

Sur l'influence des ions sur la saponification des esters phosphoriques et sur le mécanisme de cette réaction

Autor(en): **Cherbuliez, E. / Gandillon, Claude**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738955>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

E. Cherbuliez et Claude Gandillon. — *Sur l'influence des ions sur la saponification des esters phosphoriques et sur le mécanisme de cette réaction.*

Pour étudier l'influence que peuvent avoir sur l'hydrolyse d'un ester phosphorique les ions présents dans la solution, à côté de H^+ et OH^- , nous avons choisi l'acide salicylylphosphorique (acide o-carboxyphényl-phosphorique). Cet acide arylphosphorique est caractérisé par l'aisance relative de son hydrolyse en milieu aqueux ainsi que par la facilité avec laquelle cette dernière peut être suivie à l'aide de la détermination de l'extinction à 300 m μ (extinction presque dix-sept fois plus élevée pour l'acide salicylique que pour l'acide salicylylphosphorique, l'acide phosphorique mis en liberté n'absorbant pas à cette longueur d'onde). Nous avons travaillé à 37°, et au pH 2, car à ce pH la variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction de la concentration en ions hydrogène est faible. La vitesse d'hydrolyse en absence d'ions provenant d'électrolytes étrangers a été déterminée avec une solution 0,0087-m de l'acide salicylylphosphorique (pH = 2,07). Dans ce milieu relativement acide, le pH ne varie pas durant l'hydrolyse: l'apport d'ions hydrogène, soit par la fonction phénolique, soit par la troisième fonction acide de PO_4H_3 libérées, est tout à fait négligeable. Les ions dont l'effet était à étudier étaient ajoutés sous forme de solutions de tampon de même pH (voir tableau); pour deux des solutions tampons étudiées, la vitesse d'hydrolyse a été déterminée à deux concentrations du tampon qui étaient dans le rapport de 1 à 10. Dans les solutions tamponnées, la concentration de l'acide salicylylphosphorique était de 0,00005-m.

Comme les concentrations de tous les constituants restaient pratiquement constantes, à l'exception de celles du substrat et de ses produits d'hydrolyse, et comme l'hydrolyse est pratiquement irréversible, sa vitesse doit toujours affecter l'allure d'une réaction monomoléculaire, ce que nous avons effectivement constaté. Le pH des solutions a été contrôlé avant et après l'hydrolyse et a toujours été trouvé constant.

*Hydrolyse de solutions 0,00005-m d'acide salicylphosphorique^a
à pH 2,08 ± 0,02 et à 37°, en présence de divers tampons.*

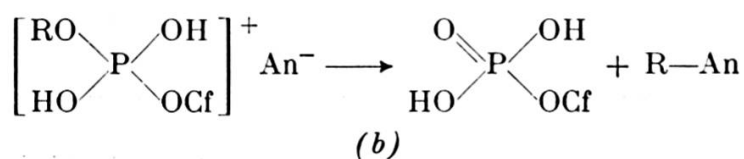
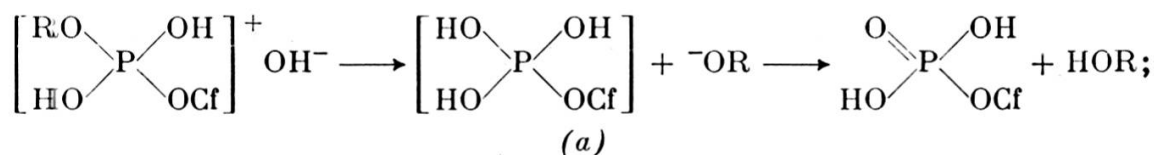
Tampon	Concentration des composants du tampon en molarité		pH	$k \times 10^2$ (h ⁻¹)	Concentration décuple du tampon molarité		pH	$k \times 10^2$ (h ⁻¹)
	Acide	Sel			Acide	Sel		
Sans ^a	—	—	2,07	1,37	—	—	—	—
PO ₄ H ₃ /PO ₄ H ₂ Na	0,0078	0,0082	2,08	1,62	0,078	0,032	2,10	1,40
PO ₄ H ₃ /PO ₄ H ₂ K	0,0078	0,0082	2,09	1,68	—	—	—	—
SO ₄ H ₂ /SO ₄ Na ₂	0,00076	0,004	2,08	2,08	—	—	—	—
SO ₄ H ₂ /SO ₄ K ₂	0,00076	0,004	2,10	2,24	—	—	—	—
ClH/ClNa	0,00085	0,004	2,08	2,22	—	—	—	—
ClH/ClLi	0,00085	0,004	2,09	2,26	0,0085	0,004	2,09	1,45
ClH/ClK	0,00085	0,004	2,10	2,32	—	—	—	—
ClH/Cl ₂ Ca	0,00085	0,002	2,06	2,56	—	—	—	—
BrH/BrK	0,00085	0,004	2,07	2,38	—	—	—	—
BrH/BrNa	0,00085	0,004	2,06	2,50	—	—	—	—

^a Concentration de la solution non tamponnée de l'acide salicylphosphorique : 0,0087-m.

Il serait prématuré de vouloir discuter en détail les chiffres donnés dans le tableau qui résume les résultats de nos expériences. Il en ressort toutefois que la vitesse d'hydrolyse — toutes conditions restant d'ailleurs égales — est nettement fonction de la nature et de la concentration des anions et cations présents dans la solution, puisque cette vitesse varie presque du simple au double (respectivement sans tampon, et en présence de tampon ClH-Cl₂Ca). Avec un cation donné (K), et pour des concentrations molaires du même ordre de grandeur, les anions se rangent dans l'ordre dans lequel ils se rangent également lorsqu'on examine la vitesse d'hydrolyse d'esters

phosphoriques par les acides correspondants en solution très acide. Quant aux cations, ils exercent également une influence individuelle, le cation Ca se montrant dans notre série particulièrement actif. Ici encore nous rejoignons des observations antérieures.

Nous voyons dans ces constatations une confirmation de l'hypothèse formulée par Cherbuliez et Leber¹, d'après laquelle le mécanisme de la saponification d'un ester phosphorique implique la fixation d'un cation sur l'oxygène hémipolaire de la fonction ester phosphorique; le cation complexe formé ainsi peut subir ensuite avec un anion (voir formules) ou bien une réaction de dissociation du type *a* ou bien une réaction d'interposition du type *b*, comportant l'une et l'autre la disparition d'une fonction RO- sur le P, c'est-à-dire la saponification.



*Université de Genève.
Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique.*

Séance du 1^{er} mars 1956

M. Gysin. — *Sur la coexistence de l'orthose et du microcline dans un granite de l'Himalaya.*

Parmi les échantillons de roches recueillis en 1952 par A. Lombard dans la région du Nangpa-La (Himalaya du Népal) et attribués par lui à la « Dalle du Thibet », nous avons

¹ *Helv. Chim. Acta*, 35, 2589 (1952).