

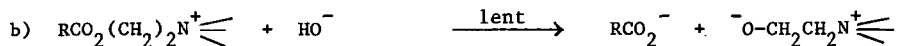
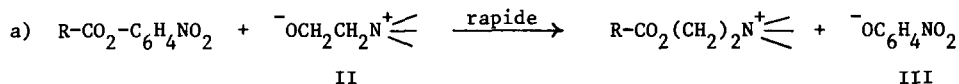
INHIBITION DE L'HYDROLYSE ALCALEINE DE L'ACETATE DE p-NITROPHENYLE PAR DES MICELLES HYDROXYLES DERIVEES D'UN SEL DE PYRIDINIUM

Viviane GANI

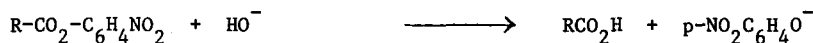
Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 Rue H. Dunant, 94320 - THIAIS, France

(Received in France 10 March 1977; received in UK for publication 20 May 1977)

L'étude de l'hydrolyse alcaline d'esters de p-nitrophényle, en présence de tensio-actifs hydroxylés tels que  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ ,  $Br^-$ , I, aux concentrations micellaires, a permis de mettre en évidence une réaction en deux étapes (1) :

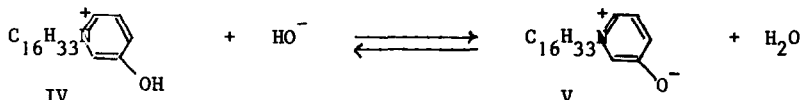


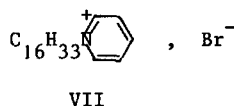
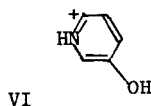
La formation de l'anion p-nitrophénate est plus rapide par la réaction de trans-estérification a), que par hydrolyse alcaline de l'ester :



en présence de micelles de CTAB,  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ ,  $Br^-$  (6). L'attaque préférentielle des esters par les anions dérivés du tensio-actif, et non par les ions  $HO^-$ , peut être attribuée à la plus grande nucléophilie de II (2) et/ou au rapprochement de l'ester et de II, tous deux incorporés aux micelles, joint à la répulsion électrostatique des ions  $HO^-$  par les charges négatives de II.

Nous avons voulu mettre en évidence l'importance relative de ces facteurs, et déterminer si un oxy-anion faisant partie intégrante des micelles réagit toujours plus rapidement sur un ester que  $HO^-$  en milieu micellaire cationique, indépendamment de sa nucléophilie. Pour ce faire, nous avons examiné les effets micellaires d'un tensio-actif hydroxylé dont l'ionisation donne un anion peu nucléophile, mais en proportion élevée. Nous avons choisi le sel de pyridinium IV.





On peut s'attendre à ce que l'anion V soit moins nucléophile que II dans le milieu micellaire puisque, dans l'eau, la réactivité nucléophile décroît dans l'ordre  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  (3). De plus, les  $\text{pK}_a$  des alcools VI et I, dans l'eau, sont respectivement 5,37 (4) et 12,4 (3). Par conséquent, au pH où la réaction est effectuée, 9,56, le tensio-actif IV est, sinon totalement, du moins en grande partie, ionisé, ce qui n'est pas le cas de I, et la concentration de V est de ce fait, plus élevée que celle de II dans la phase micellaire.

Nous avons étudié les effets micellaires du tensio-actif IV sur la formation de l'anion III à partir de l'acétate de p-nitrophényle (APNP), et nous les avons comparés à ceux du tensio-actif non hydroxylé correspondant VII. Dans le cas des micelles de IV, la formation du p-nitrophénate III peut être provoquée, soit par l'attaque des ions  $\text{HO}^-$ , soit par celle des anions V, par un processus analogue à a), alors que dans le cas de VII, elle ne peut être due qu'à l'attaque des ions  $\text{HO}^-$ .

Les résultats rassemblés sur le tableau montrent que la formation de III est accélérée par les micelles de VII, suivant un processus catalytique tout à fait comparable à celui qui a été observé antérieurement pour l'hydrolyse alcaline des esters en présence de micelles cationiques (7).

En revanche, le tensio-actif IV ralentit la formation de III; la concentration élevée de l'anion V dans la phase micellaire ne suffit donc pas à compenser sa faible nucléophilie.

La diminution de  $k_{\text{obs}}$  avec l'augmentation de la concentration en tensio-actif IV est comparable à celle qui a été souvent notée pour l'hydrolyse alcaline des esters en présence de micelles anioniques comme celles du laurylsulfate de sodium (LSNa) (7). On peut en déduire qu'en solution micellaire de IV, l'attaque de l'ester serait provoquée par les ions  $\text{HO}^-$ , et que cette attaque serait gênée par suite des répulsions électrostatiques exercées par les charges négatives du tensio-actif ionisé V, dans les micelles. Un effet analogue a été constaté, lors de l'hydrolyse alcaline de l'APNP en présence de micelles de  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{Br}^-$  (8).

Toutefois, les anions V peuvent réagir compétitivement avec les ions  $\text{HO}^-$  sur l'ester pour donner le p-nitrophénate III, la réaction globale étant moins rapide que l'hydrolyse alcaline de l'ester en l'absence de micelles, par suite de la faible concentration des ions  $\text{HO}^-$  dans la phase micellaire, et de la faible nucléophilie de V. Cependant, l'intervention des ions phénoxyde V pourrait expliquer l'augmentation de  $k_{\text{obs}}$  (tableau) à partir d'une concentration en tensio-actif IV, et donc en anions V, assez élevée ( $8 \cdot 10^{-3}$  M) pour compenser partiellement le ralentissement dû aux répulsions électrostatiques des ions  $\text{HO}^-$ .

Il résulte de ces données que le rapprochement des entités réagissantes dans les micelles, et la forte concentration des anions dérivés du tensio-actif, n'entraînent pas nécessaire-

ment l'attaque préférentielle de l'ester par ces anions et, en conséquence, une augmentation de la vitesse de formation de l'anion p-nitrophénate à partir de l'ester. Il semble que ce résultat ne soit atteint qu'à la condition que les anions formés par ionisation du tensio-actif aient une forte réactivité nucléophile. De plus, l'orientation mutuelle des groupes réactifs de l'ester et de l'oxy-anion peuvent varier suivant la structure du tensio-actif et, par conséquent, jouer un rôle plus ou moins favorable.

En outre, nos résultats mettent en relief, une fois de plus, l'importance des facteurs électrostatiques dans la catalyse micellaire; en effet, le sel de pyridinium VII, positivement chargé, provoque une accélération de l'hydrolyse basique de l'APNP, alors que le sel de pyridinium V, zwitterionique, inhibe cette même réaction.

Je remercie vivement Melle B. TCHOUBAR et Mme P. VIOUT pour l'aide qu'elles m'ont apportée.

TABLEAU

$10^3$ [tensio-actif] M/l	:	0	:	0.4	:	1	:	2	:	4	:	6	:	8	:	10	:	
$10^4 k_{\text{obs}}$	:	VI *	:	141	:	159	:	214	:	238	:	309	:	341	:	382	:	396
$\text{sec}^{-1}$	:	IV *	:	141	:	135	:	104	:	82	:	37	:	22	:	27	:	37
$10^3$ [tensio-actif] M/l	:	0	:	0.25	:	0.50	:	1	:	2.5	:	3.8	:	6.35	:	8.9	:	
$10^4 k_{\text{obs}}$	:	I ***	:	2.8	:	14	:	35	:	101	:	207	:	258	:	303	:	342
$\text{sec}^{-1}$	:		:		:		:		:		:		:		:		:	

La formation de l'anion  $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$  a été suivie par spectrographie UV à 400 nm.

\* Tampon carbonate de sodium/bicarbonate de sodium = 20/80

[Tampon] =  $2 \cdot 10^{-2}$  M; pH = 9,56

t =  $60,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

[ester]  $\sim 10^{-5}$  M

\*\*\* Résultats donnés dans la réf. (6). I =  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , t =  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ,

[ester] =  $3 \cdot 10^{-5}$  M.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) C.A. BUNTON et S. DIAZ, *J.Amer.Chem.Soc.*, 98, 5663 (1976) et références citées dans cet article; b) G. MEYER, *Tetrahedron*, sous presse.
- (2) C.A. BUNTON et C.H. PAIK, *J.Org.Chem.*, 41, 40 (1976) et références citées.
- (3) W.P. JENCKS et M. GILCHRIST, *J.Amer.Chem.Soc.*, 84, 2910 (1962).
- (4) D.E. METZLER et E.E. SNELL, *J.Amer.Chem.Soc.*, 77, 2431 (1955).
- (5) C.A. BUNTON et L.G. IONESCU, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95, 2912 (1973).
- (6) G. MEYER, *Tetrahedron Letters*, 4581 (1972).
- (7) J.H. FENDLER et E.J. FENDLER, *Catalysis in micellar and macromolecular systems*, Academic Press (1975).
- (8) M. CHEVION, J. KATZENDLER et S. SAREL, *Israel J.Chem.*, 10, 975 (1972).