

EFFETS DE COMPLEXATION DE L'ESTER LORS DE LA CATALYSE PAR L'EAU OU LES SELS DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES ESTERS MALONIQUES: ETUDE CINETIQUE, SPECTROSCOPIQUE ET THEORIQUE

J. CORSET et F. FROMENT

Laboratoire de Spectrométrie Infra-Rouge et Raman du CNRS

et

E. DESCHAMPS, A. LOUPY, G. NEE, G. LE NY et B. TCHOUBAR

Groupe de Recherches No. 12 du CNRS, 2 à 8 Rue H. Dunant, B.P. 28, 94320-Thiais, France

(Received in France 9 December 1977; Received in the UK for publication 21 March 1978)

Résumé—L'addition d'eau ou de sels de métaux alcalins accélère l'hydrolyse alcaline d'esters maloniques en milieu méthanolique; ces effets catalytiques sont nettement supérieurs à ceux observés avec les monoesters. Les résultats cinétiques en présence de sels suggèrent que le phénomène de complexation ester- M^+ est prédominant et l'emporte sur celui d'association ionique HO^- , M^+ . Une étude, par spectrométrie de vibration, des entités formées en milieu eau-alcool, en l'absence ou en présence de sels, montre la formation de complexes 1-1 ou 1-2 entre chacun des carbonyles du malonate de méthyle et une molécule de solvant protique ou un cation Li^+ .

Des calculs *ab initio* STO 3G permettent d'appliquer la théorie des perturbations à la réactivité de ces diesters et de leurs complexes grâce à l'évaluation des charges positives sur le carbone du carbonyle ainsi que des niveaux d'énergie des orbitales BV. Seul le contrôle orbitalaire de la réaction d'hydrolyse alcaline des esters permet de rendre compte de l'ensemble des résultats: il est en effet seul apte à expliquer les réactivités relatives de mono- et de diesters en l'absence et en présence de sels. En revanche, la considération des charges sur le carbone du carbonyle est insuffisante pour justifier l'ensemble des phénomènes observés.

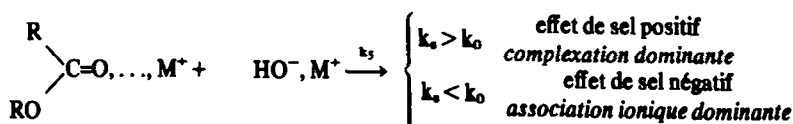
Abstract—When water or salts are added, catalytic effects on alkaline hydrolysis of malonic esters in methanol are observed; they are definitely greater than those observed with monoesters. Kinetic data in the presence of salts suggest that ester- M^+ complexation phenomena is predominant and prevails over HO^- , M^+ ionic association. Infrared and Raman spectra of esters in water-alcohol mixtures, with or without added salts, indicate the formation of 1:1 and 1:2 complexes with each carbonyl of the diester and one proton donor molecule as well as with Li^+ .

Ab initio calculations of these diesters and of their complexes allow the estimation of the positive charge density at the carbonyl group carbon as well as the LUMO energy levels; they lead to an interpretation of these entities reactivities according to perturbation theory. Only orbital control of alkaline hydrolysis of esters gives an account of the relative reactivities of mono- and diesters with or without added salts. The only consideration of charges at the carbonyl carbon is, on the other hand, inadequate for justifying all the observed phenomena.

Alors que l'hydrolyse alcaline en milieu méthanolique du valérate de méthyle, $CH_3(CH_2)_3CO_2CH_3$, est accélérée par les sels de métaux alcalins,¹ celle de l'acétate de phényle est ralentie dans des conditions semblables.²

Nous avons attribué cette différence de comportement à la prédominance de l'assistance électrophile dans le premier cas (due à la complexation ester-cation)³⁻⁵ tandis que, dans le second, le phénomène d'association ionique l'emporterait (due à l'interaction de HO^- avec le cation).^{6, 7} (Ref.)

modifier le phénomène nous nous proposons d'étudier ici l'effet de sels sur l'hydrolyse alcaline d'un β -diester. Il est connu que l'hydrolyse alcaline de la première fonction ester d'un diester est beaucoup plus rapide que celle d'un monoester; cet effet déjà notable pour un β -diester⁸ est encore plus accentué dans le cas d'un α -diester (oxalate de méthyle).⁹⁻¹¹ On peut donc penser que l'existence de deux groupements carbonyles, en présence de sels, doit notablement modifier le



k_s = constante de vitesse de a réaction en présence de sels; k_0 = constante de vitesse de la réaction en absence de sels.

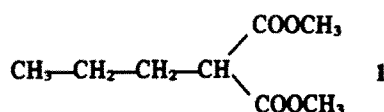
Puisque la structure de l'ester est susceptible de

phénomène de complexation susceptible d'affecter chacun d'eux.^{12,13}

Dans une première partie, nous étudierons les effets cinétiques d'addition de sels alcalins ou de l'eau lors

de l'hydrolyse alcaline du *n*-propyl-malonate de méthyle et nous comparerons les résultats obtenus à ceux rapportés pour des mono-esters.^{1,2} Dans une seconde partie, nous présenterons les principaux résultats d'une étude par spectrométrie de vibration permettant de préciser la nature des complexes formés entre les esters maloniques et le solvant ou les cations. Dans une troisième partie, nous relierons structure et réactivité à l'aide de calculs théoriques *ab initio* des densités de charge et des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires des esters examinés et de leurs complexes.

A. Effets cinétiques de sels lors de l'hydrolyse alcaline du *n*-propyl malonate de méthyle 1

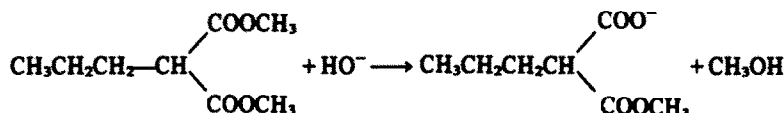


L'hydrolyse alcaline du malonate 1 a été effectuée à $30.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ en présence de méthylate de sodium ou de lithium dans le méthanol, additionné de quantités variables d'eau.

La réaction a lieu par attaque de HO^- sur l'ester, les ions HO^- étant engendrés grâce à l'équilibre ci-dessous déplacé à droite par la réaction d'hydrolyse.¹⁴



La réaction globale est alors la suivante



Elle est suivie par dosage au cours de temps de la variation de basicité totale du milieu jusqu'à 20% d'avancement de réaction. Nous avons vérifié que dans ces conditions une seule fonction ester est saponifiée. Nous nous sommes placés dans des conditions de second ordre tant en l'absence (k_0) qu'en présence (k_s) de sels ajoutés (NaClO_4 , LiClO_4 , LiBr).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ces résultats amènent les remarques suivantes:

—En l'absence de sels, les constantes de vitesse d'hydrolyse de 1 augmentent avec des concentrations en eau croissantes.

—L'addition de sels en présence de faibles quantités d'eau provoque une importante accélération de l'hydrolyse de 1: quand la concentration en eau croît, l'effet de sel positif diminue jusqu'à devenir légèrement négatif lorsque la concentration en eau est voisine de 30 M.

—On constate une spécificité des effets de sels: pour des concentrations en sels égales, l'effet catalytique est plus important avec des sels de lithium qu'avec des sels de sodium.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'hydrolyse alcaline du valérate de méthyle dans les mêmes conditions (reference) montre que les effets de sels positifs sont beaucoup plus importants lors de l'hydrolyse de l'ester malonique 1; elle montre également que cette différence est plus accentuée quand la concentration en sels est plus grande.

Ainsi, toutes conditions égales par ailleurs, on a:

Ester	LiClO_4 2,8 M	LiClO_4 4 M	NaClO_4 2,8 M
k_s/k_0 Malonate 1	14.6	54	8.4
Valérate de méthyle	3.6	5.9	2.0

Tableau 1. Comparaison des constantes de vitesse de l'hydrolyse alcaline du *n*-propylmalonate de méthyle 1 dans le milieu eau-méthanol en présence et en absence de sels alcalins

CH_3OM	$[\text{H}_2\text{O}]$ M	$k_0 \times 10^3$ ($\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	[SEL] M	$k_s \times 10^3$ ($\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	k_s/k_0
CH_3OLi	0.5	18.5 ± 1.5	LiClO_4 4	1000 ± 40	54
	1	45.0 ± 0.5	LiClO_4 4	2100 ± 50	47
	2	90 ± 1	LiClO_4 4	2700 ± 40	30
	5	400 ± 15	LiClO_4 4	5300 ± 200	13
	10	1080 ± 20	LiClO_4 4	7100 ± 300	6.6
	32	15300 ± 200	LiClO_4 4	13200 ± 400	0.86
	0.03	0	LiClO_4 4	60 ± 1	
	0.5	18.5 ± 1.5	LiBr 4	1270 ± 40	69
	0.5	18.5 ± 1.5	LiClO_4 2.8	270 ± 4	14.6
	0.5	25.0 ± 0.4	NaClO_4 2.8	210 ± 3	8.4

k_s = constante de vitesse mesurée en présence de sel et de quantités variables d'eau.

k_0 = constante de vitesse mesurée en absence de sel et en présence de quantités variables d'eau.

B. Etude par spectrométrie de vibrations des complexes formés entre le malonate 1 et les solvants donneurs de protons ou les sels

La spectrométrie de vibrations permet d'observer la distribution des espèces présentes dans un milieu,¹⁷ même si celles-ci ont de courtes durées de vie. Le spectre d'un composé β -dicarboxyle, en solution dans un solvant inerte, présente généralement deux bandes $\nu_{C=O}$ par suite du couplage dipolaire des groupements carbonyle: ex. $\nu_{C=O}$ à 1741 et 1758 cm^{-1} dans CCl_4 ;¹³ l'emploi comparé des spectrométries IR et Raman permet l'analyse de ce phénomène.^{13,18}

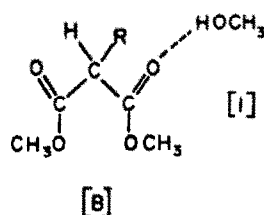
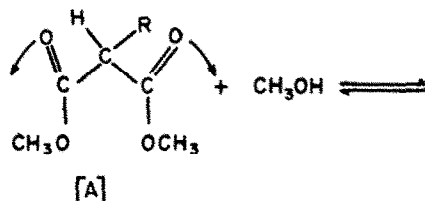
(a) *Interactions entre le malonate 1 et les milieux hydro-alcooliques.* Nous présentons sur la Fig. 1 les spectres IR du malonate 1 en solution dans le méthanol pur (courbe a) et dans des mélanges eau-méthanol (courbes b, c, d).

Une étude spectroscopique détaillée¹³ des complexes malonate—donneur de protons permet l'attribution des bandes de la courbe a à 2 types d'espèces dans le méthanol pur:

—Les unes libres, [A], caractérisées par la bande à 1739 et l'épaule à 1757 cm^{-1} .

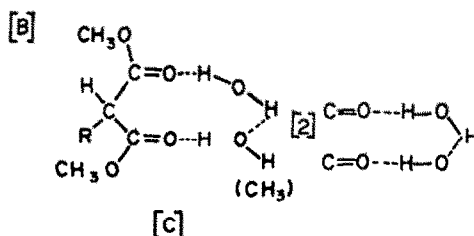
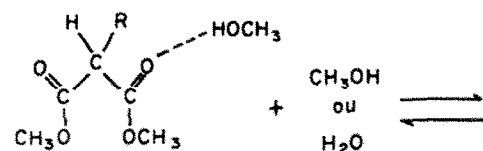
—Les autres, [B], où un seul des groupements carbonyle est en interaction avec une molécule de méthanol par liaison hydrogène [bande à 1752 cm^{-1} et épaule à 1730 cm^{-1}].

Rappelons qu'un monoester en solution dans le méthanol présente également des molécules libres en équilibre avec des complexes 1-1.



L'addition d'eau à la solution méthanolique (courbes b à d) fait disparaître les bandes correspondant à l'espèce [A] au profit d'une espèce [C] caractérisée par des bandes $\nu_s = 1728 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_a = 1746 \text{ cm}^{-1}$.

Par analogie avec l'évolution des spectres dans les mélanges ternaires malonate- CCl_4 -alcool perfluoré,¹³ on attribue à cette espèce une structure de complexe 1-2 où chaque carbonyle de l'ester est lié à une molécule d'eau ou de méthanol.



Il est à remarquer ici que l'abaissement de la fréquence moyenne $\nu_m = (\nu_s + \nu_a)/2 = 1737 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la molécule libre [A] est de 11 cm^{-1} . Cet écart représente la perturbation de fréquence d'un vibreur $\text{C}=\text{O}$ du malonate en interaction avec une molécule de méthanol ou d'eau, il est moindre que pour un mono-ester [$\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$] ce qui confirme la plus faible basicité du carbonyle du malonate.¹³

L'évolution des spectres du malonate 1 avec l'addition d'eau dans le méthanol peut donc se résumer par le déplacement vers la droite des équilibres [1] et [2].

(b) *Interactions entre le malonate 1 et LiClO_4 .* Les Figs. 2 et 3 présentent les spectres du malonate 1 en

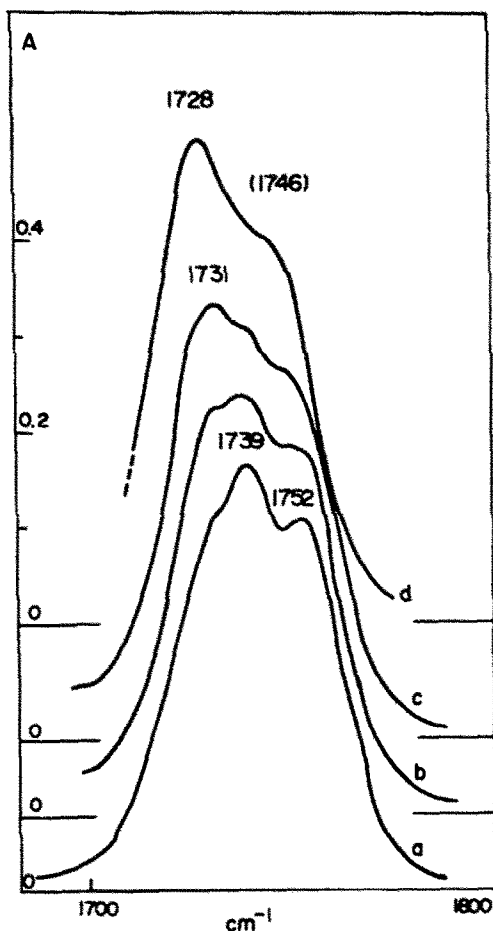


Fig. 1. Spectres IR dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ d'une solution de malonate 1 à la concentration $[1] = 0.2 \text{ M}$ dans les mélanges $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Concentration en eau $[\text{H}_2\text{O}] =$ (a) 0; (b) 2 M; (c) 5 M; (d) 20 M. Epaisseur de cellule 52 μ .

*Les deux bandes sont alors attribuées aux mouvements en phase ν_s et en opposition de phase ν_a des deux carbonyles, leur écartement en fréquence dépend de la constante d'interaction dipolaire et par là de la géométrie de la molécule.¹⁹

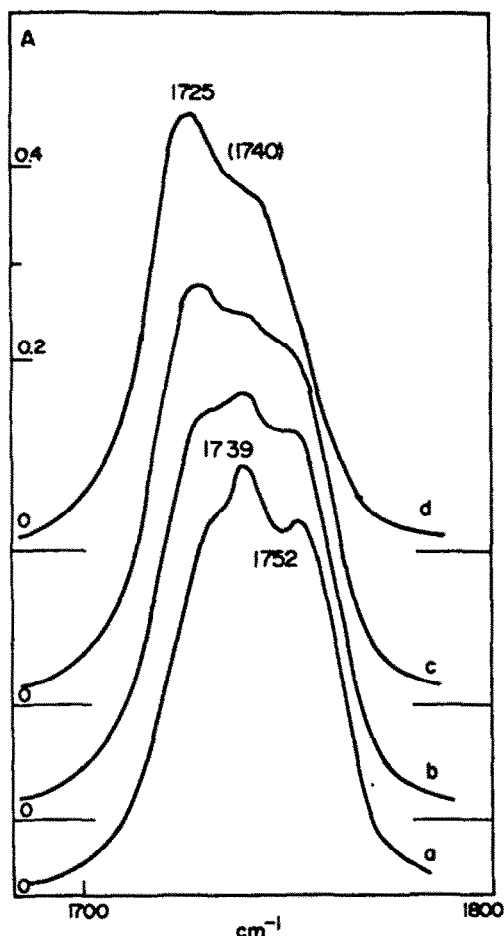


Fig. 2. Spectres IR dans la région de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ d'une solution de malonate 1 à la concentration $[1] = 0.2 \text{ M}$, dans le méthanol en présence de quantités croissantes de LiClO_4 . Concentration en $[\text{LiClO}_4] =$ (a) 0; (b) 1 M; (c) 2 M; (d) 4 M. Epaisseur de cellule 52μ .

solution dans le méthanol en présence de quantités croissantes de LiClO_4 .

L'évolution des spectres (Fig. 2, a-c) correspond au déplacement vers la droite des équilibres [3] et [4] par addition progressive de LiClO_4 , qui induit un déplacement à droite de l'équilibre [1].

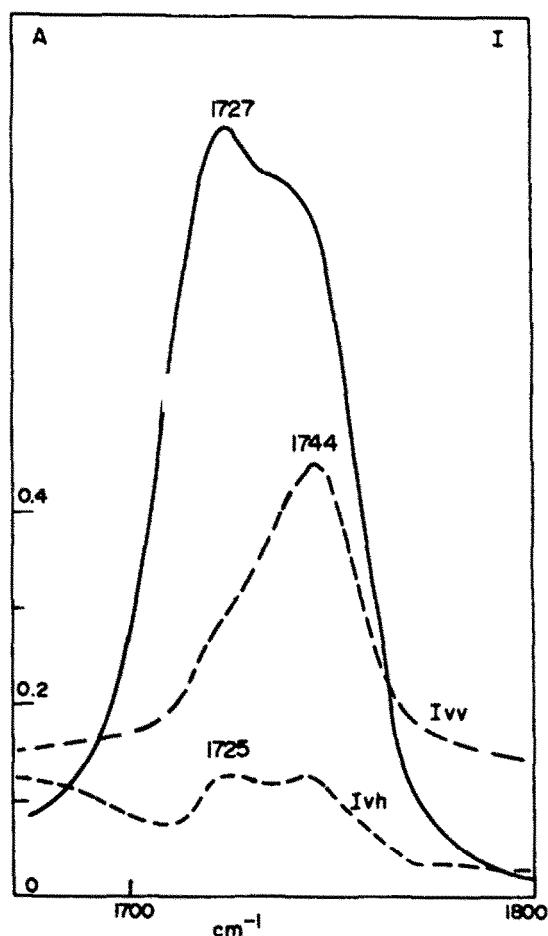
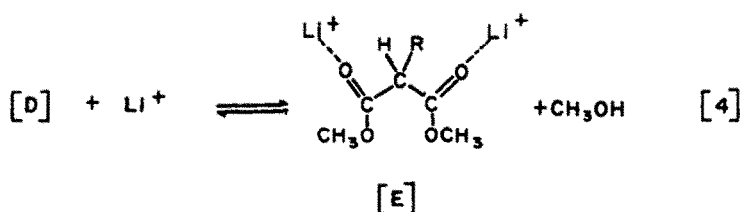
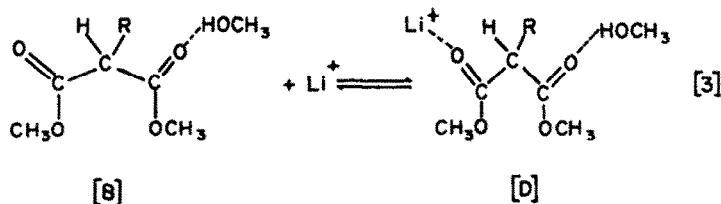
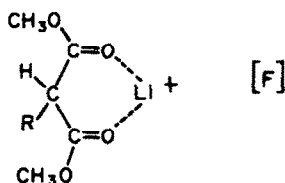


Fig. 3. spectres IR (—) et Raman (---) dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du malonate 1 en solution 1 M, dans le méthanol en présence de LiClO_4 à la concentration $[\text{LiClO}_4] = 4 \text{ M}$.

Les spectres observés pour les fortes concentrations en sels Fig. 2d et 3 correspondent à l'existence d'espèces [D] ou [E] où les deux carbonyles sont perturbés soit par un cation Li^+ et une molécule de méthanol [D] soit par deux cations Li^+ [E]. L'augmentation, par addition de sels, de l'intensité de la bande à 1725 cm^{-1} rend peu

probable l'existence d'espèces [F] où un seul cation Li^+ interagit simultanément avec les 2 groupements $\text{C}=\text{O}$ qui a été caractérisé par une bande unique à 1742 cm^{-1} en IR et à 1745 cm^{-1} en Raman dans le nitrométhane.¹³ Dans ce solvant, il a en effet été montré qu'il se forme un complexe du type [F] puis, par addition croissante de LiClO_4 , un complexe de type [E].



En conclusion, l'évolution des spectres du malonate 1 avec l'addition de LiClO_4 dans le méthanol peut se résumer par le déplacement vers la droite des équilibres [3] et [4].

C. Etudes théoriques de la réactivité des diesters "nus" et de leurs complexes formés avec H_2O et Li^+

Des calculs *ab initio* STO-3G²⁰ sont effectués sur des esters "nus" et en interaction avec H_2O (ou) Li^+ afin d'obtenir les paramètres susceptibles de prévoir les réactivités relatives de divers esters et les grandeurs relatives des effets de sels, à savoir:

—Les charges positives sur le carbone du carbonyle (q_c), nécessaires pour comparer les réactivités d'électrophiles pour des réactions sous contrôle de charge.²¹

—Les niveaux d'énergie des orbitales basses vacantes (BV)-orbitales $\pi^*\text{C}=\text{O}$ pour ces composés,² celles-ci déterminent la réactivité des électrophiles pour des réactions sous contrôle frontalier.²¹

De calculs préliminaires,²² il apparaît que, bien qu'elle influence notablement l'énergie totale de la molécule et donc sa stabilité, la conformation du malonaldéhyde n'a que très peu d'effets sur les charges nettes totales q_c et sur les niveaux d'énergie E_{BV} . Aussi, dans les calculs suivants, nous nous limiterons aux géométries en W des deux groupements carbonyles: ces structures apparaissent particulièrement stables et ce, encore plus notablement dans le cas de complexes 1-2 avec Li^+ .²²

1. Esters non complexés

Dans le Tableau 2 sont rapportés les résultats de calculs *ab initio* utilisant une base STO-3G²⁰ relatifs à un monoester (acétate de méthyle) et à deux diesters (le malonate et l'oxalate de diméthyle) afin d'interpréter la très grande influence de la structure de ces esters sur la vitesse d'hydrolyse alcaline.²⁻¹¹

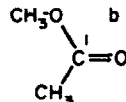
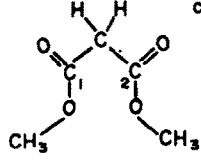
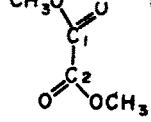
Ces calculs ont été effectués en utilisant pour les structures de ces esters les paramètres géométriques standards de Pople et Gordon.²³

Les résultats de ce tableau montrent que, pour les trois esters:

—Les charges positives q_{c1} sont très voisines.

—Les niveaux d'énergie des orbitales BV ($\pi^*\text{C}=\text{O}$) sont très différents pour les trois esters. Ceux-ci sont abaissés dans le cas des diesters du fait de l'interaction des deux orbitales vacantes $\pi^*\text{C}=\text{O}$ de chacun des

Tableau 2. Calculs des charges totales positives sur le carbone du carbonyle (q_c) et des niveaux d'énergie de l'orbitale BV (E_{BV}) de divers esters

Ester	q_{c1}	q_{c2}	E_{BV}^a (u.a.)
	0.312	—	0.312
	0.319	0.319	0.299
	0.298	0.298	0.211

^a 1 u.a. = 627.5 kcal/mole; ^b Réf. 4; ^c calculé en conformation W pour les deux groupements $\text{C}=\text{O}$ (cf. calcul préliminaire) avec éclipses des liaisons $\text{O}-\text{CH}_3$ et $\text{C}=\text{O}$; ^d géométrie trans des deux carbonyles et éclipses des liaisons $\text{O}-\text{CH}_3$ et $\text{C}=\text{O}$; cette structure a été proposée pour l'oxalate de méthyle.^{25,26}

carbonyles: la combinaison en phase de $2\pi^*\text{CO}$ est d'énergie plus basse que l'orbitale $\pi^*\text{C}=\text{O}$ d'un monoester. Cet abaissement est très grande quand les deux groupements $\text{C}=\text{O}$ sont en α ; il est atténué s'ils sont en β par suite d'une valeur moindre de l'intégrale de recouvrement.

2. Esters en interaction avec M^+

Dans le Tableau 3 nous donnons les résultats de calculs *ab initio* STO-3G pour le malonate de méthyle en interaction avec Li^+ (stoechiométries 1-1 et 1-2) et rappelons les résultats relatifs à l'acétate de méthyle complexant Li^+ et Na^+ .⁴

De ce Tableau, il ressort que:

—Sur le centre réactif C_1 du malonate de méthyle, la charge nette totale q_c est augmentée sous l'effet de la complexation d'un cation lithium; par contre, la valeur de cette charge resté identique quand un second cation lithium complexe l'autre carbonyle.

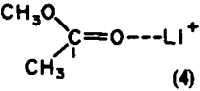
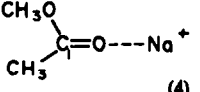
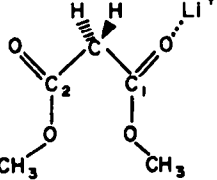
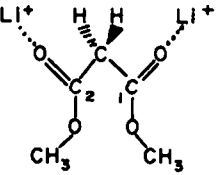
—Il y a abaissement du niveau d'énergie de l'orbitale BV par la complexation; cette stabilisation est nettement plus marquée pour le complexe de stoechiométrie 1-2 que pour le complexe 1-1.²⁷ Ce fort abaissement du niveau E_{BV} est essentiellement dû à un effet de champ et à un accroissement de l'effet inductif attracteur d'un groupement ester lorsque celui-ci est en interaction avec Li^+ .

—Les effets de la complexation sur les valeurs q_c et E_{BV} sont les mêmes dans le cas des complexes avec Na^+ mais leurs grandeurs sont très atténuées par rapport aux complexes avec Li^+ .

—Nous retrouvons ici un phénomène de nivellement du niveau des orbitales BV sous l'effet de la complexation que nous avons déjà signalé dans le cas d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques:² en effet, l'acétate de méthyle et le malonate de diméthyle en interaction avec un seul cation Li^+ donnent des résultats très voisins.

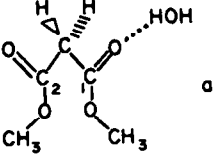
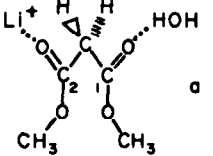
^a Dans le cas des complexes avec Li^+ , nous considérons l'orbitale vacante la plus basse centrée sur le carbonyle (celle-ci impose la réactivité de ce groupement) et non sur le lithium.

Tableau 3. Résultats de calculs *ab initio* STO-3G pour des complexes esters-M⁺

Complexes	q _{C1}	q _{C2}	$\frac{E_{BV(u.a)}}{\pi^*C=O, \dots, M^+}$	$\Delta E_{BV(u.a)}^a$
 (4)	0.444	—	-0.025	0.337
 (4)	0.380	—	+0.113	0.199
	0.499	0.320	-0.024	0.323
	0.447	0.447	-0.123	0.444

^a Abaissement du niveau d'énergie de l'orbitale BV sous l'effet de la complexation: E_{BV} (ester nu) - E_{BV} (complexe).

Tableau 4. Effets de la complexation avec H₂O sur les densités de charge et les niveaux E_{BV}

Complexe	q _{C1}	q _{C2}	E _{BV(u.a)}	$\Delta E_{BV(u.a)}$
	0.333	0.319	+0.285	0.034
	0.344	0.450	-0.026	0.345

^a La géométrie du complexe avec H₂O que nous avons adoptée est identique à celle optimisée dans le cas de l'interaction acroléine-eau.⁵

3. Malonate de méthyle en interaction avec H₂O et H₂O + Li⁺

Dans le Tableau 4 sont regroupés les résultats de calculs *ab initio* effectués sur le malonate de méthyle en interaction soit avec une molécule de H₂O soit avec simultanément H₂O et Li⁺.

Nous constatons ainsi que:

—La complexation du malonate avec une molécule d'eau provoque une légère augmentation de la charge positive sur le carbone 1 ainsi qu'un léger abaissement de l'orbitale BV[ici, $\pi^*C=O \dots H_2O$].²⁸

—La complexation par Li⁺ de la seconde fonction

carbonyl provoque une exaltation importante de la charge positive sur le carbone 2 de ce groupement ainsi qu'un très net abaissement du niveau d'énergie E_{BV}[$\pi^*C=O \dots Li^+$].

D. Discussion des effets cinétiques de sels

Selon la théorie des perturbations appliquée à la réactivité chimique,²¹ l'accélération d'une réaction peut avoir deux origines:

(1) Une augmentation de la charge positive sur le centre réactionnel si la réaction est sous contrôle de charges.

(2) Un rapprochement des niveaux d'énergie des orbitales frontières [BV de l'électrophile et HO du nucléophile] si la réaction est sous contrôle orbitalaire.

Cette théorie permet l'évaluation, au niveau des états initiaux, des interactions qui se retrouveront vraisemblablement au niveau des états de transition. Il est à noter cependant que d'autres facteurs peuvent masquer ces interactions si l'état de transition a lieu tardivement sur les coordonnées réactionnelles.^{29,30}

(a) *Influence de la structure sur l'hydrolyse alcaline de diesters en absence de sels.* Nous rassemblons dans le Tableau 5 les données cinétiques d'hydrolyse de l'acétate, du malonate et de l'oxalate de méthyle ainsi que les données théoriques q_c et E_{BV} relatives à ces esters.

Tableau 5. Vitesses d'hydrolyse alcaline d'esters dans l'eau à 30°C et paramètres théoriques de réactivité

Ester méthylique	Vitesse relative ⁹⁻¹¹	q_c	$E_{BV(u.a)}$
Acétate	1	0.312	0.312
Malonate	13.7	0.319	0.299
Oxalate	≈ 150,000	0.298	0.211

Le nucléophile étant le même pour ces trois réactions: E_{HO} ne varie pas. Les charges positives sur le carbone q_c étant trop voisines pour justifier les vitesses relatives d'hydrolyse de ces esters, il est donc nécessaire de faire intervenir le contrôle orbitalaire de la réaction. La réaction est d'autant plus rapide que le niveau E_{BV} est plus bas, soit: oxalate > malonate > acétate

$$\begin{array}{ccccccc} E_{BV(u.a)} & 0.211 & & 0.299 & & 0.312 \\ \text{D'où} & k_{\text{oxalate}} & > & k_{\text{malonate}} & > & k_{\text{acétate}} \end{array}$$

Jusqu'à maintenant, les seules interprétations de cette très importante accélération dans le cas des oxalates étaient basées sur des considérations d'effet inductif attracteur d'un groupement ester sur l'autre:^{9-11,31} les valeurs calculées pour les charges q_c montrent que les effets inductifs sont négligeables mais que, par contre, les effets orbitalaires sont très importants.

L'augmentation considérable de réactivité électrophile de l'oxalate de diméthyle est due à un net abaissement de l'orbitale BV qui est la combinaison en phase de deux orbitales vacantes $\pi^*C=O$. Il est intéressant de noter, par

analogie, que la combinaison en opposition de phase de deux orbitales occupées (qui entraîne un relèvement en énergie de l'orbitale HO) permet de justifier l'exaltation de réactivité d'un nucléophile possédant un doublet en α (voir note 32 pour l'effet α).

(b) *Interprétation de l'influence de l'eau et des sels sur les vitesses d'hydrolyse des esters maloniques.* Des effets catalytiques étant observés (Tableau 1), le phénomène de complexation ester-cation est dominant lors des effets de sels sur l'hydrolyse alcaline des esters maloniques. Nous sommes ainsi amenés à considérer les données spectroscopiques qui permettent de préciser la structure des espèces présentes: A, B, D et E.

Les calculs *ab initio* (cf. Tableaux 2-4) permettent de déterminer les valeurs de q_c et E_{BV} de ces différentes espèces. Toutes ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 6 afin de faciliter les comparaisons.

Tableau 6. Paramètres de réactivité q_c et E_{BV} calculés pour les différents complexes observés dans le milieu

Espèce	q_c	$E_{BV(u.a)}$
A	0.319	0.299
B	0.333	0.285
D	0.450	-0.026
E	0.447	-0.123

De ces données, il ressort que:

— Dans le cas de réactions sous contrôle de charges, les espèces D et E doivent avoir des réactivités voisines; celles-ci étant supérieures à celles de B et A.

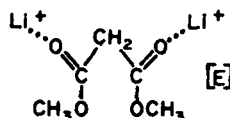
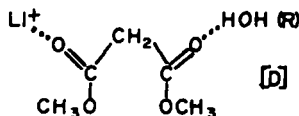
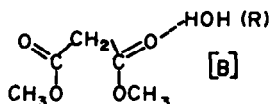
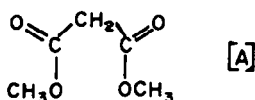
— Dans le cas de réactions sous contrôle orbitalaire, la séquence de réactivité attendue est $E > D > B > A$ (ordre décroissant des niveaux d'énergie E_{BV}).

Il est alors possible d'expliquer les effets catalytiques observés à l'aide des données théoriques de calculs effectués pour les différents complexes indiqués par notre étude spectroscopique. Il a été montré que diverses espèces de réactivité différente (cf. Tableau 4) sont en équilibre.

La grandeur des effets catalytiques provoqués par $LiClO_4$ et H_2O dépend des concentrations de ces produits.

(1) En l'absence de sels, les espèces A et B sont les seules présentes. L'espèce B étant plus réactive que A (q_c plus élevées et E_{BV} abaissée) et l'addition d'eau déplaçant l'équilibre de A vers B (cf. données spectroscopiques), on comprend donc que cette addition d'eau provoque une accélération de la réaction.^c

(2) L'addition de sels en faibles proportions induit la formation de D aux dépens de A et de B. Les calculs



^c Rappelons que Tommila⁹ a montré que l'accélération observée n'est pas uniquement due au déplacement de l'équilibre $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VH}_3\text{OH} + \text{HO}^-$ mais également à un effet catalytique de l'eau.

indiquent que l'espèce D doit être plus réactive que A et B (charge positive accrue et niveau E_{BV} abaissé); on peut donc justifier des effets catalytiques du lithium (LiClO_4 , 2.8 M; $k_a/k_0 = 14.6$).

(3) A de plus fortes concentrations en LiClO_4 et pour de faibles teneurs en eau, l'espèce E apparaît (cf. données spectrométriques). C'est dans ce cas que l'effet catalytique est le plus grand (LiClO_4 , 4 M; $k_a/k_0 = 54$). Pour interpréter une telle différence d'effets catalytiques quand les concentrations en sels LiClO_4 sont élevées, il faut nécessairement conclure au contrôle orbitalaire de la réaction puisque les charges sur le carbone sont identiques pour les espèces D et E tandis que leurs niveaux d'énergie E_{BV} sont, par contre, très différents.

Pour de fortes concentrations en eau, l'effet catalytique de sel devient moins important, vraisemblablement par suite de la formation de l'entité D au détriment de complexes E. L'espèce D est de moindre réactivité que E sous contrôle frontalier (relèvement de l'orbitale BV) mais de réactivité voisine de celle de E sous contrôle de charge (même charge, voir Tableau 6): l'affaiblissement de l'effet catalytique de sels à fortes concentrations en eau ne peut également s'expliquer que par le contrôle frontalier de la réaction.

Les effets catalytiques sont donc maximum pour de faibles concentrations en eau et pour de fortes teneurs en M^+ClO_4^- . Ceux ci sont plus importants avec Li^+ qu'avec Na^+ : ainsi que le montrent les résultats du Tableau 3.

Les effets de la complexation ester- M^+ sont moindres avec Na^+ que Li^+ (dans le cas de Na^+ , la charge sur le carbone et le niveau de l'orbitale BV ont alors des valeurs intermédiaires entre les cas des esters nus ou en interaction avec Li^+).

(c) *Grandeurs relatives des effets de sels pour des mono et diesters.* Ainsi que nous l'avons remarqué plus haut, dans le cas de l'hydrolyse alcaline du valérate de méthyle, pour une relativement faible concentration en eau (0.5 M), par addition de LiClO_4 , l'accélération est moindre que celle observée avec l'ester malonique; cette différence dans l'effet de sels est d'autant plus marquée que la concentration en LiClO_4 est plus grande. Nous rassemblons dans le Tableau 7 les données susceptibles de conduire à une interprétation de ces effets de sels différenciés.

Tableau 7. Paramètres de réactivité calculés pour les esters "nus" et complexés avec Li^+ . Comparaison des effets de sels pour le valérate de méthyle et le malonate de méthyle

Ester	k_a/k_0^a	q_C^{mal}	$q_C^{\text{Li}^+}$	E_{BV}^{mal}	$E_{BV}^{\text{Li}^+}$
Acétate (molèle de valérate)	5.9	0.312	0.444	0.312	-0.025
malonate ^b	54	0.319	0.447	0.299	-0.123

^a Toutes conditions égales par ailleurs—Addition de LiClO_4 , 4 M;

^b Les valeurs de $q_C^{\text{Li}^+}$ et $E_{BV}^{\text{Li}^+}$ correspondent à l'espèce E qui est prédominante en présence de LiClO_4 , 4 M.

En considérant ce tableau, il ressort que:

—Sous contrôle de charges, on doit prévoir des accélérations comparables pour les deux types d'ester, les augmentations de la charge positive sur le carbone étant très voisines.

—Sous contrôle orbitalaire, on peut prévoir des ac-

célérations différenciées dans les deux cas: l'abaissement du niveau de l'orbitale BV est nettement plus grand pour le malonate que pour le mono ester (0.422 u.a contre 0.337). Les niveaux d'énergie des orbitales frontières [BV (ester)-HO (nucléophile)] sont alors plus rapprochés dans le cas du malonate (Fig. 4).

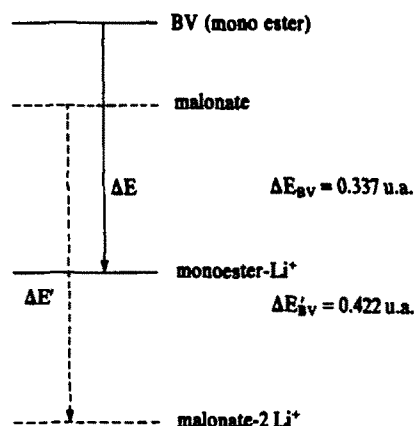


Fig. 4. Effets de la complexation esters-lithium sur les niveaux d'énergie E_{BV} de mono-ester et de malonate.

Les effets catalytiques de sels, nettement plus marqués dans le cas du malonate que dans celui du valérate, ne peuvent là aussi être interprétés que par le contrôle orbitalaire de la réaction.

En conclusion, notre modèle initial, basé sur l'association ionique avec le nucléophile et la complexation avec le carbonyle de l'ester, permet d'interpréter les effets de cation sur des réactions d'addition nucléophile sur un composé carbonyle²³ et en particulier les effets de sels lors de l'hydrolyse alcaline d'esters. Tandis que l'effet d'association ionique est prédominant dans le cas de l'acétate de phényle² où des effets de sels négatifs sont observés, l'effet de complexation du carbonyle est prédominant dans le cas du valérate et du malonate (effets de sels positifs).

Alors que dans le cas des effets catalytiques de sels lors de l'hydrolyse alcaline du valérate de méthyle la seule considération des charges portées par le carbone du carbonyle de l'ester était suffisante à la compréhension des résultats,¹ la généralisation des effets de sels à d'autres esters (et en particulier les grandeurs relatives des effets: ici par rapport au malonate de méthyle) implique nécessairement une discussion en termes de contrôle orbitalaire de la réaction, seule apte à rendre compte de l'ensemble des observations.

Ce concept de contrôle orbitalaire de l'hydrolyse alcaline des esters permet la rationalisation d'un grand nombre de résultats aussi bien en absence qu'en présence de sels ou de solvants donneurs de protons.

(1) En l'absence de sels, la réactivité oxalate de méthyle > malonate de méthyle > acétate de méthyle correspond en effet à l'ordre des niveaux d'énergie de leurs orbitales BV ($\pi^*\text{C=O}$) alors que la considération des charges ne peut en aucun cas justifier cette séquence. Dans le cas de l'oxalate de méthyle, les valeurs des charges montrent que les effets inductifs sont négligeables et donc l'effet attracteur de l'un ou l'autre des groupements

COOCH₃ ne permet pas de justifier la très grande réactivité, ainsi que cela est couramment admis.^{10,11}

Il est remarquable que, dans ce cas, il ne soit pas nécessaire de considérer d'autres facteurs que ceux des interactions orbitales pour interpréter les réactivités observées, malgré la position tardive de l'état de transition sur les coordonnées réactionnelles.³⁴

(2) En présence de sels, on peut prévoir les grandeurs relatives des effets de sels, négatifs ou positifs, en comparant l'influence du cation sur le nucléophile (abaissement du niveau de l'orbitale HO) et sur l'ester (abaissement du niveau de l'orbitale BV). Le phénomène de complexation l'emporte (effet de sel positif) quand la stabilisation de l'orbitale BV sous l'effet de la complexation par Li⁺ est grand: ce sera le cas des mono-esters aliphatiques (non stabilisés par effets électroniques) ou des β-diester.

(3) La possibilité de di-complexation offerte par les esters maloniques se traduit par la formation d'entités de stoechiométrie ester-Li⁺ 1-2 pour de fortes concentrations en sels. Ce sont ces complexes 1-2 qui sont responsables des effets catalytiques de sels plus importants dans le cas des diesters que dans le cas des monoesters. Cette différence s'explique très bien en considérant les niveaux d'énergie des orbitales BV: L'abaissement est bien plus important pour des complexes 1-2 que dans le cas des complexes 1-1 observés avec les mono-esters; par contre, la considération des charges positives portées par le carbone ne peut pas justifier une telle différence de comportement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Syntheses. Le propylmalonate de méthyle 1 a été préparé selon la méthode de Adams et Kams.³⁵ Rendement 85% E_b: 130°/30 mm. Indice de Saponification = 640 (théorie: 643). Produit pur en CPG colonne SE 30 à 5% 2 m-140°C.

L'hémiacide du propylmalonate de méthyle a été préparé selon la méthode de Holmquist et Bruice.³⁶

L'acide propyl malonique est obtenu par saponification du propylmalonate de méthyle par de la potasse éthanolique 2 N. (P.F. = 94-95°C).

Etudes cinétiques. Elles ont été réalisées dans un thermostat Secasi à 30.00° ± 0.05°C.

Les plus lentes sont effectuées en ballon où des fractions de 5 ml de mélange réactionnel sont prélevées à intervalles réguliers; les plus rapides sont réalisées en ampoules de Lavoisier: chaque point de la cinétique est donc fait séparément.

Méthodes analytiques permettant de suivre les cinétiques. Pour chaque point de la cinétique, le blocage de la réaction se fait par addition d'un excès d'acide nitrique 0.10 N soit 5 ml à la fraction de 5 ml de mélange réactionnel prélevée en ballon ou résultant du contenu de l'ampoule de Lavoisier.

Nous dosons au pH-mètre l'acidité du milieu par de la soude 0.5 N ce qui représente alors la consommation en base de la solution; les électrodes utilisées sont de marque Tacussel TcB et C4.

Dans la mesure où nous dosons à la fois NO₃H restant mais aussi l'hémi-acide du propylmalonate ou l'acide valérique libérés, nous avons préalablement calculé le pH du point équivalent de chacun de ces deux acides, et avons vérifié qu'entre pH 7 et 8 leur neutralisation était quantitative à 2% près.

Calcul des constantes. Les constantes de vitesse sont évaluées selon:

$$k = \frac{2.3}{(b-a)t} \log \frac{(b-x)a}{(a-x)b}$$

où b = concentration initiale en base totale; a = concentration

initiale en ester; et x = concentration instantanée en ester au temps t.

Tous les calculs de constante de vitesse ont été effectués à l'aide d'une calculatrice programmable Hewlett-Packard 9100 B. Les valeurs de k données dans le Tableau 1, évaluées à l'aide d'une méthode de moindres carrés,³⁷ sont, en général, la moyenne de 3 mesures. Leur précision (ou déviation standard) y est indiquée; les coefficients de corrélation linéaire r sont tous compris entre 0.990 et 0.999.

Identification des produits réactionnels

Hydrolyse du propylmalonate de méthyle à 20% d'avancement. Les divers composants du mélange réactionnel sont identifiés par chromatographie en couche mince (gel de silice F. 254 Merck).

Le mélange éluant est le suivant: benzène/méthanol/acide acétique en proportions: 45/8/4 révélateur: vapeur d'iode.

Les composants du mélange, bien séparés, sont comparés aux produits témoins dont nous avons signalé les méthodes de préparation. Nous n'avons que la formation de l'hémi-acide du propylmalonate, aucunes traces de diacide n'ont été caractérisées.

Etudes spectrométriques. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Beckman IR 12 avec une fente spectrale de 2 cm⁻¹; la précision des mesures est ± 1 ou ± 2 cm⁻¹ suivant la largeur des bandes. Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Raman Coderg T 800 ou Ph O; l'échantillon était éclairé avec les excitatrices 4880 et 5145 Å d'un laser: argon ionisé Spectraphysics 164-03.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. M. Moravie, J. Corset, M.-L. Josien, G. Nee, G. Le Ny et B. Tchoubar, *Tetrahedron* **32**, 693 (1976).
- ²A. Loupy, G. Meyer et B. Tchoubar, *Tetrahedron* 1978, sous presse.
- ³A. Loupy, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *Tetrahedron Letters* 1677 (1976).
- ⁴O. Eisenstein, J. M. Lefour et C. Minot, *Tetrahedron Letters* 1681 (1976).
- ⁵J. M. Lefour et A. Loupy, *Tetrahedron* 1978, sous presse.
- ⁶F. Guibe et G. Bram, *Bull. Soc. Chim. France* 933 (1975) et références citées.
- ⁷R. F. Hudson, O. Eisenstein et Nguyen Trong Anh *Tetrahedron* **31**, 751 (1975).
- ⁸J. Hine, dans *Physical Organic Chemistry*, 1ère édition, p. 275. McGraw-Hill, New York (1956).
- ⁹E. Tommila et H. Sternberg, *Suomen Kemistilehti* **B19**, 19 (1946).
- ¹⁰R. C. Sharma et M. M. Sharma, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 642 (1970).
- ¹¹J. Vuori et J. Koskikallio, *Suomen Kemistilehti* **B42**, 136 (1969).
- ¹²N. Maigrot-Tournois, H. Strzelecka et B. Tchoubar, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **279**, 911 (1974).
- ¹³J. Corset et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.* 1978, sous presse.
- ¹⁴E. Tommila et M. L. Murto, *Acta Chem. Scand* **17**, 1947 (1963).
- ¹⁵X. Q. Huynh et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.* **69**, 1482, 1488 (1972).
- ¹⁶A. H. Roux et A. Viillard, *J. Chem. Research* 2626 (1977).
- ¹⁷A. Burneau et J. Limouzi, *Molecular Physics* **33**, 399 (1977).
- ¹⁸M. L. Josien, Short Range order in non-aqueous solution IR and Raman Spectroscopy. *Proc. 12th Europ. Cong. on Molecular Spectroscopy*, Strasbourg (1975).
- ¹⁹D. G. I. Felton et S. F. D. Orr, *J. Chem. Soc.* 2170 (1955); R. A. Abramovitch, *Can. J. Chem.* **36**, 151 (1958).
- ²⁰W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, *Gaussian* 70, Q.C.P.E. No. 236, Bloomington, Indiana.
- ²¹K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952); **22**, 1433 (1954). ²²G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968). ²³R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 36 (1973).
- ²⁴Nguyen Trong Anh, *Actualité Chimique* 9 (1974). ²⁵I. Fleming, *In Frontier Orbitals and Organic Chemical Reaction*. Wiley, London (1976).

²²J. Corset et A. Loupy, en préparation.

²³J. A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).

²⁴B. P. Van Eijck et F. B. Van Duijneveldt, *J. Mol. Structure* **39**, 157 (1977).

²⁵M. W. Dougill et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **6**, 831 (1953).

²⁶R. J. W. Le Fevre et A. Sundaram, *J. Chem. Soc.* 3904 (1962).

²⁷Ce résultat peut s'expliquer en considérant la combinaison de 2 orbitales vacantes: soit $\pi^*C=O, \dots, Li^+$ dégénérées dans le cas du complexe 1-2 soit $\pi^*C=O$ et $\pi^*C=O, \dots, Li^+$ de niveaux énergétiques très différents (conduisant donc à une stabilisation moindre) dans le complexe 1-1.

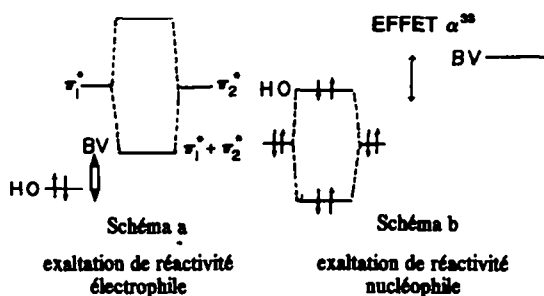
²⁸Les effets de complexation par CH_3OH seraient voisins voire identiques à ceux de H_2O ainsi que l'avons vérifié dans le cas de la complexation de l'acroléine.⁵

²⁹B. Deschamps et J. Seyden Penne, *Tetrahedron* **33**, 413 (1977).

³⁰R. Huisgen et R. Schug, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7819 (1976).

³¹R. V. Taft, Jr., dans M. S. Newman *Steric Effects in Organic Chemistry*, p. 556. Wiley, New York (1961).

³²L'exaltation de réactivité nucléophile d'un anion en α d'un doublet libre (ex: $H-O-O^-$ plus réactif que HO^-) est expliquée par une déstabilisation de l'orbitale HO du nucléophile due à la combinaison en opposition de phase des deux orbitales occupées (Schéma b).³³



Rapprochement des orbitales frontières
"par abaissement de la BV" par relèvement de la HO

³³R. F. Hudson et J. D. Aubort, *Chem. Comm.* 937 (1970).

³⁴M. L. Bender, *Chem. Rev.* **60**, 53 (1960). W. P. Jencks et M. Gilchrist, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 5616 (1964).

³⁵R. Adams et R. H. Kams, *Synthesis organ.* **20**, 195 (1935).

³⁶B. Holmquist et T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5616 (1964).

³⁷H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 253 (1953).