



SOLUBILITES ET MECANISMES DE DECOMPOSITION DE L'HYDROXIMETHYLSULFINATE DE SODIUM ET DE DIOXYDE DE THIOUREE DANS DES SOLUTIONS NON AQUEUSES

SOLUBILITIES AND DECOMPOSITION MECHANISMS OF SODIUM HYDROXIMETHYLSULFINATE AND THIOUREA DIOXIDE IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

| Lehimena Clement^{1,2} | et | Jaofara¹ |

¹. Université d'Antsiranana | Faculté des Sciences | Laboratoire de chimie | BP : O, 201, Antsiranana | Madagascar |

². Institut de Technologie de chimie d'Ivanovo | Laboratoire de chimie physique | Ivanovo | Russie |

|Received | 17 April 2017|

|Accepted | 01 May 2017|

|Published 12 May 2017 |

RESUME

Contexte : Ces derniers temps, ne cesse de se développer l'utilisation de l'hydroxyméthylsulfinate de sodium (HMS) et de dioxyde de thio-urée (DOTU) dans des synthèses organiques où, le milieu est constitué par des solvants mixtes et non aqueux. Toutefois certaines propriétés des solutions non aqueuses de HMS et de DOTU ne sont pratiquement pas étudiées. **Objectif :** Notre étude a pour objectif d'élucider le mécanisme de réactions avec la participation de HMS et de DOTU dans des solutions non aqueuses. **Méthode :** Des déterminations quantitatives de solubilités du HMS et du DOTU dans des solutions non aqueuses, telles que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N,N-diméthylformamide (DMF) et le formamide (FA), par la méthode de la saturation isothermique pour quelques températures ont été réalisées. Des mesures spectrophotométriques ont été faites pour éclaircir les mécanismes de la décomposition de ces deux substances. **Résultats :** Les solubilités du HMS et du DOTU dans les milieux non aqueux sont plus faibles que dans l'eau et que les moins stables étant ceux dans le N,N-diméthylformamide. Quant aux mécanismes du phénomène de décomposition de ces deux réducteurs, les premières étapes sont des réactions homolytiques avec formation de l'ion radical $\dot{S}O_2^-$. **Conclusion :** On a établi que ces deux composés sont pratiquement insolubles dans les solvants suivants : tétrahydrofurane, propylènegcarbonate, nitrométhane et acétonitrile. Les solubilités du HMS et du DOTU dans les milieux non aqueux étudiés sont plus faibles que dans l'eau et qu'elles sont les moindres dans le DMF. Les premières étapes du phénomène de décompositions du HMS et du DOTU dans ces solutions non aqueuses sont des réactions homolytiques.

Mots clés : dioxyde de thio-urée, hydroxyméthylsulfinate de sodium, milieux non aqueux, solubilité.

ABSTRACT

Background: The last few years, the use of sodium hydroxymethylsulphinate (SHM) and thiourea dioxide (TUD) in organic syntheses is constantly developing, where the medium consists of mixed and non-aqueous solvents. However, some properties of the non-aqueous solutions of SHM and TUD are practically not studied. **Objective:** Our study aims to elucidate the mechanism of reactions with the participation of HMS and TUD in non aqueous solutions. **Method:** Quantitative determinations of SHM and TUD solubilities in non-aqueous solutions such as dimethylsulfoxide (DMSO), N, N-dimethylformamide (DMF) and formamide (FA), by the isothermal saturation method for some temperatures were achieved. Spectrophotometric measurements have been made to clarify the mechanisms of decomposition of these two substances. **Results:** The solubilities of SHM and TUD in non-aqueous media are lower than in water and less stable in N, N-dimethylformamide. As for the mechanisms of the decomposition phenomenon of these two reducers, the first stages are homolytic reactions with the formation of the radical ion. **Conclusion:** These two compounds have been shown to be practically insoluble in the following solvents: tetrahydrofuran, propylenecarbonate, nitromethane and acetonitrile. The solubilities of SHM and TUD in the non-aqueous media studied are lower than in water and are the least in DMF. The first steps in the decomposition of HMS and TUD in these non-aqueous solutions are homolytic reactions.

Key words: thiourea dioxide, sodium hydroxymethylsulphinate, non-aqueous media, solubility

1. INTRODUCTION

Le HMS ($HOCH_2SO_2Na$) et le DOTU ($((NH_2)_2CSO_2)$) sont largement utilisés en qualité de réducteurs dans différents domaines de la chimie et de la technologie chimique [1]. Le DOTU est un réducteur industriel vert, qui a été exploré pour la première fois comme un co-agent de chimioluminescence efficace [2]. Il a reçu une attention considérable en tant que catalyseur efficace pour la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatomes [1, 3-5] en raison de sa nature écologique, de la facilité à le manipuler et de sa réactivité élevée. Ces derniers temps, s'élargit l'utilisation de ces substances dans des synthèses organiques où, dans ce cas, le

milieu est constitué par des solvants mixtes et non aqueux. Toutefois, certaines propriétés des solutions non aqueuses de HMS et de DOTU ne sont pratiquement pas étudiées. Dans le but de combler cette lacune, ont été déterminées, dans le présent travail, les solubilités du HMS et du DOTU dans quelques types de solvants non aqueux, et étudiés les mécanismes de leur décomposition dans ces solvants.

Ont été choisis en qualité de solvants les composants qui sont le plus souvent utilisées dans les synthèses organiques – le DMF, le DMSO et le FA (on a établi préalablement que le DOTU et le HMS sont pratiquement insolubles dans les solvants : tétrahydrofurane, propylènegarbonate, nitrométhane, acétonitryle).

2. MATERIELS ET METHODES

2-1. Matériels

Pour cette recherche, les matériels qui ont été utilisés sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau-1 : Table présente le matériels utilisés.

Réactifs utilisés	Solvants utilisés	Appareils utilisés
- Hydroxyméthylsulfinate de sodium ;	- Tétrahydrofurane ;	- Spectrophotomètre marque CФ-46 ;
- Dioxyde de thio-urée ;	- Propylènegarbonate ;	- Pompe à vide ;
- Eau distillée ;	- Nitrométhane ;	- Balance de précision ;
- Iode ;	- Acétonitryle ;	- Thermostat ;
- Hydroxyde de sodium ;	- Formamide ;	- Potentiomètre ;
- Chlorure de baryum ;	- N,N-Diméthylformamide ;	- Verrerie de laboratoire.
- Acétaldéhyde ;	- Diméthylsulfoxyde.	
- Aldéhyde de butyle ;		
- Méthanol ;		
- Anhydride sulfureux ;		
- Pyridine.		

2-2. Méthodes : Les solvants ont été purifiés par de méthodes connues [6]. On a contrôlé la teneur en eau au moyen du titrage selon la méthode de Fischer [7,8] : elle n'a pas dépassé 0,01%. Le HMS et le DOTU ont été purifiés par une double recristallisation à partir de l'eau, séchés et ensuite analysés par la méthode iodométrique [1]. Pour obtenir de l'hydroxyméthylsulfinate de sodium anhydre, on a déshydraté le cristallohydrate sous vide à 70°C jusqu'au poids constant.

Les solubilités de HMS et de DOTU ont été déterminées par la méthode de saturation isothermique pour quelques températures.

Le temps nécessaire pour atteindre la solubilité d'équilibre est de 60 – 90 minutes. Les solutions saturées ont été analysées, selon les quantités de HMS et de DOTU dissoutes, par la méthode iodométrique après addition à l'échantillon d'un complément d'eau. Les données de ces analyses ont été comparées aux résultats de la détermination de la masse de la phase solide restante après filtration.

Les mécanismes de la décomposition du HMS et du DOTU dans des milieux non aqueux ont été étudiés par la méthode spectrophotométrique réalisée sur l'appareil CФ-46.

Dans le but de déterminer le caractère de la première étape de la décomposition du HMS et du DOTU, ont été menées des recherches spectrophotométriques des solutions de ces composés en présence de chlorure de baryum. A été introduit le BaCl₂ pour exclure la possibilité de déroulement de la réaction (4) (des expériences préalables ont établi que BaSO₃ n'est pas soluble dans les solvants utilisés). Etant donné que BaCl₂ est pratiquement insoluble dans le DMF, ont été étudiées, seulement les solutions de DMSO et de FA.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de la détermination, par la méthode de saturation isothermique, de solubilités de HMS et de DOTU pour quelques températures sont donnés dans le tableau-2 ci-après.

Tableau-2 : Solubilités d'hydroxyméthylsulfinate de sodium (HMS) et du dioxyde de thio-urée (DOTU) (en g.L⁻¹) dans l'eau et dans les solvants non aqueux en fonction de la température.

Matière dissoute	Température en °C	Solvants			
		Eau [1,9]	Formamide	Diméthylsuloxid	N,N-Diméthylformamide
HMS	25	681,00*	-	20,10	4,60
	31	730,00*	225,00	21,40	4,90
	35	765,00*	-	25,60	5,70
DOTU	21	30,00	17,19	21,10	0,90
	31	42,50	21,80	22,90	1,00
	35	48,60	22,50	23,70	1,10
	45	-	26,50	26,00	1,20

*solubilité du sel bihydraté.

Le tableau 2 montre que, les solubilités du HMS et du DOTU dans les milieux non aqueux sont plus faibles que dans l'eau et que les moins solubles étant les HMS et DOTU dans le DMF. Toutefois, la solubilité du HMS dans le FA est relativement élevée. Les solubilités du HMS et du DOTU dans le DMSO sont suffisamment élevées, qui représentent un important avantage de ces réducteurs devant le dithionite de sodium qui est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants organiques [10].

Les spectres électroniques d'absorption des solutions non aqueuses de HMS (a) et de DOTU (b) à 25°C sont donnés dans la figure ci-après.

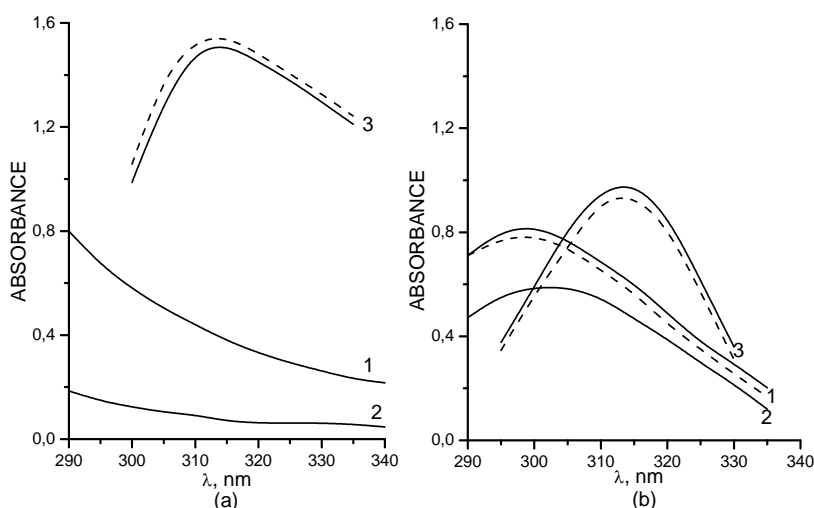


Figure : Spectres électroniques d'absorption des solutions non aqueuses de HOCH₂SO₂Na (HMS) (a) et de (NH₂)₂CSO₂ (DOTU) (b) à 25°C : 1,2 - [HMS] = 5.10⁻² mol.L⁻¹; [DOTU] = 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹; 3 - [HMS] = 5.10⁻¹ mol.L⁻¹; [DOTU] = 5.10⁻² mol.L⁻¹. — [BaCl₂] = 0 mol.L⁻¹; ---- [BaCl₂] = 2.10⁻² mol.L⁻¹. Solvants: 1- Diméthylsulfoxyde; 2- N,N-Diméthylformamide; 3- Formamide. Les spectres sont notés chaque 10 mn après préparation des solutions.

Les maximums d'absorption dans l'intervalle de 290 – 340 nm ne se font pas remarquer dans les spectres des solutions du HMS dans les DMSO et DMF à température ambiante (figure-(a)).

Par contre, sont observés les maximums d'absorption à 299 et à 301 nm (figure-(b)) dans les spectres de DOTU dans les dits solvants. Dans les spectres des solutions à FA de HMS et de DOTU, sont observés des maximums à 313 nm (figure-(a) et (b)). L'intensité de ces bandes d'absorption varie dans le temps, en passant par un maximum. Par ajout des aldéhydes (acétaldéhyde, aldéhyde de butyle), les bandes disparaissent. Les résultats obtenus donnent raison de supposer que les bandes d'absorption aux 300 et 313 nm correspondent aux produits à capacités réactives de décomposition du HMS et du DOTU.

Lough et Mac Donald ont mené des recherches spectrophotométriques sur des solutions de dithionite de tétraéthylammonium [(C₂H₅)₄N]₂S₂O₄ dans les DMF, DMSO et acétonitrile [11]. Ils ont trouvé deux maximums d'absorption : l'un dans le domaine de 290 – 300 nm, l'autre dans la zone de 330 – 340 nm. Selon ces auteurs, le

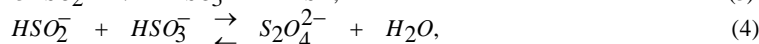
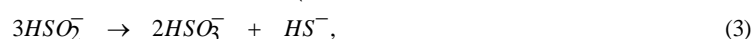
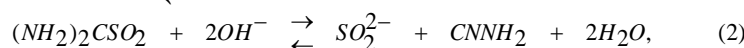
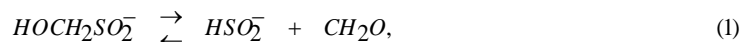
premier maximum est dû à l'absorption des ions radicaux $\dot{S}O_2^-$, le deuxième à l'absorption des ions $S_2O_4^{2-}$. Les auteurs du [11,12] ont démontré que la constante d'équilibre de la réaction $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\dot{S}O_2^-$ dans DMF, DMSO et acétonitrile est remarquablement supérieure à celle dans l'eau. Suite à cette démonstration, la supposition qui dit que, dans les spectres des solutions de $[(C_2H_5)_4N]_2S_2O_4$ dans les solvants non aqueux susmentionnés apparaissent aussi bien les ions $S_2O_4^{2-}$ que les ions radicaux $\dot{S}O_2^-$, et dans les spectres des solutions aqueuses – seulement les ions $S_2O_4^{2-}$ devient une affirmation.

La comparaison des spectres des solutions du HMS, du DOTU et du $[(C_2H_5)_4N]_2S_2O_4$ témoigne que les bandes d'absorption à ~ 300 nm (DOTU dans DMSO et DMF) et à 313 nm (HMS et DOTU dans FA) correspondent respectivement aux $\dot{S}O_2^-$ et $S_2O_4^{2-}$.

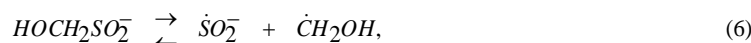
L'absence dans les spectres de DOTU dans DMSO et DMF des bandes qui correspondent aux $S_2O_4^{2-}$ s'explique par la très faible concentration de cette substance par rapport à celle de $[(C_2H_5)_4N]_2S_2O_4$ dans ces solvants.

Nous avons pu, par voie indirecte, fixer les ions radicaux $\dot{S}O_2^-$ dans les solutions de DMSO du HMS. Ainsi, lors du passage à travers la solution du HMS dans le DMSO du gaz SO_2 , on a remarqué l'apparition d'une coloration bleue ($\lambda_{max} = 580$ nm). Cette coloration disparaît rapidement quand on ajoute de l'acétaldéhyde, ainsi que de l'eau. L'intensité de la bande à 580 nm passe par un maximum dans le temps. La comparaison des données que nous avons obtenues et celles des sources bibliographiques [13] laisse supposer que l'apparition de la coloration bleue est due à la formation de complexe $SO_2 \cdot \dot{S}O_2^-$. Dans les solutions de DMF, le complexe $SO_2 \cdot \dot{S}O_2^-$ n'a pas été observé, ce qui, visiblement, s'explique par la faible solubilité du HMS dans le DMF.

Auparavant, les particules $S_2O_4^{2-}$ ont été observées dans les solutions aqueuses de HMS et de DOTU [14,15]. A été montré dans [1] que $S_2O_4^{2-}$ et $\dot{S}O_2^-$ apparaissent comme produits des réactions successives qui ont lieu, suite à la décomposition hétérolytique des molécules de HMS et de DOTU :



Mais les auteurs de travail [16] supposent, que la décomposition hétérolytique du HMS et du DOTU est la plus probable :



Les réactions du type (1-7) sont possibles également dans les milieux non aqueux.

La figure montre que la présence du $BaCl_2$ n'a pas d'influence sur les spectres UV des solutions de DOTU dans le DMSO et le FA et de HMS dans le FA. Par conséquent, on peut affirmer que les particules $S_2O_4^{2-}$ et $\dot{S}O_2^-$ apparaissent dans les solutions non aqueuses de DOTU et de HMS à cause des réactions de types (6,7,5), et non (1,5). D'ailleurs, cette conclusion ne dépend pas à quelle particule $\dot{S}O_2^-$ ou $S_2O_4^{2-}$ se rapportent les bandes d'absorption pour ~ 300 nm et 313 nm, car, pour l'apparition de ces deux particules, due aux réactions (1-5) la présence du sulfite dans la solution est nécessaire.

Ainsi, les données obtenues dans le présent travail témoignent le fait que les réactions homolytiques de types (6) et (7) représentent les premières étapes du phénomène de la décomposition du HMS et du DOTU dans les solutions non aqueuses utilisées.

4. CONCLUSION

Les résultats des études de solubilités de HMS et de DOTU par la méthode de saturation isothermique pour quelques températures nous ont montré que :

- les solubilités du HMS et du DOTU dans les milieux non aqueux sont plus faibles que dans l'eau et que les moins élevées étant celles de ces substances dans le DMF ;
- toutefois la solubilité du HMS dans le FA est relativement élevée ;
- les solubilités du HMS et du DOTU dans le DMSO sont suffisamment élevées.

Quant aux mécanismes de décomposition du HMS et du DOTU dans ces milieux non aqueux, d'après les résultats des analyses, on peut dire que les réactions homolytiques de types (6) et (7) représentent les premières étapes.

5. REFERENCES

- 1- Makarov S. V et Attila K. Horváth, Radu Silaghi-Dumitrescu. Sodium dithionite, ronalite and thiourea oxide, Chemistry and Application, New Jersey: World Scientific, 2016 page 1. Available on: www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9781786340962_fmatter
- 2- Wenyue Gao, Wenjing Qi, Jianping Lai, Liming Qi, Saada tMajeed and Guobao Xu. Thiourea dioxide as a unique eco-friendly coreactant for luminol chemiluminescence in the sensitive detection of luminol, thiourea dioxide and cobalt ions. *Chem. Commun.*, 2015(51): 1620-1623. Available on: pubs.rsc.org/content/articlepdf/2015/cc/c4cc08904a
- 3- Verma S., Kumar S., Jain SL., Sain B. Thiourea dioxide promoted efficient organocatalytic one-pot synthesis of a library of novel heterocyclic compounds. *Org. Biomol. Chem.* 2011 Oct 21; 9(20):6943-8. Available on: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21881671>
- 4- Kumar S., Jain S. L., Sain B. Thiourea dioxide promoted cobalt-catalyzed hydrolysis of imines: dual activation via organocatalysis and metal catalysis. *RSC Advances*. 2012(2): 789-791. Available on : pubs.rsc.org/en/Content/ArticlePDF/2012/RA/c1ra00668a
- 5- Verma S., Jain S. L. Thiourea dioxide catalyzed multi-component coupling reaction for the one step synthesis of naphthopyran derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2012; 53(45): 6055 – 6058. Available on : scholar.google.com/citations?user=Azb29mMAAAAJ&hl=en
- 6- Electrochimie des métaux dans des solutions non aqueuses/Trad. de l'ang. Sous la direction de Kolotirkin Y. M. Editions Mir : MOSCOU, 1974. P.440.
- 7- Fischer K. Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angew. Chemie*. 1935;(48):393-395. Available on: us.mt.com/dam/.../KarlFischerHelpPage/KF_Chemicals.pdf
- 8- E. Scholz, Karl Fischer Titration, Springer Verlag, Berlin., Heidelberg, New work, Tokyo, 1984. 9. Available on: www.gums.ac.ir/Upload/Modules/FTPManager/.../Karl%20Fischer.pdf
- 9- Mefodieva M. P. Réductions de Neptunium et de Fer par le dioxyde de thio-urée. *Radiochimie*, 1974 ; 16(2):193.
- 10- Louis-André O., Gelbard G. Reductions chimiques par le dithionite de sodium. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986; 7(8):565. Disponible : chemistry.mdma.ch/hiveboard/.../dithionite.reduction.review.pdf
- 11- Lough S. M., Mc Donald J. W. Synthesis of tetraethylammonium dithionite and its dissociation to the sulfur dioxide radical anion in organic solvents. *Inorg. Chem.* 1987; 26(13):2024. Available on: www.worldscientific.com/.../9781786340962_bmatter
- 12- Yana Drozdova and Ralf Steudel. Structures and Energies of Various Isomers of Dithionous Acid, H₂S₂O₄, and of Its Anion HS₂O₄⁻. *J. Phys. Chem. A*. 1998; 102: 990-996. Available on: www.mycrandall.ca/FACULTY/.../JPhysChem1998SteudelP.pdf
- 13- Martin R.P., Sawyer D.T. Electrochemical reduction of sulfur dioxide in dimethylformamide. *Inorg. Chem.* 1972; 11(11):2644-2647. Available on : pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50117a017
- 14- Budanov V.V., Sokolova I. N., Melnikov B. N. Nouvelles des Universités. Chimie et technologie chimique, 1974, T. 17, 8^e édition, p. 1155.
- 15- Budanov V.V., Sokolova I.N., Melnikov B. N. Nouvelles des Universités. Chimie et technologie chimique, 1976, T. 19, 2^e édition, p. 240
- 16- Mc Gill J. E., Lindstrom F. Mecanism of reduction of cadmium by aminoiminometanesulfinic acid in alkaline media. *Anal. Chem.* 1977; 49(1):26. Available on: www.dissercat.com/.../kineticheskie-zakonomernosti-reaktsii-s-uchastiem-gidroksimetansulfinata-natriya-i-dioksida-

Citer cet article: Lehimena Clement et Jaofara. SOLUBILITES ET MECANISMES DE DECOMPOSITION DE L'HYDROXIMETHYLSULFINATE DE SODIUM ET DE DIOXYDE DE THIO-UREE DANS DES SOLUTIONS NON AQUEUSES. American Journal of Innovative Research and Applied Sciences. 2017; 4(5): 195-199.

This is an Open Access article distributed in accordance with the Creative Commons Attribution Non Commercial (CC BY-NC 4.0) license, which permits others to distribute, remix, adapt, build upon this work non-commercially, and license their derivative works on different terms, provided the original work is properly cited and the use is non-commercial. See: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>