

## RÉACTIVITÉ DANS LES MICELLES INVERSES : CHANGEMENT DE MÉCANISME DANS L'HYDROLYSE ACIDO-CATALYSÉE DES ORTHO-ESTERS

B. BOYER, G. LAMATY, T. MAKHLOUF, J.P. ROQUE  
*Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc,  
Laboratoire de chimie organique physique, 34095 Montpellier Cedex 2 (France).*

**RÉSUMÉ :** L'étude cinétique de l'hydrolyse acido-catalysée des ortho-esters dans les micelles inverses de DOS met en évidence un processus cinétique n'obéissant pas à une loi du premier ordre : à une phase rapide succède une phase plus lente de formation des produits. Ce phénomène est attribué à un changement de mécanisme réactionnel.

### I . Introduction.

Les microémulsions et les micelles inverses sont des milieux organisés, hétérogènes au niveau moléculaire, mais macroscopiquement homogènes et stables, bien que constitués d'eau, d'une huile, d'un tensioactif et parfois d'un co-tensioactif [1].

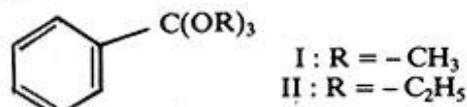
On commence à explorer les possibilités d'utilisation de ces systèmes comme milieux de synthèse. De par leur structure microhétérogène, on peut, en effet, s'attendre à des modifications au niveau de la stéréochimie ou de la régio-sélectivité par rapport à celles observées dans les solvants homogènes classiques.

Une utilisation optimale des particularités des milieux organisés suppose, toutefois, une meilleure connaissance du mécanisme des réactions qui peuvent s'y produire ; les données actuelles de la littérature dans ce domaine sont en effet assez limitées [1, 2].

Dans un précédent travail, nous avons montré que les hydrolyses d'esters d'aminoacides [3] ainsi que l'hydrolyse des acétals, soumise à une catalyse spécifique [4], dans des micelles inverses de dioctylsulfosuccinate de sodium (DOS) se produisent dans la mésophase constituée par la couche monomoléculaire du tensioactif entourant le cœur aqueux.

Pour compléter ces résultats, il nous a paru intéressant d'étudier, dans les mêmes milieux, l'hydrolyse d'ortho-esters, substrats analogues aux acétals, mais dont l'hydrolyse en milieu homogène est soumise à une catalyse acide générale.

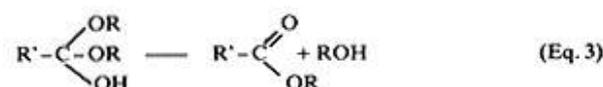
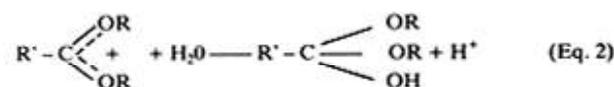
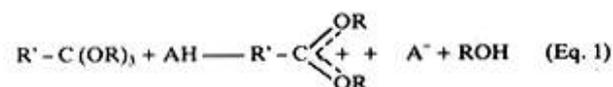
Nous avons ainsi étudié les réactions d'hydrolyse dans les micelles inverses de DOS de l'ortho-benzoate de méthyle (I) et de l'orthobenzoate d'éthyle (II).



Au cours des premières mesures relatives à la catalyse par H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, un comportement cinétique imprévu est apparu. Nous l'avons analysé et nous présentons ici des résultats préliminaires indiquant un changement de mécanisme de la réaction par rapport à celui observé en milieu homogène.

### II . Résultats expérimentaux et discussion.

Il a été montré par ailleurs [5, 6] que les ortho-esters s'hydrolysent en milieu homogène selon un mécanisme A<sub>S</sub>E<sub>2</sub>, correspondant à une catalyse acide générale avec pour étape la formation de l'ion carboxonium (Eq. 1).



Le transfert de proton s'effectue au cours de l'étape lente, de sorte que dans un tampon, la constante de vitesse observée s'écrit:  $k_{obs} = k_{H_2O} [H_2O] + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{AH} [AH]$ .

Les résultats préliminaires présentés ici ne concernent que la catalyse par  $H_3O^+$ ; on doit avoir  $k_{obs} = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+]$  avec  $k_0 = k_{H_2O} [H_2O]$ .

L'évolution du milieu réactionnel a été d'abord suivie en milieu micellaire en enregistrant à intervalles de temps donnés le spectre de la solution dans le domaine compris entre 240 et 360 nm. Pour chaque ortho-ester, on a pu ainsi sélectionner la longueur d'onde à laquelle l'augmentation de densité optique, liée à l'apparition de l'ester, était la plus forte (voir partie expérimentale).

Quelle que soit la concentration en  $H_3O^+$ , les composés I et II ne donnent pas une cinétique du premier ordre. On observe une phase d'augmentation rapide de la densité optique à laquelle succède une phase d'augmentation plus lente. La courbe de variation de la densité optique,  $D = f(t)$ , peut être correctement analysée sur la base d'une somme d'exponentielles (voir partie expérimentale) :

$$D = D_{\infty} + \alpha e^{-krt} + \beta e^{-kl t}$$

$kr$  et  $kl$  correspondent respectivement aux constantes de vitesse observées pour le processus rapide et pour le processus lent. Quelle que soit la concentration en HCl, le rapport  $kr/kl$  est voisin de 10 pour le composé I et de 13 pour le composé II. Le tableau I donne quelques valeurs de  $kr$  et de  $kl$  pour chacun des ortho-esters I et II, à diverses concentrations en HCl.

Ortho-esters	$10^4 [HCl]$ M	$10^4 [HCl]$		
		10	50	100
I	$10^4 kr s^{-1}$	9,7	18	40
	$10^4 kl s^{-1}$	1,00	2,40	3,75
II	$10^4 kr s^{-1}$	5,3	11	28
	$10^4 kl s^{-1}$	0,42	0,85	18

(a)  $\omega = [H_2O]/[DOS] = 40$ ; 25,0 °C.

TABLEAU I. Hydrolyse des ortho-esters I et II en milieu micellaire inverse DOS 0,1 M/Heptane/H<sub>2</sub>O (a).

Pour expliquer cette biphasité anormale de la cinétique, nous avons été amenés à envisager qu'elle pouvait résulter d'un processus réactionnel dans lequel deux étapes du mécanisme participeraient à la vitesse globale de la réaction.

Une première difficulté réside dans le fait que l'hydrolyse se fait en 3 étapes; ils convient donc de définir laquelle de ces trois étapes est trop rapide pour être observable. L'expérience montre qu'il ne peut s'agir de la première. En effet, si c'était le cas, il y aurait formation instantanée et accumulation du carboxonium. Or ce type d'intermédiaire est caractérisé par un coefficient d'absorption,  $\epsilon$ , très élevé (tableau II).

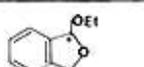
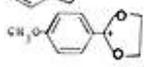
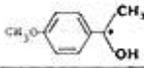
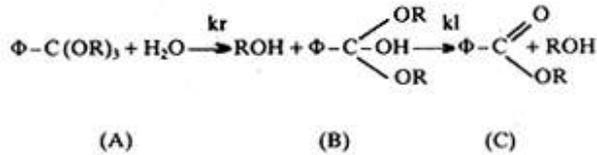
Ions carboxoniums	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$	$\epsilon$ à 250 nm	réf.
	255	13 000	11 700	[7]
	300	16 000	2 000	[5a]
	348	33 200	—	[7]

TABLEAU II. Coefficients d'absorption de quelques ions carboxoniums.

Donc, la densité optique mesurée en début de la réaction devrait être particulièrement élevée; le passage à l'hémiortho-ester ou à l'ester devrait s'accompagner d'une diminution de la densité optique. Or l'expérience montre que l'absorption du milieu augmente constamment, quelle que soit la longueur d'onde dans le domaine de 240 à 360 nm, aussi bien pour l'ortho-ester I que pour le composé II. De plus, la densité optique, mesurée en début de réaction, correspond bien à la valeur calculée d'après le coefficient d'absorption et la concentration initiale de l'ortho-ester.

L'étape très rapide ne peut pas être la troisième étape, la décomposition de l'hémiortho-ester. Dans ce cas, la phase d'augmentation rapide de la densité optique enregistrée correspondrait à la formation du carboxonium (Eq. 1), la phase d'augmentation plus lente, à sa décomposition (Eq. 3). Comme dans le cas précédent, il y aurait accumulation du carboxonium intermédiaire. Ce n'est pas ce qui est observé. La seule possibilité pour l'étape très rapide semble donc la deuxième étape, le passage du carboxonium à l'hémiortho-ester. D'un point de vue cinétique, on aurait donc le schéma :



Il semble donc qu'il y ait accumulation de l'intermédiaire hémioortho-ester (B) au cours de la phase rapide ; l'hydrolyse de ce dernier correspondrait à la phase lente. Ce changement de mécanisme en milieu micellaire inverse, par rapport au milieu homogène, peut s'expliquer ainsi : on sait que l'hydrolyse des acétals est plus sensible aux effets de solvants que celle des hémiacétals correspondants [8] ; par analogie on peut prévoir que l'hydrolyse des ortho-esters est, elle aussi, plus sensible aux effets de solvants que celle des hémioortho-esters. Si, en milieu micellaire inverse, la réaction a bien lieu à l'interface - au voisinage des têtes sulfonates du DOS -, l'effet stabilisant observé pour les complexes activés chargés positivement sera donc important dans l'étape d'hydrolyse de l'ortho-ester que dans celle de l'hémioortho-ester : de ce fait, la formation de l'ion carboxonium, tout en restant mesurable, serait plus rapide que la décomposition de l'hémioortho-ester.

### III . Conclusion.

Ce travail a montré que, contrairement à l'hydrolyse des acétals [4] ou des esters [3], celle des ortho-esters a une mécanisme modifié en milieu micellaire inverse par rapport à celui observé en milieu homogène : l'étape lente devient la décomposition de l'hémioortho-ester qui s'accumule dans le milieu, et non l'étape de décomposition de l'ortho-ester de départ. Cette dernière étape est plus rapide en milieu micellaire ; si elle n'est pas trop rapide elle peut être suivie et l'on observe un processus biphasique.

Ce changement de mécanisme, par rapport à celui observé en milieu homogène, semble résulter d'interactions spécifiques et d'un micro-environnement particulier dus à la nature du milieu micellaire inverse.

Une étude est actuellement en cours pour essayer de confirmer la nature des deux étapes dont on mesure la vitesse et pour tenter de préciser la nature de l'intermédiaire qui s'accumule.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres UV des ortho-esters et de leurs esters correspondants ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2A.

### 2) Etude cinétique.

a) *Préparation des solutions.* Les solutions de micelles inverses de DOS ont été préparées comme suit : à 2 ml d'une solution de tensioactif (0,5 M dans l'heptane), on ajoute 0,72 ml de solution aqueuse d'acide catalyseur (à la concentration voulue) correspondant à la valeur du rapport  $\omega$  ( $\omega = [H_2O]/[DOS]$ ) égale à 40. Puis on complète à 10 ml avec de l'heptane.

b) *Cinétiques.* Les cinétiques d'hydrolyse des ortho-esters ont été suivies par spectrophotométrie UV sur un appareil Gilford 250 en enregistrant, à une longueur d'onde adéquate, la variation de la densité optique du milieu réactionnel en fonction du temps. Toutes les mesures ont été effectuées à  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ . Dans une cuve de référence, on met 2 ml du milieu réactionnel (solution de micelles inverses de DOS 0,1M/HCl/heptane ;  $\omega = 40$ ). Dans la cuve de mesure, on met la même quantité de milieu réactionnel, à laquelle on ajoute  $x \mu l$  d'une solution concentrée d'ortho-ester dans l'heptane ( $10 < x < 20$ ). Les concentrations en ortho-esters ont été choisies de façon à avoir une variation de densité optique convenable. Nous avons rassemblé, dans le tableau III, les longueurs d'onde et les concentrations en ortho-esters utilisées pour cette étude cinétique.

Ortho-esters	$\lambda_{nm}$	Ortho-ester] <sub>c</sub> mol.l <sup>-1</sup>	$\Delta D.O.$
I	230	$6 \cdot 10^{-5}$	0,5
	255	$7 \cdot 10^{-4}$	0,4
II	272,5	$7 \cdot 10^{-4}$	0,6

TABLEAU III. Conditions expérimentales pour l'étude cinétique de l'hydrolyse des ortho-esters I et II.

Toutes les cinétiques d'hydrolyse ont été suivies jusqu'à plus de 80 % d'avancement de la réaction. Chaque constante de vitesse est la moyenne d'au moins trois déterminations indépendantes, avec une précision meilleure de 3 %.

Le traitement des données expérimentales a été fait graphiquement. Nous avons considéré que la densité optique est le résultat de la superposition de deux cinétiques et nous avons traité la courbe expérimentale comme une somme d'exponentielles.

$$(D_\infty - D) = \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$$

En portant  $\text{Log}(D_\infty - D)$  en fonction du temps,

on obtient une droite pour  $t > t_{1/4}$  dont la pente est  $k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $C_1$ .

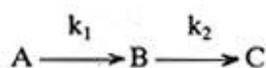
$$\text{Soit } \Delta = (D_{\infty} - D) - e^{-k_1 t + C_1}$$

En portant  $\ln \Delta$  en fonction du temps, on trouve une droite de pente  $k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $C_2$ ; la constante  $C_2$  représentant  $\ln(D_{\infty} - D_0)$ .

Chaque constante de vitesse est la moyenne d'au moins trois déterminations indépendantes, avec une précision meilleure de 3 %.

\*\*\*

D'une façon générale, pour des réactions consécutives du type



l'analyse cinétique conduit aux relations (13) :

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{[A_0] k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A_0] \left( 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

A un instant quelconque de la réaction, la densité optique  $D$  est égale à :

$$D = \epsilon_a [A] + \epsilon_b [B] + \epsilon_c [C]$$

d'où

$$D = [A_0] \left[ \epsilon_a e^{-k_1 t} + \epsilon_b \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + \epsilon_c \left( 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \right]$$

En fin de réaction, tout le produit s'est transformé en C, d'où  $D = \epsilon_c [A_0]$ .

L'expression précédente peut s'écrire :

$$(D - D_{\infty}) = \frac{[A_0]}{k_2 - k_1} \left[ [\epsilon_a(k_1 - k_2) + \epsilon_b k_1 - \epsilon_c k_2] e^{-k_1 t} + k_1 (\epsilon_c - \epsilon_b) e^{-k_2 t} \right]$$

La variation de densité optique peut se mettre sous la forme d'une somme de deux exponentielles :

$$(D - D_{\infty}) = \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{[A_0]}{k_2 - k_1} [\epsilon_a(k_2 - k_1) + \epsilon_b k_1 - \epsilon_c k_2]$$

$$\beta = \frac{[A_0]}{k_2 - k_1} k_1 (\epsilon_c - \epsilon_b)$$

$k_1$  et  $k_2$  représentent respectivement  $k_1$  et  $k_2$ .

---

Soumis en avril 1989 - Accepté en novembre 1989

---

## RÉFÉRENCES

- Fendler J.H. - Membrane Mimetic in Chemistry, Wiley, New-York, 1982.
- Fendler J.H. - Fendler E.J. - Catalysis in Micellar and macromolecular Systems, Academic Press, New-York, 1975.
- Fendler J.H. - Acc. Chem. Res., 1976, 9, 153.
- Fendler J.H. - Chem. and Eng. News, 1984, 25.
- Fendler J.H. - Tundo P. - Acc. Chem. Res., 1984, 7, 3.
- Andriamanampisoa R., Boyer B., Lamaty G., Roque J.P. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 597.
- Andriamanampisoa R., Boyer B., Lamaty G., Roque J.P. - Tetrahedron, 1987, 43, 77.
- Boyer B., Kalfat R., Lamaty G., Roque J.P. - J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1988, 1325.
- a) Ahmad M., Bergstrom R.G., Cashem M.J., Kresge A.J., McClelland R.A., Powel M.F. - J. Am. Chem. Soc., 1977, 29, 4827.
- b) Cordes E.H., Bull H.G. - Chem. Rev., 1974, 74, 581.
- Fife T.H. - Acc. Chem. Res., 1972, 5, 264.
- Lamaty G., Moreau C., Mouloungui Z., - Can. J. Chem., 1983, 61, 2643.
- Bouab O., Lamaty G., Moreau C., - Can. J. Chem., 1985, 63, 816.
- McClelland R.A., Alibhai M. - Can. J. Chem., 1981, 59, 1169.
- Olah G.A., Schleyer P.V.R. - Carbonium Ions, Ed. J. Wiley and Sons (N.Y. - London), Vol. 3, p. 1228.
- Jensen J.L., Lenz P.A. - J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 1291.