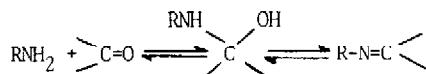


EFFETS D'AGENTS TENSIO-ACTIFS SUR LES DEUX ETAPES
DE LA REACTION D'OXIMATION DE LA CYCLOHEXANONE

P.GENESTE, R.DURAND, A.FINIELS, B.SCHLICK
Laboratoire de Chimie Organique Physique Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie - LA 30
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex

(Received in France 11 September 1975; received in UK for publication 23 December 1975)

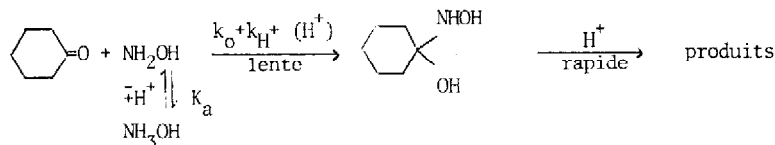
La condensation des amines sur les composés carbonylés procède par un mécanisme en deux étapes (1). La première, lente en milieu acide, correspond à la formation d'une carbinolamine intermédiaire. Elle est suivie d'une étape de déshydratation, lente en milieu basique, qui conduit au produit :



Ce comportement nous a paru intéressant à étudier en présence d'agents tensio-actifs anioniques ou cationiques qui, par formation de micelles, peuvent engendrer des effets cinétiques (2). Ces effets sont liés aux interactions hydrophobes et électrostatiques entre la phase micellaire et les espèces présentes en solution et dépendent également de la nature du milieu. Nous avons choisi comme modèle la réaction d'oximation de la cyclohexanone dont le mécanisme a été particulièrement étudié (1-3) et pour laquelle un effet catalytique présenterait un intérêt pratique certain. Les deux agents tensio-actifs utilisés sont respectivement le lauryl sulfate de sodium (LSNa) et le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTAB) très employés en catalyse micellaire et dont les caractéristiques physicochimiques sont bien connues (4).

ETAPE D'ADDITION NUCLEOPHILE

En milieu acide $p_H \leq 1$ la réaction est totale pourvu que l'on se place dans des conditions de pseudo premier ordre (5). L'état de transition étant proche de la cétone de départ, les variations de charge et de structure sont faibles (3).



La constante de vitesse expérimentale obtenue en suivant par spectrométrie U.V. la disparition de la cétone à 220nm ou l'apparition de l'oxime à 280nm (3a) est donnée par l'expression : $k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} (\text{NH}_3^+\text{OH}) K_a / h_o$ qui fait intervenir la constante d'acidité de Hammett h_o ainsi que la constante de dissociation K_a de l'hydroxylamine (6). On peut ainsi obtenir $k_{\text{cin}} = k_o + k_H^+ (\text{H}^+)$ dont l'étude en fonction de (H^+) permet de déterminer les deux constantes k_o et k_H^+ correspondant aux processus "neutre" et "acido catalysé" (5). Les constantes de vitesse k^ψ obtenues en présence d'agents tensio-actifs sont "apparentes" car elles ne tiennent pas compte de la variation de la concentration locales des réactifs quand on passe de l'eau au milieu micellaire.

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-----|------|
| (HCl) | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 0,8 | 1 |
| $(k_{\text{exp}}^{\Psi}/k_{\text{exp}}^{\circ})^{*}$ | 0,87 | 0,81 | 0,78 | 0,73 | 0,7 | 0,67 |

$t=30^{\circ}\text{C}$ ($\Sigma C=0$) = 10^{-2}M (CTAB) = $0,1\text{M}$ (NH_3^+OH) = 1M $\mu=2,1$
 $k_{\text{H}^+}^{\circ} = 1,35 \cdot 10^6 \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ mn}^{-1}$; $k_{\text{O}}^{\circ} = 0,5 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$

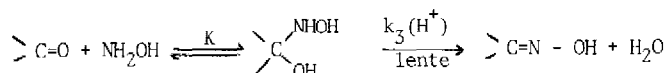
L'étude en présence de CTAB met en évidence un effet inhibiteur faible (0,88) sur la constante k_{O} . Cet effet peut être attribué à une répartition différente des deux réactifs entre l'eau et la phase micellaire provoquant ainsi un effet de concentration défavorable. Sur k_{H^+} l'effet est légèrement plus important (0,6), au facteur précédent s'ajoute le fait que la micelle cationique a tendance à repousser les ions H^+ diminuant localement leur concentration.

D'autre part, si l'on compare la cyclohexanone et son homologue tertiobutylé en 4, on s'aperçoit que leurs réactivités identiques en phase aqueuse (7), deviennent différentes en milieu micellaire : $(k_{\text{exp}}^{\Psi}/k_{\text{exp}}^{\circ})_{\text{t-Bu-4}} / (k_{\text{exp}}^{\Psi}/k_{\text{exp}}^{\circ})_{\text{cyclohexanone}} = 0,7$. La valeur de ce rapport tient probablement au caractère hydrophobe du groupe tertiobutyle (9) qui conduit à une solubilisation et une orientation différente à l'intérieur de la micelle (10).

Dans le cas d'un tensio-actif anionique, le LSNa, on constate expérimentalement une légère accélération, pratiquement identique sur k_{O} et k_{H^+} , égale à 1,4. Cet effet légèrement supérieur (1,5) pour la tertiobutyl-4 cyclohexanone tend à montrer que le rapprochement de la cétone et de l'hydroxylamine est dans ce cas le facteur prépondérant. En ce qui concerne les effets éventuels dus à des interactions électrostatiques modifiant les niveaux d'énergie de l'état initial et de l'état de transition, ils sont probablement négligeables puisque la réaction obéit à un mécanisme où les variations de charge sont très faibles ($\rho_{k_{\text{O}}} = +0,78$; $\rho_{k_{\text{H}^+}} = +0,45$) (8).

ETAPE DE DESHYDRATATION DE LA CARBINOLAMINE

En milieu basique $\text{pH} \geq 8$ le schéma réactionnel proposé par Jencks (11) est le suivant :



L'étape de déshydratation est précédée du prééquilibre rapide correspondant à la formation de la carbinolamine. L'obtention de l'oxime se fait ensuite à travers un état de transition dont la structure est proche du produit. L'atome de carbone, siège de la réaction, passe d'une hybridation sp^3 en sp^2 et porte une charge positive partielle. La constante de vitesse expérimentale est donnée par l'expression : $k_{\text{exp}} = Kk_3(\text{NH}_2\text{OH})(\text{H}^+) / \{1 + K(\text{NH}_2\text{OH})\}$; elle est déterminée par spectrométrie U.V. en suivant à $\lambda=220\text{nm}$ l'apparition de l'oxime. $\text{ApH}=9$, les résultats sont les suivants

| SURFACTANTS "S" | (S) | $k_{\text{exp}}^{\circ} \text{ mn}^{-1}$ | $k_{\text{exp}}^{\Psi} \text{ mn}^{-1}$ | $k^{\Psi}/k^{\circ} **$ |
|-----------------|----------------------|--|---|-------------------------|
| LSNa | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,158 | 0,225 | 1,4 |
| | $10 \cdot 10^{-3}$ | | 0,285 | 1,8 |
| | $18,7 \cdot 10^{-3}$ | | 0,365 | 2,3 |
| | $28,4 \cdot 10^{-3}$ | | 0,452 | 2,86 |
| CTAB | $80 \cdot 10^{-3}$ | 0,158 | 0,57 | 3,6 |
| | $15,3 \cdot 10^{-3}$ | | 0,159 | 1 |
| | $80 \cdot 10^{-3}$ | | 0,155 | 1 |

$(\text{NH}_3^+\text{OH}) = 0,2\text{M}$
 $(\Sigma C=0) = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Les résultats font apparaître avec le LSNa une accélération qui augmente avec la concentration du tensio-actif utilisé jusqu'à une limite qui, selon un schéma réactionnel analogue à une catalyse enzymatique, correspond au phénomène de saturation des micelles par la cétone (2,12). Une augmentation de la force ionique provoque (12) une diminution de l'effet catalytique, c'est ainsi par exemple que, lorsque la force ionique passe de 0,05 à 0,225, le rapport k^{Ψ}/k° passe de 7,2 à 4,1. De même, lorsqu'on augmente la concentration en cétone, le rapport k^{Ψ}/k° tend vers un ; la réaction, à la limite, a lieu exclusivement en phase aqueuse après un maximum de réactivité correspondant à la saturation des sites catalytiques (12). L'augmentation, bien que faible, de la constante de vitesse observée avec le LSNa va dans le sens attendu sur une base électrostatique : l'état de transition porteur d'une charge partielle positive est stabilisé par un tensio-actif anionique (10). C'est ce que l'on retrouve également pour les réactions telles que l'hydrolyse des ortho-esters ou des acétals où l'état de transition porte une charge positive (13). Il est possible cependant qu'à ce phénomène se superpose également une catalyse acide due à l'augmentation locale de la concentration en protons.

En dehors de ces effets, le rapprochement du substrat et du réactif dans la phase micellaire peut jouer un rôle. Nous avons alors comparé les effets catalytiques du LSNa sur la cyclohexanone et la tertibutyl-4-cyclohexanone dans les mêmes conditions expérimentales.

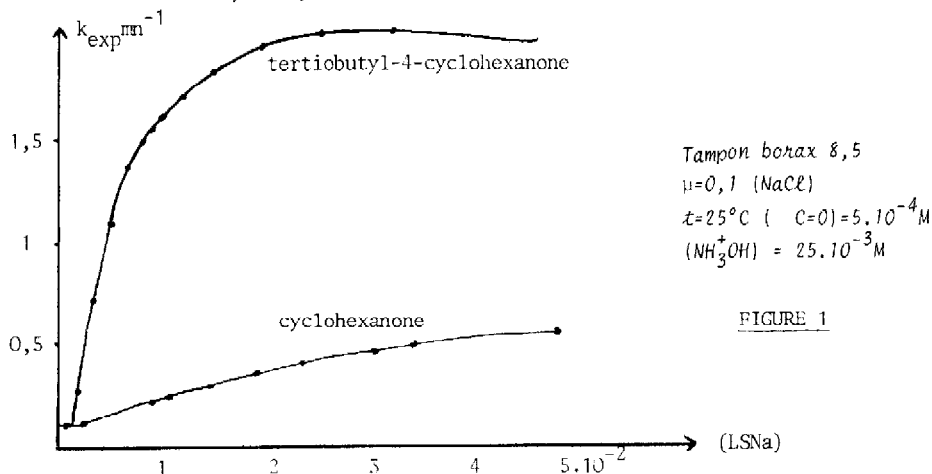


FIGURE 1

Les courbes de la figure 1, analogues à celles présentées antérieurement (14,15) montrent que k_{exp} croît notablement à partir d'une certaine concentration, voisine de la concentration micellaire critique 10^{-3}M , et tend vers une valeur limite pour une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en tensio-actif. Ainsi, la décomposition de la carbinolamine de la tertibutyl-4-cyclohexanone est quatre fois plus rapide que celle de la cyclohexanone bien que ces deux substrats présentent la même réactivité en phase aqueuse. Ces résultats nous ont permis de déterminer en utilisant les valeurs du nombre d'aggrégats et de la CMC données dans la littérature (4), la constante d'association substrat-micelle K_{SM} (liée aux interactions hydrophobes) (2) et la constante de vitesse k_{m} qui dépend du mécanisme de la réaction (effets électrostatiques) et de l'orientation de la molécule dans la micelle (10).

| | CYCLOHEXANONE | t-Bu-4-CYCLOHEXANONE |
|------------------|---------------------|----------------------|
| k_m/k^0 | 5,2 | 13 |
| $k_{SM}(M^{-1})$ | $4,8 \cdot 10^{-3}$ | $28 \cdot 10^{-3}$ |

L'effet est donc du même ordre de grandeur sur K_{SM} que sur k_m . Celles-ci varient sous l'action des interactions hydrophobes et des interactions électrostatiques qui interviennent pour rapprocher les réactifs ou modifier les niveaux d'énergie de l'état initial et de l'état de transition.

Dans le cas du CTAB, nous n'avons constaté aucun effet notable, alors qu'on aurait dû s'attendre à une légère inhibition comme dans la première étape catalysée par H^+ . Ceci nous paraît d'autant plus surprenant qu'avec un autre agent tensio-actif cationique HPB (Bromure d'hexadécyl pyridinium) $k^{\psi}/k^0 = 0,92$. Des études en cours permettront de préciser ce point.
Remerciements : Nous remercions vivement Mme P.VIOUT pour ses conseils et suggestions lors de la rédaction du manuscrit.

- 1.- W.P.JENCKS, Catalysis in Chemistry and Enzymology, Mc Graw-Hill, N.Y. 1969.
- 2.- E.J.FENDLER, J.H.FENDLER, Advances in Physical Organic Chemistry, 1970, 8, 309.
- 3.- a) P.GENESTE, G.LAMATY, J.P.ROQUE, Tetrahedron, 1971, 27, 5561.
b) P.GENESTE, G.LAMATY, J.P.ROQUE, Rec.Trav.Chim.Pays Bas, 1972, 91, 188.
c) P.GENESTE, G.LAMATY, J.P.ROQUE, Tetrahedron Letters, 1970, 5007.
- 4.- K.SHINODA, T.NAKAGAWA, B.I.TAMAMUSHI, T.ISEMURA, "Colloidal surfactants" Academic Press, N.Y. 1963.
- 5.- P.GENESTE, G.LAMATY, A.NATAT, A.PETITJEAN, J.P.ROQUE, B.SCHLICK, Rec.Trav.Chim.Pays Bas, sous presse
- 6.- Hydroxylamine dans H_2O : $pK_a = 6$
Hydroxylamine avec CTAB : $pK_a = 6$
Hydroxylamine avec LSNa : $pK_a = 6,2$
- 7.- B.SCHLICK, Mémoire C.N.A.M., Montpellier, 1974.
- 8.- A.PETITJEAN, Thèse, Montpellier, 1973.
- 9.- M.J.MINCH, M.GIACCIO, R.WOLFF, J.amer.chem.Soc., 1975, 97, 3766.
- 10.- I.V.BEREZIN, K.MARTINEK, A.K.YASTIMIRSKII, Russian Chemical Reviews, 1973, 42, 789.
- 11.- J.M.SAYER, M.PESKIN, W.P.JENCKS, J.amer.chem.Soc., 1973, 95, 4277.
- 12.- E.H.CORDES "Reaction Kinetics in micelles" Plenum Press, N.Y. 1973.
- 13.- a) R.B.DUNLAP, E.H.CORDES, J.Phys.Chem. 1969, 73, 361.
b) R.B.DUNLAP, G.A.GHANIM, E.H.CORDES, J.Phys.Chem. 1969, 73, 1898.
- 14.- C.A.BUNTON, S.CHAN, S.K.HUANG, J.Org.Chem. 1974, 39, 1262.

(*) k^0 et k^{ψ} sont les constantes obtenues en absence ou en présence d'agent tensio-actif.

(**) la constante de vitesse expérimentale dépend de K et de k_3 et non de la constante k_2 seule. Nous avons vérifié cependant en portant $1/k_{exp}$ en fonction de $1/(NH_3^+OH)$ (expression analytique : $1/k_{exp} = 1/k_2(H^+)K(NH_3^+OH) + 1/k_3(H^+)$) que le rapport k^{ψ}/k^0 reste voisin de 1. Les effets engendrés par les agents tensio-actifs utilisés portent donc bien sur la constante cinétique k_3 .

(***) $[LSNa] = 2 \cdot 10^{-2} M$; $pH = 8$; $\mu = 0,05$; $(\nu = 0) > 2 \cdot 10^{-1} M$

--oOo--