

# INFLUENCE DE LA SOLVATATION PAR LE TERT-BUTANOL SUR LA STRUCTURE ET LA REACTIVITE DE L'ENOLATE DE POTASSIUM DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ETHYLE EN PRESENCE DE COURONNE OU DE CRYPTAND. ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE ET CINÉTIQUE

P. SARTHOU,† G. BRAM et F. GUIBE

Groupe de Recherche No. 12, CNRS, BP 28, 94320, Thiais, France

et

J. CORSET

Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman, CNRS, BP 28, 94320, Thiais, France

(Received in France 26 March 1979)

**Résumé**—La structure et la réactivité nucléophile de l'énolate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle complexé avec la 18-couronne-6 ou le cryptand (2.2.2) ont été comparées en solution dans le tert-butanol et le DME (ou le THF). Dans le tert-butanol, les énolates de potassium couronnés et cryptés se présentent tous deux sous forme de paires d'ions lâches dans lesquelles l'ion énolate, fortement solvate par liaison hydrogène, adopte une conformation transoïde (non chélatante). Les deux espèces présentent, vis à vis de divers réactifs alkylants, des réactivités très voisines l'une de l'autre et très différentes de celles que l'on observe en milieu aprotique peu dissociant (THF, DME). Dans ces solvants, contrairement à ce qui est observé dans le tert-butanol, les deux espèces ont, par ailleurs, des structures et des réactivités très différentes: l'espèce cryptée garde une structure de paire d'ions lâche mais l'espèce couronnée se présente sous forme de paire d'ions de contact dans laquelle l'ion énolate chélate le cation potassium. La solvation de ce chélate par le tert-butanol a été caractérisée dans des mélanges de solvants (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-t-BuOH, THF-t-BuOH). On met en évidence une nette différence de basicité du site oxygéné de l'énolate dans la paire d'ions chélatée couronnée et dans la paire d'ions séparée par le cryptand.

**Abstract**—The structure and the nucleophilic reactivity of crowned (18-crown-6) or cryptated (cryptand (2.2.2)) potassium ethyl acetoacetate enolate have been compared in tert-butanol and in DME (or THF). In the protic solvent tert-butanol, the crowned and the cryptated potassium enolate species both exist as loose ion pairs in which the enolate anion, strongly hydrogen-bonded to the solvent, is in a "transoid" (non chelating) conformation. Both species show similar reactivities towards alkylating agents but completely different reactivities are observed in aprotic weakly dissociating media (THF, DME). In contrast to what is observed in tert-butanol, the cryptated species and the crowned species have very different nucleophilic reactivities in THF or DME: in those solvents only the cryptated species retains a loose ion pair structure; the crowned species is a contact ion pair in which the enolate anion chelates the potassium cation. The solvation of this crowned chelate species by tert-butanol has been demonstrated in binary mixtures of solvents (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-t-BuOH, THF-t-BuOH). The oxygen basicity of the enolate anion is very different in the crowned chelated ion pair compared with the cryptand separated ion pair.

Les effets de milieu sur la réactivité nucléophile des espèces anioniques ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, tant en raison de leur importance sur le plan de la compréhension des mécanismes réactionnels que de leurs conséquences sur le plan synthétique.<sup>1-7</sup> De façon schématique on peut considérer qu'un solvant est capable d'influencer la réactivité d'un anion de deux façons différentes: soit par interaction directe avec lui, soit indirectement en commandant le degré d'interaction de l'anion et du cation qui lui est opposé. Dans les solvants aprotiques dipolaires (HMPT, DMF, etc) ces deux types d'interaction sont minimisées et les espèces anioniques y présentent une nucléophilie forte.<sup>1</sup> Le premier type d'interaction se manifeste tout particulièrement en solvant protonique: il est bien connu que les espèces anioniques sont considérablement moins réactives en milieu protonique, même dissociant (méthanol par exemple) qu'en milieu aprotique dipolaire, et ceci a pu être attribué à la solvation de l'anion

nucléophile par liaison hydrogène.<sup>1,5</sup> Le second type d'effet a principalement été mis en évidence dans les solvants aprotiques de polarité faible ou modérée.<sup>8-12</sup> Dans ceux-ci les nucléophiles anioniques forment avec les cations alcalins des associations électrostatiques énergiques qui constituent également un facteur très défavorable de la réactivité;<sup>4</sup> celle-ci peut se trouver de nouveaux exaltée si le cation alcalin est remplacé par un cation volumineux (ion tetralkylammonium<sup>10-13</sup> ou encore lorsqu'un complexant énergétique du cation (couronne, cryptand) est ajouté au milieu.<sup>14-17</sup>

Nous avons déjà souligné<sup>4</sup> que les énolates de composés β-dicarbonylés constituent un matériel particulièrement commode pour l'étude des interactions entre anions nucléophiles et cations; en raison de leur caractère ambident<sup>3,18-21</sup> ces anions peuvent s'alkyler sur deux sites différents (alkylation sur le carbone ou alkylation sur l'oxygène) et l'étude de l'orientation de la réaction constitue une source précieuse d'information sur la nature des espèces réagissantes; en outre suivant le caractère plus ou moins énergétique de leur interaction

†Ce travail fait partie de la thèse d'Etat de P. Sarthou.

avec les cations, ces énolates peuvent exister sous des conformations<sup>22</sup> différentes caractérisables par diverses méthodes spectroscopiques (RMN;<sup>23-27</sup> IR<sup>28</sup>) et qui conduisent dans les réactions d'alkylation sur l'oxygène à des éthers d'énol de géométrie différente.<sup>12,28-30</sup> Nous avons précédemment<sup>12</sup> mis ces propriétés à profit dans l'étude du rôle du cation sur la structure et la réactivité des énolates alcalins de l'acétylacétate d'éthyle en solution dans des solvants aprotiques peu polaires (DME, THF). Ces solutions ont généralement une structure complexe due à la présence d'associations ioniques multiples; paires d'ions, ions triples, agrégats.<sup>7</sup> Nous avons montré que la structure de ces solutions peut être simplifiée par l'addition d'éther-couronne ou de cryptand (18-couronne-6 ou cryptand 2.2.2).<sup>28</sup> La présence de ces complexants en quantité supérieure ou égale à la stoechiométrie conduit à la formation de paires d'ions de contact solvatées extérieurement par la couronne,  $E^-M^+-18C6$  ou de paires d'ions séparés par le cryptand  $E^-(M^+-2.2.2)$ . Afin de préciser le rôle de la solvation de l'anion par liaison hydrogène sur ces phénomènes d'associations ioniques et sur la réactivité des espèces formées nous avons étendu<sup>31</sup> cette étude au tertiobutanol solvant protonique faiblement dissociant. L'influence d'un milieu de ce type sur la réactivité nucléophile des anions a en effet été relativement peu étudiée jusqu'ici<sup>32-34</sup> bien qu'il constitue *a priori* un cas intéressant dans la mesure où les deux effets précédemment mentionnés (solvation par liaison hydrogène, association électrostatique avec le cation) sont tous deux susceptibles de se manifester et d'entrer en compétition pour la stabilisation de l'anion nucléophile. Nous présentons ici les résultats structuraux et cinétiques concernant l'alkylation de l'énolate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle dans le tertiobutanol en présence de 18-couronne-6 et de cryptand (2.2.2), complexants spécifiques du cation potassium. Nous les comparons à ceux obtenus dans le DME, solvant aprotique de constante diélectrique faible ( $\epsilon^{25} = 7.20$ ) et voisine de celle du tertiobutanol ( $\epsilon^{25} = 12.47$ ).

STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ENOLATE DE POTASSIUM DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE ( $E^-K^+$ ) DANS LE DME ET LE TERT-BUTANOL EN PRÉSENCE DE 18-COURONNE-6 ET DE CRYPTAND (2.2.2)

*Espèces formées dans les solvants purs*

Sur les Figs. 1-3 sont représentés les spectres d'absorption IR de  $E^-K^+$  dans le DME et le t-BuOH en présence de un ou deux équivalents de 18-couronne-6 et de cryptand (2.2.2). Dans le DME une telle addition se traduit pour chacun des complexants utilisés par la formation d'une espèce unique dans les limites de détection de l'IR. Ces espèces présentent des spectres nettement différents quant à la position et à l'intensité des deux bandes observées entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Ces spectres sont quasiment superposables à ceux enregistrés dans le THF pour les espèces  $E^-K^+-18C6$  et  $E^-(K^+-2.2.2)$ .<sup>28</sup> Rappelons que dans le THF, l'ion énolate de l'espèce couronnée est sous forme chélatante en U (Fig. 4); le motif  $C_3O_2^-$  est caractérisé par quatre bandes d'absorption:  $\nu_s(CCC)$   $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(CO)$   $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a(CCC)$   $1521\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_a(CO)$   $1660\text{ cm}^{-1}$ .<sup>28</sup>

L'espèce cryptée dans le THF ne présente pour le motif  $C_3O_2^-$  que deux bandes situées à  $1532$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , elles apparaissent à des fréquences très proches de celles enregistrées dans le DME ( $1533$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Ce type de spectre est caractéristique d'une paire d'ions relâchée où l'anion, séparé de son cation par le cryptand, a une structure transoïde en W ou S-*trans* (Fig. 5).<sup>28</sup>

Dans notre cas, la faible solubilité des complexes et le manque de transparence du DME ne nous ont pas permis une exploration précise de la région  $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ , mais grâce à la comparaison des spectres dans la région  $1500-1700\text{ cm}^{-1}$  nous pouvons appliquer au DME les conclusions tirées de l'étude semblable menée dans le THF<sup>28</sup> à savoir: paire d'ions chélatée en U pour  $E^-K^+-18C6$ , paire d'ions relâchée où l'anion et le cation sont séparés par le complexant et où l'énolate adopte une structure transoïde pour  $E^-(K^+-2.2.2)$ .

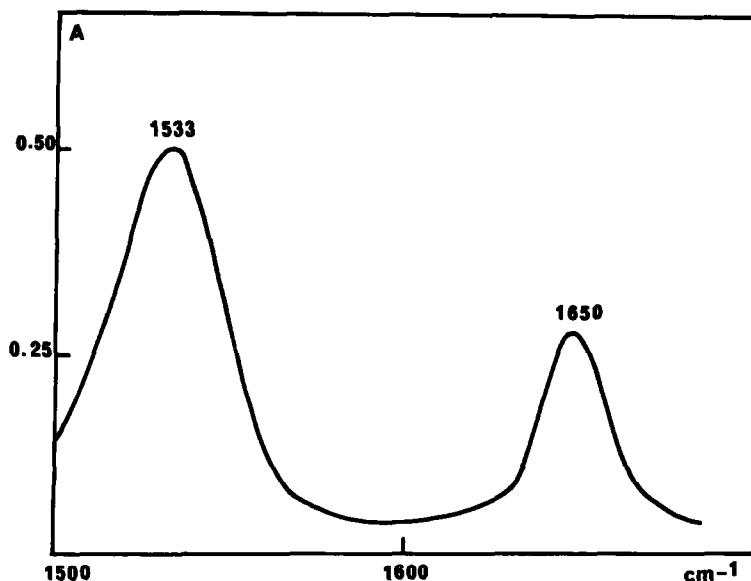


Fig. 1. Spectre d'absorption IR de l'énolate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle ( $E^-K^+$ ) dans le DME en présence de cryptand (2.2.2).  $[E^-K^+] = 0.2\text{ M}$   $[(2.2.2)] = 0.2\text{ M}$   $l = 28 \cdot 10^{-6}\text{ m}$ .

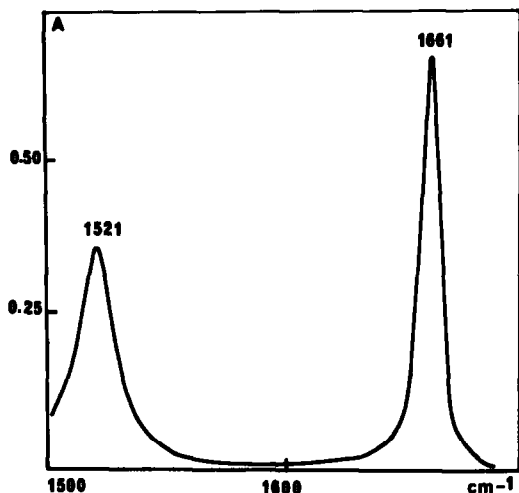


Fig. 2. Spectre d'absorption IR de  $E^-K^+$  dans le DME en présence de 18-couronne-6.  $[E^-K^+] = 0.1 M$   $[18\text{-couronne-6}] = 0.2 M$   $l = 28 \cdot 10^{-6} m$ .

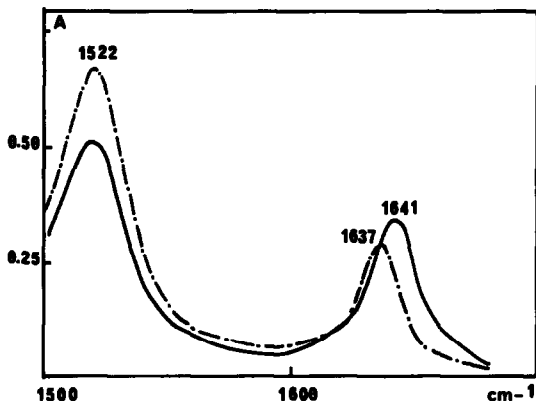
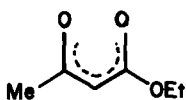
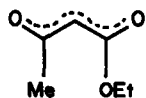


Fig. 3. Spectre d'absorption IR de  $E^-K^+$  dans le t-BuOH en présence de cryptand (2.2.2) ou de 18-couronne-6. (—)  $[E^-K^+] = 0.2 M$   $[18\text{-couronne-6}] = 0.4 M$   $l = 28 \cdot 10^{-6} m$ , (---)  $[E^-K^+] = 0.2 M$   $[(2.2.2)] = 0.2 M$   $l = 28 \cdot 10^{-6} m$ .

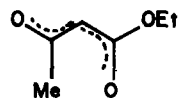


U(Z,Z)

Fig. 4.



W(E,E)



S-trans(E,Z)

Fig. 5.

La Fig. 3 montre par contre que dans le tert-butanol les spectres de  $E^-K^+$  en présence de 1 ou 2 équivalents de 18-couronne-6 ou de cryptand (2.2.2) sont comparables. On observe une seule bande  $\nu_s(CO)$  ou  $\nu_s(CCC)$  ce qui traduit la présence d'une seule espèce. Les positions de ces deux bandes  $1522 \text{ cm}^{-1}$  (18-couronne-6 et cryp-

tand (2.2.2)) d'une part et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (cryptand (2.2.2)) ou  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (18-couronne-6) d'autre part sont différentes de celles de  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME ( $1533$  et  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ). Cependant leurs intensités relatives sont du même ordre de grandeur dans les deux solvants et très différentes de celles observées pour  $E^-K^+$  en présence de 18-couronne-6 dans le DME. Par ailleurs il n'existe pas d'autres bandes d'absorption attribuables à l'anion énolate dans la zone  $1200\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  transparente pour ce solvant (spectre non représenté ici). Ces observations permettent de penser qu'à la différence de ce que l'on observe dans des solvants aprotiques comme le DME ou le THF, il existe une grande similitude de structure des deux espèces couronnée et cryptée dans le t-BuOH. Leur spectre, voisin de celui de  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME, montre que l'on a affaire à des paires d'ions lâches où l'énolate, de structure transoïde, n'est pas en contact direct avec le cation.

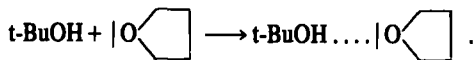
Les deux bandes observées entre  $1500$  et  $1700 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion énolate en solution dans le t-BuOH (Fig. 3) apparaissent à des fréquences plus basses (de  $11$  à  $13 \text{ cm}^{-1}$ ) que celles de  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME. Un déplacement de fréquence comparable ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ) a été observé par Regis<sup>35</sup> pour la vibration  $\nu_s(COO^-)$  de l'anion  $CF_3CO_2^-$  du trifluoroacétate de tétrabutylammonium lorsque celui-ci est solvate par le méthanol. Le déplacement vers les basses fréquences en particulier de la vibration  $\nu_s(COO^-)$ , s'explique donc par la solvation par liaison hydrogène de l'anion énolate par le t-BuOH.

#### Solvation de l'anion énolate par le tert-butanol

**Solvation de  $E^-(K^+-2.2.2)$ .** Afin de mettre en évidence la solvation de l'anion énolate, nous avons étudié le spectre de la vibration  $\nu(OH)$  de t-BuOH en présence de quantités variables de  $E^-(K^+-2.2.2)$ .

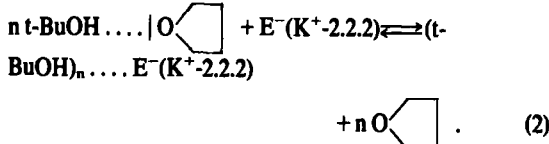
Sur la Fig. 6, on voit que la dissolution de  $E^-(K^+-2.2.2)$  à la concentration  $0.4 M$  dans le t-BuOH pur provoque une légère diminution d'intensité de la bande à  $3375 \text{ cm}^{-1}$  accompagnée d'une augmentation correspondante d'intensité dans la zone comprise entre  $3000$  et  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons aussi enregistré le spectre de la vibration  $\nu(OH)$  de t-BuOH en solution  $0.1 M$  dans le THF (Fig. 7) choisi de préférence au DME pour des raisons de solubilité des énolates complexés. La vibration  $\nu(OH)$  de t-BuOH apparaît alors à  $3480 \text{ cm}^{-1}$  par suite de la formation d'un complexe par liaison hydrogène avec l'oxygène du THF (équation (1)).



L'addition de quantités croissantes de  $E^-(K^+-2.2.2)$  modifie considérablement ce spectre: il y a disparition progressive de la bande à  $3480 \text{ cm}^{-1}$  au profit d'une nouvelle bande intense à  $3180 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous attribuons cette nouvelle bande à la vibration  $\nu(OH)$  de t-BuOH lié à l'anion énolate; on aurait ainsi l'équilibre (2) suivant:



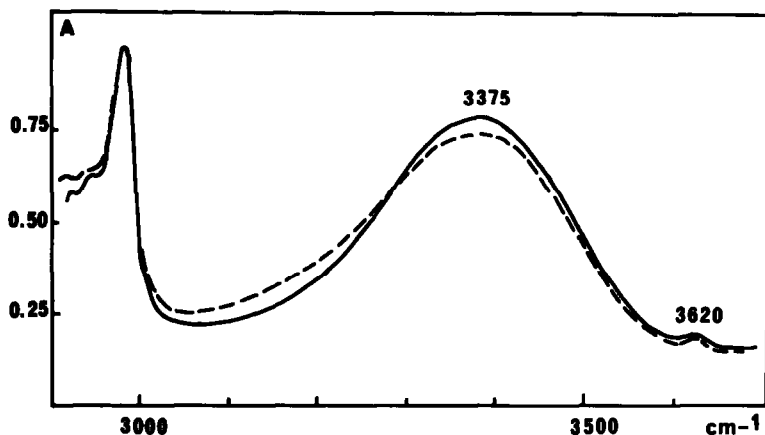


Fig. 6. Spectre d'absorption IR de t-BuOH. Région  $\nu(\text{OH})$ .  $l = 8.6 \cdot 10^{-6}$  m. (—) t-BuOH seul; (---) t-BuOH +  $\text{E}^-(\text{K}^+-2.2.2)$  0.4 M.

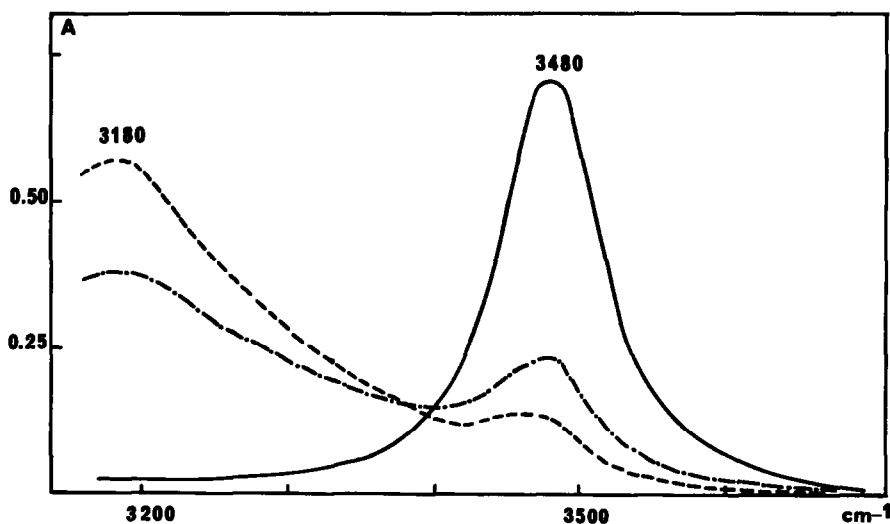


Fig. 7. Spectre d'absorption IR de t-BuOH 0.1 M en solution dans le THF. Région  $\nu(\text{OH})$ .  $l = 500 \cdot 10^{-6}$  m. (—) t-BuOH 0.1 M; (---) t-BuOH 0.1 M +  $\text{E}^-(\text{K}^+-2.2.2)$  0.2 M; (-·-·-) t-BuOH 0.1 M +  $\text{E}^-(\text{K}^+-2.2.2)$  0.4 M.

En présence de quatre équivalents de  $\text{E}^-(\text{K}^+-2.2.2)$  l'équilibre (2) est complètement déplacé vers la droite. Le déplacement de fréquence  $\Delta\nu(\text{OH}) = 440 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{OH})$  de t-BuOH monomère =  $3620 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 6) résultant de la solvation de l'anion énolate par le t-BuOH est très supérieur à celui ( $100 \text{ cm}^{-1}$ ) observé pour la vibration (OH) de l'hexafluoroisopropanol en présence de  $\text{CF}_3\text{COO}^- \text{N}^+ \text{Bu}_4$  dans  $\text{CCl}_4$ <sup>35</sup> ou même à celui ( $410 \text{ cm}^{-1}$ ) observé pour la vibration (OH) du méthanol en présence de l'ion  $\text{CN}^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>36</sup> Ceci illustre la très grande basicité de l'anion énolate probablement encore associé au cation potassium crypté dans ces milieux peu dissociants.

**Solvation de  $\text{E}^-\text{K}^+-18 \text{ C } 6$ .** L'effet de l'addition de  $\text{E}^-\text{K}^+-18 \text{ C } 6$  à la solution de t-BuOH 0.1 M dans le THF est très faible (spectre non reproduit ici): on n'observe qu'une légère diminution d'intensité de la bande à  $3480 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à un accroissement de l'absorption entre  $3300 \text{ cm}^{-1}$  et  $3450 \text{ cm}^{-1}$ .

L'existence pour  $\text{E}^-\text{K}^+-18 \text{ C } 6$  d'une structure chélatante dans des solvants aprotiques (THF, DME,  $\text{C}_6\text{H}_6$ )<sup>28</sup> et d'une structure transoide en solvant protique, nous a incité à étudier le passage d'une forme à l'autre dans des mélanges de ces solvants. Les Figs. 8 et 9 montrent les

spectres d'absorption IR de  $\text{E}^-\text{K}^+-18 \text{ C } 6$  en solution dans le THF ou  $\text{C}_6\text{D}_6$  en présence de quantités croissantes de t-BuOH; on remarque une disparition progressive de la bande  $\nu_s(\text{CO})$  de l'espèce chélatée  $\text{E}^-\text{K}^+-18 \text{ C } 6$  située vers  $1660 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux solvants. Pour des concentrations modérées en t-BuOH, ce phénomène s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption plus large à fréquence plus élevée (+4 à  $5 \text{ cm}^{-1}$ ); à concentration plus forte en t-BuOH, cette nouvelle bande disparaît à son tour au profit de la bande située vers  $1641 \text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'énolate couronné dans t-BuOH (voir plus haut). Ces résultats indiquent que l'addition de t-BuOH aux solutions d'énolate couronnée conduit d'abord à l'apparition d'une espèce intermédiaire solvatée par t-BuOH mais possédant probablement encore une structure chélatée. La faible basicité de l'anion énolate chélatant le potassium dans la paire d'ions couronnée comparée à celle de la paire d'ions séparés par le cryptand explique la faible perturbation de fréquence de la vibration (OH) de t-BuOH liée à cet anion chélaté dans l'espèce intermédiaire. Nous venons de voir en effet que la nouvelle bande qui apparaît doit être située entre  $3300$  et  $3450 \text{ cm}^{-1}$  alors qu'elle apparaît à  $3180 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion

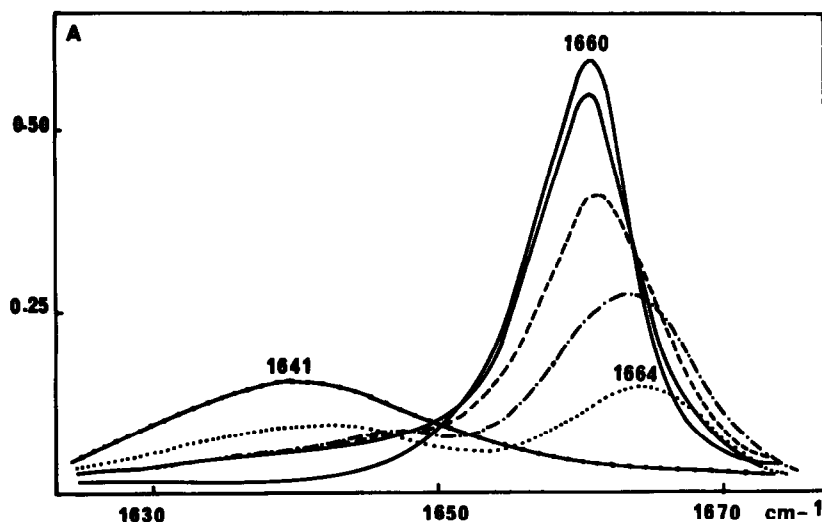


Fig. 8. Spectre d'absorption IR de  $E^-K^+$  0.075 M + 18-couronne-6 0.15 M en solution dans le THF en présence de différentes concentrations de t-BuOH. Région 1630–1670  $cm^{-1}$ .  $l = 60 \cdot 10^{-6}$  m. (—)  $E^-K^+-18 C 6$  seul; (—) id. + t-BuOH 0.075 M; (---) id. + t-BuOH 0.75 M; (-·-·-) id. + t-BuOH 2.25 M; (.....) id. + t-BuOH 5.25 M; (●—●—●—)  $E^-K^+-18 C 6$  0.075 M dans t-BuOH pur.

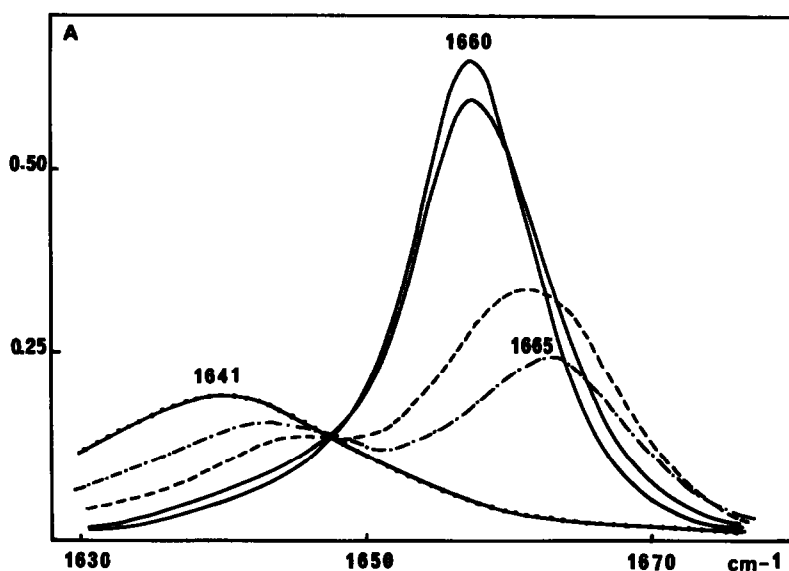


Fig. 9. Spectre d'absorption IR de  $E^-K^+$  0.1 M + 18-couronne-6 0.2 M en solution dans  $C_6D_6$  en présence de différentes concentrations de t-BuOH. Région 1630–1670  $cm^{-1}$ .  $l = 53 \cdot 10^{-6}$  m. (—)  $E^-K^+-18 C 6$  seul; (—) id. + t-BuOH 0.1 M; (---) id. + t-BuOH 1 M; (-·-·-) id. + t-BuOH 3 M; (●—●—●—)  $E^-K^+-18 C 6$  0.1 M dans t-BuOH pur.

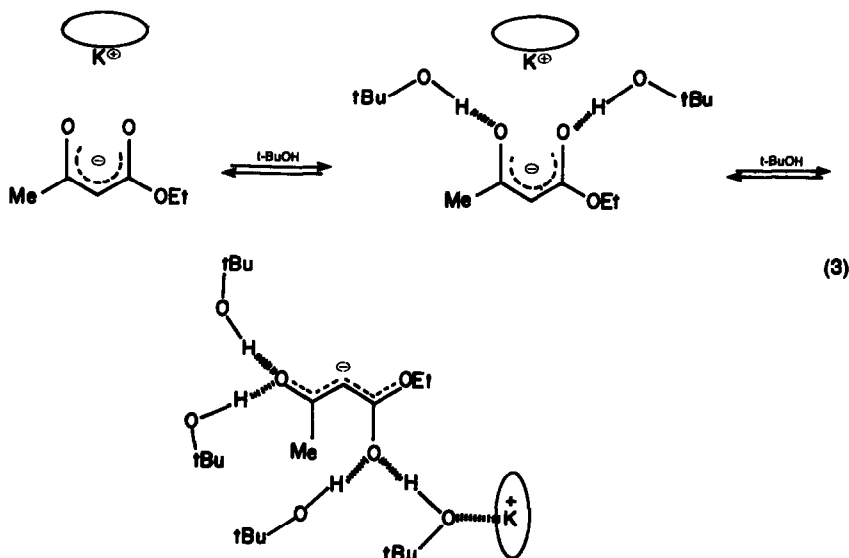
énolate de structure transoïde; l'espèce intermédiaire serait donc une paire d'ions solvatés extérieurement par la couronne sur le cation et par t-BuOH sur l'anion. A plus forte concentration en alcool, cette espèce intermédiaire conduit à un anion énolate de structure transoïde: on aurait ainsi des équilibres du type (3):†

La grande stabilité de l'espèce couronnée chélatée et sa faible basicité sont illustrées par le fait qu'il faut (Fig. 8) plus de 70 équivalents de t-BuOH par rapport à  $E^-K^+-18 C 6$  pour que les équilibres (3) soient totalement déplacés au profit de la forme transoïde. A concentration

égale en t-BuOH, cette transformation est plus accentuée dans le benzène- $D_6$  (Fig. 9) que dans le THF, ce qui peut s'expliquer par une compétition, pour t-BuOH, entre la formation de liaisons hydrogène avec le THF et l'anion énolate chélaté. Le THF a en effet un nombre donneur<sup>37</sup> (DN = 20) beaucoup plus grand que celui du benzène (DN = 0.1).

La légère différence entre les spectres de  $E^-K^+-18 C 6$  et  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le tert-butanol pur s'explique probablement par un effet secondaire du cation: dans le cas de  $E^-(K^+-2.2.2)$  il est séparé de l'anion à la fois par le solvant et le cryptand; dans le cas de  $E^-K^+-18 C 6$  il pourrait former avec l'énolate une paire d'ions séparée par le solvant (comme cela est indiqué sur l'équilibre (3)) ou être directement au contact d'un des oxygènes de l'anion transoïde.

†Les stoechiométries de solvation des diverses espèces représentées dans (3) sont hypothétiques: le fait important est que le conformère transoïde soit solvaté par un nombre supérieur de molécules de t-BuOH.



(3)

ALKYLATION DE E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>-18 C 6 ET DE E<sup>-</sup>(K<sup>+</sup>-2.2.2) DANS LE TERT-BUTANOL ET LE DME

L'étude de l'alkylation des énolates de composés  $\beta$ -dicarbonylés permet également d'obtenir des informations sur la nature et la structure des espèces présentes dans le milieu.<sup>4,28-30</sup> Afin d'étayer les conclusions que l'on peut tirer de telles études, nous avons mené parallèlement à l'étude IR exposée ci-dessus une étude de l'alkylation des espèces complexées E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>-18 C 6 et E<sup>-</sup>(K<sup>+</sup>-2.2.2) dans le DME et le tert-butanol. Les réactifs alkylants utilisés sont EtBr, EtOTs et CH<sub>3</sub>I.

L'alkylation de l'énolate de l'acétylacétate d'éthyle conduit à quatre produits:

Les réactions de C- et O-alkylation sont toutes deux bimoléculaires; dans la mesure où l'on néglige la di-C-alkylation, qui ne se manifeste de façon significative qu'en fin de réaction, l'équation cinétique est donc de la forme:

$$v = k_T[\text{énolate}][\text{RX}]$$

La constante  $k_T$  de nucléophilie totale est la somme des constantes  $k_C$  et  $k_O$  de C- et O-alkylation. Les produits de la réaction sont obtenus sous contrôle cinétique. L'examen de la géométrie des éthers d'énol obtenus permet de préciser la structure des espèces réagissantes dans la mesure où la géométrie de l'énolate est conservée durant la réaction d'alkylation. Une espèce chélatée à structure en U conduit ainsi à l'éther d'énol O-*cis* tandis que l'éther d'énol O-*trans* provient d'une

espèce réagissante à structure transoïde: W ou S *trans*.<sup>4,28-30</sup>

L'avancement global des réactions a été suivi par alcalimétrie et le dosage des produits de la réaction réalisé par CPG.<sup>12</sup> Les résultats de cette étude sont reportés sur les Tableaux 1 et 2. Nous discuterons de la nucléophilie totale ( $k_T$ ), de la nucléophilie ambidente (rapport O/C-alkylation =  $([O\text{-}cis] + [O\text{-}trans])/([C] + [CC])$ ) et de la structure des éthers d'énol dans chacun des cas étudiés.

Tableau 1. Alkylation de E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>-18 C 6 et de E<sup>-</sup>(K<sup>+</sup>-2.2.2) dans le DME et t-BuOH. Constantes de nucléophilie totale  $k_T$  (M<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>). DME: (E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>) = 0.02 M; (18 C 6) = 0.04 M; (2.2.2) = 0.02 M; (RX) = 0.05 M. t-BuOH: (E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>) = 0.05 M; (18 C 6) = 0.15 M; (2.2.2) = 0.05 M; (RX) = 0.1 M

Solvant	RX	T(°C)	$k_T^\dagger$ (18 C 6)	$k_T^\dagger$ (2.2.2)
t-BuOH	CH <sub>3</sub> I	20°	9.5	10.0
t-BuOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	40°	0.15	0.19
DME	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	40°	0.405	10.1
DME	CH <sub>3</sub> I‡	(25°)	(195.0)	(4.850)

†Précision sur  $k_T$  = 5% en présence de couronne, 20% en présence de cryptand.

‡La réaction de méthylation par CH<sub>3</sub>I des énolates complexés dans le DME est trop rapide pour être suivie avec précision. Les valeurs entre parenthèses sont des estimations obtenues par la relation:  $k_{CH_3I}^{25} = k_{EtBr}^{40} \times 480$ , 480 étant la valeur moyenne ( $\pm 60$ ) des rapports:  $k_{CH_3I}^{25}/k_{EtBr}^{40}$ , mesurés dans le DME pour les énolates de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> en l'absence de complexants.<sup>31</sup>

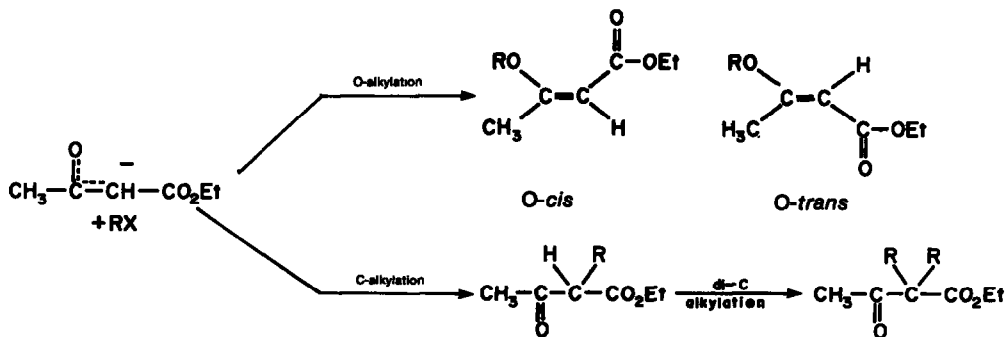


Tableau 2. Alkylation de  $E^-K^+-18\text{ C }6$  et de  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME et t-BuOH. Produits de la réaction (en %).  $T = 40^\circ$ .  $(RX) = 0.1\text{ M}$ ;  $(E^-K^+) = 0.05\text{ M}$ ;  $(18\text{ C }6) = 0.15\text{ M}$ ;  $(2.2.2) = 0.1\text{ M}$ 

Solvant	RX	$E^-K^+-18\text{ C }6$			$E^-(K^+-2.2.2)$		
		C + di-C†	O-cis	O-trans	C + di-C†	O-cis	O-trans
DME	EtBr	90	2	8	56	0	44
DME	EtOTs	36	14	50	12	0	88
t-BuOH	EtBr	87	0	13	86	0	14

†Le % de produit de di-C-alkylation, non explicité sur ce Tableau, varie suivant les réactions de 7-8% à 1% du total des produits d'alcoylation.

**Alkylation de  $E^-(K^+-2.2.2)$ .** L'éther d'énol obtenu dans la réaction de  $E^-(K^+-2.2.2)$  est de structure exclusivement O-trans dans les deux solvants considérés, ce qui correspond bien à une structure transoïde de l'anion énoate séparé de son cation.

La nucléophilie globale de  $E^-(K^+-2.2.2)$  est considérablement diminuée en passant du DME au t-BuOH, d'un facteur 50 pour EtBr et probablement voisin de 500 pour  $\text{CH}_3\text{I}$ . Parallèlement on observe une diminution du rapport O/C alkylation qui passe de 0.79 dans le DME à 0.16 dans le t-BuOH (RX = EtBr), en raison de l'établissement de liaison hydrogène entre les oxygènes de l'énoate et le solvant protonique. La diminution de la nucléophilie globale des espèces anioniques<sup>5</sup> tout comme la diminution de la réactivité relative du site le plus électronégatif des systèmes ambidents<sup>20,21,38</sup> par suite d'un transfert milieu aprotique  $\rightarrow$  milieu protonique sont des faits bien connus. Le tassement d'un facteur environ 10 du rapport  $k^{\text{DME}}/k^{\text{t-BuOH}}$  en passant de  $\text{CH}_3\text{I}$  à EtBr s'explique par une meilleure solvation par liaison hydrogène du nucléofuge  $\text{Br}^-$  dans le solvant protonique.

#### Alkylation de $E^-K^+-18\text{ C }6$

Dans le DME, la constante de nucléophilie globale  $k_T$  de  $E^-K^+-18\text{ C }6$  est environ 25 fois plus faible que celle de l'espèce cryptée; par rapport à cette dernière on observe également une diminution du rapport O/C-nucléophilie; celui-ci passe en effet de 0.79 (RX = EtBr) ou 7.3 (RX = EtOTs pour  $E^-(K^+-2.2.2)$ ) à respectivement 0.11 ou 1.78 pour  $E^-K^+-18\text{ C }6$ . Ces variations de la nucléophilie globale et du taux de O-alcoylation observées dans le DME sont en accord<sup>4,20,21,38</sup> avec un renforcement de l'interaction anion-cation lorsqu'on passe de l'espèce cryptée à l'espèce couronnée. En ce qui concerne la compétition O/C-alkylation, on peut également penser que la couronne crée une gêne stérique à l'attaque du réactif sur le site oxygéné de l'énoate.

L'éther d'énol obtenu à partir de  $E^-K^+-18\text{ C }6$  dans le DME se présente, comme dans le THF,<sup>28</sup> à la fois sous la forme *cis* (20%) et sous la forme *trans* (80%). L'isomère *cis* provient de la paire d'ions chélatée seule visible en IR. Comme cela a déjà été souligné<sup>28</sup> la présence de l'éther d'énol *trans* n'est pas en contradiction avec les observations IR. Cet isomère provient vraisemblablement d'une faible proportion (<5%) d'une forme relâchée (paire d'ions lâche ou énoate dissocié) en équilibre avec le chélate. Cette forme relâchée, beaucoup plus réactive que la paire d'ions chélatée, existerait en proportion insuffisante dans le THF ou le DME pour être détectée en IR.

Dans t-BuOH, les espèces couronnée et cryptée présentent une nucléophilie globale et une O/C-nucléophilie (environ 0.16; RX = EtBr) presque identiques. Dans les deux cas, l'éther d'énol obtenu est de structure

exclusivement *trans*. Tout ceci confirme donc la grande similitude de structure entre  $E^-(K^+-2.2.2)$  et  $E^-K^+-18\text{ C }6$  dans t-BuOH, l'espèce couronnée formant comme l'espèce cryptée, des paires d'ions relâchées caractérisées par une structure transoïde de l'énoate.

#### CONCLUSIONS

Le passage d'un milieu peu dissociant aprotique (DME, THF) à un milieu peu dissociant protonique (t-BuOH) entraîne un changement complet de structure de la paire d'ions couronnée (18-couronne-6) de l'énoate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle: celle-ci passe d'une structure de chélate, solvatée extérieurement par la couronne au niveau du cation, à une structure de paire d'ions beaucoup plus lâche caractérisée par une conformation transoïde de l'énoate.

Un tel passage se fait au détriment de l'interaction énoate-cation; la force de cette interaction est mise en évidence par l'augmentation de la réactivité nucléophile, et particulièrement de la O-nucléophilie observée en passant de  $E^-K^+-18\text{ C }6$  à  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME; elle est confirmée par le fait que dans les mélanges binaires THF-t-BuOH, la forme relâchée à structure transoïde n'est obtenue qu'à très forte concentration en t-BuOH; à plus faible concentration, une espèce solvatée par l'alcool mais gardant sa structure chélatée est formée préférentiellement.

Les facteurs qui favorisent au contraire le passage du chélate à la paire d'ions relâchée sont la solvation par liaison hydrogène de l'énoate et une meilleure solvation de  $K^+$  par la couronne. La stabilisation de l'espèce relâchée par liaison hydrogène entre t-BuOH et l'énoate est montrée par le fort déplacement  $\Delta\nu(\text{OH})$  ( $440\text{ cm}^{-1}$ ) de la bande de vibration  $\nu(\text{OH})$  de t-BuOH dû à cette interaction. Par comparaison le déplacement de fréquence induit par l'interaction entre t-BuOH et la paire d'ions chélatée est beaucoup plus faible ( $\Delta\nu(\text{OH}) < 300\text{ cm}^{-1}$ ). La solvation de l'énoate influe aussi sur la réactivité: la nucléophilie globale et tout particulièrement la O-nucléophilie diminuent lorsqu'on passe de l'espèce relâchée  $E^-(K^+-2.2.2)$  dans le DME aux espèces relâchées  $E^-(K^+-2.2.2)$  et  $E^-K^+-18\text{ C }6$  dans le tert-butanol. En ce qui concerne la réactivité globale, la comparaison des résultats obtenus avec EtBr et  $\text{CH}_3\text{I}$  montre que la diminution de réactivité induite par la solvation de l'énoate par liaison hydrogène est partiellement compensée par une meilleure solvation du groupe partant, particulièrement  $\text{Br}^-$ , dans le solvant protonique.

En l'absence de couronne, l'énoate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle garde sa structure de chélate dans t-BuOH.<sup>31</sup> Ceci montre le rôle fondamental de l'agent complexant dans le passage à la forme relâchée de la paire d'ions. Il a été montré par étude aux rayons

X<sup>2+</sup> que dans la paire d'ions couronnée chélatée, le cation K<sup>+</sup> nettement déplacé vers l'anion énoate, n'occupe pas le centre de la couronne comme cela est le cas pour d'autres complexes tels que SCN<sup>-</sup> K<sup>+</sup>-18 C 6.<sup>39</sup> Cet arrachement du cation du plan moyen des oxygènes de la couronne est dû à une forte interaction cation-anion; dans le tert-butanol, la solvation de l'anion diminue sa basicité, ce qui permet au cation de rentrer dans le plan de la couronne favorisant ainsi le passage d'une structure chélatante en U à une structure transoïde de l'énoate. Un gain de stabilité déterminant est donc obtenu par la solvation de l'anion énoate par liaison hydrogène et le placement concomitant du cation potassium au centre de la couronne.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Matières premières

**Solvants.** Le DME et le THF anhydres (Merck) sont agités en présence d'alumine (type 507 C Fluka, 100 g/l. de solvant) pendant plusieurs heures. Après filtration, ces solvants sont distillés juste avant utilisation sur LiAlH<sub>4</sub> et sous azote. Le tert-butanol (Merck) est distillé sur potassium avant utilisation. Le benzène D6 (Spectrométrie Spin et technique, ampoules scellées de 1 ml) est utilisé directement.

**Complexants.** La 18-couronne-6 (Borregaard) est utilisée après passage sur alumine et recristallisation dans l'hexane. Le cryptand (2.2.2) est un produit Merck (Kryptofix 2.2.2) utilisé sans autre purification.

**Enolates de potassium.** La préparation de l'énoate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle a été décrite précédemment.<sup>12</sup> Les solutions d'énoates couronnés ou cryptés sont obtenues en ajoutant les complexants à la concentration désirée aux solutions d'énoates correspondants. On peut également solubiliser les cristaux du complexe E<sup>-</sup>K<sup>+</sup>-18 C 6 préparé selon la méthode décrite précédemment.<sup>28</sup>

**Réactifs alkylants.** L'iode de méthyle, les tosylate et bromure d'éthyle (Fluka) sont distillés avant utilisation.

##### Enregistrement des spectres IR

Les spectres IR sont enregistrés sur les spectrophotomètres Beckmann IR 12 et Perkin-Elmer 180. La résolution choisie est de 1 cm<sup>-1</sup>. La précision des mesures est de ±1 cm<sup>-1</sup>. Les cuves utilisées pour les spectres des solutions sont en CaF<sub>2</sub> d'épaisseur allant de 8.6 à 500 · 10<sup>-6</sup> m. Les spectres des solutions présentés sont linéarisés.

##### Mesures cinétiques

**Constantes de vitesse.** Les réactions sont bimoléculaires et sont traitées, selon la concentration du réactif alkylant en pseudo-premier ordre ou en second ordre vrai, soit:

$$k = \frac{1}{B_0 \cdot t} \times \ln \frac{A_0}{A_0 - X} \quad \text{ou} \quad k = \frac{1}{(B_0 - A_0)t} \times \ln \frac{A_0}{B_0} \times \frac{B_0 - X}{A_0 - X}$$

Les cinétiques sont suivies jusqu'à un degré d'avancement moyen de 75%. La précision des valeurs données est de 5% (20% en présence de cryptand).

**Techniques de mesure.** Dans le cas des cinétiques lentes on mélange l'énoate, le complexant et le réactif alkylant dans le solvant désiré et l'ensemble est maintenu dans un bain thermostaté (Haake R 21) à la température désirée. Dans le cas des cinétiques rapides, on utilise des "tubes de Lavoisier" dont les deux branches contiennent des parties aliquotes de la solution d'énoate et de réactif alkylant. Après équilibration de température dans le bain thermostaté, les tubes sont basculés, ce qui provoque le mélange. Dans les deux cas, la réaction est bloquée au temps déterminé par addition d'acide (HCl) en excès, suivie d'une titration en retour par NaOH en présence d'indicateur: indicateur de Mortimer (vert de bromocrésol + rouge de méthyle pH de virage 5.1) lorsque l'agent complexant est la 18-couronne-6; bleu de bromophénol dans le cas du cryptand. Dans les cinétiques effectuées en présence de cryptand (2.2.2), on soustrait à chaque mesure la basicité du cryptand de la basicité totale pour accéder à la concentration en énoate.

**Mesure des rapports O/C et O cis/O trans.** Elle est faite par analyse CPG comme précédemment<sup>12,28</sup> sur un appareil Perkin-Elmer F 11 à ionisation de flamme d'hydrogène (colonnes silicone SE 30 sur chromosorb WHMDS 80-100 mesh à 15% d'imprégnation d = 1/8", l = 2 m). La précision sur les valeurs de C et O alkylation est de 5%; elle est de 10% sur celles des éthers d'énoles cis et trans.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2069 (1964).
- <sup>2</sup>E. A. Moelwyn-Hughes, *Chemical Statistics and Kinetics of Solutions*. Academic Press, New York (1971).
- <sup>3</sup>R. Gompper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3, 560 (1964).
- <sup>4</sup>F. Guibe et G. Bram, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 933 (1975).
- <sup>5</sup>A. J. Parker, *Chem. Rev.* 69, 1 (1969).
- <sup>6</sup>C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry, Monographs in Modern Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979).
- <sup>7</sup>L. M. Jackman et B. C. Lange, *Tetrahedron* 33, 2737 (1977).
- <sup>8</sup>J. Ugelstad, A. Berge et H. Listou, *Acta. Chem. Scand.* 19, 208 (1965).
- <sup>9</sup>A. Berge et J. Ugelstad, *Acta Chem. Scand.* 19, 742 (1965).
- <sup>10</sup>S. Winstein, L. G. Savedoff, G. Smith, I. D. R. Stevens et J. S. Gall, *Tetrahedron Letters* 24 (1960).
- <sup>11</sup>P. Beronius, A. M. Nilsson et G. Wikander, *Acta Chem. Scand.* 24, 2826 (1970).
- <sup>12</sup>F. Guibe, P. Sarthou et G. Bram, *Tetrahedron* 30, 3139 (1974).
- <sup>13</sup>E. D'Incan et P. Viout, *Tetrahedron* 31, 159 (1974); 34, 2469 (1978).
- <sup>14</sup>C. J. Pedersen et H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 16 (1972).
- <sup>15</sup>G. W. Gokel et H. D. Durst, *Synthesis* 168 (1976).
- <sup>16</sup>J. W. Zubrick, B. I. Dunbar et H. D. Durst, *Tetrahedron Letters* 71 (1975).
- <sup>17</sup>J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11, 49 (1978).
- <sup>18</sup>N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood et D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6269 (1955); en particulier note 39.
- <sup>19</sup>R. Gompper et H. U. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 321 (1976).
- <sup>20</sup>S. A. Shevelev, *Russ. Chem. Rev.* 39, 844 (1970).
- <sup>21</sup>W. J. Le Noble, *Synthesis* 1, 6 (1970).
- <sup>22</sup>H. E. Zaugg et A. D. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1857 (1965).
- <sup>23</sup>E. A. Noe et M. Raban, *Ibid.* 96, 6184 (1974).
- <sup>24</sup>M. Raban, E. A. Noe et G. Yamamoto, *Ibid.* 99, 6527 (1977).
- <sup>25</sup>S. M. Esakov, A. A. Petrov et B. A. Ershov, *J. Org. Chem. USSR (English)* 11, 679 (1974).
- <sup>26</sup>A. A. Petrov, S. M. Esakov et B. A. Ershov, *Ibid.* 12, 774 (1975).
- <sup>27</sup>A. A. Petrov et B. A. Ershov, *Ibid.* 14, 867 (1978).
- <sup>28</sup>A. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche et C. Pascard-Billy, *Tetrahedron* 34, 2675 (1978); <sup>b</sup>C. Cambillau, Thèse doctorat d'Etat, Université de Paris VI, 1978.
- <sup>29</sup>A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters* 3037 (1971).
- <sup>30</sup>A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (English)* 197, 310 (1971).
- <sup>31</sup>P. Sarthou, Thèse doctorat d'Etat, Université de Paris VI, (1978).
- <sup>32</sup>A. Brandström, *Arkiv Kemi* 7, 81 (1954).
- <sup>33</sup>Y. Kondo, T. Kato et N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 285 (1975).
- <sup>34</sup>D. Bethell, C. S. Fairclough et R. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1090 (1975).
- <sup>35</sup>A. Regis et J. Corset, *J. Chim. Phys.* 76, 107 (1979).
- <sup>36</sup>A. Loupy et J. Corset, *J. Solut. Chem.* 5, 817 (1976).
- <sup>37</sup>V. Gutman, *Coordination Chemistry in Non-aqueous Solutions*. Springer-Verlag, Wien et New York (1968).
- <sup>38</sup>N. Kornblum, P. J. Berrigan et W. J. Le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1141 (1963); <sup>b</sup>N. Kornblum, R. Seltzer et P. Haberfeld, *Ibid.* 85, 1148 (1963).
- <sup>39</sup>J. B. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler et R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* B30, 2733 (1974).