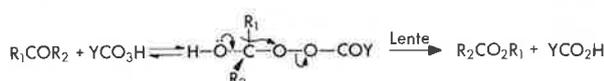


Explication de la force motrice de la transposition de Baeyer-Villiger par la méthode des orbitales frontières

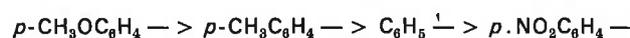
par Paul Blaise et Olivier Henri-Rousseau
(Institut de chimie, Université d'Oran Es-Sénia, Oran, Algérie).

Introduction

Il est maintenant établi que l'oxydation de Baeyer-Villiger à l'aide des peracides qui conduit à des esters à partir des cétones, passe par un intermédiaire et que la seconde phase de la réaction est l'étape lente (1) :



On admet que la transposition de R_1 est concertée avec la rupture de la liaison O-O (1). L'expérience montre que l'aptitude migratrice de R_1 (ou de R_2) est d'autant plus grande que R_1 est plus apte à stabiliser une charge positive ; lorsque le groupe migrant est un aryle, l'évolution suivante est observée (2) :



Au sens électronique la réaction de Baeyer-Villiger est analogue aux transpositions pinacolique et néopentylique (3) qui font intervenir un ion carbonium. L'oxygène vers lequel le radical migre, bien qu'électronégatif manifeste donc des propriétés électrophiles. Ces propriétés se retrouvent dans les réactions de Friedel et Craft entre l'acide trifluoropéracétique et le benzène qui conduit au phénol (4) ou bien dans les réactions de l'ozone avec des composés éthyléniques (5) ; il faut également noter que dans les transpositions d'Hoffmann (6a), de Beckmann (6b) et de Curtius (6c) l'azote sur lequel a lieu la migration manifeste là aussi des propriétés électrophiles bien qu'il soit électronégatif.

Ces propriétés électrophiles de l'oxygène dans les réactions de Baeyer-Villiger, ou des autres hétéroatomes dans les transpositions du même type, sont communément admises mais pas pour autant parfaitement compréhensibles. Certes, il y a dans la réaction de Baeyer-Villiger départ de l'anion YCO_2^- , ce qui rend l'atome sur lequel a lieu la migration déficient en électron et, par conséquent, électrophile.

Mais la question est de savoir pourquoi YCO_2^- s'en va ; en d'autres termes quelle est l'origine de la force motrice de la transposition ?

L'objet de cet article est de montrer, à travers l'exemple de la réaction de Baeyer-Villiger, comment la méthode des orbitales frontières (OF) de Fukui (7) permet dans un premier temps de comprendre l'aptitude à migrer des radicaux et dans un deuxième temps de donner une explication de la force motrice de la transposition.

Méthode des orbitales frontières

Il est admis que les réactions chimiques entre deux molécules non chargées R et S, sont gouvernées par les interactions entre OF (7) à savoir entre l'OM occupée de plus haute énergie (HO) de R et l'OM virtuelle la plus basse en énergie (BV) de S, et entre la BV de R et la HO de S.

Selon les dispositions relatives des orbitales frontières de R et de S, trois cas peuvent se présenter :

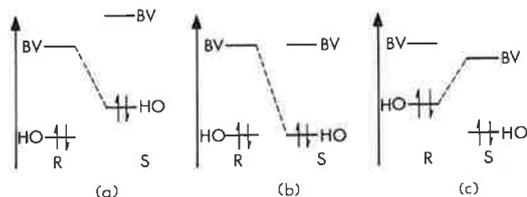


Figure 1

Dans le premier cas (Figure 1a) et le troisième (Figure 1c) une des interactions est privilégiée ; dans le premier cas R se comporte comme un électrophile et S comme un nucléophile.

Dans le troisième cas, c'est l'interaction $HO_R - BV_S$ qui est privilégiée ; R se comporte comme un nucléophile et S comme un électrophile.

L'énergie d'interaction entre par exemple la HO de R et la BV de S (Figure 2) est donnée approximativement par la relation I (7) :

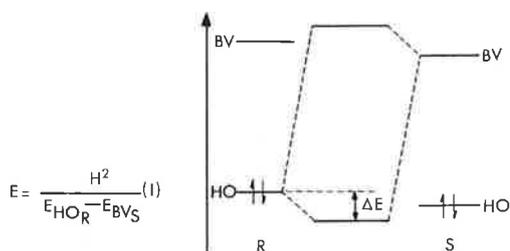


Figure 2

où H représente l'hamiltonien d'interaction entre OF et E_{HO_R} et E_{BV_S} représente respectivement l'énergie de l'OMHO de R et de l'OMBV de S.

Lorsqu'on utilise la méthode des OF pour expliquer la réactivité chimique, on considère qu'une réaction est d'autant plus aisée que l'interaction entre les OF est importante. La méthode des OF peut également être appliquée aux réactions de transposition (8) en considérant qu'il y a des interactions entre les OF du groupement migrant et celles du site de migration ; notons qu'Hudson (8) a indiqué il y a quelques années la possibilité d'étudier la stéréochimie de la transposition de Baeyer-Villiger par une interaction entre orbitales frontières du type $\sigma - \sigma^*$.

Pour notre part, nous considérerons les réactions de Baeyer-Villiger dans lesquelles le groupe migrant est un aryle : ses OF sont peu différentes de celles d'un benzène substitué ; quant aux OF du site de migration ce sont les OM σ liante et antiliante de la liaison peroxyde.

Pour connaître l'interaction privilégiée entre ces OF, il faut déterminer leurs énergies respectives.

Énergies des OF des groupes aryles

L'énergie des HO des groupements aryles peut être évaluée à l'aide du théorème de Koopmans (9) en utilisant les valeurs des premiers potentiels d'ionisation (PI).

$$E_{HO} = -PI \quad (II)$$

Les valeurs trouvées dans la littérature des PI des benzènes substitués sont reportées dans la première ligne du tableau I ; son examen montre que les HO sont situées entre -8 et -10 eV.

Les énergies des BV peuvent être assimilées aux affinités électroniques (AE) (9).

$$E_{BV} = -AE \quad (III)$$

Malheureusement, on ne dispose pas de mesures sûres dans la majorité des cas. Par contre, connaissant les énergies de transition $E_{\pi \rightarrow \pi^*}$ correspondant au transfert d'un électron de la HO sur la BV, et les PI, on peut remonter aux énergies des BV en utilisant la relation IV (10) :

$$E_{\pi \rightarrow \pi^*} = E_{HO} - E_{BV} - \Delta \quad (IV)$$

où Δ correspond à la différence d'énergie de répulsion électronique entre l'état fondamental et l'état excité.

Pour déterminer Δ , nous avons utilisé le benzène pour lequel on connaît à la fois $E_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (11), AE (12) et PI (13) :

$$E_{\pi \rightarrow \pi^*} = -4,86 \text{ eV}; AE = -1,15 \text{ eV}; PI = 9,24 \text{ eV}$$

$$\text{d'où } \Delta = -5,53 \text{ eV}$$

Si on suppose comme cela est généralement admis que les variations de Δ pour une série de molécules voisines sont faibles devant les variations de E_{HO} et de E_{BV} , on peut alors évaluer les énergies E_{BV} en utilisant la valeur de Δ que nous venons d'obtenir.

Les énergies de transition correspondant à la transition du type $1_{A_{1g}} \rightarrow 1_{B_{2u}}$ sont reportées dans la seconde ligne du tableau I ; les valeurs calculées pour E_{BV} sont dans la troisième ligne de ce tableau.

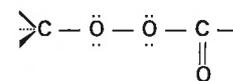
Tableau I. Énergies en eV des O.F. des molécules : X — C₆H₅.

X	NH ₂	OH	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂	Ref.
E_{HO}	-8,00	-8,51	-8,78	-9,24	-9,40	-9,77	-9,99	(13)
$E_{\pi \rightarrow \pi^*}$	-4,42	-4,59	-4,75	-4,86	-4,46	-4,57	-4,62	(11)
E_{BV}	+1,95	+1,61	+1,50	+1,15	+0,59	-0,33	+0,16	

L'examen du tableau I montre que les énergies des BV doivent être comprises entre +1,95 et +0,16 eV.

Énergies des OF de la liaison peroxyde

Pour connaître les énergies des OF du site de transposition, il faut raisonner en termes d'OM localisées. Considérons l'intermédiaire de Criegee : l'atome d'oxygène sur lequel a lieu la migration est lié de manière simple à un carbone et à un oxygène :



Il engage donc deux liaisons σ et porte deux doublets électroniques ; la polarité de la liaison C—O entraîne qu'il porte un excès de charge négative δ^- ; mais dans le cadre de la théorie des OM les doublets électroniques correspondent à des électrons répartis de manière égale entre OM liantes et antiliantes : la liaison peroxyde doit alors être considérée comme résultat de l'influence de six électrons liants et de quatre électrons antiliants (Figure 3).

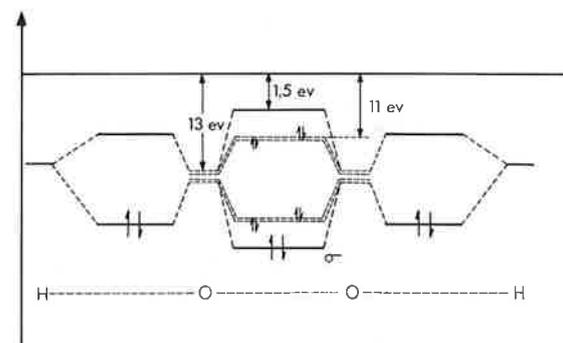


Figure 3. Diagramme d'OM de la liaison O—O

L'examen de la figure 3 montre que la HO de la liaison peroxyde doit se situer légèrement au-dessus des OA de l'oxygène ; pour évaluer l'énergie de cette HO le mieux est d'utiliser le PI de l'eau oxygénée qui est de 11 eV (14a) ; cette valeur est inférieure de 2 eV à celle de l'oxygène atomique (13 eV) ce qui démontre la validité du diagramme de la figure 3.

L'énergie de la BV de la liaison peroxyde est certainement basse ; en l'absence de données expérimentales, il semble raisonnable de

choisir une valeur qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'AE de l'oxygène atomique (-1,47 eV) et de l'ozone (-2,2 eV) (14b), nous retiendrons une valeur de -1,5 eV.

Nature de l'interaction privilégiée entre OF

Compte tenu des résultats qui précèdent, il est clair que quelque soit le substituant porté par le groupement aryle, la différence d'énergie entre la HO de l'aryle et la BV de la liaison peroxyde est inférieure à celle qui intervient dans l'interaction croisée ; dans le cas le plus défavorable qui est celui du nitrobenzène, on a une différence qui joue en faveur de l'interaction $E_{HO_{aryle}} - E_{BV_{O-O}}$

$$[E_{HO_{aryle}} - E_{BV_{O-O}}] - [E_{HO_{O-O}} - E_{BV_{aryle}}] = 2,77 \text{ eV}$$

Dans le cas le plus favorable qui est celui de l'aniline, cette différence est de 5,45 eV et dans le cas intermédiaire qui est celui du benzène, elle est de 4,41 eV. Ce sont donc la HO du groupe migrant et la BV du site de migration qui interagissent de manière privilégiée, ainsi que le montre la figure 4.

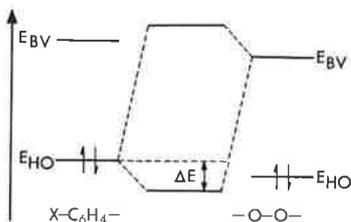
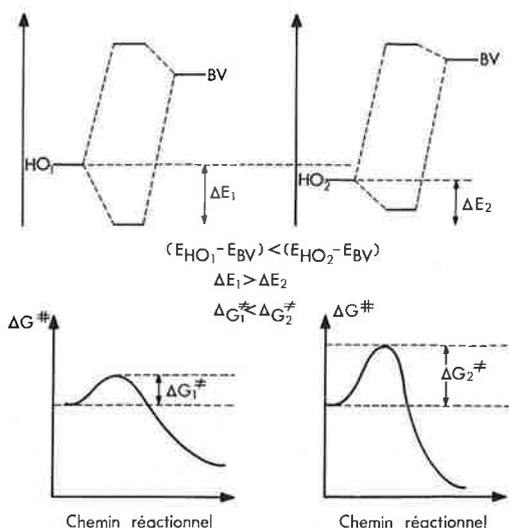


Figure 4. Interaction privilégiée entre OF

Dans ces conditions, il est clair que la liaison peroxyde se comporte comme un agent électrophile (15) et le groupe aryle comme un nucléophile.

Explication de l'aptitude migratrice des groupements aryles

L'équation 1 montre que l'énergie d'interaction ΔE de la figure 4 dépend de l'hamiltonien H et de la différence d'énergie $E_{HO} - E_{BV}$. Lorsqu'on compare les énergies d'interaction entre un même substrat et différents composés de structure voisine, on constate que toutes choses étant égales par ailleurs, les variations au niveau de l'hamiltonien sont faibles devant celles des différences $E_{HO} - E_{BV}$; c'est pourquoi on fait souvent l'approximation de considérer H comme constant à l'intérieur d'une série de réactions voisines à comparer (16). Dans ces conditions, on peut prévoir à partir de l'équation 1 que plus la HO du groupe migrant est haute, plus est importante l'énergie de stabilisation ΔE et par conséquent plus grande est l'aptitude à migrer (Figures 5 et 6 ci-dessous).



Les valeurs expérimentales des PI conduisent pour les HO au tableau suivant (Figure 7).

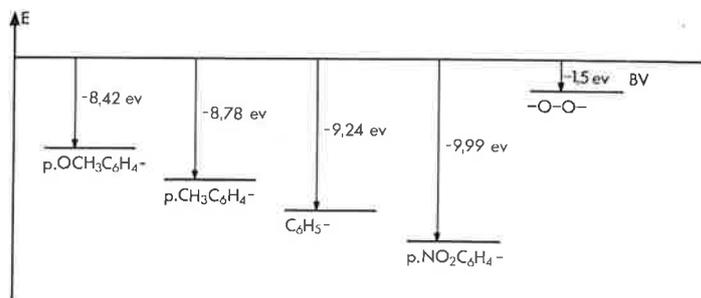
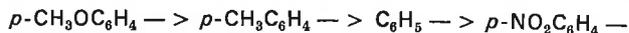


Figure 7.

L'examen de la figure 7 montre immédiatement que l'aptitude à migrer des différents groupes aryles doit évoluer de la manière suivante :



Il est évident que cette approche est également applicable aux transpositions du même type ; en effet l'atome sur lequel il y a migration doit avoir une orbitale vacante beaucoup plus basse que la BV de la liaison peroxyde ; c'est pourquoi l'interaction privilégiée entre OF doit ici encore faire intervenir la HO du groupe aryle et la BV du site de migration.

Ces résultats qui sont en accord avec l'expérience en ce qui concerne la transposition de Baeyer-Villiger (2) ne sont pas surprenant du point de vue de l'approche intuitive classique en chimie organique ; cette approche intuitive ne permet cependant pas de bien comprendre l'origine physique de la force motrice du réarrangement.

Explication de la force motrice de la transposition

La méthode des OF permet de comprendre l'origine physique de la force motrice de la transposition. Celle-ci s'explique par un transfert de charge de la HO du groupe migrant sur l'OM antiliante BV de la liaison peroxyde. Ce transfert de charge qui est en relation directe avec l'énergie d'interaction de HO_R et de BV_S en peuplant partiellement la BV antiliante de la liaison peroxyde affaiblit la liaison.

L'origine de ce transfert de charge est la suivante : L'énergie d'interaction entre deux OM HO_R et BV_S telle qu'elle est donnée par la relation 1, provient d'une interférence constructive entre fonctions d'ondes moléculaires qui peut être décrite par la combinaison linéaire V.

$$\psi = a\phi_{HO_R} + b\phi_{BV_S} \quad (V)$$

ϕ_{HO_R} et ϕ_{BV_S} sont les OM, HO et BV de R et de S respectivement ; ψ est l'OM commune aux deux molécules R et S ; enfin a et b sont les poids respectifs de HO_R et BV_S dans le mélange.

Il découle des principes quantiques que a^2 et b^2 sont les probabilités respectives d'observer un électron appartenant à ψ soit sur HO_R soit sur BV_S .

Nous poserons $b^2 = \rho$ et $a^2 = 1 - \rho$ de telle manière qu'en l'absence d'interaction, nous aurons $\rho = 0$.

Dans le cas de la réaction de Baeyer-Villiger, ρ correspond à la probabilité d'observer lors de l'interaction, un électron appartenant (en l'absence d'interaction) à la HO du groupe migrant, sur l'OM antiliante BV de la liaison peroxyde.

On peut admettre pour le début de la transposition d'un groupe aryle une géométrie qui est celle de la figure 8

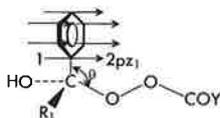


Figure 8.

Intermédiaire de Criegee

Lorsque l'angle θ se trouve avoir sa géométrie d'équilibre, le recouvrement entre l'OA $2p_{z1}$ du carbone 1 du noyau aromatique et l'OA de l'oxygène sur lequel a lieu la migration, est faible, ce qui entraîne un faible hamiltonien d'interaction et, par voie de conséquence, un faible transfert de charge ρ .

Mais lors des vibrations de torsion, l'angle θ peut diminuer, entraî-

nant un recouvrement non négligeable ; l'hamiltonien en augmentant induit un transfert de charge sur la BV antiliante de la liaison peroxyde ; bref, une liaison commence à se former tandis qu'une autre commence à se rompre.

Etats de transition proches des produits de départ et états de transition proches des produits d'arrivée.

ρ est un critère de l'importance du transfert de charge du groupe migrant sur le site de migration et, partant, du degré d'avancement de la transposition : plus ρ est grand, plus la liaison en cours de formation est développée et plus est affaiblie la liaison peroxyde. Si on compare à leur étape initiale des transpositions de Baeyer-Villiger pour lesquelles on fait varier les substituants portés par le groupe aryle migrant, l'évolution de ρ doit être un reflet du degré d'avancement de la réaction lors de l'état de transition : celui-ci est proche des produits de départ lorsque ρ est faible et proche des produits d'arrivée dans le cas contraire. ρ peut être calculé à partir du système d'équation VI (7).

$$\begin{aligned} a(E_{HO} - E) + bH &= 0 \\ aH + b(E_{BV} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (VI)$$

E_{HO} , E_{BV} et H ont la même signification que dans l'équation I. E est l'énergie de la «super OM» ψ stabilisée.

L'équation I découle de VI lorsque $(E_{HO} - E_{BV})^2 \gg 4H^2$ (VII)

A partir des équations VI on obtient

$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{E_{BV} - E}{E_{HO} - E} \quad \text{d'où} \quad \frac{1 - \rho}{\rho} = \frac{E_{BV} - E}{E_{HO} - E} \quad (VIII)$$

sachant que $E = E_{HO} - \Delta E$ on peut en utilisant l'équation I pour ΔE et en remplaçant dans l'équation VIII E par sa valeur, obtenir

$$\frac{\rho}{1 - \rho} = \frac{H^2}{(E_{BV} - E_{HO})^2 + H^2} \quad (IX)$$

comme en vertu de VII H^2 est très petit devant $(E_{BV} - E_{HO})^2$ on peut faire l'approximation :

$$\frac{\rho}{1 - \rho} = \frac{H^2}{(E_{BV} - E_{HO})^2} \quad (X)$$

En prenant conventionnellement pour H une valeur de 1 eV, on obtient, pour les transpositions faisant intervenir les groupes aryles du tableau I, des rapports $\rho / 1 - \rho$ qui sont portés dans la première ligne du tableau II ; dans la deuxième ligne nous donnons les valeurs de ρ ; dans la troisième ligne ces résultats sont reportés à celui du nitrobenzène ; enfin dans la quatrième ligne on a indiqué les valeurs de ΔE ; l'examen de ce tableau montre que le transfert de charge ρ et d'interaction ΔE croissent de manière à peu près parallèle de la droite vers la gauche du tableau.

Tableau II. Valeurs de ΔE et de ρ pour différents groupes migrants X — C₆H₄.

X	NH ₂	OH	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂
$\frac{\rho}{1 - \rho} \times 10^2$	2,36	2,03	1,88	1,67	1,60	1,46	1,38
$\rho \times 10^2$	2,30	1,98	1,84	1,64	1,57	1,43	1,36
$\frac{\rho}{\rho_{NO_2}}$	1,69	1,45	1,35	1,20	1,15	1,05	1
$ \Delta E $ (eV)	0,153	0,142	0,137	0,129	0,126	0,120	0,117

On peut donc conclure que, dans la série étudiée, l'aniline qui présente la plus grande aptitude à migrer est le groupement migrant pour lequel la nouvelle liaison se forme le plus rapidement et pour lequel la liaison peroxyde se rompt le plus vite, ce qui implique que lors de l'état de transition, la transposition est déjà avancée ; de la même manière le nitrophényle qui migre le plus mal développe lentement sa nouvelle liaison et induit une rupture lente de la liaison peroxyde.

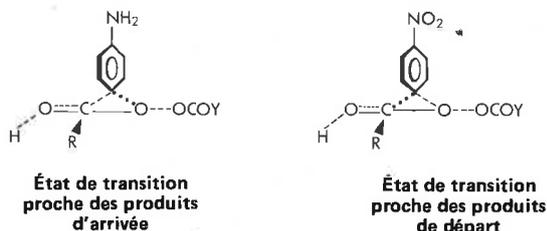


Figure 8'.

Il semble donc qu'il existe selon les principes de la méthode des OF un lien entre l'aptitude à migrer et le caractère avancé ou retardé de l'état de transition ; des calculs SCF d'états de transition portant sur l'influence du groupe partant arrivent à des conclusions similaires (17).

Conclusion

En conclusion, les propriétés électrophiles de l'oxygène dans la réaction de Baeyer-Villiger s'expliquent facilement par une interaction privilégiée entre l'OM occupée de plus haute énergie du groupe partant et l'OM vacante de plus basse énergie de la liaison peroxyde ; l'aptitude à migrer augmente lorsque la HO du groupe migrant s'élève.

Le caractère concerté de la réaction s'explique par le transfert de charge du groupe migrant sur la BV de la liaison peroxyde. Comme le degré de formation de la liaison en cours de création et le degré de rupture de la liaison peroxyde sont en relation directe avec ce transfert de charge, celui-ci peut être considéré comme un critère du degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition ; celui-ci devrait être d'autant plus avancé que l'aptitude à se transposer du radical, est importante.

Il est bien entendu que le même raisonnement peut être étendu aux transpositions du même type précédemment énoncées.

La méthode des orbitales frontières permet donc une fois de plus une explication simple de mécanisme en chimie organique, en dépassant le cadre de la simple intuition.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. Lamaty et Monsieur F. Texier pour les discussions que nous avons eues sur ce sujet.

Bibliographie

- (1) P. Smith in *Molecular Rearrangements*, Vol I, P. de Mayo Ed., Intersciences, New-York (1963).
- (2) W. Von. E. Doering and L. Speers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 5515.
- (3) C. Collins, *Quart. Rev.*, 1960, p. 357-377.
- (4) J. March, *Advanced organic chemistry*, Mc Graw Hill, 1968, p. 426.
- (5) T. Vorbaski and R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.*, 1960, **98**, 1053 pour une explication quantique des vitesses de réaction observées, voir réf. (15).
- (6) Voir réf. (4) a — p. 816 ; b — p. 821 ; c — p. 818.
- (7) K. Fukui, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 1970, **15**, p. 1.
- (8) a — R.F. Hudson, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 1973, **12**, 36 ; b — Klopman, *Chemical Reactivity and reaction path*, Wiley, 1974, p. 57.
- (9) R.D. Daudel, R. Lefebvre et C. Mauser, *Quantum chemistry*, Intersciences, New-York, 1965.
- (10)* K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R. Strozier et K. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7287.
- (11) C. N. R. Rao, *Ultraviolet and visible spectroscopy*, second edition, Butterworth, London, 1967, p. 60.
- (12) R.S. Becker and E. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 2403
- (13) A. Backer, D. May, W. Turner, *J. Chem. Soc.*, (B), 1968, p. 22
- (14) a — S.W. Foner and R. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36** 2676 ; b — H. Maria, D. Larsen, M. Mc Carville, S. Glym, *Accounts Chem., Res.*, 1970, **3**, 368.
- (15) J.O. Edwards and R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84** 16.
- (16) R. Sustmann, *Pure and applied Chemistry*, 1974, **40**, 4.
- (17) V.A. Stoute, M.A. Vinnik, and I.G. Csizmadia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6388.

* pour l'emploi d'une méthode de ce type, voir par exemple J. Beitner, R. Huisgen and R. Sustmann, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 881