

REACTIVITE CHIMIQUE ET PHOTOCHEMIE DANS LES MILIEUX MICELLAIRES ET LES MICROEMULSIONS—III

MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE DES PROCESSUS INTERFACIAUX SUR UNE REACTION DE PHOTOISOMERISATION

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

Laboratoire des Composés Azotes Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264 Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Received in France 8 May 1979)

Résumé—La photoisomérisation $E \rightleftharpoons Z$ de l'éther méthylique de l'oxime de l'acétyl-2 naphthalène a été étudiée dans différentes microémulsions. Les phénomènes observés, lorsque la concentration en tensioactif varie ou lors de l'addition de chlorure de sodium, mettent en évidence le rôle joué par les processus interfaciaux dans ces milieux colloïdaux.

Abstract—The $E \rightleftharpoons Z$ photoisomerization of the O-methyl ether of the oxime of 2-acetylnaphthalene has been studied in various microemulsions. The results obtained with variations of surfactant concentrations or with addition of sodium chloride show the importance of interfacial processes in colloidal systems.

Dans un travail récent, nous avons rapporté l'étude de la photoisomérisation $E \rightleftharpoons Z$ d'un éther d'oxime dans des microémulsions.¹ Rappelons que les microémulsions sont des systèmes, thermodynamiquement stables et transparents, comprenant quatre constituants: eau, hydrocarbure, tensioactif et cotensioactif.² Nous avons choisi respectivement le benzène, le dodecylsulfate de sodium (SDS) et le butanol-1.

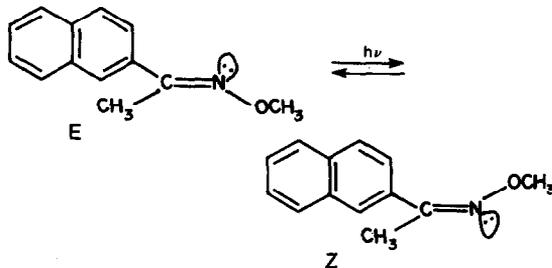
Suivant les proportions relatives des différents composants, il est possible d'obtenir des dispersions de micelles directes (huile dans l'eau, H/E) dans une phase continue à caractère protique—à dominante eau ou butanol-1—ou des micelles inverses (eau dans l'huile, E/H) dans une phase continue constituée essentiellement de benzène (Fig. 1).

Entre la zone du diagramme de phases à fort pourcentage en eau (micelles directes) et celle à fort pourcentage en huile (micelles inverses), il existe un domaine dont il est délicat, dans l'état actuel des travaux,³ de préciser les limites et la nature exacte des microémulsions (Fig. 3(a)); l'existence d'une structure "bicontinue" (la phase continue étant à la fois l'huile et l'eau) est actuellement souvent évoquée. Quoi qu'il en soit, les microémulsions

situées dans la partie médiane du diagramme de phases présentent de valeurs élevées de la conductivité électrique;¹ la chute de conductivité ne se situe en effet que dans la zone hachurée sur la Fig. 3(a), c'est-à-dire, dans une zone contiguë au domaine où il existe seulement des micelles inverses (E/H).

Dans ces milieux colloïdaux, nous avons mis en évidence un phénomène intéressant lié à la localisation sélective du substrat étudié.

La photoisomérisation $E \rightleftharpoons Z$ de l'éther méthylique de l'oxime de l'acétyl-2 naphthalène, conduit à des équilibres photostationnaires où la proportion d'isomère Z diminue lorsque la concentration en éther d'oxime augmente.⁴



Dans les solvants protiques elle est plus progressive (Fig. 2).

Dans les microémulsions, les phénomènes observés sont différents suivant la nature de la phase continue: (a) variation monotone, semblable à ce que l'on observe dans les solvants aprotiques, lorsque cette phase est benzénique (micelles E/H);¹ (b) variation discontinue, matérialisée approximativement par deux droites se coupant pour une concentration déterminée, dans le cas d'une phase continue à caractère protique dominant (microémulsions 1 à 6).

Compte tenu de notre précédente observation sur le

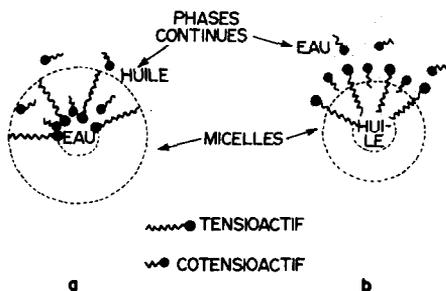


Fig. 1. Représentation schématique (a) d'une microémulsion "eau dans l'huile" (micelles inverses); (b) d'une microémulsion "huile dans l'eau" (micelles directes).

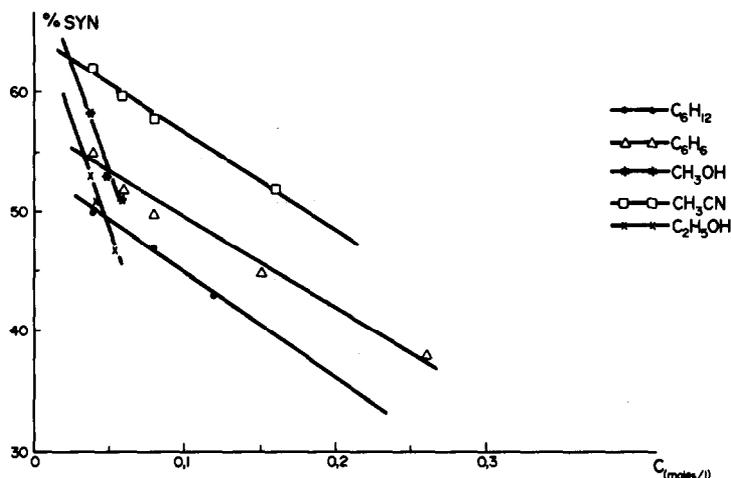


Fig. 2. Effets de solvants sur l'équilibre photostationnaire $E \rightleftharpoons Z$ en fonction de la concentration de $1E$.

comportement différent de la photoisomérisation en milieu protique ou non, nous avons interprété ce dernier résultat à partir des différentes possibilités de localisation de l'éther d'oxime. Insoluble dans l'eau et dans des mélanges eau-butanol, l'éther d'oxime ne peut se placer qu'à l'interface (ceci est confirmé par le fait que dans les milieux micellaires (eau-SDS) qui ne contiennent que de très faibles quantités de tensioactif, on ne peut dissoudre que d'infimes quantités d'éther d'oxime) ou à l'intérieur

des micelles. A faible concentration, le substrat se situe à l'interface près des têtes polaires du tensioactif (SDS); le groupement réactif se trouve alors dans un milieu protique et les effets de concentration sont analogues à ceux observés dans les alcools. Le point de changement de pente correspond à la saturation de l'interface en éther d'oxime (concentration de saturation notée C_{sat})

Au-delà de cette concentration, l'excès d'éther d'oxime s'insère à l'intérieur des micelles et le phénomène

Tableau 1. Proportions en masses des différentes microémulsions utilisées pour le système eau-(butanol-1 : SDS = 2 : 1)-benzène

microémulsions	1	2	3	4	5	6
eau	40.5	32	27.5	28	10	8
Butanol-1	18	24	32	34	48	56
SDS	9	12	16	17	24	28
Benzène	32.5	32	24.5	21	18	8

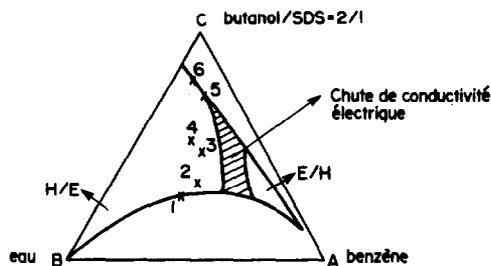


Fig. 3(a). Diagramme de phase pseudo-ternaire du système eau-(butanol-1:SDS = 2:1)-benzène.

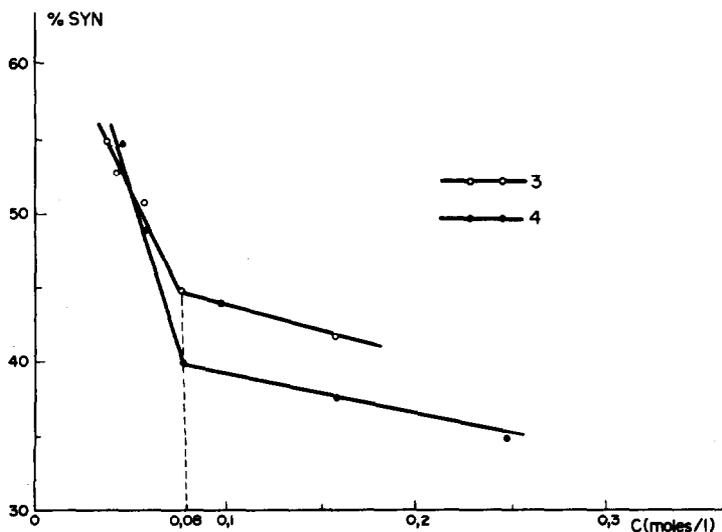


Fig. 3(b). Effets des microémulsions (H/E) sur l'équilibre photostationnaire $E \rightleftharpoons Z$ en fonction de la concentration de $1E$.

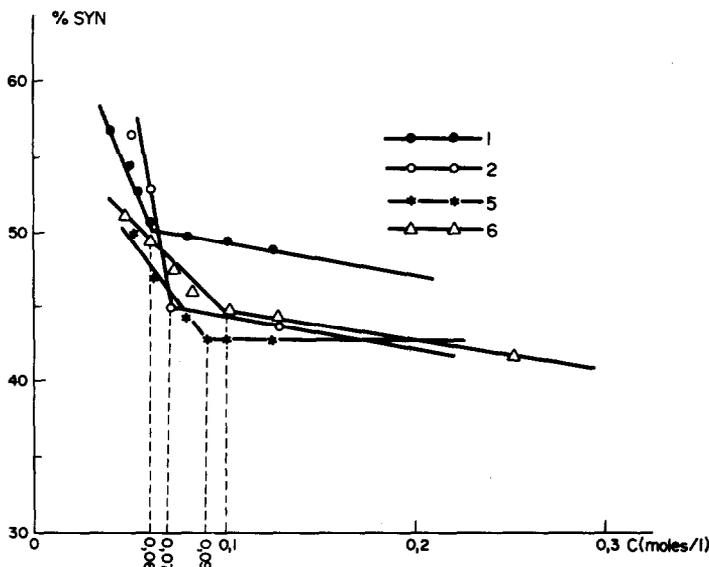


Fig. 3(c). Effets des microémulsions (H/E) sur l'équilibre photostationnaire $E=Z$ en fonction de la concentration de 1E.

observé est le résultat de la superposition de la photoisomérisation à l'interface et à l'intérieur des micelles directes.

En fait, dans ce dernier cas, le produit peut se trouver soit dans le coeur benzénique de la micelle, soit près des queues hydrocarbonées du SDS. Une étude de la photoisomérisation dans le cyclohexane où l'effet de concentration est identique à celui du benzène, vient d'ailleurs confirmer cette double possibilité (Fig. 2).

Dans le cadre de cette interprétation, les processus interfaciaux apparaissent comme primordiaux et il doit exister, notamment, un lien étroit entre la valeur de C_{sat} et la nature de l'interface. Afin de le vérifier, nous avons fait varier cette dernière en modifiant d'une part le concentration en SDS, et puis en ajoutant du chlorure de sodium.

Effet de la concentration en SDS

Le précédent travail¹ a montré qu'une dépendance semble exister entre la quantité de SDS et la concentration de saturation. Ainsi deux microémulsions différentes mais contenant le même pourcentage en SDS conduisent à une même concentration de saturation (Tableau 1 et Figs. 3(a) et 3(b)).

Nous avons poursuivi ces expériences en faisant varier les proportions de SDS et l'on constate (Tableau 1 et Figs. 3(a) et 3(c)) qu'il existe une relation directe entre C_{sat} et le pourcentage de SDS. En première approximation (Fig. 4), cette concentration augmente linéairement en fonction de la quantité de SDS (compte tenu des incertitudes expérimentales, nous pouvons évaluer l'incertitude sur la concentration de saturation à 0,0025 mole/l).

Effet de l'addition de NaCl

On remarque tout d'abord que l'addition en très petite quantité de NaCl provoque un rétrécissement de la zone des microémulsions (H/E) à phase continue à dominante eau (Fig. 5). On sait d'autre part que les ions sodium (connus pour leurs propriétés destructurantes de l'eau⁵) se placent essentiellement à proximité des têtes polaires du SDS, c'est-à-dire à l'interface.⁶

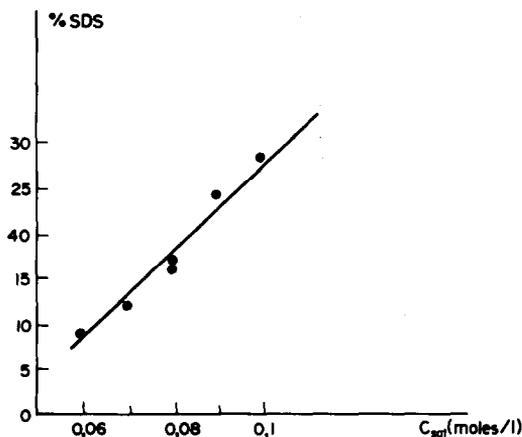


Fig. 4. Variation de la concentration de saturation (C_{sat}) en fonction du pourcentage en masse de SDS dans les microémulsions.

Corrélativement (Tableau 2 et Figs. 5 et 6), on observe un abaissement de la concentration de saturation, tout comme si la présence des ions Na^+ supplémentaires entraînait une diminution du nombre de "sites" disponibles à l'interface, ou encore comme si le sel permettait un effet de "relargage" provoquant une variation du coefficient de partage en faveur du milieu hydrocarboné. De toute façon la concentration de saturation continue à augmenter parallèlement au pourcentage de SDS.

Ces deux groupes d'expériences sont donc en faveur de l'hypothèse d'une localisation d'une quantité maximum de substrat à l'interface, quantité qui dépend de la disponibilité d'un certain nombre de "sites", fonction croissante de la proportion de SDS et diminuant par addition de NaCl.

Il est aussi intéressant de constater que les pentes des droites situées de part et d'autre de C_{sat} sont fonction de la nature de l'interface.

Etude des pentes des droites

Droites situées en-dessous de la concentration de saturation. En-dessous de la concentration de saturation

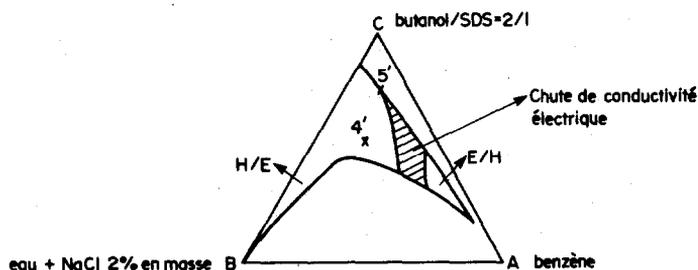


Fig. 5. Diagramme de phase pseudo-ternaire du système eau + NaCl 2%- (butanol-1:SDS = 2:1)-benzène.

(Figs. 3(b) et 3(c)), on observe que: pente de 2 > pente de 1, légèrement > pentes de 3 et 4 > pente de 5 > pente de 6 (Tableau 1); compte tenu des incertitudes expérimentales, nous pouvons évaluer à 5° la variation de pente significative. Nous avons donc une diminution simultanée de l'effet de concentration et du caractère protique du milieu. Remarquons cependant une inversion entre les micro-émulsions 1 et 2, difficile à expliquer dans l'état actuel de nos travaux.

L'addition de NaCl (Fig. 6) provoque une diminution de la pente de la droite située en-dessous de C_{sat} quand on passe de 4 à 4' mais n'a pas d'effet sur la microémulsion 5. Ce résultat est à rapprocher de l'effet du sel sur la forme du diagramme de phase. La micro-

émulsion 4, à phase continue à dominante eau, est dans la zone du diagramme fortement perturbée; la perturbation est sans doute liée aux effets de Na^+ sur les interactions hydrophobes. La microémulsion 5, où la concentration en butanol-1 est forte, se situe dans la partie monophasique du diagramme la moins touchée par l'addition de sel.

Droites situées au-dessus de la concentration de saturation. "Effet tampon". De façon générale, au-delà de la concentration de saturation la proportion d'isomère Z varie très peu avec la concentration en éther d'oxime: nous observons une sorte d'effet "tampon" vis à vis de la réaction étudiée.

Ce phénomène est particulièrement net après addition de NaCl. Dans ce cas, la proportion de Z, plus importante à concentration égale que dans le système contenant de l'eau pure, ne varie plus au-delà de C_{sat} .

Nous nous bornerons pour l'instant à rapporter ces observations dont l'interprétation semble complexe.

CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats nous a permis de mettre en évidence le rôle fondamental de l'interface des micelles (effets de structure et de caractère protique) sur la réaction de photoisomérisation étudiée. Nous avons, de plus, montré que ces effets peuvent être modulés par la variation de la concentration en ions Na^+ .

Tableau 2. Proportions en masses des micro-émulsions utilisées pour le système eau + 2% NaCl-(butanol-1:SDS = 2:1)-benzène

microémulsions	4' (idem 4)	5' idem 5)
eau + 2% NaCl	28	10
Butanol-1	34	48
SDS	17	24
Benzène	21	18

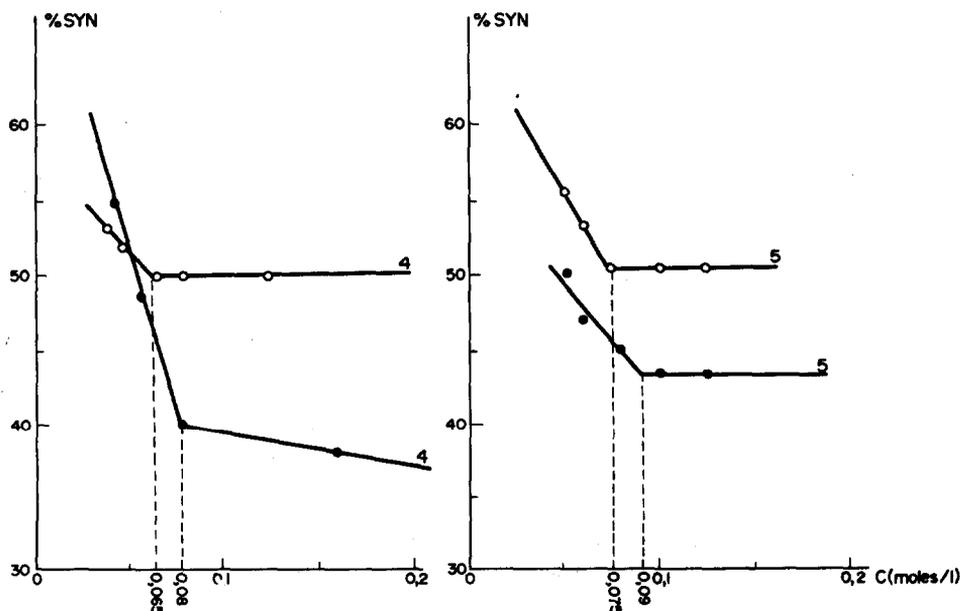


Fig. 6. Effets des microémulsions (H/E) contenant du chlorure de sodium sur l'équilibre photostationnaire $E \rightleftharpoons Z$ en fonction de la concentration de 1E.

Ce résultat est important car il rejoint l'étude de certains phénomènes biologiques. On sait, en effet, que Na^+ joue un très grand rôle dans le fonctionnement des membranes biologiques. On peut citer, par exemple, son influence sur le phénomène de la vision au niveau de la membrane rétinienne.⁷

Comme dans les précédents travaux que nous avons publiés^{1,8} cet exemple montre l'intérêt de l'utilisation des microémulsions comme milieu modèle d'étude des processus biomimétiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le SDS commercial a été purifié par deux recristallisations successives dans l'éthanol absolu. L'eau et le butanol ont été purifiés par distillation. Les autres solvants utilisés sont de qualité spectroscopique.

Préparation des microémulsions

Les microémulsions du système eau-(Butanol-1:SDS = 2:1)-benzène sont préparées en mélangeant dans les proportions convenables les quatre constituants. L'addition dans ces microémulsions de chlorure de sodium n'a pu se faire sans rompre la structure du milieu. Nous avons donc réalisé l'adjonction de NaCl en préparant directement les microémulsions à partir du système eau + 2% en masse de NaCl-(butanol-1:SDS = 2:1)-benzène.

Synthèse de l'isomère 1E

Nous avons utilisé la méthode de Padwa⁴ que nous avons légèrement modifiée. Un mélange contenant 20.5 g d'acétyl-2 naphthalène, 11 g de chlorhydrate de méthoxylamine, 100 g d'acétate de sodium pur et 250 ml d'éthanol à 95% est chauffé à reflux pendant 12 h. L'éthanol est alors évaporé. On ajoute ensuite un grand excès d'eau afin de solubiliser l'acétate de sodium. L'éther d'oxime, insoluble dans l'eau, est récupéré par filtration. Après recristallisation dans l'éthanol, 20 g d'isomère 1E à 100% est récupéré (Rdt ~ 80%). Les caractéristiques de l'isomère 1E sont conformes à celles indiquées par les auteurs précédents.⁴

Irradiation de 1E dans les solvants et les microémulsions

Après solubilisation du substrat dans les différents solvants et microémulsions, l'irradiation est réalisée dans des tubes en

quartz placés dans un réacteur photochimique "Rayonet" modèle RPR 100 avec 16 lampes de 254 nm et un manège tournant (Nous n'avons pas noté d'effet de longueur d'onde lorsque l'on passe de 254 à 310 nm). Le système est thermostaté à 30°C à l'aide d'un courant d'air froid. Cette technique peut entraîner des fluctuations de température de 2-5°C, négligeables car nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'effet sensible de température dans le domaine 15-30°C. Les tubes sont dégazés à l'argon, au préalable, pendant 15 min environ. L'état stationnaire est atteint, en moyenne après 4 h d'irradiation.

Un fois l'état stationnaire atteint, le produit est récupéré, soit par évaporation du solvant, soit (dans le cas des microémulsions) après extraction par le tétrachlorure de carbone. Nous avons vérifié que cette extraction ne modifie pas les proportions d'isomères E et Z.¹

Le mélange des isomères est analysé et dosé par RMN du proton (Varian T 60, 60 MHz, solvant: CCl_4).

Obtention et irradiation de l'isomère 1Z

Les deux isomères E et Z sont séparés par chromatographie sur plaques de silice (solvant: tétrachlorure de carbone. Eluant: benzène). Après irradiation de l'isomère 1Z dans les différents milieux envisagés, les proportions des isomères Z et E à l'équilibre photostationnaire sont identiques à celles obtenues par irradiation de l'isomère 1E.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹I. Rico, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière et A. Lattes, *Tetrahedron Letters* 4795 (1978).
- ²J. H. Fendler et E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York (1975);
- ³K. L. Mittal, *Micellization. Solubilization and Microemulsions*. Plenum Press, New York (1977).
- ⁴M. Lagtes, R. Ober et C. Taupin, *J. Phys.* **39**, L-487(1978).
- ⁵A. Padwa et F. Albrecht, *Tetrahedron Letters* 1083 (1974); ⁶*J. Org. Chem.* 2361 (1974).
- ⁷M. J. Schick, *J. Phys. Chem.* **68**, 12 (1964) et Réf. citées.
- ⁸A. Graciaa, Thèse d'Etat, Université de Pau, No. 30 (1978).
- ⁹D. S. Kliger et E. L. Menger, *Accounts Chem. Res.* **8**, 81 (1975) et Réf. citées.
- ¹⁰R. Fargues, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière et A. Lattes, *Nouv. J. Chimie* **7**, 487 (1979).