

INTERPRETATION DE L'EFFET DES MICELLES CATIONIQUES SUR LES REACTIONS
D'HYDROLYSE BASIQUE, PAR COMPARAISON AVEC L'EFFET DU D.M.S.O.

Viviane GANI et Claude LAPINTE

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

(Received in France 5 June 1973; received in UK for publication 12 June 1973)

Nous avons précédemment étudié l'effet micellaire sur les vitesses de réactions compétitives du type $S_{N1} - S_{N2}$ et $S_{N2} - E2$. Les résultats de cette étude ont été attribués, entre autres, à une diminution de l'activité de l'eau et à une augmentation de l'activité des ions HO^- au voisinage des micelles cationiques (1, 2).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les effets d'un tensio-actif cationique, le CTAB, $[CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3] Br^-$, et du DMSO sur quelques réactions d'hydrolyse alcaline. Cette démarche est justifiée : il est connu que les solvants aprotiques dipolaires, comme le DMSO, provoquent une diminution de l'activité de l'eau, par suite de la très forte association eau-DMSO, et, de ce fait, augmentent l'activité des ions HO^- (3). En conséquence, les effets du DMSO et des micelles cationiques devraient aller dans le même sens lors des réactions faisant intervenir H_2O et HO^- (*). C'est pourquoi nous avons comparé l'effet micellaire et l'effet du DMSO sur l'hydrolyse alcaline d'esters phényliques d'une part, et de N-méthylacétanilides d'autre part.

Les résultats obtenus avec les esters de p-méthoxy et p-nitrophényle en présence de CTAB aux concentrations micellaires, et de DMSO sont consignés dans le Tableau I.

(*) Nous avons déjà constaté qu'un tensio-actif cationique favorise les réactions S_{N2} et inhibe les réactions S_{N1} (1); le DMSO provoque des effets analogues sur ces deux types de réactions (4).

TABLEAU I : Hydrolyse des acétates de phényle parasubstitué

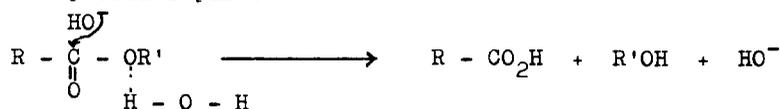
conditions expérimentales		10 ⁴ k sec ⁻¹	
		X = CH ₃ O	X = NO ₂
t = 10,0° C	eau	24,5	95,3
NaOH = 2.10 ⁻³ N	DMSO x = 0,503 (*)	108	5300
t = 20,0° C	eau	0,29	3,23
c ^(**) tampon = 2.10 ⁻² M pH = 9,56	CTAB ₂ 10 ⁻² M	0,43	12,9

Les réactions sont suivies par spectrophotométrie UV-visible au maximum d'absorption du phénol para substitué

(*) x = fraction molaire en DMSO (80% en volume)

(**) Tampon carbonate-bicarbonate de sodium 20/80

On constate que les effets du tensio-actif et du DMSO présentent une grande analogie : dans tous les cas, la réaction est accélérée, et cette accélération dépend de la nature du groupe partant (X = OCH₃ ou X = NO₂). Divers auteurs ont constaté que l'addition de quantités croissantes de DMSO au milieu aqueux accélère considérablement l'hydrolyse des esters (5, 6). Cette accélération a été attribuée à l'exaltation de l'activité des ions HO⁻ par désolvatation. D'après TOMMILA, cette augmentation de l'activité des ions HO⁻ contrebalance l'affaiblissement de la catalyse acide par les molécules d'eau, résultant de leur association avec le DMSO, le schéma réactionnel étant représenté par :



Ces deux effets compétitifs et opposés sont probablement à l'origine de la différence observée dans l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse des deux esters phéniliques que nous avons étudiés : le rôle de la solvatisation du groupe partant par les molécules d'eau est plus important lorsque le groupe partant est moins bon, c'est à dire lorsque X = NO₂ est remplacé par X = OCH₃. Le fait que le même phénomène soit observé avec le CTAB est en accord avec l'hypothèse d'une diminution d'activité de l'eau et d'une augmentation d'activité des ions HO⁻, au voisinage des micelles.

Cette analogie entre l'effet micellaire et l'effet du DMSO se manifeste également lors de l'hydrolyse alcaline de N-méthylacétanilides,

$\text{CH}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ où X est H, OCH_3 ou NO_2 en para dont le schéma réactionnel est le suivant :

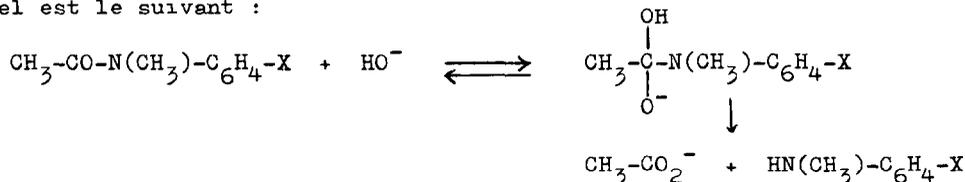


TABLEAU II : Hydrolyse des N-méthylacétanilides

conditions expérimentales		10^4 k sec^{-1}		
		X = CH_3O	X = H	X = NO_2
NaOH = 0,99 N	eau *	2,7	3,3	4,5
t = 76,7°C pour				
X = CH_3O et X = H	DMSO *			
t = 25,0°C pour	x = 0,206 **	1,3	2,2	22,4
X = NO_2				
NaOH = 0,5 N	eau	0,53	0,65	28,7
t = 61,7°C	CTAB 10^{-2} M	0,43	0,60	50,2
même méthode cinétique que pour les esters				
* Ces résultats ont déjà été publiés (7)				
** x = fraction molaire en DMSO (50% en volume)				

Les micelles, tout comme le DMSO, ralentissent l'hydrolyse basique de ces acétanilides lorsque X = H ou OCH_3 et accélèrent cette réaction lorsque X = NO_2 . Ces effets opposés du DMSO sur l'hydrolyse alcaline des acétanilides, en fonction de la nature du groupe partant, ont déjà été interprétés dans un travail antérieur (7). Comme dans le cas des esters, cette interprétation est basée sur l'importance plus ou moins grande du rôle joué par la catalyse acide des molécules d'eau.

Celle-ci est primordiale pour les anilides où X = H ou OCH_3 , en raison de la grande basicité du groupe partant, et elle masque l'effet de l'augmentation d'activité des ions HO^- . Il n'en est pas de même pour le p-nitro N-méthyl-acétanilide, en raison de la basicité beaucoup plus faible du groupe partant.

Compte-tenu du parallélisme complet entre les effets des micelles cationiques et du DMSO sur cette réaction, on peut conclure que, conformément à l'hypothèse de départ, l'effet micellaire, dans ce cas, est également dû à

une augmentation de l'activité des ions HO^- et une diminution de l'activité de l'eau, au voisinage des micelles.

Nous remercions vivement Mademoiselle TCHOUBAR et Madame VIOUT pour les fructueux conseils qu'elles nous ont prodigués au cours de ce travail.

- (1) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 4221.
- (2) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 1113.
- (3) A.J. PARKER, Chem.Rev., 1969, 69, 1.
R.H. BOYD, "Solute-Solvent Interactions", J.F. COETZEE, C.D. RITCHIE, Ed.M. DEKKER, N.Y., Chap. 3, 1969, p. 203.
- (4) R. GOUTAREL, A. CAVE, L. TAN et N. LEBOEUF, Bull.Soc.chim., 1962, 646.
B. TCHOUBAR, Bull.Soc.chim., 1964, 2069.
- (5) E. TOMMILA et M.L. MURTO, Acta Chem.Scand., 1963, 17, 1947, 1980.
- (6) P. HABERFIELD, J. FRIEDMAN et M.F. PINKSTON, J.amer.chem.Soc., 1972, 94, 71.
- (7) V. GANI et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 5241.