

1. Hydrolyse acide du *p*-nitrophényl-diazométhane dans les mélanges H₂O–D₂O: analyse des effets isotopiques

par G. Diderich et H. Dahn

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(16 X 71)

Summary. The velocity of the hydrogen ion catalysed hydrolysis of *p*-nitrophenyl-diazomethane (I) has been measured in H₂O–D₂O mixtures, giving an isotopic $\alpha_t = 0.49$. The product isotope effect $\nu = 5.1$, determined from product analyses, combined with the (overall) solvent isotope effect $k_H/k_D = 2.81$, yields the primary kinetic isotope effect $(k_H/k_D)^I = 3.8$, and the secondary kinetic isotope effect $(k_H/k_D)^{II} = 0.75$. The ClCH₂COOH-catalysed hydrolysis of I in H₂O–D₂O mixtures gave a straight-line plot of k_n/k_H versus the atomic fraction n of deuterium. With four carboxylic acids, as catalysts, values of about 4.3 for the kinetic (overall) isotope effects were observed.

L'étude des processus protolytiques dans les mélanges H₂O–D₂O est susceptible d'apporter des informations sur le mécanisme réactionnel. Gold [1] et Kresge [2] ont examiné le cas des réactions avec transfert de proton déterminant la vitesse (mécanisme A–S_E2). Le sujet a été revu par Albery [3] et par Gold [4].

Catalyse par l'ion hydroxonium dans des mélanges H₂O–D₂O. Récemment, nous avons établi que l'hydrolyse acide du *p*-nitrophényl-diazométhane (I) s'effectue selon le mécanisme A–S_E2 [5]. Pour obtenir des informations supplémentaires, nous avons entrepris une étude cinétique d'hydrolyse acide dans des mélanges H₂O–D₂O de composition variable. Le mélange réactionnel contenait de l'acide perchlorique comme catalyseur, 60% de dioxanne pour rendre le diazoalcane soluble et 40% de mélange H₂O–D₂O. Les cinétiques, effectuées à 20,0° en suivant la disparition de l'absorption diazo à 385 nm, étaient de premier ordre pour au moins 90% de la réaction.

Nous avons constaté que, comme dans d'autres cas de réactions A–S_E2 [2] [6–9], la vitesse k_n de l'hydrolyse acide de I catalysée par l'ion hydroxonium n'est pas une fonction linéaire de la fraction atomique n de deutérium du mélange H₂O–D₂O (symbolisé par L₂O) (tableaux 1 et 5, et figure 1).

Tableau 1. Hydrolyse acide de I dans des mélanges dioxanne-L₂O 60:40 v/v à 20,0°; [acide perchlorique] = 10⁻³M

n	0,000	0,198	0,347	0,497	0,596	0,697	0,796	0,946
$10^2 k_n$ (s ⁻¹)	1,330	1,253	1,197	1,071	1,001	0,886	0,786	0,588
k_n/k_H a)	1,000	0,944	0,899	0,806	0,753	0,667	0,591	0,442
$\sqrt{\frac{10^2 k_n (1-n+ln)^3}{(1-n+0,199n)}}$ b)	1,153	1,122	1,108	1,070	1,058	1,029	1,017	0,991

a) k_H = vitesse dans H₂O ($n = 0$).

b) Voir relation (3).

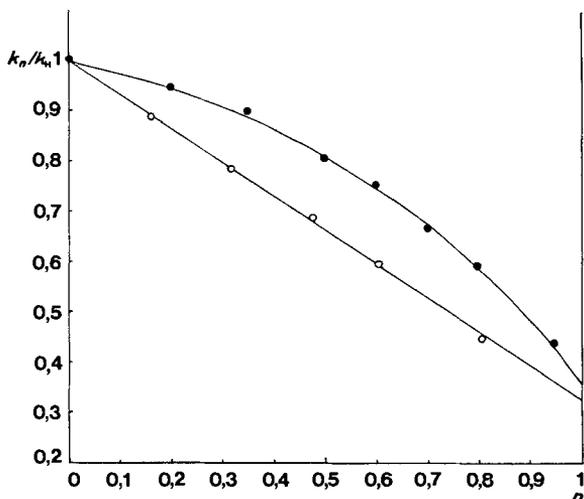
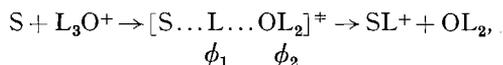


Fig. 1. Rapport k_n/k_H en fonction de n pour la réaction d'hydrolyse de I par l'ion hydroxonium (—●—) et par l'acide monochloroacétique (—○—)

La théorie [4] prévoit que dans le cas d'une réaction $A-S_E2$, caractérisée par l'étape du transfert d'hydrogène (H ou D, symbolisé par L),



la variation de la vitesse de réaction avec la composition isotopique du mélange H_2O-D_2O est décrite par la relation (1):

$$\frac{k_n}{k_H} = \frac{(1-n+\phi_1 n)(1-n+\phi_2 n)^2}{(1-n+ln)^3}, \quad (1)$$

où k_n et k_H sont les constantes de vitesse dans L_2O et H_2O respectivement, n est la fraction atomique de deutérium dans L_2O , ϕ_1 le facteur de fractionnement du proton transféré dans l'état de transition, ϕ_2 le facteur de fractionnement des deux protons non transférés dans l'état de transition et l le facteur de fractionnement de l'ion hydroxonium L_3O^+ . Le facteur de fractionnement est la constante d'équilibre de la réaction $X-H + \frac{1}{2}D_2O \rightleftharpoons X-D + \frac{1}{2}H_2O$, c'est-à-dire $\phi = (D/H)_{\text{soluté}}/(D/H)_{L_2O}$.

Dans la relation (1) le facteur de fractionnement, connu pour les solutions aqueuses [10] [11], ne l'était pas pour le mélange réactionnel utilisé dans nos expériences. Nous l'avons donc déterminé dans le mélange dioxanne-eau 60:40 v/v (fraction molaire de dioxanne: 0,245) à 20° au moyen de la méthode RMN. décrite par Gold [10]. Nous avons trouvé $l = 0,73$; cette valeur est en bon accord avec les résultats de Gold [4], qui a constaté que l augmente de 0,69 à 0,81 dans le dioxanne-eau lorsque la fraction molaire de dioxanne augmente de 0 à 0,86.

La relation (1) contient encore deux inconnues, ϕ_1 et ϕ_2 ; elles ne sont pas indépendantes l'une de l'autre mais sont liées par la relation (2):

$$\phi_1 \phi_2^2 = l^3 k_D / k_H, \quad (2)$$

où k_D/k_H est le rapport des vitesses dans D_2O et H_2O , appelé effet isotopique cinétique (global) du solvant. Pour résoudre la relation (1), nous avons utilisé une formulation proposée par *Albery* [3]:

$$\sqrt{\frac{k_n(1-n+ln)^3}{(1-n+\phi_1 n)}} = \sqrt{k_H}(1-n+\phi_2 n) = \sqrt{k_H} - \sqrt{k_H}(1-\phi_2)n. \quad (3)$$

En reportant $\sqrt{\frac{k_n(1-n+ln)^3}{(1-n+\phi_1 n)}}$ en fonction de n , on doit obtenir une droite de pente $\sqrt{k_H}(1-\phi_2)$ et d'ordonnée à l'origine $\sqrt{k_H}$. La relation (3) est donc de la forme $y = a - bx$. Nous avons déterminé y pour différentes valeurs de ϕ_1 et pour chaque valeur de ϕ_1 nous avons calculé la droite de régression par la méthode des moindres carrés. C'est avec la valeur de $\phi_1 = 0,20$ que nous avons obtenu la meilleure droite (coefficient de régression $r = 0,9954$; v. tableau 1 et figure 2). Au moyen de la pente de cette droite nous avons calculé $\phi_2 = 0,85$.

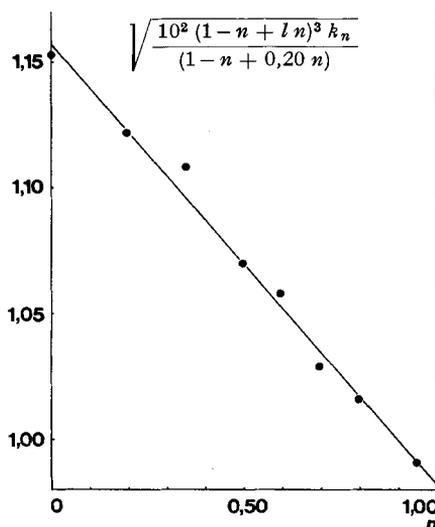


Fig. 2. Relation (3) pour l'hydrolyse acide de I, calculée avec $\phi_1 = 0,20$

D'autre part, le facteur de fractionnement ϕ_1 peut être obtenu directement par l'expérience en mesurant l'effet isotopique du produit r , c'est-à-dire la répartition du deutérium entre L_2O (fraction atomique n de deutérium) et le produit de réaction (fraction atomique m de deutérium) [6] [7]:

$$\phi_1 = \frac{1}{r} = \frac{m}{1-m} \bigg/ \frac{n}{1-n} \quad (4)$$

A cet effet, nous avons hydrolysé I à $20,0^\circ$ dans des mélanges dioxanne- L_2O 60:40 v/v de différents teneurs en deutérium. Nous avons ensuite déterminé par spectrométrie RMN, la composition isotopique de l'alcool *p*-nitrobenzylque formé dans

la réaction, les protons aromatiques étant pris comme standard intramoléculaire pour l'intégration. La valeur du facteur de fractionnement ainsi obtenu, $\phi_1 = 0,195$ (tableau 2), est en bon accord avec celle déterminée au moyen de vitesses de réaction, $\phi_1 = 0,20$. A l'aide de (4) on calcule l'effet isotopique du produit: $r = 5,1$.

Tableau 2. Détermination de ϕ_1 selon la relation (4) pour l'hydrolyse acide de I dans le mélange dioxanne- L_2O 60:40 v/v à 20,0°

n	0,597	0,634	0,787	0,796	0,893
m	0,216	0,270	0,404	0,436	0,604
ϕ_1	0,186	0,213	0,184	0,198	0,183

L'effet isotopique primaire $(k_H/k_D)^I$ qui résulte du remplacement du proton transféré par un deutéron est donné par la relation (5) [4]:

$$(k_H/k_D)^I = l/\phi_1. \quad (5)$$

Nous avons trouvé $(k_H/k_D)^I = 3,8$. Comme l'effet isotopique cinétique du solvant k_H/k_D (effet global) est le produit de l'effet isotopique primaire et de l'effet isotopique secondaire $(k_H/k_D)^{II}$ (qui résulte du remplacement des deux protons non transférés par des deutérons),

$$k_H/k_D = (k_H/k_D)^I (k_H/k_D)^{II}, \quad (6)$$

on calcule au moyen de (6) et à partir de $k_H/k_D = 2,81$ [5] l'effet isotopique secondaire $(k_H/k_D)^{II} = 0,75$. Kreevoy [12] a cité pour plusieurs réactions $A-S_E2$ des effets isotopiques secondaires entre 0,54 et 0,72, donc du même ordre de grandeur que notre valeur.

Les coefficients α_i et α_B . Le facteur de fractionnement ϕ_2 peut varier entre les limites l et 1 selon une loi exponentielle [2]:

$$\phi_2 = l^{1-\alpha_i}, \quad (7)$$

où α_i est une mesure du degré de transfert du proton dans l'état de transition et peut varier entre 0 et 1. Au moyen des valeurs $\phi_2 = 0,85$ et $l = 0,73$ on calcule $\alpha_i = 0,49$ pour la réaction d'hydrolyse acide de I. Récemment *Albery & Campbell* [13] ont mesuré α_i dans le cas de deux diazoïques s'hydrolysant selon le mécanisme $A-S_E2$, la diazo-3-butanone-2 et le diazo-2-propionate d'éthyle. Pour des solutions aqueuses ils ont trouvé des valeurs de 0,31¹⁾ et de 0,38 respectivement.

La valeur $\alpha_i = 0,49$ indique que le proton est pratiquement à moitié transféré dans l'état de transition du transfert de proton [4]. La même signification de mesure du degré de transfert du proton dans l'état de transition a également été attribuée au coefficient α_B provenant de la loi de la catalyse acide de *Bronsted* [14]. Or, nous avons trouvé $\alpha_B = 0,69$ pour l'hydrolyse de I [5] en déterminant les coefficients catalytiques d'une série d'acides carboxyliques dans les mêmes conditions que celles du présent travail (dioxanne-eau 60:40 v/v; 20,0°).

On constate donc qu'il y a une différence probablement significative entre α_i (0,49) et α_B (0,69). Dans quelques travaux antérieurs [12] on avait pourtant noté que pour

1) Par des mesures moins précises, effectuées par volumétrie dans le dioxanne-eau 60:40 v/v, nous avons trouvé $\alpha_i = 0,6$.

plusieurs réactions de transfert de proton α_i et α_B sont égaux. Dernièrement, *Albery & Campbell* [13] ont obtenu une différence très marquée entre les deux coefficients dans le cas des réactions d'hydrolyse acide de la diazo-3-butanone-2 ($\alpha_i = 0,31$; $\alpha_B = 0,61$) et du diazo-2-propionate d'éthyle ($\alpha_i = 0,38$; $\alpha_B = 0,68$). Dans notre cas la différence est un peu moins marquée.

On peut donc se demander lequel des deux coefficients, α_i ou α_B , est la meilleure mesure du degré de transfert du proton dans l'état de transition. A ce sujet, il convient de signaler que *More O'Ferral* [15] est arrivé, par un calcul théorique, à la conclusion qu'en fait α_i sous-estime le degré de transfert du proton dans l'état de transition. D'autre part, il faut se rappeler que α_i , basé sur l'analyse des effets isotopiques accompagnant le transfert de proton, est dans un rapport physique plus direct avec le processus en question que α_B , qui provient d'une relation linéaire d'énergie libre [3]. En effet, on peut s'étonner que le même coefficient α_B , donc le même degré de transfert du proton dans l'état de transition, s'applique à des réactions entre un substrat et des acides de forces différentes. Considérant les relations entre l'énergie potentielle et la distance internucléaire, il faut admettre que le degré de transfert du proton dans l'état de transition varie avec la différence de pK_a entre l'acide et le substrat protoné. Le postulat de *Hammond* [16] laisse également prévoir que dans l'état de transition le proton se trouve plus près de l'acide le plus fort²⁾. En accord avec ces principes, *Eigen* [17] a montré que α_B ne peut être constant que dans un domaine de pK_a limité. *Bell* [18] a vérifié cette prévision pour la catalyse basique de l'énolisation des cétones. Dans notre cas, comme dans de nombreux autres, α_B apparaît constant uniquement parce que les acides utilisés sont de forces trop peu différentes. En conclusion, il faut donc admettre [13] que α_B et α_i indiquent d'une manière différente la structure de l'état de transition, α_i étant la meilleure mesure du degré de transfert du proton.

Catalyse par ClCH₂COOH dans des mélanges H₂O-D₂O. Sur la base de la relation cubique (1) on peut admettre que la non-linéarité de la courbe k_n/k_H en fonction de n (figure 1) provient du fait que l'ion hydroxonium L₃O⁺ contient trois atomes d'hydrogène équivalents, dont un seul est transféré (voir ci-dessus). En conséquence, si la réaction est effectuée au moyen d'un acide monoprotique ne possédant qu'un seul proton transférable, la variation de la vitesse d'hydrolyse avec la teneur en deutérium de L₂O doit montrer un comportement différent [8]: l'état de transition du transfert lent du proton d'un acide monoprotique LA vers un substrat S est de la forme [S...L...A][‡]; il ne contient que l'atome de L transféré. Dans ce cas, le rapport k_n/k_H en fonction de n est donné par la relation (8) [8]:

$$\frac{k_n}{k_H} = \frac{(1 - n + \phi_{LA}k_{DA}/k_{HA})}{(1 - n + \phi_{LA}n)}, \quad (8)$$

où ϕ_{LA} est le facteur de fractionnement de l'acide monoprotique LA³⁾.

- ²⁾ Ceci pourrait expliquer que α_B , mesuré au moyen d'une série d'acides carboxyliques de forces peu différentes, est supérieur à α_i , mesuré au moyen de l'ion hydroxonium.
- ³⁾ Si dans le dioxanne-L₂O l'agent de protonation n'était pas l'ion hydroxonium L₃O⁺ mais le dioxanne monoprotoné, on aurait trouvé, comme dans le cas d'un acide monocarboxylique, une dépendance entre k_n/k_H et n selon la relation (8) au lieu de la dépendance observée selon la relation cubique (1).

Pour vérifier la relation (8) nous avons hydrolysé I dans une solution tampon acide chloracétique-chloracétate de sodium ($\mu = 0,10$) dans des mélanges dioxanne- L_2O 60:40 v/v en faisant varier la teneur en deutérium n de L_2O . Les mesures ont été effectuées par azotométrie à 20,0° (tableaux 3 et 6). Dans la figure 1 nous avons reporté le rapport k_n/k_H en fonction de n . On obtient une relation linéaire, ce qui indique que le facteur de fractionnement ϕ_{LA} de l'acide monochloracétique doit être proche de l'unité (voir relation 8), donc semblable au facteur de fractionnement de l'eau (on a par définition $\phi_{L_2O} = 1$). Ce résultat est en accord avec celui de *Gold & Lowe* [19] qui ont mesuré par RMN. le facteur de fractionnement de l'acide acétique et ont trouvé $\phi_{LA} = 0,96 \pm 0,02$. D'autre part, comme signalé par *Gold & Waterman* [8], la relation linéaire obtenue signifie qu'à côté de l'effet isotopique dû au proton transféré les effets isotopiques du milieu sont probablement négligeables.

Tableau 3. Hydrolyse de I dans le tampon acide chloracétique-chloracétate de sodium ($\rho = 5; \mu = 0,10; [LA] = 0,012M$) dans des mélanges dioxanne- L_2O 60:40 v/v à 20,0°

n	0,000	0,158	0,317	0,475	0,605	0,805
$10^2 k_n (s^{-1})$	1,73	1,54	1,36	1,19	1,03	0,78
k_n/k_H	1,00	0,889	0,784	0,686	0,597	0,448

Effets isotopiques k_{HA}/k_{DA} dans la catalyse par les acides carboxyliques. L'effet isotopique primaire est également lié à la position du proton dans l'état de transition [20]. Des calculs effectués par *More O'Ferral* [21] indiquent que l'effet isotopique primaire pour une réaction de transfert de proton d'un acide HA vers un substrat S atteint un maximum pour un état de transition symétrique, c'est-à-dire lorsque les acidités de HA et de SH^+ sont semblables. Cependant, jusqu'à ce jour, on ne connaît que peu d'exemples appuyant cette théorie [22]. Au contraire, *Willi* [23] a montré, par voie théorique, qu'il est probable que dans la plupart des cas de transfert de proton, on n'observe pas d'effet isotopique maximum bien marqué pour un état de transition symétrique, mais plutôt un large plateau. Récemment, *Bordwell* [24] est arrivé à la conclusion que l'effet isotopique semble être peu sensible à la symétrie de l'état de transition.

Afin de déterminer dans l'hydrolyse de I l'effet isotopique en fonction de l'acidité, nous avons mesuré pour quatre acides carboxyliques les vitesses d'hydrolyse dans des solutions tampons acide carboxylique-carboxylate de sodium (dioxanne- H_2O respectivement D_2O 60:40 v/v ; 20,0°; $\mu = 0,10$). Nous avons évalué les constantes k_{DA} (tableaux 4 et 7) en mesurant la vitesse en fonction de $[RCOOD]$ à acidité et à force ionique constantes et en tenant compte de l'association et de la dimérisation de l'acide catalyseur par le calcul d'une régression parabolique, comme pour les constantes k_{HA} [5]. Au moyen de ces mesures on obtient des effets isotopiques globaux k_{HA}/k_{DA} (tableau 4). Or, comme dans le cas de l'hydrolyse par les acides carboxyliques, il n'y a qu'un seul proton échangeable et que les effets isotopiques du milieu sont peu importants (voir ci-dessus), on peut admettre en première approximation que l'effet isotopique global k_{HA}/k_{DA} est égal à l'effet isotopique primaire (k_{HA}/k_{DA})^I.

Tableau 4. Effets isotopiques pour les acides carboxyliques dans la réaction d'hydrolyse de I dans le mélange dioxanne-eau 60:40 v/v à 20,0° et $\mu = 0,10$

Acide	pK_a^* [5]	k_{HA} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{DA} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{HA}/k_{DA}
Acide chloracétique	5,38	1,80	0,409	4,4
Acide méthoxyacétique	5,96	0,568	0,134	4,2
Acide phénylacétique	6,93	0,134	0,0327	4,1
Acide acétique	7,22	0,0773	0,0172	4,5

On constate donc que l'effet isotopique dans les réactions catalysées par les acides carboxyliques non dissociés reste constant pour la série d'acides étudiés. La valeur de k_{HA}/k_{DA} d'environ 4,3 obtenue pour les quatre acides carboxyliques est assez proche de celle trouvée pour l'ion hydroxonium, $(k_H/k_D)^I = 3,8$, suggérant que soit le degré de transfert du proton dans l'état de transition ne varie pas de façon notable dans un domaine de pK_a étendu, soit l'effet isotopique est peu sensible à la symétrie de l'état de transition [23] [24].

Les auteurs remercient sincèrement le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de l'aide financière accordée pour ce travail.

Partie expérimentale. – Les spectres IR. ont été mesurés sur un appareil *Beckman* IR 20; les spectres UV., sur un appareil *Beckman* DBG; les spectres de RMN., sur un appareil *Varian* A 60. Les F. sont corrigés.

 Tableau 5. Hydrolyse acide de I dans les mélanges dioxanne- L_2O 60:40 v/v à 20,0°; [acide perchlorique] = $1,00 \cdot 10^{-3} N$

No de l'essai	n	$10^3 \cdot k_n$ (s^{-1})	No de l'essai	n	$10^3 \cdot k_n$ (s^{-1})
(410)	0,000	1,314	(434)	0,596	1,017
(411)		1,316	(435)		1,001
(412)		1,350	(436)		1,006
(413)		1,336	(437)		1,004
(414)		1,329	(438)		0,996
(415)		1,336	(439)		0,980
(416)	0,198	1,240	(441)	0,697	0,879
(417)		1,259	(442)		0,892
(418)		1,262	(443)		0,886
(419)		1,253	(444)		0,888
(420)		1,242	(445)		0,881
(421)		1,263	(446)		0,892
(422)	0,347	1,198	(447)	0,796	0,782
(423)		1,188	(448)		0,789
(424)		1,211	(449)		0,798
(425)		1,200	(450)		0,791
(426)		1,198	(451)		0,780
(428)	0,497	1,079	(452)		0,778
(429)		1,063	(453)		0,784
(430)		1,063	(454)	0,946	0,590
(431)		1,085	(455)		0,589
(432)		1,070	(456)		0,577
(433)		1,068	(457)		0,598
			(458)		0,590
			(459)		0,578

Tableau 6. *Hydrolyse de I dans un mélange tampon acide chloracétique-chloracétate de sodium* ($\rho = 5$) dans le dioxanne- L_2O 60:40 v/v à 20,0° [$CICH_2COOH$] = 0,012 M; $\mu = 0,10$

No de l'essai	n	$10^2 \cdot k_n$ (s ⁻¹)	No de l'essai	n	$10^2 \cdot k_n$ (s ⁻¹)
(244)	0,000	1,76	(237)		1,35
(245)		1,71	(238)	0,475	1,18
(234)	0,158	1,47	(239)		1,20
(235)		1,61	(240)	0,605	1,02
(242)		1,54	(241)		1,05
(243)		1,55	(246)	0,805	0,760
(236)	0,317	1,37	(247)		0,795

Tableau 7. *Hydrolyse de I dans les mélanges tampon RCOOD—RCOO⁻Na⁺* ($\mu = 0,10$) dans le mélange dioxanne- D_2O 60:40 v/v à 20,0°

No de l'essai	Acide RCOOD R =	[RCOOD]	[RCOONa]	[NaClO ₄]	$10^3 \cdot k_1$ (s ⁻¹)	
(532)	CICH ₂	0,015	0,030	0,070	6,04	
(533)		0,015	0,030	0,070	6,33	
(534)		0,010	0,020	0,080	4,05	
(535)		0,010	0,020	0,080	4,00	
(536)		0,005	0,010	0,090	2,01	
(537)		0,005	0,010	0,090	1,97	
(549)		MeOCH ₂	0,010	0,020	0,080	1,25
(550)			0,010	0,020	0,080	1,20
(547)			0,005	0,010	0,090	0,634
(548)			0,005	0,010	0,090	0,649
(538)	PhCH ₂		0,100	0,050	0,050	3,08
(539)			0,100	0,050	0,050	3,11
(540)			0,060	0,030	0,070	1,89
(541)			0,060	0,030	0,070	1,93
(542)			0,040	0,020	0,080	1,28
(543)			0,040	0,020	0,080	1,26
(544)		0,010	0,005	0,095	0,32	
(545)		0,010	0,005	0,095	0,33	
(463)		CH ₃	0,200	0,100	—	3,06
(464)			0,200	0,100	—	3,15
(465)	0,200		0,100	—	3,12	
(471)	0,100		0,050	0,050	1,66	
(472)	0,100		0,050	0,050	1,60	

Substrat. Le *p*-nitrophényl-diazométhane (I) a été préparé par scission alcaline de la tosylhydrazone [25]; F. 79–80°. IR. (CCl₄): 2070 cm⁻¹ (diazo); UV. (dioxanne-eau 60:40 v/v): $\lambda_{\max} = 385$ nm (log $\epsilon = 4,2$).

Cinétique. Les méthodes cinétiques utilisées (spectrophotométrie et azotométrie) ont été décrites précédemment [5]. Le dioxanne a été purifié par hydrolyse acide des acétals et distillation sur sodium et sous azote; H₂O a été purifié par distillation sur KOH et KMnO₄; D₂O contenait > 99,7% D. Les solutions d'acide perchlorique dioxanne- L_2O 60:40 v/v ont été préparées par pesée. Les solutions stock de tampon acide carboxylique-carboxylate de sodium dioxanne- D_2O 60:40 v/v ont été préparées en neutralisant partiellement une quantité connue d'acide carboxylique purifié par NaOD 1,00 N, en compensant le D₂O introduit avec NaOD par du dioxanne et en complétant avec le dioxanne- D_2O 60:40 v/v. Les solutions stock de tampon ont ensuite été diluées avec le dioxanne- D_2O 60:40 v/v aux concentrations voulues, en maintenant constante la force ionique

au moyen de NaClO_4 . NaOD a été préparé en faisant réagir du sodium avec du D_2O sous azote à 0° .

Les solutions tampon dans le dioxanne- L_2O 60:40 *v/v* ont été préparées à partir d'une solution stock de $\text{CH}_2\text{ClCOOH}-\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ ($\rho = 5$) dans le dioxanne- H_2O 60:40 *v/v*. Cette solution a été diluée par des quantités voulues de dioxanne- H_2O respectivement D_2O 60:40 *v/v*.

Effet isotopique du produit. On a hydrolysé environ 0,3 g de I à $20,0^\circ$ dans des solutions d'acide perchlorique 10^{-3}M dans des mélanges dioxanne- L_2O 60:40 *v/v*, de différentes teneurs en deutérium, préparés par pesée. Le produit de la réaction a été extrait à l'éther, l'extrait séché sur MgSO_4 , le solvant évaporé sous vide et le solide jaune-clair purifié par sublimation: F. $89-91^\circ$. Le spectre de RMN. a été relevé ensuite dans CDCl_3 pour une solution aussi concentrée que possible. La teneur en deutérium de l'alcool *p*-nitrobenzylique a été déterminée en comparant les surfaces intégrées des pics dus aux protons aromatiques et au groupe méthylène; chaque intégration a été répétée au moins cinq fois.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *V. Gold*, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 255 (1960).
 - [2] *A. J. Kresge*, *Pure appl. Chemistry* **8**, 243 (1964).
 - [3] *W. J. Albery*, *Progr. Reaction Kinetics* **4**, 355 (1967).
 - [4] *V. Gold*, *Adv. physic. org. Chemistry* **7**, 259 (1969).
 - [5] *H. Dahn & G. Diderich*, *Helv.* **54**, 1950 (1971).
 - [6] *V. Gold & M. A. Kessick*, *J. chem. Soc.* **1965**, 6718.
 - [7] *M. M. Kreevoy & R. A. Kretchmer*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2435 (1964).
 - [8] *V. Gold & D. C. A. Waterman*, *J. chem. Soc. B* **1968**, 839, 849.
 - [9] *A. J. Kresge & Y. Chiang*, *J. chem. Soc. B* **1967**, 58; *M. M. Kreevoy, P. J. Steinwand & W. V. Kayser*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 124 (1967); *M. M. Kreevoy & R. A. Landholm*, *Int. J. chem. Kinetics* **1**, 157 (1969); *J.-C. Simandoux, B. Torck, M. Hellin & F. Coussement*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2971.
 - [10] *V. Gold*, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 141.
 - [11] *A. J. Kresge & A. L. Allred*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1541 (1963).
 - [12] *J. M. Williams & M. M. Kreevoy*, *Adv. physic. org. Chemistry* **6**, 63 (1968).
 - [13] *W. J. Albery & N. Campbell*, Abstracts of the Chemical Society Meeting, Canterbury 1970.
 - [14] *J. E. Leffler & E. Grunwald*, «Rates and equilibria of organic Reactions», p. 241, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1963.
 - [15] *R. A. More O'Ferral, G. W. Koeppl & A. J. Kresge*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 9 (1971).
 - [16] *G. S. Hammond*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
 - [17] *M. Eigen*, *Angew. Chem.* **75**, 489 (1963).
 - [18] *R. P. Bell*, «The Proton in Chemistry», p. 172, Methuen 1959.
 - [19] *V. Gold & B. Lowe*, *J. chem. Soc. A* **1968**, 1923.
 - [20] *F. H. Westheimer*, *Chem. Reviews* **61**, 265 (1961); *J. Bigeleisen*, *Pure appl. Chemistry* **8**, 217 (1964); *R. P. Bell*, *Discuss. Farad Soc.* **39**, 16 (1965).
 - [21] *R. A. More O'Ferral & J. Kouba*, *J. chem. Soc. B* **1967**, 985.
 - [22] *R. P. Bell & D. M. Goodall*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 294**, 273 (1966); *J. L. Longridge & F. A. Long*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1292 (1967); *A. J. Kresge, D. S. Sagatys & H. L. Chen*, *ibid.* **90**, 4174 (1968); *S. B. Hanna, C. Jermini & H. Zollinger*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4415; *J. E. Dixon & T. C. Bruice*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 905 (1970); *R. P. Bell & B. J. Cox*, *J. chem. Soc. B* **1970**, 194.
 - [23] *A. V. Willi & M. Wolfsberg*, *Chemistry & Ind.* **1964**, 2097.
 - [24] *F. G. Bordwell & W. J. Boyle*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 513 (1971).
 - [25] *M. Davies & M. Schwarz*, *J. org. Chemistry* **30**, 1242 (1965).
-