

EFFETS DE SEL SUR LES MECANISMES COMPETITIFS DE COUPURE ALKYLE-OXYGENE ET ACYLE-OXYGENE LORS DE L'HYDROLYSE DES ESTERS PHENYLALLYLIQUES EN MILIEU NEUTRE. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EAU

G. MEYER et P. VIOUT*

G.R. 12; C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

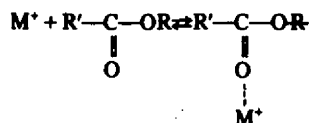
(Received in France 28 June 1977; Received in the UK for publication 11 July 1977)

Résumé—Nous avons comparé les effets des sels sur l'hydrolyse en milieu neutre d'esters α -phénylallyliques dans des mélanges eau-éthanol. Nos résultats sont en accord avec un affaiblissement de la liaison O-alkyle provoqué par la complexation de l'oxygène du carbonyle avec le cation du sel. Cette association est en compétition avec celle entre l'ester et le solvant. La constante de vitesse d'hydrolyse des deux modes de coupure dépend de la concentration en eau et de la nature du cation. Avec les cations fortement associés à l'ester, Ba^{2+} , Li^+ , l'effet de sel est toujours positif alors qu'avec Na^+ , il est tantôt positif, tantôt négatif et dépend de la nature de l'anion dans le cas de la coupure alkyle-oxygène.

Abstract—Salt effects on neutral hydrolysis of α -phenylallyl esters were determined in ethanol-water mixtures. Our results suggest weakening of alkyl-oxygen bond induced by complexation of carbonyl oxygen with the cation and with competition between ester-cation and ester-solvent association. The rate coefficient for hydrolysis of O-alkyl and O-acyl fission depends on water concentration and on cation. When ester-cation association is strong (Ba^{2+} and Li^+) salt effect is positive; when it is weak, (Na^+), salt effect is sometimes positive, sometimes negative and changes with the nature of the anion for alkyl-oxygen fission.

Lors de l'hydrolyse alcaline du pentanoate de méthyle dans le méthanol, en présence de faibles quantités d'eau ($0.5 M < [H_2O] < 10 M$), un effet catalytique de $LiClO_4$ et $NaClO_4$ a été mis en évidence.^{1a} Il a été montré, en outre, que cet effet catalytique s'affaiblit avec l'augmentation de la concentration en eau et devient négatif pour de fortes concentrations de celle-ci. Cet effet catalytique a été interprété par une accélération du premier stade de la réaction, attaque de l'ester par les ions HO^- , qui est le stade lent (mécanisme $B_{AC}2$). Cette accélération a été attribuée à l'association des esters par

les cations et, partant, à l'augmentation de la polarité de la liaison $C=O$.



L'existence de ces associations qui a été mise en évidence par spectrographie infra-rouge^{1a, 1b} laissait

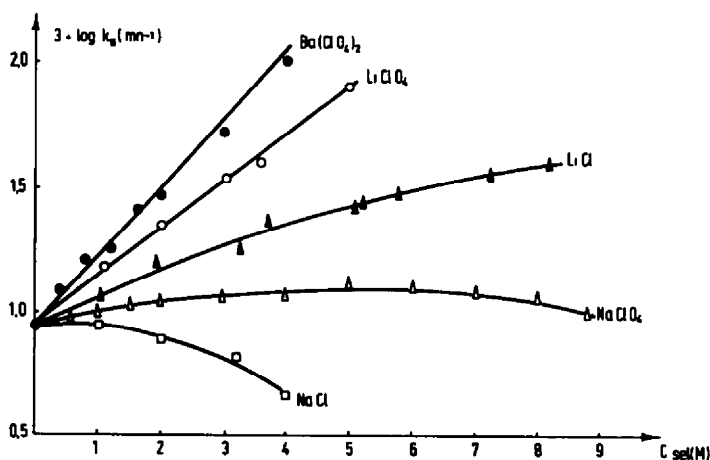
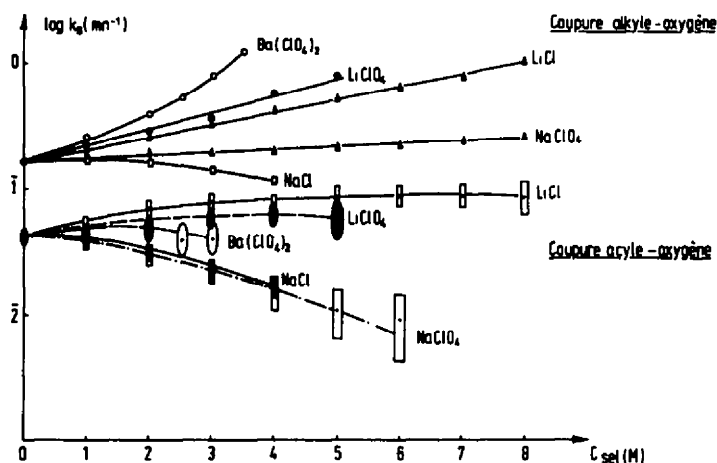


Fig.1. Hydrolyse par coupure alkyle-oxygène du benzoate d' α -phénylallyle $t = 50^\circ$ ($[H_2O] = 47 M$)

Fig 2. Hydrolyse du chloracétate d' α -phénylallyle $t = 50^\circ$ $[H_2O] = 47$ M

prévoir un effet de sel positif sur l'hydrolyse de l'ester par le mécanisme comportant, au cours du stade lent, la rupture de la liaison O-alkyl (mécanisme B_{A1}). En effet, le déplacement électronique vers l'oxygène du carbonyle doit affaiblir la liaison O-R. Nous nous sommes proposé de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse.

Pour ce faire, nous avons examiné l'influence de $Ba(ClO_4)_2$, $NaClO_4$, $LiClO_4$, $NaCl$, $LiCl$, dans un mélange eau-éthanol à 96° 80/20 en volumes, $[H_2O] = 47$ M sur l'hydrolyse du benzoate d' α -phénylallyl; celle-ci, comme nous l'avons montré antérieurement, s'effectue en milieu neutre par le seul mécanisme de coupure alkyle-oxygène monomoléculaire.²

La réaction est suivie par spectrophotométrie UV, à la longueur d'onde correspondant à l'apparition de produits conjugués (alcool et éther cinnamiques), 251 nm, en présence de tampon borate, à 50°, (pH 7.80). La concentration en ester est de 5×10^{-5} M, et nous avons fait varier la concentration en sel dans les limites de la solubilité.

La Fig. 1 montre un effet de sel positif pour $Ba(ClO_4)_2$, $LiClO_4$ et $LiCl$, un effet très faible pour $NaClO_4$ et un effet de sel négatif pour $NaCl$. L'effet de sel, qu'il soit positif ou négatif, est toujours exalté par l'augmentation de la concentration en sel.

Ce résultat nous a incités à examiner les effets de ces mêmes sels sur l'hydrolyse du chloracétate d' α -phénylallyl. Cet ester, comme nous l'avons montré antérieurement,² subit, à des pH compris entre 4 et 6, une hydrolyse par action des molécules d'eau, suivant les deux mécanismes compétitifs 1 et 2:

L'étude de cette réaction permet donc d'évaluer comparativement l'importance de l'effet de sel sur les deux mécanismes compétitifs d'hydrolyse.

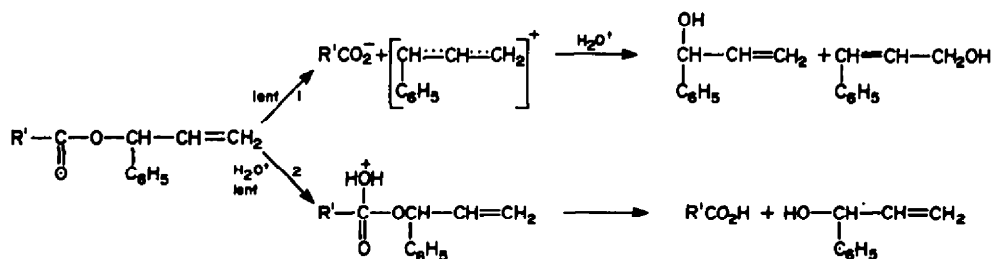
Comme nous l'avons déjà signalé, la concentration en eau a une influence considérable sur les effets de sels;¹ les réactions ont donc été effectuées dans des mélanges eau-éthanol 50/50 et 80/20 en volumes ($[H_2O] = 27$ M et 47 M).

Les résultats sont portés dans le Tableau 1 et la Fig. 2. Ils montrent qu'il existe des effets de sel tantôt positifs, tantôt négatifs sur les deux modes de coupure, et qu'ils dépendent de la concentration en eau.

Les effets de sels sur l'hydrolyse du benzoate et du chloracétate d' α -phénylallyl, ne peuvent être ramenés à l'effet de force ionique puisqu'ils varient avec la nature du cation et de l'anion.

Pour une concentration en eau de 47 M, on constate (Tableau 1) pour le chloracétate comme pour le benzoate d' α -phénylallyl, un effet de sel positif sur la coupure alkyle-oxygène avec $Ba(ClO_4)_2$, $LiClO_4$, $NaClO_4$, $LiCl$, alors qu'il est négatif avec $NaCl$. Cependant l'effet catalytique des sels est légèrement moins important avec le chloracétate qu'avec le benzoate, l'allure générale des courbes $k_{obs} = f([sel])$ restant la même. En ce qui concerne la coupure acyle-oxygène, observable dans le seul cas du chloracétate, l'effet de sel est encore légèrement positif avec $Ba(ClO_4)_2$, $LiClO_4$, $LiCl$, et négatif pour $NaClO_4$ et $NaCl$.

Il est intéressant de noter que dans des milieux aussi riches en eau (47 M), on observe encore un effet de sel positif non négligeable, particulièrement notable dans le



[†] L'éthanol, présent dans le mélange réactionnel, réagit aussi pour donner les éthers correspondants.²

Tableau 1. Effet des sels sur l'hydrolyse du benzoate et du chloracétate d' α -phénylallyle. [sel] = 2 M; k_o = constante de vitesse observée en l'absence de sel; k_s = constante de vitesse observée en présence de sel

[H ₂ O] = 47 M $k_s/k_o = (8.0 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$			
Sel	Benzoate coupure alkyle-oxygène	Chloracétate coupure alkyle-oxygène	Chloracétate coupure acyle-oxygène
Ba(ClO ₄) ₂	3.30	2.01	1.16
LiClO ₄	2.45	1.70	1.09
NaClO ₄	1.24	1.16	0.67
LiCl	1.78	1.53	1.63
NaCl	0.87	0.95	0.72

[H ₂ O] = 27 M $k_s/k_o = 0.21 \pm 0.01 \text{ mn}^{-1}$		
Sel	Chloracétate coupure alkyle-oxygène	Chloracétate coupure acyle-oxygène
Ba(ClO ₄) ₂	9.83	$\approx 8^a$
LiClO ₄	4.02	≈ 4.5
NaClO ₄	2.13	≈ 1
LiCl	1.39	≈ 3.7
NaCl	0.66	≈ 0.5

^a L'erreur sur les constantes de vitesse est généralement de 3 à 5%. Mais, dans le cas du chloracétate d' α -phénylallyle la faible proportion de coupure acyle-oxygène (environ 5%) dans le milieu à 27 M en eau, ne permet pas d'avoir des valeurs très précises des constantes de vitesse relatives à cette coupure.

cas de la coupure alkyle-oxygène. Or dans le cas de l'hydrolyse du pentanoate de méthyle par l'attaque des ions HO⁻,^{1a} l'effet de sel est négatif pour ces concentrations en eau.

Il faut souligner également qu'avec une concentration 3.5 M en perchlorate de baryum et dans le milieu 47 M en eau, l'hydrolyse du chloracétate a lieu *uniquement* par le mécanisme B_{AC}1 alors que, en l'absence de sel, la proportion de coupure acyle-oxygène, mécanisme 1, est de 20%.

Pour le mélange à 27 M en eau, l'ordre de grandeur de l'effet de sel, qu'il soit positif ou négatif, est plus important qu'à une concentration de 47 M en eau et il est sensiblement le même pour les deux types de coupure.

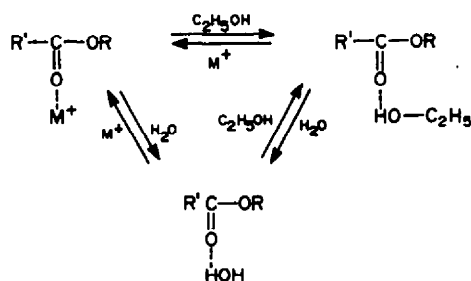
DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Concentration 27 M en eau

Dans le mélange eau-éthanol à 50% en volumes, l'existence simultanée des complexes ester-eau 1-1, ester-éthanol 1-1 et ester-cation 1-1 a été montrée par

[†] Nos résultats pourraient également être interprétés en termes d'interactions d'orbitales frontières. En effet, lors de la méthanolyse de l'acétate de phényle et de l'hydrolyse du valérate de méthyle, les effets de sel ont pu être expliqués grâce à la théorie des perturbations: les cations Li⁺ et Na⁺ provoquent un abaissement du niveau d'énergie de l'orbitale $\pi_{C=O}^*$ de l'ester, ce qui entraîne une exaltation de la réactivité.³

spectrographie IR pour les esters méthyliques^{1a,b}



Nous avons estimé que la réactivité relative des complexes ester-cation et ester-solvant déduite des résultats de spectrographie IR sur l'acétate de méthyle et l'isobutyrate de méthyle s'applique également aux esters d' α -phénylallyle et que la réactivité du complexe ester-éthanol était comparable à celle du complexe ester-méthanol.

Les perturbations de fréquence $\nu_{C=O}$ liées à la polarisation de la liaison C=O et, par conséquent, à la réactivité, décroissent dans l'ordre ester-Ba²⁺ > ester-Li⁺ > ester-eau 1-1 > ester-Na⁺ > ester-éthanol. En fonction de ces données et de la compétition des différentes formes en équilibre susceptibles de réagir, on pourrait s'attendre à une accélération plus importante pour les sels de baryum que pour les sels de lithium et à un effet nul ou faiblement négatif des sels de sodium.[†]

En ce qui concerne la coupure alkyle-oxygène, l'accélération attendue avec les cations Ba²⁺ et Li⁺ est effectivement observée. En présence de chlorure de sodium la réaction est ralentie, comme prévu, alors qu'elle est accélérée en présence de NaClO₄. Pour la coupure acyle-oxygène les effets de cation à l'exception de NaClO₄ sont comparables à ceux qui ont été constatés pour la coupure alkyle-oxygène et s'interprètent de manière identique. L'effet du cation va donc bien dans le sens prévu.

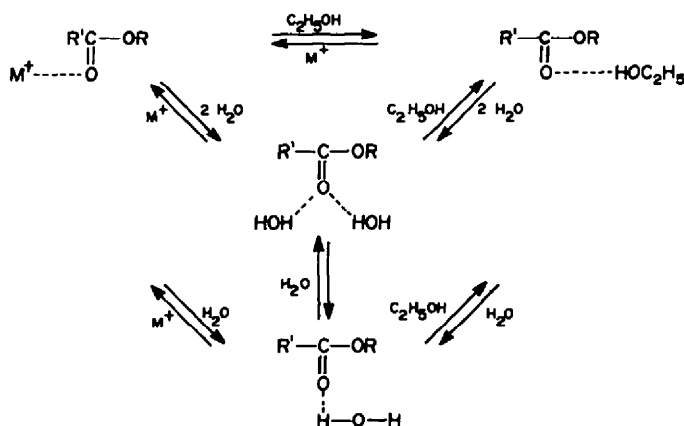
De plus, pour un même cation, l'effet d'anion est important, dans le cas de la coupure alkyle-oxygène. En ce qui concerne cette coupure, où le stade lent est l'ionisation, mécanisme 1, il faut considérer un autre phénomène mis en évidence par Bunton: la stabilisation de l'état de transition à caractère carbocationique par l'anion du sel, d'autant plus importante que la charge de ce dernier est plus délocalisée.³ Par conséquent, ClO₄⁻ devrait stabiliser davantage l'état de transition que Cl⁻, ce qui pourrait expliquer l'effet catalytique plus important observé en présence de perchlorate.

Concentration 47 M en eau

Dans les milieux où la concentration en eau dépasse 30 M, la présence de complexe ester-eau 1-2 à côté de celle des complexes ester-eau 1-1 et ester-cation 1-1 a été mise en évidence.¹ Tous ces complexes sont en équilibre, ce qui peut être représenté par le schéma suivant:

Les perturbations de fréquence $\nu_{C=O}$ décroissent dans l'ordre: ester-Ba²⁺ > ester-eau 1-2 > ester-Li⁺ > ester-eau 1-1 > ester-Na⁺ > ester-éthanol.

Dans ces milieux plus riches en eau, la présence des complexes ester-eau 1-2 de réactivité comparable à celle du complexe ester-Ba²⁺, et la proportion plus importante de complexe ester-eau 1-1 à l'équilibre, doit entraîner un effet de sel moins important.



Le fait que les effets catalytiques de sel soient plus marqués pour le benzoate que pour le chloracétate pourrait s'expliquer par l'effet de conjugaison du noyau phényle avec le carbonyle augmentant la densité de charge sur l'oxygène et, partant, son aptitude à se complexer avec le cation.⁴

CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats montre le bien-fondé de l'hypothèse avancée selon laquelle la complexation de l'oxygène du carbonyle par un cation provoquerait un affaiblissement de la liaison O-alkyle de l'ester. Cette complexation est en compétition avec l'association de l'ester par liaisons hydrogène avec le solvant. De ce fait, l'effet de sel sur la vitesse de l'hydrolyse par le mécanisme de coupure alkyle-oxygène monomoléculaire, comme par le mécanisme de coupure acyle-oxygène bimoléculaire, dépend d'une part, de la concentration en eau du milieu réactionnel et, d'autre part, de la nature du cation. Pour les cations fortement associés au groupe carbonyle (Ba^{2+} et Li^+) on observe toujours une accélération de la réaction dont l'importance dépend de la concentration en eau.

Quant au cation Na^+ qui est faiblement associé au carbonyle, son effet sur la vitesse d'hydrolyse de la réaction par les deux mécanismes, toujours beaucoup plus faible que pour les cations précités, peut être négatif ou positif, suivant la nature de l'anion.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'influence de la concentration en sels sur les deux modes de coupure peut être suivie dans un domaine assez étendu, avec une précision suffisante, dans le mélange eau-éthanol 80-20. Dans le mélange à 50% d'eau la proportion de coupure acyle-oxygène est très faible et la précision sur les constantes de vitesse correspondantes n'est pas bonne. Pratiquement toutes les expériences cinétiques avec le chloracétate ont été triplées pour avoir une meilleure précision sur les constantes des deux mécanismes compétitifs.

La présence d'une proportion non négligeable d'éthanol (20%) est nécessaire pour obtenir une bonne solubilisation de l'ester.

Solutions tampon

Dans le mélange eau-éthanol à 96° 80-20 en volumes, nous avons utilisé pour le benzoate un tampon au borate de concentration 1.25×10^{-2} M (pH 8 à 25°) et pour le chloracétate un tampon NaH_2PO_4 , H_2O_2 - Na_2HPO_4 90-10 à une concentration de 1.25×10^{-2} M (pH 6 à 25°).

Pour le chloracétate nous avons dû effectuer les mesures à un

pH plus bas car la catalyse basique par les ions HO^- est encore sensible au pH du tampon borate, ce qui n'est pas le cas avec le benzoate.

Comme ces tampons ne résistent pas aux fortes concentrations en $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ par suite de l'acidité de la solution due au sel, nous avons opéré dans ce cas sans tampon. Nous avons constaté que le pH de la solution ne descend pratiquement pas au dessous de 4 en fin de réaction. Nous avons vérifié que, dans ce domaine de pH, le mécanisme ne change pas et qu'en particulier, il n'est pas perturbé par une catalyse acide. Pour cela, nous avons effectué l'hydrolyse dans un tampon acide formique-formiate 50-50 (pH 3.54 à 25° dans l'eau) et nous avons effectivement constaté que les constantes $k_{\text{alk-O}}$ et $k_{\text{acyl-O}}$ sont identiques à celles effectuées avec ou sans tampon phosphate.

Calcul des constantes de vitesse relatives aux deux mécanismes de coupure alkyle-oxygène et acyle-oxygène

La constante de vitesse observée avec le chloracétate d' α -phénylallyle est de 0.208 min^{-1} en présence de NaCl 1 M (Tableau 2). La proportion de dérivés cinnamiques déterminée d'après la densité optique de la solution en fin de réaction à 251 nm est de 42.8%. Or, on sait que lorsque l'hydrolyse a lieu par le seul mécanisme $\text{B}_{\text{AL}}1$, à 50°, le mélange réactionnel comporte 52% de composés cinnamiques (alcool + éther).² On peut donc en déduire la proportion de coupure alkyle-oxygène lors de l'hydrolyse du chloracétate: $42.8/52 = 82.3\%$. A partir de cette valeur on obtient les deux constantes de vitesse relatives à chacun des deux mécanismes: $k_{\text{alk-O}} = k_{\text{obs}} \times 82.3/100 = 0.171 \text{ min}^{-1}$; et $k_{\text{acyl-O}} = 0.037 \text{ min}^{-1}$.

Afin de vérifier que le pourcentage de composés cinnamiques obtenus par la seule coupure alkyle-oxygène est indépendante des conditions de milieu nous avons déterminé par spectrophotométrie UV les proportions de dérivés cinnamiques obtenus lors de la solvolysse du benzoate d' α -phénylallyle dans les cas suivants: $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2] = 2 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 47 \text{ M}$ et $[\text{LiCl}] = 2 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 27 \text{ M}$. Les densités optiques mesurées en fin de réaction indiquent que cette proportion est sensiblement constante, aux erreurs d'expérience près ($\pm 2\%$).

Tableau 2. Constantes d'hydrolyse du chloracétate et pourcentages de coupure alk-O et acyl-O avec NaCl dans le milieu eau-éthanol 80-20

C sel (M)	0	1	2	3	4
$k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	0.212	0.208	0.191	0.168	0.134
% alk-O	80	82	84	85	88
% acyl-O	20	18	16	15	12
$k_{\text{alk-O}}$	0.169	0.171	0.160	0.143	0.118
$\log k_{\text{alk-O}}$	1.227	1.233	1.204	1.155	1.071
$k_{\text{acyl-O}}$	0.043	0.037	0.031	0.025	0.016
$\log k_{\text{acyl-O}}$	2.64	2.57	2.49	2.40	2.21

Remerciements—Nous remercions vivement Mlle Tchoubar, Mrs. Corset et Loupy pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux.

REFERENCES

- ¹R. M. Moravie, G. Nee, G. Le Ny, J. Corset, B. Tchoubar et M. L. Josien, *Tetrahedron* 32, 693 (1976); ²R. M. Moravie, Thèse de Doctorat d'Etat "Spectres de vibration et structures d'une série d'esters méthyliques. Etude de leurs interactions avec des solvants et des sels" (1975).
- ³G. Meyer, P. Viout et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. France* 730 (1970).
- ⁴C. A. Bunton, J. H. Crabtree et L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1258 (1968).
- ⁵J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, p. 274. McGraw-Hill, New York (1956).
- ⁶A. Loupy, G. Meyer et B. Tchoubar, soumis pour publication.