

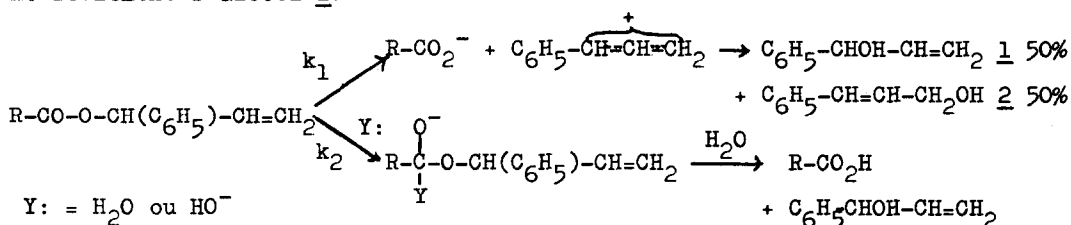
INFLUENCE DES MICELLES SUR LES VITESSES RELATIVES DES REACTIONS  
COMPETITIVES DE TYPE  $S_N1$  ET  $S_N2$

Claude LAPINTE et Paulette VIOUOT

Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94-Thiais, France

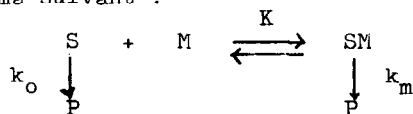
(Received in France 6 September 1972; received in UK for publication 8 September 1972)

L'influence des agents tensio-actifs aux concentrations micellaires sur les réactions organiques a déjà suscité de nombreuses études (1). La nature des interactions substrat-micelle est encore mal définie. Dans l'espoir de préciser certains aspects de l'influence des micelles sur la réactivité, nous avons étudié les effets de deux tensio-actifs, l'un cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), et l'autre anionique, le lauryl-sulfate de sodium (LSNa), sur deux processus compétitifs de nature fondamentalement différente : l'un de type  $S_N1$ , l'autre de type  $S_N2$ . L'hydrolyse alcaline des esters carboxyliques a déjà servi de modèle pour l'étude de la catalyse micellaire (1), à cause de l'importance de cette réaction dans les milieux biologiques et des analogies qui ont été proposées entre les systèmes enzymatiques et micellaires. Les esters phénylallyliques qui ont déjà fait l'objet de recherches dans notre laboratoire (2) semblaient bien adaptés au but envisagé. En effet, ils s'hydrolysent selon les mécanismes suivants : coupure alkyle-oxygène monomoléculaire, indépendante du pH et conduisant aux deux alcools isomères 1 et 2, par l'intermédiaire d'un carbocation mésomère; coupure acyle-oxygène bimoléculaire, par attaque des molécules d'eau en milieu neutre et des ions  $HO^-$  en milieu alcalin, qui donne seulement l'alcool 1.



Nous avons utilisé le butanoate d' $\alpha$ -phénylallyle dont la vitesse d'hydrolyse n'est pas trop faible pour se prêter à une étude cinétique. La réaction est suivie par spectrophotométrie ultra-violette, dans un milieu tamponné, suivant la méthode déjà décrite (2). La connaissance de la constante de vitesse expérimentale permet de déduire les constantes  $k_1$  et  $k_2$  relatives aux deux mécanismes.

Les effets de l'interaction entre le substrat S et la micelle M peuvent être représentés par le schéma suivant :



Alors que  $k_0$  représente la constante de vitesse de la réaction en l'absence de micelles, la valeur de  $k_m$  exprime la réactivité du substrat dans la phase micellaire et peut être calculée à partir d'une relation connue (1).

- Effet du LSNa : les résultats obtenus en présence de laurylsulfate de sodium dans le milieu réactionnel conduisent à deux constatations essentielles : la proportion des deux alcools en fin de réaction est indépendante de la concentration en tensio-actif, en milieu neutre comme en milieu alcalin; les valeurs de la constante de vitesse expérimentale diminuent rapidement à partir d'une certaine concentration en LSNa et tendent vers zéro. Ce dernier point indique une réactivité nulle du substrat dans la phase micellaire. Le calcul de  $k_m$  (1) permet de vérifier que l'ester associé aux micelles ne s'hydrolyse pas, tant par la coupure monomoléculaire que par la coupure bimoléculaire (tableau).

- Effet du CTAB : le bromure de cetyltriméthylammonium provoque des modifications plus complexes des réactions et il faut considérer deux cas, suivant que l'hydrolyse est effectuée en milieu neutre ou en milieu alcalin.

- Hydrolyse en milieu neutre : Dans ce cas, les observations ne sont pas différentes de celles que nous avons déjà constatées avec le LSNa. La réaction est ralentie, aussi bien en ce qui concerne la coupure bimoléculaire provoquée par les molécules d'eau qu'en ce qui concerne la coupure monomoléculaire (tableau), sans qu'il y ait modification de la proportion des deux alcools 1 et 2. Comme précédemment, il faut attribuer ce phénomène à une réactivité nulle de l'ester dans la phase micellaire.

- Hydrolyse en milieu alcalin : Dès que la concentration en ions  $\text{HO}^-$  du milieu est appréciable ( $\text{pH} = 8,97$ ), on constate que les proportions relatives des deux alcools varient : le pourcentage d'alcool cinnamique est plus faible en présence de CTAB, d'autant plus que le pH est plus élevé. La valeur de la constante de vitesse correspondant à la réaction monomoléculaire  $k_1$  diminue en fonction de la concentration en CTAB et tend vers une valeur nulle. En revanche, la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire  $k_2$  augmente avec la concentration en CTAB et avec le pH jusqu'à une valeur limite. Les valeurs des constantes de vitesse dans la phase micellaire  $k_{1m}$  et  $k_{2m}$ , correspondent respectivement aux valeurs limites de

$k_1$  et  $k_2$ , l'équilibre de formation du complexe micelle-substrat étant entièrement déplacé aux concentrations micellaires élevées (tableau).

Tensio-actif	pH	$k_{1m} \text{ s}^{-1}$	$k_{1m}/k_{10}$	$k_{2m} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$k_{2m}/k_{20}$
LSNa	7,80	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,002	0,01
LSNa	9,80	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,003	0,01
CTAB	7,80	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,005	0,9
CTAB	9,83	$3 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,045	7,5

### - Discussion des résultats

La réaction monomoléculaire est inhibée, aussi bien par les micelles anioniques que par les micelles cationiques. Comme les tensio-actifs portant des charges de signe contraire jouent le même rôle, les influences électrostatiques paraissent peu importantes. Cependant, ces résultats s'expliquent par les propriétés très différentes de la phase micellaire et du reste de la solution. Le milieu micellaire, proche d'un solvant hydrocarboné, est beaucoup moins polaire que le milieu aqueux et, par conséquent, il défavorise l'ionisation de l'ester. De plus, il est probable que les micelles modifient la structure de l'eau à leur voisinage (3) : les molécules d'eau sont plus associées par liaisons hydrogène que dans le reste de la solution ce qui les rend moins disponibles, et diminue leur pouvoir ionisant.

La réaction bimoléculaire en milieu neutre où le nucléophile est l'eau, est aussi ralentie à la fois par le CTAB et le LSNa. Cette observation est en accord avec la diminution de l'activité de l'eau au voisinage des micelles.

En milieu alcalin où les ions  $\text{HO}^-$  jouent le rôle de nucléophile, la réaction est accélérée par le CTAB et ralentie par le LSNa. Dans ce cas, les interactions électrostatiques semblent donc jouer un rôle essentiel : les charges négatives du LSNa repoussent le nucléophile négativement chargé tandis que les charges positives du CTAB l'attirent, favorisant ainsi le rapprochement des deux entités réagissantes ( $\text{HO}^-$  et  $\text{SM}^*$ ). De plus, l'effet catalytique pourrait être dû à l'augmentation d'activité des ions  $\text{HO}^-$  dans la phase micellaire. En effet, les ions  $\text{HO}^-$  sont au moins partiellement désolvatés dans la phase micellaire par rapport à la phase aqueuse, ce qui accroît notablement leur activité. Par ailleurs, divers auteurs ont montré

que l'activité des anions, en l'occurrence les ions  $\text{HO}^-$  est plus grande lorsqu'ils sont associés aux groupes ammoniums quaternaires que lorsqu'ils sont solvatés (4).

Ce travail a permis de mettre en évidence l'effet des micelles cationiques sur une compétition entre deux mécanismes de type  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{S}_{\text{N}}2$  : la réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  est favorisée jusqu'à rendre négligeable la réaction  $\text{S}_{\text{N}}1$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.J. FENDLER, J.H. FENDLER, Adv.Phys.Org.Chem.Acad.Press Inc. (London), 1970, p. 271-406.
- (2) G. MEYER, P. VIOUT, P. RUMPF, Bull.Soc.chim., 1970, 2, 730.
- (3) R.L. KAY, G.P. CUNNINGHAM, O. FENNELL-EVANS, Hydrogen bonded solvent systems, Taylor and Francis Ltd., 1968, p. 249.
- (4) J. UGELSTAD, T. ELLINGSEN, A. BERGE, Acta Chem Scand. (1966), 20, n° 6, p. 1593.

\* Nous ne pensons pas que l'augmentation de vitesse provoquée par le CTAB puisse être attribuée à une stabilisation de l'état de transition par les charges positives du groupe ammonium quaternaire, car cet effet serait probablement plus important au niveau de l'état initial où la charge est localisée sur  $\text{HO}^-$ .