

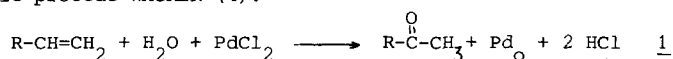
EFFETS MICELLAIRES SUR LA REACTION D'OXYDATION DES OLEFINES PAR LE PALLADIUM

Claude LAPINTE et Henriette RIVIERE

C.N.R.S., Groupe de Recherche n° 12, BP 28, 94320 THIAIS (France)

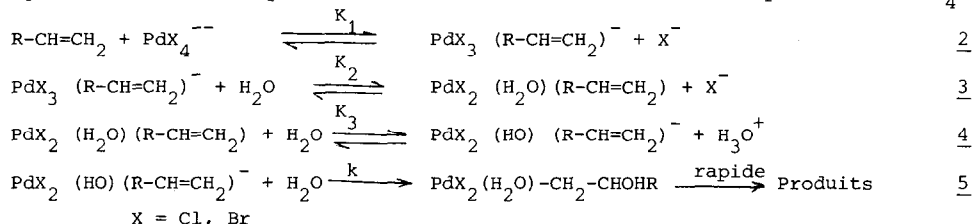
(Received in France 26 July 1977; received in UK for publication 12 September 1977)

L'influence des agents tensio-actifs, aux concentrations micellaires dans l'eau, a déjà été observée sur un grand nombre de réactions organiques (1). Cependant, mis à part quelques travaux récents sur des modèles de la vitamine B₁₂ (2) ou sur l'alkylation d'ions mercuriques (3), les effets micellaires sur les réactions organiques qui mettent en jeu des sels de métaux de transition n'ont pas encore été considérés. Il nous a paru intéressant d'examiner l'influence des micelles sur des réactions faisant intervenir un métal de transition et l'eau comme réactif et comme solvant ; nous avons choisi l'oxydation des oléfines par le procédé WACKER (4).



En effet, la diminution des rendements avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de l'oléfine a été attribuée à l'insolubilité croissante de ces substrats. Or, les tensio-actifs, aux concentrations micellaires dans l'eau, sont connus pour augmenter la solubilité des composés organiques (1), ils pouvaient de ce fait pallier cet inconvénient.

L'oxydation des oléfines par le procédé WACKER a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de proposer un mécanisme où le stade lent est précédé de trois prééquilibres. Il a également été montré que l'entité fixant l'oléfine est l'anion palladate (PdCl_4^{--}) (5).



Nous avons comparé l'influence, sur l'oxydation de l'octène-1, de trois tensio-actifs aux concentrations micellaires, l'un anionique, le lauryl sulfate de sodium (LSNa), l'autre cationique, le bromure de N,N(dihydroxy-2 éthyl) N-hexadécyl N-méthyl ammonium (DHMA) (6) et un troisième neutre, un éther laurique de polyoxyéthylène, commercialisé sous le nom de "Bri J 35". L'octène-1, très peu soluble dans l'eau à cause de la longueur de sa chaîne hydrocarbonée, est susceptible d'association importante avec les micelles par interaction hydrophobe.

Lorsqu'on ajoute de l'octène-1 à une solution acide de chlorure de palladium, la solution noircit rapidement et on observe ensuite une décoloration de la solution accompagnée de la formation d'un précipité noir qui ne peut être attribué à la formation de Pd_0 (8). En présence de micelle anionique (LSNa) et de micelle neutre, on observe également un noircissement de la solution mais celle-ci reste homogène, tandis qu'en présence de micelle cationique l'addition d'octène-1 n'entraîne aucun changement de couleur. On considère que le noircissement de la solution, consécutif à l'addition de l'oléfine, correspond à la formation d'un complexe palladium-oléfine. La vitesse d'apparition de ce complexe est suivie spectrophotométriquement à 500 nm, sous agitation. La vitesse de formation du complexe est peu différente dans l'eau et le LSNa, légèrement plus faible en présence de "Bri J 35" et nulle en présence de DHMA (Tableau).

Milieu	Aspect	k_{exp}^* (fixation de l'oléfine)	k_{exp}^{**} (formation de la cétone)	Rdt 50 h 50° C	Accélération
eau	précipité noir	$20 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$	$0.2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$	4 %	1
Bri J 35 10^{-2} M	brunâtre	$7 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$	22 %	7
LSNa 10^{-2} M	brunâtre	$25 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$	$4,56 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$	57 %	21
DHMA $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	reste jaune orangé	pas de réaction	-	0 %	-

Effet du milieu micellaire sur l'oxydation de l'octène-1

* (octène-1) = $0.64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $(\text{PdCl}_2) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

** (octène-1) = $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $(\text{PdCl}_2) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

pH = 1,70 ajusté avec H_2SO_4 T = 50° C

La formation de la cétone est suivie en dosant par colorimétrie la dinitro-2,4 phénylhydrazone correspondante par introduction d'aliqouts du mélange réactionnel dans une solution méthanolique de dinitro-2,4-phénylhydrazine. Les valeurs des constantes de vitesse expérimentales portées dans le tableau indiquent une réaction 7 fois plus rapide en présence de "Bri J 35" et 21 fois plus rapide en présence de LSNa. Le rendement en octanone-2, au bout de 50 heures de réaction à 50° C, augmente donc respectivement de 4 % à 22 % et à 57 % en présence de ces tensio-actifs. En revanche, le DHMA inhibe totalement la formation de cétone.

Pour des réactions entre une entité neutre hydrophobe et un anion, on observe généralement un effet catalytique des micelles cationiques et un effet inhibiteur des micelles anioniques (1). Il est donc a priori surprenant que cette réaction entre l'octène-1 et le palladate soit catalysée par les micelles anioniques et ralentie par les micelles cationiques. Nous allons examiner successivement les interprétations possibles de nos résultats.

- Inhibition par les micelles cationiques

Il est connu que l'addition, à une solution de chlorure de palladium, d'un halogénure $X^- M^+$ favorise la formation de palladate en provoquant un déplacement de l'équilibre 6 vers la droite :



Il est possible de suivre le déplacement de cet équilibre par l'évolution du spectre de la solution de palladium entre 360 et 500 nm lors de l'addition de quantités croissantes de sel (9). Nous avons pu constater qu'à pH = 1,70 il faut $2 \cdot 10^{-1}$ M de NaBr pour déplacer cet équilibre totalement vers la droite. En présence de micelles cationiques, il est complètement déplacé par seulement $2 \cdot 10^{-3}$ M de bromure d'ammonium. Cela s'explique par le fait que la concentration en anion bromure est beaucoup plus élevée au voisinage des micelles cationiques que dans le reste de la solution. De plus, dans l'eau, les sites de coordination du Pd^{II} sont occupés par des molécules d'eau; dans le milieu micellaire la faible activité de l'eau (10) doit favoriser l'échange eau-bromure. La forte concentration des contre-ions bromures autour des micelles cationiques empêcherait donc la fixation de l'oléfine sur le palladium en déplaçant vers la gauche la position de l'équilibre 2. Cette hypothèse serait confirmée par l'absence de noircissement de la solution après l'addition de l'octène.

- Catalyse par les micelles neutres et par les micelles anioniques

Il est douteux que le dianion palladate, entité fixant l'oléfine, s'associe à des micelles anioniques, à moins que les anions sulfates du tensio-actif constituant la micelle ne ligandent le palladium (Schéma) en contribuant ainsi à la formation préférentielle de cis-palladate.

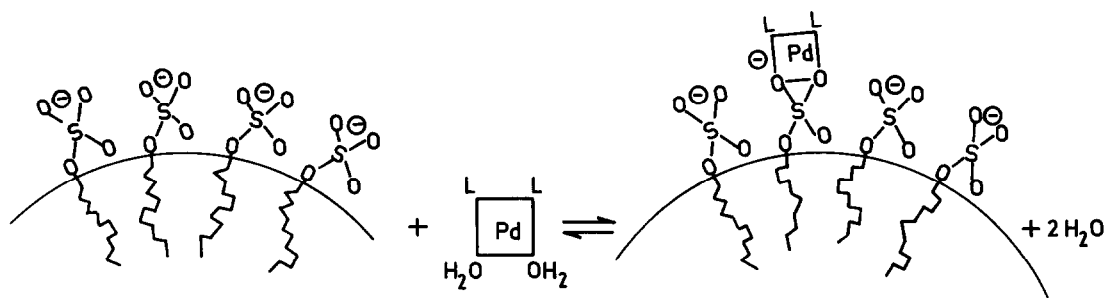


Schéma simplifié indiquant les interactions proposées entre le Pd^{II} et une micelle de

La diminution de l'activité de l'eau dans le microenvironnement micellaire (10) est également susceptible de favoriser une telle association. Bien que la présence de LSNa ne provoque aucune modification du spectre du chlorure de palladium entre 360 et 500 nm, cette hypothèse se trouve étayée par le fait que l'oléfine très hydrophobe, et par conséquent fortement associée aux micelles, se fixe sur le palladium à une vitesse légèrement plus grande en présence de LSNa (tableau). On remarque que l'effet des micelles anioniques doit déplacer favorablement l'équilibre 3 en facilitant, par répulsion électrostatique, l'élimination des anions chlorure. Signalons cependant que la diminution de l'activité de l'eau (10) joue un rôle défavorable sur la position des équilibres 3, 4 et sur l'étape lente.

Le plus faible effet catalytique observé en présence de micelles neutres est en accord avec cette interprétation. Dans ce cas, parmi les deux facteurs favorables: solubilisation du complexe et rôle positif des anions sulfates, seul le premier peut intervenir.

Il ressort de cette étude :

- que les effets du microenvironnement micellaire sur cette réaction seraient doubles : favoriser la solubilisation du complexe en milieu aqueux et provoquer des échanges de ligandes sur le métal

- que la faible solubilité dans l'eau du complexe palladium-oléfine à longue chaîne serait responsable de la faible vitesse d'oxydation.

Notes et Bibliographie

- (1) J.H. FENDLER, E.J. FENDLER, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.
- (2) F. NOME, J.H. FENDLER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 1557, 1977.
- (3) R.J. ALLEN, C.A. BUNTON, *Bioinorg.Chem.*, 5, 311, 1976.
- (4) a) P.M. MATTLIS, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol (II), Academic Press, New York, 78, 1971.
b) A. AGUILLO, *Advan.Organometal.Chem.*, 5, 321, 1967.
- (5) a) P.M. HENRY, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 1595, 1966.
b) P.M. HENRY, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 3246, 1964.
- (6) Ce tensio-actif a été préparé suivant (7). Il a l'avantage sur le bromure de N,N,N-triméthyl N-hexadécyl ammonium commercial, de ne pas précipiter avec le chloro-palladate.
- (7) G. MEYER, *C.R.Acad.Sc.*, 276, Série C, 1599, 1973.
- (8) Ce précipité ne peut être du Pd⁰ car il disparaît par addition de chlorure ou de bromure de sodium. Il est également solubilisé par addition d'acétone.
- (9) A.K. SUNDARAM, E.B. SANDEIL, *J.Amer.Chem.Soc.*, 61, 855, 1954.
- (10) a) C. LAPINTE, P. VIOU, *Tetrahedron Letters*, 4221, 1972.
b) V. GANI, C. LAPINTE, *Tetrahedron Letters*, 2775, 1973.