

EFFETS DES MICELLES CATIONIQUES SUR LES REACTIONS D'ELIMINATION E2 DES HALOGENURES DE β -PHENYLETHYLE

par G. ROBLLOT, G. MEYER et P. VIOUT

Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 rue Henri Dunant, 94 - Thiais (France)

(Received in France 3 December 1974; received in UK for publication 29 May 1975)

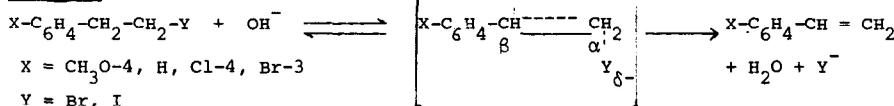
Pour une réaction E2 où un groupe aryle est porté par le carbone en β (voir Figure 1), le caractère carbanionique de ce carbone dans l'état de transition a souvent été apprécié par la valeur de ρ dans la relation de HAMMET: $\log k_X/k_H = \rho\sigma$ où ρ mesure la sensibilité de la réaction au changement de densité électronique du site réactionnel; sa valeur est positive et d'autant plus grande que le caractère carbanionique est plus marqué (1) (2).

La densité de charge sur C_β varie avec les changements des conditions de la réaction: force de la base, nature du solvant (1) (3). On pouvait donc s'attendre à une influence du microenvironnement micellaire sur le déroulement d'une réaction E2.

Par ailleurs, l'effet isotopique k_H/k_D est maximum et habituellement voisin de 7 lorsque H est équidistant du C_β et de la base dans l'état de transition (1).

L'attaque des bases sur les dérivés β -phényléthyls est une réaction couramment citée pour apprécier la densité de charge sur C_β .

Figure 1



Nous avons donc étudié l'effet des micelles cationiques de A: $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3, Br^-$ et de B: $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)(CH_2)_2OH, Br^-$ sur cette réaction. Comme certaines analogies avaient été précédemment notées dans notre laboratoire entre l'effet des micelles cationiques et l'effet du DMSO (4) (5), nous avons également étudié cette réaction en présence de DMSO. La réaction est suivie dans des conditions de pseudo premier ordre, par spectroscopie UV, grâce à la formation de styrène.

Nous avons vérifié que, dans l'eau et dans le milieu micellaire, $\log k_{XO}/k_{HO} = \rho_O\sigma$ (.) et $\log k_{Xm}/k_{Hm} = \rho_m\sigma$. On en tire $\log k_m/k_o$ (..) = $(\rho_m - \rho_o)\sigma + Cte$ et, puisque $k_m > k_o$ la valeur de ρ est plus importante dans le milieu micellaire que dans l'eau (voir tableau suivant) :

	X	CH ₃ O-4	H	Cl-4	Br-3	ρ_o	ρ_A	ρ_B	$\rho_{DMSO}^{(a)}$
Y = Br	$10^4 k_o$	2,52	4,8	8,2	10,	0,93	-	1,94	1,68
Y = I	min ⁻¹	7,5	11	18,6	25,3	0,81	1,76	1,73	-

$[X-C_6H_4-(CH_2)_2-Y] = 6.10^{-5}$ M; $[NaOH] = 10^{-2}$ M; t = 50°C

(a) : fraction molaire de DMSO = 0,4

Pour $C_6H_5-CZ_2-CH_2I$ ($Z = H$ ou D), la valeur de k_H/k_D , voisine de 6 dans l'eau ne varie sensiblement pas avec la concentration micellaire.

Nous proposons à ces résultats l'interprétation suivante: dans l'état initial, les ions OH^- subiraient un effet important de déstabilisation, par désolvatation, en passant de l'eau au milieu micellaire (8); dans l'état de transition, la charge étant plus dispersée, sa déstabilisation est donc moindre: la réaction est donc accélérée. Cette accélération est d'autant plus grande que la charge est plus délocalisée dans l'état de transition, c'est-à-dire que X est plus électroattracteur. Un résultat récent de notre laboratoire a conduit à une interprétation semblable (9).

Cette interprétation fait intervenir, d'une part une différence d'énergie d'activation entre l'eau et le milieu micellaire, cette différence portant sur l'énergie de l'état initial et de l'état de transition, et, d'autre part, dans le milieu micellaire à une différence d'énergie d'activation liée à l'effet des substituants sur l'état de transition.

Bien que l'augmentation de ρ corresponde à une plus grande densité de charge sur C_β dans l'état de transition, néanmoins, la différence d'effet isotopique k_H/k_D entre l'eau et le milieu micellaire est faible et ne paraît pas indiquer un transfert de proton plus important du C_β vers la base. D'après des résultats antérieurs obtenus dans d'autres milieux (10 (11), l'augmentation de ρ jointe au faible effet isotopique seraient dus davantage à une rupture moins avancée de la liaison $C_\alpha - Y$ qu'à un transfert plus prononcé de l'hydrogène du C_β à la base dans l'état de transition: le départ du groupe Y , favorisé dans l'eau par suite d'une catalyse acide (12), serait plus difficile dans le milieu micellaire où l'assistance électrophile par liaison hydrogène est diminuée (13).

Nous remercions vivement Mlle TCHOUBAR pour ses nombreux conseils.

- (1) W.H. SAUNDERS, Mechanism of elimination reactions, Wiley, 1973, Chap. II.
 - (2) L.P. HAMMETT, Phys.org. Chemistry, Mac Graw Hill, 1970, Chap. 11.
 - (3) N. FEIT, W.H. SAUNDERS, J.amer. chem.Soc., 1970, 92, 5615.
 - (4) G. MEYER, B. TCHOUBAR, P. VIOUT, Tetrahedron Lett., 1974, 2487.
 - (5) C. LAPINTE, V. GANI, Tetrahedron Lett., 1973, 2775.
 - (6) R.W. TAFT, E. PRICE ..., J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3146.
 - (7) C. JOHNSON, "The Hammett equation", Cambridge Univ.Press, 1973, p.8, p.20.
 - (8) C. LAPINTE, P. VIOUT, Tetrahedron Lett., 1973, 1113.
 - (9) C. LAPINTE, P. VIOUT, Tetrahedron Lett., 1974, 2401.
 - (10) R.A. BARTSCH, E.A. MINTZ, R.M. PARLMAN, J.amer.chem.Soc., 1974, 96, 4249.
 - (11) A.F. COCKERILL, J.Chem.Soc. (B), 1967, 964.
 - (12) B.O. CONIGLIO, D.E. GILLES, W.R. McDONALD, A.J. PARKER, J.Chem.Soc. (B). 1966, 152.
 - (13) En accord avec l'interprétation de A.LOUPY et J.SYDEN-PENNE, pour une réaction E2 dans le DMF, Tetrahedron Lett., 1975, 489.
 - (14) E.J. FENDLER, J.H. FENDLER, Adv.Phys.Org.Chem., Acad.Press, 1970, 8,293.
- (.) Nous avons admis que les valeurs de σ pour les substituants envisagés ne subissent pas de variation notable avec le changement de milieu (6) (7).
- (..) k_m : Cte de vitesse apparente dans les micelles (14); k_o : Cte dans l'eau.