

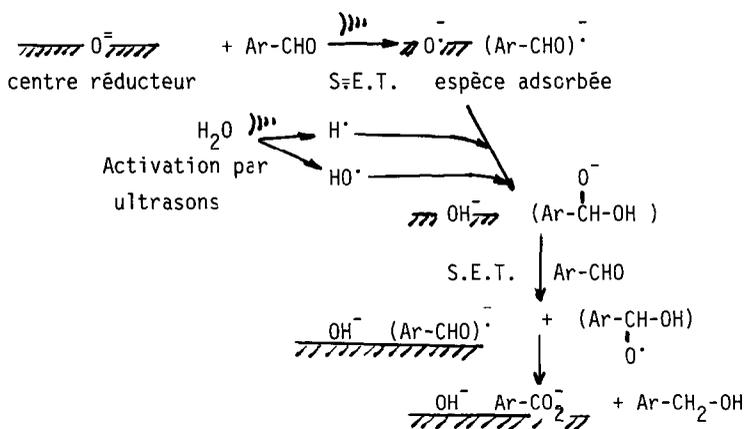
EVIDENCE D'UN MECANISME DE CATALYSE PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE (ETC)  
 POUR LA REACTION DE CANNIZZARO, EN PHASE HETEROGENE, EN CONDITIONS SONO-  
 CHIMIQUES

A.Fuentes, J.M.Marinás et J.V.Sinisterra\*

Département de Chimie Organique. Faculté des Sciences. Université de Cordoue. Espagne.

Summary.- Additional evidence about an Electron Transfer Catalysis Mechanism (ETC) in the Cannizzaro reaction, catalyzed by solid bases under sonochemical conditions is shown. The reducing sites of basic solids and the ultrasound act in the first step of the ETC mechanism.

La réaction de Cannizzaro possède un nouvel intérêt mécanistique. Des éléments récents montrent que le processus n'a pas lieu de la façon classique selon un mécanisme de transfert d'hydrure mais par transfert monoélectronique, en présence de bases homogènes<sup>1,2</sup>. Récemment on a montré que cette réaction catalysée en conditions sonochimiques par des bases solides avait lieu par un mécanisme de transfert d'un seul électron (SET), selon un processus où les centres réducteurs du solide jouent un rôle fondamental<sup>3</sup>.



Ce schéma de réaction a été démontré par les essais d'enpoisonnement sélectif des centres actifs des solides, par l'absence d'influence de la constante diélectrique du solvant sur le rendement de la réaction et par l'étude, par IR, des espèces adsorbées produites pendant la sonication sur solides basiques.

\*Auteur à qui la correspondance doit être envoyée.

Cependant ce mécanisme attribue aux centres réducteurs du solide ( $O^{\ominus}$ ) un rôle de réactif et non de centre catalytique parce qu'ils sont transformés en centres basiques ( $OH^-$ ) qui peuvent être ou non des centres réducteurs<sup>4</sup>. Pour vérifier ce point nous avons fait des manipulations complémentaires avec un catalyseur d'hydroxyde de baryum activé (C-200), dont la maille cristalline et la nature des centres actifs ont été décrites préalablement<sup>4,5</sup>. Nous avons utilisé deux catalyseurs commerciaux  $K_2CO_3$  ( $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ )<sup>6</sup> et C-0 ( $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ )<sup>5</sup>.

Tableau 1

Influence de la quantité du solide basique sur le rendement de la réaction de Cannizzaro  
 $1.9 \cdot 10^{-2}$  moles du 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=O. temps de sonication=10min.; T=25°C

Catalyseur basique	grammes de catalyseur	rendement(%molaire)
C-200	0.000	0
C-200	0.005	100
C-200	0.010	100
C-200	0.015	100
C-200	0.020	100
C-200	0.025	100
$K_2CO_3^a$	0.010	100
C-0 <sup>b</sup>	0.010	100

<sup>a</sup>Fluka S.A.; <sup>b</sup>Baryte Probus S.A.

Tableau 2

Essais d'empoisonnement sélectif des centres réducteurs par DNB et des centres fortement basiques par TBMPHE. Temps de sonication=10min. Solvant=EtOH(96%); g.cat.=0.01

Catalyseur	Centres (eq/g.cat)	moles TBMPHE ou DNB adsorb.par g. cat.	Rendement(%molaire)
	<u>Réducteurs</u>	<u>DNB</u>	
C-200	$(3.5+0.4) \cdot 10^{-5}$	-	100
C-200	$(3.5+0.4) \cdot 10^{-5}$	$(5 + 1) \cdot 10^{-5}$	0
C-0	$(5.5+0.6) \cdot 10^{-5}$	-	100
C-0	$(5.5+0.6) \cdot 10^{-5}$	$(6 + 1) \cdot 10^{-5}$	17
$K_2CO_3$	$(9.0+1.0) \cdot 10^{-5}$	-	100
$K_2CO_3$	$(9.0+1.0) \cdot 10^{-5}$	$(10+1) \cdot 10^{-5}$	8
	<u>Fortement basiques</u>	<u>TBMPHE</u>	
C-200	$(6.5+0.2) \cdot 10^{-6}$	-	100
C-200	$(6.5+0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6.4+0.5) \cdot 10^{-6}$	100
C-0	$(2.6+0.3) \cdot 10^{-4}$	-	100
C-0	$(2.6+0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.0+0.3) \cdot 10^{-4}$	100
$K_2CO_3$	$(8.0+0.8) \cdot 10^{-5}$	-	100
$K_2CO_3$	$(8.0+0.8) \cdot 10^{-5}$	$(8.0+1.0) \cdot 10^{-5}$	100

La réaction de Cannizzaro a été menée avec 0.0196 mol de  $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$  (Ega Chemie) choisi comme aldéhyde modèle et 10mL de EtOH(96%). La réaction n'a pas lieu en absence de sonication et du catalyseur<sup>3</sup>. Nous avons utilisé un bain à ultrasons P.Selecta modèle 513. Dans le Tableau 1 nous montrons l'influence de la quantité du catalyseur C-200 ( $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ )<sup>5</sup> sur la conversion<sup>7</sup>. On peut voir qu'avec 5mg=2.7  $10^{-5}$  mol du C-200 on peut transformer 1.9  $10^{-2}$  mol d'aldéhyde.

Comme 1g du C-200 a 3.5  $10^{-5}$  (équivalents molaire) de centres réducteurs (Tableau 1) on peut dire que 9.4  $10^{-10}$  centres réducteurs produisent la conversion de 1.9  $10^{-2}$  moles d'aldéhyde, à dire:

$$\frac{\text{Moles d'aldéhyde transformées}}{\text{Centres réducteurs du C-200}} = 2.10^7$$

Les mêmes conclusions peuvent être obtenues dans le cas des catalyseurs commerciaux (C-0 et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) où nous pouvons obtenir 100% de rendement avec 10mg. du catalyseur solide.

De ces résultats nous pouvons dire qu'un grand nombre de molécules d'aldéhyde sont transformées par chaque centre réducteur et le mécanisme antérieur où le centre réducteur est éliminé par deux moles d'aldéhyde transformées ne peut pas être valide.

Nous avons étudié aussi l'influence du temps de sonication sur la conversion de l'aldéhyde modèle. Nous avons obtenu 100% de conversion avec 5min de sonication. Alors nous pouvons dire que les ultrasons agissent comme initiateurs de la réaction de Cannizzaro en conditions sonochimiques hétérogènes solide-liquide.

Pour déterminer la nature des centres réactifs qui déterminent la réaction, nous avons empoisonné les centres réducteurs et aussi les centres fortement basiques responsables des réactions catalysées par C-200: addition de Michael<sup>8</sup>, réaction de Wittig-Horner<sup>9</sup>, condensation de Claisen-Schmidt<sup>10</sup> etc. Les essais d'empoisonnement sélectif ont été réalisés par une méthode décrite préalablement<sup>4</sup>. Le 1,3-dinitrobenzène (DNB) et le 4-méthyl-2,6-diterbutyl-phenol (pKa 11.7) (TBMPHE) ont été utilisés par les essais d'empoisonnement sélectif des centres réducteurs et fortement basiques (pKa > 11.7), respectivement (Tableau 2).

Des résultats du Tableau 2 nous pouvons déduire que dans tous les cas les centres réducteurs du solide agissent dans la réaction (Tableau 2). Le mécanisme proposé antérieurement ne rend donc pas compte de ces nouveaux résultats.

Toutes les conclusions du travail indiquent que le processus a lieu par une catalyse par transfert monoélectronique (ETC) en accord avec les idées exposées par M.Chanon sur le mécanisme des réactions en conditions sonochimiques<sup>11</sup>.

Nous proposons un nouveau schéma de réaction pour le processus.

Ce schéma de réaction pourrait expliquer que la réaction a lieu avec une petite quantité de catalyseur (5mg ou 10mg) et avec de très courts temps de sonication (5min), où tant le catalyseur que les ultrasons jouent un rôle seulement dans la phase d'initiation du processus ETC.

