-en-Provence, septembre 1985. Dans le présent article, de nombreux points ont été laissés de côté par rapport à l'article original (F. Delbecq, D. Ilavsky, Nguyên Trong Anh et J.M. Lefour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1623) auquel le lecteur peut se reporter pour une bibliographie et une discussion plus complètes.

2. J.M. Tedder et J.C. Walton, *Acc. chem. Res.*, 1976, **9**, 183 ; *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1978, **16**, 86 ; *Tetrahedron*, 1980, **36**, 701 ; C. Rüchardt, *Top. Curr. chem.*, 1980, **88**, 1 ; A. L. J. Beckwith, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 3073 ; J.M. Tedder, *Angew. Chem. Int.*, 1982, **21**, 401 ; B. Giese, *ibid.*, 1983, **22**, 753.
3. En général, on ne fait qu'un calcul approché en négligeant les corrections de point zéro, de température, de pression, etc. Mais le point essentiel est que ces variations globales sont théoriquement bien définies. Leur calcul exact est possible, à condition d'y mettre le prix.
4. Une discussion claire et précise des "énergies d'activation" (barrière d'énergie potentielle corrigée ou non de l'énergie du point zéro, enthalpie d'activation, énergie d'activation d'Arrhénius, énergies de seuil...) est présentée par P.D. Pacey, *J. Chem. Ed.*, 1981, **58**, 612.
5. K. Kitaura et K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 1976, **10**, 325.
6. F. Delbecq, *Theochem*, 1983, **93**, 353 ; F. Delbecq et Nguyên Trong Anh, *Nouv. J. Chim.*, 1983, **7**, 505.
7. *Inter alia* : ouverture électrocyclique du cyclobutène, distance CC = 2,20 Å (K. Hsu, R.J. Buenker, et S.D. Peyerimhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5639) ; 2,07 Å (J.W. Mc Iver et A. Komornicki, *ibid*, p. 2625) ; 2,06 Å (M.J.S. Dewar et S. Kirschner, *ibid.*, 1974, **96**, 6809) ; électrocyclisation de l'hexatriène ; distance CC = 2,06 Å (A. Komornicki et J.W. Mc Iver, *ibid*, 1974, **96**, 5798), ouverture du bicyclo (2, 1, 0) pentène : CC = 1,85 Å (M.J.S. Dewar et S. Kirschner, *Chem. Comm.*, 1975, 461), ouverture du benzène de Dewar : CC = 2,04 Å (*idem. ibid*, 463) : Diels Alder : CC = 2,21 Å (R.E. Townsend, G. Ramunni, G. Segal, W.J. Hehre et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2190).
8. D'un point de vue purement descriptif, on peut considérer que l'effet stérique traduit le fait expérimental que deux solides ne peuvent occuper le même espace au même moment. Quand on cherche à affiner la notion et en particulier à séparer l'effet stérique de l'effet polaire, la situation devient beaucoup moins nette. Ainsi C. Rüchardt, *Angew. Chem. Int.*, 1970, **9**, 830, inclut dans l'effet stérique la répulsion d'échange, la répulsion coulombienne et les déformations structurales. Or, comme le montre la discussion sur le terme DEF, les déformations ne correspondent pas à un effet purement stérique. Par ailleurs, dans la partition de Morokuma, la répulsion coulombienne apparaît dans le terme ES qui est généralement analysée comme une contribution polaire. C'est cette difficulté à définir de façon précise et univoque "l'effet stérique" "l'effet polaire"... qui explique en grande partie les analyses discordantes de la littérature.
9. S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2e éd., Wiley, New York, 1976, p. 94.
10. Pour une exception, voir E. Canadell, O. Eisenstein, G. Ohanessian et J.M. Poblet, *J. Phys. Chem.*, 1985, **22**, 4856.
11. S. Nagase et K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1666 ; R. Arnaud, Y. Ellinger, R. Subra et J. Douady, *Theochem*, 1984, **110**, 203.
12. H. Fujimoto, S. Yamabe, T. Minato et K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9205 ; S. Nagase, K. Takatsuka et T. Fueno, *ibid.*, 1976, **83**, 3838.
13. O. Eisenstein et Nguyên Trong Anh, *Bull. Soc. chim. France*, 1973, 2721 et 2723 ; I. Fleming, "Frontier orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, New York, 1976, 110, 182 et réf. citées.
14. J.M. Poblet, E. Canadell et T. Sordo, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 2068.
15. La théorie de V.B. Koutecky, J. Koutecky et L. Salem (*J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 842) est importante du point de vue théorique, mais difficile à utiliser en pratique, la variation d'électronégativité d'un atome en fonction des substituants n'étant pas aisément accessible.