

EFFETS CINÉTIQUES DE SELS LORS DE LA METHANOLYSE DE L'ACÉTATE DE PHÉNYLE PAR CATALYSE BASIQUE EN MILIEU METHANOLIQUE

ETUDE PERTURBATIONNELLE DES EFFETS DE SELS LORS DE L'HYDROLYSE OU DE LA MÉTHANOLYSE D'ESTERS ALIPHATIQUES OU AROMATIQUES

A. LOUPY, G. MEYER* et B. TCHOUBAR
G.R. 12 du CNRS, B.P. 28-94320, Thiais, France

(Received in France 9 May 1977; Received in the UK for publication 26 August 1977)

Résumé—La méthanolyse de l'acétate de phényle montre une légère augmentation de vitesse (dans le cas de l'addition de NaClO₄ ou de NaBr) ou une diminution importante de celle-ci (dans le cas de l'addition de LiClO₄ ou de LiBr). Ces résultats sont différents de ceux obtenus lors de l'hydrolyse alcaline d'un ester aliphatique. L'interprétation proposée fait intervenir le contrôle frontalier de la réaction. Pour les esters aliphatiques, le phénomène de complexation $\text{>C=O} \cdots \text{M}^+$ prédomine; pour les esters aromatiques, deux effets opposés sont possibles par suite de la stabilisation du niveau d'énergie de l'orbitale π^* C=O: la complexation $\text{>C=O} \cdots \text{M}^+$ provoquant une accélération, l'association de M⁺ avec les nucléophiles HO⁻ ou CH₃O⁻ conduisant à un ralentissement. L'importance relative de ces deux effets opposés dépend de la nature de l'ester.

Abstract—Methanolysis of phenyl acetate shows a slight rate increase in the presence of NaClO₄ or NaBr or a rather large rate decrease in the presence of LiClO₄ or LiBr. These results are different from those obtained for alkaline hydrolysis of an aliphatic ester. They are interpreted in terms of a frontier orbital controlled reaction. For aliphatic esters, complexation phenomena $\text{>C=O} \cdots \text{M}^+$ is predominant; for aromatic esters, due to a stabilisation of the π^* C=O orbital energy level, two opposite effects are possible: $\text{>C=O} \cdots \text{M}^+$ complexation inducing a rate increase, and association of the nucleophile HO⁻ or CH₃O⁻ with M⁺ leading to a rate decrease. The relative importance of these two opposite effects depends on the nature of the ester.

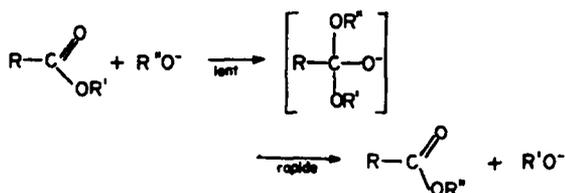
Lors d'une étude de l'hydrolyse alcaline du valérate de méthyle en milieu hydro-alcoolique, des effets cinétiques de sels alcalins ont été observés;¹ les auteurs ont montré que LiClO₄ a un effet accélérateur plus marqué que NaClO₄, et, que cet effet diminue progressivement quand on ajoute des quantités croissantes d'eau. Une étude spectroscopique IR parallèle¹ a permis de mettre en évidence la formation de complexes 1:1 donneur-accepteur entre le carbonyle de l'ester et un cation, et, des complexes 1:1 ou 1:2 formés par liaison hydrogène entre le carbonyle de l'ester et un solvant protique. Les effets cinétiques de sels ont alors été attribués à une activation de l'attaque nucléophile par augmentation de la densité de charge sur le carbone du carbonyle du fait de la complexation.

Par ailleurs, Loupy, Seyden-Penne et Tchoubar,² en examinant les effets cinétiques de cryptants lors de la réduction par LiAlH₄ de cétones ou d'aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, ont montré l'influence remarquable des substituants du carbonyle quant aux effets sur l'efficacité de la complexation de ce groupe avec un cation: l'addition de cryptants ne provoque qu'un ralentissement de la réduction des composés aromatiques tandis qu'elle inhibe totalement celle des dérivés aliphatiques, toutes conditions égales par ailleurs.³

Ces résultats nous ont amenés à effectuer une étude comparative des effets de sels alcalins sur les hydrolyses

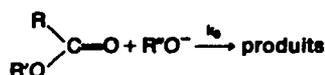
ou méthanolyses d'esters aliphatiques RCO₂CH₃ et d'esters aromatiques RCO₂Ar dans le méthanol, ceci dans le but d'estimer l'importance de la complexation ester-cation en fonction de la structure de l'ester.

L'hydrolyse alcaline ainsi que l'alcoololyse basique des esters est généralement considérée comme résultant de l'attaque nucléophile du carbone portant le carbonyle par l'ion R^oO⁻ (R^o=H ou alcoyle) (mécanisme BA₂).^{4,5}

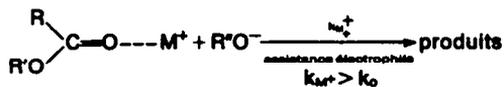


L'influence du cation peut se manifester sous 2 aspects: complexation par le carbonyle $\text{>C=O} \cdots \text{M}^+$ et (ou) association avec le nucléophile N⁻, M⁺.^{6,7} On peut donc schématiquement envisager les quatre mécanismes limites suivants:

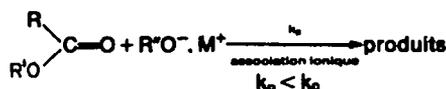
(a) Réaction de l'ion libre R^oO⁻ sur l'ester "nu":



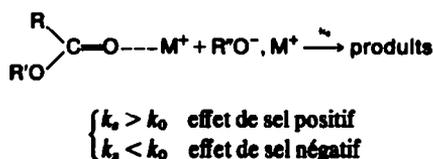
(b) Réaction de l'ion libre R^*O^- sur le complexe ester- M^+ (phénomène de complexation):



(c) Réaction de la paire d'ions R^*O^-, M^+ sur l'ester non complexé:



(d) Réaction de la paire d'ions R^*O^-, M^+ sur le complexe ester- M^+ :



Dans le cas (b) de la réaction de l'ion libre sur l'ester complexé, il y a exaltation de la réactivité électrophile du composé carbonyle tant par augmentation de la densité de charge positive sur le carbone que par abaissement du niveau d'énergie de l'orbitale basse vacante $BV[\pi^*C=O]$.⁹ Dans le cas (c) de la réaction de la paire d'ions R^*O^-, M^+ sur l'ester non complexé, la réactivité nucléophile de l'anion diminue sous l'effet de l'association.⁹

Ces deux phénomènes sont cinétiquement contradictoires: si le phénomène dominant est la complexation du cation par l'ester—cas (b)—il y aura assistance électrophile par M^+ et effet de sel accélérateur; au contraire, dans le cas d'association dominante avec l'anion, il y aura effet de sel retardateur. Lors des études d'effets de sels au cours de l'hydrolyse d'esters, un très large excès de sels M^+X^- est utilisé.¹ Nous devons donc envisager la réaction d'une paire d'ions sur le complexe ester-cation (cas du mécanisme d). Afin de prévoir l'effet cinétique global des sels, il est nécessaire de savoir lequel des deux phénomènes (association ou complexation) l'emporte. Si l'association a un effet prépondérant il y aura effet de sel négatif, au contraire si c'est la complexation il y aura effet de sel positif.

Dans une première partie, nous étudierons l'influence des sels dissous sur la cinétique de la méthanolyse alcaline de l'acétate de phényle et nous comparerons les résultats à ceux obtenus lors de l'hydrolyse d'un ester aliphatique (valérate de méthyle).

Dans une seconde partie, nous donnerons les résultats d'une étude théorique des phénomènes de complexation et d'association en vue d'interpréter ces observations.

Etudes cinétiques des effets de sels alcalins lors de la méthanolyse de l'acétate de phényle

La méthanolyse de l'acétate de phényle a été effectuée à $25.0 \pm 0.1^\circ C$, en présence de méthylate de sodium ou de lithium dissous dans le méthanol, en l'absence (k_0) ou en présence (k_s) de sel ajouté ($NaClO_4$, $LiClO_4$, $NaBr$ ou $LiBr$).[†]

Elle est suivie par spectrophotométrie UV en dosant au cours de temps la concentration de phénate formé (bande d'absorption à 237 nm). Les concentrations initiales utilisées sont: [acétate de phényle], $a = 1,6 \times 10^{-4} M$ et [méthylate] = $4 \times 10^{-3} M$. Dans ces conditions de pseudo-premier ordre, la constante de vitesse est évaluée selon:

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a-x}{a}$$

où x est la concentration de phénate au temps t .

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et illustrés par la Fig. 1.

Tableau 1. Effets de sels (k_s/k_0) sur les vitesses de méthanolyse de l'acétate de phényle

Sel ajouté							
$NaClO_4$	C [†]	0.51	0.94	1.47	1.79	2.24	
	k_s/k_0	1.06	1.09	1.12	1.14	1.12	
$NaBr$	C	0.19	0.35	0.59	0.74		
	k_s/k_0	1.16	1.23	1.30	1.36		
$LiClO_4$	C	0.61	1.26	1.92	3.08	4.00	
	k_s/k_0	0.97	0.90	0.88	0.68	0.47	
$LiBr$	C	0.80	1.37	2.58	3.14	3.64	4.09
	k_s/k_0	1.02	0.95	0.85	0.46	0.31	0.16

[†]C = concentration en sel ajouté (moles/litre).

[‡] k_0 = constante de vitesse en l'absence de sel = $(0.54 \pm 0.03) \text{ mn}^{-1}$. Cette valeur est indépendante de la nature du méthylate utilisé (Li^+ ou Na^+); elle demeure identique en présence d'agents cryptants 2:1:1, spécifique de Li^+ .¹⁴ Ceci montre, qu'en l'absence de sels, le cation associé au méthylate n'intervient pas dans la réaction. (Milieu très dilué et très dissociant.)

Alors que les sels de sodium provoquent une légère accélération de la réaction, les sels de lithium induisent par contre un net ralentissement de celle-ci. Ces résultats sont nettement différents de ceux observés lors des études d'effets cinétiques de sels sur l'hydrolyse du valérate de méthyle.¹ Tant les sels de lithium que ceux de sodium provoquent une accélération, plus nette encore dans le premier cas (Tableau 2)

Tableau 2. Effets de sels sur les vitesses d'hydrolyse du valérate de méthyle

Sel	C(M)	k_s/k_0
$LiClO_4$	2.8	3.6
$LiClO_4$	4	5.9
$LiBr$	4	12
$NaClO_4$	2.8	2

Effets de complexation cation-carbonyle de l'ester

Cas des esters aliphatiques. Récemment, Eisenstein, Lefour et Minot⁷ ont effectué des calculs ab initio sur les effets de complexation de Li^+ ou Na^+ par divers composés carbonyles sur la structure électronique de ceux-ci. Dans le Tableau 3, nous rappelons les résultats obtenus par ces auteurs pour l'acétate de méthyle. Nous y donnons les paramètres susceptibles de caractériser la réactivité électrophile du carbonyle, à savoir les charges et les niveaux d'énergie des orbitales BV.

Les effets d'addition de Li^+ ou Na^+ sont doubles: accentuation de la charge nette sur le carbone, et abaissement des niveaux d'énergie des orbitales BV ($\pi^*C=O$).

[†]On utilise CH_3OLi pour l'étude des effets de sels de Li^+ et CH_3ONa pour celle des sels de Na^+ .

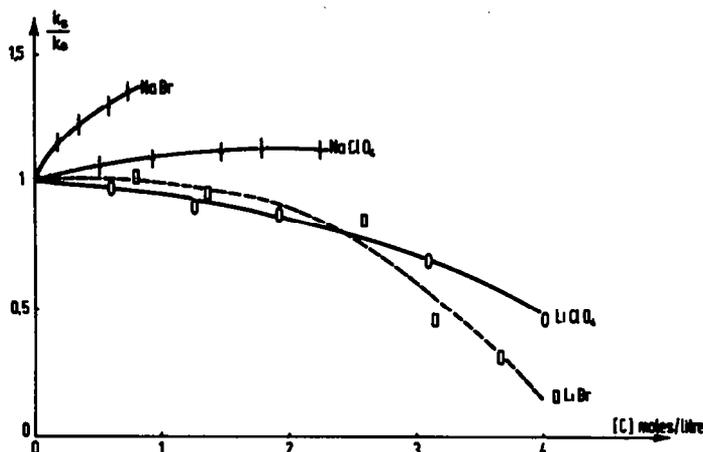


Fig. 1.

Tableau 3. Effets de complexation carbonyle-cation[†]

Composé carbonylé	Complexant	$E_{BV}^{(u.a.)†}$	Charge nette totale sur le carbone
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	0.3118	0.312
	Na^+	0.1134	0.380
	Li^+	-0.0252	0.444

†1 u.a. (unité atomique) = 627.5 kcal/mole.

On conçoit dès lors que, sous l'effet de la complexation $\text{C}=\text{O} \cdots \text{M}^+$, il y ait accélération de la réaction d'addition sur le carbonyle tant sous contrôle de charges que sous contrôle orbitalaire.¹⁰

On prévoit donc $k_{\text{Li}^+} > k_{\text{Na}^+} > k_0$.

Cas de l'acétate de phényle. Des calculs ab initio STO-3G¹¹ ont été effectués sur l'acétate de phényle afin de comparer les effets de complexation selon la nature de l'ester; les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Des résultats de ce tableau et de la comparaison avec ceux du Tableau 3, il ressort que l'orbitale BV de l'acétate de phényle (AP) est nettement plus basse en énergie que celle de l'acétate de méthyle (AM) (0.2425 u.a. pour AP; 0.3118 u.a. pour AM), et la complexation par M^+ provoque un nivellement du niveau

Tableau 4

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \cdots \text{M}^+ \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

$\text{M}^+ =$	$E_{BV}(\text{u.a.})$	Charge totale
—†	0.2425	0.317
$\text{Na}^+\ddagger$	0.1110	0.380
$\text{Li}^+\S$	-0.0115	0.445

†La molécule a été calculée dans sa géométrie standard (12).

‡ $d(\text{O}-\text{Na}^+) = 2.0 \text{ \AA}$; $\angle \text{C}-\text{O} \cdots \text{Na}^+ = 150^\circ$; $\angle \text{NaOCO} = 0^\circ$.

§ $d(\text{O}-\text{Li}^+) = 1.63 \text{ \AA}$; $\angle \text{C}-\text{O} \cdots \text{Li}^+ = 180^\circ$.

d'énergie de la BV d'une famille de composés carbonylés, phénomène déjà relevé dans le cas des cétones et des aldéhydes² (Na^+ : 0.1110 (AP) et 0.1134 (AM); Li^+ : -0.0115 (AP) et -0.0252 (AM)).

L'ester aliphatique (AM) nu a son orbitale BV ($\pi^* \text{C}=\text{O}$) plus haute en énergie que celle de l'ester aromatique (AP). Etant donné que la complexation par M^+ a pour effet de niveler ces BV, il s'ensuit que l'effet de complexation $\text{C}=\text{O} \cdots \text{M}^+$ est nécessairement moindre sur l'abaissement des BV pour un ester aromatique que pour un aliphatique.

On prévoit alors, si la complexation est l'effet cinétiquement dominant, que $k_{\text{Li}^+} > k_{\text{Na}^+} > k_0$; et des effets de sels moindres dans les cas des composés aromatiques.

Sur la Fig. 2 sont représentés les niveaux énergétiques des orbitales BV de toutes les espèces considérées.

Il convient de remarquer que les charges sur le carbone sont strictement les mêmes dans les deux types d'ester. Sur la base de ce critère, les effets de sels devraient donc être identiques.

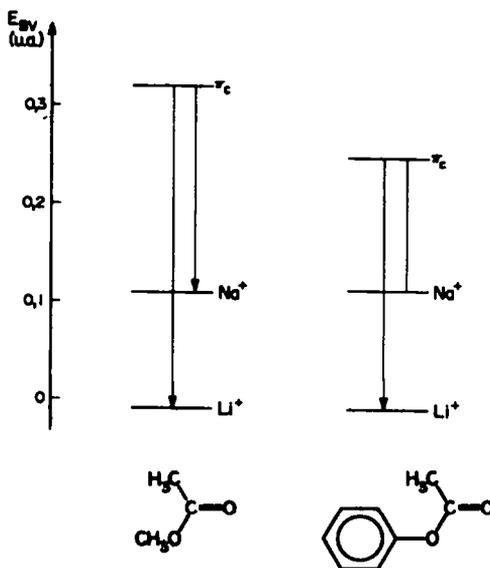


Fig. 2.

Effets d'association cation M⁺-anion hydroxyle (ou méthylate) sur la réactivité du nucléophile

Nous avons évalué les niveaux d'énergie E_{HO} de la plus haute orbitale occupée et les charges totales. Les résultats de calculs ab initio STO 3G sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5

Nucléophile	Complexant ou contre-ion	E _{HO} (u.a.)	Charge nette totale sur l'oxygène
-OCH ₃	-†	+0.185	-1.0
	H ₂ O†	+0.098	
	2H ₂ O	+0.035	-0.677
	CH ₃ OH	+0.091	-0.801
	Na ⁺ ‡	-0.132	-0.688
-OH	Li ⁺	-0.299	-0.179
	-†	+0.252	
	H ₂ O†	+0.118	
	Na ⁺	-0.126	
	Li ⁺	-0.308	

†Ref. 13.

‡d(O-Na) = 1.874 Å; ∠CONa = 109.7°.

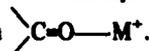
d(O-Li) = 1.445 Å; ∠COLi = 180°.

L'effet d'association entre -OCH₃ ou -OH et M⁺ est un abaissement de l'orbitale HO: cet effet doit être relativement faible dans le cas de Na⁺, il est par contre important dans le cas du lithium où l'énergie d'association entre deux ions durs est plus élevée. Ainsi, par étude conductimétrique, Barthel *et al.*¹⁵ ont pu montrer dans l'éthanol que C₂H₅OLi est plus associé sous forme de paires d'ions que C₂H₅ONa. Ce phénomène conduira, sur le plan de la réactivité, à une diminution de la nucléophilie de l'anion plus importante dans le cas de Li⁺ que dans celui de Na⁺: k_pLi⁺ < k_pNa⁺ < k_o.

Interprétation des effets de sels

Les effets cinétiques de sels alcalins lors de l'hydrolyse du valérate de méthyle sont compatibles avec la séquence proposée par un phénomène de complexation cinétiquement dominant du cation par l'ester, k_{Li⁺} > k_{Na⁺} > k_o.

Dans ce cas, ce résultat peut être interprété aussi bien en termes de contrôle de charges (exaltation de la charge par complexation) qu'en termes de contrôle frontalier: l'abaissement des orbitales BV par complexation est plus grand que celui des orbitales HO du nucléophile et globalement les orbitales frontières sont donc rapprochées d'où les accélérations observées. Dans le cas des aliphatiques, le phénomène cinétiquement dominant est donc la complexation



Dans le cas des esters aromatiques, il n'en est pas de même. Les seuls effets de la complexation C=O...M⁺ ne permettent pas de justifier une accélération de la méthanolyse par addition de sels de sodium et un ralentissement par adjonction de sels de lithium. Nous avons montré que l'effet de complexation sur l'abaissement de la BV dans ce cas est bien moindre que pour un ester aliphatique: l'effet d'association CH₃O⁻Li⁺ devient alors le phénomène cinétiquement dominant et justifie un ralentissement dans le cas du lithium (le niveau de la HO du nucléophile est plus abaissé par effet du lithium que celui

de la BV de l'électrophile si bien que les orbitales frontières sont plus éloignées d'où le ralentissement observé).

Dans le cas de Na⁺, les deux effets sont relativement du même ordre de grandeur d'où le faible effet observée.

Notons que l'importance de l'effet de sel est affectée par la nature de l'anion dans le sel ajouté: l'effet accélérateur (dans le cas de Na⁺) et retardateur (dans le cas de Li⁺) est exalté si le contre-ion est Br⁻ plutôt que ClO₄⁻. Une telle constatation a déjà été faite et l'influence d'une forte solvataion par liaison hydrogène dans le cas de Br⁻ a été évoquée pour rendre compte de ce phénomène.^{1,16}

En conclusion, la seule considération des charges portées par le carbone semble insuffisante pour rendre compte de l'ensemble des résultats car elle ne prévoit pas de différences de comportement entre les différents esters. Par contre, le contrôle frontalier permet de rendre compte de manière très satisfaisante des effets de sels sur l'hydrolyse (ou la méthanolyse) des esters aliphatiques ou aromatiques. Il convient d'envisager l'influence des cations tant sur le composé carbonyle que sur le nucléophile. L'importance relative de ces facteurs dépend essentiellement de la nature de l'ester: pour un ester aliphatique simple l'effet dominant est la complexation C=O...M⁺ d'où des effets de sels positifs; pour un ester de phényle, l'effet de complexation étant atténué par stabilisation de la BV de l'espèce nue, l'effet d'association RO⁻Li⁺ devient dominant d'où des effets de sels négatifs. Les résultats cinétiques observés soulignent donc l'importance de la nature de l'ester et suggèrent, au niveau de l'interprétation, la nécessité de prendre deux termes en considération: la complexation C=O...M⁺ et l'association RO⁻M⁺. Jusqu'à présent, les interprétations basées sur la seule complexation du cation par l'ester s'avèrent donc insuffisantes et ne peuvent justifier du comportement particulier de l'acétate de phényle.

REFERENCES

- R. M. Moravie, J. Corset, M. L. Josien, G. Nee, G. Le Ny et B. Tchoubar, *Tetrahedron* 32, 693 (1976).
- A. Loupy, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *Tetrahedron Letters* 1677 (1976).
- J. L. Pierre, H. Handel et R. Pecraud, *Tetrahedron* 31, 1795 (1975); H. Handel et J. L. Pierre, *Ibid.* 31, 2799 (1975).
- C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Chap. XIV, Bell, London (1953).
- A. J. Kirby, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 10, p. 150. Elsevier, New York (1972).
- J. M. Lefour et A. Loupy, *Tetrahedron* sous presse.
- A. Loupy, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden Penne, Résultats inédits.
- O. Eisenstein, J. M. Lefour et C. Minot, *Tetrahedron Letters* 1681 (1976).
- Par exemple, F. Guibé et G. Bram, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 933 (1975).
- R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed* 12, 36 (1973); Nguyen Trong Anh, *Actualité Chimique* 9 (1974).
- W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).
- J. A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4253 (1967).
- R. F. Hudson, O. Eisenstein et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron* 31, 751 (1975).
- J. M. Lehn, *Struct. Bonding* 16, 1 (1973).
- J. Barthel, G. Schwitzgebel et R. Wachter, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* 55, 33 (1967).
- Toutefois, cette interprétation nécessite une vérification car la catalyse nucléophile par l'anion Br⁻ ne peut être exclue.