

Utilisation des Lanthanides en Chimie Organique UNE PINACOLISATION ECLAIR A L'AIDE DU DIODOSAMARIUM

Catherine BIED, Denise JALASJA
Département de chimie, ENS Cachan
61, avenue du Pr. Wilson, 94230 Cachan

RESUME

L'expérience décrite dans cet article illustre l'utilisation d'un composé de terre rare en synthèse organique, qui permet en particulier d'effectuer des réactions de *pinacolisation* beaucoup plus rapidement que par les méthodes classiques.

INTRODUCTION

L'utilisation des *lanthanides* dans le domaine de la synthèse organique a subi un essor considérable au cours de ces dernières années ; la chimie de ces éléments ne se limite plus aujourd'hui aux oxydations cériques et à l'utilisation des sels d'euprium en RMN comme réactifs de déplacement chimique, comme le reflètent les nombreux articles parus dernièrement sur ce sujet. Plusieurs revues générales sur l'utilisation des lanthanides en synthèse organique ont été publiées récemment¹⁻⁴.

L'originalité et la richesse de la chimie des terres rares s'expliquent par :

- la nature des *orbitales de valence (f)*, qui confèrent à ces éléments une chimie de coordination tout à fait particulière et nouvelle par rapport à celle observée pour les éléments de transition.
- les *rayons ioniques* importants, qui permettent d'observer des nombres de coordination élevés (jusqu'à 10 ou 12) pour les complexes de lanthanides.

Par ailleurs, les lanthanides, notés Ln, sont des éléments *électropositifs*, et les liaisons qu'ils forment avec les autres éléments ont un fort caractère ionique.

Ces éléments ont des propriétés *acides de Lewis* et sont particulièrement *oxophiles*.

Le degré d'oxydation le *plus stable* pour tous les lanthanides est le degré +3. On peut trouver certains éléments à l'état *tétravalent*, ce sont alors de puissants oxydants (Ce^{4+}) ou à l'état *divalent*, ce sont alors de puissants réducteurs (Sm^{2+} , Yb^{2+} , Eu^{2+}). Contrairement aux états trivalent ou tétravalent qui sont utilisés depuis de nombreuses années en chimie organique, l'état divalent est longtemps resté méconnu. Trois lanthanides peuvent accéder à cet état : le samarium, l'ytterbium et l'europlum et les potentiels rédox du couple $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ valent respectivement : -1.55 V, -1.15 V et -0.35 V. D'autre part, parmi ces trois éléments, le samarium est le plus abondant et le moins cher ; c'est donc essentiellement autour de Sm^{2+} que la chimie des lanthanides à l'état divalent s'est développée.

En 1977, au Laboratoire de Synthèse Asymétrique dirigé par le Professeur H. Kagan, a été préparé pour la première fois le diiodosamarium SmI_2 dans des conditions douces. Ce composé est connu depuis 1905, mais il était synthétisé jusque là par réduction de SmI_3 avec de l'hydrogène à 600°C ou par chauffage sous vide, donc dans des conditions extrêmement sévères. Le Professeur H. Kagan a découvert et mis au point une synthèse dans des conditions douces par simple action du 1,2-diiodoéthane sur le samarium métal, dans le THF à 20°C sous atmosphère d'argon⁵ :



Cette réaction de double élimination d'halogènes par un métal est analogue à la réaction connue par ailleurs du magnésium sur un dérivé α -dibromé pour former MgBr_2 .

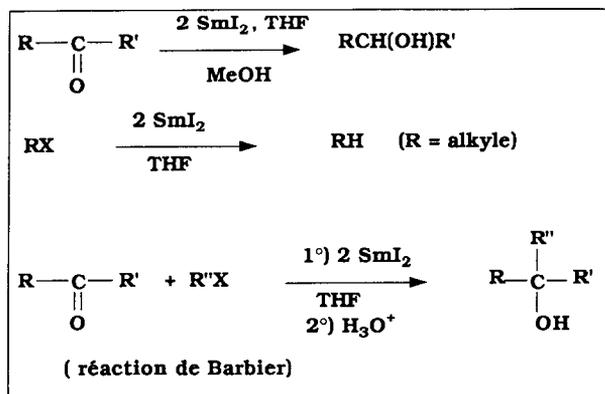
La formation du composé divalent SmI_2 se traduit par l'apparition d'une couleur *bleu intense*. Ce composé, soluble dans le THF (il se forme le complexe $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$) a été caractérisé en solution par des titrations et son spectre d'absorption d'UV-visible⁶.

Depuis, ce composé a fait l'objet de développements variés et est de plus en plus utilisé en synthèse, notamment aux USA et au Japon⁷⁻¹⁰.

Depuis 1989, pour répondre à cette demande croissante, la société Aldrich commercialise SmI_2 en solution $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ dans le THF sous atmosphère d'azote (100 mL : 249,⁵⁰ FF (HT)).

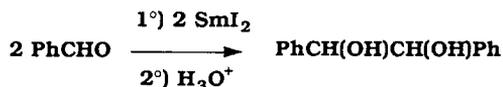
SmI_2 , réducteur puissant, permet de réaliser différentes réactions de réduction ; on peut citer par exemple :

SCHEMA 1 :



Il permet en particulier d'effectuer des réactions de pinacolisation d'aldéhydes et de cétones et de manière particulièrement rapide dans le cas des aldéhydes aromatiques.

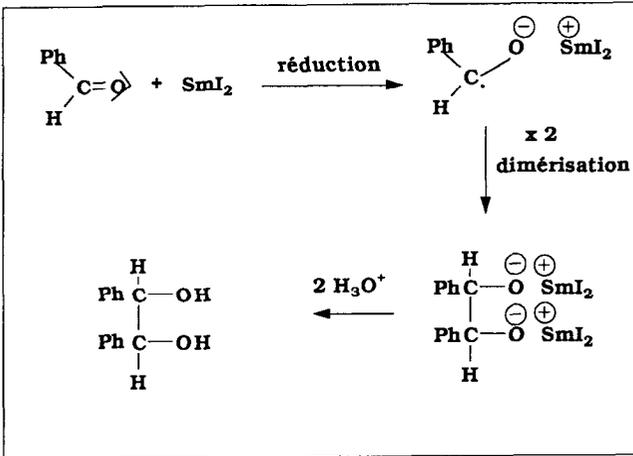
Nous décrivons ici la *pinacolisation du benzaldéhyde par SmI_2* qui s'effectue dans des conditions douces en quelques secondes¹¹ !!!!



MANIPULATION

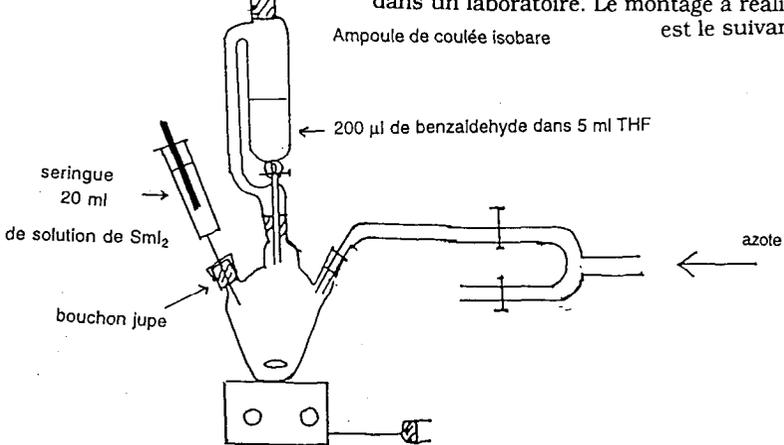
a- Mécanisme

SmI_2 , donneur monoélectronique, est promoteur de réactions radicalaires. Il fournit un électron au benzaldéhyde pour former le radical anion (dans lequel l'oxygène est lié au samarium très oxophile) : celui-ci se dimérise pour conduire après hydrolyse au pinacol. On observe donc un mécanisme avec passage par un radical anion (comme on peut l'observer par ailleurs lors de la réaction d'organomagnésiens sur des dérivés carbonyles conduisant au pinacol¹²).

SCHEMA 2 :**b- Montage**

La réaction proprement dite est extrêmement rapide mais il faut prendre un soin particulier à la préparation du montage et lors de la manipulation des réactifs. L'humidité et l'oxygène doivent être impérativement évités, sinon Sm^{2+} s'oxyde instantanément en Sm^{3+} en donnant une coloration orange caractéristique de l'état trivalent.

La réaction doit donc être effectuée entièrement sous atmosphère inerte (argon ou azote). Dans les laboratoires de recherche, ceci peut facilement être réalisé à l'aide d'une rampe à vide qui permet de purger le réacteur et de s'affranchir de l'oxygène. Si on ne dispose pas d'un tel matériel, la réaction peut tout de même être mise en œuvre à l'aide d'un matériel de base facilement accessible dans un laboratoire. Le montage à réaliser est le suivant :



c- Mode opératoire

Le benzaldéhyde utilisé doit être fraîchement distillé (pour enlever les traces d'acide), sous pression réduite ($T = 62^{\circ}\text{C}$ sous 10 mmHg) et le THF séché en ajoutant quelques morceaux de sodium ou du tamis moléculaire dans une bouteille fermée de THF.

Purger le montage en chassant l'air par circulation d'azote, en veillant à avoir une sortie suffisante sur l'extérieur pour éviter une surpression (par exemple une ampoule de coulée). Placer dans l'ampoule de coulée, à l'aide d'une microseringue, 2 mmol (200 μL) de benzaldéhyde fraîchement distillé (liquide incolore) dans 5 mL de THF sec. A l'aide d'une seringue purgée en azote, prélever 20 mL de la solution $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de SmI_2 dans le THF (soit 2 mmol), en ayant pris soin au préalable d'injecter de l'azote dans le flacon de SmI_2 pour éviter de créer une dépression quand on retire la seringue (par ailleurs, le prélèvement est plus facile dans ces conditions). Placer ces 20 mL de SmI_2 au fond du réacteur placé sur un agitateur magnétique : la solution est alors bleu intense (caractéristique du samarium divalent). Ajouter alors à l'aide de l'ampoule de coulée la solution de benzaldéhyde : la solution vire en quelques secondes à l'orange. Le samarium divalent a été oxydé en samarium trivalent. Hydrolyser avec une solution $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl , extraire 2 fois à l'éther et laver avec une solution de thiosulfate de sodium $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pour éliminer des traces d'iode éventuellement présentes) puis une solution saturée de NaCl . Sécher la phase organique sur MgSO_4 et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. On obtient 200 mg de 1,2-diphényléthanediol (95%).

d- Caractérisation du produit

Le produit de réaction peut être caractérisé par :

- sa *température de fusion* : $T_f = 120^{\circ}\text{C}$.

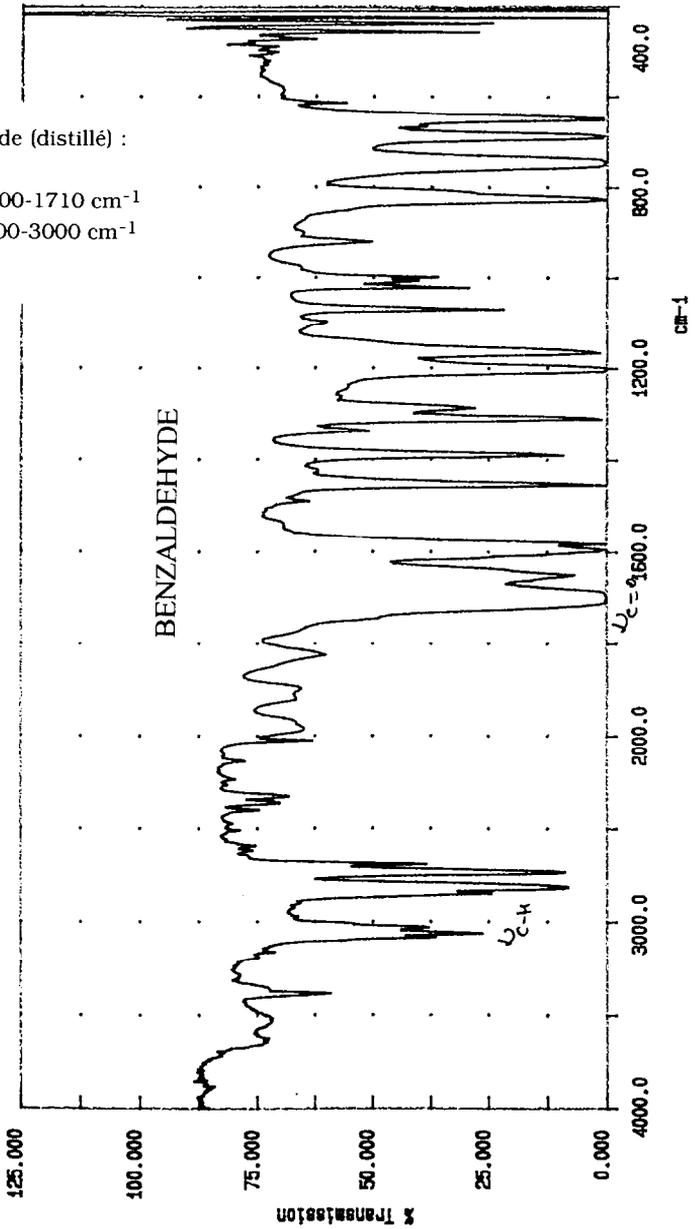
(mesurée sur le produit brut, étant donné les très faibles quantités utilisées)

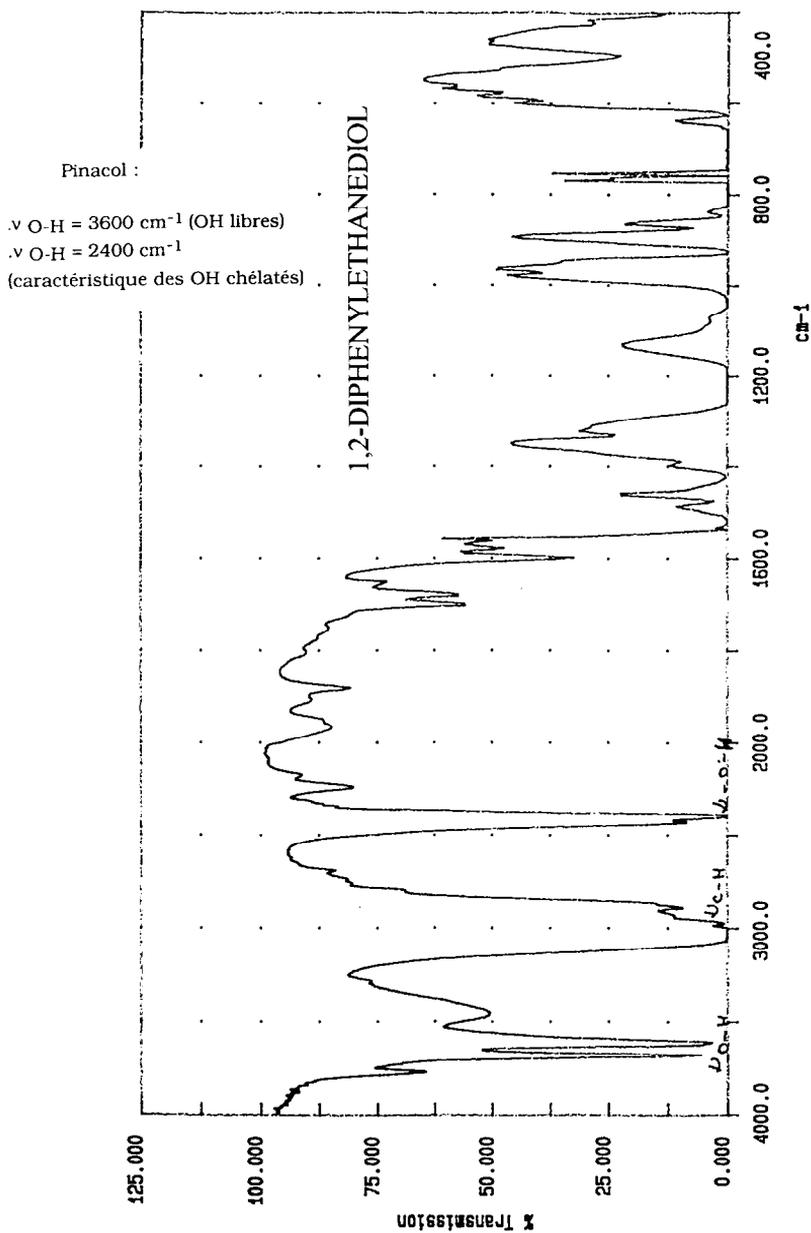
- son *spectre Infra-Rouge* sur lequel on peut observer la disparition de la bande caractéristique de la fonction $\text{C}=\text{O}$ du benzaldéhyde et l'apparition de bandes caractéristiques des pinacols, comme le montrent les spectres ci-dessous.

Benzaldéhyde (distillé) :

ν C=O = 1700-1710 cm^{-1}

ν C-H = 2800-3000 cm^{-1}





- le test de Malaprade, caractéristique des α -diols¹³ :

Les α -diols subissent une coupure oxydante en présence d'acide periodique HIO_4 pour donner les composés carbonylés correspondants :



L'apparition des ions iodates IO_3^- est mise en évidence en ajoutant dans le milieu une solution de nitrate d'argent : il se forme alors un précipité blanc d'iodate d'argent AgIO_3 .

L'acide periodique est préparé en dissolvant 0.5 g d'acide orthoperiodique H_5IO_6 ($\text{HIO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$: 130 FF les 10 g) dans 100 mL d'eau distillée. Placer 2 mL de solution d'acide periodique dans un tube à essai, ajouter une goutte d'acide nitrique concentré et agiter. Additionner quelques cristaux du produit obtenu agiter puis ajouter 1 à 2 gouttes d'une solution de nitrate d'argent à 5%. Le précipité blanc d'iodate d'argent se forme instantanément. Faire un tube témoin en parallèle sans ajouter de produit à analyser, pour montrer que dans ce cas, il n'apparaît pas de précipité.

CONCLUSION

Le diiodosamarium SmI_2 permet d'effectuer des réactions de *pinacolisation extrêmement rapides* par rapport aux méthodes jusque là connues. En effet, la pinacolisation classique des dérivés carbonylés utilisant le magnésium métal comme réducteur nécessite plusieurs heures de reflux. Grâce à la méthode ici décrite, la *pinacolisation du benzaldéhyde* peut se réaliser avec un excellent rendement *en quelques secondes*, à température ambiante, à l'aide d'un montage simple à mettre en oeuvre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - H. KAGAN, J-L. NAMY, *Tetrahedron*, **1986**, **42**, 6573
- (2) - H. KAGAN, "4f--elements in organic chemistry" dans *Fundamental and technological aspects of organo-f-element Chemistry*, **1985**, 49-76. T.J. MARKS, I.L. FRAGOLA (Editions Reidel Publishing Company).
- (3) - G.A. MOLANDER, "Lanthanide reagents in Organic Synthesis" dans *The chemistry of the metal-carbon bond*, **1989**, vol 5, 319. (Editions F.R. Mahey).
- (4) - W.J. EVANS, *Polyhedron*, **1987**, **6**, 803.
- (5) - J-L. NAMY, P. GIRARD, H. KAGAN, *Nouv. J. Chim.*, **1977**, **1**, 5
- (6) - J-L. NAMY, P. GIRARD, H. KAGAN, P. CARO, *Nouv. J. Chim.*, **1981**, **51**, 479
- (7) - G.A. MOLANDER, C. KENNY, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **11**, 8236
- (8) - G.A. MOLANDER, C. KENNY, *J. Org. Chem.*, **1991**, **56**, 1436
- (9) - T. IMAMOTO, T. TAKEYAMA, H. KOTO, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, **27**, 3243
- (10) - O. UJIKAWA, J. INANAGA, M. YAMAGUSHI, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, **30**, 2837
- (11) - J-L. NAMY, J. SOUPPE, H.. KAGAN, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, **24**, 765
- (12) - J-P. FOULON, *BUP* **1980**, n°628, p 363
- (13) - "Elementary practical organic chemistry, part 2, p 201, A.I. VOGEL, Ed. Longmans 1966