

RÔLE CATALYTIQUE DE L'EAU ET DES SELS LORS DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES ESTERS EN MILIEU HYDRO-ALCOOLIQUE MISE EN ÉVIDENCE PAR SPECTROMÉTRIE IR DES ASSOCIATIONS ESTER-SOLVANT ET ESTER-CATION†

R. M. MORAVIE, J. CORSET et M. L. JOSIEN

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320-Thiais, France

et

G. NEE, G. LENY et B. TCHOUBAR*

Groupe de Recherche No. 12 du C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320-Thiais, France

(Received in France 20 March 1975; received in the UK for publication 16 October 1975)

Summary—Infrared spectra of esters in water-alcohol mixtures, with or without added salts, indicate the formation of 1:1 or 1:2 complexes through hydrogen bonding between the ester carbonyl group and the proton donor molecules of the solvent, as well as the formation of a donor-acceptor complexes with Li^+ or Ba^{2+} . These complexes facilitate nucleophilic attack at the carbon of the carbonyl group by hydroxyl anions. Depending on the water content of the mixture, the addition of LiClO_4 increases or decreases the rate constant of the reaction. The displacement of equilibria between different entities explains a higher rate constant in water-tert-butanol than in water-methanol mixtures of the alkaline hydrolysis of ethyl acetate.

Résumé—L'étude par spectrométrie de vibration des entités formées entre l'ester et le milieu eau-alcool, en l'absence ou en présence de sels montre la formation de complexes 1:1 ou 1:2, par liaison hydrogène entre le carbonyle de l'ester et un solvant protique ou de complexes donneur-accepteur avec un cation, favorisant l'attaque nucléophile du carbone du carbonyle par l'anion OH^- . On peut, suivant la concentration en eau du milieu, observer une augmentation ou une diminution de la constante de vitesse lors de l'addition de LiClO_4 . Il faut de plus tenir compte du déplacement plus ou moins important des équilibres entre ces espèces, et ce phénomène pourrait être à l'origine de l'hydrolyse basique plus rapide dans les milieux eau-tertiobutanol que dans les milieux eau-méthanol.

Au cours d'études sur l'influence des sels alcalins sur la réactivité chimique,¹ il a été constaté qu'en présence de méthylates alcalins dans le méthanol, de très faibles quantités d'eau (0.03 Ml⁻¹), mises en évidence par la méthode de Karl Fischer, provoquent la saponification d'esters maloniques en présence de sels ajoutés, alors qu'en leur absence la même concentration en eau laisse intacts les esters.

A la suite de cette constatation, nous avons voulu vérifier si cet effet catalytique des sels alcalins se manifeste également dans le cas de l'hydrolyse basique d'esters simples. A notre connaissance l'effet des sels alcalins sur l'hydrolyse basique des esters simples n'a été étudié qu'en milieu aqueux.^{2a-c,3} Il ressort des travaux antérieurs que dans ces conditions les sels alcalins provoquent généralement un ralentissement de la réaction d'hydrolyse basique de ces esters.

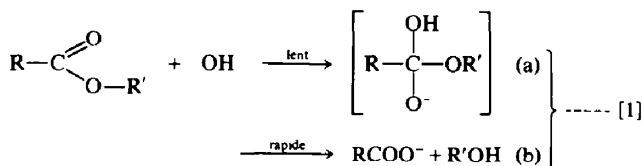
Nous avons donc entrepris une étude cinétique des

effets de sels sur l'hydrolyse basique d'esters carboxyliques simples en milieu eau-méthanol à des concentrations variables en eau et sels.

Parallèlement, nous avons tenté de préciser par spectrométrie infrarouge la nature des entités présentes dans le milieu réactionnel ainsi que l'évolution de leur concentration avec la composition du milieu; l'analyse des perturbations des fréquences des vibrations internes de la molécule d'ester permet en outre de préciser les modifications de son état électronique et par suite de discuter les variations de réactivités observées.

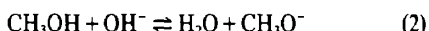
L'hydrolyse alcaline des esters d'alcools primaires ($\text{R}'\text{OH}$) est généralement considérée comme résultant de l'attaque nucléophile du carbone portant le carbonyle par un ion hydroxyle (mécanisme BAC_2).^{4a,b}

Le solvant joue un rôle important dans cette cinétique d'hydrolyse. En particulier de nombreux travaux ont été consacrés par Tommila *et al.*^{5,6} au rôle de l'eau dans des mélanges eau-alcool et eau-base organique. Ces auteurs ont montré que l'eau augmente généralement la constante de vitesse du stade lent de la réaction [1] sauf dans le cas d'un solvant aprotique fortement polaire tel que le



†Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mmes Deschamp et Froment.

diméthylsulfoxyde (DMSO). Différentes interprétations ont été proposées; les plus importantes sont les suivantes: (a) l'augmentation de la constante de vitesse avec celle de la concentration en DMSO dans les milieux eau-DMSO a été attribuée à une solvation moins grande de l'anion OH^- par le DMSO que par l'eau, ce qui augmente la réactivité de cet anion;⁶ (b) dans les autres milieux étudiés et plus particulièrement dans les mélanges eau-méthanol, Tommila *et al.* ont montré que la constante de vitesse expérimentale k de la réaction [1] répond à l'expression: $k = k'/(1 + sK)$ où k' est la constante réelle de vitesse, $s = (\text{MeOH})/(\text{H}_2\text{O})$ et K la constante de l'équilibre (2).



Cependant, ces auteurs ont montré que le rôle de l'eau ne se borne pas à modifier la position de l'équilibre (2): elle joue aussi un rôle purement catalytique dû à la solvation par liaison hydrogène de l'anion qui se forme lors du stade lent de la réaction (2).

Dans une première partie nous étudierons l'influence des sels dissous sur la cinétique de l'hydrolyse alcaline d'un ester simple, le pentanoate de méthyle (valérate de méthyle) en milieu hydro-méthanolique, nous discuterons ensuite, à partir de l'étude spectroscopique, le rôle respectif de l'eau et des sels.

Etude cinétique

L'étude de la réaction d'hydrolyse a été effectuée à $30 \pm 0.05^\circ$ avec le valérate de méthyle, en présence des méthylates de sodium et de lithium dissous dans le méthanol et additionné de quantités variables d'eau, en l'absence (k_0) ou en présence (k_s) de sel ajouté. Les sels sont le perchlorate de sodium ou de lithium, et le bromure de lithium. Nous nous sommes placés dans des conditions de second ordre. La réaction a été suivie par dosage de la basicité totale en fonction du temps. La constante de vitesse a été calculée selon la formule classique:

$$k = \frac{2.303}{(b-a)t} \log \frac{(b-x)a}{(a-x)b}$$

où b est la concentration initiale en base totale, a la concentration en ester, x la concentration en ester ayant réagi au temps t .

†Nous avons vérifié, en outre, que pour une série d'esters RCOOCH_3 ,⁸ la nature des associations avec les solvants et les perturbations de fréquences observées restent très voisines lorsque $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$.

Un traitement mathématique selon la méthode des moindres carrés fournit les constantes de vitesse (liées à la pente), les déviations standard et le coefficient de corrélation linéaire.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1. Comme Tommila⁵ l'avait montré pour l'acétate d'éthyle, la constante de vitesse d'hydrolyse alcaline augmente avec la concentration en eau. L'analyse du Tableau 1 montre en outre que l'addition de perchlorate de lithium à raison de quatre moles par litre a un effet accélérateur, celui-ci diminue lorsque la concentration en eau augmente. De plus, il est remarquable que l'addition de sels dans un milieu hydrométhanolique très pauvre en eau, conduit aux mêmes vitesses d'hydrolyse que l'addition de quantités importantes d'eau: la constante de vitesse correspondant à une concentration en eau 2M est voisine de celle observée avec une concentration en eau 0.5M et 4M en LiClO_4 . Par contre pour les milieux très riches en eau, l'addition de sel peut même provoquer une diminution de la constante de vitesse. Les effets de sels alcalins ainsi mis en évidence ne sont certainement pas dus uniquement à la force ionique,³ car les trois sels, LiBr , LiClO_4 et NaClO_4 , à des concentrations comparables et pour une même teneur en eau, n'ont pas la même efficacité catalytique.

Etude spectroscopique

Influence de l'eau. Afin de distinguer l'influence respective de l'eau et du méthanol, nous avons examiné les spectres du valérate de méthyle dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans des mélanges eau-méthanol, et dans des mélanges eau-acétonitrile. Nous avons aussi enregistré les spectres du propionate de méthyle dans ces mélanges, car cet ester a fait⁷ l'objet d'une analyse spectrale très complète; nous avons pu notamment nous assurer que contrairement à d'autres esters⁸ il ne présentait pas de résonances de Fermi dans cette région.† Enfin, il est soluble dans l'eau pure, alors que le valérate de méthyle ne l'est pas. Nous avons également examiné les spectres du propionate de méthyle dans des mélanges eau-tertiobutanol utilisés par Tommila *et al.*³

Mélanges eau-acétonitrile. La Figure 1 montre les spectres du valérate de méthyle en solution dans des mélanges eau-acétonitrile. Dans l'acétonitrile pur cet ester présente une seule absorption à 1736 cm^{-1} . L'addition d'eau fait apparaître à 1724.5 cm^{-1} une nouvelle bande dont l'intensité croît aux dépens de la première. Cette nouvelle absorption devient prépondérante pour une fraction molaire en eau de 0.75 (25 M l⁻¹).

La Fig. 2 présente des absorptions correspondantes pour le propionate de méthyle: à 1739 cm^{-1} dans

Tableau 1. Comparaison des constantes de vitesse de l'hydrolyse alcaline du valérate de méthyle dans des milieux eau-méthanol en présence et en absence de sels alcalins

CH ₃ OM	H ₂ O M ⁻¹	k ₀ M ⁻¹ s ⁻¹ × 10 ⁵	Sel M ⁻¹	k _s M ⁻¹ s ⁻¹ × 10 ⁵	k _s /k ₀	
CH ₃ OLi	0.5	2.8 ± 0.2	LiClO ₄	4	16.5 ± 1	5.9
	1	6 ± 0.3	LiClO ₄	4	42 ± 4	7
	2	14 ± 0.5	LiClO ₄	4	50 ± 5	3.5
	5	43 ± 4	LiClO ₄	4	110 ± 10	2.6
	10	135 ± 10	LiClO ₄	4	185 ± 15	1.4
	15	260 ± 20			280 ± 20	1.1
	33	2600 ± 200			700 ± 25	0.3
CH ₃ OLi	0.5	2.8 ± 0.2	LiBr	4	33.5 ± 0.3	12
	0.5	2.8 ± 0.2	LiClO ₄	2.8	10 ± 0.3	3.6
CH ₃ ONa	0.5	3.6 ± 0.3	NaClO ₄	2.8	7.35 ± 0.2	2

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3] = 0.052 \text{ M l}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{OM}] = 0.080 \text{ M l}^{-1}$; $t = 30^\circ\text{C}$.

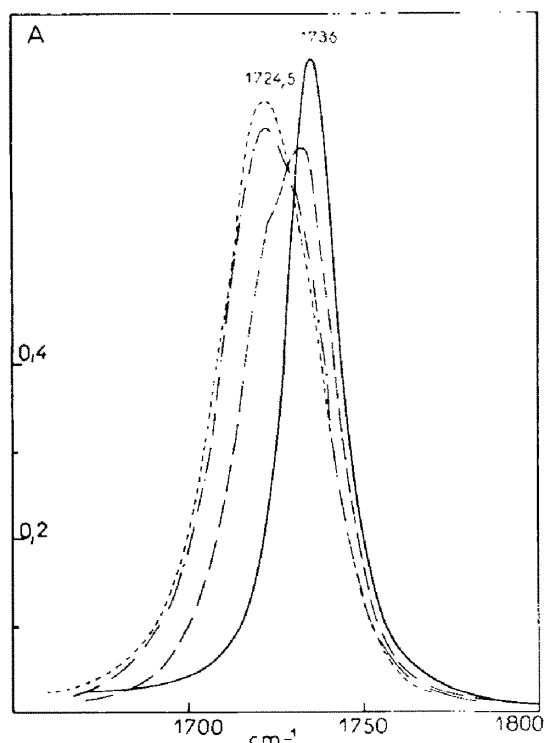


Fig. 1. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du valérate de méthyle en solution dans l'acétonitrile (—) et des mélanges d'acétonitrile et d'eau (D_2O). Concentration en ester: 0.05 Ml^{-1} ; concentration en eau: --- 10 Ml^{-1} , -.-.- 20 Ml^{-1} , 25 Ml^{-1} . Épaisseur de cuve 0.6 mm .

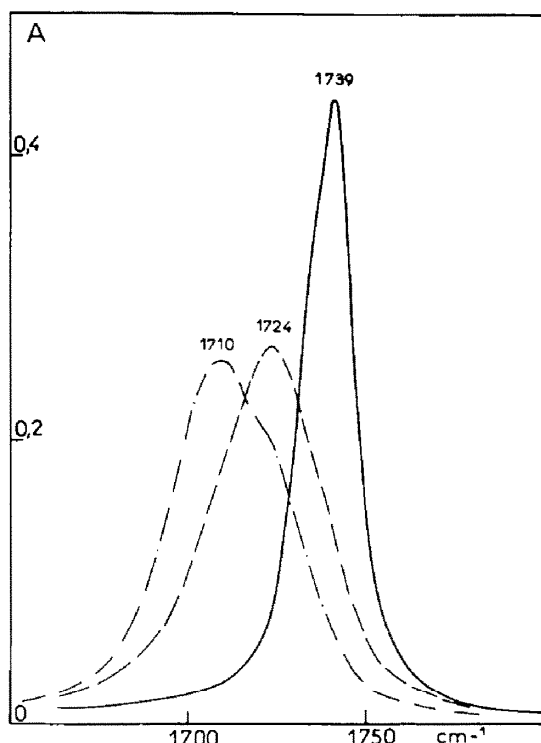
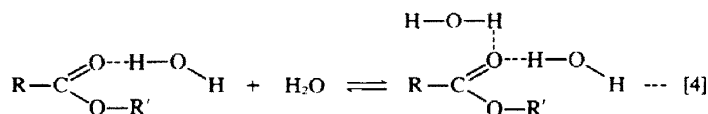
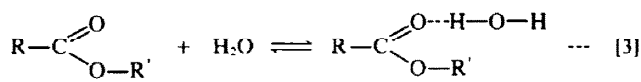


Fig. 2. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du propionate de méthyle en solution dans l'acétonitrile (—), dans un mélange acétonitrile-eau de concentration en eau 25 Ml^{-1} --- et dans l'eau pure (D_2O) -.-.-. Concentration en propionate de méthyle 0.2 Ml^{-1} .

l'acétonitrile pur, à 1724 cm^{-1} pour un mélange de fraction molaire en eau 0.75. Dans l'eau pure, on observe une nouvelle absorption à 1710 cm^{-1} tandis que celle à 1724 cm^{-1} n'est plus marquée que par une épaule. Le propionate de méthyle ne présentant pas de niveaux harmoniques ou de combinaisons pouvant donner lieu à des résonances de Fermi dans cette région,⁸ l'apparition successive des deux absorptions à 1724 et 1710 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration en eau, doit être reliée à la formation de deux types d'associations moléculaires eau-ester.

Mélanges eau-alcool. Dans le méthanol pur, le valérate de méthyle présente deux bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1722 et 1742 cm^{-1} (courbes en trait plein, Figs. 3 et 4) dont l'intensité relative dépend peu de la concentration en ester.

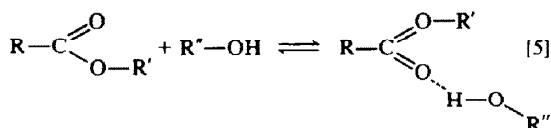
Le propionate de méthyle en solution dans le méthanol ou le tertibutanol (courbes en trait plein, Figs. 5 et 6) présente également deux bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ respectivement à 1726 et 1745 cm^{-1} et à 1731 et 1748 cm^{-1} . L'intensité relative des deux bandes dépend fortement de la nature de l'alcool. L'étude de mélanges ternaires ester-hexane-



La formation de complexes 1:1 et 1:2 suivant les équilibres (3) et (4) est un phénomène souvent présenté par les molécules carboxylées,⁹ les paires libres de l'oxygène formant successivement deux liaisons hydrogène avec une ou deux molécules de donneurs de protons. Les abaissments de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ quand on passe de la molécule libre, 1739 cm^{-1} , au complexe 1:1, 1724 cm^{-1} , ou du complexe 1:1 au complexe 1:2, 1710 cm^{-1} , sont comme d'habitude⁹ de même ordre de grandeur. Dans le mélange de fraction molaire en eau égale à 0.75, la base de la bande est notablement élargie vers les hautes fréquences et vers les basses fréquences, ce qui traduit la présence simultanée des trois espèces.

éthanol a permis à Whetsel et Kagarise¹⁰ de montrer que les deux absorptions devaient être attribuées à la présence d'ester libre en même temps que de complexes 1:1 esters-alcool suivant l'équilibre (5).

La position de l'équilibre (5) dépend de la structure de l'alcool considéré¹¹ par suite de la double aptitude des molécules d'alcool à s'associer à l'ester ou avec une autre



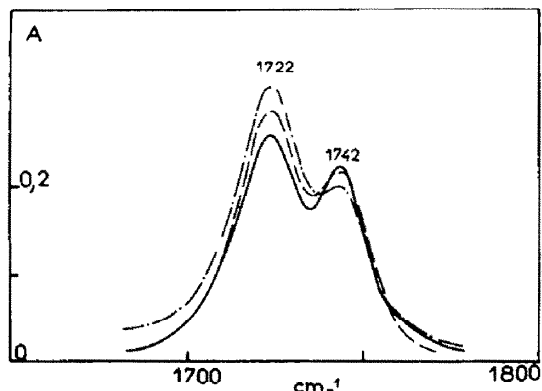


Fig. 3. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du valérate de méthyle en solution dans le méthanol (—) et dans des mélanges de méthanol et d'eau (D_2O). Concentration en valérate de méthyle: 0.05 Ml^{-1} . Concentration en eau: --- 1 Ml^{-1} ; - · - · - 3 Ml^{-1} .

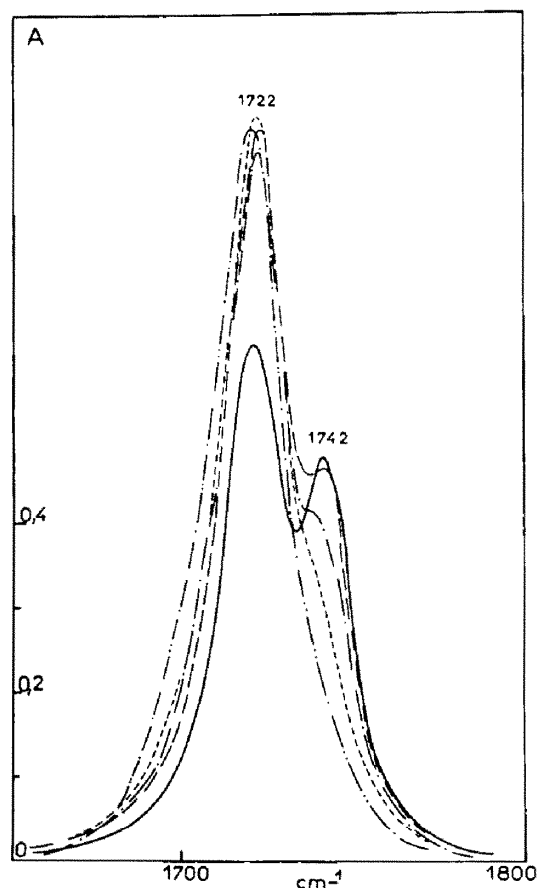


Fig. 4. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du valérate de méthyle en solution dans le méthanol (—) et dans des mélanges méthanol (CH_3OD) et eau (D_2O). Concentration en valérate de méthyle 0.05 Ml^{-1} . Concentration en eau: --- 2.5 Ml^{-1} , - - - 5 Ml^{-1} , - · - · - 10 Ml^{-1} et - · - · - 20 Ml^{-1} . Épaisseur de cuve 0.6 mm .

molécule d'alcool en formant des chaînes de différentes longueurs.^{11,12} C'est pourquoi la proportion de molécules d'ester libres est beaucoup plus faible dans le tertiobutanol que dans le méthanol, le premier étant peu autoassocié par suite d'encombrement stérique.

Les fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ des complexes 1:1 valérate-eau

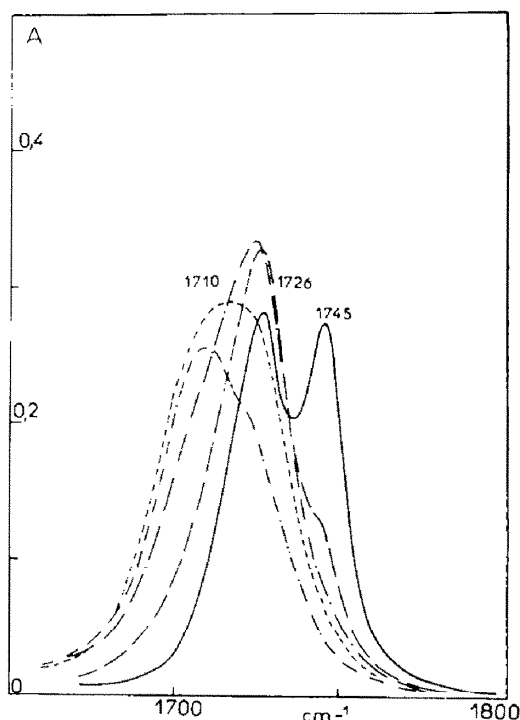


Fig. 5. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du propionate de méthyle en solution dans le méthanol (—) et dans des mélanges méthanol-eau (D_2O). Concentration en propionate de méthyle 0.2 Ml^{-1} . Concentration c et fraction molaire x en eau: --- $c = 12.5 \text{ Ml}^{-1}$ et $x = 0.43$, - · - · - $c = 25 \text{ Ml}^{-1}$ et $x = 0.69$, - - - $c = 37.5 \text{ Ml}^{-1}$ et $x = 0.87$, - · - · - eau pure $c = 55.5 \text{ Ml}^{-1}$ et $x = 1$.

et valérate-méthanol sont très voisines. L'addition d'eau à une solution de valérate de méthyle dans le méthanol (Figs. 3 et 4), au moins pour des concentrations en eau de 1 à 3 Ml^{-1} , augmente l'intensité de la bande à 1722 cm^{-1} tandis que celle de la bande à 1742 cm^{-1} diminue. Cet effet provient, soit de la formation de complexes 1:1 ester-méthanol suivant l'équilibre (5), l'eau ajoutée modifiant l'autoassociation du méthanol, soit de la formation de complexes 1:1 eau-ester suivant l'équilibre (3). Dans le cas du propionate de méthyle (Figs. 5 et 6), l'influence des premières additions d'eau est tout à fait comparable. De nouvelles additions d'eau provoquent un élargissement vers les hautes fréquences de la bande à 1726 cm^{-1} dans le cas du méthanol et l'apparition progressive d'une bande à 1710 cm^{-1} . Dans le cas des mélanges eau-tertiobutanol, le phénomène est encore plus net, et la bande centrale due aux complexes 1:1 passe progressivement de 1731 à 1726 cm^{-1} tout en diminuant d'intensité. Cette bande centrale due aux complexes 1:1 est moins élargie que dans les mélanges méthanol-eau où il y a probablement formation de complexes de type 1:1 entre molécule d'ester et le groupement OH terminal de polymères de méthanol ou méthanol-eau. Ainsi pour des additions importantes d'eau dans le méthanol ou le tertiobutanol on constate la formation de complexes 1:2, soit entre une molécule d'ester et deux molécules d'eau, soit entre une molécule d'ester et une molécule d'eau et une molécule d'alcool.

L'addition d'eau dans un alcool favorise donc la solvation de l'ester par liaison hydrogène. Nous discuterons ultérieurement son influence catalytique.

Influence des sels. Outre le perchlorate de lithium utilisé

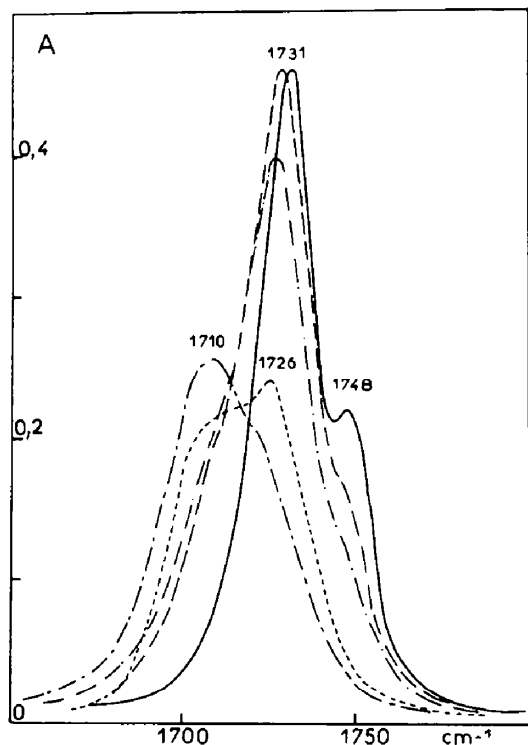


Fig. 6. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du propionate de méthyle en solution dans le tertiobutanol pur (—) et dans des mélanges de tertiobutanol et d'eau (D_2O). Concentration en propionate de méthyle 0.2 M l^{-1} . Concentration c et fraction molaire x en eau: --- $c = 12.5 \text{ M l}^{-1}$ et $x = 0.64$, -.-.- $c = 25 \text{ M l}^{-1}$ et $x = 0.84$, - - - $c = 37.9 \text{ M l}^{-1}$ et $x = 0.94$, eau pure $c = 55.5 \text{ M l}^{-1}$ et $x = 1$.

en cinétique, nous avons employé le perchlorate de Baryum. L'interprétation des spectres est en effet plus simple avec ce sel. D'autre part, au cours d'une étude précédente,⁸ nous avons montré que les interactions observées avec les cations Li^+ et Ba^{2+} sont de même nature; elles ne diffèrent que par l'ordre de grandeur des perturbations de fréquences mesurées. Nous discuterons successivement les spectres des mélanges: valérate de méthyle-méthanol en présence de LiClO_4 et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; puis à titre de comparaison ceux des mélanges: propionate de méthyle-acétonitrile en présence de perchlorate de baryum. Les spectres des Figs. 7 et 8 présentent la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du valérate de méthyle dissous dans le méthanol en l'absence et en présence de LiClO_4 et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Par addition de perchlorate de lithium, on constate la disparition progressive de la bande à 1742 cm^{-1} due aux molécules d'ester libres et corrélativement une augmentation d'intensité et un déplacement vers les basses fréquences de la bande à 1721 cm^{-1} ; pour une concentration en sel de 3.6 M , cette dernière reste seule présente à 1718 cm^{-1} . Le phénomène est plus net avec le perchlorate de baryum; on voit plus nettement, les bandes étant mieux séparées, que la disparition de la bande à 1742 cm^{-1} correspond à l'apparition d'une nouvelle bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers 1708 cm^{-1} , cette dernière apparaît sur le côté de la bande à 1721 cm^{-1} qui correspond aux molécules d'ester solvatées par le méthanol. A titre de comparaison sont présentés sur la Fig. 9, les spectres du propionate de

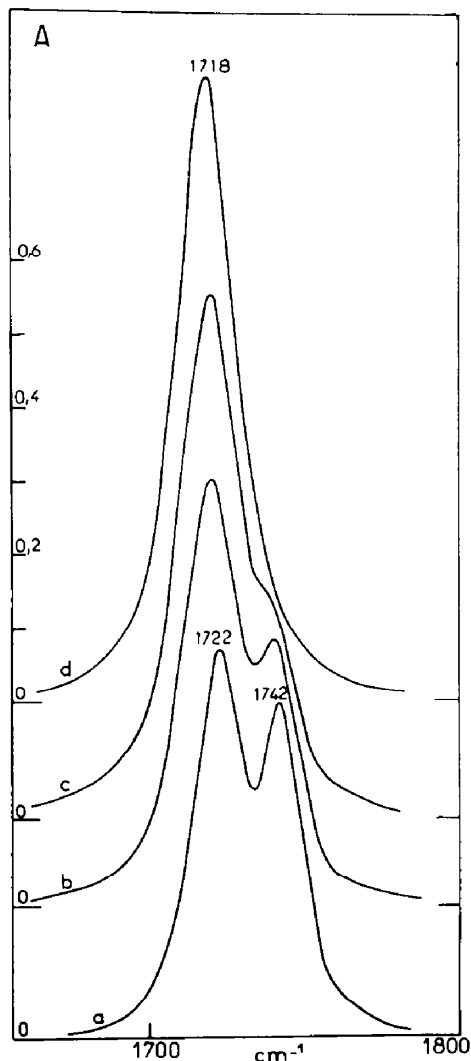
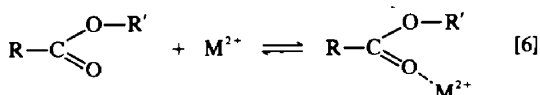


Fig. 7. Spectres infrarouge dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du valérate de méthyle en solution 0.38 M dans le méthanol en l'absence (a) et en présence du perchlorate de lithium à la concentration (b) 1 M , (c) 2 M et (d) 3.6 M .

méthyle dissous dans l'acétonitrile en l'absence ou en présence de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. A la bande à 1739 cm^{-1} correspondant aux molécules d'ester libres dans le solvant, se substitue une nouvelle bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1706 cm^{-1} ; il y a remplacement des molécules d'acétonitrile par des molécules d'ester plus basiques,[†] dans la première couche de solvation de l'ion Ba^{2+} .¹³ La complexation du propionate de méthyle par l'atome d'oxygène du groupe-
 >C=O avec un cation Ba^{2+} provoque donc un abaissement de fréquence de 33 cm^{-1} de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. C'est pourquoi, nous pensons que la bande à 1708 cm^{-1} observée pour le valérate de méthyle en solution dans le méthanol additionné de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ est attribuable à la formation d'un complexe entre molécules d'ester et cation Ba^{2+} dans le méthanol, car elle correspond à un abaissement de fréquence de 34 cm^{-1} .



[†]L'acétate de méthyle a un nombre donneur de Gutmann de 16.5 alors que celui de l'acétonitrile est de 14.1 .¹⁴

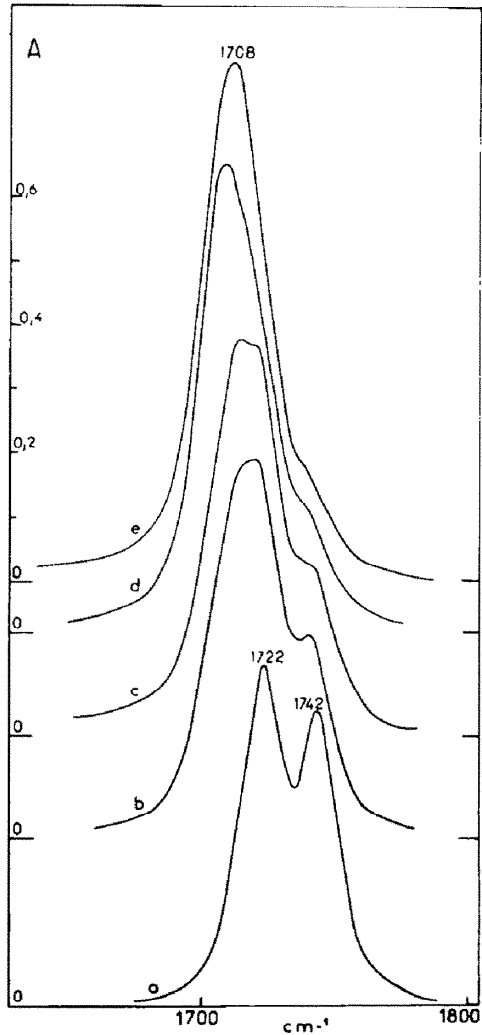


Fig. 8. Spectres infrarouge dans la région des vibrations $\nu(\text{C=O})$ du valérate de méthyle en solution 0.4 M dans le méthanol en l'absence (a) et en présence du perchlorate de baryum à la concentration (b) 0.8 M, (c) 1 M, (d) 1.5 M, (e) 2 M.

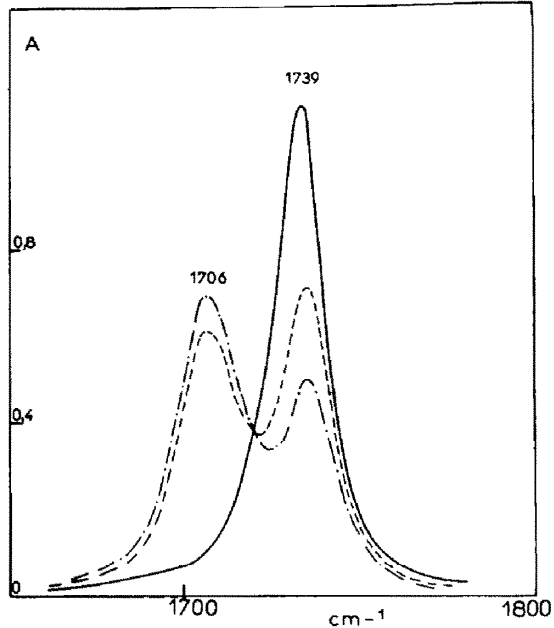


Fig. 9. Spectres d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C=O})$ du propionate de méthyle en solution dans l'acétonitrile pur (—) et dans des mélanges d'acétonitrile et de perchlorate de Baryum. Concentration en propionate de méthyle 0.2 M l⁻¹. Concentration en $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ --- 0.47 M l⁻¹, -.-.- 0.97 M l⁻¹. Epaisseur de cuve 0.111 mm.

L'accélération de la réaction d'hydrolyse serait due à la formation de ces entités; il s'agit d'un phénomène analogue à l'effet catalytique des sels de métaux polyvalents sur la saponification en milieu aqueux.^{15,16}

Nature de la catalyse par l'eau, l'alcool et les sels. Pour expliquer l'effet catalytique de l'eau et des sels sur l'hydrolyse alcaline des esters, la spectroscopie conduit donc à considérer la formation d'un complexe soit par une ou deux liaisons hydrogène avec le solvant, soit par liaison donneur-accepteur entre un cation et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de l'ester. Afin de comparer entre eux ces différents complexes, nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les perturbations de

Tableau 2. Perturbations des fréquences fondamentales du groupement ester de l'acétate de méthyle lors de la complexation avec des accepteurs d'électrons ou des donneurs de protons

	$\Delta\nu(\text{C=O})$ cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{C-O})$ cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{C-C})$ cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{O-CH}_3)$ cm^{-1}
$\text{BCl}_3(20)$	-181	+120	+55	-4
$\text{BF}_3(20)$	-125	+110	+55	0
$\text{SnCl}_4(22)$	-123	+68	+33	-4
$^*\text{(CF}_3)_2\text{CHOH}$	-41		+20	
$^*\text{CH}_3\text{OH}$	-18		+10.5	
$^*\text{(CH}_3)_3\text{COH}$	-17		+7.5	
$^*\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	-35	+31	+18	+1
$^*\text{LiClO}_4$	-25			
$^*\text{OH}_2$ complexes 1:1	-20			
$^*\text{OH}_2$ complexes 1:2	-35			

*Valeurs mesurées par les auteurs et discutées dans la Réf. 8.

$\Delta\nu = \nu_L - \nu_{\text{AAL}}$; ν_{AAL} : fréquences de l'ester complexé mesurées en mélange binaire ou ternaire, ν_L : fréquence de l'ester dans le liquide pur dans le cas de mélanges binaires ou dans le solvant dans le cas de mélanges ternaires. Pour la vibration $\nu(\text{C=O})$ les fréquences associées ont été corrigées de l'influence des résonances et de celle des couplages dipolaires dans le liquide pur.

fréquences de quelques vibrations fondamentales du groupement ester de l'acétate de méthyle pour lequel nous avons pu trouver dans la littérature des données concernant les complexes avec des acides de Lewis. Dans tous ces complexes envisagés, les perturbations de fréquences sont analogues à celles provoquées par un acide de Lewis tel que le trifluorure de bore; elles peuvent s'interpréter par un déplacement des électrons, en particulier des paires libres des oxygènes vers l'accepteur d'électrons ou le donneur de protons. Cette délocalisation conduit à un affaiblissement de la liaison >C=O et à un

renforcement des constantes de force des liaisons C-C et C-O en α du carbonyle, la densité de charge du carbone central devient ainsi plus faible. Cette conclusion est confirmée par des calculs de mécanique quantique effectués sur la molécule d'acétate de méthyle en interaction avec des cations alcalins.^{17,21} La formation de ces complexes, qui mettent en jeu les paires libres de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de la molécule d'ester, favorise donc l'attaque du carbone central par l'anion OH^- lors de l'étape lente de la réaction d'hydrolyse. Les déplacements de fréquence $\nu(\text{C=O})$ ou $\nu(\text{C-O})$ permettent de comparer ces différents catalyseurs. Les sels produisent un effet plus important que les alcools aliphatiques ou l'eau lors de la formation de complexe 1:1; on peut par contre attendre un effet catalytique plus grand avec les alcools fluorés plus acides et moins autoassociés. L'eau par formation de complexes 1:2 produit par contre un effet catalytique presque aussi important que celui dû au complexe avec un cation Ba^{2+} mais très nettement supérieur à celui des complexes ester- Li^+ . Les effets observés sont dans tous ces cas inférieurs à ceux produits par les acides de Lewis tels que BX_3 ou SnCl_4 .

Influence de la concentration en eau et de la nature de l'anion. Pour rendre compte de l'augmentation de la

constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse, il faut tenir compte de la proportion et de la stabilité relative des complexes formés (équilibres (2)-(6)). Il nous semble alors possible de rendre compte des différents effets cinétiques observés en considérant l'état de solvation de l'ester qui favorise l'attaque du nucléophile par l'anion OH^- .

Pour le valérate de méthyle (Tableau I) comme pour l'acétate d'éthyle (Fig. 10), l'augmentation de k_0 avec la concentration en eau dans le méthanol d'abord faible croît brusquement à partir d'une certaine concentration en eau, il ressort de la Fig. 10 qu'elle est voisine de 30 Ml^{-1} . Bien que les mesures cinétiques n'aient pu être effectuées sur une aussi large gamme de concentrations dans les milieux eau-tertiobutanol, l'augmentation de k_0 avec la concentration en eau semble également s'accélérer à partir de la même concentration en eau. On peut voir sur les spectres des Figs. 4-6 que c'est à partir de cette même concentration qu'apparaissent des proportions importantes de complexes 1:2 ester-eau, or l'influence de ces derniers sur la constante de vitesse doit être beaucoup plus importante que celle des complexes 1:1 ester-eau et ester-méthanol. L'augmentation lente de k_0 pour les faibles concentrations en eau s'explique par le déplacement progressif des équilibres (2), (3) et (5).

Pour les faibles concentrations en eau, par suite des équilibres (3) et (5) il existe une proportion notable de molécules d'ester libres, l'addition de LiClO_4 provoque alors le remplacement de ces molécules par des complexes ester- Li^+ . Ceci explique la forte augmentation de la constante de vitesse observée ($k_0/k_0 = 5.9$) (Tableau I). Ce comportement est illustré sur la Fig. 11 où pour les mêmes raisons que précédemment nous avons utilisé $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. On constate que l'addition de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ à la solution d'ester dans le méthanol fait diminuer la concentration en ester libre au profit de la formation de complexes ester- Ba^{2+} dont l'absorption vers 1710 cm^{-1} produit un élargissement et un déplacement vers les basses fréquences du maximum de la bande à 1723 cm^{-1} de l'ester complexé au méthanol. L'addition d'eau à la concentration de 3 Ml^{-1} à cette solution continue à faire décroître la

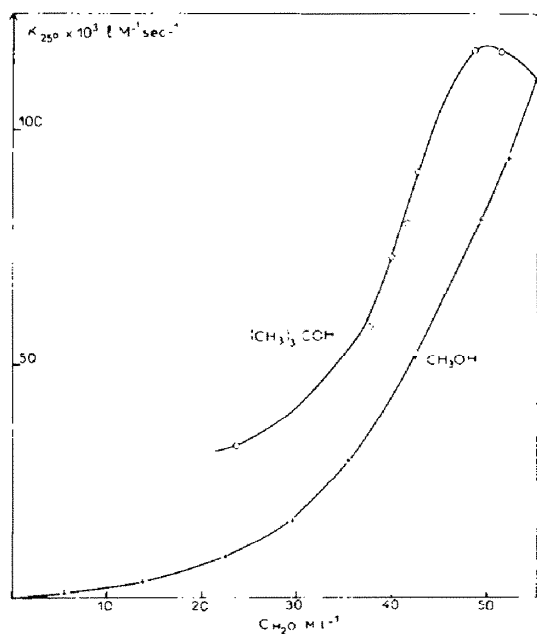


Fig. 10. Constante de vitesse à 25°C mesurée par Tommila *et al.* (5) pour l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle en solution dans des mélanges eau-méthanol et eau-tertiobutanol en fonction de la concentration en eau dans le mélange.

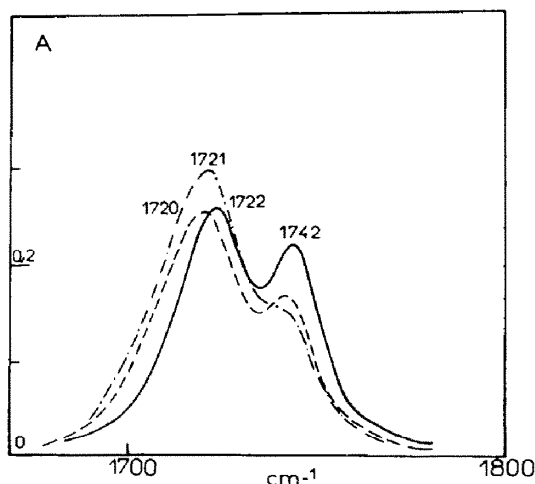


Fig. 11. Spectre infrarouge dans la région des vibrations $\nu(\text{C=O})$ du valérate de méthyle en solution 0.2 M dans le méthanol en l'absence (—) ou présence de perchlorate de baryum (---) à la concentration 0.5 M et en présence de perchlorate de Baryum (---) à la concentration 0.5 M après addition d'eau à la concentration 3 M .

proportion d'ester libre, par suite de la formation de complexes ester-eau.

Lorsque la concentration en eau croît, les équilibres (3) et (5) sont déplacés vers la droite. La plupart des molécules d'ester sont solvatées et l'addition de LiClO_4 conduit au remplacement de ces complexes 1:1 ester-solvant par des complexes ester- Li^+ dont la réactivité est voisine (Tableau 2). On attend donc que le rapport $k_s/k_0 > 1$ pour les faibles concentrations en eau diminue lorsque celle-ci augmente pour devenir voisin de 1 pour une concentration en eau de 15 Ml^{-1} (Tableau 1).

Pour une concentration en eau supérieure à 30 Ml^{-1} , nous avons vu qu'il y a formation de complexes 1:2 ester-solvant. L'addition de LiClO_4 détruit alors une partie de ces complexes 1:2 par suite de la formation de complexes ester- Li^+ et de la mobilisation de molécules d'eau pour solvater les cations Li^+ . La réactivité des complexes 1:2 ester solvant étant beaucoup plus importante que celle des complexes ester- Li^+ on attend alors $k_s/k_0 < 1$ comme cela est observé Tableau 1.

Il est probable qu'avec le cation Ba^{2+} cet effet de sel $k_s/k_0 < 1$ ne serait pas observé par suite de la réactivité comparable des complexes 1:2 ester-solvant et des complexes ester- Ba^{2+} .

Pour les faibles concentrations en eau (0.5 M) l'augmentation de k_0 quand on remplace le méthylate de lithium par le méthylate de sodium semble indiquer qu'il faut tenir compte de la dissociation du méthylate.¹⁸ De plus, la plus faible augmentation de k_s/k_0 quand on ajoute des quantités égales respectivement de NaClO_4 et LiClO_4 est en accord avec la plus faible réactivité attendue pour les complexes ester- Na^+ que pour les complexes ester- Li^+ .

Enfin la présence d'un anion fortement solvato par liaison hydrogène, tel que Br^- , accroît la constante de vitesse de la réaction. L'interprétation même qualitative de son influence est plus difficile par suite du grand nombre d'espèces qui peuvent se former dans ces conditions comme cela a été montré pour les mélanges eau-sel et eau-amide-sel.¹⁹

PARTIE EXPERIMENTALE

Le valérate de méthyle et le propionate de méthyle utilisés sont des produits commerciaux qui ont été purifiés par distillation. Le méthanol a été distillé sur magnésium. Le tertiobutanol est un produit Prolabo et a été utilisé sans autre purification. L'acétonitrile est un produit pour spectroscopie et a été séché sur tamis moléculaire 4 Å. Les sels employés (perchlorates de lithium, sodium et baryum, bromure de lithium) ont été séchés dans un dessiccateur chauffant à 180° sous vide.

Le blocage de la réaction d'hydrolyse en cours de cinétique a été effectué par addition de 5 cm^3 d'acide nitrique 0.1 N au mélange réactionnel et la méthylate consommé au cours de la réaction a été dosé en retour par potentiométrie avec une solution

de soude 0.5 N ; les électrodes utilisées sont de marques Tacussel TeB et C 4.

Tous les calculs ont été effectués sur une calculatrice programmable Hewlett-Packard 9100 B. Les valeurs de k données dans le Tableau 1 sont, en général, la moyenne de trois mesures. Leur précision y est également indiquée et les coefficients de corrélation obtenus sont tous compris entre 0.990 et 0.999.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Beckman IR 12 avec une fente spectrale de 2 cm^{-1} . Les cellules utilisées sont équipées de faces en CaF_2 . Leur épaisseur est de 0.05 mm quand celle-ci n'est pas précisée dans la légende des figures. La précision des points de fréquences au maximum des bandes est de 1 à 2 cm^{-1} suivant leur largeur.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Ginsburg, G. le Ny, G. Nee et B. Tchoubar, *C. R. Acad. Sci. Paris* **270**, 1415 (1970).
- ^{2a}B. J. Yager et G. D. Porter, *Texas Sci.* **21**, 2223 (1969); ^bJ. Barthel, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **199** (1969); ^cD. Geheb, N. F. Kasanskaja et I. W. Beresin, *Suomen Kem.* **B44**, 291 (1971).
- ³J. I. Hoppe et J. E. Prue, *J. Chem. Soc.* 1775 (1957).
- ^{4a}C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Chap. XIV. Bell and Sons, London (1953); ^bA. J. Kirby, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 10, p. 150. Elsevier, New York (1972).
- ⁵E. Tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyra, K. Antell et S. Heimo, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, AII No. 47 et références citées (1952).
- ⁶E. Tommila et M. L. Murto, *Acta. Chem. Scand.* **17**, 1947 (1963).
- ⁷R. M. Moravie et J. Corset, *J. Mol. Struct.* **24**, 91 (1975).
- ⁸R. M. Moravie et J. Corset, article en préparation; R. M. Moravie, Thèse de Doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, No. AO 9437 C.N.R.S. (1975).
- ⁹J. Lascombe, Ch. Garrigou-Lagrange et Ph. Combélas, *Ann. Chim.* **5**, 315 (1970).
- ¹⁰K. B. Whetsel et R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta* **18**, 341 (1962).
- ¹¹J. P. Perchard et C. Perchard, IV Int. Conf. on Raman Spectrosc. Brunswick 1974; *Chem. Phys. Letters* **273**, 445 (1974).
- ¹²W. K. Thompson et D. G. Hall, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 1553 (1967).
- ¹³A. Regis et J. Corset, *Can. J. Chem.* **51**, 3577 (1973).
- ¹⁴V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, p. 19. Springer-Verlag, Berlin (1968).
- ¹⁵Références dans Jones, "Ligand reactivity and catalysis", Academic Press, p. 34; T. C. Bruice et S. J. Benkovic, *Bioorganic mechanisms* Benjamin pp. 112-114.
- ¹⁶G. L. Johnson et R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1106 (1971).
- ¹⁷M. Perricaudet, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Paris VI (1973).
- ¹⁸K. Bowden, *Chem. Revs.* **66**, 119 (1966).
- ¹⁹M. H. Baron et C. de Loze, *J. Chim. Phys.* **9**, 1293 (1971); M. H. Baron, C. de Loze et G. Sagon, *J. Chim. Phys.* **10**, 1509 (1973).
- ²⁰M. Taillandier, J. Liquier et E. Taillandier, *J. Mol. Struct.* **2**, 437 (1968).
- ²¹P. V. Kostetsky, V. I. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov et G. Shchembllov, *FEBS Letters* **30**, 205 (1973).
- ²²A. D. Dembitskii et T. N. Sumarokova, *Optics and Spectr.* **12**, pp. 202, 267 (1962).