

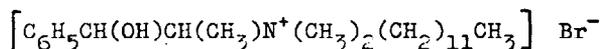
CATALYSE DE L'HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACETATE DE
P-NITROPHENYLE PAR UNE MICELLE FONCTIONNELLE

Gilbert MEYER

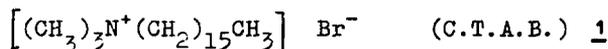
(Groupe de Recherche N° 12, CNRS, 2 rue Henri Dunant, 94 - Thiais, France)

(Received in France 28 September 1972; received in UK for publication 2 October 1972)

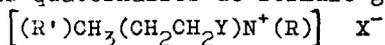
La catalyse des réactions organiques par les systèmes micellaires a suscité beaucoup d'intérêt au cours de ces dernières années, par suite des analogies qu'elle présente avec la catalyse enzymatique (1 a). Les micelles cationiques formées dans les solutions aqueuses de composés ammoniums quaternaires à longue chaîne augmentent généralement la vitesse de la réaction d'hydrolyse alcaline des esters (1 b). Nous avons voulu étudier l'action catalytique des micelles cationiques sur la réactivité, en fonction de la structure du tensio-actif, en introduisant des groupes fonctionnels dans la molécule. Bunton (2) avait signalé que la présence d'un groupe hydroxyle dans la molécule de



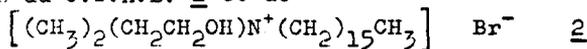
pourrait être à l'origine d'un effet catalytique deux fois plus important avec ce tensio-actif qu'avec



sur l'hydrolyse alcaline d'esters p-nitrophényliques. Par ailleurs B. Tchoubar et E. Zissmann (3) ont montré que les propriétés antimicrobiennes de la série des ammoniums quaternaires de formule générale

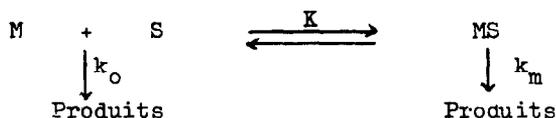


dépendent, entre autres, des variations du groupement polaire Y. Il n'est pas interdit de penser que la structure particulière de ces composés, responsable de leur activité pharmacologique, entraîne également un effet de catalyse micellaire important vis-à-vis de certaines réactions organiques en milieu aqueux, par exemple l'hydrolyse. C'est pourquoi nous avons comparé les effets micellaires du C.T.A.B. 1 et de



sur l'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle, pour apprécier l'influence d'un substituant β-hydroxy-éthyle dans la molécule de l'ammonium quaternaire, l'anion restant le même. Le composé 2 a été préparé par quaternisation de la choline au moyen du bromure d'hexadécyle (3 a).

L'interaction micelle-substrat est représentée par l'équilibre :



On peut calculer la constante d'équilibre K et la constante de vitesse dans la phase micellaire k_m , d'après (1 c) :

$$\frac{1}{k_o - k_\psi} = \frac{1}{k_o - k_m} + \frac{1}{k_o - k_m} \cdot \frac{N}{K(C_D - \text{CMC})}$$

où

k_o = constante de vitesse d'hydrolyse de l'ester en l'absence de tensio-actif

k_ψ = cte de vitesse observée

C_D = concentration en tensio-actif

CMC = concentration micellaire critique

N = nombre d'agrégation ou nombre de molécules de tensio-actif par micelle

Les essais cinétiques ont été effectués avec une concentration initiale en ester de $3 \cdot 10^{-5}$ M, dans une solution tampon carbonate de sodium/bicarbonate de sodium (pH 9,56) renfermant 1% d'acétonitrile, à une température de $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. On suit l'apparition de l'ion p-nitrophénate par spectrophotométrie U.V. à 400 nm. Les résultats sont portés dans les Tableaux I et II.

On voit que l'effet catalytique de 2 sur la vitesse d'hydrolyse de l'ester p-nitrophénylique est beaucoup plus important que celui de 1 : les valeurs relatives des constantes de vitesse sont respectivement de 3,5 et 120 avec des concentrations en 1 et 2 égales à $8 \cdot 10^{-3}$ M environ, par rapport à la constante de vitesse dans l'eau en l'absence de tensio-actif.

La CMC de 1 est de $9,2 \cdot 10^{-4}$ M (1 c). Nous avons pu déterminer la CMC de 2 grâce aux courbes de variation de la tension superficielle de ce composé en fonction de la concentration (3 c); la valeur ainsi trouvée est de $5,6 \cdot 10^{-4}$ M. Ces valeurs ont permis de calculer $k_{m1} = 0,064 \text{ mn}^{-1}$ et $k_{m2} = 2,38 \text{ mn}^{-1}$. La valeur de N est connue seulement pour 1 et égale à 61 (1 d) et non pour 2. Cependant, en se basant sur les nombres d'agrégation des micelles cationiques connues (1 d), nous avons admis en première approximation une valeur analogue de N pour ces deux composés afin de déterminer une valeur approchée de K : on obtient ainsi $K_1 = 10^5 \text{ M}^{-1}$ et $K_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. On peut aussi apprécier l'association avec la micelle : ainsi pour une concentration en tensio-actif de 10^{-2} M, on a pour 1 :

$$\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}][\text{S}]} = K_1 = 10^5 \text{ M}^{-1}, \quad \frac{[\text{MS}]}{[\text{S}]} = \frac{10^5 (C_D - C_{\text{CMC}})}{N} = 14,8$$

$$\frac{[\text{MS}]}{[\text{S}] + [\text{MS}]} \neq 94\%$$

Constantes de vitesse d'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle

(en solution aqueuse à 1% d'acétonitrile dans le tampon carbonate/bicarbonate de sodium 20/80; $C_{\text{ester}} : 3 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{tampon}} : 2 \cdot 10^{-2}$ M; pH = 9,56; $t = 20,0^\circ \text{C}$)

Tableau I			Tableau II		
$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3] \text{ Br}^-$			$[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3] \text{ Br}^-$		
$10^3 C_D (\text{M})$	$k_{\psi} (\text{mn}^{-1})$	k_{ψ}/k_0	$10^3 C_D (\text{M})$	$k_{\psi} (\text{mn}^{-1})$	k_{ψ}/k_0
0	0,0172	1	0	0,0172	1
0,5	0,0232	1,35	0,127	0,0175	1,02
1,0	0,0338	1,97	0,254	0,0834	4,85
1,5	0,0396	2,30	0,509	0,213	12,4
2,0	0,0495	2,88	1,018	0,607	35,3
3,0	0,0530	3,08	1,575	0,872	50,7
4,0	0,0573	3,33	2,54	1,24	72,1
5,0	0,0603	3,50	3,84	1,55	90,1
6,0	0,0610	3,55	6,35	1,82	106
7,0	0,0593	3,44	8,90	2,05	119
8,0	0,0619	3,59	39,6	1,72	100

Par un calcul analogue, on obtient, pour $\underline{2}$:

$$\frac{[\text{MS}]}{[\text{S}] + [\text{MS}]} \approx 82\%$$

Par conséquent, l'association du substrat avec la micelle est importante dans ces deux cas.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle en présence de 1 et 2 est essentiellement due à l'augmentation de la constante de vitesse dans la phase micellaire: k_m . On constate que la présence d'un substituant hydroxyle dans la molécule de l'ammonium quaternaire exalte l'effet catalytique de la micelle. Une des causes de ce phénomène pourrait être que le groupe ester est plus proche de la couche extérieure de la micelle lorsque celle-ci est formée de groupes de tête plus polaires, ce qui favorise la réaction avec les ions HO^- situés au voisinage. La possibilité d'une catalyse générale ou nucléophile par les groupes OH de 2 n'est d'ailleurs pas exclue. Nous poursuivons cette étude pour tenter de déterminer les raisons de l'effet important du groupement hydroxyle sur l'activité micellaire d'un tensio-actif.

- (1) E.J. FENDLER, J.H. FENDLER, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London and New York, 8, (1970); (1 a) p. 291; (1 b) p. 298; (1 c) p. 293; (1 d) p. 276.
- (2) C.A. BUNTON, L. ROBINSON and N.F. STAM, *Tetrahedron Letters*, 2, 121, (1970).
- (3 a) B. TCHOUBAR, Brevet CNRS, n° 1.122.406.
- (3 b) E. ZISSMANN, *C.R.Acad.Sc.*, 274, 759 (1952).
- (3 c) E. ZISSMANN, *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, 40, 1^{er} fasc. 109 (1955).