

ETUDE DES EFFETS DES MICELLES CATIONIQUES SUR L'ETAT INITIAL ET
L'ETAT DE TRANSITION DE REACTIONS NUCLEOPHILES ANIONIQUES

Claude LAPINTE et Paulette VIOUT

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

(Received in France 12 June 1974; received in UK for publication 16 August 1974)

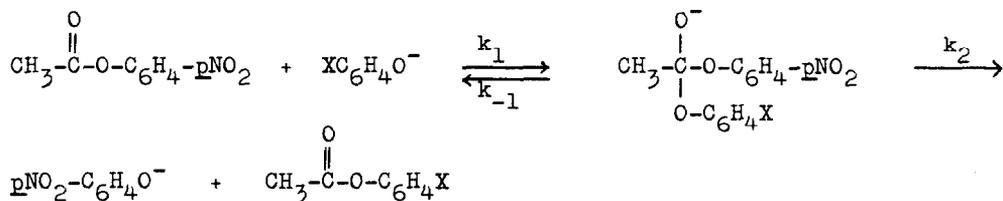
Nous avons précédemment interprété les effets catalytiques des micelles cationiques sur les réactions nucléophiles anioniques, notamment par une augmentation de la réactivité de l'anion due à sa désolvatation et à son association avec les cations des tensioactifs, ces associations pouvant être plus ou moins importantes selon la structure de l'anion (1,2). Cette interprétation repose sur une augmentation d'énergie libre de l'état initial de la réaction, alors que la catalyse micellaire avait été antérieurement attribuée à une stabilisation électrostatique de l'état de transition (3). Nous avons donc cherché à séparer les effets micellaires sur les énergies libres de l'état initial et de l'état de transition, afin de déterminer leur importance relative.

La position de l'état de transition sur le chemin réactionnel, pour des réactions nucléophiles, a pu être appréciée grâce à une corrélation de type Brönsted (4), établie par Bruice et Lapinsky, entre la réactivité de l'anion A^- et le pK_a de l'acide conjugué AH (5).

$$\log k_{A^-} = \log G + \beta_N pK_a$$

G et β_N sont des paramètres caractéristiques d'une réaction pour une famille d'anions, dans des conditions de température et de solvant bien définies. La valeur de β_N mesure la sensibilité de la réaction à la basicité du nucléophile, dans un milieu donné, et elle donne une indication sur le degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition (6). Des travaux récents ont montré que β_N augmente lorsqu'on remplace l'eau par un mélange eau-solvant aprotique dipolaire et ils ont permis ainsi de discuter l'effet de la solvatation sur l'état de transition (7). Partant de ces données, il paraissait probable que la variation de β_N , lorsqu'on passe de l'eau aux milieux micellaires, nous donnerait des indications sur l'effet des micelles cationiques au niveau de l'état de transition.

Nous avons donc étudié la réaction de l'acétate de p-nitrophényle avec la série des anions phénate substitués, dans l'eau, en présence et en absence d'un tensio-actif cationique, le CTAB, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \text{Br}^-$, aux concentrations micellaires (10^{-2} M).



Les mesures ont été effectuées dans un tampon carbonate-bicarbonate de sodium 20/80 ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ M, pH = 9,56) à 20°C, dans des conditions de pseudo-premier ordre, en suivant l'apparition du p-nitrophénate à 400 nm. (*)

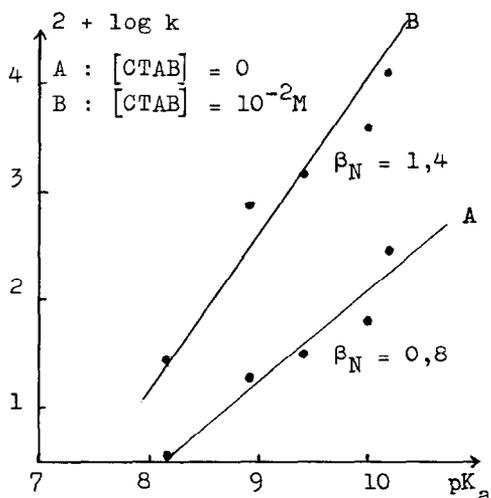


Fig. I

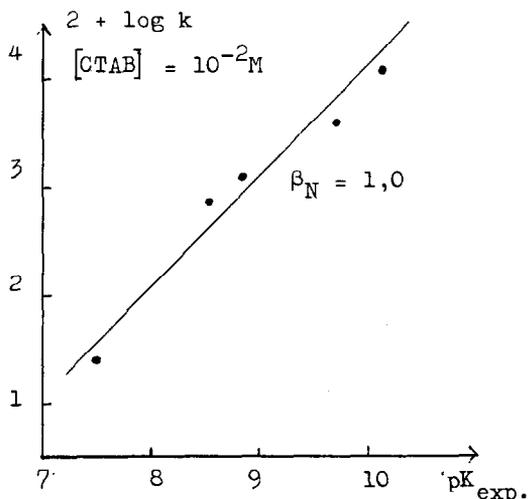
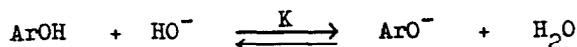


Fig. II

Sur la figure I, nous avons porté les valeurs de $\log k_A^-$ en fonction du pK_a du phénol correspondant, k_A^- représentant les constantes de vitesse de second ordre, en absence de CTAB (courbe A) et en présence de CTAB (courbe B). Dans l'eau, il est admis que la formation de l'intermédiaire tétraédrique est l'étape déterminante : $k_A^- = k_1$. Comme l'intermédiaire tétraédrique est presque symétrique, l'effet des micelles sur k_{-1} et k_2 doit être à peu près le même. On peut donc admettre que la présence de micelles ne change pas l'étape lente de la réaction.

Les valeurs de β_N ont été jusqu'ici essentiellement déterminées pour des réactions effectuées dans l'eau. Or, la basicité du nucléophile et, par conséquent, l'acidité de l'acide conjugué varient avec le milieu. Lorsqu'on effectue la réaction en présence de micelles, il faut comparer les constantes de vitesse et les constantes d'ionisation de l'acide conjugué du nucléophile dans le même milieu micellaire.

En présence d'ions HO^- , les phénols s'ionisent suivant l'équilibre :



$$\text{et } K = \frac{[\text{ArO}^-] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ArOH}] [\text{HO}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{ArO}^-} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{ArOH}} \gamma_{\text{HO}^-}}$$

Dans l'eau, l'activité des ions HO^- est reliée à celle des ions H^+ par la constante d'autoprotolyse K_w , ce qui conduit à

$$\text{pK} = -\log \frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} - \log \frac{\gamma_{\text{ArO}^-} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{ArOH}}} - \text{pK}_w = -\text{pK}_a - \text{pK}_w$$

Le pK_a , grandeur thermodynamique, garde la même valeur, pour un acide donné, quel que soit le milieu. La spectrophotométrie U.V. permet de calculer $\log \frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]}$ et, par conséquent, d'en déduire

$$\log \frac{\gamma_{\text{ArO}^-} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{ArOH}}} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]}$$

Le terme des activités reflète les interactions du milieu, ici l'environnement micellaire, sur les entités présentes ArOH , ArO^- , H_2O , HO^- , H_3O^+ . Dans les micelles, les entités ArO^- et ArOH sont localisées dans un micro-environnement où on ne peut pas atteindre la concentration des ions HO^- et H^+ . Les variations des activités de HO^- , H_3O^+ , H_2O avec le changement de milieu ne sont donc pas connues mais restent sensiblement constantes lorsqu'on passe d'un phénol à un autre. A partir de la variation de $\log \frac{\gamma_{\text{ArO}^-} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{ArOH}}}$,

on peut alors définir une échelle de pK expérimentaux déterminant les différences d'acidité des phénols dans le milieu micellaire :

$$\log \left(\frac{\gamma_{\text{ArO}^-} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{ArOH}}} \right)_{\text{mic.}} - \log \left(\frac{\gamma_{\text{ArO}^-} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{ArOH}}} \right)_{\text{eau}} = \log \left(\frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} \right)_{\text{mic.}} - \log \left(\frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} \right)_{\text{eau}}$$

$$\text{pK}_{\text{exp.}} = \text{pK}_a - \log \left(\frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} \right)_{\text{mic.}} + \log \left(\frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} \right)_{\text{eau}}$$

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs de $\text{pK}_{\text{exp.}}$ ainsi défini pour les phénols considérés.

X	$\text{CH}_2\text{O}-4$	H	Cl-4	Cl-3	dichloro-2,4
pK_a	10,2	10,0	9,42	8,93	8,17
$\text{pK}_{\text{exp.}}$	10,1	9,7	8,84	8,51	7,50

Ces résultats montrent que les effets de substituant sur les acidités des

phénols sont plus grands dans le milieu micellaire que dans l'eau (**).

Sur la figure II, nous avons porté $\log k_A$ - pour les réactions effectuées en présence de CTAB en fonction des pK_{exp} des phénols dans ce milieu. La valeur de β_N est alors de 1,0, proche de la valeur déterminée dans l'eau. La différence entre 1,4 et 1,0 est due uniquement à la variation d'acidité des phénols ($pK_a - pK_{exp}$). Ainsi, la catalyse micellaire serait provoquée par une déstabilisation de l'état initial plus grande que l'effet éventuel sur l'état de transition, ainsi que nous l'avions déjà proposé (2).

Le degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition a été défini par le rapport $\beta_N/\beta_{N \max}$, en faisant une analogie entre un équilibre où le transfert de la charge est total et l'équilibre entre l'état initial et l'état de transition de l'étape lente pour une réaction où ce transfert est partiel (8). La valeur maximum de β_N a été évaluée à 1,7 (8) en portant les valeurs de $\log K'$ en fonction des pK_a des phénols, pour les équilibres :

$$AcIm^+ + ArO^- \xrightleftharpoons{K'} AcOAr + Im \quad (Im = \text{imidazole}, Im^+ = \text{cation imidazolium})$$

Quand on passe de l'eau au milieu micellaire, l'augmentation de β_N est faible (1,0 - 0,8 = 0,2) et ne peut être attribuée avec certitude à un plus grand degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition. Il est probable que les micelles cationiques provoquent une variation de $\beta_{N \max}$ dans le même sens que celle que nous avons observée sur β_N et que nous nous proposons d'évaluer. Dès à présent il semble vraisemblable d'admettre que le rapport $\beta_N/\beta_{N \max}$ change peu quand on passe de l'eau au milieu micellaire et que, par conséquent, les effets des micelles cationiques sur les réactions nucléophiles étudiées sont faibles au niveau de l'état de transition.

Nous remercions vivement Melle TCHOUBAR et Mme LALOI pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec elles.

(*) Les constantes de vitesse de second ordre k_A - ont été calculées à partir de la pente de la droite obtenue en portant la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en ions phénate (9).

(**) Notons qu'il n'est pas possible de comparer les valeurs des acidités des phénols dans l'eau et dans le milieu micellaire puisque, dans ce dernier cas, elles ne sont connues qu'à une constante près correspondant à la variation de l'activité du proton entre l'eau et le milieu micellaire.

- (1) C. LAPINTE et P. VIOUT, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 1113.
- (2) C. LAPINTE et P. VIOUT, *Tetrahedron Lett.*, en cours de publication.
- (3) R.B. DUNLAP et E.H. CORDES, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 4395.
- (4) J.N. BRONSTED et K. PEDERSEN, *Z. Phys. Chem.*, 1924, 108, 185.
- (5) T.C. BRUCE et R. LAPINSKY, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 2265.
- (6) W.P. JENCKS, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, Mc Graw-Hill, N.Y., 1969, p. 81.
- (7) L.J. STANGELAND, L. SENATORE et E. CUIFFARIN, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, 852.
- (8) J. GERSTEIN et W.P. JENCKS, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 4655.
- (9) W.P. JENCKS et J. CARRIUOLO, *J. biol. Chem.*, 1959, 234, 1272.