

*Journal of Organometallic Chemistry*, 80 (1974) 311–327  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ALCOOLYSE ET GLYCOLYSE DE DERIVES ORGANOZINCIQUES ET ORGANOCADMIENS PAR DES COMPOSES CHIRAUX

ALAIN DEFFIEUX, MAURICE SEPULCHRE et NICOLAS SPASSKY

*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, associé au C N R S, Université de Paris VI,  
 Tour 44, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 9 avril 1974)

### Summary

The reaction between organozinc or organocadmium derivatives and different chiral hydroxy compounds leads to the corresponding alcoholates and glycolates which can be used as initiators in polymerizations.

The composition of such initiators is defined by the ratio  $i_S = R-M-O/O-M-O$  of the number of alkylalkoxy groups to the number of dialkoxy groups. This ratio depends on the nature of the organometallic and hydroxy compound and on the conditions of reaction used to prepare them.

Toward a given hydroxy compound, the reactivity of the organometallic derivatives follows the order:  $ZnEt_2 > CdEt_2 > CdMe_2$ .

Primary alcohols and 1,2-diols are more reactive than secondary alcohols in the case of organozinc compounds, while in the case of organocadmium compounds the secondary alcohols are more reactive than primary alcohols, but less reactive than 1,2-diols. The kinetics of the reaction can be followed by monitoring the variation of optical activity of the solution.

Several compounds having definite stoichiometry have been isolated and identified by their NMR spectra.

### Résumé

La réaction entre les dérivés organozinciques ou organocadmiens et des composés hydroxylés chiraux permet de préparer des alcoolates ou des glycolates qui peuvent être utilisés comme amorceurs de polymérisation.

La composition de ces amorceurs, peut être définie par le rapport  $I_S = R-M-O/O-M-O$  du nombre de fonctions alcoolates de métal alkyle et du nombre de fonctions dialcoolates et dépend de la nature du composé organométallique, du composé hydroxylé et des conditions opératoires.

Pour un composé hydroxylé donné, la réactivité des organométalliques suit l'ordre suivant:  $ZnEt_2 > CdEt_2 > CdMe_2$ .

Dans le cas des zinciques, les diols-1,2 et les alcools primaires sont plus réactifs que les alcools secondaires, alors que dans le cas des cadmiens, les alcools secondaires sont plus réactifs que les primaires, mais moins réactifs que les diols-1,2.

La cinétique de la réaction peut être suivie d'après les variations de l'activité optique de la solution.

Certains composés de stoechiométrie définie ont pu être isolés et identifiés par RMN.

## Introduction

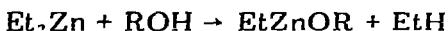
Il existe différentes méthodes décrites dans la littérature pour obtenir des alcoolates de zinc et de cadmium. La nature des réactifs initiaux, leur stoechiométrie, ainsi que les conditions expérimentales de réaction, déterminent la composition et la structure des produits formés. Ainsi en partant d'un alcoolate de métal alcalin et du chlorure de zinc ou de cadmium, on obtient du dialcoolate pur exempt de chlore [1]. La structure cristalline de ce composé a pu être établie par diffraction des rayons X. D'après Turevskaya [2] la réaction de l'acétate de zinc ou de cadmium sur un alcoolate alcalin conduit aussi à un produit totalement disubstitué et cristallin. Cependant, ces produits possèdent une très faible activité catalytique vis à vis de l'oxyde de propylène.

Par contre en faisant réagir un alcool sur un dérivé organométallique sous agitation dans un solvant hydrocarboné, Tsuruta et coll. ont constaté [3] que les alcoolates obtenus possédaient une structure amorphe et qu'ils étaient de bons amorceurs de la polymérisation de l'oxyde de propylène.

Il a été également montré dans notre laboratoire que les alcoolates et les glycolates de zinc et de cadmium, préparés en faisant réagir in situ dans un solvant hydrocarboné du diéthylzinc ou du diméthylcadmium avec un alcool ou un glycol chiral, étaient d'excellents amorceurs de la polymérisation stéréosélective du sulfure de propylène [4,5].

Nous nous sommes limités à cette dernière méthode de synthèse d'alcoolates et de glycolates désirant obtenir des composés qui soient utilisables par la suite comme amorceurs de polymérisation.

L'étude de la réaction entre le diéthylzinc en solution dans l'heptane et différents alcools primaires, secondaires ou tertiaires a déjà été suivie par spectroscopie infra-rouge [7]. Cette réaction s'effectue en deux étapes: une première étape très rapide qui conduit à la formation de l'alkylalcoolate:



et une deuxième étape lente au bout de laquelle il y a formation de dialcoolate:



Il a été établi que l'alkylalcoolate se forme aisément avec n'importe quel alcool. Le dialcoolate  $\text{Zn}(\text{OR})_2$  se forme à 30°C avec les alcools primaires, mais avec les alcools secondaires, il ne peut être obtenu que lorsqu'on élève la température de réaction à 80°C. La réaction entre les alcools tertiaires et le diéthyl-

zinc est très lente et d'après Tsuruta [7] il n'y a pas formation de dialcoolate même à 80°C.

La nature des groupes hydrocarbonés des composés organométalliques intervient aussi dans la réactivité de ceux-ci vis-à-vis des composés hydroxylés. Bruce et Farren [8] ont constaté qu'avec le diphénylzinc, à 70°C, il est possible de préparer le dialcoolate de t-butanol alors qu'avec le diméthylzinc et le diéthylzinc, seul l'alkylalcoolate peut être obtenu.

Huet [9] a montré que vis-à-vis des dérivés carbonylés le diéthylcadmium était plus réactif que le diméthylcadmium et il en est de même dans les réactions de protolyse des organocadmiens [10]. Enfin Emptoz et Huet [11] ont confirmé dans ce dernier cas que la première étape de l'alcoolyse (formation d'alkylalcolate) était bien plus rapide que la seconde (formation de dialcoolate).

Pour un système donné, la composition du produit final dépendra donc de la nature de l'alcool, de l'organométallique et des conditions expérimentales utilisées. L'avancement de la réaction, c'est-à-dire la composition à l'instant donné, peut être caractérisée par le rapport du nombre des fonctions alcoolates de métalalkyle et des fonctions dialcoolates formées dans ces conditions.

Il est par conséquent important de connaître pour chaque système la valeur de ce rapport  $I_S = R-M-O/O-M-O$ , R étant un groupement alkyle et M le métal bivalent.

Notre travail porte sur l'étude des produits résultant de la réaction d'un dérivé organométallique comme le diéthylzinc ou le diméthylcadmium sur des composés hydroxylés chiraux tels les alcools ou les diols-1,2.

### *1. Réaction entre le diéthylzinc et les composés hydroxylés chiraux*

Les conditions expérimentales usuelles que nous avons choisies, et qui seront justifiées à posteriori, sont les suivantes: réaction pendant deux heures à température choisie dans le toluène sous agitation entre le dérivé organométallique et le composé hydroxylé chiral, suivie d'une évaporation des produits volatils et d'un séchage\* sous vide des produits de la réaction pendant deux heures à température déterminée.

La détermination du rapport  $I_S$  s'effectue sur les systèmes mis à sec. Une première méthode fait intervenir un dosage volumétrique classique de l'hydrocarbure dégagé après hydrolyse acide du système réactionnel, suivi d'un dosage complexométrique du métal total présent par une solution d'EDTA.

Une autre méthode permet de déterminer directement la proportion de groupe alkyle présent dans l'amorceur en mesurant l'activité optique de la solution évaporée et condensée contenant l'agent chiral volatil n'ayant pas réagi. On termine comme dans le cas précédent par un dosage complexométrique du métal total présent.

\* Nous utilisons le terme "séchage" dans le même sens que le mot anglais "drying" pour désigner un traitement de mise à sec et de maintien sous vide dynamique poussé des produits de réaction afin d'éliminer l'excès des produits volatils.

TABLEAU 1

## REACTION DU DIETHYLZINC AVEC LES DIOLS-1,2 CHIRAUX

Rapport des réactifs introduits  $\frac{\text{diols-1,2}}{\text{ZnEt}_2} = 1,2$ , réaction 2 h dans le toluène, séchage 2 h.

Diol	Température de préparation (°C)	Température de séchage (°C)	Et-Zn-O (%)	O-Zn-O (%)	$I_S = \frac{\text{Et-Zn-O}}{\text{O-Zn-O}}$
Propanediol-1,2	25	25	37	63	0,5
Propanediol-1,2	25	55	31	69	0,45
Propanediol-1,2	25	55	25	75	0,34
Propanediol-1,2	85	55	15	85	0,18
Propanediol-1,2	85	55	12	88	0,14
R(-)-Dimethyl-3,3 butanediol-1,2	22	22	30	70	0,44
	24	55	26	74	0,35
	85	55	19	81	0,24

## 1-1. Cas des diols-1,2

*(a) Influence de la température de réaction et de la température de séchage*

Les réactifs, diéthylzinc et diol-1,2, sont introduits en quantité équimolaire (une fonction hydroxyle par groupe éthyle déplaçable) dans le toluène à une concentration de 0,12 à 0,13 mole/litre. Toutes les réactions sont effectuées dans des appareils scellés sous vide sur des réactifs purifiés par des voies classiques.

Comme on peut le voir d'après les résultats du Tableau 1, la proportion de fonctions dialcoolates augmente avec la température de réaction.

Le séchage à chaud (55°) permet d'éliminer environ 6% d'un composé zincique (probablement du diéthylzinc) alors que le séchage à température ambiante (25°) n'en élimine que 2% tout au plus. Après séchage il y a également augmentation des fonctions dialcoolates par rapport aux fonctions alcoolates de métal-alkyle. Tous les produits ainsi préparés sont insolubles ou très peu solubles dans les solvants organiques tels le toluène ou le benzène.

*(b) Influence du rapport des réactifs introduits sur la composition du produit obtenu*

Si dans les conditions opératoires standard (réaction 2 h à température ambiante, suivie de 2 h de séchage à température ambiante) on fait varier le rapport molaire des réactifs, l'avancement de la réaction, c'est-à-dire le rapport  $I_S$ , peut varier dans de très grandes limites, ainsi que le montrent les résultats du Tableau 2.

On note que pour un rapport équimolaire (1/1) des réactifs (et des groupes fonctionnels), la proportion d'espèces dialcoolates dans l'amorceur n'est que de 60% environ. Nous avons été amenés à envisager la formation d'espèces contenant deux résidus glycols par atome métallique (Schéma 3) pour expliquer les résultats obtenus lorsque le rapport des concentrations des réactifs diols-1,2/ZnEt<sub>2</sub> est supérieur à 1. Comme dans le cas précédent les produits ainsi préparés sont très peu solubles dans le toluène à l'exception de celui pour lequel  $I_S = 7,7$ .

TABLEAU 2

## REACTION DU DIETHYLZINC AVEC LE DIMETHYL-3,3 BUTANEDIOL-1,2 PRIS DANS DIFFERENTS RAPPORTS MOLAIRES

Réaction 2 h dans le toluène a température ambiante suivi d'un séchage de 2 h a température ambiante.

diol-1,2 ZnEt <sub>2</sub> introduits	Et-Zn-O (%)	O-Zn-O (%)	$I_S = \frac{\text{Et-Zn-O}}{\text{O-Zn-O}}$
0.55	89	11	7.7
0.6	80	20	4
0.75	68	32	2
0.92 <sup>a</sup>	48	52	0.9
1.2	30	70	0.44
1.6	19	81	0.24
2.3	10	90	0.1

<sup>a</sup> Réaction 2 h dans le tétrahydrofurane a température ambiante.

## 1-2. Cas des alcools chiraux

La réaction entre le diéthylzinc et différents alcools chiraux dans le toluène a été étudiée, le rapport molaire des réactifs étant pris égal à alcool/diéthylzinc = 2 (un groupe hydroxyle par groupe éthyle déplaçable). Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.

On voit que même dans les conditions de réaction et de séchage très poussées le (-)-butanol-2 ne va pas au delà de la formation de l'alcoolate de métalalkyle ( $I_S \sim \infty$ ). Les deux méthodes de détermination de l'avancement de la réaction donnent des résultats comparables.

La réactivité des alcools vis-à-vis du diéthylzinc semble moins grande par rapport à celle des diols-1,2 dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme dans le cas des diols, l'avancement de la réaction dépendra également du rapport des réactifs et des conditions de préparation (Tableau 4). Contrairement au cas des glycolates, la plupart des alcoolates de zinc ainsi préparés sont solubles dans les solvants aromatiques.

TABLEAU 3

## REACTION DU DIETHYLZINC AVEC DIFFERENTS ALCOOLS CHIRAUX

Réaction 2 h dans le toluène a 80°, suivi d'un séchage pendant 2 h a 80°. Concentration en alcool 0.1-0.2 mole/l

Alcool	Et-Zn-O (%)	O-Zn-O (%)	$I_S = \frac{\text{Et-Zn-O}}{\text{O-Zn-O}}$	
			Méthode I <sup>a</sup>	Méthode II <sup>a</sup>
R(-)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	> 99		∞	∞
S(-) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	9-23	91-77	0.1	0.3
S(-)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	47	53	—	0.9
S(+)-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCHOHCH <sub>3</sub>	55-60	45-40	1.2	1.5

<sup>a</sup> Méthode I: basée sur le dosage volumétrique de l'éthane dégagé après hydrolyse acide. Méthode II: basée sur la mesure de l'activité optique de la solution contenant l'alcool chiral résiduel.

TABLEAU 4

## REACTION DU DIETHYLZINC AVEC LE S(+)-DIMETHYL-3,3 BUTANOL-2

La préparation se fait 2 h à la température indiquée, suivie d'un séchage pendant 2 h à la température indiquée.

$\frac{\text{ROH}}{\text{ZnEt}_2}$	Température de préparation	Température de séchage	$I_S = \frac{\text{Et-Zn-O}}{\text{O-Zn-O}}$
1.0	$t_a^a$	$t_a$	7.0
2.2	$t_a$	$t_a$	2.2
2.2	80	80°	1.2

<sup>a</sup>  $t_a$ : température ambiante.

### II. Réaction entre les organocadmiens et les composés hydroxylés chiraux

Nous avons repris l'étude des principaux facteurs mis en évidence dans le cas du diéthylzinc pour les appliquer au cas du diméthylcadmium et du diéthylcadmium. Le Tableau 5 regroupe les principaux résultats.

Lorsque l'on fait réagir les organocadmiens avec les diols-1,2 en solution dans le toluène il se produit presque immédiatement un précipité blanc insoluble dans le milieu réactionnel. Après chauffage à 80° le produit reste stable. Par contre, au cours de la réaction des alcools avec le diméthylcadmium ou le diéthylcadmium, en solution dans le toluène à 80°, on observe un jaunissement, puis un brunissement de la solution. Les alcoolates ainsi obtenus sont inaptes à l'amorçage stéréosélectif de la polymérisation du sulfure de propylène, alors que les glycolates le sont [6].

Comme le montrent les résultats du Tableau 5, les dérivés organocadmiens sont bien moins réactifs vis-à-vis des composés à H mobile que les dérivés organozinciques. A température ordinaire il y a toujours grande prédominance des fonctions alcoolates de métalalkyle et même en opérant à chaud il est difficile d'obtenir des rapports  $I_S < 2$  dans le cas des diols-1,2, et tout à fait impossible dans le cas des alcools. On remarquera que contrairement au cas des organozinciques, les alcools secondaires sont plus réactifs que les alcools primaires dans le cas des organocadmiens.

Notons que dans certains cas d'alcools primaires, la réaction semble s'arrêter après la substitution d'un seul groupe alkyle du composé organométallique.

### III. Activité optique des amorceurs complexes en solution dans le toluène

L'étude polarimétrique faite au cours des préparations précédentes nous a permis de constater que les alcoolates possèdent une certaine activité optique. La fixation de la molécule d'alcool sur le dérivé organométallique se fait par l'intermédiaire de la fonction hydroxyle et ne touche pas directement le carbone asymétrique. La pureté optique de l'alcoolate sera donc identique à celle du composé hydroxylé utilisé.

Dans le Tableau 6 sont données les valeurs des activités optiques observées.

Les alcools ayant l'activité optique la plus élevée conduisent aux alcoolates d'activités optiques les plus élevées. On remarque que les systèmes préparés avec les mêmes réactifs mais pris dans des rapports molaires (1/2) et (1/1) donnent,

TABLEAU 5

## REACTION DE COMPOSES ORGANOCADMIENS AVEC DIVERS COMPOSES HYDROXYLES CHIRAUX

Préparation 2 h à la température indiquée dans le toluène, suivie d'un séchage de 2 h à température indiquée

CdR <sub>2</sub>	Composé hydroxylé chiral	Comp. hydr CdR <sub>2</sub>	Température de préparation (°C)	Température de séchage (°C)	$[\alpha]_D^{20} = \frac{R-Cd-O}{O-Cd-O}$
CdMe <sub>2</sub>	R(-)-Diméthyl-3,3 butanediol-1,2	0.95	21	21	3.1
CdMe <sub>2</sub>	R(-)-Diméthyl-3,3 butanediol-1,2	0.97	85	55	1.9
CdMe <sub>2</sub>	R(-)-Diméthyl-3,3 butanediol-1,2	1.9	85	55	0.9
CdMe <sub>2</sub>	R,R(+)-Diphényl-1,2 butanediol-1,2	1.0	80	—	10.8
CdMe <sub>2</sub>	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2.0	80	80	11.0
CdEt <sub>2</sub>	R(-)-Diméthyl-3,3 butanediol-1,2	1.0	85	55	1.3
CdEt <sub>2</sub>	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2.0	80	80	3.2
CdEt <sub>2</sub>	S(-)-Méthyl-2 butanol-1	2.0	80	80	∞

pour une même concentration d'alcool chiral consommé, des produits ayant des pouvoirs rotatoires pratiquement identiques (pour  $\lambda$  variant de 589 à 365 nm) indépendamment des quantités relatives d'alcoolate de métalalkyle ou de dialcoolate formés. Dans ce domaine de longueurs d'ondes, l'activité optique ne dépendrait donc que de la proportion des groupes alcoolates présents.

Il faut noter toutefois que les alcoolates zinciques et les alcoolates cadmiens préparés avec un même composé hydroxylé chiral ont des signes opposés et des activités optiques très différentes. Une étude à des longueurs d'ondes plus faibles pourrait sans doute apporter des informations sur la nature des phénomènes chiroptiques.

TABLEAU 6

## ACTIVITE OPTIQUE DES AMORCEURS EN SOLUTION DANS LE TOLUENE

Composé organo-métallique	Alcool	R'OH R <sub>2</sub> M	R-M-O O-M-O	c <sup>a a</sup>	$\alpha_{365}^{1u b}$	$\frac{\alpha_{365}^{1u c}}{c^a a}$
MR <sub>2</sub>	Concentration mole/l	(°)				
ZnEt <sub>2</sub>	0.17	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2	2.2	0.23	+ 0.057 + 1.25
ZnEt <sub>2</sub>	0.17	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	1	6	0.17	+ 0.048 + 1.4
ZnEt <sub>2</sub>	0.15	S(-)-Phényl-1 éthanol-1	2	0.9	0.23	-2.4 -52
ZnEt <sub>2</sub>	0.15	S(-)-Phényl-1 éthanol-1	1	—	0.15	-1.6 -54.5
ZnEt <sub>2</sub>	0.15	R(-)-Butanol-2	1	—	0.15	+ 0.09 + 2.9
ZnEt <sub>2</sub>	0.15	S(-)-Méthyl-2 butanol-1	1	—	0.14	-0.08 - 2.8
ZnEt <sub>2</sub>	0.12	<i>l</i> -Menthol	1	—	0.12	-0.840 -34
CdEt <sub>2</sub>	0.23	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2	3.2	0.29	-0.700 -12.0
CdEt <sub>2</sub>	0.21	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2	3.2	0.27	0.680 -12.6
CdMe <sub>2</sub>	0.23	S(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2	2	11	0.25	-0.560 -11.2

<sup>a</sup> Concentration en alcool consommé (mole/l). <sup>b</sup> Cellules de 2 cm. <sup>c</sup> Ramené à un chemin optique de 1 dm.

#### IV. Etude cinétique de la réaction entre les composés organométalliques et les alcools chiraux

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la composition des systèmes préparés peut être déterminée en dosant les espèces alkylalcoolates et dialcoolates formées en fin de réaction. Cela exige une mise à sec des réactifs. La seule méthode pratique pour connaître la composition des amorces préparés in situ est l'étude de la vitesse de la réaction par une voie spectroscopique appropriée.

Dans notre cas l'emploi d'alcools chiraux permettait d'utiliser une méthode originale pour étudier l'avancement de la réaction d'alcoolyse: il est en effet possible de suivre la formation des alcoolates par polarimétrie.

L'activité optique de la solution, à un instant donné, résulte d'une part de la contribution de l'alcool non consommé et d'autre part de l'alkyl alcoolate et du dialcoolate formés.

Toutes les mesures polarimétriques ont été effectuées dans les mêmes conditions:  $t = 25^\circ$ ,  $l = 10$  cm,  $c = \text{g}/100$  ml,  $\lambda = 365$  nm.

A l'instant initial le pouvoir rotatoire  $l\alpha$  de la solution est égal à:

$$\alpha_i^{l\alpha} = [\alpha_o^a] \left( \frac{c_i^a}{M_a} \right) M_a \quad (1)$$

$\alpha_o^a$  étant le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcool chiral dans la solution considérée,  $c_i^a$  la concentration de l'alcool,  $M_a$  la masse moléculaire de l'alcool.

Au temps  $t$  l'activité optique est donnée par:

$$\alpha_t^{l\alpha} = [\alpha_o^a] \left( \frac{c_t^a}{M_a} \right) M_a + [\alpha_o^A] \left( \frac{c_t^A}{M_A} \right) M_A + [\alpha_o^D] \left( \frac{c_t^D}{M_D} \right) M_D \quad (2)$$

$[\alpha_o^A]$  et  $[\alpha_o^D]$  étant les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'alcoolate de métalalkyle et du dialcoolate,  $M_A$  et  $M_D$ , leurs masses moléculaires respectives, et  $c_t^a$ ,  $c_t^A$  et  $c_t^D$  les concentrations à l'instant  $t$  en alcool non réagi, alcoolate de métalalkyle et dialcoolate formés. A la fin de la réaction on aura:

$$\alpha_f^{l\alpha} = [\alpha_o^a] \left( \frac{c_f^a}{M_a} \right) M_a + [\alpha_o^A] \left( \frac{c_f^A}{M_A} \right) M_A + [\alpha_o^D] \left( \frac{c_f^D}{M_D} \right) M_D \quad (3)$$

D'après nos hypothèses on peut admettre que l'alcool chiral est transformé en espèces alcoolates de métalalkyle et dialcoolates et par conséquent:

$$\frac{c_i^a}{M_a} = \frac{c_f^a}{M_a} + 2 \frac{c_f^D}{M_D} + \frac{c_f^A}{M_A} = \frac{c_f^a}{M_a} + 2 \frac{c_f^D}{M_D} + \frac{c_f^A}{M_A} \quad (4)$$

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le pouvoir rotatoire à 365 nm des espèces alcoolates de métalalkyle et dialcoolates était proportionnel, aux erreurs de mesures près, au nombre de groupes alcoolates, c'est-à-dire:

$$[\alpha_o^D] M_D = 2 [\alpha_o^A] M_A \quad (5)$$

En faisant la soustraction des équations 3 et 2 et en utilisant les relations 4 et 5 on trouve:

$$\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u} = ([\alpha_o^a] M_a - [\alpha_o^A] M_A) \left( \frac{c_f^a - c_i^a}{M_a} \right) \quad (6)$$

De même la soustraction entre 3 et 1 donne

$$\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u} = ([\alpha_o^a] M_a - [\alpha_o^A] M_A) \left( \frac{c_f^a - c_i^a}{M_a} \right) \quad (7)$$

d'où en faisant le rapport entre 6 et 7

$$\frac{\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u}}{\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u}} = \frac{c_f^a - c_i^a}{c_i^a - c_f^a}$$

$$\text{et } c_i^a = c_f^a + (c_i^a - c_f^a) \times \frac{\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u}}{\alpha_f^{1u} - \alpha_i^{1u}} \quad (8)$$

L'équation 8 permet de calculer à un instant donné la concentration en alcool chiral n'ayant pas réagi, c'est-à-dire de connaître l'état d'avancement de la réaction. D'une manière pratique on suivra l'activité optique de la solution jusqu'à arrivée au palier de la fin de réaction et on recalculera les concentrations instantanées tous les autres paramètres étant connus.

Dans le cas de l'alcoolyse des organocadmiums, les courbes portées sur la Fig. 1 montrent que le diméthyl-3,3 butanol-2 est consommé beaucoup plus rapidement par le diéthylcadmium que par le diméthylcadmium. Il faut dans le premier cas deux heures pour atteindre le palier correspondant à la fin de la réaction contre plus de dix heures dans le cas du diméthylcadmium.

L'alcoolyse du diéthylzinc est beaucoup plus rapide comme le montrent les courbes portées sur la Fig. 2. La réaction a lieu à température ambiante en quelques minutes. Pour les systèmes diéthylzinc—diméthyl-3,3 butanol-2 et diéthylzinc—butanol-2 pour lesquels les produits de la réaction ont une activité optique voisine de celle de l'alcool, la variation d'activité optique de la solution est trop faible et ne permet pas d'évaluer les concentrations en espèces alcoolates de façon convenable.

L'ordre de réactivité des différents alcools étudiés est le suivant: méthyl-2 butanol > phényl-1 éthanol > mésityl, isopropyl carbinol.

Dans le cas des cadmiens et notamment avec le diéthylcadmium la réactivité des alcools suit un ordre inverse (Fig. 3). L'alcool secondaire est plus réactif que l'alcool primaire. Ce phénomène a déjà été observé par Huet et Emptoz [10].

Nous avons tracé pour les systèmes diéthylcadmium—diméthyl-3,3 butanol-2 et diméthylcadmium—diméthyl-3,3 butanol-2 les courbes représentant le logarithme de la concentration en alcool chiral en fonction du temps (Fig. 4). On observe pour des taux de conversion moyens une droite caractérisant une loi cinétique d'ordre 1 en alcool. Lorsqu'on atteint des rendements de l'ordre de 75 à 80% les points expérimentaux s'écartent de plus en plus de la droite théorique

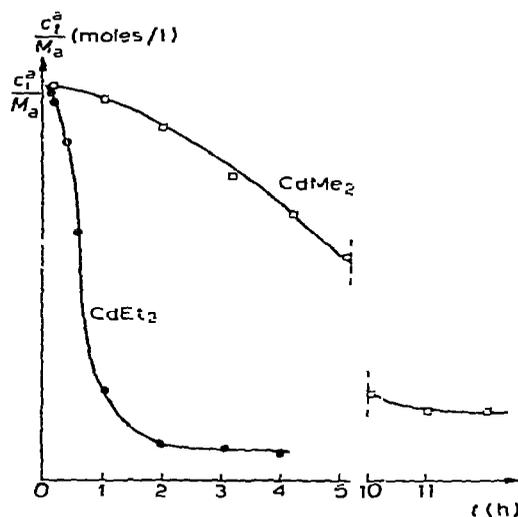


Fig. 1. Influence de la nature du groupement alkyl d'un composé organocadmien sur sa réactivité vis-à-vis d'un alcool chiral: *S*(+)-*t*-BuCHOHMe. Etude de la consommation de l'alcool en fonction du temps. Réaction dans le toluène à température ordinaire. Concentration de l'alcool chiral: 0.46 mole/l. Concentration de l'organométallique: 0.23 mole/l.

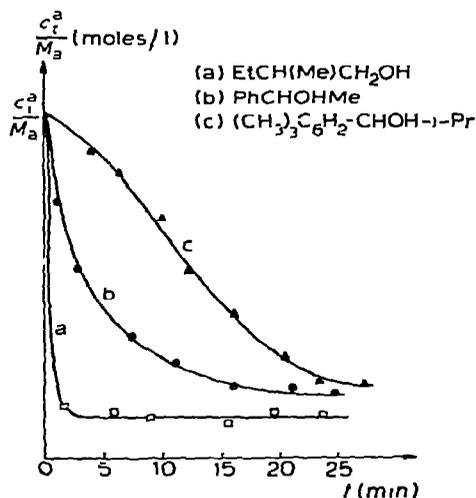


Fig. 2. Influence de la nature de l'alcool chiral sur la réactivité du diéthylzinc. Etude de la consommation de l'alcool en fonction du temps. Réaction dans le toluène à température ordinaire. Concentration des réactifs: 0.15 mole/l.

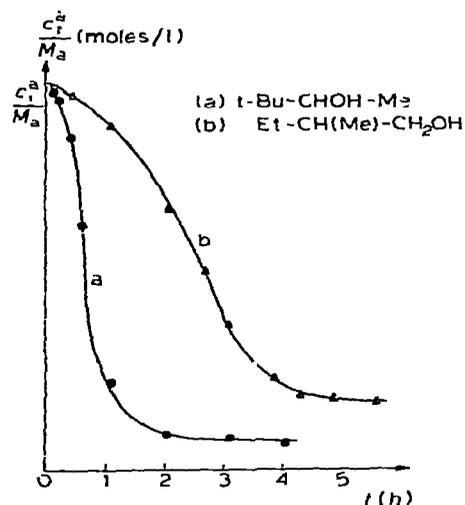


Fig. 3. Influence de la nature de l'alcool chiral sur la réactivité du diéthylcadmium. Etude de la consommation de l'alcool en fonction du temps. Réaction dans le toluène à température ordinaire. Concentration de l'alcool chiral: 0.46 mole/l. Concentration du diéthylcadmium: 0.23 mole/l.

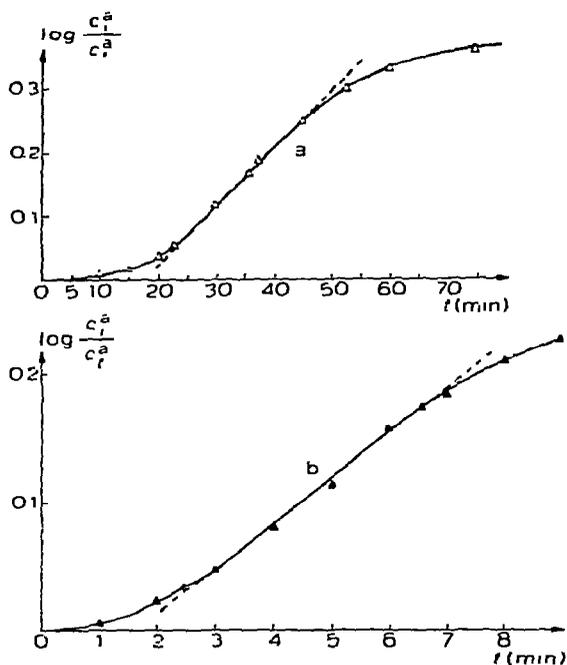


Fig. 4. Courbes représentant le logarithme de la concentration en alcool chiral (a, CdEt<sub>2</sub>-*t*-BuCHOHMe (1/2); b, CdMe<sub>2</sub>-*t*-BuCHOHMe (1/2)) en fonction du temps.

représentant l'ordre 1. Un chevauchement partiel des deux étapes de la réaction d'alcoolyse pourrait être la raison de cet écart. Lorsque les taux de conversion augmentent, la quantité d'alcoolate de métal alkyle devient alors suffisante pour que sa réaction avec une deuxième molécule d'alcool intervienne de façon non négligeable.

L'examen des courbes cinétiques justifie nos conditions expérimentales standards adoptées: dans la plupart des cas examinés après deux heures de réaction dans le toluène, solvant favorable à ces réactions de protolyse [10], on a atteint le palier de fin de réaction.

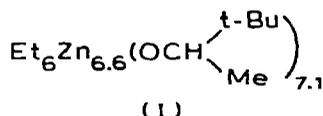
### V. Etude par RMN d'alcoolates solubles

La plupart des produits dérivés de la réaction entre le diéthylzinc et les alcools chiraux sont solubles dans les solvants aromatiques (contrairement au cas des glycolates).

Nous avons tiré profit de cette solubilité pour étudier par RMN du proton les espèces présentes dans deux produits particuliers préparés par réaction entre le diéthylzinc et le *S*(+)-diméthyl-3,3 butanol-2 (Fig. 5).

Le produit I a une composition répondant à  $I_S = 7$  (voir Tableau 4). Son spectre en solution dans le benzène présente une structure fine. Il y a absence totale de diéthylzinc libre. On peut donner les attributions suivantes: pour le groupe alkyle:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ , triplet A centré à 1.48 ppm et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ , quadruplet B centré à 0.66 ppm; pour le groupe alcoolate:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , deux singulets  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  situés à 0.87 et 0.98 ppm;  $\text{CH}_3$ , deux doublets  $\text{D}_1$  et  $\text{D}_2$  centrés à 1.05 et 1.23 ppm; et CH, ensemble de deux quadruplets  $\text{E}_1$  et  $\text{E}_2$  situés autour de 3.6 ppm.

Le dédoublement des bandes du t-butyle et du méthyle de la partie alcoolate pourrait provenir de la présence simultanée d'espèces alcoolates de métal-alkyle et d'espèces dialcoolates. L'intégration des protons conduit à la formule I.



La réaction entre les composés organozinciques et les alcools a déjà fait l'objet de plusieurs descriptions dans la littérature [12–16], mais seuls les produits de méthanolyse ont été décrits en détail par Allen et coll. [17] et par Bruce et coll. [18]. Parmi les différentes espèces décrites un composé défini de formule  $\text{Me}_6\text{Zn}_7(\text{OMe})_8$  a pu être isolé et identifié par Eisenhuth et Van Waser [19]. De leur côté Ishimori et coll. [20] ont préparé le complexe  $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \cdot 6 \text{EtZnOMe}]$  par réaction du dialcoolate  $\text{Zn}(\text{OMe})_2$  sur l'alcoolate de métalalkyle  $\text{EtZnOMe}$ . Le complexe I que nous avons pu isoler a pu être distillé directement dans le tube RMN. Par analogie avec les produits d'alcoolyse décrits plus haut, nous pourrions lui attribuer la formule  $\text{Et}_6\text{Zn}_7[\text{OCH}(\text{Me})\text{-t-Bu}]_8$ , la légère différence de stoechiométrie observée pouvant provenir d'une certaine décomposition au cours de la distillation.

Le produit II, préparé par réaction à 80° dans le toluène du diéthylzinc avec le *S*(+)-diméthyl-3,3 butanol-2 ayant une composition répondant à  $I_S = 1.2$  (voir Tableau 4), présente également un spectre de structure fine en solution dans le benzène. Il y a à nouveau absence totale de diéthylzinc libre.

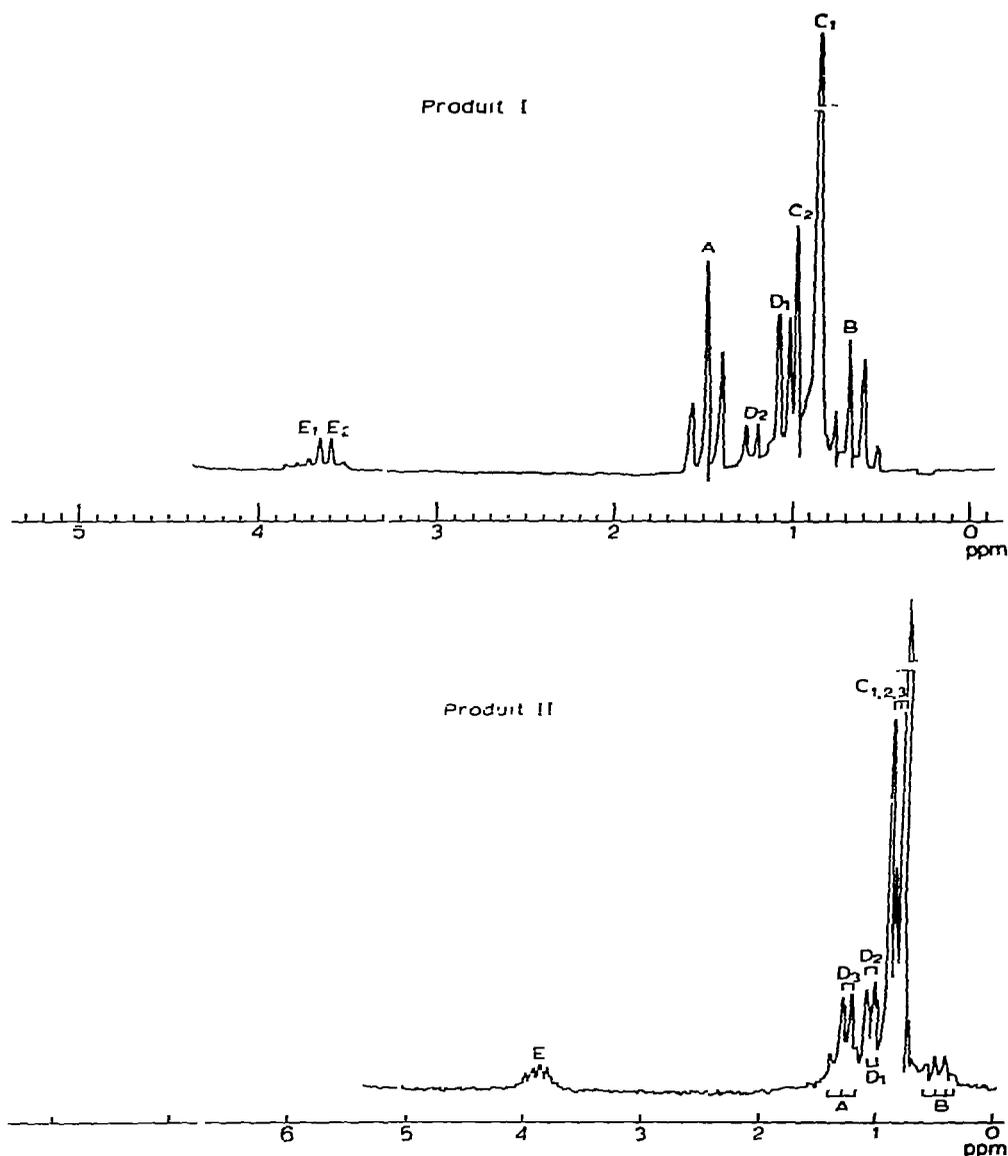


Fig. 5. Spectres RMN du proton des produits I et II préparés par réaction entre le diéthylzinc et le *S*(+)-diméthyl-3,3 butanol-2.

Le spectre présente les pics suivants: pour le groupe alkyle:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ , un triplet A centré à 1.30 ppm et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ , un quadruplet B centré à 0.47 ppm; pour le groupe alcoolate:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , trois singulets  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  centrés à 0.82, 0.84 et 0.94 ppm;  $\text{CH}_3$ , deux doublets  $\text{D}_1$  et  $\text{D}_2$  centrés à 1.05 et à 1.23 ppm;  $\text{CH}$ , un ensemble de deux quadruplets E situés autour de 3.6 ppm.

La multiplicité des pics attribuables à chaque groupe permet d'envisager la présence de plusieurs complexes ayant différentes stoechiométries.

L'intégration des pics conduit à la formule  $\text{EtZn}_2[\text{OCH}(\text{Me})\text{-t-Bu}]_3$  c'est-à-dire  $[\text{EtZnOR}] \cdot [\text{Zn}(\text{OR})_2]$  ( $\text{R} = \text{OCH}(\text{Me})\text{-t-Bu}$ ).

Au cours de nos études de polymérisations stéréosélectives nous avons noté un comportement très différent d'amorceurs pour lesquels  $I_S$  était supérieur à 3 et d'amorceurs pour lesquels  $I_S$  était inférieur à 2. Les deux types de produits I et II examinés sont donc deux complexes très différents au point de vue de leurs possibilités de coordination sélective.

## VI. Discussion

De l'étude de la réaction entre les dérivés organométalliques et divers composés hydroxylés chiraux on peut tirer les conclusions suivantes.

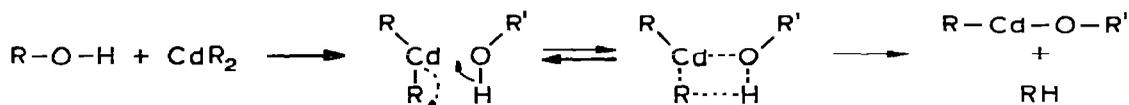
Dans la série des organométalliques, la réactivité vis-à-vis d'un même composé hydroxylé suit l'ordre  $ZnEt_2 > CdEt_2 > CdMe_2$ . Le même ordre a été proposé dans les travaux de protolyse des dérivés organométalliques par Huet et Emptoz [10]. Dans le cas du diméthylcadmium il semble très difficile quelquefois d'aller au delà de la substitution d'une seule fonction alkyle, la réactivité des composés hydroxylés vis-à-vis des dérivés organométalliques suit l'ordre diols-1,2 > alcools primaires > alcools secondaires dans le cas du diéthylzinc et diols-1,2 > alcools secondaires > alcools primaires dans le cas des organocadmiums.

(a) *Cas du diéthylzinc.* Si on compare la réactivité de divers alcools secondaires, on voit d'après le classement ci-dessous que cette réactivité est liée au caractère électrodonneur mais aussi à l'encombrement stérique des groupements portés par le carbone asymétrique.

L'ordre établi est le suivant:  $C_6H_5CH(CH_3)OH > t-BuCH(CH_3)OH > 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2CH(OH)CH(CH_3)_2 > CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ .

Ces résultats sont en accord avec un mécanisme de réaction de type  $S_E2$  qui a été proposé pour la réaction d'acidolyse des organozinciques [21].

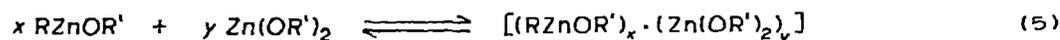
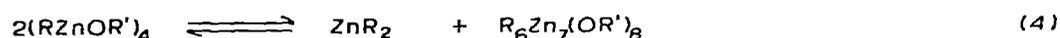
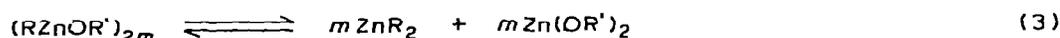
(b) *Cas des organocadmiums.* L'inversion de l'ordre des réactivités des composés monohydroxylés dans le cas des dérivés cadmiens peut s'expliquer par un mécanisme réactionnel différent. D'après Jubier et coll. [22], et selon la classification d'Abraham et Hull [23], on a affaire à un mécanisme de type  $S_E C_i$  (substitution électrophile avec complexe intermédiaire à 4 centres):



Dans ce cas, l'effet polaire des substituants l'emporte nettement sur leur effet stérique.

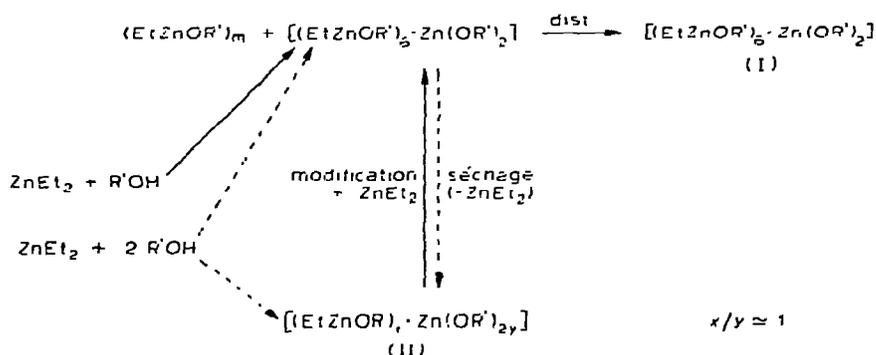
Il est classique d'admettre dans la réaction entre un dérivé organométallique et un composé hydroxylé qu'il se produit une alcoololyse en deux étapes successives (réaction 1 et 2, Schéma 1) ayant des vitesses différentes, la réaction 2 étant l'étape lente. On a également envisagé de nombreuses possibilités de réactions de dismutation et de formations de complexes parmi lesquelles les réactions 3-5 qui sont des exemples pris dans la littérature [17,19,20].

SCHEMA 1. Réaction d'alcoolyse d'un composé organozincique.



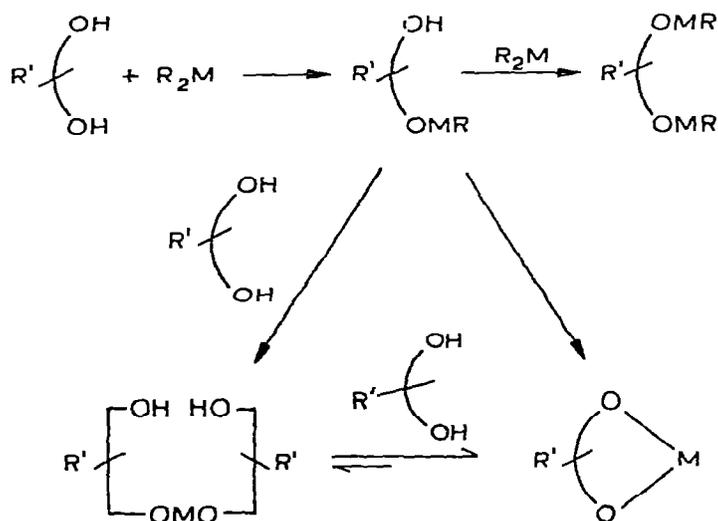
D'une manière analogue dans le cas de système diéthylzinc—diméthyl-3,3 butanol-2, le Schéma 2 permet de décrire la formation d'espèces I et d'espèces II

SCHEMA 2. Formation d'espèces I et II.



et rend compte en faisant intervenir la plupart des équilibres envisagés précédemment de tous les phénomènes observés et notamment de la modification des produits par séchage et par addition de diéthylzinc. Enfin le Schéma 3 décrit des

SCHEMA 3. Réaction de glycolyse d'un composé organométallique.



étapes que l'on peut envisager dans la réaction entre un composé organométallique et un diol-1,2.

L'étude systématique que nous avons effectuée sur ces glycolates et alcoolates chiraux de zinc et de cadmium a été motivée par le fait que ce sont d'excellents amorceurs dans la polymérisation stéréosélective des oxiranes et des thiranes.

Dans une polymérisation stéréosélective on effectue un véritable dédoublement d'un monomère par consommation préférentielle de l'un des énantiomères qui est introduit dans la chaîne. Le monomère non consommé s'enrichit en l'autre énantiomère.

Le rôle de l'amorceur chiral est essentiel: c'est lui qui coordine spécifiquement le monomère avant l'étape d'ouverture du cycle et d'insertion dans la chaîne.

Nous avons pu montrer que le choix préférentiel "la stéréosélection" de l'un des énantiomères, dépend de deux facteurs [6]: (1) De la configuration absolue de la composante chirale de l'amorceur et de l'énantiomère. (2) De la valeur du rapport  $I_S$  du nombre de fonctions alcoolates de métal alkyle et dialcoolates.

Dans le cas du sulfure de propylène lorsque l'on utilise un même amorceur chiral dérivé par exemple de la réaction entre le diéthylzinc et le *S*(+)-diméthyl-3,3 butanol-2, on choisit préférentiellement l'énantiomère dextrogyre pour une composition de l'amorceur  $I_S < 2$  et l'énantiomère lévogyre pour  $I_S > 3$ . Ce résultat est général dans le cas du sulfure de propylène pour tous les amorceurs chiraux étudiés.

Seule varie, suivant la composante chirale utilisée, le degré de stéréosélection c'est-à-dire la vitesse relative de consommation d'un énantiomère par rapport à l'autre. Des degrés de stéréosélection aussi élevés que 2,4 ont pu être obtenus [6].

L'étude de tels complexes chiraux amorceur-monomère, amorceur-coordinat est donc nécessaire pour la compréhension des phénomènes de sélections spécifiques intervenant en chimie biologique, organique et macromoléculaire.

## Conclusion

L'étude de la réaction entre les dérivés organométalliques et les composés hydroxylés chiraux a permis de montrer d'une part que les dérivés organoziniques étaient plus réactifs que les organocadmiens vis-à-vis d'un même composé hydroxylé et d'autre part les diols-1,2 étaient plus réactifs que les alcools vis-à-vis d'un même dérivé organométallique.

La cinétique de consommation d'un alcool peut être suivie en mesurant l'activité optique de la solution réactionnelle.

Différentes espèces définies contenant un nombre variable de fonctions alcoolates de métal alkyle et de dialcoolates ont pu être isolées et identifiées.

## Partie expérimentale

### *Réactifs utilisés*

#### *Composés organométalliques*

Le diéthylzinc est un produit commercial Orgmet à 25% dans l'heptane; le

diméthylcadmium est un produit commercial Orgmet pur; le diéthylcadmium nous a été gracieusement fourni par Monsieur Huet que nous remercions.

#### *Composés hydroxylés chiraux*

*R*(-)-Diméthyl-3,3 butanediol-1,2:  $[\alpha]_D^{25} -28.5^\circ$  (*c* 0.76, CHCl<sub>3</sub>) optiquement pur [24].

*R*(-)-Butanol-2:  $\alpha_D^{25} -9.5^\circ$  (liq., 1 dm) produit commercial Interchim; pureté optique 89.5% [25].

*S*(-)-Méthyl-2 butanol-1:  $\alpha_D^{25} -4.6^\circ$  (liq., 1 dm) produit commercial Fluka; optiquement pur [26].

*S*(-)-Phényl-1 éthanol-1\*:  $\alpha_D^{22} -43.6^\circ$  (liq., 1 dm); optiquement pur [27,28].

*S*(+)-Diméthyl-3,3 butanol-2:  $\alpha_D^{22} +6.2^\circ$  (liq., 1 dm) produit commercial Prolabo; pureté optique 92% [29].

*R*(+)-Mésityl-1 méthyl-2 propanol-1\*:  $\alpha_D^{25} -26.7^\circ$  (liq., 1 dm) pureté optique: 67.5% [30].

*l*-Menthol:  $[\alpha]_D^{20} -50^\circ$  (*c* 10, EtOH) produit commercial Prolabo; optiquement pur.

*R,R*(+)-Diphényl-1,2 éthanediol-1,2\*:  $[\alpha]_D^{25} +110^\circ$  (*c* 1.4, acétate d'éthyle); optiquement pur [31].

#### *Préparation des amorceurs*

On introduit successivement dans un ballon sous vide des quantités connues de composé hydroxylé (1 à  $6 \times 10^{-3}$  mole), de toluène (20 ml) et de dérivé organométallique (1 à  $3 \times 10^{-5}$  mole) et on laisse réagir à température voulue pendant 2 h. Ensuite les réactifs n'ayant pas réagi et le solvant sont éliminés par évaporation sous vide et le produit de la réaction séché 2 h sous vide dynamique à température voulue.

#### *Détermination du rapport $I_S = R-M-O/O-M-O$*

##### *(1) Par dosage volumétrique*

Le produit préparé précédemment est mis sous atmosphère d'azote sec puis hydrolysé à température ambiante par un large excès d'une solution normale d'acide chlorhydrique. On recueille l'hydrocarbure dégagé dans un gazomètre rempli d'une solution aqueuse saturée en CaCl<sub>2</sub>. Du volume observé, après corrections, on peut connaître le nombre de fonctions R-M-O. Ensuite on dose le métal total par complexométrie avec une solution 0.1 N d'EDTA en présence de noir Eriochrome T. La proportion de O-M-O est obtenue par différence entre le métal total et les fonctions R-M-O déterminées par volumétrie.

##### *(2) Par dosage optique de l'alcool chiral*

L'activité optique de la solution, évaporée après 2 h de réaction, permet de connaître directement, si on a effectué un étalonnage préalable, la proportion d'alcool n'ayant pas réagi, donc le nombre de fonctions M-O formées. Le dosage complexométrique donnant le métal total permet de déterminer  $I_S$ .

\* Gracieusement fourni par Monsieur Guéllé que nous remercions.

## Remerciement

Nous remercions Monsieur François Huet pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

## Références

- 1 M. Ishimori, G. Hsue et T. Tsuruta, Makromol. Chem., 124 (1969) 143.
- 2 E.P. Turevskaya, N. Turova et A.V. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 8 (1968) 1667
- 3 M. Ishimori, G. Hsue et T. Tsuruta, Makromol. Chem., 128 (1969) 52
- 4 N. Spassky et P. Sigwalt, Europ. Polym. J., 7 (1971) 7
- 5 M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, XXIV<sup>e</sup> IUPAC Meeting, Helsinki (1972), Polymer Preprints 1, 243
- 6 A. Deffieux, M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, Makromol. Chem., 175 (1974) 339.
- 7 M. Ishimori et T. Tsuruta, Makromol. Chem., 64 (1963) 90
- 8 J. Bruce et W. Farren, Polymer, (1965) 509.
- 9 F. Huet, E. Henry-Basch et P. Freon, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 1426
- 10 (a) G. Emptoz, Thèse de Doctorat-ès-Sciences d'Etat, Orsay, 1973.  
(b) G. Emptoz et F. Huet, à paraître
- 11 G. Emptoz et F. Huet, J. Organometal. Chem., 55 (1973) C61
- 12 H.M. Shearer et C.B. Spencer, Chem. Commun., (1966) 194
- 13 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, Organometallic compound I, Methuen and Co, London, 1967.
- 14 T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori et N. Yoshida, J. Polym. Sci. C, 4 (1963) 267
- 15 G. Allen, J.M. Bruce et F.G. Hutchinson, J. Chem. Soc., (1965) 1870
- 16 G.E. Coates et D. Ridley, J. Chem. Soc., (1965) 1870
- 17 G. Allen, J.M. Bruce, D.W. Farren et F.G. Hutchinson, J. Chem. Soc., B, (1965) 799
- 18 J.M. Bruce, B.C. Cutsforth, D.W. Farren, F.G. Hutchinson, F.M. Rabagliati et R.D. Reed, J. Chem. Soc., B, (1966) 1022.
- 19 W.H. Eisenhuth et J.R. Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5397
- 20 M. Ishimori, T. Tomoshige et T. Tsuruta, Makromol. Chem., 120 (1968) 161
- 21 M.H. Abraham et J.A. Hill, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 23
- 22 A. Jubier, G. Emptoz, E. Henry-Basch et P. Fréon, Bull. Soc. Chim. Fr., 6 (1969) 2032.
- 23 M.H. Abraham et J.A. Hill, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 11.
- 24 J.P. Guétté et N. Spassky, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 4217.
- 25 P.J. Leroux et H.J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 41.
- 26 K. Freudenberg et W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem., 594 (1955) 76.
- 27 K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 3954.
- 28 E. Downer et J. Kenyon, J. Chem. Soc., (1939) 1156
- 29 P. Newman, P. Rutkin et K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 472.
- 30 P. Braucourt et J.P. Guétté, Communication privée
- 31 G. Berti et F. Bottari, J. Org. Chem., 25 (1960) 1286