

EFFETS DE CRYPTANDS SUR LES REACTIONS ENTRE REACTIFS NUCLEOPHILES ANIONIQUES ET COMPOSES CARBONYLES

André LOUPY, Jacqueline SEYDEN-PENNE et Bianca TCHOUBAR

G.R. n° 12 du CNRS - B.P. 28 - 94320 - Thiais, France

(Received in France 17 February 1976; received in UK for publication 6 April 1976)

PIERRE et HANDEL (1) ont montré que les cryptands empêchent la réduction de cétones et d'aldehydes aliphatiques ou alicycliques par l'aluminohydure de lithium (LiAlH_4) dans l'éther ou le DME. Partant de ces résultats, ces auteurs ont conclu que l'assistance électrophile par Li^+ est indispensable pour que la réaction ait lieu.

Par ailleurs, nous avons récemment constaté (2) que la réaction du benzaldéhyde avec le réactif anionique 1 (étape de condensation de la réaction de Darzens) est accélérée dans le THF en présence de coordinats macrocycliques (éthers couronnes ou cryptands)



La confrontation de ces deux séries de résultats nous a amenés à déterminer dans quelle mesure la nature du composé carbonylé et (ou) celle du réactif nucléophile sont responsables de cette apparente contradiction. Afin de répondre à cette question, nous avons examiné l'influence du cryptand [2,1,1] spécifique du cation Li^+ (3), sur la réduction de différents aldéhydes et cétones aromatiques et aliphatiques par LiAlH_4 dans l'éther et le THF.

- Mode opératoire et résultats

2,5 mmoles de LiAlH_4 sont mises en suspension dans 15 cm^3 d'éther anhydre (ou de THF) en présence ou non de 3 mmoles de [2,1,1], après agitation sous courant d'azote durant 15 min à température ambiante, on ajoute 2,5 mmoles de composé carbonylé dans 15 cm^3 d'éther (ou THF). Au bout d'un temps de contact variable, on hydrolyse et, après décantation et lavage deux fois à l'eau, l'analyse des produits est faite par CPG (colonne EGS-SX de 3 m, température du four = 140°C pour les dérivés aromatiques et 60°C pour les composés aliphatiques). Nous avons vérifié que le traitement ne change pas les proportions relatives de composé carbonylé et d'alcool.

Les résultats figurent dans le tableau I

Nous avons également vérifié qu'en prolongeant le temps de complexation (2 heures) ou en travaillant avec des solutions titrées d'hydrure, les résultats obtenus sont identiques.

TABLEAU I
Réduction dans l'éther de RCOR' en RCHOHR' par LiAlH_4

composé carbonylé	temps réaction (mn)	[2,1,1]	% RCHOHR'	a)
PhCHO	1 ou 45		100 b)	
	1	+	45	
	45	+	100 b)	
PhCOCH ₃	1 ou 45		100	
	45	+	60	
pCH ₃ -C ₆ H ₄ -COCH ₃	1		95	
	45		100	
	45	+	50	
mCl-C ₆ H ₄ -COCH ₃	1 ou 45		100	
	45	+	87	
	45		50	
	45	+	0	

a) le complément à 100% est RCOR'

b) même résultat dans le THF

- Discussion

L'examen du tableau I montre que seule la réduction de l'isobutyraldéhyde est totalement inhibée en présence d'agent cryptand dans nos conditions opératoires - ce qui est en accord avec les observations de PIERRE et HANDEL (1) dans le cas d'autres aldéhydes ou cétones aliphatiques. Par contre, la réduction des dérivés aromatiques n'est que ralentie.

L'assistance électrophile par le lithium peut s'expliquer par l'intervention d'une espèce associée au cation, 2, plus réactive. Le plus ou moins grand ralentissement de la réduction en présence de cryptand pourrait être dû à un déplacement plus ou moins important de l'équilibre ci-dessous vers la droite



Si tel est le cas, plus l'oxygène du composé carbonylé est basique, plus la concentration relative en 2 est importante et plus rapide doit être la réaction. Or l'ordre des basicités $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3 > \text{mCl-C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$ (4) est opposé à l'ordre des réactivités observées en présence de cryptand - cette interprétation en termes de basicité ne permet donc pas d'expliquer nos résultats.

En revanche, la théorie des perturbations (5) nous fournit une explication plus satisfaisante - on admet qu'une réaction est d'autant plus rapide que les niveaux énergétiques des orbitales frontières du nucléophile (HO = haute occupée) et de l'électrophile (BV = basse vacante) sont plus proches.

Nous indiquons dans le tableau II le niveau énergétique des orbitales frontières (BV) des différents composés carbonylés complexant, ou non, le cation Li^+ (6).

TABLEAU II
 Energies des orbitales BV des composés carbonylés en u.a. ^{a)} ($\pi_{C=O}^*$)
 (calculs ab initio MO - SCF, base STO - 3G)

	CH ₃ -CHO	C ₂ H ₅ -CHO	1C ₃ H ₇ -CHO	CH ₃ COCH ₃	Ph-CHO	Ph-COCH ₃
non complexé (C=O)	0,292	0,290	0,294	0,299	0,205	0,209
complexé (C=O . Li ⁺)	- 0,047	- 0,043	- 0,042	- 0,033	- 0,043	- 0,034

a) 1 u a = 27,2 eV = 627,5 kcal/mole

En l'absence de complexation de Li⁺ par le carbonyle (c'est à dire en présence de [2,1,1]), le niveau énergétique des orbitales BV des dérivés aromatiques est notablement plus bas que celui des composés aliphatiques on conçoit donc que, la réduction en présence d'agent cryptand étant plus rapide pour les premiers que pour les seconds, l'assistance électrophile ne soit pas indispensable dans le cas des composés aromatiques considérés. Par ailleurs, dans ces mêmes conditions, le rendement est plus élevé quand le noyau aromatique de l'acétophénone est substitué par un groupement électro-attracteur. Il est généralement admis qu'un substituant électro-attracteur abaisse les niveaux énergétiques de toutes les orbitales (5) et de ce fait la réduction est plus rapide. On observe l'inverse avec un substituant électrodonneur dont l'effet est de relever tous les niveaux (notamment celui de la BV) (7).

La complexation de Li⁺ par les composés carbonylés abaisse les niveaux énergétiques des orbitales BV ($\pi_{C=O}^*$) (8) et provoque un nivelllement de ceux-ci pour les différents composés carbonylés (tableau II), on conçoit aisément que dans ces conditions la réduction avec assistance électrophile par Li⁺ soit sensiblement aussi rapide quels que soient la cétone ou l'aldéhyde considérés. L'abaissement du niveau énergétique de l'orbitale $\pi_{C=O}^*$ par complexation avec Li⁺ est considérablement plus important dans le cas des composés carbonylés aliphatiques (~ 0,33 u a) que dans celui des aromatiques (~ 0,24 u a), c'est pour cette raison que, dans le cas des composés aliphatiques étudiés, "le cation Li⁺ joue un rôle fondamental" (!).

La présence du cation Li⁺ peut également abaisser le niveau énergétique de la HO du nucléophile (9). Selon la nature de ce dernier, cet effet semble différent. Dans le cas de LiAlH₄, il paraît peu important et l'abaissement de la BV du carbonyle par complexation de Li⁺ est prédominant, l'influence du cryptand se manifeste essentiellement sur le composé carbonylé, ce qui provoque l'éloignement des niveaux des orbitales frontières d'où le ralentissement observé. Au contraire, dans le cas de l'énolate 1, l'effet du cation Li⁺ sur le nucléophile semble être plus important (10). On conçoit que le relèvement du niveau de l'orbitale HO de l'énolate (effet de la dissociation de la paire d'ions énolate-Li⁺ par addition de cryptand) puisse être supérieur à celui de la BV du benzaldéhyde (effet de la décomplexation de C=O . Li⁺ par le cryptand) d'où un rapprochement des niveaux des orbitales frontières et l'accélération observée.

En conclusion, le "rôle fondamental du cation alcalin" lors des réactions électrophiles avec

des composés carbonylés dépend essentiellement de la nature et du nucléophile et du composé carbonylé. Nous nous attachons à généraliser cette étude à d'autres réactions de nucléophiles anioniques avec des composés électrophiles à liaisons multiples.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. L. PIERRE et H. HANDEL, Tetrahedron Letters, 1974, 2317.
J. L. PIERRE, H. HANDEL et R. PERRAUD, Tetrahedron, 1975, 31, 2795
H. HANDEL et J. L. PIERRE, ibid., 1975, 31, 2799
- (2) G. KYRIAKAKOU, A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, à paraître
- (3) J. M. LEHN, Structure and Bonding, 1973, 16, 1
- (4) R. W. TAFT, D. GURKA, L. JORIS, P. V. R. SCHLEYER et J. W. RAKSHY, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 4801
D. BEAUPERE, R. UZAN et J. P. DOUCET, C. R. Acad. Sci. (C), 1974, 278, 187
- (5) R. F. HUDSON, Angew. Chem. Int. Ed., 1973, 12, 36
NGUYEN TRONG ANH, Actualité Chim., 1974, 9
- (6) Nous remercions Melle O. EISENSTEIN, MM. J. M. LEFOUR, C. MINOT et NGUYEN TRONG ANH qui nous ont aimablement communiqué certaines de ces données
- (7) Ces résultats sont en accord avec des prévisions théoriques basées sur les indices de superdélocalisabilité
M. HIDA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 2497.
- (8) NGUYEN TRONG ANH et O. EISENSTEIN, Tetrahedron Lett., 1976, 155.
- (9) C. MINOT et NGUYEN TRONG ANH, Tetrahedron Lett., 1975, 3905
- (10) A titre d'exemple, dans le cas de l'énolate dérivé du propionaldéhyde $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{O}^-$, les énergies des orbitales HO sont respectivement + 0,126 u.a. dans le cas de l'énolate nu et - 0,222 u.a. pour la paire d'ions énolate - Li^+ . [J. M. LEFOUR, communication personnelle] A basse température dans le THF, les énolates semblent exister essentiellement à l'état de paires d'ions Li^+ ou d'ions libres si Li^+ est crypté, par conséquent ces valeurs sont significatives.