



Doctoral Thesis

Etude expérimentale et théorique du réarrangement intramoléculaire dans quelques homotropilidènes pontés

Author(s):

Voellinger-Borel, Aline

Publication Date:

1990

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000569498> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH c+A
Diss. Nr. 4311

17. Dez. 1990

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU
REARRANGEMENT INTRAMOLECULAIRE DANS
QUELQUES HOMOTROPILIDENES PONTES**

THESE

présentée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences naturelles

Jauron

par

ALINE VOELLINGER-BOREL

chimiste diplômée de l'Université de Lausanne

née le 28 novembre 1939

originaire de Zurzach, Couvet et Neuchâtel

acceptée sur proposition

du Professeur Dr. J.F.M. Oth, rapporteur

et du Professeur Dr. K. Dressler, corapporteur.

1990



CatE

RESUME.

Le but de ce travail a été d'éclaircir le mécanisme du réarrangement dégénéré dans certains homotropilidènes pontés à savoir le barbaralane, le méthylènebarbaralane et la barbaralane en essayant de reproduire les paramètres cinétiques expérimentaux par calculs quantiques MINDO3-UHF, plus précisément par l'analyse des hypersurfaces d'énergie calculées à l'aide de cette méthode semi-empirique.

La partie expérimentale de ce travail concerne la synthèse des trois composés mentionnés (le rendement lors de la synthèse de la barbaralane a été amélioré) et la mesure des spectres RMN, ^1H et ^{13}C à différentes températures. La simulation des spectres ^{13}C nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques des processus dynamiques dont ces molécules sont le siège.

La méthode MINDO3-UHF a servi à déterminer les géométries et les enthalpies de formation de différentes molécules étudiées ainsi qu'à établir les hypersurfaces d'énergies permettant d'analyser ces réarrangements. Lors de l'analyse de ces surfaces d'énergie, deux chemins réactionnels ont été reconnus pour chaque composé; chacun de ces chemins passe par un intermédiaire de symétrie C_{2v} et deux états de transition de symétrie C_s .

Les surfaces d'énergies des états fondamentaux et des états triplets purs ont été calculées et trouvées après projection de spin. Il a pu être prouvé:

a) en comparant les enthalpies d'activation calculées (états fondamentaux après projection de spin) pour les deux chemins réactionnels qu'un seul de ces chemins se présente comme possible, le deuxième chemin correspondant à des valeurs d'enthalpie déraisonnablement hautes.

b) que le réarrangement de Cope de la barbaralane, passe nécessairement par un état intermédiaire biradical triplet.

c) que le chemin réactionnel de la barbaralane présente une différence énergétique plus importante entre les états de transition et la structure intermédiaire que celle calculée pour les deux autres composés; la présence de cette barrière énergétique intermédiaire expliquerait le plus faible coefficient de vitesse du réarrangement dégénéré observé avec la barbaralane.

d) que le réarrangement de Cope de ces homotropilidènes pontés n'est pas une réaction "synchrone," comme il a été mentionné dans la littérature, car l'ouverture de la liaison cyclopropane et la fermeture de la liaison σ à l'autre extrémité de la molécule ne progressent pas de manière comparable au cours de la réaction, ainsi que le montre le chemin réactionnel calculé.

e) La géométrie de l'état fondamental, optimisée par la méthode MINDO3-UHF pour chacune de ces trois molécules, montre que la liaison opposée à la tête de pont dans le cycle cyclopropane de la barbaralone (liaison C_2C_8) est nettement plus courte que dans les deux autres composés. L'énergie d'activation plus grande pour la barbaralone trouverait une explication dans le fait que l'énergie de la liaison C_2C_8 est plus grande dans ce composé que dans les deux autres (dans l'état de transition cette longueur est la même pour les trois produits).

SUMMARY.

The aim of the present work was to elucidate the mechanism of the degenerate rearrangement in bridged homotropilidenes such as barbaralane, 9-methylene-barbaralane and barbaralone. In order to do so, we attempted to reproduce the experimental kinetic parameters through calculation and inspection of the energy hypersurface. This energy hypersurface was computed with the semi-empirical MINDO3-UHF method.

The experimental part of this work concerns the synthesis of the three compounds studied (the yield of the barbaralone preparation being improved), and the measurements at various temperatures of the NMR, ^1H and ^{13}C spectra . Through simulation of the ^{13}C spectra, we obtained the kinetic parameters of the dynamic processes occurring in these molecules.

The MINDO3-UHF method was utilized to determine the geometry and the enthalpy of formation of the various molecules studied and to set the energy hypersurfaces. Analysis of these indicates that two reaction paths are found for each compound. Along each of these two reaction paths one intermediate of C_{2v} symmetry as well as two transition states of C_s symmetry are passed. The energy surfaces of pure singlet and pure triplet states were found after spin projection. It has been shown:

- a. that when comparing the calculated activation enthalpies (ground states after spin projection) for the two reaction pathways, only one of these reaction paths appears to be possible, the second one implying unreasonably high enthalpy values.
- b. that the Cope rearrangement of the barbaralone necessarily passes through a triplet biradical intermediate.
- c. that the reaction path for the barbaralone shows a larger energy difference between the transition state and the intermediate state than that calculated for the other two compounds; the existence of this intermediate energetic barrier could explain the small rate constant with barbaralone.
- d. that the Cope rearrangement of these bridged homotropilidenes is not a "synchronous" reaction, as mentioned in the literature; the bond-breaking of the cyclopropane bond and the σ bond-making at the other end of the molecule do not proceed to a comparable extent during the reaction, as can be seen on the hypersurface.

e. Optimized by the MINDO3-UHF method, the geometry for the ground state of each of the three molecules demonstrates that the bond situated opposite the bridge-head in the cyclopropane cycle is significantly shorter in the barbaralone than in the other two compounds. The higher activation energy observed in the case of the barbaralone could be explained by the fact that the change in bond length to reach the value required in the transition state is more marked (in all three compounds this length is identical).