

INTERPRETATION DE L'EXALTATION DE L'EFFET CATALYTIQUE DES MICELLES CATIONIQUES
PAR UN GROUPE HYDROXYLE EN β DE L'AZOTE

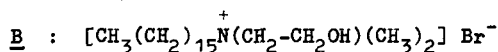
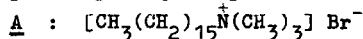
Viviane GANI, Claude LAPINTE et Paulette VIOUÏ

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

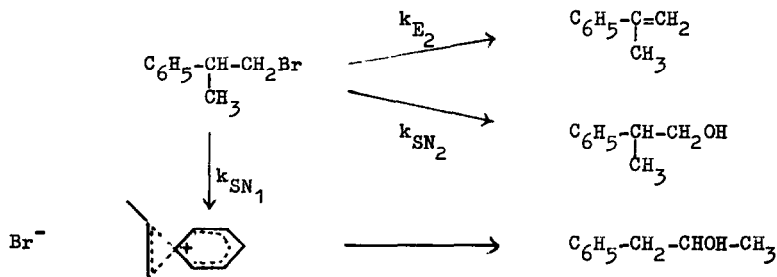
(Received in France 21 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

La catalyse micellaire par les sels d'ammonium quaternaires à longue chaîne est exaltée par la présence d'un groupe hydroxyle en β de l'azote, lors de l'hydrolyse alcaline des esters p-nitrophényliques (1) (2) ; cet effet disparaît quand le groupe OH est remplacé par un groupe OCH_3 (3).

Or, l'effet micellaire des sels d'ammonium quaternaires sur les réactions nucléophiles par les ions HO^- a été attribué notamment à une augmentation d'activité des ions HO^- et à une diminution d'activité de l'eau (4) (5). On pouvait donc penser que les variations opposées de ces deux facteurs étaient particulièrement importantes au voisinage des micelles comportant des groupes OH. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé l'influence de deux tensio-actifs cationiques, A et B, sur quelques réactions nucléophiles provoquées par les ions HO^- :



Nous avons suivi la réaction du bromo-1 phényl-2 propane, déjà étudiée en présence de A, dans une solution micellaire de B en milieu alcalin :



Les résultats consignés dans le Tableau 1 montrent que B accélère plus que A les deux réactions bimoléculaires SN_2 et E_2 et surtout que le rapport $k_{\text{E}_2}/k_{\text{SN}_2}$ augmente lorsqu'on passe de A à B. Ceci est en accord avec une plus grande augmentation d'activité des ions HO^- au voisinage des micelles de B, car la réaction d'élimination est plus sensible à la force de la base attaquante que la réaction de substitution (6)^a.

TABLEAU 1

Tensio-actif	$10^4 k_{E2}$ sec ⁻¹	$10^4 k_{SN2}$ sec ⁻¹	$10^4 k_{SN1}$ sec ⁻¹	$k_{E2}/(k_{E2})_0$	$k_{SN2}/(k_{SN2})_0$	k_{E2}/k_{SN2}
O (5) (sans tensio-actif)	0,55	0,10	0,35	1	1	5,5
<u>A</u> ($10^{-2}M$) (5)	2,55	0,22	0,22	4,6	2,2	12
<u>B</u> ($10^{-2}M$)	16,2	0,60	0,25	29	6,0	27

Mesures effectuées dans l'eau à pH = 13 ;
Concentration en substrat : $2 \cdot 10^{-4}M$; t = 50°C.

Afin de vérifier si B provoque une plus grande diminution de l'activité de l'eau que A nous avons étudié l'hydrolyse alcaline d'acétates de phényle ($CH_3-CO_2-C_6H_4-PX$) et de N-méthylacétanilides ($CH_3-CO-N(CH_3)-C_6H_4-PX$) parasubstitués (X=CH₃O, H et NO₂) en présence de B et nous avons comparé les résultats avec ceux précédemment obtenus en présence de A (7).

TABLEAU 2

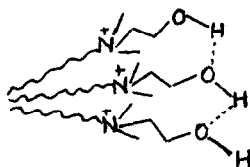
Dérivés carboxyliques	X	$10^4 k_O$ sec ⁻¹	$10^4 k_A$ sec ⁻¹	$10^4 k_B$ sec ⁻¹	k_A/k_O	k_B/k_O	pK _a
$CH_3-CO_2-C_6H_4-PX$	NO ₂ (1)	3,23	12,87	391	4	120	7,0
	H	0,31	0,38	9,57	1,2	31	9,99(8)
	CH ₃ O	0,29	0,43	9,08	1,5	31	10,20(8)
$CH_3-CO-N(CH_3)-C_6H_4-PX$	NO ₂	29	50	111	1,7	3,8	18,5(9)
	H	0,65	0,60	0,54	0,9	0,8	
	CH ₃ O	0,53	0,44	0,44	0,8	0,8	

k_O , k_A et k_B sont les constantes de vitesse dans l'eau et dans les milieux micellaires A et B. [A] = [B] = $10^{-2}M$.
acétate de phényle : tampon carbonate bicarbonate de sodium : 20/80,
pH = 9,56, t = 20°C.
N-méthylacétanilides : [NaOH] = 0,5 N ; t = 61,7°C.

Les résultats du Tableau 2 semblent montrer que les effets opposés des micelles cationiques sur l'activité de l'eau et des ions HO⁻ sont exaltés par la présence d'un groupe hydroxyle dans la molécule de tensio-actif. Ainsi, la différence des effets entre A et B est d'autant plus importante que le groupe partant est moins basique, c'est-à-dire quand la catalyse par les molécules d'eau joue un rôle moins important (7). Au fur et à mesure que la basicité du groupe partant augmente, la différence

entre les effets de A et de B s'estompe. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation d'activité des ions HO^- , plus importante dans les micelles B que A est compensée par une diminution de l'activité de l'eau, plus notable dans B que dans A^b. Cette diminution d'activité de l'eau peut s'expliquer par un plus petit coefficient d'activité des molécules d'eau, fortement associées au voisinage des micelles (10), et par une concentration plus faible des molécules d'eau dans la phase micellaire de B.

La diminution de l'activité de l'eau et l'augmentation d'activité des ions HO^- , plus grande dans le milieu micellaire de B que dans celui de A, pourraient être attribués à une plus grande structuration des micelles fonctionnelles due à des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle. Le caractère hydrophobe du milieu micellaire serait alors augmenté, ce qui provoquerait une diminution de la concentration de l'eau à son voisinage (11). On sait en effet que les molécules pouvant établir des liaisons hydrogène s'associent préférentiellement entre elles plutôt qu'avec les molécules d'eau, en milieu aqueux (12).



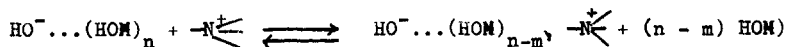
Afin d'étayer notre interprétation, nous avons donc étudié l'influence de la température sur les effets catalytiques des tensio-actifs A et B, lors de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de p-nitrophényle. En effet, il a été montré que la force des liaisons hydrophobes croît très légèrement avec la température alors que la force des liaisons hydrogène décroît très rapidement dans les mêmes conditions (12, 13).

TABLEAU 3

Température °C	10	15	20	40	50
k_B/k_{eau}	210	150	120	70	45
k_A/k_{eau}	-	4	4	3	3

On voit, dans le Tableau 3, que la catalyse par A est pratiquement indépendante de la température alors que l'effet de B y est très sensible. Par conséquent, l'existence de liaisons hydrogène dans les micelles de B est plausible. En outre, il a été montré, sur des exemples de protéines, qu'il existait des interactions coopératives entre liaisons hydrophobes et hydrogène (12). Les liaisons hydrogène seraient renforcées par la présence des liaisons hydrophobes des micelles et réciproquement.

Notre représentation des micelles hydroxylées expliquerait la plus grande réactivité des ions HO^- par suite du déplacement de l'équilibre vers la droite (5) qui seraient dans ce cas plus important.



Nos résultats tendent à montrer que les liaisons hydrogène entre les molécules de tensio-actifs à groupe OH jouent un rôle primordial dans leur effet micellaire. La structuration plus grande de ces micelles par rapport aux micelles A entraînerait un caractère hydrophobe plus marqué et, partant, une plus grande augmentation de l'activité des ions HO⁻ et une diminution de l'activité de l'eau plus importante à leur voisinage.

Nous remercions vivement Mademoiselle TCHOUBAR pour les fructueux conseils qu'elle nous a apportés au cours de ce travail.

NOTES ET BIBLIOGRAPHIE

- (a) - Il faut noter que la diminution de vitesse observée pour la réaction SN₁ est la même avec A et B ; nous avons déjà montré dans le cas de A que la vitesse de cette réaction SN₁ est négligeable dans le milieu micellaire et que la réaction a lieu dans la phase aqueuse (4, 5). On ne peut donc rien en conclure quant aux différences de milieu entre A et B.
- (b) - L'influence du groupe hydroxyle de B a été récemment attribuée à une catalyse acide générale de la réaction d'hydrolyse alcaline des esters, par suite de liaisons hydrogène entre les groupes OH et l'oxygène du carbonyle de l'ester (2). Dans cette hypothèse, l'effet catalytique devrait être d'autant plus important que le groupe partant est moins bon, ce qui est en opposition avec nos résultats du Tableau 2.
- (1) G. MEYER, Tetrahedron Letters, 1972, 4581.
 - (2) M. CHEVION, Israël J. Chem., 1972, 10, 975.
 - (3) G. MEYER, C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 1599.
 - (4) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 4221.
 - (5) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1973, 1113.
 - (6) D.V. BANTHORPE, Elimination reactions, Elsevier, Student Edition, 1963, 40.
 - (7) V. GANI et C. LAPINTE, Tetrahedron Letters, 1973, à paraître.
 - (8) G. KORTUM, W. VOGEL et ANDRUSSOW, Dissociation constants of organic solution, I.U.P.A.C., London Butterworths, 1961.
 - (9) D. DOLMAN et R. STEWART, Can. J. Chem., 1967, 45, 911.
 - (10) W.L. COURCHENE, J. Phys. Chem., 1964, 68, 1870.
 - (11) E.H. CORDES, Reaction kinetics in micelles, Plenum press, New York-London, 1973, 11.
 - (12) G. NEMETHY, I.Z. STEINBERG et H.A. SCHERAGA, Biopolymers, 1963, 43.
 - (13) J. YON, Structure et dynamique conformationnelle des protéines, Ed. Hermann, Paris, 1969, 94.