



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Relations Reactivite/Structure Dans Les Reactions Effectuees en Milieu Heterogene Solide/Liquide Faiblement Hydrate

M. E. Borredon^a, Z. Mouloungui^a, M. Delmas^a & A. Gaset^a

^a Laboratoire de Chimie des Agroressources, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Institut National Polytechnique, 118 route de Narbonne, 31077, Toulouse, Cédex, FRANCE

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: M. E. Borredon, Z. Mouloungui, M. Delmas & A. Gaset (1988): Relations Reactivite/Structure Dans Les Reactions Effectuees en Milieu Heterogene Solide/Liquide Faiblement Hydrate, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 479-486

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070272>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution,

reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

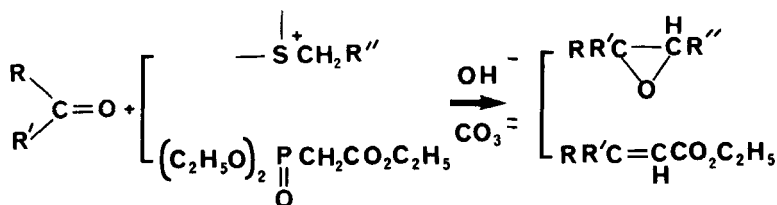
RELATIONS REACTIVITE/STRUCTURE DANS LES REACTIONS EFFECTUEES EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE/LIQUIDE FAIBLEMENT HYDRATE

M.E. BORREDON, Z. MOULOUGUI, M. DELMAS et A. GASET
Laboratoire de Chimie des Agroressources, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Institut National Polytechnique, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, FRANCE

Abstract The interdependence between reactivity and structure of chemical species which determines the evolution of reactions by anionic activation in weakly hydrated heterogeneous medium is discussed for furfural transformation into the corresponding epoxides and ethylenic esters. Particular attention is paid to the function of the crystalline structure of solid phase at the solid-liquid interface.

INTRODUCTION

La transformation de la fonction carbonyle en époxyde ou ester éthylénique a été choisie pour illustrer le concept réactivité/structure en milieu hétérogène solide/liquide. Ces réactions procèdent selon un protocole opératoire original¹⁻⁴ qui met en jeu une base solide du genre hydroxyde ou carbonate et une phase organique composée par réactif, substrat et solvant de réaction selon le schéma réactionnel suivant :



Ces réactions sont sélectives voire quantitatives seulement en présence d'une faible quantité d'eau soigneusement quantifiée, localisée pour l'essentiel, du fait du fort caractère hydrophile des phases solides, à l'interface solide liquide¹⁻⁴.

La discussion qui suit portera donc sur des faits expérimentaux originaux, sélectionnés pour leur caractère démonstratif en regard du concept réactivité/structure à l'interface solide/liquide.

RESULTATS ET DISCUSSION

La localisation de l'essentiel des réactions à l'interface solide liquide donne une importance particulière à la nature de la base solide. Nous nous intéressons successivement au rôle de sa structure cristalline et à la régénération inattendue de l'anion hydrogénocarbonate.

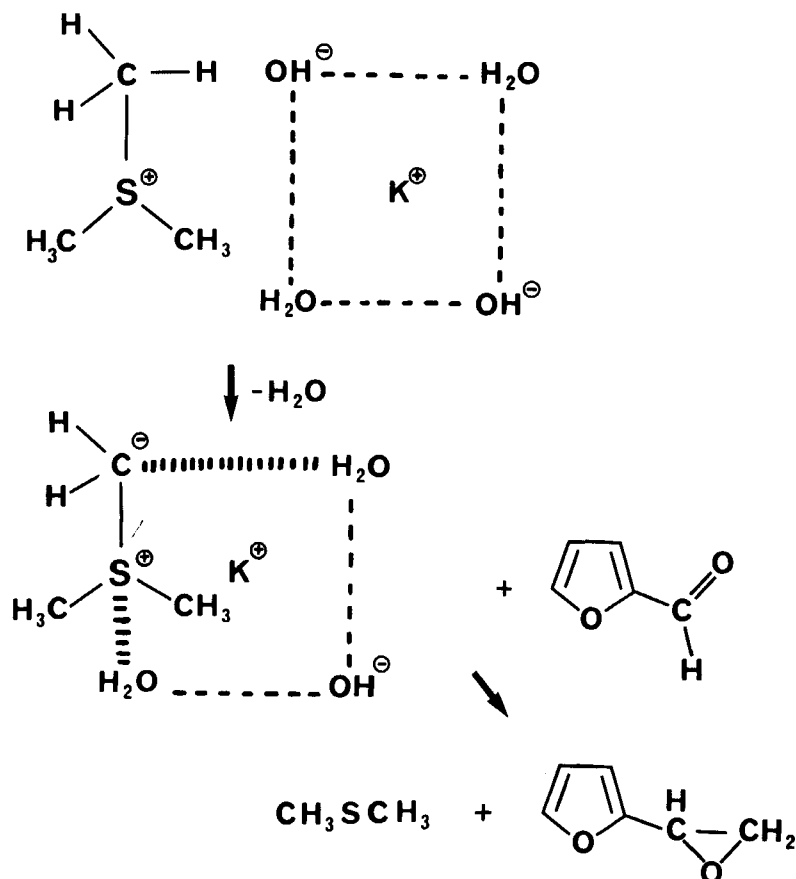
STRUCTURE CRISTALLINE DE LA BASE

Le furfural choisi comme molécule modèle pour la suite de cette étude, condensé avec le bromure de triméthylsulfo-nium, en présence de KOH, 1 H₂O conduit quantitativement au furyl-2 oxirane. La réaction est inopérante en présence de NaOH, 1 H₂O ; K₂CO₃, 1,5 H₂O ou Ba (OH)₂, 0,8 H₂O ; ces bases étant pourtant choisies à ce qu'il est habituel de considérer comme un taux d'hydratation optimal dans ce genre de réaction².

Ce résultat apparemment paradoxal s'interprète en considérant la faible énergie réticulaire de l'hydroxyde

de potassium due pour l'essentiel à la présence d'une molécule d'eau de cristallisation dans la maille cristalline qui favorise considérablement la basicité de l'ion hydroxyde.

De plus la structure du sel de sulfonium et celle de la base sont compatibles et favorisent la stabilité de l'ylure de sulfonium solvaté par une molécule d'eau. Ces observations sont visualisées sur le schéma réactionnel suivant :



En ce qui concerne l'absence ou la très mauvaise réactivité des autres bases, nous retiendrons que :

- la soude favorise considérablement la réaction de Cannizzaro,

- avec la baryte, il sera difficile de former l'ylure de sulfonium puisque son pouvoir basique trop faible ne permet pas d'arracher un des protons du sel de sulfonium. De plus, s'il se forme, la structure de son réseau cristallin ne permet pas la stabilisation de l'ylure⁵,

- de la même façon, avec le carbonate de potassium, non seulement la valeur du pka du sel de sulfonium : 18,9 est trop élevée par rapport au caractère basique de la base utilisée, mais également les dimensions de la maille de K_2CO_3 , 1,5 H_2O sont trop grandes pour permettre la formation et la stabilisation de l'ylure de sulfonium.

REGENERATION DE L'ANION BASIQUE

La différence de réactivité entre l'anion hydroxyde et l'anion carbonate est un fait bien établi. Elle dépend certes de leur composition chimique mais également de la nature du cation associé et de son degré de solvation par l'eau ou tout autre solvant protique.

A première vue, le comportement de K_2CO_3 , 1,5 H_2O dans la transformation quantitative du furfural en furyl-2 acrylate d'éthyle par condensation avec le phosphoacétate d'éthyle irait dans le sens de ces observations d'autant que la condensation menée en présence de KOH, 1 H_2O est inopérante pour cause de saponification de l'ester.

Sa réutilisation en l'état après un simple lavage de la phase solide récupérée au dioxanne-1,4 puis à l'éther sans

autre forme de régénération dans un nouveau milieu réactionnel qui permet d'obtenir un rendement en furyl-2 acylate d'éthyle de 70 % relève d'une toute autre interprétation.

La carbonate de potassium étant employé en quantité stœchiométrique par rapport au phosphonoester et au furfural, il faudrait donc admettre que l'anion hydrogénocarbonate susceptible d'être généré dans le milieu présente un caractère basique suffisant pour permettre à partir du phosphonoester la génération intermédiaire de l'ylure de phosphore.

Cette hypothèse ne peut être retenue car une expérience menée avec de l'hydrogénocarbonate de potassium, toutes choses égales par ailleurs conduit à un rendement de 15 %. Il faut pour comprendre cette apparente régénération d'une entité basique engagée dans un processus d'activation, jamais signalée à notre connaissance dans la littérature, considérer la structure particulière du résidu phosphoré et son devenir pendant et en fin de réaction.

Nous avons pu montrer en effet :

- après filtration, la présence dans le milieu réactionnel liquide de l'acide phosphoré $(\text{EtO})_2 \text{P}(\text{O})\text{-OH}$ caractérisé par RMN ^{31}P et confirmé par RMN ^1H ,

- que le lavage de la phase solide par le dioxanne-1,4 révèle la présence d'une quantité non négligeable de cet acide ($\delta^{31}\text{P} = -1,18 \text{ ppm}$),

- que le lavage de la phase solide par l'éther après un lavage préalable par le dioxanne-1,4 ne révèle pas cet acide,

- que placé dans l'eau lourde, le solide qui est détruit libère encore une quantité importante d'acide ($\delta^{31}\text{P} = +0,65 \text{ ppm}$). L'acidification ultérieure de cette solution

avec HCl 2N confirme bien la présence de l'acide phosphoré puisque l'analyse RMN ^{31}P donne une valeur comparable du déplacement chimique du phosphore ($\delta^{31}\text{P} = + 0,76 \text{ ppm}$).

L'ensemble de ces résultats nous permet de penser que le carbonate de potassium puisse être considéré comme le seul responsable de la réaction de condensation et qu'au cours de cette réaction l'hydrogénocarbonate de potassium formé, est systématiquement régénéré en carbonate de potassium grâce à l'intervention de l'anion phosphate $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}^-$ sur la phase solide.

On comprend dès lors le rôle important joué par la réaction de cet anion sur la régénération du carbonate de potassium en stoechiométrie par rapport au phosphonate.

Dans ce sens on a bien observé une transformation quasi-quantitative du furfural avec une quantité légèrement inférieure à la stoechiométrie du carbonate de potassium.

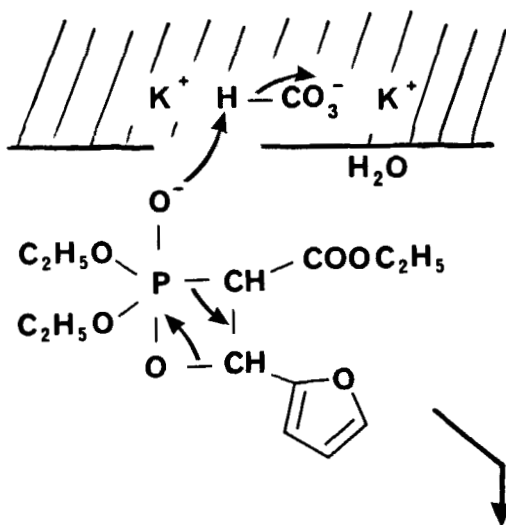
D'autres essais en milieu organique protique⁴ ont confirmé de façon remarquable l'utilisation possible du carbonate de potassium en quantité inférieure à la stoechiométrie pour une transformation quantitative du furyl-2 acrylonitrile.

Ces résultats confortent notre hypothèse quant à la régénération rapide du carbonate de potassium durant la réaction par le groupement $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}^-$ à la surface du solide.

Un tel processus de surface n'est envisageable que grâce à l'intervention des molécules d'eau qui en "dilatant" les mailles superficielles du solide favorise cette réaction avec l'oxyanion.

A partir de ces éléments, il est possible de proposer un mécanisme réactionnel original qui met en évidence la régénération de l'anion carbonate par l'oxaphosphétane

intermédiaire à l'interface solide-liquide :



Carbonate de potassium régénéré
Furyl-2 acrylate d'éthyle
Acide diéthyl phosphonique

CONCLUSION

Ces réactions qui sont une part d'un très large travail soulignent par leur caractère très novateur l'incidence que peut avoir la nature chimique et physicochimique de la structure cristalline des phases solides dans les réactions menées en milieu hétérogène solide liquide.

Ce type de réflexion sur le mécanisme réactionnel de ces réactions, guère évoqué à ce jour dans la littérature, ouvre donc accès à une forme de prévision de la réactivité relative d'entités chimiques dans ces conditions de réaction basée sur le concept réactivité/structure que nous avons choisi d'illustrer.

REFERENCES

1. M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron Letters, 23, 5283, 1982.
2. M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron, part I, II, III, sous presse (1987)
3. Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset, Synthetic Communications, 15, 491 (1985)
4. Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron, part I, II, III, IV, soumis pour publication (1987)
5. J.V. Sinsterra, M.E. Borredon, Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset, React. Kinet. Catalysis Letters, 29, 41 (1985)