

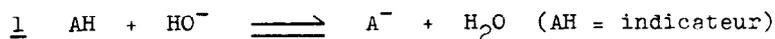
ACCROISSEMENT DE LA FONCTION D'ACIDITE H₊ PAR EFFET MICELLAIRE

Gilbert MEYER, Paulette VIOUET et Bianca TCHOUBAR

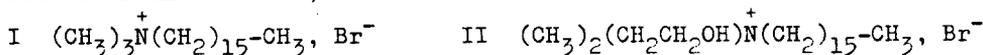
(Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 rue H. Dunant, 94320-Thiais, France)

(Received in France 5 June 1974; received in UK for publication 10 June 1974)

L'augmentation de vitesse, en présence de micelles, observée pour certaines réactions nucléophiles provoquées par les ions HO⁻, a été attribuée dans notre laboratoire, notamment à une plus grande activité des ions HO⁻ dans la phase micellaire, reliée à une diminution de l'activité de l'eau dans cette phase (1). Si tel était le cas, la fonction d'acidité H₊ de Hammett devrait être plus grande dans un milieu micellaire aqueux que dans l'eau en l'absence de micelles. En effet, si au voisinage des micelles l'activité des ions HO⁻ augmente et celle de H₂O diminue, l'équilibre 1 doit être déplacé vers la droite et, partant, H₊ = pK_{AH} + log [A⁻] / [AH] doit croître, c'est à dire ΔH₊ = Δ log [A⁻] / [AH] > 0.



Nous avons donc étudié l'effet des micelles sur la position de tels équilibres. Pour ce faire, nous avons utilisé les tensio actifs I et II :



et, comme indicateurs AH, l'indazole, le benzimidazole ainsi que les phénols suivants : p-méthoxyphénol, phénol, m-chlorophénol, dichloro-2-4-phénol, p-nitrophénol. Le rapport [A⁻] / [AH] a été mesuré par spectrophotométrie U.V.

Des études préliminaires nous ont montré que les résultats les plus reproductibles en ce qui concerne ΔH₊ nécessitent les conditions suivantes. En présence des micelles, la concentration en HO⁻ doit être telle que le rapport [A⁻] / [AH] soit voisin de 1. Dans le cas des dérivés indoliques cette condition est satisfaite en utilisant une solution aqueuse de soude de concentration variant de 10⁻³ à 10⁻² M.l⁻¹. Quant aux phénols, en raison de leur plus forte acidité, il est nécessaire d'opérer en présence de tampons. Le milieu micellaire étant sensible à la présence de sels (2) nous avons déterminé les valeurs de ΔH₊ pour une même force ionique μ = 2.10⁻². Pour ce faire, dans le cas des indazoles, il suffit d'ajouter à la solution alcaline la quantité de NaCl nécessaire.

Lorsqu'on opère en présence de tampons (cas des phénols), nous avons constaté que les valeurs de ΔH₊ varient en fonction de la concentration et de la nature du tampon (*). Pour chaque tampon utilisé, nous avons donc effectué

des mesures à diverses concentrations de celui-ci, et nous avons extrapolé les valeurs de ΔH_{-} ainsi obtenues à la concentration nulle en tampon. Pour que les valeurs ainsi extrapolées soient comparables aux résultats obtenus avec les dérivés indoliques, nous avons effectué toutes les mesures en présence de NaCl 2.10^{-2} M.l⁻¹.

Valeurs de ΔH_{-} (*) en présence des micelles I et II			
t = 25° C, $C_{\text{tensioactif}} = 10^{-2}$ M.l ⁻¹ , $C_{\text{indicateur}} = 10^{-4}$ M.l ⁻¹ sauf pour le			
p-nitrophénol dont la concentration = $3,6.10^{-5}$ M.l ⁻¹			
Indicateur	pK (3)	$\Delta H_{-}(I)$	$\Delta H_{-}(II)$
indazole	13,8	1,95	1,85
benzimidazole	12,86	1,33	1,33
méthoxyphénol	10,20	0,28 (a)	0,49 (a)
phénol	9,99	0,47 (b)	0,72 (b)
chlorophénol	9,03	0,74 (c)	1,02 (c)
dichlorophénol	7,85	0,85 (d)	1,10 (d)
nitrophénol	7,15	0,95 (e)	1,04 (e)

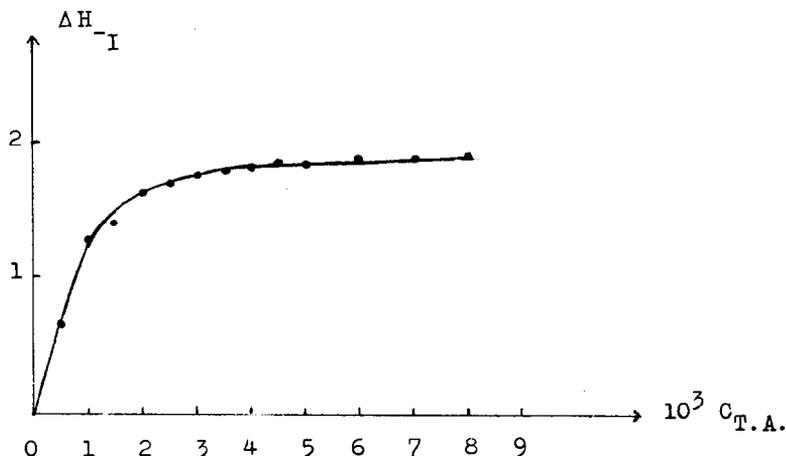
a) Tampon	$\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$	80/20	$0,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1} < C < 2.10^{-2}\text{M.l}^{-1}$
b) "	borate		$0,25.10^{-2}\text{M.l}^{-1} < C < 10^{-2}\text{M.l}^{-1}$
c) "	"Tris"-HCl, "tris"	50/50	$0,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1} < C < 2.10^{-2}\text{M.l}^{-1}$
d) "	$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$	50/50	$0,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1} < C < 1,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1}$
e) "	$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$	80/20	$0,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1} < C < 1,5.10^{-2}\text{M.l}^{-1}$

(*) La précision estimée est de $\pm 0,08$ unité

Les résultats du tableau montrent une forte augmentation de H_{-} aux concentrations micellaires (10^{-2} M.l⁻¹ en tensio-actif). I et II exercent (*) un effet peu différent sur H_{-} pour un même indicateur. Les valeurs de ΔH_{-} varient notablement suivant la structure de l'indicateur.

Nous avons, en outre, mesuré les variations de ΔH_{-} en fonction de la concentration en tensio-actif pour l'indazole (voir figure). On constate que ΔH_{-} croît d'abord rapidement et atteint ensuite un palier pour une concentration en tensio-actif voisine de 4.10^{-3} M.l⁻¹ (concentration micellaire critique).

(*) dans la plupart des cas.



Pour interpréter ces résultats, nous avons examiné les différents facteurs susceptibles d'affecter la position de l'équilibre acide-base 1.

L'effet des micelles sur AH devrait avoir pour conséquence le déplacement de l'équilibre 1, non pas vers l'anion A^- , comme nous l'observons, mais vers AH. En effet, l'indicateur organique AH, électriquement neutre, doit être plus soluble dans la phase micellaire dont la structure est voisine de celle des paraffines que dans l'eau, ce qui aurait pour conséquence la diminution de l'activité de AH. Un tel déplacement de l'équilibre 1 a d'ailleurs été observé en présence de tensio-actif non ionique, c'est à dire ne possédant pas de charges (4).

En revanche, l'effet des micelles sur la solvatation des divers anions présents pourrait être à l'origine de nos résultats. Dans l'eau, les ions HO^- sont plus fortement solvatés par liaisons hydrogène que ne le sont les ions A^- dont la charge est nettement plus délocalisée (5).

De ce fait, la déstabilisation de ces ions par désolvatation au voisinage des micelles est différente : elle est plus importante pour HO^- que pour A^- ; cette différence doit être d'autant plus grande que la charge de A^- est plus délocalisée (5)(6)(7). De plus, il est probable que, par suite des interactions hydrophobes, l'association avec les micelles et, partant, la stabilisation, est plus importante pour les anions organiques A^- que pour les ions HO^- . Ces deux effets sur la stabilité relative des ions A^- et HO^- vont dans le même sens et doivent avoir pour conséquence le déplacement de l'équilibre 1 vers la droite.

Toutes ces considérations expliquent nos résultats. On constate, en effet, que l'accroissement de H_+ est d'autant plus grand que la charge de l'anion A^- correspondant à l'indicateur est plus dispersée. Ainsi, l'augmentation de H_+ est plus importante pour les dérivés indoliques que pour les phénols.

Pour ces derniers, la valeur de ΔH_{-} est d'autant plus élevée, aux erreurs d'expérience près, que la charge de l'anion phénate est plus délocalisée. Ces effets micellaires sont à rapprocher de l'augmentation de la fonction H_{-} par le diméthyl-sulfoxyde dont l'effet dépend également de la délocalisation de la charge de l'anion A^{-} correspondant à l'indicateur AH (5). Notons en outre que Bunton (6), lors de l'étude des effets micellaires sur les fonctions d'acidité H_0 et H_R , a constaté que l'importance de ces effets dépend également de la délocalisation de la charge positive de la forme ionique des indicateurs, c'est à dire des ions $\overset{+}{N}-H$ et R^{+} .

En conclusion, nos résultats montrent que les micelles cationiques déplacent l'équilibre 1 vers la forme anionique A^{-} , ce qui correspond à une exaltation de la basicité apparente du milieu et étayent ainsi l'hypothèse selon laquelle les micelles augmentent à leur voisinage l'activité des ions HO^{-} .

NOTES ET BIBLIOGRAPHIE

- (*) Les valeurs de ΔH_{-} extrapolées à une concentration nulle en NaCl sont supérieures d'environ 0,3 unité à celles du tableau.
- (1) V. GANI et C. LAPINTE, Tetrahedron Letters, 1973, 2775.
- (2) C.A. BUNTON, Reaction kinetics in micelles, Plenum Press, edited by E. Cordes, New York, London, 1973, 76.
- (3) G. YAGIL, J.Phys.Chem., 1967, 71, 1034.
G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOW, Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions, London, Butterworths, 1961.
- (4) L.K. TONG et M.C. GLESMAN, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 4305.
- (5) B.W. CLARE, D. COCK, E.C.F. KO, V.C. MAC et A.J. PARKER, J.amer.chem. Soc., 1966, 88, 1911.
D.J. CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, 1965, Chapitre 1.
- (6) C.A. BUNTON et L.A. ROBINSON, J.Phys.Chem., 1970, 74, 1062.
- (7) R.T. Mc IVER Jr. et J.H. SILVERS, J.amer.chem.Soc., 1973, 95, 8462.