

QUELQUES PRECISIONS SUR LES EFFETS CATALYTIQUES DES MICELLES CATIONIQUES HYDROXYLEES

G. MEYER et P. VIOUT*

Groupe de Recherche No. 12, C.N.R.S., 2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France

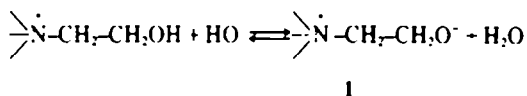
(Received in France 6 December 1976; Received in UK for publication 27 January 1977)

Résumé—L'hydrolyse alcaline de l'acétate de *p*-nitrophényle en présence du tensio-actif hydroxylé, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$, Br et en présence de CTAB, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$, Br aux concentrations micellaires, puis l'hydrolyse de $CH_3CO_2(CH_2)_2N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}$, Br, dans les mêmes conditions, confirment le passage par un intermédiaire, lors de l'hydrolyse de l'ester. Il montre en outre que la vitesse d'hydrolyse de l'intermédiaire en présence des micelles est la même que celle de l'ester dans l'eau en l'absence de micelles.

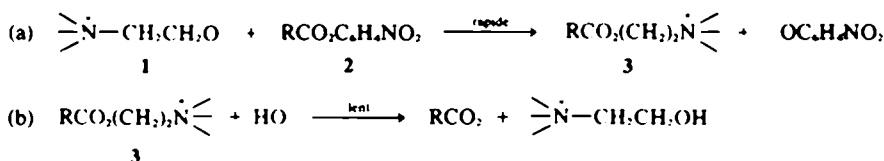
Abstract—The alkaline hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate and of $CH_3CO_2(CH_2)_2N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}$, Br, was studied in the presence of micelles $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$, Br and CTAB, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$, Br. A pathway involving an intermediate is suggested for the hydrolysis of the ester. Hydrolysis rate of the intermediate in the presence of micelles is the same as hydrolysis rate for the ester in the absence of micelles. Consequently, hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate is not catalysed by one type of micelle, while it is enhanced by another type of micelle.

Divers auteurs ont signalé l'effet catalytique exceptionnel des micelles formées par les molécules de tensio-actif portant un groupe hydroxyle en β de l'azote ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$, Br, A, par exemple) lors de l'hydrolyse alcaline d'esters carboxyliques ou phosphoriques de *p*-nitrophényle¹⁻⁴ ainsi que des réactions S_N2 et E2 du bromure d' α -phénylpropyle en milieu alcalin.

En ce qui concerne l'hydrolyse des esters, Bunton¹ a attribué cet effet particulier des micelles hydroxylées à une catalyse nucléophile par les anions alcoxyde provenant de l'ionisation de la molécule de tensio-actif dans les micelles.

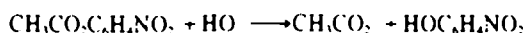


L'attaque des esters par ces anions dans les micelles a été confirmée par une étude cinétique de l'hydrolyse alcaline des esters de *p*-nitrophényle, en présence de $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$, Br, dans les conditions suivantes: pH = 8.50; [ester] = 2.5×10^{-4} M; [tensio-actif] = 4 à 7×10^{-4} M. Les auteurs ont proposé le mécanisme suivant:



Dans les études antérieures,¹⁻⁴ les effets catalytiques des micelles hydroxylées ont été déduits de la vitesse d'apparition de l'ion *p*-nitrophénate, en présence ou non de ces micelles, mesurée par spectrophotométrie. Or, d'après le mécanisme ci-dessus, cet ion *p*-nitrophénate est formé au cours de la première étape (a) qui serait rapide. Par conséquent, les travaux antérieurs ne permettent pas de conclure à un effet catalytique exceptionnel des micelles hydroxylées sur la réaction globale

d'hydrolyse des esters, par exemple:



En effet, pour qu'il en soit ainsi, il faudrait que l'hydrolyse de l'ester intermédiaire 3 soit plus rapide en présence de A qu'en présence de tensio-actif non hydroxylé comme le CTAB, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$, Br, B.

Nous avons donc voulu comparer l'effet catalytique produit par les micelles de A avec celui des micelles de B, sur l'hydrolyse de l'ester intermédiaire 3 (R = CH_3).

Avant de réaliser cette étude, il nous a paru nécessaire de vérifier que le mécanisme mettant en jeu une transestérification préalable n'est pas lié aux conditions de pH ou de concentration des réactifs. Pour cela, nous avons étudié l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle 2, à deux pH différents avec une concentration en ester inférieure à celle du tensio-actif, [ester] = 2.5×10^{-4} M; [A] = 8×10^{-4} M.

Dans le cas où le mécanisme comporte deux étapes, on peut déterminer la constante de vitesse relative à chacune d'entre elles: l'étape (a) par l'apparition de l'anion *p*-nitrophénate au moyen de la spectrophotométrie UV-visible et l'étape (b) par dosage de la soude consommée à l'aide de la technique du pH-stat.

En mettant en œuvre cette dernière technique, à pH 8.50, la constante de vitesse observée, $k_{\text{obs}} = 4.33 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, est sensiblement égale à celle que nous avons déterminée par spectrophotométrie, en suivant l'apparition du *p*-nitrophénate, $k_{\text{obs}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. A un pH plus élevé, 9.50, on enregistre tout d'abord une consommation très rapide en soude, suivie d'une courbe de titrage dont on peut déduire une nouvelle constante de vitesse, $k'_{\text{obs}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

En outre, la quantité de soude consommée par mole d'ester est de 1 équivalent à pH 8.50, et de 2 équivalents à pH 9.50.

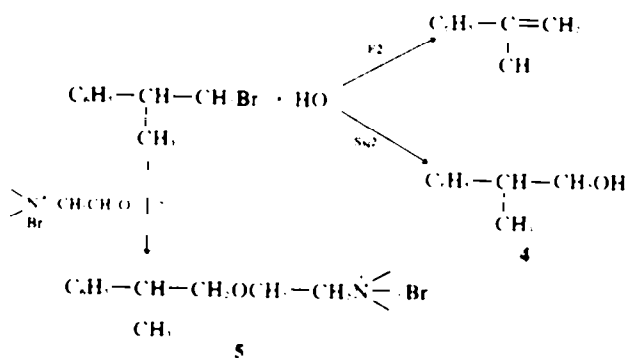
Ces résultats sont bien en accord avec une attaque nucléophile de 1 sur l'ester 2, suivie d'une saponification plus lente du tensio-actif acylé 3.

En effet, les pK_a du *p*-nitrophénol et de l'acide acétique étant inférieurs à 8.5, ils sont tous deux entièrement ionisés dans le milieu réactionnel, et il faut donc un équivalent de soude pour la formation de $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ au cours de (a), et un deuxième équivalent pour la saponification de 3.

A pH 8.50, la concentration en 1 est faible (1.26×10^{-4} d'après le pK_a de A = 12.4, déterminé par Bunton),¹⁰ de sorte que l'étape (a) n'est pas trop rapide et peut être suivie au pH-stat. Quant à l'étape (b) elle est tellement lente à ce pH qu'on observe uniquement la trans-estérification.

A pH 9.50, la concentration en anions 1 étant 10 fois plus élevée qu'à pH 8.50, la vitesse de la première étape est trop grande pour être suivie et l'équivalent de soude consommée très rapidement correspond à (a). On peut ensuite suivre l'étape (b) dix fois plus rapide qu'à pH 8.50, et déterminer sa constante de vitesse.

Afin de vérifier si la constante de vitesse observée à pH 9.50 correspond à l'hydrolyse alcaline de



$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, nous avons préparé cet ester à partir de chlorure d'acétyle et du tensio-actif A, en présence de pyridine. Placé dans les mêmes conditions d'hydrolyse alcaline que l'acétate de *p*-nitrophényle, en présence de micelles de A, cet ester s'hydrolyse avec une constante de vitesse égale à k_2 , aux erreurs d'expérience près: $2.8 \pm 0.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Nous avons ensuite examiné l'effet catalytique des micelles de CTAB sur l'hydrolyse de ce même ester dérivé du tensio-actif et nous avons obtenu une constante de vitesse très voisine de la précédente: $2.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

Quoique l'hydrolyse de l'ester 3 en l'absence de micelles soit trop lente pour être suivie au pH-stat, on peut déduire de nos résultats que les deux types de micelles dérivées de A et de B catalysent l'hydrolyse de: $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, et de manière comparable. Ce résultat est en accord avec l'observation de Bunton qui a mis en évidence l'analogie des effets catalytiques micellaires de A et de B sur l'hydrolyse alcaline de: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$.¹⁰

¹⁰Ces erreurs sont grandes lorsqu'on utilise la technique du pH-stat pour des réactions assez lentes à un pH relativement élevé.

¹¹Il a été montré¹⁰ que cette trans-estérification est 10^3 fois plus rapide que celle provoquée par $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ qui ne forme pas de micelles.

Cependant la constante de vitesse d'hydrolyse de l'ester intermédiaire 3 en présence de micelles de A et de B est du même ordre de grandeur que la constante de vitesse d'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle, en l'absence de micelles: $2.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

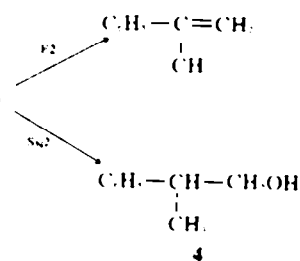
On ne peut donc pas évoquer une catalyse nucléophile de l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle en présence de micelles hydroxylées puisque l'ester intermédiaire 3 s'hydrolyse en présence des micelles A ou B avec la même vitesse que l'ester initial 2 en l'absence de micelles.

On peut déduire de cette étude que, aux deux pH où nous avons travaillé et dans les conditions habituelles de la catalyse micellaire, la réaction d'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle a bien lieu en deux étapes, dans le cas des micelles hydroxylées:

(1) Une trans-estérification rendue particulièrement rapide par la proximité du nucléophile $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ et de l'ester dans les micelles;[†]

(2) Une hydrolyse de l'ester 3 plus lente que celle de l'ester initial 2 en présence de micelles B.¹²

Il reste néanmoins à expliquer les résultats obtenus dans notre laboratoire, au cours de l'étude des effets micellaires de A et B sur les réactions compétitives $\text{S}_\text{N}2$ et E2 de $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ en présence de HO⁻:



Les deux réactions sont plus catalysées par A que par B, et cet effet est plus marqué pour l'élimination que pour la substitution.[†] L'intervention des anions $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ dérivés du tensio-actif permettrait d'expliquer l'effet micellaire de A sur la réaction E2,⁸ mais il est peu probable qu'elle puisse être mise en cause pour la réaction $\text{S}_\text{N}2$: en effet, on observe la formation de l'alcool 4 qui doit provenir de l'attaque de HO⁻ sur le bromure de départ, et non de l'éther 5, vraisemblablement stable dans le milieu.

Nous tentons d'élucider ce dernier point de l'effet catalytique plus important de A sur la réaction $\text{S}_\text{N}2$.

PARTIE EXPERIMENTALE

pH-stat

0.25 ml d'une solution $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ en acétate de *p*-nitrophényle dans le DMSO sont ajoutés à 25 ml d'une solution aqueuse $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ en tensio-actif et $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en NaBr. Pour éviter la carbonatation, on fait passer un courant d'azote à la surface de la solution (le barbotage doit être évité car il provoque une évaporation de la solution). Le pH est maintenu constant par addition d'une solution de soude $2 \times 10^{-2} \text{ N}$. Le pH-stat utilisé est le modèle Sargent S-30240 et l'électrode combinée est du type S-30070-10, pH 0 à 14, $t = 0$ à 80°C .

Spectrophotomètre UV

Une solution $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de 2 dans le DMSO est diluée 100

fois par une solution de tampon tris-tris, HBr de pH 8.5 (tris tri-hydroxyméthyl-aminométhane). Les essais ont été faits à 3 concentrations en tris: 3.2; 2.4 et 1.6×10^{-2} M obtenues à partir d'une solution-mère 2×10^{-1} M en tris préparée par dilution à 50 ml du mélange de 1.21 g de tris et de 0.41 ml d'une solution d'HBr à 40%. Le mélange réactionnel est placé dans une cuve de 0.5 cm et l'apparition de l'anion *p*-nitrophénate est suivie à 400 nm, avec un spectrophotomètre Beckman DBGIT. Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par ces mesures ont été extrapolées à concentration nulle en tampon.

Remerciements—Nous remercions très vivement Mademoiselle B. Tchoubar pour les fructueux conseils et discussions qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail et de sa rédaction.

REFERENCES

- ¹C. A. Bunton, L. Robinson et M. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7393 (1970); ²C. A. Bunton et L. G. Ionescu, *Ibid.* **95**, 2912 (1973); ³C. A. Bunton et S. Diaz, *J. Org. Chem.* **41**, 33 (1976); ⁴C. A. Bunton et M. McAneny, *Ibid.* **41**, 36 (1976).
⁵G. Meyer, *Tetrahedron Letters* 4581 (1972); ⁶G. Meyer, *C.R. Acad. Sci. Paris* **276C**, 1599 (1973).
⁷M. Chevion, J. Katzhendler et S. Sarel, *Israel J. Chem.* **9**, 75 (1972).
⁸K. Martinek, A. V. Levashov et I. V. Berezin, *Tetrahedron Letters* 1275 (1975); ⁹A. V. Levashov, K. Martinek, A. T. Mevkh, A. M. P. Dmitriev et I. V. Berezin, *Bioorg. Khim. (Russ)* **2**, 98 (1976).
¹⁰V. Gani, C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron Letters* 4435 (1973).
¹¹C. A. Bunton, A. A. Kamego et P. Ng, *J. Org. Chem.* **39**, 3469 (1974).