

ETUDE PERTURBATIONNELLE DE LA REACTIVITE ELECTROPHILE DES CARBONYLES ET FONCTIONS ANALOGUES.
INFLUENCE DES SUBSTITUANTS ET DE LA COMPLEXATION

O. Eisenstein, J.M. Lefour et C. Minot
Laboratoire de Chimie Théorique[†], Université de Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

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

La théorie des perturbations suggère que, dans une réaction bimoléculaire sous contrôle frontalier, le rapprochement des orbitales frontières des 2 réactifs augmente la vitesse de réaction (1,2,3).

Dans une réaction nucléophile, l'interaction entre le nucléophile et le substrat est essentiellement celle de la plus haute O.M. occupée (H.O.) du nucléophile avec la plus basse O.M. vacante (B.V.) du substrat. L'interaction est d'autant plus importante que ces 2 O.M. sont plus proches en énergie. Ainsi la réactivité d'une série d'électrophiles vis-à-vis d'un même nucléophile sera d'autant plus forte que leur B.V. sera plus basse. Or l'énergie de cette B.V. peut être modifiée de deux façons :

- par effet de substituant sur le substrat Cette modification n'a aucune influence sur le partenaire tant qu'il n'y a pas de changement de mécanisme. La réactivité dépend alors seulement du niveau de la B.V.

- par complexation par un solvant protique, ou un acide de Lewis. Mais ceux-ci modifient également le nucléophile (solvatation, association acide-base, paire d'ions) La modification de l'énergie du nucléophile n'est donc pas négligeable dans l'étude de la réactivité. L'étude est limitée ici au seul substrat

Une série de composés (carbonyle, thiocarbonyle, nitrile, époxyde) a été étudiée par une méthode ab initio (STO-3G) (4) Pour chaque molécule, nous avons regardé l'influence de la complexation σ des cations Li^+ et Na^+ par l'oxygène Pour le formaldéhyde, un plus grand nombre d'agents électrophiles a été étudié Li^+ , Na^+ , H_2O , MgCl_2 , BF_3 , AlCl_3 .

I - INFLUENCE DU SUBSTITUANT SUR LA FONCTION CARBONYLE (Tableau I). Pour toutes les molécules, la B.V. est la π_{CO}^* du carbonyle. Les substituants donneurs (CH_3 , OCH_3 , NH_2) en relèvent le niveau Cela s'interprète aisément en terme de perturbations intramoléculaires.

Considérons l'acétaldéhyde comme l'union formelle de 2 radicaux aldéhyde et méthyle (5) L'énergie de l'orbitale π_{CO}^* étant intermédiaire entre celles des orbitales π_{CH_3} et $\pi_{\text{CH}_2}^*$ du méthyle, π_{CO}^* est destabilisée par π_{CH_3} et stabilisée par $\pi_{\text{CH}_2}^*$ Comme l'orbitale π_{CO}^* est proche de π_{CH_3} , l'effet destabilisant l'emporte. La remontée due à un groupe alkoxy ou amine est encore

† Le Laboratoire de Chimie Théorique est associé au C.N.R.S. (ERA n° 549).

plus considérable car les doublets libres sont plus hauts que π_{CH_2} .

Lorsque le carbonyle conjugué avec un système π l'orbitale π_{CO}^* est fortement abaissée car l'effet stabilisant des orbitales vacantes du phényle (basses en énergie) l'emporte. Cet effet est encore plus considérable sur la B.V. (π_{CN}^*) des nitriles (Tableau I). L'abaissement dû à la conjugaison est diminué par un groupe donneur (CH_3) tandis qu'il est augmenté par un groupe attracteur (Cl)

II - GROUPES ANALOGUES AU CARBONYLE (Tableau II). On voit que l'énergie de la B.V. monte dans le sens thiocarbonate, carbonyle, nitrile, époxyde. Comparons les 3 premiers systèmes. Le recouvrement $\langle p_C | p_X \rangle$ augmente lorsque X passe de S (0,179) à O (0,207) puis à N (0,285). Au plus fort recouvrement correspond l'orbitale liante la plus abaissée et l'orbitale antiliante la plus relevée. Cet effet l'emporte sur l'électronégativité qui provoque un abaissement général de toutes les orbitales. La cétone aurait alors l'orbitale π_{CO}^* la plus basse

III - INFLUENCE DE LA COMPLEXATION. L'orbitale π_{CO}^* du formaldéhyde (Tableau III) est toujours abaissée par la complexation^(2, 6), l'effet le plus grand est provoqué par les cations. Il est cependant difficile de comparer les efficacités de complexation des entités neutres et chargées car nous avons surestimé l'influence des cations en négligeant leur solvatation.

Dans les composés étudiés, la complexation conserve, dans l'ensemble, l'ordre des π_{CO}^* (Tableau I). On constate cependant que le phényle ne stabilise plus π_{CO}^* . Celle-ci étant abaissée par la complexation, elle se rapproche des orbitales occupées du phényle et s'éloigne des orbitales vacantes. L'effet du phényle devient légèrement destabilisant pour π_{CO}^*

IV - DISCUSSION DES RESULTATS. Pour un hydrure donné (LiAlH_4), l'ordre de réactivité décroît dans le sens aldéhyde, cétone, chlorure d'acide, époxyde, ester, amide, nitrile⁽⁷⁾. Les énergies des π_{CO}^* remontent dans le même ordre. L'accord avec la classification de House⁽⁷⁾ est particulièrement bon dans le cas de la complexation du Li^+ . Notons qu'avec des hydrures modifiés la réduction du chlorure d'acide s'arrête à l'aldéhyde qui serait donc moins réactif⁽⁸⁾. L'addition de la phénylhydrazine est plus rapide sur la thio benzophénone que sur la benzophénone⁽⁹⁾ le niveau de π_{CS}^* est inférieur à celui de π_{CO}^*

L'ordre des réactivités ne peut pas s'interpréter par un appauvrissement de la densité électronique du carbone. En effet, dans la série acétaldéhyde, acétone, acétate de méthyle, acétamide, la charge positive totale augmente au lieu de diminuer. La charge nette négative du carbone du thioformaldéhyde ne permet pas d'expliquer son attaque par un nucléophile⁽⁹⁾. Il n'y a pas non plus de corrélation entre la charge nette π et la réactivité (Tableaux I et II).

Nous avons constaté 2 façons d'activer un carbonyle : introduction d'un substituant aromatique ou attracteur, et complexation par un électrophile, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Ainsi les réactions de Wittig sont accélérées par un substituant aromatique⁽¹⁰⁾ ou attracteur⁽¹¹⁾. Les ylures inertes réagissent sur le cyanogène ou le trifluoroacétonitrile et non sur l'acétonitrile⁽¹²⁾. La réduction de l'acétophénone par LiAlH_4 est possible même en présence de cryptant⁽¹³⁾ alors que celle des carbonyles aliphatiques est totalement inhibée^(14a). Cet arrêt total de la réaction^(14a) prouve expérimentalement l'activation par Li^+ . Celle-ci est

aussi nécessaire à la réaction de Wittig sur les nitriles non activés⁽¹⁰⁾ à l'ouverture des époxydes par les ates complexes^(15a) ainsi qu'aux réactions d'initiation des polymérisations anioniques de l'oxyde d'éthylène^(15b). Pierre et Handel ont également montré, qu'en absence de cation, l'eau ou un acide de Lewis neutre pouvait jouer le rôle de complexant électrophile^(14b).

Un même raisonnement explique l'ordre de réactivité des nucléophiles envers les cumulènes ($R_2C=C=O > RN=C=O > CO_2$ et $CS_2 > CO_2$)⁽¹⁶⁾ (Tableau IV) Pour les isocyanates comme pour les cétènes les substituants aromatiques et attracteurs (bis trifluorométhylcétène et N chlorosulfonylisocyanate) activent les réactions nucléophiles et les cycloadditions⁽¹⁶⁾. De même, Kaplan a établi des corrélations de Hammett sur les arylisocyanates⁽¹⁷⁾.

Dans une réaction nucléophile, le substrat est activé par l'abaissement de l'énergie de sa B.V. Il est cependant difficile de dire, à priori, si la complexation a un effet favorable ou non sur la vitesse. En effet, si elle active le substrat en le rendant plus électrophile, par contre, elle désactive l'anion en le rendant moins nucléophile. La réaction sera d'autant plus rapide que l'anion sera moins complexé tandis que le substrat le sera davantage. L'activation du substrat par le solvant permet aussi de comprendre pourquoi des réactions ont lieu en solution en dépit de la perte considérable de réactivité du nucléophile par rapport à la phase gazeuse. L'étude du nucléophile est en cours⁽¹⁸⁾.

Nous remercions Nguyen Trong Anh et A. Loupy pour des discussions fructueuses

REFERENCES

- 1 O. Eisenstein et Nguyen Trong Anh, Bull.Soc.Chim Fr 2721, 2723 (1973)
2. Nguyen Trong Anh et J Seyden-Penne, Tetrahedron 29, 3259 (1973)
- 3 C. Minot, A. Laporterie et J. Dubac, Tetrahedron, sous presse
4. Gaussian 70, W J Hehre, W.A Lathan, R.Ditchfield, M D.Newton et J.A.Pople, n°236 au Q C.P.E
- 5 R F. Hudson, O Eisenstein et Nguyen Trong Anh, Tetrahedron, 31, 751 (1975)
- 6 H. Fujimoto, R Hoffmann, J Phys Chem., 78, 1874 (1974)
7. H.O House, Modern Synthetic Reactions, 2° ed., Benjamin, 1972, p. 72
8. The Chemistry of Acyl Halides, S. Patai, Interscience Publisher, 1972, p. 231
- 9 J.C. Powers et F.H. Westheimer, J. Am Chem Soc. 82, 5431 (1960)
- 10 R.G Barnhardt Jr et W.F. McEwen, J Am Chem Soc 89, 7009 (1967)
11. H O. House, Modern Synthetic Reactions 2° ed., Benjamin, 1972, p. 683
12. E. Ciganek, J.Org.Chem. 35, 3631 (1970)
13. A. Loupy, J Seyden-Penne et B Tchoubar, Communication jointe
14. a) J.L. Pierre, H Handel et R Perraud, Tetrahedron 31, 2795 (1975)
b) J.L Pierre, et H Handel, Tetrahedron Lett 2317 (1974)
15. a) G. Boireau, D Abenham, C Bernardon, E.H. Basch et B Sabourault, Tetrahedron Lett 2521 (1975), b) P.D Lassalle, Thèse d'état, n° A07661, Paris VI (1972) , C J. Chang, R.F. Kielsel et T E. Hogen-Esch, J Am Chem Soc 95, 8446 (1973)
16. H Ulrich, Cycloaddition, Reactions of Heterocumulenes, Acad. Press, 1967, p. 6
17. M. Kaplan, J.Chem Eng Data, 6, 272 (1961)
- 18 C. Minot et Nguyen Trong Anh, Tetrahedron Lett 3905 (1975)

| FONCTION | SANS COMPLEXATION | | | APRES COMPLEXATION | | | | | |
|--|-------------------|--------|-------|--------------------|--------|-------|-----------------|--------|-------|
| | | | | Li ⁺ | | | Na ⁺ | | |
| | BV | CHARGE | | BV | CHARGE | | BV | CHARGE | |
| | | TOT | II | | TOT | II | | TOT | II |
| CH ₃ CHO | 0,2921 | 0,133 | 0,090 | -0,0451 | 0,282 | 0,362 | 0,0834 | 0,206 | 0,230 |
| CH ₃ COCH ₃ | 0,2996 | 0,205 | 0,106 | -0,0334 | 0,346 | 0,370 | 0,0991 | 0,274 | 0,248 |
| CH ₃ COCl | 0,2511 | 0,235 | 0,075 | -0,0575 | 0,353 | 0,304 | 0,0535 | 0,295 | 0,205 |
| CH ₃ OCOCH ₃ | 0,3118 | 0,312 | 0,092 | -0,0252 | 0,444 | 0,284 | 0,1134 | 0,380 | 0,200 |
| CH ₃ CONH ₂ | 0,3256 | 0,298 | 0,092 | -0,0169 | 0,426 | 0,284 | 0,1276 | 0,363 | 0,196 |
| C ₆ H ₅ CHO | 0,2050 | 0,122 | 0,183 | -0,043 | 0,258 | 0,312 | 0,0483 | 0,190 | 0,207 |
| pClC ₆ H ₄ CHO | 0,1869 | 0,123 | 0,070 | -0,0510 | 0,259 | 0,310 | 0,0346 | 0,191 | 0,205 |
| pCH ₃ C ₆ H ₄ CHO | 0,2096 | 0,122 | 0,074 | -0,0378 | 0,256 | 0,309 | 0,0539 | 0,190 | 0,208 |
| CH ₃ CN | 0,3602 | 0,077 | 0,037 | -0,0320 | 0,272 | 0,167 | 0,166 | 0,183 | 0,112 |
| C ₆ H ₅ CN | 0,2055 | 0,068 | 0,031 | -0,0257 | 0,255 | 0,162 | 0,078 | 0,168 | 0,110 |
| pClC ₆ H ₄ CN | 0,1850 | 0,069 | 0,028 | -0,0319 | 0,255 | 0,160 | 0,0616 | 0,168 | 0,107 |
| pMe C ₆ H ₄ CN | 0,2100 | 0,068 | 0,033 | -0,0223 | 0,254 | 0,164 | 0,0844 | 0,166 | 0,111 |
| CH ₂ -O-CH ₂ | 0,4504 | -0,045 | — | -0,0257 | 0,006 | — | 0,2655 | -0,012 | — |

TABLEAU I

| FONCTION | BV | CHARGE | |
|------------------------------------|--------|--------|-------|
| | | TOT | II |
| H ₂ CO | 0,2815 | 0,059 | 0,071 |
| H ₂ CS | 0,2174 | -0,244 | 0,053 |
| CH ₂ -O-CH ₂ | 0,4504 | -0,045 | — |
| HCN | 0,3456 | 0,009 | 0,029 |

TABLEAU II

| COMPLEXATION | BV | CHARGE | |
|-------------------|---------|--------|--------|
| | | TOT | II |
| Li ⁺ | -0,0610 | 0,215 | -0,356 |
| Na ⁺ | 0,0612 | 0,138 | 0,226 |
| H ₂ O | 0,243 | 0,091 | 0,131 |
| BF ₃ | 0,224 | 0,105 | 0,160 |
| MgCl ₂ | 0,124 | 0,143 | 0,250 |
| AlCl ₃ | 0,107 | 0,169 | 0,155 |

Complexation du formaldéhyde

TABLEAU III

| FONCTION | BV | CHARGE |
|----------------------|--------|--------|
| O=C=O | 0,3159 | 0,45 |
| HN=C=O | 0,2772 | 0,40 |
| H ₂ C=C=O | 0,2689 | 0,28 |
| S=C=S | 0,2414 | -0,22 |

TABLEAU IV