

EPOXYDATION EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE FAIBLEMENT HYDRATE
I : ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES : SEL DE SULFONIUM-BASE

M.E. BORREDON, J.V. SINISTERRA⁺, M. DELMAS^{*} et A. GASET

⁺ Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Université de Cordoue - CORDOBA - Espagne

^{*} Laboratoire de Chimie des Agroressources, Ecole Nationale
Supérieure de Chimie, Institut National Polytechnique,
118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cédex - France

(Received in Belgium 7 July 1987)

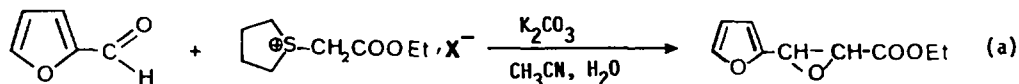
Abstract - Structural analysis of the solid-liquid interface topography in relation to the reaction of the sulfonium salt considered and furfural allows definition of the nature of the acid-base interactions that result predominately in formation of the 2-furyl oxiran. Moreover the study made with KOH H₂O ; Ba(OH)₂ 0,8 H₂O and K₂CO₃ 1,5 H₂O in the solid state pointed out that compatibility between the crystalline lattice of the solid phase and the sulfonium salt structure is critical in order to effect reaction. This important point seems to dominate formation of the ylide, its stability and its subsequent condensation with the carbonyl derivative to give the epoxide.

INTRODUCTION

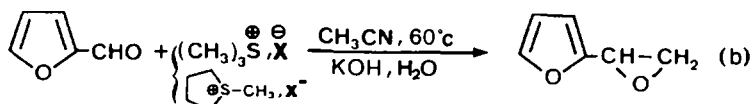
Nous avons dans un mémoire précédent¹ montré le caractère très général de notre technique d'époxydation en milieu solide-liquide faiblement hydraté tant au niveau du substrat carbonylé que du sel de sulfonium.

L'hydroxyde de potassium à l'état solide est d'une façon générale l'agent basique le plus efficace sauf dans le cas de sels de sulfonium générant des ylures fortement stabilisés comme les halogénures de S-(carbethoxyméthyl) thiolanium^{1,2}.

C'est paradoxalement le carbonate de potassium qui permet à cette réaction d'être effective et de générer selon le schéma réactionnel suivant, à partir du furfural, l'époxyester obtenu jusqu'alors par la réaction de Darzens :



Par contre, la préparation du furyl-2 oxirane à partir du furfural et d'un halogénure de triméthylsulfonium ou de S-thiolanium, dans des conditions expérimentales analogues considérées comme optimales, n'est possible qu'en présence d'un hydroxyde alcalin, de potassium notamment³ :



La nature de la base et plus particulièrement son pouvoir basique ainsi que sa structure apparaît donc être un élément déterminant dans la formation de l'ylure de sulfonium : (1ère étape du mécanisme réactionnel)



Ainsi, la formation de l'époxyde et donc de l'ylure à la surface de la base⁴ dépendrait à la fois des interactions acido-basique et moléculaires entre le sel de sulfonium et l'agent basique.

La vérification de cette hypothèse nous a conduit à comparer la réactivité du bromure de S-(carbethoxyméthyl) thiolanium et du bromure de triméthylsulfonium vis-à-vis du furfural en présence de trois bases différentes.

- l'hydroxyde de potassium
- l'hydroxyde de baryum,
- le carbonate de potassium,

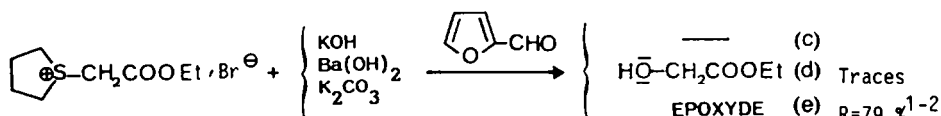
dont les résultats et leurs interprétations font l'objet de cette étude.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons successivement étudier la réactivité du bromure de S-(carbethoxyméthyl) thiolanium et du bromure de triméthylsulfonium vis-à-vis des trois bases solides considérées.


INTERACTIONS -CHCOOEt / AGENT BASIQUE

La réaction d'époxydation en présence du bromure de S-(carbethoxyméthyl) thiolanium et des trois bases considérées évolue de la façon suivante :



Parmi ces trois agents basiques, seul le carbonate de potassium conduit à l'époxyde (e). Avec l'hydroxyde de potassium, il n'y a aucune modification dans la nature des réactifs (c). Par contre en utilisant la baryte on constate une décomposition du sel de sulfonium ou de l'ylure de sulfonium en tétrahydrothiophène et en hydroxyester (d).

Une des conditions nécessaires à la formation de l'ylure de sulfonium est que le pouvoir basique soit compatible avec l'acidité des protons du sel de sulfonium.

La valeur du pKa de -CH₂-COOEt, X⁻ est voisine de 7,68. On peut considérer que la valeur du pKa de ce sel est proche de celle de son homologue (CH₃)₂S⁺-CH₂COOEt X⁻ déterminée dans l'éthanol⁵. Cette valeur peut être dans notre cas inférieure dans la mesure où le sel de sulfonium est présent à la surface de la base sous forme de paires d'ions associés¹, ce qui a pour effet d'augmenter l'acidité des protons du groupement méthylène.

Les pouvoirs basiques dépendent de l'énergie réticulaire du réseau cristallin. Les valeurs des énergies réticulaires⁶ (KJ mole⁻¹) des trois bases utilisées sont :

KOH : 789

Ba(OH)₂ : 2141

K₂CO₃ : 2084

En ne reconsidérant que ce paramètre et d'après ces différentes valeurs, il apparaît anormal que seul le carbonate de potassium ait un pouvoir basique suffisant pour former l'ylure de sulfonium et que ce ne soit pas le cas de l'hydroxyde de potassium. Les interactions acido-basiques entre la base et le sel de sulfonium ne constituent pas les seules raisons qui déterminent la formation de l'ylure et sa stabilité.

L'étude de la topographie de la surface de la base associée à celle de la structure du sel de sulfonium nous a permis d'apporter une explication à ce phénomène.

Pour cela nous avons déterminé par une étude des diagrammes de rayons-X comparée aux valeurs de la littérature⁷ et par l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), la structure et la composition des bases commerciales utilisées exceptée celle de la baryte déjà connue⁸.

L'hydroxyde de potassium est un mélange de KOH, 1H₂O et de K₂CO₃ 1,5H₂O à l'état de traces (tableau 1). La structure de la maille de KOH, 1H₂O est monoclinique (figure 1).

Tableau 1. Diagramme de diffraction de rayons X de l'hydroxyde de potassium

| KOH commercial | | KOH-H ₂ O ⁷ | |
|--------------------|------|-----------------------------------|------|
| d (Å) (exp) | Int. | d (Å) (litt) | Int. |
| 6,868 ^Δ | S | - | |
| 6,302 ^Δ | S | - | |
| - | - | 4,00 | M |
| 3,419 | M | 3,71 | M |
| 3,146 | W | 3,129 | M |
| 3,091 | S | 2,921 | S |
| 2,971 ^Δ | M | - | |
| 2,891 | W | - | |
| 2,872 ^Δ | W | - | |
| 2,744 ^Δ | M | 2,738 | W |
| 2,730 ^Δ | S | - | |
| 2,710 [*] | VS | 2,680 | VS* |
| 2,654 | M | - | |
| 2,587 | M | 2,57 | W |

d (Å) : distances interréticulaires

Δ : pics correspondant au K₂CO₃

* : pic le plus intense du diagramme

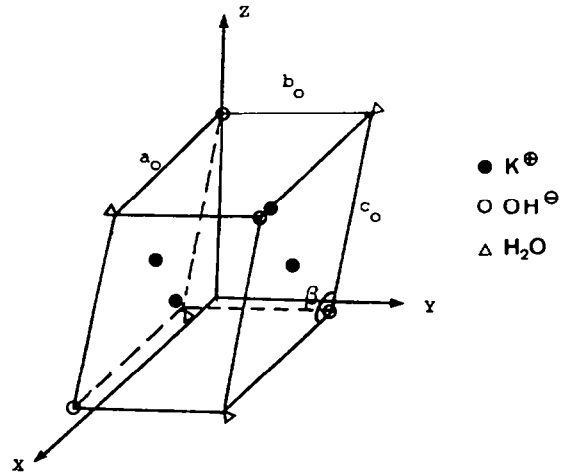
VS : Intensité très forte

S : Intensité forte

M : Intensité moyenne

W : Intensité faible

Figure 1. Structure de la maille de KOH, 1H₂O



$$a_0 = 5,8 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 5,83 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,88 \text{ \AA}$$

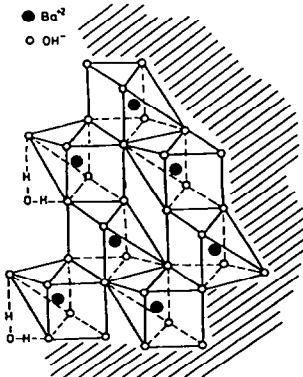
$$\beta = 109,50^\circ$$

$$Z = 4$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

L'hydroxyde de baryum de formule Ba(OH)₂ 0,8H₂O est un mélange de Ba(OH)₂ 1H₂O et de β Ba(OH)₂. La maille de Ba(OH)₂ 1H₂O est orthorhombique, celle de β Ba(OH)₂ est monoclinique. La structure principale en surface de Ba(OH)₂ 0,8H₂O est celle de Ba(OH)₂ 1H₂O (figure 2).⁸

Figure 2. Structure de la maille de Ba(OH)₂ 0,8H₂O



$$\text{Ba}^{2+} - \text{OH}^- : 2,6 \text{ \AA}$$

$$\text{OH}^- - \text{OH}^- : 3,5 \text{ \AA}$$

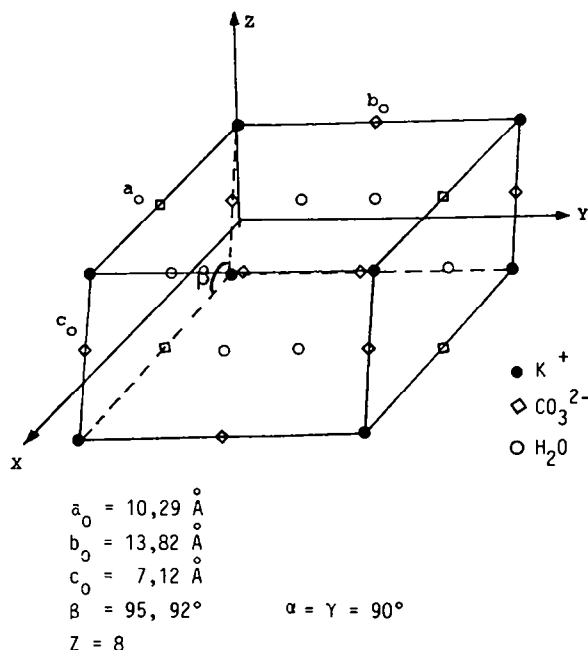
Le carbonate de potassium contient 1,5 moles d'eau de cristallisation par mole de K_2CO_3 . Sa structure est monoclinique (figure 3) (tableau 2).

Tableau 2. Diagramme de diffraction de rayons X pour le carbonate de potassium

| K_2CO_3 commercial | | $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ ⁷ | |
|----------------------|-----------|--------------------------------------|------|
| d (Å)(exp) | Int.(exp) | d (Å)(litt) | Int. |
| - | - | 8,22 | W |
| 6,94 | M | 6,92 | M |
| 3,44 | W | 3,46 | N |
| 3,38 | W | - | - |
| 3,31 | W | 3,31 | W |
| 3,03 | W | 3,01 | M |
| 2,99 | M | 3,00 | M |
| - | - | 2,90 | W |
| 2,82 | W | - | - |
| 2,77 | S | 2,78 | S |
| 2,75 | S | 2,76 | S |
| 2,73 | VS* | 2,74 | VS |
| 2,61 | W | - | - |
| - | - | 2,33 | W |
| - | - | 2,32 | W |
| - | - | 2,26 | N |
| - | - | 2,25 | W |
| - | - | 2,18 | M |

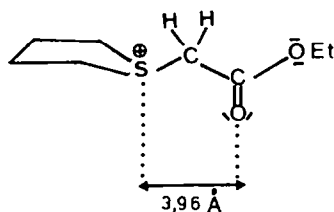
* Le pic le plus intense du diagramme

Figure 3. Structure de la maille de $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$



D'après ces données, la maille cristalline de l'hydroxyde de potassium ($KOH, 1H_2O$) a des dimensions plus petites que celles des deux autres bases.

Le sel de sulfonium a la structure suivante ⁹ :



Interaction sel/ $KOH \cdot 1H_2O$

La distance interatomique entre l'atome de soufre et l'oxygène de la fonction carbonyle du groupement ester (3,96 Å) associée à la présence du cycle thiophénique rend très difficile l'approche et surtout l'interaction entre ce sel et l'hydroxyde de potassium (figure 1). La position des centres actifs de la base et du sel de sulfonium ne coïncident pas. La réaction acido-basique conduisant à l'ylure est défavorisée. Il est donc normal que l'époxyde ne se forme pas.

Interaction sel/ $Ba(OH)_2 \cdot 0,8H_2O$

La maille cristalline de la base est plus grande (figure 2) ; l'ylure est susceptible de se former. L'enregistrement du spectre infra-rouge de la phase solide après formation hypothétique de l'ylure nous a permis lors d'une étude précédente ¹⁰ de mettre en évidence la formation et l'adsorption de l'ylure à la surface de la base, mais également l'absence d'un carbone à caractère nucléophile marqué. Ce qui explique qu'en présence d'eau l'ylure de sulfonium soit décomposé selon une réaction de substitution nucléophile :



Interaction sel/ K_2CO_3 , $1,5H_2O$

Dans ce cas, la maille cristalline de la base a une géométrie compatible avec celle du sel de sulfonium (figure 3).

Le spectre infra-rouge de la phase solide montre la présence d'une bande d'intensité importante à 1718 cm^{-1} (figure 4). Elle correspond à la fréquence de vibration de la fonction C=O du groupement ester. La fréquence de vibration plus faible que celle de la fonction carbonyle du sel de sulfonium ($\nu_{\text{C=O}} \text{ sel} = 1740\text{ cm}^{-1}$) traduit l'adsorption de l'ylure de sulfonium formé sur le carbonate de potassium.

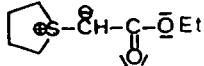
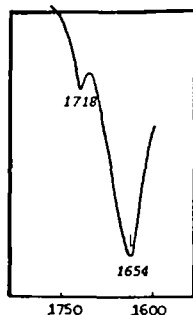
L'ylure possède donc, dans ce cas, un caractère nucléophile très marqué :  Il peut donc réagir avec le furfural pour conduire à l'époxyester.

Figure 4. Spectres IR de l'ylure adsorbé sur K_2CO_3 , $1,5H_2O$

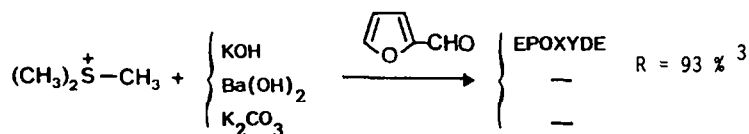


Longueur d'onde (cm^{-1})

La bande d'absorption à 1654 cm^{-1} correspond à $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$

INTERACTIONS $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{-CH}_2$ /AGENT BASIQUE

En présence de bromure de triméthylsulfonium, seul l'hydroxyde de potassium permet la réaction d'époxydation du furfural :



L'halogénure de triméthylsulfonium possède un pKa élevé : $18,9^{11}$. Bien que cette valeur soit plus faible dans notre cas ³, les protons des groupements méthyles sont peu acides. Il est donc nécessaire pour former l'ylure de sulfonium, d'utiliser une base ayant un pouvoir basique élevé.

Interaction sel/ KOH $1H_2O$

Cet agent basique s'avère être le mieux adopté d'après la valeur de son énergie réticulaire. De plus on constate que la structure du sel de triméthylsulfonium et celle de la base sont compatibles pour favoriser la stabilité de l'ylure de sulfonium. En effet, dans ce cas on peut penser que l'atome de soufre sera solvaté par une molécule d'eau du réseau cristallin (figure 5). Cependant il n'a pas été possible de mettre en évidence par infra-rouge la présence de l'ylure de diméthylsulfonium adsorbé dans la mesure où les fréquences de vibration des liaisons C-H dans le groupement méthyle ont une intensité trop faible.

Interaction sel/ Ba(OH)_2 , $0,8H_2O$

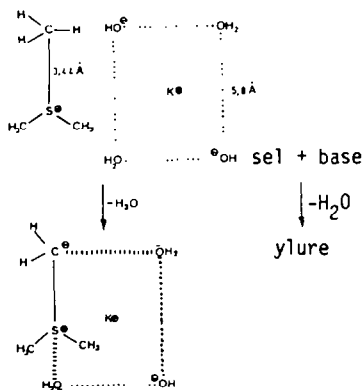
Avec la baryte il est difficile de former l'ylure de sulfonium puisque son pouvoir basique est trop faible devant l'acidité des protons du groupement méthyle du sel de sulfonium.

De plus, dans l'hypothèse où l'ylure se formerait, la structure du réseau cristallin de la base ne permet pas sa stabilisation.

Interaction sel/ $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$

De la même façon, avec le carbonate de potassium, non seulement la valeur du pKa du sel de sulfonium est trop élevée, comparée au caractère basique de la base utilisée, mais de plus, les dimensions de la maille cristalline de $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ sont trop grandes (figure 3) pour permettre la formation et la stabilisation de l'ylure de sulfonium.

Figure 5.



CONCLUSION

Cette étude montre que les paramètres qui favorisent d'une manière générale la formation d'un ylure de sulfonium en présence d'une base solide peuvent être définis comme étant :

- un pouvoir basique de la base suffisant pour arracher le proton du sel de sulfonium,
- une structure de la maille cristalline de l'agent basique compatible avec celle du sel afin qu'elle :
 - * puisse permettre l'approche du sel de sulfonium vers ses sites actifs,
 - * assure à l'ylure de sulfonium une stabilité et un pouvoir nucléophile suffisant pour attaquer une fonction carbonyle.

L'eau présente dans le milieu réactionnel peut intervenir également au niveau de ces interactions moléculaires. Son rôle sera précisé et présenté dans un mémoire relatif à l'étude du mécanisme de la réaction d'époxydation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil Dupont 990 avec une variation de température allant de 50 à 400°C (10°C par minute).

Les spectres de diffraction de rayons X ont été effectués sur un appareil Philips PW 130 (33 KV, 35 mA). Les intensités sont estimées visuellement et exprimées comme cela a été précisé dans le tableau 1.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER IFS 210 à transformée de Fourier (1 000 accumulations).

L'étude de l'adsorption de l'ylure de sulfonium sur la base est effectuée selon une technique déjà décrite ¹⁰. Elle est effectuée à 60°C (température de la réaction).

La base (0,04 mole), l'acétonitrile (20 ml), l'eau (0,1 ml) et le sel de sulfonium (0,02 mole) sont mélangés dans un réacteur pendant 15 minutes. La phase solide est ensuite filtrée et séchée sous vide avant d'effectuer le spectre infra-rouge (dans KBr).

REFERENCES

- 1 - E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Tetrahedron, soumis pour publication (1986).
- 2 - K. Oi Koua, E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Synthetic comm., sous presse (1986).
- 3 - E. Borredon, Thèse Doctorat d'Etat, I.N.P. Toulouse (1986).
- 4 - E. Borredon, M. Delmas et A. GASET, Tetrahedron, soumis pour publication (1986).
- 5 - A.W. Johnson et R.T. Amel, J. Org. Chem., 34, 1240 (1969).
- 6 - H.D.B. Jenkins, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 59th Edition, Cleveland (1979).
- 7 - Pour KOH, 1H₂O : carte ASTM n°1.1054 - C. Bec, J.J. Counioux, G. Papin, A. Sebaoun C.R. Acad. Sc. Paris, 278, 1193 (1974) - Pour K₂CO₃, 1,5H₂O : carte ASTM n°1.1655.
- 8 - J.V. Sinisterra, F. Garcia, Blanco, M. Iglesias et J.M. Marinas, React. Kinet. Catal. Lett., 25, 277, (1984).
- 9 - Valeur calculée d'après les valeurs théoriques des angles et des longueurs des liaisons.
- 10 - J.V. Sinisterra, E. Borredon, Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset, React. Kinet. catal. Lett. 29, 41 (1985).
- 11 - J. Crosby et C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc., part B, p. 671 (1970).
- 12 - E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, Biomass, 3, 67 (1983).