

ENOLATES DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. STRUCTURE ET REACTIVITE DU SEL DE POTASSIUM EN PRESENCE D'ETHER COURONNE ET DE CRYPTAND

C. CAMBILLAU,*† G. BRAM

Groupe de Recherches 12, C.N.R.S., B.P. 28, 94320, Thiais, France

et

J. CORSET*

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman, C.N.R.S., B.P. 28, 94320, Thiais, France

et

C. RICHE et C. PASCARD-BILLY

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190, Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 26 January 1978; Received in the UK for publication 21 March 1978)

Résumé—Il est montré que, lors de l'addition de 18-Couronne-6 ou de Cryptand (2.2.2) à des solutions d'énolate de potassium de l'acétylacétate d'éthyle, dans le tétrahydrofurane, des complexes 1:1 sont formés. Le complexe 1:1, énolate de potassium 18-couronne-6 a été cristallisé et sa structure déterminée par Rayons X. Le cristal est formé de motifs comprenant un anion énolate chélatant un cation Potassium complexé extérieurement par la couronne. Il est montré par spectrométrie de vibration que cette structure est celle de l'entité présente en solution. Dans l'espèce formée en présence de cryptand (2.2.2), l'anion énolate a une structure (étudiée par infrarouge) et une réactivité très proche de celle de l'anion libre observée dans un solvant dissociant (DMSO, HMPT). Lors de l'ajout d'éther couronne, il se forme une paire d'ions de contact, où le cation est solvate extérieurement par la couronne. A l'opposé, l'encapsulation du cation par le cryptand conduit à un anion relâché de structure "S-trans" ou "W". La réactivité et l'orientation des réactions d'alkylation de ces entités ont été mesurées dans le THF et sont discutées en fonction de la structure des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Abstract—It is shown that, through the addition of 18-crown-6 or cryptand (2.2.2) to potassium ethyl acetoacetate enolate solutions in tetrahydrofuran, 1:1 complexes are formed. A single crystal of the 1:1 potassium enolate-18-crown-6 complex has been obtained. Its structure has been determined by X-ray diffraction. The crystal includes entities formed from an enolate anion chelating a potassium cation externally complexed by the crown-ether. The vibrational spectrometry shows that the structure of the entity is kept in solution. In the species formed through the addition of cryptand (2.2.2), the enolate anion has a structure (IR spectroscopy) and a reactivity very close to that of the free anion, observed in a dissociating solvent (DMSO, HMPA). When crown ether is added, a contact ion pair is formed, in which the cation is externally solvated by the crown. On the other hand, the cation encapsulation by the cryptand leads to a released anion with an "S-trans" or "W" structure. The reactivity and the orientation of the alkylation reactions of these entities have been measured in THF solutions. They are discussed in relation to the structure of the species present in the reaction medium.

Jusqu'à présent, la détermination de la structure des solutions d'énolates alcalins de l'acétylacétate d'éthyle (AAE), résultait essentiellement de données cinétiques: les effets de dilution et d'addition de sels pour des cations et des solvants différents, et l'analyse des produits fournis lors des réactions d'alkylation, ont conduit à postuler la participation de plusieurs espèces nucléophiles à la cinétique de la réaction.¹ De plus l'addition de complexants énergiques des cations, tels les polyethers couronnes ou cryptands,² à des solutions de ces énolates alcalins, modifie considérablement leur réactivité et leur sélectivité. Ces résultats ont été interprétés en termes de déplacements d'équilibres préexistants, ou de formation de nouvelles espèces.^{3,4} Par ailleurs, récemment, Tchoubar et Nee⁵ ont montré l'importance de la structure des énolates β -dicarbonylés en ce qui concerne leur réactivité après addition de couronnes et cryptands.

Contrairement aux études sur les sels alcalins de β -dicétones,⁶ la structure des énolates alcalins de l'AAE en solution était généralement discutée en se fondant uniquement sur les quantités relatives des éthers d'énols "cis" ou "trans" (Fig. 1) obtenus lors de réactions d'alkylation. Cependant, Petrov *et al.* ont étudié les équilibres conformationnels de ces énolates par RMN du proton.⁷ L'ensemble de ces travaux figure dans la très récente mise au point sur la structure et la réactivité des énolates alcalins, publiée par Jackman et Lange.⁸

Nous avons entrepris une étude de la structure des solutions et de certaines espèces bien définies d'énolates alcalins de l'AAE en relation avec leur réactivité nucléophile dans les réactions d'alkylation.

Nous présentons dans cet article, l'ensemble des résultats cinétiques et structuraux concernant l'éthylation de l'énolate de potassium de l'AAE dans le tétrahydrofurane (THF), en présence de 18-couronne-6 (18C6) et de cryptand (2.2.2), complexants spécifiques du potassium.

†Ce travail fait partie de la Thèse d'Etat de C. Cambillau.

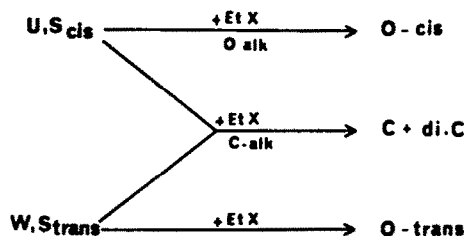
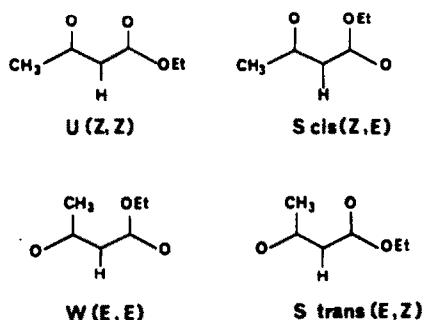


Fig. 1.

Nous exposerons d'abord les résultats obtenus concernant l'étude cinétique de l'éthylation en présence de complexants. Nous établirons ensuite la structure cristalline du complexe énolate de potassium-18-Couronne-6 ($E^-K^+ - 18C6$)⁹ et, grâce à la spectrométrie de vibration, nous comparerons sa structure en solution avec celle du complexe cristallisé.

Nous discuterons enfin l'ensemble de ces résultats en les comparant avec les hypothèses antérieurement formulées. Certains résultats obtenus pour cet énolate, dans le diméthoxyéthane (DME) et dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), seront également utilisés.

I. Etude cinétique

Schéma réactionnel. Quatre conformations (1,4) U, S-cis, S-trans et W ont été postulées pour expliquer la réactivité d'un énolate β -dicarboxylé comme celui de l'AAE (Fig. 1).

D'autre part, la réaction de cet énolate avec un élec-

trophile éthylant Et-X peut donner quatre produits d'alkylation (Fig. 2).

La réaction s'effectue sous contrôle cinétique, comme le sont habituellement les alkylations d'énolates β -dicarboxylés. La détermination des constantes de vitesse et l'analyse des produits ont été décrites précédemment:^{1a} rappelons que la nucléophilie globale de l'énolate, représentée par k_t , est suivie par alcalimétrie. La vitesse de disparition de l'énolate est en effet

$$V = -\frac{d[E^-M^+]}{dt} = k_t \times [E^-M^+] \times [EtX].$$

Les rapports $C/O = ([\text{mono C}] + [diC])/[O_{cis}] + [O_{trans}]$ et les proportions relatives des dérivés O_{cis} et O_{trans} sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), ou par RMN (cf Partie Expérimentale).

Réactivité en présence de 18-couronne-6. L'addition de 18C6 à une solution 0.02 M d'énolate de K^+ dans le THF se traduit, lors de l'alkylation par EtI, par l'apparition d'un plateau de réactivité (Fig. 3), pour 1-2 équivalents ajoutés de 18C6. A ce plateau cinétique correspond une amplification de deux ordres de grandeur de la constante de vitesse k_t .

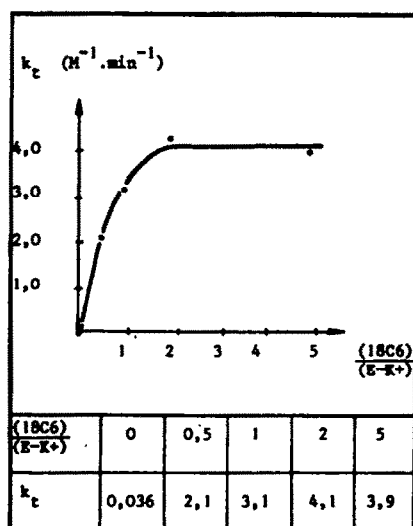


Fig. 3. Courbe $k_t = f(18C6/E^-K^+)$ (E^-K^+) = 0.02 M; (18C6) = 0-0.1 M. (EtI) = 0.3 M.

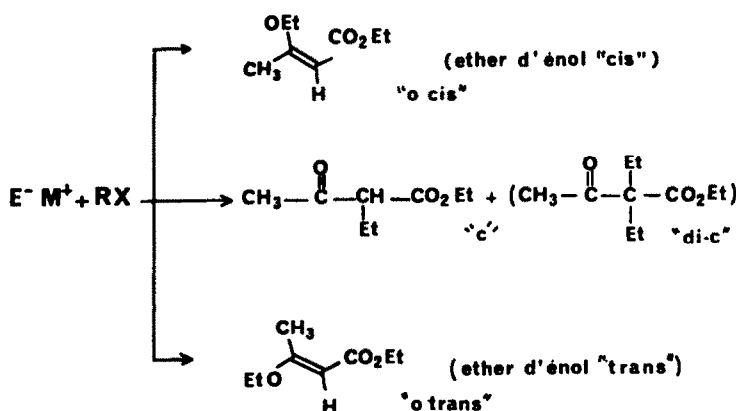


Fig. 2.

Tableau 1. Alkylation de E^-K^+-18C6 au plateau cinétique dans le THF à 25°C. (E^-K^+) = 0.02 M; (18C6) = 0.04 M; (EtX) = 0.3 M

EtX	k_T $M^{-1}.min^{-1}$	% C	% O	% C.C	$\frac{O-TRANS}{O-TOTAL} \times 100$	C/O
EtI	4.0	89	2.9	8.1	86	33,5
EtBr	0.16	79	12.1	8.5	90	7.25
EtOTs	0.07	33	67	1 <	79	0.49

Le Tableau 1 rassemble, pour EtI, EtBr, EtOTs, les constantes de nucléophilie globale k , et la répartition des différents produits d'alkylation obtenus lorsque le plateau de réactivité est atteint. On constate ainsi la très faible *O*-nucléophilie de l'énolate vis-à-vis de EtI, même en présence de 18C6.

Contrairement à des résultats antérieurs de la littérature,¹⁰ nous avons constaté que l'alkylation par EtOTs, dans le DME, de E^-K^+-18C6 conduit à une proportion notable d'éther d'énol "cis" (Tableau 2).

Réactivité en présence de cryptand (2.2.2). Le plateau de réactivité est atteint après addition d'un équivalent de cryptand. Les résultats groupés dans le Tableau 3 montrent la grande efficacité du (2.2.2) sur la réactivité globale (k) et l'orientation de la réaction (%-*O*-alkylé): k , est ici multiplié par 4200 par rapport à la valeur dans le THF pur et par 37.5 par rapport à la valeur pour le complexe E^-K^+-18C6 ; la proportion de produit *O*-alkylé formé avec EtI (21%) est importante par rapport aux 2.9% obtenus en présence de 18C6.

II. Structure cristalline du complexe E^-K^+-18C6

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons réussi à cristalliser un complexe E^-K^+-18C6 de stoechiométrie 1:1. Les cristaux appartiennent au groupe spatial racémique $P 2_1/c$. La maille cristalline est constituée de quatre entités bien individualisées (Fig. 4).

L'existence d'une paire d'ions, dans laquelle le cation K^+ est solvaté extérieurement par la couronne, est ainsi clairement établie. Ce résultat est à opposer aux structures ioniques polymériques bien connues, telles que

celle de l'acétylacétonate de lithium.^{11,12}

Dans la paire d'ions couronnée, le cation K^+ est lié aux six atomes d'oxygène de la couronne et à deux atomes d'oxygène de l'énolate. Il est nettement déplacé vers l'anion, alors qu'il occupe le centre de la couronne, dans la structure cristalline du complexe SCN^-K^+-18C6 ,¹³ complexe centro-symétrique par rapport au K^+ . L'écart de K^+ par rapport au plan moyen des 6 atomes d'oxygène de la couronne (0.90 Å) et l'allongement des liaisons $K-O$ correspondantes, prouve l'existence d'une forte interaction entre l'anion et le cation. Les six liaisons $K-O$ ne sont pas tout à fait équivalentes (2.827-3.015 Å). Leur valeur moyenne (2.93 Å) étant de 0.12 Å supérieure à celle observée dans le complexe symétrique déjà cité (2.81 Å). Les deux liaisons $K-O$ (énolate) sont nettement plus courtes (2.733 et 2.651 Å) et très proches de la somme des rayons de Van der Waals (1.33 + 1.40 = 2.73 Å).

L'anion énolate, dont la géométrie est schématisée sur la Fig. 5, est dans une conformation en *U* légèrement ouvert. Cet anion est plan avec une bonne approximation, et fait un angle de 52° avec le plan moyen des 6 atomes d'oxygène. Notons que l'atome de potassium n'est pas dans le plan de l'énolate (0.90 Å).

La structure de l'énolate de cuivre a été établie par Rayons X (14, 15). L'anion énolate *y* est approximativement plan, le groupement $C_3O_2^-$ formant avec le cuivre un cycle ayant approximativement la forme d'un *U* légèrement ouvert comme dans l'acétylacétonate. Les structures des acétylacétonates de métaux divalents¹⁶ ont été également établies par rayons X.

Tableau 2. Distribution des produits d'alkylation de E^-K^+-18C6 par EtOTs dans le DME à 25°C. (E^-K^+) = 0.02 M; (18C6) = 0.04 M; (EtOTs) = 0.3 M

% O	% C	% Di-C	$\frac{O-TRANS}{O-TOTAL} \times 100$	C / O
6 4	3 6	1	7 9	0. 5 6

Tableau 3. Alkylation de $E^-(K^+-222)$ au plateau cinétique dans le THF à 25°C; (E^-K^+) = 0.02 M; (2.2.2) = 0.02 M; (EtX) = 0.04 M. (a) en $M^{-1} min^{-1}$; (b) 100% *O-trans*; (c) C/O = (C + diC)/O

EtX	k_T (a)	% C	% O (b)	% C.C	k_c (a)	k_o (a)	C/O (c)
EtI	1 5 0	6 7	2 1	1 2	1 1 9	3 1	3. 8
EtBr	7.9	4 8	4 3	9	4.5	3.4	1. 35
EtOTs	1.95	1 0	8 9	1	0.21	1.74	0. 13

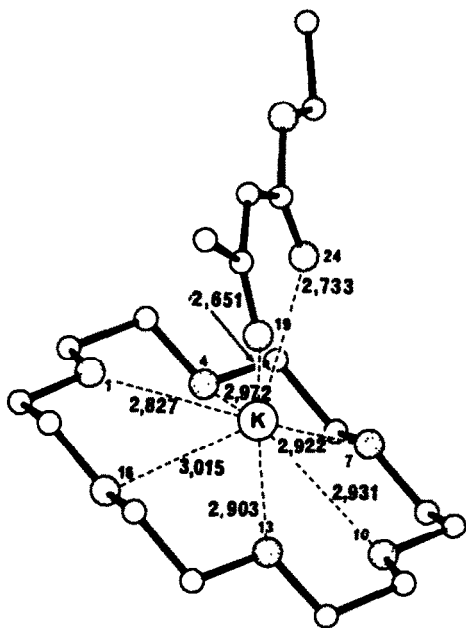


Fig. 4. Vue en perspective du complexe E^-K^+-18C6 . Les distances $K \cdots O$ sont en Å, l'écart-type moyen est de 0.005 Å.

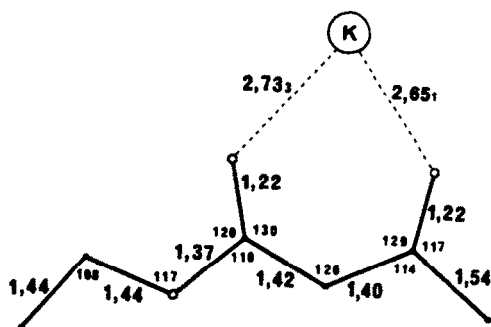


Fig. 5. Géométrie de l'anion énoate dans le complexe E^-K^+-18C6 . Les distances sont en Å, les angles en degré. Les écarts-types sont respectivement de 0.012 Å et de 0.5 degré.

III. Etude par spectrométrie de vibration

Nous interprétons d'abord le spectre du complexe cristallisé dont nous avons établi la structure.

Spectres du complexe E^-K^+-18C6 cristallisé. Le spectre de l'anion énoate a été caractérisé à partir des spectres Infrarouges et Raman du solide présenté sur les Figs. 6 et 7.

Le spectre de vibration de cet anion comporte quatre

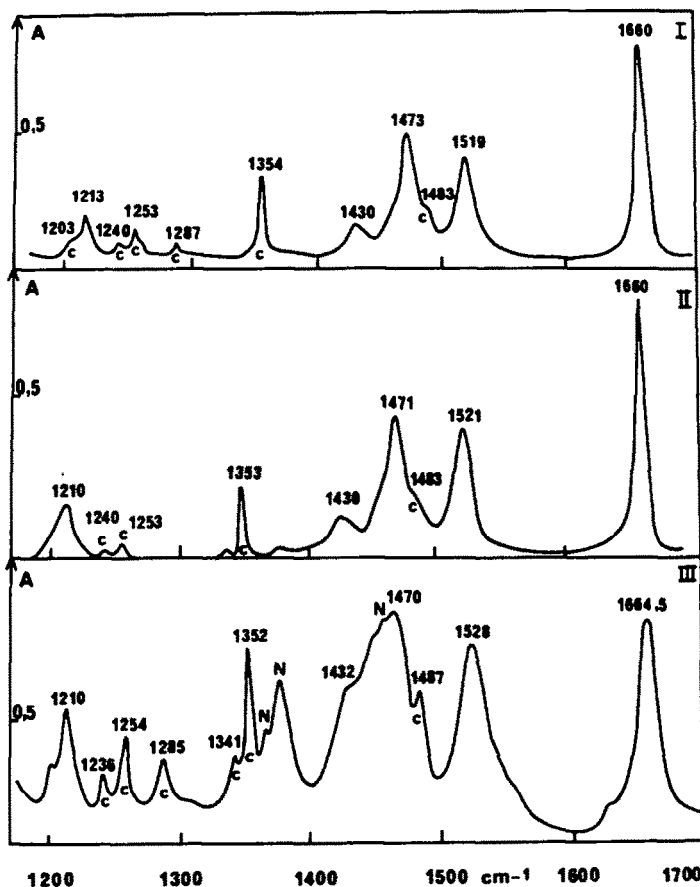


Fig. 6. Spectres d'absorption Infrarouge du complexe E^-K^+-18C6 : à l'état solide en dispersion dans le Nujol (III) et en solution dans le THF (II) ou le benzène- d_6 (I) à la concentration 0.2 M. Dans le spectre (III) les bandes du dispersif ont été indiquées par N; (II) le rapport des concentrations $(18C6)/(E^-K^+) = 1.1 = 28\mu$. Les absorptions de l'éther couronne sont indiquées par C.

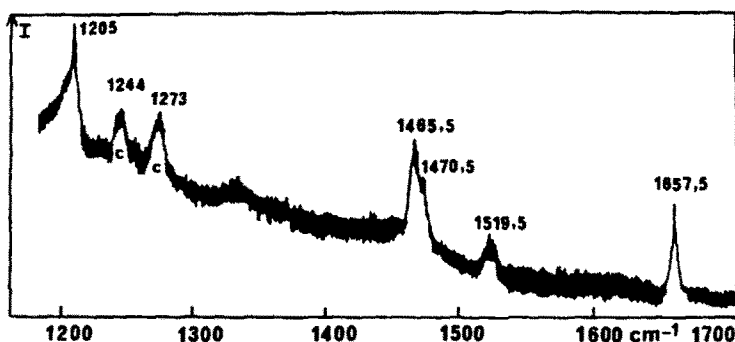


Fig. 7. Spectre de diffusion Raman du complexe E^-K^+-18C6 à l'état solide cristallin. (Excitatrice $\lambda = 6471$ d'un laser à Krypton).

bandes situées entre 1200 et 1700 cm^{-1} , qui n'appartiennent pas à l'éther couronne complexé comme permet de le vérifier la comparaison avec le spectre du complexe Br^-K^+-18C6 .¹⁷

Seuls quelques résultats partiels concernant les spectres infrarouges des énolates de cuivre¹⁸ et de magnésium¹⁹ de l'AAE ont été publiés.

Les spectres de vibrations des acétylacétonates ont fait l'objet de nombreuses études.²⁰ Bien que la substitution d'un groupement méthyle par un groupement ethoxy apporte des modifications appréciables des longueurs de liaison C—C et une légère dissymétrie du groupement ($C_2O_2^-$) comme le montre la comparaison des structures de l'énolate de cuivre de l'AAE et de l'acétylacétonate de cuivre, nous appuyerons notre analyse des spectres de vibrations des énolates de l'AAE sur celle des acétylacétonates.

Les quatre bandes du complexe E^-K^+-18C6 , observées entre 1200 et 1700 cm^{-1} , correspondent aux couplages en phase et en opposition de phase des élongations C—C et C—O du cycle formé avec le cation. Certains de ces modes peuvent être légèrement couplés avec les élongations C—CH₃ comme le montre le calcul des modes normaux de vibration étudiés par Behnke et Nakamoto.²¹ Des couplages plus importants peuvent être attendus dans le cas de l'énolate de l'AAE à cause de la présence du groupement C—O—C ester, la vibration $\nu(C-O)$ de la liaison C—O en α du carbonyle étant généralement attendue vers 1200 cm^{-1} dans les esters.²²

Ces quatre bandes peuvent être observées dans les spectres IR du complexe cristallisé E^-K^+-18C6 à 1210 , 1470 , 1528 et 1664 cm^{-1} et dans le spectre Raman à 1205 ,

1465 , 1519 et 1657 cm^{-1} . Le léger écart (5 à 10 cm^{-1}) observé entre les fréquences Infrarouges et Raman de ces modes très polaires doit être relié au couplage en phase et en opposition de phase des anions énolates des motifs de la maille reliés par le centre d'inversion.

Bien que l'énolate de l'AAE ait perdu la symétrie C_{2v} de l'acétylacétonate, nous pensons qu'en première approximation, les modes de vibrations du groupement $C_3O_2^-$ restent proches de ceux de l'acétylacétonate. C'est pour cette raison que nous attribuerons dans l'approximation des vibrations de groupe les bandes correspondant aux fréquences moyennes $(IR + R)/2$, 1661 , 1524 , 1467 et 1207 cm^{-1} respectivement aux $\nu_s(C-O)$, $\nu_a(C-C-C)$, $\nu_a(C-O)$ et $\nu_s(C-C-C)$. L'attribution du mode $\nu_s(C-C-C)$ à la bande vers 1200 cm^{-1} est en accord avec l'effet isotopique du ^{13}C observé pour cette bande dans le spectre de l'énolate de cuivre.^{18,23} Les modes $\nu_s(C-C-C)$ et $\nu_s(C-O)$ correspondent d'ailleurs à deux bandes intenses dans le spectre Raman du complexe (Fig. 7).

Spectres des solutions de E^-K^+ avec ou sans complexants. Le spectre d'une solution d'énolate de potassium 0.4 M dans le THF (Fig. 8) présente soit deux bandes, soit une bande et une épaulement pour chacun des modes $\nu_s(C-O)$, $\nu_a(C-C-C)$, $\nu_a(C-O)$ et $\nu_s(C-C-C)$. Ces modes de vibrations sont très sensibles aux interactions de cet anion et permettent de distinguer les différentes espèces qu'il peut former en solution.

Dans ce solvant, l'allure du spectre évolue peu lorsque l'on diminue la concentration en sel dans les limites compatibles avec la transparence du solvant.

Dans le DME (Fig. 9), l'énolate de potassium présente

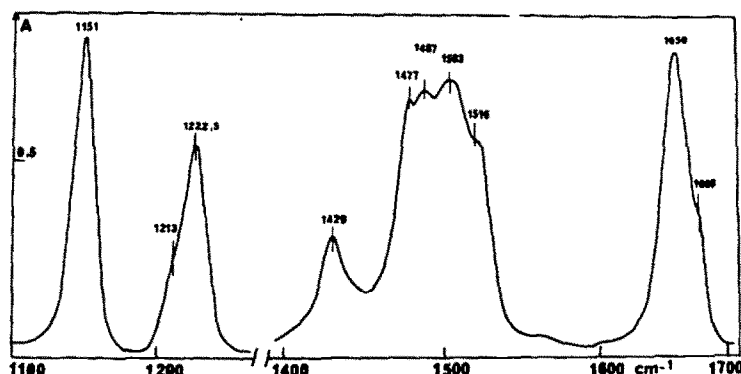


Fig. 8. Spectre d'absorption infrarouge de l'énolate de l'acétylacétate d'éthyle (E^-K^+) en solution 0.4 M dans le THF. Epaisseur de cuve $l = 28\text{ }\mu$.

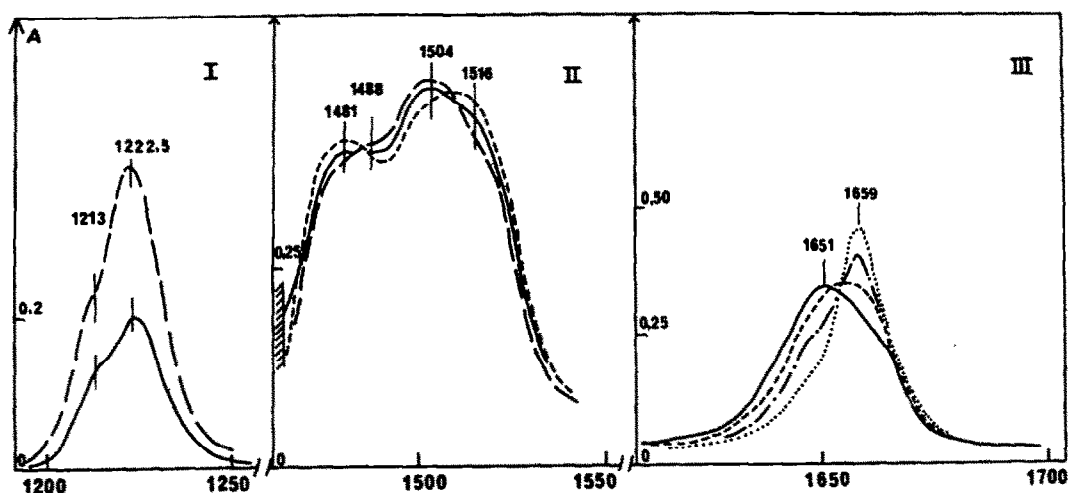


Fig. 9. Spectres d'absorption infrarouge des vibrations du cycle $C_3O_2^-M^+$ de E^-K^+ à différentes concentrations dans le DME. Les spectres ont été présentés avec un produit $l \times c = 11 \times 10^{-7} m \cdot cm^{-2}$ région II; $5.5 \times 10^{-7} m \cdot cm^{-2}$ région III et $l = 8.5 \mu$ région I. Concentrations (---) 1.3 M; (—) 0.75 M; (-.-.-) 0.2 M; (.....) 0.025 M; (.....) 0.005 M.

également plusieurs bandes pour les modes $\nu_s(C-O)$ et $\nu_s(C-C-C)$.

Quand la concentration diminue, les bandes à 1651 et 1222.5 cm^{-1} diminuent d'intensité au profit des bandes à 1659 et 1213 cm^{-1} , ce qui indique l'existence d'au moins deux espèces en équilibre dans ces solutions. Les différences de fréquence étant plus faibles dans le DME que dans le THF, il est plus difficile de séparer les composantes $\nu_a(C-C-C)$ et $\nu_a(C-O)$ correspondant aux deux espèces en équilibre. Pour la solution 1.3 M, les absorptions $\nu_a(C-O)$ et $\nu_a(C-C-C)$ sont situées approximativement vers 1488 et 1504 cm^{-1} . Pour la solution 0.1 M, les mêmes absorptions apparaissent respectivement vers 1481 et 1516 cm^{-1} . Les absorptions correspondant aux modes $\nu_a(C-O)$ et $\nu_a(C-C-C)$ pour ces deux espèces, sont plus nettement observées

dans le THF respectivement à 1477 et 1487 et à 1503 et 1516 cm^{-1} .

Les solutions dans le DME et le THF contiennent ainsi deux espèces en équilibre que nous désignerons par A et B et qui sont caractérisées par les fréquences données dans le Tableau 4.

Les deux espèces A et B existent en équilibre, cet équilibre étant déplacé de A vers B quand la concentration en sel diminue.

L'addition de 18C6, en quantités croissantes à une solution d'énolate de potassium 0.1 M dans le THF (Fig. 10), fait décroître progressivement les absorptions correspondant aux bandes caractéristiques des espèces A et B au profit d'une nouvelle espèce C caractérisée par les bandes $\nu_s(C-C-C)$, $\nu_a(C-O)$, $\nu_a(C-C-C)$ et $\nu_s(C-O)$ à 1210, 1471, 1521 et 1660 cm^{-1} . Cette dernière

Tableau 4. Fréquences observées pour quelques espèces de l'énolate de l'acétylacétate d'éthyle en solution

SOLVANT	ESPECE	$\nu_a(C-O)$	$\nu_a(C-C-C)$	$\nu_s(C-O)$	$\nu_s(C-C-C)$
DME	A	1651	1504	1488	1222.5
THF	A	1650	1503	1487	1222.5
DME	B	1659	1516	1481	1213
THF	B	1660	1516	1477	1213
DMSO	B	1656	1514	1474	1214
THF	C	1660	1521	1471	1210
C6D6	C	1660	1519	1473	1213
DMSO	D	1637		1525	
THF	D'	1650		1532.5	

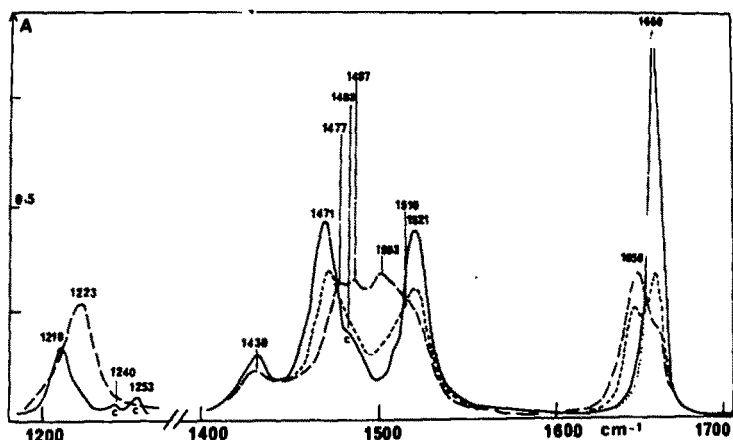


Fig. 10. Spectres d'absorption infrarouge de $E-K^+$ en solution dans le THF à la concentration de 0.1 M, en présence de quantités croissantes de 18C6. Concentration en 18C6: —O; ---- 0.05 M; — 0.1 M et 0.2 M. Epaisseur de cuve: $l = 54 \mu$. Les absorptions de l'éther couronne sont indiquées par C.

espèce est presque seule présente lorsque l'on ajoute un équivalent de 18C6, l'épaule persistant à 1487 cm^{-1} étant due à une absorption de l'éther couronne. L'addition d'un second équivalent de couronne ne modifie que très peu l'intensité des bandes de la nouvelle espèce C.

La fréquence des bandes observées pour C, en solution dans le THF (Fig. 6), est très proche de la fréquence moyenne des bandes infrarouges et Raman du complexe 1:1 $E-K^+-18C6$ solide. Ce complexe solide est d'ailleurs soluble dans le Benzène-D6 et présente un spectre Infrarouge (Fig. 10), tout à fait comparable à celui obtenu par addition de couronne à une solution d'énolate de potassium dans le THF. Cette nouvelle espèce C est donc bien le complexe $E-K^+-18C6$ dont la structure doit être très voisine de celle à l'état solide étant donné la grande proximité des fréquences observées. Il s'agit donc

d'une paire d'ions solvatée extérieurement par la 18C6.

En solution 0.1 M dans le DMSO D6, l'énolate de potassium présente quatre absorptions à des fréquences assez voisines de celles mesurées pour l'espèce B, en solution dans le THF et le DME. (Fig. 11, Tableau 4).

Les bandes ν_s (C—O) et ν_a (C—C—C) présentent respectivement une bande faible côté basse fréquence et une épaule côté haute fréquence. Celles-ci augmentent en intensité aux dépens des premières quand la concentration diminue. Ces bandes à 1637 et 1525 cm^{-1} doivent être attribuées à l'apparition d'une nouvelle espèce D.

L'addition d'un équivalent de cryptand (2.2.2) à une solution 0.14 M d'énolate de potassium dans le DMSO (Fig. 11) donne un spectre tout à fait comparable à celui de l'espèce D. Il n'est plus possible de distinguer dans ce spectre les absorptions correspondant aux bandes vers

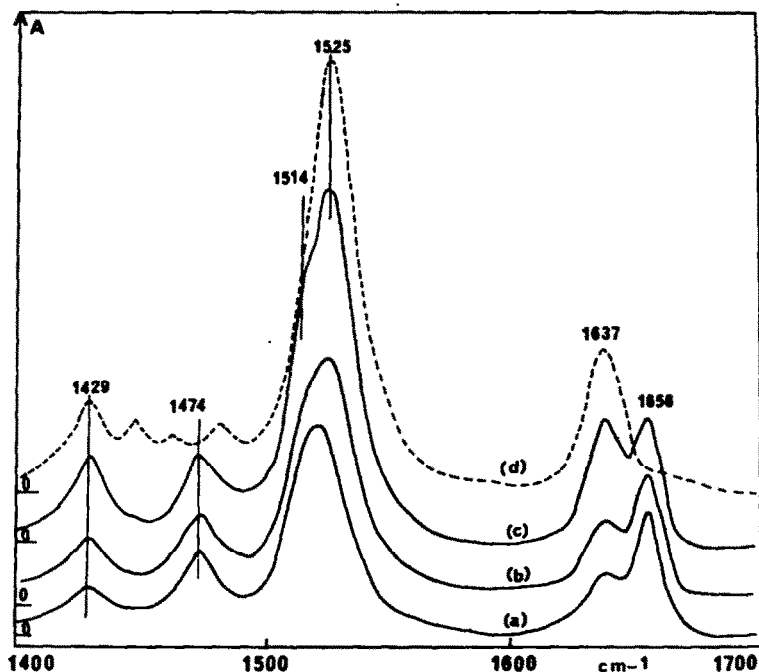


Fig. 11. Spectres d'absorption en infrarouge de $E-K^+$ en solution dans le DMSO-D6, à différentes concentrations (—) et en présence d'un équivalent de cryptand 2.2.2 (---). Concentration en énolate ($E-K^+$) = (a) 0.1 M; (b) 0.067 M; (c) 0.036 M et (d) 0.137 M. Epaisseur de cuve: (a) et (d) 54μ , (b) 92μ , (c) 222μ .

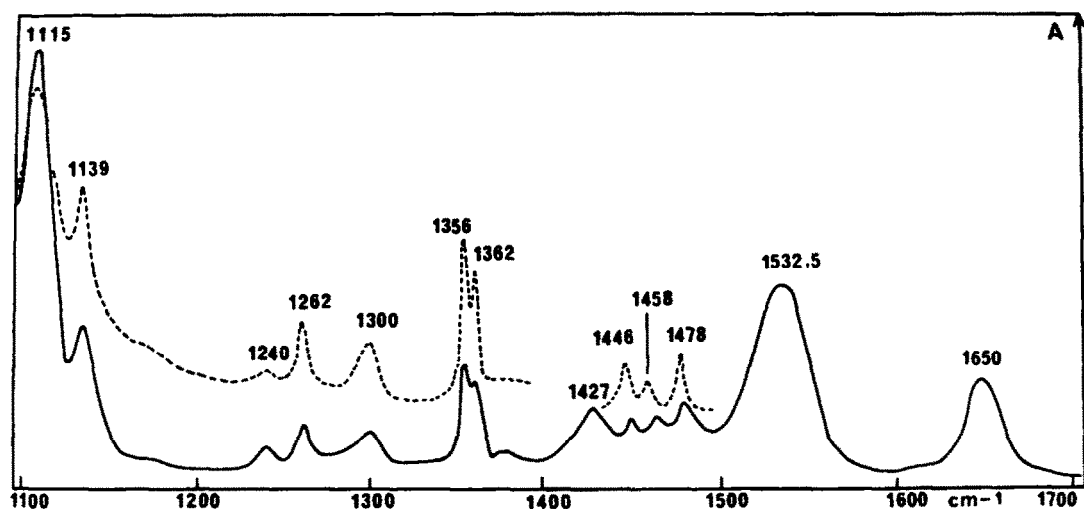


Fig. 12. Spectre d'absorption infrarouge du complexe 1:1, $E^-(K^+(2.2.2))$ en solution 0.2 M dans le THF (—) et du complexe 1:1 $Br^-(K^+(2.2.2))$ en solution 0.2 M dans CD_2Cl_2 (---). Produit $l \times c = 5.4 \times 10^{-7} \text{ m cm}^2$.

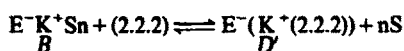
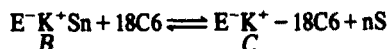
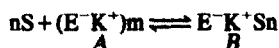
1214 et 1474 cm^{-1} de l'espèce *B* en solution dans le DMSO. Dans un solvant dissociant tel que le DMSO, l'espèce *D* qui apparaît lorsque la concentration diminue ou lorsque l'on ajoute du (2.2.2), doit correspondre à un anion probablement libre. Cet anion a alors un spectre très différent de celui des autres espèces (*A*, *B*, *C*) et ne peut être interprété de façon simple.

L'addition d'un équivalent de (2.2.2) à une solution 0.2 M d'énolate de potassium dans le THF (Fig. 12), conduit à un spectre très proche de celui de l'espèce *D*: les bandes vers 1210 et 1471 cm^{-1} de l'espèce *C* ne sont plus observables, la bande à 1532.5 cm^{-1} devient la plus intense, enfin l'absorption à 1650 cm^{-1} a une fréquence intermédiaire entre celle de l'espèce *C* et de l'espèce *D*. Pour ces raisons, nous pensons que cette espèce *D'* peut être une paire d'ions séparée par le cryptand, où la configuration de l'anion énéolate serait fortement relâchée comme dans l'anion libre *D*.

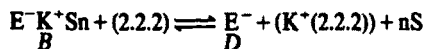
L'espèce *B* que ce soit dans le DME, le THF ou le DMSO présente un spectre dont les bandes ont des fréquences assez voisines de celle de l'espèce *C* (Tableau 4). On peut constater que la bande $\nu_a(C=O)$, qui subit la plus forte variation de fréquence quand on passe de l'espèce *B* à l'espèce *C*, subit également une nette variation de fréquence quand on passe du DME au THF et au DMSO.

Nous pensons donc qu'il est logique d'attribuer le spectre de l'espèce *B* à celui d'une paire d'ions de contact solvatée extérieurement par le solvant sur le cation K^+ . Le spectre de l'espèce *A* observé dans le THF et le DME, caractérisé par des bandes de fréquences proches de celles observées pour l'énolate de potassium à l'état solide, et dont l'intensité diminue avec la concentration au profit de l'espèce *B*, peut donc être attribué à la formation d'agréats ioniques dans ces milieux peu dissociants. Ainsi, l'addition de 18-Couronne-6 ou de cryptand (2.2.2) à une solution d'énolate de potassium correspond au déplacement vers la droite des équilibres suivants:

THF ou DME:



DMSO:



DISCUSSION

L'obtention d'un plateau de réactivité lors de l'étude cinétique de l'alkylation d'une solution de E^-K^+ en présence de quantités croissantes de 18C6 (Fig. 3) s'interprète de façon simple. L'étude par spectrométrie infrarouge du cycle $C_3O_2^-$ de l'énolate dans ces solutions montre en effet que l'addition de couronne (Fig. 10) provoque d'abord la dissolution des agrégats en paires d'ions solvatées par le THF et enfin en paires d'ions solvatées extérieurement par la couronne. Cette dernière entité est la seule décelable spectroscopiquement lorsque le plateau cinétique est atteint. Kurts *et al.*⁴ avaient déjà proposé l'existence de cette paire d'ions solvatée extérieurement par la couronne à partir de seuls résultats cinétiques dans le dioxanne, qui mettent en évidence l'influence de la nature du cation M^+ sur la réactivité de cette espèce.

La grande ressemblance des spectres de vibration du complexe E^-K^+-18C6 à l'état solide et en solution (Fig. 6 II et III) prouve que l'anion énéolate a dans cette paire d'ions solvatée extérieurement par la couronne, une structure en *U* légèrement ouvert comme le montre la structure aux Rayons X (Fig. 5) du complexe cristallisé. Cette structure en *U* avait été exclue par Kurts *et al.*⁴ qui, pour interpréter l'existence "au plateau" dans les produits d'alkylation à la fois d'énol *cis* et *trans*, avaient postulé l'existence d'un équilibre entre deux paires d'ions de contact dans lesquelles l'anion énéolate aurait respectivement la conformation *S* et *W*. Signalons, en outre, que ces auteurs lors d'études antérieures¹⁰ en solution dans le DME et l'éther-diéthylique n'avaient

observé que la formation d'éther d'énol *trans*, contrairement à nos propres observations dans le DME (Tableau 2).

Un tel résultat peut, en effet, être dû à une isomérisation *cis-trans* lors de l'analyse des produits réactionnels,^{1a} qui peut s'être produite lors des mesures de Kurts *et al.* (cf Conditions expérimentales). De plus, les spectres du complexe E⁻K⁺-18C6 sont identiques en solution dans le THF et le DME.

Les résultats cinétiques et l'étude par spectrométrie infrarouge des solutions de E⁻K⁺ en présence de cryptand (2.2.2), montrent que l'espèce formée lors de l'encapsulation du cation K⁺ par le cryptand doit avoir une géométrie très différente de celle du complexe E⁻K⁺-18C6. La grande ressemblance des spectres obtenus pour le complexe E⁻(K⁺(2.2.2)) dans le THF et de l'espèce obtenue lors de la dilution de E⁻K⁺ dans le DMSO (Figs. 11 et 12), prouve que l'anion énolate doit avoir une structure très voisine de celle de l'anion libre dans ces deux espèces. Le cation K⁺ est dans le premier cas séparé de l'anion au moins par le cryptand et en solution diluée dans le DMSO par le solvant lui-même. Cette interprétation est en excellent accord avec la grande réactivité de l'espèce E⁻(K⁺(2.2.2)) mesurée dans le THF qui est trouvée très proche de celle obtenue par extrapolation pour l'anion libre en solution dans le HMPT²⁴ (Tableau 5). En l'absence de données structurales plus précises, les mesures de réactivité (100% d'éther d'énol *trans*) permettent de proposer une structure *S-trans* ou *W* pour cet anion à l'état quasi libre. Raban *et al.*⁶ ont montré par RMN que l'anion acétylacétonate libre a la conformation *S*. L'absence de symétrie de l'anion énolate de l'AAE n'a pas permis à Petrov *et al.*⁷ de trancher pour cet anion entre les formes *S-trans* et *W*.

Si la forme en *U* de l'anion énolate dans le complexe E⁻K⁺-18C6 permet de rendre compte de la présence d'éther d'énol *cis* dans les produits d'alkylation de cette entité, la présence d'éther d'énol *trans* (Tableau 1) ne peut provenir que d'une entité dont la structure chélatante a été détruite, soit à l'état fondamental, soit au cours de la réaction.

Dans le premier cas, cette entité pourrait être une paire d'ions relâchée, en proportion insuffisante pour pouvoir être détectée par spectrométrie de vibration, mais ayant en contrepartie une réactivité comparable à celle du complexe E⁻(K⁺(2.2.2)).

Dans la seconde hypothèse, l'approche du réactif alkylant au centre oxygéné pourrait provoquer un changement de conformation de l'énolate à l'état de transition, conduisant à l'éther d'énol *trans*, l'isomère *cis* provenant d'un état de transition ayant gardé la conformation du produit de départ.

L'ensemble des résultats de cette étude montre qu'une approche purement cinétique, même associée à l'analyse des produits réactionnels, est souvent insuffisante pour conclure sur la structure des espèces réagissantes. D'autre part, l'utilisation de techniques structurales conduit à poser d'autres problèmes dans l'interprétation cinétique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Matières premières

Solvants. La distillation du DME (Merck) est faite selon une procédure décrite précédemment.^{1a} Celle du THF (Merck) suit une procédure identique. Le Benzène D6 et le DMSO D6 (Spectrométrie Spin et Technique, ampoules scellées de 1 ml) sont utilisés directement.

Complexants. La préparation de la 18-Couronne-6 se fait selon la méthode décrite par Gokel et Cram.²⁵ (F: 37-38.5; litt: 36.5-38; RMN (CCl₄): 3.56 ppm. Des échantillons commerciaux de 18-Couronne-6 (Borregard) ont également été utilisés après passage sur alumine neutre et recristallisation dans l'hexane. Le cryptand (2.2.2) est un produit Merck (Kryptofix 222) utilisé sans autre purification.

Enolate de potassium et complexe avec la 18-couronne-6

La préparation de l'énolate de K⁺ a été décrite précédemment.^{1a} Le complexe E⁻K⁺-18C6 est obtenu par addition dans le THF à un volume d'énolate 0.4 M d'un même volume de couronne 0.4 M. Le précipité se forme à température ambiante; il est laissé quelques heures à 0°C, filtré et séché sous vide (0.1 mm) 1 h à 60°C.

Les monocristaux du complexe sont obtenus par lent refroidissement de la solution 0.2 M précédante de 50°C à la température ambiante. On obtient ainsi des monocristaux maclés. E⁻K⁺-18C6: Titre basique 100%. RMN (Benzène D6): CH₃-CH₂ (t): 1.25 ppm; CH₃-CO (s): 2.1 ppm; CH₃-CH₂ (q): 4.2 ppm; CH (s): 5.1 ppm; 18C6 (s): 3.25 ppm. Microanalyse: C: 49.99 (49.98); H: 7.84 (7.69); K: 9.23 (9.04).

Réactifs alkylants. Ils ont été distillés avant emplois.

II. Mesures cinétiques

Constantes de vitesse. Les réactions sont bimoléculaires, et selon leurs vitesses, deux concentrations de Et-X ont été utilisées, ce qui correspond à deux traitements cinétiques différents: —(Et-X) = 0.3 M = 15 × (énolate): Pseudo premier ordre.

$$k \times t = \frac{1}{Bo} \times \ln \frac{Ao}{Ao-X}$$

—(Et-X) = 0.04 M = 2 × (énolate): Second ordre vrai.

$$k \times t = \frac{1}{Bo - Ao} \times \ln \left(\frac{Ao \times Bo - X}{Bo \times Ao - X} \right)$$

Les cinétiques sont suivies jusqu'à un degré d'avancement de 60% avec E⁻K⁺-18C6 et 80% avec E⁻(K⁺(2.2.2)). La précision sur les valeurs données est de 10%.

Techniques de mesure

Cinétiques lentes. Des parties aliquotes de la solution d'énolate (en général 5 ml) sont placées dans des tubes à essais étanches fermés par des bouchons à vis et maintenus dans un thermostat (Haake R 21) à la température étudiée. Une fiole contenant le réactif alkylant est également placée dans le thermostat. Après 30 min, des parties aliquotes du réactif alkylant sont pipetées dans les tubes contenant la solution d'énolate, à intervalles réguliers.

Cinétiques rapides. On utilise des "tubes de Lavoisier" dont les deux branches contiennent des parties aliquotes de la solution d'énolate et du réactif alkylant. Les tubes de Lavoisier, après équilibration de température dans le thermostat (30 min), sont basculés, ce qui provoque le mélange. (temps zéro).

Dans l'un et l'autre cas, le contenu du tube est versé, au temps déterminé, dans un excès de solution acide (HCl), puis titré en retour par la soude, en présence d'indicateurs de Mortimer (vert de bromocresol + rouge de méthyle, pH de virage 5.1).

Pour la cinétique effectuée en présence de cryptand (2.2.2), on doit tenir compte de la basicité du complexant, qui est mesurée au temps zéro puis soustraite de la basicité totale, à chaque mesure en cours de cinétique.

Mesure des rapports C/O et O-trans/O-total. La mesure du rapport C/O et O-trans/O-total est faite par CPG comme précédemment, la couronne et le cryptand n'interférant pas avec les produits d'alkylation dans le chromatogramme.³

Ces rapports ne varient que très peu avec la température et l'avancement de la réaction.

Cependant, la mesure des quantités relatives d'éther d'énol par CPG demande des précautions particulières, l'isomérisation (O-*cis* → O-*trans*) sur la colonne pouvant varier d'une injection à l'autre.

Tableau 5. Alkylation par EtOTs à 25°C:—(I) de l'énolate dissocié dans le HMPT (24)—(II) du complexe E⁻(K⁺-222) dans le THF. (a) en M⁻¹ min⁻¹; (b) 100% *O-Trans*

	κ_T (A)	% C	% O (B)	% C, C	κ_C (A)	κ_O (A)	C/O
I	1.65	11	89		0.19	1.46	0.13
II	1.95	10	89	1	0.21	1.74	0.13

Tableau 6. Coordonnées atomiques du complexe E⁻K⁺-18C6. ($\times 10^4$). Ecart-type entre parenthèses

	X	Y	Z
O (1)	587 (5)	9061 (3)	1082 (3)
C (2)	2083 (11)	9088 (5)	948 (7)
C (3)	3143 (10)	9487 (4)	1771 (9)
O (4)	3362 (5)	9125 (3)	2662 (4)
C (5)	4459 (8)	9467 (5)	3459 (9)
C (6)	4545 (9)	9074 (5)	4372 (8)
O (7)	3183 (5)	9169 (3)	4604 (4)
C (8)	3181 (10)	8808 (5)	5470 (7)
C (9)	1640 (11)	8887 (5)	5616 (6)
O (10)	557 (5)	8515 (3)	4858 (3)
C (11)	-932 (9)	8454 (4)	4998 (6)
C (12)	-1904 (8)	8010 (4)	4194 (8)
O (13)	-2176 (5)	8363 (2)	3295 (4)
C (14)	-3163 (7)	7966 (4)	2493 (6)
C (15)	-3327 (7)	8360 (3)	1595 (5)
O (16)	-1914 (4)	8336 (2)	1391 (4)
C (17)	-2011 (8)	8712 (5)	523 (6)
C (18)	-523 (10)	8683 (5)	324 (5)
O (19)	-2140 (4)	10071 (2)	2344 (3)
C (20)	-3933 (6)	10806 (3)	1188 (5)
C (21)	-2297 (5)	10624 (3)	1858 (4)
C (22)	-1166 (5)	11118 (3)	1804 (4)
C (23)	422 (6)	11084 (3)	2354 (5)
O (24)	1136 (4)	10623 (2)	2919 (3)
O (25)	1176 (4)	11678 (2)	2158 (3)
C (26)	2805 (6)	11732 (3)	2653 (5)
C (27)	3379 (7)	12365 (4)	2304 (6)
K	297 (1)	9218 (1)	2982 (1)

Il est donc nécessaire de répéter les analyses, de s'assurer par l'injection d'éther d'énol *cis* pur que la colonne n'isomérise pas, enfin, chaque fois que cela est possible, de vérifier la valeur *O-cis/O-trans* par RMN, ce qui nécessite de plus grandes quantités de produits que par CPG et un avancement de 100% de la réaction.

Nous avons pu pratiquer l'analyse RMN dans le cas de l'alkylation de E⁻K⁺-18C6 par Et-OTs, les quantités d'éther d'énol étant suffisantes.

H (*cis*): 4.73 ppm; litt.: 4.74 ppm

H (*trans*): 4.85 ppm; litt.: 4.86 ppm.

La précision sur les pourcentages de produits C et O alkylés est de 5%, d'éther d'énol *cis* et *trans* est de 10% des valeurs données.

III. Rayons X

Un monocristal de dimensions: 0.4×0.5×0.2 mm a été taillé dans un cristal maculé et scellé dans un capillaire en verre de Lindeman.

Données cristallographiques. C₁₂H₂₄O₆, C₁₂H₂₄O₅⁻, K⁺, M = 433, système monoclinique, groupe spatial P 2₁/n, a = 9.110 (5), b = 18.596 (14), c = 14.315 (12) Å, β = 108.02 (8) Å; Z = 4.

L'enregistrement des données de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre Philips PW 1100 avec la radiation Kα du cuivre (λ = 1.5418 Å). Au cours de cet enregistrement, les intensités de trois réflexions de référence décroissaient avec le

temps d'une manière isotrope. Une correction de décomposition a été appliquée lors du traitement des données (Polynôme d'ordre trois évalué à partir des intensités des standards).

Sur un total de 4196 réflexions mesurées, 2165 répondant au critère I > 3σ_i ont été considérées comme observées.

La structure, résolue par les méthodes directes, a été affinée par la méthode des moindres carrés jusqu'à un facteur résiduel de 0.065. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une série de Fourier-différence. Ils ont été introduits dans l'affinement en position théorique (d_{C-H} = 1.00 Å). Le schéma de pondération est basé sur l'erreur statistique de comptage. Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de²⁶ pour les atomes de C, O et K et de²⁷ pour les atomes d'hydrogène.

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 6. La liste des facteurs de structure et les coordonnées des atomes d'hydrogène sont disponibles sur demande à l'un des auteurs (C. Riche).

IV. Enregistrement des spectres infrarouges et Raman

Infrarouge. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Beckmann IR 12 et Perkin-Elmer 180. La résolution choisie est de 1 cm⁻¹. La précision des mesures est de ±1 cm⁻¹.

Les cuves utilisées pour les spectres de solutions sont en CaF₂, d'épaisseur allant de 8.5 à 2000 μ.

Les spectres de solutions présentés ont été linéarisés.

Les spectres de solides ont été enregistrés en dispersion dans le nujol. Le complexe E⁻K⁺-16C6 est rapidement détruit par le

fluorolube, et un pastillage dans KBr ne semble pas indiqué pour étudier ce complexe. Les faces utilisées sont en CaF_2 .

Raman. Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Coderg T 800. La radiation excitatrice est fournie par un laser à Krypton, de longueur d'onde: 6471 Å.

Le complexe $\text{E}^-\text{K}^+\cdot 18\text{C}6$, pulvérulent, est disposé dans un tube fin scellé sous vide.

Remerciements—Les auteurs remercient Mlle le Professeur M. L. Josien pour avoir initié cette collaboration, le Dr. P. Sarthou pour la communication des spectres enregistrés dans le DME, et le Dr. F. Guibé pour de fructueuses et enrichissantes discussions.

REFERENCES

- ^{1a}F. Guibé, P. Sarthou et G. Bram, *Tetrahedron* **30**, 3139 (1974);
- ^bA. L. Kurts, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Vestn. Mosk. Univ.* (trad. angl.) **29**, 1 (1974).
- ²J. M. Lehn, *Struct. Bond.* **16**, 1 (1973).
- ³C. Cambillau, P. Sarthou et G. Bram, *Tetrahedron Letters* **281**, (1976).
- ⁴A. L. Kurts, S. M. Sakembeava, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1572 (1974). (trad. angl.: p. 1588).
- ⁵G. Née et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sc. Paris* **283C**, 223 (1976).
- ^{6a}M. Raban, E. A. Noe et G. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6527 (1977); ^bE. M. Arnett et V. M. de Palma, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7447 (1976).
- ⁷Al. Petrov, S. M. Esakov et B. A. Ershov, *Zh. Org. Kim.* (trad. angl.), **12**, 774 (1976).
- ⁸L. M. Jackman et B. C. Lange, *Tetrahedron Reports* **33**, 2737 (1977).
- ⁹C. Riche, C. Pascard-Billy, C. Cambillau et G. Bram, *Chem. Commun.* **183** (1977).
- ¹⁰A. L. Kurts, P. I. Dem'yanov, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim.* **9**, 1313 (1973). (trad. angl.: p. 1313).
- ¹¹F. A. Schröder et H. P. Weber, *Acta Cryst.* **B31**, 1745 (1971).
- ¹²D. Bright, G. H. W. Milburn et M. R. Truter, *J. Chem. Soc. (A)*, 1582 (1971).
- ¹³J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler et R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **B30**, 2733 (1974).
- ¹⁴G. A. Barclay et A. Cooper, *J. Chem. Soc.* 3746 (1965).
- ¹⁵D. Hall, A. J. McKinnon et T. N. Waters, *J. Chem. Soc. (A)* 615 (1966).
- ^{16a}S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **30**, 842 (1957); ^bV. Amirthalangam, V. M. Padmanabhan et J. Shankav, *Acta Cryst.* **13**, 201 (1960); ^cG. J. Bullen, R. Mason et P. Pauling, *Inorg. Chem.* **4**, 465 (1965); ^dB. Morosin, *Acta Cryst.* **22**, 315 (1967); ^eZ. A. Starikova et E. A. Shugam, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 290 (1969).
- ¹⁷M. Fouassié: travail en cours.
- ¹⁸H. Musso et H. Junge, *Chem. Ber.* **101**, 801 (1968).
- ¹⁹P. Markov, C. Ivanoff et M. Arnaudov, *Chem. Ber.* **97**, 2987 (1964); *Ibid.* **99**, 1518 (1966).
- ^{20a}E. Funk, A. Jugermann, J. Kaiser et F. A. Schröder, *Z. Naturforsch.* **B26**, 528 (1971); ^bH. Junge et H. Musso, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1219 (1968); ^cK. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 216. Wiley, New York (1963); ^dM. Kirszenbaum: Thèse d'Etat.
- ²¹G. T. Behnke et K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **6**, 433 (1967).
- ²²R. M. Moravie et J. Corset, *J. Mol. Struct.* **30**, 113 (1976).
- ²³B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr et H. Musso, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **10**, 225 (1971).
- ²⁴A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Tetrahedron* **27**, 4759 (1971).
- ²⁵G. W. Gokel et D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **39**, 2449 (1974).
- ²⁶P. A. Doyle et P. S. Turner, *Acta Cryst.* **A24**, 390 (1968).
- ²⁷R. F. Stewart, E. R. Davidson et W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).