

OXYDATION D'ALKYLTOLUENES EN ALKYL BENZALDEHYDES
AU CONTACT DE TiO₂ IRRADIE SOUS UV

Marie-Noëlle Mozzanega, Jean Marie Herrmann et Pierre Pichat*

Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS,
79 Bd du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex, France.

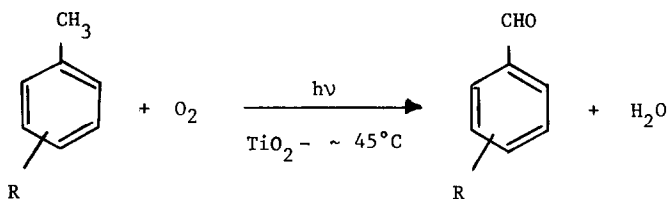
(Received in France 1 June 1977; received in UK for publication 1 July 1977)

Lorsqu'il est irradié par un rayonnement dont l'énergie est supérieure à celle de la largeur de sa bande interdite, TiO₂ devient, à des températures proches de l'ambiante, un catalyseur d'oxydation vis-à-vis de molécules inorganiques (NH₃, H₂O, H₂S, SO₂, CO) (1, 2) et de composés organiques aliphatiques (1, 3-6). Ainsi les alcènes (1), alcanes (1, 3) et alcools (4-6) fournissent principalement des cétones et des aldéhydes. Le rendement quantique - défini comme le rapport du nombre de molécules de cétone ou d'aldéhyde formées au nombre de photons d'énergie appropriée reçus par le catalyseur pendant le même temps - est compris entre 0,1 et 1 (1, 3-5) pour des conditions optimales, c'est-à-dire lorsque la surface est saturée en réactifs. Le mécanisme suivant a été suggéré. Le rayonnement UV crée à la surface du semiconducteur des paires électron-trou. Les trous - qui sont peut-être piégés intermédiairement par les groupes OH superficiels (4, 5) - neutralisent les espèces oxygène adsorbées négativement chargées (O⁻ et O₂⁻) (7). L'une ou l'autre de ces espèces donnerait naissance à une entité superficielle dissociée (8) susceptible de s'incorporer dans le composé oxydable.

En vue d'étendre ces réactions d'oxydation photocatalytiques à d'autres substances organiques et de contribuer à déterminer les caractéristiques des molécules oxydables par cette méthode, le présent article concerne divers alkyltoluènes.

Le réacteur dynamique différentiel à lit fixe (anatase de 70 m² g⁻¹) employé est traversé par un mélange d'oxygène, de vapeur de l'hydrocarbure aromatique et d'hélium. Le rayonnement UV est filtré de façon à ne laisser passer que la partie comprise entre 300 et 420 nm qui est absorbée par le catalyseur mais n'excite pas les alkyltoluènes. On a vérifié que les réactions d'oxydation de cet article sont photocatalytiques et non pas photochimiques. L'analyse est faite par chromatographie en phase gazeuse.

Seul le groupe méthyle des p-alkyltoluènes R-C₆H₄-CH₃ avec R = C₂H₅, (CH₃)₂-CH, (CH₃)₃-C, est oxydé en aldéhyde et dans le cas des xylènes un seul des deux groupes méthyles est transformé, ce qui conduit aux tolualdéhydes correspondants.



Ces oxydations ne sont pas classiques car, habituellement, les atomes d'hydrogène secondaires ou tertiaires des groupes alkyles sont éliminés préférentiellement pour donner naissance à des hydroperoxydes. Cela peut d'ailleurs signifier que dans ces oxydations, comme dans celle des alcanes (3), il ne se forme pas d'intermédiaire hydroperoxyde. L'oxydation préférentielle des groupes méthyles, normalement difficile, pourrait être due à la libre

à la libre rotation de ces groupes à la surface de TiO_2 comme suggéré dans le cas de l'oxydation catalysée par les ions Co^{3+} (9).

Le rendement dépend des conditions expérimentales (débits, pressions partielles, etc.) qui n'ont pas été optimisées jusqu'à présent. Il est plus faible pour les o- et m-xylènes que pour l'isomère para, ainsi que pour les autres alkyltoluènes. Dans le cas du p-xylène la sélectivité en p-tolualdéhyde est d'environ 60 % ; il se forme aussi du CO_2 et, bien entendu, de l'eau.

Le toluène fournit seulement des traces de benzaldéhyde, ce qui montre qu'un second groupe alkyle sur le noyau aromatique favorise nettement l'oxydation du groupe méthyle. Le sec-butylbenzène n'est pas oxydé. Cela confirme l'absence de réactivité de ce type d'enchaînement paraffinique quand il est lié à un noyau benzénique, tandis que le méthyl-2 butane est, au contraire, oxydé dans les mêmes conditions (3). On peut l'interpréter ainsi : pour les alcanes, l'attaque par l'oxygène est facilitée sur les atomes de carbone de plus forte densité électronique (3). Or cette densité diminue du méthyl-2 butane au phényl-2 butane (ou sec-butylbenzène), puisque CH_3 et C_6H_5 sont respectivement des groupes donneur et accepteur d'électrons. En outre, il est également vraisemblable que l'effet de stabilisation mésomère intervient.

En conclusion, l'espèce oxygène dissociée et active présente à la surface de TiO_2 irradié sous UV au contact d'oxygène gazeux, est capable d'oxyder sélectivement les alkyltoluènes en alkylbenzaldéhydes à 45°C environ.

REFERENCES

1. M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU et S.J. TEICHNER, Catal., Proc. Int. Congr. 5th, 1973, 1011.
2. A.H. BOONSTRA et C.A.H.A. MUTSAERS, J. Phys. Chem., 1975, 79, 1940.
3. N. DJEGHRI, M. FORMENTI, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Faraday Disc. Chem. Soc., 1974, 58, 185.
4. R.J. BICKLEY, F. MUNUERA et F.S. STONE, J. Catal., 1973, 31, 398.
5. R.B. CUNDALL, R. RUDHAM et M.S. SALIM, J.C.S. Faraday Trans. I, 1976, 72, 1642.
6. J. CUNNINGHAM et P. MERIAUDEAU, J.C.S. Faraday Trans. I, 1976, 72, 1499.
7. J.M. HERRMANN, J. DISDIER et P. PICHAT, 3rd Int. Conf. Solid. Surface, Vienne (Autriche), Sept. 1977.
8. H. COURBON, M. FORMENTI et P. PICHAT, J. Phys. Chem., 1977, 81, 550.
9. A. ONOPCHENKO, J.G.D. SCHULZ et R. SEEKIRCHER, J. Org. Chem., 1972, 37, 1414.