

SUR UN CONCEPT ORIGINAL : LA CATALYSE TRIPHASIQUE
ET LES ECHANGEURS DE CATIONS

Michel DELMAS* et Antoine GASET

*Faculté des Sciences et Techniques - B.P. W - SFAX - TUNISIE

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie - Ecole
Nationale Supérieure de Chimie, I.N.P.
118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex - FRANCE

ABSTRACT : The condensation in triphase process of aqueous formaldehyde with aromatic alkenes dissolved in an organic solvent is possible in the presence of polystyrene sulfonic acid resin.

L'aspect original de la catalyse triphasique réside essentiellement dans le rôle du polymère support, polystyrène, et des espèces catalytiques anioniques ou neutres qui interviennent (1, 2).

Le concept de catalyse triphasique peut être généralisé à un support polystyrénique mettant en jeu des espèces catalytiques cationiques comme le montre la condensation du formaldéhyde, agissant comme réactif soluble dans l'eau, avec le styrène utilisé comme substrat soluble dans la phase organique en présence de l'échangeur de cations sous forme acide constituant la phase solide (3).

Les résultats rassemblés dans le tableau I montrent sans ambiguïté le rôle décisif joué, avec les alcènes très peu solubles dans l'eau, par le catalyseur solide sur lequel sont fixés les groupes sulfoniques (C_{350}/H^+) par rapport au catalyseur soluble en phase aqueuse (H_2SO_4) où ces mêmes entités catalytiques sont libres.

L'influence de l'échangeur de cations sur le cours de la réaction peut être attribuée à son comportement bivalent (4) :

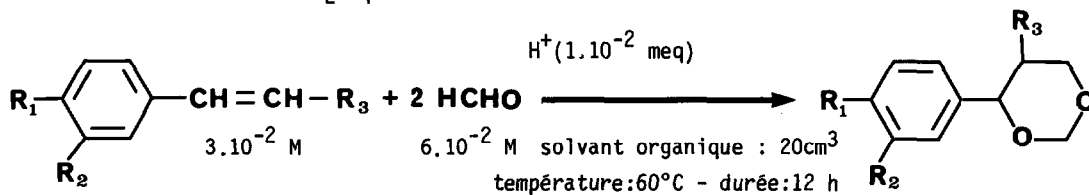
- affinité des groupes sulfoniques pour l'eau et le formaldéhyde
- affinité du squelette polystyrénique pour la phase organique

qui permet la diffusion simultanée dans les pores de l'échangeur de cations de la phase organique et de la phase aqueuse, favorisant ainsi le contact entre les réactifs à la différence du milieu biphasique où le formaldéhyde protoné qui constitue l'entité réactive, reste localisé en phase aqueuse et ne peut entrer en contact avec l'alcène soluble seulement en phase organique. Une telle interprétation est confirmée par le comportement de l'isoeugénol (tableau I). En effet sa solubilité partielle en phase aqueuse même en présence de benzène permet son contact avec le formaldéhyde protoné en phase aqueuse et un déroulement normal de la condensation : le benzène joue ici un rôle extractant. En limitant le temps de présence de l'hétérocycle formé en milieu acide il évite sa dégradation. L'effet conjugué des propriétés hydrophiles de l'isoeugénol et du caractère extractant de la phase organique permet d'atteindre dans ce cas une sélectivité exceptionnelle même en

catalyse acide homogène.

TABLEAU I

Etude comparative de la réaction en milieu hydro-organique biphasique :
(A = catalyseur H_2SO_4) et triphasique (B = catalyseur : résine C350/ H^+)



Alcène	R ₁	R ₂	R ₃	Solvant	* Rendement en dioxo-1,3 cyclohexane %	
					A	B (5)
Styrène	H	H	H	Benzène	2	98
Styrène	H	H	H	Bromo-1 butane	3	98
Propényl benzène-E	H	H	CH ₃	Benzène	1	40
Anéthole-E	OCH ₃	H	CH ₃	Benzène	4	97
Isoeugéno1-E	OH	OCH ₃	CH ₃	Benzène	92 **	99 **
Isosafrole-E	O - CH ₂ - O		CH ₃	Benzène	5	96

* Le complément à 100 % du rendement est constitué exclusivement par l'alcène qui n'a pas réagi

** Durée de réaction : 8 heures

REFERENCES ET NOTES

- 1 - S. REGEN, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **18**, 421 (1979)
- 2 - S. JACOBSON, F. MARES et P. ZAMBRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6938 et 6949 (1979)
- 3 - M. DELMAS, P. KALCK, J.P. GORRICHON et A. GASET, *J. Mol. Catal.*, **4**, 443, 1978
- 4 - D.J. PIETRZYK, *C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 131 (1976)
- 5 - Les résultats obtenus ne sont pas liés à la spécificité de l'échangeur de cations C350. Ils sont généralisables aux échangeurs de cations acides forts puisque des résines de même type mais d'origine différente (LEWATIT SP 120, AMBERLITE IR 120) permettent d'obtenir des résultats comparables. Ces résines échangeuses de cations sont toutes d'origine commerciale : C350/ H^+ (J.T. BAKER), LEWATIT SP 120 (BAYER), AMBERLITE IR 120 (ROOM and HAAS).

(Received in France 21 October 1980)