

REACTIVITE CHIMIQUE ET PHOTOCHEMIE DANS LES MILIEUX MICELLAIRES ET
LES MICROEMULSIONS

I - PHOTOISOMERISATION $E \rightleftharpoons Z$ D'UN ETHER D'OXIME

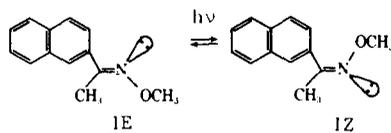
I. RICO, M.T. MAURETTE, E. OLIVEROS, M. RIVIERE et A. LATTES*

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS 264
Université Paul Sabatier - 31077 TOULOUSE CEDEX, France.

La photoisomérisation de la double liaison carbone-azote a été très étudiée ces vingt dernières années¹. Cet intérêt est lié au fait que le groupement $>C=N-$, très souvent conjugué, est impliqué dans de nombreuses réactions biologiques. Il semblait intéressant d'examiner les effets de milieux sur la photoisomérisation de cette double liaison afin de se rapprocher progressivement des conditions biomimétiques.

Les micelles de tensioactif étant souvent employées pour mimer les agrégats biologiques², le choix des microémulsions, milieux transparents et thermodynamiquement stables, paraissait judicieux. Nous avons, d'autre part, utilisé comme modèle réactionnel un éther d'oxime dérivé de l'acéto-2 naphthone. Ce système est intéressant pour deux raisons :

- Il comporte un groupement $>C=N-$ conjugué,
- Le blocage de l'hydroxyle de l'oxime sous forme d'éther méthylique réduit considérablement la vitesse d'interconversion thermique des formes Z et E.



PADWA et ALBRECHT³ ont étudié la photoisomérisation de ce composé dans le pentane et le benzène. L'effet des solvants polaires ou protiques n'a pas été examiné. Les microémulsions contenant des composants de ce type, il était nécessaire de compléter les travaux de PADWA et coll. par une étude des effets de solvants.

Effets de solvants :

L'éther d'oxime 1E a été irradié dans les solvants suivants⁴ :

- benzène (solvant aprotique et faiblement polaire ; $Z = 54$ kcal/mole selon KOSOWER⁵)
- acétonitrile (solvant polaire ; $Z = 71,3$ kcal/mole)
- méthanol (solvant protique et polaire ; $Z = 83,6$ kcal/mole)

Les résultats obtenus dans les différents solvants en fonction de la concentration sont

résumés dans la Figure 1^{6,7}.

Remarquons que, dans le méthanol, l'effet de concentration est beaucoup plus marqué que dans les solvants non protiques et qu'il prédomine sur l'effet de polarité.

Ces résultats établis, nous avons abordé l'étude de la photoisomérisation de l'éther d'oxime dans les microémulsions.

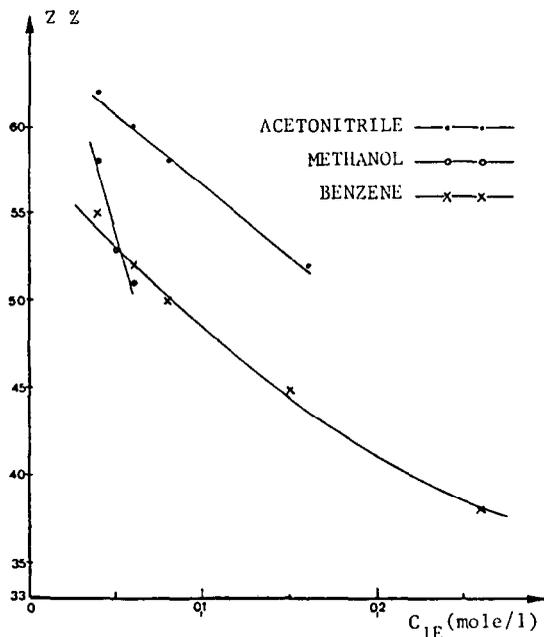


Figure 1

Effets de solvants sur l'équilibre photostationnaire $E \rightleftharpoons Z$ en fonction de la concentration de $1E$

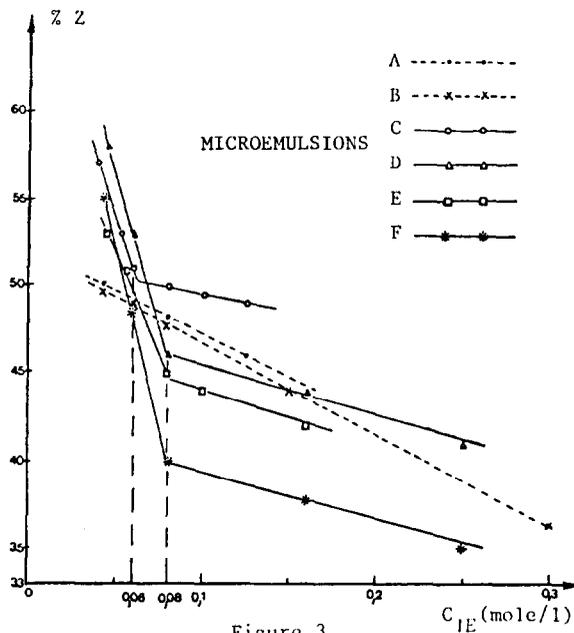


Figure 3

Effets des microémulsions sur l'équilibre photostationnaire $E \rightleftharpoons Z$ en fonction de la concentration de $1E$

Effets des microémulsions

Rappelons que les microémulsions comprennent quatre constituants⁸ : eau, hydrocarbure, tensioactif et cotensioactif. Nous avons choisi respectivement le benzène, le laurylsulfate de sodium (S.D.S.) et le butanol-1. Suivant les proportions des différentes constituants, la phase continue des microémulsions peut être constituée essentiellement d'eau ou de benzène. Les compositions des six microémulsions utilisées sont données dans le Tableau I et la figure 2.

Des études de conductimétrie (réalisées à l'aide d'un conductimètre Tacussel CD6N-G) montrent que les milieux A et B sont notablement moins conducteurs que C, D, E et F. Ce fait joint à l'examen des proportions relatives de benzène et du mélange eau-butanol nous fait raisonnablement supposer que la phase continue de A et B est constituée essentiellement de benzène alors que celle de C, D, E et F contient l'eau.

La figure 3 resume les résultats obtenus par irradiation^{4,6,9} de $1E$ dans les différentes microémulsions.

Nous constatons que l'allure des courbes est différente pour A et B d'une part et pour C, D, E et F d'autre part. Ceci confirme notre hypothèse sur la différence de nature de la phase continue de ces microémulsions.

% en masse des constituants	A	B	C	D	E	F
eau	9,5	15,5	40,5	24	27,5	28
butanol-1	21	18	18	32	32	34
eau+butanol-1	30,5	33,5	58,5	56	59,5	62
S.D.S.	10,5	9	9	16	16	17
Benzène	59	57,5	32,5	28	24,5	21

Tableau I - Composition des différentes microémulsions utilisées (A à F)

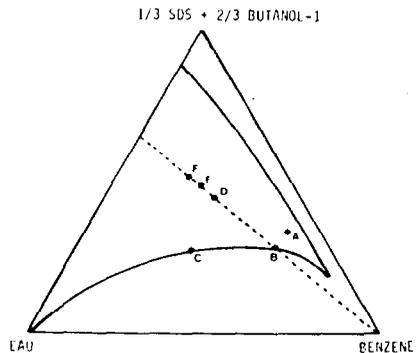


Figure 2 - Diagramme pseudoternaire

Dans A et B, l'éther d'oxime se comporte sensiblement de la même façon que dans le benzène. On peut estimer que E se place dans la phase continue à dominante benzène et que la présence des micelles ne modifie guère sa photoisomérisation.

Par contre le phénomène est plus complexe pour les quatre microémulsions C, D, E et F. Les résultats peuvent cependant s'interpréter à partir des différentes localisations possibles de l'éther d'oxime dans les microémulsions. Insoluble dans l'eau et dans des mélanges eau-butanol, l'éther d'oxime ne peut se placer qu'à l'intérieur des micelles ou à l'interface.

- Tant que la concentration en éther d'oxime est faible, le composé se situe vraisemblablement à l'interface. Le groupement réactif se trouve alors dans un milieu protique (eau et têtes hydrophiles du tensioactif et du cotensioactif). Les effets de concentration sont donc analogues à ceux que l'on observe dans le méthanol (Figures 1 et 3).

- Lorsque la concentration augmente, les courbes présentent une rupture de pente. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la saturation de l'interface en éther d'oxime. Remarquons que la concentration de saturation (0,06 mole/l pour C ; 0,08 mole/l pour D, E et F) dépend de la quantité du mélange laurylsulfate - butanol dans le milieu, c'est-à-dire du nombre de micelles (voir Tableau I et Figure 3).

- Au delà de la concentration de saturation, l'excès d'éther d'oxime s'insère à l'intérieur des micelles jusqu'au benzène. L'effet global que l'on observe est alors le résultat de la superposition de deux phénomènes : photoisomérisation en milieu protique à l'interface et photoisomérisation dans un milieu benzénique (micelles) où la concentration en éther d'oxime serait élevée. La proportion d'isomère Z, à l'équilibre photostationnaire, varie alors très peu avec la concentration macroscopique en éther d'oxime. L'emploi d'une microémulsion permet donc de modérer l'effet de concentration observé dans les solvants classiques. Les microémulsions joueraient en quelque sorte le rôle de milieu "tampon" vis à vis de la photoisomérisation étudiée.

Les effets précédemment décrits se constatent pour les quatre microémulsions. Toutefois, à l'équilibre photostationnaire et pour une même concentration, la proportion d'isomère Z croît lorsque l'on passe de F, à E, D et C. La variation observée paraît être liée à une augmentation parallèle de la quantité de benzène. Une meilleure connaissance du mécanisme de la réaction et de la structure du milieu serait nécessaire pour interpréter ce phénomène .

CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats permet de dégager deux points importants :

- On constate tout d'abord que, pour la photoisomérisation étudiée, les effets observés sont différents dans une microémulsion à phase continue eau et dans une microémulsion à phase continue huile. Cette réaction pourrait donc être utilisée pour déterminer la nature de la phase continue d'une microémulsion.
- D'autre part les microémulsions à phase continue aqueuse ont une influence très différente de celle des solvants classiques. Ce phénomène est lié au fait que les microémulsions sont suffisamment structurées pour orienter la position du substrat.

REFERENCES

- 1 - A. PADWA, Chem. Rev., 1, 37 (1977) et références citées
- 2 - J.H. FENDLER et E.J. FENDLER, "catalysis in Micellar and Macromolecular systems", Acad. Press. Inc., New York, 1975, p. 305
- 3 - A. PADWA et F. ALBRECHT, Tetrahedron Lett., 13, 1083 (1974) ; J. Org. Chem., 39, 2361 (1974)
- 4 - L'irradiation est réalisée à 30°C dans un réacteur photochimique "Rayonet" modèle RPR 100 avec 16 Lampes RPR de 2537 Å et un manège tournant.
- 5 - E.M. KOSOWER, "An introduction to physical Organic Chemistry", Wiley, N.Y., 1968, p. 293
- 6 - a- Les proportions des isomères Z et E sont déterminées par RMN du proton à 60 MHz.
b- Notons que la composition à l'équilibre photostationnaire est identique quelque soit l'isomère de départ (Z ou E).
- 7 - La solubilité de l'éther d'oxime dans le méthanol est limitée à environ 0,07 mole/l. On ne peut donc pas extrapoler les résultats au-delà de cette concentration.
- 8 - a- K. SHINODA and S. FRIBERG, Advances in colloïd and interface sciences, 4, 281 (1975)
b- M. BAVIERE, Revue de l'institut français du Pétrole, XXIX, n° 1, 41 (1974)
- 9 - Après irradiation, le mélange des éthers d'oxime E et Z est extrait de la microémulsion par CCl₄. On vérifie que l'extraction ne modifie pas les proportions d'isomères E et Z à l'aide de l'expérience suivante : un mélange connu d'isomères E et Z est inséré dans une microémulsion ; après extraction, les proportions de E et de Z sont identiques à celles du départ.
- 10 - Nous avons choisi les microémulsions qui permettaient, dans le domaine le plus large possible, une variation maximale de solubilisation de notre substrat.

(Received in France 16 June 1978)