

REACTION D'HYDROLYSE BASIQUE DES SELS DE PHOSPHONIUM
DANS LES CONDITIONS DE TRANSFERT DE PHASE

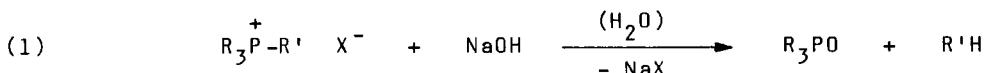
H.J. Cristau*, A. Long et H. Christol

Laboratoire de Chimie Organique ENSCM

(Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)

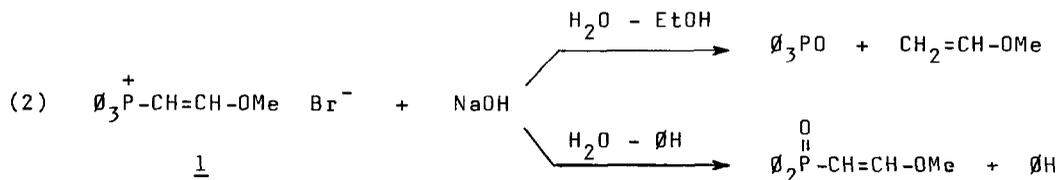
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 Montpellier (France)

Les sels de phosphonium sont utilisés fréquemment comme catalyseurs de transfert de phase, pour les réactions effectuées en milieu biphasique liquide-liquide¹⁾. Leur emploi dans des milieux fortement basiques peut être cependant limité par leur décomposition en oxyde de phosphine et hydrocarbure²⁾ :



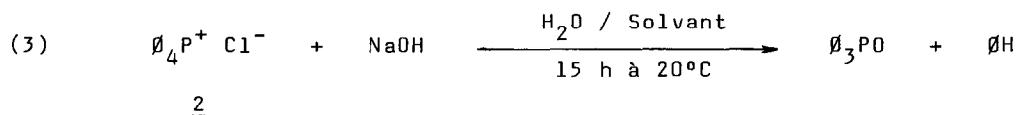
A priori, la possibilité d'intervention de cette limitation pourrait être prévue à partir des études très nombreuses qui ont été consacrées à la réaction d'hydrolyse basique en milieu homogène, si deux résultats anormaux, liés à l'utilisation d'un milieu hétérogène, ne rendaient pas une telle extrapolation douteuse.

En effet, dans la réaction d'hydrolyse basique (1), seule la nature des groupes liés au phosphore détermine en général la nature et la stéréochimie de la réaction²⁾³⁾. Or, d'une part, la réaction de décomposition d'un sel de phosphonium chiral peut se faire avec rétention ou inversion de configuration suivant les conditions homogènes ou hétérogènes utilisées⁴⁾. Et, d'autre part, la réaction de décomposition du sel de vinylphosphonium 1 ne donne pas les mêmes produits en phase homogène qu'en milieu hétérogène⁵⁾ [réaction (2)]:



Ces résultats anormaux nous ont donc incités à reprendre l'étude de la réaction d'hydrolyse basique des sels de phosphoniums dans les conditions hétérogènes, et à rechercher l'explication de ces anomalies dans l'intervention de processus de transfert de phase, puisque le phosphonium peut jouer simultanément le rôle de substrat et celui d'agent de transfert en milieu biphasique liquide-liquide.

Nous avons mis en évidence un tel phénomène de transfert de phase en recouvrant une solution du sel de phosphonium 2 dans la soude aqueuse par un solvant organique non miscible à l'eau [réaction (3)]:

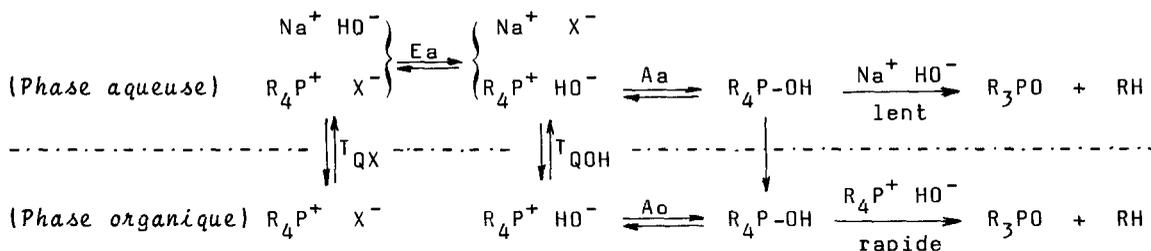


L'addition du solvant organique provoque une accélération nette de la réaction d'hydrolyse par rapport aux conditions homogènes :

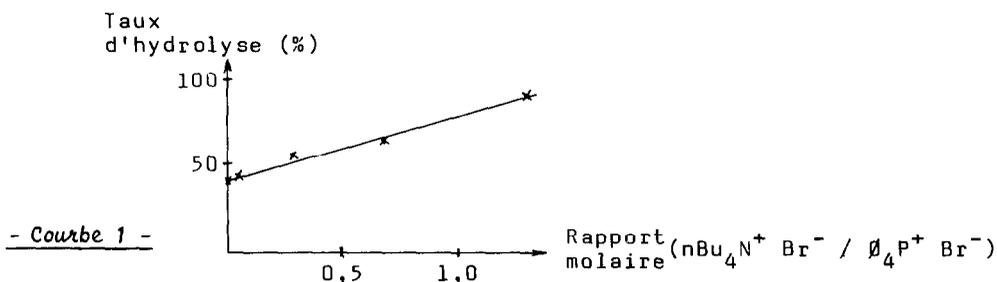
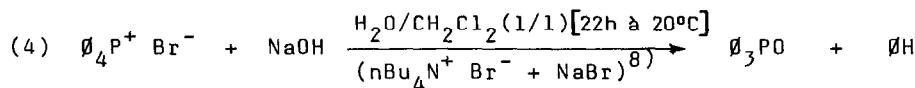
Solvant	:	Sans Solvant	Et ₂ O	ØH	nC ₆ H ₁₄	CH ₂ Cl ₂	nBuOH
Taux d'hydrolyse ⁶ (%) :		2	4	17	17	83	44

La modification de vitesse résultant de l'addition du solvant organique prouve bien l'intervention de phénomènes de transfert de phase. Mais l'accélération globale montre en outre que la réaction a lieu essentiellement en phase organique, où l'abaissement de polarité du milieu accroît suffisamment la vitesse réactionnelle pour surcompenser le ralentissement provoqué par une diminution de concentration liée à la répartition du phosphonium entre les deux phases.

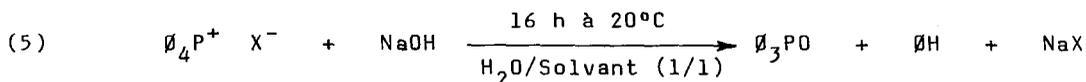
Le schéma général de la réaction d'hydrolyse basique des sels de phosphoniums dans les conditions biphasiques liquide-liquide est donc le suivant⁷⁾¹⁰⁾



Une deuxième preuve de l'intervention du transfert de phase et de la décomposition préférentielle en phase organique réside dans l'emploi de catalyseurs de transfert, autres que le sel de phosphonium lui-même. En effet, l'addition de quantités croissantes de tétra-n-butylammonium au cours de la réaction(4) provoque une augmentation parallèle du taux d'hydrolyse⁶⁾ du sel de phosphonium (courbe 1).



Enfin, conformément au schéma général de la réaction d'hydrolyse des sels de phosphoniums formulé ci-dessus, nous avons observé une influence importante de l'anion X⁻ sur la vitesse de la réaction (5) dans les conditions biphasiques, alors que cette influence est très faible dans les conditions homogènes :



Réaction (5)		Taux d'hydrolyse (%)	
X ⁻	Solvant	EtOH	CH ₂ Cl ₂
		(Milieu homogène)	(Milieu hétérogène)
	Cl ⁻	35,6	94,5
	Br ⁻	32,9	89,1
	I ⁻	23,3 ⁹⁾	13,7

En conclusion, il apparaît que les sels de phosphoniums utilisés comme catalyseurs de transfert de phase en milieu basique ont une stabilité inférieure à celle qui peut être déduite de l'étude de la réaction d'hydrolyse en milieu homogène. Cette stabilité semble tributaire de nombreux facteurs expérimentaux que nous essayons de cerner, en étudiant l'influence du transfert de phase sur le cours même de la réaction d'hydrolyse basique des sels de phosphoniums.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) W.P. Weber et G.W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer Verlag, (Heidelberg) 1977, p. 5.
- 2) H.R. Hays et D.J. Peterson, "Tertiary Phosphine Oxides" dans "Organic Phosphorus Compounds" Edit. G.M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley Interscience (New-York), 1972, Vol. 3, p. 349.
- 3) R. Luckenbach, "Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements", G. Thieme Verlag (Stuttgart), 1973, p. 109.
- 4) R. Luckenbach, Phosphorus, 1972, 1, 223, 229 et 293.
R. Luckenbach, Z. Naturforsch., 1975, 30b, 119
R. Luckenbach, Z. Naturforsch., 1976, 31b, 1127.
- 5) H. Christol, H.J. Cristau et M. Soleiman, Bull. Soc. chim. France, 1976, p. 162.
- 6) Le taux d'hydrolyse a été déterminé par dosage acidimétrique des ions hydroxyde n'ayant pas réagi.
- 7) Ce schéma peut évidemment se simplifier dans le cas où le sel de phosphonium est insoluble soit dans l'eau soit dans le solvant organique.
- 8) Pour n'isoler que l'effet de l'ion tétra-n-butylammonium, la concentration des ions bromure a été maintenue constante par addition d'un complément de bromure de sodium.
- 9) Il s'agit de la valeur observée. La valeur réelle est certainement plus proche encore de celle du bromure, car une légère insolubilité de l'iodure de tétraphénylphosphonium dans les conditions employées provoque un ralentissement de la réaction en abaissant la concentration initiale en sel.
- 10) Les abréviations utilisées dans le schéma sont les suivantes : T_{QX} : Transfert de QX (Q = R₄P)
Ea : Echange en phase aqueuse ; Ao : Addition en phase organique.

(Received in France 14 October 1978)