

UNE ZEOLITHE EN TANT QUE ECOCATALYSEUR SELECTIF DE FORME : SYNTHÈSE HAUTEMENT SELECTIVE DES SALICYLALDEHYDES ISSUE DE LA REACTION DE FORMYLATION SELECTIVE DE DUFF MEDIÉE (PARA-FORMYLATION)

Hichem Sadrik Kettouche*¹, Nour El Houda BOUTI², Fatima Zahra AISSAOUI³

¹Laboratoire des produits naturels d'origine végétale et de synthèse organique - Université Frères Mentouri - Constantine 1.

²Laboratoire des produits naturels d'origine végétale et de synthèse organique - Université Frères Mentouri - Constantine 1.

³Laboratoire des produits naturels d'origine végétale et de synthèse organique - Université Frères Mentouri - Constantine 1.

Code CCO16

Email* : sadrik9@yahoo.fr

Introduction & Objectifs :

Les salicylaldéhydes sont d'excellents précurseurs pour la préparation d'importantes classes de composés organiques. Les composés tels que les composés hétérocycliques contenant de l'oxygène [1,2], dérivés de salen [3], et extracteurs de métaux industriels utiles [4]. ainsi, ils sont utilisés pour la détection de la cétonurie dans le cadre d'un traitement médical[5].

La formylation des composés aromatiques pour la synthèse des salicylaldéhydes est une étape importante d'une réaction classique en chimie organique, et de nombreuses méthodes sont disponibles [6,7]. Les salicylaldéhydes sont accessibles à partir des phénols correspondants par plusieurs de ces classiques réactions de formylation. Cependant, pour beaucoup de ces réactions, les rendements des salicylaldéhydes ne sont souvent que modérés et le manque de régio-sélectivité est problématique [8].

Une réaction de Duff médiée par un métal (cuivre, zinc, magnésium), pour la formylation *ortho*-sélective de phénols ont été développés. En présence d'espèces de métal, une importante de l'amélioration du rendement et de l'*ortho*-sélectivité de la formylation de Duff a été obtenue, qui permet à un accès facile aux salicylaldéhydes à partir des phénols [9].

La zéolithe creuse ou poreuse grâce à son propriété physique et chimique et en particulier leur réseau microporeux organisé et régulier, à l'intérieur duquel se déroule une partie des réactions catalytiques. L'accessibilité des sites actifs au sein des cristaux de zéolithes est un paramètre crucial pour assurer le bon fonctionnement du catalyseur où seuls les composés aux bonnes dimensions peuvent traverser les pores du catalyseur [10–13]. De ce fait, l'utilisation de la zéolithe comme catalyseur semble être un choix judicieux pour améliorer les résultats de la réaction de formylation de Duff (connue pour sa médiocre résultat au niveau de la sélectivité et de rendement).



Dans ce travail, nous voudrions décrire la synthèse hautement sélective de salicylaldehyde par la réaction de formylation de phénol de type Duff médiée en présence de la zéolithe comme indiqué dans le **schéma 2**.

Méthodologie (Matériel et méthodes):

Toutes les matières organiques et inorganiques telles que le substrat, TFA, HMTA, zéolithe, gel de silice sont disponibles dans le commerce et directement utilisé sans autre purification.

Le rendement et la sélectivité est détecté expérimentalement par purification via la colonne chromatographique du gel de silice sur la base de la différence de polarité entre *para* et *ortho* (*para* et plus polaire que l'*ortho*).

La purification des produits synthétisés a été effectuée par la colonne chromatographique du gel de silice.

L'identification des produits synthétisés a été effectuée par la spectroscopie RMN'H et par mesure du point de fusion.

Résultats et Discussion :

Une réaction de Duff médiée par une Zéolithe (Calcite), pour la formylation *para*-sélective de phénols a été développée. En présence de la zéolithe, des améliorations importantes du rendement et de la *para*-sélectivité de la formylation de Duff ont été consolidé, qui permet un accès facile au 4-hydroxy-isophthalaldéhyde à partir de salicylaldehyde correspondant.

La réaction est décrite dans le **Schéma 2** et le résultat est réuni dans le **tableau** ci-dessous

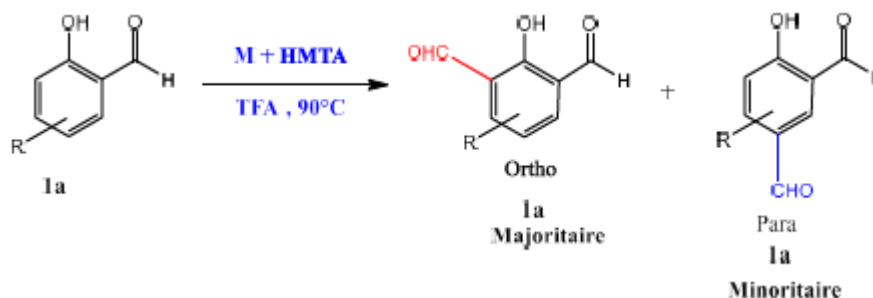


Schéma1 : Réaction de formylation de salicylaldehyde de Duff

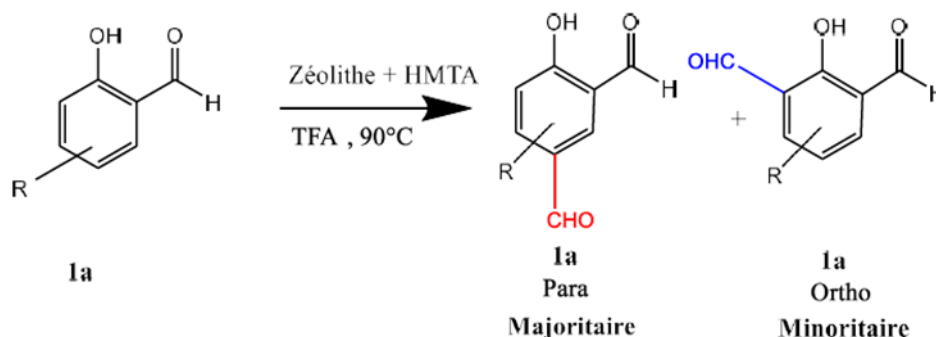


Schéma 1 : réaction de formylation de salicylaldehyde de Duff médiée

Tableau : *para*-formylation de phénol substitué via la réaction de Duff modifiée (médiée) par la zéolithe.



Le phénol utilisé	Le produit	Rdt (%)
 Salicylaldéhyde	 4-hydroxy-isophthalaldéhyde	49%
 2-Naphtol	 4-hydroxy-1-naphtaldéhyde	32,90

L'ajout décisif de la zéolite à la réaction de salicylaldéhyde, a donné de 4-hydroxy-isophthalaldéhyde « molécule *para* substituée ». Le rapport de 2-hydroxy-isophthalaldéhyde à 4-hydroxy-isophthalaldéhyde a été modifié de manière significative à l'opposé de la réaction de Duff classique (sans zéolithe) comme illustré dans les **schémas 1&2**.

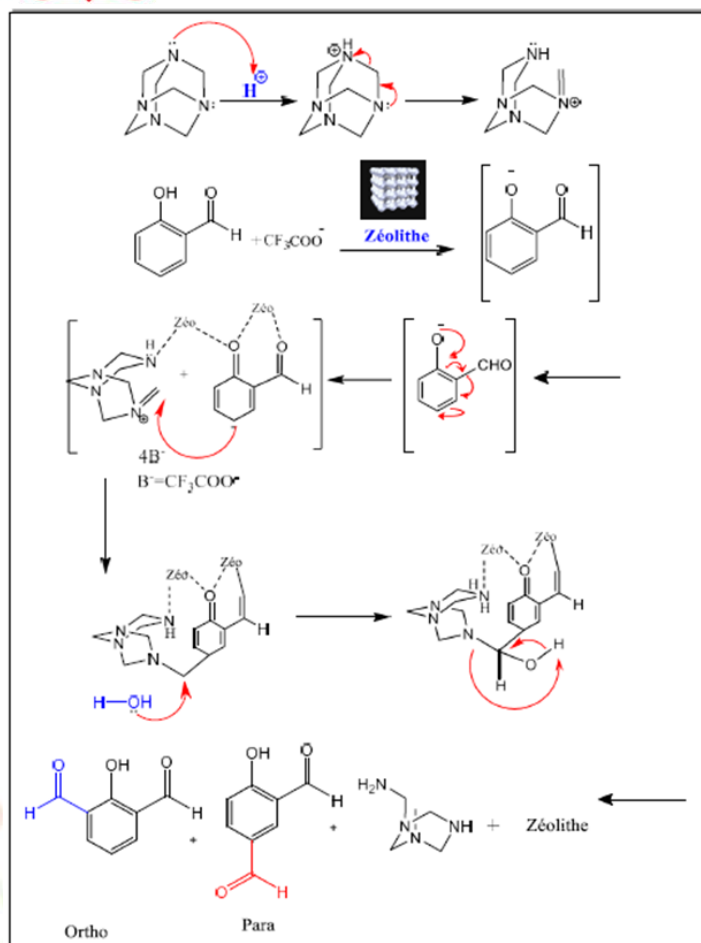
Les produits 4-hydroxy-isophthalaldéhyde et 4-hydroxy-naphtaldéhyde sont substitués en *Ortho* et cela dû à la régiosélectivité des phénols et l'effet de la conformation (l'encombrement stérique) de la molécule engendrée par la position et le volume de la partie à côté de l'hydroxyle de phénol qui limite et/ou empêche l'approche de réactif, ces éléments se repoussant, faute de pouvoir interagir chimiquement, conformément au principe de Pauli [14].

L'effet de sélectivité de forme était probablement dérivé de la bouche-limitation des pores depuis la molécule, la taille du salicylaldéhyde était plus grande que les pores diamètre de notre Zéolithe où le salicylaldéhyde ne pouvait pas entrer à l'intérieur des pores. D'autre part, l'effet de la réaction d'isomérisation issue de la catalyse extra-surface de la zéolithe pourrait également affecter la sélectivité de forme. Les attaques les positions ortho ou méta du salicylaldéhyde ont été bloquées intensivement par la paroi du canal des zéolithes.

On résume, nous avons sélectivement synthétisé la 4-hydroxy-isophthalaldéhyde via la réaction de formylation de Duff médiée du salicylaldéhyde et du TFA en présence de zéolithe comme catalyseur sélectif de forme et l'HMTA.

Mécanisme postulé :





Conclusion :

Une réaction de Duff modifiée (Duff médiée) a été développée. A l'aide de la zéolite comme catalyseur, le salicylaldehydes ont été synthétisés à partir de phénols correspondant avec un substituant carbonyle adjacent au groupement OH, des améliorations significatives de la sélectivité et du rendement total ont été obtenues grâce à la Duff formylation.

Mots clés: catalyseur, salicylaldehyde, Duff, formylation, zéolite, sélectivité.

Références bibliographiques

1. Ferguson, L. N. (1946), The Synthesis of Aromatic Aldehydes, *Chem. Rev.* 38:227–254.
2. Ogata, Y.; Sugiura, F. *Tetrahedron* **1968**, 24, 5001.
3. Jordan, Andrew; Huang, Shanjun; Sneddon, Helen F.; Nortcliffe, Andrew (31 August 2020). "Assessing the Limits of Sustainability for the Delépine Reaction". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8 (34): 12746–12754.
4. K. Ohsawa, M. Yoshida, T. Doi, *J. Org. Chem.* 78, 3438 (2013).
5. Behre JA.. *J Biol Chem.* **1940**;136:25–34.
6. O. Garcia, E. Nicola s, F. Albericio, *Tetrahedron Lett.* 44, 4961 (2003)
7. G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 1862 (1980).
8. Les cours de Paul Arnaud - Cours de Chimie organique - 19e édition : Cours avec 350 questions et exercices corrigés Broché – 15 juillet 2015, de Paul Arnaud (Auteur), Brigitte Jamart (Auteur), Jacques Bodiguel (Auteur), & Nicolas BROSSE.
9. Fu, X. W., Pu, W. C., Zhang, G. L., & Wang, C. (2015). 41(11), 8147-8158.
10. Weitkamp J (1991) *Stud Surf Sci Catal* 65:21
11. Chen NY, Garwood WE (1986) *Catal Rev Sci Eng* 28:185
12. Venuto PB (1999) Shape-selective catalysis, Chap 4. *ACS symposium series*, vol 738. Marcel Dekker, New York
13. Csiczery SM (1986) *Pure Appl Chem* 58:841.
14. Conférence Nobel de W. Pauli.

