

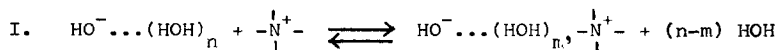
INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION SUR LA CATALYSE MICELLAIRE  
DES REACTIONS NUCLEOPHILES ANIONIQUES.

Claude LAPINTE et PAULETTE VIOUOT

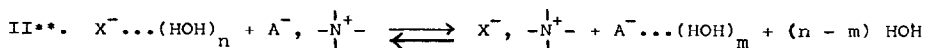
Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S. 2 à 8, rue H. Dunant ; 94. THIAIS, France

(Received in France 22 May 1974; received in UK for publication 29 May 1974)

Nous avons précédemment étudié l'effet des micelles cationiques sur les vitesses relatives de réactions compétitives du type  $S_N1 - S_N2$  et  $S_N2-E_2$ . Les résultats de cette étude ont été interprétés notamment par une diminution de l'activité de l'eau et une augmentation de l'activité des ions  $HO^-$  dans le milieu micellaire (1, 2). L'augmentation de l'activité des ions  $HO^-$  serait due à une désolvatation, du moins partielle, de l'anion dans la couche de Stern, accompagnée d'une association avec le groupe ammonium quaternaire des micelles cationiques, sous forme de paire d'ions très réactive (3) :



La position de l'équilibre I dépend, entre autres, des interactions de  $HO^-$ , d'une part avec les molécules d'eau, d'autre part avec les groupes ammonium quaternaire. Lorsqu'on remplace  $HO^-$  par un autre anion, la position de l'équilibre correspondant doit donc être différente de celle de I. A l'appui de cette hypothèse, on peut citer de récents travaux sur l'inhibition de la catalyse micellaire de réactions d'hydrolyse alcaline par les sels. Celle-ci a été interprétée par une interaction entre les anions des sels avec les groupes cationiques des micelles. Ces anions, chimiquement inertes, remplaceraient les anions nucléophiles dans la couche de Stern (4). L'association compétitive des cations ammonium quaternaire avec les anions présents\* est représentée par l'équilibre II:



$X^-$  = anion nucléophile ;  $A^-$  = anion du sel chimiquement inerte.

Les auteurs ont constaté que l'effet inhibiteur est d'autant plus important que l'anion minéral du sel est plus gros et que sa densité de charge est plus faible (4). Ce phénomène peut être interprété par l'effet de la solvation des anions sur la position de l'équilibre II : moins l'anion  $A^-$  est solvaté par l'eau, plus son association avec l'ammonium quaternaire est favorisée, et on sait qu'un anion est d'autant moins fortement associé à l'eau qu'il est plus gros et que sa densité de charge est faible (5). De plus, ces travaux ont montré que les sels dont l'anion est organique inhibent encore davantage les réactions considérées, vraisemblablement par suite des interactions hydrophobes qui augmentent considérablement l'association de cet

anion avec les cations ammonium quaternaire (6).

D'après ces observations, on doit s'attendre à ce que la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques croisse avec la dispersion de la charge du nucléophile et avec son aptitude à former des liaisons hydrophobes. Ainsi, l'effet catalytique devrait augmenter, avec la nature de l'anion, dans l'ordre :  $\text{HO}^- < \text{CN}^- < \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé l'effet catalytique du CTAB,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Br}^-$ , sur la réaction d'hydrolyse alcaline de l'acétate de p-nitrophényle (1) et sur la réaction des ions  $\text{CN}^-$  (2) et phénate (3) avec ce même ester.

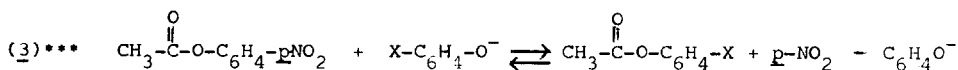
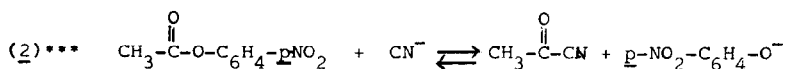
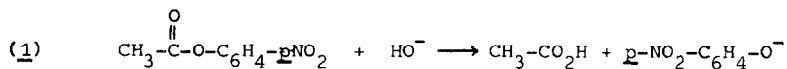


TABLEAU I

10 k M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>			
NUCLEOPHILES	HO <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup>
eau	13 ± 0,5	5 ± 0,5	7 ± 0,5
CTAB 10 <sup>-2</sup> M	44 ± 1	140 ± 5	360 ± 10
k <sub>CTAB</sub> /k <sub>eau</sub>	3 ± 0,5	28 ± 5	52 ± 5
Tampon carbonate-bicarbonate 20/80, 2.10 <sup>-2</sup> M ; t°=20°C.			

Les résultats portés dans le Tableau I sont conformes à nos prévisions : la catalyse est environ respectivement 8 et 20 fois plus importante avec les ions cyanure et les ions phénate qu'avec les ions HO<sup>-</sup>. La position de l'équilibre II semble effectivement jouer un rôle important dans la catalyse micellaire.

Par ailleurs, l'équation de vitesse de la réaction effectuée dans le milieu micellaire permet de mettre en évidence les facteurs de la catalyse liés à la nature du réactif nucléophile :

$$v = k_{X_s^-} [\text{ester}]_e [X_s^-] + k_{X_p^-} [\text{ester}]_m [X_p^-]$$

les indices e et m correspondent respectivement à l'eau et à la phase micellaire,

$X_s^-$  désigne l'anion solvaté par l'eau et  $X_p^-$  l'anion associé à l'ammonium quaternaire sous forme de paire d'ions.

On a montré que, pour des concentrations identiques aux nôtres ( $[ester] = 5 \cdot 10^{-5} M$  et  $[tensio-actif] = 10^{-2} M$ ), la proportion d'acétate de p-nitrophényle incorporée dans les micelles est d'environ 95 % (7), et comme, de plus  $k_{X_p^-} < k_{X_s^-}$ , l'équation ci-dessus peut alors être simplifiée en négligeant la réactivité à l'extérieur de la phase micellaire :

$$v = k_{X_p^-} [ester]_m [X_p^-]$$

La constante de vitesse déterminée expérimentalement est donc de la forme :

$$k_{exp.} = k_{X_p^-} [X_p^-]$$

Si on appelle F la fraction molaire de nucléophile  $X^-$  associé aux cations ammonium quaternaire on obtient :

$$k_{exp.} = k_{X_p^-} F [X^-]_{totale} \quad \text{avec} \quad F = [X_p^-] / ([X_p^-] + [X_s^-])$$

D'après cette expression de  $k_{exp.}$  la catalyse dépend de deux facteurs, la réactivité intrinsèque de la paire d'ions,  $k_{X^-}$ , et de la proportion d'anions associés au tensio-actif, représentée par F, qui augmente avec K, constante de l'équilibre II.

Dans le but de préciser les effets des micelles sur la réactivité des anions,  $k_{X^-}$ , nous avons étudié l'activité catalytique du CTAB sur la réaction de l'acétate de p-nitrophényle avec une série d'anions de structure voisine, comme les phénates substitués. Pour tous les anions phénate considérés, les forces hydrophobes doivent être de même importance, par suite de la présence du noyau aromatique, et l'association de ces anions avec les micelles varie vraisemblablement peu : la valeur de F peut donc être considérée comme approximativement constante d'un anion à l'autre.

TABLEAU II

Conditions expérimentales	$10 k M^{-1} sec^{-1}$				
	X = p-CH <sub>3</sub> O	X = H	X = p-Cl	X = m-Cl	X=dichloro-2,4
eau	$20 \pm 1$	$7 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,05$
CTAB $10^{-2} M$	$1280 \pm 50$	$360 \pm 10$	$143 \pm 5$	$69 \pm 2$	$2,46 \pm 0,5$
$k_{CTAB}/k_{eau}$	$64 \pm 5$	$52 \pm 3$	$48 \pm 3$	$40 \pm 3$	$7 \pm 1$
Tampon : carbonate-bicarbonate 20/80, $2 \times 10^{-2} M$ ; $t^\circ = 20^\circ C$					

Les résultats consignés dans le Tableau II montrent que, dans l'eau, la réactivité est d'environ 60 fois plus faible pour X = 2,4-dichloro que pour X = CH<sub>3</sub>O alors que, dans le milieu micellaire, la réactivité décroît de 500 fois dans les mêmes conditions. Autrement dit, l'effet catalytique du CTAB qui est de 64 dans le cas du p-méthoxyphénate

décroit avec la densité de la charge pour n'être plus que de 7 dans le cas du 2,4 dichlorophénate. Nos résultats indiquent que l'effet de la localisation de la charge sur la réactivité de l'anion se manifeste de façon plus notable dans la phase micellaire que dans l'eau, ce qui peut s'expliquer comme suit. On sait que, pour une série d'anions de structure voisine comme les phénates substitués, plus la densité de charge est grande sur l'atome d'oxygène, plus l'énergie libre de l'anion est grande, mais aussi plus il est énergiquement solvatoé par liaisons hydrogène dans l'eau (8). Par conséquent, la solvatation qui augmente avec la densité de charge nivelle les différences d'énergie des divers anions ; inversement, la désolvatation qui accompagne la formation d'une paire d'ions lâche, entre le groupe cationique du tensio-actif et le nucléophile, augmenterait la différence d'énergie libre entre les anions; ainsi la réactivité serait d'autant plus augmentée que la densité de charge sur l'atome d'oxygène est plus grande. Il est alors logique que l'effet des micelles cationiques sur une série de réactions nucléophiles soit d'autant plus important que la charge sur l'anion est plus grande.

En conclusion, nos résultats montrent que la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques dépend de la nature de l'anion. Elle est d'autant plus importante que l'anion est plus associé à la phase micellaire et cette association augmente avec la dispersion de la charge de l'anion et son aptitude à former des liaisons hydrophobes. En outre, l'association de l'anion avec les ammoniums quaternaires des micelles exalte la réactivité de l'anion, et cela d'autant plus que la densité de charge sur l'atome électronégatif est grande.

Il faut noter que cette interprétation qualitative de la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques fait intervenir des différences d'énergie uniquement dans l'état initial.

Nous remercions vivement Mlle TCHOUBAR pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour tous les conseils qu'elle nous a prodigués.

- (1) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 4221.
- (2) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1973, 1113.
- (3) J. UGELSTAD, T. ELLINGSEN et A. BERGE, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1953.
- (4) C.A. BUNTON et L. ROBINSON, J. Org. Chem., 1969, 34, 773.
- (5) C.A. KRAUS, J. Chem. Ed., 1958, 324.
- (6) C.A. BUNTON, Reaction Kinetics in Micelles, Plenum Press, New-York-London, 1973, 78.
- (7) G. MEYER, Tetrahedron Letters, 1972, 4581.
- (8) R.T. MELVER Jr., J.H. SILVERS, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 8464.

(\*) - Il faut noter que, dans le cas de réactions nucléophiles anioniques catalysées par les micelles cationiques, il existe toujours, même en l'absence de sel, une compétition entre l'association des contre-ions des micelles, les anions du tampon et les anions nucléophiles avec le groupe ammonium quaternaire.

(\*\*) - Pour simplifier l'écriture, nous négligeons ici la solvatation des paires d'ions par l'eau.

(\*\*\*) - Un gros excès de phénate et de cyanure a été utilisé pour déplacer totalement la réaction réversible vers la droite. Les mesures ont été effectuées dans des conditions de pseudo-premier ordre.