

MECANISME DE TRANSFERT MONO ELECTRONIQUE DANS LA REACTION DE CANNIZZARO
EN PHASE HETEROGENE SOLIDE-LIQUIDE, EN CONDITIONS SONOCHIMIQUES

SINGLE ELECTRON TRANSFER MECHANISM OF THE CANNIZZARO REACTION
IN HETEROGENEOUS PHASE, UNDER ULTRASONIC CONDITIONS

A. Fuentes et J.V. Sinisterra*

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Cordoue, Espagne

Resumé: La réaction de Cannizzaro en phase hétérogène solide-liquide sous sonication est catalysée par l'hydroxide de baryum activé. Le processus par transfert mono électronique est catalysé par les centres réducteurs du solide comme le montrent les essais d'empoisonnement sélectif.

Abstract: The Cannizzaro reaction in heterogeneous phase (solid-liquid), catalyzed by baryum hydroxide catalyst under ultrasonic conditions is reported. The process takes place by single electron transfer by means of reducing sites of the solid. It is proved by selective poisoning experiments.

La réaction de Cannizzaro est un processus de dismutation des aldéhydes qui conduit à des mélanges équimoléculaires des acides et alcools correspondants. La réaction a lieu en présence de bases, et on accepte de façon classique un mécanisme ionique par transfert d'hydrure tant en catalyse homogène qu'hétérogène.¹ Récemment ont apparus dans la littérature des travaux qui montrent que le processus a lieu dans certains cas par transfert d'un seul électron, en présence des diverses bases^{2,3}

Dans ce travail nous montrons que la réaction de Cannizzaro en conditions sonochimiques, catalysée en phase hétérogène solide-liquide par un catalyseur d'hydroxide de baryum activé (C-200) a lieu par formation de radicaux, catalysée par les centres réducteurs du solide. Ce phénomène se produit aussi en présence de deux autres catalyseurs commerciaux: l'hydroxide de baryum C-0 (Ba(OH)₂·8H₂O, Probus S.A.) et K₂CO₃·1,5H₂O Fluka.

Le catalyseur C-200 (Ba(OH)₂·0,8H₂O) est une base très efficace pour plusieurs réactions de transfert de phase solide-liquide telles que: addition Michael⁴, la condensation de Claisen-Schmidt⁵, etc. Le catalyseur C-200, dont la préparation a été décrite préalablement⁴, est sans effet sur la réaction de Cannizzaro en conditions thermiques⁶.

Nous avons effectué cette réaction en ajoutant à une solution de 0,098 moles d'aldéhyde (Ega-Chemie) dans 5 mL d'éthanol (96%), 0,025 g de C-200. On immerge partiellement le ballon dans

le bain à ultrasons (Ultrasons P.Selecta S.a. modèle 513), pendant 10 min, puis on ajoute HCl 1M (2mL) pour détruire le catalyseur. Les échantillons sont analysés par HPLC⁷.

Les essais d'empoisonnement sélectif ont été réalisés en maintenant en contact pendant 24h. une solution de l'agent empoisonneur (1,3 dinitrobenzène) dans le cyclohexane avec le catalyseur solide selon une méthode décrite préalablement⁸. Après ce temps, on lave le solide empoisonné au cyclohexane (2x10mL) pour éliminer le 1,3 dinitrobenzène (DNB), physisorbé qui pourrait inhiber la réaction par son caractère oxydant. Le solide présente maintenant une couleur jaune attribuable à l'anion radical (DNB)⁻ selon Tanabe et coll¹. La réaction est effectuée en ajoutant le solide empoisonné à une solution d'aldehyde dans l'éthanol aux conditions de la réaction.

Les résultats obtenus avec différents aldehydes apparaissent dans le Tableau 1. On peut observer que le processus n'a pas lieu en absence du catalyseur (essai n°11), ce qui implique que les radicaux OH[•] et H[•] produits à partir du solvant (EtOH 96%)⁹ pendant la sonication n'interviennent pas dans le processus de Cannizzaro. On n'observe jamais la dissolution du solide pendant la sonication même dans les solvants comme le 1,4-dioxane susceptibles de chélater les ions Ba(II).

La présence de groupes à effect +K ou +I (4-CH₃O et 4-CH₃) produit une diminution très notable de rendement, ce qui semble indiquer qu'initialement une espèce riche en électrons attaque l'aldehyde. Cette espèce peut être un centre basique ou réducteur du C-200^{8,10}. La constante diélectrique du milieu n'a pas d'influence sur le rendement (essais 6 à 9). Ceci semble indiquer que l'évolution se poursuit par transfert mono électronique (TME) à partir des centres réducteurs du solide. Les processus catalysés par les centres basiques du C-200 (addition Michael⁸ ou condensation de Claisen Schmidt¹¹) sont en effet sensibles à la constante diélectrique du milieu.

Afin de confirmer la catalyse par les centres réducteurs du C-200, nous avons procédé à des essais d'empoisonnement sélectif de ces mêmes centres par le DNB (A.E.=2,21e.V.) selon une méthode décrite préalablement⁸. Dans le Tableau 2 on indique le nombre de centres réducteurs du catalyseur C-200 (valeur de X_m^{8,10}). On peut observer que le rendement obtenu quand on empoisonne ces centres est nul. Des résultats similaires au point de vue qualitatif sont obtenus avec C-0¹² et avec K₂CO₃ commercial. Pourtant nous pouvons déduire que la réaction de Cannizzaro en phase hétérogène, catalysée par les solides basiques est un processus qui a lieu sur centres réducteurs du solide par transfert d'un seul électron, en proposant le mécanisme suivant, similaire à celui proposé par ASBHY et coll³.

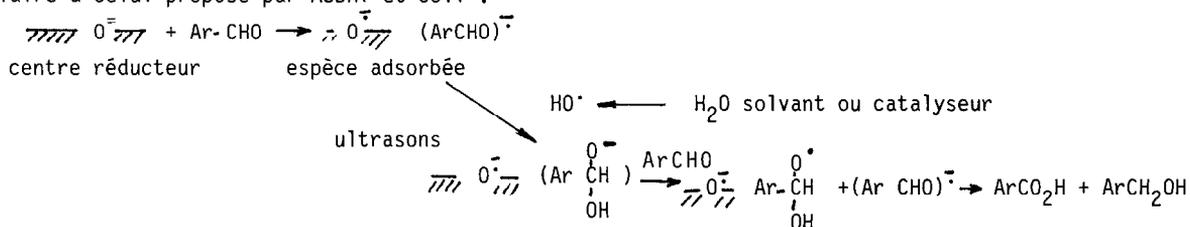


Tableau 1

Effets des ultrasons sur la réaction de Cannizzaro de différents aldéhydes (R-C ₆ H ₄ -CHO) avec le catalyseur C-200. Temps de sonication: 10 min.			
essai	R	solvant	Rendement (%) ^a
1	4-Cl	EtOH(96%)	100
2	4-CH ₃	EtOH(96%)	25
3	4-OCH ₃	EtOH(96%)	22
4	4-NO ₂	EtOH(96%)	100
5	3-NO ₂	EtOH(96%)	100
6	H	EtOH(96%)	100
7	H	1,4-dioxane(99%)	100
8	H	cyclohexane(100%)	100
9	H	THF(99%)	100
10	H ^b	EtOH(96%)	0 ^b
11	H ^c	EtOH(96%)	0 ^c

^aRendement par rapport à l'aldéhyde initial. ^bSans ultrasons. ^cSans catalyseur C-200

Tableau 2

Essais d'empoisonnement sélectif par le DNB des centres réducteurs de divers solides dans la réaction de Cannizzaro sur le benzaldéhyde, en conditions sonochimiques. Sonication 10 min. solvant: EtOH(96%).			
Catalyseur	Centres réducteurs Xm(moles /g.Cat.)	moles DNB ads/g.Cat. ^a	Rendement (%) ^b
C-200	(3,5 ± 0,4) 10 ⁻⁵	-----	100
C-200	(3,5 ± 0,4) 10 ⁻⁵	(5 ± 1) 10 ⁻⁵	0
C-0 ^b	(5,5 ± 0,6) 10 ⁻⁵	-----	100
C-0 ^b	(5,5 ± 0,6) 10 ⁻⁵	(6 ± 1) 10 ⁻⁵	17
K ₂ CO ₃ ^c	(9 ± 1) 10 ⁻⁵	-----	100
K ₂ CO ₂ ^c	(9 ± 1) 10 ⁻⁵	(10 ± 1) 10 ⁻⁵	8

^amoles de 1,3-dinitrobenzène adsorbés par le solide. ^bRendement par rapport à l'aldéhyde initial
^cmêmes conditions que pour le catalyseur C-200

A l'appui de cette interprétation, nous donnons dans la Figure l'espectre Ir des espèces adsorbées sur C-200¹⁴, obtenu après sonication pendant 10min. d'une solution de benzaldéhyde (1a) et de m-NO₂-C₆H₄-CHO (1b) avec le catalyseur C 200 empoisonné avec DNB. On ne distingue dans aucun des deux cas la bande C=O (1705 cm⁻¹). On observe de petites bandes dans la zone 1635-1640cm⁻¹ qui peuvent être attribuées à une liaison C=O distendue, produite par l'interaction de l'orbitale π^2 avec le 5d⁰ du Ba(II)¹⁵ comme on a observé pour plusieurs aldehydes^{11,12} et phosphonoacetates C=O adsorbés¹⁶ sur C-200. On peut observer que la bande à 1350 cm⁻¹ (NO₂ st. sym.) a disparu, indiquant la disparition, due à la sonication, du groupe NO₂ de l'espèce adsorbée¹⁷. On ne distingue une bande à 1530cm⁻¹ qu'on peut attribuer à un groupe NO, provenant de la réduction de NO₂ selon KISLINA et coll¹⁸.

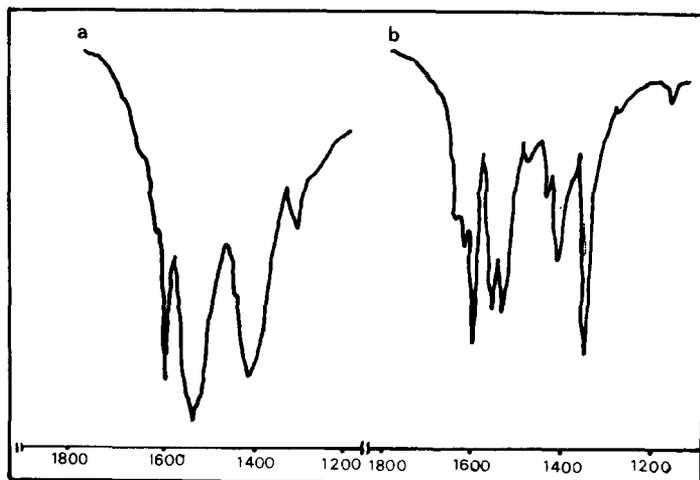


Figure 1 spectres des espèces adsorbées sur C 200.

1a:sonication debenzaldéhyde sur C 200 empoisonné par le DNB.

1b:sonication de m NO₂C₆H₄CHO sur C 200

REFERENCES ET NOTES

1. K.Tanabe et K.Saito J.Catal (1974),35,247
2. S.K.Chung J.C.S.Chem.comm, (1982),480
3. E.C.Asbhy,D.T.Coleman III et M.P.Gamasa, Tetrahedron Lett(1983)24,851
4. A.Garcia RañoA.Garcia Raso,B.Campaner,R.Mestres et J.V.Sinisterra Synthesis(1982),1307
5. J.v.Sinisterra,A.Garcia Raso,J.A.Cabello et J.M.Marinas, Synthesis (1984),502
6. A.Garcia Raso,Thèse d'Etat.Université de Palma de Mallorca,Mai 1981
7. HPLC Perkin Elmer Serie 2,colonne C₁₈.Anthracène Merck p.a. comme référence interne.MeOH/H₂O (50/50 v/v),comme éluant.Pression 1500p.s.i.Flux 0.8mL/min.Detecteur UV (λ =254nm)
8. J.V.Sinisterra,F.Garcia Blanco,M.Iglesias et J.m.Marinas, React.kinet.Catal.Lett. (1985),27,263
9. J.l.Luche. L'actualité Chimique,Octobre(1982),21
10. J.V.Sinisterra;F.Garcia Blanco,M.Iglesias et J.M.Marinas React.Kinet.Catal.lett. (1984),25,277
11. A.Aguilera Thèse .Université de Cordoue,Mai ,1985
12. M.Iglesias,Thèse d'Etat ,Université de Cordoue,Décembre,1985
13. Le pinacol n'a pas vue par HPLC.Nous pensons que la réaction a lieu à la surface du solide sur centres réducteurs du solide.Donc la réaction entre deux radicaux est difficile.
14. Les IR de espèces adsorbées ont été réalisés sur un spectrometre Perkin Elmer,mod.599B avec un"Data Station" Perkin Elmer 2600 en utilisant le programme PECDS pour la manipulation des spectres.
15. T.Bottin Strzalko,J.Corset,F.Fromet,M.P.Pouet,J.Seyden Penne et M.Simonnin J.Org.Chem (1980) 45,1270
16. J.V.Sinisterra,E.Borredon,Z.Mouloungui,M.Delmas et A.Gaset React.Kinet.Catal.Lett(1985),29(1) 1270
17. La bande a 1530cm⁻¹ du NO₂ est sous la bande a 1560-1510cm⁻¹ de l'eau du catalyseur
18. I.s.Kislina et M.I.Vinmir Dokl.Akad.Nauk.SSSR, (1972),206(5),1118; Chem.Abstr. (1973),78:71090a

(Received in France 2 May 1986)