

ETUDE DE LA STRUCTURE ET DE LA REACTIVITE D'ETHERS D'ENOL PAR UTILISATION D'UN REACTIF DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET MESURES D'EFFETS OVERHAUSER NUCLEAIRES EN RMN ¹H

J. HUET*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 GIF s/Yvette, France

et

O. FABRE et D. ZIMMERMANN

Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Chimie Organique E.P. 50, avenue F. D. Roosevelt, B 1050
Bruxelles, Belgique

(Received in France 9 July 1980)

Abstract—Complexation of enol ethers derived from styrene with the lanthanide chelate: Eu(DPM)₃ is reported. The geometry of the complex formed by α methoxy- $\beta\beta$ dimethylstyrene and Eu(DPM)₃ is determined: the methoxy and phenyl groups are largely out of the plane of the double bond in the complexed enol ether, respectively 75° and 60°. The phenyl conformation group and its "ring current" effect are in agreement with the values of the chemical shift difference between the two signal resonances of the $\beta\beta$ methyl groups for the free molecule. The reactivity of ten enol ethers towards Eu(DPM)₃ is studied and is interpreted in terms of the relative basicity of the OCH₃ groups of these compounds. The basicity of the oxygen atom in the OCH₃ groups is a probe of the degree of conjugation with the double bond and gives informations about the conformations of the OCH₃ groups: e.g. in the plane or out the plane of the double bond. In the case of the in plane conformations, utilisation of nuclear Overhauser effect is employed to distinguish between the *s-cis* and the *s-trans* conformations. These conclusions are in agreement with previous results on these compounds, obtained by ¹³C NMR.

INTRODUCTION

L'étude structurale du méthyl-vinyl-éther a été effectuée par mesure du moment dipolaire,¹ spectroscopie infrarouge,² spectroscopie de micro-ondes,³ diffraction électronique,⁴ spectroscopie photoélectronique,⁵ résonance magnétique nucléaire du proton⁶ et par calculs théoriques.⁷ L'utilisation de ces différentes techniques aboutit à la même conclusion: le conformère le plus stable possède la structure *s-cis* dans laquelle le méthyle est en position éclipsée par rapport à la double liaison (Fig. 1).

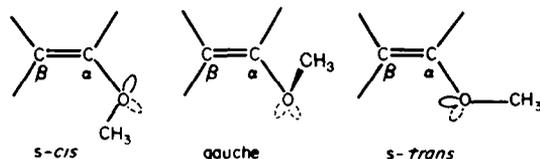


Fig. 1. Conformations du groupe OCH₃ d'éthers d'énol (La conformation gauche inclut toutes les conformations non planes).

Pour des éthers d'énol de masse plus élevée, les méthodes théoriques, la spectroscopie de micro-ondes et la diffraction électronique peuvent difficilement être mises en oeuvre mais la RMN ¹H, via l'étude des couplages à longue distance^{8,9} et des déplacements chimiques induits par un solvant aromatique,¹⁰ ainsi que la RMN ¹³C, via le déplacement chimique du carbone

éthylénique en β de la fonction alcoyle¹¹⁻¹³ fournissent des informations structurales qualitatives, voire quantitatives.

L'utilisation des réactifs de shift, fréquente dans l'étude de dérivés organiques apparentés, tels les cétones insaturées,¹⁴ n'a jamais été appliquée de manière systématique pour l'analyse structurale d'éthers d'énol. Seuls, les dérivés de l'anisole,¹⁵ de l'anthracène,^{16,17} du naphthalène,¹⁸ ou encore du furane¹⁹ que l'on doit considérer comme des éthers d'énol particuliers, ont fait l'objet d'une étude de complexation vis-à-vis des chélates de lanthanides.

Enfin, l'effet Overhauser nucléaire, utilisé dans l'étude conformationnelle d'éthers d'énol aromatiques^{16,17} ne semble pas avoir été appliqué à l'étude structurale systématique d'éthers vinyliques, hormis quelques exemples en série cyclique.²⁰

Pour ces raisons, et dans le cadre d'une étude structure-réactivité,⁹ nous rapportons ici les résultats de nos travaux concernant, d'une part, l'étude de la géométrie du complexe formé par le tris dipivaloylméthanato-europium: Eu(DPM)₃ et l' α méthoxy- $\beta\beta$ diméthylstyryène, et, d'autre part, l'étude de la conformation et de la réactivité du groupe méthoxyle dans plusieurs éthers d'énol dérivés du styrène au moyen de l'utilisation complémentaire du même réactif de shift et de l'effet Overhauser nucléaire (NOE).

ETUDE DE L'INFLUENCE DU TRIS

DIPIVALOYLMETHANATO-EUROPIUM: Eu(DPM)₃ SUR LE DEPLACEMENT CHIMIQUE D'ETHERS D'ENOL

(1) Etude de la géométrie du complexe formé par Eu(DPM)₃ et l' α -méthoxy $\beta\beta$ diméthylstyryène I

(a) Résultats. Le spectre de l'éther d'énol I représenté

*Toute correspondance doit être adressée à J. Huet, Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique, Centre d'Orsay de l'Université Paris-sud, 91405 Orsay (France).

⁹Dans ce travail, le terme "réactivité" définit la propension de l'oxygène du groupe méthoxyle de l'éther d'énol à se complexer avec un chélate de lanthanide.

dans le Fig. 2 a été relevé en présence de quantités variables de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ rajoutées successivement à une solution 0.5 molaire dans le CS_2 .

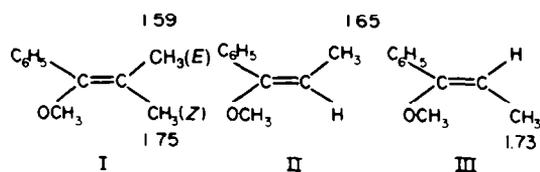


Fig. 2. Comparaison des déplacements chimiques des groupes CH_3 vinyliques d'éthers d'énol dérivés du styrène (solvant CS_2).

Définissons $\Delta\delta i_{\text{obs}} = \delta i_{\text{obs}} - \delta L$, où δi_{obs} est le déplacement chimique observé en présence d'une certaine quantité de chélate, et δL le déplacement chimique de la forme libre.

Les relations $\Delta\delta i_{\text{obs}} = f[\text{Eu}(\text{DPM})_3]/[\text{éther}]$ sont linéaires, sauf pour les très faibles valeurs du quotient. Les signaux observés pour les trois groupes méthyle correspondent à des singulets fins alors que les protons aromatiques apparaissent sous forme d'un massif qui se scinde en deux composantes aux concentrations élevées en chélate. L'un de ces massifs correspond aux protons ortho, l'autre à l'ensemble des protons meta et para.

La Fig. 3 donne l'allure des relations $\Delta\delta i_{\text{obs}} = f[\text{Eu}(\text{DPM})_3]/[\text{éther}]$ étant entendu que pour les protons aromatiques, la coordonnée du centre du massif est identifiée au déplacement chimique des protons considérés.

L'attribution (*E*) et (*Z*) des groupes CH_3 repose sur une comparaison des déplacements chimiques de I d'une part, de II et III d'autre part (Fig. 2) pour lesquels l'attribution de configuration a été établie par ailleurs²¹ et sur le fait que pour d'autres dérivés du styrène, CH_3 *cis*, par rapport à C_6H_5 , résonne à fréquence plus basse que CH_3 *trans*.²²⁻²⁴

Si les $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ trouvent leur origine dans le terme de pseudo-contact de McConnell et Robertson²⁵ et si le terme de contact peut être négligé pour les sites étudiés parce qu'ils sont suffisamment éloignés du site de complexation,²⁶ il vient que:

$$\Delta\delta i_{\text{obs}} = x.Q \cdot \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} = x.Q.G_i$$

où Q est un terme qui dépend de la température et des caractéristiques électroniques du chélate (anisotropie du tenseur g considéré comme ayant une symétrie de révolution), x = fraction molaire d'éther d'énol complexé; G_i = facteur géométrique variable de site à site au sein de la molécule d'éther d'énol complexé.

^b Les deux doublets p de l'oxygène constituent autant de sites de coordination. Les travaux les plus récents, effectués sur des cétones possédant un plan de symétrie telles que l'adamantanone³¹ ou des cyclohexanones³² ont montré que l'utilisation d'un modèle à deux sites (qui décrit, en outre, plus rigoureusement le phénomène physique) rend mieux compte des $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ que le modèle à un site appliqué ici. Cependant, les auteurs³² reconnaissent que dans l'utilisation d'un modèle à un site, le meilleur accord entre $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ et $\Delta\delta i_{\text{calc}}$ est obtenu lorsque l'Europium est positionné dans l'axe de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Dans notre cas, l'application d'un modèle à deux sites ne permet d'obtenir une relation linéaire satisfaisante entre $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ et G_i (Fig. 7) pour aucune valeur de ψ .

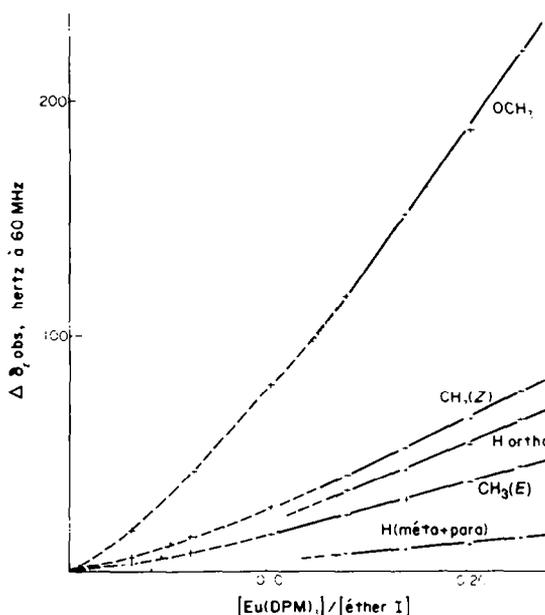


Fig. 3. Evolution des $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ en fonction du quotient en concentrations: $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]/[\text{éther I}]$.

Les pentes relatives des droites obtenues dans la Fig. 3 sont donc conditionnées par les valeurs relatives de G_i .

Nous avons entrepris un calcul systématique du facteur G_i pour les 3 sites CH_3 et ceci pour diverses orientations de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$; la liaison $\text{O}-\text{Eu}$ étant considérée de longueur 3 Å et orientée dans le plan $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ selon la bissectrice extérieure de l'angle $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Fig. 4). Cette orientation^b de l'Europium par rapport à l'oxygène, ainsi que la longueur de la liaison $\text{O}-\text{Eu}$ ont été suggérées par des données de la littérature.^{14,27-30}

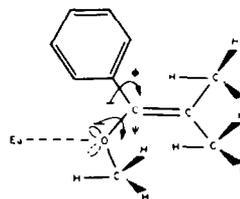


Fig. 4. Complexe formé par $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ et l'éther I et définition des angles ψ et Φ (cas particulier $\psi = 0$ et $\Phi = 0$, molécule plane de conformation *s-cis*).

Le lanthanide est déplacé, par pas de 30°, en partant de la position représentée dans la Fig. 4 pour laquelle l'Europium est dans le plan de la double liaison. Les variations du facteur G_i pour les deux groupes $\text{CH}_3(\text{E})$ et (*Z*) sont données dans la Fig. 5. Pour chaque position et pour chaque groupe CH_3 vinylique, le calcul du facteur G_i est effectué pour les trois hydrogènes du groupe méthyle, lui-même positionné selon la conformation supposée la plus stable, c'est-à-dire celle où un hydrogène éclipe la liaison $\text{C}=\text{C}$.

Alors que pour le CH_3 du groupe méthoxyle la conformation choisie est celle pour laquelle une liaison $\text{C}-\text{H}$ éclipe la liaison $\text{O}-\text{Eu}$. La valeur de G_i indiquée correspond à la valeur moyenne pour les trois atomes d'hydrogène du groupe CH_3 .

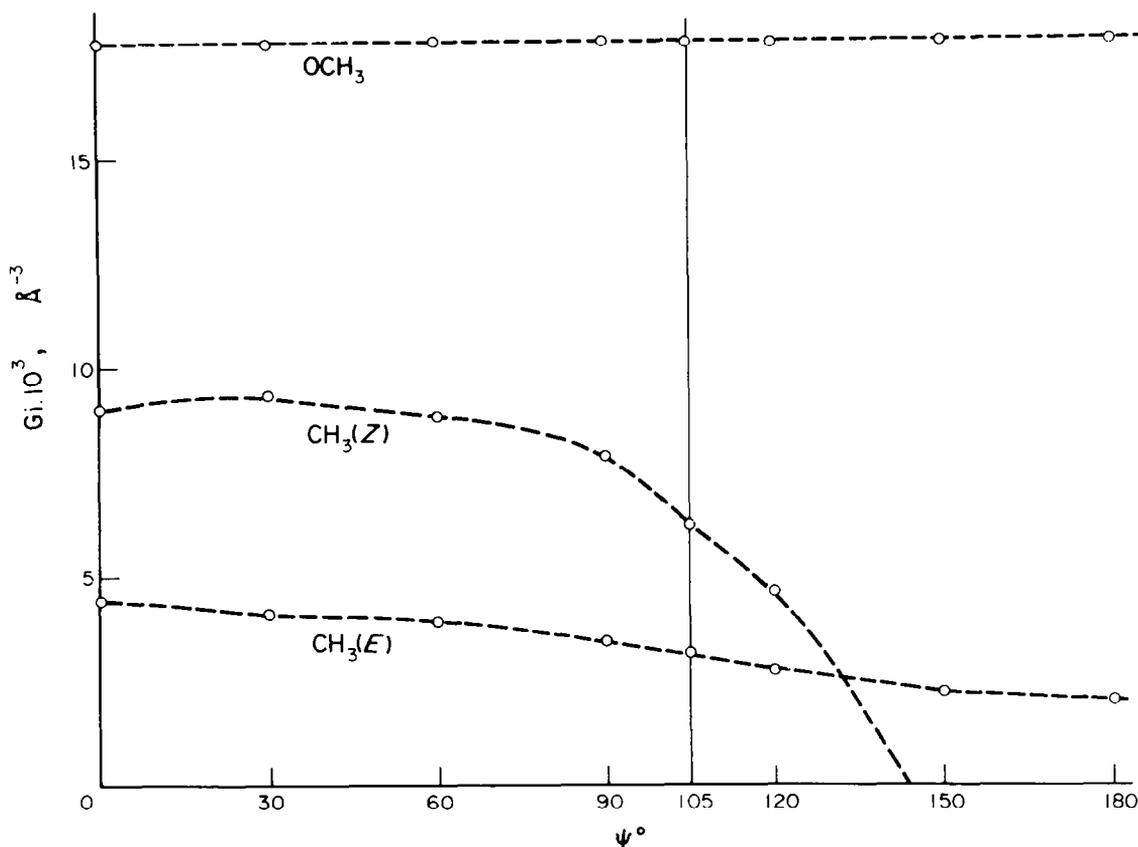


Fig. 5. Valeurs des facteurs géométriques G_i en fonction de l'angle dièdre ψ , défini sur la Fig. 4.

Pour l'angle $\psi = 105^\circ$, nous observons un bon accord entre les pentes relatives des droites de la Fig. 3 et les quotients des termes G_i ainsi qu'en témoigne le Tableau 1.

La position de l'atome d'Europium dans le complexe $\text{Eu}(\text{DPME})_3$ -éther I étant ainsi localisée, nous avons tenté de définir la position moyenne du noyau benzénique en rotation autour de la liaison C-C par la même démarche. Soit ϕ l'angle dièdre défini par le plan de la liaison éthylénique et le plan du noyau benzénique ($\phi = 0$ pour double liaison et phényle coplanaires). Des rotations du phényle de 15° en 15° depuis $\phi = 0$ (le sens giratoire choisi est indiqué sur la Fig. 4) jusqu'à $\phi = 180^\circ$ permettent de calculer le terme géométrique de l'effet de

⁴Les orientations respectives du phényle dans A et B étant pratiquement symétriques par rapport à $\phi = 90^\circ$ (cf. Fig. 8).

Tableau 1. Comparaison des pentes relatives des droites de la Fig. 3 et des quotients des termes G_i

$\frac{G(\text{OCH}_3)}{G(\text{CH}_3\text{Z})} = 2,85$	$\frac{\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}}}{\Delta\delta(\text{CH}_3\text{Z})_{\text{obs}}} = 2,89$
$\frac{G(\text{OCH}_3)}{G(\text{CH}_3\text{E})} = 5,60$	$\frac{\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}}}{\Delta\delta(\text{CH}_3\text{E})_{\text{obs}}} = 5,0$
$\frac{G(\text{CH}_3\text{Z})}{G(\text{CH}_3\text{E})} = 1,97$	$\frac{\Delta\delta(\text{CH}_3\text{Z})_{\text{obs}}}{\Delta\delta(\text{CH}_3\text{E})_{\text{obs}}} = 1,72$

pseudo-contact pour les protons ortho. L'atome d'Europium étant localisé hors du plan de la liaison éthylénique, les G_i des deux protons ortho sont évidemment différents. On définit:

$$G(\text{H ortho})_{\text{moyen}} = \frac{G(\text{H ortho}) + G(\text{H ortho}')}{2}$$

L'évolution de cette grandeur en fonction de ϕ est représentée sur la Fig. 6. Par ailleurs, la relation de proportionnalité existant entre les $\delta\Delta i_{\text{obs}}$ et leurs G_i respectifs pour les trois méthyles de la molécule complexée ($\text{CH}_3(\text{E})$, $\text{CH}_3(\text{Z})$ et CH_3 du groupe OCH_3) est rapportée sur la Fig. 7. Le $\Delta\delta(\text{H ortho})_{\text{obs}}$ (raie médiane du multiplet) qui se situe sur la droite $\Delta\delta i_{\text{obs}} = f(G_i)$ (Fig. 7) permet d'atteindre $G(\text{H ortho})_{\text{moyen}}$. Nous constatons alors que deux valeurs de ϕ conviennent: $\phi = 60^\circ$ et $\phi = 117^\circ$ (Fig. 6). Pour celles-ci, $G(\text{H méta})_{\text{moyen}} = [G(\text{H méta}) + G(\text{H méta}')]/2$ reste sensiblement le même^c et vaut $1.28 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-3}$. $G(\text{H para})$ est évidemment indépendant de l'orientation du phényle et vaut $1.24 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-3}$. Le $\Delta\delta i_{\text{obs}}$ pour l'ensemble de ces trois protons (raie médiane du multiplet) est compatible avec le G_i calculé (Fig. 7).

Sur la base de la démarche suivie, on peut retenir deux géométries possibles, soit A, soit B, pour la molécule complexée (Fig. 8) et, par conséquent, pour l'éther libre, dans la mesure, bien entendu, où la géométrie du complexe reflète fidèlement celle de la molécule non chélatée (voir plus loin).

La circulation, autour du champ magnétique H_0 , des électrons π mobiles du groupe phényle (courant de cycle), a pour effet de générer une anisotropie mag-

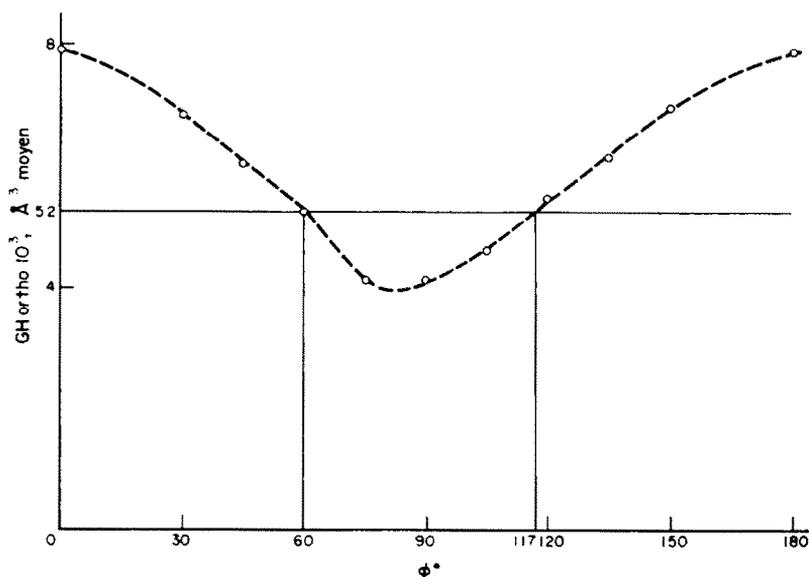


Fig. 6. Valeurs du facteur géométrique $G(\text{H ortho})$ moyen en fonction de l'angle dièdre Φ , défini sur la Fig. 4.

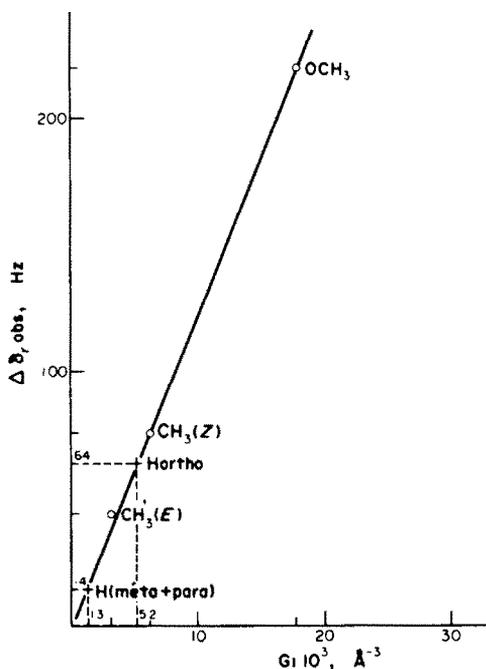


Fig. 7. Relation entre les $\Delta\delta_{i, \text{obs}}$ et les G_i correspondants pour l'angle $\psi = 105^\circ$.

nétique qui affecte les variations d'écran et par conséquent les déplacements chimiques des sites magnétiques environnants.³⁷ Dans le modèle de Johnson et Bovey,^{33d} les densités électroniques de la molécule de benzène sont décrites par deux spires de courant, symétriques par rapport au plan du cycle. Ce modèle conduit à des résultats groupés sous forme d'abaques et

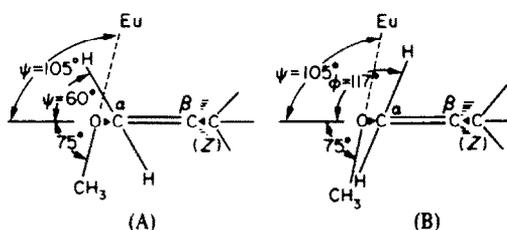


Fig. 8. Présentation schématique des résultats.

de tables qui montrent l'existence de deux zones dia-et paramagnétique selon l'espace considéré: au-dessus ou dans le plan du cycle.³⁷ L'effet de courant de cycle (exprimé en ppm) exercé par le groupe phényle (assimilé à la molécule de benzène) sur $\text{CH}_3(\text{E})$ et $\text{CH}_3(\text{Z})$ dans l'éther I peut facilement être calculé à l'aide de ces tables.³³

Dans les deux conformères sélectionnés A et B, cet effet est pratiquement le même pour $\text{CH}_3(\text{E})$ et $\text{CH}_3(\text{Z})$. L'hydrogène de $\text{CH}_3(\text{E})$, qui éclipse la double liaison, est fortement engagé dans la zone de l'espace pour laquelle le groupe phényle a un effet blindant. La moyenne des effets exercés sur les trois hydrogènes correspond à un blindage de ≈ 0.20 ppm pour $\text{CH}_3(\text{E})$ et un déblindage de ≈ 0.10 ppm pour $\text{CH}_3(\text{Z})$. Il est probable que la conformation véritable de l' α méthoxy- $\beta\beta$ diméthylstyrène I soit la conformation A qui minimise davantage que B les tensions stériques entre le phényle et le méthoxyle.

(b) *Discussion.* Qualitativement, le résultat obtenu corrobore l'attribution du signal de résonance à basse fréquence au $\text{CH}_3(\text{E})$ dans l'éther I. Toutefois, dans la molécule libre (notation Δ'), la différence entre les glissements chimiques des CH_3 vinyliques, $\Delta'\delta\text{CH}_{3, \text{obs}} = \delta\text{CH}_3(\text{Z}) - \text{CH}_3(\text{E}) = 0.16$ ppm est plus faible que la différence calculée, $\Delta\delta\text{CH}_{3, \text{calc}} \approx 0.30$ ppm, en prenant uniquement en considération l'effet de courant de cycle du phényle. *A priori* différentes raisons, qui ne s'excluent pas obligatoirement, peuvent en être la cause,

^dLa supériorité du modèle de Johnson et Bovey sur d'autres modèles proposés par différents auteurs est discutée dans les travaux portant les Réf. 16 et 34.

à savoir: La géométrie de la molécule complexée ne reflète pas rigoureusement l'édifice conformationnel de la molécule libre (le choix des angles et des longueurs interatomiques, particulièrement en ce qui concerne l'angle $\text{Eu}-\text{O}-\text{CH}_3$ et la liaison $\text{O}---\text{Eu}$, demeure en partie arbitraire). Cependant, il est reconnu que la conformation d'une molécule complexée par un chélate de lanthanide donne une assez bonne image de la conformation de la molécule libre.^{17,35,36}

D'autres effets que le courant de cycle peuvent intervenir dans la valeur de $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$. La constante d'écran en RMN ^1H résulte d'une factorisation particulièrement complexe³⁷ et notre approche suppose évidemment que le courant de cycle soit l'effet déterminant. Par référence à l'éther: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ où $\delta\text{CH}_3 = 1.55$ et 1.57 ppm (CCl_4),³⁸ il est vraisemblable, toutefois, que l'alcoyle n'a pas d'incidence sensible sur le $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$, non plus que la nature du solvant.

Il se peut que la conformation d'énergie minimum de la molécule n'est pas celle dans laquelle un hydrogène du groupe CH_3 vinylique éclipe la double liaison. Cette conformation est bien celle rencontrée dans le propène,³⁹ l'isobutène³⁹ et le *trans* 2-butène.⁴⁰ Elle n'est pas nécessairement celle que l'on rencontre pour des doubles liaisons 1.2 disubstituées, telles le *cis* 2-butène.⁴⁰ Dans ce cas toutefois, la conformation privilégiée des groupes CH_3 , telle qu'elle est déduite des calculs théoriques, est dépendante du choix des paramètres géométriques.^{41,42} Il faut admettre que, pour les dérivés, objets de notre étude, la conformation des groupes CH_3 demeure donc imprécise. Cette constatation nous a amenés à calculer l'influence du courant de cycle sur le centre de gravité des atomes d'hydrogène des groupes méthyles. On observe alors un blindage de $\text{CH}_3(E)$ de ≈ 0.10 ppm seulement, tandis que le déblindage de $\text{CH}_3(Z)$ reste inchangé. La différence ainsi calculée (0.20 ppm) correspond mieux à $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$. Signalons ici qu'en ce qui concerne le calcul du terme de pseudo-contact, compte tenu probablement de l'éloignement de l'atome paramagnétique, l'estimation d'une valeur moyenne ou le calcul du terme G_i pour une position moyenne correspondant au centre de gravité des atomes d'hydrogène conduisent à des résultats quasi identiques dans le cas du bornéol.²⁷

Enfin, et surtout, il est reconnu que le modèle de Johnson et Bovey²³ conduit très souvent à une surestimation des valeurs calculées pour les hydrogènes situés dans la zone de blindage du phényle.^{16,43} Ainsi, des auteurs⁴³ ont été amenés à corriger systématiquement par un facteur 0.6 les valeurs tabulées par Johnson et Bovey.³³ Si nous effectuons cette même correction, le $\Delta\delta\text{CH}_{3\text{calc}}$ prend respectivement pour valeurs 0.22 ppm et 0.12 ppm selon que l'on envisage le groupe $\text{CH}_3(E)$ éclipsé avec la double liaison ou en libre rotation. L'accord entre $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$ (0.16 ppm) et $\Delta\delta\text{CH}_{3\text{calc}}$ devient alors manifeste et justifie, à posteriori, que le courant de cycle du phényle constitue bien le phénomène responsable du $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$. Il autorise, en outre, les considérations qui suivent.

La comparaison des $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$ dans I d'une part, et dans les isomères (II + III) d'autre part, avec le $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$ du $\beta\beta$ diméthylstyrène permet une com-

paraison de l'orientation du phényle dans ces quatre composés. Rottendorf *et al.*²³ attribuent au courant de cycle la résonance à basse fréquence du CH_3 *cis* par rapport au phényle dans le $\beta\beta$ diméthylstyrène: ($\delta\text{CH}_3(Z) = 1.82$ ppm et $\delta\text{CH}_3(E) = 1.88$ ppm dans CCl_4) et estime à 50° la valeur de l'angle de torsion Φ . Le fait que nous observons un $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$ dans I plus grand pour une valeur de Φ plus élevée est donc compatible avec les travaux de ces auteurs. Pour les isomères II et III de l' α méthoxy- β méthylstyrène, la valeur de $\Delta'\delta\text{CH}_{3\text{obs}}$ (0.08 ppm seulement) (Fig. 2) peut donner lieu à deux interprétations possibles:

La conformation de C_6H_5 est identique dans II et III avec Φ beaucoup plus proche de 50° que de 60° ainsi que pourrait le suggérer la quasi identité de $\Delta'\delta\text{CH}_3$ pour le $\beta\beta$ diméthylstyrène et l'ensemble (II + III).

La conformation de C_6H_5 n'est pas la même dans II et dans III, mais $\Phi_{\text{III}} > \Phi_{\text{II}}$. La seconde interprétation s'avère la plus plausible. En effet, $\delta\text{CH}_3(Z)$ dans III est pratiquement le même que $\delta\text{CH}_3(Z)$ dans I (Fig. 2); or, le déplacement chimique d'un méthyle en RMN ^1H n'est pas affecté par la présence d'un second méthyle en position adjacente puisque $\delta\text{CH}_3 = 1.71$ ppm pour le propène et 1.70 pour l'isobutène.⁴⁴ Φ a donc sensiblement la même valeur dans I et III et, par conséquent, le noyau benzénique est pareillement hors plan ($\approx 60^\circ$) dans ces deux éthers et il l'est moins dans II. Cette conclusion est en accord avec celle déduite de l'étude conformationnelle de ces mêmes dérivés en RMN ^{13}C .⁴⁵

(2) Réactivité d'éthers d'énol vis-à-vis de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

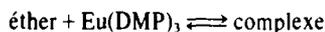
Dans un éther vinylique, les électrons p de l'oxygène sont susceptibles de se conjuguer avec les électrons π de la double liaison.⁸⁻¹³ Par suite, l'aptitude de l'oxygène de la fonction éther à se complexer avec un chélate de lanthanide apporte des renseignements sur la disponibilité des électrons p et donc sur le degré de la conjugaison énoïque.

(a) *Résultats.* Nous avons mesuré les déplacements chimiques induits par $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ sur le groupe OCH_3 de dix composés groupés dans le Tableau 2 afin d'obtenir des informations sur la disponibilité des électrons non appariés du groupe OCH_3 en fonction de la structure de l'éther.

Considérant que la fixation de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ sur les groupes méthoxyles des différents éthers se fasse de la même façon (même stoechiométrie 1-1, même géométrie), pour une même valeur de la variation du déplacement chimique du groupe OCH_3 , on aura une même valeur de la fraction molaire en complexe $\theta = [\text{C}]/[\text{C}^*\text{S}]$ puisque:

$$\frac{\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}}}{A} = \frac{[\text{C}]}{[\text{C}^*\text{S}]} \quad (1)$$

où $[\text{C}]$ est la concentration en éther complexé et $[\text{C}^*\text{S}]$ la concentration totale en substrat. A représente le maximum de variation du déplacement chimique du groupe OCH_3 et il doit être le même pour tous les éthers compte tenu des conditions initialement énoncées. La valeur de $[\text{C}]$ est reliée aux différents paramètres de l'équilibre:

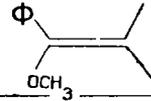
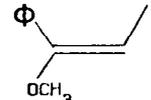
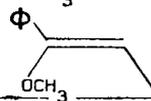
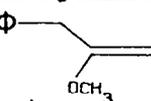
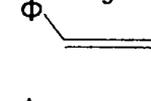
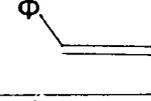
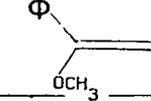
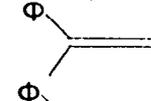
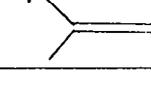
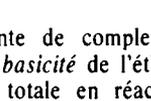
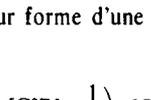


par la relation

$$K = \frac{[\text{C}]}{[\text{C}^*\text{S} - \text{C}] \cdot [\text{C}^*\text{R} - \text{C}]} \quad (2)$$

*En toute rigueur, K , exprimée en fonction des concentrations, représente le quotient d'association et non la constante de complexation puisque l'on ne tient pas compte des coefficients d'activité.⁴⁶

Tableau 2. Déplacements chimiques induits par $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ sur le OCH_3 d'éthers d'énol, à 60 MHz. (Les constantes d'affinité sont calculées par référence à la valeur choisie pour K_I , $31. \text{ mole}^{-1}$, et en considérant que la valeur du déplacement chimique maximum trouvé pour I, $A = 663 \text{ Hz}$, est valable pour tous les autres éthers d'énol. Le rapport K_n/K_{VIII} permet une rapide classification des composés en fonction de leur affinité pour $\text{Eu}(\text{DPM})_3$)

Composés		$[\text{C}^\circ\text{S}] \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{C}^\circ\text{R}] / \Sigma[\text{C}^\circ\text{S}]$	$\Delta\delta(\text{OCH}_3)_n \text{ Hz}$	$K_n, \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$	K_n / K_{VIII}
I		0,52	0,20	193 ($A = 1663 \text{ Hz}$)	3 (réf.)	211
II		0,18	0,20	48,5	0,48	34
+		0,42		209	2,33	164
III		0,06	0,20	11	0,03	2,1
IV		1,025	0,20	26	0,072	5,1
+		0,12	0,20	45	0,126	8,9
V		0,78	0,20	5	0,0195	1,4
VI		0,64	0,20	3	0,0142	1
VII		0,56	0,20	24	0,122	8,5
VIII		0,084	0,20	14,5	0,073	5,1
IX						
X						

où la constante de complexation K^* constitue une mesure de la *basicité* de l'éther; $[\text{C}^\circ\text{R}]$ représentant la concentration totale en réactif. La relation (2) peut s'ordonner sous forme d'une équation du second degré en $[\text{C}]$:

$$[\text{C}]^2 - \left([\text{C}^\circ\text{S}] + [\text{C}^\circ\text{R}] + \frac{1}{K} \right) \cdot [\text{C}] + [\text{C}^\circ\text{R}] \cdot [\text{C}^\circ\text{S}] = 0 \quad (3)$$

dont l'une des solutions⁴⁷ donne la valeur de $[\text{C}]$ si $[\text{C}^\circ\text{R}]$, $[\text{C}^\circ\text{S}]$ et K sont connus. Dans la présente étude ni A ni K ne sont connus pour aucun des éthers étudiés. Des mesures effectuées à plusieurs concentrations du substrat $[\text{C}^\circ\text{S}]$ et donnant une même variation du déplacement chimique auraient été susceptibles de permettre un calcul de $[\text{C}]$ ⁸² (et par conséquent de A par l'intermédiaire de la relation (1)). Nous avons choisi d'affecter une valeur arbitraire à la constante K du complexe formé par $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ et l'éther I en accord, cependant, avec les données de la littérature (le choix de K_I est discuté ci-après). Par cet artifice, il est possible d'obtenir une valeur de A , à partir de laquelle, par la relation (1) puis

par la relation (2), nous pouvons déterminer successivement $[\text{C}]$ puis K pour tous les autres éthers d'énol.

L'obtention de K à partir des mesures de complexation d'un substrat vis-à-vis d'un chélate de lanthanide donnant une stoechiométrie 1-1 (cas de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$) n'est pas aisée et concerne le problème plus général de la détermination des grandeurs caractéristiques (ici A et K) des associations moléculaires de faible énergie. En raison de l'extrême difficulté à obtenir de façon indépendante A et K , il est illusoire de vouloir attribuer une valeur unique à chacun de ces paramètres; des critères pas toujours applicables du point de vue de l'expérience (θ compris entre 0,2 et 0,8) permettent toutefois de minimiser l'erreur sur K .⁸³ Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que les divers procédés que propose la littérature⁴⁷⁻⁵⁰ pour la détermination de K ne conduisent pas au même résultat.⁵¹ Pour l'alcool néopentylique, par exemple, Armitage *et al.*⁵² mesurent $K = 61. \text{ mole}^{-1}$; dans le cas du cholestanol, Bouquant et Chuche⁴⁷ trouvent $K = 611. \text{ mole}^{-1}$. D'une manière générale, ces auteurs obtiennent des valeurs de K nettement supérieures à

celles d'Armitage *et al.*, d'un facteur 10 environ.⁵¹ Par ailleurs, de l'étude de l'aptitude des fonctions organiques à se chélater avec un lanthanide, il ressort que l'oxygène d'un éther saturé se complex, selon Sanders et Williams,⁵³ 2 à 2.5 fois moins facilement que l'oxygène d'un alcool. Pour ces différentes raisons, et après avoir considéré que l'éther I, particulièrement sensible au réactif de shift, s'apparente le plus à un éther saturé, deux valeurs de K_1 sont plausibles, à savoir 31 mole^{-1} et 301 mole^{-1} auxquelles correspondent respectivement des fractions molaires en éther I complexé égales à 0.116 et 0.185. L'application de la relation (1) permet de calculer les valeurs de A correspondantes, soit respectivement 1663 Hz et 1043 Hz. Aux faibles valeurs du rapport $R = [C^{\circ}R]/[C^{\circ}S]$ il existe une relation linéaire entre $\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}}$ et R définie comme suit.⁴²

$$\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}} = \frac{A \cdot [C^{\circ}S]}{1/K + [C^{\circ}S]} \cdot R \quad (4)$$

et illustrée par la portion droite de la courbe $\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}} = f(R)$ de la Fig. 3. Dans les conditions limites où $1/K \ll [C^{\circ}S]$, la relation (4) se simplifie et la pente de la droite est significative de A. Ce qui fait que pour l'éther I, A ne peut être inférieur à la valeur expérimentale de la pente de la droite $\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}} = f(R)$ de la Fig. 3, soit 1200 Hz. Pour cette raison, dans le traitement des résultats présentés dans le Tableau 2 nous avons effectué les calculs pour $K_1 = 31 \text{ mole}^{-1}$ ($A = 1663 \text{ Hz}$). Par ailleurs, les expériences ont été effectuées soit sur les produits purs (cas des éthers I, VII et VIII) soit sur des mélanges (cas des éthers II, III, IV, V, VI, IX et X), ce qui de toute façon ne pose aucun problème quant au traitement des données, les valeurs de θ_n correspondant à chacun des éthers pouvant être introduites dans la relation (2) transformée comme suit:

$$K_n = \frac{\theta_n}{(1 - \theta_n) \cdot [C_r]} \quad (5)$$

où $[C_r]$ représente la concentration du réactif non complexé, $[C_r] = [C^{\circ}R] - \sum \theta_n \cdot [C^{\circ}S_n]$.

Le retard à la linéarité observé pour les très faibles valeurs de R avec l'éther I (Fig. 3) mais aussi avec la plupart des autres éthers malgré des distillations répétées, est dû à l'interaction préférentielle du réactif avec les traces de cétone (ou d'aldéhyde) et d'acétal. En

raison de l'imprécision sur la valeur de K_1 (31 mole^{-1}) et par conséquent sur la valeur de A, il n'a été effectué aucune correction pour tenir compte de l'effet de cette contamination sur les résultats. Toutes les expériences sont effectuées dans le CS_2 à 41°C et les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 2.

Nous remercions les rapporteurs pour leurs suggestions concernant la présentation de cette partie du texte.

(b) *Discussion.* En dépit des hypothèses¹ et des approximations consenties dans le calcul de K, les valeurs obtenues sont suffisamment différentes pour autoriser les conclusions ci-après:

Les éthers VII et VIII qui ne possèdent aucun groupe alkyle substituant directement la double liaison, sont très peu basiques.

Les éthers I et III qui renferment un méthyle en *cis* du groupe OCH_3 sont très basiques.

Enfin, les éthers II; IV, V et VI; IX et X, qui renferment un alkyle géminé avec OCH_3 ou en β de ce groupe sont basiques à des degrés divers. Les conformations planes *s cis* et *s trans* de OCH_3 sont beaucoup plus aptes que les conformations *gauches* à favoriser la conjugaison énoïque.⁸⁻¹³ Dès lors, les systèmes VII et VIII apparaissent fortement conjugués, ce qui implique la planéité de l'enchaînement $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$.⁸ La méthode utilisée ne permet pas de déterminer la conformation préférentielle *s-cis* ou *s-trans*. Le même raisonnement permet d'affirmer que la conjugaison énoïque est très affaiblie dans I et III où la conformation OCH_3 *gauche* doit être largement dominante. Ce résultat est en accord avec le premier volet de cette étude. Les éthers II; IV, V et VI; IX et X constituent des cas intermédiaires pour lesquels l'interprétation de la basicité relative s'avère moins aisée. Considérons tout d'abord les composés II; IV et V, le groupe OCH_3 est *cis* par rapport à l'hydrogène vinylique, tout comme dans l'éther VIII. Rien ne s'oppose donc, d'un point de vue purement stérique, à ce que la conformation de OCH_3 soit plane dans ces dérivés. L'origine de l'affaiblissement de la conjugaison énoïque doit être recherchée dans les effets électroniques de l'alkyle voisin. Le méthyl-dihydropyrane offre la même particularité. Cet éther, mis en présence de chélates de lanthanides, se complexe beaucoup moins que le tétrahydropyrane, mais notablement plus que le pyrane.¹⁹ Sa basicité (comme pour les éthers, objets de cette étude) est donc liée à la présence du CH_3 vinylique. Dans un système insaturé, la substitution d'un hydrogène vinylique par un méthyle affecte la distribution des électrons π : ainsi, dans des hétérocycles: furane, pyrrole, thiophène, substitués en position 2 par un méthyle, le déplacement chimique du carbone 4 reste inchangé, relativement au dérivé non substitué, alors que les signaux caractéristiques des carbones 3 et 5 sont déplacés vers les basses fréquences.⁵⁵ Les interférences du méthyle, ou du groupe méthyle substitué, avec une double liaison adjacente, sont complexes et il est difficile d'en isoler et d'en évaluer les composantes.⁵⁶ On considère qu'au moins deux orbitales σ C-H de CH_3 , convenablement orientées, ont la symétrie requise pour se recouvrir avec l'orbitale π d'une double liaison adjacente et donner lieu à un transfert de charge de CH_3 vers le fragment $\text{C}=\text{C}$.⁵⁷ Il s'agit là du concept d'hyperconjugaison auquel est lié la notion de méthyle donneur d'électrons.⁵⁸ L'hyperconjugaison d'un alkyle, et plus précisément du méthyle a souvent été invoquée pour expliquer certaines particularités; par exemple, pour justifier que dans les l-

¹ L'hypothèse principale implique que l'environnement stérique du groupe OCH_3 ait, dans tous les éthers étudiés, la même incidence sur la grandeur du facteur géométrique $G(\text{OCH}_3)$ et, par conséquent, sur la grandeur du $\Delta\delta(\text{OCH}_3)$ maximum (A). Dans cet ordre d'idées, signalons ici que pour le *trans* β méthoxy-styrène nous constatons un $\Delta\delta(\text{OCH}_3)_{\text{obs}}$ beaucoup plus élevé que pour l'isomère *cis* (éther VII du Tableau 2). Ce résultat s'explique non pas par une plus grande disponibilité des doublets p de l'oxygène (l'énergie de conjugaison énoïque est au moins aussi importante dans l'isomère *trans* que dans l'isomère *cis*), mais par une valeur plus élevée de $G(\text{OCH}_3)$ (et donc du $\Delta\delta(\text{OCH}_3)$ maximum) du fait de la longueur de $\text{O}\cdots\text{Eu}$ beaucoup plus courte. En effet, dans le *trans* β méthoxy-styrène, le groupe OCH_3 de conformation préférentielle *s-cis* et de surcroît géminé avec un hydrogène, possède un oxygène dont les doublets p sont particulièrement accessibles à l'approche d'un chélate de lanthanide.⁵⁴

² Dans tout ce qui suit, le terme "conformation" se rapporte à l'orientation du méthoxyle par rapport à la liaison éthylénique.

alkènes, les hydrogènes terminaux résonnent à fréquences plus basses que l'hydrogène géminé avec la chaîne aliphatique,⁵⁹ ou bien encore, pour justifier les propriétés conformationnelles du propène.⁶⁰ Selon Libit et Hoffman,⁶¹ les orbitales σ C-H de CH₃ peuvent interagir non seulement avec l'orbitale Π liante, mais aussi avec l'orbitale Π^* , antiliante, du fragment éthylénique. Ce mécanisme, qui n'implique pas un transfert de charge de CH₃ vers C=C provoque la polarisation électronique Π du carbone substitué vers le carbone non substitué et entraîne une redistribution des populations d'électrons Π dans le propène, relativement à l'éthylène. Cet effet semble plus important que ne l'est l'hyperconjugaison.^{57,61} Des interprétations du moment dipolaire⁶² et des données de spectroscopie infra-rouge⁶³ semblent indiquer que la polarisation Π est très importante dans le propène et constitue vraisemblablement le phénomène prépondérant.⁶³

Toutefois, quelle que soit leur importance relative, les deux mécanismes entraînent une polarisation des électrons Π dans le même sens. Par conséquent, l'effet électronique de CH₃ sur la double liaison adjacente est qualitativement le même que celui d'un groupe OCH₃. On conçoit ainsi que les groupes CH₃ et OCH₃, disposés en $\alpha\beta$ d'une liaison éthylénique, puissent être "antagonistes" et que l'effet de CH₃ ou l'effet de OCH₃ seront plus limités dans la molécule considérée que dans une molécule renfermant seulement l'un ou l'autre de ces groupes.

Ainsi s'explique que l'éther II soit beaucoup plus basique que l'éther VIII. Des mesures de stabilités relatives d'éthers d'énol isomères ont, par ailleurs, permis d'évaluer à près de 2 kcal/mole^{64,65} l'importance de l'effet antagoniste de CH₃ et OCH₃ en $\alpha\beta$ d'une liaison éthylénique. On constate d'autre part, que les composés IV, V et VI qui renferment un groupe méthyle, ou benzyle, géminé avec OCH₃, sont moins basiques que leur homologue II mais plus basiques que l'éther VIII de référence. Lorsque les groupes alkyle et alcoyle substituent le même carbone éthylénique, il a été constaté expérimentalement que les effets ne sont pas cumulés, mais que leur résultante est inférieure à la somme des effets mesurés individuellement.^{45,66,67} Ce phénomène de "saturation", qui a reçu un support théorique,⁶⁶ restreint moins l'efficacité de la conjugaison énoïque, cependant, que l'effet antagoniste qui vient d'être évoqué, ainsi que le montre la comparaison des valeurs de K_n ($n = \text{II, IV, V et VI}$). Le fait que l'éther IV soit moins basique que son isomère V alors que le méthoxyle peut adopter la même conformation et que le groupe benzyle est moins polarisant que le méthyle,⁶⁸ cadre bien avec l'hypothèse de saturation des effets.

Comparons maintenant la basicité des éthers isomères V et VI. Par spectroscopie photoélectronique,⁵ il a été trouvé que le méthoxy-2 butène-2 de configuration (Z), existe préférentiellement dans la conformation *s-trans*, un second rotamère, *gauche*, ayant également été décelé II est donc très probable que le conformère majoritaire soit *s-trans* et que le conformère minoritaire soit *gauche* dans VI. Dans l'isomère V, OCH₃ peut avoir la conformation *s-trans* (au même titre que dans VI) mais aussi, et plus sûrement, *s-cis* comme dans le méthylvinyl-éther.¹⁻⁷ Le fait que deux conformations planes soient possibles dans V contre une seule dans VI et que l'efficacité des deux formes planes, quant à la conjugaison énoïque, soit la même,^{2b,12,13} explique que l'éther V est moins basique que son isomère VI.

Enfin, considérons les éthers IX et X. Ces composés renferment en position β un méthyle, comme l'éther II, mais également un phényle, comme l'éther VII. La conjugaison énoïque serait particulièrement importante dans des dérivés tels que IX et X, puisqu'elle peut s'étendre au noyau benzénique,⁶⁵ si elle n'était partiellement entravée par la présence du groupe CH₃ en β . Conformément au résultat attendu, la basicité des dérivés IX et X se situe, intermédiairement entre celles des éthers II et VII. Les valeurs relativement faibles de K_{IX} et K_X laissent toutefois supposer que la conformation du groupe OCH₃ est essentiellement plane dans ces deux composés.

MESURES D'EFFETS OVERHAUSER NUCLEAIRES (NOE)

(a) *Résultats.* Pour compléter les observations tirées des spectres des éthers d'énol II, VII, VIII et IX, en présence de Eu(DPM)₃, nous avons étudié le NOE que produit une irradiation du méthoxyle sur la résonance des protons vinyliques voisins. Lorsque cela s'est avéré possible (δ_i suffisamment différents), les autres protons susceptibles de relaxer le proton étudié, ont également été irradiés. Le NOE maximum observable en RMN ¹H dans l'hypothèse où le processus de relaxation soit exclusivement dipolaire direct, est de 50%.⁶⁹ Les abaques de Bell et Saunders⁷⁰ permettent alors de corréler le NOE observé avec les distances interatomiques, r , entre protons relaxés et relaxants. Inversement, ces abaques permettent de calculer le NOE à partir des distances interatomiques postulées:

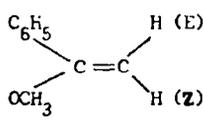
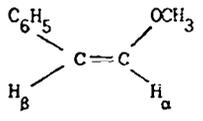
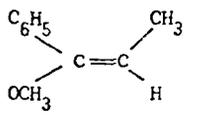
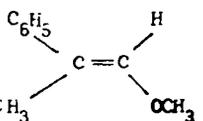
$$\text{NOE} = A/r^6$$

A est une constante qui vaut respectivement $1.8 \cdot 10^{-4}$ et $0.98 \cdot 10^{-4}$ pour H(H) et H(CH₃). L'application de cette relation nous a permis de calculer le NOE relatif à chacune des conformations planes des éthers II, VII, VIII et IX. Les NOE observés et théoriques sont groupés dans le Tableau 3.

(b) *Discussion.* L'application de l'effet Overhauser à des molécules en équilibre conformationnel n'est généralement utilisable que dans les systèmes où l'échange entre les sites est suffisamment lent devant le temps de relaxation des protons concernés.⁷¹ Lorsque les temps de vie sont du même ordre que les temps de relaxation, il se produit des transferts partiels d'aimantation entre les sites, mais des conclusions peuvent néanmoins être déduites des expériences Overhauser.⁷² Enfin, si les temps de vie sont très courts devant les temps de relaxation, les aimantations se transmettent d'un site à l'autre et le même accroissement du signal est observé sur toutes les raies.⁷³ Dans certains cas (systèmes à trois spins), la détermination de la constante d'équilibre entre les deux conformères est cependant possible.⁷⁴

En l'absence de la connaissance des vitesses d'échange entre les sites éventuels d'une même molécule, nous considérons, *a priori*, que les éthers II, VII, VIII et IX possèdent une conformation largement privilégiée dont le NOE observé en est l'expression. Il ressort alors des résultats du Tableau 3 que le meilleur accord entre les NOE observés et calculés est obtenu avec la conformation *s-cis* pour VIII et II et *s-trans* pour VII et IX. L'écart, relativement important, entre les NOE observés et calculés doit être attribué à la relaxation des protons concernés par des protons autres que ceux du méthoxyle.

Tableau 3. Effets Overhauser observés et calculés

Composés	protons irradiés	NOE obs. à $\approx 35^\circ\text{C}$ ($\pm 3\%$)	NOE calculés ^a	
			OCH ₃ s-cis	OCH ₃ s-trans
 VIII	{OCH ₃ }	H (E) 2 % H (Z) 20 %	2 - 3 % 50 %	~ 1 % 1 - 2 %
 VII	{OCH ₃ } {H _{beta} }	H _{alpha} 10 % H _{beta} 0 % H _{alpha} 18 %	3 - 4 % 2 - 3 %	20 % ~ 1 %
 II	{OCH ₃ } {CH ₃ }	H 33% H 12%	50%	~ 1%
 IX ^b	{OCH ₃ }	H 21 %	3 - 4 %	20 %

a) Pour la conformation s-cis, le NOE est maximum, quelle que soit la position, éclipsée ou décalée, de CH₃ par rapport à C=C. Pour la conformation s-trans, le calcul est effectué en tenant compte d'une géométrie moyenne du groupe CH₃.

b) Le signal du phényle de l'éther IX n'a pas été irradié. Dans des néoflavonoïdes, l'irradiation d'un phényle provoque un NOE d'environ 20 % sur l'hydrogène vinylique en cis.⁶⁴

Dans l'éther VIII, la faible distance interatomique des hydrogènes geminés doit permettre leur relaxation mutuelle partielle; la proximité des déplacements chimiques ne permet pas, toutefois, une vérification de cette hypothèse. La conformation privilégiée de l' α méthoxystyrène VIII, déduite de l'expérience Overhauser, est donc la même que celle du méthyl-vinyl-éther fournie par d'autres techniques ou d'autres méthodes.¹⁻⁷ Dans l'éther VII, H_{alpha} est relaxé davantage par H_{beta} que par OCH₃, mais le rapport des NOE: 18%/10% est en bon accord avec le rapport [(rH_{alpha}-OCH₃)/(rH_{alpha}-H_{beta})],⁶ fournissant ainsi un argument supplémentaire en faveur de la conformation s-trans; la conformation s-cis étant très défavorisée de par les contraintes stériques qu'elle impose entre le méthoxyle et le phényle vicinal.^{13a} Il est intéressant de comparer l'éther IX et le cis méthyl-propényl-éther. La conformation privilégiée du cis méthyl-propényl-éther n'est pas connue avec certitude: s-trans pour certains auteurs,¹⁰ elle est légèrement gauche pour d'autres.⁷⁵ Il est vraisemblable que la conjugaison énoïque soit affaiblie dans ce dérivé, comme elle l'est dans les éthers renfermant un méthyle en β de la fonction alcoxyle et, par conséquent, la conformation s-trans ne doit pas être beaucoup plus stable qu'une conformation gauche, d'où

la divergence des conclusions selon la méthode utilisée. Dans l'éther IX, la conformation, préférentiellement plane du groupe OCH₃, que le NOE définit comme étant s-trans, est relativement plus confortable du fait de la présence du groupe phényle en β , ainsi qu'il a été dit plus haut. En ce qui concerne l'éther II, l'affaiblissement de la conjugaison énoïque pourrait favoriser une conformation gauche. Les calculs effectués pour des angles de 45°, 90°, 135° formés par les plans définis par les atomes C=C-O et C-O-C, conduisent à des NOE respectifs de 31%, 6% et 2%, ce qui suppose que la forme s-cis, beaucoup plus probable que la forme s-trans au vu des chiffres du Tableau 3, est elle-même plus plausible qu'une conformation gauche, dans l'hypothèse, bien entendu, où il n'existe qu'un seul conformère. Une étude d'effets de solvants¹⁰ et des travaux théoriques concernant la constante d'écran des protons vinyliques⁷⁶ aboutissent également au choix de la conformation s-cis pour le trans méthyl-propényl-éther. La nature des forces qui maintiennent le méthoxyle coplanaire avec la double liaison alors que la conjugaison énoïque est diminuée, fait appel au concept d'interactions attractives non liées, évoqué par ailleurs.^{13a}

La base de la discussion qui précède repose sur l'hypo-

thèse fondamentale que les temps d'échange n'influencent pas (ou très peu) les mesures de NOE. Cette simplification n'est pas sans danger si l'on considère que la présence de plusieurs conformères est fréquente dans les éthers d'énol (c'est par exemple le cas pour le méthyl-vinyl-éther)¹⁻⁷ et que la barrière d'interconversion est probablement basse (par comparaison à un dérivé apparenté, tel le formyl-2 bromo-4 furane pour lequel des transferts partiels de magnétisation interviennent entre les deux conformations planes, même à -90°).⁷² En outre, le choix des angles et des distances interatomiques s'avère encore plus déterminant que pour la première partie de ce travail puisqu'il s'agit ici d'une loi en $1/r^6$, qui favorise les faibles distances. Ainsi, nous avons choisi l'angle obtus C-O-CH₃ égal à 109° alors que le choix de 120° , par exemple, modifie peu les valeurs de NOE calculées dans le Tableau 3 pour les conformations *s-trans* mais affecte davantage celles des conformations *s-cis*, qui deviennent alors tributaires de la position, éclipsée ou décalée, du méthyle du groupe OCH₃ par rapport à la double liaison. Il semble donc extrêmement difficile, dans ces conditions, de tirer des conclusions définitives des mesures de NOE et même de définir un domaine d'erreur. Nous justifions nos résultats par le fait qu'ils se trouvent corroborés par les déductions issues des mesures de déplacements chimiques du carbone méthoxyle (δ OCH₃) des mêmes éthers en RMN ¹³C. L'effet de proximité "γ gauche", bien connu en RMN ¹³C, se traduit systématiquement pour les carbones concernés par un blindage de quelques ppm.⁵⁵ Un tel effet s'exerce entre les carbones C_β et OCH₃ dans la conformation *s-cis*, mais non dans la conformation *s-trans*. Par ailleurs,⁴⁵ une discussion des valeurs de δ C_β dans les composés I et III nous a conduit à la conclusion que la conformation du groupe OCH₃ y est largement hors plan (conclusion étayée pour l'éther I par la première partie de ce travail), c'est-à-dire que les δ OCH₃ pour des éthers d'énol dérivés du styrène renfermant un méthoxyle *gauche* sont connus, à savoir 56.5 ppm (I) et 57.4 ppm (III) (CCl₄).^{45,54} Si donc, maintenant, nous considérons les δ OCH₃ (ppm, CCl₄) des éthers vinyliques II, VII, VIII et IX, soient respectivement 54.2,^{45,54} 60.0,^{13a} 54.6,^{13b,45} et 59.1,^{13a,54} les arguments qui précèdent amènent à attribuer la conformation préférentielle *s-cis* aux éthers II et VIII et la conformation préférentielle *s-trans* aux éthers VII et IX en accord avec les mesures de NOE en RMN ¹H. Selon nous, l'étude de composés renfermant des groupes d'atomes de conformations variables et non quantifiables n'est pleinement justifiée, lorsque des hypothèses simplificatrices importantes sont consenties, que si ses conclusions se trouvent confirmées par des démarches indépendantes à l'origine desquelles se situent des techniques différentes ou des méthodes différentes provenant d'une même technique (cas ici avec la RMN). De toute façon, il nous paraît exclus d'envisager des études autres que qualitatives se limitant à l'identification du conformère unique ou largement majoritaire. Des interprétations plus poussées aboutissent souvent à des conclusions contradictoires comme c'est le cas dans la détermination de la structure et du poids du second conformère du méthyl-vinyl-éther, *gauche* ou *s-trans*.¹⁻⁷

CONCLUSIONS

La RMN ¹H, par utilisation complémentaire des mesures de déplacements chimiques de pseudo-contact associés à l'adjonction d'un chélate de lanthanide et de

l'effet Overhauser nucléaire, apporte des informations précieuses dans l'étude de la structure d'éthers d'énol et de leur basicité.

L'examen de la géométrie du complexe formé par Eu(DPM)₃ et l' α méthoxy- $\beta\beta$ diméthylstyrène permet de préciser la conformation de la molécule chélatée et, par conséquent, la conformation la plus probable de la molécule libre. Les groupes méthoxyle et phényle sont très largement hors du plan de la liaison éthylénique, ce qui permet de montrer que la position basse fréquence du signal de CH₃(E), relativement au signal de CH₃(Z), est imputable à l'effet de courant de cycle du phényle vicinal. La comparaison des déplacements chimiques induits par Eu(DPM)₃ sur une série d'éthers d'énol dérivés du styrène permet de relier la basicité de l'oxygène du groupe méthoxyle à l'orientation de l'enchaînement -C=C-O-CH₃ et donc au degré de conjugaison énoïque. La très faible basicité de certains composés est interprétée en tant qu'indice d'une conformation plane largement dominante; des mesures d'effet Overhauser indiquent alors la conformation privilégiée *s-cis* ou *s-trans*. Nos résultats montrent que l'empêchement stérique à la conjugaison ne constitue pas le seul facteur qui rend basique l'oxygène de la fonction éther mais que les effets électroniques du méthyle, en position adjacente et surtout vicinale du groupe méthoxyle de conformation plane, jouent également un rôle important.

Ce travail corrobore et complète notre étude conformationnelle d'éthers d'énol, dérivés du styrène, entreprise par RMN ¹³C.^{13,45,54}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les éthers I-VI, IX et X ont été préparés par pyrolyse des acétals de cétones, selon la méthode de House et Kramar⁷⁷ et sont déjà décrits.^{45,21,78,13a} Les éthers VII et VIII, obtenus de façons différentes,^{79,80} sont également décrits.^{79,80,13,45}

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 à 41°, le TMS servant de référent interne. Les mesures d'effets Overhauser ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Spectrospin, à haute résolution, type HX 90, et évaluées par planimétrie.

Les échantillons en solution 1 M dans CCl₄ ont été soigneusement dégazés à la rampe à vide par plusieurs cycles de refroidissement et réchauffement afin d'en éliminer l'oxygène dissous et les tubes de RMN scellés sous azote.

Choix des angles (°) et des distances interatomiques (Å) selon:⁸¹ Csp² = 120, Csp³ = 109; C-C = 1.53, C=C = 1.34, C=C arom. = 1.39; Csp²-H = 1.07, Csp³-H = 1.09 et C-O = 1.43. Par ailleurs, nous avons choisi la valeur de l'angle obtus C-O-C égale à 109° dans l'éther libre, quelle que soit sa conformation, et 120° dans l'éther I complexé. Les calculs ont été effectués sur une calculatrice Hewlett-Packard type HP-33E.

Remerciements—Les auteurs remercient le Professeur J. Reisse (Université Libre de Bruxelles) pour ses suggestions et son aide précieuse. L'un de nous (Jack Huet) remercie également Mme I. Elphimoff-Felkin (CNRS de Gifs/Yvette) et le professeur A. Gaudemer (Orsay) pour l'intérêt porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, G. L. D. Ritchie et J. D. Saxby, *Aust. J. Chem.* **22**, 1539 (1969).
- ^{2a}N. L. Owen et N. Sheppard, *Trans Faraday Soc.* **60**, 634 (1964); ^bA. R. Katritzky, R. F. Pinzelli et R. D. Topsom, *Tetrahedron* **28**, 3441 (1972).
- ³P. Cahill, L. P. Gold et N. L. Owen, *J. Chem. Phys.* **48**, 1620 (1968).
- ^{4a}N. L. Owen et H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 162 (1970); ^bS. Samdal et H. M. Seip, *J. Mol. Struct.* **28**, 193 (1975).

- ⁵H. Friege et M. Klessinger, *J. Chem. Research (S)*, 208 (1977).
- ⁶T. Schaefer et W. J. E. Parr, *Can. J. Chem.* **55**, 2835 (1977).
- ⁷F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates et H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2385 (1976).
- ⁸J. Feeney, A. Ledwith et L. D. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **27**, 2021 (1962).
- ⁹K. Hatada, M. Takeshita et H. Yuki, *Tetrahedron Letters* 4621 (1968).
- ¹⁰R. M. Lequan et M. P. Simonnin, *Bull. Soc. Chim. France* 4419 (1970).
- ¹¹K. Hatada, K. Nagata et H. Yuki, *Bull. Soc. Chem. Japan* **43**, 3195 (1970).
- ¹²E. Taskinen, *Tetrahedron* **34**, 353 (1978); **34**, 425 (1978).
- ¹³a) J. Huet, *Ibid.* **34**, 2473 (1978); ^b) J. Huet, *Ibid.* **37**, 731 (1981).
- ¹⁴Nguyen Thoi et Trinh-Minh-Chau, *Can. J. Chem.* **52**, 1331 (1974).
- ¹⁵N. Platzter, C. Lang, J. J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France* 227 (1975).
- ¹⁶F. Gobert, Thèse, Paris (1975).
- ¹⁷F. Gobert, S. Combrisson et N. Platzter, *Tetrahedron*, **30**, 2919 (1974).
- ¹⁸H. L. Ammon, P. M. Mazzocchi et E. J. Colicelli, *J. Org. Magn. Res.* **11**, 1 (1978).
- ¹⁹a) H. Hart et G. M. Love, *Tetrahedron Letters* 625 (1971); ^b) C. Beaute, Z. W. Wolkowski et N. Thoi, *Ibid.* 817 (1971).
- ²⁰G. Schilling et B. Klosterhalfen, *J. Org. Magn. Res.* **12**, 605 (1979).
- ²¹R. C. Fahey et C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5172 (1965).
- ²²M. Barbieux, N. Defay, J. Pecher et R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **73**, 716 (1964).
- ²³H. Rottendorf, S. Sternhell et J. R. Wilmhurst, *Aust. J. Chem.* **18**, 1759 (1965).
- ²⁴G. H. Schmid et M. Heinola, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3466 (1968).
- ²⁵H. M. McConnell et R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **29**, 1361 (1958).
- ²⁶C. C. Hinckley, M. R. Klotz et F. Patil, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2417 (1971).
- ²⁷G. E. Hawkes, D. Leibfritz, D. W. Roberts et J. D. Roberts, *Ibid.* **95**, 1659 (1973).
- ²⁸J. Briggs, F. A. Hart et G. P. Moss, *Chem. Comm.* 1506 (1970).
- ²⁹C. Beaute, Z. W. Wolkowski, J. P. Merda et D. Lelandais, *Tetrahedron Letters* 2473 (1971).
- ³⁰R. Caple et Shu Chen Kuo, *Ibid.* 4413 (1971).
- ³¹R. J. Abraham, D. J. Chadwick et L. Griffiths, *Ibid.* 4691, (1979).
- ³²R. J. Abraham, M. J. Bovill, D. J. Chadwick, L. Griffiths et F. Sancassan, *Tetrahedron* **36**, 279 (1980).
- ³³C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- ³⁴F. Gobert, S. Combrisson, N. Platzter et M. Richard, *Org. Magn. Res.* **8**, 293 (1976).
- ³⁵N. Platzter, J. J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France* 1717 (1973).
- ³⁶B. L. Shapiro, M. D. Johnston Jr. et T. W. Proulx, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 520 (1973).
- ³⁷M. L. Martin et G. L. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Chap. II, (Edité par Azoulay). Paris (1971).
- ³⁸P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox et P. Haak, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4562 (1974).
- ³⁹D. Cremer, J. S. Binkley, J. A. Pople et W. J. Hehre, *Ibid.* **96**, 6900 (1974).
- ⁴⁰H. G. Hecht et B. L. Victor, *Ibid.* **90**, 3333 (1968).
- ⁴¹L. Radom et J. A. Pople, *Ibid.* **92**, 4786 (1970).
- ⁴²A. Atkinson, A. C. Hopkinson et E. Lee-Ruff, *Tetrahedron* **30**, 2023 (1974).
- ⁴³K. D. Bartle, P. M. G. Bavin et D. W. Jones, *Org. Magn. Res.* **2**, 259 (1970).
- ⁴⁴L. M. Jackman et S. Sternhell, *Application of Nuclear Magnetic Resonance. Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2^e éd. pp. 164 et 171. Pergamon Press, (1969).
- ⁴⁵J. Huet, D. Zimmermann et J. Reisse, *Tetrahedron* **36**, 1773 (1980).
- ⁴⁶D. Baron et L. Lumbroso-Badar, *C. R. Acad. Sci. Paris* **264 C**, 1429 (1967).
- ⁴⁷J. Bouquant et J. Chucho, *Tetrahedron Letters* 2337 (1972).
- ⁴⁸I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall et A. G. Marshall, *Can. J. Chem.* **50**, 2119 (1972).
- ⁴⁹D. R. Kelsey, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1764 (1972).
- ⁵⁰J. K. M. Sanders, S. W. Hanson et D. H. Williams, *Ibid.* **94**, 5325, (1972).
- ⁵¹J. Bouquant, Thèse de Doctorat d'Etat, Reims (1978).
- ⁵²I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall et A. G. Marshall, *Chem. Comm.* 1281 (1971).
- ⁵³J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971).
- ⁵⁴J. Huet, résultats personnels.
- ⁵⁵J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Chap. IV, p. 253. Academic Press, New York (1972).
- ⁵⁶W. Adcock, B. D. Gupta et W. Kitching, *J. Org. Chem.* **41**, 1498, (1976).
- ⁵⁷R. D. Topsom, *The Nature and Analysis of Substituent Electronic Effects, Progress in Physical Organic Chemistry*, (Edité par R. W. Taft) Vol. **12**, p. 6.
- ⁵⁸M. J. S. Dewar, *Hyperconjugation*. Ronald Press, New York, (1962).
- ⁵⁹G. S. Reddy et J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 5020 (1961).
- ⁶⁰W. J. Hehre et L. Salem, *Chem. Comm.* 754 (1973).
- ⁶¹L. Libit et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).
- ⁶²L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre et J. A. Pople, *Ibid.* **93**, 5339 (1971).
- ⁶³D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 418 (1978).
- ⁶⁴a) S. J. Rhoads et E. E. Waali, *J. Org. Chem.* **35**, 3358, (1970); ^b) J. Huet, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay, 1975.
- ⁶⁵E. Taskinen et P. Ylivainio, *Acta Chem. Scand.* **B. 29**, 1, (1975).
- ⁶⁶G. M. Loudon et C. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4508, (1974).
- ⁶⁷A. C. Rojas et J. K. Crandall, *J. Org. Chem.* **40**, 2225, (1975).
- ⁶⁸L. S. Levitt et H. F. Widing, *Progress in Physical Organic Chemistry*, (Edited by R. W. Taft), Vol. **12**, pp. 122-123. (1976).
- ⁶⁹J. H. Noggle et R. E. Schirmer *The Nuclear Overhauser Effect*. Academic Press, New York (1971).
- ⁷⁰R. A. Bell et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **48**, 1114 (1970).
- ⁷¹F. A. L. Anet et A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).
- ⁷²S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J. J. Basselier, *Can. J. Chem.* **49**, 904 (1971).
- ⁷³J. K. Saunders et R. A. Bell, *Can. J. Chem.* **48**, 512 (1970).
- ⁷⁴C. Jaureguiberry, L. Lacombe et B. Roques, *Tetrahedron Letters* 4181 (1973).
- ⁷⁵S. W. Charles, F. C. Cullen et N. L. Owen, *J. Mol. Struct.* **18**, 183 (1973).
- ⁷⁶F. Tonnard, S. Odiet et M. L. Martin, *Can. J. Chem.* **48**, 3154 (1970).
- ⁷⁷H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.* **28**, 3362 (1963).
- ⁷⁸M. Gaudry et A. Marquet, *Bull. Soc. Chim. France* 4178 (1969).
- ⁷⁹J. E. Baldwin et L. E. Walker, *J. Org. Chem.* **31**, 3985 (1966).
- ⁸⁰G. M. Loudon, C. K. Smith et S. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 465 (1974).
- ⁸¹E. R. Clark et S. G. Williams, *J. Chem. Soc. B*, 859 (1967).
- ⁸²M. Durand, H. N. Borazan, J. C. Maurizot, J. L. Domicoli et C. Helene *Biochimie* **58**, 395 (1976).
- ⁸³D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4044 et 4050 (1969).
- ⁸⁴J. Gautier, A. Cavé, G. Kunesch et J. Polonsky, *Experientia* **28**, 759 (1972).