

EXEMPLE DE REACTION A L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE :
OXYDATION DE NAPHTALENEDIOLS PAR LE SUPEROXYDE DE POTASSIUM

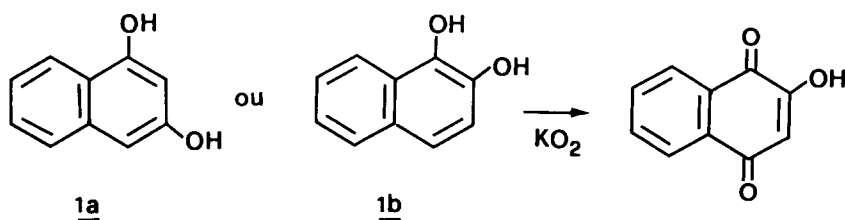
Danièle VIDRIL-ROBERT, Marie-Thérèse MAURETTE* et Esther OLIVEROS ¹
Laboratoire des IMRCP, ERA au CNRS n° 264, Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne. 31062 Toulouse Cedex, France.

Michel HOCQUAUX et Bernard JACQUET
Laboratoire de Recherche Fondamentale : "Etudes réactionnelles"
Société L'OREAL, 93601 Aulnay-sous-Bois Cedex, France.

Abstract : The oxidation of 1,2 and 1,3-dihydroxynaphthalenes with potassium superoxide in aprotic media is a heterogeneous reaction at the solid-liquid interface, leading to the 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone with good yields even if the addition of crown-ether is omitted.

Depuis la découverte des superoxyde dismutases par Mc Cord et Fridovich en 1969, l'importance de l'anion superoxyde dans le domaine biologique et, en particulier, dans les processus d'oxydation enzymatique a été largement démontrée ². Parallèlement, la complexation à l'aide d'éther-couronnes a permis de solubiliser partiellement le superoxyde de potassium dans différents solvants aprotiques et de développer l'étude de sa réactivité chimique proprement dite ³. L'anion superoxyde présente une grande diversité de réactions : il se comporte comme une base forte de Brønsted en arrachant des protons de l'eau et de substrats faiblement basiques, ce qui conduit à sa dismutation en oxygène et eau oxygénée ⁴; il est également, suivant les conditions expérimentales, oxydant ou réducteur et possède des propriétés de nucléophile fort en milieu aprotique.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'aspect oxydant de KO_2 vis-à-vis des naphthalènediols hydroxylés sur le même noyau. A notre connaissance, un seul essai d'oxydation par KO_2 d'un naphthalènediol (composé-1,2) a été publié dans la littérature ⁵; les auteurs obtiennent un diacide avec un faible rendement accompagné de polymérisation. Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, les naphthalènediols-1,2 et -1,3 subissent une oxydation en position 4, conduisant au même produit : 1'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 qui a été caractérisée sans ambiguïté ⁶.



Les solvants employés (THF, toluène additionné de 10 % de pyridine pour permettre la solubilisation des naphthalènediols ou pyridine) sont rigoureusement anhydres et dégazés à l'argon. Le superoxyde de potassium est finement broyé sous atmosphère inerte et anhydre et mis en suspension dans le solvant en présence ou non d'éther-couronne. Une solution de substrat préalablement dégazée est introduite dans le milieu maintenu sous argon et sous agitation. La réaction est arrêtée par addition d'eau qui détruit le KO_2 éventuellement restant ⁷. Après décantation, la phase aqueuse est acidifiée et l'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 précipite, avec des rendements pouvant atteindre 80 % en produit pur.

Dans les conditions décrites ci-dessus, la réaction d'oxydation des naphthalènediols-1,2 et -1,3 par KO_2 est une réaction hétérogène, pratiquement instantanée, se produisant à l'interface solide (KO_2)/liquide.

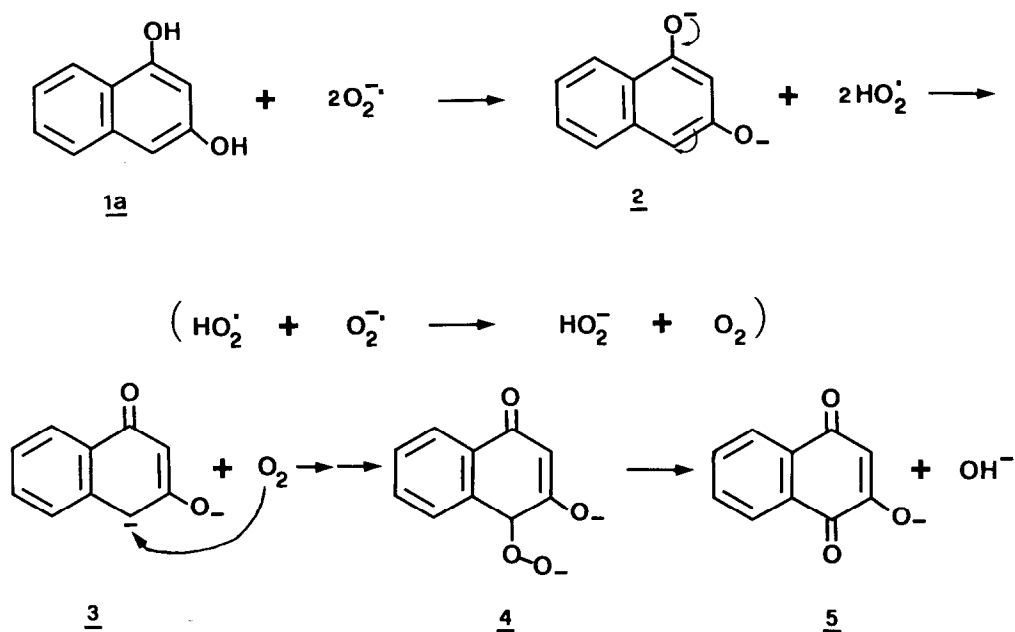
En effet :

- dès adjonction du substrat, on constate une coloration rouge vif du solide, la phase liquide étant pratiquement incolore. Des études par RMN¹H en utilisant comme solvant la pyridine deutériée, ont mis en évidence la disparition très rapide de tout signal correspondant à des composés organiques présents en phase liquide. Le naphthalènediol réagit donc en se fixant à la surface du solide;

- la réaction a lieu également en l'absence d'éther-couronne avec de bons rendements ⁸. Ceci est un fait remarquable puisque l'ensemble des travaux précédemment publiés dans la littérature semble montrer que l'anion superoxyde (O_2^-) réagit essentiellement en solution puisque la présence d'éther-couronne serait indispensable pour qu'il y ait réaction ^{3d}.

De plus, dans le cas du naphthalènediol-1,3, nous avons isolé et identifié le produit solide rouge. Au lieu de traiter le milieu réactionnel à l'eau, ce qui a pour effet de solubiliser ce solide, l'excès éventuel de KO_2 est détruit par le méthanol ; la poudre rouge obtenue après filtration et lavage à l'éther est le sel de potassium de l'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 exempt de toute impureté.

Un mécanisme possible pour cette réaction est proposé dans le schéma ci-dessous :



L'étape initiale la plus probable est l'arrachement par O_2^\bullet des protons des groupes hydroxylés pour conduire à son acide conjugué HO_2^\bullet ⁴ et au dianion du naphthalènediol (2). L'oxygène formé par dismutation à la surface peut réagir en cage sur le carbanion (3) pour donner rapidement le sel de la naphthoquinone (5). Quelques expériences préliminaires semblent en faveur d'un tel mécanisme. Un bullage à l'argon dans la solution montre une diminution du rendement de la réaction alors que sous courant d'oxygène, ce rendement est sensiblement accru.

Le schéma réactionnel proposé suppose une stoechiométrie naphthalènediol/ KO_2 égale à 1/2 ; or, on constate expérimentalement que si le rapport molaire naphthalènediol/ KO_2 est pris égal à 1/1 sous atmosphère inerte, le rendement de la réaction est inférieur à 50 %.

Nous avons également mis en évidence que le rendement de la réaction est sensible à de nombreux facteurs : par exemple, à la concentration en substrat, aux solvants utilisés, à l'apport d'oxygène dans le milieu, au rapport molaire des réactifs. Ce type de réaction se prête très bien à une analyse de mécanisme à l'aide de matrices d'expériences ⁹ permettant de déterminer l'influence de chaque facteur et les interactions possibles entre ces facteurs. Nous nous proposons d'utiliser une telle méthodologie pour compléter notre étude.

Références et Notes -

- 1 - Les auteurs remercient vivement le Professeur A. LATTES pour d'intéressantes discussions et pour le soutien qu'il a apporté à ce travail.
- 2-a) J.M. Mc Cord et I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, 244, 6049 (1969) ;
b) A.M. Michelson, J.M. Mc Cord et I. Fridovich, "Superoxide and superoxide Dismutases", Academic Press, New York, N.Y., 1977.
- 3-a) E. Lee-Ruff, *Chem. Soc. Rev.*, 6, 195 (1977) ;
b) D.T. Sawyer et J.G. Morton, *Tetrahedron* 35, 1471 (1979) ;
c) I.B. Afanas'ev., *Russian Chem. Rev.*, 48 (6), 527 (1979) ;
d) D.T. Sawyer et J.S. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, 14, 393 (1981).
- 4 - D.H. Chin, G. Chiericato, E.J. Nanni et D.T. Sawyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 1296 (1982).
- 5 - E. Lee-Ruff, A.B.P. Lever et J. Rigaudy, *Can. J. Chem.* 54, 1837 (1976).
- 6 - L'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 a été caractérisée par analyse élémentaire, point de fusion (190°C), I.R., R.M.N.¹H et ¹³C, chromatographie en couche mince et en phase vapeur.
- 7 - Nous avons vérifié que les produits formés lors de la destruction de KO₂ ne réagissent pas sous atmosphère inerte avec les naphthalènediols.
- 8 - Exemple de conditions expérimentales en l'absence d'éther-couronne et sous argon : pour 190 mg de KO₂ dans 16 ml de toluène, on introduit 143 mg de naphthalènediol dissous dans 2 ml de pyridine. Après 5 mn de bullage sous argon, on arrête la réaction en ajoutant 15 ml d'eau. Après décantation et acidification de la phase aqueuse, on obtient 94 mg d'un précipité sec d'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 (Rendement : 60 %).
- 9 - R.M. Claramunt, R. Gallo, J. Elguero, D. Mathieu et R. Phan Tan Luu, *J. Chim. Phys.*, 78, 805 (1981) et références citées.

(Received in France 15 November 1983)