

EFFET CATALYTIQUE D'UN TENSIO-ACTIF ANIONIQUE
(S.D.S.) DANS L'HYDROLYSE D'ORTHOESTERS CYCLIQUES
B. BOYER, G. LAMATY, C. MOREAU et Z. MOULOUNGUI
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place Eugène Bataillon, 34060 MONTPELLIER CEDEX, FRANCE

Abstract : The rates of hydrolysis of 6 or 7-substituted 1,1-diethoxy 3,4-dihydro benzo-2 pyranes in the presence of sodium dodecyl sulfate are increased by a constant factor ($k_{\psi}/k_0 = 76$) whatever the substituents may be.

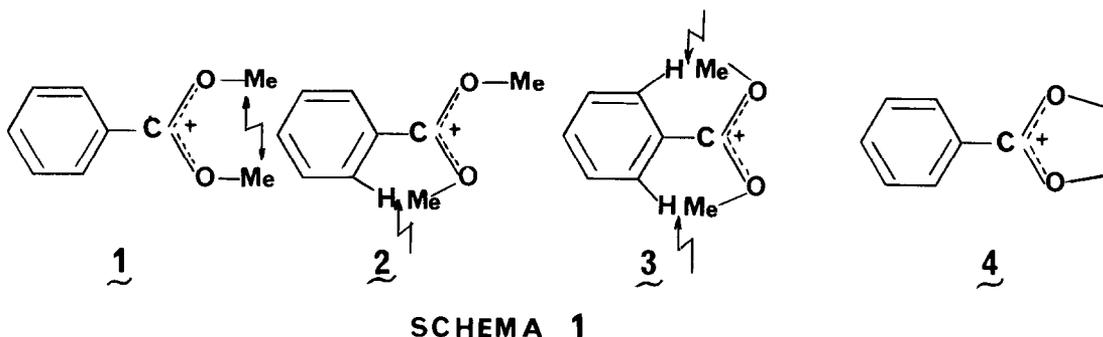
Les travaux entrepris par Dunlap et Cordes concernant l'hydrolyse des orthobenzoates de méthyle substitués sur le noyau aromatique en présence de dodécylsulfate de sodium ont montré que l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse, lorsque l'on passait du milieu aqueux au milieu micellaire, dépendait de la nature du substituant ($X = pMeO$ $k_{\psi}/k_0 = 115$; $X = H$ $k_{\psi}/k_0 = 80$; $X = pNO_2$ $k_{\psi}/k_0 = 13$)², entraînant, par voie de conséquence, une variation assez importante de la constante ρ de Hammett : $\rho_{H_2O} = -1,12$, $\rho_{SDS} = -2,27$ ^{1,2}.

Le principal facteur responsable de cette augmentation de vitesse serait une stabilisation électrostatique de l'ion carboxonium qui se développe dans l'état de transition, stabilisation meilleure en milieu micellaire (présence de charges négatives à la surface de la micelle constituant avec les contre-ions Na^+ la double couche électrique) qu'en milieu aqueux³.

La valeur plus négative de la constante ρ de Hammett en milieu micellaire, quant à elle, résulterait d'un état de transition plus avancé le long du chemin réactionnel¹ : en considérant les travaux de Hammond, Leffler, Swain et Thronton, la stabilisation de l'état de transition par un substituant donneur d'électrons devrait conduire à un état de transition plus précoce ; pourquoi, en milieu micellaire, le même substituant donneur d'électrons conduirait-il à un état de transition plus tardif ? Pour expliquer ce point, Dunlap et Cordes ont ainsi été amenés à considérer des entités différentes dans l'état de transition en présence ou en l'absence de micelle. Cette interprétation n'a, semble-t-il, pas convaincu les auteurs eux-mêmes ; elle a toutefois le mérite d'avoir jeté les bases pour une discussion ultérieure.

En effet, quelques années plus tard, la réactivité particulière de l'orthobenzoate de méthyle a été interprétée par Kresge⁴ en termes d'empêchement stérique à la conjugaison dans l'ion carboxonium issu de l'hydrolyse (schéma 1) : pour éviter les interactions stériques entre les groupes méthyles (ion 1) ou entre les groupes méthyles et les hydrogènes ortho du noyau benzénique (ion 2 ou 3) le cycle aromatique tend à se placer perpendiculairement au plan de l'ion carboxonium. Il en résulte une réactivité "anormale" par rapport à l'orthoformiate de méthyle ($k_{C_6H_5}/k_H = 0,6$)⁴.

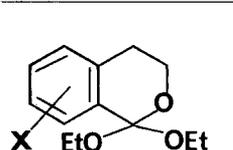
Par contre, lorsque ces interactions stériques sont supprimées (ion 4) on retrouve une activité accrue du dérivé aromatique ($k_{C_6H_5}/k_H = 40$)⁴.



Par ailleurs, les mêmes interactions stériques sont responsables de la faible valeur de la constante ρ de Hammett dans l'hydrolyse de l'ortho-benzoate de méthyle ($\rho = -1,12$) alors que, lorsqu'il n'existe plus d'empêchement stérique à la résonance, on retrouve une valeur de ρ plus négative ($\rho = -1,60$ et $\rho = -1,89$)^{2, 5}.

Nos propres travaux, utilisés à d'autres fins⁶, concernant l'hydrolyse d'orthoesters aromatiques conduisant à des ions carboxonium cycliques, vont dans le même sens que les travaux de Kresge (tableau 1) : la similitude entre les valeurs de ρ obtenues en milieu aqueux dans l'hydrolyse d'orthoesters aromatiques conduisant à des ions carboxonium cycliques (-1,60 à -2,02) et la valeur de ρ obtenue en milieu micellaire dans l'hydrolyse de l'ortho-benzoate de méthyle (-2,27) nous a incités à poursuivre l'étude de l'hydrolyse des orthoesters mentionnés ci-dessus en présence de dodécylsulfate de sodium dans le but : 1) d'établir le rapport k_{ψ}/k_0 non connu pour des orthoesters s'hydrolysant avec formation d'un ion carboxonium cyclique et 2) de voir si la variation de ρ observée dans l'hydrolyse de l'ortho-benzoate de méthyle en milieu micellaire ne pouvait pas résulter du comportement particulier de cet orthoester en milieu aqueux.

TABLEAU 1 : Constantes ρ de Hammett dans l'hydrolyse des orthoesters dérivés de la dihydro-3,4 isocoumarine⁶

	Catalyseur	H ₃ O ⁺	HCOOH	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ AsOOH
	ρ		-1.62	-2.02	-1.77

L'hydrolyse des orthoesters cités plus haut a été effectuée dans le tampon aqueux CH₃PO₃H⁻/CH₃PO₃⁻ à 27,0° C. en l'absence de tensio-actif puis en présence de 0,024 M de dodécylsulfate de sodium de façon à nous placer dans des conditions très proches de celles utilisées par Dunlap et Cordes. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 2.

TABLEAU 2 : Constantes de vitesse d'hydrolyse des diéthoxy-1,1 dihydro-3,4 benzopyranes-2 dans le milieu $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}^-/\text{CH}_3\text{PO}_3^{--}$ à 27.0° C., en s^{-1} ; $[\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 7.58$

X	MeO-6	H	MeO-7	NO_2^{-7}	NO_2^{-6}
[SDS] = 0	$9.03 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$
[SDS] = 0.024 M	$6.23 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$9.16 \cdot 10^{-4}$	$7.49 \cdot 10^{-4}$

Les constantes ρ de Hammett sont égales à -1,93 (s.d. 0,07) en l'absence de tensio-actif et à -1,89 (s.d. 0,04) en présence de 0,024 M de dodécylsulfate de sodium.

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus montrent donc que dans l'hydrolyse d'orthoesters aromatiques impliquant un ion carboxonium cyclique au cours de l'étape cinétique la constante ρ de Hammett est la même en milieu aqueux qu'en milieu micellaire, respectivement -1,93 et -1,89. Il en découle que l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse lorsque l'on passe du milieu aqueux au milieu micellaire est la même quels que soient les substituants, donneurs ou attracteurs d'électrons : $k_\psi/k_0 = 76$. (valeur moyenne).

La stabilisation électrostatique de l'ion carboxonium issu de l'hydrolyse, telle qu'envisagée par Dunlap et Cordes, peut effectivement rendre compte de l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse lorsque l'on passe du milieu aqueux au milieu micellaire.

Par contre, en ce qui concerne la variation de ρ , si cette variation peut effectivement traduire du point de vue mécanistique un déplacement de l'état de transition, il semble que dans le cas particulier de l'orthobenzoate de méthyle la raison toute simple que l'on peut invoquer est la suivante : le substrat réagit non seulement à la surface de la micelle entraînant ainsi une augmentation de la vitesse d'hydrolyse mais la présence de charges à la surface de la micelle peut également forcer l'ion carboxonium issu de l'hydrolyse de l'orthobenzoate de méthyle à retrouver une structure planaire favorable à la conjugaison et, par conséquent, conduire à une valeur de ρ beaucoup plus négative.

Dans ce travail que nous avons présenté ici, nous avons établi le rapport des constantes de vitesse k_ψ/k_0 entre les phases micellaire et aqueuse dans l'hydrolyse d'orthoesters cycliques, rapport qui n'était pas connu jusqu'à présent.

Par ailleurs, l'absence de variation de la constante ρ de Hammett dans les systèmes cycliques étudiés suggère que la variation de la constante ρ dans les systèmes non cycliques est due à la structure particulière de ces produits.

Références :

- 1 - R.B. DUNLAP et E.H. CORDES, J. Phys. Chem., 1969, 73, 361
- 2 - H.G. BULL, K. KOEHLER, T.C. PLETCHER, J.J. ORTIZ et E.H. CORDES
J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 3002
- 3 - R.B. DUNLAP et E.H. CORDES, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4395
- 4 - Y. CHIANG, A.J. KRESGE, P. SALOMAA et C.I. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc.,
1974, 96, 4494
- 5 - Y. CHIAING, A.J. KRESGE et C.I. YOUNG, Finn. Chem. Lett., 1978, 13
- 6 - G. LAMATY, C. MOREAU et Z. MOULOUGUI, Can. J. Chem., 1983, 61, 2643.

(Received in France 19 May 1984)