

EPOXYDATION EN MILIEU HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE FAIBLEMENT HYDRATE

II - Rôle de l'eau et schéma réactionnel

M. E. BORREDON, M. DELMAS* et A. GASET

Laboratoire de Chimie des Agroressources
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
Institut National Polytechnique
118 route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cédex - FRANCE

(Received in Belgium 20 November 1987)

Abstract - The reactional mechanism of the epoxide reaction is studied in a slightly hydrated solid-liquid medium throughout the formation of sulfonium ylide and betaine as well as its transformation into epoxide. The reaction three main steps take place at the interface of the solid-liquid system. They depend on the initial hydration of the reactional medium and the compatibility of the molecular interactions between sulfonium salt and the considered base. The study of secondary reactions likely to appear in this experimental conditions allowed to minimize them which induces epoxide selective formation. An overall reactional scheme taking into account the different elements is proposed.

Nous avons récemment mis en évidence le remarquable potentiel synthétique de la réaction d'époxydation d'un substrat carbonylé par un sel de sulfonium en milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté¹.

Cette première approche a été complétée sur le plan fondamental pour aller plus loin dans la compréhension de cette réaction grâce à l'étude de l'interaction entre le sel de sulfonium et l'agent basique².

Elle a permis :

- de localiser l'essentiel des réactions acido-basiques qui sont à l'origine de cette réaction à l'interface solide-liquide ,
- de souligner la nécessaire compatibilité entre la structure du sel de sulfonium et celle de la maille cristalline de la base considérée,

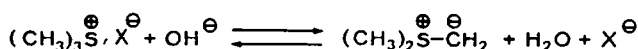
Nous nous proposons dans ce mémoire de discuter du mécanisme réactionnel de cette réaction à partir des acquis généralement admis en milieu homogène³ hétérogène liquide-liquide⁴, et de ceux relatifs au milieu hétérogène solide-liquide² complétés par de nouveaux résultats expérimentaux.

De cette façon, nous évoquerons successivement la formation de l'ylure de sulfonium, celle de la bétaine et son réarrangement en époxyde.

RESULTATS ET DISCUSSION

YLURE DE SULFONIUM

L'ylure de sulfonium et plus précisément l'ylure de diméthylsulfonium sur lequel a porté l'essentiel de nos travaux est obtenu par arrachement d'un proton du sel de sulfonium en milieu basique :



En milieu organique solide-liquide faiblement hydraté, avec l'hydroxyde de potassium comme base, cette réaction est rapide comme cela a été décrit en milieu homogène anhydre³ ou en milieu hétérogène liquide-liquide⁴.

En effet, quel que soit le temps laissé à la formation de l'ylure avant l'addition de l'aldéhyde, la durée totale de la réaction d'époxydation n'est pas affectée (tableau 1).

Cette première étape doit être également une réaction réversible conformément aux observations faites par TROST⁵ quand il utilise la potasse dans le diméthylsulfoxyde.

Tableau 1.

Influence du temps de formation de l'ylure sur la vitesse de formation du furyl-2 oxirane et sur son rendement.

TY (minutes)	0	10	15	20
TF (minutes)	50	34	30	28
TY + TF (minutes)	50	44	45	48
RE (%)	89	89	88	88

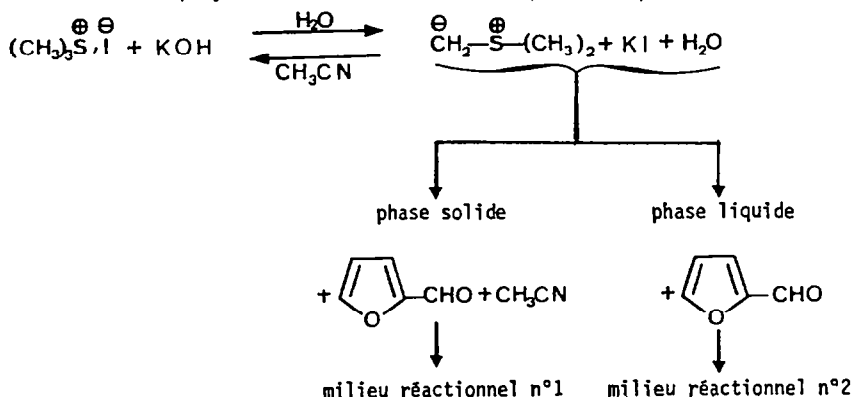
Conditions expérimentales :

- Quantité d'eau introduite initialement : 0,02 mole (0,4 ml)
- Rapports molaires : $\frac{\text{KOH}}{\text{furfural}} = 6$
 $\frac{\text{furfural}}{\text{sel}} = 0,9$
- Concentration en furfural : 0,15 mole/litre
- Température : 40°C
- Volume du solvant : 40 ml
- Taux d'hydratation initial du solvant : 1 %
- Taux d'hydratation en fin de réaction : 0,25 %

TY : durée de formation de l'ylure
TF : durée de conversion du furfural en furyl-2 oxirane
TY + TF : durée totale de la réaction
RE : rendement en furyl-2 oxirane

La formation de l'ylure de diméthylsulfonium se déroule à l'interface solide-liquide. Nous avons pu le vérifier en comparant la réactivité des deux phases solide-liquide vis à vis de l'aldéhyde après les avoir séparées.

En effet, après avoir mis en présence et mélangé le sel de sulfonium, la potasse et l'acétonitrile hydraté puis séparé les deux phases solide-liquide, seule la phase solide conduit en présence du furfural à l'époxyde avec un rendement élevé (tableau 2).



Ce résultat démontre clairement que l'essentiel de la réaction de formation de l'ylure a bien lieu à l'interface solide-liquide.

La réactivité très faible de la phase liquide (tableau 2) ne peut être attribuée intégralement à une forme réactive du sel de sulfonium non absorbée sur la phase solide mais aux microparticules de potasse chargées en sel de sulfonium qui sont présentes dans la phase liquide malgré les précautions prises lors des prélèvements.

Tableau 2.

Réactivité relative entre la phase solide et la phase liquide du milieu réactionnel résultant de l'interaction potasse/sel de sulfonium avec le furfural.

Milieu réactionnel	Rendement en furyl-2 oxirane (%)	Produits * secondaires (%)	Furfural (%)
1	80	8	12
2	9	0	91

* Ils sont constitués par l'alcool furfurylique et par le furyl-2 acrylonitrile

Un des paramètres déterminants dans la formation et donc la réactivité de l'ylure de diméthyl-sulfonium est le degré d'hydratation du milieu réactionnel puisque s'il est rigoureusement anhydre la réaction d'époxydation est inopérante. Afin de mieux définir le rôle de l'eau dans cette réaction d'époxydation, nous avons étudié séparément l'intervention des molécules contenues dans le réseau cristallin de la base et celle qui sont ajoutées au début de la réaction dans l'acétonitrile.

Pour cela, nous avons étudié par R.M.N. du proton, le comportement de l'hydroxyde de potassium solide utilisé contenant 13,5 % d'eau dans de l'acétonitrile deutérée anhydre. L'apparition de molécules d'eau, dans la phase organique initialement anhydre qui proviennent nécessairement du réseau cristallin de l'hydroxyde de potassium, entraîne une modification en surface de la structure de ce réseau cristallin et probablement du pouvoir basique des ions hydroxydes. Ainsi dès l'instant où les molécules d'eau de cristallisation sont extraites du solide, les interactions entre les ions potassium et hydroxydes deviennent plus importantes. Ceci se traduit par une augmentation de l'énergie réticulaire à la surface du réseau cristallin et par conséquent par une diminution du pouvoir basique des ions hydroxydes. Ce dernier est alors insuffisant pour permettre la synthèse de l'époxyde.

Le dosage du taux d'hydratation de la phase organique avant et après la réaction d'époxydation indique que les molécules d'eau introduites au début de la réaction sont localisées à l'interface solide-liquide (conditions expérimentales tableau 1)

Elles sont donc à l'origine de la formation de l'ylure de sulfonium et par conséquent de celle de l'époxyde.

En se fixant à l'interface solide-liquide on peut admettre qu'elles provoquent une dilatation en surface de la maille cristalline de l'hydroxyde de potassium.

L'énergie réticulaire du réseau cristallin ainsi affaiblie entraîne une augmentation du pouvoir basique des ions hydroxydes. Celui-ci devient alors dans ce cas suffisant pour arracher un proton d'un des groupements méthyles du sel de sulfonium et conduire à l'ylure.

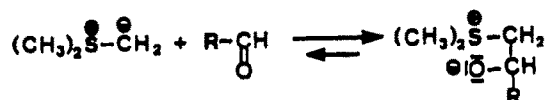
Si on remplace l'acétonitrile par un solvant basique tel que le dioxane-1,4 dans la réaction d'époxydation du furfural, on observe un rendement en furyl-2 oxirane de 26 % même en milieu rigoureusement anhydre⁶. Ce type de solvant joue donc un rôle identique à celui de l'eau dans l'affaiblissement de l'énergie réticulaire de la base en surface. Néanmoins, malgré un contrôle rigoureux du taux d'hydratation initial, la formation de l'ylure de sulfonium n'est pas toujours possible.

Nous avons établi dans un mémoire précédent² que celle-ci est tributaire également de la nature et de la structure des différents sels de sulfonium et des bases utilisés.

FORMATION DE LA BETAINE

En transfert de phase solide-liquide, nous avons déjà montré que la vitesse de la réaction d'époxydation dépend de la quantité, de la granulométrie de la base ainsi que de la quantité d'eau présente à l'interface solide-liquide et introduite au début de la réaction¹.

Il est raisonnable de penser que l'étape lente du mécanisme d'époxydation correspond à la formation de la bétaine :



puisque la formation de l'ylure de sulfonium est une étape rapide et que la réaction de substitution nucléophile intramoléculaire correspondant à la dernière étape est généralement rapide⁷.

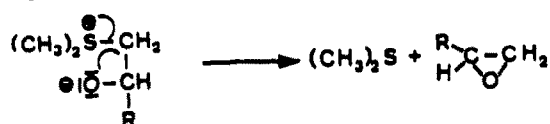
Ainsi, l'augmentation de la vitesse de la réaction d'époxydation avec une quantité d'hydroxyde de potassium plus importante ou l'usage de la potasse en poudre montre sans ambiguïté que la formation de la bétaine a lieu à la surface de la base. Dans ces conditions, l'aldéhyde ajouté dans la phase organique réagit à l'interface solide-liquide avec l'ylure de sulfonium déjà adsorbé.

La vitesse de formation de la bétaine dépend également du taux d'hydratation initial. Toutefois, l'intervention de ces molécules d'eau lors de la réaction entre la fonction carbonyle et l'ylure de sulfonium à l'interface solide-liquide pour former la bétaine est difficile à envisager. Il est plus probable qu'elles agissent après la formation de la bétaine en diminuant les interactions entre l'oxyanion de la bétaine et les espèces cationiques présentes dans le réseau cristallin. Dans ces conditions, le pouvoir nucléophile de cet anion augmente, ce qui favorisera le réarrangement intramoléculaire de la bétaine.

L'étape lente du mécanisme d'époxydation en transfert de phase solide-liquide en milieu organique faiblement hydraté ne serait donc pas la formation de la bétaine mais correspondrait plutôt à la libération de l'oxyanion du réseau cristallin par les molécules d'eau.

TRANSFORMATION DE LA BETAINE EN EPOXYDE

Cette réaction est une substitution nucléophile intramoléculaire d'ordre 2⁷ conduisant à la formation de l'époxyde :



Elle a lieu à la surface de la base après la formation de la bétaine et la diminution des interactions entre l'oxyanion et le réseau cristallin de la base.

Cette réaction est rapide et sans aucun doute irréversible comme cela a été décrit en milieu homogène anhydre ou en transfert de phase liquide-liquide^{4,7}.

CONCLUSION

L'étude du mécanisme réactionnel de la réaction d'époxydation effectuée en milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté a permis :

- de localiser à l'interface solide-liquide l'évolution de cette réaction et de mieux comprendre la formation de l'ylure de sulfonium, celle de la bétaine et son réarrangement en époxyde,
- de mieux comprendre le rôle exact des molécules d'eau introduites au début de la réaction et localisées à la surface de la base.

De plus, la facilité de mise en oeuvre de cette technique de synthèse de caractère très général associée aux nombreuses applications que présentent les époxydes en chimie fine rend sa transformation à plus grande échelle envisageable dans un contexte économique très favorable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Procédure générale de préparation du furyl-2 oxirane

L'acétonitrile (40 ml), l'eau (0,1 ml, 5 mmoles), le bromure de triméthylsulfonium (4,08 g, 0,02 mole), et l'hydroxyde de potassium en pastilles (7,9 g, 0,12 mole) non deshydraté sont mélangés à 40°C pendant la durée de formation de l'ylure. Le furfural (1,75 ml, 0,02 mole) mélangé à l'acétonitrile (20 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes. Le mélange est agité de 28 à 50 minutes suivant le cas. La phase solide contenant le bromure de potassium et la potasse en excès est lavée avec l'éther éthylique (15 ml). Après évaporation des solvants acétonitrile, éther éthylique et du diméthylsulfure, le furyl-2 oxirane est recueilli. Il est dosé par chromatographie en phase gazeuse (colonne OV 101) avec un étalon interne (le diéthyl-1,2 benzène). Il peut être purifié par passage sur colonne de silice (éther : 1/3, hexane : 2/3) ou bien par distillation sous vide ($E_b = 56^\circ\text{C}$ sous 14 mm de Hg) (2,04 g, 93 %); $\delta_H = 7,6$ (1H, dd, $J = 1,7$ Hz); 6,6 (2H, m, $J = 0,5$ et 3,3 Hz); 4 (dd, 1H, $J = 2,5$ et 5 Hz); 3,2 (m, 2H, $J = 4,5$ Hz); trouvé : C, 65,39; H, 5,55; O, 29,06; calculé pour $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, C, 65,45; H, 5,49; O, 29,06.

Comparaison de la réactivité entre la phase solide et la phase liquide vis à vis du furfural

On mélange le sel de sulfonium (0,018 mole), la base (0,054 mole), l'acétonitrile (20 ml) et une quantité d'eau égale à 0,4 ml.

Le mélange est agité pendant 120 minutes. La phase liquide est soutirée du milieu réactionnel et introduite dans un autre réacteur (milieu réactionnel n°2). Après séparation de ces deux phases, chacune d'elles est soumise aux conditions d'époxydation :

- Milieu réactionnel n°1, phase solide : l'acétonitrile est ajoutée sur la phase solide. Le furfural (0,015 mole) mélangé à 10 ml d'acétonitrile est ensuite additionné goutte à goutte pendant 5 minutes. On laisse la réaction se dérouler pendant 60 minutes à partir de l'addition du substrat. Les opérations d'extraction de l'époxyde sont analogues à celles décrites précédemment.
- Milieu réactionnel n°2, phase liquide : on y ajoute goutte à goutte le furfural dilué dans 10 ml d'acétonitrile. La réaction est terminée après 60 minutes, à partir de l'addition du substrat. Les opérations suivantes sont identiques à celles du milieu réactionnel n°1.

Dosage du taux d'hydratation du milieu réactionnel

La quantité d'eau présente dans la phase organique du milieu réactionnel est déterminée par titrage coulométrique, méthode dérivée de celle de KARL FISHER, à l'aide d'un appareil TACUSSEL de type U Aquavit 2.

Mise en évidence des molécules d'eau contenues dans KOH par RMN (Varian EM 60)

Dans un tube à RMN contenant de l'acétonitrile deutérée anhydre et du tétraméthylsilane, on ajoute quelques grains de potasse en poudre. Après agitation du tube, il apparaît un pic unique ($\delta = 5,1$ ppm) correspondant aux molécules d'eau contenues dans la potasse.

REFERENCES

1. M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, *Tetrahedron*, acceptée à paraître (1987)
2. M.E. Borredon, M. Delmas et A. Gaset, *Tetrahedron*, acceptée à paraître (1987)
3. F. Volatron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6117 (1984)
4. H. Yoshimine et M.J. Hatch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5831 (1967)
5. B.M. Trost et M.J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5298 (1973)
6. E. Borredon, Thèse doctorat d'état, INP Toulouse, n° d'ordre 111 (1986)
7. M. Townsend et K.B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3313 (1972)