

# Expériences de cycloadditions [4+2] et [2+2] en version microchimie

Établissement des règles de Woodward-Hoffmann par l'emploi de diagrammes de corrélation  
Règles de Dewar-Zimmerman

Christelle Langrand\*, Richard-Emmanuel Eastes\*\*, Nicolas Cheymol\*\*\*, professeurs agrégés

**Summary :** *Cycloadditions experiments [4+2] and [2+2] in microchemistry. Correlation diagrams use for setting up Woodward-Hoffmann rules. Dewar-Zimmerman rules.*

*The experiment described in this article involves two cycloaddition reactions, a thermal  $[\pi_4_s + \pi_2_s]$  one between cyclopentadiene and 1,4-benzoquinone followed by a photochemical  $[\pi_2_s + \pi_2_s]$  intramolecular one. Because of the toxicity and the cost of the reactants, carrying out a microscale experiment seems to be pertinent. In order to analyse the adducts, several well-known analysis techniques are used, such as infrared, UV-visible and NMR spectroscopies, as well as thin layer chromatography. The opportunity is therefore given to set up the Woodward-Hoffmann selection rules useful to foresee the structure of the resulting cycles. This is done by building up and examining energy level correlation diagrams and electronic state correlation diagrams, and by setting up and using the Dewar-Zimmerman rules.*

**Mots clés :** *Microchimie, cycloadditions, photochimie, règles de sélection de Woodward-Hoffmann, diagrammes de corrélation d'orbitales, diagrammes de corrélation d'états électroniques, règles de Dewar-Zimmerman.*

**Key-words :** *Microscale chemistry, cycloaddition reactions, photochemistry, Woodward-Hoffmann selection rules, energy level correlation diagrams, electronic state correlation diagrams, Dewar-Zimmerman rules.*

Les réactions de cycloaddition sont très souvent utilisées en synthèse organique puisqu'elles permettent de créer des systèmes cycliques, et ceci de manière stéréosélective. Les règles de sélection énoncées par Woodward et Hoffmann permettent ainsi de prévoir la structure de l'adduit majoritaire obtenu lors de la plupart de ces réactions. Dans cet article, nous nous proposons tout d'abord d'illustrer ces règles par une expérience qui comporte trois étapes mettant en jeu une ouverture de cycle et des cycloadditions. Dans un second temps, ces règles seront établies en construisant et en interprétant les diagrammes de corrélation adéquats. Cette expérience est présentée en version microchimie afin de diminuer les risques liés à la manipulation de réactifs relativement dangereux, et d'en réduire le coût. Elle est facile et rapide à mettre en œuvre, et complète parfaitement les cours de chimie organique de l'enseignement supérieur.

L'expérience consiste en la synthèse d'une molécule cage **5** (pentacyclo-[5.4.0.0.0.0]undécane-8,11-dione) à partir du cyclopentadiène **2** et de la benzoquinone **3** [1]. Elle

\* Lycée Marc Bloch, 1, voie Bachelière, BP 614, 27106 Val-de Reuil.  
E-mail : chrisben@normandnet.fr

\*\* École Normale Supérieure, département Chimie, 24, rue Lhomond, 75005 Paris. Tél. : 01.44.32.32.63. Fax : 01.44.32.34.65.  
E-mail : eastes@junie.ens.fr

\*\*\* Lycée Janson de Sailly, rue de la Pompe, 75016 Paris.  
E-mail : nd.cheymol@infonie.fr

nécessite trois étapes, dont les bilans figurent sur les schémas 1 à 3.

i. Le cyclopentadiène **2** étant commercialisé sous la forme de son dimère, le dicyclopentadiène **1**, il est nécessaire de procéder au craquage de ce dernier dans un premier temps, suivant une réaction de type rétro Diels-Alder (schéma 1).

ii. La seconde étape consiste en la synthèse de la 4a,8a-dihydro-5,8-méthano-1,4-naphtaquinone **4** par une réaction de Diels-Alder (notée  $[\pi_4_s + \pi_2_s]$  ou [4+2]) entre le cyclopentadiène **2** et la benzoquinone **3** (schéma 2).

iii. La dernière étape consiste en l'obtention par voie photochimique (réaction notée  $[\pi_s^2+\pi_s^2]$  ou  $[2+2]$ ) de la molécule cage **5** à partir de la 4a,8a-dihydro-5,8-méthano-1,4-naphtaquinone **4** (schéma 3).

Cette synthèse présente l'avantage de permettre la caractérisation des produits de réaction par de nombreuses techniques analytiques comme la mesure d'indice de réfraction, de température de fusion, les spectroscopies IR, UV-visible et RMN ; la dernière étape peut faire l'objet d'un suivi par chromatographie sur couche mince.

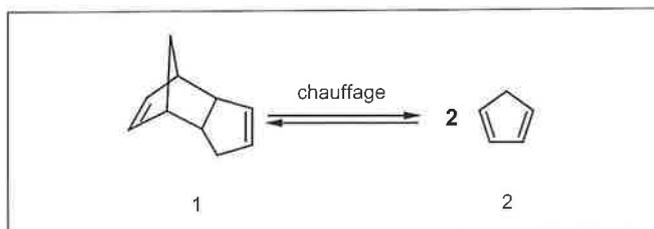


Schéma 1 - Bilan de la réaction de craquage du dicyclopentadiène **1** en cyclopentadiène **2**.

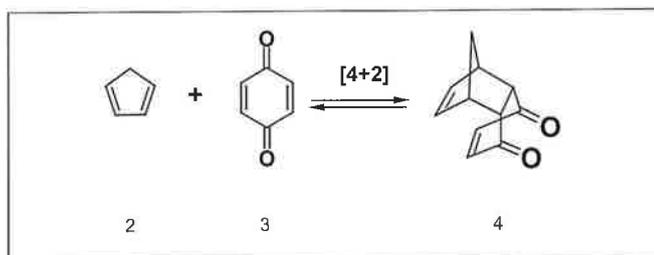


Schéma 2 - Bilan de la synthèse de la 4a,8a-dihydro-5,8-méthano-1,4-naphtaquinone **4** par réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène **2** et la benzoquinone **3**.

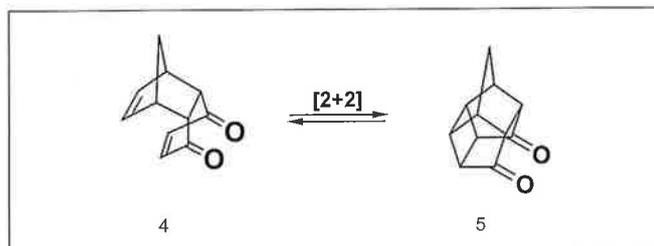


Schéma 3 - Bilan de la synthèse de la molécule-cage **5** par voie photochimique à partir de la 4a,8a-dihydro-5,8-méthano-1,4-naphtaquinone **4**.

**Partie expérimentale :**  
**obtention d'une molécule cage par réaction**  
**de Diels-Alder,**  
**suivie d'une réaction de cycloaddition [2+2]**  
**photochimique**

### Purification des réactifs

#### Sublimation de la 1,4-benzoquinone **3**

Cette sublimation est réalisée sous une hotte ventilée du fait de la toxicité importante de la 1,4-benzoquinone (toxique par inhalation, irritante pour les yeux, les voies respiratoires et la peau).

Elle est réalisée dans un doigt de sublimation ou dans un petit cristalliseur surmonté d'un verre de montre contenant des morceaux de glace ; elle est poursuivie jusqu'à l'obtention d'environ 500 mg de benzoquinone purifiée qui se présente alors sous forme d'aiguilles de couleur jaune pâle. Cette étape dure environ 30 minutes et peut être réalisée avant la séance de travaux pratiques.

#### Craquage du dicyclopentadiène **1**

Cette étape est réalisée sous une hotte ventilée, étant données les toxicités par inhalation du monomère et du dimère ; leur inflammabilité nécessite en outre des précautions supplémentaires.

Le cyclopentadiène ( $T_{eb} = 40\text{ °C}$  sous 1 atm) obtenu lors de ce craquage est séparé de son dimère ( $T_{eb} = 170\text{ °C}$  sous 1 atm) par distillation.

Effectuer le craquage d'environ 5 mL de dicyclopentadiène. Le milieu réactionnel est porté à haute température grâce à un bain de sable. Le dispositif de microdistillation<sup>1</sup> constitué d'un ballon de 10 mL, d'une colonne de Vigreux, d'un réfrigérant et d'un ballon-collecteur de petites tailles, est complété par un piège à permanganate de potassium acidifié (figure 1). Ceci permet d'éviter la dissipation de toute vapeur toxique de cyclopentadiène qui est ainsi détruit par coupure oxydante. La distillation est arrêtée lorsque 1 mL de cyclopentadiène a été recueilli. Cette étape dure environ 45 minutes. La pureté du monomère peut être vérifiée par la mesure de son indice de réfraction ( $n_D^{20} = 1,444$ ). Afin d'éviter sa dimérisation, le cyclopentadiène doit être utilisé rapidement ; il peut cependant être conservé au réfrigérateur pendant quelques jours.

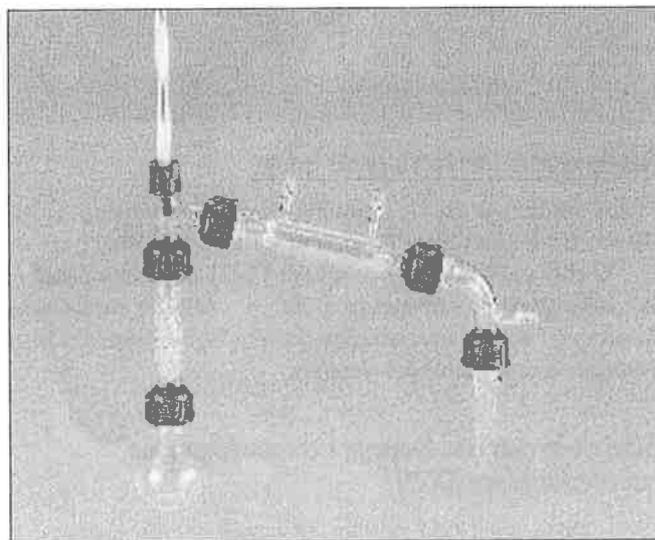


Figure 1 - Exemple de dispositif de microdistillation utilisable pour le montage.

#### Synthèse de la 4a,8a-dihydro-5,8-méthano-1,4-naphtaquinone **4**, adduit de la réaction de Diels-Alder

Dans un ballon de 25 mL muni d'un micro-barreau aimanté [2], peser 400 mg de la 1,4-benzoquinone purifiée précédemment. Y ajouter 7,5 mL d'éthanol absolu. Dans toute la suite, le mélange est conservé dans un bain de glace

sous agitation. Ajouter 0,3 mL de cyclopentadiène fraîchement distillé à l'aide d'une pipette graduée. Boucher le ballon et maintenir l'agitation du milieu réactionnel pendant 20 minutes.

L'éthanol est ensuite distillé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif ; on obtient un solide jaunâtre. Ce solide est trituré avec 1 mL d'éther de pétrole, puis filtré sur büchner, ce qui permet de recueillir 590 mg de produit sous forme de cristaux d'apparence floconneuse et de couleur jaune pâle.

La pureté de l'adduit est vérifiée en mesurant sa température de fusion (voir plus loin) ; les spectres infrarouge (sur pastille de bromure de potassium), UV-visible et RMN <sup>1</sup>H peuvent être également réalisés et comparés à ceux qui sont présentés plus loin.

### Synthèse photochimique de la molécule cage, le pentacyclo-[5.4.0.0.0.0]undécane-8,11-dione **5**

200 mg de l'adduit précédent sont dissous dans 20 mL d'éther de pétrole. La solution est transférée dans des tubes en quartz (transparents au rayonnement ultraviolet). Ces tubes sont alors exposés aux radiations d'une lampe UV ou d'une lampe quartz-iodé de forte puissance. Au bout d'un quart d'heure, les premiers cristaux blancs de la molécule cage, insolubles dans l'éther de pétrole, apparaissent. Après une heure d'irradiation, la solution initialement jaune est devenue blanche. Le solvant est alors évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est caractérisé par sa température de décomposition (supérieure à 200 °C) et ses spectres infrarouge (sur pastille de bromure de potassium), UV-visible et RMN. Il est également possible de suivre cette étape par chromatographie sur couche mince (sur plaque de silice ; éluant : acétate d'éthyle ; révélation au diiode).

## Caractérisation des produits

### Rendement et température de fusion

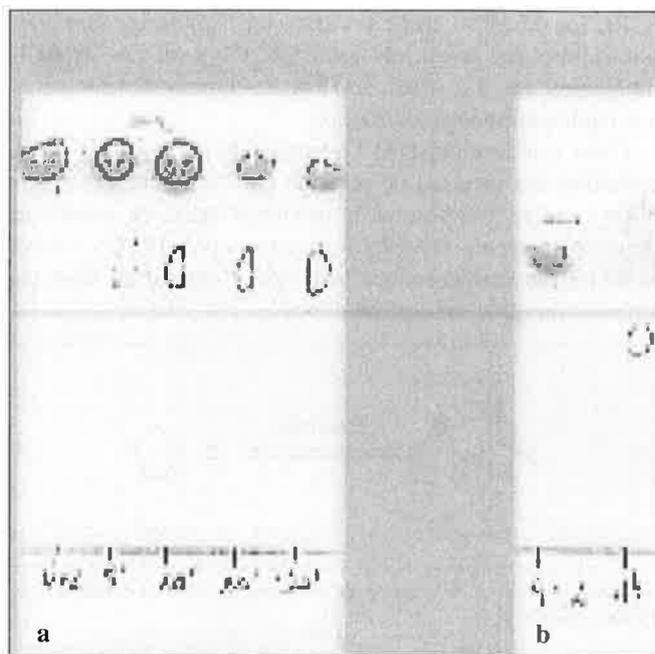
Le rendement de la première étape de synthèse est de 90 %. La température de fusion de l'adduit [4+2] est de 75 °C (litt. : 77 °C [1b]). L'adduit [2+2] a une température de décomposition supérieure à 200 °C. Afin de caractériser le produit, d'autres techniques doivent être utilisées ; leurs résultats sont présentés ci-dessous.

### Suivi de la dernière étape par chromatographie sur couche mince (CCM)

Le suivi par CCM permet de conclure que la réaction photochimique est terminée au bout d'une heure ; la plaque obtenue est présentée à la figure 2. Les rapports frontaux sont regroupés dans le tableau I.

**Tableau I** - Rapports frontaux des adduits [4+2] et [2+2] ; éluant : acétate d'éthyle.

	Rapports frontaux
adduit [4+2]	0,9
adduit [2+2]	0,7



**Figure 2** - Plaques CCM (éluant : acétate d'éthyle). (a) suivi de la cycloaddition photochimique ; les dépôts ont été réalisés au début de la réaction, après 5, 10, 20 et 30 minutes. (b) caractérisation des adduits [4+2] et [2+2].

### Spectres infrarouge

Les résultats donnés par la spectrophotométrie infrarouge concernant les vibrations des doubles liaisons carbone-oxygène et celles des doubles liaisons carbone-carbone sont également intéressants (tableau II). Les spectres des deux adduits **4** et **5** sont présentés à la figure 3.

On remarque donc que les nombres d'onde augmentent des réactifs à l'adduit [2+2].

Ces résultats sont cohérents avec la loi de Hooke selon laquelle, si on modélise la liaison entre deux atomes par un oscillateur harmonique, le nombre d'onde correspondant se calcule par la relation :  $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  avec  $k$  la constante de force de la liaison,  $c$  la célérité de la lumière et  $\mu$  la masse réduite du système constitué par les deux groupements engagés dans la liaison.

On constate que le nombre d'onde correspondant à la vibration des liaisons doubles carbone-oxygène croît dans l'ordre : 1,4-benzoquinone, adduit [4+2] **4**, molécule cage **5**. Cette observation expérimentale peut s'expliquer par le fait que les doubles liaisons C = O sont moins conjuguées et donc moins fragilisées dans l'adduit **4** que dans la 1,4-benzoquinone ; la constante de force  $k$  de ces liaisons est donc plus grande dans le cas de l'adduit **4**. Par conséquent, le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  augmente. Mais dans le cas de la molécule

**Tableau II** - Nombres d'onde relatifs aux vibrations des doubles liaisons carbone-oxygène et carbone-carbone.

	$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C=C}} (\text{cm}^{-1})$
cyclopentadiène	-	1625
1,4-benzoquinone	1645	1590
adduit [4+2] <b>4</b>	1660	1605 et 1660 <sup>2</sup>
adduit [2+2] <b>5</b>	1755	-

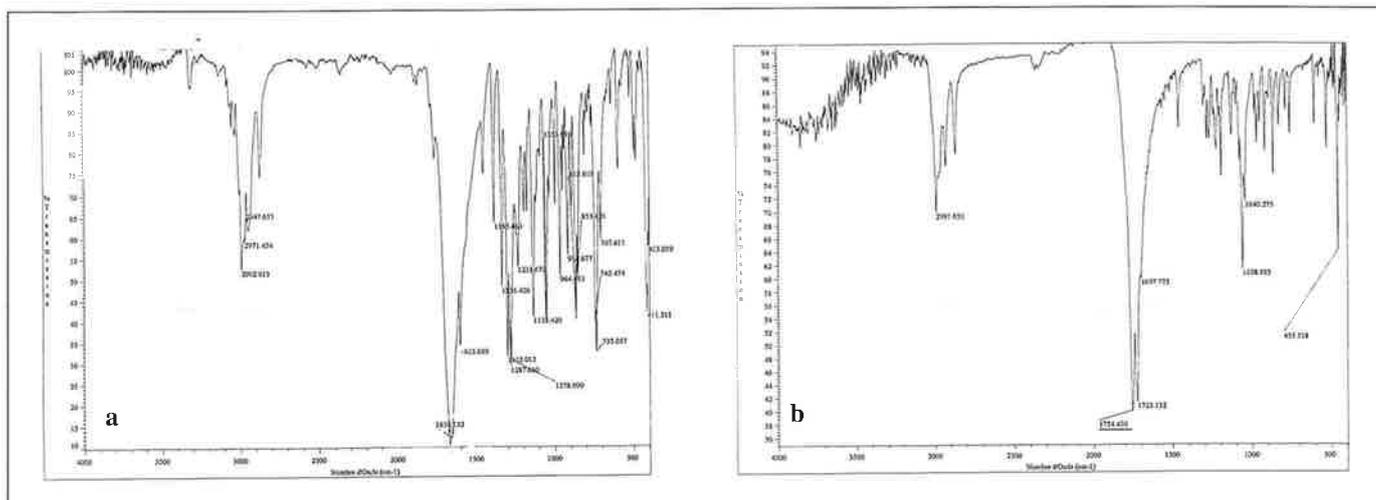


Figure 3 - Spectres infrarouge des adduits, (a) : [4+2] et (b) : [2+2].

cage, les doubles liaisons C = O ne sont plus conjuguées ; le nombre d'onde correspondant est donc plus élevé. De plus, du fait de la structure tendue de la molécule, le nombre d'onde correspondant à l'adduit [2+2] est plus élevé que celui d'une double liaison carbone-oxygène non conjuguée classique (environ  $1\,715\text{ cm}^{-1}$ ).

Ceci est également valable pour l'évolution des nombres d'onde correspondant aux vibrations des doubles liaisons carbone-carbone.

### Spectres UV-visible

La spectroscopie UV-visible est également une technique de caractérisation pertinente des adduits puisqu'ils ont des couleurs différentes. Le *tableau III* regroupe les résultats obtenus et les spectres des adduits sont également présentés à la *figure 4*.

La spectroscopie UV-visible concerne les transitions électroniques entre niveaux énergétiques d'une molécule sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde varie dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Dans le cas où la molécule étudiée possède un groupement carbonyle (groupe chromophore), deux transitions électroniques  $\pi\text{-}\pi^*$  et  $n\text{-}\pi^*$  (moins énergétique) sont possibles. Lorsqu'il y a conjugaison, comme dans le cas de la 1,4-benzoquinone et de l'adduit [4+2] **4**, les longueurs d'onde maximales d'absorption sont déplacées vers le visible ; c'est l'effet bathochrome. Du fait de la perte de conjugaison progressive au cours des deux dernières étapes de cette expérience, les adduits **4** et **5** ont des couleurs différentes. Il est également possible de suivre le déroulement de la réaction photochimique en mesurant l'absorbance à 370 nm en fonction du temps.

En outre, on constate que les absorbances aux longueurs d'onde maximales sont différentes. Cette observation peut s'expliquer grâce à la loi de Beer-Lambert qui permet de calculer les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  à partir de l'absorbance, d'après la relation :  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc$  où  $l$  désigne la longueur de la cuve traversée par le rayonnement et  $c$  la concentration en substance étudiée. Dans

Tableau III - Longueurs d'onde maximales d'absorption.

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
1,4-benzoquinone (solvant : eau)	240 ; 285 ; 434 ; 454 [3]
adduit [4+2] <b>4</b> (solvant : acétate d'éthyle)	177 ; 370
adduit [2+2] <b>5</b> (solvant : acétate d'éthyle)	160 ; 320 (épaulement)

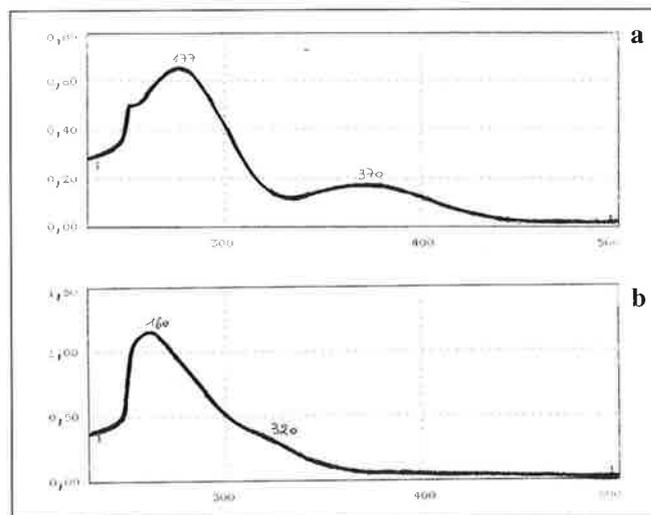


Figure 4 - Spectres UV-visible des adduits, (a) : [4+2] et (b) : [2+2].

le cas qui nous intéresse ici, on déduit de la loi de Beer-Lambert que les coefficients d'extinction molaire les plus faibles correspondent aux longueurs d'onde les plus élevées relatives aux transitions  $n\text{-}\pi^*$ . Ce résultat est en accord avec les données relatives à la propanone dont le spectre UV-visible présente deux pics d'absorption : le premier à 190 nm ( $\epsilon = 1\,100\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) qui correspond à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  et à 280 nm ( $\epsilon = 15\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) qui correspond à la transition  $n\text{-}\pi^*$  interdite par symétrie mais possible par couplage vibronique (d'où la faible valeur de  $\epsilon$ ).

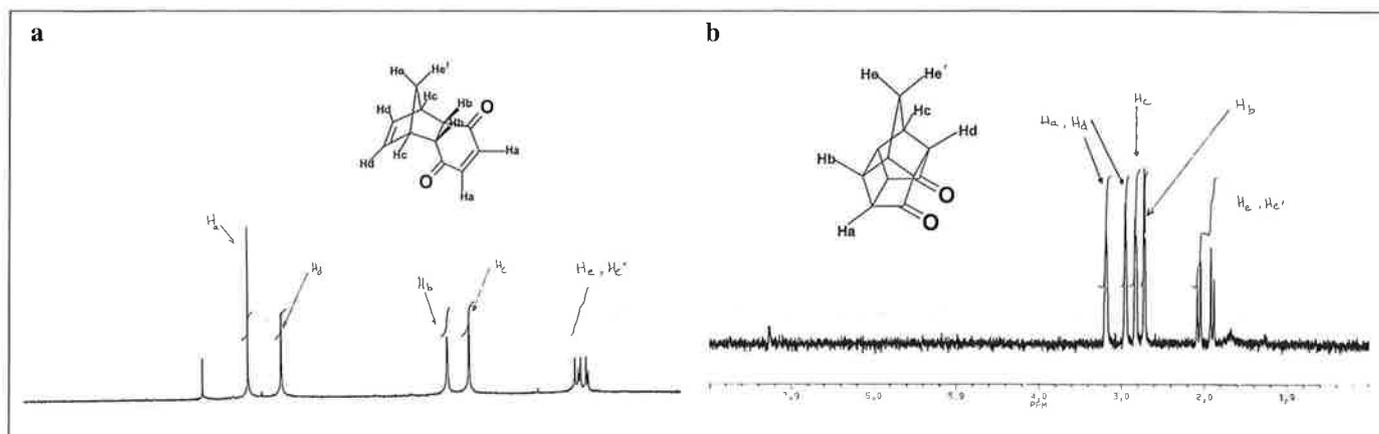


Figure 5 - Spectres RMN des adduits, (a) : [4+2] et (b) : [2+2].

## Spectres RMN 1H (300 MHz)

La spectroscopie RMN du proton permet également de distinguer les deux adduits et de contrôler leurs puretés. Leurs spectres (réalisés dans le chloroforme deutéré et accompagnés de l'intégration des pics) sont présentés à la figure 5.

## Discussion [4]

Les réactions de cycloaddition font partie des réactions péricycliques, au cours desquelles s'opère une réorganisation concertée de la distribution électronique intra- ou intermoléculaire. Jusque dans les années 60, les réactions péricycliques étaient connues sous le nom de réactions « sans mécanisme ». Les travaux de Woodward et d'Hoffmann (à l'origine de l'attribution de deux prix Nobel de chimie<sup>3</sup>) ont permis d'interpréter de nombreux résultats expérimentaux et d'en prévoir beaucoup d'autres grâce à des règles de sélection. Dans toute la suite, nous fonderons uniquement notre étude des règles de Woodward-Hoffmann sur les réactions de cycloadditions. Les règles que nous établirons alors seront généralisables aux réactions inverses (dites de fragmentations), ainsi qu'à la plupart des autres réactions péricycliques.

Pour établir ces règles de sélection, plusieurs raisonnements peuvent être suivis. Le premier et le plus usuel se fonde sur l'étude du recouvrement entre orbitales frontières des réactifs [5] ; il ne sera pas développé dans cet article. Le second est fondé sur la conservation de la symétrie de l'ensemble des orbitales moléculaires au cours de la réaction ; il fait l'objet de cette discussion.

Même s'il oblige à réfléchir à la symétrie de toutes les orbitales moléculaires mises en jeu dans la réaction, et à établir un diagramme de corrélation pour chaque mode d'approche - ce qui peut paraître fastidieux dans certains cas - il présente l'intérêt principal d'éviter le recours à l'approximation que constitue le théorème de Fukui, qui ne considère que l'interaction des orbitales frontières<sup>4</sup>. Cette approximation est en effet à la base du premier raisonnement cité ci-dessus, fondé sur le recouvrement des orbitales frontières.

## Préliminaires

Avant de commencer à construire ces diagrammes de corrélation, il est nécessaire de rappeler deux principes élémentaires, qui permettent d'en justifier l'existence et la légitimité [6].

Le premier principe est commun à presque toutes les théories de la réactivité chimique, et stipule que lors du parcours du chemin réactionnel, le point représentatif d'un système chimique évolue sur une surface de potentiel adiabatique, c'est-à-dire correspondant à un état électronique unique<sup>5</sup>. En effet, si l'agitation thermique permet aux espèces chimiques de changer de niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels, elle n'est généralement pas suffisante pour leur permettre de changer de niveau électronique. Cela signifie que lors de la réaction, si les noyaux atomiques se déplacent de telle sorte que le système se conserve dans une opération de symétrie particulière, alors la fonction d'onde totale de ce système ne change pas de comportement vis-à-vis de cette opération de symétrie. Et, par suite, chaque orbitale du système dans son état initial se transforme progressivement en une orbitale du système dans son état final, en conservant le même comportement de symétrie par rapport à l'élément de symétrie envisagé.

Il est à présent possible d'établir un diagramme de corrélation entre l'état initial et l'état final du système chimique lors de toute réaction de cycloaddition, et ainsi de prévoir la configuration électronique des produits, à laquelle conduit le chemin réactionnel postulé.

Le second principe fondamental, connu sous le nom de « règle de non-croisement », spécifie que deux orbitales de même symétrie ne peuvent avoir la même énergie. En effet, si l'établissement du diagramme de corrélation conduit au croisement de deux orbitales de même symétrie, celles-ci se mélangent par couplage pour conduire à deux nouvelles orbitales dans la zone de rencontre, et leurs énergies évoluent afin d'éviter le croisement. Cela se traduit sur le diagramme par la divergence des courbes de corrélation (cf. schéma 13 par exemple). Après la zone de croisement, chaque orbitale a été transformée en l'autre.

## Établissement des règles de Woodward-Hoffmann grâce aux diagrammes de corrélation d'orbitales moléculaires

Finalement, pour permettre la construction de ces diagrammes de corrélation, il est nécessaire d'appliquer les trois hypothèses ou règles suivantes :

- Le système (réactifs, produits) étudié admet au moins un élément de symétrie.
- Le comportement de chaque orbitale, dans l'opération de symétrie, reste le même du début à la fin du chemin réactionnel.
- Deux orbitales de même symétrie ne peuvent avoir la même énergie.

En outre, afin de simplifier la construction du diagramme, on ne prend généralement en compte que les orbitales modifiées lors de la réaction, c'est-à-dire les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  rompues ou créées.

Une fois le diagramme de corrélation tracé, il reste à identifier la configuration électronique des produits, à laquelle conduit le chemin réactionnel postulé. Selon que cette configuration correspond à des molécules dans un état de basse ou de haute énergie, le chemin réactionnel peut alors être considéré comme possible ou non.

Toutefois, les réactions de cycloadditions sont généralement sous contrôle cinétique ; par conséquent, il faudrait plutôt corréler réactifs et état de transition. Pourtant, le niveau d'énergie des produits obtenus donne une bonne indication sur la hauteur de la barrière d'activation à franchir. Aussi la réaction est-elle considérée comme possible si l'énergie totale du système à l'état final est du même ordre de grandeur que celle de l'état initial ; si elle est beaucoup plus élevée et correspond à un état électronique excité, la réaction est dite interdite.

Dans un premier temps, examinons le cas modèle de la réaction de Diels-Alder entre le buta-1,3-diène et l'éthylène, dont le produit est le cyclohexène. Cet exemple d'interaction sert de modèle à la deuxième étape de la synthèse de la molécule cage.

Lorsque le diène et le diénophile s'approchent l'un de l'autre de façon supra-supra (schéma 4), l'élément de symétrie commun aux réactifs et au produit est le plan (P) perpendiculaire aux plans contenant les doubles liaisons (schéma 5).

On détermine alors si les orbitales moléculaires sont symétriques - elles sont notées S - ou antisymétriques - elles sont notées A - par rapport à ce plan (P) (schéma 6).

Il ne reste alors plus qu'à corréler les orbitales moléculaires des réactifs d'une part avec celles du cyclohexène d'autre part (schéma 7).

Grâce à ce diagramme de corrélation, on constate que :

- la réaction thermique (schéma 7a) conduit à une stabilisation énergétique du système ; on en déduit que la cycloaddition [ $\pi^4_s + \pi^2_s$ ] est possible par voie thermique ;
- la réaction photochimique (schéma 7b) conduirait à une déstabilisation énergétique ; l'état du produit serait excité et d'énergie trop haute. On en conclut que la cycloaddition [ $\pi^4_s + \pi^2_s$ ] photochimique est interdite par symétrie.

Examinons maintenant le cas d'une cycloaddition entre deux molécules d'éthylène ; cet exemple sert de modèle à la

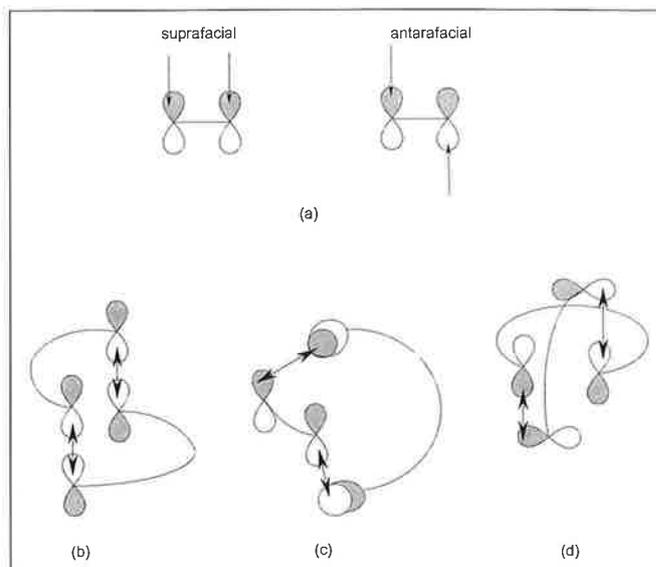


Schéma 4 - Modes d'approche de deux molécules ; (a) définition des termes suprafacial (approche de l'autre réactif du même côté) et antarafacial (approche du côté opposé) ; (b) approche supra-supra ; (c) approche supra-antara ; (d) approche antara-antara.

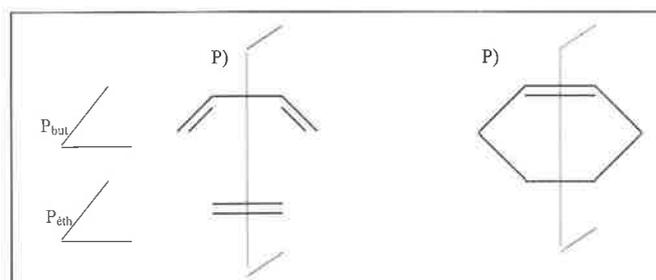


Schéma 5 - Plan de symétrie (P) des orbitales frontières conservé au cours de la cycloaddition du buta-1,3-diène et de l'éthylène.

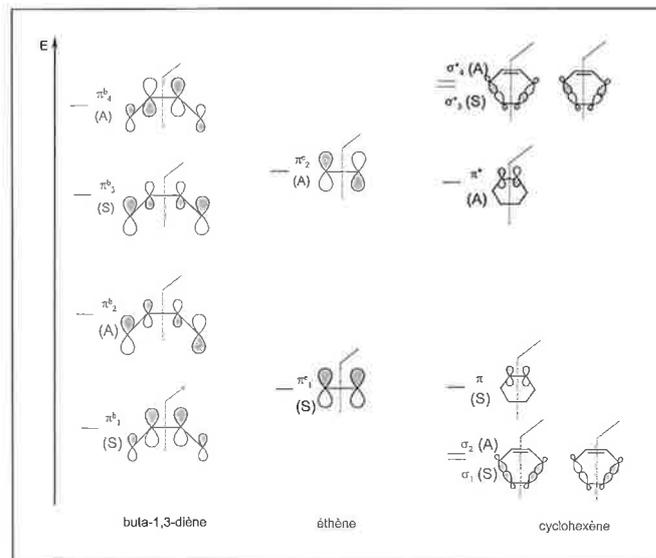


Schéma 6 - Diagrammes énergétiques et propriétés de symétrie du buta-1,3-diène, de l'éthylène et du cyclohexène.

dernière étape de la synthèse présentée ici. Dans ce cas, l'élément de symétrie à prendre en compte est le plan ( $P_1$ ) qui figure sur le schéma 8.

De même que précédemment, il est nécessaire de définir les symétries des orbitales moléculaires par rapport à ces plans (schéma 9).

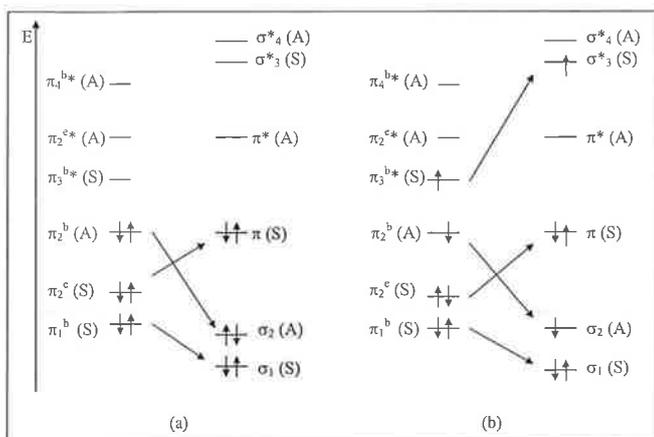


Schéma 7 - Diagrammes de corrélation relatifs aux cycloadditions  $[\pi_s^d + \pi_s^2]$  thermique (a) et photochimique (b) entre le buta-1,3-diène et l'éthylène.

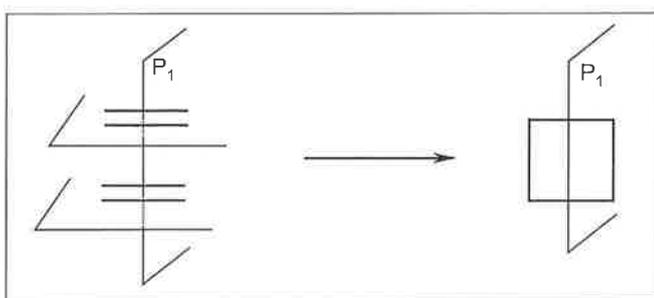


Schéma 8 - Plans de symétrie conservés pendant la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ .

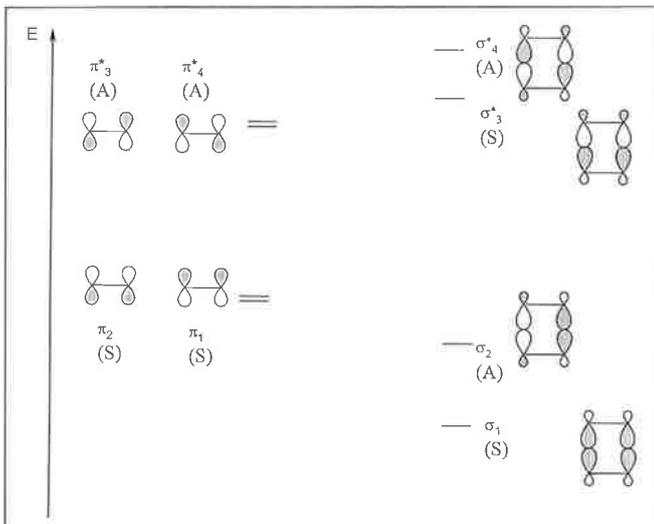


Schéma 9 - Diagrammes énergétiques et propriétés de symétrie de deux molécules d'éthylène en approche supra-supra.

Le diagramme de corrélation correspondant à cette réaction est construit dans le schéma 10.

On constate alors que :

- la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  thermique conduirait à un produit doublement excité, moins stable que les réactifs. On en conclut que cette réaction est interdite par symétrie ;
- la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  photochimique conduit à un produit simplement excité à partir d'un système simplement excité ; elle est permise par symétrie.

Jusqu'à présent, seul le cas d'approche supra-supra a été considéré ; cependant, il existe une autre géométrie d'appro-

che du diène et du diénophile : en supra-antara. Cette dernière, bien que défavorisée par rapport à l'approche supra-supra du fait des contraintes de torsion ainsi générées, mérite d'être étudiée. L'exemple de la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$  est examiné ci-dessous. Dans ce cas, l'élément de symétrie du système est l'axe  $C_2$  passant par les centres des liaisons éthyléniques (schéma 11).

La méthode de construction des diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires est identique à celle utilisée précédemment : détermination des symétries des orbitales des réactifs et des produits (schéma 11), puis corrélations entre orbitales de même symétrie en suivant la règle de non croisement (schéma 12).

L'interprétation de ces diagrammes de corrélation permet de conclure que :

- la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$  thermique conduit au système d'énergie minimale ; cette réaction est donc permise par symétrie ;
- le produit de la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$  photochimique serait dans un état excité et le système serait alors déstabilisé ; par conséquent, cette réaction est interdite par symétrie.

Les règles de sélection, retrouvées ci-dessus avec des exemples simples, sont généralisables. Le tableau IV les récapitule en considérant une réaction de cycloaddition où p électrons interviennent.

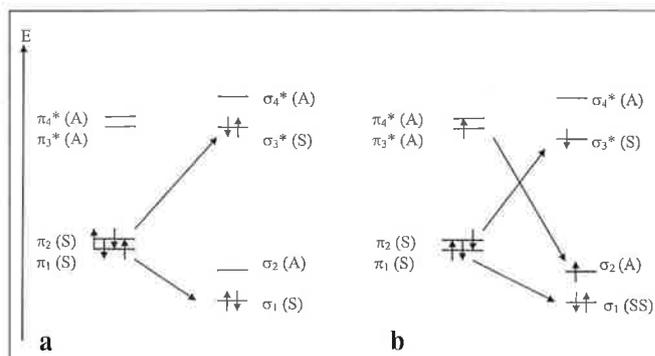


Schéma 10 - Diagrammes de corrélation relatifs aux cycloadditions  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  thermique (a) et photochimique (b) entre deux molécules d'éthylène.

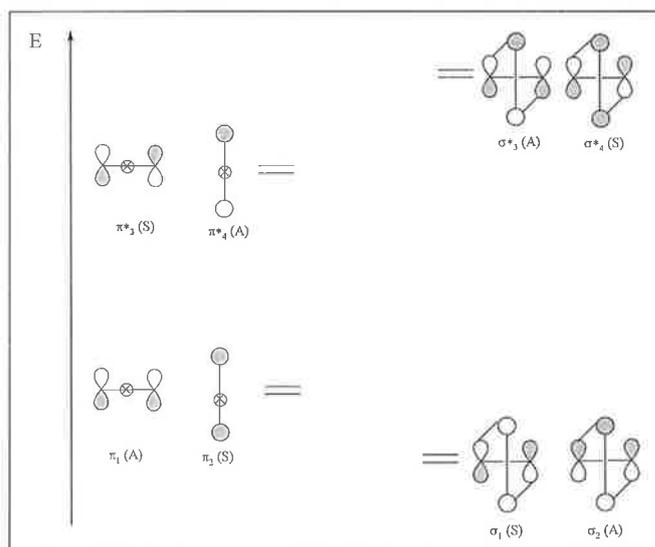


Schéma 11 - Diagrammes énergétiques et propriétés de symétrie de deux molécules d'éthylène en approche supra-antara et du cyclobutane adduit. L'axe  $C_2$  est symbolisé par  $\odot$ .

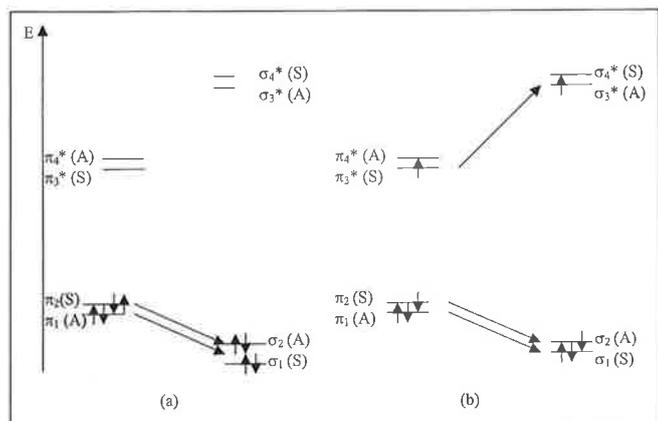


Schéma 12 - Diagrammes de corrélation relatifs aux cycloadditions  $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$  thermique (a) et photochimique (b) entre deux molécules d'éthylène.

Tableau IV - Règles de sélection pour des réactions de cycloaddition suivant les approches du diène et du diérophile ( $nV_{\sigma} \times$ ).

p	Thermiquement permise	Photochimiquement permise
4n+2	s-s ou a-a	s-a ou a-s
4n	s-a ou a-s	s-s ou a-a

Jusqu'à présent, pour établir les règles de sélection des cycloadditions, il était nécessaire de construire et d'interpréter deux diagrammes de corrélation pour chaque cas. D'autres diagrammes énergétiques permettent de retrouver plus rapidement ces règles ; ce sont les diagrammes de corrélation d'états. Dans la suite, l'étude est limitée à l'approche supra-supra du diène et du diérophile.

### Établissement des règles de Woodward-Hoffmann grâce aux diagrammes de corrélation d'états électroniques

Une fois encore, la construction d'un diagramme de corrélation est basée sur les propriétés de symétrie par rapport à un (ou plusieurs) élément(s) de symétrie du système. Dans le cas présent, ce ne sont plus les orbitales moléculaires qui sont corrélées mais les états électroniques fondamentaux et excités des réactifs avec ceux des produits.

Dans ce cas également et comme nous l'avons montré dans les deux paragraphes précédents, trois règles ou hypothèses sont nécessaires :

Tableau V - Configurations électroniques et symétrie des états relatifs aux réactifs (buta-1,3-diène et éthylène) et au produit (cyclohexène) de la cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$ .

	Configurations électroniques		Symétrie par rapport au plan (P)	
	Réactifs : buta-1,3-diène et éthylène	Produit : cyclohexène	Réactifs	Produit
état fondamental (e.f)	$(\pi_1^b)^2(\pi_1^e)^2(\pi_2^b)^2$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi)^2$	$(S)^2(S)^2(A)^2 \Rightarrow S$	S
état excité 1 (e.e 1)	$(\pi_1^b)^2(\pi_1^e)^2(\pi_2^b)^1(\pi_3^{b*})^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi)^1(\pi^*)^1$	A	A
état excité 2 (e.e 2)	$(\pi_1^b)^2(\pi_1^e)^2(\pi_2^b)^1(\pi_2^{e*})^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^1(\pi)^2(\pi^*)^1$	S	S
état excité 3 (e.e 3)	$(\pi_1^b)^2(\pi_1^e)^1(\pi_2^b)^2(\pi_3^{b*})^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi)^1(\sigma_3^*)^1$	S	S
état excité 4 (e.e 4)	$(\pi_1^b)^2(\pi_1^e)^1(\pi_2^b)^2(\pi_2^{e*})^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^1(\pi)^2(\sigma_3^*)^1$	A	A

- Le système (réactifs, produits) étudié admet au moins un élément de symétrie.

- Le comportement de la fonction d'onde totale du système dans l'opération de symétrie reste le même du début à la fin du chemin réactionnel.

- Deux états électroniques de même symétrie ne peuvent avoir la même énergie.

En premier lieu, examinons le cas d'une cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  entre le buta-1,3-diène et l'éthylène. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les configurations électroniques des états fondamentaux et excités des réactifs et du produit ainsi que leur symétrie par rapport au plan (P) (schéma 5, tableau V). Les notations des orbitales sont celles qui ont été introduites au paragraphe précédent (schéma 6).

Les états excités des réactifs et du cyclohexène sont classés par ordre croissant d'énergie totale ; ils ne sont pas dégénérés.

A partir de ces données, le diagramme de corrélation d'états est construit en appliquant les règles indiquées ci-dessus, à savoir la règle de conservation de la symétrie des orbitales moléculaires et la règle de non-croisement (schéma 13).

L'interprétation de ce diagramme permet de conclure que :

- Comme la corrélation entre les états fondamentaux est directe, la cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  est possible thermodynamiquement.

- Comme le chemin réactionnel entre les états excités de plus basse énergie (notés 1) passe par un maximum d'énergie très élevé - cela est dû au non-croisement des corrélations entre les états 1 et 4 ; ce qui était prévisible à la lecture du diagramme présenté sur le schéma 7 -, la cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  photochimique est interdite dans ce cas.

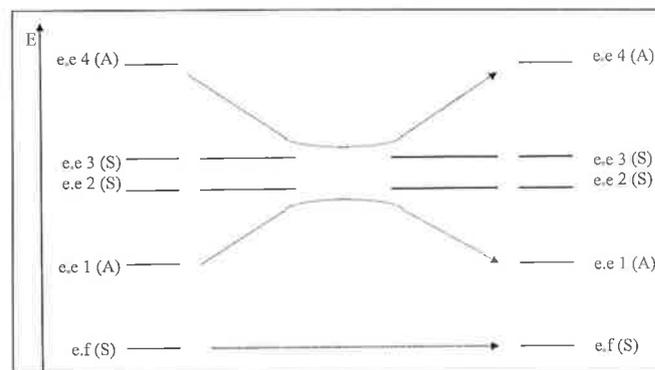


Schéma 13 - Diagramme de corrélation d'états correspondant à la cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  entre le buta-1,3-diène et l'éthylène.

• la cycloaddition photochimique pourrait être possible si les états excités 2 et 3 des réactifs étaient pris en compte. Cependant, il serait alors nécessaire de fournir suffisamment d'énergie pour atteindre ces états, ce qui est difficilement réalisable expérimentalement, car une telle irradiation risquerait d'initier d'autres réactions parasites. La cycloaddition  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  photochimique est donc également interdite.

Examinons enfin le cas de la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  entre deux molécules d'éthylène. Le diagramme de corrélation correspondant est construit suivant la démarche précédemment utilisée. L'élément de symétrie considéré est ici le plan ( $P_1$ ) introduit au schéma 8 ; les notations des orbitales moléculaires sont celles qui figurent au schéma 9. Le tableau VI récapitule les configurations électroniques et les propriétés de symétrie des états fondamentaux et excités des réactifs et du cyclobutane.

Les états simplement excités des réactifs sont tous dégénérés sauf celui noté 5 qui est doublement excité.

Le diagramme de corrélation d'états figure au schéma 14 ; pour une meilleure visibilité, seules les corrélations utiles à son interprétation ont été tracées - les états excités 2 et 4 sont corrélés avec d'autres états de plus haute énergie.

On en déduit que :

• Comme la barrière énergétique est très élevée entre les états fondamentaux, la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  thermique est interdite.

• Comme la corrélation est directe entre les états excités 1, la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  photochimique est possible.

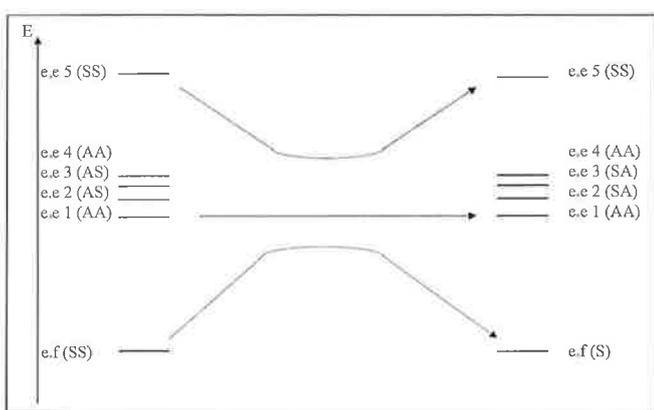


Schéma 14 - Diagramme de corrélation d'états correspondant à la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  entre deux molécules d'éthylène.

On retrouve donc les mêmes règles que celles que nous avons pu obtenir à partir des diagrammes de corrélation d'orbitales.

### Règles de Dewar-Zimmerman

Une méthode alternative et très élégante pour établir les règles de sélection régissant les réactions péricycliques thermiques ou photochimiques a été exposée par Dewar et Zimmerman dans une série d'articles publiés entre 1966 et 1969 [7]. Elle découlait de l'observation formulée par Evans en 1939 [8], selon la formation du cycle hexagonal de la réaction de Diels-Alder, et peut s'interpréter par un état de transition aromatique. En effet, les six électrons intervenant dans la réaction occupent, dans l'état de transition, des orbitales intermoléculaires cycliques analogues à celles du benzène.

### Aromaticité et antiaromaticité

Il convient en premier lieu de définir les notions d'aromaticité et d'antiaromaticité, afin d'appliquer ensuite ces règles à chacun des cas particuliers que représentent les réactions péricycliques :

*Un annulène est appelé aromatique, non aromatique et antiaromatique, selon qu'il est respectivement plus stable, également stable ou moins stable que la chaîne ouverte correspondante*<sup>6</sup> [5b].

Afin de reconnaître facilement un annulène aromatique d'un annulène antiaromatique, il est alors utile de distinguer deux types d'annulènes : les annulènes de Hückel et les annulènes de Möbius.

Dans les annulènes de Hückel, les orbitales atomiques de base sont choisies de telle sorte qu'elles se recouvrent en phase (toutes les intégrales d'échange  $\beta$  sont négatives) ; les atomes de carbones étant placés dans un plan horizontal, tous les lobes d'un même demi-espace ont même signe (schéma 15a).

Dans les annulènes de Möbius, il y a une intégrale  $\beta$  positive ; autrement dit, si l'on considère les orbitales atomiques inscrites sur un ruban, le ruban est refermé sur lui-même de façon antarafaciale (voir schéma 15). Il possède alors la topologie d'une bande de Möbius (schéma 15b).

Or, grâce à la méthode de Hückel, il est très aisé de montrer qu'un annulène de Hückel est aromatique s'il contient  $4n + 2$  électrons  $\pi(n \nu_{\text{p}} \star)$ , et antiaromatique s'il en contient

Tableau VI - Configurations électroniques et symétrie des états relatifs aux réactifs (éthylènes) et au produit (cyclobutane) de la cycloaddition  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ .

	Configurations électroniques		Symétrie par rapport au plan (P)	
	Réactifs : éthylènes	Produit : cyclobutane	Réactifs	Produit
état fondamental (e.f)	$(\pi_1)^2(\pi_2)^2$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$	$(SS)^2(SA)^2 \Rightarrow SS$	SS
état excité 1 (e.e 1)	$(\pi_1)^2(\pi_2)^1(\pi_3^*)^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^1(\sigma_3^*)^1$	AA	AA
état excité 2 (e.e 2)	$(\pi_1)^2(\pi_2)^1(\pi_4^*)^1$	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^1(\sigma_4^*)^1$	AS	SA
état excité 3 (e.e 3)	$(\pi_1)^1(\pi_2)^2(\pi_3^*)^1$	$(\sigma_1)^1(\sigma_2)^2(\sigma_3^*)^1$	AS	SA
état excité 4 (e.e 4)	$(\pi_1)^1(\pi_2)^2(\pi_4^*)^1$	$(\sigma_1)^1(\sigma_2)^2(\sigma_4^*)^1$	AA	AA
état excité 5 (e.e 5)	$(\pi_1)^2(\pi_3^*)^2$	$(\sigma_1)^2(\sigma_3^*)^2$	SS	SS

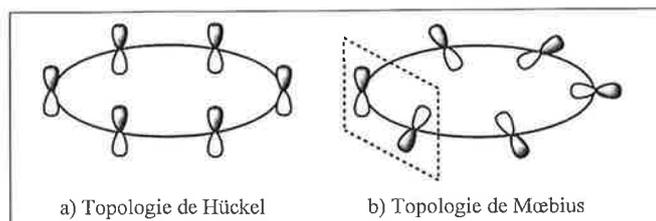


Schéma 15 - Topologies des annulènes de Hückel (a) et de Möbius (b).

$4m(m \gamma_{\text{D}}^*)$ . De même, un annulène de Möbius est aromatique s'il contient  $4p$  électrons  $p$  ( $p \gamma_{\text{D}}^*$ ), et antiaromatique s'il en contient  $4q + 2$  ( $q \gamma_{\text{D}}^*$ ) [10].

### Énoncé des règles de Dewar-Zimmerman

Qu'il s'agisse des réactions électrocycliques, des transpositions sigmatropiques ou des cycloadditions, trois propriétés sont toujours mises en œuvre [5c] :

- i. La réaction étant concertée, toutes les liaisons se créent ou se rompent simultanément (bien que pas nécessairement à la même vitesse) ;
- ii. Les atomes intervenant dans la réaction forment un cycle dans l'état de transition ;
- iii. Chacun de ces atomes fait intervenir une seule orbitale atomique au cours de la réaction.

Il est alors naturel de construire l'état de transition à l'aide d'orbitales intermoléculaires construites sur la base des orbitales atomiques mises en jeu. Cependant, la structure de l'état de transition n'étant pas connue, il est nécessaire d'introduire deux approximations :

- i. Toutes les orbitales atomiques sont assimilées à des orbitales  $p$  ;
- ii. Toutes les distances interatomiques sont considérées égales, et donc toutes les intégrales de recouvrement.

Avec ces simplifications, les orbitales moléculaires de l'état de transition deviennent identiques à celles d'un annulène. Si cet annulène est aromatique, l'état de transition qui lui ressemble sera de faible énergie et la réaction sera facilitée. S'il est au contraire antiaromatique, l'état de transition possède une énergie élevée, et la réaction est défavorisée.

Il en résulte le résultat suivant, connu sous le nom de règle de Dewar-Zimmerman :

Une réaction péricyclique thermique sera permise si son état de transition est aromatique, et interdite s'il est antiaromatique.

En ce qui concerne les réactions péricycliques photochimiques, il est nécessaire de compléter le raisonnement développé ci-dessus [5b]. En effet, la méthode des perturbations de Dewar [11] permet de montrer que :

*Le premier état excité d'un annulène antiaromatique est plus stable que le premier état excité de l'annulène aromatique possédant le même nombre d'électrons.*

Par conséquent, la règle de Dewar-Zimmerman peut être étendue aux réactions photochimiques :

Les réactions péricycliques photochimiques se font de préférence par l'intermédiaire d'états de transition antiaromatiques excités.

### Applications

L'ensemble des faits dégagés ci-dessus permettent de retrouver immédiatement toutes les conclusions de Woodward et Hoffmann. Auparavant, il est toutefois nécessaire d'énoncer un dernier résultat très intuitif, bien qu'il soit lui aussi issu de la méthode des perturbations de Dewar [11] :

*Un annulène contenant un nombre pair de  $\beta$  positives, c'est-à-dire un nombre pair d'interactions antarafaciales, se comporte comme un annulène de Hückel.*

*Un annulène contenant un nombre impair de  $\beta$  positives, c'est-à-dire un nombre impair d'interactions antarafaciales, se comporte comme un annulène de Möbius.*

Revenons sur les réactions de cycloaddition, qui font l'objet principal de cet article, et tentons de retrouver les résultats obtenus par les règles de Woodward-Hoffmann.

Dans le cas des réactions thermiques, la première règle de Dewar-Zimmerman indique que les états de transition doivent être aromatiques :

Dans la cycloaddition [4+2] de Diels-Alder par exemple, six électrons sont mis en jeu. En vertu des résultats énoncés plus haut, l'état de transition sera aromatique s'il est analogue à un annulène de Hückel, c'est-à-dire s'il contient un nombre pair d'interactions antarafaciales. Autrement dit, le mode d'approche de la réaction de Diels-Alder thermique est soit supra-supra, soit antara-antara. Le mode le plus accessible est bien entendu le premier, pour des raisons géométriques.

De même, dans une cycloaddition [2+2], quatre électrons sont mis en jeu. L'état de transition sera aromatique s'il est analogue à un annulène de Möbius, c'est-à-dire s'il contient un nombre impair d'interactions antarafaciales. Autrement dit, le mode d'approche d'une cycloaddition [2+2] thermique est nécessairement supra-antara.

Dans le cas des réactions photochimiques, la deuxième règle de Dewar-Zimmerman indique que les états de transition doivent être antiaromatiques.

Une cycloaddition [4+2] mettant en jeu six électrons, son état de transition doit dans ce cas être analogue à un annulène de Möbius, c'est-à-dire présenter un nombre impair d'interactions antarafaciales : le mode d'approche d'une cycloaddition [4+2] photochimique est donc nécessairement supra-antara.

De même, dans une cycloaddition [2+2], quatre électrons étant mis en jeu, l'état de transition sera antiaromatique s'il est analogue à un annulène de Hückel, c'est-à-dire s'il contient un nombre impair d'interactions antarafaciales : le mode d'approche d'une cycloaddition [2+2] photochimique est supra-supra.

Ces conclusions s'obtiennent extrêmement rapidement, et peuvent être étendues sans aucune difficulté aux réactions de cycloadditions mettant en œuvre plusieurs molécules, mais aussi à presque toutes les autres réactions péricycliques<sup>7</sup>.

### Conclusion

La synthèse d'une molécule cage via deux réactions de cycloaddition successives - respectivement  $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$  et  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$  - a été l'occasion d'établir les règles de sélection de Woodward-Hoffmann. Pour se faire, des diagrammes de

corrélation entre orbitales moléculaires et entre états électro-  
niques ont été construits et interprétés. Nous nous sommes  
également attachés à développer de façon rigoureuse les  
règles de Dewar-Zimmerman, dont l'utilisation est très élé-  
gante et extrêmement simple.

Mais une exploitation encore plus avancée de la réaction  
pourrait être menée, en remarquant qu'elle permet la mise en  
évidence d'une autre caractéristique des réactions de  
cycloadditions : leur diastéréosélectivité<sup>8</sup>. En effet la  
cycloaddition [ $\pi^2_s + \pi^2_s$ ] n'est réalisable que si l'adduit  
[4+2] est endo. Tout discussion de cette dernière règle a été  
écartée volontairement ici et sera présentée dans un article  
complémentaire [5d].

### Remerciements

Nous tenons à remercier Caroline Decroix qui a réalisé  
les spectres RMN des adduits et pour son aide apportée lors  
de la rédaction de cet article.

### Références

- [1] a) Harwood L.M., Moody C.J., *Experimental organic chemistry*, Blackwell Scientific Publications, **1989** ; b) Nash E.G., *A novel photochemistry experiment using a Diels-Alder reaction*, *J. Chem. Ed.*, **1974**, *51*, p. 619.
- [2] a) Cheymol E.G., Hoff M., *Microchimie : techniques et expériences*, De Boeck Université, **1999** ; b) Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, *L'Actualité Chimique*, **1998**, *2*, p. 10-17.
- [3] *Handbook of Chemistry and Physics*, 60<sup>th</sup> edition, CRC Press, **1979**.
- [4] a) Yates K., *Hückel molecular orbital theory*, Academic Press, **1978** ; b) Woodward R.B., Hoffmann R., *The conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, **1970**.

- [5] a) Anh N.T., *Orbitales Frontières*, InterEditions/CNRS Editions, **1995** ; b) Anh N.T., *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Edisciences, Paris, **1970** ; c) Anh N.T., *Introduction à la Chimie Moléculaire*, Ellipses, Paris, **1994** ; d) Langrand N.T., Eastes R.-E., Cheymol N., *Bull. Un. Phys.* (à paraître début **2000**).
- [6] Rivail J.-L., *Éléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, InterEditions/Éditions du CNRS, **1989**.
- [7] a) Dewar M.J.S., *Tetrahedron Suppl.* *8*, Part I, **1966**, p. 75 ; b) Aromaticity, *Chem. Soc. Special Publ.*, **1967**, n° 21, p. 177 ; c) Zimmerman H.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, p. 1564 ; d) Zimmerman H. E., Crumrine D.S., *ibid.*, **1968**, *90*, p. 5613, note 13 ; e) Zimmerman H.E., Crumrine D.S., Döpp D., Huyffer P.S., *ibid.*, **1969**, *91*, p. 440, note 27 ; f) Zimmerman H.E., Mariano P.S., *ibid.*, **1969**, *91*, p. 1722, note 39 ; g) Zimmerman H.E., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1969**, *8*, p. 1.
- [8] Evans M.G., *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, *35*, p. 824.
- [9] Gillchrist T.L., *Heterocyclic Chemistry*, 3<sup>d</sup> édition, Longman, **1992**.
- [10] Hückel E., *Z. Physik*, **1931**, *70*, p. 204 ; **1932**, *76*, p. 628.
- [11] Dewar M.J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 3341 et suivantes.

### Notes

- <sup>1</sup> Un tel dispositif est représenté *figure 1*.
- <sup>2</sup> Les bandes correspondant aux vibrations respectives des liaisons C = C non conjuguée et C = O se superposent.
- <sup>3</sup> Hoffmann et Fukui en 1981 ; Woodward en 1965 pour ses travaux portant sur la synthèse de produits naturels.
- <sup>4</sup> L'approximation est cependant moins importante qu'il n'y paraît de prime abord. Une justification peut en être trouvée dans la référence [5a], p. 47.
- <sup>5</sup> Cette surface représente l'énergie potentielle du système, pour toutes les géométries possibles, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.
- <sup>6</sup> Cette définition est la plus simple qui soit employée pour définir le caractère aromatique d'un annulène ; de nombreux cas particuliers obligent à introduire des critères supplémentaires, et il existe d'autres définitions plus complètes [9].
- <sup>7</sup> Les réactions chélotropiques, par exemple, sont des cycloadditions (resp. fragmentations) dans lesquelles les deux liaisons formées (resp. rompues) aboutissent sur le même atome ; les règles de Dewar-Zimmerman ne s'y appliquent pas, et les règles de sélection doivent être établies à l'aide des orbitales frontières ou des diagrammes de corrélation [5a], p. 153.
- <sup>8</sup> L'interprétation de la régiosélectivité de ces réactions est un aspect également important et passionnant des études théoriques qui peuvent être menées dans ce domaine [5c]. L'exemple choisi dans la synthèse proposée plus haut ne permet cependant pas de mettre cette propriété en évidence.