

HYDROLYSE ENANTIOSELECTIVE D'ESTERS D'AMINOACIDE CATALYSEE
PAR L'IMIDAZOLE DANS DES MICELLES INVERSES CHIRALES.

R. ANDRIAMANAMPISOA, B. BOYER, G. LAMATY* et J.P. ROQUE
Laboratoire de Chimie Organique Physique
U.S.T.L.
Place E. Bataillon
34060 MONTPELLIER CEDEX FRANCE

(Received in France 3 November 1986)

Abstract :

This paper reports the study of the imidazole catalyzed hydrolysis of enantiomeric pairs of three aminoacid esters in reversed micelles prepared from water, heptane and a combination of both racemic or chiral surfactants (bis(S)-2-octyl sodium sulfosuccinate : D(S)O2S) and of both racemic or chiral (S)2-octanol as cosurfactants.

The enantioselectivity observed is important in the combination of chiral surfactant with racemic cosurfactant, and small in the combination of racemic surfactant with chiral cosurfactant, when $\omega = 20$ ($\omega = [H_2O] / [DO2S]$). This enantioselectivity is also affected by the nature of the cosurfactant, the size of micelles and the nature of the substrate.

The results prove that the reaction occurs effectively in a chiral microenvironment, the micelle membrane, and indicate that the cosurfactant is actually present in this membrane.

Résumé :

Dans cet article nous reportons l'étude de l'hydrolyse d'esters activés d'acides aminés énantiomères catalysée par l'imidazole en présence de micelles inverses préparées à partir d'eau, d'heptane et d'un tensioactif soit chiral soit racémique (bis (S) - octyl - 2 sulfosuccinate de sodium : D (S) O2S) et d'un co-tensioactif soit chiral soit racémique ((S) octanol - 2). Quand $\omega = 20$ ($\omega = [H_2O] / [DO2S]$), l'énantiosélectivité observée est importante dans le milieu tensioactif racémique / co-tensioactif chiral.

En outre, cette énantiosélectivité est également affectée par la nature du co-tensioactif, la taille des micelles et la nature du substrat.

Ces résultats indiquent que la réaction a effectivement lieu dans un microenvironnement chiral, la membrane de la micelle, et montrent que le co-tensioactif participe à la structure de cette membrane.

I - INTRODUCTION

Quelques tensioactifs conduisent dans des solvants non-polaires à des agrégats, appelés micelles inverses, susceptibles de "dissoudre" dans le coeur polaire des quantités importantes d'eau. Un tel milieu peut être considéré comme une dispersion stable de micro-gouttes d'eau séparées du solvant par une couche monomoléculaire de tensioactif. L'addition d'un quatrième constituant, appelé co-tensioactif, généralement un alcool ou un amine à courte chaîne, permet souvent d'augmenter le pourcentage d'eau que l'on peut incorporer.

Les micelles inverses les mieux connues du point de vue physico-chimique sont celles préparées à partir du di(éthyl-2 hexyl) sulfosuccinate de sodium, I_2 , communément appelé dioctyl-sulfosuccinate de sodium (D.O.S.). Pour une concentration donnée en tensioactif, Martinek et coll.¹ ont montré que la taille des micelles et la nombre d'agrégation augmentent avec la valeur du rapport de concentration molaire $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{DOS}]$. Par exemple quand ω prend successivement les valeurs 7 - 20 - 30 et 40, le rayon hydrodynamique des micelles est 24,9 - 43,7 - 59 et 74,3 Å, tandis que le nombre d'agrégation est égal à 67 - 282 - 560 et 938. Ces auteurs ont également montré que la surface moyenne couverte par tête polaire de chaque molécule de tensioactif dépend de ω : de 40,5 Å² pour $\omega = 7$, elle passe à 51,3 Å² quand $\omega = 20$ pour plafonner à 54 Å² à partir de $\omega = 30$. Il apparaît donc qu'aux faibles valeurs de ω la structure de la couche monomoléculaire du tensioactif est plus compacte qu'aux fortes valeurs de ω .

Récemment les chimistes organiciens ont commencé à s'intéresser à ces micro-structures. En effet, certains auteurs les considèrent comme les meilleurs modèles des sites actifs des enzymes², d'autres y voient de micro-réacteurs chimiques susceptibles d'ouvrir de nouvelles méthodologies en synthèse organique³, ou de nouveaux procédés de conversion photochimique de l'énergie solaire⁴, d'autre enfin pensent que l'on pourrait les utiliser comme microcapsules pour véhiculer des médicaments dans l'organisme⁵.

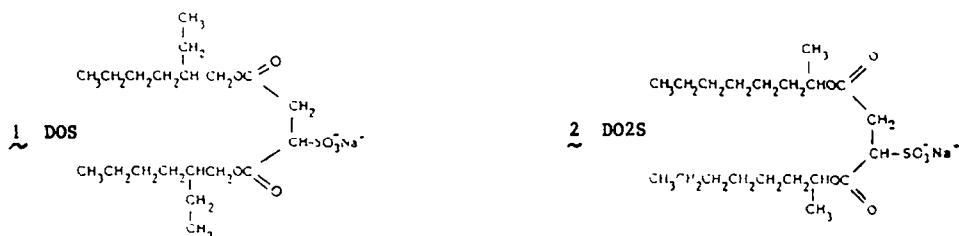
Nous nous sommes intéressés à l'utilisation que l'on pouvait faire de ces milieux en synthèse organique. En effet, un simple calcul basé sur les caractéristiques géométriques des micelles inverses¹ montre que le degré de dispersion de la phase aqueuse dans la phase hydrocarbure est tel que la surface de séparation des deux phases peut atteindre des valeurs de l'ordre de $5 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ par litre de solution micellaire. Ces conditions semblent donc particulièrement favorables dans le cas de réactions dont le réactif et le substrat sont l'un hydrosoluble et l'autre liposoluble. De plus, l'existence d'une membrane monocouche de tensioactif entre les deux phases peut apporter des effets de réactivité ou de sélectivité intéressants. C'est ainsi que LATTES a mis en évidence une régiospécificité particulière dans la condensation de cétones α, β éthyléniques effectuée dans un milieu micellaire inverse⁶. Une bonne utilisation des particularités de ces milieux pourrait être envisagée sous réserve d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme des réactions qui peuvent s'y produire. Divers auteurs se sont intéressés à ce problème au cours de ces dernières années. Une liste exhaustive de leurs travaux peut être trouvée dans les récentes mises au point de FENDLER⁷. L'examen de l'ensemble des résultats obtenus montre que les mécanismes des réactions chimiques réalisées dans les micelles inverses sont loin d'être parfaitement compris. Une question majeure reste encore sans réponse : quel est, dans ces milieux hétérogènes, la nature du micro-environnement de la réaction ? Lorsque la réaction met en jeu un substrat liposoluble et un réactif hydrosoluble, on peut a priori envisager trois sites distincts pour la réaction :

- dans la phase aqueuse (le coeur des micelles)
- dans la phase organique (la phase continue)
- dans la mésophase que constitue la couche monomoléculaire du tensio-actif entourant le coeur aqueux.

Les résultats que nous présentons ici ont pour but de répondre à cette importante question.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons imaginé de préparer des micelles inverses chirales à partir d'un analogue optiquement actif du D.O.S. et de mesurer dans un tel milieu la réactivité de deux substrats énantiomères. L'idée était que si les deux substrats réagissent dans la phase aqueuse ou la phase organique, toutes deux non chirales, leurs réactivités doivent être identiques, tandis que si la réaction se produit dans la mésophase chirale, une différence de réactivité devait être observée.



Dans ce but nous avons préparé le di [(S) - octyl - 2] sulfo succinate de sodium, 2 (D(S)O2S) en deux étapes par action de l'anhydride maléique sur le (S)-octanol-2 suivie d'une sulfonation. Une étude préliminaire des propriétés micellisantes du D(S)O2S a montré que ce nouveau tensio-actif malgré sa grande analogie de structure avec le DOS, était nettement moins performant. Alors que dans l'heptane le DOS permet d'atteindre un rapport $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{tensioactif}]$ voisin de 70, le D(S)O2S ne permet pas de dépasser le rapport $\omega = 7$. Pour des raisons d'ordre expérimental nous avons été amené à ajouter un quatrième constituant, un cotensioactif, afin d'atteindre des teneurs en eau plus élevées. Nous avons ainsi observé que l'utilisation de l'octanol-2 comme cotensio-actif en faible proportion ($[\text{D(S)O2S}] / [\text{octanol-2}] = 0,4$) conduisait à une valeur maximale de ω voisine de 40. Dans la plupart des expériences présentées ici nous avons fixé ce rapport à $\omega = 20$.

En combinant le tensio-actif optiquement actif, D(S)O2S, ou le tensio-actif racémique, DO2S, que nous avons également préparé, avec le (S)-octanol-2 ou l'octanol-2 racémique, nous avons pu préparer quatre milieux micellaires A, B, C et D identiques en composition mais différents du point de vue de la chiralité (tableau I).

TABLEAU I : Hydrolyse d'esters d'acide aminé catalysée par l'imidazole^a

Milieu	DO2S ^c	octanol-2 ^c	Z-phe-PNP ^d			BOC-asn-PNP ^d			Z-leu-PNP ^d		
			k ^D	k ^L	k ^D /k ^L	k ^D	k ^L	k ^D /k ^L	k ^D	k ^L	k ^D /k ^L
			10 ⁴ s ⁻¹			10 ⁴ s ⁻¹			10 ⁴ s ⁻¹		
A	racémique	racémique	9,83	9,92	1,00 ₉	-	-	-	-	-	-
B	chiral(S)	racémique	7,28	5,71	1,27 ₅	7,40	6,89	1,07 ₄	2,58	2,66	0,96 ₉
C	racémique	chiral(S)	10,87	10,62	1,02 ₃	15,82	15,53	1,01 ₈	4,04	4,01	1,00 ₇
D	chiral(S)	chiral(S)	12,18	11,28	1,07 ₈ ^b	-	-	-	-	-	-

a : [Im] = 7,5 · 10⁻² M dans le coeur aqueux (excepté pour b : [Im] = 0,10 M) ;

[H₂O] / [DO2S] = 20 ; [Ester]₀ = 10⁻⁴ M

c : [DO2S] = 0,2 M ; [octanol-2] = 0,08 M ; pH = 8,0

d : BOC = tBu-O-C(=O)- ; Z = Ph-CH₂-O-C(=O)-

Dans chacun de ces milieux nous avons mesuré la vitesse d'hydrolyse d'une ou plusieurs paires énantiomères d'esters d'amino-acides N-protégés et du paranitrophénol : Z-phe-PNP, BOC-asn-PNP et Z-leu-PNP. Le pH de la phase aqueuse était fixée à 8,0 et la réaction était catalysée par l'imidazole⁸, dont on sait qu'il est presque exclusivement dissout dans la phase aqueuse⁹. Les vitesses des réactions ont été mesurées dans de bonnes conditions en suivant par spectrophotométrie l'apparition du paranitrophénol à $\lambda = 305$ nm. Les valeurs des constantes de vitesse k^D et k^L , des énantiomères D et L, ainsi que celles des rapports k^D/k^L pour cette première série d'expériences sont reportées dans le tableau I.

Chaque valeur de k^D ou k^L représente la moyenne d'au moins trois mesures et la précision est meilleure que 0,5 %. L'erreur sur le rapport k^D/k^L n'est donc pas supérieure à 1 %. Un examen rapide de ces résultats montre que dans le milieu racémique A le rapport k^D/k^L trouvé avec l'ester de la phénylalanine est très proche de l'unité (1,00₉) ; ce résultat était prévisible, mais il témoigne de la précision de la méthode cinétique utilisée.

On note par contre une nette énantiosélectivité dans le milieu B, pouvant atteindre 27,5 %, une énantiosélectivité faible et a priori difficilement significative dans le milieu C, et un rapport k^D/k^L sensiblement différent de l'unité dans le milieu D. Si l'on reprend dans le détail ces dernières observations on peut en dégager les remarques suivantes :

- Dans le milieu B, la seule espèce chirale est le tensioactif constituant la mésophase. L'énantiosélectivité trouvée dans ce milieu prouve que la réaction se fait dans un environnement chiral donc au niveau de la mésophase. Si la réaction avait lieu en effet soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique, toutes deux achirales, on aurait dû avoir la même réactivité pour les deux esters énantiomères. Si cette interprétation est correcte, elle suppose que le catalyseur nucléophile, l'imidazole, puisse s'approcher de la mésophase et la pénétrer ; cette supposition est raisonnable malgré le caractère hydrophile de l'imidazole⁹. Toutefois dans le cas où pour catalyser la réaction on utiliserait l'ion hydroxyle OH^- , chargé négativement, ce dernier ne pourrait s'approcher facilement de la mésophase chargée elle aussi négativement par les groupes sulfonates. On peut s'attendre dans ce cas à un déplacement du site de la réaction vers la phase aqueuse et a priori à une perte d'énantiosélectivité. Nous avons donc mesuré dans un milieu B, le rapport k^D/k^L dans le cas des esters de la phénylalanine, la réaction étant catalysée par OH^- . Pour cela nous avons simplement remplacé la phase aqueuse (solution d'imidazole à pH 8) par une solution de soude $7,5 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹. Les résultats (tableau II) conduisent à un rapport k^D/k^L 0,95 au lieu de 1,27₅ quand la réaction est catalysée par l'imidazole.

TABLEAU II : Influence de la nature du catalyseur sur l'énantiosélectivité

Catalyseur	$10^3 k^D (\text{s}^{-1})$	$10^3 k^L (\text{s}^{-1})$	k^D/k^L
Imidazole	0,728	0,571	1,275
NaOH	10,8	11,4	0,95

[Imidazole] $7,5 \cdot 10^{-2}$ mole.l dans tampon borate pH = 8,0

[NaOH] = $7,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l

[S(+)-octanol-2] / [DO2S] = 0,4

$\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{DO2S}] = 20,0$

On note donc une différence très sensible de l'énantioselectivité selon la nature du catalyseur ; cette variation est bien en faveur d'un déplacement du site réactionnel. L'inversion observée dans la valeur du rapport k^D/k^L peut s'expliquer de la façon suivante : en présence d'imidazole, la réaction a lieu de préférence dans la mésophase et $k^D > k^L$ parce que l'ester D présente avec le centre chiral du tensioactif des interactions plus favorables que l'ester L. Si par suite de ces interactions l'ester D est plus présent dans la mésophase que l'ester L, ce dernier est relativement plus présent dans la phase aqueuse de sorte qu'en présence d'ion OH^- , la réaction se faisant dans l'eau, l'ester L réagit plus vite et $k^D/k^L < 1$.

- Dans le milieu C, le catalyseur étant l'imidazole et la réaction ayant donc lieu dans la mésophase, on observe une énantioselectivité très faible, $k^D/k^L = 1,023$ dans le meilleur des cas. Cette dernière valeur est à interpréter avec précaution malgré la précision des mesures. Si toutefois elle était significative elle indiquerait que dans ce milieu C dont le seul constituant chiral est le co-tensio-actif, le (S)-octanol-2, ce constituant intervient au niveau du micro-environnement de la réaction pour favoriser l'hydrolyse de l'ester D. Nous pensons que la faiblesse des effets observés dans ce milieu pouvait résulter soit d'interactions peu stéréospécifiques entre le (S)-octanol-2 et les deux esters D et L, soit d'une concentration faible du co-tensio-actif dans la mésophase à cause de son caractère très lipophile. Pour tester la validité d'une telle interprétation nous avons remplacé le (S)-octanol-2 par un autre co-tensioactif chiral moins hydrophobe, le (S)-méthyl-2 butanol-1. En effectuant ce seul changement nous avons obtenu pour le rapport k^D/k^L la valeur 1,067 (tableau III) avec les esters de la phénylalanine contre 1,023 en présence de (S)-octanol-2.

TABLEAU III : Influence de la nature du co-tensioactif sur l'énantioselectivité de l'hydrolyse du Z-phe-pNP

DO2S	cotensioactif	$10^3 k^D (\text{s}^{-1})$	$10^3 k^L (\text{s}^{-1})$	k^D/k^L
Racémique	S(+)-octanol-2	1,087	1,062	1,023
Racémique	S(-)-méthyl-2 butanol-1	1,049	0,983	1,067

$$[\text{DO2S}] = 0,2 \text{ M} ; [\text{cotensioactif}]/[\text{DO2S}] = 0,4$$

$$\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{DO2S}] = 20,0$$

$$[\text{Imidazole}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} ; \text{pH} = 8,0$$

La variation observée va bien dans le sens attendu et surtout conduit à un rapport k^D/k^L différent de l'unité bien au-delà de l'erreur expérimentale. On peut donc conclure que le co-tensioactif est présent, au moins en partie dans la mésophase où se produit la réaction. Il s'agit là, à notre connaissance, d'une première preuve directe de la participation du co-tensioactif à la structure de l'interface dans les microémulsions.

- Dans le cas du milieu D, pour lequel le tensio-actif et le co-tensioactif sont tous deux chiraux, l'ester de la phénylalanine conduit à un rapport $k^D/k^L = 1,078$. Comme on pouvait

s'y attendre cette valeur ne correspond pas à l'additivité des effets observés dans les milieux B et C où seul, l'un ou l'autre des deux constituants sont chiraux. Il faut en effet souligner que l'énantioselectivité provient de différences dans les interactions diastéréoisomériques entre les esters D ou L et les divers centres chiraux du tensio-actif et du cotensioactif.

Pour préciser davantage le rôle du cotensioactif dans la structure micellaire et pour évaluer en particulier la possibilité envisagée plus haut d'un équilibre de partage de l'octanol-2 entre la mésophase et la phase organique, nous avons mesuré l'influence sur la valeur k^D/k^L de la taille des micelles en prenant comme seul constituant chiral le (S)-octanol-2 (milieux de type C). Nous avons également mesuré l'influence du même facteur quand le seul constituant chiral du milieu est le D(S)O2S (milieux de type B). Les résultats observés sont reportés dans le tableau IV.

TABLEAU IV : Influence de la taille des micelles sur l'énantioselectivité

Milieu ^a	substrat	$\omega = 7$			$\omega = 20$			$\omega = 32,7$		
		k^D $10^4 s^{-1}$	k^L	k^D/k^L	k^D $10^4 s^{-1}$	k^L	k^D/k^L	k^D $10^4 s^{-1}$	k^L	k^D/k^L
B D(S)O2S octanol-2	Z-phe-PNP	3,13	2,33	1,34 ₃	7,28	5,71	1,27 ₅	1,07	0,988	1,082
	BOC-asn-PNP	0,052	0,044	1,18	7,40	6,89	1,07 ₄	-	-	-
C DO2S (S)octanol-2	Z-phe-PNP	2,54	2,87	0,88 ₅	10,87	10,62	1,02 ₃	10,52	9,82	1,11 ₂

a) [Imidazole] = $7,5 \cdot 10^{-2}$ M dans le tampon borate pH = 8,0. Mesures effectuées à $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$
[octanol-2]/[tensioactif] = 0,4 ; [tensioactif] = 0,2 M dans le milieu

Avec l'ester de la phénylalanine k^D/k^L prend les valeurs 1,34₃ ; 1,27₅ et 1,08₂ quand ω est respectivement égal à 7 ; 20 et 32,7. Cette variation de k^D/k^L nous semble tout à fait en accord avec les données de la littérature que nous avons rappelées : plus ω diminue, plus la mésophase devient compacte, plus les interactions stéréospécifiques entre le centre chiral du D(S)O2S et le substrat sont élevées, et plus forte est l'énantioselectivité. La même tendance est observée avec l'ester de l'asparagine.

Lorsqu'on fait varier la taille des micelles avec comme seul constituant chiral le (S)-octanol-2 (milieu de type C) on remarque également une nette évolution du rapport k^D/k^L qui passe de 0,88₅ à 1,11₂ quand ω varie 7 à 32,7. Ici la variation se fait en sens inverse et s'accompagne d'une inversion de l'énantioselectivité. Ces valeurs nous paraissent tout à fait en faveur de l'existence d'un équilibre de partage du (S)-octanol-2 entre la mésophase et la phase continue hydrocarbonée (heptane). En effet si un tel équilibre existe on peut prévoir que le cotensioactif sera davantage présent dans la mésophase aux valeurs élevées de ω , pour lesquelles

d'ailleurs la structure de la mésophase est moins compacte*. Il suffit alors de supposer que le (S)-octanol-2 donne une interaction plus favorable avec l'énantiomère D de l'ester Z-phe-PNP. Dans ce cas aux faibles valeurs de ω , le (S)-octanol-2 est préférentiellement dans la phase continue il y retient surtout l'énantiomère D, ainsi l'ester L dont la concentration sera plus élevée dans la mésophase y réagira plus vite $k^D/k^L < 1$. Au contraire aux valeurs plus élevées de ω , si le (S)-octanol est plus présent dans la mésophase, la concentration de l'ester D s'y trouvera plus élevée et $k^D/k^L > 1$. C'est bien ce que donne l'expérience puisque $k^D/k^L = 0,88_5$ quand $\omega = 7$ et $k^D/k^L = 1,11_2$ si $\omega = 32,7$. Pour une valeur intermédiaire de ω , on doit trouver une compensation de ces deux effets de sorte que l'énantioselectivité disparaisse. C'est presque le cas pour $\omega = 20$: $k^D/k^L \neq 1$ non seulement pour les esters de la phénylalanine, mais aussi pour ceux de l'asparagine et de la leucine (tableau I, milieu C). Nous avons vu qu'avec $\omega = 20$ le (S) méthyl-2 butanol-1 conduit quant à lui à une énantioselectivité non négligeable. Cela tient simplement à la différence des constantes de partage de ces deux alcools entre l'heptane et la mésophase.

CONCLUSION

L'utilisation de micelles inverses à paroi chirale met en évidence l'existence d'une énantioselectivité lors de l'hydrolyse d'esters d'acides aminés énantiomères. Les effets observés sont généralement modestes et ne peuvent être pour l'instant mis en jeu pour effectuer une séparation, mais ils sont suffisamment importants, -comparables en cela aux effets isotopiques secondaires du deutérium-, pour servir d'instrument d'analyse du mécanisme de la réaction. Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'énantioselectivité, provoquée soit par le tensio-actif chiral soit par le cotensio-actif chiral, varie en fonction de la nature du substrat, du catalyseur, du cotensioactif, et de la taille des micelles. Ils permettent de dégager quelques conclusions sur la nature du microenvironnement de la réaction et sur le rôle joué par le cotensioactif.

Lorsque la réaction est catalysée par l'imidazole, catalyseur non chargé, elle se produit dans la mésophase, zone de séparation entre la phase aqueuse et la phase organique. Quand le catalyseur est chargé négativement, OH^- , la réaction ne peut se produire dans la mésophase dont la surface interne porte les groupes sulfonates du tensioactif. Le substrat, pour réagir, doit alors pénétrer plus ou moins profondément dans la phase aqueuse.

Le cotensioactif participe à la structure de la mésophase tout en étant en équilibre avec la phase continue organique. Dans le cas de micelles de petite taille, les molécules de tensioactif donnant lieu à un arrangement compact, le cotensioactif est moins présent dans la mésophase. Au contraire dans les micelles de taille élevée, les molécules de tensio-actif ont un arrangement plus lâche et le cotensioactif vient s'insérer davantage dans la structure.

* On peut très bien concevoir que l'octanol-2 avec son groupe -OH venant au contact de l'eau combine mieux que l'heptane les lacunes dans la structure de la mésophase qui apparaissent quand ω augmente. D'ailleurs c'est précisément en ajoutant de l'octanol-2 que l'on peut augmenter la valeur du ω_{max} au delà de laquelle il y a destruction de la structure micellaire et séparation des phases.

PARTIE EXPERIMENTALESynthèse du di[octyl-2] sulfosuccinate de sodium (D02S)

La synthèse de ce tensioactif a été effectuée en deux étapes :

- Esterification de l'anhydride maléïque ou du dichlorure de fumaroyle par l'octanol-2 ou par le S(+) octanol-2.

- Sulfonation du diester insaturé obtenu par le bisulfite de sodium selon la méthode de CORKILL¹⁰ et de KITAHARA¹¹.

La purification du tensioactif a été réalisée en présence de charbon actif dans le méthanol selon la méthode décrite par DIXON¹². Le produit final obtenu a été séché sous vide en présence de P₂O₅ pendant 24 heures. La microanalyse effectuée sur le produit conduit aux résultats suivants :

(trouvés)	C	: 54,19 %	; H	: 8,24 %	; S	: 7,16 %
(calculés)	C	: 54,03 %	; H	: 8,38 %	; S	: 7,21 %

Etude cinétique d'hydrolyse d'esters d'acides aminés

Dans une fiole jaugée de 20 ml, on pèse la quantité nécessaire de tensio-actif pour avoir une solution 0,2 mole/l. On ajoute la quantité d'ester actif de façon à ce que sa concentration soit de l'ordre de 10⁻⁴ mole/l dans le milieu. On complète le volume à 20 ml par du n-heptane (puriss. pour spectroscopie). On prélève 2 ml de ce mélange dans une cuve auquel on ajoute la solution aqueuse de catalyseur (solution de soude ou solution d'imidazole dans un tampon borate 0,05 M à pH 8) pour former le milieu micellaire inverse. Ce volume de la phase aqueuse est déterminé en fonction de la valeur de ω ($\omega = [H_2O] / [\text{tensio-actif}]$) désirée (7 ; 20 ou 32,7). On place la cuve dans le compartiment thermostaté du spectrophotomètre. La cinétique d'hydrolyse s'effectue en suivant l'apparition soit du para-nitrophénol ($\lambda = 305$ nm ; $\epsilon = 11400$) soit de l'ion para-nitrophénolate ($\lambda = 385$ nm ; $\epsilon = 14000$) dans le milieu cinétique en utilisant un spectrophotomètre UV (GILFORD 250). Toutes les mesures ont été effectuées à 25,0 ± 0,1°C. Les cinétiques d'hydrolyse ont été suivies jusqu'à plus de 80 % d'avancement de la réaction. Il a été vérifié dans tous les cas que l'hydrolyse du tensio-actif (qui est un diester aliphatique) est tout à fait négligeable durant le temps nécessaire à l'étude cinétique. Dans tous les cas la réaction observée est d'ordre un par rapport à l'ester. Le lissage des courbes D = f(t) enregistrées a été effectué par la méthode des moindres carrés et permet d'accéder aux valeurs de k' et k''. Les valeurs de k' et de k'' indiquées dans les tableaux sont la moyenne d'au moins trois déterminations indépendantes.

REFERENCES

- 1) - A.V. LEVASHOV, Y.L. KHEMELTSKY, N.L. KLYACHKO, V.Y. CHERNYAK et K. MARTINEK, J. Colloid. Interf. Sci., 88, 444 (1982)
- 2) - K. YAMADA, H. SHOENJI, H. IHARA et Y. OTSUBO, Tet. Lett., 27, 2529 (1979)
- M. SENO, S. SHIRAIISHI, K. ARAKI et H. KISE, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3678 (1975)
- 3) - M.A. MOSSET et C.O. BIZZIOTTI, J. Amer. Chem. Soc., 103, 6512 (1981)
- F. CANDAU, Y.S. LEONG, G. POUYET et S. CANDAU, J. Colloid. Interf. Sci., 101, 167 (1984)
- 4) - J.H. FENDLER, Acc. Chem. Res., 13, 7 (1980)
- 5) - S.L. REGEN, J. Amer. Chem. Soc., 102, 6638 (1980)
- W.I. HIGUCHI et J. MISRA, J. Pharm. Sci., 51, 455 (1962)
- 6) - R. FARGUES, M. RIVIERE et A. LATTES, Nouv. Journal de Chimie, 9, 95 (1985)
- 7) - J.H. FENDLER, "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New York, 1982
- J.H. FENDLER et E.J. FENDLER, "Catalysis in micellar and macromolecular systems" Academic Press ; New-York, 1975
- J.H. FENDLER, Acc. Chem. Res., 9, 153 (1976) ; Chem. and Eng. News, 25 (1984)
- J.H. FENDLER et P. TUNDO, Acc. Chem. Res., 7, 3 (1984)
- 8) - M.L. BENDER et B.W. TURNQUEST, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1652 (1957).
- M.L. BENDER et B.W. TURNQUEST, J. Amer. Chem. Soc., 80, 148 (1958).
- K. KON-NO, A. KITAHARA et M. FUJIWARA, Bull. Soc. Chem. Japan, 51, 3165 (1978).
- 9) - F.M. MENDER, J.A. DONOHUE et R.F. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc., 95, 286 (1973)
- 10) - J.M. CORKILL, J.F. GOODMAN et T. WALKER, Trans. Faraday Soc., 61, 589 (1965).
- 11) - K. KON-NO et A. KITAHARA, J. Colloid. Interf. Sci., 35, 409 (1971).
- 12) - E.F. WILLIAMS, N.T. WOODBERRY et J.K. DIXON, J. Colloid. Sci., 12, 452 (1957).