

CATALYSE MICELLAIRE—I

ETUDE DE LA RÉACTIVITE EN MILIEU MICELLAIRE A L'AIDE DE RÉACTIONS COMPÉTITIVES†

CLAUDE LAPINTE* et PAULETTE VIOUT*

Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S., 2à 8 rue H. Dunant, 94320-Thiais, France

(Received in the UK for publication 8 February 1979)

Résumé—L'examen des données thermodynamiques et cinétiques relatives à la catalyse micellaire montre les limites des modèles macroscopiques décrivant les solutions micellaires. En fait, les propriétés de ces milieux dépendent essentiellement de leur organisation microscopique. L'étude des effets des micelles de CTAB [$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$] et de SDS ($C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$) sur les processus compétitifs S_N1 , S_N2 , E2 observés lors de la réaction du bromo-1 phényl-2 propane en milieu basique et sur l'hydrolyse en milieu alcalin et neutre des esters α -phényl allyliques permet de montrer qu'outre l'effet de rapprochement des espèces réagissantes, le microenvironnement micellaire joue un rôle spécifique. Nos observations sont en accord avec une augmentation de la nucléophilie apparente des ions HO^- et une diminution des propriétés électrophiles et nucléophiles de l'eau. Par ailleurs, la variation de l'effet catalytique des micelles cationiques avec la concentration en réactif nucléophile est discutée.

Abstract—The limitations of macroscopic models of micellar solutions are revealed by thermodynamic and kinetic studies of micellar catalysis and in fact the properties of such media are essentially dependent on the microscopic organization. The micellar effects of CTAB [$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$] and SDS ($C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$) on the competitive reactions (S_N1 , S_N2 and E2) of 1-bromo-2-phenyl propane in basic medium and on the alkaline and neutral hydrolysis of α -phenylallylic esters has been studied. The specific effect of the micellar microenvironment is shown. The results are interpreted in terms of an enhancement of the nucleophilicity of the hydroxide ion and a diminution of the nucleophilic and electrophilic properties of water. The variation of the catalytic effect of cationic micelles with the concentration of the nucleophilic reagent is discussed.

L'étude des effets micellaires sur la réactivité chimique en milieu aqueux s'est développée depuis près de vingt ans et a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. L'addition de tensio-actifs aux concentrations micellaires provoque l'accélération ou le ralentissement des réactions d'un facteur généralement compris entre 2 et 100.¹ Les interprétations de ces effets reposent sur des données cinétiques qui, elles-mêmes, trouvent leurs bases dans les études thermodynamiques.

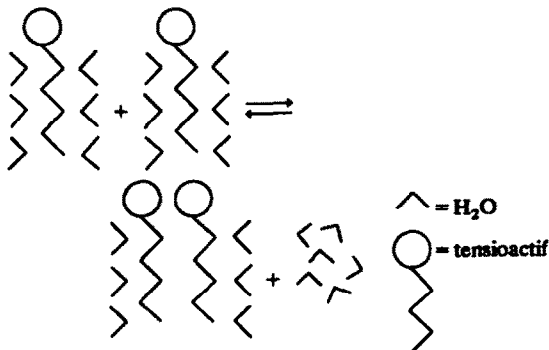
Thermodynamique du milieu micellaire

Deux modèles ont été développés pour aborder les phénomènes de micellisation: le premier repose sur la loi d'action de masses,^{2,3} les micelles sont considérées comme formées en une seule étape représentée par l'équilibre entre monomères et micelle:



Un traitement plus rigoureux est obtenu en considérant une série d'équilibres pour représenter tous les degrés d'association possibles. Dans la deuxième approche, la solution micellaire est considérée comme un système à deux phases non séparées en équilibre.^{2,4} Ces deux modèles ont permis de calculer des paramètres thermodynamiques

de micellisation ($\Delta G_m, \Delta H_m, \Delta S_m$) de valeur voisine² et de montrer que la diminution d'énergie libre du système, lors de la micellisation, est essentiellement de nature entropique⁵. C'est à partir de ces résultats que l'interprétation du phénomène de micellisation a été proposée: les interactions hydrophobes qui provoquent l'association entre elles des chaînes hydrocarbonées—et ce malgré les répulsions électrostatiques dans le cas de tensio-actifs ioniques—ont été attribuées à un changement de la structure de l'eau qui conduirait à une importante augmentation d'entropie du système. Les molécules d'eau seraient fortement structurées autour des longues chaînes hydrocarbonées et, lorsque celles-ci s'associent pour former les micelles, cette structure est rompue et une partie de ces molécules d'eau serait libérée, selon le schéma:



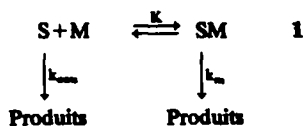
† L'essentiel de ce travail fait partie de la thèse de Mr Claude Lapinte, enregistrée au CNRS sous le numéro AO-11378.

Bien que ces deux modèles de micellisation soient d'utiles supports pour interpréter et discuter les résultats expérimentaux, ils constituent une image très simplifiée du milieu micellaire. Avec ces modèles, on prévoit notamment une monodispersité des micelles, une forme sphérique et une concentration micellaire critique (CMC) indépendante de la concentration en tensio-actif; or les résultats expérimentaux ont mis en évidence, pour certains tensio-actifs, une polydispersité micellaire,⁶ une forme ellipsoïdale⁷ et une variation de la CMC avec la concentration en tensio-actif.² Il convient donc d'être extrêmement prudent dans l'emploi de ces modèles.

Selon les deux approches précédentes, la solution micellaire serait constituée d'une ou de deux phases supposées microscopiquement homogènes. L'étude du milieu micellaire peut également être abordée en considérant la solution micellaire comme microscopiquement hétérogène. En particulier, à l'aide des petits systèmes thermodynamiques introduits par Hill,⁸ il est possible de calculer des paramètres thermodynamiques relatifs à une seule micelle plutôt qu'à un ensemble de micelles, et de mettre en évidence une déviation par rapport aux grandeurs thermodynamiques calculées à partir d'un modèle macroscopique.⁹ Des progrès ont également pu être accomplis grâce à la thermodynamique statistique qui permet de relier les propriétés thermodynamiques macroscopiques aux interactions moléculaires.¹⁰ Pour l'instant, ces deux approches microscopiques permettent de calculer des grandeurs plus conformes aux données expérimentales et contribuent à mettre en évidence l'importance des interactions moléculaires dans le milieu micellaire.

Aspects cinétiques des effets micellaires sur la réactivité

Comme pour les études thermodynamiques, on peut considérer la solution micellaire comme constituée d'une ou deux phases, supposées homogènes, pour rendre compte de la catalyse micellaire. Le premier modèle a été emprunté à la catalyse enzymatique:¹



Le substrat S s'associe à une micelle M pour donner un complexe micelle-substrat de stoechiométrie 1/1. Le substrat réagit sous forme libre à l'extérieur des micelles, avec une constante de vitesse k_{obs} , et associé aux micelles avec une constante de vitesse k_m . Pour une réaction monomoléculaire, la constante de vitesse observée est exprimée par la relation:¹

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{obs}} \frac{[S]}{[S]+[SM]} + k_m \frac{[SM]}{[S]+[SM]} \\ = k_{\text{obs}}(1-\alpha) + k_m \alpha \quad 2$$

α étant la fraction molaire de substrat associé aux micelles. La constante d'équilibre, K, peut être

exprimée en termes de concentration et de fraction de substrat associé et de substrat libre:

$$K = \frac{[SM]}{[S][M]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)[M]} \quad 3$$

En admettant l'hypothèse que la concentration en monomère de tensio-actif reste constante au dessus de la CMC, la concentration en micelles, M, est donnée par:

$$[M] = \frac{[TA] - \text{CMC}}{N} \quad 4$$

avec [TA], concentration totale en tensio-actif, et N le nombre de molécules de tensio-actif par micelle. Les valeurs de N et de la CMC sont données dans des tables pour les tensio-actifs les plus courants;¹¹ K peut être déterminé par spectrophotométrie¹² ou par filtration sur gel¹³. En outre, les données cinétiques permettent d'atteindre k_m et K à l'aide d'une expression dérivée de 2, pourvu que $[M] \gg [S]$:¹

$$\frac{1}{k_{\text{obs}} - k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{obs}} - k_m} + \frac{1}{k_{\text{obs}} - k_m} \cdot \frac{1}{K[M]} \quad 5$$

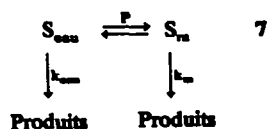
Par une représentation graphique de $1/(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs}})$ en fonction de $1/[M]$ on peut obtenir k_m et K si l'on dispose des valeurs de N et de la CMC.

Dans le cas plus général où l'ordre de la réaction est supérieur à 1, il n'est pas possible de calculer k_m , car on ne peut connaître la concentration de chaque entité réagissante à l'intérieur du volume micellaire. Très souvent, les auteurs contournent la difficulté en se plaçant dans des conditions de pseudo-premier ordre et utilisent les équations ci-dessus; mais alors la constante de vitesse obtenue pour la réaction dans les micelles est une constante de vitesse apparente, k'_m , qui contient un terme de concentration C:

$$k'_m = k_m \cdot C \quad 6$$

Ce schéma cinétique repose sur l'hypothèse d'une association stoechiométrique 1/1 du substrat avec les micelles, supposition qui n'est vraisemblablement pas conforme à la réalité, notamment dans le cas où la concentration en substrat est supérieure à celle des micelles.

Plus récemment, un schéma proposé par Berezin et basé sur le système à deux phases a permis de réaliser un progrès important dans l'interprétation des effets micellaires sur la réactivité 14. Selon ce schéma, on admet un partage du substrat entre une "phase micellaire" et une "phase aqueuse":



Le coefficient de partage P peut s'exprimer en fonction des concentrations et du volume de la "phase micellaire" V_m :

$$P = \frac{[S]_m}{[S]_{\text{obs}}} = \frac{[SM]/V_m}{[S]/(1-V_m)} = K[M] \cdot \frac{1-V_m}{V_m} \quad 8$$

A partir de ce modèle, une équation cinétique a été établie permettant de calculer k_m pour une réaction bimoléculaire entre deux substrats S_A et S_B :¹⁴

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_m P_A P_B V_m + k_{\text{eau}} (1 - V_m)}{\{1 + (P_A - 1) V_m\} \{1 + (P_B - 1) V_m\}} \quad 9$$

Pour résoudre cette équation, il faut connaître la valeur du volume molaire spécifique de la "phase micellaire". Cette notion est ambiguë car elle soulève le problème du volume micellaire réellement utile, c'est à dire celui dans lequel la réaction se déroule. De plus, la résolution graphique de cette équation,¹⁴ compte tenu du nombre d'inconnues, n'est pas toujours très aisée. En revanche, elle présente un intérêt certain pour calculer des courbes théoriques en fixant les valeurs des différentes variables qui ont pu être déterminées par ailleurs: il est ainsi possible d'avoir une idée sur les facteurs prépondérants des effets observés¹⁴.

Dans le cas où un des réactifs est ionique, Romsted a proposé une modification des équations précédentes pour tenir compte des échanges entre les ions négatifs et les contre-ions des micelles.¹⁵

Ces deux modèles s'avèrent très précieux pour évaluer les effets micellaires sur la réactivité et constituent les seules bases dont on dispose actuellement pour effectuer un traitement cinétique des résultats expérimentaux. Cependant, il est indispensable de ne pas perdre de vue que ces modèles constituent des approximations et que, par conséquent, ils sont insuffisants pour rendre compte de toutes les données. En particulier, dans le cas d'un système à deux phases en équilibre, on sait d'après les lois de la thermodynamique, que l'énergie libre d'un soluté S quelconque est la même dans chacune des deux phases.¹⁶ Par conséquent, lors du transfert des réactifs, de l'eau au milieu micellaire, la variation d'énergie libre d'activation de la réaction, $\delta \Delta G^\ddagger$, s'exprime par les relations 10 et 11:

$$\delta \Delta G^\ddagger = -RT \log k_m / k_{\text{eau}} \quad 10$$

$$\delta \Delta G^\ddagger = \delta G^\ddagger - \delta G \quad 11$$

δG^\ddagger et δG représentent respectivement les variations d'énergie libre de l'état de transition et de l'état initial lors de leur transfert de l'eau aux micelles. Or, pour tous les constituants du système, la condition d'équilibre entre les deux phases impose:

$$\delta G = 0$$

par conséquent:

$$\delta \Delta G^\ddagger = \delta G^\ddagger$$

et

$$\delta G^\ddagger = -RT \log k_m / k_{\text{eau}}$$

Les effets micellaires porteraient donc uniquement sur l'état de transition. A notre avis, on ne peut pas admettre une telle conclusion à partir d'un modèle que l'on sait être une représentation très simplifiée. En attendant qu'il soit possible d'aborder ce problème sous l'angle microscopique, afin de tenir

compte de toutes les interactions moléculaires, il nous semble indispensable d'adopter une démarche empirique; par conséquent, nous envisagerons toutes les hypothèses susceptibles de rendre compte des résultats expérimentaux, sans exclure, *a priori*, celles qui font intervenir des variations d'énergie libre de l'état initial.

Facteurs responsables de la catalyse micellaire

Les équations cinétiques 5 et 9 permettent de dégager deux types de facteurs physicochimiques responsables des effets micellaires sur la réactivité: un changement d'énergie libre des produits de départ et des états de transition, lors de leur transfert de l'eau aux micelles, et une différence de concentration des réactifs entre l'environnement micellaire et le reste de la solution.

Les effets du premier type sont caractérisés par le rapport des constantes de vitesse k_m/k_{eau} et dépendent du mécanisme de la réaction; dans le cas d'une réaction monomoléculaire, ce sont les seuls effets qui puissent intervenir. On peut les classer en trois catégories:

(a) Effet entropique: à l'intérieur d'une micelle les espèces réagissantes peuvent prendre une orientation relative qui modifiera la variation d'entropie entre l'état initial et l'état de transition

(b) Effet électrostatique: les charges portées par les micelles ioniques peuvent provoquer une stabilisation ou une déstabilisation des espèces chargées, dont l'importance sera fonction de la densité de charge

(c) Effet de milieu: de nombreuses études physicochimiques ont montré que le microenvironnement micellaire est moins polaire et moins protique que l'ensemble de la solution.^{1,17} La solution micellaire est un milieu microscopiquement hétérogène qu'il n'est pas possible de définir, comme un solvant classique, par un certain nombre de grandeurs macroscopiques telles que la constante diélectrique, le moment dipolaire, le pK, etc... Cette hétérogénéité est encore plus marquée que celle des solvants mixtes, puisqu'aux interactions spécifiques rencontrées dans ces milieux,¹⁸ il faut ajouter l'existence des agrégats micellaires. Comme pour les solvants mixtes, il ne faut donc pas s'attendre à rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux à partir des grandeurs macroscopiques.¹⁸

Les effets de concentration, lors du transfert des réactifs de la phase aqueuse à la phase micellaire, sont exprimés par les valeurs de K dans la relation 5 et de P dans la relation 9; ils entraînent une variation de l'entropie d'activation, d'autant plus importante que l'ordre de la réaction est plus élevé.¹⁴

Deux types de forces régissent les associations des solutés avec les micelles:

(a) les interactions hydrophobes qui sont exactement de la même nature que celles qui sont responsables de la formation de micelles: elles provoquent la solubilisation des substances organiques dans les micelles.¹

(b) les forces électrostatiques qui permettent aux micelles ioniques d'attirer ou de repousser les ions suivant le signe de leur charge.^{1,19}

Cet examen des connaissances acquises dans le domaine des solutions micellaires permet de dégager deux des principaux obstacles dans ces études:

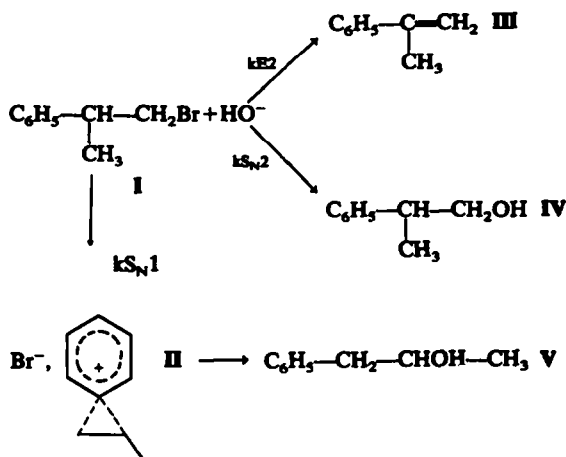
- insuffisance de bases théoriques due au caractère très simplifié des modèles dont on dispose, entraînant l'impossibilité de rendre compte de tous les résultats expérimentaux

- difficultés de séparer les contributions relatives des effets de milieu et de concentration dans les effets micellaires sur la réactivité.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'apporter quelques précisions sur le mécanisme de la catalyse micellaire par une approche originale du problème, en comparant l'effet du milieu micellaire sur des réactions compétitives.²⁰ Cette démarche présente l'avantage de faire intervenir des entités chimiques identiques dans plusieurs réactions simultanées; les phénomènes d'associations micelles-réactifs étant les mêmes pour toutes les réactions, les effets de rapprochement du substrat et du réactif interviennent alors de manière identique sur ces réactions compétitives et, si l'on observe des effets micellaires différents, ils pourront être attribués, avec certitude, à un effet spécifique du microenvironnement micellaire sur l'état initial ou sur l'état de transition.

Influence des micelles sur les réactions compétitives S_N1 , S_N2 et E2

Nous examinerons tout d'abord l'influence des micelles anioniques de dodécyl-sulfate de sodium (SDS) et des micelles cationiques de bromure de N-hexadécyl, N,N,N-triméthyl ammonium (CTAB) sur la solvolysé alcaline du bromo-1 phényl-2 propane. On sait que ce substrat, en milieu aqueux et en présence de soude, donne trois réactions compétitives suivant le schéma réactionnel ci-dessous.²¹



A l'examen des résultats (Fig. 1 et Tableau 1), on constate que le SDS provoque une diminution de la constante de vitesse expérimentale, k_{obs} , sans changer la proportion de produits formés; on en déduit un effet identique de ce tensio-actif sur les trois réactions S_N1 , S_N2 et E2 (Tableau 2), ces trois réactions étant suivies dans des conditions de pseudo-premier ordre. Au contraire, l'addition de CTAB à la solution aqueuse entraîne une augmen-

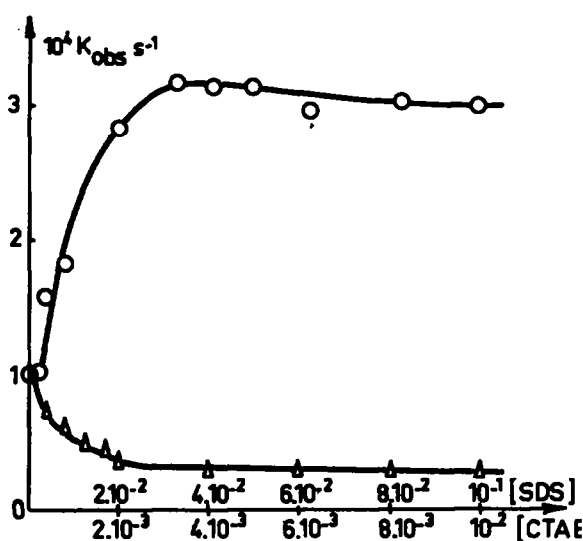


Fig. 1. Influence des tensio-actifs (O CTAB; Δ SDS) sur la constante de vitesse observée de pseudo-premier ordre pour la réaction du bromo-1 phényl-2 propane en milieu alcalin, en fonction de la concentration en tensio-actif. $t = 50^\circ\text{C}$. $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M}$ $[\text{Substrat}] = 10^{-4} \text{ M}$.

tation de k_{obs} , accompagnée d'un changement dans les proportions relatives de produits formés: la proportion du produit d'élimination III augmente au détriment des produits de substitution IV et V. A l'aide des équations 3 et 5, il est possible de calculer les valeurs de K et de α qui traduisent l'importance de l'association micelle-substrat, ainsi que la constante de vitesse globale dans le milieu micellaire, k'_m (globale), (Tableau 3). Ces valeurs montrent que l'association du bromo-1-phényl-2 propane avec les micelles est assez importante, puisqu'elle est de 74% pour 10^{-2} M en SDS et 82% pour 10^{-2} M en CTAB. Dans le cas de micelles de SDS, on calcule une constante k'_m voisine de zéro ce qui signifie que la vitesse des trois réactions dans les micelles anioniques est négligeable devant la vitesse de ces réactions dans le reste de la solution. En revanche, dans les micelles de CTAB, le bromo-1 phényl-2 propane disparaît plus vite que dans l'eau, et il est possible d'atteindre les valeurs des constantes de vitesse apparente dans le microenvironnement micellaire pour chacune des trois réactions (Tableau 4): la réaction S_N1 est 2.5 fois plus lente, alors que les réactions S_N2 et E2 sont respectivement accélérées de 2.7 et 5.6 fois.

Comme nous l'avons noté plus haut, les constantes de vitesse des réactions S_N2 et E2 sont des constantes de pseudo-premier ordre, la concentration en soude globale, beaucoup plus élevée que

Tableau 1. Proportion des produits de la réaction du bromo-1 phényl-2 propane (10^{-4} M), $t = 50^\circ\text{C}$; $[\text{NaOH}] = 10^{-1} \text{ N}$.

Tensio-actif	%III (E2)	%IV (S_N2)	%V (S_N1)
eau	55	10	35
CTAB 10^{-2} M	85	7.5	7.5
SDS 10^{-1} M	55	10	35

Tableau 2. Constante de vitesse observée de pseudo-premier ordre pour la réaction du bromo-1 phényl-2 propane en milieu alcalin $[\text{NaOH}] = 10^{-1} \text{ N}$; $t = 50^\circ\text{C}$.

Tensio-actif	$10^4 k_{E2\text{obs}} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 k_{S_N2\text{obs}} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 k_{S_N1} \cdot \text{s}^{-1}$
eau	0.55	0.10	0.35
CTAB 10^{-2} M	2.55	0.22	0.22
SDS 10^{-1} M	0.14	0.03	0.09

Tableau 3. Association du bromo-1 phényl-2 propane avec les micelles de SDS et de CTAB; constante de vitesse globale de pseudo-premier ordre dans la phase micellaire

Tensio-actif	K	α	$10^4 k'_m \text{ s}^{-1}$ (globale)
SDS	30.000	0.74	≈ 0
CTAB	41.000	0.82	3.70

Tableau 4. Constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre k'_m , dans la phase micellaire de CTAB pour les réactions S_N1 , S_N2 , E2, et accélération de ces réactions par rapport à l'eau ($[\text{Substrat}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 10^{-1} \text{ N}$, $t = 50^\circ\text{C}$).

Réactions	$10^4 k'_m \text{ s}^{-1}$	k'_m/k_{eau}
S_N1	0.15	0.4
S_N2	0.27	2.7
E2	3.07	5.6

celle du substrat, demeurant constante pendant tout la durée de la réaction.

Des travaux antérieurs indiquaient une variation de l'effet micellaire avec la concentration en acide ou en base de la solution pour des réactions entre un substrat organique et un petit ion hydrophile, HO^- , F^- ou H^+ .^{15,22} Nous avons donc examiné l'influence de la concentration en soude sur la compétition entre les réactions bimoléculaires S_N2 et E2 et sur la constante de vitesse k_{E2} , dans l'eau et dans le milieu micellaire.

En présence de CTAB, le bromo-1 phényl-2 propane se transforme quantitativement en α -méthyl-styrène à partir d'une concentration en soude de 0.4 N alors que, dans l'eau, la proportion d'oléfine ne dépasse pas 60% environ (Fig. 2).

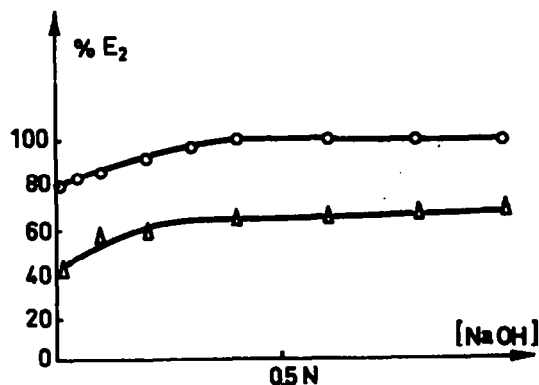


Fig. 2. Influence de la concentration en soude sur le rendement en α -méthyl-styrène. (○ CTAB 10^{-2} M ; △ eau). $t = 50^\circ\text{C}$. [bromo-1 phényl-2 propane] = $9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

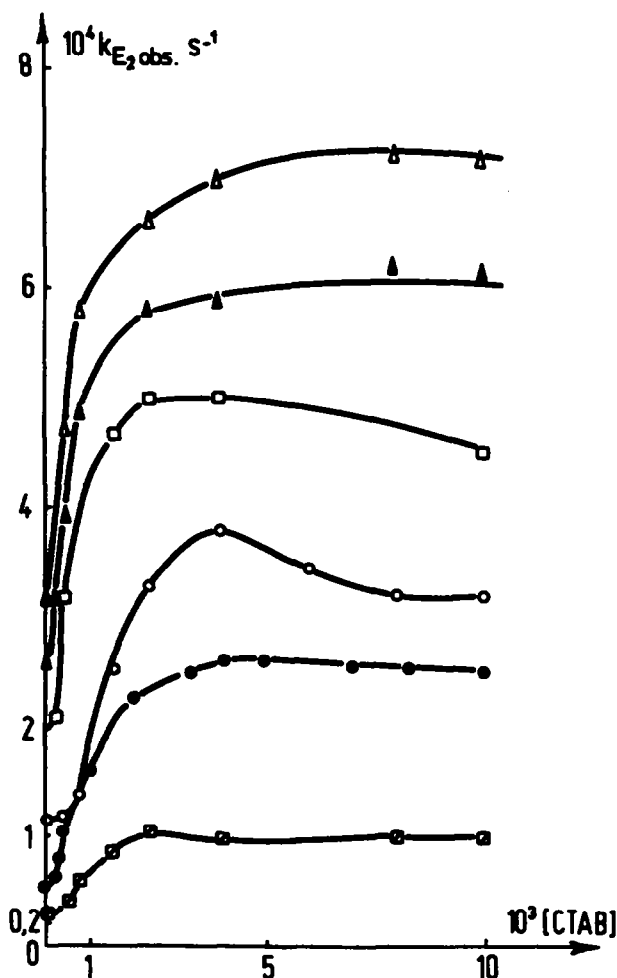


Fig. 3. Influence de la concentration en CTAB sur la constante de vitesse observée de pseudo-premier ordre de la réaction d'élimination, $k_{E2\text{obs}}$, pour différentes concentrations en soude: □: 0.05 M; ●: 0.1 M; ○: 0.2 M; □: 0.4 M; ▲: 0.6 M; △: 0.8 M. $t = 50^\circ\text{C}$. [bromo-1 phényl-2 propane] = 10^{-4} M .

L'effet micellaire sur les rapports des constantes de vitesse, k_{E2}/k_{S_N2} , varie donc avec la concentration en soude.

L'allure des courbes représentant les variations de la constante de vitesse expérimentale $k_{E2\text{obs}}$ en fonction de la concentration en CTAB est un peu différente suivant la concentration en soude (Fig. 3). On observe un plateau aux concentrations en soude les plus faibles et les plus élevées (0.05 et 0.1 N; puis 0.6 et 0.8 N), et un maximum aux concentrations intermédiaires (0.2 et 0.4 N).

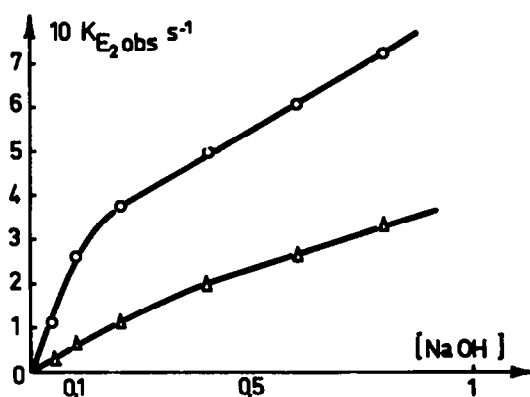


Fig. 4. Influence de la concentration en soude sur les constantes de vitesse observées de pseudo-premier ordre de la réaction d'élimination, k_{E2obs} , dans l'eau: Δ , et pour une concentration en CTAB correspondant à l'effet micellaire maximum: O . $t = 50^\circ C$. [bromo-1 phényl-2 propane] = 10^{-4} M.

En outre, la comparaison des deux courbes de la Fig. 4 montre que l'effet micellaire maximum du CTAB sur la réaction d'élimination est plus important aux faibles concentrations en soude.†

L'inhibition des trois réactions par les micelles anioniques de SDS est en accord avec les données de la littérature. Il est bien connu que les micelles anioniques repoussent les ions négatifs par interaction électrostatique, ce qui provoque l'inhibition des deux réactions. Par ailleurs, le milieu micellaire dont la polarité¹⁷ et le pouvoir solvatant sont plus faibles que ceux de l'eau, défavorise la formation et la séparation des charges qui interviennent au cours du processus S_N1 . Ce sont ces mêmes phénomènes qui provoquent l'inhibition de la réaction S_N1 .^{1,20} en présence de CTAB. L'accélération des deux réactions bimoléculaires E2 et S_N2 par l'addition de CTAB peut s'expliquer au moins en partie par un rapprochement du substrat associé à plus de 80% avec ces micelles, et des ions HO^- attirés autour des micelles cationiques. Cependant, cet effet doit être exactement identique pour ces deux processus, et l'accélération deux fois plus importante de la réaction d'élimination ne peut être interprétée que par un effet spécifique du milieu micellaire. A priori, trois interprétations peuvent être avancées:

La diminution de la polarité dans le microenvironnement micellaire, déjà notée, pourrait rendre compte de l'accélération plus importante de E2 que de S_N2 . On sait, en effet, que la diminution de polarité du milieu est plus favorable au processus E2 qu'au processus S_N2 .^{24,25} Cependant, la constante diélectrique apparente, au voisinage des micelles serait de l'ordre de 36,¹⁷ ce qui semble être une valeur encore élevée pour rendre compte de la différence que nous avons observée.

La deuxième interprétation repose sur l'hypothèse d'une stabilisation, par interactions électrostatiques entre les cations ammonium

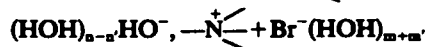
† Dans l'eau, la déviation à la linéarité de la courbe décrivant les variations de k_{E2obs} avec la concentration en soude correspond à une diminution de la constante de vitesse de second ordre, conformément aux observations antérieures.²³

quaternaire des micelles et les entités anioniques qui interviennent sur le chemin réactionnel.²⁶ Elle peut être étayée par les travaux qui ont montré que les anions s'associent aux micelles cationiques d'autant mieux qu'ils sont plus volumineux et plus polarisables.¹⁹ Lors de la solvolysé alcaline du bromo-1 phényl-2 propane la charge localisée sur HO^- dans l'état initial se délocalise sur 3 atomes dans le processus S_N2 et sur 5 atomes dans le processus E2. La stabilisation électrostatique augmenterait donc avec la dispersion de la charge dans l'ordre:

$HO^- < \text{Etat de transition } S_N2$

$< \text{Etat de transition E2.}$

La troisième interprétation est fondée sur l'éventuelle existence de paires d'ions lâches entre les ions HO^- et les groupes ammonium quaternaire des micelles cationiques. Certaines études spectroscopiques sur l'association des contre-ions Br^- avec les micelles de CTAB seraient en accord avec une telle hypothèse.^{27,28}



En outre, il est possible que l'association des ions HO^- avec les cations ammonium quaternaire des tensio-actifs soit accompagnée d'une désolvation partielle provoquant une augmentation de leur basicité, par suite de la diminution du caractère protique du microenvironnement micellaire; or, l'augmentation de la basicité du réactif nucléophile favorise davantage l'élimination que la substitution.^{25,29}

L'échange d'ions entre les petits ions réactifs, tels que HO^- , et les contre-ions des molécules de tensio-actif, dans la couche de Stern, est une des hypothèses sur lesquelles est basé le schéma cinétique proposé par Romsted¹⁵ et fondé sur la structure micellaire définie par Stigter.³⁰

Il est admis que la concentration totale en ions dans la couche de Stern est constante et que l'échange est rapide entre les deux phases.

L'influence de la concentration en soude sur l'effet micellaire pour la réaction E2 peut être exprimée par les variations de la constante de vitesse d'ordre 2:

$$k'_{E2m} = k_{E2obs}/[NaOH]_s$$

Cette constante décroît lorsque la concentration en soude augmente (Fig. 5). Cependant, k'_{E2m} est une constante apparente, puisqu'elle est calculée à partir de la concentration en soude rapportée à l'ensemble de la solution, et non au seul volume micellaire.

Si k_{E2m} est la constante de vitesse réelle dans les micelles, $[HO^-]_m$ et $[HO^-]$, les concentrations en ions HO^- relatives respectivement au volume micellaire et au volume total de la solution, on peut écrire:

$$k'_{E2m} = k_{E2m} \frac{[HO^-]_m}{[HO^-]}$$

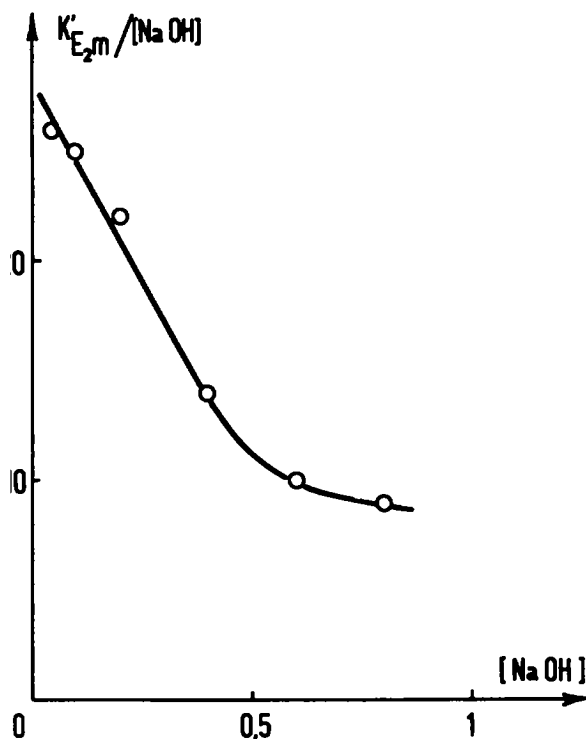


Fig. 5. Influence de la concentration en soude sur la constante de vitesse apparente d'ordre 2 ($k'_{E_{2m}} = k_{E_{2obv}}/[\text{NaOH}]$) pour la réaction d'élimination. $t = 50^\circ\text{C}$. [bromo-1 phényl-2 propane] = 10^{-4} M.

Les variations de $k_{E_{2m}}$ peuvent donc refléter les variations éventuelles de $[\text{HO}^-]_m/[\text{HO}^-]_l$.

L'équation cinétique établie par Romsted prévoit notamment une diminution de la constante de vitesse apparente $k'_{E_{2m}}$, lorsque la concentration en ions HO^- augmente.¹⁵ Nos résultats sont en accord avec ces données; il en est de même des observations antérieures relatives, d'une part, aux réactions de HO^- et F^- avec les esters phosphoriques $\text{ArO}-\text{P}(\text{OH})-\text{OR}_2$ et $\text{ArO}-\text{P}(\text{OR})_3$, et d'autre part, à l'hydrolyse acide d'acétals $\text{Ar}-\text{CH}(\text{OR})_2$.²²

De plus, l'hypothèse d'une saturation en contre-ions de la couche de Stern, accompagnée d'un échange rapide des ions entre les deux phases, semble bien confirmée par une étude récente sur l'incorporation des petits ions dans les micelles.³¹ Celle-ci a été déterminée pour les ions H^+ dans les micelles de laurylsulfate de sodium, en fonction de la concentration totale en HCl , par deux méthodes indépendantes, la conductimétrie et les variations d'absorption d'un indicateur hydrophile. Les résultats montrent que la proportion d'ions H^+

associés aux micelles, $[\text{H}^+]_m/[\text{H}^+]_l$, est très élevée aux faibles concentrations en acide total, et qu'elle diminue notablement lorsque cette dernière augmente. On peut ainsi expliquer la diminution de la constante de vitesse apparente d'ordre 2 pour l'hydrolyse acide des acétals.

Jusqu'ici, il n'a pas été possible d'évaluer quantitativement l'incorporation des ions HO^- aux micelles de CTAB, celle-ci étant vraisemblablement beaucoup plus faible que celle des ions H^+ aux micelles de SDS.³² Cependant, on peut penser qu'elle suit également une variation inverse de celle de la concentration en soude totale. Dans ce cas, la diminution de $k'_{E_{2m}}$ lorsque $[\text{HO}^-]_l$ augmente s'expliquerait d'une manière comparable à celle qui a été constatée pour l'hydrolyse acide des acétals.²²

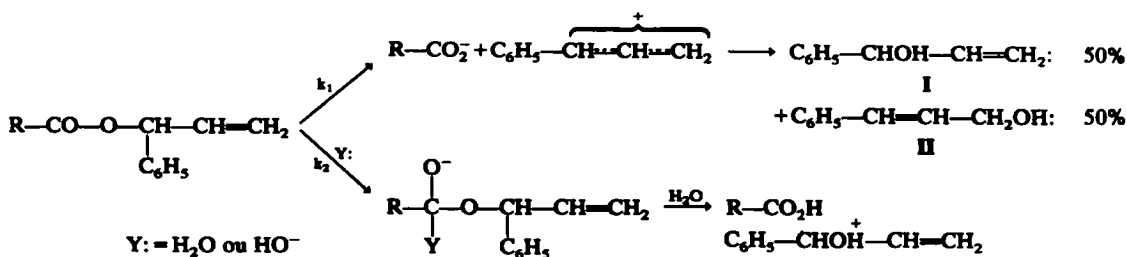
L'association des ions HO^- avec les micelles chargées positivement, sous forme d'une sorte de paire d'ions lâche, jointe au caractère moins protique et moins polaire des micelles que de l'eau, permettrait donc d'expliquer l'augmentation de la basicité apparente des ions HO^- dans le milieu micellaire cationique, et l'analogie de comportement de ce dernier avec les mélanges eau-DMSO.³²

Influence des micelles sur les réactions compétitives d'attaque nucléophile par HO^- et H_2O

Nous nous proposons maintenant de confirmer cette propriété du milieu micellaire en examinant l'influence des micelles anioniques et cationiques sur d'autres réactions compétitives, et nous avons choisi l'hydrolyse des esters α -phénylallyliques. Ces esters s'hydrolysent selon les deux mécanismes suivants: coupure alkyle-oxygène, *monomoléculaire*, indépendante du pH et conduisant, par l'intermédiaire d'un carbocation mésomère, aux deux alcools isomères I et II en égales proportions;³³ coupure acyle-oxygène, *bimoléculaire*, par attaque des molécules d'eau en milieu neutre ou des ions HO^- en milieu alcalin, qui donne seulement l'alcool I. Ces deux réactions bimoléculaires permettent donc d'étudier simultanément l'influence des micelles sur la réactivité des ions HO^- et des molécules d'eau vis à vis d'un même substrat.

L'examen des différentes courbes de la Fig. 6 et du Tableau 5 conduit aux trois constatations suivantes:

Pour tous les esters α -phénylallyliques étudiés, les micelles de SDS et de CTAB inhibent la réaction monomoléculaire, cet effet étant d'autant plus marqué que le caractère hydrophobe de l'ester est plus important. Les calculs effectués au moyen de la relation 5 permettent de déterminer le degré d'association de ces esters avec les micelles. On



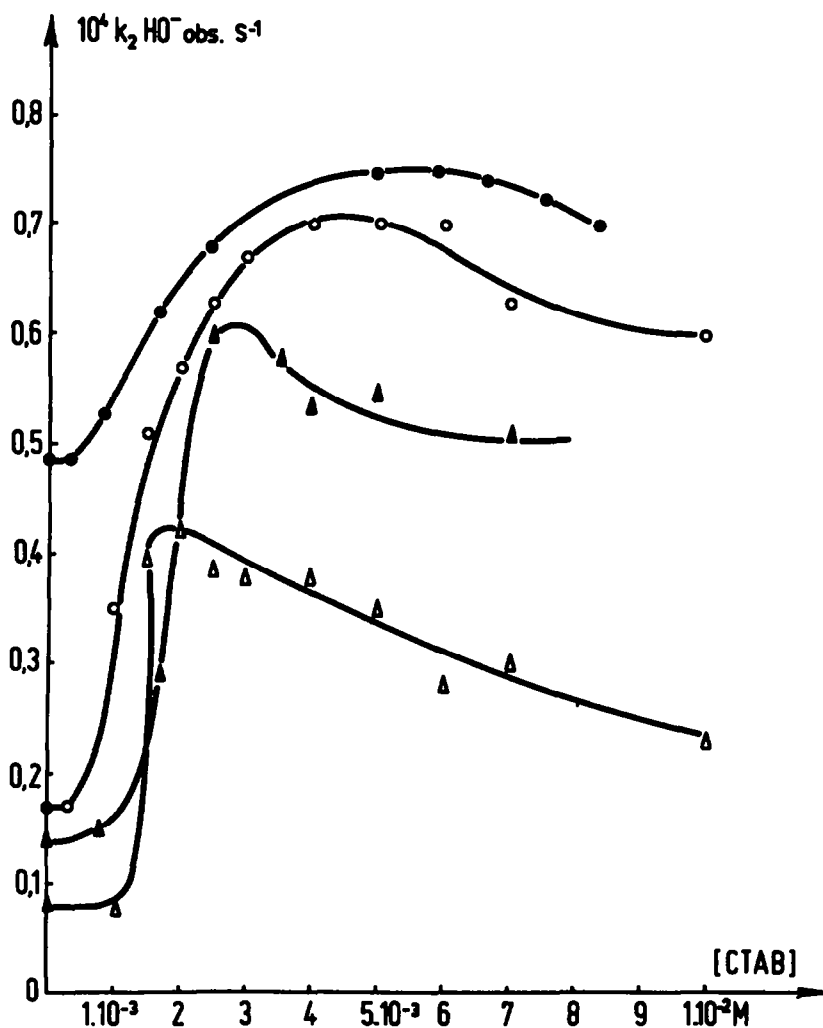


Fig. 6a. Effet du CTAB sur la constante de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques. Y = HO^- (tampon borate de Na/HCl 10^{-2} M; $\text{pH} = 8.97$). ● Acétate; ○ propanoate; ▲ butanoate; △ hexanoate; [ester] = 10^{-4} M; $t = 50^\circ\text{C}$.

Tableau 5. Constantes de vitesse relatives aux trois réactions compétitives d'hydrolyse du butanoate d' α -phénylallyle. $t = 50^\circ\text{C}$, [ester] = 5.10^{-5} M

Milieu	$10^4 k_1 \text{s}^{-1}$	$10^6 k_{2\text{H}_2\text{O}} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{2\text{HO}^-} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
eau	1.1	0.49	1.56
SDS*	0.00	0.00	0.06
CTAB*	0.01	0.00	8.66

*En milieu micellaire, les constantes de vitesse ont été déterminées à l'aide de la formule 5. Les constantes de deuxième ordre sont calculées en divisant les constantes de pseudo-premier ordre par la concentration du réactif dans l'ensemble de la solution [H_2O] = 55 M; [HO^-] = $0.36.10^{-5}$ M.

remarque que, mis à part l'acétate dont l'incorporation aux micelles est plus faible, tous les autres esters se trouvent presque exclusivement dans le milieu micellaire (Tableau 6). La constante de vitesse vraie dans le milieu micellaire, k_{im} , est négligeable devant la constante de vitesse dans l'eau, ce qui conduit à une inhibition quasi totale de

cette réaction par les micelles anioniques et par les micelles cationiques.

En ce qui concerne la réaction bimoléculaire provoquée par H_2O , les résultats sont pratiquement identiques. Cependant il faut noter ici encore que les constantes $k'_{2\text{H}_2\text{O}}$ sont calculées à partir des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre et renferment donc un terme de concentration (cf. relation 6).

Dans le cas de la réaction bimoléculaire avec

Tableau 6. Association des esters α -phénylallyliques avec les micelles de SDS et de CTAB: $t = 50^\circ\text{C}$.

ESTER α -phénylallylique	SDS 10^{-1} M		CTAB 10^{-2} M	
	K	α	K	α
acétate	1.000	0.66	11.000	0.69
propionate	36.000	0.98	36.000	0.88
butanoate	50.000	0.99	75.000	0.93
hexanoate	130.000	0.99	130.000	0.96

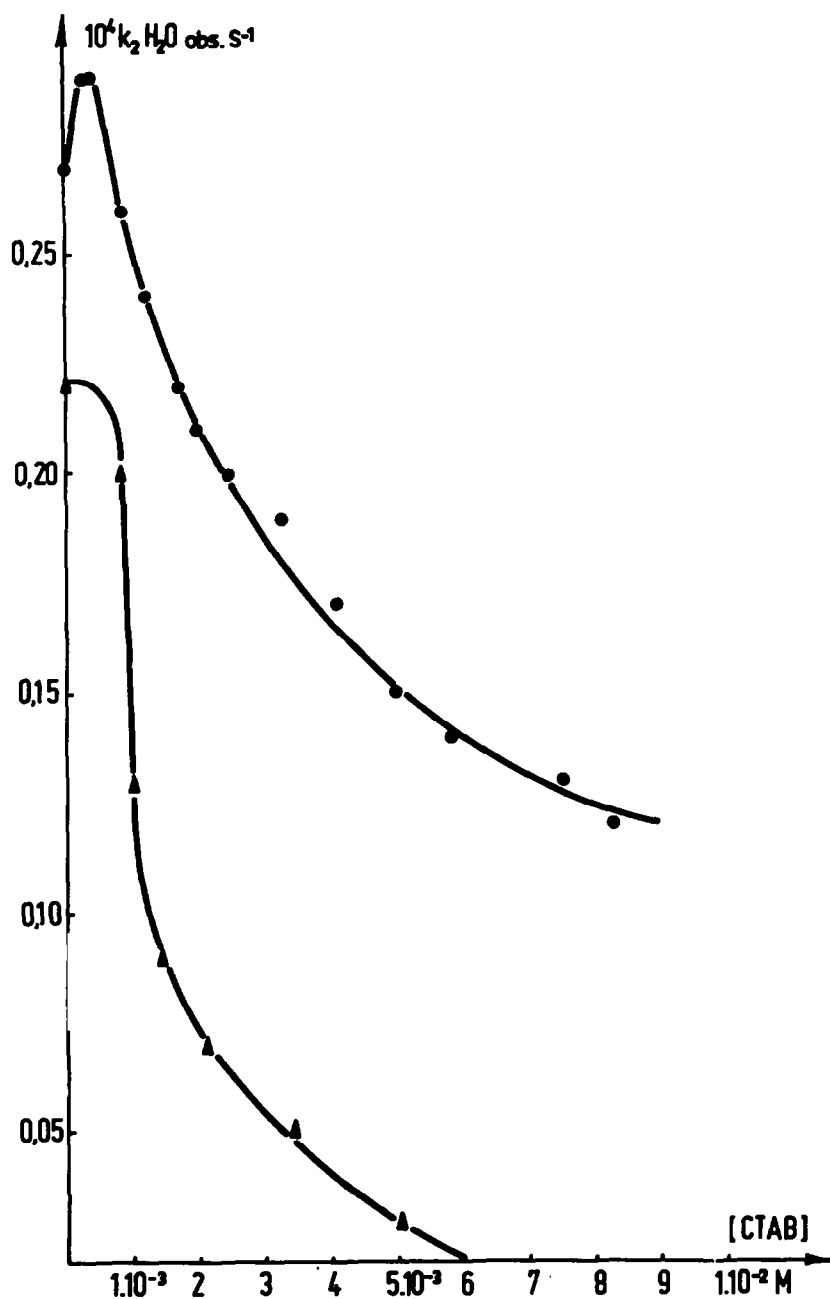


Fig. 6b. Effet du CTAB sur la constante de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques. Y = H_2O (tampon borate de Na/HCl 10^{-2} M, pH = 7.0). ● Acétate; ○ propanoate; ▲ butanoate; △ hexanoate [$ester$] = 10^{-4} M; $t = 50^\circ C$.

Table 7. Comparaison des effets du CTAB sur la réaction d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques en milieu alcalin, en fonction du caractère hydrophobe de l'ester

Esters	$k'_{2HO^-,est} M^{-1} s^{-1}$	$k_{2HO^-,est} M^{-1} s^{-1}$	$k_{2HO^-,est}/k_{2HO^-,eau}$
acétate	3.6	18	5.0
propionate	1.8	10	5.5
butanoate	1.5	8.7	5.8
hexanoate	0.9	5.1	5.7
décanoate	0.00	2.5	>100

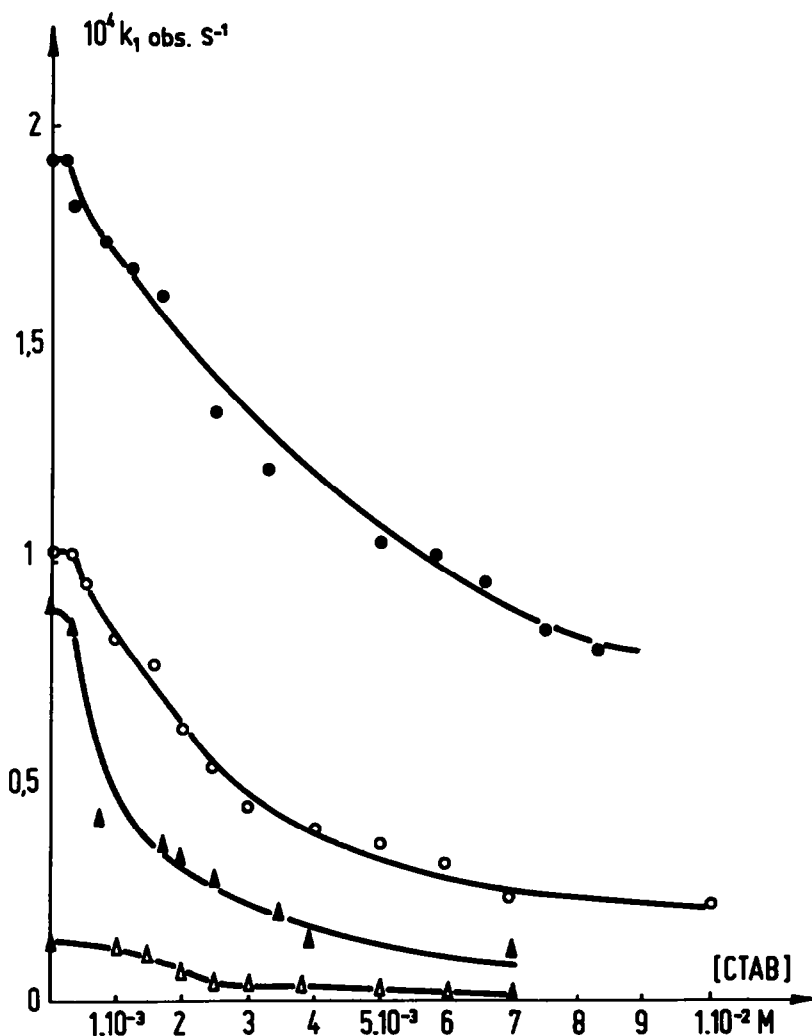


Fig. 6c. Effet du CTAB sur la constante de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques par réaction monomoléculaire (tampon borate de Na/HCl 10^{-2} M, pH = 7.0). ● Acétate; ○ propanoate; ▲ butanoate; △ hexanoate [ester] = 10^{-4} M; t = 50°C.

HO^- , les résultats dépendent du tensio-actif: inhibition très importante avec le SDS et accélération avec le CTAB de 5 à 6 fois suivant l'ester (Tableau 7). Dans le cas particulier du décanoate d' α -phényl-allyle, on constate une accélération exceptionnellement importante d'un facteur supérieur à 100.

La discussion de ces résultats ne nécessite aucun commentaire en ce qui concerne le processus monomoléculaire: les résultats sont identiques à ceux observés dans le cas de l'étude des effets micellaires sur le bromo-1 phényl-2 propane et s'interprètent de la même manière. La forte inhibition constatée pour la réaction d'hydrolyse par l'eau est en accord avec une diminution de l'activité de l'eau en milieu micellaire, sans toutefois en constituer une preuve absolue: on pourrait, en effet, admettre que ce milieu, moins polaire, est défavorable aux réactions entre entités électriquement neutres donnant un état de transition avec opposition de charges partielles.²⁴ Les effets micellaires pour la réaction d'hydrolyse par HO^- sont conformes à ce qui a déjà été observé pour de

nombreux autres esters.¹ L'effet catalytique du CTAB peut s'expliquer également par la diminution de l'activité de l'eau dans le microenvironnement micellaire au voisinage de l'ester.

Les résultats avec le décanoate d' α -phényl-allyle permettent de mettre en évidence un effet supplémentaire. Le comportement chimique particulier des molécules possédant une chaîne linéaire de plus de 9 carbones a été signalé à plusieurs reprises.^{32,34} Dans le cas présent, il est possible que dans l'eau, le repliement de la chaîne hydrocarbonée constitue un écran à l'approche des réactifs. Dans les micelles, cet effet serait supprimé grâce à l'intervention des interactions hydrophobes et polaires, qui provoqueraient un dépliage de la chaîne,¹ facilitant ainsi l'approche des ions HO^- .

CONCLUSION

L'étude des effets micellaires sur des réactions compétitives nous a permis de mettre en évidence les effets spécifiques du microenvironnement micellaire en les séparant des effets de rapprochement des entités réagissantes.

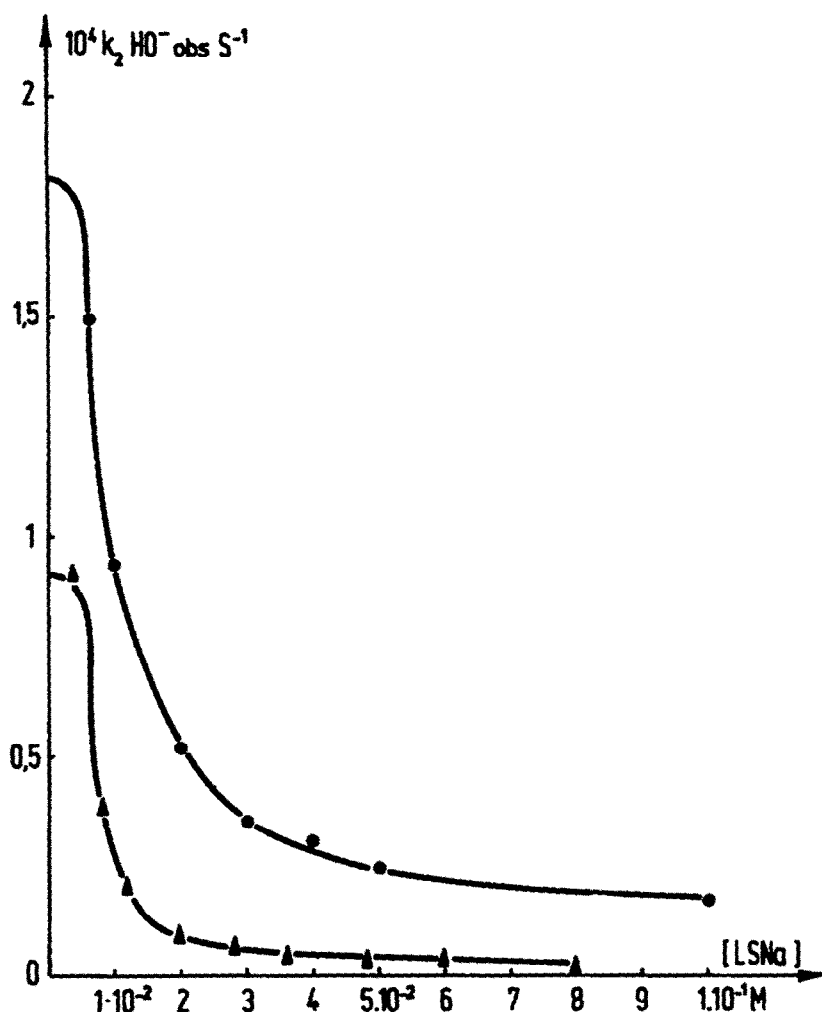


Fig. 7a. Effet du LSNa sur la constantes de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques. Y = HO⁻ (tampon borate de Na/soude 10⁻² M; pH = 9.80). ● Acétate; ▲ butanoate, [ester] = 10⁻⁴ M; t = 50°C.

Ainsi que l'ont proposé divers auteurs, on peut rendre compte des effets micellaires observés par les interactions électrostatiques entre les charges des micelles cationiques et celles des espèces anioniques intervenant sur le chemin réactionnel. Cependant, la présence des ions HO⁻ au voisinage des groupes ammonium quaternaire des micelles peut conduire à la formation de paires d'ions lâches,



que les ions HO⁻ solvatés par l'eau. La diminution de l'activité de l'eau dans le microenvironnement micellaire favoriserait ce type d'association. Suivant cette interprétation, le mécanisme de la catalyse micellaire présenterait des analogies avec celui de la catalyse par transfert de phase pour laquelle il est généralement admis que les anions réagissent dans la phase organique, associés aux cations "onium quaternaire" sous forme de paires d'ions particulièrement réactives.

Afin d'étayer notre interprétation, nous étudierons, dans un prochain mémoire, l'influence de la nature de l'anion sur les effets des micelles cationiques, lors de réactions nucléophiles anioniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le CTAB employé est le produit commercialisé par Merck et le SDS est commercialisé par Sigma Chemical Company. Le SDS a été recristallisé dans l'éthanol sec. Les esters α -phénylallyliques sont préparés par action du chlorure d'acide correspondant sur le phénylvinylcarbinol dans la pyridine à température ambiante pendant douze heures.³⁶ Le phénylvinylcarbinol est obtenu par action de l'acroléine sur le bromure de phénylmagnésium dans l'éther anhydre. Les esters α -phénylallyliques sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice (Merck ref. 7734), 30 g de silice pour 1 g de produit brut. L'élution est faite par un mélange éther de pétrole (Eb = 40 à 60°C) éther éthylique: 96/4. La pureté est contrôlée par spectrophotométrie UV, analyse et CPG.

Le bromo-1 phényl-2 propane est préparé à partir du tosylate par action d'un léger excès de bromure de lithium dans l'acétone anhydre pendant trois jours à température ambiante.³⁷ Après extraction à l'éther, le résidu est distillé (Eb_{20mm} = 160°C). La CPG sur colonne SE 30 10% de 2 m ne révèle aucune trace de bromure isomère (température: four, injecteur, détecteur: 110°C; pression N₂: 1 Kg/cm²).

Mesures cinétiques. Les réactions sont suivies par mesure spectrophotométrique de la bande d'absorption caractéristique d'un produit formé: l'alcool cinnamique à 251 nm, dans le cas des esters α -phénylallyliques et l' α -méthylstyrène, à 246 nm, dans le cas du bromo-1

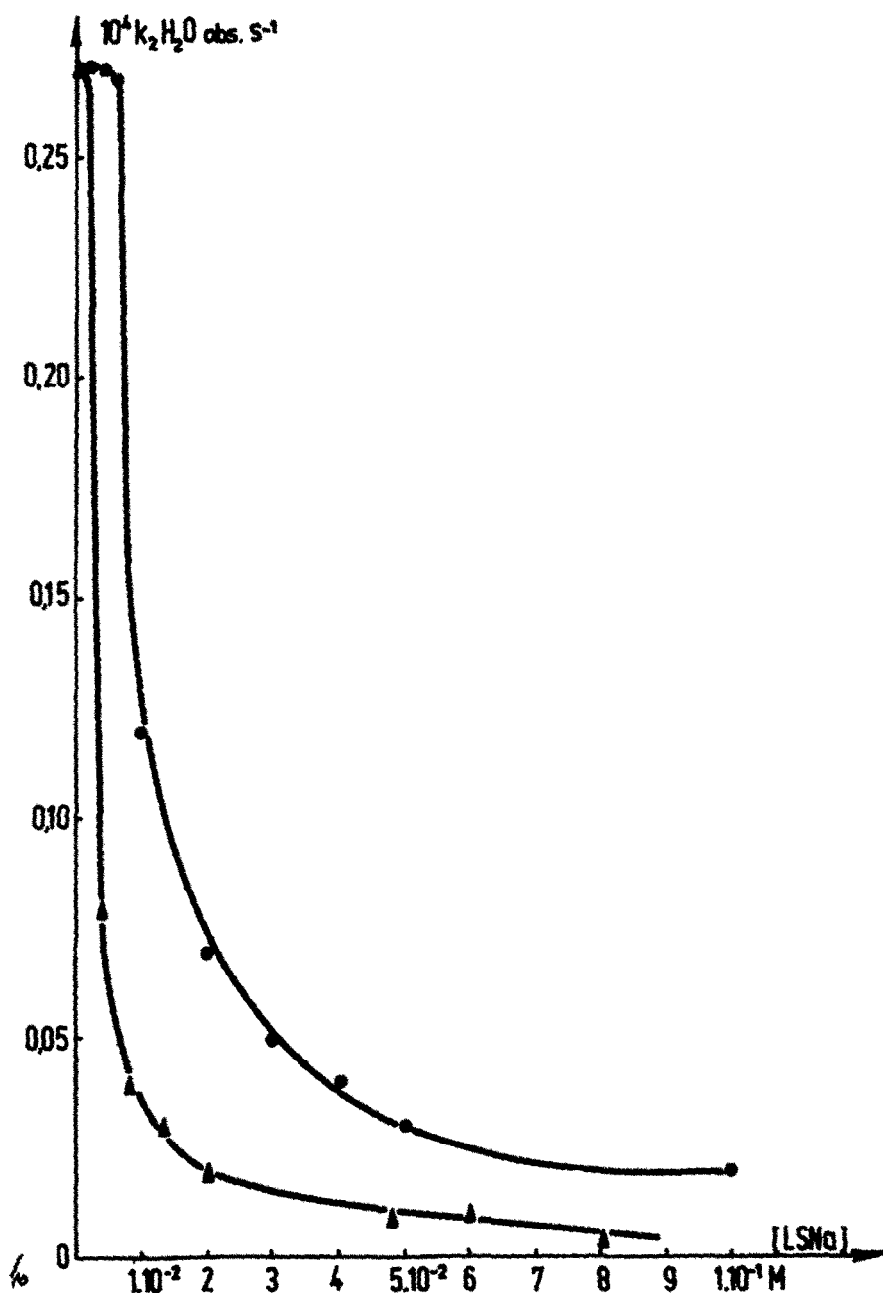


Fig. 7b. Effet du LSNa sur la constante de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques. Y = H₂O (tampon borate de Na/HCl 10⁻² M; pH = 7.80). ● Acétate; ▲ butanoate [ester] = 10⁻⁴ M; t = 50°C.

phényl-2 propane. Les réactions sont suivies dans des cuves de quartz de 1 cm de côté, maintenues à température constante par circulation d'un liquide thermostaté. Elle est contrôlée à 50°C par une thermosonde Rosemont E 104 BB 100 placée dans la cuve de référence et reliée à un voltmètre digital par un pont Wheatstone 414 L 3 AGH du même constructeur. Le spectrophotomètre est un appareil Beckmann DBG7 équipé d'un changeur automatique de cuves.

Conditions expérimentales

Esters α -phénylallyliques. Le pH de la solution réactionnelle est maintenu constant par un tampon borate-acide chlorhydrique ou borate-soude, 10⁻² M, pour explorer un domaine de pH compris entre 8 et 10.³⁶ L'ester

en solution dans l'acétonitrile est ajouté au tampon (10 μ l dans 3 ml). Dans le cas particulier du décanoate, méthode spectrophotométrique n'a pu être employée seul produit formé étant le phénylvinylcarbinol, réaction est alors suivie par dosage en CPG de l'al formé. A des intervalles de temps choisis, un échantillon du mélange réactionnel (contenant 5.10⁻³ M en ester neutralisé et extrait 3 fois au chlorure de méthyle, phase organique est alors séchée sur sulfate de Na évaporée. Le tensio-actif est ensuite éliminé par lav l'éther sec. Après évaporation à sec, le résidu est dans 0.1 ml de méthanol contenant du phényl-3 pro comme étalon interne. La même technique est v pour doser les produits formés en fin de réaction. **Hydrolyse des esters α -phénylallyliques.** On utili

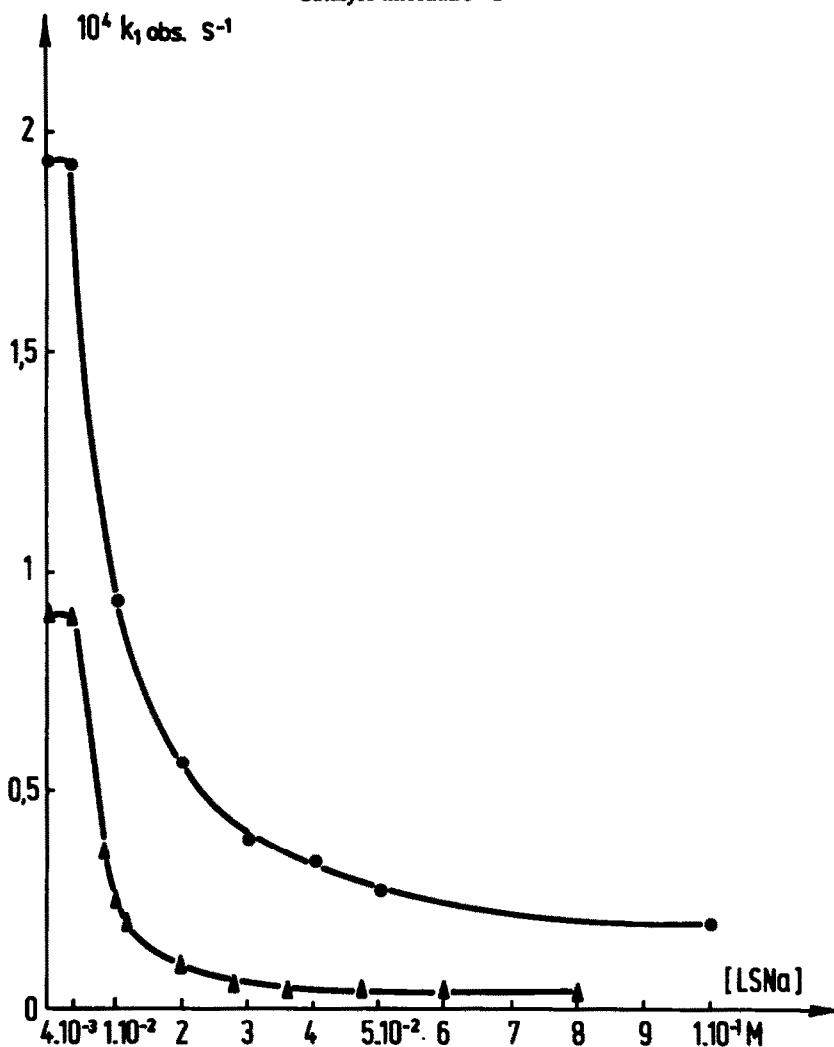


Fig. 7c. Effet du LSNa sur la constante de vitesse d'hydrolyse des esters α -phénylallyliques par réaction monomoléculaire (tampon borate de Na/soude 10^{-2} M; pH=9.80. ● Acétate; ▲ butanoate, [ester] = 10^{-4} M; $t = 50^{\circ}\text{C}$).

colonne PEG 1500 de 2 m de longueur à 20% pour doser les alcools. L'étalon interne est le phényl-3 propanol (température: four 175°C , injecteur et détecteur 180°C ; pression d'azote 1.25 kg/cm^2).

Bromo-1 phényl-2 propane. Le phényl-2 propanol-1 et le phényl-1 propanol-2 sont dosés sur colonne EGSSX à 15%, de 1 mètre. L'étalon interne est le bromo-1 hexadécane (température: four 130°C , injecteur et détecteur 150° ; pression d'azote 1.25 kg/cm^2). Le méthylstyrène est dosé par UV à 246 nm.

Calcul des constantes de vitesses. Les constantes de vitesse expérimentales de pseudo-premier ordre, sont calculées à l'aide d'une calculatrice Hewlett Packard 9100 B avec un programme basé sur la méthode des moindres carrés. Lorsque le coefficient de corrélation est inférieur à 0.999 (0.996 pour le décanoate d' α -phénylallyle) la valeur est rejetée et la mesure recommencée. Les constantes de vitesse relatives à chacun des mécanismes sont égales au produit de la constante de vitesse expérimentale multiplié par la fraction de produit formé par ce mécanisme.

BIBLIOGRAPHIE

¹J. H. Fendler et E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.

²L. R. Fisher et D. G. Oakenfull, *Chem. Soc. Rev.* **6**, 25 (1977).

³E. R. Jones et C. R. Burg, *Phil. Mag.* **4**, 841 (1927).

⁴K. Shinoda et E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.* **66**, 577 (1962).

⁵N. Muller, *Reaction Kinetics in Micelles*, Ed. E. H. Cordes, Plenum Press, New York, London, 12, 1973

⁶J. M. Corkhill et T. Walker, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 621 (1972).

⁷C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **76**, 3020 (1972).

⁸T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, vol. 1 et 2, Benjamin, New York, 1963.

⁹D. G. Hall, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1351 (1970) ^{9D}. G. Hall, *Kolloid Z.* **250**, 895 (1972).

¹⁰D. G. Poland et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **69**, 2431 (1963) et *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 273 (1966).

¹¹R. H. Aronow, *J. Phys. Chem.* **67**, 556 (1963).

¹²P. Mukerjee et K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, 1971. NSRDS-NBS36 U.S. Gov. Printing Office, Washington, DC.

¹³L. K. J. Tong et M. C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4305 (1957).

¹⁴D. G. Herries, W. Bishop et F. M. Richards, *J. Phys. Chem.* **68**, 1842 (1964).

¹⁵I. V. Berezin, K. Martinek et A. K. Yatsimirsky, *Russian Chem. Rev.* **787** (1973).

- ^{15a}L. Romsted, Thèse, Indiana University, USA, 1975.
^bL. Romsted, International Symposium in Micellization, *Solubilisation and Microemulsions* (1976), Plenum Press, 2, 509. (1977).
- ^{16a}F. Fayard, *Introduction à la Chimie*, Ediscience, Paris, 179 (1971) et réf. citées. ^bD. H. Everett, *Thermodynamique Classique*, Dundod, 1965.
- ¹⁷P. Mukerjee et A. Ray, *J. Phys. Chem.* **70**, 2144 (1966).
- ¹⁸J. F. Coetzee et C. D. Ritchie, *Solute-Solvent Interactions*, vol. 2, M. Dekker, 1976, chap. 10 et 11 et réf. citées.
- ¹⁹C. A. Bunton et L. Robinson, *J. Org. Chem.* **24**, 773 (1969).
- ^{20a}C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron letters* 4221 (1972).
^bC. Lapinte et P. Viout, *Ibid.* 1113 (1973).
- ^{21a}D. J. Raber, J. M. Harris et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4829 (1971). ^bA. F. Diaz et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4300 (1969).
- ^{22a}C. A. Bunton et L. G. Ionescu, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2912 (1973). ^bC. A. Bunton et B. Wolfe, *Ibid.* **95**, 3742 (1973).
- ²³L. J. Winters et E. Crunwald, *Ibid.* **79**, 4305 (1965).
- ²⁴C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1969.
- ²⁵J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.* **9**, 3872. (1968).
- ^{26a}R. B. Dunlap et E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4395 (1968). ^bR. B. Dunlap et E. H. Cordes, *J. Phys. Chem.* **73**, 361 (1969).
- ²⁷B. Lindman, H. Wennerstrom et S. Forsen, *J. Phys. Chem.* **74**, 754 (1970).
- ²⁸P. Stilbs et B. Lindman, *J. Colloid Sci.* **46**, 177 (1974).
- ²⁹D. V. Banthorpe, *Elimination reactions*, Elsevier, Student Editions, 1963, p. 40.
- ³⁰D. Stigter, ^a*J. Coll. Interf. Sci.* **47**, 437 (1974); ^b*J. Phys. Chem.* **79**, 1000 (1975); ^c*Ibid.* **79**, 1015 (1975).
- ³¹D. A. Bunton, H. Ohmenzetter et L. Sepulveda, *Ibid.* **81**, 2000 (1977).
- ³²J. W. Larsen et L. J. Magid, ^a*J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5664 (1975); ^b*Ibid.* **97**, 1988 (1975).
- ³³G. Meyer, Thèse, Paris, 1969. G. Meyer, P. Viout et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* ^a4436 (1968); ^b730 (1970).
- ³⁴K. Saotome, M. Komoto et Yama Zak, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 480 (1966).
- ³⁵E. A. Braude, D. W. Zurner et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* 2396 (1958).
- ³⁶A. Loupy et J. Seyden-penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2306 (1971).
- ³⁷R. G. Bates et V. E. Bower, *Anal. Chem.* **28**, 1322 (1956).