



HAL
open science

**ETUDE DU COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES
POLYFONCTIONNELS ET DE DERIVES
COMPORTANT UN GROUPEMENT XANTHATE**

Jean-Pierre Pulicani

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Pulicani. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES POLYFONCTIONNELS ET DE DERIVES COMPORTANT UN GROUPEMENT XANTHATE. Chimie organique. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT: . pastel-00847481

HAL Id: pastel-00847481

<https://pastel.hal.science/pastel-00847481>

Submitted on 23 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

THESE de DOCTORAT
en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR en SCIENCES
de l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
présentée par Jean-Pierre PULICANI

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DE COMPOSES POLYFUNCTIONNELS
ET DE DERIVES COMPORTANT
UN GROUPEMENT XANTHATE

soutenu le 6 juin 2013 devant la Commission d'Examen composée de :

M. Jean-François FAUVARQUE

Président

Mme Laurence GRIMAUD

Rapporteur

M. Thierry MARTENS

Rapporteur

M. Jean PINSON

Examineur

M. Samir ZARD

Examineur

|

|

REMERCIEMENTS

Je ne saurais exprimer en quelques mots toute ma gratitude envers le Professeur Samir ZARD pour m'avoir accueilli dans son département du DCSO afin de réaliser ce travail. Il m'a ainsi donné le grand bonheur de pouvoir relancer des études électrochimiques, qui trouveront peut-être des applications dans la chimie radicalaire des xanthates et qui m'ont également permis de retrouver le sens de mon utilité, après les dernières années très perturbées dans l'industrie. Son soutien m'a apporté un grand réconfort sur le plan personnel et m'a permis de progresser grandement dans le domaine scientifique.

Ma reconnaissance va également au Docteur Béatrice SIRE dont les encouragements, la bonne humeur et le calme ont su apaiser mes doutes. Sa disponibilité pour résoudre les moindres problèmes comme les plus importants a été sans faille et de tous les instants.

Mes remerciements vont également à tous les autres membres de l'équipe pour leur accueil, leurs conseils et leur compréhension face à un étudiant présentant un parcours quelque peu inhabituel :

Le Docteur Issam HANNA, pour ses conseils judicieux en chimie,

- Le Docteur Fabien GAGOSZ, pour ses explications sur les mécanismes de la chimie des xanthates,
- Le Docteur Joëlle PRUNET, pour m'avoir permis, par ses demandes, d'aborder le domaine de la chromatographie chirale,
- Madame Brigitte OISLINE, dont l'efficacité, la connaissance du site et la convivialité facilitent grandement la vie quotidienne,
- Monsieur Johan FRANCOIS, champion du « système D » pour l'installation du laboratoire à moindre coût, pour sa réalisation d'un nouveau modèle de cellules d'électrochimie en téflon, le dépannage de matériel électrochimique et son idée de principe du système d'impulsions électriques dit « J3P2 ».
- Messieurs Yves BORREL et Jean-Michel WIERNIEZKY, nos maîtres verriers, pour leur collaboration dans la réalisation des réacteurs électrochimiques en verre d'un nouveau type,
- Monsieur Michel LEVART, dont les analyses par GC-MS m'ont été d'un grand apport pour « débroussailler » certains essais sur des dérivés soufrés,
- Madame Françoise GIRARD, pour son aide dans l'interrogation de base de données et son amabilité,
- Monsieur MULTAN, pour ses recherches de publications anciennes mal référencées.
- Madame Lélia LEBON pour son soutien et nos discussions amicales sur les sujets les plus variés qui ont élargi ma culture personnelle.

Enfin, je dois aussi exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des étudiants du DCSO, qui m'ont accueilli comme un des leurs. Ceux d'entre eux qui ont fait appel à la CLHP chirale, m'ont permis de progresser dans ce domaine. Je voudrais aussi tout particulièrement remercier mes collègues du labo 2 pour leur accueil lors de mes passages : Rama, Guillaume, ainsi qu'Aurélien, qui, de plus, a permis la remise en route d'un spectrophotomètre INFRA-ROUGE désinvesti au centre de recherches de Vitry.

Je voudrais tout particulièrement remercier : Aurélie VINCENT qui a grandement contribué à m'intégrer dans les « festivités post soutenance », Thomas TETARD, qui a réalisé les connexions des systèmes informatiques et divers dépannages dans ce domaine, ainsi que Florin ISTRATE pour les transferts de données et pour ses traductions de publications roumaines, Ma ÇONG avec qui j'ai eu plaisir à travailler sur la CLHP, et Nicolas CHARRIER, pour quelques conseils précieux en chimie.

Je ne voudrais pas oublier le Docteur Frédéric LEBREUX, pour nos échanges enrichissants sur l'électrosynthèse vue par un organicien, en particulier sur la réaction de Kolbe.

Sans mes anciens collègues du centre de recherches AVENTIS de Vitry-Alfortville, ce projet n'aurait pu être mené à bien, car les investissements nécessaires étaient financièrement hors de portée. Lors de mes visites à Vitry, leurs conseils, en particulier en analyse structurale et en chromatographie chirale, m'ont été très précieux et leurs sympathiques marques d'amitié m'ont particulièrement touché. Les désinvestissements de matériels déclassés, mais en état convenable, dans les domaines de l'électrochimie, de la chromatographie, de l'Infra-Rouge ont permis de mettre sur pied un laboratoire d'analyse à la disposition de tous. Ces appareils m'ont servi quotidiennement dans mon travail. De plus des mobiliers et de petits matériels de laboratoire, ont bénéficié à l'ensemble du DCSO et à d'autres départements de l'école polytechnique. **Qu'ils en soient tous grandement remerciés.**

Je souhaiterais tout particulièrement citer les personnes suivantes :

- Monsieur Michel CHEVE, pour ses conseils sur la CLHP chirale et ses encouragements,
- Monsieur Dominique DEPRez pour nos discussions scientifiques et pour le désinvestissement d'un montage de CLHP semi-préparative et **surtout de matériel d'électrochimie** (des potentiostats aux matériaux d'électrodes), avec l'accord de Madame Christine MAURIAC,
- Monsieur Fabrice DEBU pour le désinvestissement d'un **spectromètre Infra-Rouge** et pour ses conseils dans ce domaine,
- Messieurs Bertrand MONEGIER, Olivier GUICHARD, Patrice GERVAIS et Michel SCHNITZER, pour les désinvestissements et leurs conseils d'installation **d'un spectromètre de masse** couplée à la chromatographie liquide,
- Messieurs Fabrice VIVIANI, FOUCAULT, Bruno FILOCHE et Madame Odile ANGOUILLANT pour les désinvestissements de matériel CLHP ainsi que Madame FILOCHE et Monsieur Eric BROHANT pour des colonnes chromatographiques à recycler,
- Monsieur Maurice DESCARPENTRY pour de nombreux matériels d'analyse dont un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse,
- Mme Sophie GIRAULT pour une formation sur un logiciel d'analyse et des pipettes Ependorff,
- Monsieur HUBERT pour la récupération de divers matériels de chimie de synthèse, ainsi que Madame Arlette CIUTI pour une cuve à Ultra-sons,
- Monsieur Alain COMMERCON, pour la préservation du matériel d'électrochimie en 2001, lors de l'arrêt de cette activité au centre de recherches,
- Monsieur François BALLEt, ancien Directeur du Centre de Recherches de Vitry-Alfortville pour m'avoir autorisé à réaliser ces récupérations de matériel et de mobilier de laboratoire promis à la destruction, (avec l'aide de Monsieur PONSOT),

- Monsieur Henri BOZETTI pour m'avoir informé des désinvestissements et grandement facilité la tâche sur le plan administratif.

A l'occasion de cette opération de déménagement de mobilier, je voudrais souligner l'intervention de Messieurs Jean-Pierre CAGNIARD, sur un chantier de démolition chez Aventis et l'efficacité de Messieurs Johan FRANCOIS, Christophe GENTY et Jean-Michel WIERNIEZKY, à l'X, pour avoir démonter et évacuer des paillasses et des meubles dans un temps record, ainsi que celle de Madame Brigitte OISLINE pour son efficacité dans l'obtention d'un camion pour le déménagement.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements des anciens collègues en retraite ainsi que des personnes extérieures au groupe, pour leurs encouragements, leur aide pratique ou leurs conseils :

- Monsieur John BRUNEA de la société Solvay, pour la fourniture gratuite d'échantillons de membranes échangeuses d'anions, qui m'ont permis d'améliorer les résultats sur des réactions radicalaires avec les xanthates,
- Monsieur Luc ARNAULD pour son aide lors du redémarrage du système CLHP AGILENT HP 1100 ainsi que pour ses démonstrations d'utilisation,
- Monsieur Jean-Marc PARIS, pour son soutien, ainsi que Monsieur Jean LUNEL, pour l'intérêt qu'il a porté à mon projet,
- Monsieur Michel BARREAU qui m'avait permis de suivre une formation promotionnelle et diverses formations complémentaires en électrosynthèse,
- Messieurs Pierre-Etienne BOST et Yves JANIN, qui étaient prêts à réaliser des tests biologiques,
- Monsieur Jean-Claude GRESSIN, pour ses informations sur la réduction électrochimique du CO₂ et le prêt de sa thèse,
- Monsieur Gérard HELYNCK et Madame Sylvie DUTKA-MALEN pour les discussions sur l'activité biologique de diverses molécules,
- Madame Nadia LEVEE pour la relecture du chapitre sur la présentation de l'électrosynthèse,
- Monsieur le Professeur Jean PINSON, pour nos discussions sur la génération de radicaux par voie électrochimique, leur réactivité et leur greffage covalent sur des électrodes ainsi que pour l'examen de la surface celles-ci par des techniques Infra-Rouge,
- Madame Anny JUTAND, Directrice de recherche à l'Ecole Normale Supérieure pour m'avoir permis de tracer des courbes de voltamétrie cyclique à grande vitesse sur différents xanthates dans son laboratoire et pour nos discussions sur leur mécanisme de réduction électrochimique.

Je voudrais évoquer ici la mémoire de Monsieur Jean BIZOT, malheureusement disparu en 2008, ancien chef de service au département d'analyses au Centre de Recherches Rhône-Poulenc de Vitry-Alfortville, qui y avait développé l'activité électrosynthèse dans les années 60, et qui avait initié l'étude des substances naturelles avec Monsieur Pierre-Etienne BOST.

Je lui dois beaucoup pour mon intérêt et mes connaissances en électrochimie.

Par ailleurs, de précieux conseils m'ont été donnés en électronique par des personnes extérieures au département ou à l'école : Messieurs Michel SCHNITZER, Bernard POIDEVIN, Daniel VINCENT et Alain Louis JOSEPH. A partir d'une idée de Monsieur Johan FRANCOIS, il a pu être réalisé, à moindre coût, des systèmes d'alimentation électrique séquentielle non disponibles sur le marché ou trop coûteux. La réalisation pratique a été en partie effectuée par un ami, M. Jacques DECORDE.

Qu'ils en soient également tous grandement remerciés.

Toute ma gratitude va également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail :

M. Jean-François FAUVARQUE, Professeur, Conservatoire National des Arts et Métiers,

Mme Laurence GRIMAUD, Chargée de Recherches, Ecole Normale Supérieure Paris,

M. Thierry MARTENS, Professeur, Université de Créteil,

M. Jean PINSON, Professeur émérite, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris

M. Samir ZARD, Professeur, Ecole Polytechnique.

Enfin, je dois exprimer toute ma gratitude envers ma Famille (mon épouse Josette et mes Filles Muriel et Carine), qui m'ont permis de réaliser ce projet personnel, ainsi que pour les corrections orthographiques du manuscrit effectuées par mon épouse.

CONTEXTE ET MOTIVATION DE L'ETUDE :

L'électrochimie peut être considérée comme une technique qui permet de générer différentes espèces réactives de manière contrôlée par transfert d'électron(s) entre une électrode et un substrat dans une solution électrolytique.

Selon les groupes fonctionnels pouvant gagner ou perdre des électrons et selon les paramètres (**potentiel**, solvant, électrolyte, matériau de l'électrode, pH, ...), ces espèces peuvent être :

- en réduction : un radical anion, un dianion, un carbanion, un radical neutre,
- en oxydation : un radical cation, un dication, un carbocation, un radical neutre.

En électrosynthèse, pour obtenir des dérivés bien définis avec de bons rendements, il apparaît nécessaire de maîtriser (de moduler) la réactivité de ces espèces en choisissant convenablement les constituants du milieu. En effet, la solvation de celles-ci, leur interaction avec les ions de l'électrolyte et/ou avec le matériau de l'électrode, leurs propriétés acido-basiques, sont des facteurs déterminants pour orienter la réaction dans le sens souhaité.

Ainsi par exemple, la formation de liaisons carbone-carbone à partir de carbanions générés par réduction cathodique d'halogénures d'alkyles a été grandement améliorée par la « modulation » de leur réactivité obtenue par des cations métalliques formés par oxydation d'une anode consommable (travaux de l'équipe de MM. PERICHON, NEDELEC et TROUPEL : LECISO, CNRS à Thiais).

Par ailleurs, lorsque le substrat comporte plusieurs fonctions électroactives, le réglage fin du potentiel de l'électrode sur laquelle s'effectue le transfert d'électrons, permet d'être très sélectif. C'est l'un des principaux avantages de cette méthode. Ceci permet souvent d'éviter le recours à une stratégie de protection/déprotection.

Une application particulièrement intéressante de cette caractéristique est l'hémisynthèse par voie électrochimique de dérivés de substances naturelles polyfonctionnelles, en vue d'une modification de leur activité biologique. En effet, la préparation de nouvelles molécules actives reste un enjeu thérapeutique et économique très important, aussi bien dans le domaine de la santé humaine que dans celui de la santé animale.

De plus, lors de travaux antérieurs, nous avons mis en évidence que le simple changement du cation de l'électrolyte pouvait changer l'ordre de réduction de différentes fonctions réductibles de molécules de la famille des taxoïdes. Ceci permettait de diversifier les produits obtenus. La bonne sélectivité des réactions ainsi que la possibilité de préparer au laboratoire des quantités appréciables de dérivés (plusieurs grammes), permettaient aux biologistes de suivre l'impact des modifications de structure sur l'activité des molécules in vivo.

Une des motivations principales de ce travail est de rechercher des conditions permettant de maîtriser la réactivité d'espèces électrogénérées lors du premier transfert d'électron (des radicaux anions d'une part, des radicaux neutres d'autre part). L'objectif est d'appliquer cette approche à deux grands types de réactions :

- la transformation de fonctions (dans laquelle généralement le degré d'oxydation d'un hétéroatome sera changé)
- la modification du squelette carboné (l'espèce réagissant sur un co-réactif en solution).

Dans le premier cas, qui passe par la génération d'un radical anion, nous étudierons la réduction de diverses fonctions carbonyles couramment présentes sur des substances naturelles polyfonctionnelles. Nous essayerons de modifier la régio-sélectivité en changeant le cation de l'électrolyte-support dans une optique d'hémisynthèse.

Dans le second cas, nous étudierons la génération de radicaux neutres, soit par réduction d'halogénures d'alkyle, soit par oxydation de carboxylates (réaction de Kolbe). Et nous les ferons réagir sur des molécules comportant un groupe xanthate en particulier pour initier une réaction radicalaire d'addition par transfert de groupe.

En outre, nous étudierons les propriétés redox sur divers composés comportant un groupe xanthate.

PRESENTATION DU DOCUMENT :

- **Le chapitre 1** est consacré à une présentation générale de l'électrosynthèse organique. Nous verrons les principales espèces réactives qui peuvent être générées électrochimiquement et leurs propriétés ainsi que les principaux mécanismes dans lesquelles elles sont impliquées. Nous donnerons quelques exemples de réactions qui ont fait l'objet d'une application industrielle. Enfin, nous présenterons les phénomènes aux électrodes qui sont utiles à la compréhension de notre approche ainsi que les méthodes électrochimiques d'études et de suivis de réactions que nous avons utilisées.

- **Le chapitre 2** porte sur la conception et la réalisation d'un nouveau type de réacteur électrochimique à compartiments séparés adaptés pour les électrodes solides et permettant de s'affranchir de la cathode de mercure, très souvent employée en électrosynthèse. La miniaturisation des cellules nous a permis de réaliser des essais sur des solutions relativement concentrées sans trop consommer de produit. De plus, nous montrerons comment réaliser de petites séries d'électrolyses avec ce matériel afin d'étudier simultanément un paramètre.

- **Le chapitre 3** indique les résultats de l'influence des cations dans la régio-sélectivité lors de la réduction de différentes fonctions carbonylées (énone, céto-hydroxy, céto-acétoxy, benzoate) portées par des substances d'origine naturelle.

- **Le chapitre 4** présente la chimie des xanthates : introduction du groupe, réaction radicalaire d'addition avec transfert du groupe, élimination ou transformation de celui-ci. De plus, il mentionne quelques essais d'addition de Michaël permettant d'introduire un xanthate sur des énones présentes dans des substances d'origine naturelle.

- **Le chapitre 5** est consacré à la bibliographie sur l'électrochimie des xanthates, ainsi qu'aux essais d'introduction de ce groupe par oxydation de Kolbe sur un carboxylate en présence de bis-xanthate.

- **Le chapitre 6** présente l'étude par voltamétrie cyclique et par électrolyses préparatives des propriétés d'oxydo-réduction du groupe xanthate sur différentes électrodes, en particulier en réduction. Quelques essais exploratoires de cyclisation en tétralone seront également montrés.

- **Le chapitre 7** étudie les possibilités d'initier la réaction radicalaire d'addition par transfert de groupe xanthate au moyen d'un radical électrogénéré en réduction. Quatre voies possibles seront proposées. Lors des essais de générations d'un radical carboné par réduction d'un iodure d'alkyle sur cathode d'argent, une nouvelle réaction d'addition sur le xanthate a été mise en évidence.

- **Le chapitre 8** a pour objet l'initiation de la réaction radicalaire d'addition par transfert de groupe xanthate au moyen d'un radical carboné obtenu par oxydation électrochimique d'un carboxylate (réaction de Kolbe). Un suivi du mode de neutralisation par voltampérométrie sera présenté. Des graphes indiquant les rendements en fonction des conditions (solvant, initiateur, concentration des réactifs, mode d'alimentation électrique, etc) seront présentés. Différentes réactions parallèles seront mises en évidence (oxydation, addition sur le solvant, greffage de radicaux sur le solvant,...).

Enfin, nous tirerons les conclusions générales de ce travail.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DE L'ELECTROSYNTHESE ORGANIQUE

SOMMAIRE : CHAPITRE 1

1. GENERALITES SUR L'ELECTROSYNTHESE ORGANIQUE

- 1.1. Remarques préliminaires et bibliographie générale
- 1.2. Définition et caractéristiques principales
- 1.3. Mise en œuvre d'une électrolyse : le montage le plus simple
- 1.4. Rappel sur les paramètres essentiels :
- 1.5. Les avantages du « réactif électron »

2. LES PRINCIPALES ESPECES REACTIVES FORMEES

3. REACTIONS ACIDO-BASIQUES ASSOCIEES AUX TRANSFERTS D'ELECTRONS

4. ELECTROLYSES DIRECTES, INDIRECTES ET GENERATION DE REACTIFS

5. EXEMPLES DE MECANISMES DE REDUCTIONS ELECTROCHIMIQUES :

- 5.1. Mécanisme impliquant un radical anion et une réaction acido-basique
- 5.2. Mécanisme mixte impliquant une dimérisation radicalaire et une réaction acido-basique
 - 5.2.1. Réduction d'un carbonyle cétonique en pinacol
 - 5.2.2. Hydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile
- 5.3. Mécanisme impliquant un carbanion et un électrophile
- 5.4. Mécanisme impliquant des réactions radicalaires en chaîne
 - 5.4.1. La substitution radicalaire nucléophile du 1^{er} ordre ($S_{NR}1$) : électrolyse directe
 - 5.4.2. Amélioration de la $S_{NR}1$: électrolyse indirecte à l'aide de médiateurs redox
- 5.5. Electrolyses indirectes catalysées par un complexe métallique
- 5.6. Réaction impliquant des espèces adsorbées sur la cathode : l'hydrogénation électrocatalytique

6. EXEMPLES DE MECANISMES D'OXYDATIONS ELECTROCHIMIQUES

- 6.1. Mécanisme impliquant un carbocation et un nucléophile : la méthylation
- 6.2. Mécanisme impliquant des radicaux neutres : la réaction de KOLBE
- 6.3. Mécanisme impliquant un carbocation et un nucléophile : la réaction de HOFER-MOEST
- 6.4. Electrolyses indirectes à l'aide de médiateurs redox
 - 6.4.1. Synthèse de l'acide mucique par oxydation de l'acide galacturonique
 - 6.4.2. Oxydation sélective de groupe méthyle toluénique en aldéhyde benzylique
- 6.5. Génération électrochimique de réactifs :

7. QUELQUES CONCLUSIONS SUR LES EXEMPLES D'ELECTROLYSES DIRECTES

8. APPROCHE THEORIQUE ET PRATIQUE DES PARAMETRES EN ELECTROCHIMIE

- 8.1. Les trois modes de transports en solution : définitions
- 8.2. L'interface électrode/solution en fonction du potentiel : courant capacitif et courant faradique
- 8.3. Structuration de la solution en couches parallèles : double couche, couche de diffusion, « bulk »
- 8.4. Conséquences de la structuration de la solution sur le plan chimique
- 8.5. Groupements réactifs en électrochimie et facteurs chimiques influant sur le potentiel
- 8.6. L'interface électrode/solution : double couche et effet du courant capacitif
 - 8.6.1. Remarques préliminaires :
 - 8.6.2. Bibliographie sur l'interface électrode-solution : les modèles de la double couche :
 - 8.6.3. Représentation de la double couche électrochimique
 - 8.6.4. Représentation de la répartition des charges à la surface du métal de l'électrode
 - 8.6.5. Les dimensions et les ordres de grandeur
 - 8.6.6. Discussion des effets possibles de la structure de la double couche sur la sélectivité

9. LE CHOIX DU MILIEU ELECTROLYTIQUE : LE « TRIPTYQUE » SOLVANT-ELECTROLYTE-ELECTRODE

- 9.1. Remarques préliminaires
- 9.2. Le domaine d'électroactivité du milieu ou « fenêtre de polarisation »
 - 9.2.1. Définition et généralités
 - 9.2.2. Conductibilité du milieu : combinaison solvant/électrolyte
 - 9.2.3. Les ions de l'électrolyte
 - 9.2.4. Le matériau de l'électrode
 - 9.2.4.1. Classification selon le potentiel d'oxydation
 - 9.2.4.2. Le matériau de l'anode : combinaison métal/anion de l'électrolyte
 - 9.2.4.3. Le matériau de la cathode : la surtension à l'hydrogène
- 9.3. Influences des constituants du milieu sur les fonctions électroactives d'un substrat
 - 9.3.1. Influence du solvant
 - 9.3.2. Influence des ions de l'électrolyte
 - 9.3.3. Influence du matériau de l'électrode
 - 9.3.4. Influence de la structure cristalline et de l'état de surface
- 9.4. En guise de conclusion : les rapports des concentrations dans la double couche

10. METHODE D'ETUDE : LES COURBES INTENSITE-POTENTIEL : $I = f(E)$

10.1. Généralités

10.2. La voltampérométrie (classique) : une méthode en régime de diffusion stationnaire

10.3. La voltamétrie cyclique (VC) : une méthode en régime de diffusion transitoire

10.4. Effet de l'adsorption sur les courbes de voltamétrie cyclique

10.5. Conclusions sur l'apport des courbes intensité-potentiel dans notre étude :

11. MISE EN ŒUVRE PRATIQUE D'UNE ELECTROLYSE

11.1. Electrosynthèse : les questions préliminaires à se poser

11.2. Les paramètres électrochimiques à contrôler

11.2.1. Electrolyse à intensité imposée (et constante en fonction du temps)

11.2.2. Electrolyse à potentiel imposé (constant en fonction du temps)

11.2.3. Potentiel ou intensité variable en fonction du temps

11.2.4.1. Électrolyses à potentiels imposés alternatifs

11.2.4.2. Électrolyses avec contrôle périodique du courant

11.2.4.3. Électrolyses à potentiels (ou à tension) imposés séquentiellement

11.2.4.4. Alimentations à potentiels (ou à tension) imposés alternatifs

11.3. Contre-réaction et séparateur dans un réacteur électrochimique

11.3.1. Remarques préliminaires

11.3.2. Bilan matière et bilan des charges dans un réacteur : généralités

11.3.3. La compatibilité du point de vue des potentiels d'oxydo-réduction des espèces

11.3.4. La compatibilité du point de vue des équilibres acido-basiques et ioniques :

11.3.5. Les réacteurs à compartiments séparés : les types de séparateurs

11.3.5.1. Les diaphragmes non sélectifs

11.3.5.1. Les membranes cationiques

11.3.5.1. Les membranes anioniques

12. QUELQUES RELATIONS MATHÉMATIQUES UTILES EN ELECTROSYNTHÈSE

13. CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR LA PRATIQUE DE L'ELECTROSYNTHÈSE :

13.1. Comment aborder un problème d'électrosynthèse ?

13.2. Quels appareillages et réacteurs utilisés ?

1. GENERALITES SUR L'ELECTROSYNTHESE ORGANIQUE :

1.1. Remarques préliminaires et bibliographie générale :

Une réaction électrochimique est le siège de trois catégories de phénomènes intimement liés dans un processus dynamique global :

- **énergétique** : lié au potentiel de l'électrode par rapport au potentiel de réduction ou d'oxydation des groupes fonctionnels d'un substrat en solution,
- **physico-chimiques** liés :
 - o d'une part à la structuration du milieu réactionnel en couches parallèles aux électrodes,
 - o d'autre part aux interactions du substrat avec les constituants du milieu (à savoir : le solvant, l'électrolyte, le matériau de l'électrode) qui influent sur le potentiel,
- **chimiques** : liés aux réactions des espèces générées par le(s) transfert(s) d'électron(s).

Selon la préoccupation scientifique du chimiste, l'électrochimie peut être présentée comme :

- une méthode analytique permettant la quantification et la caractérisation d'un composé,
- une méthode d'étude des mécanismes réactionnels à partir des mesures effectuées sur un système électrochimique en fonction des paramètres électriques fixés,
- une méthode de synthèse de laboratoire permettant d'obtenir une bonne sélectivité et de limiter le nombre d'étapes,
- ou encore un procédé de préparation industrielle permettant de limiter les coûts de fabrication en énergie, co-réactifs, solvant...

Dans chaque cas, les paramètres et les méthodes d'étude mis en avant pourront être différents. Dans ce chapitre, nous souhaitons nous focaliser sur les préoccupations de l'organicien, pour lequel une réaction électrochimique n'est souvent qu'une étape parmi d'autres.

Dans notre présentation, nous partirons des espèces réactives générées après le premier transfert d'électron. Puis nous suivrons leur devenir en solution, en prenant des exemples de réactions caractéristiques ayant fait l'objet d'applications industrielles pour la plupart.

Cette approche nous permettra à la fois de mettre en évidence les réactions bien maîtrisées et les paramètres importants pour chacune d'elles, mais aussi de pointer les mécanismes qui posent problèmes. A notre avis, ceux-ci sont en grande partie dus à une insuffisante maîtrise de la réactivité des espèces électrogénérées.

Nous apporterons des précisions pratiques sur la mise en oeuvre des électrosynthèses au laboratoire (montage, géométrie des réacteurs et mode de travail). Et nous aborderons quelques aspects généraux sur l'utilisation des courbes voltampérométriques et de voltamétrie cyclique pour l'étude d'un problème ainsi que pour le suivi des électrolyses.

Dans ce chapitre, nous développerons plus particulièrement deux aspects principaux relatifs à l'interface électrode/solution sur lesquels notre travail a porté et qui jouent un rôle important dans la sélectivité des réactions, à savoir :

- a) le rôle de l'accumulation des cations à l'interface cathode/solution dans la sélectivité de la réduction sur un substrat polyfonctionnel (chapitre 3). Dans ce cas, l'espèce générée est le plus souvent un radical anion et les réactions couplées sont des protonations.
- b) l'influence du matériau de l'électrode :
 - d'une part, dans l'étude de la réduction de molécules comportant un groupe xanthate (chapitre 6)
 - d'autre part, dans la génération de radicaux neutres et leur réaction vis-à-vis des xanthates (chapitres 7 et 8)

Bibliographie : On pourra trouver dans plusieurs ouvrages de base très détaillés et très complets l'établissement des équations mathématiques pour un large éventail de méthodes électrochimiques^{1,2,3}, ainsi que les critères de diagnostics des mécanismes réactionnels⁴.

D'autres ouvrages se focalisent sur l'aspect synthétique et les conditions opératoires de mise en oeuvre de l'électrochimie, sans entrer dans le détail du formalisme mathématique^{5,6,7,8}.

L'encyclopédie de MM. LUND et BAIZER aborde les deux aspects théorique et pratique⁹.

Elle présente un grand nombre de réactions classées selon les groupes fonctionnels.

¹ BARD A. J. , FAULKNER L. R. : Electrochimie : principes, méthodes et applications

Editeur : MASSON (adaptation française sous la direction de ROSSET R., BAUER D), **1983**.

² CHARLOT G., TREMILLON B., BADOZ-LAMBLING J. :

Les réactions électrochimiques : méthodes électrochimiques d'analyses

Editeur : MASSON & Cie, **1959**.

³ MIOMANDRE F., SADKI S., AUDEBERT P., MEALLET-RENAULT R.,

Electrochimie, des concepts aux applications Editeur : DUNOD, **2005**.

⁴ ASTRUCT D. : Electron Transfert And Radical Processes In Transition-Metal Chemistry,

Editeur : WILEY-VCH, **1995**, Chapter 2, Electrochemistry, p 89-129.

⁵ TALLEC A. : Electrochimie Organique : Synthèses et Mécanismes

Editeur : Masson, **1985**.

⁶ KYRIACOU D. : Modern Electroorganic Chemistry

Editeur : SPRINGER LAB MANUAL, **1994**.

⁷ SHONO T. : Electro-organic Synthesis ; Best Synthesis Methods

Editeur : Academic Press, **1991**.

⁸ EBERSON L., SCHÄFFER H. : Organic Electrochemistry,

Editeur : SPINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG NEW YORK, **1971**.

⁹ LUND H., BAIZER M.M. : Organic Electrochemistry, an introduction and a guide

Editeur : MARCEL DEKKER, INC., 3^{ème} édition, **1990**.

L'ouvrage plus récent de OSA Tetsuo¹⁰ présente les nouveaux défis de l'électrochimie organique. Les différents articles du numéro spécial de chemical review¹¹ édité sous la direction de J.-M. SAVEANT font le point sur des aspects importants comme par exemple les mécanismes de transferts mono et bi-électroniques (par EVANS D. H.), les coupures des liaisons carbone-hétéroatome (HOUMAM A.), l'électrochimie des catalyseurs organo-métalliques (par JUTTAND A.) ou les nouvelles stratégies de type chimie combinatoire (par YOSHIDA J.-I. et al.)...

Enfin, pour ce qui concerne les nouvelles applications industrielles, on pourra consulter la revue de SEQUIERA et SANTOS¹².

1.2. Définition et caractéristiques principales :

L'électrosynthèse organique (ESO) peut être définie comme une technique de synthèse dans laquelle, au moins une étape du mécanisme réactionnel consiste en un échange d'électron(s) entre un substrat en solution et une électrode portée à un potentiel convenablement choisi.

L'une des premières caractéristiques de cette technique est donc la formation à la surface d'une électrode d'espèces réactives qui vont ensuite réagir dans le milieu par des réactions chimiques (dites couplées), pour donner un produit final stable.

Les espèces formées peuvent réagir soit sur elles-mêmes, soit sur le substrat de départ, soit sur les constituants du milieu (solvant, acide, base), soit sur des réactifs spécialement ajoutés (électrophiles, nucléophiles), pour conduire à des produits stables intéressants. Elles peuvent aussi être l'objet de nouveaux transferts électroniques.

La composition du milieu (électrodes incluses) doit donc répondre à deux exigences :

- d'une part, être compatible avec le processus électrochimique proprement dit, (c'est-à-dire ne pas être plus facilement réductible ou oxydable que le substrat à traiter)
- d'autre part, orienter le mécanisme dans le sens de l'obtention du dérivé souhaité.

¹⁰ OSA Tetsuo,
New Challenges in Organic Electrochemistry, Editeur : Tetsuo Osa, **2006**.

¹¹ SAVEANT J.-M. (éditeur invité),
Chem. Rev., **2008**, 108 (7), 2111-2791.

¹² SEQUEIRA C.A.C., SANTOS D.M.F., Electrochemical Routes for Industrial Synthesis
J. Braz. Chem. Soc., **2009**, 20 (3), 2011-2791.

Les principaux facteurs qui différencient nettement un processus électrochimique par rapport à une réaction d'oxydo-réduction mise en oeuvre en chimie classique sont donc :

- **la possibilité de régler avec précision le potentiel de l'électrode** (c'est-à-dire l'énergie du « réactif électron »), afin d'obtenir une espèce réactive donnée à partir d'un substrat comportant plusieurs fonctions éventuellement réactives,
- **la structuration du milieu depuis la surface des électrodes en couches parallèles** et de concentrations différentes en substrat de départ, en espèce(s) réactive(s) intermédiaires et en produit de réaction.

La formation de l'espèce réactive (à l'électrode) et sa rencontre (en solution) avec un co-réactif ajouté sont donc séparées dans l'espace et dans le temps. Ce dernier point a une importance relativement faible si les réactions chimiques couplées se produisent avec le milieu dont les constituants sont en concentrations molaires élevées (acide, base, solvant, dans le cas de la transformation d'un groupe fonctionnel).

Mais ce n'est plus le cas si l'espèce électro-générée doit réagir avec un électrophile ou un nucléophile (cas de la modification du squelette carboné), car les réactions de type acido-basique devront être absolument évitées pour être sélectif.

Pour terminer, signalons deux contraintes importantes de cette technique :

- Le milieu doit être suffisamment conducteur de l'électricité. Si le substrat à traiter n'est pas lui-même ionisé, ceci impose l'ajout d'un électrolyte dissocié dans le milieu. Ainsi, le choix est-il restreint à des solvants relativement polaires, purs ou en mélange présentant un caractère dissociant vis-à-vis de l'électrolyte. (Les solvants apolaires purs sont trop résistants pour être utilisés).
- Le réacteur électrochimique comporte obligatoirement deux électrodes (une cathode et une anode) qui sont le siège de deux réactions de nature opposée. Mais en général, une seule est intéressante. Il faut cependant s'assurer que la réaction s'effectuant sur l'électrode de signe opposée n'est pas gênante. Dans le cas contraire, il sera nécessaire d'utiliser un réacteur avec des compartiments cathodiques et anodiques séparés.

1.3. Mise en œuvre d'une électrolyse : le montage le plus simple :

Celui-ci comporte un réacteur électrochimique de laboratoire, appelé aussi cellule d'électrolyse, en verre ou en matériau inerte chimiquement (le plus souvent la forme est cylindrique : un simple béccher peut convenir). Le réacteur est muni d'un barreau aimanté pour l'agitation. Il contient le solvant dans lequel sont dissous **un électrolyte dissocié** et le substrat à transformer.

Deux électrodes plongent dans ce milieu. Elles sont constituées d'un matériau conducteur (métal ou carbone). Il est préférable que les faces soient parallèles, afin que la densité de courant à la surface soit uniforme. Ainsi, on utilise le plus souvent, soit deux plaques rectangulaires de même dimension, soit une plaque cylindrique disposée concentriquement autour d'un barreau central. On peut également utiliser des grilles métalliques. Pour diminuer la chute ohmique dans le réacteur, il convient que les électrodes soient peu écartées (10 à 15 mm ou moins si possible).

Les électrodes sont reliées à une alimentation électrique stabilisée délivrant un courant continu. Le type de générateur couramment commercialisé (prix de l'ordre de 150 à 300 €) permet, soit le réglage de la différence de potentiel (ddp : généralement entre 0 et 30 Volts), soit le réglage de l'intensité (I : généralement entre 0 et 3 Ampères). Un voltmètre incorporé indique la ddp et un ampèremètre, l'intensité. Cet ensemble est à la fois simple et très économique.

La figure 1.1 présente le montage minimum le plus simple, nécessaire pour réaliser une électrosynthèse au laboratoire. Un montage plus complexe permettant de travailler à potentiel contrôlé sera présenté au paragraphe 11.3.2. Figure 1.16).

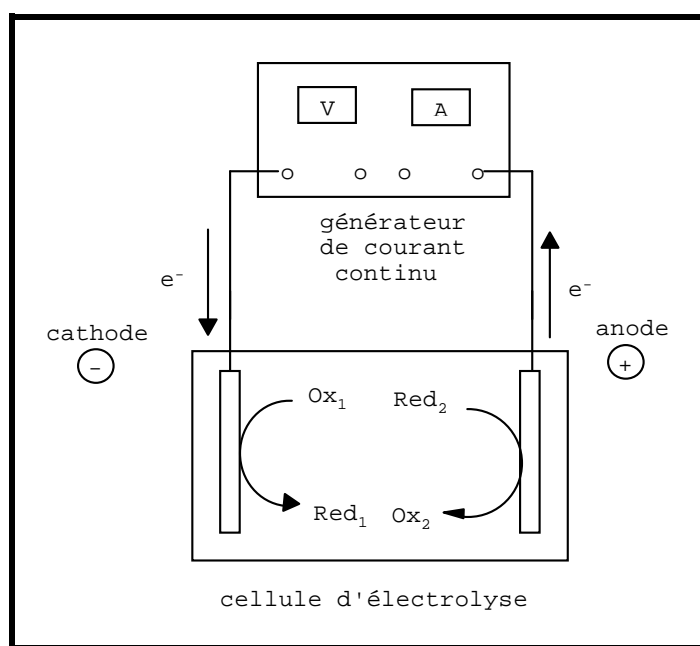


Figure 1.1 : Montage d'électrolyse simple (sans compartiments séparés)

Remarques importantes : L'oxygène de l'air est très facilement réductible, en eau oxygénée en milieu protique ou en radical anion (ion superoxyde) en milieu aprotique. Si l'on veut réaliser des réductions, il convient alors d'opérer sous atmosphère inerte (dégazage préalable des solutions par barbotage d'azote ou d'argon saturé en vapeur du solvant). Il est alors nécessaire d'adjoindre un couvercle au réacteur.

Notons que les espèces radicalaires générées en oxydation anodique peuvent aussi réagir avec l'oxygène. Il est donc fortement conseillé de travailler en atmosphère inerte même dans ce cas.

1.4. rappel sur les paramètres essentiels :

L'intensité du courant I : (exprimée en Ampères : A - ou milliampères : mA)

Elle mesure le débit d'addition du « réactif électron » par seconde. Elle est comparable à l'addition d'un réactif « goutte à goutte » dans la solution. Lors d'une électrolyse à intensité constante, l'espèce réactive sera générée **à débit constant**.

La quantité de courant Q_C : (exprimée en coulombs - Cb)

C'est le produit de l'intensité par le temps : $Q_C = I.t$ (I en Ampère, t en secondes), dans le cas où I est constant. Cette mesure représente donc la quantité totale de « réactif électron » engagée dans la réaction.

La quantité d'électricité Q_F : (exprimée en Faraday - F)

En électrosynthèse, il est plus parlant d'exprimer la quantité d'électricité en « mole d'électrons ». Il suffit de diviser Q_C par le nombre de Faraday ($F = 96500$ Cb charge pour une mole d'électrons) . Nous avons alors $Q_F = I.t / F$. Cette grandeur représente le nombre d'équivalents oxydant délivrés par l'anode ou le nombre d'équivalents réducteur délivrés par la cathode. Le rapport entre la quantité d'électricité consommée (en Faraday) et la quantité de substrat transformé (en mole) donne le nombre d'électron(s) demandé par la réaction (au rendement électrique près).

La différence de potentiel (ddp ou U) : (exprimée en Volt - V)

C'est la différence de tension électrique entre les bornes positive et négative de l'alimentation. Elle englobe à la fois les potentiels des réactions aux électrodes et le produit $R.I$ où R est la résistance électrique du milieu et du circuit.

Donnons un ordre de grandeur de la productivité du système présenté.

Considérons la passage d'un courant de **UN Ampère** pendant **6 heures** (soit $6 \times 60 \times 60 = 21600$ secondes). Celui-ci correspond à une quantité de courant Q_C de 21600 coulombs. Selon la loi de Faraday : $Q_F = Q_C / n.96500$, (n = nombre d'électrons échangés), on peut théoriquement transformer de 0,11 Mole pour une réaction à $n = 2$ électrons (soit 28 g pour un substrat de 250 de poids moléculaire ; soit $250 \times 21600 / 2 \times 96500$, si le un rendement électrique est quantitatif).

Le plus souvent, la productivité au laboratoire d'un tel système n'est pas limitée en premier lieu par les alimentations électriques, mais par la petite dimension des électrodes qui ne permettent pas d'atteindre de fortes intensités.

1.5. Les avantages du « réactif électron » :

Dans le contexte général actuel où l'on essaye de conjuguer économie d'énergie, diminution de la pollution et recyclage des effluents, les avantages de l'électricité, considéré comme un réactif d'oxydo-réduction à part entière, sont très importants :

- c'est le **réactif d'oxydo-réduction le moins cher possible**.

En effet, la plupart des réducteurs et des oxydants chimiques minéraux de base sont préparés par voie électrochimique. Le recours direct à l'électron pour réaliser une étape d'oxydo-réduction est à priori simplificateur en économisant une étape par rapport à un procédé chimique équivalent.

- c'est le **réactif le plus pur** et il n'a pas de sous-produits polluants, du moins en tant que tel. A priori, un procédé électrochimique devrait éviter la formation d'effluents parfois difficiles à éliminer.

- **son pouvoir réducteur ou oxydant est réglable** avec le potentiel de l'électrode. Il peut donc être aussi bien réactif redox fort que doux, avec un simple réglage d'un potentiomètre.

- **enfin, il est facile à transporter par câbles** et à amener au plus près de son utilisation par les électrodes plongeant au sein du milieu réactionnel

En chimie minérale, les applications industrielles sont nombreuses¹² et donnent lieu à la fabrication de produits de base en gros tonnages (chlore/soude, aluminium, métaux alcalins, ...). Il est clair que les réactions chimiques couplées au processus de transfert d'électrons sont généralement relativement simples. De plus, le milieu réactionnel est souvent l'eau dans laquelle les composés minéraux présentent une bonne solubilité, ou des sels fondus. Ceci simplifie beaucoup la mise en œuvre puisque le substrat sert souvent d'électrolyte.

En chimie organique, les problèmes de mise en œuvre se compliquent souvent avec la nécessité d'utiliser un électrolyte et un solvant non aqueux dissociant et solubilisant. Par ailleurs, la sélectivité sur des molécules polyfonctionnelles et la maîtrise de la réactivité des espèces radicalaires générées, nous semblent être deux problèmes majeurs qui n'ont pas toujours trouvé une solution générale pleinement satisfaisante.

Au cours de notre travail, nous avons tenté d'apporter quelques réponses à ces questions. Une des applications intéressantes de cette étude est l'hémisynthèse de dérivés biologiquement actifs à partir de substances d'origine naturelle présentant plusieurs fonctions électroactives.

2. LES PRINCIPALES ESPECES REACTIVES FORMEES :

On rencontre deux grandes catégories de réactions :

- **les réductions** : dans lesquelles le transfert d'un électron s'effectue depuis une électrode (la cathode) portée à un potentiel suffisamment négatif, sur un groupement accepteur présent sur un substrat en solution (le transfert a lieu sur l'orbitale moléculaire vacante la plus basse dans les conditions opératoires : BV ou LUMO).

Le terme « **électronation** » est parfois utilisé.

- **les oxydations** : dans lesquelles le transfert d'un électron s'effectue depuis un groupement donneur d'un substrat en solution vers une électrode, portée à un potentiel suffisamment positif (l'anode) (le transfert a lieu depuis l'orbitale moléculaire occupée la plus haute dans les conditions opératoires : HO ou HOMO).

On trouve aussi le terme « **dé-électronation** ».

Les différentes espèces réactives répertoriées dans le Tableau 1.1 peuvent être préparées de manière contrôlée selon le potentiel de l'électrode et selon le substrat de départ, qui peut être neutre ou chargé (ou à partir d'une espèce intermédiaire), et selon les conditions opératoires.

Même si un grand nombre de réactions électrochimiques comportent plusieurs transferts d'électrons, on considère que chaque transfert est unitaire. Il peut y avoir donc formation de l'une de ces espèces transitoirement, même si leur durée de vie en solution ou sur l'électrode est très brève. A chaque transfert, on notera qu'il y a un changement de signe sur l'entité traitée ainsi qu'un changement du caractère radicalaire (apparition ou disparition).

Comme nous le verrons plus loin, ces réactions peuvent s'intercaler entre les transferts d'électrons et générer de nouvelles espèces intermédiaires.

Les dianions et les dications sont en fait le résultat d'un transfert bi-électronique à partir d'un substrat neutre. Bien que leur existence soit mise en évidence par les courbes intensité-potentiel, leur intérêt en électrosynthèse n'a pas été particulièrement étudié.

Espèces réactives	Symbole	Propriétés chimiques	modes d'obtention possibles
- <u>en réduction</u> :			
- un radical anion	$B^{\bullet -}$	- radicalaire, basique, nucléophile	$B + e^- \rightarrow B^{\bullet -}$
- un dianion	B^{--}	- basique, nucléophile	$B^{\bullet -} + e^- \rightarrow B^{--}$
- un carbanion	B^-	- basique, nucléophile	$B-X + 2 e^- \rightarrow B^- + X^-$
- un radical neutre	R_B^\bullet	- radicalaire	$R_B^+ + e^- \rightarrow R_B^\bullet$ ou $R_B-X + e^- \rightarrow R_B^\bullet + X^-$ (réaction concertée)
- <u>en oxydation</u> :			
- un radical cation	$A^{\bullet +}$	- radicalaire, acide, électrophile	$A - e^- \rightarrow A^{\bullet +}$
- un dication	A^{++}	- acide, électrophile	$A^{\bullet +} - e^- \rightarrow A^{++}$
- un carbocation	A^+	- acide, électrophile	$A-H - 2 e^- \rightarrow A^+ + H^+$
- un radical neutre	R_A^\bullet	- radicalaire	$R_A^- - e^- \rightarrow R_A^\bullet$ ou $R_A-H - e^- \rightarrow R_A^\bullet + H^+$ (réaction concertée)

Tableau 1. 1 : espèces réactives générées aux électrodes.

(Les espèces B présentent un caractère Basique et les espèces A, un caractère Acide)

Enfin, d'autres espèces neutres très réactives ont été signalées par réduction bi-électronique : comme les benzyne (à partir de dérivés aromatiques ortho dihalogénés) ou comme les carbènes (à partir de dérivés gem-polyhalogénés). Les réactions de ces derniers, vis-à-vis des oléfines, ont été mentionnées^{5,6}. Ces espèces et leur réactivité ne seront pas abordées dans notre document.



3. REACTIONS ACIDO-BASIQUES ASSOCIEES AUX TRANSFERTS D'ELECTRONS :

La représentation des mécanismes par les « schémas carrés » a été introduite par JACQ J.¹³, en 1971. C'est une manière très explicite pour présenter les équilibres acido-basiques associées un transfert d'électron (Schéma 1.1) :

- Horizontalement, sont indiquées les réactions de transfert d'électron aux potentiels E_1 et E_2 . (étapes électrochimiques notées E)

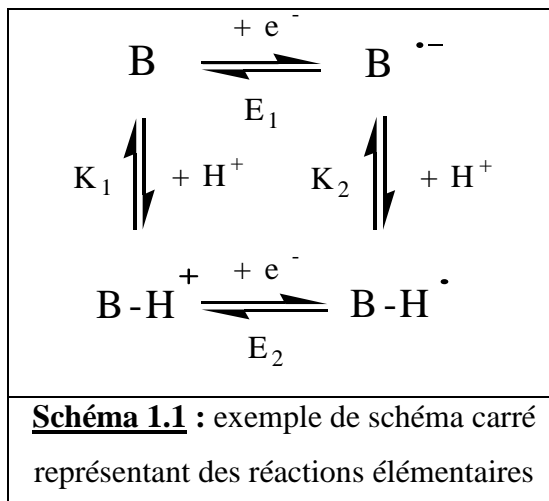
- Verticalement, sont indiquées les réactions chimiques sur les espèces générées. Ce sont des équilibres acido-basiques de transfert de protons K_1 et K_2 (étapes chimiques notées C).

En milieu neutre, le transfert d' e^- précède la protonation, en milieu très acide, c'est l'inverse.

¹³ JACQ J.,
J. Electroanal.Chem., 1971, 29, 149.

Selon l'ordre des réactions, le mécanisme sera noté EC ou EC. Il est possible de combiner plusieurs schémas élémentaires s'il y a plusieurs transferts d'électrons. Les schémas carrés rendent bien compte du mécanisme de réduction sur les liaisons π passant par la formation de radicaux anions.

. Il se forme alors des liaisons C-H et O-H.
(voir § 5, schéma 1.2.).



Notons qu'au cours de l'électrolyse, si une telle réaction est possible, le voisinage immédiat de la cathode va s'alcaliniser à cause de la consommation de protons et celui de l'anode va s'acidifier à cause de leur libération. Ceci peut être préjudiciable si les dérivés sont fragiles.

4. ELECTROLYSES DIRECTES, INDIRECTES ET GENERATION DE REACTIFS :

Avant de donner quelques exemples de synthèse, il est utile de préciser les trois principaux types de procédés sur la mise en œuvre pratique de la technique :

- 1) **les électrolyses directes** :

Le transfert d'électron s'effectue sur le substrat organique à traiter.

- 2) **les électrolyses indirectes** :

Le transfert d'électron s'effectue d'abord sur un médiateur ou un catalyseur redox afin de modifier son degré d'oxydation (ou de réduction) pour qu'il puisse réagir sur le substrat organique. Après cette étape, qui se produit alors en solution, le médiateur retrouve son degré d'oxydation initial. Il doit subir un nouveau transfert à l'électrode pour être actif.

Sa concentration sera très inférieure au substrat (de l'ordre de 5 moles%). On pourra utiliser :

- soit un médiateur redox simple (minéral ou organique),
- soit un complexe organo-métallique, qui participera directement à la réaction attendue.

- 3) **la génération électrochimique de réactifs** :

C'est aussi un composé sous forme inactive qui subira le(s) transfert(s) d'électron mais dans ce cas, le réactif ainsi électrogénéré réagira de façon stoechiométrique avec le substrat.

5. EXEMPLES DE MECANISMES DE REDUCTIONS ELECTROCHIMIQUES :

La plupart des exemples sélectionnés ont fait l'objet d'applications industrielles. Ils sont assez représentatifs des différentes étapes chimiques élémentaires liées au transfert d'électrons. Ils présentent un assez large éventail des facteurs importants agissant sur la sélectivité.

5.1. Mécanisme impliquant un radical anion et une réaction acido-basique : (schéma 1.2)

La réduction d'un carbonyle cétonique conduit à la formation d'un radical anion par transfert d'un électron au potentiel E_1 . En milieu aprotique, il est possible de transférer un deuxième électron à un potentiel E_2 , plus négatif que E_1 . Il se forme transitoirement un dianion. Sur les courbes intensité-potentiel (voir § 8), ce mécanisme (noté EECC) présente deux vagues de réduction mono-électronique séparées généralement d'environ 300 à 400 millivolts.

En présence d'un donneur de proton, le radical anion est très rapidement protoné en un radical neutre plus facile à réduire que le produit de départ (potentiel E_3 avec $E_3 > E_1$). L'anion résultant est enfin protoné en alcool. Sur les courbes intensité-potentiel, on ne décèle alors qu'une seule vague à 2 électrons, dont le potentiel avance (il devient de moins en moins négatif), lorsque l'on augmente l'acidité du milieu (mécanisme noté ECEC)¹⁴.

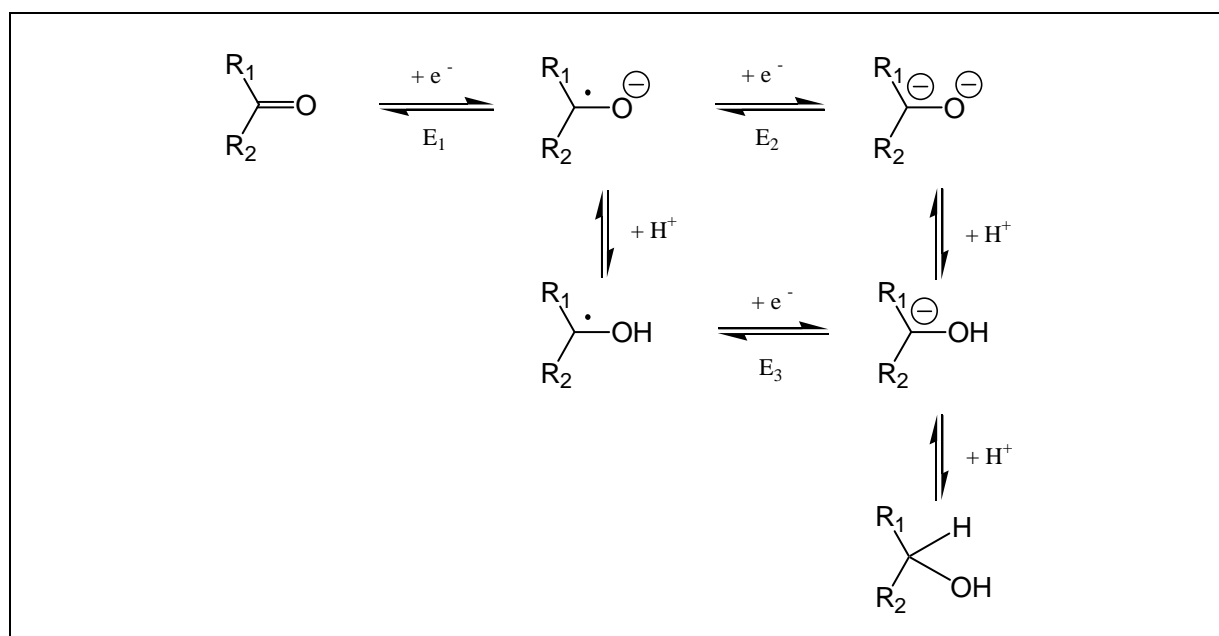


Schéma 1.2. : « schéma carré » appliqué à la réduction électrochimique d'une cétone
Il montre toute l'importance des équilibres acido-basiques associés aux transferts d'électrons.

¹⁴. VIEL E. : Etude Théorique de Mécanismes Electrochimiques en Méthode Stationnaire
thèse, Université scientifique et médicale de Grenoble, 1979.

On peut constater que pour la réaction ECEC, il y a formation de trois intermédiaires réactifs différents : un radical anion, un radical et un anion. Ceux-ci peuvent être impliqués dans diverses réactions secondaires non souhaitées dans le cas présent. En milieu très acide, on peut aussi envisager une protonation du substrat précédant le premier transfert (formation d'un cation). Son potentiel E_4 sera très avancé par rapport à E_1 .

5.2. Mécanisme mixte impliquant une dimérisation radicalaire et une réaction acido-basique :

5.2.1. Réduction d'un carbonyle cétonique en pinacol : (schéma 1.3.)

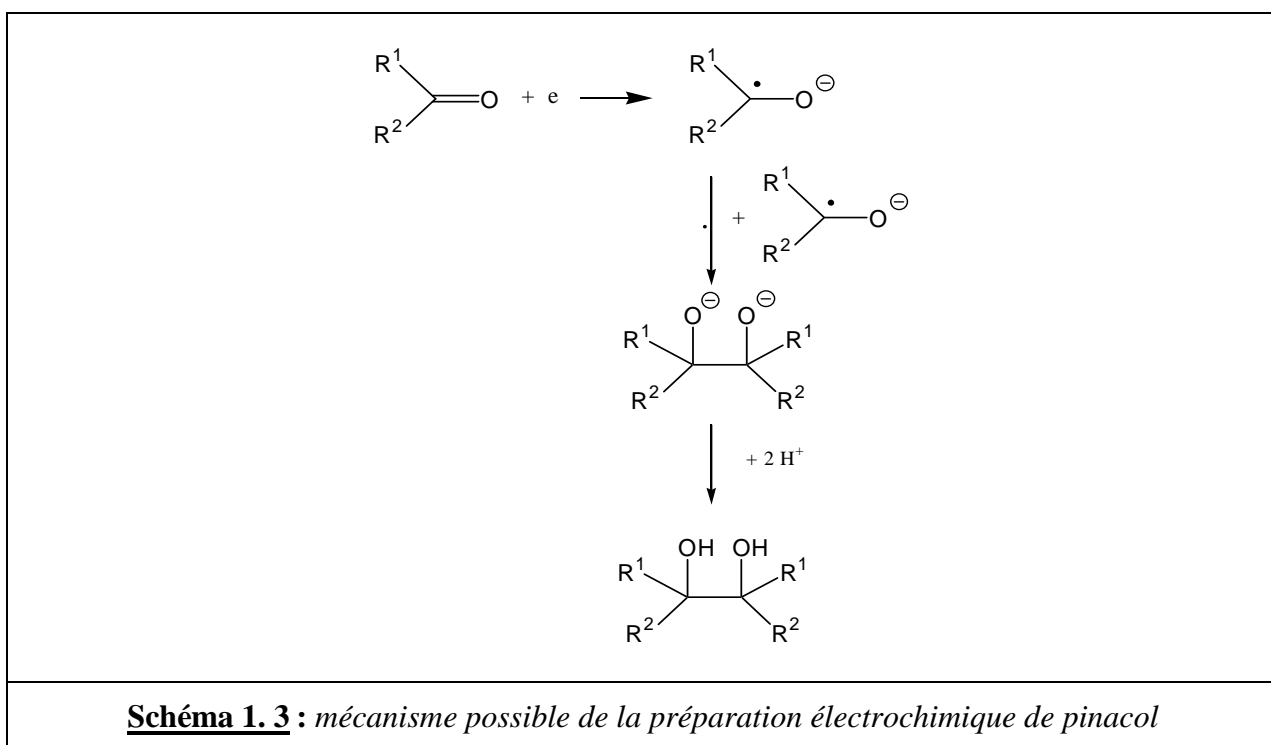
En partant du même substrat que dans le premier exemple mais en modifiant les conditions opératoires (pH, concentration, électrode), on peut favoriser le mécanisme vers la duplication des radicaux intermédiaires avec formation d'une liaison carbone-carbone¹⁵. Il se forme aussi deux liaisons O-H par neutralisation des espèces basiques intermédiaires. Ainsi, on peut obtenir la formation d'un pinacol

Paramètres importants :

Un potentiel peu négatif ainsi qu'une forte concentration en dérivé carbonylé favorisent la dimérisation. Le pH du milieu doit être optimisé. En effet, le milieu doit fournir des protons à la réaction, mais de manière pondérée, pour ne pas l'orienter vers la formation d'alcool, comme dans l'exemple précédent alors que les deux premières étapes (transfert + protonation) sont les mêmes. La nature de l'électrode joue également un rôle important, soit sur la réactivité des radicaux intermédiaires (cathode d'étain), soit en limitant la réduction du milieu protique par une forte surtension à l'hydrogène (voir chapitre 7)¹⁶.

¹⁵ SIMONET J. : l'Electrochimie Organique
L'actualité chimique, **1998**, N°8-9 (numéro spécial, partie I), p. 22.

¹⁶ KHOMYAKOV V.G., TOMILOV A.P., SOLDATOV B.G.,
Elektrokhimiya, **1969**, 5 (7), 850-853.



Applications industrielles ¹² :

Préparation du pinacol à partir de l'acétone (BASF, Diamond Shamrock).

Préparation de l'éthylène glycol à partir du formaldéhyde sur cathode de graphite (procédé).

5.2.2. Hydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile : (schéma 1.4.)

L'adiponitrile est un intermédiaire clé dans la fabrication du nylon 66. C'est la plus importante application industrielle de l'électrosynthèse organique.

Cette réaction est du même type que la précédente : formation d'une liaison carbone-carbone par voie radicalaire et formation de deux liaisons carbone-hydrogène par réaction acido-basique. Deux chemins réactionnels sont proposés par PLETCHER D. et WALSH F.¹⁷, l'un passant par la dimérisation de deux radicaux anions, l'autre passant par l'attaque d'une molécule de départ par le radical anion. D'autres auteurs ont passé en revue six mécanismes réactionnels possibles qui ont fait l'objet d'études approfondies¹⁸. Nous reproduisons au schéma 1.3 celui qui est présenté comme le plus probable. Il n'est toutefois pas complètement exclu de passer par une dimérisation de deux radicaux neutres intermédiaires.

¹⁷ PLETCHER D., WALSH F., *Industrial Electrochemistry*
Editeur : Chapman & Hall, 2nd édition, London, 1990.

¹⁸ ONICIU L., SILBERG IA., CIOMO F.,
Revista de chimie, 1985, 35 (5), 406-410.

Paramètres importants :

De nombreuses études ont mis en avant **le rôle essentiel des cations** de l'électrolyte dans la sélectivité (des ammoniums quaternaires). Ceux-ci forment une couche hydrophobe au voisinage de la cathode¹⁹. Ce phénomène favorise la duplication radicalaire en adiponitrile, par rapport à l'hydrogénation de l'oléfine, qui conduirait au propionitrile. Il est cependant nécessaire d'opérer en milieu protique, car la réaction requiert deux protons. Toutefois, il faut éviter leur réduction en hydrogène. On utilise alors comme cathode des métaux à forte surtension à l'hydrogène (Pb ou Cd par exemple).

Réactions cathodiques et en solution	E C E Dim C	$\text{CH}_2=\text{CH-CN} + e^- \rightarrow [\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^{\cdot-}$ $[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}]^{\cdot}$ $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}]^{\cdot} + e^- \rightarrow [\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^{\cdot-}$ $[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^{\cdot-} + \text{CH}_2=\text{CH-CN} \rightarrow [\text{NC}-(\text{CH}_2)_3\text{CHCN}]^{\cdot-}$ $[\text{NC}-(\text{CH}_2)_3\text{CHCN}]^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$
Réaction anodique		$\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$
Bilan global		$2\text{CH}_2=\text{CH-CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$

Schéma 1. 4 : *mécanisme possible de l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile*

Applications industrielles⁸, pages 1317-1326)

Cette réaction a donné lieu à plusieurs procédés de fabrication industrielle à l'échelle de 90 000 tonnes/an (procédé Monsanto : en solution concentrée) et 30 000 tonnes/an (procédé Asahi en émulsion). Les réacteurs sont de type filtre-pressé avec circulation du milieu réactionnel, ce qui permet de disposer de grandes surfaces d'électrodes, lesquelles sont très rapprochées (2 mm).

Dans le premier procédé industriel MONSANTO, des réacteurs à **compartiments séparés** par des membranes cationiques ont été utilisés. Le catholyte est une solution aqueuse concentrée d'éthylsulfate de tétraéthylammonium et l'anolyte de l'acide sulfurique à 5 % dans l'eau. La réaction anodique est l'oxydation de l'eau qui génère la production d'ions H⁺ nécessaires à la réaction cathodique.

Dans un deuxième temps, le procédé a été modifié afin d'opérer sans compartiments séparés, pour éviter les démontages des réacteurs (changement des membranes usagées). Un électrolyte

¹⁹ ONICIU L., CIOMO F., SILBERG IA.,
Revista de chimie, **1985**, 36 (6), 503-508.

plus conducteur a permis aussi de réduire significativement la chute ohmique et de diminuer ainsi la consommation d'électricité. Une grande vitesse de circulation de la solution, ainsi qu'un soutirage en continu du produit formé, sont aussi des facteurs importants pour la sélectivité. Les rendements dépassent 91 % en adiponitrile²⁰.

5.3. Mécanisme de réduction impliquant un carbanion et un électrophile : (schéma 1.5)

La réduction des liaisons carbone-halogène sur des électrodes classiques s'effectue par un transfert de 2 électrons car le radical neutre intermédiaire est immédiatement réduit en carbanion avec libération de l'halogénure.(étape 2). La formation de liaison carbone-carbone est réalisée par réaction du carbanion avec un électrophile ajouté dans la solution (étapes 3 et 4). Ce mécanisme a été intensivement étudié par l'équipe de MM. PERICHON, NEDELEC, TROUPEL au LECSO à Thiais^{21,22}.

Réaction anodique	1	$M_0 - 2 e^- \rightarrow M^{2+}$
Réaction cathodique	2	$R - X + 2 e^- \rightarrow R^- + X^-$
Réaction en solution	3	$R^- + M^{2+} + X^- \rightarrow [R \cdots M^{2+} \cdots X^-]$
	4	$R^- + E^{(+)} \rightarrow R - E$
Bilan global	5	$R - X + E^{(+)} + M_0 \rightarrow R - E + M^{2+} + X^-$

Schéma 1.5 : mécanisme des réactions utilisant une anode consommable
R représente un groupement alkyle, aryle, benzyle
X représente un halogène : I, Br (de préférence), ou Cl (plus difficile à réduire)

Ces auteurs ont systématiquement utilisé une anode consommable. La contre-réaction (1) consiste en l'oxydation du métal de l'anode (magnésium, aluminium, zinc, fer). La faible valeur du potentiel de cette réaction évite l'oxydation du substrat. Ceci simplifie la mise en œuvre en s'affranchissant de la nécessité de séparer les compartiments. De plus, ces cations servent de contre-ions aux halogénures libérés par la réduction des halogénures d'alkyle à la cathode.

²⁰ ROBERT. R., Industrial Applications of Electroorganic Synthesis
Etude sponsorisée par Electricité de France, 1981.

²¹ CHAUSSARD J., FOLEST J.-C., NEDELEC J.-Y., PERICHON J., SIBILLE S., TROUPEL M.,
 Use of sacrificial anodes in electrochemical fonctionnalisation of organic halides
Synthesis, 1990, 5, 369-381.

²² TROUPEL M., TALLEC A., ROBIN Y.,
Conférences, Stage d'électrosynthèse organique au LECSO, 4-8 février 1991.

Mais, le fait le plus important à souligner est que les cations libérés à l'anode influent sur la réactivité des carbanions en les stabilisant (réaction 3). Ceci favorise la réaction avec les électrophiles ajoutés. La liaison carbone-carbone s'établit par un mécanisme ionique.

Une grande variété d'électrophiles peut être employée conduisant à une grande diversité de produits de substitution :

CO₂ (→ acide carboxylique), SO₂ (→ acide sulfinique), Me₃ Si Cl (→ silane),

DMF (→ aldéhyde), anhydride ou chlorure d'acide (→ cétone),

Aldéhydes ou cétones (→ alcools), R-X (→ R-R), R'-X (→ R'-R),

Dans le cas de la carboxylation de carbonyle ou de réactions similaires, SILVESTRI et al.²³ ont utilisé une anode d'aluminium.

Paramètres importants :

Le solvant doit être aprotique pour éviter la formation de R-H par protonation du carbanion. La nature du cation libéré par l'anode consommable joue un rôle très important sur la sélectivité de la réaction cathodique. On peut donc considérer que la contre-réaction anodique est coopérante dans le mécanisme réactionnel. Le solvant doit avoir un pouvoir dissolvant élevé vis-à-vis de l'halogénure métallique formé, afin d'éviter la formation d'un précipité se déposant sur les électrodes. Le DMF est généralement utilisé. Dans certains cas, la cathode doit subir un pré-traitement (dépôt de cadmium par exemple).

Etude de procédé industriel :

La réaction de carboxylation a fait l'objet d'une étude de procédé²⁴ (avec le soutien de la SNPE et de l'EDF) qui a conduit à la conception d'un réacteur original de forme conique, dit « taille-crayon ». L'anode est constituée de lingots cylindriques de magnésium qui prennent progressivement la forme d'un cône au fur et à mesure de la consommation de l'anode.

5.4. Mécanisme de réduction impliquant des réactions radicalaires en chaîne :

5.4.1. La substitution radicalaire nucléophile du 1^{er} ordre (S_{NR}1) : électrolyse directe :

C'est le type de réaction qui se rapproche le plus des réactions chimiques radicalaires en chaîne. Elle met en jeu un radical neutre R' par réduction monoélectronique directe d'un halogénure lors d'une étape d'initiation²⁵, (Schéma 1.6 : étapes 1a+1b séquentielle ou 2 concertée).

²³ SILVESTRI G., GAMBINO S., FILARDO G.,
Tetrahedron Lett., **1986**, 27 (29), 3429-3430

²⁴ CHAUSSARD J., TROUPEL M., ROBIN Y., JACOB G., JUHASZ J.P.,
J. Appl. Electrochem., **1989**, 19, 345-348

²⁵ COMBELLAS C., MEDEBIELLE M., PINSON J., THIEBAULT A. : L'électrochimie organique

En solution, le radical neutre est attaqué par le nucléophile (étape 3), et la liaison attendue s'établit. Puis le nouveau radical anion généré R-Nu^{•-} effectue une réaction d'oxydo-réduction avec l'halogénure de départ (étape 4), pour former un radical anion initial R-X^{•-} qui propage la chaîne en régénérant R[•] (étape 5).

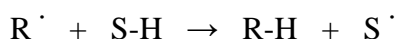
Initiation (séquentielle)	1a	à l'électrode	$R-X + e \leftrightarrow R-X^{\bullet-}$
	1b	en solution	$R-X^{\bullet-} \rightarrow R^{\bullet} + X^-$
Initiation (concertée)	2	à l'électrode	$R-X + e \rightarrow R^{\bullet} + X^-$
Propagation	3	en solution	$R^{\bullet} + Nu^- \rightarrow R-Nu^{\bullet-}$
	4		$R-Nu^{\bullet-} + R-X \rightarrow R-Nu + R-X^{\bullet-}$
	5		$R-X^{\bullet-} \rightarrow R^{\bullet} + X^-$
Bilan global			$R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$

Schéma 1. 6 : mécanisme de la substitution radicalaire nucléophile du 1^{er} ordre (S_{NR1})

Précisons que si R est aromatique, hétéroaromatique ou benzylique, la génération du radical R[•] se fait séquentiellement en deux étapes **1a** et **1b**, car le radical anion a une certaine durée de vie. Dans ce cas, celui-ci diffuse dans la solution et la réduction de R[•] en carbanion est limitée.

Dans le cas où R est un groupe alkyle, la réaction est concertée. Le transfert d'électron est simultané avec la rupture de la liaison carbone-halogène. Le radical se formant à proximité de la cathode, il risque d'être réduit, son potentiel de réduction étant supérieur à celui du produit de départ. Nous y reviendrons en détail au chapitre 7.

La consommation d'électricité est théoriquement quasi-nulle, puisqu'elle n'intervient qu'au niveau de l'initiation. Mais pratiquement, elle est de l'ordre de 20 % de la théorie pour un électron par mole. En effet, la chaîne radicalaire peut se rompre car le radical R[•] peut disparaître par réduction, dismutation ou transfert d'un atome d'hydrogène du solvant selon :

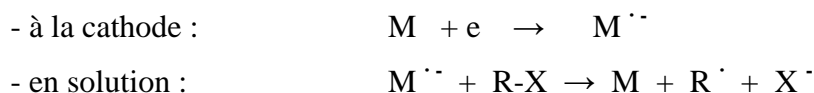


Paramètres importants :

Le solvant doit être strictement aprotique et non donneur d'hydrogène. L'acétonitrile et le DMSO peuvent être utilisés. Mais, c'est l'ammoniac liquide qui donne les meilleurs résultats..

5.4.2. Amélioration de la S_{NR}1 : électrolyse indirecte à l'aide de médiateurs redox :

En fait, comme la réduction bi-électronique est difficile à éviter, surtout avec les dérivés alkyles, on utilise généralement un médiateur redox (M), plus facile à réduire électrochimiquement que l'halogénure de départ. En opérant à un potentiel moins négatif que la réduction de R-X, ce médiateur va donner, par transfert monoélectronique, un nouveau radical anion (non réactif avec le nucléophile), qui va diffuser dans la solution et réaliser la réaction d'initiation loin de l'électrode, selon la séquence suivante :



Le médiateur est ajouté en quantité catalytique, en général de l'ordre de 5 mole %. Il retourne à son état d'oxydation initial après la réaction d'initiation redox. Toute une gamme de médiateurs est disponible avec des potentiels adaptés aux différents R-X à traiter (quinoxaline, phthalonitrile, cyanopyridine, bipyridine, ...). Le rendement de la S_{NR}1 s'en trouve nettement amélioré.

5.5. Electrolyses indirectes électrocatalysées à l'aide d'un complexe métallique :

Le principe de base est le même que pour l'électrolyse indirecte, puisque le transfert électronique ne se fait pas directement sur le substrat. Mais, le médiateur est remplacé par un complexe métallique dont le degré d'oxydation est modifié électrochimiquement et qui entre dans un cycle catalytique conduisant à la réaction chimique souhaitée. Des complexes de métaux de transition comme le palladium et le nickel ont été particulièrement étudiés. Des couplages variés symétriques aryle-aryle ou dissymétriques aryle-alkyle peuvent être obtenus à partir des halogénures correspondants.

Un exemple de couplage mixte publié par PERICHON et al.²⁶ est donné dans le schéma 1.7. Dans une première étape, le métal du complexe est réduit à un degré d'oxydation « 0 » qui lui permet de s'insérer dans la liaison carbone-halogène du substrat. Au cours des étapes suivantes, il est porté à un degré d'oxydation supérieur. Enfin, il doit à nouveau être réduit à l'électrode pour entrer dans un nouveau cycle. La réaction d'introduction d'une chaîne isopropionique sur un aromatique est intéressante sur le plan industriel car on retrouve ce motif sur des produits pharmaceutiques anti-inflammatoires (ketoprofène, nabuprofène, ...).

²⁶ CONAN A., SIBILLE S., D'INCAN E., PERICHON J.,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1990**, 48-49

cathode	1	$\text{Ni}^{\text{II}} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Ni}^0$	$E = -1,2 \text{ V/ECS}$	
solution	2	$\text{Ni}^0 + \text{RCHClCO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{Ni Cl})\text{CO}_2\text{CH}_3$		rapide
	3	$\text{Ni}^0 + \text{Ar-X} \rightarrow \text{Ar Ni X}$		lente
	4	$\text{RCH}(\text{Ni Cl})\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{Al X}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{AlX}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{Ni X}_2$		
	5	$\text{RCH}(\text{AlX}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{ArNiX} \rightarrow \text{Ar-CHRCO}_2\text{CH}_3 + \text{Al X}_3 + \text{Ni}^0$		
anode	6	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}$		
solution	7	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{X}^- \rightarrow \text{Al X}_3$		
bilan		$\text{Ar-X} + \text{RCHClCO}_2\text{CH}_3 + 2 \text{e} \rightarrow \text{Ar-CHRCO}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^- + \text{X}^-$		

Schéma 1. 7 : exemple d'une électrosynthèse électrocatalysée avec un complexe de nickel .
L'halogénure d'aryle peut-être un bromure ou un iodure. R = H ou CH₃.

Paramètres importants :

Le solvant doit être aprotique, toujours pour éviter la protonation des intermédiaires (DMF + bromure de tétrabutylammonium : 50 mmol). Il convient d'utiliser une anode consommable d'aluminium. Le nickel est complexé par la 2,2-bipyridine (concentration : 5 mole % / substrat).

Une des difficultés est que l'insertion du Ni⁰ est lente dans la liaison Ar-X et rapide dans la liaison R-X. Ceci conduit préférentiellement à la formation du dimère R-R, si l'on introduit au départ tous les substrats dans la solution, Pour éviter cela, Ar-X seul est introduit au départ. Une solution de R-X est additionnée progressivement au pousse-seringue en fonction du degré d'avancement du couplage. Il est généralement nécessaire d'opérer à chaud pour accroître la cinétique de certaines étapes chimiques. Les rendements sont meilleurs avec les iodures d'aryle (70 à 85 %), qu'avec les bromures (40 à 70 %).

Dans le cas où l'alkyle est un groupement iso-propionique, il a été utilisé des copules chirales d'EVANS à la place de l'ester. Une induction asymétrique est obtenue sur le produit final.

Autres réactions d'électrosynthèse catalysées avec des complexes du nickel :

D'autres réactions catalysées de cette façon sont possibles²⁷, comme les couplages, avec formation d'une liaison carbone-carbone, entre des bromures d'aryle et des oléfines type acrylate d'éthyle. Ils conduisent à l'addition de l'aromatique sur la double liaison (schéma 1.8).

²⁷ CONDON-GUEUGNOT S., LEONEL E., NEDELEC J.-Y., PERICHON J.,
J. Org. Chem., **1995**, 60, 7684-7686.

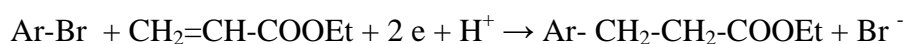


Schéma 1. 8 : exemple de réaction électrocatalysée avec un complexe de nickel

Le catalyseur est alors du bromure de nickel (5 mole% / substrat) complexé par un excès de pyridine qui sert aussi de cosolvant avec le DMF. Dans ce cas, les rendements sont meilleurs avec une anode consommable en fer (63%) plutôt qu'en aluminium (42%), ce qui montre toute l'importance de la nature des cations libérés par oxydation anodique.

5.6. Réaction impliquant des espèces adsorbées sur la cathode :

l'hydrogénation électrocatalytique

L'Hydrogénation Electro-Catalytique (HEC) fait intervenir très clairement un double phénomène d'adsorption (schéma 1.9.). La première étape est électrochimique. Elle consiste en la réduction d'un proton (hydraté), ou bien d'une molécule d'eau, en hydrogène élémentaire qui s'adsorbe sur le métal de la cathode. Le substrat est lui-même adsorbé et la réaction d'hydrogénation d'une insaturation se produit entre espèces adsorbées sur la surface métallique.

Ce procédé n'a donc pas besoin d'utiliser de l'hydrogène gazeux. Son intérêt par rapport à la voie chimique est d'éviter la rupture de la liaison H-H de l'hydrogène moléculaire qui demande beaucoup d'énergie (température élevée) et une haute pression (autoclave).

PLETCHER et al.²⁸ ont décrit le mécanisme de la réaction sur électrode de graphite recouverte de noir de palladium dans le méthanol en présence d'acide acétique, pour divers substrats.

LESSARD et al.²⁹ ont particulièrement étudié cette réaction sur une cathode en nickel de Raney sur les énones et le phénanthrène dans une optique d'application industrielle. Entre autres, ils ont étudié l'effet du contrôle périodique du courant sur la sélectivité (séquence alternant un temps avec courant imposé et un temps avec un courant nul). L'objectif est d'adsorber simultanément sur la cathode une quantité équivalente des deux réactants : l'énone et l'hydrogène. Nous en reparlerons dans le chapitre sur les modes de travail en électrosynthèse.

²⁸ CLEGHORN S.J.C., PLETCHER D.,
Electrochim. Acta, **1993**, 38 (2/3), 425-430

²⁹ MAHDAVI B., CHAMBRION P., BINETTE J., MARTEL E., LESSARD J.,
Can. J. Chem., **1995**, 73, 846-852

Réduction H ⁺ et adsorption	1	$\text{H}_3\text{O}^+ + e + \text{M} \leftrightarrow \text{M}(\text{H})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$
Adsorption du substrat	2	$(\text{Y}=\text{Z}) + \text{M} \leftrightarrow \text{M}(\text{Y}=\text{Z})_{\text{ads}}$
Hydrogénation du substrat	3	$\text{M}(\text{Y}=\text{Z})_{\text{ads}} + 2 \text{M}(\text{H})_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{M}(\text{YH-ZH})_{\text{ads}}$
Désorption substrat hydrogéné	4	$\text{M}(\text{YH-ZH})_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{YH-ZH} + \text{M}$
Bilan global sur la cathode		$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e + (\text{Y}=\text{Z}) \rightarrow \text{YH-ZH} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$
Réactions secondaires (Tafel) ou bien (Heyrovsky)	5 6	$2 \text{M}(\text{H})_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{M}$ $\text{M}(\text{H})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{M} + \text{OH}^-$

Schéma 1. 9 : mécanisme réactionnel de l'hydrogénation électrocatalytique (HEC)
M représente le métal de la cathode ; Y=Z représente une énone ou des cycles polyaromatiques

6. EXEMPLES DE MECANISMES D'OXYDATIONS ELECTROCHIMIQUES :

6.1. Mécanisme impliquant un carbocation et une déprotonation : la méthoxylation

Cette réaction concerne des amines secondaires protégées par un groupe carbamate ou N-acétyle. Dans ce cas, c'est le doublet de l'azote qui subit une perte d'électron pour générer le radical cation. A l'opposé des réactions de réduction, cette espèce acide peut se déprotonner. L'espèce radicalaire résultante perd à nouveau un électron pour donner un carbocation en α de l'azote qui est attaqué par un nucléophile. Dans notre exemple (schéma 1.10), c'est le solvant, le méthanol, qui joue ce rôle. On aboutit finalement à un dérivé méthoxylé en α d'azote.

Ces dérivés sont intéressants en synthèse car ils peuvent être libérés des cations iminiums par action d'un acide de LEWIS. On peut introduire de cette façon une chaîne carbonée en α de l'azote^{30,31,32}.

De plus une induction asymétrique sur le dérivé final a été obtenue récemment par MARTENS, ROYER et al.³³ en opérant avec un groupe sulfoxyde prochiral lié à l'azote d'une pipéridine.

³⁰ SHONO T. :Oxidation Of Amides And Carbamates
Tetrahedron, **1984**, 40 (5), 811,

³¹ SHONO T., TERAUCHI J., MATSUMURA Y.,
Chem. Lett., **1989**, 1963-1966.

³² DAMOUR D., PULICANI J.-P., VUILHORGNE M., MIGNANI S.,
Synlett, **1999**, 6, 786-788.

³³ TURCAUD S., SIERECKI E., MARTENS T., ROYER J.,
J.O rg. Chem., **2007**, 72, 4882-4885.

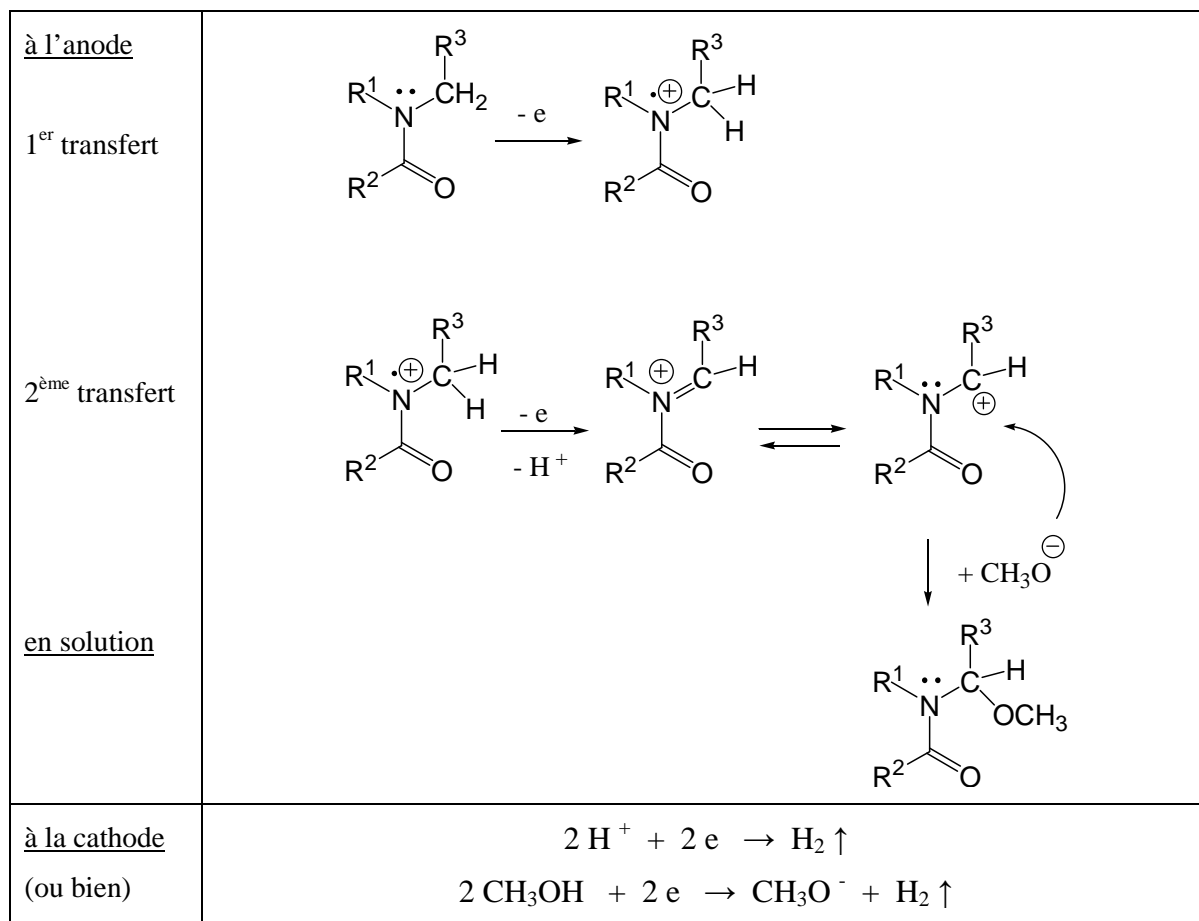


Schéma 1. 10 : mécanisme des méthoxylations électrochimiques en α d'azote
 $R^1, R^2 =$ groupes alkyles voire un cycle carboné, $R^3 =$ groupes alkyles ou O-alkyle.

Paramètres importants :

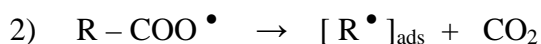
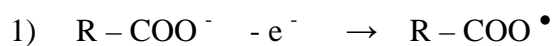
Le matériau de l'anode doit être en graphite. L'électrolyte est généralement du para-toluène sulfonate de tétraéthylammonium. L'anion ainsi que l'anode sont importants. Le montage électrique est simple (intensité imposée). Les électrolyses sont effectuées dans un réacteur sans séparation de compartiments. Mais, il doit être réfrigéré, car la densité de courant étant assez élevée, la solution s'échauffe. La réaction cathodique est un dégagement d'hydrogène. Elle génère à la cathode une base (probablement du méthanolate), qui neutralise l'acidité libérée par la réaction anodique. Ainsi, le système est auto-régulé du point de vue acido-basique.

6.2. Mécanisme impliquant des radicaux neutres : la réaction de KOLBE³⁴ : (schéma 1.11)

C'est la plus ancienne réaction d'électrosynthèse organique décrite. La formation d'une liaison carbone-carbone se fait par un couplage des radicaux obtenus par oxydation anodique de carboxylates (préférentiellement primaires) sur électrode de platine. A l'origine, elle consistait en la préparation de l'éthane par électrolyse des acétates (voir compléments chapitres 4 et 8).

³⁴ KOLBE A.W.H.,
Liebigs Ann. Chem., **1849**, 69, 257

a) Réactions anodiques :



b) Réaction cathodique :

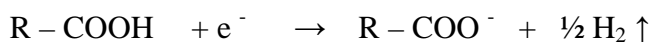


Schéma 1. 11 : *mécanisme de la réaction de Kolbe*

Paramètres importants : (TORII S., TANAKA H. ⁸ : **Carboxylic Acids**, *chapitre 14*, p.535)

On peut dégager deux facteurs primordiaux :

- 1) le rôle de l'adsorption sur l'anode des espèces radicalaires formées est essentiel à l'obtention de la réaction souhaitée. Pour obtenir ce phénomène, le choix du matériau de l'anode est essentiel, mais il est pratiquement restreint au platine, métal précieux non oxydable le plus courant. L'adsorption préalable du carboxylate est également envisagée.
- 2) la contre-réaction à la cathode est la réduction des protons de l'acide et la libération du carboxylate en quantité stoechiométriquement équivalente à sa consommation à l'anode. Elle permet une régulation de la concentration des espèces réactives pendant toute la durée de l'électrolyse (contre-réaction coopérante). Le substrat de départ sert également d'électrolyte assurant ainsi la conduction de la solution. L'addition d'un autre électrolyte est préjudiciable au mécanisme, car les anions, autres que les carboxylates, perturbent l'adsorption des radicaux et font évoluer le mécanisme vers le transfert bi-électronique.

Il faut également noter que la densité de courant doit être élevée pour que l'adsorption du substrat et de ses dérivés s'effectue à la place des molécules du solvant qui, dans le cas de l'eau ou du méthanol, sont plus facilement oxydables que les carboxylates.

Applications industrielles :

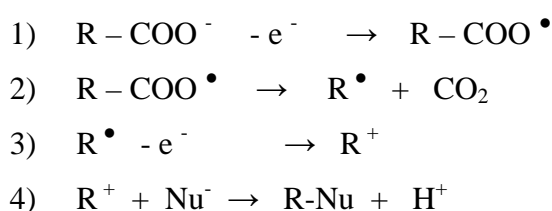
Une des applications importantes est la synthèse de diacides à longue chaîne à partir d'hémi-esters de diacides à chaîne courte, par exemple le diméthyl sébaçate par électrolyse du mono-méthyladipate. Cette extension de la réaction de KOLBE a été proposée par BROWN et WALKER en 1891.

6.3. Mécanisme impliquant un carbocation et un nucléophile :

la réaction de HOFER-MOEST : (Schéma 1.12)

Dans les mêmes conditions que la réaction de KOLBE, mais en changeant le matériau de l'anode (graphite), les radicaux ne s'adsorbent pas et perdent à nouveau un électron pour donner le carbocation correspondant. Ce dernier peut alors réagir avec un nucléophile en solution, celui-ci pouvant être le solvant. Dans le méthanol, on obtient des dérivés méthoxylés à la place du groupe carboxylate. Dans l'acétonitrile, on obtient des dérivés acétamido après hydrolyse selon la réaction de RITTER (⁸ et ³⁵).

a) Réactions anodiques :



b) Réaction cathodique :

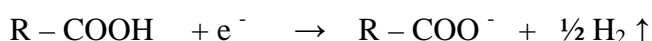


Schéma 1. 12 : *mécanisme de la réaction de HOFER-MOEST*
(Nu = OCH₃, dans le méthanol et -NHCOCH₃ dans l'acétonitrile)

Paramètres importants

On voit que le matériau de l'anode est primordial pour orienter le mécanisme soit dans la voie KOLBE, soit dans la voie HOFER-MOEST. Mais d'autres facteurs sont importants comme le degré de ramification du carbone porteur du carboxylate. Les carboxylates tertiaires donnent directement cette réaction car les radicaux s'oxydent facilement en carbocation avant leur adsorption. Apparemment, seuls les primaires et les secondaires peuvent réagir selon un mécanisme KOLBE.

6.4. Electrolyses indirectes à l'aide de médiateurs redox :

Les deux derniers exemples concernent deux réactions électrochimiques dites « indirectes », c'est-à-dire que le transfert électronique se fait sur un médiateur redox qui va ensuite oxyder le

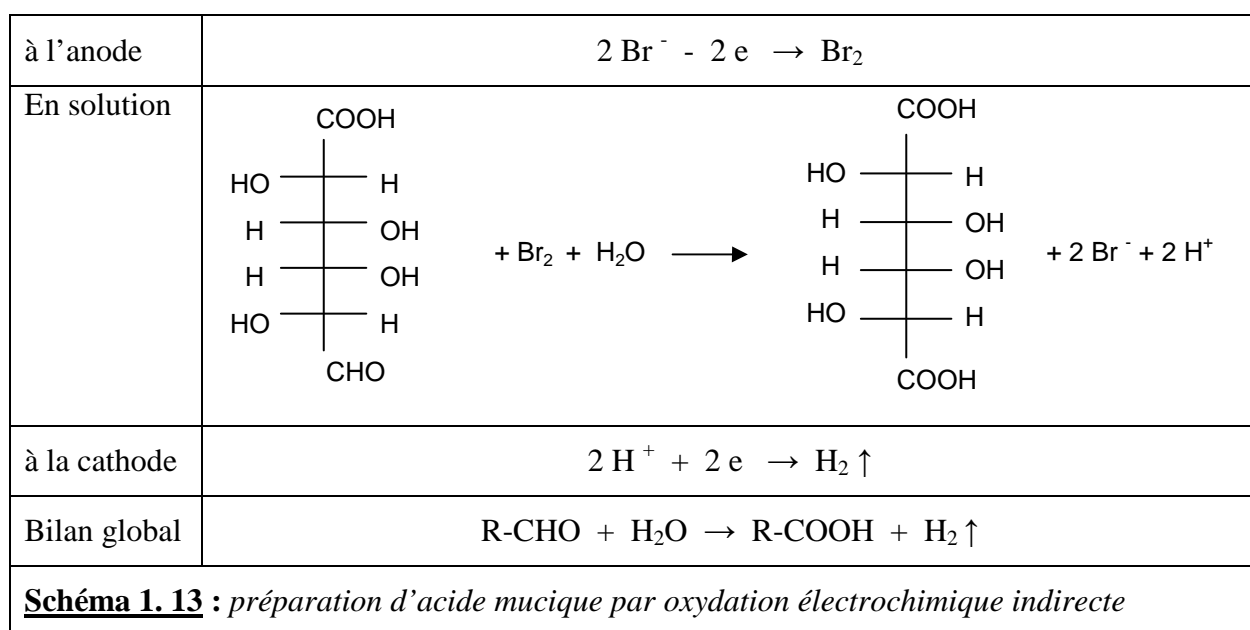
³⁵ LEBREUX Frédéric

Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, 2008, chapitre 3, p.165

substrat à transformer. Elles ont donné lieu à des applications industrielles. Il est intéressant de comparer les différences des deux approches au niveau de la conception du réacteur.

6.4.1 Synthèse de l'acide mucique par oxydation de l'acide galacturonique :

L'acide galacturonique (aldéhyde-acide) est un sous-produit de l'industrie agro-alimentaire. Il peut être transformé en acide mucique (diacide), par le brome généré par oxydation anodique des bromures en milieu aqueux (schéma 1.13). Ce dérivé biodégradable est utilisé comme tensio-actif en cosmétique ou comme additif dans les lessives. Etant insoluble en milieu aqueux acide, l'acide mucique précipite dans le milieu réactionnel et est isolé par simple filtration.



Paramètres importants :

Les compartiments doivent être séparés pour éviter la réduction sur cathodique du brome formé à l'anode avant qu'il ne réagisse avec le substrat. Un milieu acide est nécessaire pour rester sur la formation du brome. La contre-réaction cathodique est la réduction des protons en hydrogène. Elle compense la formation d' H^+ dans le compartiment anodique, d'un point de vue stoechiométrique. Cette réaction est donc autorégulée du point de vue acido-basique. Le produit d'arrivée n'étant pas soluble dans le milieu, il précipite, ce qui facilite sa récupération.

Application industrielle (société A.R.D. avec l'aide de l'EDF) :

A l'occasion de cette étude, FAUVARQUE et al ³⁶, ont introduit le concept de réacteur « électrogrignard », qui consiste à utiliser un réacteur chimique industriel classique de type

³⁶ FAUVARQUE J.-F., MESTRE M., TREVIN S., MARZOUK H., JUD J.-M., L'Electrochimie Organique *L'actualité chimique*, **1998**, N°10 (numéro spécial, partie II), 48-50

Grignard, à double enveloppe, en l'adaptant au procédé électrochimique. Le corps du réacteur de 1200 l n'est pas modifié et sert de compartiment anodique.

Par contre, le couvercle a été modifié pour recevoir à la fois les électrodes en déployé de titane platiné, les contacts électriques, le compartiment cathodique (constitué d'un cylindre en polyéthylène microporeux industriel), sur lequel sont plaquées les électrodes (afin de minimiser la chute ohmique), ainsi que les jonctions avec les condenseurs pour piéger les vapeurs.

135 kg d'acide galacturonique sont ainsi traités dans 670 l de solution aqueuse d'acide bromhydrique à 0,5 M.l⁻¹. Le catholyte est constitué de 425 l du même milieu sans substrat. L'intensité est fixée à 1000 A au début (8 h), puis 1300 A (27 h), sous une tension faible de 1,8 à 2,6 V. 127 kg d'acide mucique ont été isolés par filtration avec un rendement de 94 %.

Ce concept est très intéressant, car il permet d'utiliser au maximum des installations chimiques classiques en minimisant les études d'un nouveau réacteur. Il est également possible de travailler en milieu hétérogène. Toutefois, cette solution ne peut pas s'appliquer à tout type d'électrosynthèse.

6.4.2. Oxydation sélective de groupe méthyle toluénique en aldéhyde benzylique :

Le dioxyde de manganèse MnO₂ peut être utilisé pour réaliser l'oxydation de méthyle toluénique en aldéhyde. Toutefois, le minéral dont il provient, la pyrolusite, contient des impuretés qui semblent responsables d'une perte de sélectivité³⁷.

Le sulfate manganique purifié donne de meilleurs résultats (sélectivité 83,8 %). Le métal est réduit à l'état de Mn^{II}, mais il peut être régénéré en Mn^{III} par voie électrochimique. Ce qui permet de limiter le rejet de déchets, le seul rejet important étant l'hydrogène formé par la réaction cathodique de réduction des H⁺. Un exemple d'application est donné au schéma 1.14.

³⁷ VAUDANO P. : L'Electrochimie Organique
L'actualité chimique, **1998**, N°10 (numéro spécial, partie II), 53-56

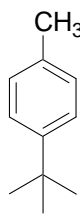
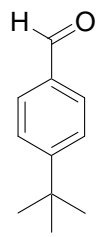
Etape électrochimique	$4 (\text{Mn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) \quad 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 (2 \text{Mn}^{3+}, 3 \text{SO}_4^{2-}) + 4 \text{e} + 4 \text{H}^+$
Etape chimique	$4 \text{Mn}^{3+} + \text{H}_2\text{O} +$  $\rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}^+$ 
Bilan redox	$4 \text{Mn}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar-CH}_3 \rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}^+ + \text{Ar-CHO}$

Schéma 1. 14 : oxydation électrochimique indirecte d'un méthyle toluénique en aldéhyde.
Le sel de manganèse est sous forme de sulfate et le milieu est de l'acide sulfurique.

Paramètres importants et applications industrielles :

Un procédé industriel a été étudié à l'Ecole polytechnique de Lausanne et appliqué par la société GIVAUDAN. Afin d'éviter la pollution des électrodes par des composés organiques, la réaction chimique d'oxydation du substrat et la régénération électro-chimique du sulfate manganique sont effectuées séparément. Ce choix permet en outre de pouvoir traiter différents dérivés toluéniques avec le même oxydant, mais il nécessite une étape de purification avant électrolyse.

L'oxydant n'étant que partiellement soluble dans le milieu aqueux sulfurique, les cellules industrielles « type-presse » risquaient de se colmater. Il a donc été nécessaire de concevoir un nouveau réacteur sans séparateur pouvant fonctionner avec un solide en suspension. Toutefois, cette faible solubilité du médiateur permet d'opérer sans compartiment séparé, sa réduction sur la cathode étant minimisée. La contre-réaction est simplement la réduction des protons.

Ainsi, 1 kMole de MnSO_4 , H_2O (soit environ 170 kg), dans H_2SO_4 aqueux à 50 %, est traitée dans 18 cellules à circulation, en parallèle, comportant 20 m² d'électrodes sous 4000 A. Le taux de conversion du Mn^{2+} atteint 80-85 %.

6.5. La génération électrochimique de réactifs :

Les halogénations sont des exemples caractéristiques de cette voie. Les halogénures sont oxydés anodiquement à un électron. L'halogène généré réagit ensuite in situ sur une molécule organique et soit se substitue à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, soit s'additionne sur une oléfine. Ainsi, il est possible de réaliser des chlorations, des bromations ou des iodations. Dans ce dernier cas, l'iode est oxydé au degré d'oxydation I^+ dans l'acétonitrile. Ceci génère l'intermédiaire réactif $[\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N I}]^+$ capable de réaliser, par exemple, l'iodation de l'anisole avec

90 % de rendement (⁸ p. 1094) . Dans ces procédés, le réactif réagit chimiquement avec le substrat de manière stoechiométrique.

La réaction qui a trouvé un important débouché industriel est la perfluoruration (ref ⁸ chapitre 26, p. 1103) par voie électrochimique. Le procédé Simon mis au point dans les années 1930, permet de substituer tous les hydrogènes d'un alcane par des fluors selon le bilan global (schéma 1.15) :

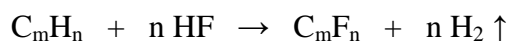


Schéma 1. 15 : perfluoruration des alcanes (procédé Simon et procédé Phillips)

La réaction se déroule en HF liquide anhydre, sur anode de nickel. Le dégagement d'hydrogène est dû à la réduction cathodique de l'acide fluorhydrique formé à l'anode, mais le mécanisme de la réaction anodique n'est pas complètement connu. Le métal est oxydé partiellement en fluorure de nickel et semble participer directement à la réaction.

Dans le procédé Phillips qui s'effectue dans KF, HF fondu comme électrolyte et avec une anode de carbone poreux par laquelle est introduit le substrat qui peut être gazeux (éthane par exemple pour préparer le perfluoroéthane), il est admis que le mécanisme passe par l'oxydation des fluorures.

Lorsqu'elle est réalisée dans l'acétonitrile avec le fluorure de tétrabutyl ammonium, la fluoruration d'un aromatique est limitée à un seul atome.

7. QUELQUES CONCLUSIONS SUR LES EXEMPLES D'ELECTROLYSES DIRECTES :

Il apparaît clairement que l'on peut décomposer une réaction électrochimique en étapes élémentaires simples consistant soit en un transfert d'électron, soit en une réaction chimique conduisant chacune à des espèces intermédiaires plus ou moins réactives.

Il est intéressant de raisonner sur les propriétés et la stabilité de ces espèces intermédiaires en fonction de leurs interactions possibles avec les constituants du milieu pour pouvoir orienter la réaction globale dans le sens désiré. Précisons cependant que l'objet de cette approche n'est pas d'obtenir des preuves expérimentales indiscutables de l'existence de telle ou telle espèce mais de sélectionner des conditions opératoires optimales.

On peut déjà prévoir deux types d'interactions : temporaires ou permanentes qui sont sommairement indiquées dans le tableau ci-dessous.

interactions	solvant	électrode	électrolyte	Equilibre acido/basique
temporaires	- solvation - caractère Protique / aprotique	Physisorption	- cations = acides de Lewis - couche hydrophobe	Modification du potentiel redox
Permanent (liaisons covalentes)	Réactions diverses - addition - substitution	chimisorption à greffage covalent	- Anions = nucléophiles	protonation

Si les interactions dites temporaires ne laissent pas de traces dans la structure du produit final, elles peuvent avoir une grande influence sur l'orientation du mécanisme. Nous y reviendrons.

Nous avons réuni dans le tableau 1.2 l'analyse sommaire de quelques exemples d'électrolyses directes décrites précédemment, les espèces réactives ainsi que différents paramètres essentiels.

Sch Nb e ⁻	Fonctions à modifier	Produit attendu	Liaisons rompues	Espèce primaire	Espèce second.	Liaisons formées	Réactions couplées	Paramètres importants
1.1 2 e ⁻	cétone	alcool	π C=O	Radical anion	Radical neutre	C-H O-H	double protonation	Milieu protique
1.2 1 e ⁻	cétone	pinacol	π C=O	Radical anion	Radical neutre	C-C 2 C-H	Hydrodimérisation	Milieu protique, neutre ou alcalin, Forte concentration
1.3 1 e ⁻	Acrylonitrile	Adiponitrile	π C=C	Radical anion	Radical neutre	C-C 2 C-H	Hydrodimérisation	Adsorption ammonium quaternaire
1.8 2 e ⁻	énone	cétone	π C=C	Hydrogène adsorbé	/	2 C-H	Hydrogénation	Milieu protique cathode nickel Raney Impulsions électriques
1.4 2 e ⁻	Halogénure d'alkyle	Ar-CO ₂ ⁻	σ C-X	radical	Carbanion	C-C	Carboxylation	Milieu aprotique Anode consommable
1.5 ϵ e ⁻	Halogénure d'aryle	Couplage Ar-Nu	σ C-X	Radical anion	Radical neutre	C-SR	Réaction / nucléophile	Milieu aprotique (NH ₃) Médiateur redox
1.6 2 e ⁻	Halogénure d'alkyle	Couplage Ar-R	σ C-X	Addition oxydante sur Ni ⁰	Ni ^{III} ?	C-C	Réaction / électrophile	Milieu aprotique Catalyse/complexe Ni Anode consommable
1.9 2 e ⁻	carbamate	Méthoxy en α azote	Doublet azote	Radical cation	Radical neutre	C-OCH ₃	Réaction / nucléophile	Anode de graphite Pas de séparation
1.10 1 e ⁻	carboxylate	Dimère du radical	σ C-CO ₂ ⁻	Radical neutre	/	C-C	Dimérisation de KOLBE	Anode de platine Pas de séparation
1.11 2 e ⁻	carboxylate	Couplage R-Nu	σ C-CO ₂ ⁻	Radical neutre	Carbocation	C-OCH ₃	HOFER-MOEST	Anode de graphite Pas de séparation

Tableau 1. 2 : récapitulatif des étapes élémentaires des mécanismes, des espèces réactives et des paramètres importants en fonction des réactions attendues.

Avant d'aborder plus en détail la manière dont agit chaque paramètre, nous pouvons déjà retenir quelques grandes tendances qui nous serviront dans notre étude :

- les cations vont jouer un rôle dans l'approche des substrats vis-à-vis de la cathode,
- les phénomènes d'adsorption sur le matériau de l'électrode vont présenter une grande influence dans les mécanismes impliquant des radicaux neutres,
- En solution concentrée, la réaction se déroulant sur l'électrode de signe opposé va prendre une grande importance dans le maintien du bilan acido-basique dans le réacteur.
-

8. APPROCHE THEORIQUE ET PRATIQUE DES PARAMETRES EN ELECTROCHIMIE :

8.1. Les trois modes de transports en solution : définitions :

Rappelons que le terme « **transport** » (de masse ou de matière) s'applique au déplacement des molécules des constituants du milieu entre les électrodes et le cœur de la solution, alors que le terme « **transfert** » (de charge) est réservé pour désigner les échanges d'électrons entre une électrode et un constituant de la solution,

a) La convection : (que l'on retrouve dans la chimie classique)

C'est le déplacement de la matière due principalement à l'agitation mécanique et à l'agitation thermique. Elle concerne tous les constituants de la solution.

b) La migration : (spécifique à l'électrochimie)

C'est le déplacement des espèces chargées électriquement sous l'effet du champ électrique régnant entre les électrodes. Ces dernières attirent les espèces de signe opposé. La migration concerne donc les ions de l'électrolyte et les espèces chargées générées par les réactions.

c) La diffusion :

Elle s'établit entre deux points de la solution dans lesquels les concentrations d'un composant donné sont différentes. Le composant diffuse de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée et tend à uniformiser la concentration du milieu. Ainsi, lorsqu'un substrat réagit par réaction électrochimique, sa concentration diminue à l'électrode. Une diffusion de ce substrat s'établit depuis le cœur de la solution pour compenser ce manque. A contrario, les espèces formées à l'électrode vont diffuser dans le sens inverse vers le cœur de la solution où leur concentration est nulle, du moins au début de l'électrolyse.

**8.2. L'interface électrode/solution en fonction du potentiel :
courant capacitif et courant faradique :**

Considérons une électrode plongée dans une solution électrolytique contenant un substrat P. Faisons varier le potentiel de celle-ci (lequel représente le niveau d'énergie des électrons dans un matériau conducteur). Trois cas peuvent être envisagés (Figure 1.2.) :

Cas N° 1 : le potentiel n'atteint pas une valeur suffisante pour qu'il y ait transfert d'électron, ni dans le sens de la réduction, ni dans le sens de l'oxydation sur un composé en solution. Il n'y a pas d'électrolyse. Toutefois, l'interface électrode/solution se comporte comme un condensateur. L'accumulation de charges électriques à la surface métallique entraîne une accumulation d'ions de signe opposé côté solution ainsi qu'une orientation des molécules de solvant. **Il circule transitoirement un courant, dit capacitif**, correspondant à la charge de ce condensateur. Mais son effet subsiste tant que l'électrode est sous tension. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'orientation des molécules et donc sur la sélectivité des réactions. Il sera précisé au paragraphe 8.6.

Cas N°1 : potentiel de valeur insuffisante	Cas N°2 : potentiel suffisant négatif	Cas N°3 : potentiel suffisant positif
<p>Electrode / solution Potentiel négatif OM basse vacante Niveau d'énergie des électrons OM haute occupée</p>	<p>Electrode / solution Potentiel négatif e- OM basse vacante Niveau d'énergie des électrons OM haute occupée</p>	<p>Electrode / solution Potentiel positif OM basse vacante Niveau d'énergie des électrons e- OM haute occupée</p>
Courant capacitif transitoire Pas de courant faradique	Transfert d'un électron de l'électrode sur l'orbitale BV Courant cathodique	Transfert d'un électron depuis l'orbitale OH sur l'électrode Courant anodique
Pas de réaction	Réduction : $P + e^- \rightarrow P^{\cdot-}$	Oxydation : $P - e^- \rightarrow P^{\cdot+}$

Figure 1. 2 : phénomènes se déroulant aux électrodes en fonction du potentiel appliqué.

Cas N° 2 : Le potentiel de l'électrode est porté à une valeur suffisamment négative pour que les électrons du métal transférés dans l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (BV ou LUMO) correspondant à une fonction acceptrice du substrat. Un courant cathodique s'établit, permettant la transformation du produit P en une espèce réduite. **Ce courant est appelé faradique**, car il conduit à une transformation par application de la loi de Faraday (la quantité de matière transformée est proportionnelle à la quantité d'électricité).

Si le substrat P est porteur de deux fonctions (F_1 et F_2) déficitaires en électrons, il sera possible d'être sélectif en réglant le potentiel de l'électrode à la valeur du potentiel de réduction de F_1 (à condition que les valeurs des potentiels de réduction soient suffisamment différentes). En opérant, au potentiel de F_2 , on obtiendrait bien entendu le mélange des produits de réaction sur les deux fonctions.

Une des questions traitées dans notre travail (chapitre 3) est de savoir si l'on peut intervertir les valeurs des potentiels de réduction des deux fonctions d'une manière prévisible, en changeant simplement le cation de l'électrolyte, afin de pouvoir réduire F_2 sans modifier F_1 .

Cas N° 3 : Si nous portons l'électrode à un potentiel suffisamment positif, elle se trouvera déficitaire par rapport à l'orbitale moléculaire du substrat la plus haute occupée (HO ou HOMO). Un transfert d'électron se produira alors depuis le substrat vers l'électrode (oxydation). **Il s'établira alors un courant faradique anodique.**

Comme précédemment, si le substrat P est porteur de deux fonctions riches en électrons, nous pourrons les différencier, en réglant le potentiel de l'électrode à la valeur de la fonction la plus facilement oxydable.

8.3. Structuration de la solution en couches parallèles : double couche, couche de diffusion :

A partir de la surface d'une électrode sous tension, nous rencontrons trois zones qui s'interpénètrent mais qui sont le siège de phénomènes physiques distincts :

- la zone 1 : la double couche électrochimique :

C'est le voisinage immédiat de l'interface. Son épaisseur est de l'ordre d'un nm dans un électrolyte 0,1 M.l⁻¹. Les effets du champ électrique (courant capacitif) et du matériau de l'électrode y sont prépondérants. Sa structure et ses propriétés sont détaillées plus loin.

- la zone 2 : la couche de diffusion :

Son épaisseur est de l'ordre de 1 à 10 μm . Elle se superpose à la première.

Elle est due au fait que la concentration à l'électrode, en substrat électroactif, diminue, suite à la transformation de ce dernier, et que la concentration en espèce(s) réactive(s) formée(s) y est maximale.

- la zone 3 : le reste de la solution (« the bulk ») :

Elle peut être considérée comme homogène lorsque l'agitation est efficace. Sa concentration en substrat et en produit évolue en fonction du degré d'avancement de la réaction. Elle est de dimension millimétrique à centimétrique et concerne tout le volume du réacteur.

Il existe donc un facteur d'échelle d'environ 10^3 à 10^4 entre les épaisseurs de ces trois zones.

8.4. Conséquence de la structuration de la solution sur le plan chimique :

La conséquence essentielle de cette structuration est que le déroulement des réactions chimiques couplées s'étalera sur une distance plus ou moins éloignée de l'électrode selon leur cinétique. En particulier, leur environnement sera différent sur le plan des rapports de concentration entre les espèces réactives en présence.

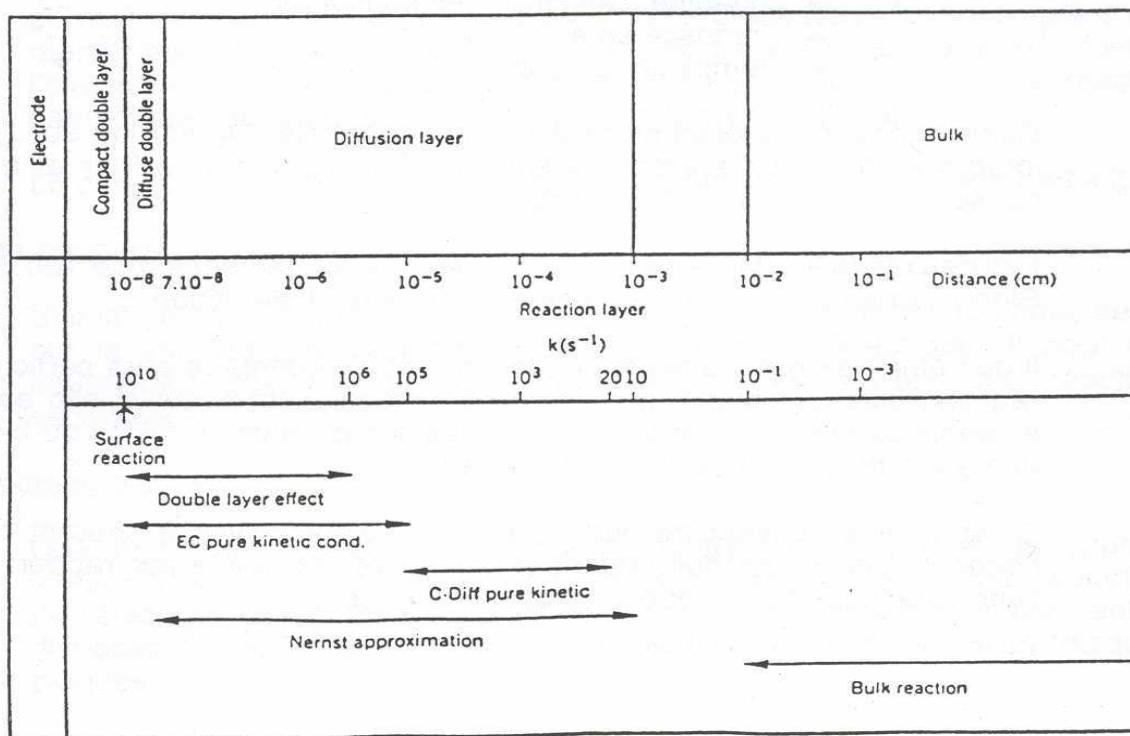


Figure 1.3 : relation entre la distance à l'électrode et la cinétique d'une réaction chimique :
 (pour un mécanisme EC : soit un transfert monoélectronique suivi d'une réaction chimique simple, sur électrode tournante à 2500 t.min^{-1} , coefficient de diffusion $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$, épaisseur de la couche de diffusion 10^{-3} cm , réactant non chargé, $Ks^{ap} = 1 \text{ cm}.\text{sec}^{-1}$).

ANDRIEUX C.P., SAVEANT J.M.³⁸ ont calculé la distance à l'électrode en fonction de la diffusion de ces espèces et de la cinétique des réactions chimiques couplées (figure 1.3).

³⁸ ANDRIEUX C.P., SAVEANT J.M. : Electrochemical Reactions
 in Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions
 Editeur Dr. C. F. Bernasconi, chapitre VII, 305 – 389.

Cette figure montre clairement une des problématiques de l'électrosynthèse :

Les étapes élémentaires du processus sont séparées dans l'espace et dans le temps.

Les échelles de temps et de distance peuvent être considérables au regard de la stabilité d'une espèce réactive électrogénérée.

Ainsi, un radical neutre va généralement réagir très près de l'électrode, voire sur l'électrode s'il est adsorbé, voire même avec l'électrode si un greffage covalent se produit. A contrario, un radical anion aromatique par exemple, dont la durée de vie peut être de plusieurs secondes aura le temps d'atteindre tout le volume de la solution.

Il y aura donc lieu de trouver des conditions dans lesquelles la réactivité des intermédiaires sera maîtrisée ou modulée afin d'orienter le mécanisme dans le sens souhaité et d'éviter les réactions secondaires indésirables. Nous pouvons considérer que cet objectif a été atteint pour les carbanions générés à une cathode, grâce à leur interaction avec les cations générés à une anode consommable (travaux de l'équipe de J. PERICHON¹⁰).

Le tableau 1.3 résume les phénomènes importants rencontrés lors d'un processus électrochimique en fonction de la distance à l'électrode.

Phénomènes au cours de l'électrolyse	Interface électrode (couche diffuse)	couche de diffusion	reste de la solution (« bulk »)
distance à l'électrode	0 à 1 nm	0 à quelques μm	0 à quelques cm
Echelle des 3 zones	Zone 1 : nanométrique	Zone 2 : micrométrique	Zone 3 : millimétrique
<u>Courant capacitif</u> (transitoire : à la mise sous tension)	Charge et structuration de la double couche Accumulation d'ions de charge opposée	Pas d'effet spécifique	Pas d'effet spécifique
<u>Courant faradique</u> (réactions d'oxydo-réduction)	transfert d'électrons formation des espèces réactives	Eventuellement réactions redox entre espèces et constituants	Eventuellement réactions redox entre espèces et constituants
Réactions chimiques (selon leur cinétique)	$k = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ Réactions très rapides	k jusqu'à 10 s^{-1} Rapides à moyennes	k supérieur à 10 s^{-1} Réactions lentes
Interaction matériau électrode/solution Adsorption	Influence sur la structure de l'interface, et les potentiels redox	Pas d'effet spécifique	Pas d'effet spécifique
Mode de transport prépondérant	Diffusion (selon gradient de concentration) et Migration (espèces chargées)	Diffusion (selon gradient de concentration) et Migration (espèces chargées)	Convection (tous composants) et Migration (espèces chargées)

Tableau 1.3 : phénomènes physiques et chimiques se déroulant dans un réacteur électrochimique en fonction de la distance à l'électrode.

8.5. Groupements réactifs en électrochimie et facteurs chimiques influant sur le potentiel :

Le potentiel d'oxydo-réduction d'une molécule va dépendre de deux types de facteurs :

- **intrinsèques à une fonction ou une structure :**

- liés d'une part à l'électronégativité des atomes et à la délocalisation des électrons,
- liés d'autre part aux groupes adjacents qui vont renforcer ou affaiblir ces effets,

- **extrinsèques à la molécule :**

- liés aux interactions avec les constituants du milieu et les conditions de réaction (solvant, électrolyte, électrode, pH, et dans une moindre mesure $t^{\circ}\text{C}$).

- a) **Plages de potentiel pour les principales fonctions réductibles :** (figure 1.4)

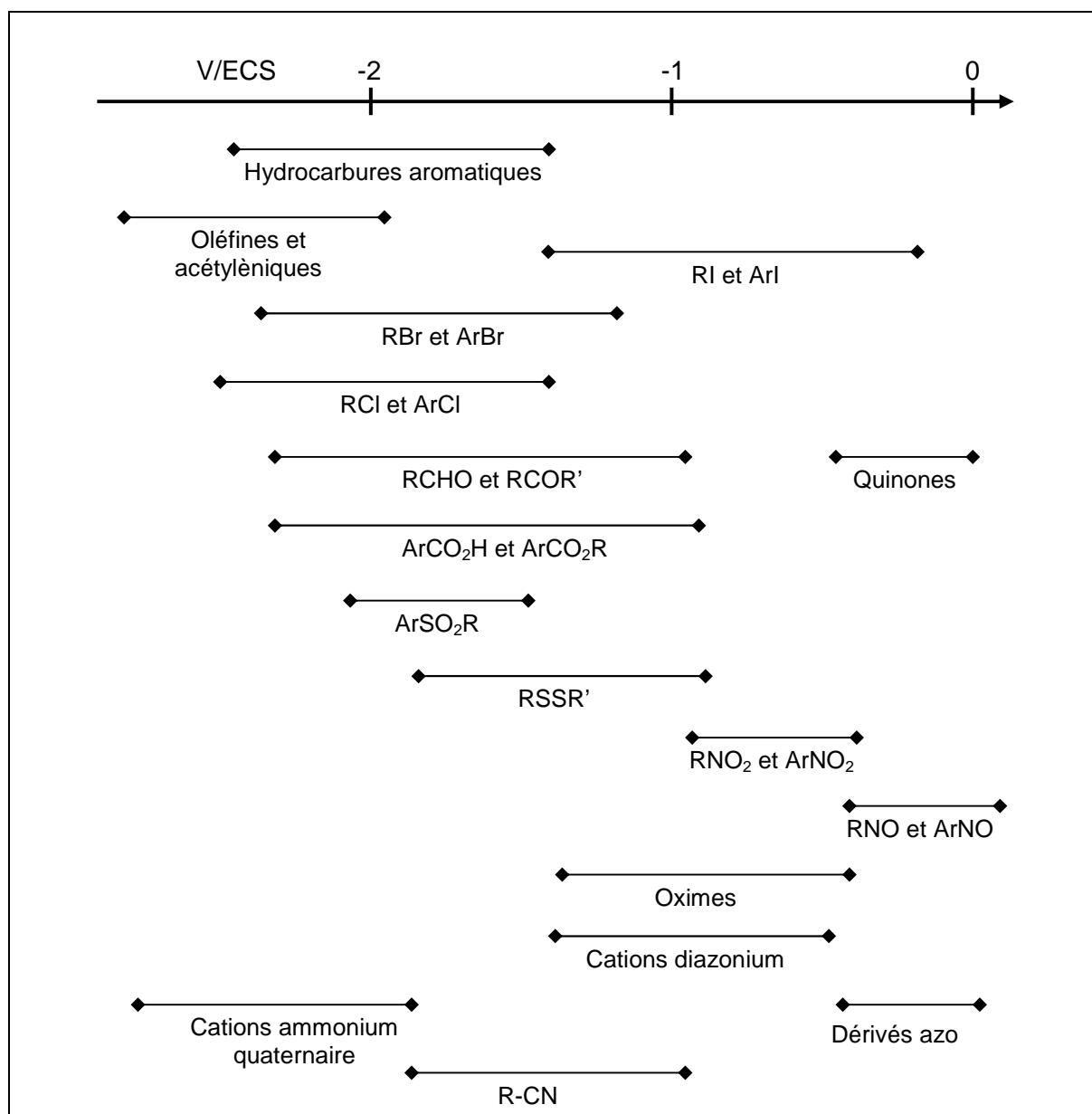


Figure 1.4 : domaine d'électroactivité des principaux groupements fonctionnels en réduction (d'après TALLEC⁴)

De manière générale, la réduction est d'autant plus facile :

- qu'une fonction est davantage appauvrie en électrons,
- qu'une liaison est polarisable (facilité de rupture carbone-halogène $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$),
- que le nombre d'insaturations augmente sur une structure polyénique.

En milieu protique, il se forme le plus souvent des liaisons C-H, -OH, N-H, S-H, voire des hydrodimérisations. En milieu aprotique, nous avons déjà vu les formations de liaisons C-C.

- b) Plages de potentiel pour les principales fonctions oxydables : (figure 1.5)

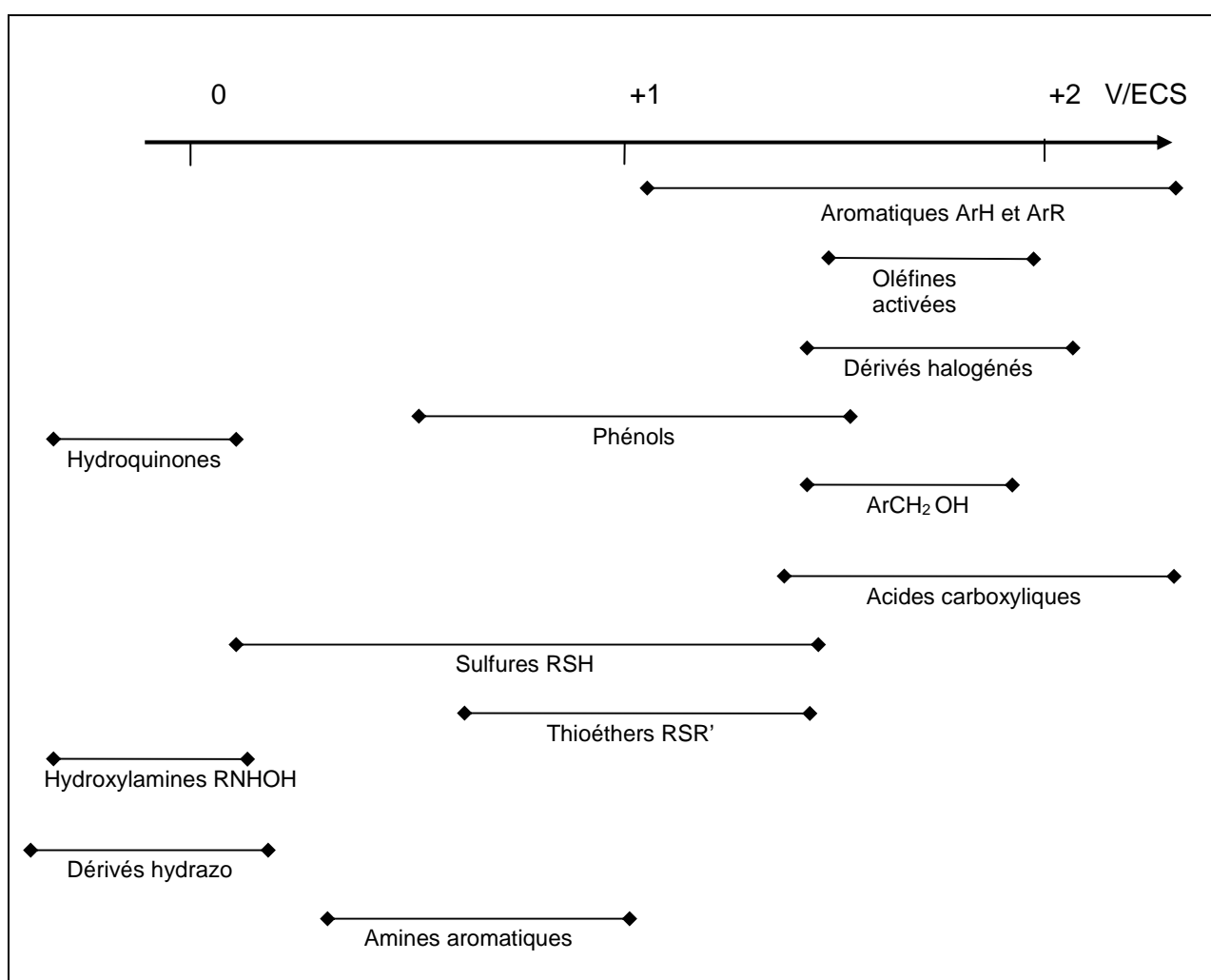


Figure 1. 5 : *domaine d'électroactivité des principaux groupements fonctionnels en oxydation (d'après TALLEC⁴)*

Dans ce cas, les fonctions les plus enrichies en électrons vont être faciles à oxyder.

Les réactions courantes sont l'oxydation des doublets d'hétéro-atomes, des dimérisations, des aromatisations ou l'augmentation du nombre d'insaturations.. Elles sont éventuellement accompagnées de déprotonations

8.6. L'interface électrode/solution : double couche et effet du courant capacitif :

8.6.1. Remarques préliminaires :

Le transfert d'électron(s) s'effectue, non pas sur une molécule isolée dans le vide, mais sur les molécules présentes à proximité de l'électrode, dont l'état énergétique est modifié par les interactions avec les constituants du milieu présents dans cette zone (la double couche). Or, la structure et la composition de celle-ci présente des différences assez importantes avec le reste de la solution (orientation des molécules de solvant, concentration des ions sous l'effet du courant capacitif, adsorption d'espèces sur le matériau de l'électrode).

Ce qui est important dans une optique de synthèse, c'est de savoir de quelle manière ces phénomènes de nature physique peuvent influencer sur la réaction chimique étudiée.

8.6.2. Bibliographie sur l'interface électrode-solution : les modèles de la double couche :

Durant plusieurs décennies, les études de l'interface ont consisté en des mesures de capacité et de tension superficielle de l'électrode à gouttes de mercure, en milieu aqueux. Le premier modèle de l'interface électrode-solution pensé en terme de séparation des charges, a été élaboré par HELMHOLTZ en 1879 (Ref¹, p 562). Selon ce modèle, les charges à la surface de l'électrode sont compensées, côté solution, par une accumulation d'ions de signe opposé, répartis de manière uniforme à une distance fixe du métal. L'interface se comporte alors comme un simple condensateur plan (couche compacte).

Ensuite, indépendamment, GOUY (1910) et CHAPMAN (1913), considèrent que l'excès de charges se répartit sur une certaine zone de la solution, d'épaisseur variable selon la concentration en électrolyte (couche diffuse). En 1924, STERN propose un nouveau modèle (dit GCS) en unifiant les conclusions précédentes. L'interface serait constituée d'une double couche se comportant comme deux condensateurs montés en série dont la capacité est donnée par l'expression : $1/C_{DC} = 1/C_H + 1/C_{GC}$. (avec C_H : capacité de Helmholtz dans la couche compacte et C_{GC} : capacité de Gouy-Chapman dans la couche diffuse).

Le modèle de STERN a également envisagé l'adsorption spécifique d'ions non solvatés. Ce modèle est communément admis dans ses principes de base. Il a été ensuite perfectionné par GRAHAME (1947) qui a étudié l'adsorption de molécules organiques pouvant s'approcher au contact de l'électrode³⁹.

Une étude détaillée de l'interface a été publiée dans l'ouvrage de BOCKRIS J.O'M. et REDDY A.K.N.⁴⁰. Ils considèrent que l'électrode est un ion géant et ils assimilent la première couche de solvant de HELMHOLTZ, à la sphère de solvation d'un ion en solution. Du point de vue des interactions électrostatiques, les deux situations sont équivalentes. La différence réside seulement dans le traitement mathématique, puisque l'influence du champ généré par un ion est de symétrie sphérique alors que celle de l'électrode est de symétrie planaire, perpendiculaire à sa surface.

³⁹ BRETT M.A.C., OLIVEIRA BRETT A.-M.,

Electrochemistry : Principles, Methods, and Applications,

Editeur : Oxford University Press, 1993, The interfacial region, § 3, p. 39-68

⁴⁰ BOCKRIS J.O'M., REDDY A.K.N., Modern Electrochemistry

Editeur : Plenum Press New York, 1970, Volume 2, chapitre 7, The electrified interface ; p 732-803.

Enfin, ils attirent l'attention sur le caractère particulier de l'électrode de mercure, très majoritairement utilisée à l'époque, dont la surface est toujours renouvelée et « sans structure », donc équivalente en tout point, contrairement aux électrodes solides.

Depuis une trentaine d'années, une nouvelle technique INFRA-ROUGE (SNIFTIRS : *Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*) a permis des études spectroscopiques *in situ* de la modification de la double couche en fonction du potentiel. Des milieux typiquement utilisés en électrosynthèse ont été étudiés (tétrafluoro borate de tétrabutylammonium ou bien perchlorate de lithium et de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile, sur platine)^{41, 42}. L'adsorption des ions et du solvant a été confirmée ainsi que des différences d'orientation des molécules d'acétonitrile en fonction du potentiel.

L'ouvrage, par A. FERNANDO SILVA⁴³, édité en 1984 réunit une série d'articles qui font évoluer la représentation de l'interface en particulier en lui appliquant le modèle du Jellium. (voir ci-dessous). Les modèles mathématiques tiennent compte aussi des ions (comme sphères dures) et des molécules de solvant (comme dipôles)⁴⁴.

Dans une revue, PARSONS⁴⁵ fait le point des connaissances sur la double couche. Vers la fin des années 1960, les études se font plus nombreuses sur les électrodes solides Pb, Tl, Bi, Cd (à bas point de fusion), puis sur Ag, Au, Pt et Rh, dont la structure cristalline est bien définie. Celle-ci joue un rôle important sur le potentiel de charge nulle et sur l'adsorption. Les techniques d'analyse de surface se diversifient également (IR, RAMAN, XPS, etc...). Enfin, l'étude de divers solvants et molécules organiques a été approfondie.

On trouvera les équations mathématiques relatives à l'interface dans l'ouvrage général récent de GIRAULT H. H.⁴⁶, ainsi que dans celui plus ancien de BARD A. et FAULKNER L. R.¹, avec un développement sur les deux types d'adsorption (chapitre XII, P. 548) :

a) l'adsorption non spécifique qui ne dépend pas de la nature chimique des composés. Elle correspond à l'augmentation de concentration simplement due à l'attraction coulombienne déjà décrite ci-dessus. Celle-ci peut s'exercer à distance de l'électrode.

b) l'adsorption spécifique qui dépend de l'affinité d'une molécule ou d'un ion pour le métal de l'électrode (par exemple les halogénures pour l'argent), ce qui suppose le contact. Les effets peuvent être catalytiques, stabilisants ou bien inhibiteurs sur les intermédiaires.

Cet ouvrage présente notamment les différentes isothermes de LANGMUIR, de TEMKIN et de FRUMKIN qui permettent de calculer les taux de recouvrement de l'électrode en fonction de certaines hypothèses concernant les propriétés répulsives ou attractives s'exerçant entre les molécules adsorbées.

⁴¹ PONS S., DAVIDSON T. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 813-826

J. Electroanal. Chem., **1982**, 140, 211-216

⁴² MARINKOVIC N. S., HECHT M., LORING J. S., FAWCETT W. R.,
Electrochim. Acta, **1996**, 41 (5), 641-651.

⁴³ A. BEWICK A., Molecular structure and orientation in the electrode/electrolyte solution interface – *in situ* IR spectroscopie, *In Trends in Interfacial Electrochemistry*,
Editeur : Fernando Silva, NATO ASI Series, **1984**, p.331-358.

⁴⁴ a) TRASATTI S., Components of the electrode potential, concepts and problems, p.1-24.

b) SCHMICKLER W., The capacity of the metal/liquid electrolyte interphase, p. 453-472.

In Trends in Interfacial Electrochemistry, Editeur : Fernando Silva, NATO ASI Series, **1984**,

⁴⁵ PARSONS R.

Chem. Rev., **1990**, 90, 813-826

⁴⁶ GIRAULT H. H. : *Electrochimie Physique et Analytique*,

Editeur : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **2007**, p 245-288.

8.6.3. Représentation de la double couche électrochimique :

La figure 1.6 représente schématiquement le modèle de STERN ainsi que différents profils de potentiel dans la double couche. Nous devons aussi garder à l'esprit que ces schémas ne donnent qu'une vision figée de l'interface et de la solvation des ions. En fait, l'agitation thermique renouvelle continuellement les ions et les molécules dans l'interface ainsi que dans la sphère de solvation des ions.

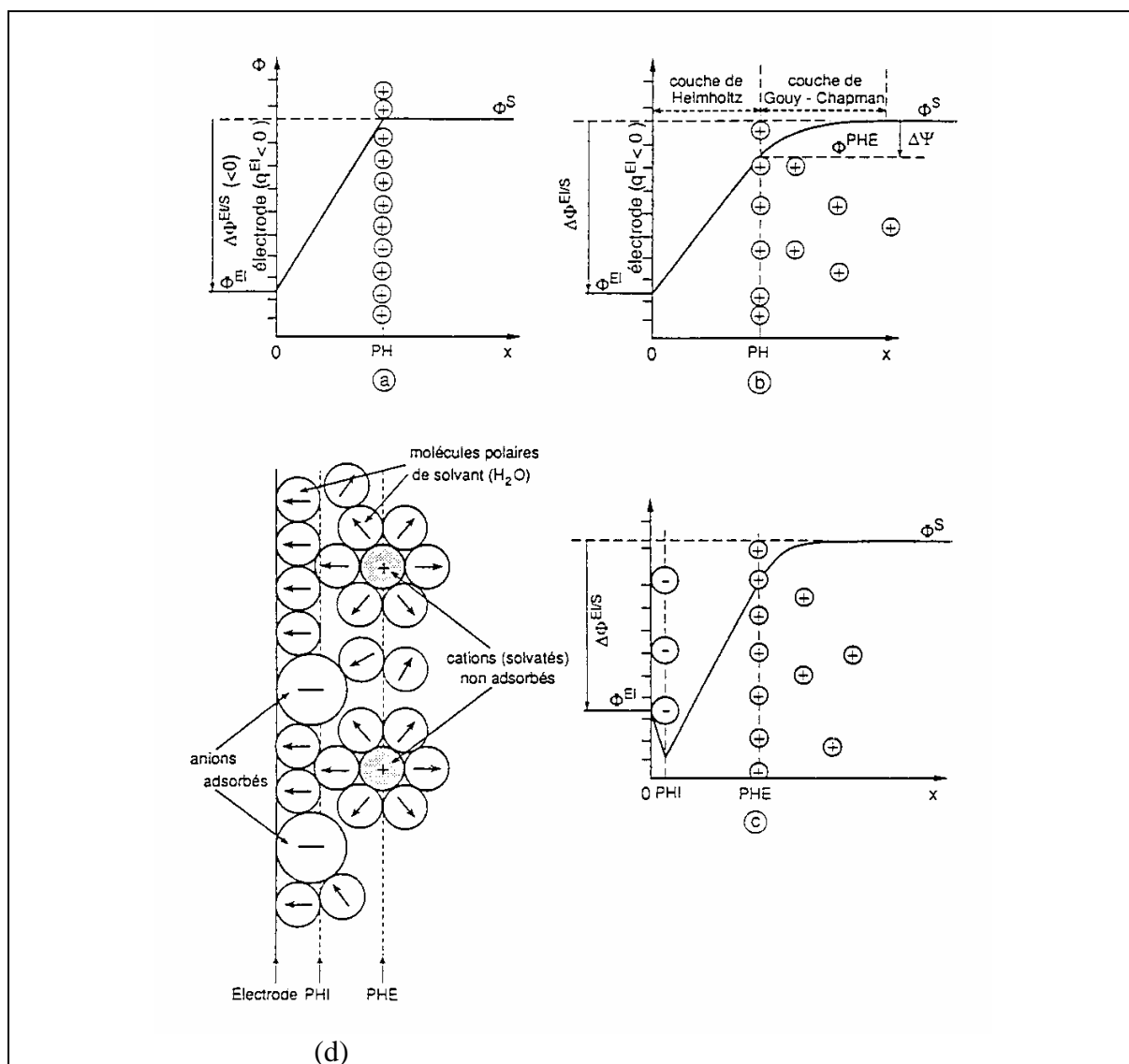


Figure 1. 6 : d'après TREMILLON⁴⁷

- a) modèle de HELMHOLTZ (avec représentation de la chute de potentiel)
- b) modèle de STERN sur une cathode avec couche compacte et couche diffuse*
- c) modèle de STERN sur une cathode avec adsorption spécifique d'anions
- d) idem avec représentation des molécules d'eau (dipôles orientés dans le champ) et des anions spécifiquement adsorbés au PHI : plan de Helmholtz Interne et des cations solvatés au PHE : plan de Helmholtz Externe.

* **remarque :** La couche diffuse concerne les ions proches de l'électrode (épaisseur de l'ordre du nm). Elle ne doit pas être confondue avec la couche de diffusion (épaisseur de 1 à 10 μm), qui concerne le transport du substrat électroactif au cours de l'électrolyse.

⁴⁷ TREMILLON B. : Electrochimie Analytique et Réactions en Solution
Editeur : MASSON, 1993, tome 2, 70-81

On note une chute de potentiel importante et linéaire dans la couche de Helmholtz. Elle s'atténue ensuite rapidement dans la couche de Gouy-Chapman jusqu'à devenir homogène, lorsque la concentration en électrolyte redevient identique à la celle de l'ensemble de la solution. Dans nos conditions (éloignées du potentiel de charge nulle : potentiel pris par une électrode non polarisée), c'est la capacité de Helmholtz qui représente le mieux l'interface.

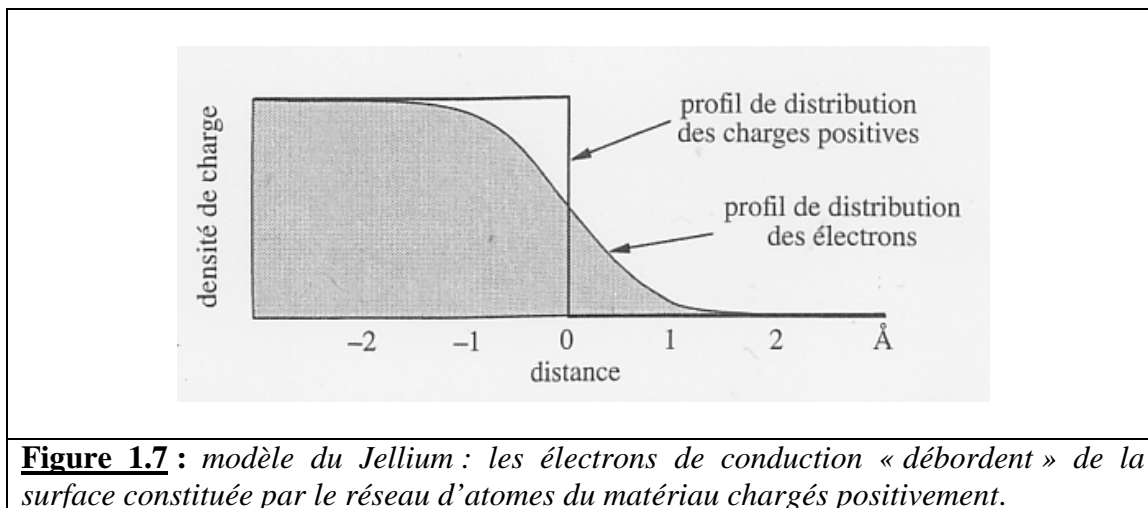
Par ailleurs, selon GERSCHEL⁴⁸, bien que le concept de *continuum* du champ exercé par un ion soit correct à l'échelle macroscopique, on peut s'interroger sur sa validité à l'échelle atomique ou moléculaire. Il écrit que « l'image la plus correcte serait celle d'un *continuum inhomogène* formé d'enveloppes concentriques » correspondant aux couches de solvation autour de l'ion. L'auteur insiste sur l'importance de la compréhension de ces phénomènes à l'échelle microscopique, mais il ne fait qu'effleurer la question des « surfaces chargées ». De la même façon, nous pouvons penser que l'accumulation de cations solvatés engendre des inhomogénéités à l'échelle moléculaire dans le profil du champ électrique à l'électrode. Deux autres phénomènes pouvant avoir de l'importance en électrosynthèse sont abordés : le nombre de molécules de solvant dans la sphère de solvation des ions en fonction de leur taille (dans l'eau, le Li⁺ est structurant alors que le Cs⁺ est destructurant), et leur temps de résidence autour d'un ion (dans l'eau de 10⁻⁹ sec pour les alcalins à 10 sec pour Al³⁺).

8.6.4. Représentation de la répartition des charges à la surface du métal de l'électrode :

Cette surface a longtemps été considérée comme un « mur » à la limite duquel se réunissaient les charges électriques en excès sur une très faible épaisseur ($\approx 0,1 \text{ \AA}$). Ces dernières décennies, cette vision a évolué par l'apparition du modèle du Jellium (figure 1.7.) Dans ce modèle, le métal est considéré comme un réseau d'ions fixes chargés positivement baignant dans un « gaz » d'électrons libres ou de conduction. A la surface, les ions et les électrons sont soumis à des forces asymétriques. Ces électrons « débordent » de la limite du métal coté solution tout en restant soumis à une force de rappel de nature coulombienne. Bien que cette représentation laisse entrevoir de possibles effets en électrochimie, cet aspect n'apparaît pas dans les ouvrages généraux les plus récents.

Un autre aspect de la surface métallique, très étudié durant la période récente, est sa structure cristalline. En effet, selon cette dernière, la densité des atomes et leur disposition à la surface sont différentes. Il a été montré que ceci a un impact sur le potentiel de charge nulle.

⁴⁸ GERSCHEL : Liaisons Intermoléculaires
Editeur : Inter Editions / CNRS, 1995, chapitre 3, 78-79.



Certains auteurs ont tenté de trouver un effet de la structure cristalline de l'argent sur la réduction électrocatalytique de dérivés halogénés, ce qui pourrait avoir des applications en électrosynthèse. Nous y reviendrons dans l'étude présentée au chapitre 7.

8.6.5. les dimensions et les ordres de grandeur :

L'épaisseur de la double couche dépend de la concentration de l'électrolyte.

Elle a été estimée à 10 Å, dans l'eau, pour un l'électrolyte de concentration 0,1 M.l⁻¹, concentration courante en électrochimie (tableau 1.4. tiré de la ref ¹). Elle est appelée longueur de Debye : (*l_D*), Cette dimension correspond à une épaisseur de l'ordre de 3 à 4 molécules d'eau (dont la dimension est d'environ 0,3 nm).

C* (M)	1/κ (Å)
1	3,0
10 ⁻¹	9,6
10 ⁻²	30,4
10 ⁻³	96,2
10 ⁻⁴	304

C* (M.l⁻¹) : concentration d'un électrolyte 1:1 (cation et anion monovalent), dans l'eau, à 25°C (κ est considéré comme l'inverse de la longueur de Debye)

Tableau 1.4 : estimation de l'épaisseur caractéristique de la couche diffuse en Å

La charge s'exprime par q=E.C	C _d capacité de double couche
q : charge du condensateur (C) E : tension (V) C : capacité (Farad)	Exemple : Prenons C _d = 20 μF/cm ² sous 2 V σ ^S = 20*2 = 40 μC.cm ⁻² soit en nombre de mole : M. cm ⁻² (avec 1C=1/96500 Faraday) n = 40*10 ⁻⁶ *1/96500 ≈ 4.10 ⁻¹⁰
La densité de charge σ ^M est la charge par unité de surface q/S. Elle s'exprime en μF.cm ⁻²	N _{ions} = n*10 ⁻¹⁴ ; N _A = 4.10 ⁻¹⁰ *10 ⁻¹⁴ *6,023*10 ²³ ≈ 2,4 ions. nm ⁻² soit de l'ordre de 4 M à la surface de la cathode
Calculons le nombre d'ions sur 1 nm ² (soit 10 ⁻¹⁴ cm ²) en multipliant par le nombre d'Avogadro N _A	

Tableau 1.5 : estimation de la densité charge en fonction de capacité de double couche et de la concentration en ions à la surface d'une électrode de capacité de 20 μF/cm² sous 2 V

La capacité de la double couche (10 à 40 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, selon ¹) permet d'estimer l'excès de concentration de cations sur une cathode (tableau 1.5). Elle est donnée pour être de 10 à 40 fois plus élevée que la concentration dans le reste de la solution.

Toutefois, dans le cadre de la théorie du Jellium, la surface métallique participerait pour moitié à la valeur de la capacité de la couche compacte (¹⁰, p 266). Il y aurait donc lieu de diviser par deux environ, la concentration en ions calculée à partir de la charge surfacique.

8.6.6. Discussion des effets possibles de la structure de la double couche sur la sélectivité :

Ce qui nous paraît important, ce sont la dimension de la double couche au regard de la dimension des molécules et les ordres de grandeur de l'augmentation de la concentration en électrolyte dans cette zone de la solution.

En présence d'un électrolyte à 0,1 $\text{M}\cdot\text{l}^{-1}$, il apparaît que les molécules de tailles moyennes (par exemple PM 400-500) ne se trouvent pas dans le même environnement ionique selon l'extrémité qui se présente à l'électrode.

Prenons l'exemple d'une solution d'hydrocortisone. Celle-ci comporte deux fonctions réductibles placées aux extrémités de la molécule et éloignées d'une distance de l'ordre de 10 Å. Lors d'une approche perpendiculaire à l'électrode, ces deux fonctions sont situées dans des milieux de concentration très différente en cations (au moins d'un facteur 10 à 20). Compte tenu des effets de sels sur la réactivité bien connus en chimie organique⁴⁹, et en particulier des cations sur les potentiels de réduction, il nous est apparu intéressant d'approfondir cette question en relation avec la sélectivité sur des substances d'origine naturelle (chapitre 3).

Pour finir, notons qu'une chute de potentiel d'environ 50 à 100 mV est localisée dans la couche compacte. Rapportée à son épaisseur, cette valeur se traduit par un champ électrique considérable de plusieurs millions de Volts par cm. C'est donc à des champs énormes que sont soumises les molécules s'approchant d'une électrode.

⁴⁹ LOUPY A., TCHOUBAR B. : Effets de Sels en Chimie Organique et Organometallique
Editeur : Dunod Université, 1988.

9. LE CHOIX DU MILIEU ELECTROLYTIQUE : **LE « TRIPTYQUE » SOLVANT-ELECTROLYTE-ELECTRODE :**

9.1. Remarques préliminaires :

Comme nous l'avons vu, un milieu électrolytique comporte trois constituants « obligatoires » : le solvant, l'électrolyte, les électrodes, dont les influences sont le plus souvent très liées. Il faut y ajouter aussi l'acidité et la basicité du milieu.

La sélection du milieu requiert deux points de vue différents, mais complémentaires :

- 1) quelle est la fenêtre de potentiel accessible pour étudier un substrat donné,
- 2) quelle est l'influence du milieu sur la réactivité des groupes fonctionnels de ce substrat, des intermédiaires et sur le mécanisme réactionnels ?

9.2. Le domaine d'électroactivité du milieu ou « fenêtre de polarisation » :

9.2.1. Définition et généralités :

C'est le domaine de potentiel dans lequel les constituants du milieu ne donnent pas lieu à des échanges d'électron(s) avec l'électrode.

Autrement dit, dans cette plage de potentiel, ils ne doivent être :

- **ni plus faciles à se réduire que le substrat à traiter**
- **ni plus faciles à s'oxyder.**

Généralement, on sélectionne un milieu en obéissant à ces contraintes.

Pour une réaction attendue souhaitée, il faut examiner non seulement la compatibilité de chaque constituant, mais aussi l'incompatibilité de certaines combinaisons (exemples : facilité de l'oxydation de l'argent en présence d'halogénure, facilité de la réduction des protons sur platine, ...). Toutefois, ces inconvénients peuvent devenir des avantages au niveau de la contre-réaction (voir chapitres 7 et 8).

Des tableaux détaillés indiquant les « fenêtres de polarisation », sont donnés dans les références précitées : TALLEC A.⁴ (p. 28, reproduit ci-dessous : tableau 1.6), SHONO T.⁶ (p.15), EBERSON L., SCHÄFFER H.⁷ (p. 26, 27, 28), LUND H., BAIZER M.M.⁸ (p. 286).

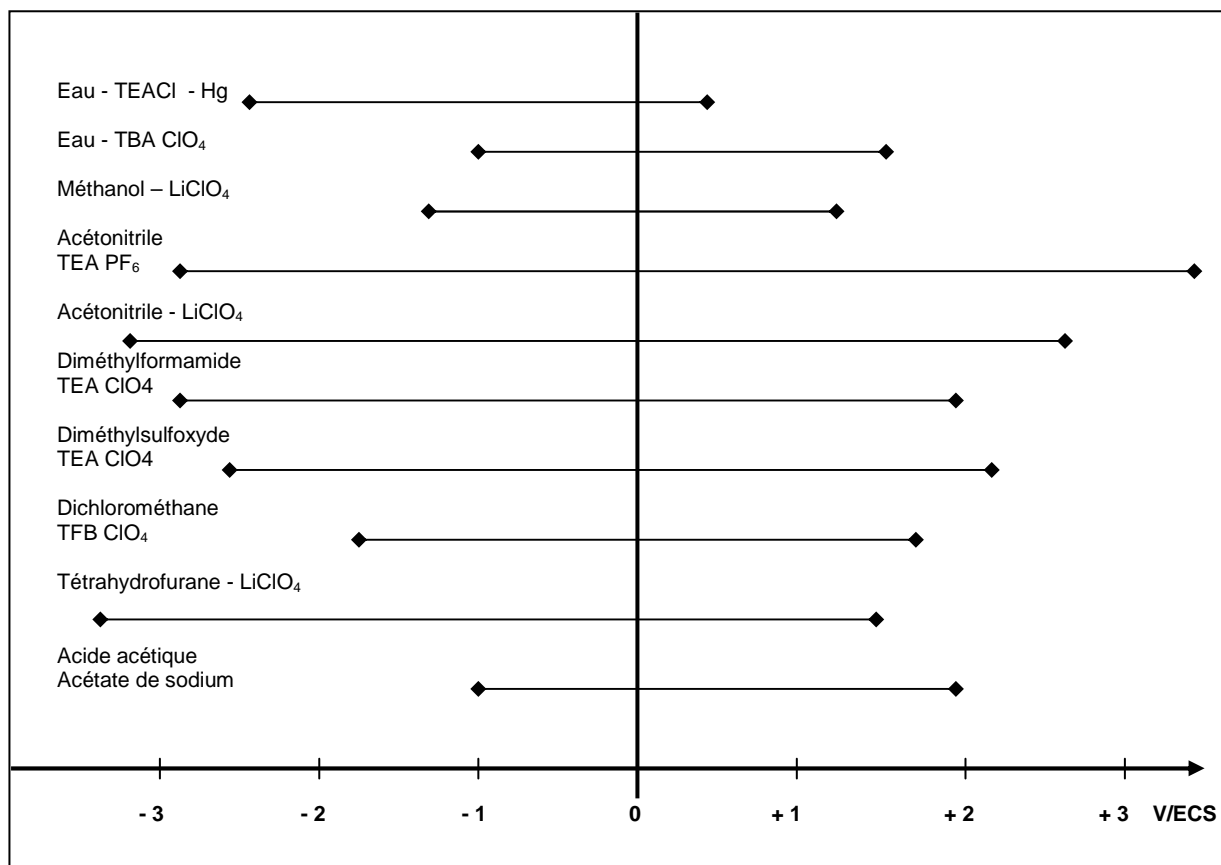


Tableau 1. 6 : (d'après TALLEC A.⁴) domaines de potentiel accessibles dans quelques systèmes de solvant / électrolyte-support sur électrode de platine (sauf 1er milieu sur Hg).

9.2.2. Conductibilité du milieu : combinaison solvant/électrolyte :

Aussi bien pour un objectif analytique que synthétique, il faut que la conductibilité du milieu soit bonne, aussi bien en milieu aqueux que non aqueux. Il est donc nécessaire que les électrolytes soient solubles (de l'ordre de $0,1 \text{ M.l}^{-1}$) et qu'ils soient suffisamment dissociés. Pour ce faire, le paramètre important est la constante diélectrique (ϵ) du solvant. LUND H., BAIZER M.M.⁸ classent les solvants en trois catégories :

haute ($\epsilon > 60$), moyenne ($50 > \epsilon > 20$), basse ($\epsilon < 13$).

En milieu non aqueux, la valeur moyenne permet d'avoir des conditions convenables.

De plus, il est évidemment préférable que le substrat soit soluble dans le solvant.

Le tableau 1.7 donne un aperçu de solvants courants utilisables. Une première grande distinction doit être faite entre les solvants protiques et aprotiques. Les premiers (eau, alcools) limitent fortement le domaine aussi bien en oxydation qu'en réduction. En outre, ils donnent lieu prioritairement à des réactions de protonation (formations de liaisons carbone-hydrogène ou hétéroatome-hydrogène).

L'eau est un bon milieu, mais son pouvoir dissolvant est limité vis-à-vis des molécules organiques. L'ajout d'un co-solvant miscible est possible, mais l'influence de l'eau restera prépondérante sur le mécanisme réactionnel.

Catégories	solvants	(a) ϵ_{50}	(b) Nombre de Mole.dm ⁻³	(c) Nombre de molécules/nm ³	(d) Nombre de molécules/nm ²	E °C
protique	eau	78,5	55,5	33,4	10,4	100
	méthanol	32,6	24,7	14,9	6,0	65
	éthanol	24,3	17,2	10,4	4,8	78
	Ethylène glycol	37	17,9	10,8	4,9	197
	glycérol	42,5	13,6	8,2	4,1	290
aprotique polaire	acétonitrile	37,5	19	11,4	5,1	82
	diméthylformamide	36,7	13	7,8	3,9	153
	diméthylsulfoxyde	46,7	14,1	8,5	4,2	189
	acétone	20,7	13,6	8,2	4,1	56
aprotique apolaire	dichlorométhane	9,1	15,6	9,4	4,5	40
	tétrahydrofuranne	7,6	12,3	7,4	3,8	66
basique	pyridine	12,3	12,4	7,5	3,8	115
acide	Acide acétique	6,15	17,5	10,5	4,8	118

(a) ϵ : constante diélectrique à 25 °C (ref⁴⁷)

(b) masse volumique en g.dm⁻³ divisée par PM en g

(c) données précédentes multipliées par le nombre d'Avogadro et rapportée à un nm³

(d) nombre de molécules de solvant rapportées à une surface d'électrode de 1 nm²

Tableau 1.7 : exemple de solvants pouvant être utilisés en électrosynthèse

Il est aussi possible de réaliser des études dans le dichlorométhane ou le THF ($\epsilon < 10$) avec des sels de tétrabutylammonium. Toutefois, lors des électrolyses, les ddp aux bornes des réacteurs sont souvent excessives, dépassant parfois les possibilités de l'appareillage et/ou conduisant à un fort échauffement de la solution pouvant aller jusqu'à l'ébullition du solvant.

Les tableaux mentionnés en référence ^{6,7,8}, indiquent d'autres solvants à constante diélectrique élevée comme la tétraméthylurée ou l'HMPT. Toutefois, des problèmes de toxicité et de purification ont amené progressivement leur abandon. D'autres, comme le carbonate de propylène ou la N-méthyl pyrrolidone peuvent donner lieu à des réactions parasites. Par ailleurs, comme nous étudierons des produits relativement fragiles, nous avons préféré retenir des solvants à bas point d'ébullition pour des facilités de traitement.

Ainsi le méthanol et l'acétonitrile, chacun dans sa catégorie (protique, aprotique) présentent de nombreux avantages. Nous les avons utilisés majoritairement.

⁵⁰ David R. Lide : CRC Handbook of Chemistry and Physics ;
Editeur : CRC Press, 2008-2009, 89th édition,

9.2.3. Les ions de l'électrolyte et la « fenêtre de polarisation » :

Les cations :

Le tableau 1.8 présente les potentiels de réduction de quelques cations alcalins et alcalino-terreux dans l'eau et l'acétonitrile. Ces valeurs, très négatives, permettent d'explorer un large domaine. Par ailleurs, la gamme des rayons ioniques est utile lorsque l'on veut étudier l'influence des cations sur les fonctions réductibles comme les carbonyles. Ainsi, on peut étudier, ou bien l'effet de la taille pour une même charge, ou bien l'effet de la charge (+1, +2 ou +3) pour une taille voisine (par exemple : Na⁺, Ca²⁺, Ce³⁺).

Catégories	cations	Rayon ionique Å	Potentiel de réduction en V (eau)	Potentiel de réduction en V (acétonitrile)
alcalin (monovalent)	lithium	0,68	- 3,045	- 3,23
	sodium	0,97	- 2,714	- 2,714
	strontium	1,12	- 2,89	
	potassium	1,33	- 2,925	- 3,16
	césium	1,67		
	ammonium	1,43		
alcalino-terreux (divalent)	magnésium	0,66	- 2,37	
	calcium	0,99	- 2,87	- 2,75
	baryum	1,34	- 2,90	
cation (trivalent)	aluminium	0,51	- 1,66	
	cérium ^{III}	1,07	- 2,48	

Tableau 1. 8 : *cations pouvant être utilisés en électrosynthèse pour étudier leur interaction avec des fonctions oxygénées réductibles*⁵¹

Ces cations peuvent également se réduire en amalgame sur mercure ou former un dépôt sur une cathode solide. En milieu non tamponné, ils peuvent aussi former aussi des zones très basiques à proximité de l'électrode.

Les cations des métaux de transition sont le plus souvent trop faciles à réduire (ou à oxyder selon leur degré d'oxydation). Par contre, ajoutés en quantité catalytique ou sub-stoechiométrique, ils peuvent jouer vis-à-vis du substrat à traiter le rôle de médiateurs redox voire de catalyseurs (par exemple nickel, fer, cobalt, manganèse ou leurs complexes).

Les ammoniums quaternaires (tétraméthyl, tétraéthyl ou tétrabutyl) sont également très utilisés car ils permettent aussi d'explorer un large domaine. Les premiers sont solubles en milieux aqueux et les derniers dans des solvants relativement apolaires et bien dissociés.

⁵¹ PARSONS R. : Handbook of Electrochemical Constants,
Editeur : Butterworths Publication Limited, London, 1959,

De plus, comme nous l'avons vu, ils forment sur la cathode une zone lipophile répulsive vis-à-vis des molécules d'eau et qui peut être intéressante lors de certaines réactions radicalaires. Leur solubilité dépend beaucoup de l'anion associé. Ainsi, le tétrafluoroborate et le perchlorate de tétrabutylammonium sont encore utilisables dans le THF ou le dichlorométhane. Cependant, la séparation d'avec les produits de réaction peut s'avérer délicate, car ces sels passent dans la phase organique lors d'une extraction avec certains solvants chlorés.

Les anions :

Dans le domaine anodique, il est préférable d'éviter les halogénures trop facilement oxydable (iodure>bromure>chlorure), sauf si l'on veut réaliser des réactions d'halogénéation. En milieu aqueux, le choix de sels, de bases ou d'acides est assez large (par exemple les sulfates et les phosphates ne sont pas oxydables et de plus ces derniers peuvent tamponner le milieu). Généralement, il faut considérer la stabilité de l'anode en fonction de l'anion.

En milieu non aqueux, avec des ammoniums quaternaires, les anions peuvent être des halogénures (pour les études en réduction) ou le tétrafluoroborate, le perchlorate, le para toluènesulfonate (pour les études en oxydation). Avec les cations alcalins, le choix des anions se resserre principalement autour des perchlorates en milieu non aqueux aprotique et des chlorures en milieu méthanolique pour cause de solubilité et de dissociation suffisantes.

9.2.4. Le matériau de l'électrode :

9.2.4.1. Classification selon le potentiel d'oxydation :

Du point de vue des applications pratiques, les métaux peuvent être classés en trois grandes catégories aux limites d'ailleurs assez imprécises :

- **facilement oxydables** (oxydabilité : magnésium > aluminium > zinc)
Ils sont utilisés principalement comme anode consommable qui sert de contre-réaction lors des réductions cathodiques d'halogénures (voir carboxylation schéma 1.4.).
- **intermédiaires** (oxydabilité : cuivre > argent > palladium)
Ils peuvent interagir spécifiquement avec les substrats (notamment soufrés) et donner des phénomènes d'adsorption influant sur la sélectivité des réactions.
- **difficilement oxydables** (oxydabilité : or > platine \approx carbone)
En sus de l'étude de phénomènes d'adsorption mentionnés ci-dessus, ceux-ci permettent d'explorer l'oxydation des substrats jusqu'à des potentiels très positifs.

Notons pour le carbone qu'il faut aussi considérer sa structure moléculaire (graphite, carbone vitreux, et récemment diamant dopé au bore). Celle-ci influe fortement sur les mécanismes.

Le tableau 1.9 présente les potentiels redox dans l'eau de quelques métaux pouvant servir d'électrode. Si l'ordre est globalement conservé, les valeurs peuvent être très modifiées selon le solvant et surtout l'anion de l'électrolyte.

Mg/Mg ²⁺	Al/Al ³⁺	Zn/Zn ²⁺	Fe/Fe ²⁺	Cu/Cu ²⁺	Hg/Hg ₂ ²⁺	Ag/Ag ⁺	Pd/Pd ²⁺	Au/Au ³⁺
-2,37	-1,66	-0,763	-0,440	+0,337	+0,789	+0,799	+0,987	+1,50

Tableau 1. 9 : *potentiel standard de réactions de réduction d'éléments utilisés comme électrode (E₀ en Volt par rapport à l'électrode à hydrogène dans l'eau à 25°C), Ref².*

Pour des études particulières, des métaux recouverts d'oxydes métalliques conducteurs sont également utilisés (exemple : PbO₂ sur Pb, NiO sur Ni : oxydation des alcools). Ces modifications élargissent le domaine anodique et/ou confèrent au matériau des propriétés catalytiques. La préparation de ces électrodes demande souvent un certain savoir-faire.

9.2.4.2. Le matériau de l'anode : combinaison métal/anion de l'électrolyte :

L'anion peut modifier de manière très importante le potentiel d'oxydation du métal en l'avancant (formation d'un sel insoluble du métal ou d'un complexe fort) (tableau 1.10). Ainsi, l'or peut être utilisé comme anode, mais à condition d'éviter bromures et chlorures. Avec l'anion xanthate, nous avons rencontré ce problème sur argent, cuivre et palladium : formation du xanthate du métal.

Ag/Ag I	Ag/Ag Br	Ag/Ag Cl	Ag/Ag ⁺
-1,51	+0,095	+0,222	+0,799

Au/AuBr ₄ ⁻	Au/AuCl ₄ ⁻	Au/Au ³⁺
+0,87	+1,0	+1,50

Tableau 1. 10 : *modification du potentiel d'oxydation de l'argent et de l'or en présence d'halogénures (E₀ en Volt par rapport à l'électrode à hydrogène dans l'eau à 25°C), Ref².*

9.2.4.3. Le matériau de la cathode : la surtension à l'hydrogène :

En réduction, la principale limitation provient de la réduction des protons ou du solvant qui peut être difficile ou facile selon le matériau de la cathode. En présence d'un donneur de protons, sur platine, elle survient à des potentiels peu négatifs. Par contre, elle est très reculée sur le mercure qui permettait la plus large plage d'exploration comme cathode. Les métaux lourds (plomb, bismuth, cadmium) se rapprochent du comportement du mercure.

Pour terminer cette brève approche, remarquons que le carbone (sous sa forme carbone vitreux ; Glassy Carbon : GC en anglais) permet d'explorer un très large domaine de potentiel. En effet, le front de réduction d'un milieu protique (ou bien même des H⁺ libres) est très reculé par rapport au platine et aux autres métaux.

Le tableau 1.11 donne les potentiels du pied du front de réduction que nous avons mesurés en milieu aprotique, en présence d'un sel donneur de protons (hydrogénosulfate de tétrabutylammonium) et après ajout de 1 % d'eau sur les six matériaux couramment employés au cours de notre étude.

Matériaux d'électrode	TFBTEA 10 ⁻¹ M.l ⁻¹	TBAHSO ₄ 10 ⁻¹ M.l ⁻¹	Idem +1% eau	Rayons covalence	Nombre d' atomes/nm	Nombre d' atomes/nm ²
Carbone Vit.	- 3,1	- 2,86	- 2,7			
Or	- 3,05	≈ - 1,8	- 1,4	1,34	3,73	13,9
Argent	- 2,75	- 2,2	- 1,6	1,34	3,73	13,9
Cuivre	- 2,75	- 2,4	- 1,5	1,17	4,27	18,3
Platine	- 2,4	- 1,54	- 0,8	1,30	3,85	14,8
Palladium	- 2,8			1,29	3,88	15,0

Tableau 1. 11 : *potentiel du front de réduction sur six matériaux d'électrodes employés (solvant : acétonitrile) (mesuré à l'intersection avec la tangente au courant résiduel) référence Ag/Ag⁺ 10⁻² M.l⁻¹ acétonitrile – tétrafluoborate de tétra éthylammonium 0,1 M.l⁻¹*

Remarque complémentaire :

Ce tableau indique également le rayon de covalence des éléments et le nombre moyen d'atomes à la surface de l'électrode. Ceci indique la prédominance du matériau vis-à-vis du substrat au contact de l'électrode (voir conclusions § 7.4.).

9.3. Influences des constituants du milieu sur les fonctions électroactives d'un substrat :

Cette influence va d'abord se traduire par une modification dans la valeur des potentiels redox. Mais ce sont les modifications de réactivité qui vont être particulièrement intéressantes en synthèse.

9.3.1. Influence du solvant :

Un transfert électronique s'accompagne d'une réorganisation de la sphère de solvation autour de l'entité réagissante dont la charge électrique est modifiée. Pour rendre compte de l'impact de ce phénomène d'un point de vue énergétique, on a recours à la construction de cycles thermodynamiques qui le décompose en plusieurs étapes élémentaires (solvation, transfert, etc...). Cette méthode permet d'évaluer les contributions de chacune d'elles à l'énergie de la réaction et en conséquence à son potentiel d'oxydoréduction.

Les schémas 1.16 à 1.18 présentent trois exemples de cycles thermodynamiques appliqués à un transfert monoélectronique (³ ; pages 6-10), (le solvant étant l'eau).

$\begin{array}{ccc} M_{(s)} & \longrightarrow & M_{(aq)}^+ + e^-_{(g)} \\ \downarrow \Delta_{(subl)} H & & \uparrow \Delta_{(solv)} H \\ M_{(g)} & \longrightarrow & M_{(g)}^+ + e^-_{(g)} \\ & EI & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} X_2 (g) + 2 e^-_{(g)} & \longrightarrow & 2 X_{(aq)}^- \\ \downarrow E^I X_2 & & \uparrow 2 \Delta_{(solv)} H \\ 2 X (g) + 2 e^-_{(g)} & \longrightarrow & 2 X_{(g)}^- \\ & - 2 AE & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} A_{(aq)} & \longrightarrow & A_{(aq)}^+ + e^-_{(g)} \\ \downarrow - \Delta_{(solvA^{\circ+})} H & & \uparrow \Delta_{(solvA)} H \\ A_{(g)} & \longrightarrow & A_{(g)}^+ + e^-_{(g)} \\ & EI & \end{array}$
Schéma 1. 16 : oxydation anodique d'un métal.	Schéma 1. 17 : réduction cathodique d'un di-halogène	Schéma 1.18 : réaction sur une molécule solvatée

Le premier exemple présente une réaction d'oxydation qui fait passer un métal d'un état solide condensé $M_{(s)}$ à un état d'ions solvatés dispersés $M_{(aq)}^+$ (schéma 1.16). Le cycle thermodynamique est décomposé en 3 étapes. Il prend en compte respectivement l'enthalpie de sublimation du métal $\Delta_{(subl)} H$, l'énergie d'ionisation EI et l'enthalpie de solvation $\Delta_{(solv)} H$ du métal oxydé $M_{(g)}^+$.

Pour le zinc, ces énergies sont respectivement de + 317, + 2705 et - 2100 KJ.mol⁻¹, à 25 °C. La variation globale $\Delta_r H$ de l'enthalpie associée à cette réaction est égale à la somme de ces trois termes $\Delta_r H = \Delta_{(subl)} H + EI + \Delta_{(solv)} H$, soit 922 KJ.mol⁻¹. On peut constater que l'énergie de solvation est relativement proche de l'énergie de solvation des ions formés, et donc qu'elle contribue de manière importante à la valeur du potentiel redox de la réaction.

Le second exemple (schéma 1.17), présente la réduction d'un di-halogène gazeux. Le cycle prend en compte cette fois l'énergie $E^I X_2$ de la liaison X-X, l'affinité électronique AE et l'enthalpie de solvation des anions $X_{(g)}^-$ formés.

Pour le dichlore, à 25 °C, ces énergies sont respectivement de + 239, - 343 et - 381 KJ.mol⁻¹. La variation globale de l'enthalpie associée à la réduction est égale à la somme de ces trois termes $\Delta_r H = E^I X_2 + 2 AE + 2 (\Delta_{(solv)} H)$, soit - 1209 KJ.mol⁻¹. La contribution de l'énergie de solvation à l'énergie de la réaction est encore ici particulièrement importante.

Dans ces deux exemples, seul le produit de réaction est solvato. Dans le cycle représentant l'oxydation d'une molécule neutre en radical cation (schéma 1.18), on doit alors soustraire l'énergie de solvation de la molécule de départ. Cette approche a été utilisée, entre autres par CHARLES-NICOLAS O. et al.⁵², pour tester des méthodes de calcul de détermination de potentiel d'oxydation d'hydrocarbures polyaromatiques. Ils obtiennent généralement un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées expérimentalement (écart moyen < 80 mV).

Ils notent toutefois qu'une erreur d'UNE kcal.mol⁻¹ correspond à une erreur sur le potentiel de 40 mV. Ceci renforce l'idée qu'une faible variation d'énergie de solvation peut se traduire par un fort impact sur le potentiel. En électrosynthèse, une différence de 120 mV entre les potentiels redox de deux fonctions différentes est suffisante pour les différencier.

De plus, sur des molécules polyfonctionnelles de dimensions moyennes, il nous semble nécessaire de considérer que la solvation est différente, d'une part sur chaque fonction (comportant des atomes très électronégatifs), et d'autre part sur le squelette hydrocarboné (lipophile). Ce qui implique que l'impact sur le potentiel redox de chaque fonction peut être différent selon le solvant.

9.3.2. Influence des ions de l'électrolyte :

L'effet de différents cations (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, TEA⁺) sur les potentiels d'une réduction conduisant à un radical anion est connu. Par exemple, il a été étudié sur le nitromésitylène dans le DMF et l'acétonitrile⁵³. On observe un déplacement des potentiels vers des valeurs positives d'autant plus important que le rayon ionique est petit (dureté plus grande selon le

⁵² CHARLES-NICOLAS O., LACROIX J.C., LACAZE P.C.,
J. Chim. Phys., **1998**, 95, 1457-1460.

⁵³ CHAUHAU B.G., FAWCETT W.R., LISIA A.,
J. Phys. Chem., **1977**, 81 (15), 1476-1481.

concept dureté/mollesse développé par PEARSON R.G. et PARR R.G.⁵⁴). Il se forme une paire d'ions radical anion / cation.

Par ailleurs, l'effet de sel est clairement établi en synthèse organique⁴⁶. En particulier, des études de la réduction de cétones⁵⁵ ou d'étones conjuguées⁵⁶ par LiAlH₄, LiBH₄, NaAlH₄ et NaBH₄ montrent clairement que la présence des cations Li⁺ et Na⁺ est indispensable en milieu non aqueux. En effet, la réaction est totalement inhibée par l'ajout d'un coordinat macrocyclique sélectif formant un cryptate avec ces cations.

Toutefois, ces résultats ne sont pas interprétés formellement en terme d'avancée du potentiel de réduction des carbonyles en présence des cations alcalins.

Enfin, une interaction plus spécifique entre des fonctions oxygénées et les alcalino-terreux est possible. Ainsi, une réaction de complexation entre une α -hydroxy cétone et un cation calcium a été mise en évidence⁵⁷.

En conclusion sur l'effet des cations, il semble qu'il faille envisager 3 types d'interactions :

- purement électrostatique, non spécifique, simplement liée à la « dureté » du cation, (principalement observée avec les alcalins et dépendant du rayon ionique)
- spécifique liée à une complexation plus ou moins forte du cation par le substrat, (plutôt observée avec les alcalino-terreux et dépendant des angles de liaisons)
- lipophile (associée aux chaînes alkyles hydrophobes des ammoniums quaternaires).

Pour ce qui est des effets des anions, ils sont moins évidents à envisager puisqu'à priori, ils devraient être repoussés par les fonctions qui sont constituées d'atomes très électronégatifs.

9.3.3. Influence du matériau d'électrode :

Elle se manifeste par les phénomènes d'adsorption spécifique du substrat de départ, d'un intermédiaire réactionnel ou du produit d'arrivée.

⁵⁴ PARR R.G., PEARSON R.G. :
J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 7512-7516.

⁵⁵ PIERRE J.-L., HANDEL H.,
Tetrahedron Lett., **1974**, *26*, 2317-2320

⁵⁶ HANDEL H., PIERRE J.-L.,
Tetrahedron, **1975**, *31*, 2799-2802

⁵⁷ DOXSEE K. M., FERGUSON C.M., WASH P.L., SAULSBURY R.L.,
J. Org. Chem., **1993**, *58*, 7557-7561

Deux cas généraux extrêmes peuvent se rencontrer :

- le substrat de départ s'adsorbe seul sur l'électrode :
le potentiel redox est reculé (la réaction requiert davantage d'énergie),
- le produit final, ou bien l'une des espèces intermédiaires, s'adsorbent :
le potentiel redox est avancé (la réaction est facilitée du point de vue énergétique).

En pratique, l'effet est assez difficile à prévoir car tous ces composés peuvent s'adsorber, de même que le solvant ou les ions de l'électrolyte. En fait, ils sont en compétition pour occuper les sites actifs de l'électrode. Cette question déjà évoquée sera précisée au paragraphe 10.4. à propos des modifications des courbes intensité-potentiel.

Nous citerons cependant l'adsorption bien connue des dérivés soufrés (en particulier des thiols) qui forment des couches monomoléculaires autoorganisées : les SAMs (self-assembled monolayers) sur électrode d'or. Leur domaine de stabilité en fonction du potentiel a été étudié⁵⁸. Des SAMs d'acide xanthique comportant une longue chaîne O-alkyle (C₈, C₁₀, C₁₂) ont été également formées sur cathode d'or dans le dichlorométhane (solvant dans lequel l'acide xanthique est stable)⁵⁹. Les couches se désorbent vers - 0,8 V/Ag/AgCl après quatre cycles en voltamétrie cyclique.

9.3.4. Influence de la structure cristalline et de l'état de surface de l'électrode :

La nature du matériau ne suffit pas à caractériser ses propriétés vis-à-vis d'un substrat. Bien que des règles précises soient difficiles à tirer pour l'électrosynthèse, il est clair que certaines propriétés physiques de surface sont liées à la structure électronique externe des atomes du métal. Ceci est vrai pour le potentiel de charge nulle. On peut s'attendre aussi à une influence sur les phénomènes d'adsorption, lesquels peuvent influencer sur la sélectivité.

La structure cristalline des électrodes a été très étudiée ces dernières décennies. Elle révèle l'organisation et les distances inter-atomiques à la surface. Selon celles-ci, une molécule de substrat peut avoir une interaction avec plusieurs atomes au cours d'une réaction. L'obtention d'une surface bien définie reste difficile à obtenir et à caractériser.

⁵⁸ BEULEN M. W. J., KASTENBERG M. I., VAN VEGGEL F.C. J. M., REINHOUDT D.N.,
Langmuir, **1998**, *14*, 7463-7467

⁵⁹ VESTERAGER GOTHELF Kurt,
J. Electroanal. Chem., **2000**, *494*, 147-150

Dans les études de l'interface, les électrochimistes classent les métaux selon la structure électronique de leur couche externe dont dépendent certaines propriétés⁶⁰. Ainsi, les métaux (sp) peuvent être liquides (mercure, gallium : F°C = 32 °C) ou solides. Mais surtout, ces derniers sont mous et à bas point de fusion (plomb, étain, cadmium, bismuth). Il en résulte que la structure cristalline de leur surface peut assez facilement se remanier. Généralement, ils présentent une forte surtension à l'hydrogène, ce qui élargit le domaine de potentiel accessible dans le domaine cathodique. Malheureusement, leur toxicité limite leur utilisation.

Les métaux (sd) – cuivre, argent, or – présentent des différences assez marquées au potentiel de charge nulle (PCN) selon leur structure cristalline. Ils nous ont particulièrement intéressés en raison de leur affinité pour les dérivés soufrés. De plus, l'argent présente des propriétés électrocatalytiques remarquables lors de la réduction des halogénures d'alkyle.

Certains métaux de transition (d) ont également été utilisés dans le cadre de ce travail soit pour étudier le comportement des xanthates (platine), soit pour réduire les halogénures en radical (palladium). Cet aspect sera abordé dans le chapitre 6.

Enfin, l'état de division du métal peut avoir un effet catalytique important.

9.4. Les rapports des concentrations substrats/constituants du milieu : conséquences pratiques

En électrochimie, nous travaillons le plus souvent dans les trois gammes de concentration en substrat indiquées ci-dessous par les indices : C_{ANA} , C_{ESO} , C_{RAD} :

- **C_{ANA} de 10^{-3} à 5.10^{-3} M.l⁻¹** : pour le tracé des courbes intensité-potentiel

Le rapport de concentration substrat/électrolyte (à 0,1 M.l⁻¹ généralement) permet une bonne linéarité de l'intensité des vagues en fonction de la concentration,

- **C_{ESO} de 2.10^{-2} à 5.10^{-2} M.l⁻¹** : pour les électrolytes classiques

Le rapport de concentration substrat/électrolyte reste supérieur à celle du substrat (ce qui est acceptable). Les quantités traitées sont de l'ordre de 100-150 mg pour 10 ml à 20 ml de milieu réactionnel.

- **C_{RAD} de 0,5 à 1 M.l⁻¹** : pour les essais d'initiation de réactions radicalaires

La concentration en substrat est proche de celle employée dans les réactions chimiques initiées au DLP. Mais la concentration de l'électrolyte est alors nettement inférieure à celle du substrat. Les quantités traitées sont de l'ordre de 150-250 mg dissous dans 1 à 2 ml de milieu (d'où l'emploi d'un réacteur miniaturisé).

⁶⁰ HAMELIN A., : **Trends in Interfacial Electrochemistry**,
Edited by Fernando Silva, NATO ASI Series, **1984**, chap. 5, p.83

Nous avons consigné dans le tableau 1.12 le rapport de concentrations entre les constituants du milieu et le substrat pour trois concentrations (C_{ANA} , C_{ESO} , C_{RAD}) au niveau de la double couche, dans la couche de diffusion et dans le reste de la solution. Nous avons pris l'exemple d'une réduction avec une concentration initiale d'électrolyte de 10^{-1} M.l⁻¹. Trois solvants courants sont présentés (molarité : eau 55,5 ; méthanol 24,7 ; acétonitrile 19) Pour le matériau d'électrode, on prend une valeur moyenne de 15 atomes/nm² (tableaux 1.7 et 1.11).

Concentration initiale substrat	Constituants du milieu	Interface (1 nm) (double couche)	couche de diffusion (1 à 10 µm)	Solution (« bulk »)
C_{ANA} 5.10^{-3} M.l ⁻¹ Soit 0,003 molécule/nm ³	Substrat (concentration)	Tend vers 0 sur le palier de diffusion	Gradient entre 0 et 5.10^{-3} M.l ⁻¹	5.10^{-3} M.l ⁻¹ au départ
	Eau *	11100	Idem	Idem
	Méthanol *	4944	Idem	Idem
	Acétonitrile *	3810	Idem	Idem
	Cations **	200 à 400 environ	20	20
	Electrode ***	Environ 5000	0	0
C_{ESO} 5.10^{-2} M.l ⁻¹ Soit 0,03 molécule/nm ³	Substrat (concentration)	Dépend de la densité de courant	Gradient $<5.10^{-2}$ M.l ⁻¹	5.10^{-2} M.l ⁻¹ au départ
	Eau	1110	Idem	Idem
	Méthanol	494	Idem	Idem
	Acétonitrile	381	Idem	Idem
	Cations	20 à 40 environ	2	2
	Electrode	Environ 500	0	0
C_{RAD} 5.10^{-1} M.l ⁻¹ Soit 0,3 molécule/nm ³	Substrat (concentration)	Dépend de la densité de courant	Gradient $<5.10^{-1}$ M.l ⁻¹	5.10^{-1} M.l ⁻¹ au départ
	Eau	111	Idem	Idem
	Méthanol	49,4	Idem	Idem
	Acétonitrile	38,1	Idem	Idem
	Cations	2 à 4 environ	0,2	0,2
	Electrode	Environ 50	0	0
Dépend de la concentration du substrat de départ	Intermédiaires Réactifs	Maximale quand le potentiel est sur le palier de diffusion	Variable selon les cinétiques et les vitesses de diffusion	Variable selon les cinétiques des réactions

*rapports des concentrations molaires solvant/substrat par unité de volume

** Le profil de concentration cation/substrat décroît. La valeur estimée est une moyenne dans 1 nm³.

*** Ce rapport n'est qu'une approximation, car il compare une concentration d'atomes sur une surface de 1 nm² à une concentration de substrat dans un volume de 1 nm³.

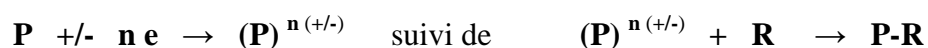
Tableau 1. 12 : rapport des concentrations des constituants du milieu au substrat électroactif en fonction de l'éloignement à l'électrode lors d'un processus électrochimique

Ce tableau confirme que les influences des ions de l'électrolyte et du matériau d'électrode peuvent devenir prépondérantes à l'interface, alors que l'interaction du solvant apparaît dominante au sein de la solution. Cette situation est fondamentalement différente d'un processus chimique classique où les réactants sont tous dispersés dans le volume réactionnel. En électrochimie, les conséquences sur le plan pratique sont diverses :

Sur le plan des études du mécanisme, on peut se demander si les courbes intensité-potentiel tracées en solution diluée (ex : $5 \cdot 10^{-3}$ M) reflètent bien les phénomènes qui se dérouleront lors des électrolyses à fortes concentrations (ex : 0,5 M). Mener les études avec les ultra-microélectrodes (UME), étudiées par AMATORE C., pourrait apporter des informations plus proches de la réalité. Mais, nous ne disposons pas de ce matériel.

Sur le plan de la réactivité et de la sélectivité, il est clair que pour les petites concentrations (C_{ANA}) le très grand rapport solvant/substrat va favoriser les réactions des intermédiaires avec le solvant (par exemple : protonation dans un solvant protique).

Par ailleurs, si nous voulons faire une réaction du type :



L'intermédiaire $(P)^{n(+/-)}$ va rencontrer statistiquement plusieurs milliers de molécules de solvant avant de rencontrer R pour réagir avec lui, ce qui est également défavorable. On a donc intérêt à augmenter les concentrations, mais dans ce cas, on accroît alors le risque de dimérisation de P en P-P ou de réactions redox entre les intermédiaires.

Sur le plan de conduite d'une électrolyse préparative, dans la première gamme, l'électrolyte est en fort excès par rapport au substrat (de 100/1 pour $C_{ANA} = 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ à 20/1 $C_{ANA} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$). Ce qui signifie que la modification du milieu sera faible pendant l'électrolyse. Dans la seconde gamme C_{ESO} , l'électrolyte reste en excès par rapport au substrat (de 5/1 à 2/1), mais la composition ionique pourra être très modifiée entre le début et la fin de l'essai. La principale conséquence néfaste est l'alcalinisation du compartiment cathodique pouvant entraîner la décomposition d'un substrat fragile. Il faudra donc être très attentif à la contre-réaction et maintenir le pH avec un tampon par exemple.

Quant à la troisième gamme C_{RAD} , c'est le substrat qui est 5 à 10 fois plus concentré que l'électrolyte. On peut observer un épuisement en ions de l'un des compartiments au cours de l'électrolyse, ce qui en gêne le bon déroulement (augmentation excessive de la résistance électrique). Cette problématique sera abordée dans le paragraphe 11 sur la mise en œuvre.

10. METHODES D'ETUDES : LES COURBES INTENSITE-POTENTIEL $I = f(E)$:

10.1. Généralités :

Les courbes intensité-potentiel (voltamogrammes) permettent de déterminer avec précision les potentiels de réduction ou d'oxydation des substrats à traiter. Cette information est

indispensable lorsque les molécules comportent plusieurs groupes fonctionnels électroactifs et que leurs potentiels redox sont proches.

Ces méthodes analytiques consistent à mesurer l'intensité du courant traversant une microélectrode dont on fait varier le potentiel linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et connu. La microélectrode présente une surface de l'ordre du mm^2 .

Le montage électrique doit comporter :

- **un potentiostat** (branché sur **une cellule analytique à 3 électrodes** :
(1) **indicatrice** (ou de mesure), (2) **de référence**, (3) **auxiliaire** (ou contre-électrode),
(le courant circule entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode)
- **un pilote ou générateur de signaux**, interne ou externe au potentiostat,
(il permet de faire varier en fonction du temps le potentiel de l'indicatrice par rapport au potentiel fixe de la référence)
- **un enregistreur XY** de la mesure de l'intensité en fonction de ce potentiel.

Les deux dernières fonctions peuvent être assurées par un microordinateur muni d'une carte d'acquisition du signal spécifique et piloté par un logiciel spécialisé.

Deux techniques basées sur la mesure du courant de diffusion sont particulièrement utiles en électrosynthèse organique :

- **la voltampérométrie** (classique) ou voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel,
- **la voltamétrie cyclique** ou voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel.

Dans ces deux techniques, la migration des espèces chargées en solution est assurée par l'ajout d'un excès d'électrolyte (dit support ou indifférent). Sa concentration doit être au moins de 20 à 50 fois celle du substrat (le plus souvent $0,1 \text{ Mol.l}^{-1}$). Dans ces conditions, avec une solution de substrat jusqu'à $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$, la réponse du courant est linéaire en fonction de la concentration.

10.2. La voltampérométrie (classique) : une méthode en régime de diffusion stationnaire :

La figure 1.8 représente la variation du potentiel imposée à une microélectrode en fonction du temps, lors du tracé d'une courbe voltampérométrique. Cette vitesse de balayage du potentiel est lente (de 1 à 2 mV.sec^{-1}). L'électrode est constituée par un disque de matériau

conducteur (enserré dans un support isolant) en rotation à vitesse constante. Celle-ci est assurée par un moteur électrique relié à un contrôleur de vitesse.

La figure 1.9 représente la mesure de l'intensité I traversant l'électrode en fonction de la variation du potentiel E indiquée à la figure 1.8. Les I et E négatifs (cathodiques) sont notés en bas à gauche et les positifs (anodiques) sont notés en haut à droite.

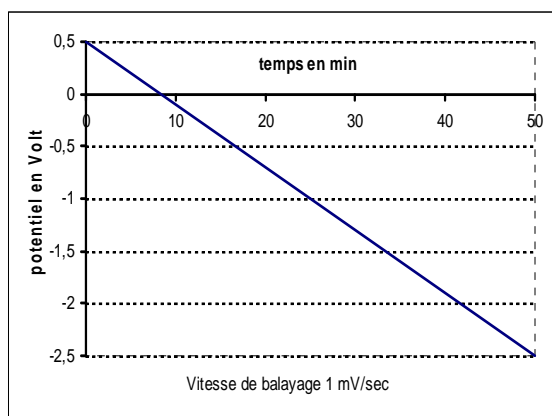


Figure 1. 8 : courbe voltampérométrique : variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps($+0,5$ à $-2,5$ V à $1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$)

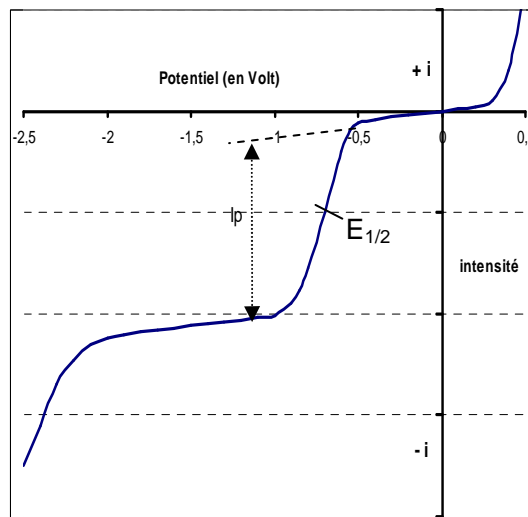


Figure 1. 9 : courbe voltampérométrique : mesure de l'intensité en fonction du potentiel imposée

Chaque réaction électrochimique (transfert d'un ou plusieurs électrons) va se traduire sur le voltamogramme par un accroissement du courant présentant l'aspect d'une sigmoïde appelée vague qui est suivie d'un palier. Au niveau du palier, le substrat de départ est quasiment entièrement transformé dès son approche de l'électrode et sa concentration tend vers zéro à la surface de celle-ci.

Il s'établit un gradient de concentration jusqu'au sein de la solution où sa valeur correspond à la concentration introduite au départ. Ce gradient provoque une diffusion du substrat (dite convective) dans une couche dont l'épaisseur dépend de la vitesse de rotation de l'électrode de mesure. Sur le palier dit de diffusion, la vitesse de consommation du substrat est exactement compensée par son apport par diffusion. Le régime de diffusion est alors stationnaire.

Dans le même temps, le produit formé diffuse depuis la surface, où sa concentration est maximale vers le cœur de la solution où elle est nulle. La rotation permet également le renouvellement permanent de la solution, à la surface de l'électrode.

Les caractéristiques principales de la vague sont les suivantes (voir aussi § 12) :

- **l'intensité du palier de diffusion (I_p)** est directement proportionnelle à la concentration du substrat ainsi qu'au nombre d'électrons échangés,
- **le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$** (qui est mesuré à la moitié de l'intensité du palier de diffusion) est caractéristique d'un composé et d'une fonction (dans des conditions opératoires données). Il est indépendant de la concentration.

Au potentiel de demi-vague, les concentrations des espèces oxydées et réduites sont identiques à l'électrode, selon l'équation de Nernst (le deuxième terme s'annule) :

$$E_C = E_{0 \text{ Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \right) \quad \text{avec } a \text{ Ox} + n e^- \leftrightarrow b \text{ Red}$$

Aux potentiels les plus positifs et les plus négatifs apparaissent des courants intenses (respectivement Front Ox et Front Red), qui sont dus à l'oxydation et la réduction de l'un des constituants du milieu (solvant, électrolyte ou électrode). Au-delà de ces fronts, on ne peut plus déceler sur les courbes de phénomènes redox sur les substrats.

La figure 1.10 représente le voltamogramme d'un substrat comportant deux fonctions réductibles. Il présente deux vagues de potentiel de demi-vague différent : $E_{1/2}$ et $E_{2/2}$. Les intensités des paliers de diffusion I_{p1} et I_{p2} sont additives.

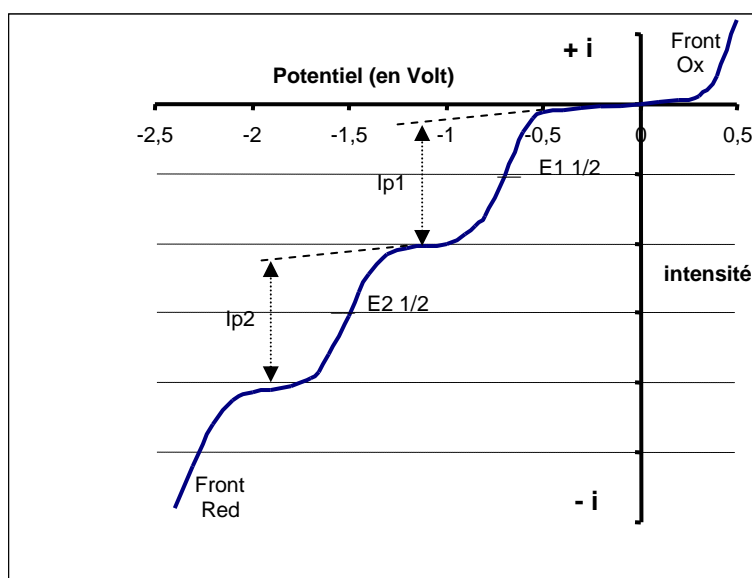


Figure 1. 10 : Courbes intensité-potentiel avec deux étapes de réduction

Remarques :

- Un mécanisme comportant deux transferts d'électrons successifs sur une même fonction donnerait une courbe analogue à celle présentée à la figure 1.10.

- Dans le cas particulier où l'on utilise une électrode à une goutte de mercure, la voltampérométrie est appelée polarographie. On parlera alors de vagues polarographiques.

10.3. La voltamétrie cyclique (VC) : une méthode en régime de diffusion transitoire :

On mesure aussi l'intensité du courant traversant une microélectrode identique en fonction d'une variation du potentiel, mais quelques différences notables permettent d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes réactionnels.

- 1) La convection est minimisée par l'arrêt de l'agitation de la solution. L'électrode reste stationnaire si bien que la solution n'est pas renouvelée à la surface de celle-ci. Ainsi, les produits formés lors du balayage aller restent à sa proximité.
- 2) Lorsque le potentiel final est atteint (balayage aller), le sens de la variation des potentiels est inversé jusqu'à la valeur de départ (balayage retour). Plusieurs cycles peuvent être enchaînés. Les dérivés électroactifs formés à l'aller peuvent être détectés au retour.
- 3) Il est possible de tracer différentes courbes à des vitesses de balayage croissantes et d'étudier l'évolution du système en fonction de celles-ci. On peut ainsi mettre en évidence des espèces transitoires et estimer leur cinétique de réactions dans la solution.

La figure 1.11. représente la variation du potentiel en fonction du temps lors du tracé d'une courbe voltamétrie cyclique (2 cycles représentés). Cette vitesse de balayage est nettement plus rapide que dans la technique précédente (de 50 à 500 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ avec un enregistreur XY papier qu'au million de $\text{V}\cdot\text{sec}^{-1}$ avec des systèmes d'acquisition du signal ultra-rapide).

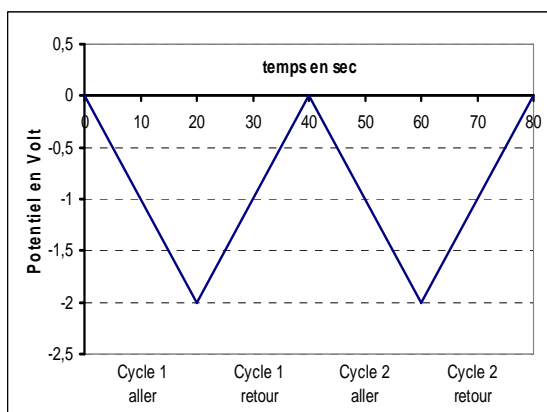


Figure 1. 11 : Voltamétrie cyclique : variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps ($0,1 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$; de 0 à -2 V)

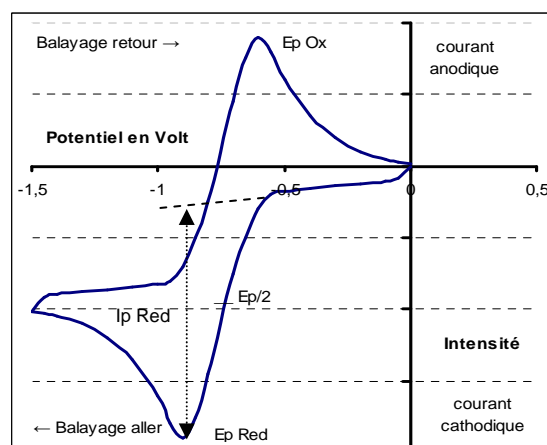


Figure 1. 12 : voltamétrie cyclique : Mesure de l'intensité entre de 0 à -1,5 V (cas d'un système réversible)

La figure 1.12. représente le premier cycle de balayage sur substrat présentant une étape de réduction réversible. Au balayage aller, on observe un pic de réduction ($E_p \text{ Red}$), d'intensité

Ip Red. Au balayage retour, on observe un pic d'oxydation symétrique (Ep Ox), traduisant la réoxydation de l'espèce réduite formée à l'aller.

Chaque étape de transfert prend l'allure d'un pic et non plus d'une vague. En effet, le balayage étant rapide et l'électrode immobile, la diffusion ne compense que partiellement la consommation du substrat à l'électrode.

Pour cette raison, la méthode est dite à régime de diffusion transitoire.

Les caractéristiques principales du pic sont les suivantes :

- l'intensité du pic de diffusion (Ip) est directement proportionnelle à la concentration du substrat ainsi qu'au nombre d'électrons échangés,
- le potentiel de pic (Ep) est caractéristique d'un composé et d'un groupe fonctionnel (dans des conditions opératoires données),
- la différence [Ep_{Red} – Ep_{Ox}] entre les potentiels des pics est un critère permettant d'accéder au nombre d'électrons dans le cas de système bien réversible. De plus, dans ce cas, les intensités du pic de réduction et du pic d'oxydation sont identiques,
- l'intensité du pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage.

L'apparition de nouveaux pics au balayage retour et aux cycles suivants à des potentiels différents de Ep_{Ox} a une valeur prédictive sur la formation des produits de réactions lors des électrolyses préparatives (ex : apparition de l'anion xanthate en oxydation ; voir chapitre 6).

La figure 1.13 représente la courbe VC dans le cas d'un système irréversible (absence de pic d'oxydation au retour).

L'étude de l'étalement du pic (Ep-Ep_{1/2}) donne des informations sur le caractère concerté ou non de la rupture d'une liaison carbone-halogène (voir études chapitre 7)

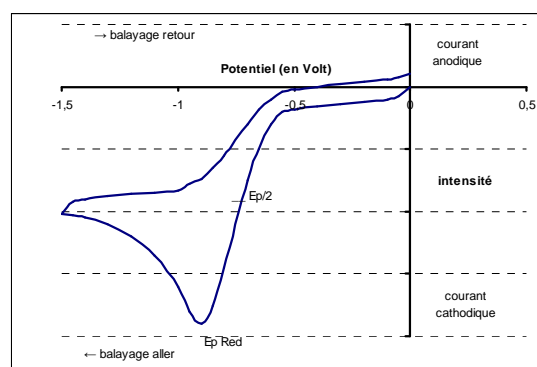


Figure 1.13 : voltamétrie cyclique premier cycle de 0 à -1,5 V (cas d'un système irréversible)

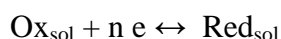
10.4. Effet de l'adsorption sur les courbes de voltamétrie cyclique :

Les phénomènes d'adsorption (signalés au paragraphe 8.6.2.) induisent des modifications sur les courbes intensité-potentiels, qu'il est utile de connaître pour ne pas commettre d'erreur

d'interprétation. Les modifications des courbes voltampérométriques sur mercure (en polarographie) en fonction de la concentration en substrat de départ, sont décrites dans la référence¹, page 598. Nous ne présentons ici que les effets en voltamétrie cyclique.

Une molécule (ou une espèce réactive) présente des potentiels d'oxydo-réduction différents selon qu'elle est libre en solution, ou adsorbée sur l'électrode. Sous la forme adsorbée, le potentiel est déplacé vers des valeurs plus difficiles à atteindre : c'est-à-dire plus négatives en réduction, ou plus positives en oxydation.

Soit une réaction de réduction réversible se déroulant en solution au potentiel ($E_{p_{\text{Red sol}}}$)



Intéressons-nous seulement au balayage aller. Il y a lieu de considérer deux cas généraux :

- (1) soit le produit de la réaction est adsorbé (celui-ci pouvant être un intermédiaire réactif),
- (2) soit le substrat de départ est adsorbé.

Cas N° 1 : (le produit formé est adsorbé) (**Figure 1.14.A**)

L'adsorption du produit final ou d'un intermédiaire suit le transfert d'électrons. Elle favorise la réaction redox d'un point de vue énergétique. On observe un pré-pic au potentiel ($E_p \text{ ads}$), moins négatif que celui de la réaction en solution ($E_p \text{ sol}$).

Il correspond à la réaction : $\text{Ox}_{\text{sol}} + n e \leftrightarrow \text{Red}_{\text{ads}}$.

L'intensité du pré-pic est limitée par la saturation des sites d'adsorption en nombre fini sur la surface de l'électrode.

Cas N° 2 : (le substrat de départ est adsorbé) (**Figure 1.14.B**)

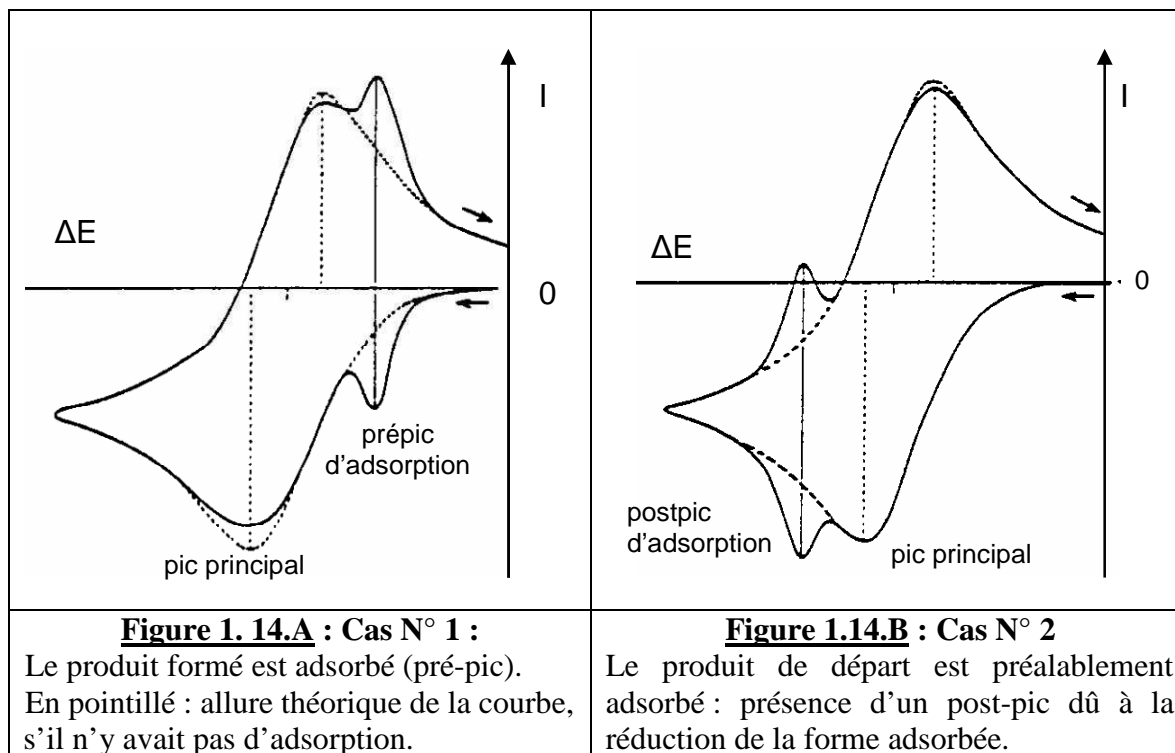
L'adsorption du produit départ survient préalablement au transfert d'électrons $\text{Ox}_{\text{sol}} \leftrightarrow \text{Ox}_{\text{ads}}$. Elle défavorise la réaction redox d'un point de vue énergétique. Le potentiel de la réaction ($\text{Ox}_{\text{ads}} + n e \leftrightarrow \text{R}_{\text{sol}}$) est plus difficile à atteindre que celui de la réaction correspondante en solution. On observe alors un post-pic au potentiel ($E_p' \text{ ads}$) plus négatif que celui de la réaction en solution ($E_p \text{ sol}$). Il correspond uniquement à la réduction de la forme adsorbée du substrat à la surface de l'électrode.

Au balayage retour, on retrouve deux pics d'oxydation correspondant aux pics aller.

Notons quelques caractéristiques des pics d'adsorption par rapport aux pics de diffusion :

- leur intensité augmente linéairement en fonction de la vitesse de balayage, (alors que les pics de diffusion augmentent seulement selon la racine carrée de la vitesse)
- leurs potentiels ne sont pas décalés aux balayages aller et retour,
- la montée et la descente des pics sont assez symétriques et leur forme peut être très aiguë

(Le produit adsorbé étant présent sur l'électrode, la vitesse de diffusion ne joue pas).



Remarques complémentaires :

Les courbes présentées ici sont des « cas d'écoles », sur mercure. Dans les cas réels, sur électrodes solides, l'adsorption donne lieu souvent à des modifications plus complexes.

Citons quelques autres phénomènes couramment rencontrés :

- Les composés de départ et d'arrivée peuvent être tous les deux adsorbés avec des énergies différentes. Ils sont donc en compétition pour occuper des sites sur la surface de l'électrode.
- Un intermédiaire réactif formé (un radical neutre par exemple) peut s'adsorber très fortement et inhiber partiellement ou totalement le passage du courant en formant une couche plus ou moins isolante. Il peut même se former des liaisons covalentes avec le matériau. Celles-ci résistent au nettoyage et gardent la « mémoire » des essais antérieurs.
- La réduction des halogénures d'alkyle ou d'aryle libère un anion non électroactif à ce potentiel mais qui s'adsorbe et change le potentiel redox des composés électroactifs en modifiant l'état de surface de l'électrode. En voltamétrie cyclique, les potentiels peuvent ainsi subir des modifications importantes entre le premier cycle et les cycles suivants.

Au cours de notre travail, nous avons été confronté à ces problèmes puisque nous avons délibérément choisi des matériaux susceptibles d'interagir avec les substrats traités en vue d'influencer leur réactivité (xanthates ou halogénures d'alkyle : chapitres 6, 7, 8)

10.5. Conclusions sur l'apport des courbes intensité-potentiel dans notre étude :

Nous avons utilisé largement les deux techniques de tracé de courbes intensité-potentiel au cours de notre étude. La voltampérométrie nous a été utile pour estimer le nombre d'électrons correspondant à la première étape de réduction des xanthates et pour étudier les carboxylates dans les essais d'initiation radicalaires par réaction de Kolbe.

La voltamétrie cyclique nous a été indispensable pour déterminer les différents potentiels de réduction des molécules d'origine naturelle et des xanthates. Elle nous a permis de mettre en évidence la libération de l'anion xanthate et d'étudier la réduction des halogénures d'alkyle. De plus, les phénomènes d'adsorption selon les matériaux d'électrodes sont apparus d'une importance toute particulière dans l'étude de la génération de radicaux neutres et leurs interactions avec les xanthates.

Sur un plan pratique, la voltamétrie cyclique présente aussi deux autres avantages : la rapidité d'exécution et la meilleure résolution des courbes. En effet, sur les systèmes complexes et mal séparés en potentiel, les maxima des pics sont plus faciles à repérer que les points d'inflexion des vagues et la séparation des paliers.

11. MISE EN ŒUVRE PRATIQUE D'UNE ELECTROLYSE :

11.1. Electrosynthèse : les questions préliminaires à se poser :

Après avoir choisi le milieu, l'électrochimiste doit répondre aux questions suivantes pour obtenir la meilleure sélectivité possible :

- 1) quel paramètre électrique doit-on contrôler ? L'intensité ou le potentiel ?

La réponse conditionne le choix du matériel : alimentation stabilisée ou potentiostat.

- 2) que se passe-t-il à l'électrode de signe opposé ? Quelle réaction peut-il s'y dérouler ?

a) vis-à-vis du substrat et du produit de réaction,

b) vis-à-vis des autres constituants du milieu (solvant, électrolyte, électrode)

La réponse conditionne le choix d'une contre-réaction compatible et le type de réacteur : un seul compartiment ou deux compartiments séparés ? Dans ce cas, il faut choisir le type de séparateur le mieux adapté au problème.

Nous allons essayer de dégager quelques principes généraux pour répondre à ces questions.

11.2. Les paramètres électrochimiques à contrôler :

Notons que si l'on fixe une valeur constante à l'un des paramètres, par exemple l'intensité (I), le potentiel (ΔE) ne sera pas constant au cours de l'électrolyse, et inversement.

11.2.1. Electrolyse à intensité imposée (ou contrôlée) :

Le montage électrique a déjà été présenté au paragraphe 1.3. (Figure 1.1).

Notons que dans ce mode de travail, le paramètre important est la densité de courant (J exprimé en mA.cm⁻² ou en A.dm⁻²). Elle va déterminer en grande partie le potentiel de l'électrode de travail. C'est ce paramètre qu'il faudra maintenir lors des changements d'échelle (augmentation de la surface de l'électrode de travail) ou lors de l'application des conditions décrites dans une publication lorsqu'on ne dispose pas d'électrodes identiques.

La figure 1.15 représente l'évolution des courbes intensité-potentiel au cours d'une réduction, pour un substrat ne comportant qu'une fonction réactive dans le milieu considéré. Soit un courant imposé i . Le report sur l'axe des ordonnées donne :

+ i en courant anodique

- i en courant cathodique.

A partir du report de +/- i sur les courbes intensité-potentiel, on trouve en abscisse, les valeurs des potentiels correspondants par rapport à l'origine, soit U_a pour l'anode. Cette valeur reste pratiquement constante au cours de l'essai car elle correspond au front d'oxydation du milieu qui ne varie pratiquement pas.

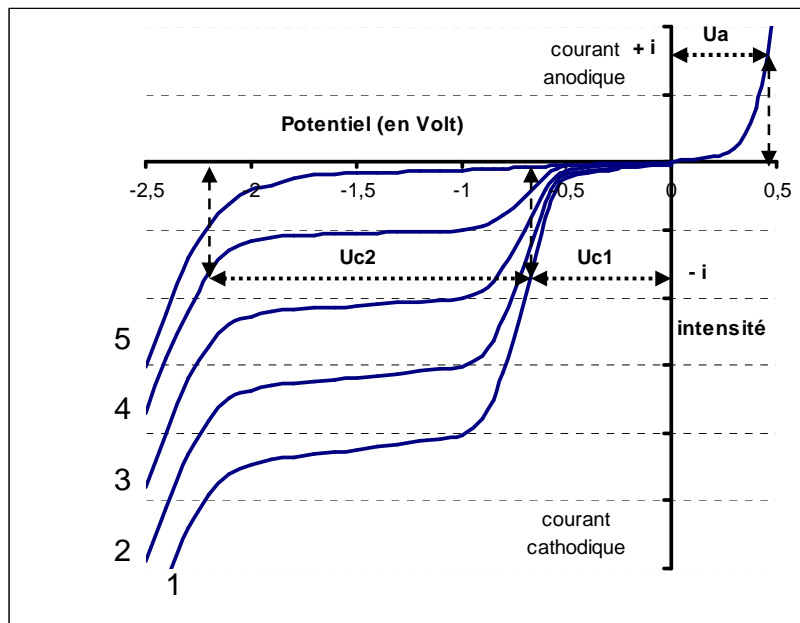
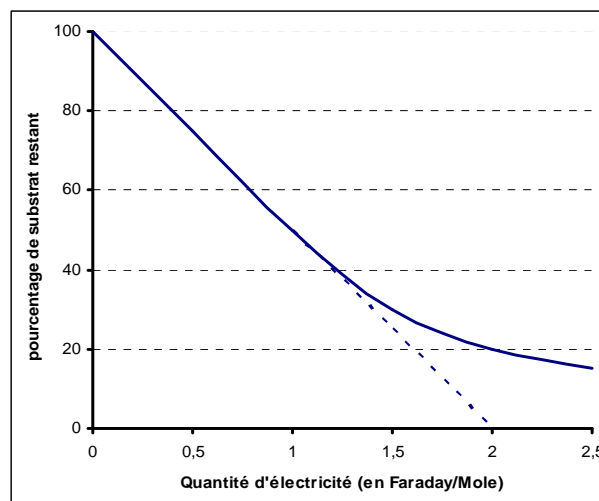


Figure 1.15 : *électrolyse à intensité imposée : évolution des courbes voltampérométriques et de la différence de potentiel en fonction de la consommation du substrat de départ.*

Pour la cathode, la situation est différente du fait de la consommation du produit à traiter. Au début, le courant imposé est inférieur au palier de diffusion ($-i$ correspond au pied de la vague (courbe 1). Le potentiel prend la valeur U_{c1} . Et seule la réduction du substrat se déroule. Ceci reste valable pour les courbes 2 et 3. Mais à partir de la courbe 4, l'intensité du palier est devenue inférieure au courant imposé. La valeur du potentiel a augmenté jusqu'à $U_{c1}+U_{c2}$. On électrolyse alors à la fois sur la vague du produit de départ restant et sur le front du milieu. La réaction électrochimique n'est donc plus sélective.

La figure 1.16. présente en trait continu la décroissance en % d'un substrat traité en fonction de Q_F . Au début, la pente est linéaire. Cette portion correspond aux courbes 1, 2 et 3 de la figure 1.16. La tangente en pointillés représente une réaction à 2 électrons par mole. Ensuite la décroissance s'infléchit. La réaction commence sur le front (courbes 4 et 5).



Les derniers pourcents deviennent de plus en plus difficiles à réduire.

Figure 1. 16 : *suivi de la décroissance d'un substrat sous intensité contrôlée en fonction de Q_F*

Il faut cependant souligner un avantage de l'intensité constante sur le plan chimique. Ce mode de travail rend possible le réglage de la vitesse d'apparition des espèces réactives à l'électrode qui doit être du même ordre de grandeur que le flux d'arrivée des co-réactifs en solution avec lesquels elles réagissent (avec par exemple H^+ , ou un électrophile, ou un nucléophile). Ceci n'est pas le cas en mode potentiel contrôlé (voir ci-dessous).

11.2.2. Electrolyse à potentiel contrôlé (ou imposé) :

Elle est spécialement indiquée pour travailler sélectivement sur des substrats qui présentent plusieurs fonctions électroactives ou encore lorsqu'on a en solution deux substrats présentant des potentiels relativement proches.

En pratique, on ne peut pas fixer le potentiel d'une électrode de manière absolue. En fait, on fixe la différence de potentiel entre une électrode dite « contrôlée » (ou de travail) et une électrode dite de « référence » dont le potentiel est fixe. La référence n'est traversée par aucun courant. On utilise alors un potentiostat et un montage à trois électrodes. Le passage

du courant est toujours assuré par une électrode de grande surface de polarité opposée à celle qui est contrôlée et appelée auxiliaire ou contre-électrode. La figure 1.17 présente un montage complet avec un réacteur à compartiments séparés.

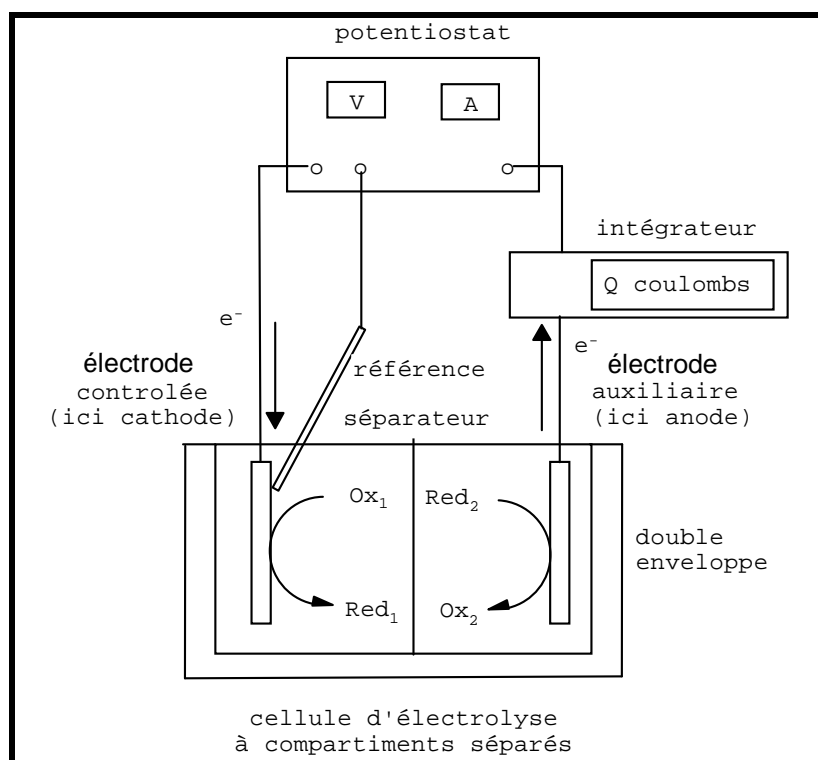


Figure 1. 17 : Montage pour électrolyse à potentiel contrôlé à 3 électrodes avec compartiments séparés. Le séparateur est un poreux ou une membrane échangeuse d'ions.

La figure 1.18 indique le suivi par voltampérométrie d'une réduction d'un substrat comportant deux fonctions électroréductibles V1 et V2 différentes. En fait, si le montage est plus complexe, le déroulement de l'opération est plus simple. Le potentiel est fixé à la valeur correspondant au palier de diffusion de la vague V1 du substrat que l'on veut transformer. Pour déterminer la quantité d'électricité consommée, le montage nécessite l'utilisation d'un intégrateur de courant, branché en série dans le circuit auxiliaire.

Les flèches indiquent le maintien du potentiel à la même valeur ΔE pendant toute la durée de l'essai. On peut noter que seule la première vague V1 décroît des courbes 1 à 5 où seule subsiste la seconde vague. La seconde V2 reste constante puisque la valeur du potentiel imposé n'est pas assez négative pour la transformer.

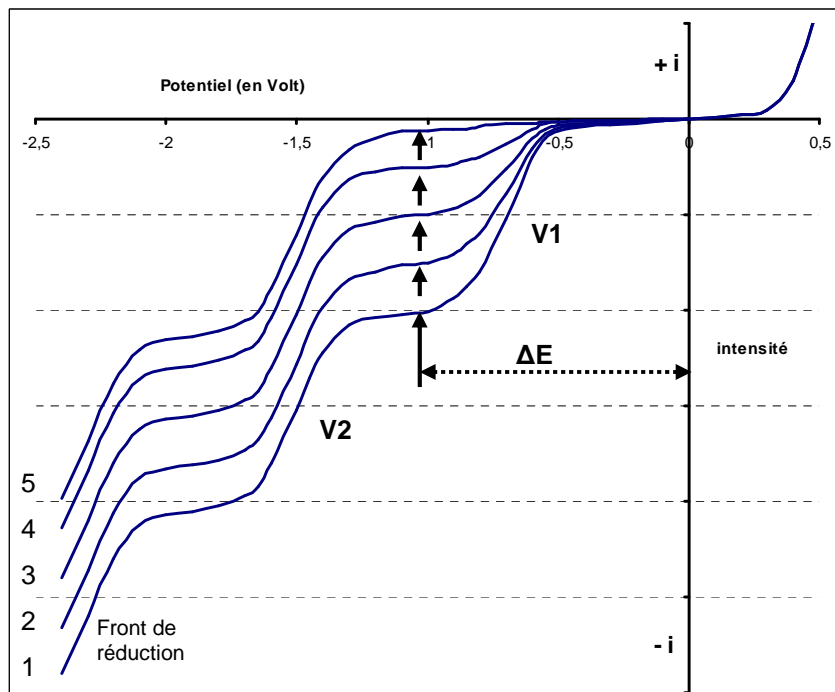


Figure 1.18. : *électrolyse à potentiel contrôlé sur la première vague d'un substrat présentant deux fonctions réductibles : évolution des courbes voltampérométriques*

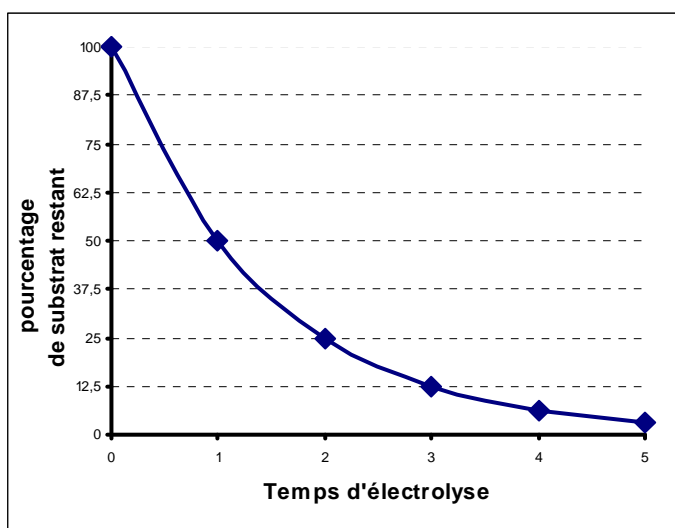


Figure 1.19 : *décroissance du produit électrolysé à potentiel contrôlé en fonction du temps*

La figure 1.19. montre le profil de décroissance d'un substrat en fonction du temps. La disparition totale du substrat survient après un temps théoriquement infini.

On constate que la décroissance est exponentielle. Ainsi, s'il reste 50 % de produit de départ après un temps t_1 , il en restera 25 % après un temps $t_2 = 2 t_1$, etc...

Dans la pratique, pour éviter les électrolyses trop longues parfois préjudiciables à la stabilité des produits, un bon compromis consiste à s'arrêter vers $t_5 = 5 t_1$, où il reste environ 3 % de substrat.

Il est plus intéressant d'exprimer la décroissance du substrat de départ en fonction de la consommation d'électricité exprimée en Faraday/Mole, c'est-à-dire en mole d'électrons.

Si le rendement électrique est quantitatif, nous obtenons une droite dont la pente correspond au nombre d'électrons échangés. Sur la figure 1.20 deux exemples sont donnés, pour une réaction à deux électrons (trait continu) et pour une réaction à un électron (trait pointillé).

La décroissance peut être suivie, soit par voltampérométrie, soit par CLHP.

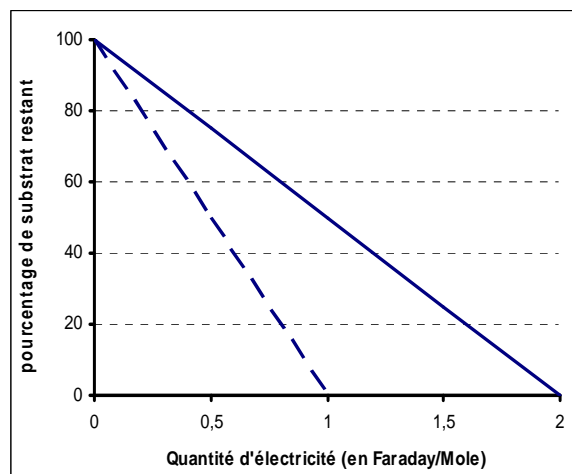


Figure 1. 20 : décroissance du substrat traité en fonction de la quantité d'électricité

L'observation d'un changement de pente au cours de l'électrolyse est le signe soit d'une diminution du rendement électrique (on électrolyse un autre constituant du milieu), soit d'un changement de mécanisme (il se forme progressivement un autre intermédiaire électroactif). Il est clair que c'est ce mode de travail qui garantit le mieux la sélectivité de la réaction d'un point de vue strictement électrochimique, puisqu'elle est liée en premier lieu au potentiel.

Toutefois, il faut signaler que le flux d'espèces réactives vers le cœur de la solution n'est pas constant dans le temps, puisqu'il suit la concentration en produit de départ. Or, la réaction attendue comme les réactions indésirables peuvent dépendre de la concentration de ces espèces à l'électrode. Par exemple, des dimérisations seront favorisées par une forte concentration en espèces réactives au début de l'électrolyse. Par contre, des réactions avec un co-réactif en solution dépendront de la vitesse de diffusion de celui-ci vers l'électrode, comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent.

L'idéal serait de commencer une électrolyse à intensité contrôlée pour réaliser une égalité des flux et de la terminer à potentiel contrôlé pour maintenir la sélectivité jusqu'au bout. André TALLEC aborde cette question dans son ouvrage ⁴.

11.2.4. Potentiel ou intensité imposé variable en fonction du temps :

Nous allons présenter trois autres modes de travail dans lesquels, soit la tension, soit le courant, sont imposés séquentiellement en fonction du temps et non de manière continue. Elles ont fait l'objet de trois applications différentes présentant un rapport avec notre étude.

11.2.4.1. Électrolyses à potentiels imposés alternatifs :

Le but de cette première méthode est de générer successivement sur une même électrode une espèce réduite puis une espèce oxydée, et d'étudier leur réaction en solution. Ces espèces peuvent provenir du même substrat (lorsqu'il est réductible et oxydable selon le potentiel), ou de deux substrats différents.

Pour réaliser ces expériences, dites d'électrolyse pulsée, un générateur de fonctions envoie des séquences de signaux « carrés » à un potentiostat, afin qu'il impose à l'électrode alternativement un potentiel négatif, puis un potentiel positif. Leurs valeurs sont réglables indépendamment. La fréquence est de l'ordre de 1 à 2 Hz (figure 1.21).

BARD et MAYEDA⁶¹ ont utilisé ce système pour générer dans le milieu de l'oxygène singlet. Quand le potentiel est négatif (-0,8 V/ECS), l'oxygène dissous est réduit en radical anion superoxyde. Quand le potentiel est positif + 0,9 V/ECS), du ferrocène en solution est oxydé en ferricium. Une réaction d'oxydo-réduction entre les deux espèces électrogénérées produit de l'oxygène singlet qui est mis en évidence par piégeage avec le 1,3-diphényl-isobenzofuran qui donne de l'o-dibenzoylbenzène.

Nous avons pu récupérer un potentiostat conçu pour réaliser ce type d'expérience. Pour nous, l'important n'était pas la production d'oxygène singlet, mais la possibilité d'enchaîner des séquences de deux potentiels afin de générer des radicaux en présence d'oléfines.

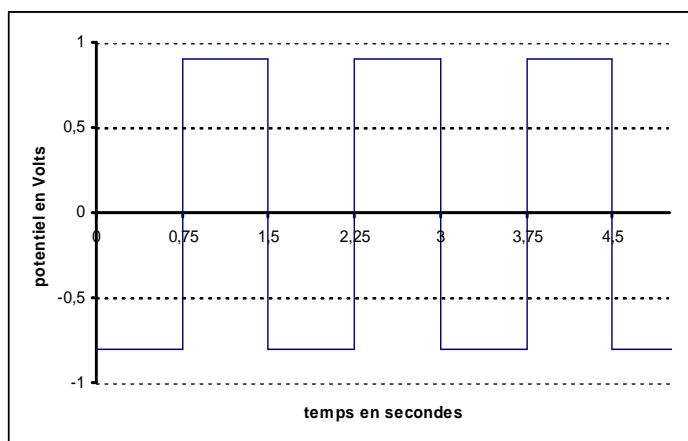


Figure 1. 21 : variation du potentiel en fonction du temps pour préparer l'oxygène singlet selon Bard et Mayeda.

⁶¹ MAYEDA E. A., BARD A.J.,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, 95 (19), 6223-6226.

11.2.4.2. électrolyses avec contrôle périodique du courant :

Cette seconde technique a été employée par LESSARD et al.^{62,63} pour réaliser des réactions d'hydrogénation électrocatalytique sur des oléfines ou des cycles polyaromatiques comme le phénanthrène (voir schéma 1.8). La figure 1.22 présente un exemple de séquence.

Dans cette méthode, on impose un courant à une valeur choisie pendant un temps T1, puis pendant un temps T2, le courant est annulé.

Cette séquence est renouvelée pendant toute la durée de l'électrolyse.

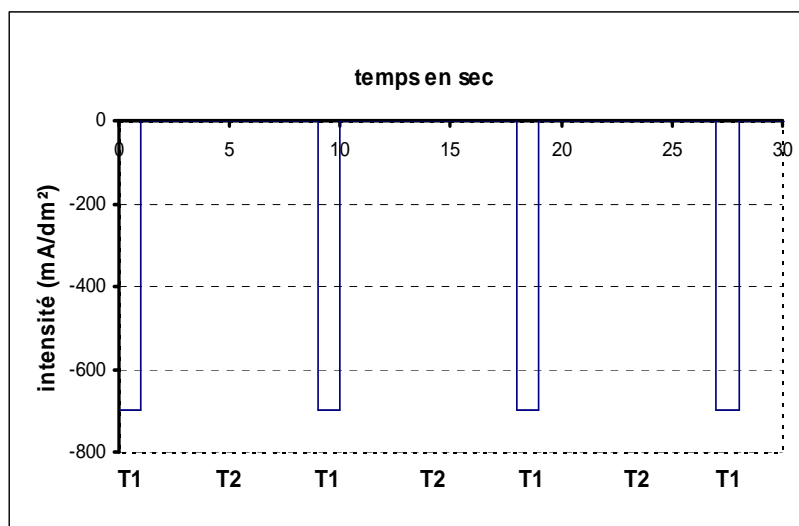


Figure 1. 22 : variation de l'intensité (ou de la densité de courant) lors de l'hydrogénation électrocatalytique selon LESSARD³⁶ (séquence : T1 = 1 sec à -700 mA.dm⁻² puis T2 = 8 sec à 0 mA).

Pendant T1, les ions H⁺ sont réduits en hydrogène élémentaire qui s'adsorbe sur la cathode. Pendant T2, c'est l'oléfine qui s'adsorbe. Puis les deux produits adsorbés à la surface réagissent pour donner le dérivé hydrogéné qui se désorbe. Si le temps T1 est trop long, la concentration surfacique entre les deux composés adsorbés est trop différente et la formation de di-hydrogène gazeux est favorisée. Le rapport T1/T2 doit être adapté en fonction des autres paramètres de la réaction.

Il est intéressant de noter que cette réaction se déroule à la surface de l'électrode, en deux dimensions pour ainsi dire, et que les espèces adsorbées peuvent s'y déplacer. La nature du matériau de la cathode et son caractère finement divisé jouent un rôle essentiel sur la sélectivité et sur la cinétique. Ceci ouvre des perspectives dans le cas où des radicaux neutres sont adsorbés.

⁶². MAHDAVI B., CHAPUZET J.M., LESSARD J.,
Electrochim. Acta., **1993**, 38 (10), 1377-1380

⁶³ MENINI R., MARTEL A., MENARD H., LESSARD J., VITTORI O.,
Electrochim. Acta., **1998**, 43 (12-13), 1697-1703

11.2.4.3. Electrolyses à potentiels (ou à tension) imposés séquentiellement :

Le principe de cette troisième méthode est proche de la première, mais la finalité est différente. En électrosynthèse, on rencontre parfois des cas où l'un des produits de réaction (souvent un radical) se lie très fortement à la surface de l'électrode au point de bloquer le passage du courant (chimisorption ou liaison covalente avec matériau de l'électrode).

Dans ces cas, il faut recourir à un décapage «chimique» (nettoyage par un solvant, un acide ou une base forte) ou mécanique (ultra-sons, abrasifs). Toutefois, un traitement in situ par de brèves et périodiques inversions de potentiel (ou de courant) peut parfois suffire à retrouver une valeur correcte du courant initial.

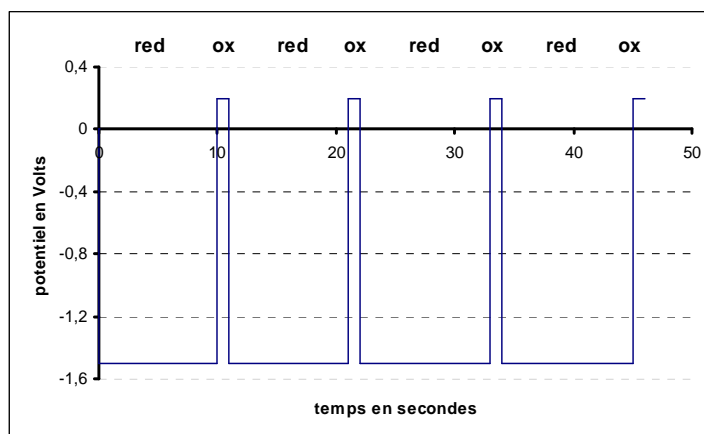


Figure 1. 23 : « décapage électrochimique » de l'électrode : séquence de 10 sec à potentiel négatif pour générer des radicaux puis de 1 sec à potentiel positif

De plus, cette méthode permet d'éviter de sortir les électrodes du milieu. Un exemple de séquence est montré à la figure 1.23. D'AMOURS M. et BELANGER D.⁶⁴ ont montré que l'on pouvait cliver électrochimiquement différents groupements aromatiques greffés de manière covalente par la méthode de réduction de sels de diazonium introduite par PINSON J., SAVEANT J.M., et al.⁶⁵. Ils ont déterminé expérimentalement les potentiels de clivage.

11.2.4.4. Appareillages et montages testés pour alimentations électriques séquentielles :

Au cours de notre étude, nous avons testé ces trois modes d'alimentation électrique séquentielle avec les systèmes suivants (partie expérimentale des chapitres 7 et 8) :

- un système potentiostatique à 3 électrodes récupéré avec deux réglages indépendants du potentiel mais avec fréquence fixe ($\approx 1,5$ Hz),
- un générateur de fonctions (carrée, triangulaire ou sinusoïdale) commercial à fréquence réglable GF467AF, (utilisé seul ou branché sur un circuit avec des diodes),

⁶⁴ D'AMOURS M., BELANGER D.,
J. Phys. Chem.B, **2003**, 107, 4811-4817

⁶⁵ DELAMAR M., HITMI R., PINSON J., SAVEANT J.M.,
J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 5883-5884

- des circuits avec relais électro-magnétiques temporisés permettant de brancher la cellule alternativement sur deux alimentations stabilisées délivrant des tensions négatives et positives différentes avec des séquences de temps réglables (partie expérimentale Ch.7 et 8).

11.3. Contre-réaction et séparateur dans un réacteur électrochimique:

11.3.1. Remarques préliminaires :

Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe sur la contre-électrode (auxiliaire) afin de choisir une « contre-réaction » qui ne gêne pas la réaction attendue.

Il faut aussi garder présent à l'esprit que les principaux problèmes liés à cette contre-réaction dépendent essentiellement de la concentration des constituants du milieu et non des volumes traités. Ainsi, on retrouve une problématique analogue, que l'on traite quelques millilitres de solution au laboratoire ou plusieurs mètres cubes à l'atelier. On peut donc s'inspirer des solutions trouvées dans les applications industrielles.

11.3.2. Bilan matière et bilan des charges dans le réacteur : généralités :

Il est très utile d'établir pour chaque électrode un bilan des réactions prévisibles du point de vue oxydo-réduction, acido-basique et ionique. Le tableau 1.13 établit ce bilan dans le cas d'un réacteur sans séparation des compartiments.

Nature des phénomènes	à la cathode	en solution	à l'anode
oxydo-réduction	Apparition d'un équivalent réducteur	Risque de réactions oxydant/réducteur	Apparition d'un équivalent oxydant
charges électriques	Apparition d'une charge négative * ou disparition d'une charge positive *	Migration des ions vers l'électrode de signe opposé	Apparition d'une charge positive * ou disparition d'une charge négative *
acido-basique	Apparition d'un équivalent basique ou disparition d'un équivalent acide	Neutralisation plus ou moins complète	Apparition d'un équivalent acide ou disparition d'un équivalent basique

Tableau 1.13 : bilan électrochimique simplifié d'un réacteur sans compartiments séparés pour le transfert d'un équivalent électron (* équivalente à UN Faraday)

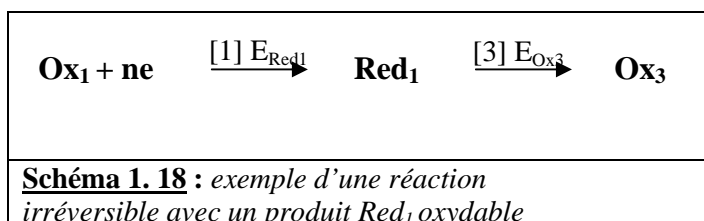
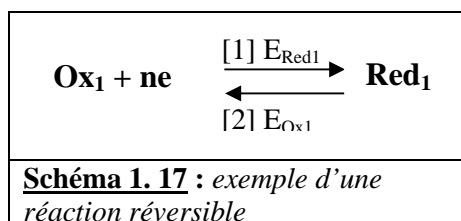
Nous pouvons constater qu'à la fin de l'électrolyse, le bilan de l'ensemble du réacteur est neutre sur le plan des trois phénomènes envisagés.

La solution étant agitée, cela signifie évidemment que tous les produits (initiaux, intermédiaires et finaux) seront d'une part en contact entre eux, et d'autre part, en contact avec les deux électrodes pendant toute la durée de l'essai et risqueront donc de réagir.

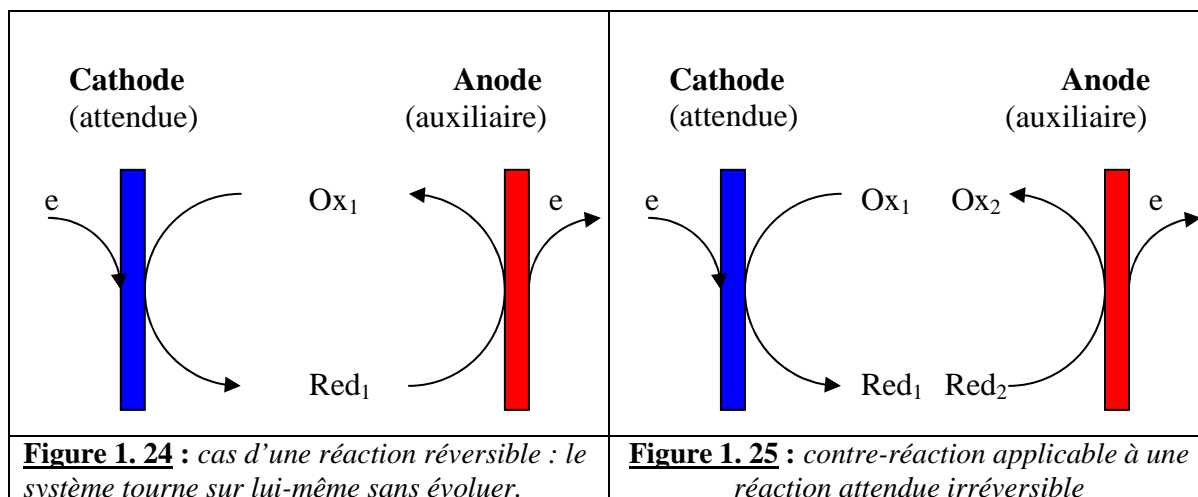
Si l'on ne trouve pas une contre-réaction compatible avec toutes ces contraintes, il faudra opérer avec une séparation de compartiment. Dans le cas d'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions, les molécules neutres resteront dans chaque compartiment, mais nous devons tenir compte des ions la traversant.

11.3.3. La compatibilité du point de vue des potentiels d'oxydo-réduction des espèces :

C'est le premier point à vérifier. Prenons deux exemples de réduction électrochimique. Dans le premier exemple (schéma 1.19), la réaction est réversible ou quasi-réversible. La réduction [1] de Ox₁ et l'oxydation [2] de Red₁ se déroulent au même potentiel ou à des potentiels très voisins ($E_{Red1} \approx E_{Ox1}$). Mais dès que le dérivé Red₁ se forme sur la cathode, la solution étant agitée, il va s'oxyder sur l'anode (figure 1.24). Le système tourne alors sur lui-même et n'évolue plus. Pour l'éviter, il faut séparer les compartiments.



Dans le second exemple qui est un cas très général (schéma 1.20.), la première réaction est irréversible, mais le produit Red₁ peut s'oxyder en Ox₃ selon la réaction [3] au potentiel E_{Ox3}. Il faudra trouver une contre-réaction qui se déroule à un potentiel E_{Ox2} inférieur E_{Ox3}.



Il est aussi nécessaire que les constituants de la contre-réaction Ox_2 et Red_2 ne puissent pas réagir, ni sur les composés en solution, ni sur les électrodes (Figure 1.25).

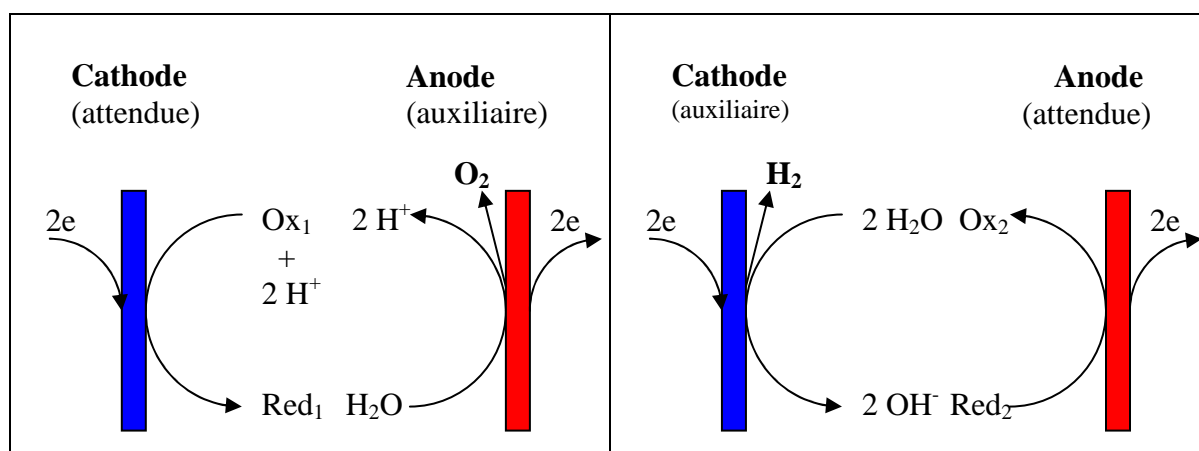
Si l'on étudie une réaction anodique, le mode de raisonnement est analogue pour le choix d'une contre-réaction cathodique, mais en tenant compte des potentiels de réduction.

11.3.4. La compatibilité du point de vue des équilibres acido-basiques et ioniques :

Tout en respectant la compatibilité des potentiels, le deuxième point à examiner est le maintien de l'électroneutralité de la solution du point de vue acido-basique et ionique. Nous allons présenter deux exemples de contre-réactions utilisées industriellement qui présentent un double avantage. L'un des sous-produits est gazeux et est ainsi éliminé du milieu. L'autre sous-produit est utile à la réaction attendue et au maintien de l'équilibre acido-basique.

Dans le premier exemple, la réaction attendue est une réduction cathodique qui requiert des ions H^+ (par exemple : hydrogénation d'une double liaison ou réduction d'un carbonyle). Sur l'anode se déroule l'oxydation de l'eau qui sert de solvant ou de co-solvant (figure 1.26).

Cette contre-réaction est doublement intéressante. D'une part, le sous-produit Ox_2 formé, le dioxygène, sort du milieu sous forme de dégagement gazeux et ne peut donc être réduit sur la cathode (à condition que sa solubilité reste faible dans le milieu). Et d'autre part, il se forme des protons qui participent à la réaction cathodique. Il sera toutefois nécessaire de choisir un matériau sur lequel la réduction des ions H^+ est repoussée à un potentiel très négatif (forte surtension à l'hydrogène) inférieur à celui de la réaction attendue.



<p>Figure 1. 26 : $E_{Ox,Red_1} > E_{Ox,H_2O}$ la contre-réaction est l'oxydation de l'eau</p>	<p>Figure 1. 27 : $E_{Red, Ox_2} < E_{Red,H_2O}$ la contre-réaction est la réduction de l'eau</p>
---	--

La figure 1.27 présente une situation opposée où la réaction attendue est une oxydation anodique. La réduction cathodique de l'eau produit à la fois un dégagement d'hydrogène et

des espèces basiques. Evidemment, il est nécessaire que le produit Ox₂ ne comporte aucune fonction réductible avant le potentiel de réduction du proton.

Une application typique de ce type de contre-réaction est la réaction de Kolbe. Les anions carboxylates sont générés sur la cathode par réduction du proton de l'acide correspondant puis vont s'oxyder à l'anode (schéma 1.10.). Le choix du métal de la cathode est important. Dans ce cas, le platine est à retenir car les ions H⁺ sont réduits à un potentiel peu négatif. Un exemple analogue a déjà été signalé avec les réactions de méthylation en α de l'azote dans le méthanol avec la génération de base sur la cathode (schéma 1.9).

Une autre contre-réaction anodique utile est l'oxydation anodique des oxalates, en présence d'acide oxalique, dans les conditions de Kolbe (anode de platine)⁶⁶. Cette oxydation conduit à un dégagement gazeux de dioxyde de carbone en libérant des ions H⁺ qui peuvent être utiles à la réaction cathodique souhaitée.

Dans le cas où une réduction électrochimique n'est pas accompagnée par une réaction acido-basique au sens de Brönsted, la contre-réaction bien adaptée est l'oxydation du métal de l'anode qui est alors qualifiée de consommable. Il faut utiliser des métaux assez facilement oxydables comme Mg, Al, Zn, Fe, voire Cu dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui du substrat à traiter ou du produit attendu. Cette contre-réaction convient bien lorsque la réaction cathodique libère un anion (réduction d'un halogénure d'alkyle) qui devient alors le contre-ion des cations métalliques issus de l'anode (voir schéma 1.4. et exemples § 5.3.).

Signalons que dans l'industrie, d'autres solutions ont été cherchées en combinant deux réactions différentes donnant lieu à la synthèse de deux produits différents valorisables sur le plan commercial⁶⁷.

11.3.5. Les réacteurs à compartiments séparés : les types de séparateurs :

Les séparateurs ont pour but d'empêcher le substrat ou le dérivé attendu (formé sur l'une des électrodes) de réagir sur l'électrode de signe opposé ou bien avec un des sous-produits de la contre-réaction. Ils séparent ainsi le milieu réactionnel en deux zones : un compartiment anodique et un compartiment cathodique qui peuvent ainsi évoluer avec des compositions différentes. Ils bloquent la convection due à l'agitation mécanique de la solution.

⁶⁶ GRESSIN J.-C. : Réduction Electrochimique du Dioxyde de Carbone,
Thèse de doctorat Université Paris VII, **1978**

⁶⁷ BAIZER M.M. : Paired Electrosynthesis,
in LUND H., BAIZER M.M. : Organic Electrochemistry : an introduction and a guide
Editeur : MARCEL DEKKER, INC., 3^{ème} édition, **1990**, *chapitre 35*, 1421-1430

Cependant, ils doivent laisser passer le courant en permettant la migration des ions de l'électrolyte. Cela se fait au prix d'une augmentation de la résistance électrique qui engendre un accroissement de la différence de potentiel aux bornes du réacteur.

On distingue deux grandes catégories de séparateur :

- les diaphragmes non sélectifs
- les membranes échangeuses d'ions (soit cationique, soit anionique)

11.3.5.1. les diaphragmes non sélectifs :

Ils sont constitués de matière poreuse inerte chimiquement. Ils limitent la diffusion et évitent l'homogénéisation des solutions, mais ils laissent passer tous les ions dans chaque direction de manière non sélective, selon la mobilité de chacun d'eux.

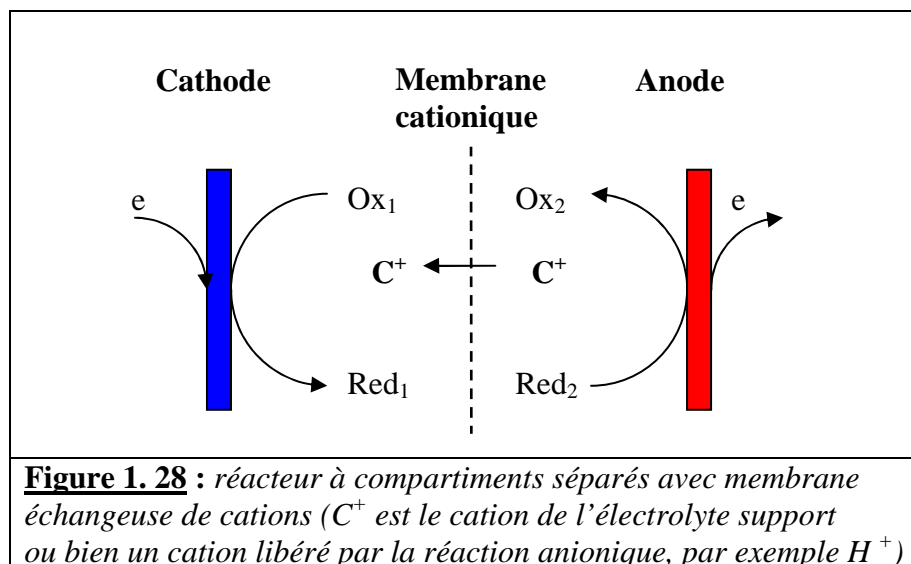
Au laboratoire, on se sert généralement de verres frittés de porosité fine (N° 3 ou 4), soudés sur des tubulures de verre servant de compartiments. On peut également utiliser des bougies filtrantes en céramique bien adaptées pour les électrodes cylindriques concentriques.

Ces systèmes peuvent présenter quelques inconvénients très gênants, surtout si l'on opère avec de petits volumes. Il est difficile de les miniaturiser et surtout ils peuvent fuir du fait de leur porosité ou du fait de phénomènes électrocapillaires. Ceci a pour conséquence de vider un des compartiments dans l'autre en mélangeant les solutions.

11.3.5.2. les membranes cationiques :

Ce sont des polymères qui comportent des pores garnis de groupements sulfoniques greffés. Sous l'effet du champ électrique, elles laissent passer des cations du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Un schéma de principe est donné à la figure 1.28.

Nous utilisons les membranes Nafion 127 de la société Du Pont. Ce sont des polymères perfluorés présentant une bonne tenue dans les solvants courants. Les groupes sulfoniques sont ionisés sur toute la gamme de pH. Il existe aussi des membranes avec des groupes carboxylates, mais ils ne fonctionnent qu'à un pH supérieur au pK de l'acide (pratiquement au dessus de pH 7).



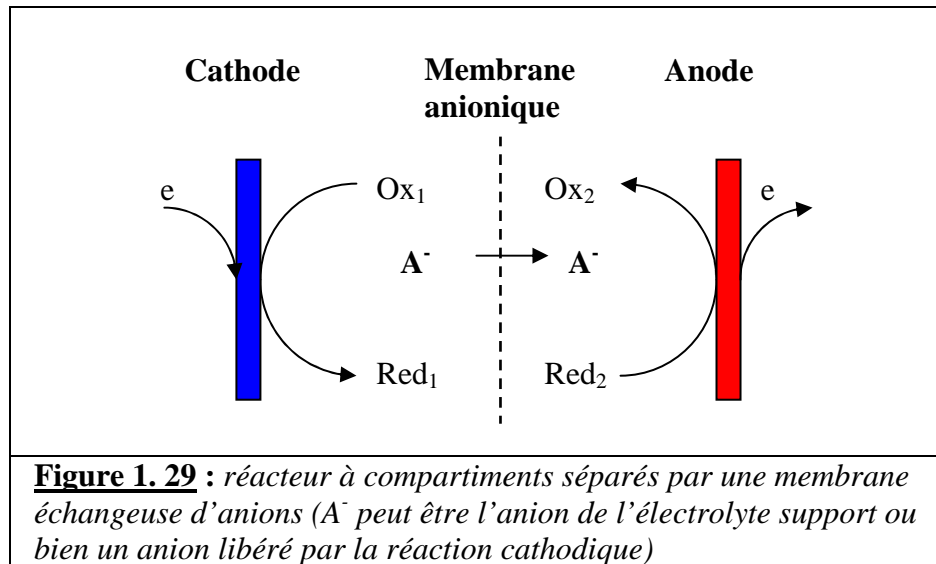
Elles sont bien sélectives pour les cations et peuvent être réutilisée un grand nombre de fois. Toutefois, J.-C. GRESSIN⁵³ signale **une perte de sélectivité persistante** après utilisation à une densité de courant trop élevée dans le DMF. Au-delà de 30 mA.cm^{-2} , la membrane Nafion devient également perméable aux anions.

De plus, lorsque nous travaillons à une concentration en substrat du même ordre de grandeur que celle de l'électrolyte, la migration peut entraîner un épuisement du cation dans le compartiment anodique. On observe alors une augmentation de la résistance électrique. En milieu protique pour une réduction consommant des H^+ , la contre-réaction peut être l'oxydation de l'eau introduite à quelques pourcents dans l'anolyte. La membrane laisse alors passer majoritairement les protons libérés plus mobiles que les autres cations.

11.3.5.3. les membranes anioniques :

A contrario, elles permettent le passage des anions du catholyte vers l'anolyte (figure 1.29.). Ces membranes comportent des groupes ammoniums quaternaires ou pyridiniums. Plus difficiles à réaliser, ses constituants de base ne sont pas complètement perfluorés. Leur inertie chimique est moins bonne que les cationiques.

La Société Solvay nous en a fourni des échantillons gracieusement. Nous les avons utilisés lors de l'initiation radicalaire en réduction (chapitre 7). Elles se sont avérées efficaces mais difficiles à conserver après usage en milieu non aqueux. Elles deviennent cassantes après rinçage et séchage. Il est nécessaire de les maintenir en contact avec un solvant contenant un électrolyte entre deux essais. Malgré cela, elles doivent être changées souvent.



12. QUELQUES RELATIONS MATHÉMATIQUES UTILES EN ÉLECTROSYNTHÈSE :

Equation de Nernst :

Soit la réaction réversible : $Ox + n e \leftrightarrow Red$

Expression du potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ à l'électrode où se déroule la réaction réversible :

$$E_{\text{éq}} = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln ([Ox]_a / [Red]_a)$$

E_0 (en Volt) : potentiel standard, grandeur caractéristique du couple Ox/Red

R : constante des gaz parfait = 8,314

F : un Faraday = 96500 Cb ; quantité d'électricité équivalente à une mole d'électrons

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction

ln : logarithme népérien

$[Ox]_a$ et $[Red]_a$ sont les activités des espèces Ox et Red à l'électrode. Celles-ci sont souvent assimilées aux concentrations [Ox] et [Red].

Le second terme s'annule quand $[Ox] = [Red]$, ce qui correspond au potentiel de demi-vague. Celui-ci est donc indépendant de la concentration (dans un milieu et un pH donnés).

Expression simplifiée exprimée en logarithme décimal à température ambiante ($T = 298 \text{ °K}$)

$$E_{\text{éq}} = E_0 + (0,059/n) \cdot \log ([Ox]/[Red])$$

Voltampérométrie sur électrode tournante : (Ref ¹, page 323)

Expression complète du courant limite du palier I_1

$$I_1 = 0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_0^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot C_0$$

A : aire de l'électrode (cm^2) ; D_0 : coefficient de diffusion du substrat ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

ω : vitesse de rotation de l'électrode ($2 \pi \cdot \text{sec}^{-1}$) ;

ν : viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

C_0 : concentration initiale du substrat étudié ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Expression simplifiée réduite aux paramètres facilement accessibles à l'expérimentateur :

$$I_1 = \text{cste. } n \cdot \omega^{1/2} \cdot C_0 \quad (\text{avec cste} = 0,620 \cdot n \cdot \omega^{1/2} \cdot C_0)$$

On peut suivre le critère de Lewich $(I_1 / n \cdot \omega^{1/2}) \cdot C_0$. La diminution de ce rapport aux fortes valeurs de la vitesse de rotation peut indiquer la présence de deux réactions successives dont le seconde entre en compétition avec la vitesse de rotation (ex : système ECE).

Notons qu'il peut être utile d'inverser le sens de balayage lorsqu'on a parcouru tout le palier de diffusion. Si l'équilibre est atteint et/ou qu'il n'y a pas d'adsorption, de greffage ou de dépôt sur l'électrode, les balayages aller et retour doivent être superposables.

Remarque : Pour l'établissement de la relation donnant l'intensité du courant en fonction de la surtension et du coefficient de transfert (appelé relation de Butler-Volmer sous sa forme simplifiée) et des courbes de Tafel se reporter à la référence ¹ (pages 111 à 122).

Voltamétrie cyclique : (Ref ¹, page 245)

Expression complète du courant du pic I_p (en Ampère à 25°C soit 298 °K)

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_0$$

n, A, D_0 et C_0 voir ci-dessus, v : vitesse de balayage (V.sec⁻¹)

Version simplifiée réduite aux paramètres accessibles à l'expérimentateur :

$$I_1 = \text{cste. } v^{1/2} \cdot C_0 \quad (\text{avec cste} = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2})$$

L'intensité du pic est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage dans le cas d'un pic faradique mais directement proportionnelle à v pour un pic capacitif.

Il est plus pratique de tracer un graphe représentant le rapport suivant :

$$I_p / v^{1/2} = f(\log v)$$

Il doit rester constant si une réaction n'entre pas en compétition avec la vitesse de balayage.

Quelques critères de mécanisme en voltamétrie cyclique : (Ref ¹, pages 257, 246, 249)

- Différence entre les potentiels de pics de réduction de l'espèce Ox et d'oxydation de l'espèce Red pour un système parfaitement réversible

$$E_{pOx} - E_{pRed} \approx 59/n \quad (\text{en mV à } 25 \text{ °C})$$

- Différence entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-pic pour un système réversible

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 R \cdot T / n \cdot F = 56,5/n \quad (\text{en mV à } 25 \text{ °C})$$

R : constante de gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹) ; T température absolue (en °K)

- Différence entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-pic pour un système irréversible

$$|E_p - E_{p/2}| = 1,857 \frac{R.T}{\alpha.n.F} = 47,7/\alpha.n \quad (\text{en mV à } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

α . : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$; sans dimension)

Cette expression permet de déterminer α . Plus α est faible, plus le transfert est lent, et plus le pic est étalé en potentiel et aplati en intensité.

Electrolyse : loi de Faraday :

En fait, c'est la relation la plus essentielle à connaître en électrosynthèse. Elle indique que la quantité d'électricité consommée est directement proportionnelle au nombre de moles de substrat consommées et au nombre d'électrons n échangés pour la réaction étudiée.

$$Q_{th} = n.F.(N_{ini} - N_{fin})$$

Q_{th} : quantité d'électricité théorique consommée (en coulomb). On peut également exprimer celle-ci en Faraday en posant $Q_F = Q_{th} / F$

N_{ini} : nombre initial de mole de substrat

N_{fin} : nombre final de mole de substrat

Cette relation est valable si n est connu et si le rendement électrique R_{elect} est de 100 %.

Mais, il est indispensable de calculer la quantité théorique d'électricité nécessaire pour transformer la quantité de substrat engagé avant chaque électrolyse afin de suivre la réaction convenablement. Au cours de l'essai, on mesure la quantité réellement consommée Q_{mes} à l'aide d'un intégrateur et la concentration du substrat à l'aide d'une méthode analytique appropriée (par exemple d'après l'évolution des courbes intensité-potential ou par CLHP).

$$Q_{mes} = n.F.(N_{ini} - N_{fin}).R_{elect}$$

$$\text{avec } R_{elect} = 100. (Q_{th} / Q_{mes})$$

Alors, on peut en déduire le nombre d'électrons engagé (qui doit être un nombre entier), mais avec une certaine incertitude si le rendement électrique n'est pas quantitatif. On peut toutefois obtenir cette condition si l'on opère à potentiel contrôlé sur une vague correspondant à une réaction électrochimique bien définie tout au long de l'électrolyse.

13. CONCLUSIONS GENERALES SUR LA PRATIQUE DE L'ELECTROSYNTHESE :

13.1. Comment aborder un problème d'électrosynthèse ?

Sans prétendre être exhaustif, nous allons présenter quelques pistes de réflexions sur la manière de choisir les conditions opératoires pour une réaction électrochimique donnée où le transfert d'électron(s) s'effectuera sur le substrat à transformer.

Nous pouvons déjà dégager deux grands types de problématique :

- la transformation de fonctions,
- la modification du squelette carboné.

Dans le premier cas, les électrolyses pourront être effectuées à des concentrations relativement faibles (à partir de 5.10^{-3} M) puisque les espèces formées réagiront préférentiellement avec le milieu (solvant, acides ou bases additionnées). Par contre, dans le second cas, nous devons opérer à de plus fortes concentrations (0,5 à 1 M) car les espèces devront réagir sur elles-mêmes ou bien avec des co-réactifs ajoutés en évitant les réactions avec les autres constituants du milieu.

Ainsi, la capacité à réaliser ce dernier type d'étude dépendra de la quantité de substrat disponible et de la miniaturisation des réacteurs (jusqu'à 1 à 2 ml de volume utile).

Nous devons nous poser les quelques questions générales suivantes :

- 1) quelle(s) liaison(s) rompre sur le substrat de départ ?
- 2) quelle(s) espèce(s) réactive(s) principale(s) va (vont) être électro-générée(s) ?
- 3) quelle(s) espèce(s) réactive(s) doit-on éviter ?
- 4) quelle(s) liaison(s) former sur le produit d'arrivée ?

Il faut également prendre en compte qu'à chaque étape les composés seront en interaction plus ou moins forte avec les constituants du milieu : solvant, électrolyte, matériau d'électrode. Ceux-ci vont moduler voire modifier les réactivités et orienter différemment le mécanisme. Les tableaux 1.14 et 1.15 donnent des exemples de réponses aux questions 1, 2 et 3 en ce qui concerne respectivement les oxydations et les réductions.

Tableau 1. 14 : exemples en oxydation (questions 1, 2, 3)

Liaison/structure à rompre	exemples	Espèce réactive attendue	Espèce réactive à éviter	Interaction forte avec le milieu
Liaison $\sigma + 1e$	C-H ; C-Het	radical cation		base, traces d'eau
Liaison $\sigma + 2e$	C-H ; C-Het	carbocation		base, traces d'eau
Doublet non chargé	Soufre, azote	radical cation		base, traces d'eau
Doublet chargé + 1e	Anion, carboxylate	radical neutre	carbocation	électrode
Doublet chargé + 2e	Anion, carboxylate	carbocation	radical neutre	Electrode, solvant

Remarque : *il faut éviter l'oxydation de l'anode ce qui limite le choix des matériaux.*

Tableau 1. 15 : exemples en réduction (questions 1, 2, 3)

Liaison/structure à rompre	exemple	Espèce réactive attendue	Espèce réactive à éviter	Interaction forte avec le milieu
Liaison π	ène, carbonyle	radical anion		Cation électrolyte, pH, solvant protique
Liaison $\sigma + 1e$	Carbone-halogène	radical neutre	carbanion	Electrode, solvant
Liaison $\sigma + 2e$	Carbone-halogène	carbanion	radical neutre	Cation électrolyte, pH, solvant protique
lacune	Cation, carbocation	radical neutre	carbanion	Electrode, solvant, pH

Comme nous l'avons indiqué dans le tableau 1.1, les espèces réactives présentent des propriétés acido-basiques très marquées aussi le mécanisme sera très dépendant du caractère protique ou aprotique du solvant. Ainsi la réponse à la 4^{ème} question va-elle conditionner très fortement le choix de celui-ci.

En ce qui concerne les réductions, nous pouvons avoir 3 grandes catégories de réactions :

- avec formation exclusive de liaisons C-H et/ou H-Het (hydrogénation d'insaturations)
- avec formation exclusive de liaisons C-C
- mixtes avec formation des deux types de liaisons (exemple : hydrodimérisation).

Dans le second cas, il faudra absolument éviter les solvants protiques. Mais de plus, le cation peut avoir une influence prépondérante pour orienter le mécanisme dans le sens attendu (technique de l'anode consommable).

En ce qui concerne les oxydations, voici quelques exemples de création de liaison :

- formation de liaisons π : [exemples : C=C (insaturations) ou C=Het (ex : carbonyle)]
- formation exclusive de liaisons σ [C-C] (ex : dimérisation radicalaire de Kolbe)
- formation de liaisons σ [C-Het] (ex : attaque nucléophile du solvant sur un carbocation)
- formation de liaisons Het-Het (ex : dimérisation, oxydation d'hétéroatome).

Dans le cas de la transformation de molécules d'origine naturelle dont la structure est déjà donnée, il est possible d'opérer de cette façon. Mais en principe, dans une démarche rétrosynthétique intégrant plusieurs étapes, il faudrait procéder en sens inverse c'est-à-dire des questions 4 à 1. Toutefois, il peut être difficile de prévoir si le substrat de départ ainsi imaginé aura des propriétés électrochimiques utilisables pour effectuer la réaction attendue.

Enfin, signalons deux autres grands types de réaction qu'on peut rencontrer :

- l'électrolyse indirecte par l'intermédiaire d'un médiateur redox en quantité catalytique (ou sub-stoechiométrique) ; par exemple d'ion ou d'un complexe organométallique.
- La génération électrochimique d'un co-réactif : exemple l'oxydation d'un halogénure en présence du substrat à transformer.

Dans ces cas, les espèces réactives seront directement issues du médiateur (ou du coréactif). Il conviendra alors que le potentiel redox de ces derniers soit plus facile à atteindre que celui du substrat (tout en étant pas trop différent) pour que la réaction se produise.

D'une manière générale, nous pensons qu'il faut essayer de maintenir la composition du milieu la plus constante possible pendant toute la durée de l'électrolyse.

Ceci est particulièrement important sur le plan acido-basique pour les réactions impliquant des échanges de protons, sur le plan ionique quand il y a libération d'un anion par exemple, ainsi que pour la concentration en ligand quand on utilise des complexes organo-métalliques. Ce qui implique souvent le choix d'une contre-réaction compatible avec la réaction attendue.

13.2. Quels appareillages et réacteurs utiliser ?

Le schéma 1.21 résume les critères de choix pour les principales conditions opératoires dans les cas généraux. On constate très clairement deux niveaux de difficultés et d'investissement en fonction de la complexité du substrat à traiter.

Sur un substrat simple ne comportant qu'une seule fonction électroactive dans les conditions opératoires retenues, il est possible de réaliser une électrosynthèse à intensité contrôlée avec une alimentation stabilisée simple et peu coûteuse (quelques centaines d'€uros). Dans un laboratoire de chimie organique, il est possible de préparer, par exemple, des intermédiaires de synthèse à l'échelle de plusieurs grammes à deux dizaines de grammes dans la journée. Le facteur limitant est principalement dans ce cas la surface des électrodes.

Par contre, les études sur des molécules complexes (polyfonctionnelles) demandent un appareil nettement plus sophistiqués et coûteux (au minimum de l'ordre de la dizaine de milliers d'€). De plus, il est souvent nécessaire de tracer au préalable des courbes intensité-potentiel pour déterminer les potentiels d'oxydo-réduction du substrat. Enfin, les réacteurs sont plus complexes (compartiments séparés, membranes échangeuses d'ions). Ces études nécessitent une formation et une expérience plus étendue ou bien le concours d'un laboratoire spécialisé.

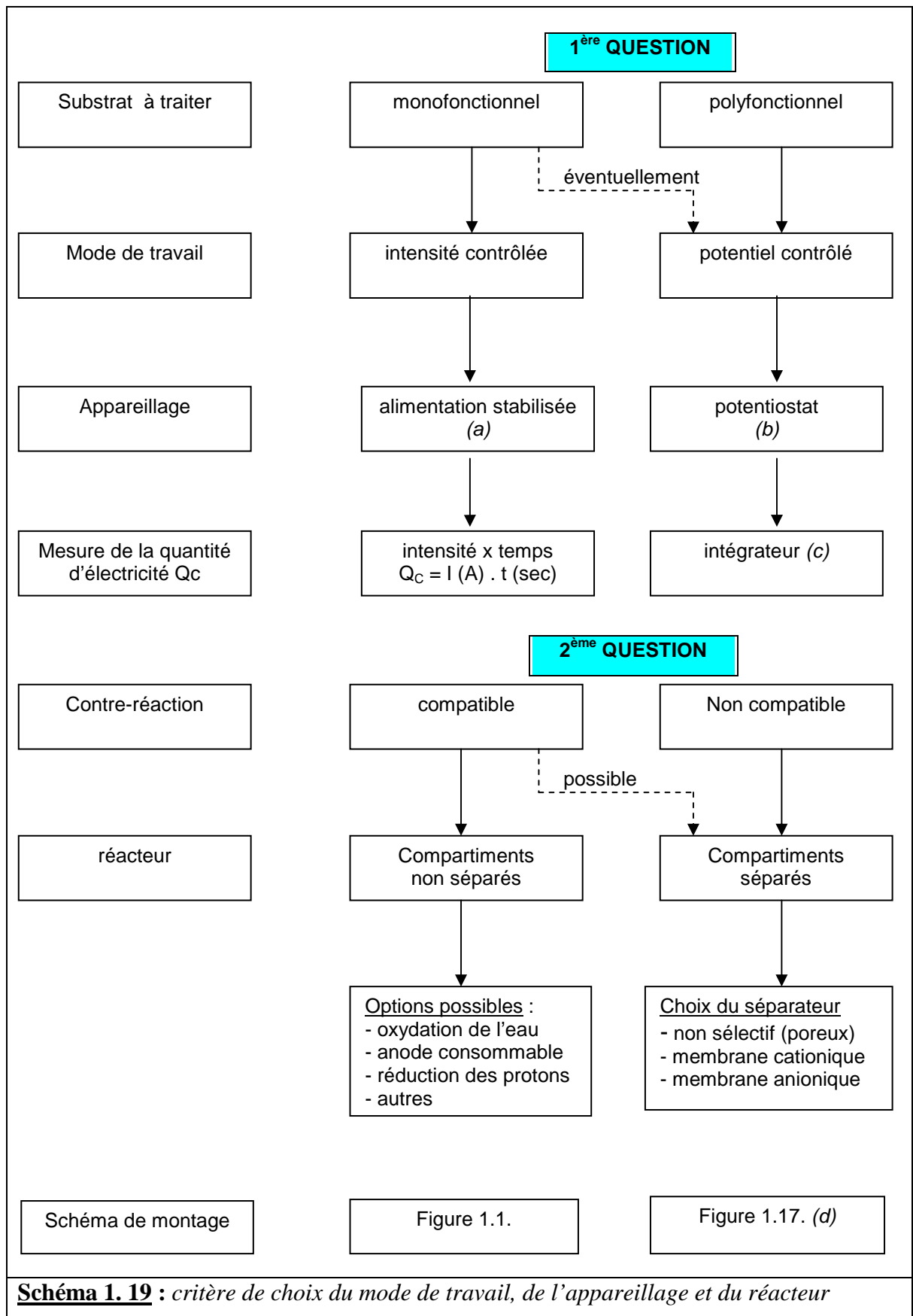


Schéma 1. 19 : critère de choix du mode de travail, de l'appareillage et du réacteur

(a) coût d'investissement réduit (environ 150 à 450 €)

(b) coût d'investissement élevé (au dessus de 3000 € pour un potentiostat simple)

(c) coût supplémentaire pour un intégrateur (>3000 €).

(d) il convient d'y ajouter le coût d'un système pour tracer des courbes intensité-potential.

CHAPITRE 2

LES REACTEURS ELECTROCHIMIQUES

DE LABORATOIRE

REALISATION D'UN NOUVEAU TYPE DE

REACTEURS A COMPARTIMENTS SEPARES

ADAPTES POUR LES ELECTRODES SOLIDES

SOMMAIRE : CHAPITRE 2

1. LES REACTEURS ELECTROCHIMIQUES DE LABORATOIRE DISPONIBLES

2. CONCEPTION ET REALISATION D'UN NOUVEAU TYPE DE REACTEUR

3. LES ELECTRODES

4. MONTAGES PARTICULIERS A CELLULES MULTIPLES

5 CONCLUSIONS :

1. LES REACTEURS ELECTROCHIMIQUES DE LABORATOIRE DISPONIBLES :

Si des réacteurs industriels bien optimisés (en particulier de type filtre-pressé) sont disponibles sur le marché, ce n'est pas vraiment le cas de réacteurs de laboratoire adaptés aux besoins des organiciens. Certes, des laboratoires spécialisés ont conçu, réalisé et testé des réacteurs bien adaptés à leurs problèmes spécifiques, mais il n'existe pas vraiment des systèmes « clé en main », commercialement accessibles. Cela nous semble d'ailleurs l'un des problèmes qui limite l'utilisation de l'électrochimie dans les laboratoires de synthèse organique. Pourtant, des schémas de principe sont clairement publiés dans des livres de base déjà cités pour les réacteurs avec cathode de mercure ⁴ (p. 78) et ⁸ (p. 264), pour les réacteurs à électrodes solides ⁶ (p.9) et ⁷ (p. 15) et pour les réacteurs comportant une anode consommable ^{68,69} (p. 45).

Quand nous avons commencé ce travail, nous avons pu récupérer plusieurs types de réacteurs en verre (avec une gamme assez large de volume), conçus plus ou moins sur la base des principes publiés dans les ouvrages précités, et améliorés suivant notre expérience pratique, avec l'aide de l'équipe de verriers de notre ancienne société.

Nous pouvons les classer en trois catégories principales :

- les réacteurs pour cathode de mercure, à compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions, maintenue par un bouchon évidé en téflon vissant sur embout de verre fileté (de 20 à 500 ml de volume utile et de 4 à 80 cm² de surface de cathode environ). La disposition des électrodes est horizontale.
- les réacteurs à électrodes solides (disposition verticale, parallèle ou concentrique), sans compartiments séparés de 10 à 500 ml (Figure 2.1 : modèle de 5-10 ml). Certains récipients comporte une double enveloppe pour réfrigérer le milieu. On peut y adjoindre, le cas échéant, un séparateur constitué d'une « bougie » en céramique poreuse
- un petit réacteur à électrodes solides avec membranes échangeuses d'ions (en H), (Figure 2.2 - volume utile : 25 ml ; surface d'électrodes : 4 cm², espacées de 8 cm).

L'usage du mercure étant de plus en plus proscrit, les réacteurs du premier type n'ont pas été utilisés. De plus, il était difficile de les adapter pour des électrodes solides.

⁶⁸ CHAUSSARD J., FOLEST J.-C., NEDELEC J.-Y., PERICHON J., SIBILLE S., TROUPEL M.,
Use of sacrificial anodes in electrochemical functionalisation of organic halides
Synthesis, **1990**, 5, 369-381.

⁶⁹ SAVALL A. : Les Procédés d'électrosynthèse Organique,
Editeur : Société Française de Chimie, *l'actualité chimique* (numéro spécial), janvier-février **1992**,

Les réacteurs du deuxième type (modèle de 5 à 10 ml présenté à la figure 2.1.) munis d'électrodes de platine, nous ont servi pour l'étude de la réaction de Kolbe en présence de bis-xanthate (voir chapitre 5). Toutefois, l'adjonction d'une «bougie» en céramique poreuse, pour séparer les compartiments est peu efficace à cause de fuites importantes entre l'anolyte et le catholyte. Seules les membranes échangeuses d'ions permettent d'y pallier avec efficacité.

Le dernier réacteur (en H) était mal adapté aux autres problèmes étudiés. L'encombrement induit par les soudures en verre sur rodages plats du système d'étanchéité de la membrane échangeuse d'ions ne permettait pas une miniaturisation du réacteur (volume minimum 20 à 25 ml). Et surtout la distance entre les électrodes restait excessive. Ceci entraînait une trop grande résistance électrique lors des électrolyses en milieu non aqueux.

En conclusion, nous pouvons dire que ne disposons pas de réacteurs électrochimiques à compartiments séparés satisfaisants pour nos études sur électrodes solides.

Nous avons donc recherché des solutions mieux adaptées.



Figure 2.1 : cellule sans compartiments séparés
Filetage SVL 42 mm

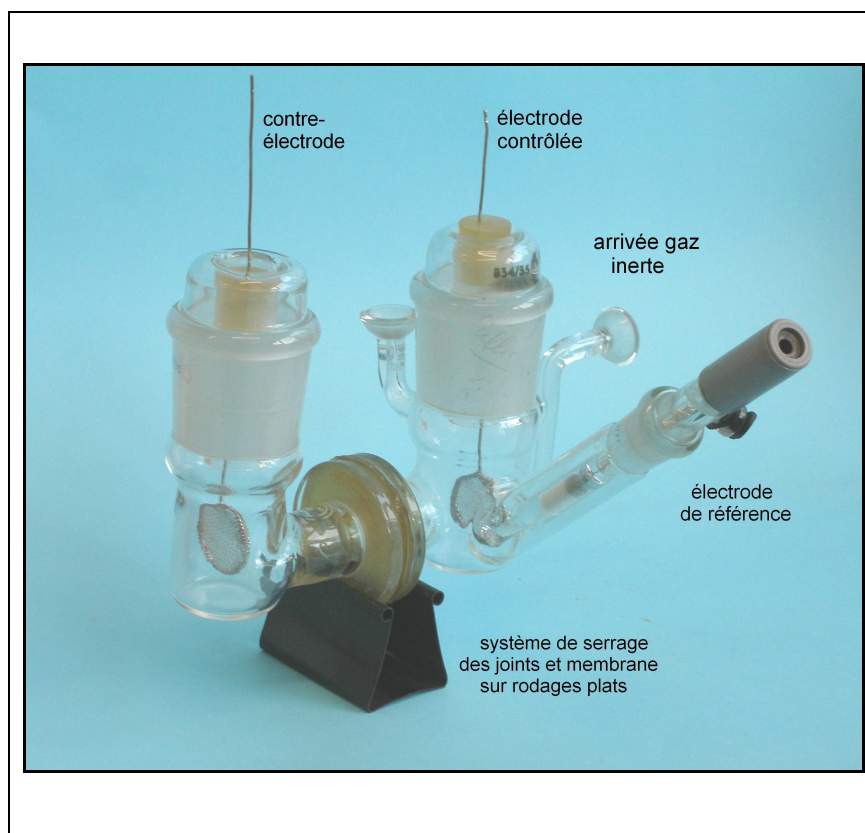


Figure 2.2 :
Réacteur à compartiments séparés par une membrane, monté avec deux grilles de platine de diamètre 24 mm

2. CONCEPTION ET REALISATION D'UN NOUVEAU TYPE DE REACTEUR :

Dans sa conception, le réacteur doit respecter quelques principes de base. La distance inter-électrode doit être la même en tout point de la surface, pour éviter des « effets de pointe », c'est à dire une augmentation locale de la densité de courant J (J est le rapport entre l'intensité et la surface de l'électrode). Ceci aurait pour conséquence la génération d'espèces réactives plus importante sur les parties les plus rapprochées et risquerait d'influer sur les résultats.

Cette condition est obtenue avec deux électrodes rectangulaires parallèles, de mêmes dimensions. Entre les deux, le séparateur, une membrane échangeuse d'ions, est également disposé parallèlement, à égale distance des électrodes. Dans ce cas, la densité de courant est, en première approximation, la même sur toute la surface (excepté les effets de bords, et probablement une faible participation des faces opposées). Une autre géométrie convenable est obtenue avec un barreau central entouré d'une grille cylindrique concentrique. La densité de courant sera alors différente sur chaque électrode mais homogène sur chacune d'elles.

Par ailleurs, il est préférable que le rapport surface d'électrode/volume de la solution, soit le plus grand possible pour limiter le temps des électrolyses. La distance entre les électrodes doit être réduite pour limiter l'échauffement de la solution par effet Joule dû à la résistance électrique. Toutefois, la membrane gonfle et se déforme au contact des solvants. Il faut donc éviter que les électrodes ne la touchent. La sonde de l'électrode de référence, lorsqu'on en utilise une, doit pouvoir être placée le plus près possible de l'électrode contrôlée. Il faut aussi prévoir la place pour un barreau magnétique afin d'assurer l'agitation ainsi qu'un barbotage d'azote ou d'argon pour travailler en atmosphère inerte.

Un premier prototype en téflon, répondant à ces critères, a été réalisé par M. Jehan FRANCOIS (Figure 2.3). Le corps du réacteur était composé aux extrémités de deux plaques A et D pleines (hauteur 110 mm, largeur 80 mm, épaisseur 10 mm), enserrant les deux compartiments évidés B et C sur une hauteur de 90 mm et sur une largeur de 40 mm (en forme de U), séparés par des joints de silicone, encadrant la membrane pour assurer l'étanchéité.

Une encoche E (de 20 x 10 x 8 mm), taillée à la fraiseuse, à 20 mm du bord inférieur de D, permet la rotation d'un petit barreau aimanté. Le tout était percé de 6 trous de 5 mm sur les bords pour permettre le passage de vis afin de réaliser le serrage.

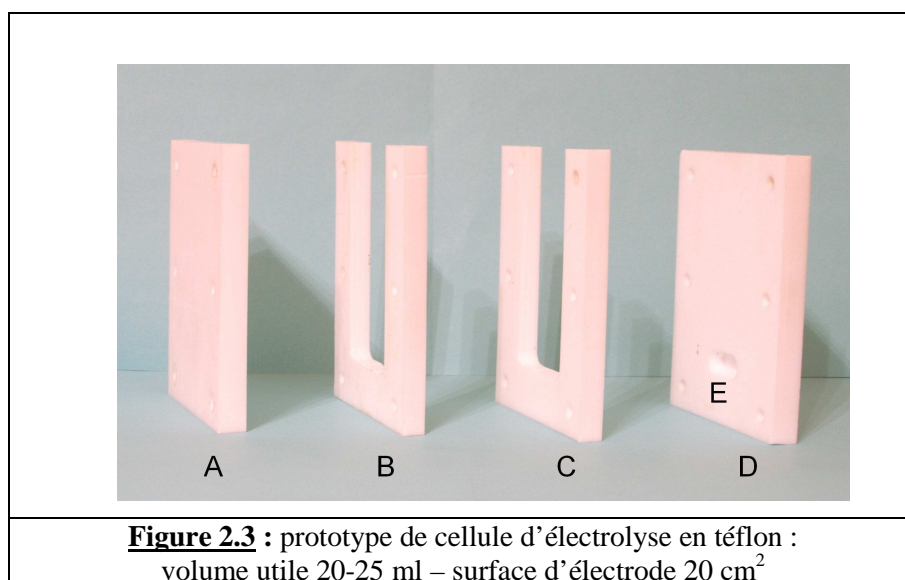


Figure 2.3 : prototype de cellule d'électrolyse en téflon :
volume utile 20-25 ml – surface d'électrode 20 cm²

Ce système permettait bien de diminuer l'éloignement des électrodes et d'augmenter le rapport de leur surface au volume de la solution. Toutefois, il présentait des inconvénients : opacité du matériau, difficulté de disposer correctement les électrodes et le barreau d'agitateur magnétique (nécessité d'usiner une encoche), difficulté de démontage pour changer la membrane, coût du téflon et difficulté d'usinage pour des systèmes de petit volume.

Après discussion de la faisabilité avec notre équipe de verriers, nous avons imaginé un réacteur en verre d'un type nouveau, formé de deux compartiments hémicylindriques. Cette solution s'est avérée répondre convenablement aux contraintes fixées (suivi « visuel » des réactions et de la disposition des électrodes, relative facilité de démontage pour le remplacement de la membrane).

Le corps de la cellule est constitué d'un cylindre de verre, fermé à une extrémité par un fond plat. Après un recuit au four (pour éliminer les tensions internes au verre), ce récipient cylindrique est coupé au disque diamanté en deux parties égales dans le sens longitudinal. Les deux bords sont ensuite rodés au lapidaire (appareil comportant un disque rotatif abrasif horizontal), afin d'obtenir des bords bien plans et d'assurer ainsi le meilleur ajustement possible ([Figures 2.4](#) et [2.5](#)).

Par ailleurs, deux joints rectangulaires en silicone sont découpés au scalpel à des dimensions légèrement supérieures à la partie hémicylindrique. Ils sont évidés en leur centre d'un rectangle de surface au moins égale à celle des électrodes. Ils encadrent la membrane échangeuse d'ions qui peut être cationique ou anionique selon les études. L'ensemble

joints/membrane est disposé entre les deux parties en verre et le tout est maintenu serré par des colliers métalliques semi-circulaires (disponibles dans les magasins de matériaux de construction) reliés par des vis. Une petite bande de silicone est collée sur la face intérieure des colliers, afin d'éviter un contact direct verre/métal. Généralement, deux colliers disposés au quart et aux trois quarts de la hauteur sont suffisants pour obtenir une bonne étanchéité.

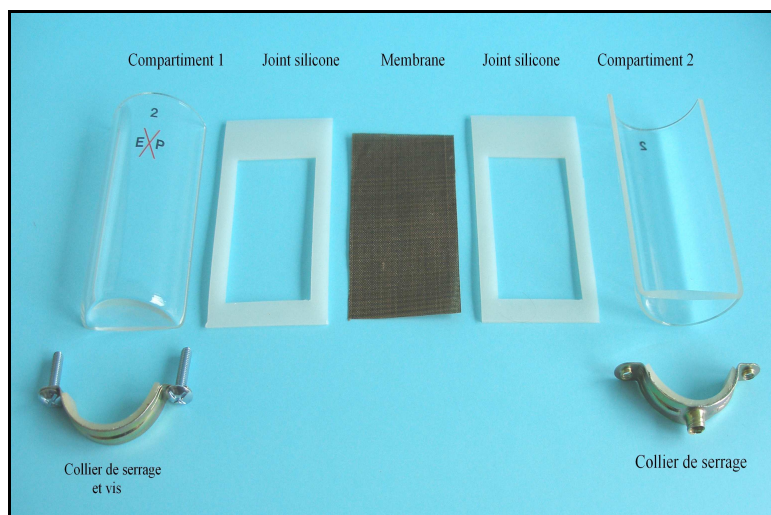


Figure 2.4. : éléments de base constituant le corps de la cellule à compartiments hémicylindriques



Figure 2.5. : cellule en position de montage

Le réacteur (Figure 2.6) est complété par un disque circulaire (J) en silicone servant de couvercle et maintenu par un anneau en PVC (A). Ce couvercle est percé, de plusieurs trous permettant le passage des électrodes y compris l'allonge rodée de la référence (Ref), d'une tubulure d'amenée du gaz inerte (D). Un des trous est utilisé pour la prise d'échantillons.

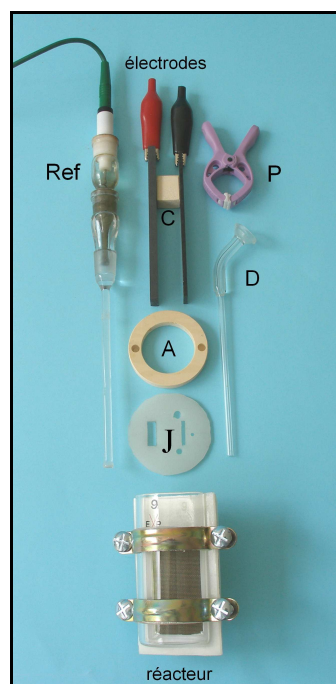


Figure 2.6. : accessoires complémentaires du réacteur

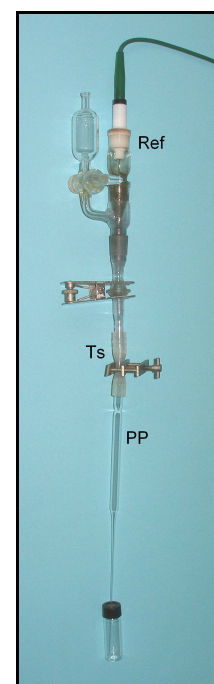


Figure 2.7. : électrode de référence modifiée

Une petite cale (C) en PVC, disposée au dessus de la cellule, entre les électrodes, maintient celles-ci à la bonne distance (8, 10 ou 15 mm selon les modèles). Ces trois pièces sont serrées par une petite pince (P) en matière isolante.

Pour les cellules de 10, 20 et 50 ml, l'électrode de référence (Ref), munie d'une allonge rodée terminée par un verre fritté de 5 mm de diamètre, est d'un modèle commercial vendu par la société Metrohm. Pour les cellules de 1 et 5 ml, le système est modifié (Figure 2.7). Le noyau de la référence est relié par un court tuyau de silicone (Ts) à une pipette pasteur (PP) qui plonge dans l'électrolyte. Son extrémité doit être placée au plus près de l'électrode contrôlée.

Cinq modèles de cellules de diamètres et de volumes différents ont été réalisés sur ce principe (Figure 2.8). Leurs dimensions sont consignées dans le Tableau 2.1. Des électrodes, de surfaces adaptées à chaque hauteur de solution, ont été taillées dans des matériaux variés.

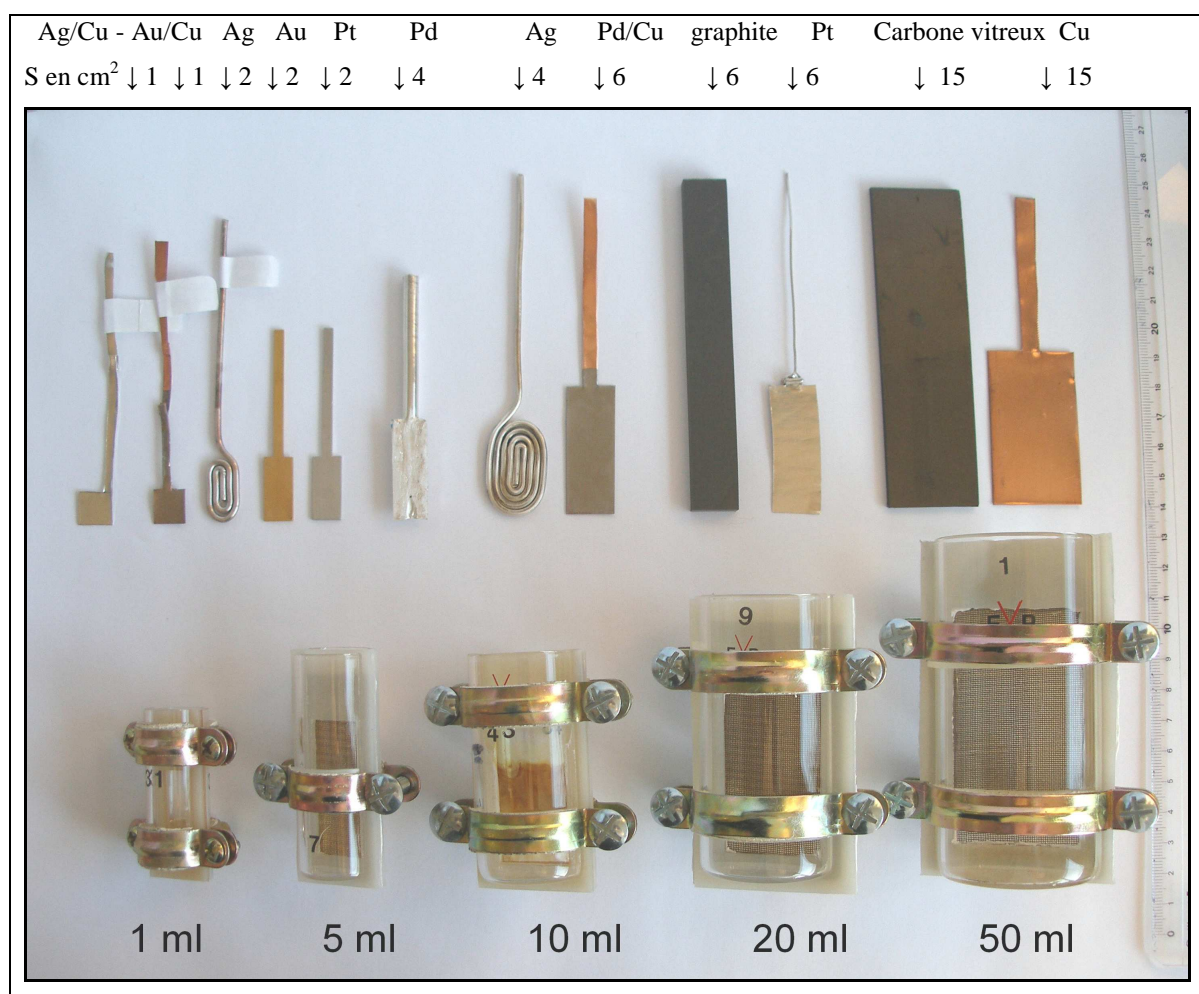


Figure 2.8 : présentation des 5 modèles de réacteur montés (indication du volume utile) et de quelques électrodes en matériaux variés de surfaces S adaptées pour chaque modèle (de 1 cm² à 15 cm²).

L'agitation de la solution est assurée par un barreau aimanté de longueur adaptée (3 mm pour les plus petites).

Code réacteur	HCy1M	HCy5M	HCy10M	HCy20M	HCy40M
Volume utile (ml)	1 à 2	5	10*	20	40 à 50
Diamètre ext/int (mm)	18/14	22/19	32/28	40/36	50/45
Hauteur total (mm)	48	65	65	80	100
Ecartement électrodes (mm)	8	10	15	15	15
Hauteur x largeur (mm) (e)	10x10	27x15	40x15	40x15	50x30
Surface immergée (cm ²) (e)	1	4	6	6	15
Utilisation des réacteurs	a	b	c	d	e

Tableau 2.1 : dimensions des 5 modèles de réacteur réalisés.
signification du code : HCy = hémicylindrique, chiffre = volume utile,
M = membrane (à compléter : C⁺ = cationique ; A⁻ = anionique)

Exemples d'utilisation des réacteurs :

- (a) adapté aux études d'initiation radicalaire (fortes concentrations)
- (b) adapté aux essais simultanés avec plusieurs cellules montées en série électrique
- (c) adapté aux essais de synthèse avec possibilité de tracer des courbes intensité-potentiel avec électrode tournante EDI Tacussel pour suivre la réaction.
- (d) et (e) adapté aux essais de synthèse sur plusieurs centaines de mg à quelques grammes.

Remarques : Il est possible d'améliorer l'étanchéité de la partie haute par le façonnage et le rodage en forme conique du sommet de la cellule avant découpe et la réalisation d'un bouchon conique en téflon par exemple. Nous n'avons pas réalisé ces transformations car l'usinage de ces pièces aurait demandé une étude spécifique et le recours à des fournisseurs extérieurs, et donc un coût supplémentaire. La gravure de graduations serait aussi très utile.

3. PREPARATION DES ELECTRODES :

Nous avons pu disposer de matériaux variés sous les formes indiquées dans le Tableau 2.2. Certaines électrodes, principalement en métaux précieux, se présentaient sous des formes pré-taillées sous des dimensions disponibles commercialement et montées avec un contact électriques (par exemple : Pt : 1,5 x 4 cm soit 6 cm² ; Au : 2 x 3 cm soit 6 cm² ; etc.).

Les plaques de carbone vitreux ou de graphite ont été découpées en bandes de largeur souhaitée avec un disque diamanté par nos verriers.

Les matériaux disponibles commercialement en plaques ou en feuilles ont été découpés à la cisaille sans difficulté particulière aux dimensions requises, (Cu, Pb, Zn, Sn...).

Certains autres métaux, disponibles sous des formes particulières, ont dû être aplanis à la presse hydraulique haute pression du département PMC (90 KDIN maximum) (Figure 2.9).

L'argent, sous forme de fil épais de 2 mm de diamètre, a été replié en « serpentín » à la longueur souhaitée, puis travaillé à la presse fil par fil. A partir de chaque spire, l'écrasement produit des bandes planes de 3 à 4,5 mm de large environ selon la pression. Ainsi Ag1 avec 3 repliements donne l'électrode Ag2 (1 cm²) et Ag3 avec 5 repliements donne Ag4 (6 cm²).

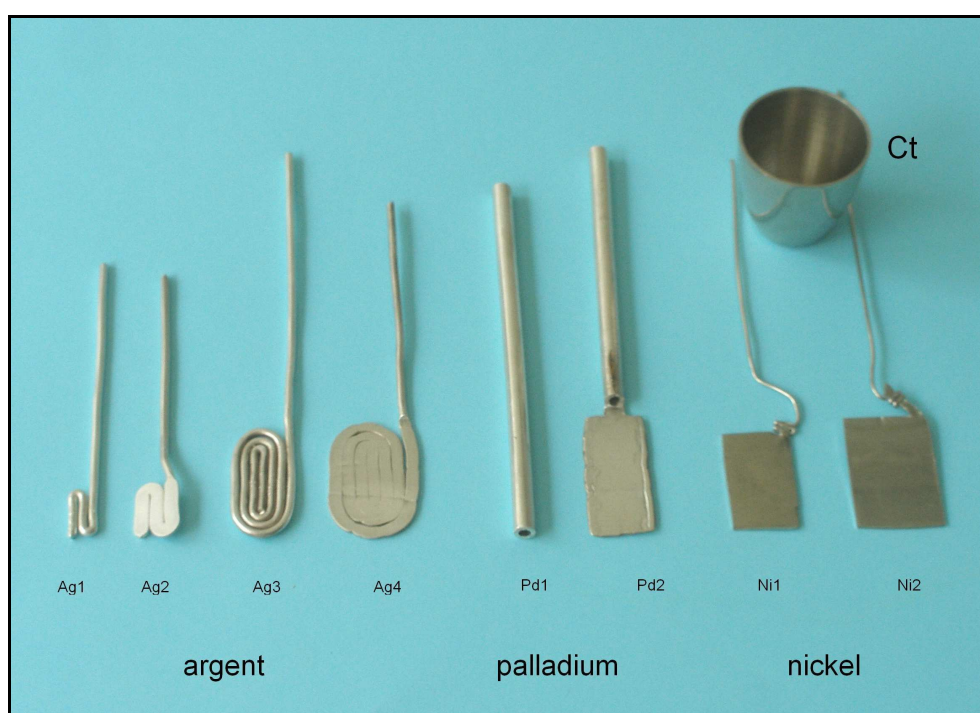


Figure 2.9 : quelques exemples de taille des électrodes dans des matériaux récupérés

Nous avons pu récupérer un tube creux de palladium (Pd1 : Ø ext. 5 mm, Ø int. 2,5 mm). Découpé à la scie à métaux dans le sens longitudinal sur 3 cm, après écartement des bords, il a été aplanis à la presse pour obtenir des plaques, en gardant à une extrémité quelques cm de tube pour servir de contact électrique (Pd2 : 1,5 x 3,4 cm : surface environ 5 cm², épaisseur 0,5 mm).

Des creusets en Ni (Ct) ont été découpés à la cisaille puis aplanis à la presse, le contact étant assuré par un fil de nickel (Ni1 : 1,5 x 2,7 cm soit 4 cm² et Ni2 : 2 x 3 cm soit 6 cm²).

catégories	matériaux	grille	cylindre	barreau	plaque	creuset	fil	remarques
Carbone(a)	Carbone vitreux		Cy		P	Ct *		* sert de récipient
	Graphique			B *	P			* Ø 1 à 3 cm
	Feutre *							* électrode percolante
	Fibre de carbone							* à découper
Métaux précieux	Platine (a)	G	Cy *		P	Ct	F	* tôle percée, diff. Ø
	Or (b)			Ø 3 mm	P*			*plaque et feuille fine
	argent			Ø 3 mm			F *	* Ø 2 mm environ
	palladium		tube*					* Ø ext/int 5/2,5 mm
Autres (c) (cathode)	cuivre	G			P *		F	* ultra pur 5x10 cm
	Etain				P *			* feuille souple
	nickel	G			P *	Ct	F	
	plomb				P			
	inox	G (e)	Cy (e)					
	mercure							Ø 2 à 10 cm
Autres (d) Anode Conso.	magnésium			Ø 1 cm				
	zinc			Ø 1 cm	P *			* feuille souple
	aluminium			Ø 8 mm	P *			* ultra pur 5x10 cm
	Fer (doux)			Ø 8 mm				

- (a) *matériau utilisable aussi bien en cathode qu'en anode*
(b) *matériau utilisable en cathode ou en anode mais en évitant les halogénures*
(c) *sous forme pure : à éviter en anode (sauf sous forme d'oxyde pour Pb et Ni)*
(d) *utilisable essentiellement sous forme d'anode consommable dans des réactions de couplages avec des carbanions*
(e) *selon les besoins, le matériau découpé en rectangle peut être replié sous une forme cylindrique,*

Tableau 2.2 : forme physique des matériaux récupérés pour fabrication des électrodes

Tous les matériaux indiqués en caractères gras ont été utilisés au cours de ce travail.

4. MONTAGES PARTICULIERS A CELLULES MULTIPLES :

A côté de l'utilisation « classique » de ces réacteurs pour réaliser des essais individuels, il est possible d'effectuer plusieurs essais en simultanés avec une seule alimentation électrique. Pour ce faire, on dispose plusieurs réacteurs identiques côte à côte sur une plateforme à multiples positions d'agitation magnétique. Cette idée était apparue à l'époque de l'engouement pour la chimie combinatoire et la chimie parallèle.

Dans le passé, nous avons déjà réalisé et testé très brièvement un tel système, avec cinq cellules sans compartiments séparés, équipées avec une anode consommable. A notre connaissance, ce concept a trouvé une première application dans la recherche de nouvelles combinaisons de métaux précieux pour l'oxydation du méthanol⁷⁰, dans le cadre d'études sur les piles à combustibles. Mais, la première application en électrosynthèse est due à YUDIN et al.⁷¹. Elle concerne une réaction de méthylation de carbamate en α de l'azote.

Le montage de Yudin comporte 16 cellules (disposition 4x4), **sans compartiments séparés**, montées avec une anode en graphite et une cathode en acier inoxydable. Il est installé sur une plateforme à 16 positions (4x4) d'agitation magnétique utilisée en chimie parallèle. Toutes les cathodes sont reliées ensemble à une même alimentation, par l'intermédiaire d'une plaque en acier inoxydable. Le branchement électrique est donc réalisé en parallèle (**Figure 2.10**). Ceci ne peut convenir que si toutes les solutions et toutes les électrodes sont identiques (même résistance électrique). L'intensité dans chaque cellule est supposée être $1/16^{\text{ème}}$ de l'intensité totale.

Indépendamment, nous avons conçu à l'époque un système à partir d'une plateforme à 15 positions d'agitation (disposition 3x5), utilisée en biologie pour effectuer des fermentations en parallèle. L'espace disponible par position (5 x 5 cm) nous paraissait plus facile à utiliser du point de vue pratique. D'emblée, nous avons opté pour un branchement électrique en série. A priori, cette solution était plus adaptée pour des études comparatives dans des conditions opératoires variées, pouvant entraîner des différences notables de tension et/ou de résistance. En effet, la différence de potentiel aux bornes d'une cellule (U en Volt) comporte trois termes. Les deux premiers dépendent du potentiel redox des espèces électroactives (E_{red} et E_{ox}) et le troisième (R.I) est le produit de la résistance de la solution par l'intensité :

Prenons l'exemple de l'étude de l'influence du cation de l'électrolyte sur la réduction d'un même substrat, dans différentes cellules, l'anion restant commun.

En première approximation, nous pouvons écrire : $U = E_{\text{red}} + E_{\text{ox}} + R.I$

Dans le cas d'un branchement électrique en parallèle (ex 3 cellules : figure 2.10.), la tension électrique est la même sur chaque poste, l'intensité est égale à la somme des intensités :

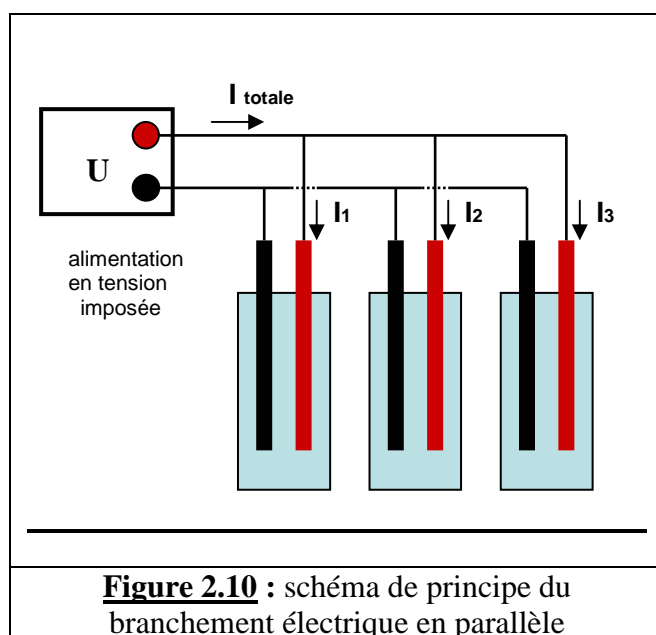
$$U_{\text{générale}} = U_1 = U_2 = U_3 , \text{ etc}$$

⁷⁰ REDDINGTON E., SAPIENZA A., GURAU B., VISWANATHAN R., SARANGAPANI S., SMOTKIN ES., MALLOUK TE.,
Science, **1998**, 280, 1735-1737.

⁷¹ SIU T., LI W., YUDIN AK.,
J. Comb. Chem., **2000**, 2, 545-549.

$$\text{Et donc : } U_{\text{globale}} = (E_{1\text{red}} + E_{1\text{ox}} + R_1 \cdot I_1) = (E_{2\text{red}} + E_{2\text{ox}} + R_2 \cdot I_2) = (E_{3\text{red}} + E_{3\text{ox}} + R_3 \cdot I_3)$$

$$I_{\text{totale}} = I_1 + I_2 + I_3, \text{ etc}$$



Le terme E_{ox} qui dépend à priori du potentiel d'oxydation de l'anion, peut être considéré constant, puisque celui-ci est commun. Mais, le terme E_{red} sera variable, puisque le cation influence sur le potentiel de réduction du substrat (mais assez faiblement, il est vrai). Par contre, la résistance R sera fortement influencée par la conductance portée par le cation.

Celle-ci est sensiblement différente par exemple entre le lithium et le magnésium en milieu non aqueux selon la dissociation de l'électrolyte. Avec un branchement en parallèle, il y aura, de tout évidence, des chemins préférentiels du courant dans les réacteurs les moins résistants.

Or pour comparer l'avancement de la réaction, la condition essentielle est que la quantité d'électricité $Q_C = I \cdot t$ (produit de l'intensité par le temps) soit la même dans chaque réacteur, puisque celle-ci est liée au nombre de mole du «réactif électron» ayant réagi avec le substrat. Il faut donc que $Q_{C \text{ totale}} = Q_{C1} = Q_{C2} = Q_{C3}$.

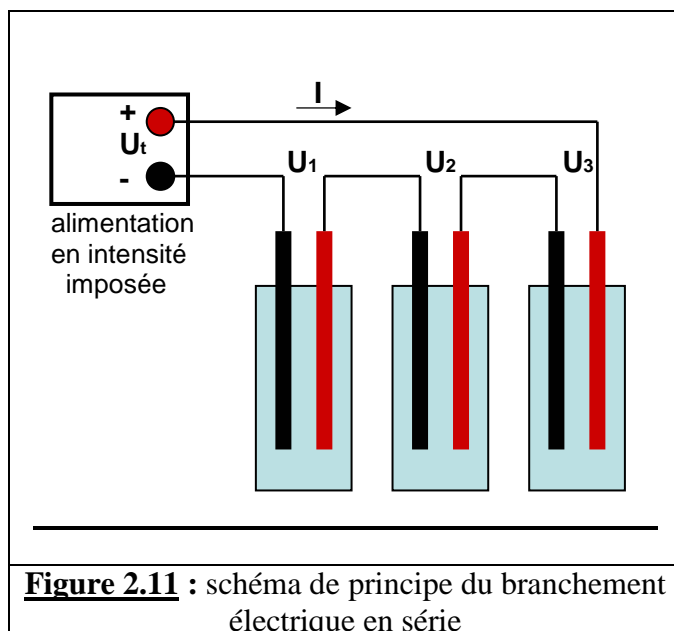
On voit bien que pour respecter cette condition, il faut que $I_{\text{totale}}/n = I_1 = I_2 = I_3$ et donc que tous les E_{red} , les E_{ox} , et les R soient les mêmes. Or, ceci n'est pas possible avec ce montage. La quantité de courant Q_C sera plus importante dans les réacteurs de plus faible résistance et les résultats ne seront pas comparables.

Voyons maintenant le cas d'une alimentation en série (Figure 2.11.). La tension aux bornes du système est égale à la somme des tensions et l'intensité est la même dans chaque cellule:

$$U_{\text{totale}} = U_1 + U_2 + U_3, \text{ etc}$$

$$\text{Et donc : } U_{\text{totale}} = (E_{1\text{red}} + E_{1\text{ox}} + R_1 \cdot I_1) + (E_{2\text{red}} + E_{2\text{ox}} + R_2 \cdot I_2) + (E_{3\text{red}} + E_{3\text{ox}} + R_3 \cdot I_3)$$

$$I_{\text{globale}} = I_1 = I_2 = I_3, \text{ etc}$$



Les termes E_{red} (et mêmes E_{ox}) et R peuvent être différents, ils n'auront qu'une influence sur la tension aux bornes de chaque cellule. Mais il est clair que l'intensité I restera constante dans chaque poste du montage. Et en conséquence, la quantité d'électricité Q_C sera la même dans chaque cellule, condition nécessaire pour pouvoir comparer les essais entre eux.

Dans cette configuration, la source de courant contrôlée sera branchée aux bornes extrêmes du bloc de réacteurs. Et le suivi de la tension globale permettra de détecter une anomalie. Une augmentation de la résistance due, par exemple, à un dépôt isolant sur une électrode, dans l'une des cellules, se traduira par une augmentation excessive de la tension générale. Il sera facile de détecter l'anomalie en mesurant la tension sur chaque poste à l'aide d'un contrôleur indépendant. En shuntant le poste fonctionnant anormalement, il sera possible de poursuivre les autres électrolyses sans problème. Cette procédure a été testée et a donné satisfaction. Récemment, une équipe japonaise a publié un système à 5 cellules montées en série, mais sans compartiments séparés, pour étudier une méthylation de carbamate⁷².

Notre système est présenté sur la [Figure 2.12](#) (pour les supports) et la [Figure 2.13](#) (en ordre de marche avec 5 cellules de 5 ml). Le support est en PVC et il est démontable. Il est formé de 4 pièces verticales A, B, C, D, identiques deux à deux. Elles sont emboîtables par l'intermédiaire d'encoches disposées à proximité des extrémités. Une fois monté, ce support acquiert sa rigidité et se place autour de la plateforme d'agitation à 15 positions PT15.

Les bords supérieurs des pièces A et C sont entaillés afin de recevoir différentes plaques horizontales, P1, P2, P3, en PVC également. Celles-ci sont percées de trous circulaires d'un diamètre légèrement supérieur à celui des cellules. Ceux-ci permettent de recevoir et de maintenir les groupes de cellules, au-dessus des agitateurs. Ils comportent en outre deux petites encoches d'environ 3 à 4 mm, disposées diamétralement, afin de laisser le passage au débordement des joints de la membrane. P1 et P2 reçoivent 5 cellules de 5 ou 20 ml et P3 ne

⁷² TAJIMA T., NAKAJIMA A.
Chem. Lett., **2009**, 38, N°(2), 160-161.

peut en recevoir que 3 de 50 ml, pour des raisons d'encombrement sur la plateforme. Les réacteurs peuvent être aussi à compartiments séparés ou non séparés (ex modèle [Figure 2.1](#)).

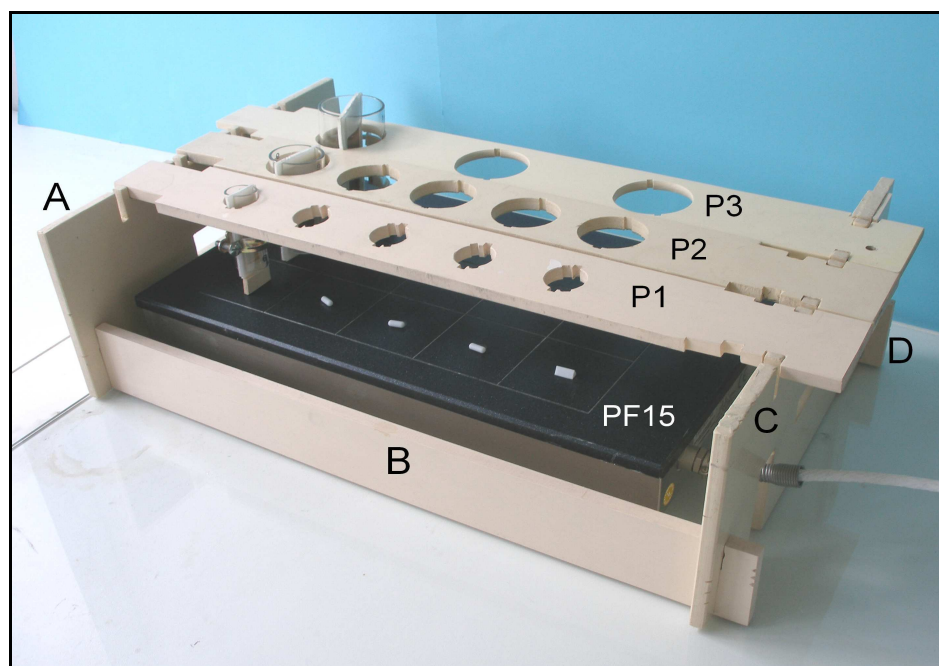


Figure 2.12 : support avec 3 plaques différentes pour réacteurs de 5, 20 et 50 ml.

Pour réaliser des essais à l'abri de l'air, un gaz inerte est amené par une rampe de verre comportant 5 départs. Ceux-ci sont reliés, par un tube court en silicone, à 5 pipettes pasteur longues amenant le gaz dans chaque solution. Cinq pinces de Mohr placées sur ces tubes permettent de régler le débit gazeux individuellement dans chaque cellule. Les électrodes étant branchées en série, l'ensemble est connecté à une seule alimentation stabilisée (30V / 3A) réglée en limitation de courant. Une tension de l'ordre de 20 à 25 Volts est suffisante pour alimenter 5 cellules de 5 ml dans le méthanol (soit 4 à 5 Volts par poste).

Bien que sur la plaque d'agitateur à 15 positions, il soit possible d'installer 15 cellules, nous n'avons testé qu'un montage avec 5 cellules. En effet, la gestion d'un nombre supérieur de postes est plus compliqué (suivi analytique, encombrement des contacts électriques et des tuyaux d'azote et réglage des débits, nécessité d'avoir 2 alimentations en série (2 fois 30 V). Pour ce faire, il serait préférable d'utiliser plusieurs rampes indépendantes de 5 agitateurs.

En faisant varier la composition des solutions, il est possible d'étudier plusieurs paramètres à la fois, telle l'influence de l'électrolyte, de l'électrode, de la densité de courant, etc.

Quelques exemples d'études possibles avec ce montage :

- 5 solutions du même substrat mais avec 5 électrolytes différents
- 5 milieux identiques avec 5 électrodes de travail différentes
- 5 milieux identiques avec 5 substrats différents (mais de la même famille chimique)
- 5 milieux identiques, même matériau d'électrode mais de différentes surfaces
(étude de l'influence de la densité de courant : $J = I/S$; Q_c reste constante)

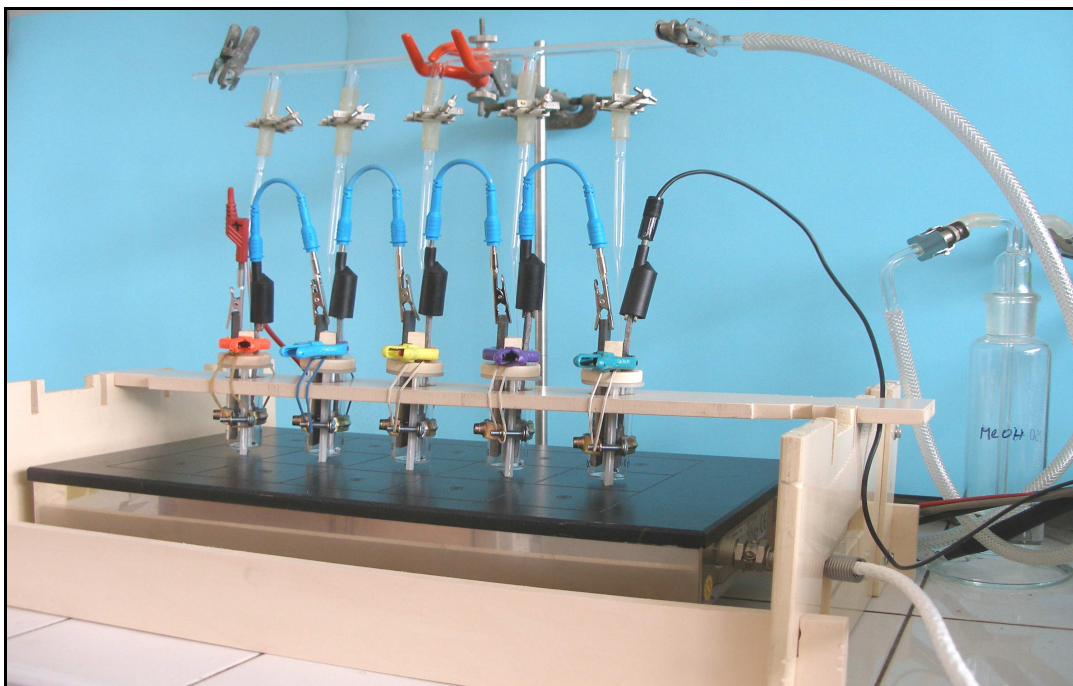


Figure 2.13 : Présentation du système à cellules multiples monté avec 5 réacteurs identiques de 5 ml, branchés en série, avec la rampe d'alimentation du gaz inerte

Dans les cas évoqués jusqu'ici, le mode de travail préférentiel est l'intensité contrôlée. Toutefois, il est également possible de travailler en « pseudo » potentiel contrôlé en opérant de la façon suivante. On introduit une électrode de référence dans la première cellule et on branche les autres cellules en série sur le circuit de la contre-électrode d'un potentiostat. Ainsi, bien que le potentiel ne soit contrôlé que dans la première cellule et à condition que les milieux soient de même composition, la décroissance du courant sera la même dans chaque réacteur, au fur et à mesure de la consommation du substrat de départ.

Cette configuration a été testée avec succès sur 3 cellules montées en série. Elle convient bien pour traiter des quantités de produits plus importantes, dans des milieux identiques, la capacité de traitement du substrat est multipliée par le nombre de cellules sans qu'il soit besoin d'en fabriquer une plus volumineuse, ni de tailler des électrodes plus grandes, ni de réaliser une optimisation des paramètres souvent nécessaire lors d'un changement d'échelle.

5. CONCLUSIONS SUR LA REALISATION D'UN NOUVEAU TYPE DE REACTEURS :

Nous avons réalisé un nouveau type de réacteur électrochimique de laboratoire spécialement adapté aux études sur électrodes solides. Ce réacteur en verre est conçu sur le principe d'une cellule type « bécher ». Mais son corps est constitué d'un cylindre à fond plat qui est découpé longitudinalement en deux compartiments hémicylindriques. Deux joints en silicone encadrent une membrane échangeuse d'ions et assurent l'étanchéité des compartiments. L'ensemble est maintenu serré au moyen de colliers de serrage. Cette géométrie permet de limiter la distance entre les électrode et donc de diminuer la résistance électrique et d'obtenir un bon rapport entre la surface d'électrode et le volume de la solution.

En fonction des quantités à traiter et des réactions étudiées, nous avons fait réaliser, au fur et mesure de l'avancement des travaux, cinq modèles de volumes utiles très différents (50, 20, 10, 5 puis 1 ml). Nous avons également taillé les accessoires adaptés à chacun d'eux (joints, couvercle, électrodes).

L'ensemble de cette gamme a permis l'exploration d'une plage étendue de conditions opératoires :

- étude de l'influence des constituants du milieu (électrolyte, électrode, solvant)
- étude des réactions d'initiation radicalaire sur des solutions concentrées de substrat
- préparation possible à l'échelle de plusieurs grammes par réacteur de 50 ml.

Par ailleurs, nous avons utilisé ces réacteurs dans un concept d'électrochimie parallèle employant une plateforme multiple d'agitateur magnétique. Un système de support permet d'aligner des groupes de cinq cellules et de réaliser des électrolyses simultanées avec une seule alimentation électrique dans le but d'étudier simultanément différents paramètres.

Bien que des montages de ce type avec des réacteurs sans compartiments séparés aient déjà été décrits, à notre connaissance, un tel système n'a pas été testé avec des réacteurs avec séparation de compartiments, laquelle est nécessitée par l'étude de molécules complexes. De plus, la possibilité d'utiliser différents volumes, en fonction des besoins de la réaction, apporte une grande souplesse à la configuration que nous proposons.

CHAPITRE 3

ELECTROSYNTHESE SUR DES SUBSTANCES

D'ORIGINE NATURELLE

ETUDE DE L'INFLUENCE DU CATION

DE L'ELECTROLYTE

SOMMAIRE : CHAPITRE 3

1. PRESENTATION

- 1.1. Introduction
- 1.2. Bibliographie
- 1.3. Analyse de la bibliographie

2. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES STEROÏDES : EFFET DES CATIONS

- 2.1. Introduction : choix des conditions opératoires
- 2.2. Etude de la réduction du benzoate d'androstanolone
 - 2.2.1. Etude préliminaire par voltamétrie cyclique et voltampérométrie
 - 2.2.2. Réduction en présence de cations tétraéthylammonium dans l'acétonitrile
 - 2.2.3. Réduction en présence de cations magnésium dans le méthanol
 - 2.2.4. Réduction en présence de cations magnésium générés par une anode consommable
- 2.3. Etude de la réduction de l'hydroquinone
 - 2.3.1. Voltamétrie cyclique sur des modèles simplifiés en milieu aprotique
 - 2.3.2. Electrolyse préparative en présence de cations tétraéthylammonium dans l'acétonitrile
 - 2.3.3. Voltamétrie cyclique en présence de différents cations en milieu aprotique
 - 2.3.4. Electrolyse préparative en présence de cations calcium dans le méthanol
- 2.4. Etude de la réduction du desfluorodecoflène
 - 2.4.1. Etude préliminaire par voltamétrie cyclique
 - 2.4.2. Electrolyse préparative en présence de cations calcium dans le méthanol
- 2.5. Etudes complémentaires de la stabilité de quatre stéroïdes dans le méthanol

3. ETUDE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE LA SANTONINE

- 3.1. Voltamétrie cyclique en milieu aprotique
- 3.2. Electrolyse en présence de cations tétraéthylammonium dans l'acétonitrile
- 3.3. Electrolyse en présence de cations calcium dans le méthanol

4. CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DES CATIONS SUR LA REGIOSELECTIVITE :

1. PRESENTATION :

1.1. Introduction :

Avant l'avènement de la CLHP comme méthode d'analyse très générale, la polarographie a été très utilisée pour l'identification et la quantification de certaines molécules d'origine naturelle. L'ouvrage de SCHWABE⁷³ indique leurs potentiels de demi-vague. Il s'agissait le plus souvent de molécules d'intérêt pharmaceutique. Les milieux étaient généralement hydro alcooliques pour assurer la solubilité des substrats.

Certaines études ont fait l'objet d'applications en synthèse, les électrolyses étant effectuées sur nappe de mercure. Comme on pouvait s'y attendre, les réductions ainsi mises en évidence concernaient les fonctions carbonyles et particulièrement des groupements énonés. Rappelons que le mercure offre l'avantage de présenter la plus faible surtension à l'hydrogène parmi les métaux, ce qui signifie que, même dans un milieu protique, le dégagement d'hydrogène dû à la réduction des protons est repoussé vers les potentiels très négatifs et que le domaine de potentiel explorable est plus étendu. Mais du fait de sa toxicité, l'utilisation de ce métal a régressé jusqu'à pratiquement disparaître aujourd'hui.

Par ailleurs dans les années 1970, les effets des cations sur la réactivité chimique des carbonyles impliqués dans différentes configurations ont été largement décrits notamment par LOUPY et TCHOUBAR (Ref⁴⁶). Toutefois, cette approche a été principalement appliquée à des substrats relativement simples, ne comportant qu'un seul carbonyle.

Plus récemment, le comportement de fonctions carbonyles portées par des motifs taxoïdes a été étudié également sur électrode de mercure^{74,75}. Une sélectivité spectaculaire a été obtenue en changeant simplement le cation de l'électrolyte. Cette variation conduisait à une modification de l'ordre de réduction des carbonyles ouvrant ainsi la voie à la synthèse de nouveaux dérivés sans avoir recours à une stratégie de protection / déprotection.

Il nous a paru intéressant d'appliquer ce type d'approche à des composés polyfonctionnels très différents et d'utiliser une électrode solide non toxique comme le carbone vitreux. Pour ce faire, nous avons sélectionné quelques molécules disponibles en quantité appréciable et

⁷³ SCHWABE K. : Polarographie Und Chemische Konstitution Organischer Verbindungen, SCIENTA CHIMICA
Editeur : AKADEMIE-VERLAG . BERLIN, **1957**.

⁷⁴ PULICANI J.-P., BEZARD D., BOURZAT J.-D., BOUCHARD H., ZUCCO M., DEPREZ D., COMMERCION A.*,
Tetrahedron Lett. **1994**, 35, 9717-9720.

⁷⁵ PULICANI J.-P., BOURZAT J.-D., BOUCHARD H., COMMERCION A.*,
Tetrahedron Lett. **1994**, 35, 4999-5002.

comportant au moins deux types de carbonyles différents. Il s'agit de différents stéroïdes, de la santonine et de la griséofulvine. La présentation des résultats fait l'objet de ce chapitre.

1.2. **Bibliographie :**

La présence d'une (ou plusieurs vagues) vague(s) sur une courbe intensité-potential indique la possibilité de réaliser une (ou plusieurs) transformation(s) par voie électrochimique. C'est pourquoi les publications même strictement analytiques donnent de précieuses indications pour l'électrosynthèse (milieu, potentiel, nombre d'électrons impliqués, influence du pH).

Deux ouvrages de base sur la polarographie de MILNER⁷⁶ d'une part et de BREZINA et ZUMAN⁷⁷ d'autre part donnent de nombreux exemples de méthode de dosage de molécules naturelles dans des fluides biologiques ou dans des préparations pharmaceutiques. Ils indiquent notamment que les stéroïdes ont fait l'objet d'études dès 1939⁷⁸ et 1940⁷⁹. Celles-ci ont été précisées ensuite en particulier par KABASAKALIAN et Mc GLOTTEN^{80,81,82}, dans divers travaux sur le mécanisme en fonction du pH dont des électrolyses préparatives. Des résultats complémentaires ont été présentés par ZUMAN et al.⁸³ à un symposium en 1981. Il en ressort que les dérivés I, II, IV, V (tableau 3.1) comportant une énone sur le cycle A donnent une vague de réduction vers $E_{1/2} = -1,46 \text{ V} / -1,50 \text{ V}$ par rapport à une anode au calomel normal^{NB} en milieu hydro-alcoolique (10/90). Ce potentiel est de $-1,58 \text{ V}$ selon ZUMAN.

Dans ces deux cas, le cation de l'électrolyte est un alcalin. La hauteur de la vague correspond à l'échange d'un électron par mole autour de pH 7 mais à $2 e^-$ en pH acide.

⁷⁶ MILNER G. W. C. : The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes
Editeur : LONGMANS, GREEN AND CO, London, New York, Toronto, **1957**, Ch. 26 : STEROIDS, 609-617.

⁷⁷ BREZINA M., ZUMAN P. : Polarography in Medicine, Biochemistry, and Pharmacy (*Revised English Edition*),
Editeur : Interscience Publishers, Inc., New York, **1958**, Chapitre XXV, 434-449 et 775-776.

⁷⁸ EISENBRAND J.H., PICHER H.,
Z. physiol. Chem., **1939**, 260, 83-98

⁷⁹ WOLFE J.K., HERSHBERG E.B., FIESER L.F.,
J. Biol. Chem., **1940**, 136, 653

⁸⁰ KABASAKALIAN P., McGLOTTEN J.,
J. Am. Chem. Soc., **1956**, 78, 5032-5036.

⁸¹ KABASAKALIAN P., McGLOTTEN J.,
J. Am. Chem. Soc., **1958**, 105 (5), 261-264.

⁸² KABASAKALIAN P., McGLOTTEN J.,
Anal. Chem., **1959**, 31, N°6, 1091-1094.

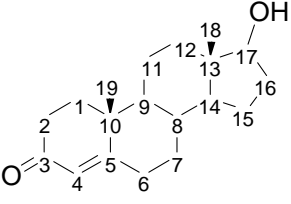
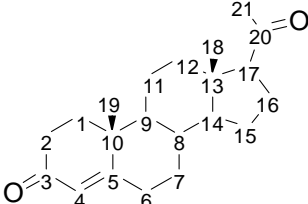
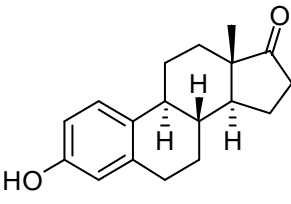
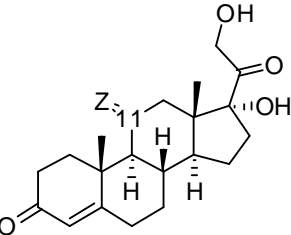
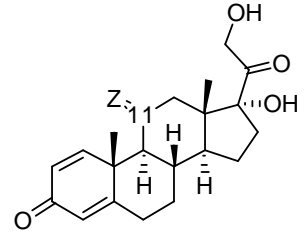
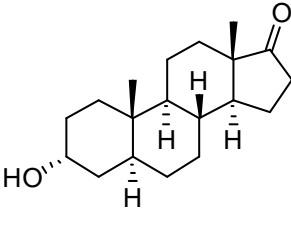
⁸³ DE BOER H.S., VAN OORT W.J., ZUMAN P.
Proc. of the Symp. on the Analysis of Steroids, Eger, Hungary, **1981**.

^{NB} A l'époque de ces publications les polarographes ne comportaient que deux électrodes. L'électrode de mesure était un capillaire en verre à l'extrémité duquel se formait une goutte de mercure tombante. Pour obtenir un potentiel assez bien contrôlé, la contre-électrode servait aussi de référence. Elle était constituée soit par un système électrochimique réversible comme une électrode de calomel normal^{6,7,8} séparée de la solution à doser par un gel d'agar-agar / KCl comme une nappe de mercure, soit par une simple nappe de mercure³ en contact avec la solution à doser. Ainsi le potentiel de cette anode, de grande surface, était proche de celui d'une référence séparée et variait assez peu lors du tracé de la courbe polarographique.

Les composés III et VIII qui ne comportent qu'un seul carbonyle en position C-17 ne se réduisent pas avant le front dans ces conditions. Leur détection requiert une dérivation en semicarbazone par le réactif de Girard T. Leur potentiel se situe vers $-1,45$ V (Ref ^{2, 3}).

En présence d'une diénone sur le cycle A (dérivés VI et VII), la vague attribuée à ce groupe se situe vers $-1,30 / -1,35$ V (à pH 7) et il apparaît une vague supplémentaire vers $-1,6$ V. Cette nouvelle étape est également mise en évidence sur l'hydrocortisone (IV) si l'on utilise un tétraméthylammonium comme cation et que l'on opère dans le méthanol sec ou le DMF. Cette étape est attribuée à la chaîne située sur le C-17 (Ref ⁹). En fait, KABASAKALIAN et McGLOTTEN indiquent qu'une vague analogue est présente vers $-2,0$ V également sur les composés présentant un hydroxy en α d'une cétone sur le cycle D (exemple : estrone 16 β -ol) si l'on opère en présence de tétrabutylammonium qui a pour effet de faire reculer le front du milieu. Une cétone seule ne se réduit pas avant $-2,5$ V.

Tableau 3. 1 : Structures de quelques stéroïdes caractéristiques cités dans la bibliographie.

		
(I) : Testosterone Famille : Androstane pas de chaîne carbonée sur C-17	(II) : Progesterone Famille : Pregname chaîne carbonée en C ₂ sur C-17	(III) : estrone
		
(IV) : Hydrocortisone : 3.1 C-11= Z : >CHOH	(VI) : Prednisolone : 3.2 C-11= Z : >CHOH	(VIII) : androsterone
(V) : cortisone : 3.3 C-11= Z : >C=O	(VII) : prednisone C-11= Z : >C=O	

Cette équipe a réalisé également des électrolyses préparatives. En ce qui concerne le motif énone ou diénone du cycle A, ces auteurs concluent à des réactions d'hydrodimérisation :

- soit à la formation d'un pinacol (liaison 3-3' pour les dérivés IV et V),
- soit au couplage à partir des insaturations (liaison 1-1' pour les diénones VI et VII).

Notons qu'ils ne disposaient que de la spectrophotométrie UV pour l'analyse structurale de ces dérivés et de leurs produits de déshydratation. Toutefois, ce type de réaction a été bien décrit sur des modèles plus simples comme la cyclohexenone⁸⁴.

En ce qui concerne l'étape se situant vers -2 V, elle conduit à une réduction en C-H du carbone en α du carbonyle.⁸⁵ qu'il soit porteur soit d'un hydroxy, soit d'un acétoxy. Ceci est observé aussi bien sur les dérivés avec un acétoxy en C-16 et un carbonyle en C-17 que sur ceux avec un acétoxy en C-17 et un carbonyle en C-20. Des réactions analogues ont été mises en évidence par LUND⁸⁶ sur des 2-hydroxy ou 2-acétoxy acétophénonnes ainsi que différents dérivés (chlorure, thiocyanate) en milieu acide sur cathode de mercure. Signalons enfin la possibilité de transformation électrochimique d'un carbonyle sur la position 3 en méthylène correspondant en milieu très acide⁸⁷.

Dans la décennie 1960, le perfectionnement des polarographes a permis de travailler avec trois électrodes dont une référence indépendante du circuit de mesure et dans des milieux anhydres et aprotiques plus résistants (ex : DME, DCM). Dans l'acétonitrile pure avec du perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M), l'hydrocortisone (IV) se réduit à $E_{1/2} = -1,58$ V et la prednisolone (VI) à $-1,64$ V (référence : Ag/iodure de TBA 0,1 M)⁸⁸.

En ce qui concerne les effets de sels en chimie organique, les travaux ont été très nombreux. On peut déjà indiquer que certains auteurs ont observé les modifications des spectres RMN du ^{13}C sur des dérivés carbonylés⁸⁹ en présence de perchlorate de Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ou du ^1H sur une énone⁹⁰ en présence d'iodure de Li^+ , Na^+ , K^+ . Toutefois, c'est l'infra-rouge qui met le mieux en évidence l'effet des cations sur le déplacement de la bande carbonyle de l'acétone (par exemple comparaison de AgClO_4 ou de LiClO_4)⁹¹.

⁸⁴ LITTLE R.D., BAIZER M. : The Chemistry of Enones
Editeurs : S. PATAI and Z. RAPPOPORT, **1989**, Chapitre 14, 599-622

⁸⁵ KABASAKALIAN P., McGLOTTEN J., BASCH A., YUDIS M.D.,
J. Org. Chem., **1961**, 26 (6), 1738-1744.

⁸⁶ LUND H.,
Acta Chem. Scand., **1960**, 14 (9), 1927-1938.

⁸⁷ THROOP L., TÖKES L.,
J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 4789-4790.

⁸⁸ WOODSON A.L., SMITH D.E.,
Anal. Chem., **1970**, 42 (2), 242.

⁸⁹ MURTHY A. S. N., BHARDWAJ A.P.,
J. Chem. Soc. Perkin Trans II, **1984**, 727-729

⁹⁰ FILLEUX-BLANCHARD M.-L., TCHOUBAR B.,
C.R. Acad. Sc. Paris, **1973**, t.276, Série C, 707-710.

⁹¹ PULLIN A.D.E., POLLOCK J. McC.,
Trans. Faraday Soc., **1958**, 54, 11-18

De plus, cette technique a permis de suivre les effets cinétiques de sels (Li^+ , Ba^{2+}) lors de l'hydrolyse d'ester et de les expliquer par des association ester-solvant et ester-cation^{92,93}. Une série de travaux de PIERRE, HANDEL et al.^{94,95,96} a démontré le rôle indispensable des cations alcalins dans la réduction de cétones en alcools par des hydrures métalliques (LiAlH_4 ou NaBH_4). Cette réaction est bloquée par l'ajout d'un équivalent d'un cryptant macrocyclique spécifique du cation. Puis elle se reprend après ajout d'un sel de Li^+ ou de Na^+ . Ce phénomène a également été observé sur d'autres fonctions réductibles (aldéhyde, acide carboxylique, ester, amide, oxime, ...).

Par la suite, LOUPY, TCHOUBAR et al.⁹⁷ ont mis en évidence par le calcul une diminution du niveau énergétique des orbitales basses vacantes du carbonyle dans le complexe formé par le carbonyle et les cations lithium ce qui explique la facilitation de la réduction. Ceci peut être interprété comme un déplacement du potentiel de réduction de cette fonction vers des valeurs moins négatives donc plus faciles à atteindre. Par ailleurs, des lanthanides ont été utilisés comme additifs pour réduire des énones en alcools allyliques par le borohydrure de sodium⁹⁸ sans toucher à la double liaison. En particulier, le chlorure de cérium^{III} s'est montré très efficace pour la réduction de diverses énones de produits d'origine naturelle dont un stéroïde⁹⁹ ainsi que sur la carvone¹⁰⁰.

Dans le domaine de l'électrochimie, divers travaux ont porté sur l'effet du cation de l'électrolyte sur l'orientation des mécanismes de réduction. Citons par exemple l'orientation de la réduction de pyrrolinones en produit d'hydrogénation d'une insaturation en présence de LiClO_4 ou en dimère en présence de TEAClO_4 dans le DMF ¹⁰¹.

⁹² MORAVIE R.M., CORSET J., JOSIEN, M.L. et NEE G., LENY G., TCHOUBAR B.,
Tetrahedron, **1976**, 32, 693-700.

⁹³ LOUPY A., MEYER G., TCHOUBAR B.,
Tetrahedron, **1978**, 34, 1333-1336.

⁹⁴ PIERRE J.-L., HANDEL H.,
Tetrahedron Lett., **1974**, 26, 2317-2320.

⁹⁵ PIERRE J.-L., HANDEL H., PERRAUD R.,
Tetrahedron Lett., **1975**, 31, 2795-2798.

⁹⁶ PIERRE J.-L., HANDEL H.,
Tetrahedron Lett., **1975**, 31, 2799-2802.

⁹⁷ LOUPY A., SEYDEN-PENNE J., TCHOUBAR B.,
Tetrahedron Lett., **1976**, 20, 1677-1680.

⁹⁸ LUCHE J.-L.,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 2226-2227.

⁹⁹ LUCHE J.-L., RODRIGUEZ-HAHN L., CRABBE P.,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1978**, 601-602.

¹⁰⁰ KELLY L.K, DEEBLE G.J.,
Journal of Chemical Education, **1986**, 63 (12), 1107-1108.

¹⁰¹ CLARET J., FELIU J.M., MULLER C., RIBO J.M., SERRA X.,
Tetrahedron., **1985**, 41 (9), 1713-1720.

Enfin, divers auteurs se sont intéressés à l'effet des cations de l'électrolyte sur la stéréochimie. Ainsi, LE GUILLANTON¹⁰² a étudié la réduction électrochimique d'une cétone en α d'un ester porté par un cyclo pentane ou un cyclohexane. Et BEWICK et BROWN¹⁰³ ont comparé l'impact de TBA⁺, Li⁺ et Rb⁺ sur le rapport racémique/meso du pinacol obtenu à partir de l'acétophénone.

Sur cette même réaction, une autre étude¹⁰⁴ a mis en lumière différents points peu abordés jusqu'à présent. D'une part, l'anion de l'électrolyte a un impact relativement important sur le potentiel de réduction du substrat (tableau 3.2). Quand l'anion est très solvaté, la charge du cation est davantage disponible pour interagir avec le carbonyle de substrat. D'autre part, le potentiel avance de 80 mV avec une forte concentration en TEAClO₄ (0,8 M) par rapport à une concentration de 0,1 M. Ceci est expliqué par une compétition entre l'adsorption du substrat (forte à 0,1 M en électrolyte) et celle du cation (dominante à 0,8 M).

Tableau 3. 2 : potentiel de réduction ($E_{1/2}$ V/ESC) de l'acétophénone dans l'acétonitrile

Electrolyte 0,05 M	1 ^{ère} vague	1 ^{ère} vague
TEAF	- 1,76	-2,30
TEACl	- 1,95	-2,47
TEAClO ₄	- 2,03	-2,52

Enfin, l'influence de l'électrolyte sur la régiosélectivité a été utilisée des groupes carbonyles non conjugués sur des dérivés de la famille des taxoïdes^{51,52} afin de mesurer leur impact sur leur activité antitumorale. Sur cathode de mercure (dans l'acétonitrile), la réduction du groupe benzoate en position 2 est obtenue avec une bonne sélectivité en présence de sels de tétraéthylammonium. En présence d'un sel d'ammonium NH₄⁺ (dans le méthanol), c'est le carbonyle en position 9 qui est réduit en alcool alors qu'avec du Mg²⁺ ou du Ca²⁺. On obtient alors un méthylène à la place de l'hydroxy en position 10.

A notre avis, l'effet de ces cations peut être dû à 3 phénomènes susceptibles d'agir pour inverser l'ordre des potentiels de réduction des fonctions et donc sur la régiosélectivité :

¹⁰² LE GUILLANTON G.

Electrochim. Acta, **1980**, 25, 1351-1357.

¹⁰³ BEWICK A., BROWN D.J.,

J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1977**, 99-102.

¹⁰⁴ van TILBORG W.J.M., SMIT C.J., van SANTEN R.A.,

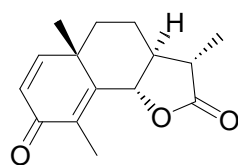
Journal of the Royal Netherland Chemical Society, **1979**, 98 (11), 526-531.

- Présentation différente de la molécule à l'électrode selon les cations adsorbés sur la cathode (affinité de nature lipophile du benzoate pour les ammoniums quaternaires),
- Interaction de type acide de Lewis des cations minéraux avec les fonctions cétones,
- Interaction spécifique des cations alcalino-terreux avec l'enchaînement α -céto-hydroxy 9-10 dans le cas de Mg^{2+} ou de Ca^{2+} selon leur rayon ionique.

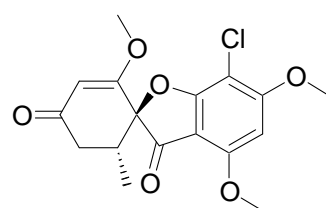
La formation d'un complexe entre le calcium et les groupements α -céto-hydroxy, a d'ailleurs été caractérisée par FERGUSON C.M. et Coll.¹⁰⁵ sur la 2-hydroxy acétophénone.

Signalons enfin qu'un recul du potentiel d'oxydation est observé avec des cations. Certains travaux laissent entrevoir la possibilité d'exploiter cet effet pour orienter des synthèses¹⁰⁶.

En ce qui concerne nos deux derniers modèles de substance naturelle, ils ont été assez peu étudiés dans une perspective d'électrosynthèse.



Santonine : **3.4**



Griséofulvine : **3.5**

Une publication ancienne¹⁰⁷ mentionne la réduction cathodique de la santonine en un dimère en milieu aqueux acétique sur platine. Des études plus récentes en oxydation indiquent :

- la formation d'hydroxy ou d'acétoxy sur le méthyle 14 dans l'acétonitrile sur platine¹⁰⁸,
- l'acétoxylation ou la méthylation majoritairement sur le méthyle 14 dans le méthanol, acide acétique, acétate de sodium, $LiClO_4$ ¹⁰⁹,
- la méthylation en position 7 dans le méthanol en présence de méthylate de sodium¹¹⁰.

La réduction de la griséofulvine sur mercure a donné lieu à une publication¹¹¹. Les auteurs ont déterminé la structure du produit de réaction par infra-rouge.

¹⁰⁵ DOXSEE K.M., FERGUSON C.M., WASH P.L., SAULSBERG R.L., HOPE H.
J.Org. Chem., **1993**, 58, 7557-7561.

¹⁰⁶ NEUDORFFER A., DEGUIN B., HAMMEL C., FLEURY M-B., LARGERON M.
Collect. Czech. Chem. Food Commun., **2003**, 68, 1515-1530.

¹⁰⁷ PANNAIN, E.,
Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, **1909**, 17 (5), 499-500. From : *Chem. Zentr.*, **1909**, 1, 182.

¹⁰⁸ SALMON M., NERIA I, AGUILAR M., MENDEZ J.-M., MIRANDA R., CARDENAS J., HERNANDEZ-PEREZ,
Heterocyclic Comm., **1997**, 3 (2), 159-162.

¹⁰⁹ TAKAHASHI T., NAKAGAWA T., SAKAI N., SONO M., SHIZURI Y.,
Chem. Lett., **1993**, 177-180.

¹¹⁰ ZHURINOV M.Zh., MEL'NIKOV L.M., FIOSHIN M.Ya.,
Eletrokhimiya, **1980**, 16 (8), 1274-1275

¹¹¹ UTENRMAN H.W., DUCA AI.,
Israel Journal of Chemistry, **1975**, 12 (5), 985-988.

1.3. Analyse de la bibliographie :

Les nombreuses études polarographiques des molécules d'origine naturelle réalisées pour un objectif analytique nous apportent des informations utiles en électrosynthèse. Les essais d'électrolyse indiquent que le cation de l'électrolyte joue un rôle dans l'orientation du mécanisme voire vis-à-vis de la stéréochimie des produits formés.

Les cations alcalins jouent un rôle d'un acide de Lewis vis-à-vis des carbonyles. Ils avancent leurs potentiels de réduction. Par contre, les ammoniums quaternaires semblent jouer plutôt un rôle au niveau des phénomènes d'adsorption sur la cathode.

Par ailleurs, il faut souligner que la majorité des études en réduction ont été effectuées sur mercure. Nous avons voulu éviter ce métal toxique. Ainsi, nous avons réalisé notre étude essentiellement sur carbone vitreux. Nous avons recherché une combinaison électrolyte-solvant permettant la meilleure régiosélectivité possible sur des composés comportant des groupements fonctionnels indépendants non conjugués entre eux.

2. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES STEROÏDES : EFFET DES CATIONS :

2.1. Introduction : choix des conditions opératoires :

Tout d'abord, nous avons cherché à mettre en évidence l'effet des cations par une avancée du potentiel des pics de réduction du substrat en voltamétrie cyclique. Nous avons été rapidement confronté à des problèmes de solubilité car certains stéroïdes sont peu solubles dans l'acétonitrile pur. Il en est de même pour les sels alcalins ou alcalino-terreux à la concentration habituelle utilisée pour un électrolyte support (de l'ordre de 0,05 à 0,1 M.l⁻¹), hormis les perchlorates.

Les solvants aprotiques tels le tétrahydrofurane, le dichloroéthane ou le diméthoxy éthane permettent une solubilisation convenable des substrats. Mais les courbes tracées, même avec un sel de tétrabutylammonium, sont très déformées du fait de la trop grande résistance du solvant. De plus, il n'a pas été possible de déceler le pic du cation dans ces milieux.

Finalement, nous avons retenu :

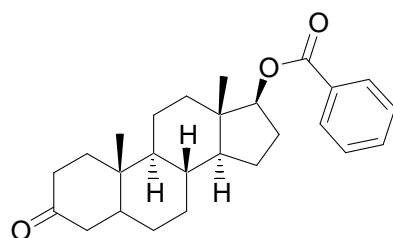
- comme milieu aprotique : les mélanges acétonitrile / tétrahydrofurane (75/25) avec des sels de tétraéthylammonium (plus faciles à séparer par extraction que les sels de tétrabutylammonium),
- comme solvant protique : le méthanol qui permet également de solubiliser (à 0,1 M) la plupart des chlorures d'alcalins ou d'alcalino-terreux disponibles.

En ce qui concerne les électrolyses préparatives avec des compartiments séparés, nous avons commencé avec une cellule en H (chapitre 2, figure 2.2). Mais celle-ci s'est avérée inadaptée pour ce sujet car trop résistante. Nous avons poursuivi avec la cellule à corps de téflon (chapitre 2, figure 2.3) qui a été réalisée dans notre atelier. Nous avons progressivement abouti à la conception et à la réalisation par nos verriers des réacteurs hémicylindriques en verre (chapitre 2, figures 2.4 à 2.6) qui ont fait l'objet d'améliorations tout au long des essais et qui ont finalement résolu la plupart des problèmes

2.2. Etude de la réduction du benzoate d'androstanolone :

2.2.1. Etude préliminaire par voltamétrie cyclique et par voltampérométrie :

Ce dérivé comporte 2 carbonyles réductibles : la cétone en 3 et le groupe benzoate en 17.



3.6

$C_{26}H_{34}O_3$
Exact Mass: 394,25
Mol. Wt.: 394,55

Les courbes sont tracées dans un milieu aprotique acétonitrile 75 % tétrahydrofurane 25 % en présence d'un sel de tétraéthylammonium. Elles sont comparées au benzoate de méthyle pris comme modèle.

En voltamétrie cyclique, ce stéroïde présente deux étapes de réduction. La première est quasi-réversible. L'intensité du pic retour est pratiquement égale à celle du pic aller (Figure 3.1 : courbe 3.1.B ; $E_{p_{R1}} = -2,71 \text{ V}$ / $E_{p_{Ox1}} = -2,57 \text{ V}$). La seconde étape présente l'aspect d'une vague (courbe 3.1.A ; $E_{V_{1/2}} \approx -3,18 \text{ V/Ag/Ag}^+/\text{CH}_3\text{CN}$) qui est mal séparée du pied du front du milieu. Au retour, on observe un autre pic d'oxydation peu intense $E_{p_{Ox2}} \approx -1,2 \text{ V}$.

Sur le benzoate de méthyle, deux étapes sont également observées (courbe 3.1.C) :

- une première réversible ($E_{p_{R1}} = -2,71 \text{ V}$ / $E_{p_{Ox1}} = -2,57 \text{ V}$). Elle correspond à la formation du radical anion¹¹² (courbe 3.1.D) mis en évidence par HIRAYAMA¹¹³
- une seconde irréversible ($E_{p_{R2}} = -3,02 \text{ V}$). Elle correspond à la formation du dianion.

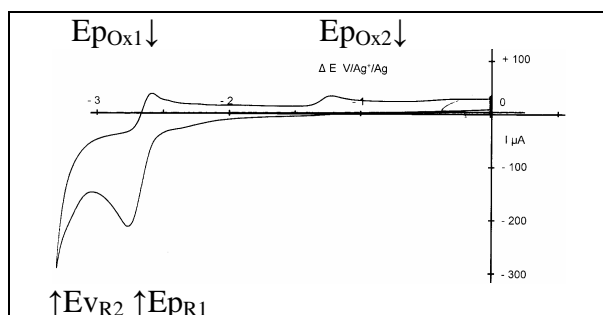
Au retour, on observe aussi un autre pic d'oxydation peu intense $E_{p_{Ox2}} \approx -1,2 \text{ V}$.

¹¹² COLEMAN J.P. : The electrochemistry of carboxylic acids and derivatives, S. PATAI, Editeur : Wiley-Interscience, New York, 1979, 782-824.

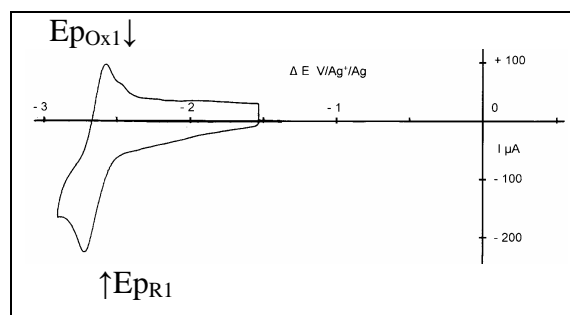
¹¹³ HIRAYAMA M.,
Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 1557.

En voltampérométrie sur électrode tournante, le benzoate de méthyle présente deux vagues ($E_{1/2} = -2,29$ V et $-2,57$ V/AgCl/méthanol). Elles ont pratiquement de même intensité ce qui est normal puisqu'elles correspondent chacune à un transfert monoélectronique.

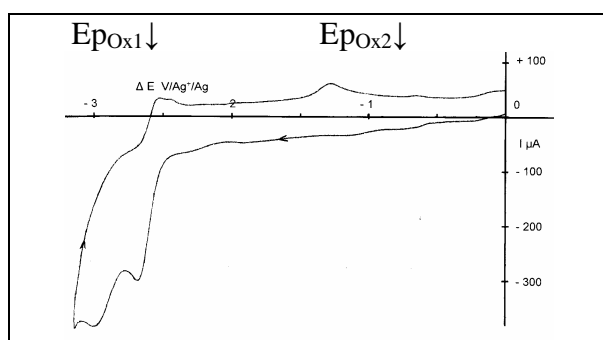
Le benzoate d'androstanolone, présente aussi deux vagues de réduction $-2,30$ et $-2,73$ V mais l'intensité de la seconde est plus du double de celle de la première. Elle correspondrait à la fois au deuxième transfert sur le benzoate et à la réduction du carbonyle en position 3.



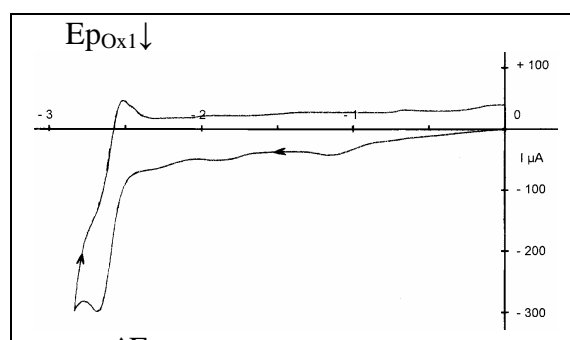
3.1.A : Benzoate d'androstanolone : étapes 1 et 2 ; de 0 à $-3,25$ V



3.1.B : Benzoate d'androstanolone : étape 1 de $-1,5$ V à $-2,85$ V



3.1.C : Benzoate de méthyle : étapes 1 et 2 de 0 à $-3,1$ V



3.1.D : Benzoate de méthyle : étape 1 de 0 à $-2,8$ V $E_{pr1} Red -2,70$ $E_{pOx} -2,54$

Figure 3.1 : Comparaison des voltamétries cycliques du benzoate d'androstanolone $4,97 \cdot 10^{-3}$ M.l⁻¹ et du benzoate de méthyle $5 \cdot 10^{-3}$ M.l⁻¹ ; carbone vitreux ; vitesse $0,2$ V.sec⁻¹ milieu : acétonitrile/Tétrahydrofurane 75/25 (v/v), perchlorate de tétraéthylammonium $0,1$ M.l⁻¹.

Nous avons essayé, mais sans résultat, de modifier les potentiels en ajoutant des ions Mg^{2+} sous forme d'une solution de $Mg(ClO_4)_2$. Notons aussi que dans ce milieu, nous ne décelons pas l'apparition d'une vague de réduction de Mg^{2+} lorsque nous ajoutons ce cation.

Lorsque nous ajoutons un donneur de protons (tampon : acétate de tétraméthylammonium / acide acétique : $0,01 / 0,01$ Mol.l⁻¹), la première vague avance de près de 200 mV et son intensité double. Ce comportement correspond à ce qui est attendu lorsque le radical anion issu du premier transfert d'électron est protonné. Il est analogue à ce qui a été observé avec d'autres benzoates sur une électrode à gouttes de mercure^{51,99}.

2.2.2. Réduction en présence de cations tétraéthylammonium en milieu tamponné :

Les électrolyses préparatives ont été réalisées à potentiel contrôlé sur la première vague rencontrée à $-2,2$ V sur cathode de carbone vitreux en présence de TFB TEA et de tampon acétate tétraméthylammonium / acide acétique pour fournir les protons à la réaction. Après passage 3 Faraday par mole de substrat, l'électrolyse est arrêtée. En CCM, la réaction paraît sélective, mais il reste beaucoup de produit de départ.

Après purification, on isole l'androstanolone débenzoylé obtenu selon le schéma 3.1. avec un rendement sur substrat engagé relativement faible 37,5 %. Toutefois, on retrouve 52 % de benzoate de départ n'ayant pas réagi, ce qui porte le rendement corrigé sur disparu à 77 %. Ce qui est encourageant.

La réaction attendue a donc bien été réalisée. Elle est très sélective car il ne se forme pratiquement pas d'autres stéroïdes. Mais une partie de l'électricité doit être consommée par la réduction de l'acidité du tampon en hydrogène, ce qui n'était pas le cas sur mercure.

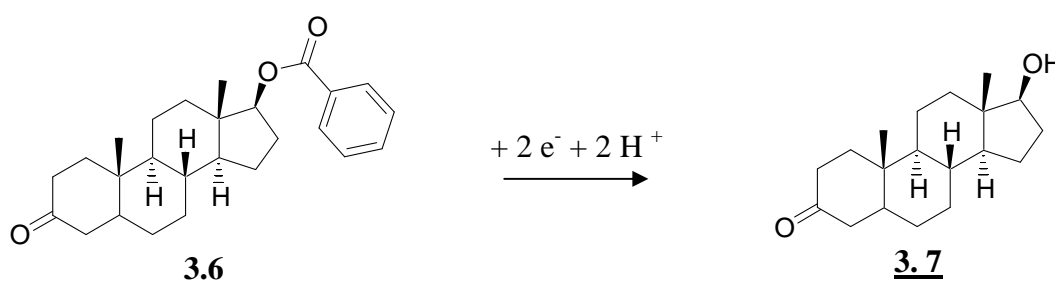


Schéma 3.1 : réduction du benzoate d'androstanolone (en présence de TFBTEA)

De plus, le reste benzoate se retrouve sous forme de benzaldéhyde⁹⁹ qui doit aussi subir des réductions par exemple en alcool benzylique. Si l'on opère en absence de donneur de protons, le substrat est pratiquement entièrement consommé après un faraday par mole mais la réaction n'est plus sélective. L'alcalinisation du compartiment cathodique entraîne probablement une décomposition de ce type de composés en solution.

2.2.3. Réduction en présence de cations magnésium dans le méthanol :

L'objectif est de savoir si un effet de sel induit par les ions magnésium permettra d'avancer le potentiel de réduction du carbonyle en 3 avant celui du benzoate en 17 (schéma 3.2).

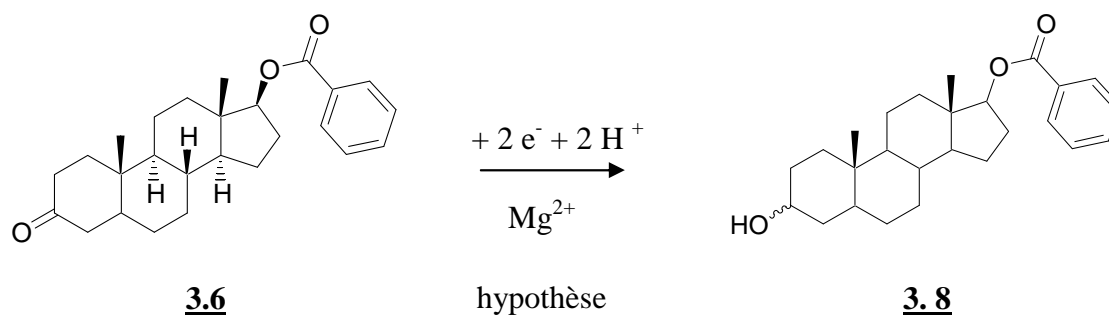


Schéma 3. 2 : Réaction étudiée (en présence d'ions magnésium).

Nous avons opéré dans le méthanol avec du chlorure de magnésium, dans un réacteur à compartiments séparés. Il se forme progressivement un dérivé moins polaire que le produit de départ, et l'intensité du courant chute très fortement. Nous avons vérifié que ce dérivé se formait spontanément sans passage de courant. Il s'agit en fait du produit de la réaction du carbonyle en 3 avec le solvant catalysée par les ions magnésium pour former le cétal 3.9.

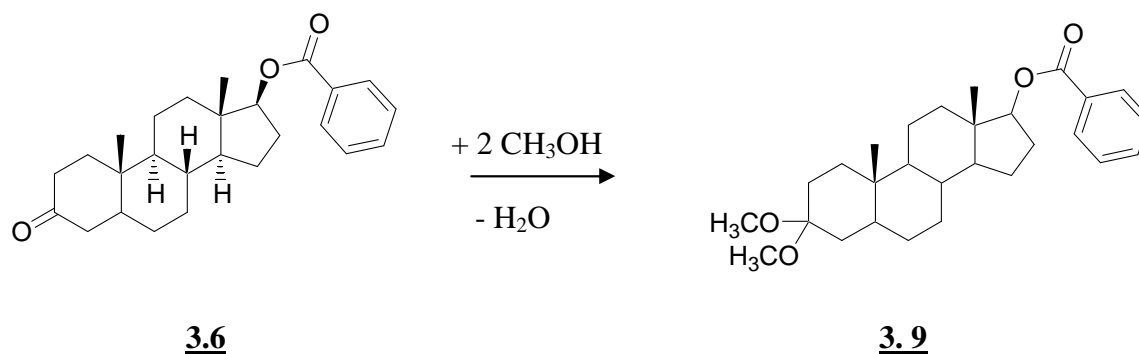


Schéma 3. 3 : Réaction mise en évidence dans le méthanol en présence d'ions magnésium.

2.2.4. Réduction en présence de cations magnésium générés par une anode consommable :

Etant donné la mauvaise solubilité des sels de magnésium dans les solvants apolaires^{NB}, nous avons opéré avec une anode consommable de magnésium métallique qui libère progressivement des ions Mg^{2+} dans le milieu au cours de l'électrolyse. La cathode est un creuset de carbone vitreux qui sert en même temps de récipient. Compte tenu du faible potentiel d'oxydation de l'anode, il n'y a pas besoin de séparer les compartiments.

L'électrolyse est effectuée à potentiel contrôlé (- 2,5 V/Ag/AgCl/MeOH). Après passage de 3,9 F/Mol., nous obtenons deux produits principaux polaires, et deux produits secondaires. Les produits polaires ont pu être purifiés. L'analyse structurale indique que le groupe benzoate n'a pas été touché.

^{NB} Hormis le perchlorate dans l'acétonitrile, mais nous n'avons pas de système tampon satisfaisant dans ce milieu.

Par contre, le carbone du carbonyle en position 3 a subi une attaque probablement par la base $(\text{CH}_2\text{CN})^-$ générée par l'alcalinisation du milieu à proximité de la cathode. Il se forme les deux diastéréoisomères (schéma 3.4).

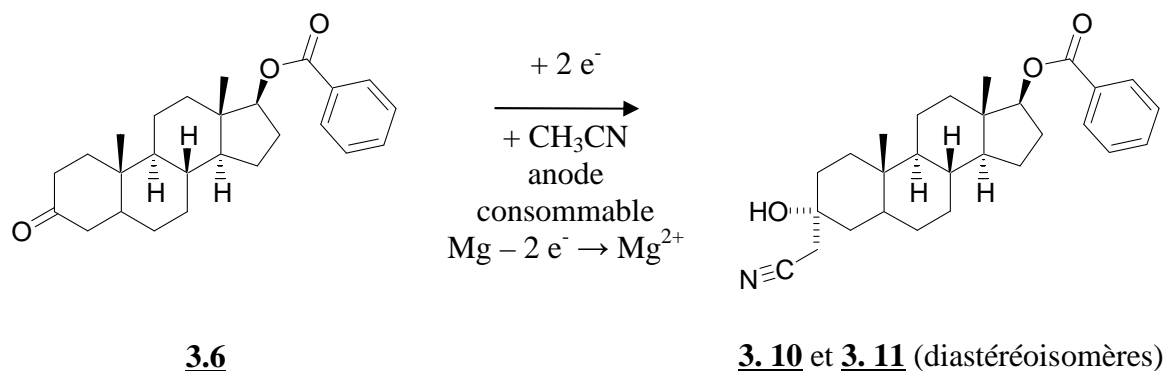
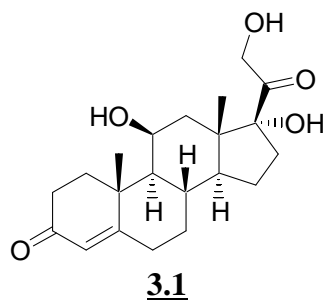


Schéma 3.4 : Réaction mise en évidence en présence de Mg^{2+} dans l'acétonitrile

2.3. Etude de la réduction de l'hydroquinone :



$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$
Exact Mass: 362,21
Mol. Wt.: 362,46

2.3.1. Voltamétrie cyclique sur des modèles simplifiés en milieu aprotique :

Une première série de courbes a été tracée dans l'acétonitrile avec le tétrafluoborate de tétraéthylammonium comme électrolyte sur les trois modèles suivants (figure 3.2) :

- la 3-hydroxy 2-butanone (modèle de la chaîne en 17) :

une seule vague de réduction assez mal définie à $E_{V_{R1}} = -2,82 \text{ V}$ (courbe 3.2.C),

- la cyclo 2-hexenone (modèle du cycle A) :

un pic de réduction bien défini à $E_{p_{R1}} = -2,46 \text{ V}$, suivi d'une vague mal séparée du pied du front à $E_{V_{R2}} = -3,06 \text{ V}$

au retour un pic d'oxydation $E_{p_{Ox1}} = -0,94 \text{ V}$ (courbe 3.2.D),

- la 2-méthyl cyclohexanone (modèle du cycle B de la cortisone)

une seule vague de réduction mal séparée du front à $E_{V_{R1}} = -3,10 \text{ V}$ (courbe 3.2.B).

Dans ce milieu, le motif énone se réduit nettement plus facilement que les autres carbonyles (plusieurs centaines de mV) comme cela était attendu. Mais cela ne nous indique pas le comportement d'un substrat porteur des deux types de fonctions.

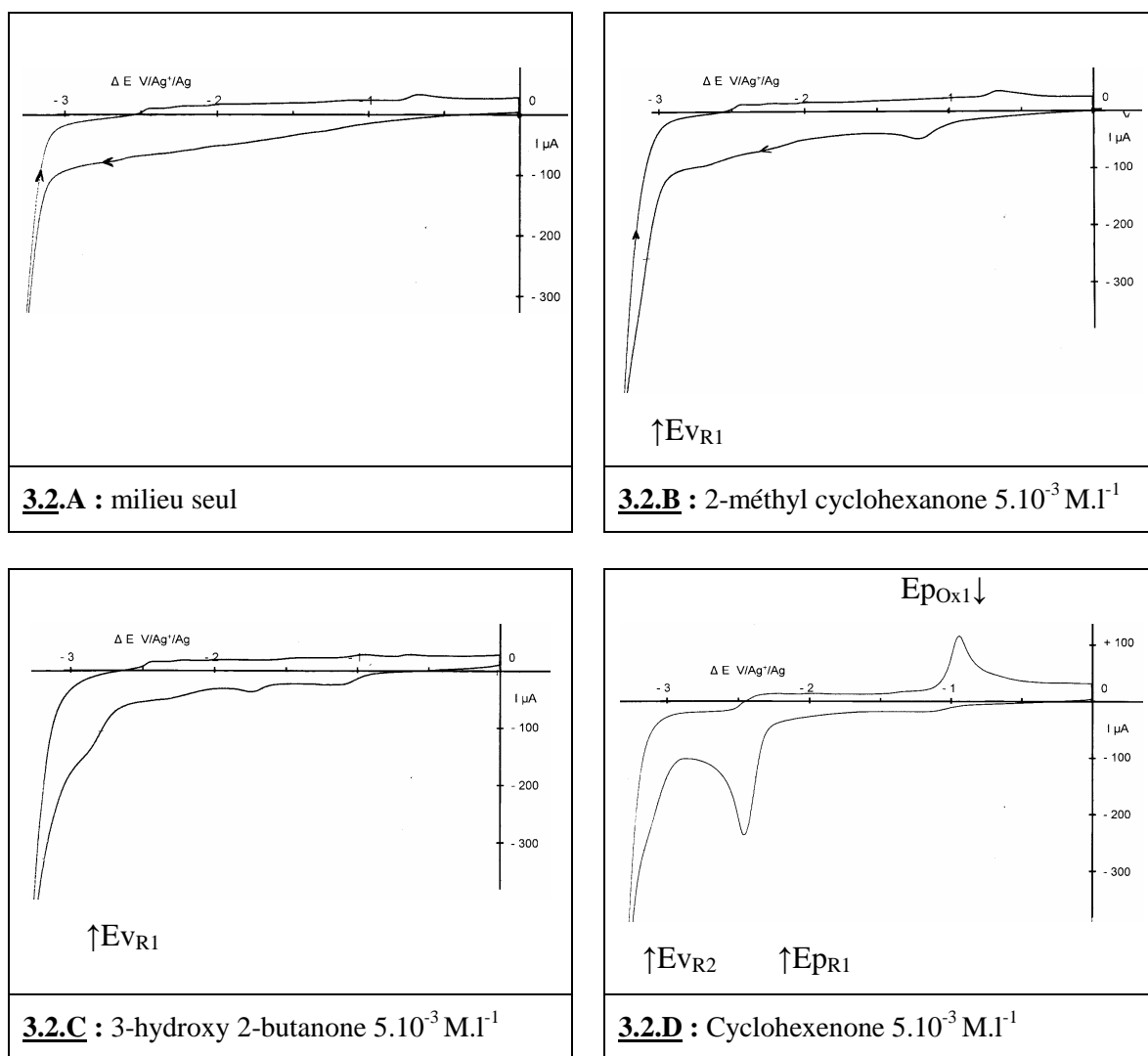


Figure 3. 2 : Modèles dans l'acétonitrile, tétrafluoborate de tétraéthylammonium $0,1 \text{ M.l}^{-1}$
 Carbone Vitreux, référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M.l}^{-1} \text{ CH}_3\text{CN}$; vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$; de 0 à $-3,25 \text{ V}$

2.3.2. Electrolyse préparative en présence de cations tétraéthylammonium dans l'acétonitrile :

L'électrolyse a été effectuée dans les conditions décrites au § 2.2., qui avaient favorisé la réduction du site le moins polaire. L'essai est mené à potentiel contrôlé sur la première étape de réduction. Après passage de 2 Faraday par Mole, la CCM indique que la quasi-totalité du produit de départ a été consommée. Il se forme un produit principal et un produit secondaire plus polaires, n'absorbant pas sous UV à 254 nm.

L'analyse structurale montre que l'énone a disparu et que la chaîne n'a pas été transformée. La comparaison entre les spectres RMN du proton dans le DMSO et le chloroforme indique la présence de 4 protons échangeables et le maintien d'une insaturation sur le cycle A. La masse 358 ainsi que le spectre IR, comparativement à celui de dérivés de la même famille, sont compatibles avec la structure 3.12.

Nous proposons donc le schéma 3.5 ci-dessous pour cette réduction sur carbone vitreux.

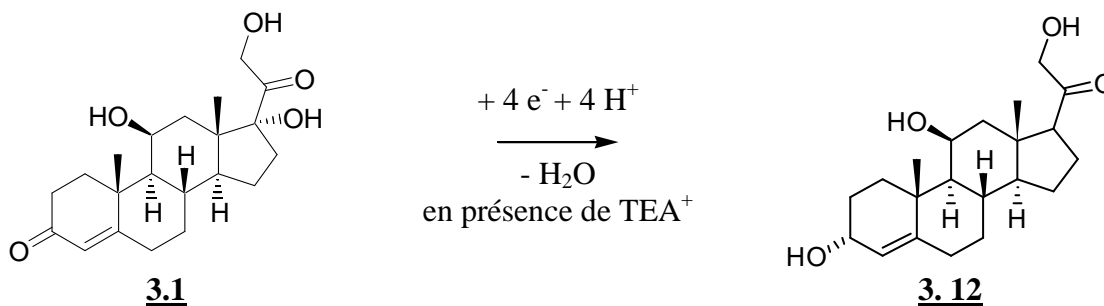
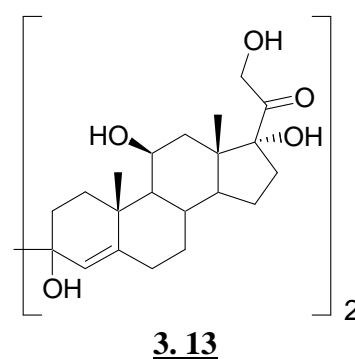


Schéma 3.5

Notons que la réduction sur mercure de l'hydrocortisone et d'autres composés insaturés sur le cycle A avait déjà fait l'objet d'une publication⁵ en 1956.

Les auteurs proposèrent la formation d'un pinacol **3.13**. Mais à cette époque, ils ne disposaient pas de la RMN. Ils ont étayé leur hypothèse sur la consommation d'électricité de 1 Faraday par mole, ainsi que sur des considérations sur les spectres UV des produits de réduction et de leurs produits de déshydratation.



2.3.3. Voltamétrie cyclique en présence de différents cations dans le méthanol :

Nous avons étudié l'aspect des courbes sur la 3-hydroxy 2-butanone seule et après ajout de la cyclo 2-hexanone en présence de chlorure de TEA^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} 0,1 M.l⁻¹ sur carbone vitreux dans le méthanol (figure 3.3). En présence de tétraéthylammonium (série A), la 3-hydroxy 2-butanone ne donne pas de signal avant le front du milieu (courbe 3.3.A.2). Quand on ajoute de la cyclo 2-hexanone (courbe 3.3.A.3), on observe un pic de réduction irréversible bien défini à -1,96 V

Lorsque le cation est le magnésium (série B), la 3-hydroxy 2-butanone présente deux étapes de réduction sous forme de vagues à $E_{1/2} = - 2,1$ et $- 2,52$ V (courbe 3.3.B.2). la cyclo 2-hexanone ajoutée donne un pic irréversible à $E_p = - 1,88$ V et les étapes suivantes donnent une vague globale plus intense à $E_{1/2} \approx - 2,34$ V (courbe 3.3.B.3). Avec le chlorure de calcium (série C), l'aspect des courbes est très comparable à ce qui vient d'être mentionné avec le magnésium avec de légères différences sur les potentiels :

- 3-hydroxy 2-butanone $E_{1/2} = - 2,1$ et $- 2,52$ V (courbe 3.3.C.2).
- cyclo 2-hexanone ajoutée donne un pic irréversible à $E_p = - 1,90$ V et $E_{1/2} \approx - 2,30$ V (courbe 3.3.C.3).

Notons que ces potentiels sont ici nettement avancés par rapport à ceux obtenus dans l'acétonitrile. Précisons que si l'on ajoute les cations alcalino-terreux à une concentration voisine de 10^{-2} M, les vagues de la 3-hydroxy 2-butanone n'apparaissent pas.

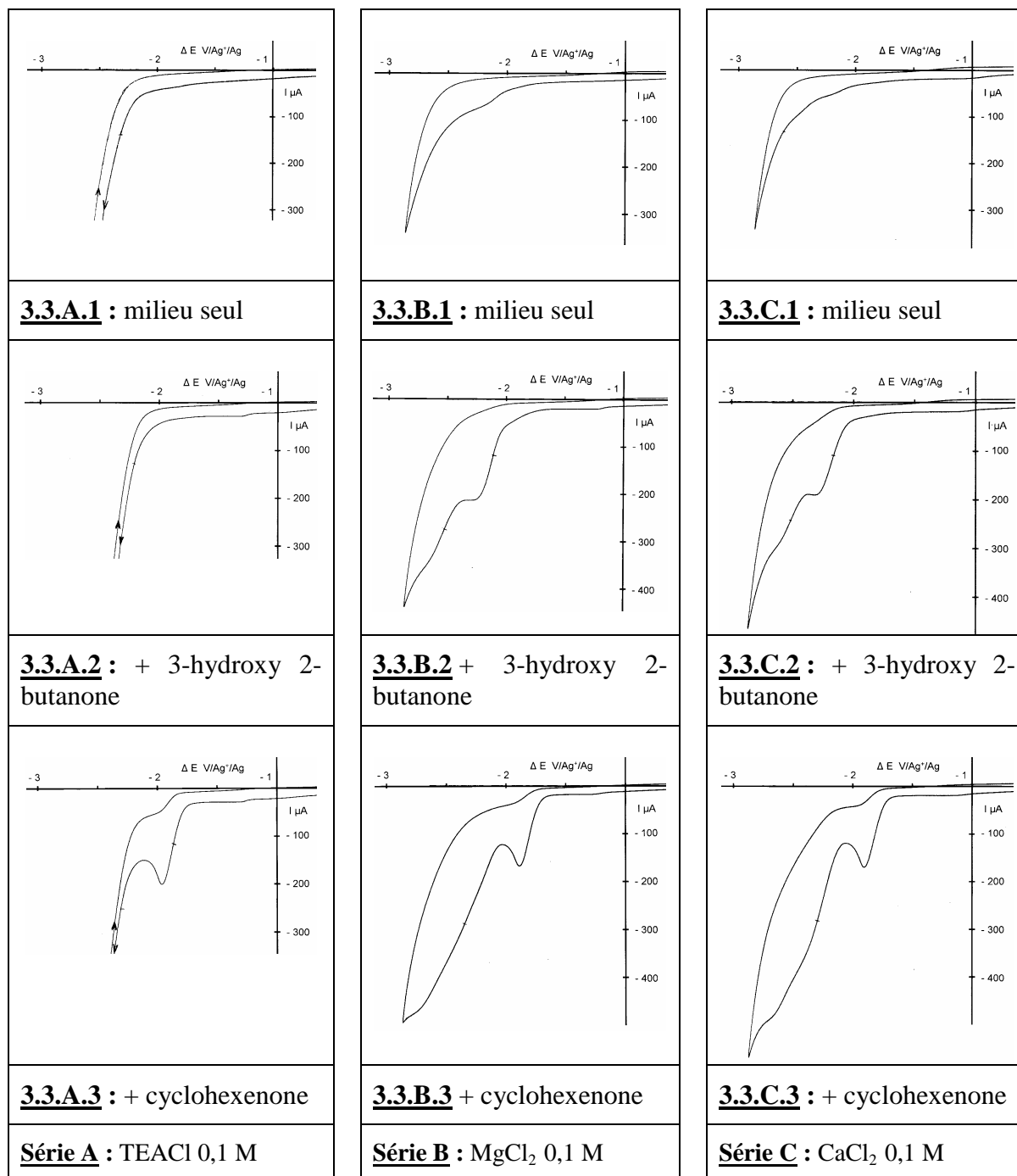


Figure 3.3 : Modèles dans le méthanol, influence de la variation de l'électrolyte Carbone Vitreux, référence Ag/Ag⁺ 10^{-2} M.l⁻¹ CH₃CN ; vitesse 0,2 V.sec⁻¹ ; de +0,7 à -2,8 V.

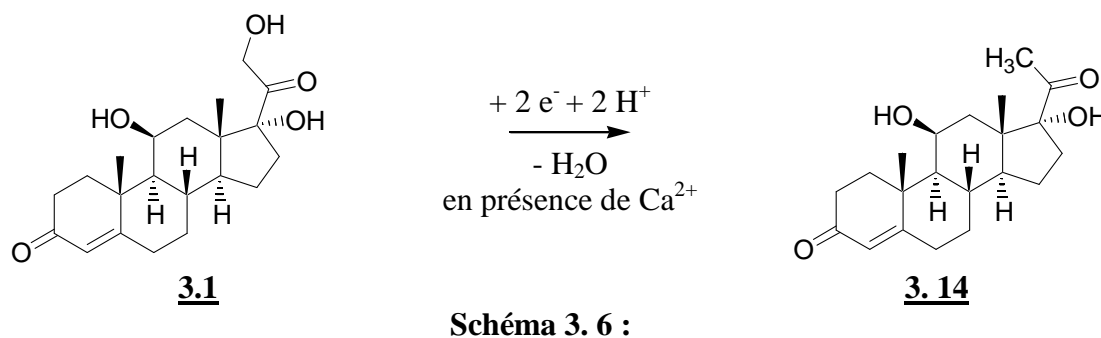
2.3.4. Electrolyse préparative en présence de cations calcium dans le méthanol :

La réaction a été effectuée dans le méthanol en présence de chlorure de Calcium anhydre.

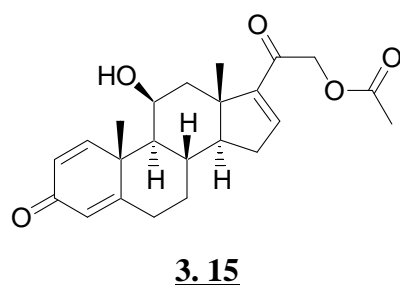
Nous avons testé le nouveau réacteur en téflon de plus grande surface et nous avons opéré à

intensité imposée. Il se forme des traces de produits moins polaires que le produit de départ, un peu de dimère décrit ci-dessus et un produit principal très polaire.

La structure du produit principal polaire correspond à la réaction de réduction de l'hydroxy primaire en α du carbonyle de la chaîne (schéma 3.6). Cette réaction était attendue compte tenu d'une étude antérieure sur le comportement des taxoïdes (réf. ^{74,75})



2.4. Etude de la réduction du desfluorodécoflène :



$C_{23}H_{28}O_5$
Exact Mass: 384,19
Mol. Wt.: 384,47

2.4.1. Etude préliminaire par voltampérométrie cyclique :

En présence de chlorure de tétraéthylammonium, le desfluorodécoflène présente trois étapes rapprochées : une vague et deux pics de réduction irréversibles (figure 3.4 ; courbe 3.4.A.2). En présence de chlorure de magnésium, la vague et le premier pic ont fusionné, mais on n'observe pas un changement net des potentiels (courbe 3.4.B.2).

Par contre, en présence de $CaCl_2$ apparaît un nouveau pic à $-1,64$ V avancé de 200 mV par rapport au pic E_{P1} observé en présence de magnésium (courbe 3.4.C.2). Ce phénomène laisse entrevoir la possibilité d'une interaction particulière entre le cation Ca^{2+} et une fonction du substrat (à priori céto-acétoxy sur la chaîne en C-17). Les électrolyses préparatives seront donc effectuées au potentiel correspondant à ce nouveau pic.

Par ailleurs lors des balayages successifs avec $MgCl_2$, nous avons constaté une très forte inhibition sur les pics du substrat susceptible de gêner le bon déroulement des électrolyses.

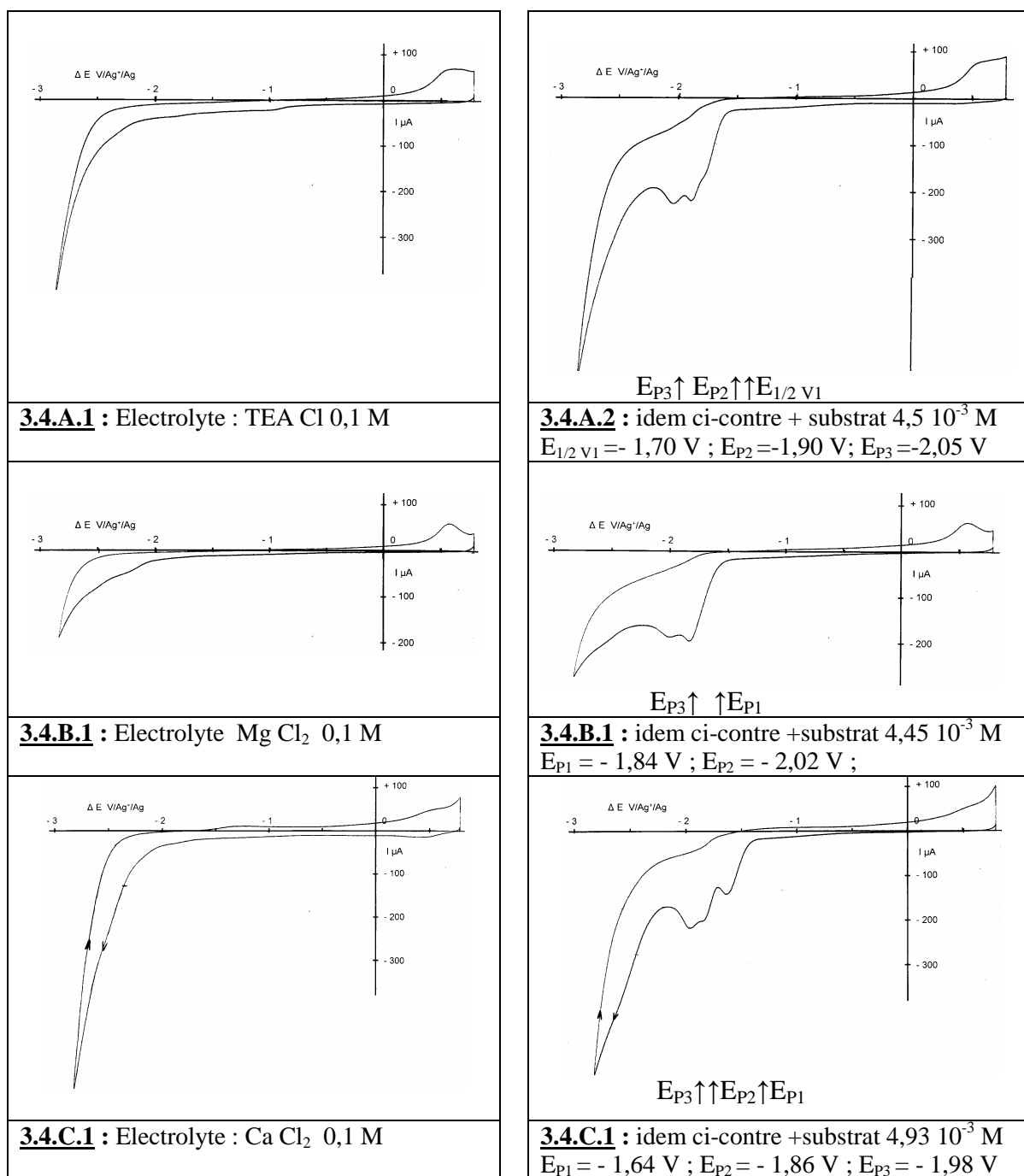
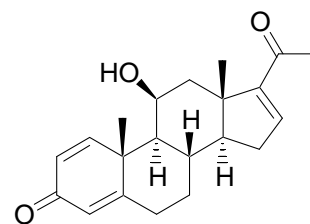


Figure 3.4 : influence du cation de l'électrolyte sur la voltamétrie cyclique dans le méthanol du desfluorodecoflène ; carbone vitreux, vitesse $0,1 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$, de $+0,8$ V à $-2,8$ V.

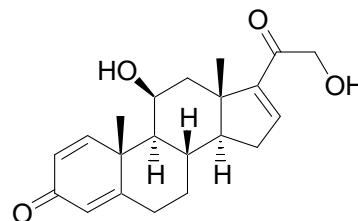
2.4.2. Electrolyse préparative en présence de cations calcium dans le méthanol :

Le produit principal formé correspond à la structure ci-contre. Comme avec l'hydrocortisone, c'est l'hydroxy primaire en α du carbonyle de la chaîne qui a été réduit en présence des ions NH_4^+ .



3.16

En présence de Ca^{2+} , à côté de ce produit de réduction, il se forme également le produit résultant de l'hydrolyse de l'acétate de la chaîne. Notons qu'une forte adsorption oblige à inverser le courant plusieurs fois au cours de l'essai.



3.17

2.5. Etudes complémentaires de la stabilité de quatre stéroïdes dans le méthanol :

Compte tenu de la mise en évidence de la réaction entre le benzoate d'androstanolone et le méthanol en présence de chlorure de magnésium, nous avons voulu savoir si les stéroïdes étaient stables dans un milieu électrolytique afin d'éviter de confondre des produits de « méthanolyse » avec ceux issus d'une réaction électrochimique. Nous avons donc sélectionné quatre stéroïdes porteurs de fonctions carbonyles caractéristiques : l'hydrocortisone, la cortisone, le desfluorodécoflène et le benzoate d'androstanolone. Les sels sont solubilisés dans le méthanol à la concentration de 0,1 équivalent en cation.

Les électrolytes choisis en fonction de la dureté des cations, et aussi des solubilités, sont :

- perchlorates de Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ ,
- chlorures de NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ce^{3+} ,
- acétates de tétraméthylammonium, NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Pour compléter, nous avons suivi la stabilité en milieu acide (acétique et chlorhydrique) et basique fort. L'évolution des solutions est suivie par CCM par des prélèvements effectués une heure, un jour et trois jours après la mise en solution.

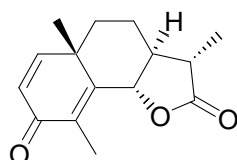
Les résultats sont très différents selon le substrat, le cation mais aussi l'anion, ce qui n'était pas a priori envisagé. On peut dégager les quelques tendances générales suivantes :

- en présence de perchlorate Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , il y a peu de transformation après trois jours quel que soit le substrat,
- en présence de chlorure de Ce^{3+} , les 4 stéroïdes sont en grande partie décomposés,
- le desfluorodécoflène est fortement touché en présence de chlorure de Mg^{2+} et de Ca^{2+} , et il n'est pas très stable d'une manière générale avec les autres cations,
- dans le méthanol pur, il y a relativement peu de réaction après 3 jours.

Enfin, en présence d'acide acétique, les 3 premiers stéroïdes restent inchangés. Ils réagissent en grande partie en milieu HCl et sont totalement décomposés en milieu basique. Le benzoate 3.6 subit une méthanolyse en milieu acide et est hydrolysé en milieu basique.

Malgré quelques exceptions, il est clair que la présence d'un électrolyte induit des réactions plus ou moins importantes de transformation des stéroïdes dans le méthanol qui compliquent notre étude électrochimique. De plus, nous avons pu également constater que la réactivité ne dépend pas seulement du cation mais aussi de l'anion. Il conviendrait donc de réaliser les électrolyses dans un temps limité et de séparer rapidement les sels par extraction afin de limiter les réactions avec ce solvant.

3. ETUDE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE LA SANTONINE :



3.4

$C_{15}H_{18}O_3$
PM 246,31

3.1. Voltampérométrie cyclique en milieu aprotique :

Nous pouvons noter une certaine analogie entre le système diénone de la santonine et le cycle A du desfluorodécoflène. Sur carbone vitreux la santonine présente un seul pic de réduction irréversible (figure 3.5 à $E_{PRed} = -2,27$ V). Au retour, on détecte un pic d'oxydation également irréversible à $E_{POx1} = -1,0$ V. Sur or, le comportement est analogue ($E_{PRed} = -2,32$ V, $E_{POx} = -1,03$ V).

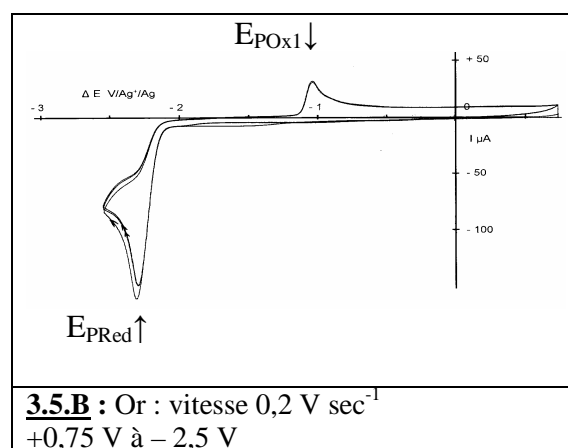
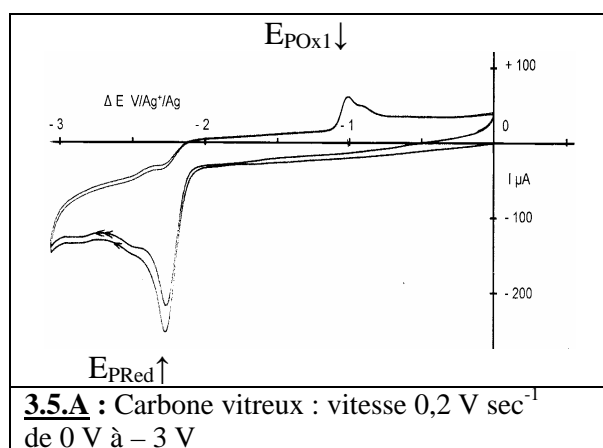
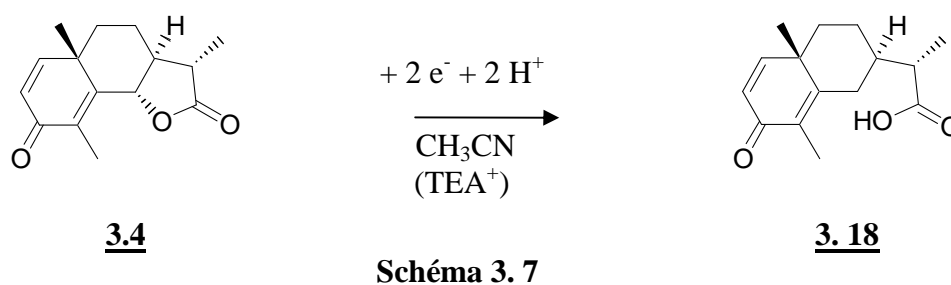


Figure 3.5 : voltamétrie cyclique de la santonine $4,95 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$; acétonitrile TEA TFB $0,1 \text{ M}$

3.2. Electrolyse de la santonine en présence de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile :

L'électrolyse a été effectuée dans les conditions décrites au § 2.2., afin de favoriser la réduction du site le moins polaire. L'essai est mené à potentiel contrôlé sur la première étape de réduction en milieu tamponné à $-2,2 \text{ V}$. Après passage de 2 Faraday par Mole, il ne se

forme qu'un seul produit très polaire de structure 3.16. De manière inattendue, la réaction correspond à l'ouverture du cycle lactone selon le schéma 3.7.



3.3. Electrolyse en présence de cations lithium dans le méthanol :

Nous avons effectué la réduction de la santonine en milieu protique en présence d'acétate de lithium tamponné avec de l'acide acétique. Les résultats sont complètement différents. On n'observe pas du tout le produit d'ouverture de la lactone (révélé en mauve). Il se forme principalement deux produits polaires révélés en bleu-vert. Malheureusement au cours de la purification, ceux-ci semblent s'oxyder pour redonner des produits relativement apolaires.

4. CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DES CATIONS SUR LA REGIOSELECTIVITE :

Les électrolyses préparatives présentées montrent que les cations de l'électrolyte influent de manière importante sur la régiosélectivité dans la réduction des stéroïdes et de la santonine. Avec les ammoniums quaternaires (dans l'acétonitrile), la réduction porte prioritairement sur la fonction la moins polaire (énone, benzoate). Toutefois avec l'hydrocortisone, nous avons aussi observé la réduction de l'hydroxy en 17. Ceci peut être dû au fait que nous n'avons pas opéré à potentiel contrôlé pour cet essai. Avec les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} (dans le méthanol), la réaction s'effectue sur le groupement céto-hydroxy ou sur la cétone. Mais dans nos conditions, il est impossible de différencier l'influence du cation et de celle du solvant.

Il n'a pas été possible d'observer des modifications sur les courbes de voltamétrie cyclique sur carbone vitreux à une concentration proche de la stoechiométrie cation/substrat. Par contre dans le méthanol à une concentration de l'ordre de 0,1 M, nous avons pu mettre en évidence un nouveau pic en présence d'ions Ca^{2+} sur le desfluorodécoflène.

Cependant, si le méthanol présente l'avantage de solubiliser à une concentration suffisante de nombreux sels d'alcalin et d'alcalino-terreux, il présente l'inconvénient d'être réactif vis-à-vis des substrats étudiés en milieu électrolytique. De plus, l'étude s'avère plus complexe

que prévu car l'anion influe aussi sur la réactivité et les potentiels. Ceci peut être dû à la modulation de la capacité du cation à interagir avec les groupes fonctionnels électroactifs.

Afin de poursuivre ce type d'études, quelques pistes pourraient être explorées au niveau des conditions opératoires :

- rechercher d'autres donneurs d' H^+ pour remplacer le tampon acétique dans l'acétonitrile,
- tester l'influence du cation Cs^+ (cation monovalent mais « déstructurant du solvant »),
- essayer des mélanges de solvants (protique / aprotique) pour mesurer leur influence,
- utiliser une cathode de palladium pour hydrogéner l'énone en 3 par l'hydrogène adsorbé.

Par ailleurs au cours de cette partie du travail, nous avons pu concevoir et perfectionner un nouveau type de réacteur hémicylindrique à compartiments séparés bien adapté pour l'utilisation d'électrodes solides.

CHAPITRE 4

LES REACTIONS RADICALAIRES IMPLIQUANT LE GROUPEMENT XANTHATE

SOMMAIRE : CHAPITRE 4

1. LES REACTIONS RADICALAIRES D'ADDITION PAR TRANSFERT DE GROUPE

- 1.1. Remarques préliminaires
- 1.2. Réactions générales des radicaux
- 1.3. Réactivité du groupe xanthate vis-à-vis des radicaux
- 1.4. Les réactions radicalaires par propagation de chaîne
- 1.5. Les amorces des réactions radicalaires
- 1.6. Les avantages des réactions radicalaires utilisant le groupe xanthate
- 1.7. Tableau récapitulatif des principales réactions avec le groupe xanthate

2. REACTIONS D'INTRODUCTION DU GROUPE XANTHATE

- 2.2. Introduction du groupe xanthate (étape 1)
 - 2.2.1. Réactions à partir d'un sel de xanthogénate
 - 2.2.2. Réactions à partir de bis-xanthate
- 2.3. Réactions radicalaires en chaîne par transfert du groupe xanthate (étape 2)

3. REACTIONS D'ELIMINATION OU DE TRANSFORMATION DU XANTHATE

- 3.1. Élimination ou transformation du groupe xanthate (étape 3)
 - 3.1.1. Sans modification du squelette carboné
 - 3.1.2. Avec modification du squelette carboné

4. PREPARATION DE XANTHATES DE REFERENCE

- 4.1. par substitution nucléophile
- 4.2. par addition radicalaire avec transfert du groupe xanthate

5. PREPARATION DE XANTHATES DE SUBSTANCES D'ORIGINE NATURELLE PAR ADDITION DE MICHAEL

- 5.1. Remarques préliminaires
- 5.2. Dérivés donnant lieu à la réaction attendue avec des rendements convenables
- 5.3. Dérivés donnant lieu à une réaction insuffisante
- 5.4. Dérivés ne réagissant pas dans les conditions étudiées

6. ESSAIS DE REACTION RADICALAIRE SUR DERIVES D'ORIGINE NATURELLE

7. CONCLUSIONS SUR L'ADDITION D'UN XANTHATE SUR UNE ENONE :

1. LES REACTIONS RADICALAIRES D'ADDITION PAR TRANSFERT DE GROUPE :

1.1. Remarques préliminaires :

Si les radicaux sont connus depuis plus d'un siècle, leur utilisation en synthèse s'est fait attendre en raison de leur trop grande réactivité. En 1942, KHARASCH¹¹⁴ réussit des additions radicalaires sur des oléfines en initiant la réaction avec des peroxydes.

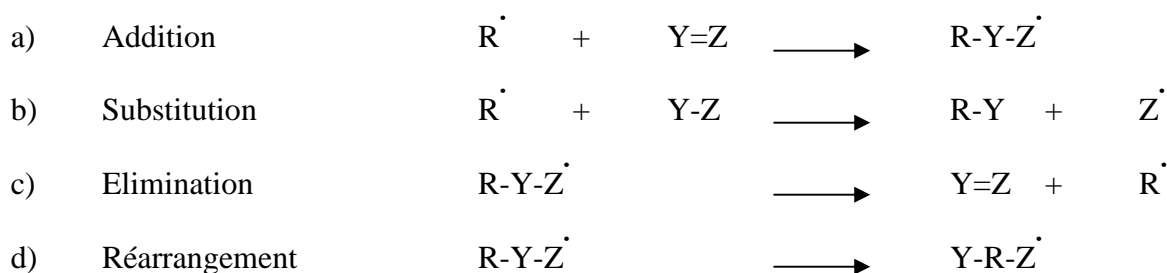
Une nouvelle étape de la maîtrise des réactions radicalaires a été franchie avec l'exploitation de l'affinité des radicaux pour la fonction thiocarbonyle du groupe xanthate (dithiocarbonate). Cette réaction a été appliquée à la désoxygénation des alcools secondaires par la réaction de BARTON-Mc COMBIE¹¹⁵. Elle utilise la coupure de la liaison Carbone-Oxygène.

Par la suite, le groupe de ZARD S.¹¹⁶ a exploité la coupure d'une liaison Carbone-Soufre afin de réaliser des réactions radicalaires par propagation de chaîne avec transfert du groupe xanthate.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à savoir si les propriétés chimiques du groupe xanthate permettraient de maîtriser la réactivité de radicaux neutres générés par voie électrochimique.

1.2. Réactions générales des radicaux :

Soient R un groupe carboné, R[•] le radical neutre correspondant et Y et Z des atomes ou des groupes fonctionnels. On peut distinguer quatre grandes classes de réactions radicalaires¹¹⁷ :



Les réactions que nous allons étudier sont globalement des additions, mais leur mécanisme comporte une alternance d'étapes d'addition et d'élimination.

¹¹⁴ KHARASCH M.S., JENSEN E.V., URRY W.H.,
Science, **1945**, Vol. 102, N° 2640, 128

¹¹⁵ BARTON D., McCOMBIE S.W.,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1975**, 1574;

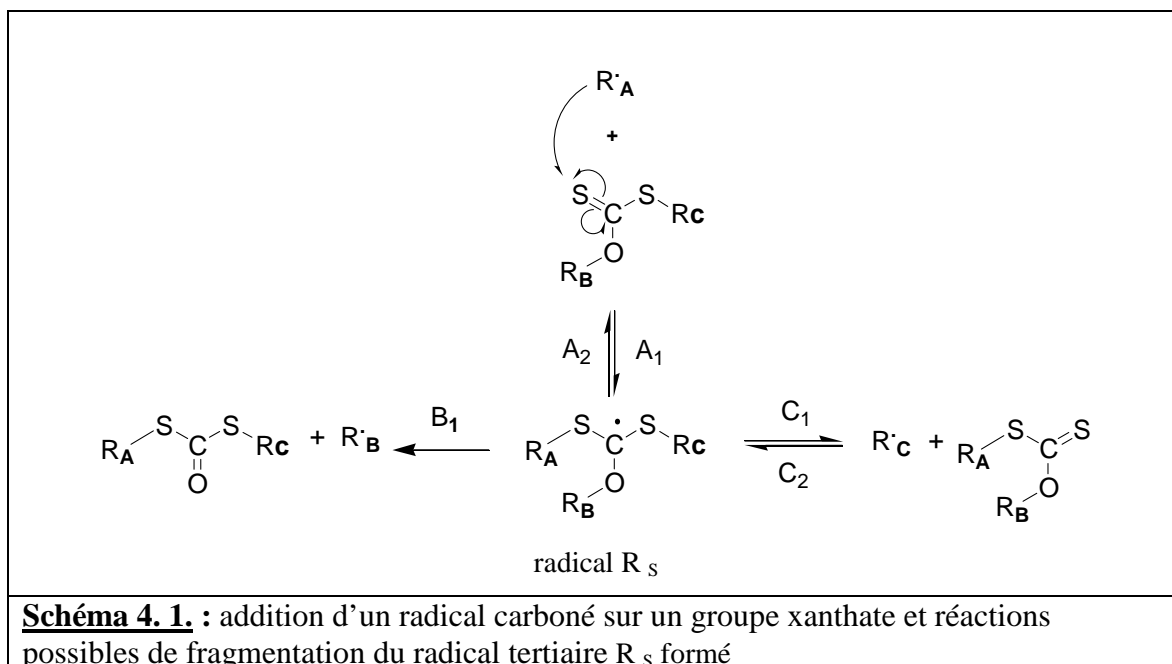
¹¹⁶ ZARD S.Z.,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, 36, 672-685

¹¹⁷ DALKO P.I. : Méthode et Technique de la Chimie Organique (direction Didier ASTRUC),
Editeur : Presse Universitaire de Grenoble, **1999**, Chapitre 5, 187-237.

1.3. Réactivité du groupe xanthate vis-à-vis des radicaux :

Considérons la réaction d'un radical carboné R'_A sur un groupe xanthate (schéma 4.1).

Suite à l'addition du radical sur le soufre du groupe thiocarbonyle, il se forme le radical R'_S centré sur un carbone tertiaire lié à trois hétéroatomes (réaction A_1). Celui-ci peut subir trois β -éliminations différentes selon la liaison qui sera rompue S- R_A , O- R_B ou S- R_C . Il peut se former respectivement l'un des trois radicaux suivants : R'_A , R'_B ou R'_C . En fait, le système évoluera vers la formation du radical le plus stable. Il est donc possible de favoriser une réaction en choisissant une combinaison judicieuse des groupements R.



Dans le cas de la réaction radicalaire en chaîne qui nous intéresse, on doit favoriser la formation du radical carboné R'_C (réaction C_1) qui sera impliqué ensuite dans l'addition radicalaire attendue sur une oléfine. Par contre, on doit défavoriser la formation de R'_A (retour au radical amorce par la réaction A_2) et celle de R'_B (réaction irréversible B_1 conduisant à la réaction de désoxygénation de BARTON-Mc COMBIE¹¹⁸). Pour ce faire, il faut choisir un groupe R_C comportant une fonction stabilisante vis-à-vis du radical R'_C et des groupes carbonés R_A et R_B

¹¹⁸ **Réaction de BARTON - Mc COMBIE** : Elle est employée pour la déshydroxylation des sucres. L'hydroxy est traité par 1) une base, 2) CS_2 , 3) CH_3I de façon à obtenir un xanthate dans lequel R_B est secondaire (par exemple un reste sucre) et R_C est primaire (groupe méthyle). Quant à R_A , dans ce cas, il résulte de l'attaque du thiocarbonyle par un radical tributylstannyle (Bu_3Sn'). Dans cette configuration, la rupture de la liaison R_B-O est favorisée. Ensuite, le radical R'_B libéré est réduit en R_B-H in situ par de l'hydrure de tributyl étain lequel génère un nouveau radical tributylstannyle qui propage la chaîne.

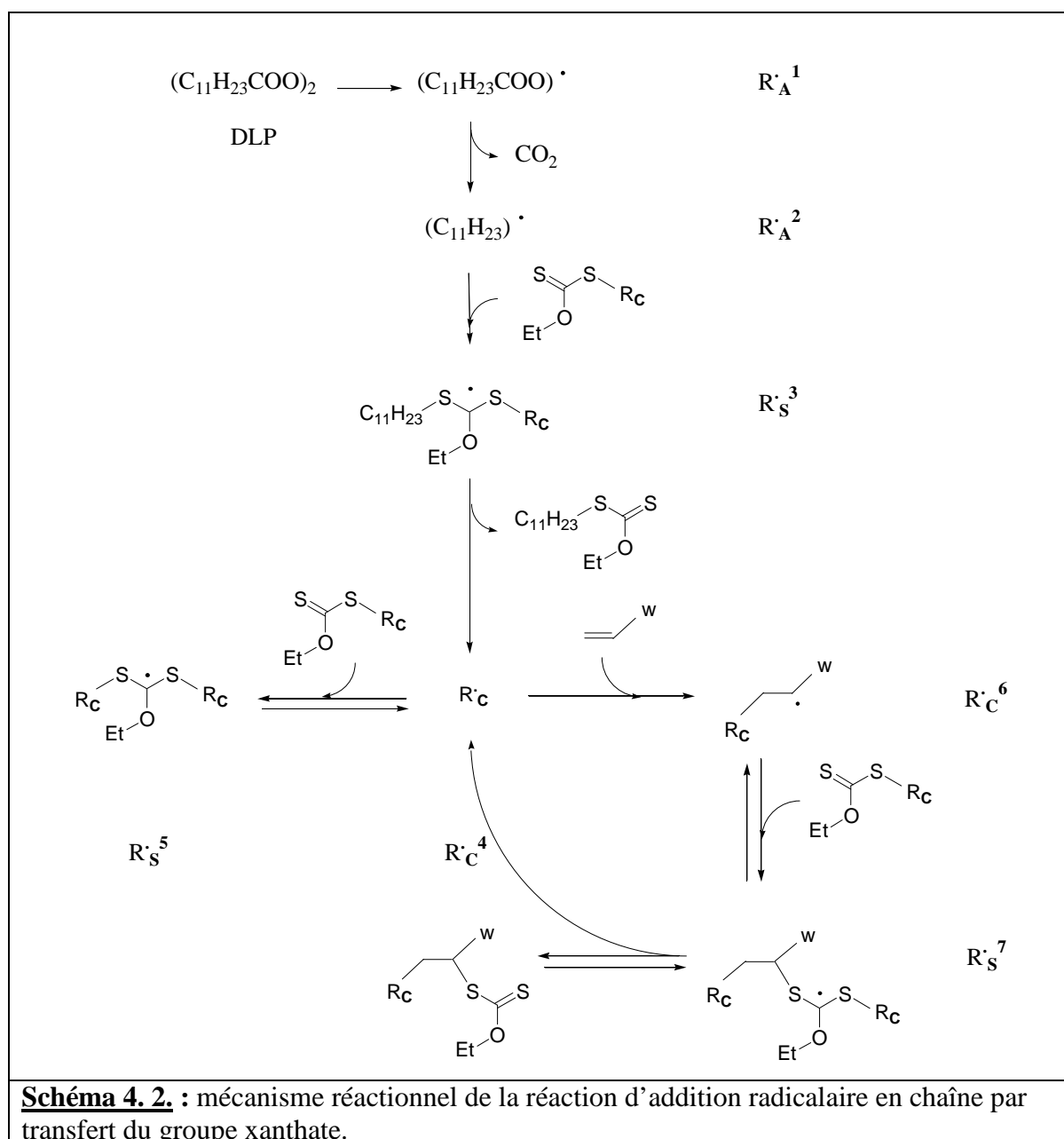
primaires alkyles, car la formation des radicaux correspondants, trop hauts en énergie, sera alors défavorisée. La réaction suivra alors la voie C₁.

1.4. Les réactions radicalaires d'addition par propagation de chaîne : (étape 2 du tableau 4.3.)

Les réactions radicalaires par propagation de chaîne sont caractérisées par les étapes suivantes :

- 1) **amorçage** via la génération d'un radical par rupture homolytique d'une liaison faible sur un initiateur par voie thermique ou photochimique (par exemple un peroxyde ou un diazo),
- 2) **réalisation** de la réaction en chaîne désirée (addition, cyclisation ou réarrangement),
- 3) **propagation** de la chaîne avec, dans le cas présent, transfert du groupe xanthate et libération, à partir du substrat traité, d'un nouveau radical qui entre dans un nouveau cycle.

Le schéma 4.2. présente le détail du mécanisme pour la réaction d'addition sur une oléine.



Ce mécanisme ^{119,120} comporte sept radicaux neutres numérotés dans l'ordre d'apparition et indicés : $R_A^{\cdot 1}$ et $R_A^{\cdot 2}$ pour les amorces, R_S^{\cdot} pour ceux comportant des sulfures et R_C^{\cdot} pour ceux uniquement carbonés. Par rapport au schéma 4.1., R_B est un groupe éthyle, $R_S^{\cdot 3}$ correspond à R_S^{\cdot} et $R_C^{\cdot 4}$ correspond à R_C^{\cdot} .

L'amorçage est effectué par un radical issu de la rupture d'une liaison faible O-O d'un peroxyde (par exemple par voie thermique sur le dilaurylperoxyde). Le premier radical obtenu $R_A^{\cdot 1}$ se décarboxyle en générant un radical alkyle primaire $R_A^{\cdot 2}$ qui s'additionne sur le xanthate à traiter en donnant $R_S^{\cdot 3}$. Celui-ci libère alors le radical carboné $R_C^{\cdot 4}$ qui peut démarrer la chaîne.

Mais, $R_C^{\cdot 4}$ peut réagir selon 2 voies distinctes. Soit il s'additionne sur une oléfine ajoutée en solution et la chaîne se poursuit, soit il réagit sur le xanthate de départ et donne le radical $R_S^{\cdot 5}$. Mais à cause du choix du groupe primaire éthyle, la rupture de la liaison O-Ethyle est défavorisée. Ainsi $R_S^{\cdot 5}$ ne peut évoluer qu'en libérant l'un des $R_C^{\cdot 4}$ et une molécule de xanthate de départ (réaction dite dégénérée).

La formation du radical $R_S^{\cdot 5}$ est une étape clé du mécanisme puisqu'elle évite une trop grande concentration du radical $R_C^{\cdot 4}$ en solution, lequel ne manquerait pas d'être impliqué dans des réactions indésirables (dimérisation, dismutation, etc). $R_S^{\cdot 5}$ sert en quelque sorte de « réservoir » à radicaux et augmente le temps de vie apparent de $R_C^{\cdot 4}$ en le libérant progressivement dans la solution. Ceci permet de réaliser des additions sur des oléfines non activées. Cependant, cette réaction ne laisse pas de traces au niveau macroscopique. Mais il faut opérer en solution concentrée en xanthate pour bien piéger $R_C^{\cdot 4}$.

Revenons sur la chaîne. Après addition irréversible sur l'oléfine, on obtient $R_C^{\cdot 6}$ qui s'additionne ensuite sur une molécule de xanthate de départ pour donner $R_C^{\cdot 7}$. Les deux liaisons Carbone-Soufre peuvent alors se cliver pour redonner soit $R_C^{\cdot 6}$ (secondaire), soit $R_C^{\cdot 4}$. Toutefois, cette dernière réaction est favorisée car $R_C^{\cdot 4}$ est davantage stabilisé et de plus il participe à un nouveau cycle en propageant la chaîne. Dans le même temps, le produit d'addition attendu est libéré.

¹¹⁹ ZARD S. : Radical Reactions in Organic Synthesis
Editeur : OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2003

¹²⁰ FOSSEY J., LEFORT D., SORBA J. : Les Radicaux Libres en Chimie Organique
Editeur : MASSON, 1993.

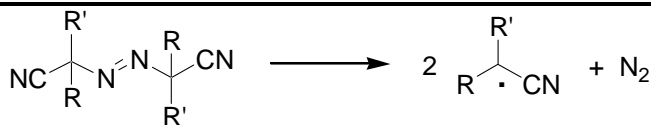
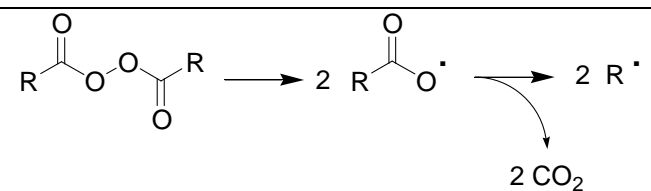
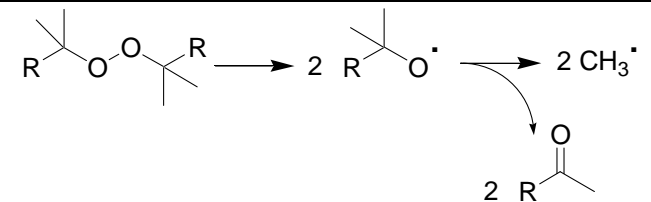
1.5. Les amorces des réactions radicalaires :

On va distinguer les amorces photosensibles (tableau 4.1.) et thermosensibles (tableau 4.2.).

Le choix de l'amorce est conditionné par son temps de demi-vie dans les conditions opératoires.

nom	Abréviation / chaîne	réaction
Hexabutyle diétain	HBDE R = n-butyle	$R_3Sn-SnR_3 \longrightarrow 2 R_3Sn \cdot$
Hexaphényl diétain	HPDE R = phényle	$Ph_3Sn-SnPh_3 \longrightarrow 2 Ph_3Sn \cdot$
Diphénylsulfure ou diséléniure	X = S, Se	$PhX-XPh \longrightarrow 2 PhX$

Tableau 4. 1. : Les amorces photosensibles (lampe UV ou lumière visible)

nom	Abréviation / chaîne	réaction	$t_{1/2}^*$ (t°C)
Azo-bis-isobutyro-nitrile	AIBN R,R'=méthyle		1 h (85)
Azo-bis-cyclohexane-carbonitrile	ACCN R,R'=cyclohexyle	Idem ci-dessus	1 h (110)
Peroxyde de benzoyle	DPB R = Ph		1 h (95)
Peroxyde de lauroyle	DLP R = n-C ₁₁ H ₂₃	Idem ci-dessus	1 h (85)
Peroxyde de di-tert-butyle	DTBP R = méthyle		1 h (150)
Peroxyde de di-cumyle	DCP R = Ph	Idem ci-dessus	1 h (130)

* $t_{1/2}$ temps de demi-vie à la température indiquée

Tableau 4. 2. : Les amorces thermosensibles

Dans ces derniers cas, la vitesse de production des radicaux est commandée par la température du milieu. Pour maintenir celle-ci constante, il est commode d'opérer à l'ébullition du solvant. Le choix de la combinaison du solvant et de l'amorce permet de contrôler la vitesse de la réaction.

1.6. Les avantages des réactions radicalaires utilisant le groupe xanthate :

- Elles n'utilisent pas de métaux lourds et toxiques (comme l'étain).
- Les xanthates de départ peuvent être synthétisés facilement et sont stables à la chaleur.
- Les concentrations en xanthate sont élevées.
- La mise en œuvre est facile en maintenant la température au reflux du solvant.
- L'amorce est ajoutée progressivement et en quantité sub-stoechiométrique.
- Il est possible d'opérer avec des accepteurs radicalaires non activés.
- La réaction supporte de nombreuses fonctionnalités ?
- Le produit final comporte un groupe xanthate qui peut être utilisé pour des réactions ultérieures.

1.7. Tableau récapitulatif des principales réactions avec le groupe xanthate :

Pratiquement, il est rare de trouver un composé comportant d'emblée un groupe xanthate et il n'est pas toujours intéressant de le conserver sur le produit final de la synthèse. Au côté des réactions radicalaires par transfert, il y a donc lieu d'indiquer des méthodes d'introduction et d'élimination ou de transformation du groupe. Sans prétendre être exhaustif, nous avons résumé dans le tableau 4.3. quelques réactions importantes classées en trois catégories.

<u>Etape 1 :</u> Introduction du groupe xanthate sur une molécule			
A partir d'un sel de xanthogénate		A partir de bis-xanthate	
Substitution nucléophile	Addition de Michael	Réaction avec un nucléophile	Réaction avec un radical*
<u>Etape 2 :</u> Réaction radicalaire en chaîne par transfert du groupe xanthate*			
Modification du squelette carboné Maintien du groupe xanthate dans la molécule			
<u>Etape 3 :</u> Elimination ou transformation du groupe xanthate			
Sans modification du squelette carboné		avec modification du squelette carboné	
Réduction* ou oxydation	Substitution ou transformation	Cyclisation*	Vinylation allylation

Tableau 4.3 : types de réactions chimiques utilisant le groupe xanthate. (les réactions marquées d'un astérisque* feront l'objet d'études par des approches électrochimiques)

2. INTRODUCTION DU GROUPE XANTHATE : (étape 1) :¹²¹

2.1.1. Réactions à partir d'un sel de xanthogénate :

- Préparation des sels de xanthogénates : (Schéma 4.3.)

C'est la première étape pour générer le groupe xanthate. Le composé le plus courant est le *O*-éthyle xanthogénate sous forme de sel de potassium. Industriellement, ces types de composés sont utilisés dans la flottation des minerais (voir chapitre 5).

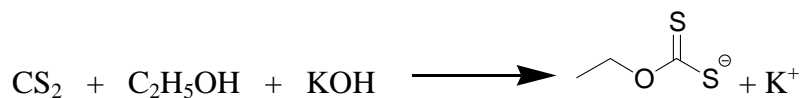


Schéma 4. 3.

- Substitution nucléophile d'un groupe partant : (Schéma 4.4.)

C'est la méthode la plus couramment utilisée. Le xanthogénate de potassium est disponible commercialement et très bon marché. R peut être un groupe alkyle primaire ou secondaire. Par contre, il est difficile de réaliser cette réaction sur un centre tertiaire.

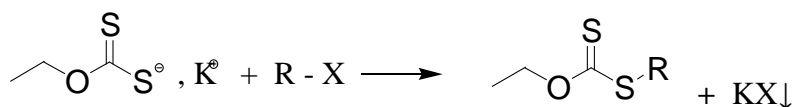


Schéma 4. 4. (X = chlorure, bromure, iodure, sulfonate,...)

- Addition sur un accepteur de Michaël : ^{122, 123, 124} (Schéma 4.5.)

La réaction est généralement effectuée dans le dichlorométhane, à froid, en milieu acide acétique ou trifluoroacétique. Z est un groupe attracteur.

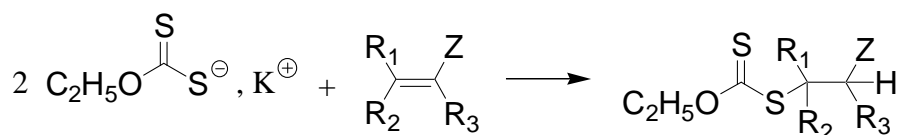


Schéma 4. 5.

¹²¹ GAGOSZ F. : Etude de nouvelles réactions radicalaires. Applications à la synthèse d'alcoïdes et de composés phosphorés et fluorés ; *Thèse*, Ecole Polytechnique, **2002**.

¹²² BINOT G., Application de la chimie radicalaire des xanthates : fonctionnalisation de cycles à 4 chaînons, construction de structures polycycliques, *Thèse*, Ecole Polytechnique, **2004**.

¹²³ KREUTZKAMP N., PESCHEL H., *Pharmazie*, **1970**, 25, 322-325

¹²⁴ ORTIZ-LARA J.-C. : Application de nouvelles réactions en chimie radicalaire. *Thèse*, Université PARIS XI, UFR scientifique d'Orsay, **2004**.

2.1.2. Réactions à partir de bis-xanthate :

- Préparation du bis-xanthate : (Schéma 4.6.)

Il s'agit d'une simple oxydation à l'iode du sel de l'anion dithiocarbonate.

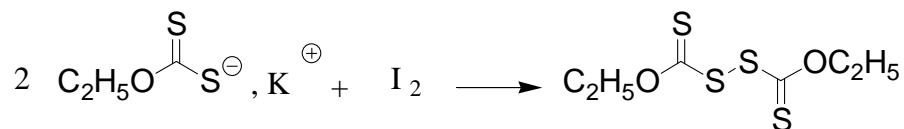
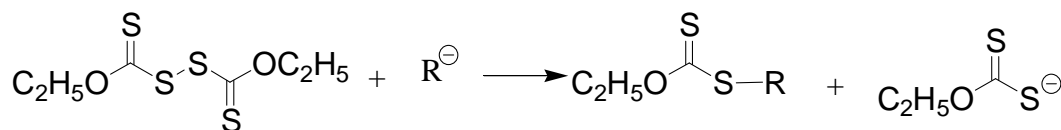


Schéma 4. 6.

- Réaction avec un nucléophile : (Schéma 4.7.)

Cette réaction présente des limitations car la présence d'un hydrogène plus acide sur le produit formé peut entraîner l'introduction d'un second groupe xanthate.

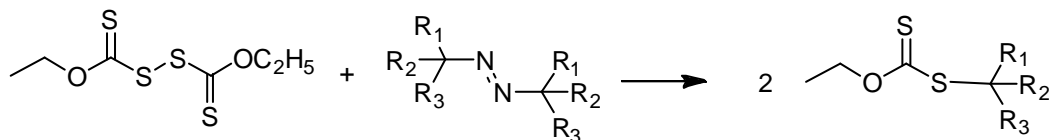


substitution nucléophile

Schéma 4. 7.

- Réaction avec un radical issu d'un diazo : (Schéma 4.8.)

Il se forme deux radicaux carbonés tertiaires par rupture homolytique des liaisons Carbone-Azote. Le di-azote est libéré. Les radicaux attaquent ensuite les thiocarbonyles.



AIBN : R₁ = R₂ = Me ; R₃ = CN

ACCN : R₁, R₂ = cyclohexyl ; R₃ = CN

Schéma 4. 8.

3. ELIMINATION OU TRANSFORMATION DU GROUPE XANTHATE : (étape 3)

3.1.1. Sans modification du squelette carboné :

- Réduction en alcane correspondant : ¹²⁵ (Schéma 4.9.)

En fait le mécanisme ne passe pas formellement par une réduction mais par une attaque radicalaire du soufre par une quantité stoechiométrique de DLP en présence d'un donneur d'hydrogène en l'occurrence le solvant (l'isopropanol). La formation d'un équivalent xanthate avec la chaîne grasse issue du DLP nécessite une purification.

¹²⁵ LIARD A., QUICLET-SIRE B., ZARD S.Z.,
Tetrahedron Lett., **1996**, 37 (33), 5877-5880.

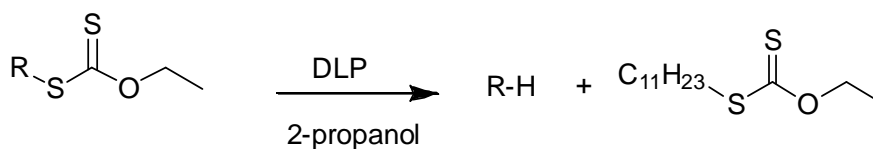


Schéma 4. 9.

- **Oxydation** : (Schéma 4.10.)

Chimiquement elle est réalisée par ozonolyse. Il se forme un monothiocarbonate. Il s'agit donc plutôt d'une modification du groupe. C'est aussi l'une des rares réactions décrites aussi par voie électrochimique.

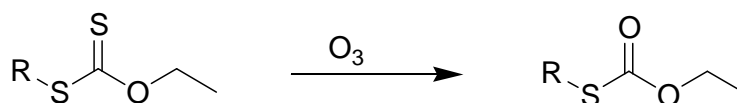


Schéma 4. 10.

- **Substitution** : ¹²⁶ (Schéma 4.11.)

La substitution peut être effectuée avec un atome de brome ou encore un groupe azide.

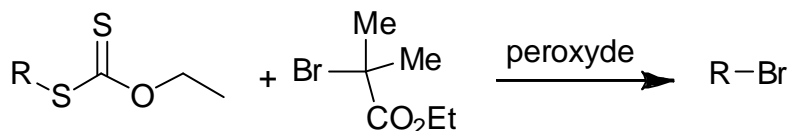


Schéma 4. 11.

3.1.2. avec modification du squelette carboné :

- **Cyclisation (par exemple en α -tétralone)** : ¹²⁷ (Schéma 4.12.)

La réaction requiert une quantité stoechiométrique de DLP, car le premier cycle doit se réaromatiser après la formation de la liaison Carbone-Carbone.

¹²⁶ BARBIER F., PAUTRAT F., QUICLET-SIRE B., ZARD S.,
Synlett, **2002**, 5, 811-813.

¹²⁷ LIARD A., QUICLET-SIRE B., SAICIC R.N., ZARD S.,
Tetrahedron Lett., **1997**, 38 (10), 1759-1762.

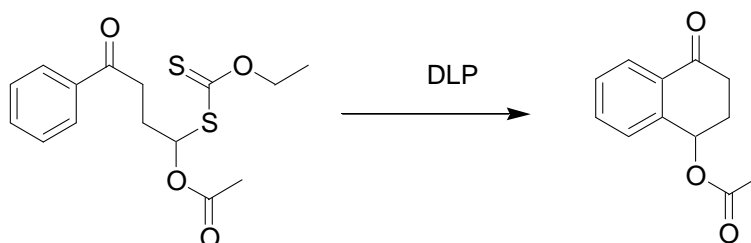


Schéma 4.12.

Il existe de nombreux autres exemples de cyclisation sur des systèmes non aromatiques à 4, 5, 6 ou 8 chaînons qui ne nécessitent que des quantités sous-stoechiométriques d'amorce.

- **Autres réactions : vinylation allylation** (Schéma 4.13.)

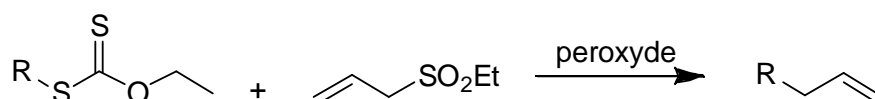
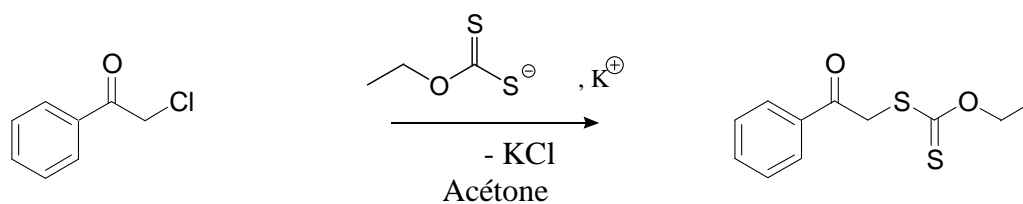


Schéma 4.13.

4. PREPARATION DE XANTHATES DE REFERENCE :

4.1. par substitution nucléophile :

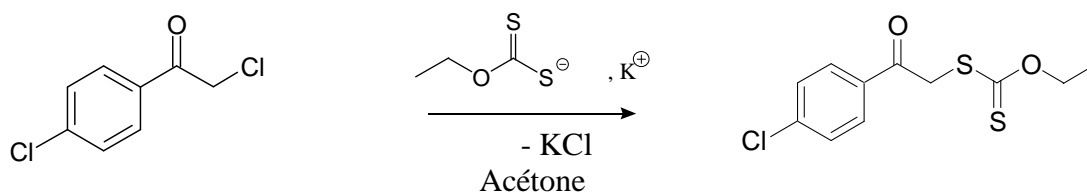
Afin de disposer d'un produit de référence, nous avons préparé en grande quantité le xanthate d'acétophénone non substitué (schéma 4.14.). Nous avons pu ainsi déterminer le nombre d'étapes et les potentiels de réduction de ce groupement. Ce composé servira le plus souvent de matière première pour les études des initiations radicalaires par voie électrochimique. Nous avons également préparé le dérivé parachloro correspondant, en raison de la facilité à suivre le motif isotopique du chlore sur les sous-produits de réaction (schéma 4.15.).



4.1

Schéma 4.14.

4.2 (76 %) (purifié)



4.3

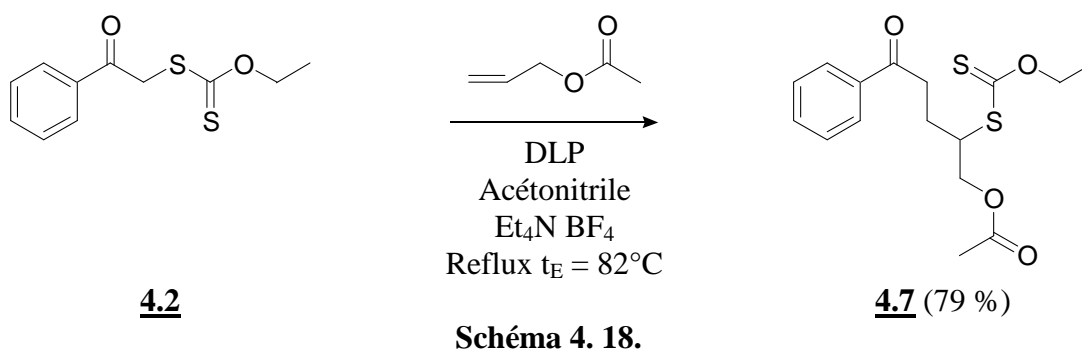
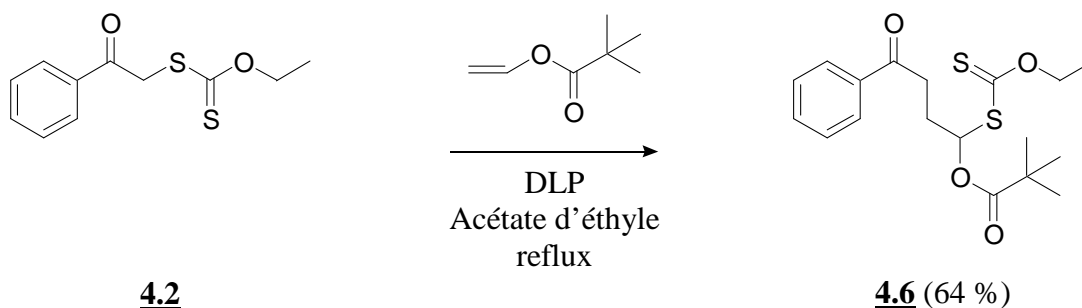
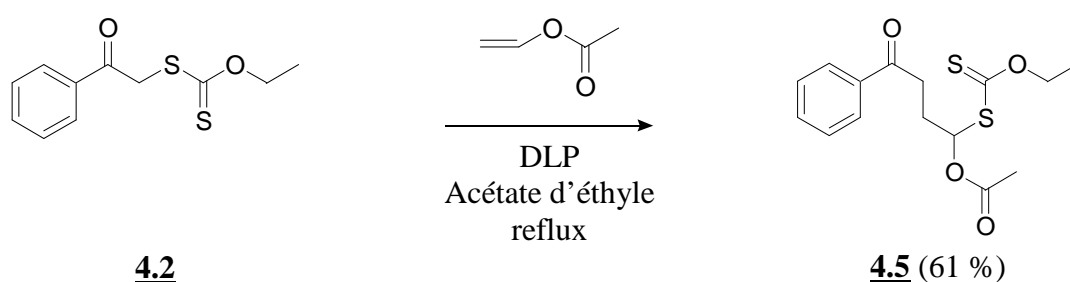
Schéma 4.15.

4.4 (88 %) (purifié)

Ces réactions se font sous atmosphère inerte, à 0 °C et à l'abri de la lumière. Les rendements sont quasi quantitatifs sur le brut d'extraction, les pertes sont essentiellement dues à la purification.

4.2. par addition radicalaire avec transfert du groupe xanthate :

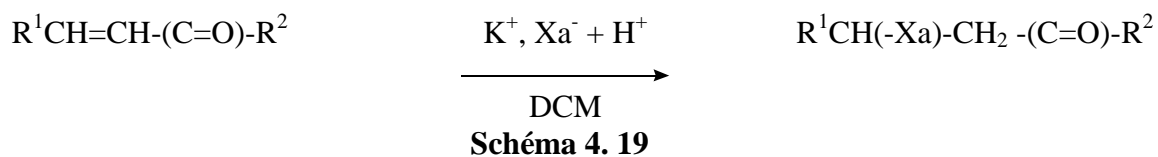
Les trois réactions suivantes ont été réalisées avec le xanthate d'acétophénone non substitué et avec des oléfines différentes afin de disposer de références pour les essais par voie électrochimique. De plus, la première réaction (4.16.) a été réalisée dans l'acétonitrile en présence de tétrafluoborate de tétraéthylammonium (10^{-1} M.l^{-1}) afin de vérifier si ce solvant et cet électrolyte sont compatibles avec la réaction radicalaire, car ce milieu sera la plupart du temps utilisé dans notre étude de l'initiation par voie électrochimique.



5. PREPARATION DE XANTHATES DE SUBSTANCES D'ORIGINE NATURELLE PAR ADDITION DE MICHAEL

5.1. Remarques préliminaires

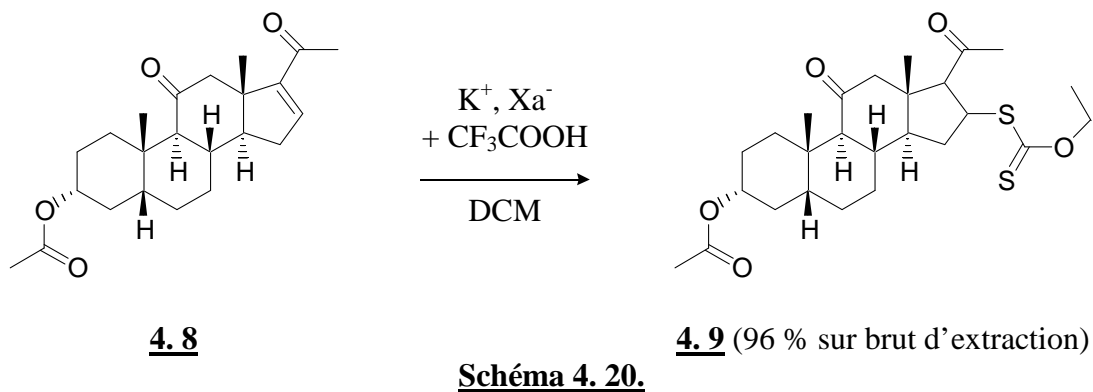
Dans certains cas, la réaction de substitution nucléophile n'est guère possible pour introduire un groupe xanthate. Nous avons donc essayé la réaction de Michaël sur les produits dont nous disposions (schéma 4.19).



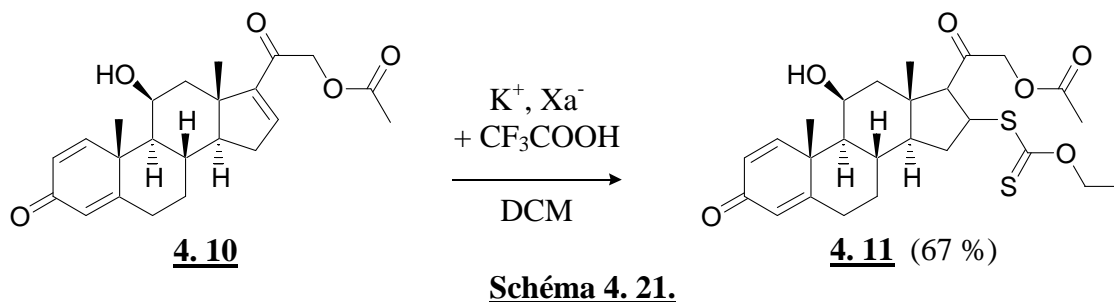
La réaction consiste en l'addition de l'acide xanthique en milieu concentré. Nous avons opéré dans des conditions aussi proches que possible de celles décrites^{9,10}. Mais la solubilité étant insuffisante pour certains produits, il a fallu soit diluer, soit remplacer le dichlorométhane par du tétrahydrofuranne. Nous avons testé soit l'acide acétique, soit l'acide trifluoroacétique, à froid. Lorsqu'il y a réaction d'addition, ce dernier donne les meilleurs résultats. Toutefois, certains dérivés ne sont pas assez stables en présence de l'acide le plus fort. La présence d'acide est nécessaire pour éviter la réaction inverse d'élimination.

5.2. Dérivés donnant lieu à la réaction attendue avec des rendements convenables :

- addition sur le delta-oxolane :



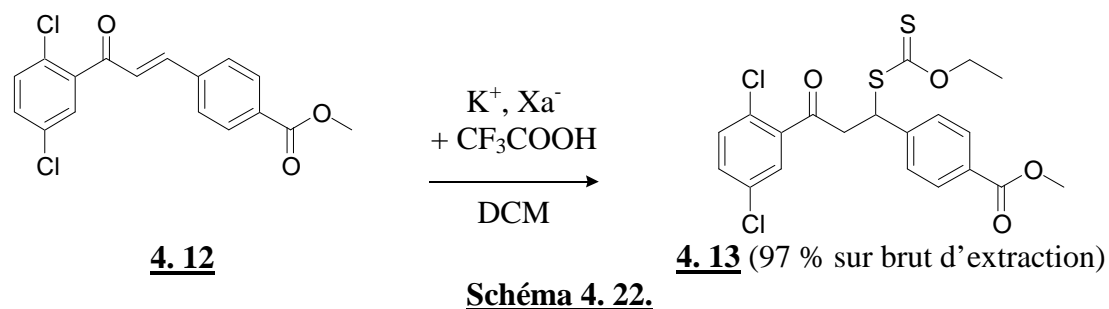
- addition sur le desfluorodécoflène :



L'addition se fait relativement facilement sur le cycle D des deux stéroïdes étudiés. Mais, nous n'avons pas mis en évidence de réaction sur les insaturations du cycle A.

- **chalcone dichlorée** : (réaction test)

La réaction est ici pratiquement quantitative comme cela avait déjà été décrit sur les chalcones non substituées⁹.



5.3. Dérivés donnant lieu à une réaction insuffisante :

En présence d'acide trifluoroacétique, de faibles quantités d'un dérivé moins polaire que le produit de départ ont été décelées avec la santonine et la griséofulvine. Toutefois, avec cette dernière, en présence d'un gros excès d'acide, on détecte un produit dont la masse est compatible avec une déméthylation.

Avec l'acide abiétique qui comporte un diène conjugué, on observe à la fois un produit apolaire pouvant être intéressant et plusieurs produits polaires résultant d'une décomposition en milieu acide. Les structures n'ont pas pu être déterminées.

5.4. Dérivés ne réagissant pas dans les conditions étudiées :

Nous n'observons pas de réaction :

- ni avec les trois stéroïdes ne comportant des insaturations que sur le cycle A :

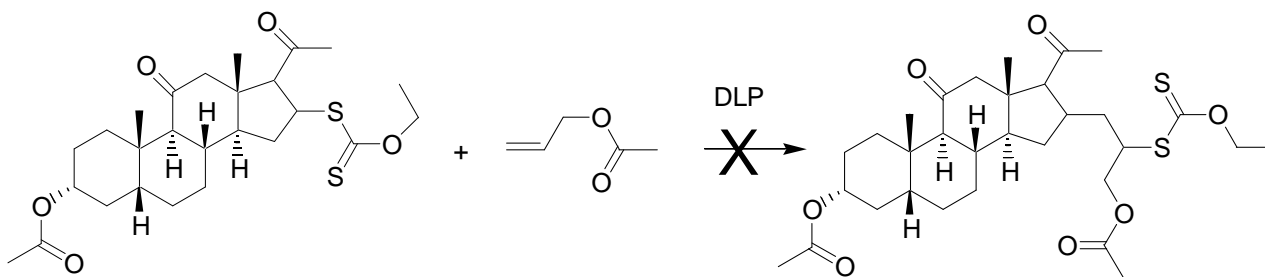
la cortisone, l'hydrocortisone et la prednisolone hémisuccinate (ceux-ci étant très peu solubles, il a fallu opérer dans le THF, ce qui n'est peut-être pas favorable).

- ni avec la coumarine et la naphtoflavone.

6. ESSAIS DE REACTION RADICALAIRE SUR DERIVES D'ORIGINE NATURELLE

Xanthate de delta oxolane + acétate d'allyle

Dans ce cas, le groupe xanthate est porté par le stéroïde et l'oléfine est de structure légère.



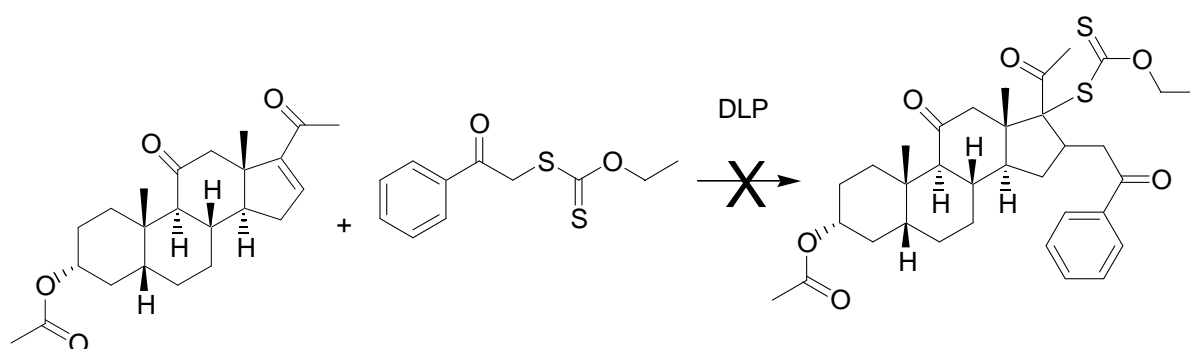
4.9.

Schéma 4.22.

Après plusieurs heures de chauffage en présence de DLP, on n'observe pas de réaction.

Delta oxolane + xanthate d'acétophénone

Dans ce cas, c'est le stéroïde qui est l'oléfine et le groupement xanthate est apporté par un dérivé de l'acétophénone.



4.8.

4.1.

Schéma 4.23

Il se forme de petites quantités d'un nouveau dérivé de Rf intermédiaire entre les deux produits de départ. Toutefois, très rapidement la réaction n'évolue plus. L'étude n'a pas été poursuivie.

7. CONCLUSIONS SUR L'ADDITION D'UN XANTHATE SUR UNE ENONE :

Les possibilités d'introduire un groupe xanthate par addition de Michaël semblent assez limitées sur les substances d'origine naturelle que nous avons étudiées. Sur les stéroïdes dont nous disposons, seule l'addition sur l'énone du cycle D a été possible. Il n'a pas été observé d'addition sur les énones ou les diénones du cycle A. De plus, comme attendu, le xanthate secondaire obtenu n'est pas assez réactif pour être engagé dans une réaction radicalaire ultérieure initiée au DLP.

Par ailleurs, nous avons préparé des xanthates d'acétophénone par substitution nucléophile ainsi que des produits de référence par addition radicalaire afin de disposer de matières premières et de produit de référence pour notre étude par voie électrochimique.

CHAPITRE 5

ELECTROCHIMIE

DU GROUPE XANTHATE

ESSAIS D'INTRODUCTION

D'UN GROUPE XANTHATE

PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

SOMMAIRE : CHAPITRE 5

1. L'ELECTROCHIMIE DU GROUPE XANTHATE :

- 1.1. Contexte et motivation de l'étude
- 1.2. Bibliographie de l'oxydo-réduction du sel de xanthate et du bis-xanthate
- 1.3. La flottation : rappel des principes et du rôle de l'adsorption
- 1.4. Bibliographie sur la réaction de Kolbe
- 1.5. Analyse de la bibliographie

2. ETUDE PRELIMINAIRE PAR VOLTAMPEROMETRIE LINEAIRE ET CYCLIQUE

- 2.1. Anion *O*-éthyl dithiocarbonate de potassium
- 2.2. Bis-xanthate
- 2.3. Conclusions sur la voltampérométrie

3. INTRODUCTION D'UN GROUPE XANTHATE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

- 3.1. Choix des modèles et des conditions opératoires
- 3.2. Essais préliminaires
 - 3.2.1. Hémisuccinate de méthyle
 - 3.2.2. Produits d'oxydation électrochimiques du bis-xanthate
- 3.3. Essais de réaction d'un radical électrogénéré sur le bis-xanthate
- 3.4. Générations simultanées de radicaux à partir d'un anion xanthate et d'un carboxylate

4. CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ELECTROCHIMIQUE D'UN XANTHATE :

1. L'ELECTROCHIMIE DU GROUPE XANTHATE :

1.1. Contexte et motivation de l'étude :

Nous allons maintenant examiner diverses possibilités d'application de l'électrochimie dans une optique d'électrosynthèse. Deux types de réactions peuvent être envisagés :

- soit le groupe xanthate subit directement le transfert d'électrons,
- soit un radical est électrogénéré à partir d'un co-réactif, ce radical réagissant ensuite in situ sur un dérivé comportant un xanthate.

Dans les 2 cas, une réduction cathodique ou bien une oxydation anodique peut être tentée.

En combinant les réactions chimiques présentées dans le tableau 4.3. (chapitre 4) avec les propriétés redox du groupement xanthate, nous pouvons envisager les applications électrochimiques consignées dans le tableau 5.1. Leur étude fait l'objet des chapitres 5 à 8.

Tableau 5. 1. : approches électrochimiques des réactions avec les xanthates

étape	chapitre	Réactions étudiées	Réaction électrochimique	Objectif/intérêt
1	5	Introduction d'un groupe xanthate	Réaction de Kolbe sur un carboxylate tertiaire en présence de bis-xanthate	Introduire un xanthate sur un carbone tertiaire
3	6	Elimination du groupe xanthate	réduction directe avec libération de l'anion xanthate	S'affranchir du DLP stoechiométrique
3	6	Cyclisation en tétralone	Génération d'un radical en oxydation	S'affranchir du DLP stoechiométrique
2	7	initiation de la réaction en chaîne	Génération d'un radical par réduction d'un halogénure	S'affranchir du DLP sub-stoechiométrique opérer à t°C ambiante
2	8	initiation de la réaction en chaîne	Génération d'un radical par oxydation d'un carboxylate	S'affranchir du DLP sub-stoechiométrique opérer à t°C ambiante

Ce chapitre 5 portera sur l'introduction d'un groupe xanthate (étape 1), principalement par génération d'un radical par la réaction de Kolbe en présence de bis-xanthate. A notre connaissance, cette réaction n'a jamais été décrite. Toutefois, nous aborderons la bibliographie successivement sous les deux aspects suivants :

- 1) le comportement électrochimique des sels de l'acide xanthogénique et son dimère,
- 2) la génération de radicaux neutres par la réaction de Kolbe.

Par ailleurs, notons que l'électrochimie des dérivés comportant le groupe xanthate lié à un atome de carbone a été très peu travaillée. Ce domaine sera abordé au chapitre 6.

1.2. bibliographie sur l'oxydo-réduction des sels de xanthate et du bis-xanthate :

Une des principales applications industrielles de ces composés est leur utilisation comme « collecteur » dans la technique de séparation de minerais appelée flottation (voir encadré). Les tonnages traités sont considérables¹²⁸ (404 Millions de tonnes aux USA en 1980). Selon les minéraux à récupérer, on emploie soit l'anion, soit le dimère, soit le mélange des deux.

L'électrochimie a été utilisée pour étudier les anions xanthates depuis les années 50 et particulièrement par Salamy et Nixon¹²⁹ qui ont réalisé le tracé des courbes de polarisation sur mercure. Plus tard, Woods¹ a poursuivi cette approche sur diverses électrodes solides.

Deux optiques, généralement liées, apparaissent dans les publications :

- principalement, l'étude de l'influence de ces dérivés sur des surfaces métalliques ou sur des sulfures métalliques contenus dans des minerais, avec l'objectif principal d'expliquer ou de prédire leurs propriétés d'agent de flottation qui sont liées aux phénomènes d'adsorption.
- accessoirement, l'étude de la préparation du bis-xanthate par oxydation de l'anion xanthate.

L'oxydation électrochimique du *O*-éthyle xanthate de potassium a été étudiée par R. Woods^{130, 131} sur platine, or, cuivre, plomb et galène (PbS), (tétraborate de sodium pH 9,1 en milieu aqueux). Sur les trois premiers matériaux, le dixanthogène est obtenu avec un rendement respectivement de 100 %, 98 % et 90 %. Sur or et sur cuivre, il se forme en outre quelques pourcents du xanthate du métal. Ceci témoigne de l'attaque de l'anode dans ces conditions.

En voltamétrie cyclique, sur or, le pic d'oxydation de xanthate se situe à + 0,4 V/ESM et le pic de réduction du bis-xanthate formé vers - 0,4 V/ESM. La très grande différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (800 mV) montre que le système est lent (irréversible au sens électrochimique du terme). Il faut également noter que le dimère est en grande partie insoluble en milieu aqueux et peut précipiter sur l'anode. Sur plomb et galène, les résultats sont plus complexes en raison des réactions importantes avec le matériau de l'électrode et aussi avec l'oxygène dégagé par l'oxydation anodique de l'eau.

¹²⁸ FUERSTENAU D.W. : Centenary of flotation
Symposium, Brisbane, Australia, **June 2005**

¹²⁹ SALAMY S.G., NIXON J.C.,
Aust. J. Chem., **1954**, 7, 146

¹³⁰ WOODS R.,
J. Phys. Chem., **1971**, 75 (3), 354-362.

¹³¹ WOODS R.,
Aust. J. Chem., **1972**, 25, 2329-2335.

Des phénomènes d'adsorption s'observent sur les métaux purs utilisés comme électrodes.

Ont été particulièrement étudiés :

- le platine (réputé inattaquable et servant en quelque sorte de référence),
- et l'ensemble des trois métaux sd (l'or, le cuivre et l'argent), auxquels nous devons ajouter le plomb et différents sulfures métalliques.

Ces études ont été reprises et développées par d'autres équipes^{132,133}.

Il a été confirmé que l'oxydation de l'anion xanthate consomme un électron par mole dans le tampon borate aqueux, mais que la dismutation du bis-xanthate formé conduit à un dérivé de degré d'oxydation supérieur vers la fin de l'électrolyse. Les auteurs ont mis en évidence des vagues d'adsorption dues aussi bien à l'anion de départ qu'au dimère d'arrivée. L'interaction de ces composés soufrés est très forte avec les différents matériaux utilisés. Sur mercure, il se forme le xanthate mercurique par oxydation anodique du métal, à un potentiel plus faible.

Plus récemment, le mécanisme de la réaction a été étudié de manière détaillée par spectro-électrochimie infra-rouge. Elle consiste en un tracé simultané de courbes de voltamétrie cyclique et de spectres infrarouges *in situ* sur la surface d'électrodes d'or, d'argent et de cuivre^{134,135}. La voltamétrie cyclique présente clairement les différences de comportement du *O*-éthyl xanthate sur or (un pic d'oxydation vers +0,4 V/ ESM et au retour un pic de réduction vers -0,4 V), sur argent (deux pics d'oxydation vers -0,3 V/ ESM et +0,2 V et au retour deux pics de réduction vers -0,3 V et -0,6 V) et sur cuivre (deux pics d'oxydation vers -0,3 V/ ESM et -0,2 V et au retour un pic de réduction vers -0,7 V). En fonction du potentiel imposé, l'évolution des spectres infrarouges permet de mettre en évidence les formes adsorbées. Une étude complémentaire¹³⁶ par microscopie à effet tunnel met en évidence l'adsorption des molécules de xanthates perpendiculairement à la surface de l'or.

¹³² HUYNH THI O., LAMACHE M., BAUER D
Electrochim. Acta, **1981**, 26, 33-44

¹³³ SCHUHMAN D., GUINARD-BATICLE A. M., LAMACHE M.
Electrochim. Acta, **1983**, 28, 79-85

¹³⁴ TALONEN P., RASTAS J., LEPPINEN J.
Surface and Interface Analysis, **1991**, 17, 669-674

¹³⁵ SUNDHOLM G., TALONEN P.
J. Electroanal. Chem., **1995**, 380, 261-267

¹³⁶ TALONEN P., SUNDHOLM G., LI W.-H., FLOATE S., NICHOLS R. J.,
Phys. Chem. Chem. Phys., **1999**, 1, 3661-1666

Un diagramme potentiel-pH a été construit d'après les courbes tracées sur électrode d'argent¹³⁷. Il a permis de définir différentes zones en fonction de l'accroissement du potentiel : adsorption du xanthate (sous forme d'une monocouche), formation du xanthate d'argent puis formation de l'oxyde d'argent. Nous verrons plus loin que les courbes de voltamétrie cyclique tracées sur argent en milieu aqueux, sont comparables aux nôtres tracées dans l'acétonitrile.

L'adsorption est mise en évidence par le spectre de réflexion en FTIR (1210 cm⁻¹ contre 1200 cm⁻¹ pour le xanthate d'argent) et par une modification brute de l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface du matériau à - 0,4 V/ECS traduisant l'apparition d'une hydrophobicité de l'électrode. Ce paramètre sert à déterminer les propriétés des collecteurs.

Une étude analytique par polarographie a été réalisée en milieu non aqueux dans l'acétone¹³⁸. Ce solvant permet d'explorer des potentiels plus positifs sur l'électrode à gouttes de mercure. L'anion xanthate présente deux vagues d'oxydation ($E_{1/2} = -0,4$ V et $+0,1$ V/Ag/AgCl) qui correspondraient respectivement au complexe mercurique avec deux et trois ligands xanthate [Hg(Xa)₂] et [Hg(Xa)₃]. Les courbes électrocapillaires indiquent nettement un phénomène d'adsorption de 0,5 V à - 0,5 V.

L'étude de l'oxydation électrochimique de l'anion xanthate en bis-xanthate dans un but préparatif est ancienne¹³⁹. Plus récemment, cette réaction a fait l'objet d'une étude de procédé industriel¹⁴⁰. Elle a été réalisée en milieu aqueux à pH 11, sur différentes anodes : acier inoxydable, platine, nickel, graphite. Le début de l'oxydation du xanthate se situe respectivement à + 0,8 V, + 0,7 V, + 0,3 V et + 0,6 V (en V/ECS). Le nickel est attaqué. L'acier inoxydable est retenu à la fois pour des raisons d'efficacité et de coût réduit.

Bien que l'essentiel de ces travaux ait été réalisé en milieu aqueux, les potentiels d'oxydation et les résultats d'électrolyses donnent des indications précieuses pour nos études réalisées principalement dans l'acétonitrile.

¹³⁷ WOODS R., BASILIO C.I., KIM D.S., YOON R.H.,
J. Electroanal. Chem., **1992**, 328, 179-194

¹³⁸ BOND A.M., CASEY A.T., THACKERAY J.R.,
J. Electroanal. Chem., **1973**, 48, 71-80

¹³⁹ SCHALL C., KRASZEL S.,
Zeitschrift Für Elektrochemie, **1898**, 19, 225-226

¹⁴⁰ FAGADAR-COSMA G., TARANU I; FAGADAR-COSMA E.,
Revue Roumaine de Chimie, **2003**, 48 (2), 131-136

1.3. La flottation : rappel des principes et du rôle de l'adsorption :

La flottation est une technique de séparation utilisée pour traiter un minerai brut afin de séparer le composé contenant le dérivé métallique intéressant, de sa gangue (ou pulpe) minérale. Le minerai est broyé finement de façon à ce que chaque particule ne contienne qu'un seul minéral. Puis ce broyat est mis en contact avec une solution aqueuse d'un composé appelé « collecteur », qui s'adsorbe sélectivement à la surface du minéral à récupérer pour former une couche hydrophobe.

Pour les minerais composés de sulfures métalliques, le collecteur est un sel de l'anion xanthate ou un bis xanthate ou bien un mélange des deux. Dans le cas des minerais contenant des oxydes, on utilise des sels d'acides à chaînes grasses (oléates par exemple).

Le solide composite est alors mis en suspension dans une phase aqueuse agitée. Des bulles d'air de dimensions contrôlées sont insufflées. Elles « s'accrochent » aux chaînes grasses du collecteur adsorbé et diminuent ainsi la densité apparente des particules contenant le minéral à récupérer par rapport au milieu. Le minéral est ainsi récupéré sous forme de mousses qui flottent à la surface de la phase aqueuse alors que la pulpe rocheuse, n'ayant pas adsorbé le xanthate, tombe au fond de la cellule de flottation.

Pour améliorer l'efficacité du procédé, on peut ajouter un « dépressant » qui augmente l'hydrophilie de la pulpe et des agents moussants qui améliorent la stabilité des mousses.

A titre d'exemple, voici quelques minéraux ainsi traités : la galène (PbS), la chalcopirite (CuFeS₂) la pyrite (FeS₂). On peut également faire des flottations sélectives (et successives) en jouant sur la longueur de la chaîne O-alkyle du xanthate (éthyle, isopropyle, butyle -primaire, secondaire, tertiaire-, allyle). La longueur et la ramification de la chaîne engendrent des différences de « flottabilité » entre les différents sulfures minéraux, qui sont mises à profit pour les séparer.

Le pH est également un facteur important, ainsi que le potentiel de charge nulle. En effet, le collecteur peut être de forme anionique (xanthates, carboxylates, sulfonates) ou de nature cationique (ammoniums quaternaires). Selon le potentiel que peut prendre le minéral en solution, le phénomène d'adsorption peut changer les attractions électrostatiques à la surface du minéral. Certaines mises en œuvre de la technique sont effectuées sous électrolyse. Par ailleurs, l'air insufflé (ou l'électrolyse simultanée) peut oxyder une petite partie du dithiocarbonate en bis-xanthate lequel peut s'adsorber et participer à la flottation.

1.4. Bibliographie sur la réaction de KOLBE :

La réaction de KOLBE ¹⁴¹ est la plus ancienne et probablement la plus étudiée des réactions en électrosynthèse. Publiée en 1849, elle avait été précédée par l'observation par FARADAY ¹⁴² d'un dégagement d'un gaz inflammable lors de l'électrolyse des acétates.

¹⁴¹ KOLBE A.W.H.
Liebigs Ann. Chem., **1849**, 69, 257

¹⁴² FARADAY M.,
Pogg. Ann., **1834**, 34, 438

Elle a donné lieu à un nombre de publications considérables (revues^{143, 144}). Les étapes générales admises pour son mécanisme ont été indiquées sur le schéma 1.10. (chapitre 1).

L'espèce électro-active est le carboxylate qui est formé au départ par neutralisation partielle (environ 10 %) de l'acide carboxylique puis par réduction des protons de celui-ci sur la cathode au fur et à mesure du déroulement de l'électrolyse réalisée sans séparation de compartiments.

Au cours du 19^{ème} siècle, cette réaction a donné lieu à des développements qui ont abouti dans certains cas à des applications industrielles :

- WURTS¹⁴⁵ (1855) : électrolyse d'un mélange de deux carboxylates différents pour préparer des dimères de Kolbe « mixtes » ($R_1 - R_2$).
- BROWN et WALKER¹⁴⁶ (1891) : électrolyse d'hémi-ester de diacides pour préparer des diesters d'acides gras. Ces auteurs proposèrent également le mécanisme de « décharge » des carboxylates.

Mais l'oxydation des carboxylates ne s'arrête pas toujours au stade monoélectronique. Le radical neutre formé peut perdre un second électron et aboutir à la formation d'un carbocation. Celui-ci peut réagir in situ avec un nucléophile, généralement le solvant, et conduire à des dérivés méthoxylés ou acétoxylés par exemple. C'est la réaction de HOFER-MOEST¹⁴⁷.

Les conditions opératoires les plus favorables à l'une ou l'autre voie (radicalaire ou cationique) ont été bien décrites par TORRI¹⁴⁸ et EBERSON¹⁶ (tableau 5.2.). Le matériau de l'anode est un facteur primordial. Le platine ou l'iridium oriente la réaction dans la voie radicalaire en raison de l'adsorption forte du carboxylate et des radicaux intermédiaires sur ces matériaux. Le graphite favorise la voie cationique.

¹⁴³ EBERSON L. :

PATAI S, Editeur Wiley, London, **1969**, chap. 2

¹⁴⁴ GRINBERG V.A., VASSILIEV Y.B.

Russian Journal of Electrochemistry, **1996**, 32 (3), 309

¹⁴⁵ WURTZ A.,

Ann. Chim.Phys., **1855**, 44, 291

¹⁴⁶ BROWN A.C., WALKER J.,

Leibigs Ann. Chem., **1891**, 261, 107

¹⁴⁷ HOFER H., MOEST M.,

Leibigs Ann. Chem., **1902**, 127, 2057

¹⁴⁸ TORII S., TANAKA H.:

in LUND H., BAIZER M.M. : *Organic Electrochemistry an introduction and a guide (3ème édition)*
Editeur : MARCEL DEKKER, INC. , **1990**, Carboxylic Acids, Chapitre 14, 535-579,

paramètres	Voie radicalaire (KOLBE) (oxydation à un électron)	Voie cationique (HOFER-MOEST) (oxydation à deux électrons)
Matériau d'électrode	Pt, Ir, carbone vitreux	Graphite
Densité de courant	haute	basse
solvant	Eau, méthanol *	Aprotique dipolaire
Milieu (acidité/basicité)	Acide (le plus souvent 10 % d'acide neutralisé) ou neutre	basique
Base (peu critique)	Triéthylamine (dans l'acétonitrile) Méthanolate de sodium (dans le méthanol) NaOH, KOH, pyridine	
Concentration substrat	Elevé (0,1 à > 1 Mol/l)	
Additif (anions)	Aucun ajout (facteur critique)	ClO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , autres
température	< 50 °C	Non critique

** en fait, de nombreux solvants ont été utilisés pour des cas particuliers de substrats*

Tableau 5. 2. : Paramètres orientant le mécanisme

Mais d'autres facteurs interviennent, dépendant de la structure du substrat traité. Un groupe adjacent au carboxylate qui augmente la densité électronique, abaissera le potentiel d'oxydation du radical et favorisera l'oxydation à deux électrons. Alors que sa diminution diminuera l'oxydabilité du radical et favorisera donc sa dimérisation selon KOLBE.

Curieusement, cette réaction se déroule souvent dans des solvants (eau, méthanol) plus facilement oxydables que le carboxylate traité. Sur les courbes de Tafel établissant la relation entre le potentiel d'électrode en fonction du logarithme de la densité de courant imposée, on observe un brusque saut de potentiel entre - 2,1 et -2,4 V/EHN (pour les acétates dans l'eau). Ce potentiel critique correspond à l'inhibition de l'oxydation de l'eau (arrêt du dégagement de di-oxygène) au profit du démarrage de la réaction de KOLBE (dégagement d'éthane).

Pour EBERSON, le potentiel critique correspond au remplacement des molécules de solvant par les ions carboxylates sur tous les sites actifs de l'électrode et même à la décharge des carboxylates en solution au travers de la couche de carboxylate adsorbée. Mais, pour des

considérations cinétiques et énergétiques, il n'exclut pas un mécanisme concerté d'oxydation et de décarboxylation selon : $R - COO^- \rightarrow R^\bullet + CO_2 + e^-$

FLEISCHAMN et Al (ref ¹⁶) ont utilisé une technique d'impulsions répétitives de potentiel. Ils pensent que le potentiel critique correspondrait à la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'électrode laquelle, jouerait un rôle vis-à-vis de l'oxydation des carboxylates.

D'autres auteurs, COLEMANS et Al.¹⁴⁹, pensent que la décarboxylation du radical acyloxy, formé en premier, est suivi par l'adsorption sur l'électrode du radical R^\bullet formé dans le deuxième temps. Ils étayent leur hypothèse par le fait que le dimère de Kolbe ne se forme pas lors de l'électrolyse de dérivés d'acide phénylacétique substitués en para par des groupes encombrants gênant l'approche du radical de la surface de l'électrode.

En bref, il y a un doute sur la génération du radical carboné en dessous du potentiel critique, puisque dans ces conditions ce sont les produits de réactions du carbocation qui sont obtenus (sauf dans le cas du trifluoroacétate). Toutefois, il conviendrait de préciser si ce carbocation est formé par transfert bi-électronique ou par dismutation du radical. En tout état de cause, il est logique de penser qu'il est nécessaire d'avoir une forte concentration en radicaux sur l'électrode pour favoriser les couplages radicalaires (symétriques ou mixtes).

A priori, ces conditions devraient nous inciter à opérer sous forte densité de courant, impliquant donc un potentiel anodique élevé. Malheureusement, cela pourrait engendrer des oxydations indésirables du soufre lors des essais en présence de bis-xanthate. Ce point devra être précisé sur le plan expérimental.

Ensuite, la recherche bibliographique a été principalement orientée sur les axes suivants :

- diversification des solvants permettant de préparer des solutions concentrées en substrat naturel : acétonitrile¹⁵⁰, méthanol¹⁵¹, eau / dioxanne 20/80³², DMF¹⁵²,
- dimérisations « mixtes » sur des mélanges d'acides carboxyliques non fonctionnalisés
- examen du cas des acides carboxyliques tertiaires¹⁵³,

¹⁴⁹ COLEMAN J.P., LINES R., UTLEY J.H.P., WEEDON B.C.L.
J. Chem. Soc. Perkin II, **1973**, 1064-1069.

¹⁵⁰ DE LA FUENTE J., LISSI E.A., ROZAS R.
Can. J. Chem., **1984**, 62, 2117-2122

¹⁵¹ YADAV A.K., TISSOT P.
Helv. Chim. Acta, **1984**, 67, 1698

¹⁵² RAND L., MOHAR A.F.
J. Org. Chem., **1965**, 30, 3156

¹⁵³ EBERSON L.
Acta Chem. Scand., **1959**, 13 (1), 40-49

- problématique des substrats polyfonctionnels : acide cyanocarboxylique¹⁵⁴,
β-cétocarboxylate^{155, 156}, amido-acides¹⁵⁷, acides hydroxylés¹⁵⁸

Dans toutes les publications sélectionnées, l'anode est en platine et la densité de courant est au minimum de 100 mA/cm² (mais souvent supérieure), et l'on opère sans compartiments séparés. Le pourcentage de neutralisation est d'environ 10 % en mole de l'acide engagé. Le milieu peut être strictement anhydre ou additionné de 10 ou 20 % d'eau selon les cas.

Notons qu'il a été décrit une réaction chimique analogue à la réaction de Kolbe par oxydation des carboxylates avec des sels d'Ag²⁺¹⁵⁹. Enfin, il a été rapporté, dans une revue récente¹⁶⁰, des cyclisations intramoléculaires entre un radical généré par Kolbe et une double liaison portée sur le même substrat. Le radical ainsi formé est méthylé par un radical méthyle issu de l'oxydation d'un acétate électrolysé simultanément. Signalons aussi la génération de radicaux par cette voie en présence d'oléfines conduisant à des produits d'addition radicalaire souvent symétrique. Ces réactions seront abordées au chapitre 8.

1.5. Analyse de la bibliographie :

L'introduction d'un groupe xanthate sur un carbone tertiaire par réaction de KOLBE en présence de bis xanthate s'avère a priori difficile et comporte de nombreuses inconnues :

- risque d'oxydation anodique directe du bis-xanthate compte tenu des densités de courant généralement élevées demandées,
- risque d'oxydation des carboxylates tertiaires préférentiellement en carbocation,
- modification possible de l'adsorption des radicaux de KOLBE en présence de bis-xanthate,
- risque de réduction cathodique du bis-xanthate en absence de séparation de compartiment.

La détermination des potentiels d'oxydation des réactifs (bis-xanthate et carboxylates) n'est pas possible dans le méthanol car son front d'oxydation se situe trop tôt. Nous commencerons donc l'étude par le tracé de courbes voltampérométriques dans l'acétonitrile pour savoir si les potentiels sont compatibles. Toutefois, il faut garder à l'esprit que les

¹⁵⁴ EBERSON L.

J. Org. Chem, **1962**, 27, 2329-2331

¹⁵⁵ CHKIR M., LELANDAI D., BACQUET C.

Can. J. Chem, **1981**, 59, 945-951

¹⁵⁶ LELANDAI D., CHKIR M.

Tetrahedron Lett., **1974**, 36, 3113-3114

¹⁵⁷ BEN ABDERRAHAM M., LAURENT E., MARQUET B.

Bull. Soc. Chim. Fr., **1988**, 524-578

¹⁵⁸ KUBOTA T., *AOYAGI R., SANDO H., KAWASUMI M., TANAKA T.

Chem. Lett., **1987**,

¹⁵⁹ FRISTAD W.E., KLANG J.A.

Tetrahedron Lett., **1983**, 24 (22), 2219-2222

¹⁶⁰ MOELLER K.D.

Tetrahedron, **2000**, 56, 9527

effets de la présence de dérivés comportant un groupe xanthate (bis-xanthate de départ, intermédiaires et produit final attendu) sur l'adsorption des carboxylates sont pratiquement imprévisibles.

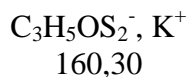
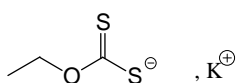
2. ETUDE PRELIMINAIRE PAR VOLTAMPEROMETRIE LINEAIRE ET CYCLIQUE

Les différentes courbes ont été tracées avec le montage IE et VCB (voir partie expérimentale générale : paragraphe A.2) essentiellement à $0,2 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$ en voltamétrie cyclique.

2.1. Produit de référence : anion *O*-éthyl dithiocarbonate de potassium : (figure 5.1.)

(appelé également anion xanthate ou anion xanthogénate dans le texte)

L'anion xanthate donne un pic d'oxydation irréversible très net sur ces 3 électrodes. Au balayage retour, on observe des pics de réduction à des potentiels très différents selon l'électrode. Ils sont attribuables à la réduction du bis-xanthate formé mais ils sont relativement peu intenses comparés au pic aller. Ils sont déformés probablement par phénomènes d'adsorption. Ils sont difficilement reproductibles, l'état de surface de l'électrode ayant une grande importance.



5.1

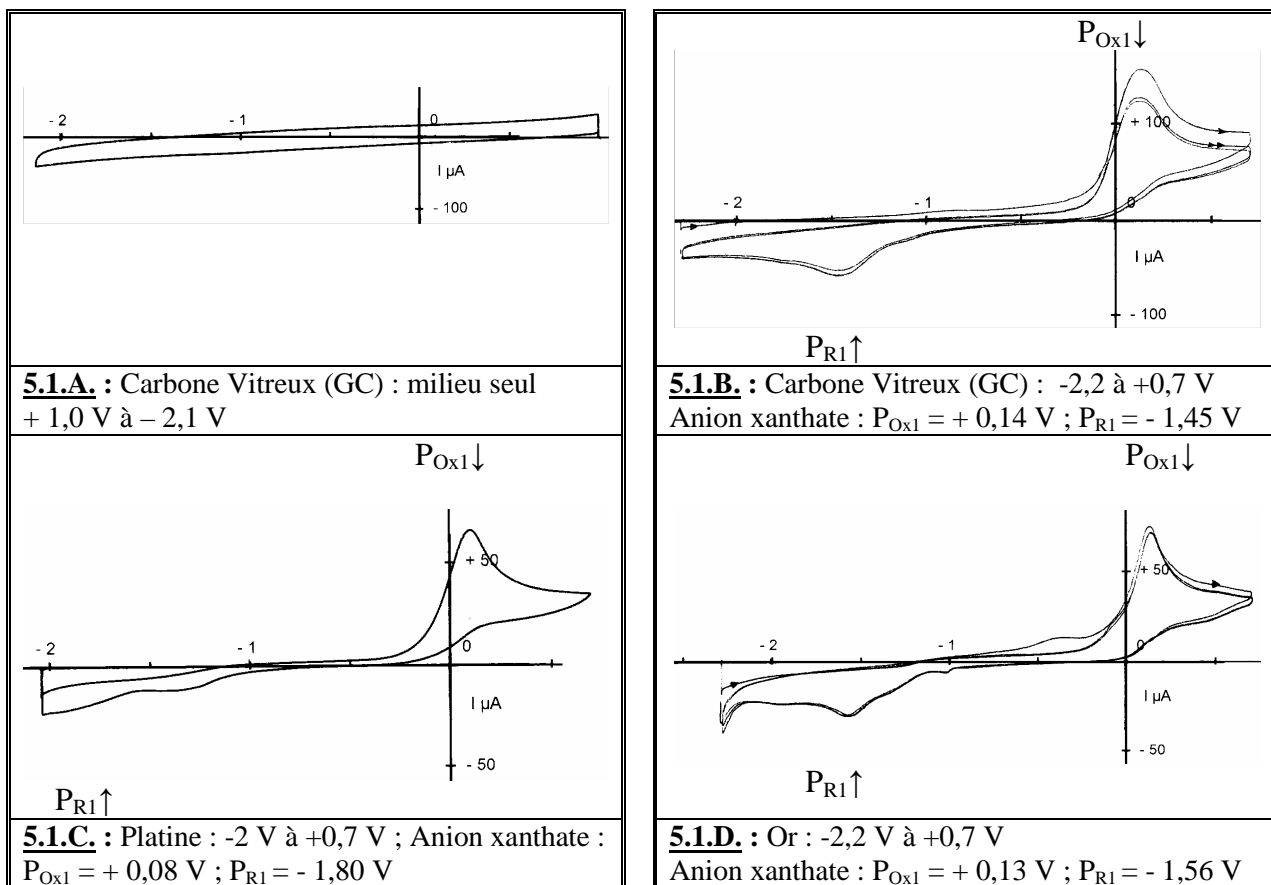
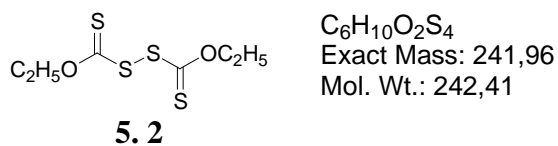


Figure 5.1. : voltamétrie cycle de l'anion xanthate de potassium $4,62 \cdot 10^{-3}$ M sur trois électrodes permettant d'explorer le domaine anodique (Carbone Vitreux, platine et or).

2.2. Bis-xanthate (ou bis-xanthogénate) :



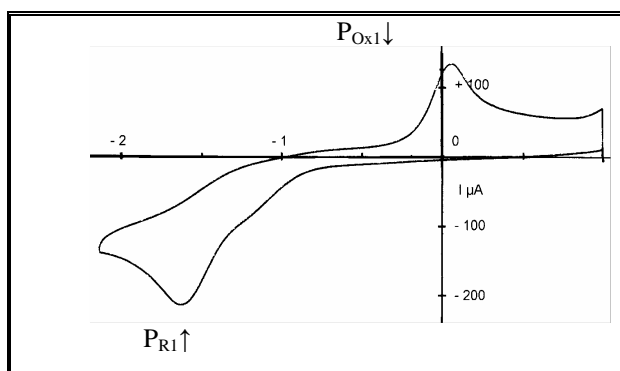
5.2

Les potentiels de réduction sont assez différents selon l'électrode ainsi que l'aspect du pic. Sur carbone vitreux, on observe une pré vague assez intense avant le pic principal (- 1,62 V) dont le potentiel est moins négatif que sur les deux autres matériaux. Sur platine, le potentiel est le plus négatif (- 1,97 V) et on observe un léger croisement de l'intensité au retour. Sur or, on observe une pré vague très peu intense (vers - 1,06 V : phénomène d'adsorption) avant le pic principal (- 1,78 V).

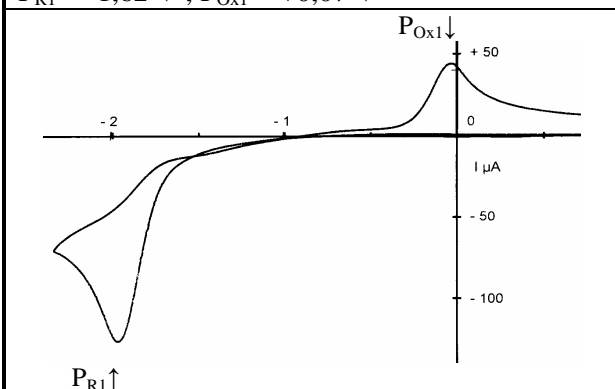
En voltampérométrie classique (vitesse de rotation $1600 \text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$, les potentiels de demi-vague de réduction se situent sur GC à - 1,62 V, sur Pt à - 1,80 V et sur Au à - 1,51 V (peu reproductible).

En oxydation (figure 5.2.B.1,2,3), la voltamétrie cyclique présente des vagues irréversibles sur GC à $E_{1/2} = +1,57$ V, sur Pt à $E_{1/2} = +1,85$ V (avec une pré vague à $E_{1/2} = +1,28$ V) et sur or à $E_{1/2} = +1,83$ V (précédée par un pic $E_p = +1,4$ V dû sans doute à l'oxydation du métal).

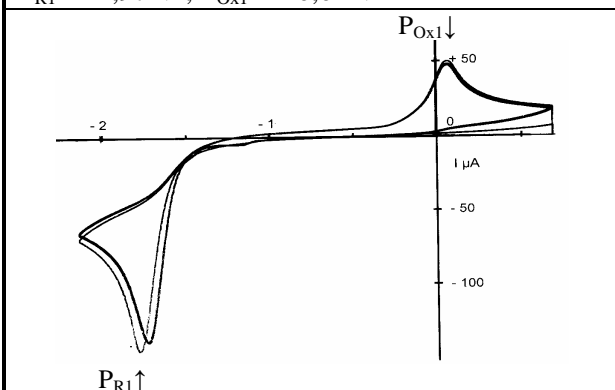
Dans ce milieu, un carboxylate primaire (l'acétate de tétraméthylammonium 10^{-1} M.l $^{-1}$) donne un front d'oxydation précédant nettement l'oxydation du bis-xanthate. (pied du front sur GC à $+0,75$ V; sur Pt à $+1,05$ V et sur Au à $+1,09$ V).



5.2.A.1. : Carbone Vitreux : $+1,0$ à $-2,1$ V
 $P_{R1} = -1,62$ V ; $P_{Ox1} = +0,07$ V

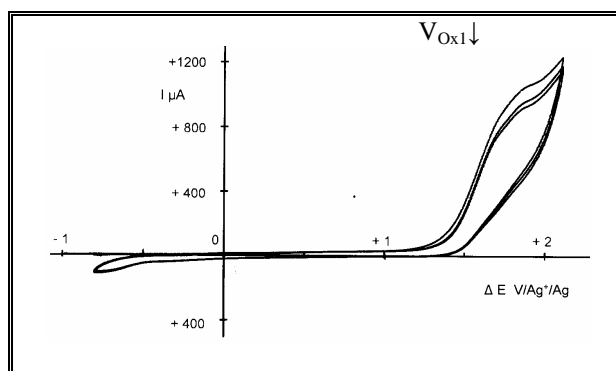


5.2.A.2. : platine : $+0,7$ V à $-2,3$ V
 $P_{R1} = -1,97$ V ; $P_{Ox1} = -0,04$ V

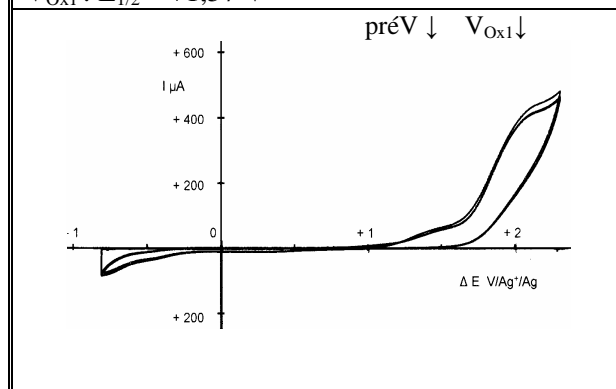


5.2.A.3. : or : $+0,7$ V à $-2,1$ V
 $P_{R1} = -1,78$ V ; $P_{Ox1} = +0,07$ V

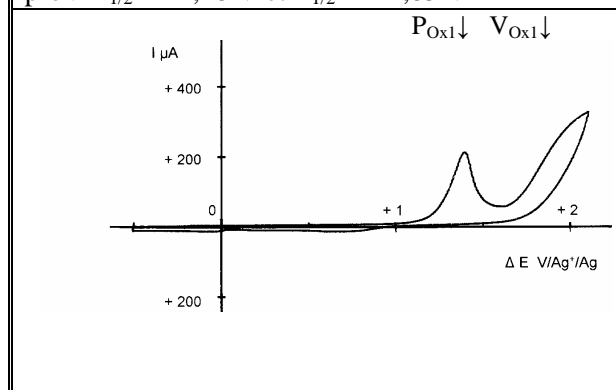
Figure 5. 2. A. : Voltamétrie cyclique du bis-xanthate en réduction : $5,07.10^{-3}$ M.l $^{-1}$



5.2.B.1. : Carbone Vitreux : $-0,8$ à $+2,1$ V
 $V_{Ox1} : E_{1/2} = +1,57$ V



5.2.B.2. : platine : $-0,8$ V à $+2,1$ V
 préV $E_{1/2} = +1,28$ V et $E_{1/2} = +1,85$ V



5.2.B.3. : or : $-0,5$ V à $+2,1$ V
 $P_{Ox1} E_p = +1,4$ V et $V_{Ox1} E_{1/2} = +1,83$ V

Figure 5. 3. B. : Voltamétrie cyclique du bis-xanthate en oxydation : $5,07.10^{-3}$ M.l $^{-1}$

En réduction (figures 5.2.A.1,2,3), le bis-xanthate présente un pic irréversible sur ces trois matériaux. Au retour, on détecte un pic d'oxydation assez intense attribuable à l'oxydation de l'anion xanthate libéré au balayage aller.

2.3. Conclusions sur la voltampérométrie :

Dans l'acétonitrile, le bis-xanthate présente une étape d'oxydation plus difficile à atteindre que celle de l'acétate, ce qui est favorable. Toutefois, les carboxylates tertiaires ne donnent pas des courbes très exploitables, si bien qu'il est difficile d'approfondir l'étude préliminaire de la réaction envisagée par voltampérométrie.

Par ailleurs, la réduction du bis-xanthate conduit à la libération de l'anion xanthate qui est nettement plus facile à oxyder que les carboxylates. Pour éviter cela, il faut choisir une cathode sur laquelle la réduction des protons de l'acide carboxylique est plus facile à réduire que le bis-xanthate. Le platine est à peu près le seul matériau dont nous disposons qui est capable de remplir ce rôle puisque le potentiel de réduction du xanthate est repoussé vers des valeurs négatives alors que celui des protons est avancé.

3. INTRODUCTION D'UN GROUPE XANTHATE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :

3.1. Choix des modèles et des conditions opératoires :

Nous avons tout d'abord sélectionné trois substrats simples, disponibles et peu coûteux, comportant un groupe chromophore afin de suivre les réactions par CLHP par détection UV. Il s'agit de l'ester monométhyle de l'acide succinique (le groupe méthylester devant se retrouver sur les produits de réaction), de l'acide phénylacétique et de l'acide méthyl-1 cyclo-1 hexanoïque modèle simple d'un acide tertiaire dont le motif se retrouve sur des substances d'origine naturelle. De plus, ces dérivés légers peuvent également être suivis par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

En ce qui concerne le milieu nous avons utilisé essentiellement :

- soit le méthanol avec le méthanolate de sodium comme base ²⁵,
- soit l'acétonitrile avec l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme base ²⁴.

Ces milieux sont couramment employés pour la réaction de Kolbe. Notons qu'ils présentent une différence importante. Dans le premier cas, le solvant est plus facile à oxyder que les carboxylates, ce qui nécessite des densités de courant élevées. Dans le second cas, c'est l'inverse et l'on peut employer des densités de courant relativement faibles.

3.2. Essais préliminaires :

3.2.1. Hémisuccinate de méthyle :

Il s'agit de réaliser l'oxydation anodique sur un seul carboxylate afin d'obtenir un couplage « symétrique » du radical carboné généré (Schéma 5.1.). Ce modèle a pour principal objet de tester la faisabilité de la réaction avec le réacteur disponible.

Dans le méthanol le produit attendu est obtenu pratiquement pur. Il est également obtenu dans l'acétonitrile mais il se forme également des dérivés d'addition sur le nitrile du solvant.

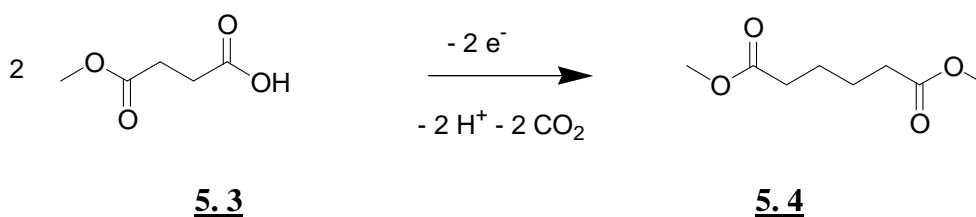


Schéma 5. 1.

3.2.2. Produits d'oxydation du bis-xanthate :

Nous avons effectué cet essai témoin afin de repérer en CLHP et en LC/MS, les éventuels produits de dégradation du bis xanthate formé en cours d'électrolyse^{NB}.

Il se forme principalement dans le méthanol un précipité blanc assez abondant très apolaire en CCM. Celui-ci présente en LC/MS la masse, le motif isotopique et la fragmentation caractéristique du soufre sous sa forme S₈.

D'autres produits d'oxydation du bis-xanthate ont été mis en évidence entre autres un dérivé de masse 136 [avec 2 soufres : C₂H₅O- (C=S) S-CH₃] correspondant à une réaction d'un radical méthyle avec un groupe xanthate et un de masse 120 [avec 1 soufre : C₂H₅O- (C=S) O-CH₃] résultant d'une réaction avec le méthanol.

Cet essai montre clairement que le bis-xanthate donne tout un ensemble de produits d'oxydation même dans le méthanol pourtant plus facile à oxyder.

^{NB} : Le rapport isotopique ³⁴S / ³²S étant égal à 4,2 %, il est possible de déterminer le nombre de soufres dans une molécule en calculant le pourcentage du dérivé de masse (MH⁺+2) comportant un ou plusieurs isotopes ³⁴S par rapport au produit de masse (MH⁺) comportant l'isotope ³²S. En effet il suffit de diviser le pourcentage trouvé sur le produit étudié par 4,2 pour trouver le nombre de soufres. Dans la pratique, le nombre ainsi déterminé est supérieur à un entier car les pourcentages d'isotopes des autres atomes majorent le résultat (5 à 6 % pour un soufre 10 à 12% pour 2 soufres, etc). Cette méthode est valable si le signal du spectre est assez intense mais il ne doit pas être saturé (valeur de l'abondance comprise par exemple entre 10 000 et 200 000).

3.3. Essais de réaction d'un radical électrogénéré sur le bis-xanthate :

Trois réactions ont été testées avec trois carboxylates différents (schémas 5.3-4-5).

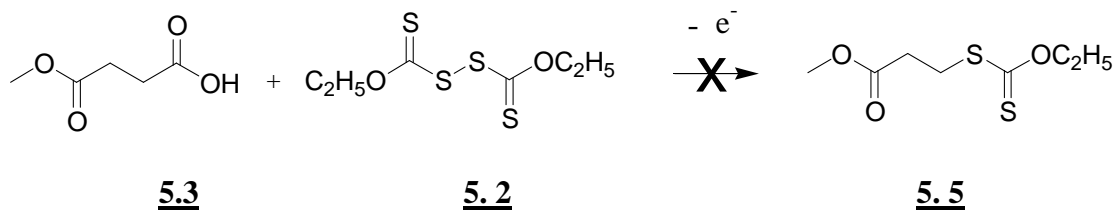


Schéma 5. 2.

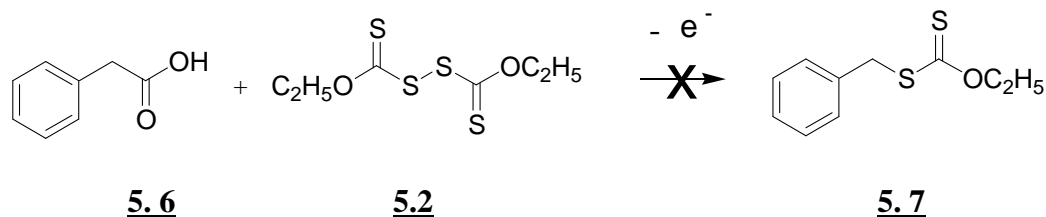


Schéma 5. 3.

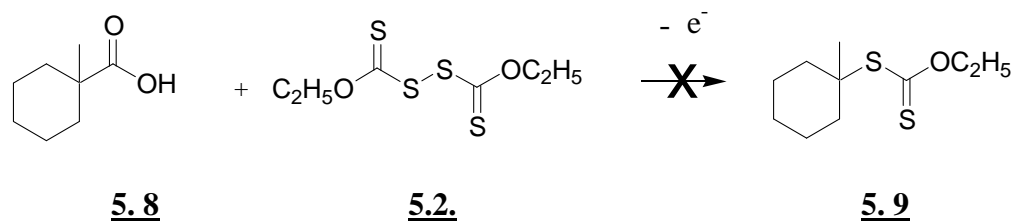


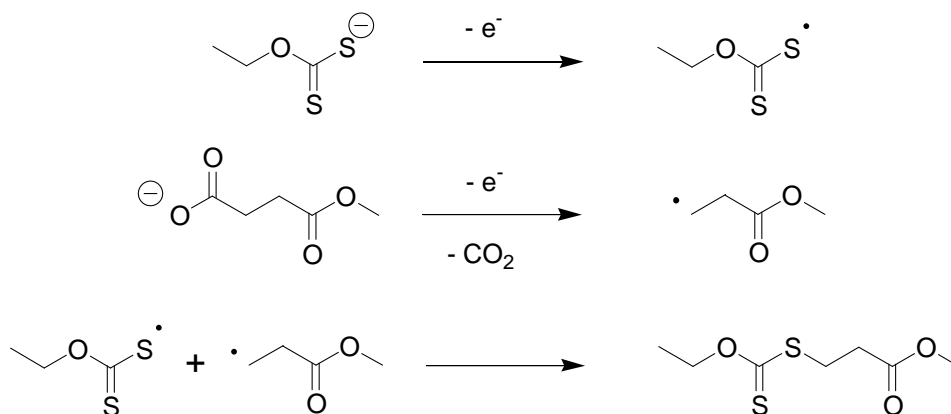
Schéma 5. 4.

Dans aucun des trois cas étudiés, nous n'avons mis en évidence le produit attendu. On observe un précipité de soufre élémentaire ainsi que les mêmes produits de dégradation du bis xanthate. De plus en CLHP, seul ce dernier est consommé de façon importante au cours de l'électrolyse. Le carboxylate est très peu touché dans ces conditions.

Il semble donc qu'en présence de bis-xanthate la réaction de KOLBE soit inhibée. Ceci n'est pas étonnant car il est connu que son mécanisme est très sensible à la présence d'additifs pouvant s'adsorber sur l'anode préférentiellement aux carboxylates.

3.4. Générations simultanées de radicaux à partir d'un anion xanthate et d'un carboxylate :

Nous avons testé une autre voie d'approche consistant à oxyder à l'anode simultanément l'anion xanthate (en radical correspondant) et un carboxylate dans les conditions de KOLBE. L'objectif étant de faire réagir les deux radicaux ensemble selon le schéma 5.5.



5.10

Schéma 5.5

Nous avons opéré dans l'acétonitrile, ce qui permet de travailler avec une densité de courant relativement faible. Le résultat n'est pas complètement négatif car nous avons pu isoler et caractériser le produit de couplage attendu. Toutefois, le rendement est très faible (de l'ordre de 0,5 %). Il ne nous paraît pas possible de pouvoir l'améliorer de manière importante en particulier sur des carboxylates tertiaires.μ

4. CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ELECTROCHIMIQUE D'UN XANTHATE :

Les essais d'introduction d'un groupe xanthate par génération électrochimique d'un radical par la réaction de KOLBE n'ont pas donné de résultat ni à partir des carboxylates primaires modèles ni à partir du carboxylate tertiaire.

Nous avons été confronté à un double problème :

- l'oxydabilité du bis-xanthate conduisant à divers produits soufrés de dégradation,
- l'inhibition de la réaction de KOLBE en présence de bis-xanthate.

Compte tenu des conditions assez strictes de cette réaction (densité de courant relativement forte et adsorption préférentielle des carboxylates), il nous paraît difficile de trouver un mode opératoire compatible avec ces contraintes pour atteindre l'objectif fixé.

L'approche consistant à oxyder simultanément un anion xanthate et un carboxylate primaire a permis d'isoler et de caractériser le produit de couplage attendu. Toutefois, le rendement reste trop faible (de l'ordre de 0,5 %) pour exploiter cette réaction avec des carboxylates tertiaires avec lesquels, par ailleurs, l'oxydation en carbocation est à priori favorisée.

CHAPITRE 6

L'ELECTROCHIMIE

DU GROUPE XANTHATE

PORTE PAR UN ATOME DE CARBONE

ETUDE DE L'ELIMINATION

D'UN GROUPE XANTHATE

PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

SOMMAIRE : CHAPITRE 6

1. L'ELECTROCHIMIE DU GROUPE XANTHATE LIE À UN ATOME DE CARBONE

1.1. Contexte et motivation de l'étude

1.2. Bibliographie de l'oxydo-réduction du groupe xanthate dans une optique d'électrosynthèse

2. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU XANTHATE DE PHENACYLE

2.1. Introduction :

2.2. Produits de référence

2.2.1. anion *O*-éthyl dithiocarbonate (anion xanthate)

2.2.2. *S*-méthyl *O*-octyl dithiocarbonate

2.3. Etude approfondie du comportement du xanthate de phénacyle

2.3.1. Influence du matériau d'électrode sur les potentiels de réduction

2.3.2. Influence du matériau d'électrode (étude complémentaire sur d'autres métaux purs)

2.3.3. Recherche d'un effet catalytique sur des électrodes modifiées

2.3.4. Conclusions sur l'influence du matériau de l'électrode

2.3.5. Comparaison au comportement électrochimique de modèles simplifiés

2.3.6. Conclusions sur les comparaisons aux comportements des modèles simplifiés

2.3.7. Etude en fonction de la vitesse de balayage sur la première étape de réduction

2.3.8. Etude en fonction de la vitesse de balayage sur les trois étapes de réduction

2.3.9. Influence des ajouts d'un donneur de protons

2.3.10. Influence de l'ajout d'un sel de lithium

2.4. Conclusions sur la voltamétrie cyclique du xanthate de phénacyle

3. ETUDE COMPLEMENTAIRE EN VOLTAMPEROMETRIE CLASSIQUE

4. VOLTAMETRIE CYCLIQUE : AUTRES XANTHATES

4.1. Xanthates issus d'une substitution nucléophile : influence du substituant de l'aromatique

4.2. Etude complémentaire des pics d'oxydation au balayage retour sur le dérivé para-méthoxy

4.3. Etude de la variation de l'intensité du pic du xanthate en fonction de la vitesse de balayage

4.4. Xanthates issus d'une addition de Michaël : influence du degré de substitution du carbone

4.5. Xanthates issus d'une addition radicalaire : influence de l'éloignement du motif acétophénone

4.6. Xanthates ne comportant pas de motif acétophénone

4.7. Discussion et conclusions sur l'étude préliminaire par voltamétrie cyclique

5. ELIMINATION DU GROUPE XANTHATE PAR REDUCTION CATHODIQUE

5.1. Mécanisme et remarques préliminaires

5.2. Xanthates primaires en β d'un motif acétophénone

5.3. Xanthates issus d'une addition de Michaël sur des énones :

5.4. Xanthates issus d'une réaction d'addition par transfert de groupe

5.5. Conclusions sur la réduction électrochimique directe

6. ESSAI DE CYCLISATION EN TETRALONE PAR OXYDATION INDIRECTE

6.1. Mécanisme et remarques préliminaires

6.2. Résultats des électrolyses

6.3. Discussion et conclusions

7. CONCLUSIONS GENERALES SUR L'ELIMINATION DU GROUPE XANTHATE

1. L'ELECTROCHIMIE DU GROUPE XANTHATE LIE A UN ATOME DE CARBONE :

1.1. Contexte et motivation de l'étude :

Nous allons maintenant étudier les possibilités de l'électrochimie pour éliminer le groupe xanthate. Deux types de réactions ont été retenus :

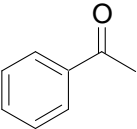
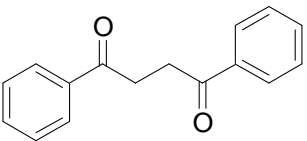
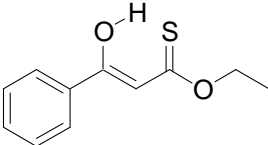
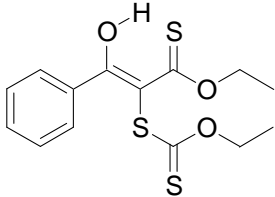
- la réduction cathodique directe afin de substituer le groupe xanthate par un hydrogène,
- l'oxydation anodique à l'aide d'un médiateur afin d'effectuer une cyclisation en tétralone.

Par voie chimique, ces réactions ont été réalisées dans notre département dans des conditions oxydantes en utilisant une quantité stoechiométrique de peroxyde. La première réaction ¹⁶¹ s'effectue dans le 2-propanol qui sert de donneur d'hydrogène vis-à-vis du radical phénacyle. Dans la seconde réaction ¹⁶², l'excès de peroxyde sert à ré-aromatiser le radical cyclique formé intermédiairement. Dans les 2 cas, il se forme comme sous-produit un équivalent de xanthate à chaîne grasse qui peut poser des problèmes de purification. L'intérêt attendu de l'approche électrochimique est d'éviter la formation de ce sous-produit.

1.2. Bibliographie de l'oxydo-réduction du groupe xanthate appliquée à l'électrosynthèse :

Contrairement aux études sur l'anion et son dimère, l'électrochimie de molécules comportant un groupe xanthate lié à un atome de carbone, dans une optique de synthèse, n'a fait l'objet que de deux publications à notre connaissance.

La première étude porte sur la réduction du xanthate de phénacyle (**4.2**) en solvant aprotique : DMF, LiClO₄ 0,3 M (sur cathode de mercure à -1,5 V/ECS, les compartiments étant séparés par un verre fritté)¹⁶³. Les auteurs ont isolé les quatre produits suivants :

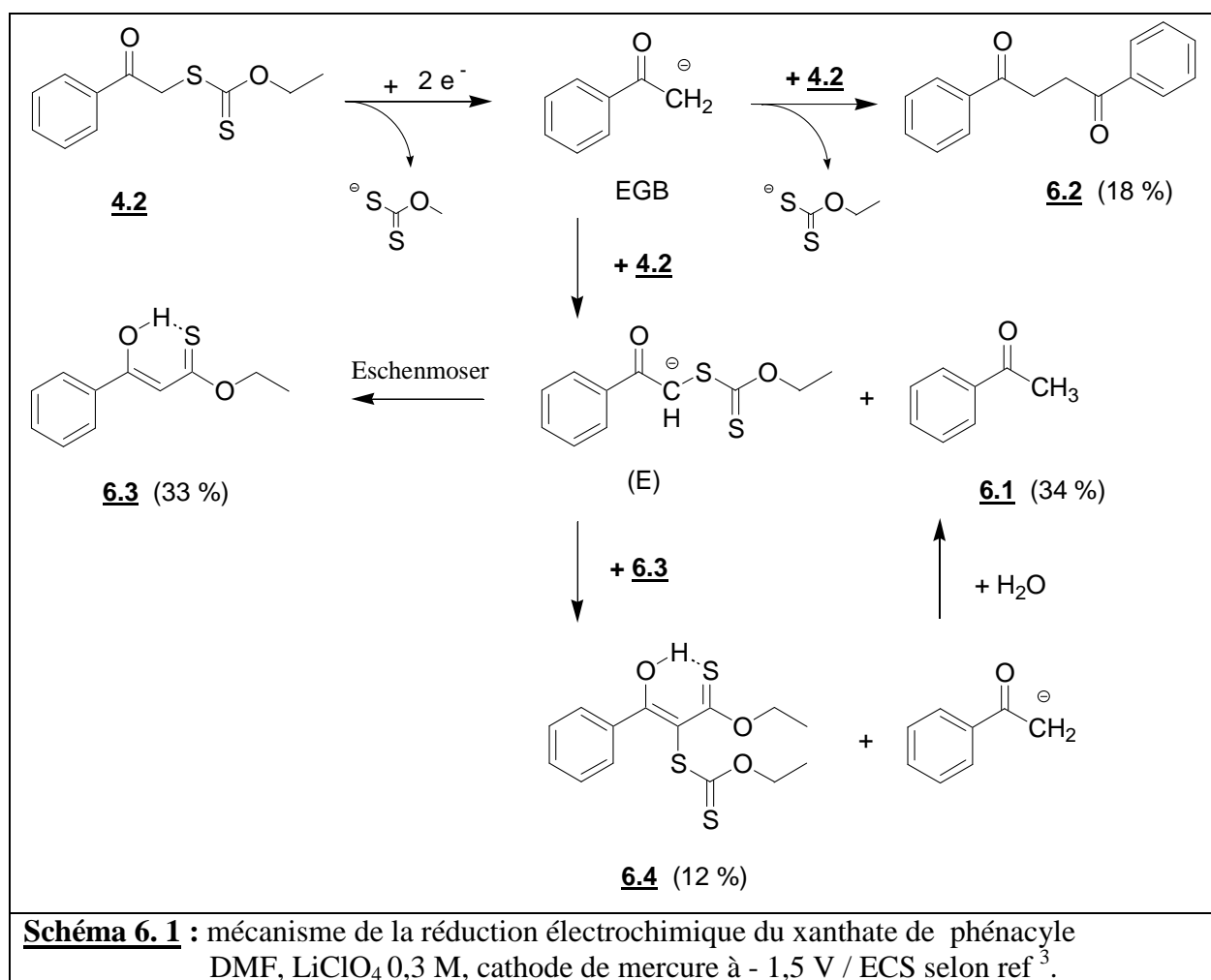
			
6.1 : Acétophénone 34%	6.2 : dimère sans Xa : 18%	6.3 : perte 1 S forme énol : 33%	6.4 : addition anion sur 6.3 : 12 %

¹⁶¹ LIARD A., QUICLET-SIRE B., ZARD S.Z.,
Tetrahedron Lett., **1996**, 37 (33), 5877-5880.

¹⁶² LIARD A., QUICLET-SIRE B., SAICIC R.N., ZARD S.Z.,
Tetrahedron Lett., **1997**, 38 (10), 1759-1762;

¹⁶³ PICAZO O., BATANERO B., BARBA F.,
J. Chem. Research, **2000**, 300-322

Les auteurs proposent un mécanisme de réduction à 2 électrons conduisant à un carbanion. Celui-ci peut attaquer une molécule de produit de départ, soit pour donner le dimère **6.2** par une substitution nucléophile, soit agir comme une base électrogénérée pour déprotonner le méthylène en α du xanthate et conduire au dérivé **6.3** par une réaction de Eschenmoser¹⁶⁴ à partir de l'intermédiaire (E). **6.3** peut être préparé par action de l'hydrure de sodium dans le THF¹⁶⁵. L'acétophénone **6.1** serait ou bien un sous-produit de cette réaction ou bien se formerait par protonation du carbanion avec l'eau résiduelle du milieu issus d'une attaque de l'intermédiaire (E) sur le xanthate de départ conduisant au sous-produit **6.4** avec addition d'un groupe xanthate.



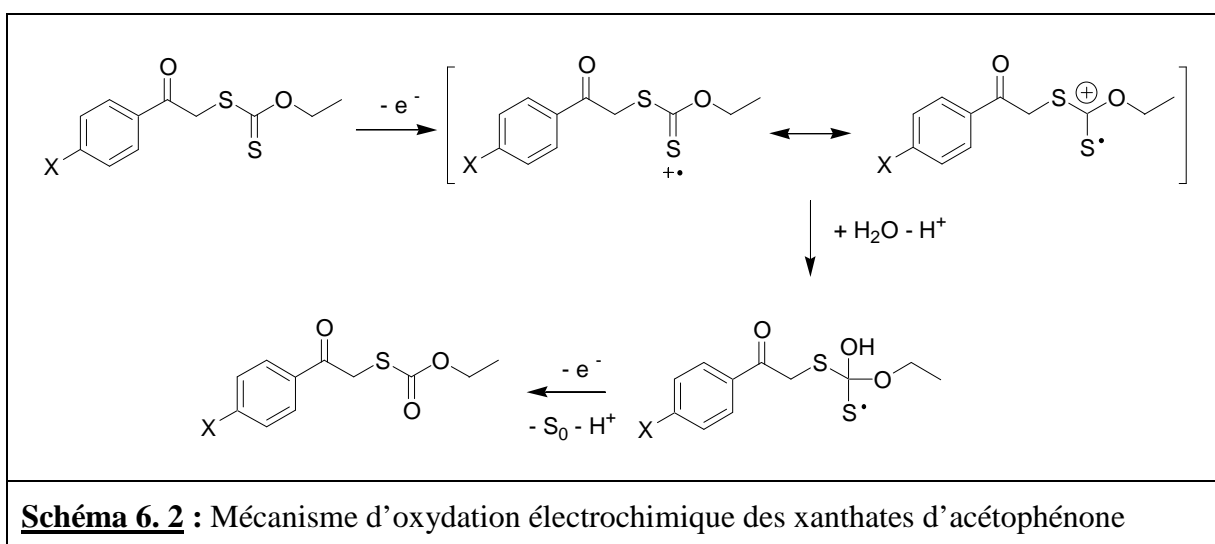
On peut aussi penser que la formation de dimère **6.2** en quantité non négligeable, passe par une dimérisation du radical correspondant. Toutefois, la formation de l'acétophénone montrerait qu'il y a compétition entre la dimérisation radicalaire et la réduction possible au stade de carbanion. Nous pouvons noter que ce milieu ne comporte pas un donneur de

¹⁶⁴ ROTH M., DUBS P., GÖTSCHI E., ESCHENMOSER A.,
Helv. Chim. Acta, **1971**, 54 (2), 710-734

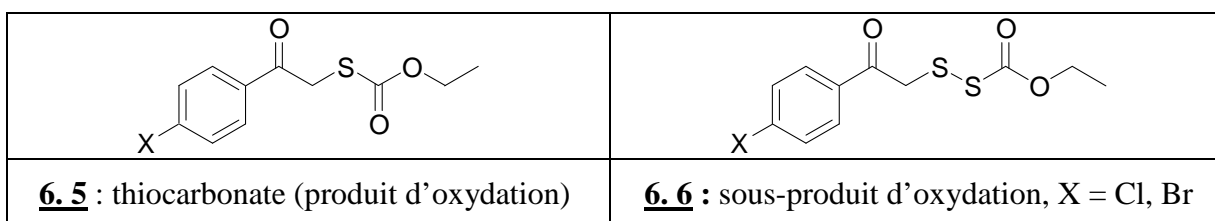
¹⁶⁵ BRIDGES A.J., WHITHAM G.H.,
J. Chem Soc., Perkin Trans. I., **1975**, 1603-1606

protons convenable. Ainsi, la réaction de réduction directe en acétophénone **6.1** n'est pas très sélective. Le mécanisme est orienté par le carbanion (EGB) se conduisant comme base électro-générée. Les auteurs mentionnent également que le dérivé **6.3** présente une première vague polarographique à $E_{1/2} = -1,7$ V/ECS, plus négative que celle du xanthate de départ **4.2** ($E_{1/2} = -1,5$ V/ECS).

La seconde étude réalisée par la même équipe porte sur l'oxydation anodique de huit xanthates de phénacyle diversement substitués sur l'aromatique¹⁶⁶. Dans l'acétonitrile, LiClO_4 0,1 M.l⁻¹ en présence de 1 % d'eau, sur platine à + 1,8 V/ECS, le soufre doublement lié est remplacé par un oxygène (Schéma 6.2). Les thiocarbonate **6.5** sont ainsi obtenus avec d'excellents rendements (90-97%) (produits analogues au **8.1** avec X = H : voir chapitre 8).



Avec les dérivés para chloro et para-bromo, il se forme aussi quelques pourcents d'un dithioperoxy carbonate **6.6** avec addition d'un oxygène et formation d'une liaison S-S. Ce type de structure a également été également obtenu par oxydation chimique avec l'acide métachloroperbenzoïque¹⁶⁷.



¹⁶⁶ PICAZO O., BATANERO B., BARBA F.,
J. Org. Chem., **2001**, 66, 320-322

¹⁶⁷ MARRIERE E., CHEVRIE D., METZNER P.,
J. Chem Soc., Perkin Trans. I, **1997**, 2019-2020

Par ailleurs, l'oxydation électrochimique directe ou indirecte de xanthate cyclisable en tétralone n'a pas été décrite à notre connaissance.

2. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU XANTHATE DE PHENACYLE :

2.1. Introduction :

Avant d'aborder l'aspect synthétique, nous avons étudié le comportement de ces dérivés par voltamétrie cyclique afin de déterminer le potentiel de réduction du groupe xanthate et de mettre en évidence la libération de l'anion correspondant. Par comparaison avec des modèles simplifiés, nous avons pu attribuer certains pics à d'autres fonctions électroactives.

Par ailleurs, compte tenu des fortes interactions (dues à l'adsorption) entre les anions xanthates ou le bis-xanthate et les matériaux d'électrode (voir bibliographie chapitre 5), nous avons pensé qu'il pouvait en être de même lorsque ce groupe était lié au carbone.

Ainsi, à côté du carbone vitreux (considéré à priori comme ayant peu d'interactions) et du platine, qui permettent d'explorer un large domaine de potentiel aussi bien anodique que cathodique, nous avons tracé des courbes sur l'or, l'argent et le cuivre (et dans certains cas sur le palladium) afin de déterminer les potentiels redox et déceler d'éventuels effets électrocatalytiques. De tels effets ont été mis en évidence, sur l'argent par exemple, lors de la réduction d'halogénures d'alkyle (voir bibliographie chapitre 7).

Les courbes ont été tracées dans les mêmes conditions^{NB}, sur une large variété de structures choisies en fonction de leur disponibilité et du mode d'introduction du groupe xanthate. De manière générale, nous avons exploré d'abord les potentiels jusqu'au front afin de mettre en évidence toutes les étapes de réduction puis nous nous sommes arrêtés à la première étape afin de détecter la libération de l'anion xanthate suite à la coupure de la liaison C-S. Nous commencerons par une étude détaillée du comportement du xanthate de phénacyle afin d'approfondir certains points du mécanisme de réduction (électrodes modifiées, voltamétrie cyclique à grande vitesse, ajout d'un donneur de protons, ajout d'un sel de lithium).

^{NB}. Montage VCB (partie expérimentale générale § A.2.)

Acétonitrile, tétrafluoborate de tétraéthylammonium (0,1 Mol.l⁻¹).

Ce milieu est l'un de ceux permettant d'explorer le plus large domaine de potentiel en particulier en réduction. Sauf indications contraires, les concentrations en substrat sont de l'ordre de 5.10⁻³ M.l⁻¹. Ainsi, les intensités sont comparables sur GC d'une part, ou Pt et Au d'autre part, à géométrie bien définie. Sauf dans l'étude en fonction de la vitesse de balayage, celle-ci est fixée à 0,2 V.sec⁻¹.

Dans ce cas, les enregistrements des courbes ont été effectués sur papier avec une table traçante avec une sensibilité de 0,2 V.cm⁻¹ sur l'axe des potentiels afin de couvrir tout l'ensemble des phénomènes redox.. Ainsi, la précision des mesures est au mieux de 0,5 mm soit 10 mV.

2.2. Produits de référence :

2.2.1. anion *O*-éthyl dithiocarbonate (anion xanthate) : (en complément de la figure 5.1)



5.1

Sur la Figure 5.1, nous avons vu que l'anion xanthate donnait un pic d'oxydation irréversible sur les 3 électrodes permettant d'explorer un large domaine anodique :

Carbone vitreux $E_p = +0,14 \text{ V}$ (figure 5.1.B)

Platine $E_{p_{\text{Ox1}}} = +0,08 \text{ V}$ (figure 5.1.C)

Or $E_{p_{\text{Ox1}}} = +0,13 \text{ V}$ (figure 5.1.D)

Sur cuivre (figure 6.1.A), nous observons un pic anodique $E_{p_{\text{Ox1}}} \approx -0,8 \text{ V}$ attribuable à une avancée de l'oxydation du métal avec formation du sel correspondant. Le dérivé formé se réduit au retour à $E_{p_{\text{R1}}} = -1,35 \text{ V}$.

Sur argent et sur palladium (figures 6.1.B et 6.1.C), l'allure des courbes est comparable. On observe deux pics d'oxydation auxquels correspondent au retour deux pics de réduction qui traduisent l'oxydation avancée du métal en présence de l'anion xanthate et la formation de sels insolubles sur la surface de l'électrode. Nous sommes en présence de deux systèmes quasi réversibles :

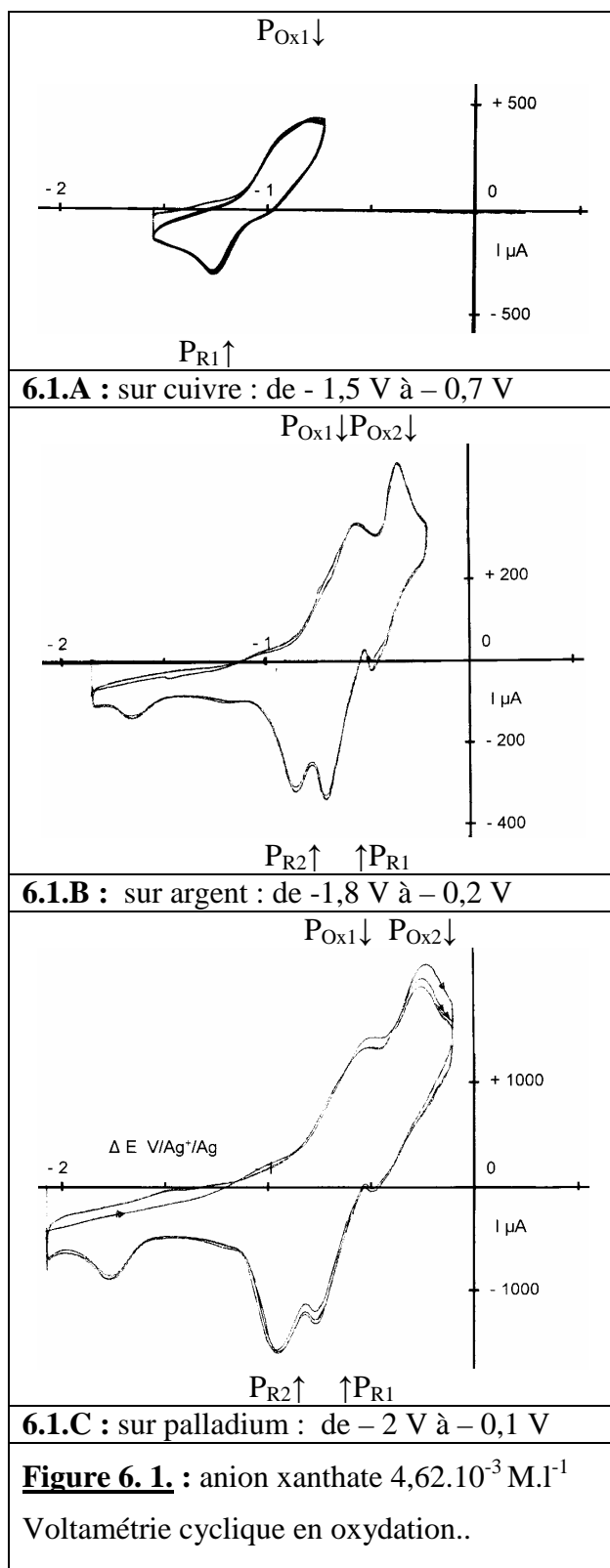
Sur Ag : $P_{\text{Ox1}} / P_{\text{R1}} = -0,55 \text{ V} / -0,85 \text{ V}$

$P_{\text{Ox2}} / P_{\text{R2}} = -0,35 \text{ V} / -0,70 \text{ V}$

Sur Pd : $P_{\text{Ox1}} / P_{\text{R1}} = -0,50 \text{ V} / -0,97 \text{ V}$

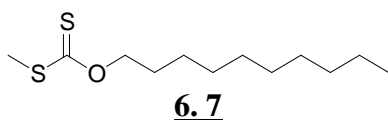
$P_{\text{Ox2}} / P_{\text{R2}} = -0,23 \text{ V} / -0,78 \text{ V}$

L'allure des courbes rappelle celle obtenue avec des halogénures sur ces deux métaux



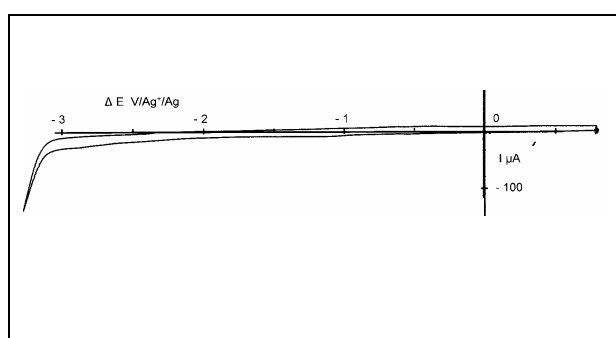
Les phénomènes d'oxydation de ces trois métaux sont assez complexes et assez mal définis en particulier à des faibles concentrations. Aussi, avons-nous préféré retenir le pic d'oxydation unique situé autour de + 0,1 V observé sur carbone vitreux, platine et or comme « traceur » pour suivre la libération de l'anion xanthate (voir Figure 5.1).

2.2.2. S-méthyl O-octyl dithiocarbonate :

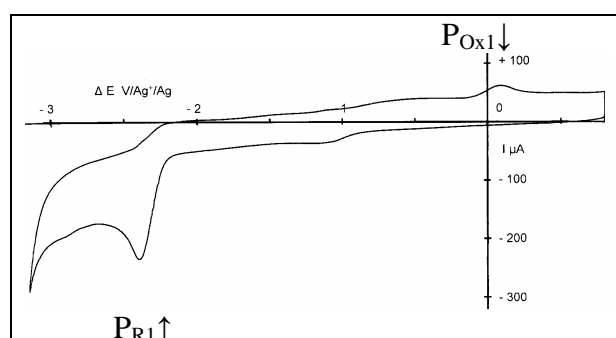


$C_{12}H_{24}OS_2$
Exact Mass: 248,13
Mol. Wt.: 248,45

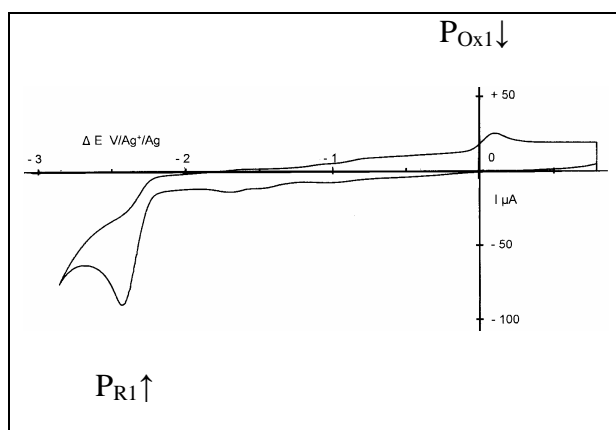
Le groupe xanthate, seule fonction réductible sur ce composé, présente un pic irréversible unique vers $-2,4$ V sur carbone vitreux, platine et or (Figures 6.2.B, C et D). Au retour, on décèle un pic d'oxydation de l'anion xanthate libéré vers de $+0,1$ V. La faible intensité de ce pic s'explique par le temps relativement long écoulé entre les pics de réduction et d'oxydation (≈ 12 secondes à $0,2$ V.sec $^{-1}$) entraînant une diffusion importante de l'anion vers la solution. Celui-ci n'est alors plus disponible pour sa détection à l'électrode.



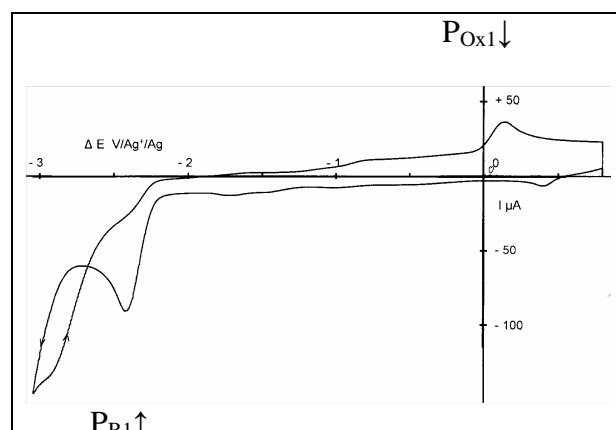
6.2.A :: milieu seul sur carbone vitreux, pied du front de réduction : $-3,1$ V



6.2.B : xanthate **6.6** sur carbone vitreux, $P_{R1} = -2,38$ V ; au retour $P_{Ox1} = +0,08$ V



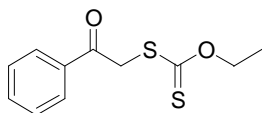
6.2.C : xanthate **6.6** sur platine, $P_{R1} = -2,41$ V ; au retour $P_{Ox1} = +0,13$ V



6.2.D : xanthate **6.6** sur or, $P_{R1} = -2,41$ V ; au retour $P_{Ox1} = +0,15$ V

Figure 6.2 : voltamétrie cyclique du S-méthyl O-octyl dithiocarbonate **6.7** : $4,83 \cdot 10^{-3}$ M.l $^{-1}$

2.3. Etude approfondie du comportement du xanthate de phénacyle (ou d'acétophénone) :



C₁₁H₁₂O₂S₂
 Exact Mass: 240,03
 Mol. Wt.: 240,34

4.2

2.3.1. Influence du matériau d'électrode sur les potentiels de réduction (1^{ère} série de mesures) :

Ce composé présente trois pics de réduction irréversibles avant le front du milieu (figures 6.3.A.1,2,3). Le premier pic est attribuable à la réduction du groupe xanthate avec libération de l'anion correspondant qui est mis en évidence par son pic d'oxydation au balayage retour (sur GC, Pt et Au) (balayage sur 1^{ère} étape : figures 6.3.B.1,2,3). Sa forme est celle d'un pic de diffusion classique irréversible.

Tableau 6. 1 : voltamétrie cyclique sur le xanthate de phénacyle **4.2.** :
 détermination du potentiel des pics sur six matériaux d'électrodes différents.

N° courbe	Elec- trode	Balayage en Volt	Cycle N°	EP _{R1}	E P _{R2}	E P _{R3}	E P _{Ox1} Xa ⁻	**Autres Pics Ox	remarques
6.3.A.1	GC	+0,7 à -3,1	1 aller 1 retour	-1,82	-2,40	-2,67	+0,04	-0,62*	* très étalé
6.3.B.1	GC	+0,7 à -2,1	1 aller 1 retour	-1,84			+ 0,07*		* étalé
6.3.A.2	Pt*	+1,0 à -2,4	1 aller 1 retour	-2,08	-2,38		+0,04*		* étalé
6.3.B.2	Pt	+1,0 à -2,2	1 aller 1 retour	-2,06			+0,05*		* étalé
6.3.A.3	Au	+0,7 à -2,8	1 aller 1 retour	-1,95	-2,38	-2,67	+0,04*	-0,54*	* très étalé
6.3.B.3	Au	+0,7 à -2,15	1 aller 1 retour	-1,96			+0,04*		* très étalé
	Ag	-0,3 à -2,8	1 aller 1 retour	-1,96	-2,38	-2,68	*		*mal défini
	Ag	-0,3 à -2,15	1 aller 1 retour	-1,95				-0,65 à -0,3	3 pics
	Cu	-0,6 à -2,8	1 aller 1 retour	-2,02	-2,48	-2,71	-0,72		
	Pd	-0,2 à -2,8	1 aller 1 retour	-1,98	-2,42	-2,71	≈ -0,5*	-1,2*	Pic 3 intense *très étalé
	Pd	-0,2 à -2,2	1 aller 1 retour 2 aller	-1,98 -0,49	-0,92	-1,98	-0,34* -0,48	-0,68 ; -0,52 -0,92*	* complexe *étalé

* compte tenu de la proximité du front sur platine, nous n'avons pu mesurer la 3^{ème} étape.

** Au retour du balayage sur 3 étapes, on observe au retour un pic d'oxydation nouveau assez intense et étalé difficile à attribuer (sur GC et Au). Sur Cu, Ag et Pd, l'interprétation des pics d'oxydation est rendue complexe par la formation des xanthates de ces métaux.

Le second pic est dû à la réduction du carbonyle (confirmé par l'étude comparative avec des modèles : voir § 2.3.5). Sa forme est généralement aiguë et assez symétrique. A ce stade,

nous ne pouvons pas attribuer le 3^{ème} pic. Les valeurs des potentiels des pics sont consignées dans le tableau 6.1. (GC, Pt et Au ont testé pratiquement sur tous les autres xanthates).

Sur les trois autres métaux, l'allure générale des courbes est comparable. Toutefois, l'intensité relative du troisième pic est nettement plus forte sur palladium. On note souvent une amorce de réversibilité sur le second pic.

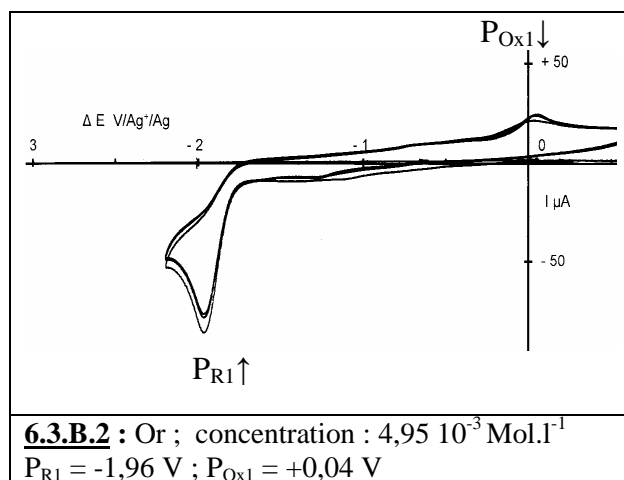
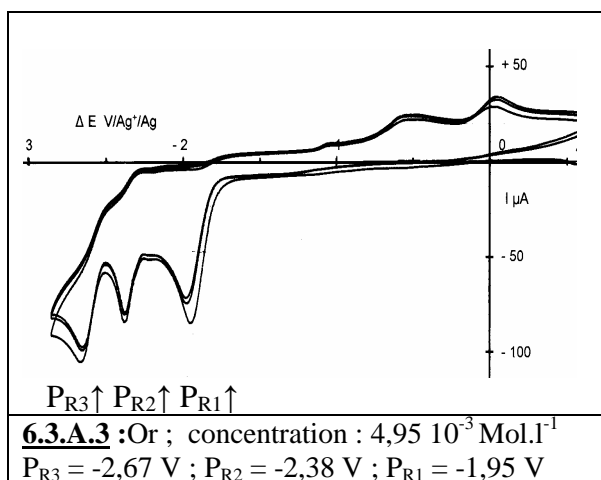
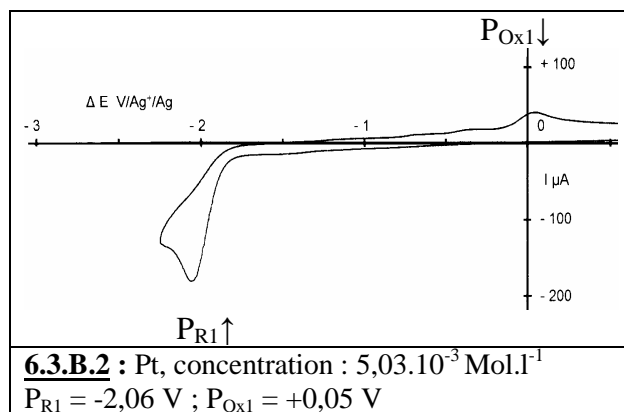
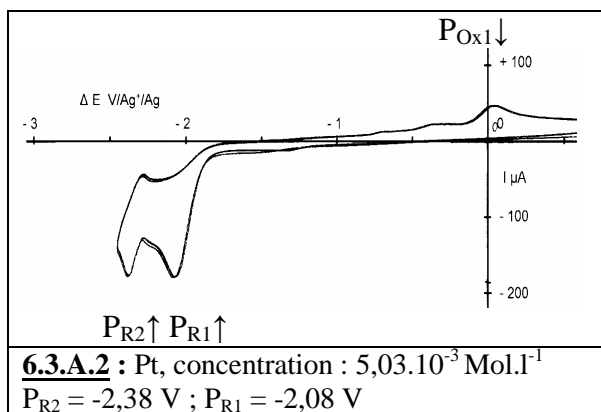
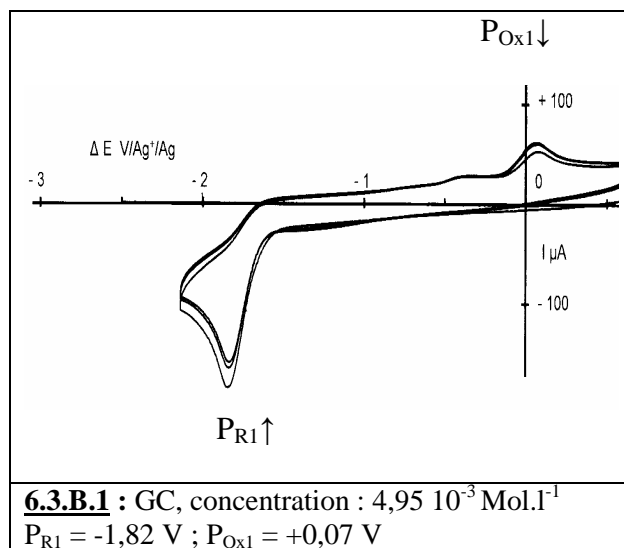
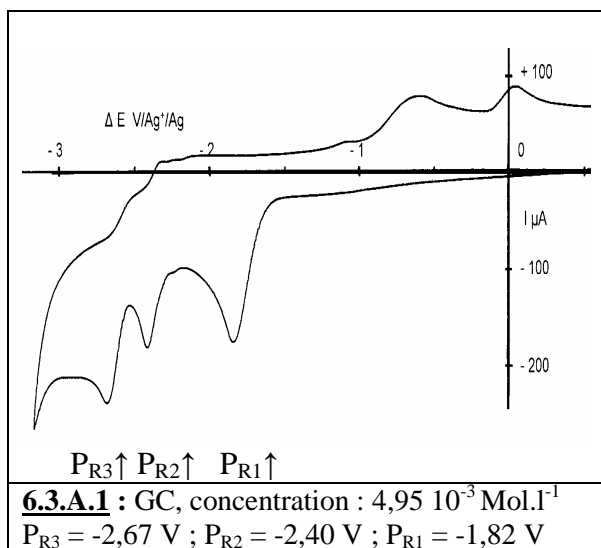


Figure 6.3 : Xanthate de phénacyle : Voltamétrie cyclique en réduction

Nous pouvons aussi constater que le potentiel du pic du xanthate varie de manière non négligeable selon le matériau. Par contre, le second pic varie relativement peu (sauf sur Cu). Le même comportement est observé dans le DMF, chlorure de tétraéthylammonium 0,1 M.

2.3.2. Influence du matériau d'électrode (étude complémentaire sur 4 autres métaux purs)

Pour compléter cette étude, nous avons sélectionné quatre autres métaux décrits pour interagir fortement avec les anions xanthates. Toutefois, nous n'avons pas cherché à mettre en évidence la 3^{ème} étape, la position du front étant souvent trop rapprochée. Nous n'avons pas cherché non plus à mettre en évidence les pics d'oxydation car ils sont complexes et dus à des phénomènes correspondant à l'avancée du pied du front des métaux en présence de l'anion libéré.

Sur Ni, Fe et Sn, l'effet sur le recul du potentiel est analogue à celui trouvé sur le platine.

A contrario, le plomb est le métal qui se rapproche le plus du carbone vitreux.

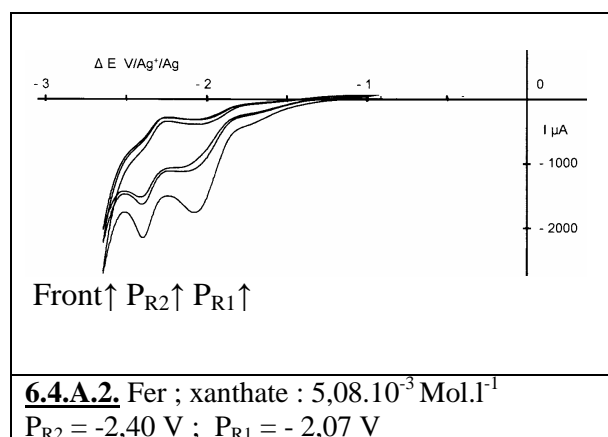
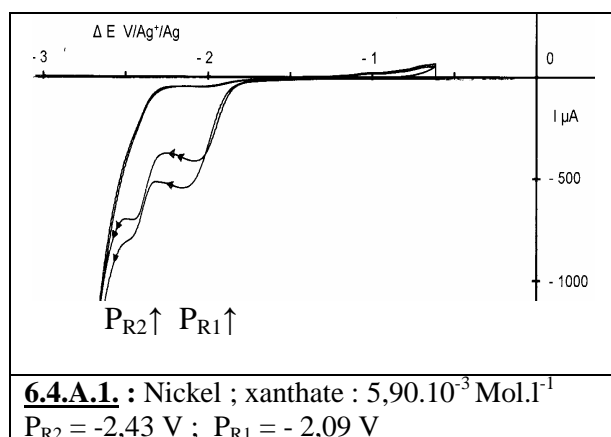
Tableau 6.2 : voltamétrie cyclique sur le xanthate de phénacyle **4.2.** : détermination du potentiel des pics de réduction sur quatre nouveaux métaux

N° courbe	Elec-trode	Balayage en Volt	Cycle N°	Ep1	Ep2	Pics Ox
6.4.A.1	Ni	-0,4 à -2,5	1 aller 1 retour	-2,09	-2,43	**
6.4.A.2	Fe	-0,9 à -2,6	1 aller 1 retour	-2,07	-2,40*	**
6.4.A.3	Sn	-0,8 à -2,6	1 aller 1 retour	-2,09	-2,40*	**
6.4.A.4	Pb	-0,5 à -2,5	1 aller 1 retour	-1,89	-2,42*	***

* sur le second pic : amorce de réversibilité

**pic d'oxydation non déterminé

*** Sur Pb : pics d'oxydation étalés à -1,08 ; -0,55 V



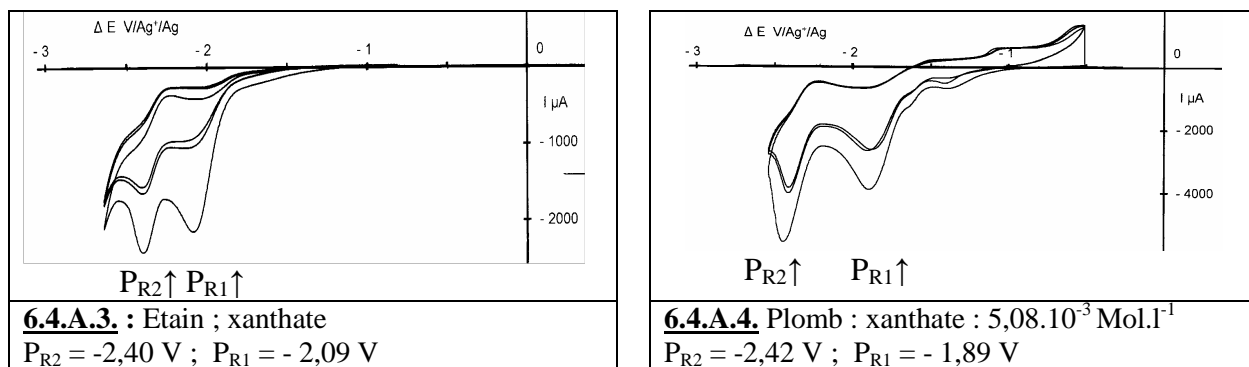


Figure 6.4 : Voltamétrie cyclique en réduction du xanthate de phénacyle : $4,91 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$ sur nickel, fer, étain, plomb (*électrodes constituées d'un fil métallique*)

2.3.3. Recherche d'un effet catalytique sur des électrodes modifiées :

SIMONET J. et al. ont décrit des méthodes permettant de modifier des surfaces métalliques à l'échelle nanométrique soit en y déposant un second métal soit par voie électrolytique¹⁶⁸ soit par un simple trempage^{169, 170} du cuivre dans une solution d'un sel de palladium. Selon ces auteurs, les électrodes ainsi modifiées permettent de générer directement des radicaux par réduction monoélectronique d'halogénures d'alkyle. Nous avons préparé ce type d'électrode Pd/Pd et Pd/Cu puis nous avons appliqué cette dernière méthode (mettant en œuvre un échange métal/cation) pour réaliser des dépôts d'or sur cuivre, d'or sur argent ou d'argent sur cuivre. Ceux-ci se manifestent à l'échelle macroscopique par un changement de coloration de la surface du métal support. Le dépôt Ag/Cu n'est pas stable et disparaît rapidement par immersion dans une solution de xanthate dans l'acétonitrile.

Nous avons ensuite tracé des courbes sur ces électrodes modifiées (tableau 6.3, figures 6.5).

Tableau 6.3 : xanthate de phénacyle **4.2.** sur électrodes modifiées

N° courbe	Elec-trode	Balayage en Volt	Cycle N°	Ep1	Ep2	Ep3	Remarques*
6.5.A.1.	Pd/Pd	-0,2 à -2,8	1 aller	-1,98	-2,44	≈ -2,8	1 pic + 2 vagues
6.5.A.2.	Pd/Cu	-0,3 à -2,15	1 aller	-1,96	-2,40	-2,71	
6.5.A.3.	Au/Cu	-0,6 à -2,8	1 aller	-1,98	-2,43	-2,77	2 pics + 1 vague
	Au/Ag	-0,3 à -2,8	1 aller	-1,94	-2,38	-2,62	Pic n°3 intense

* au retour courant d'oxydation assez étalé ; pas de pic très bien défini

¹⁶⁸ SIMONET J.,
J. Electroanal. Chem., **2005**, 583 (1), 34-45

¹⁶⁹ SIMONET J.,
Electrochem. Comm., **2005**, 7, 619-626

¹⁷⁰ SIMONET J., POIZZOT P., LAFFONT L.,
J. Electroanal. Chem., **2006**, 591 (1), 19-26

En conclusion, nous n'avons pas observé une avancée conséquente du potentiel qui aurait été induite par un effet électro-catalytique sur la réduction du groupe xanthate comme c'est le cas avec les halogénures d'alkyle sur l'électrode de Pd/Cu décrite par SIMONET.

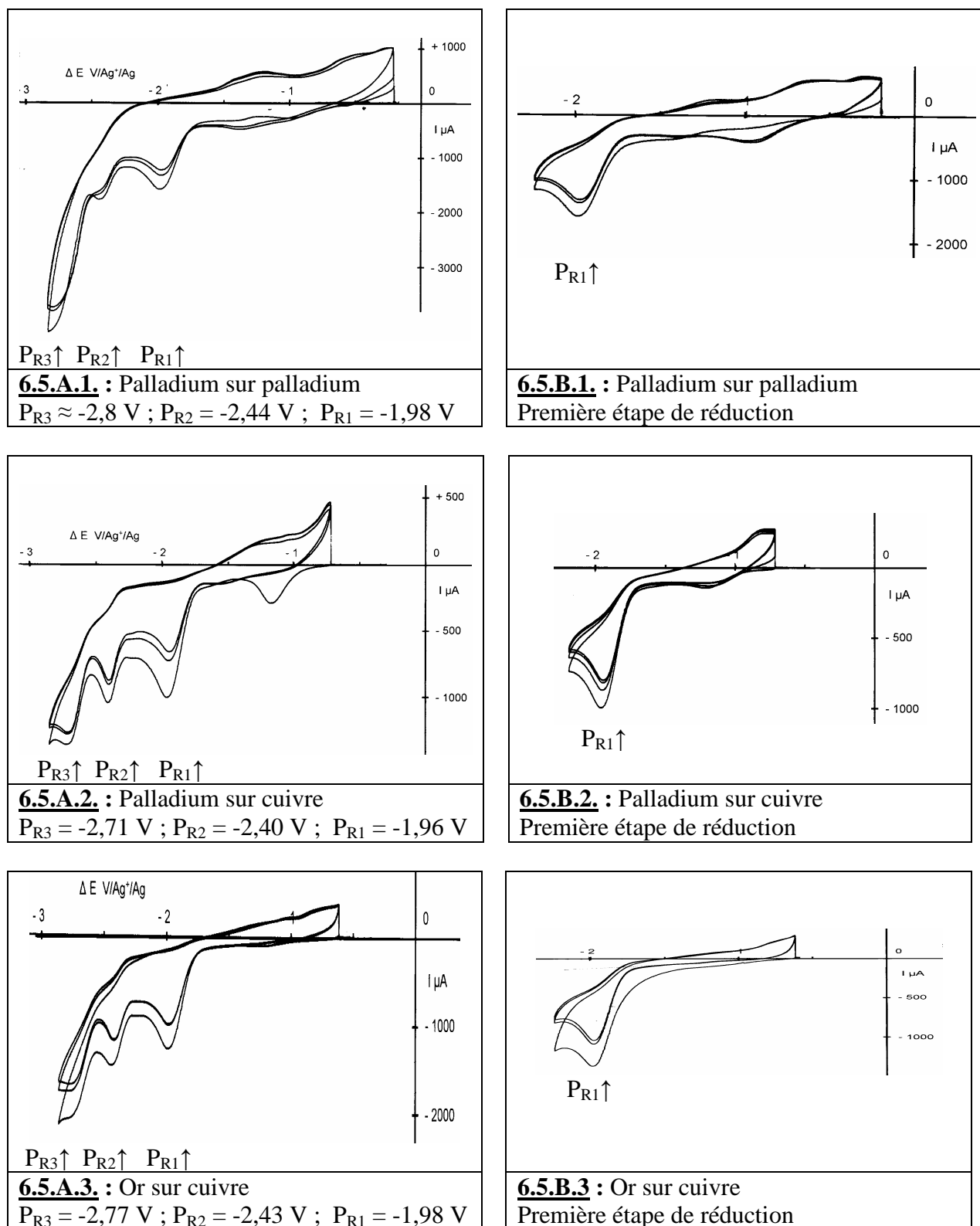


Figure 6.5 : Voltamétrie cyclique en réduction sur électrodes modifiées composites
 Xanthate d'acétophénone : $4,95 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$

Les valeurs mesurées dans notre étude se rapprochent de celles déterminées sur le métal pur donnant la valeur la moins négative, à savoir :

- 1,96 V sur Pd/Cu contre - 1,98 V sur palladium pur plutôt que - 2,02 V sur cuivre pur,

- 1,98 V sur Au/Cu contre - 1,95 V sur or pur plutôt que sur - 2,02 V cuivre pur.

C'est donc le métal déposé qui fixe la valeur du potentiel du pic.

2.3.4. Conclusions sur l'influence du matériau de l'électrode :

Le matériau d'électrode a une influence relativement importante sur le potentiel du premier pic de réduction du xanthate. Sur l'ensemble des matériaux testés, le carbone vitreux, réputé pour n'avoir que peu d'interactions avec les substrats, est le matériau sur lequel le potentiel est le moins négatif (-1,82 V). Le potentiel est reculé de 250 mV environ sur des métaux comme le platine, le fer, l'étain ou le nickel, ce qui est significatif d'une interaction relativement forte du groupe xanthate avec la cathode. Les autres métaux ont un effet beaucoup moins marqué.

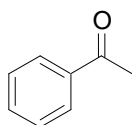
Ceci montre une forte adsorption du produit de départ sur ces métaux. Ce phénomène pourra être exploité pour améliorer la sélectivité en reculant la réduction du xanthate. A contrario, nous n'avons mis en évidence aucun effet électrocatalytique que ce soit sur un métal pur ou sur une électrode modifiée comme c'est le cas avec des halogénures d'alkyle.

En ce qui concerne la seconde étape (motif acétophénone), elle est peu influencée par la nature de l'électrode. Les potentiels restent dans une fourchette de 50 mV autour de - 2,4 V (excepté pour le cuivre).

2.3.5. Comparaison au comportement électrochimique de modèles simplifiés

L'objectif est de confirmer l'attribution du second pic et de tenter d'identifier le 3^{ème} pic..

Modèle 1 : acétophénone (courbe 6.6.1)



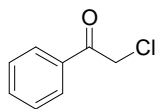
6.1

C₈H₈O
Exact Mass: 120,06
Mol. Wt.: 120,15

L'acétophénone présente 2 étapes de réduction. La 1^{ère} présente l'allure classique d'un pic de diffusion. Son potentiel \approx - 2,40 V varie peu sur les électrodes réputées inattaquables (GC, Pt, Au). On note une légère amorce de réversibilité. La 2^{ème} étape donne un pic irréversible étalé et peu intense proche du front et pas toujours décelable selon les électrodes. Cette 2^{ème} étape est nettement différente du 3^{ème} pic observé sur le xanthate. En

conclusion, ce modèle confirme que le second pic observé sur le xanthate d'acétophénone est bien dû à la présence du motif acétophénone.

Modèle 2 : 2-chloro acétophénone (courbe 6.6.2)

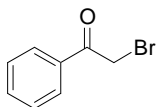


6.8

C₈H₇ClO
Exact Mass: 154,02
Mol. Wt.: 154,59
4,92.10⁻³ Mol.l⁻¹

Ce composé donne 2 pics de réduction principaux et un très peu intense. Le 1er pic est attribuable à la réduction irréversible de la liaison C-Cl (sur GC : Ep = - 1,68 V), avec libération de chlorure dont l'oxydation est décelée au retour à + 0,9 V. Le potentiel est très différent selon l'électrode. Il est très avancé sur argent et sur palladium (Ep= -1,38 V et - 1,50V respectivement). Ceci est dû à un effet électrocatalytique). Toutefois, il est reculé sur platine et sur or. Par contre, le 2^{ème} pic dû au carbonyle varie relativement peu selon les matériaux (sauf sur cuivre). Il est remarquable d'observer des effets aussi différents sur le potentiel de ces deux fonctions. Le 3^{ème} pic est peu intense et étalé. Il n'est pas comparable à celui du xanthate.

Modèle 3 : 2-bromo acétophénone (courbe 6.6.3)

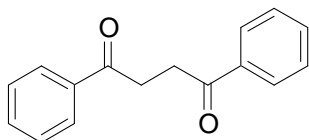


6.9

C₈H₇BrO
Exact Mass: 197,97
Mol. Wt.: 199,04

Ce dérivé bromé présente des analogies avec le dérivé chloré correspondant. Il donne 2 pics principaux de réduction. Le 1er pic est attribuable à la réduction irréversible de la liaison C-Br (sur GC : Ep = - 1,48 V), avec libération de bromure dont les 2 étapes sont décelées au retour (Br⁻/Br₃⁻ et Br₃⁻/Br₂). Le potentiel est très différent selon le métal, l'effet électrocatalytique étant important (sur argent Ep = - 1,19 V ; sur or : Ep = - 1,07 V). Par contre, le 2^{ème} pic dû au carbonyle varie peu selon l'électrode. Un 3^{ème} pic faible n'est décelé que sur GC.

Modèle 4 : dibenzoyléthane (courbe 6.6.4)



6.2

C₁₆H₁₄O₂
Exact Mass: 238,10
Mol. Wt.: 238,28

Etant donné qu'il se forme du dimère d'acétophénone selon la référence ³, nous avons cherché si le 3^{ème} pic du xanthate pouvait être dû à ce dérivé. Ce dernier présente deux étapes en réduction. La première est complexe : un pic principal vers - 2,4 V encadré de

deux épaulements (le premier se transforme en pic à 0,5 V/sec) et un second phénomène mal séparé du front vers - 3,16 V (uniquement décelé sur carbone vitreux).

La première étape se situe au potentiel de l'acétophénone. Aucune ne correspond au troisième pic de réduction du xanthate.

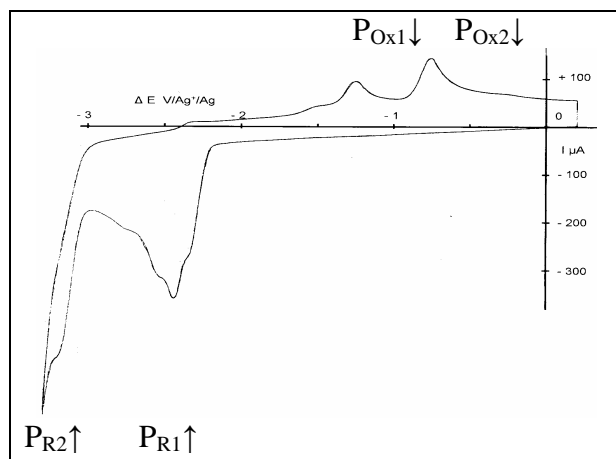
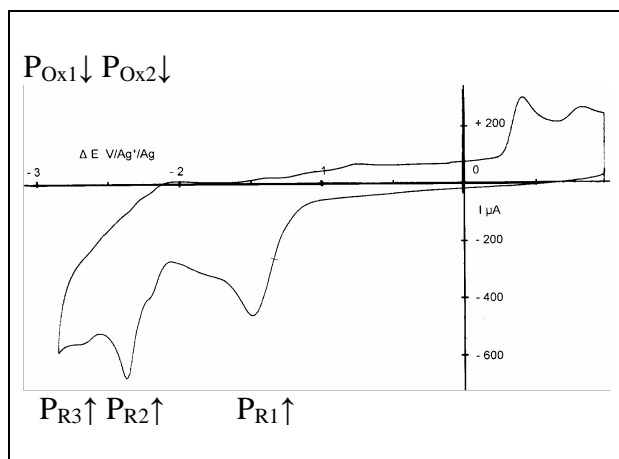
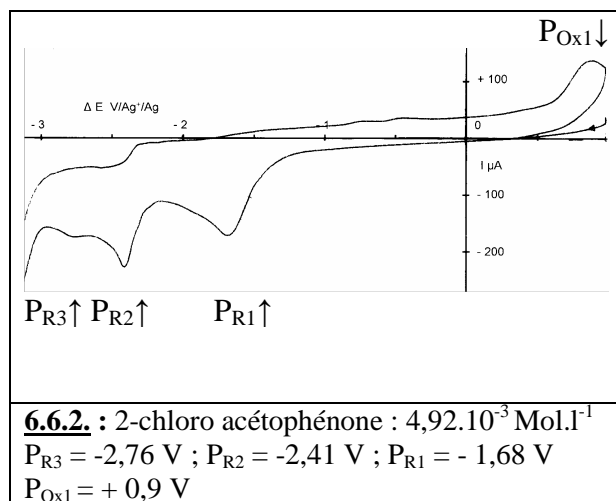
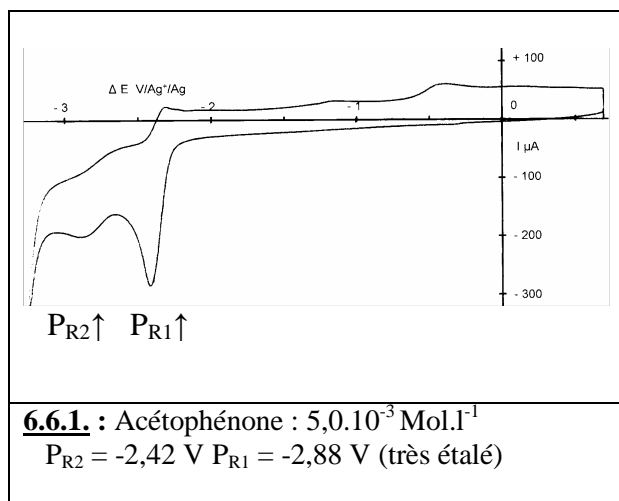
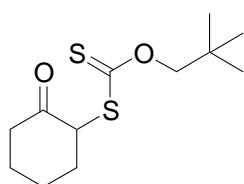


Figure 6.6 : voltamétrie cyclique de différents modèles simplifiés sur carbone vitreux

Notons que le potentiel de la 1^{ère} étape de réduction du xanthate de phénacyle est très proche de celui de la 2-chloro acétophénone sur carbone vitreux, platine et or.

Modèle 5 : xanthate de cyclohexanone



$C_{12}H_{20}O_2S_2$
 Exact Mass: 260,09
 Mol. Wt.: 260,42

6.10

Ce composé ne présente que 2 étapes irréversibles de réduction : un pic vers $-2,16$ V (précédé d'un épaulement) et une vague vers $-2,65$ V ($E_{1/2}$ sur carbone vitreux). Au balayage retour, on observe une amorce de réversibilité sur la dernière étape puis trois pics d'oxydation vers $-0,75$ V, 0 V (sur GC, Pt et Au : attribuables à l'anion libéré) et $\approx +0,2$ V.

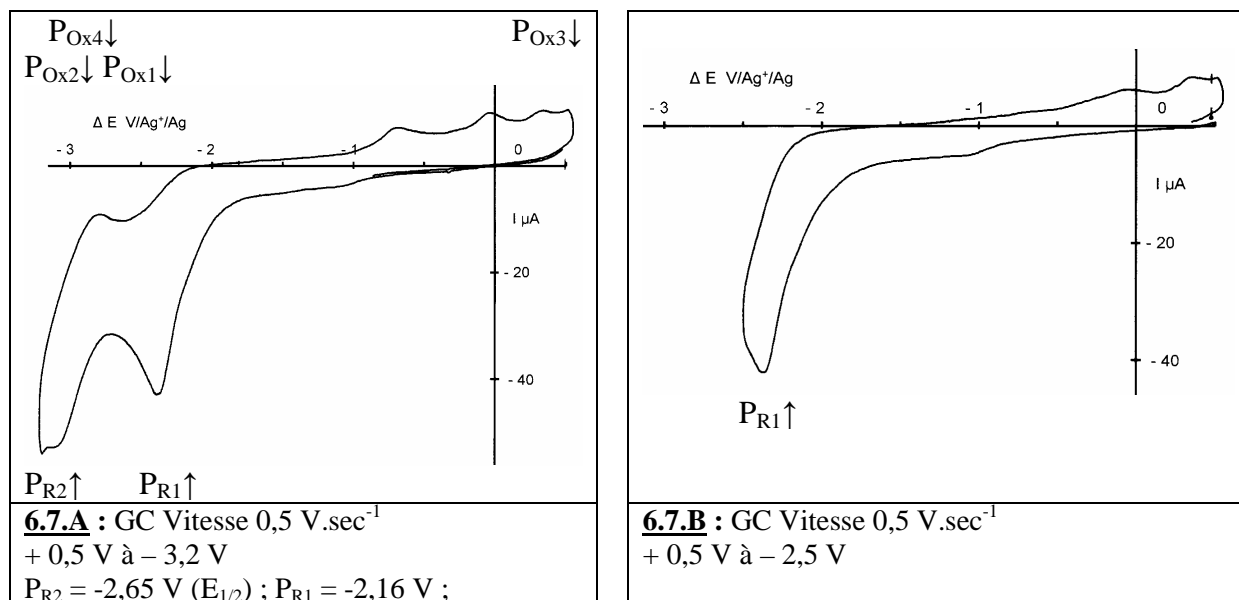


Figure 6.7 : xanthate de cyclohexanone : modèle **6.9** ; concentration : $5,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{l}^{-1}$

Dans les mêmes conditions, la cyclohexanone ne donne pas de signal avant le front. Nous nous affranchissons donc ici du pic de la cétone. Lorsqu'on augmente la vitesse de balayage, la seconde étape s'étale de plus en plus et son intensité diminue quand on la compare à celle du premier pic. Nous en déduisons que le second pic est bien dû à la présence d'un produit formé à partir de la première étape de réduction. Le mécanisme semble analogue à celui engendrant le 3^{ème} pic du xanthate de phénacyle. Il n'est présent que lorsqu'il y a à la fois une fonction carbonyle et un groupe xanthate.

2.3.6. Conclusions sur les comparaisons aux comportements des modèles simplifiés

En milieu non aqueux aprotique, avec un sel de tétraéthylammonium, il est confirmé que le second pic de réduction du xanthate d'acétophénone, situé vers $-2,40$ V, est dû à la présence du groupement cétone conjugué avec le cycle aromatique. Le comportement du xanthate étudié est assez proche de celui du dérivé chloré correspondant, en ce qui concerne les deux premières étapes de réduction.

Le troisième pic situé vers $-2,8$ V ne correspond pas au dimère mais apparaît lorsqu'il y a une cétone en β du xanthate. Par ailleurs, il est confirmé qu'il n'y a pas d'effet

électrocatalytique induit par le métal de la cathode sur la réduction du xanthate alors que ce phénomène a été mis en évidence clairement avec les dérivés chloré et bromés correspondants.

Soulignons enfin que l'étalement des pics ($E_p - E_{p/2}$) est différent selon la fonction touchée. Ce facteur est un indice de la vitesse de transfert d'électron.

2.3.7. Etude en fonction de la vitesse de balayage (sur la première étape de réduction) :

Les courbes ont été tracées sur or, à concentration 10 fois supérieure et à vitesse moyenne de 0,5 à 4 V.sec⁻¹ (Figure 6.8 ^{NB1}). Au balayage retour, avant le pic d'oxydation de l'anion xanthate libéré, on observe très nettement un nouveau pic d'oxydation (vers - 0,21 V) qui augmente avec la vitesse de balayage. Cependant, à 0,5 V.sec⁻¹, cette nouvelle étape n'est pratiquement pas perceptible. Ceci peut être du à une faible stabilité du produit formé et/ou à sa diffusion durant le balayage retour, le soustrayant ainsi au signal de l'électrode.

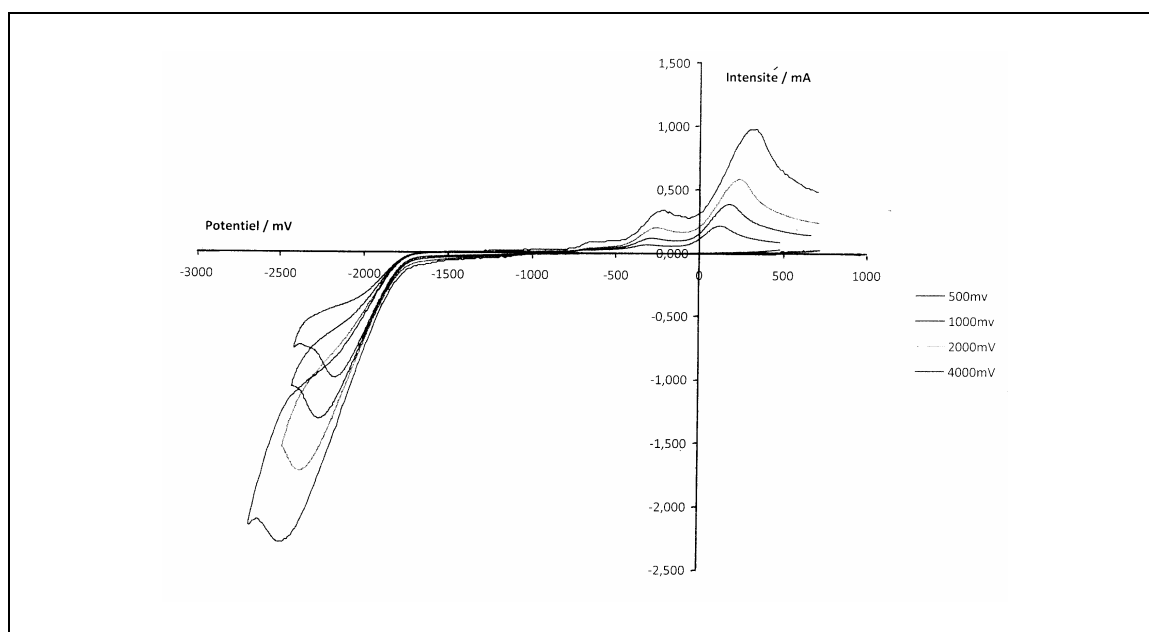


Figure 6. 8 : Voltamétrie cyclique : xanthate de phénacyle $5,14.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$
électrode indicatrice d'or, Montage VCM (partie expérimentale générale § A.3.)
vitesse de balayage : du moins intense au plus intense : 500, 1000, 2000, 4000 mV.sec⁻¹

2.3.8. Etude en fonction de la vitesse de balayage (sur les trois étapes de réduction) :

La voltamétrie cyclique a été étudiée jusqu'à 200 V.sec⁻¹ sur carbone vitreux ^{NB2}.

^{NB1} La chute ohmique n'a pas été compensée. En partie pour cette raison, les potentiels des pics sont fortement reculés par l'augmentation de la vitesse de balayage.

^{NB2} Ces courbes ont pu être tracées grâce à l'amabilité de Madame Anny JUTTAND dans son laboratoire à l'Ecole Normale Supérieure de Paris. La chute ohmique n'a pas été compensée : les pics sont aplatis aux plus grandes vitesses et fortement déplacés vers les potentiels négatifs.

L'intensité des trois pics de réduction évolue différemment suivant la vitesse de balayage (comparaison des courbes 6.8.A et 6.8.B). Le premier pic augmente moins vite que le second. Ce phénomène se retrouve sur le troisième pic de manière encore plus marquée. Le second pic dû au motif acétophénone présente, comme nous l'avons déjà remarqué, un aspect très symétrique. Ceci pourrait signifier qu'il y a un phénomène d'adsorption pour ce dérivé. L'augmentation plus forte de l'intensité confirmerait cette hypothèse puisque celle-ci est proportionnelle à V dans ce cas. Par contre, le troisième pic qui augmente moins vite, est plutôt dû à la formation d'un intermédiaire et sa hauteur dépendrait donc de la cinétique de la réaction. Au retour, les phénomènes sont complexes à interpréter. En fait, ils sont multiples car ils résultent de plusieurs transferts sur des fonctions différentes au balayage aller.

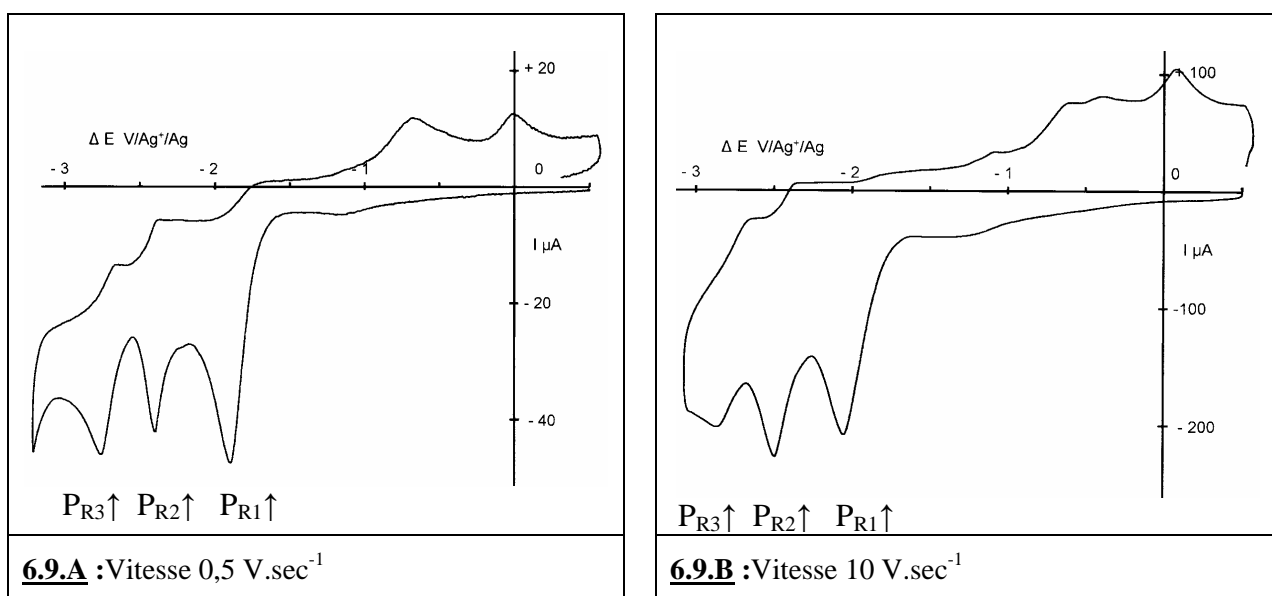
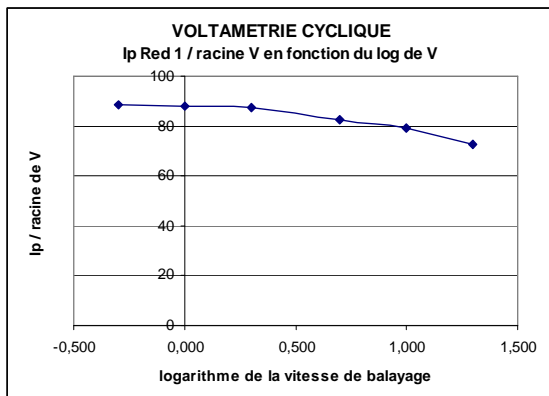
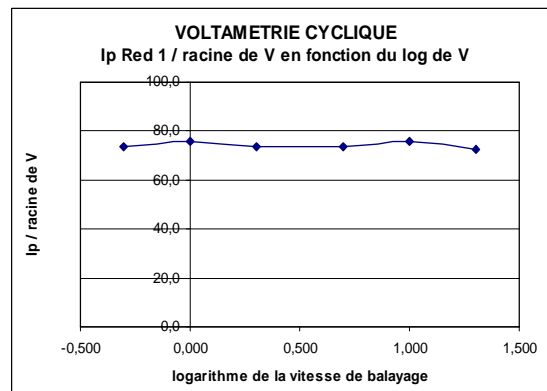


Figure 6.9 : Voltamétrie cyclique : xanthate de phénacyle **4.2** concentration : $5,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{l}^{-1}$ électrode indicatrice de carbone vitreux, Montage VCH (partie expérimentale générale § A.4.)

Par ailleurs, en limitant le balayage au premier pic, on n'observe pas d'amorce de réversibilité dans la gamme de vitesse explorée même à $200 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$. Si un tel phénomène s'était produit, il aurait été une preuve de la formation transitoire d'un radical anion. La réaction de libération du xanthate est donc plutôt en faveur d'un mécanisme concerté que d'un mécanisme séquentiel. Toutefois, il reste à prouver le caractère monoélectronique du 1^{er} pic. Les graphes 6.1.A et B présentent la variation du rapport de l'intensité du premier pic de réduction à la racine carrée en fonction du logarithme de la vitesse de balayage



6.1.A : Xanthate de phénacyle **4.2**
 $5,37 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



6.1.B : xanthate de cyclohexanone :
 modèle **6.9** ; concentration : $5,15 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$

Graph 6. 1 : Etude du rapport intensité du premier pic de réduction / racine carrée de la vitesse de balayage en fonction du logarithme de la vitesse de balayage de 0,5 à 20 $\text{V} \cdot \text{sec}^{-1}$

En augmentant la vitesse de balayage, on observe une diminution du rapport $I_p \text{ Red 1} / \sqrt{v}$ avec le xanthate de phénacyle (graphe **6.10.A**). A des vitesses supérieures à $20 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$, le phénomène est même accentué, mais les pics sont alors aplatis probablement parce que la chute ohmique n'est pas compensée. On ne peut pas en déduire avec certitude que l'on passe d'un transfert bi-électronique à un transfert monoélectronique puisque le radical anion n'a pas été mis en évidence. Avec le modèle (graphe **6.10.B**), ce paramètre reste constant.

2.3.9. Influence de l'addition d'un donneur de protons :

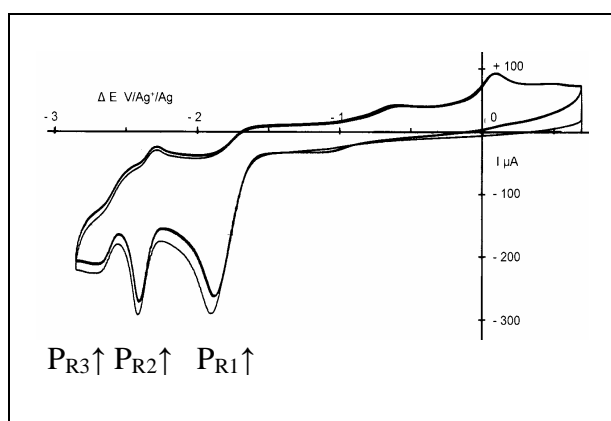
Nous avons essayé différents systèmes. Avec de l'acide acétique seul ou avec un tampon acide acétique/acétate de tétraméthylammonium, les protons donnent une vague avant celle des xanthates sur électrodes solides métalliques, ce qui complique l'interprétation des courbes.

Des résultats plus clairs sont obtenus avec des ajouts d'une solution de TBAHSO_4 dans l'acétonitrile qui ne présente pas cet inconvénient. Avec 1 équivalent acide par rapport au xanthate, on note une augmentation de l'intensité du premier pic et une forte diminution du troisième (courbe 6.10.A.1 sur GC et 6.10.B.1 sur or).

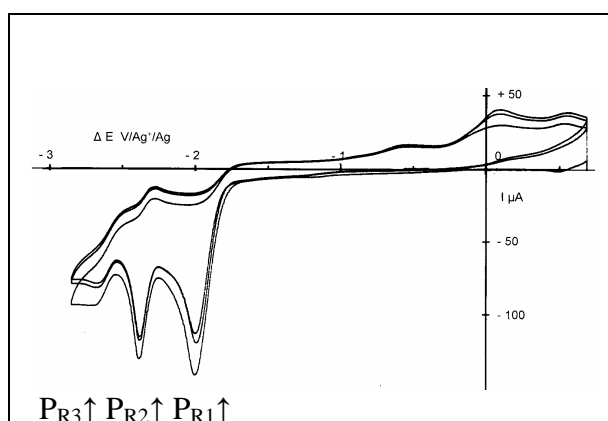
Avec 2 équivalents, le troisième pic disparaît complètement sur GC et le premier double d'intensité sur or (courbes 6.10.A.2 sur GC et 6.10.A.3 sur or ; à comparer respectivement aux courbes 6.3.A.1 et 6.3.A.3 sans ajout TBAHSO_4). Ces observations sont compatibles avec un mécanisme impliquant la protonation d'un intermédiaire basique (carbanion ou radical anion). Par ailleurs sur carbone vitreux, apparaît un nouveau pic à $-2,22 \text{ V}$ dû à un excès de protons.

Le sous-produit donnant le 3^{ème} pic est donc évité dans ces conditions. Il est possible qu'il se forme soit par alcalisation du milieu à proximité de la cathode (les xanthates ne sont pas stables en milieu basique), soit par réaction entre des espèces formées sur les deux premiers pics ou bien encore pour ces deux raisons.

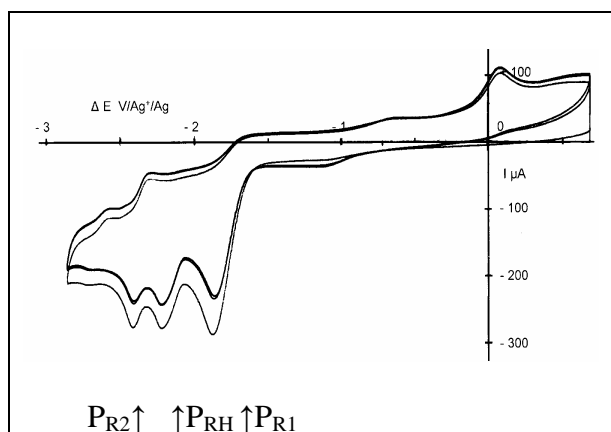
Au retour, on note une amorce de réversibilité du pic d'acétophénone vers $-2,3$ V et, dans la zone de -1 à 0 V, une baisse importante de l'intensité des phénomènes d'oxydation. Le mécanisme est donc globalement simplifié. Tous ces phénomènes seront précisés lors de l'étude sur l'étude sur le dérivé para méthoxy (voir ci-dessous § 4.2).



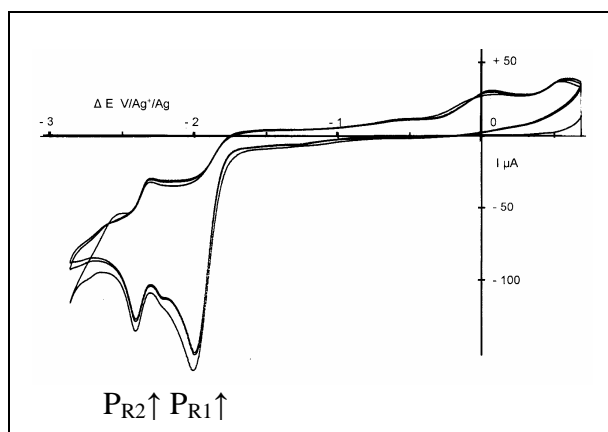
6.10.A.1 : sur carbone vitreux,
en présence de 5.10^{-3} M.l⁻¹ TBA HSO₄



6.10.B.1 : sur or,
en présence de 5.10^{-3} M.l⁻¹ TBA HSO₄



6.10.A.2 : sur carbone vitreux,
en présence de 1.10^{-2} M.l⁻¹ TBA HSO₄



6.10.B.2 : sur or,
en présence de 1.10^{-2} M.l⁻¹ TBA HSO₄

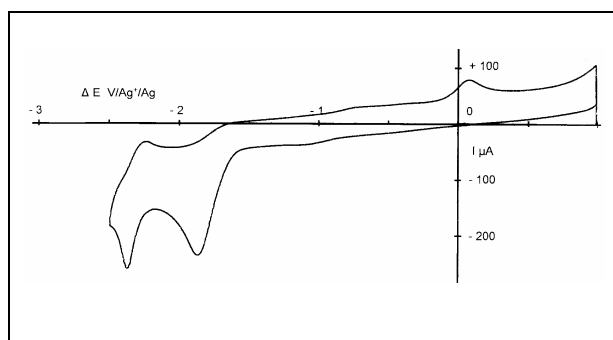
Figure 6. 10 : Voltamétrie cyclique en présence d'un donneur de protons ; Xanthate d'acétophénone : $4,95.10^{-3}$ Mol.l⁻¹ ; Milieu : CH₃CN, TEATFB 10^{-1} M.l⁻¹ vitesse : $0,2$ V.sec⁻¹ de $+0,7$ à $-2,8$ V, 3 cycles sur les 3 étapes

Comme donneur de protons, il est également possible d'utiliser le dihydrogénophosphate de tétrabutylammonium car il ne donne pas de phénomènes gênants avant le pic du xanthate.

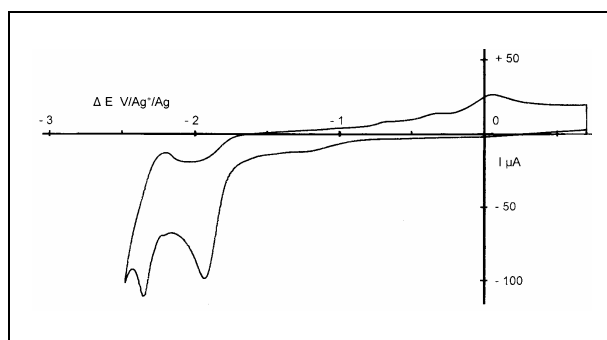
2.3.10. Influence de l'ajout d'un sel de lithium :

Les travaux cités dans la référence ³ avaient été effectués en présence de LiClO_4 comme électrolyte (DMF, cathode de mercure). Nous avons regardé l'influence de ce cation sur les deux premières étapes, mais dans l'acétonitrile (figure 6.10). Dès l'ajout d'une quantité stoechiométrique d'ions lithium, la voltamétrie cyclique est modifiée de manière importante.

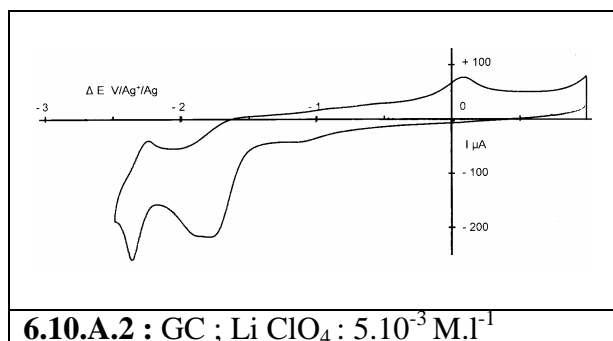
Le potentiel du premier pic est avancé et le second pic disparaît avec l'ajout de deux équivalents sur carbone vitreux (courbe 6.10.A.3) et dès un équivalent sur or (courbe 6.10.B.2) et sur platine. On observe aussi une assez forte inhibition du courant aux cycles suivants. Le mécanisme de réduction est donc fortement modifié dans ces conditions. Par la suite pour simplifier, nous avons toujours opéré avec des sels d'ammoniums quaternaires.



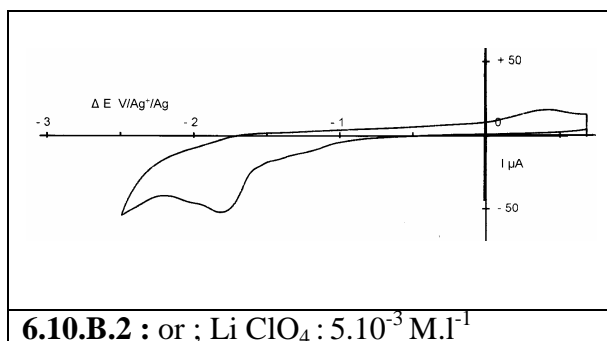
6.10.A.1 : GC : sans LiClO_4



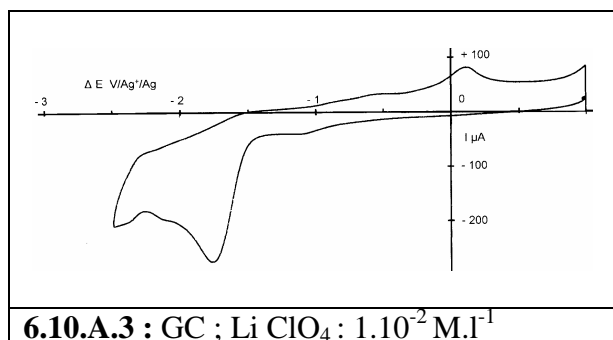
6.10.B.1 : or : sans LiClO_4



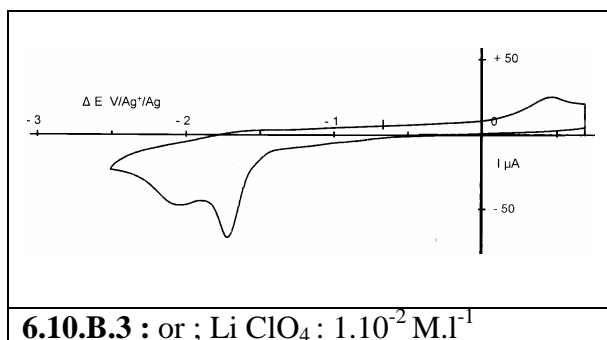
6.10.A.2 : GC ; LiClO_4 : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



6.10.B.2 : or ; LiClO_4 : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



6.10.A.3 : GC ; LiClO_4 : $1 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$



6.10.B.3 : or ; LiClO_4 : $1 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$

Figure 6. 11 : xanthate de phénacyle $4,91 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$; seul et avec ajouts de 1 et 2 équivalents de LiClO_4 ; carbone vitreux et or ; vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$; milieu : CH_3CN , TEATFB 10^{-1} M.l^{-1}

2.4. Conclusions sur la voltamétrie cyclique du xanthate de phénacyle :

La voltamétrie cyclique est une technique intéressante pour l'étude des molécules comportant un groupe xanthate. Elle permet de bien différencier les différentes étapes de réduction et de sélectionner le potentiel pour réaliser les électrolyses préparatives. Nous avons décelé trois étapes de réduction irréversibles en milieu non aqueux neutre et aprotique : la première est due au groupe xanthate et conduit à la libération de l'anion qui est mis en évidence au balayage retour et la seconde est due à l'acétophénone libérée sur le palier de la première.

La troisième ne peut être attribuée avec certitude. Mais elle pourrait être due à la formation du composé **6.3** formé par alcalinisation de la solution au niveau de l'interface au cours du tracé. Celle-ci disparaît après ajout d'un donneur de protons, ainsi que les pics d'oxydation au retour qui lui sont associés. En effet, l'ajout des protons simplifie le mécanisme de la réduction.

Le matériau de la cathode a une influence sur le potentiel du pic du xanthate due à une forte adsorption sur certains métaux, mais il n'a pas d'effet électrocatalytique qui aurait pu être exploité en électrosynthèse. Enfin à plus grande vitesse, il apparaît au retour différents pics d'oxydation, mais leurs potentiels ne peuvent pas correspondre au radical anion du groupe xanthate.

3. ETUDE COMPLEMENTAIRE EN VOLTAMPEROMETRIE CLASSIQUE :

Nous avons tenté de lever les doutes subsistants sur le nombre d'électron(s) transféré(s) sur le premier pic en comparant la hauteur des vagues obtenues en voltampérométrie sur électrode tournante avec des dérivés comportant un groupe xanthate et avec le ferrocène.

Avec le xanthate de phénacyle, les deux premières vagues sont suffisamment bien séparées sur carbone vitreux et sur or (courbes **6.13.A** et **6.13.B**) mais elles ne le sont pas sur platine.

On peut déjà faire une première constatation : l'intensité de la seconde vague est très faible par rapport à celle de la première ($\approx 10\%$ sur carbone vitreux et $\approx 20\%$ sur or). Ceci indique que la seconde vague n'est pas due à une étape de réduction présente sur le produit de départ, mais provient plutôt de l'acétophénone formée partiellement sur le premier palier.

Cette différence était difficile à discerner avec la seule voltamétrie cyclique.

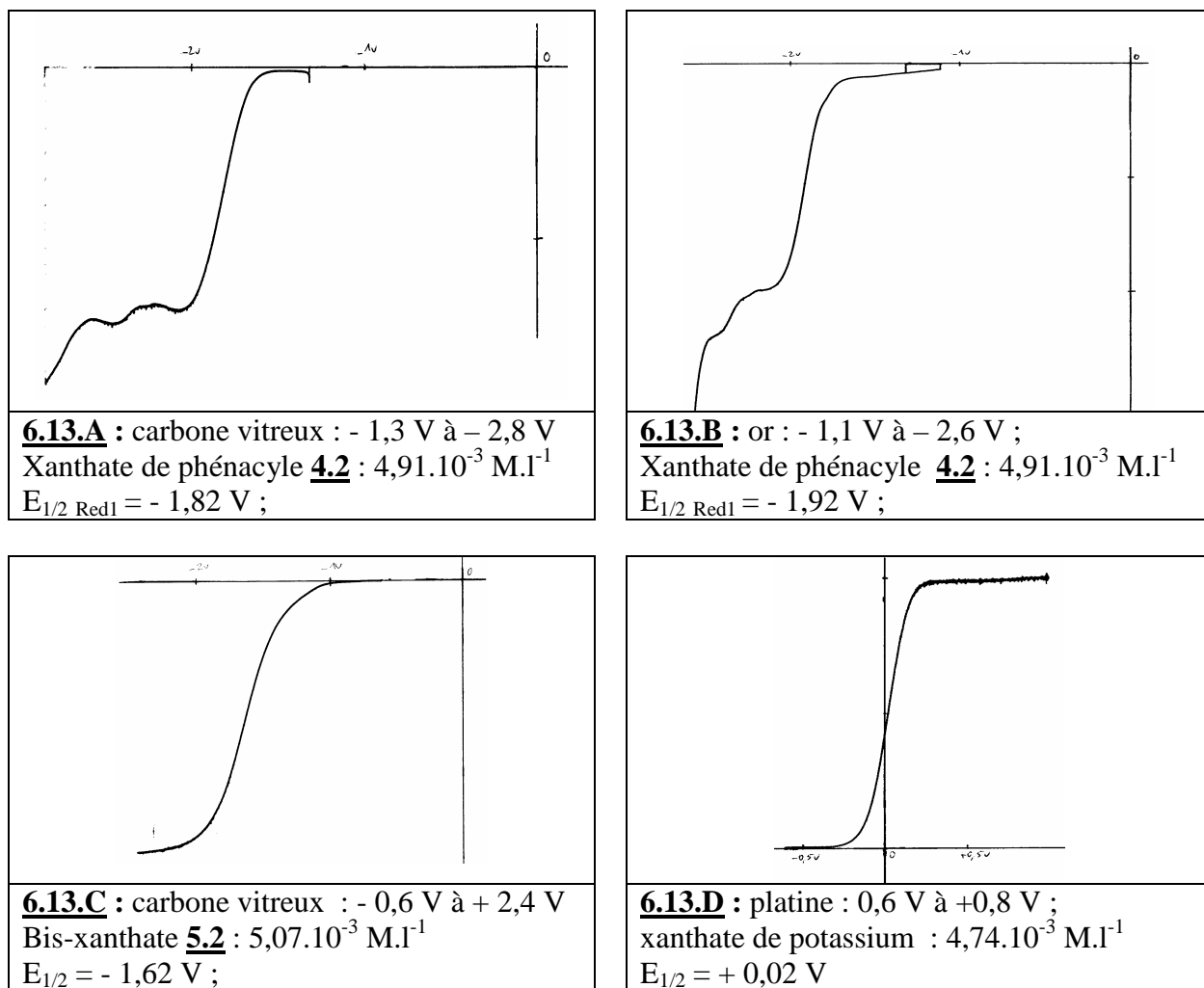


Figure 6. 12 : voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, électrode tournante à disque : vitesse de rotation $1600 \text{ tours.min}^{-1}$; Montage EI (partie expérimentale générale § A.1.)
Vitesse de balayage : sur carbone vitreux : 1 mV.sec^{-1} ; sur platine et or : 2 mV.sec^{-1}

Le tableau 6.4 présente les intensités des vagues rapportées à une concentration millimolaire. Les mesures sont effectuées à $E_{1/2}$ et sont comparables sur électrodes de platine et d'or qui ont la même surface. Le bis-xanthate donne une vague de réduction à deux électrons (formation de deux anions par mole) bien définie sur carbone vitreux et sur platine, mais avec phénomènes d'adsorption sur or. L'anion xanthate donne une vague d'oxydation bien définie a priori à un électron sur platine et sur or. Mais dans ce cas, on observe une adsorption sur carbone vitreux.

Bien que les résultats puissent varier en fonction des coefficients de diffusion des dérivés, il apparaît que l'intensité de la première vague du xanthate de phénacyle est proche d'une vague à un électron (par exemple sur or : $36,3 \mu\text{A}$ contre $40,5 \mu\text{A}$ pour l'anion et $47,8 \mu\text{A}$ pour le ferrocène). Elle est pratiquement deux fois moins intense que la vague à deux électrons du bis-xanthate ($87,8 \mu\text{A}$).

Tableau 6.4 : comparaison des intensités des vagues rapportés à une mmole.l⁻¹, mesurées à E_{1/2} (électrodes de platine et d'or de la même dimension)

composé	PM	Concentration x10 ⁻³ M.l ⁻¹	Electrode	I/C μA/mM	remarque
Xanthate de phénacyle	240,34	4,91	GC	70,3	
		4,91	Au	36,6	
Bis-xanthate	242,4	5,07	GC	189,3	2 électrons
		5,07	Pt	85,7	2 électrons
		5,07	Au*	87,8	2 électrons
Xanthate de potassium	160,3	4,74	Pt	43,9	1 électron
		4,74	Au	40,5	1 électron
ferrocène	186,04	4,52	Pt	52,2	1 électron
		4,52	Au	47,8	1 électron

* *phénomène d'adsorption : mesure à E_{1/2} sur l'intensité totale de la vague*

Une méthode de détermination absolue du nombre d'électrons a été publiée par AMATORE JUTAND et al¹⁷¹. Elle consiste à comparer les courants mesurés dans deux techniques électrochimiques : une stationnaire et une non stationnaire. Pour cette dernière, le meilleur choix est la chronoampérométrie, mais notre équipement ne le permettait pas et de plus la présence d'une réaction secondaire risquait de rendre délicat les mesures.

En conclusion, l'ensemble de nos résultats va dans le sens d'un transfert monoélectronique sur la 1^{ère} vague. Des critères de mécanisme prenant en compte le déplacement de potentiel des pics en fonction de la vitesse de balayage (20 mV par décade) permettent en théorie de faire une discrimination entre un mécanisme à un électron par molécule (conduisant à un radical) ou un mécanisme à deux électrons pour deux molécules qui conduirait à une dimérisation. (¹⁷² et ¹ page 512). Le déplacement mesuré est de - 70 mV sur Au et Pt entre 0,05 et 0,5 V.sec⁻¹. (cas d'un système irréversible simple). Mais, les phénomènes d'adsorption modifient les potentiels.

4. VOLTAMETRIE CYCLIQUE : AUTRES XANTHATES :

Sauf indication contraire : montage VCB (partie expérimentale générale § A.2.)

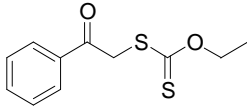
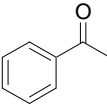
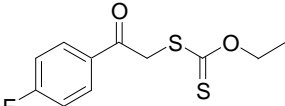
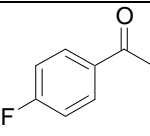
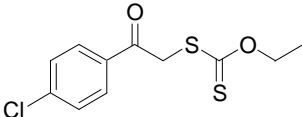
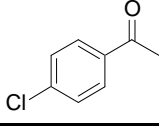
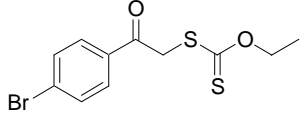
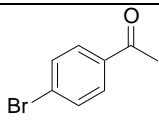
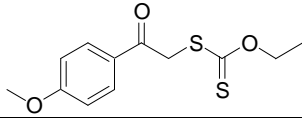
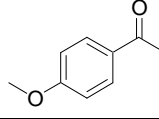
4.1. Xanthates issus d'une substitution nucléophile : influence du substituant de l'aromatique :

Le tableau **6.5** ne présente que les mesures effectuées sur carbone vitreux.

¹⁷¹ AMATORE C., AZZABI M., CALAS P., JUTAND A., LEFROU C., ROLLIN Y.,
J. Electroanal. Chem., **1990**, 288 (1-2), 45-63

¹⁷² ANDRIEUX C.P., NADJO L., SAVEANT J.M.,
J. Electroanal. Chem., **1970**, 26, 147-186

Tableau 6. 5 : potentiel des principaux pics de réduction (en Volt).

Indice dérivé	formule	Indice courbe	xanthate	halogénure	Acétophénone	Dernier pic
<u>4.2</u>		<u>6.3.A.1</u>	- 1,82		- 2,40	- 2,67
<u>6.1</u>	 modèle	<u>6.6.1</u>			- 2,42	
<u>6.11</u>		<u>6.12.A.1</u>	- 1,92		- 2,40	- 2,72
<u>6.12</u>	 modèle	<u>6.12.B.1</u>			- 2,40	
<u>6.13</u>		<u>6.12.A.2</u>	- 1,70	- 2,18	- 2,63	- 2,87
<u>6.14</u>	 modèle	<u>6.12.B.2</u>		- 2,24	- 2,42	
<u>6.15</u>		<u>6.12.A.3</u>	- 1,82	- 2,11	- 2,40	- 2,70 (a)
<u>6.16</u>	 modèle	<u>6.12.B.3</u>		- 2,12	- 2,42	
<u>6.17</u>		<u>6.12.A.4</u>	- 1,93		- 2,48 (a)	- 2,78
<u>6.18</u>	 modèle	<u>6.12.B.4</u>			- 2,56	

(a) : le pic prend une allure de vague ; la valeur correspond au potentiel de demi-vague

Dans tous les cas, nous retrouvons les trois étapes observées sur le dérivé **4.2** non substitué :

- entre - 1,7 et - 1,9 V : le premier pic dû au groupe xanthate,

(mise en évidence de l'oxydation de l'anion Xa^- au balayage retour)

- autour de - 2,4 V : le pic dû au motif acétophénone

- entre - 2,7 et - 2,9 V : le dernier pic dû à un produit de réaction non déterminé.

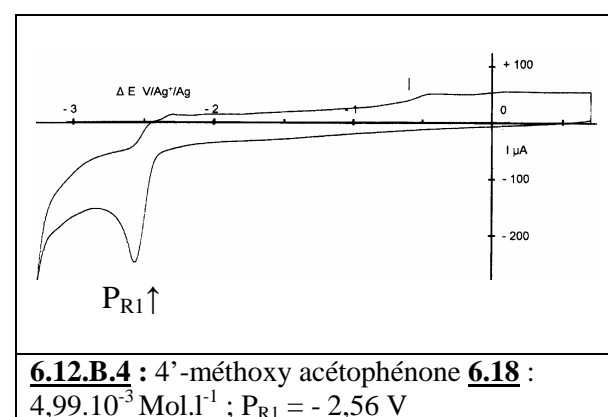
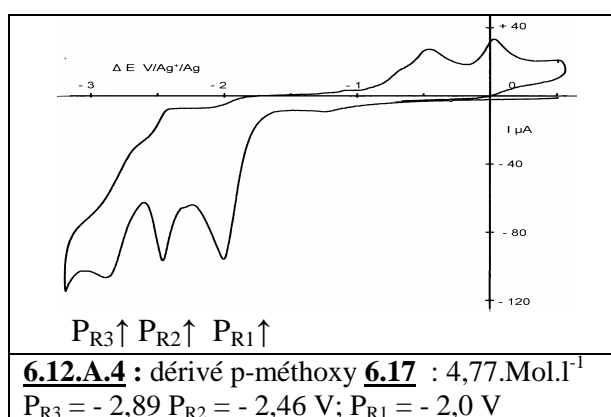
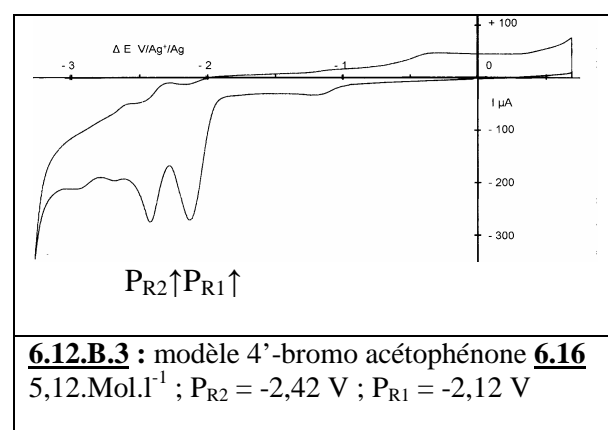
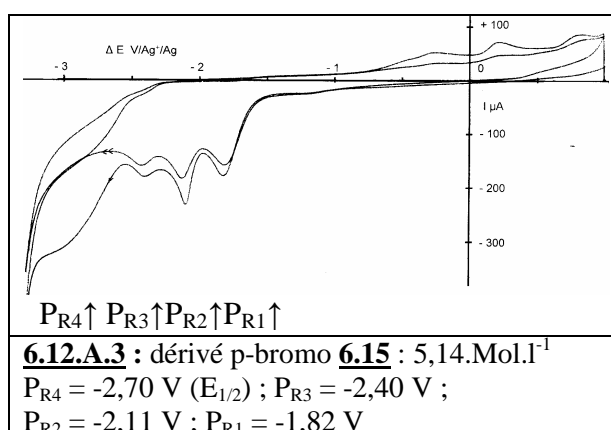
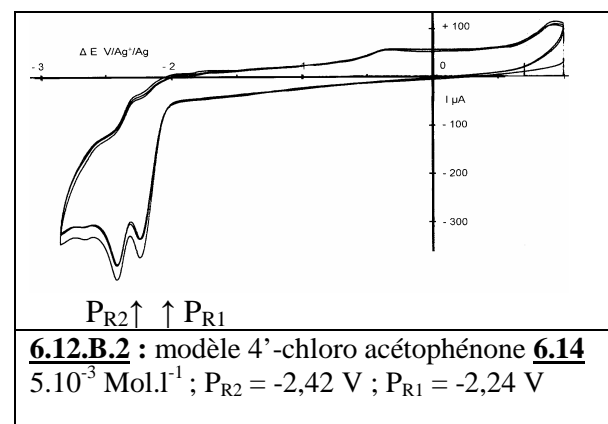
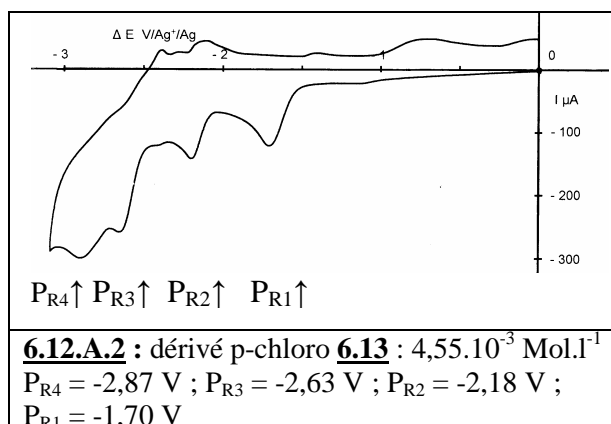
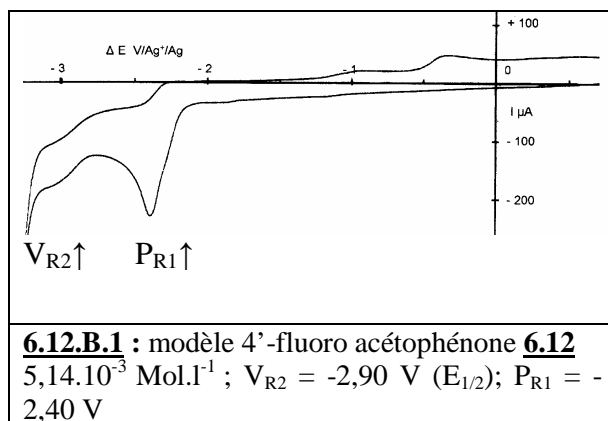
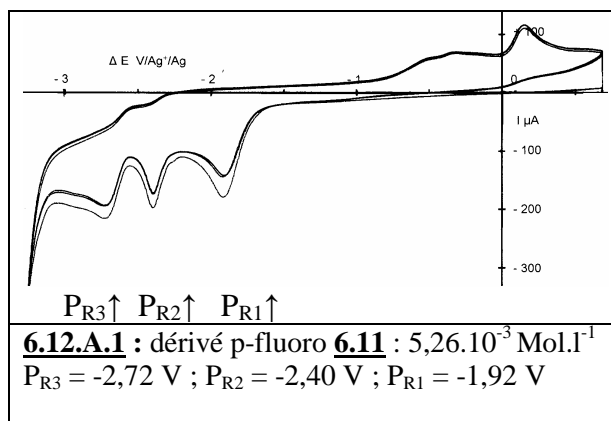


Figure 6. 13 : voltamétrie cyclique de xanthates diversément substitués (colonne de gauche) et comparaison avec les acétophénones modèles correspondantes (colonne de droite) carbone vitreux ; vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$; milieu : CH_3CN , TEATFB 10^{-1} M.l^{-1}

Sur les dérivés para chloro **6.13** et para bromo **6.15** apparaît un pic supplémentaire ($E_p = -2,18$ et $-2,11$ V respectivement), qui correspond au transfert d'électron sur le cycle aromatique halogéné. Cette nouvelle étape est aussi mise en évidence sur les modèles correspondants. Remarquons que ce pic n'est pas étalé comme celui des modèles chloré **6.8** et bromé **6.9** sur la chaîne (courbes 6.6.2 et 6.6.3). Précisons également que les comportements de chaque fonction ne sont pas indépendants les uns des autres. Enfin, notons que sur ces halogènes aromatiques, il n'y a pas d'effet électrocatalytique associé à certains matériaux de cathode (pas d'avancée importante du potentiel sur argent ou sur or par exemple comme avec les alkyles).

Revenons plus en détail sur chaque dérivé (étude sur électrodes de GC, Pt, Au, Ag, Cu) :

- Le dérivé para fluoro se comporte pratiquement comme le xanthate de phénacyle.

Le potentiel de la première étape est simplement reculé d'une centaine de mV. Mais l'ordre des déplacements en fonction du matériau est le même pour les deux composés.

- Sur le para-chloro, le potentiel du pic du xanthate est avancé sur tous les matériaux alors que celui de l'acétophénone est nettement reculé (de l'ordre de 200 mV). C'est le dérivé le plus facile à réduire. Au retour du 1^{er} pic, on n'observe que l'anion xanthate en oxydation.

- avec le para-bromo, l'ordre des potentiels de la première étape n'est plus le même. Le xanthate est plus difficile à réduire sur GC ($-1,82$ V) que sur Pt, Au ou Ag ($-1,76$ à $-1,78$ V).

Par ailleurs, même en balayant sur le premier pic, on voit apparaître au retour un courant attribuable à l'oxydation des bromures. L'électrolyse risque donc de ne pas être sélective.

- sur le para-méthoxy, le pic du xanthate est reculé de 100 à 200 mV vers les valeurs négatives. Ce recul était prévisible compte tenu du caractère donneur du méthoxy.

Le petit pic d'oxydation observé au retour (§ 2.3.7. ; figure 6.8) se retrouve sur ces quatre dérivés à $0,5 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$. Son intensité reste faible. Bien que les mesures soient peu précises, on peut dire que le potentiel est différent selon le substituant. On peut donc conclure que ce sous-produit comporte un reste aromatique substitué et n'est pas un simple résidu soufré. Il faut toutefois être prudent car les potentiels dépendent beaucoup de l'état de surface de l'électrode et donc de l'adsorption des différents composés.

En conclusion, le premier pic dû au xanthate est assez bien détaché du second pour espérer avoir une bonne sélectivité lors des électrolyses (sauf peut-être pour le para-bromo). Notons cependant que les effets du substituant sont assez disparates sur le potentiel des différents groupes fonctionnels. Il est donc difficile de trouver une corrélation simple. Il est assez

inattendu de constater la forte influence du substituant de l'aromatique en para sur la réduction du xanthate alors que ce groupe est séparé de l'acétophénone par un méthylène.

4.2. Etude des pics d'oxydation au balayage retour sur le dérivé para-méthoxy 6.17 :

La voltamétrie cyclique de ce dérivé a fait l'objet d'une étude spécifique de 0,5 à 20 V.sec⁻¹. Notons tout d'abord que le 3^{ème} pic de réduction diminue fortement lorsqu'on augmente la vitesse de balayage (comparaison des courbes 6.12.A.4 à 0,5 V.sec⁻¹ et 6.13.1 à 10 V.sec⁻¹). Ce type de comportement a déjà été observé pour le xanthate de phénacyle 4.2 (voir § 2.3.8).

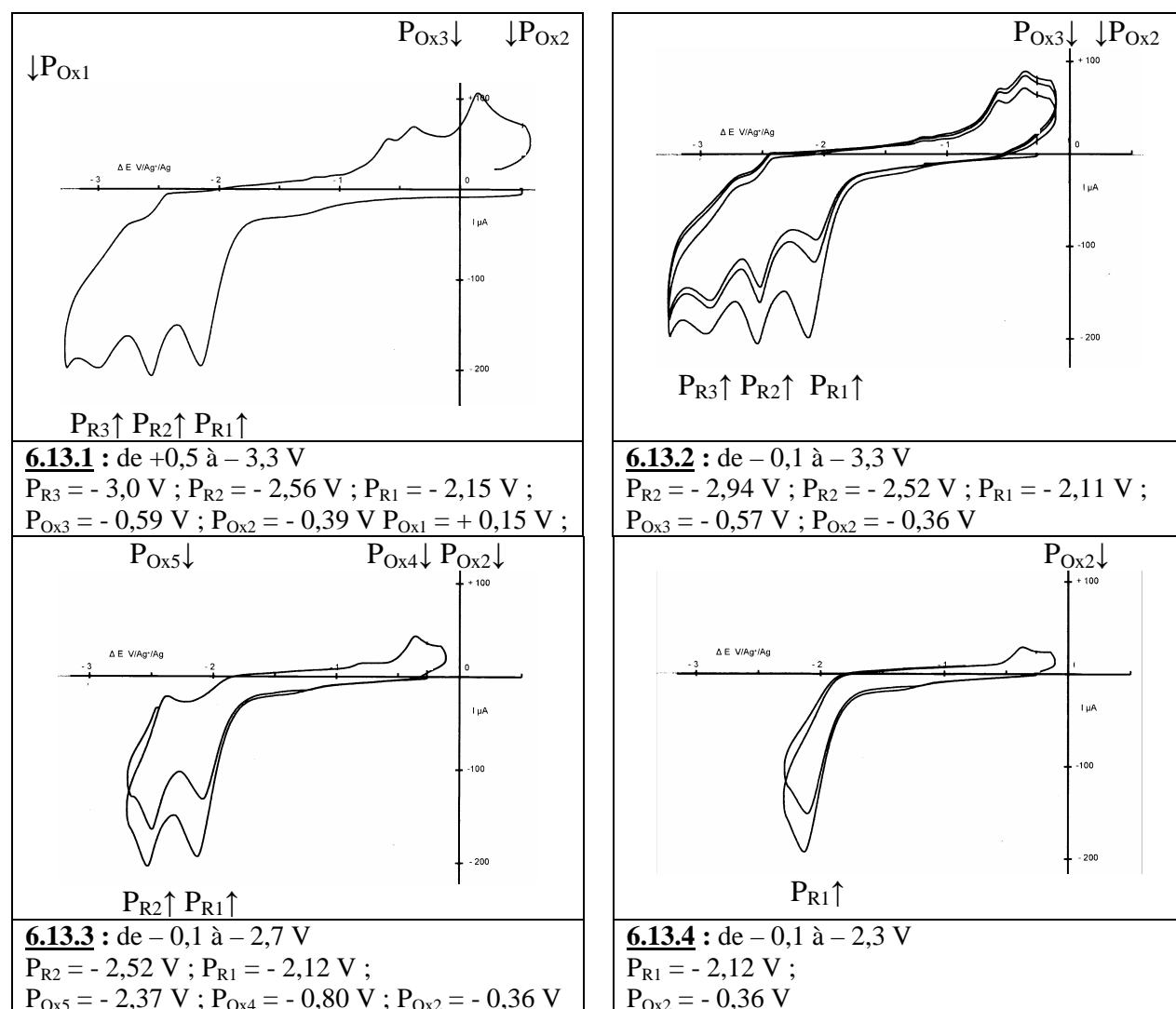


Figure 6. 14 : voltamétrie cyclique du para-méthoxy 6.17 : $4,77 \cdot 10^{-3}$ M.l⁻¹ ; vitesse 10 V.sec⁻¹
 Electrode indicatrice : carbone vitreux ; Montage VCH (partie expérimentale générale § A.4.)

Sur les pics décelés au retour en oxydation, nous pouvons faire les constatations suivantes :

- P_{Ox3} n'apparaît que si l'on a balayé à l'aller jusqu'au potentiel du 3^{ème} pic P_{R3} (courbe 6.13.2). Ces deux pics n'apparaissent plus quand on ajoute TBAHSO₄ comme donneur de protons. P_{Ox1} correspond toujours à l'anion xanthate libéré à l'aller sur l'étape 1 (P_{R1}).

- Lorsqu'on ne balaye que sur les deux premiers pics de réduction, on observe une amorce de réversibilité sur le pic du motif acétophénone (P_{R2} / P_{Ox5}), puis une vague très peu intense P_{Ox4} et le pic P_{Ox2} à $-0,36$ V (courbe **6.13.3**). En présence d'un donneur de protons, P_{Ox4} et P_{Ox2} disparaissent mais l'amorce de réversibilité sur P_{R2} subsiste.
- P_{Ox2} apparaît même si on ne balaye que sur le premier pic de réduction (courbe **6.13.4**). Il est d'autant plus intense que la vitesse est élevée. Il disparaît en milieu acide.

Notons que le comportement du dérivé non substitué et du para fluoro est comparable à celui du para-méthoxy : mêmes corrélations entre les pics de réduction et les pics d'oxydation. Les potentiels sont assez proches mais les intensités relatives varient, les cinétiques de formation sont donc différentes. Toutefois, les courbes sont mieux définies sur le para-méthoxy.

Le schéma 6.2 présente les résultats de la voltamétrie cyclique à $10 \text{ V}\cdot\text{sec}^{-1}$.

Il apparaît clairement qu'il se déroule en parallèle deux catégories de réactions couplées :

- l'une impliquant des protonations (ou des transferts d'hydrogène)
- l'autre n'en impliquant pas,

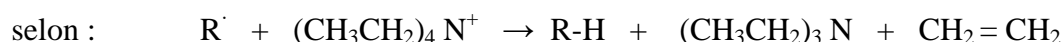
(P_{R3} , P_{Ox4} , P_{Ox3} , P_{Ox2} disparaissent après ajout d'un donneur d' H^+ : TBA HSO_4).

balayage	substrat	Etape 1		Etape 2		Etape 3	
aller	R-Xa	$(n) e^- \rightarrow$	produits 1	$(n) e^- \rightarrow$	produits 2	$(n) e^- \rightarrow$	produits 3
Etapas chimiques			$+n\text{H}^+ \downarrow$ et \downarrow		$+n\text{H}^+ \downarrow$ et \downarrow		\downarrow
retour			P_{Ox1} et P_{Ox2} majo mino		P_{Ox5} et P_{Ox4} majo mino		P_{Ox3}

Schéma 6. 3 : corrélation entre les pics de réduction et d'oxydation sur le dérivé p-méthoxy **6.17**

Bien que le solvant soit aprotique, l'acétonitrile qualité CLHP utilisée contient 50 ppm d'eau soit une concentration de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{l}^{-1}$ (voisine de celle du substrat) pouvant fournir une partie des protons nécessaires à la protonation d'espèces anioniques. Par ailleurs, au cours de travaux sur la réduction électrochimique de la p-bromo acétophénone, cités par TALLEC (⁵, page 165), des réactions de transfert d'hydrogène sur des radicaux ont été mises en évidence en opérant en présence de solvants deutériés. Il a été montré que

l'acétophénone deutériée obtenue provient plutôt d'un transfert de deutérium issu du solvant (CD_3CN ou CD_3SOCD_3) que d'une réaction acido-basique avec D^+ issu de D_2O ajouté au milieu. Il est également possible que l'hydrogène transféré provienne des chaînes alkyles de l'électrolyte,



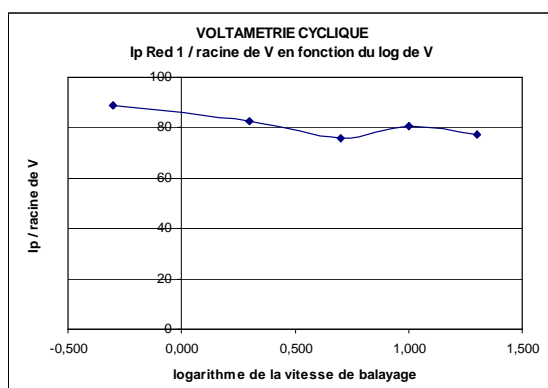
Dans ces conditions, même en éliminant les traces d'eau, il semble impossible de s'affranchir totalement des réactions conduisant à des hydrogénations des intermédiaires électrogénérés.

L'ensemble de nos résultats est en cohérence avec le mécanisme présenté schéma 6.1 (réf³). Le troisième pic pourrait alors correspondre au dérivé **6.3**, bien que les potentiels de réduction soient assez éloignés. Ceci peut provenir de la différence du cation de l'électrolyte (lithium dans la publication et tétraéthylammonium dans notre cas) qui peut modifier les potentiels.

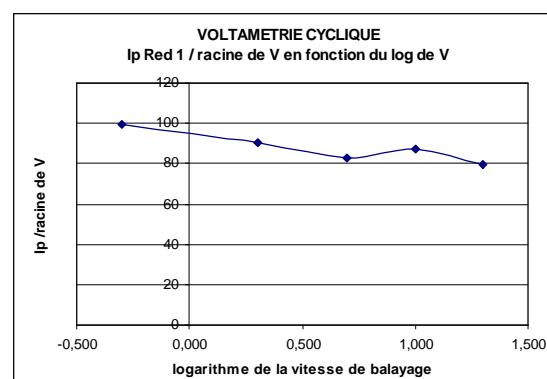
Malgré ces inconvénients, l'acétonitrile avec un sel d'ammonium quaternaire reste un milieu permettant d'explorer le plus large domaine de potentiel en réduction. De plus, il est acquis que nous ne décelons pas le radical anion du xanthate dans les gammes de vitesses explorées.

4.3. Etude de la variation de l'intensité du pic du xanthate en fonction de la vitesse :

Nous avons examiné le critère de la variation du rapport de l'intensité du 1^{er} pic de réduction à la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction du logarithme de celle-ci. Le graphe 6.2.A représente les résultats pour le dérivé para méthoxy **6.17** et le graphe 6.2.B pour le modèle **6.26** sans motif acétophénone.



6.2.A : dérivé p-méthoxy **6.17** : $4,77 \cdot \text{Mol.l}^{-1}$



6.2.B : Modèle **6.26** : $5,16 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$

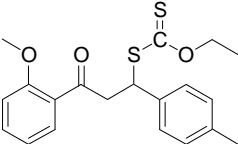
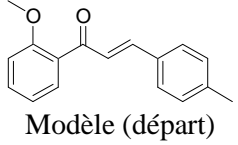
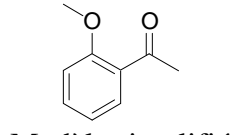
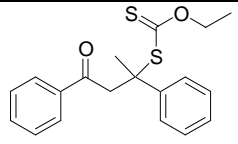
Graphe 6.2 : Etude du rapport intensité du premier pic de réduction / racine carrée de la vitesse de balayage en fonction du logarithme de la vitesse de balayage de 0,5 à 20 $\text{V} \cdot \text{sec}^{-1}$

Dans la gamme 0,5 à 20 V.sec⁻¹, ce paramètre diminue assez faiblement mais ne nous apporte pas d'information complémentaire. On peut toutefois noter que les rapports d'intensité sont du même ordre de grandeur pour les quatre dérivés étudiés (voir graphe 6.1). Nous ne mettons pas en évidence une réversibilité du premier pic qui aurait pu correspondre au radical anion.

4.4. Xanthates issus d'une addition de Michaël : influence du degré de substitution du carbone :

Nous avons ensuite examiné l'influence du degré de substitution du carbone porteur du xanthate ainsi que l'éloignement du carbonyle sur les potentiels (tableau **6.6** et figure **6.13**).

Tableau 6. 6 : dérivés de chalcones et modèles : potentiel des pics de réduction (en Volt).

Indice dérivé	formule	Indice courbe	Elec-trode	Ep1	Ep2	Ep3	remarque
6. 19		6.13.13	GC	- 2,01	- 2,30 R	- 2,44*	*E _{1/2} (a)
		6.13.1-2	or	- 2,13	- 2,28 R	- 2,48	(a)
6. 20	 Modèle (départ)	6.13.4	GC	-1,93	- 2,38 R	- 2,86*	*Très étalé
			or	-1,91	- 2,34 R	- 2,84*	*Très étalé
6. 21	 Modèle simplifié		GC			- 2,54	Front avancé
			or			- 2,51	Front avancé
6. 22			GC	- 2,0 R	- 2,28*	- 2,48	*E _{1/2} (a)
		6.13.5-6	or	- 2,01 R	- 2,32*	- 2,41	*E _{1/2} (a)

Nous pouvons déjà constater que la chalcone modèle **6.20**, dont la structure est totalement conjuguée, présente un comportement électrochimique assez complexe avec trois étapes de réduction, la seconde étant partiellement réversible. On peut difficilement faire une corrélation avec l'ortho méthoxy acétophénone **6.21** qui ne présente qu'un seul pic de réduction. Sur le dérivé xanthate **6.19**, le premier pic est attribuable à ce groupe puisque l'anion est mis en évidence au balayage retour. Il se trouve à un potentiel plus négatif d'une centaine de mV par rapport au modèle et de l'ordre de 150 mV par rapport au xanthate de phénacyle **4.2**.

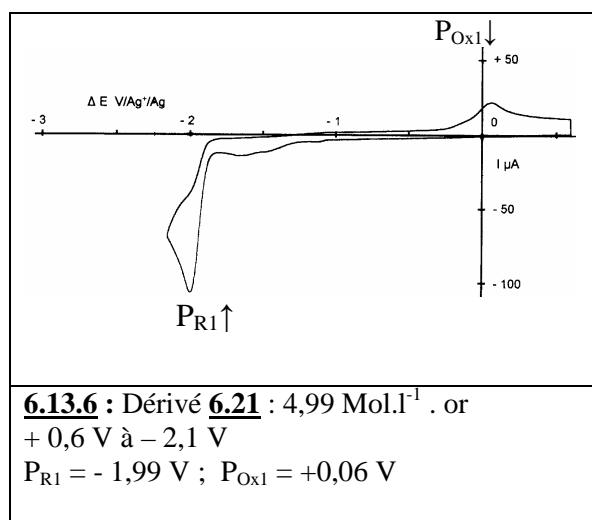
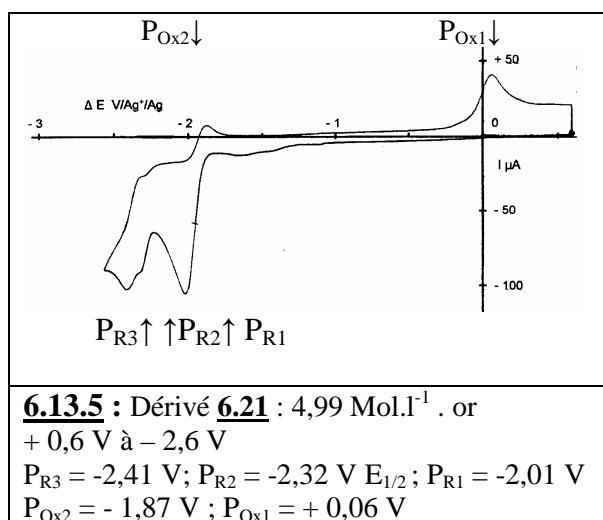
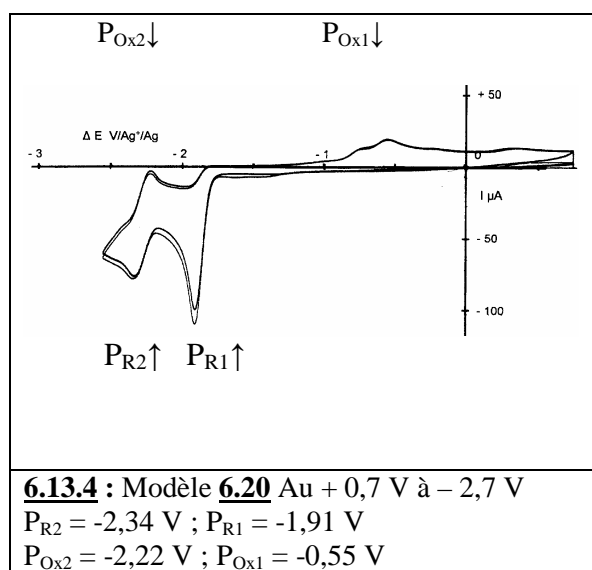
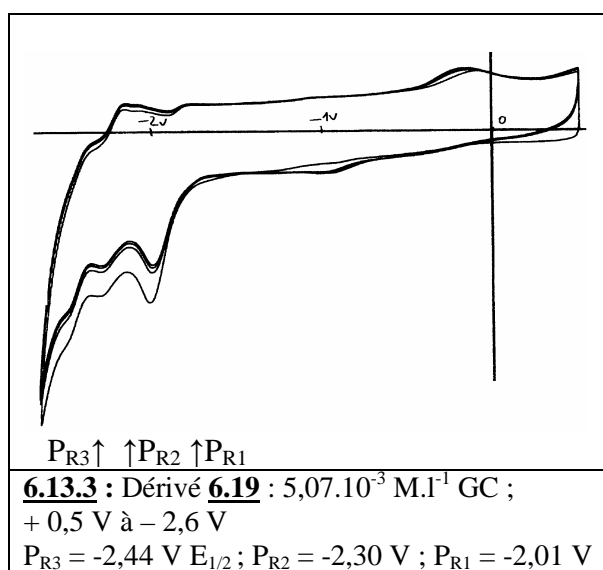
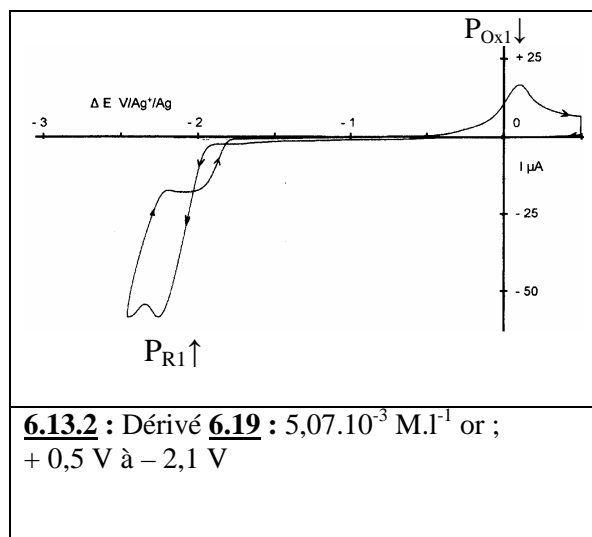
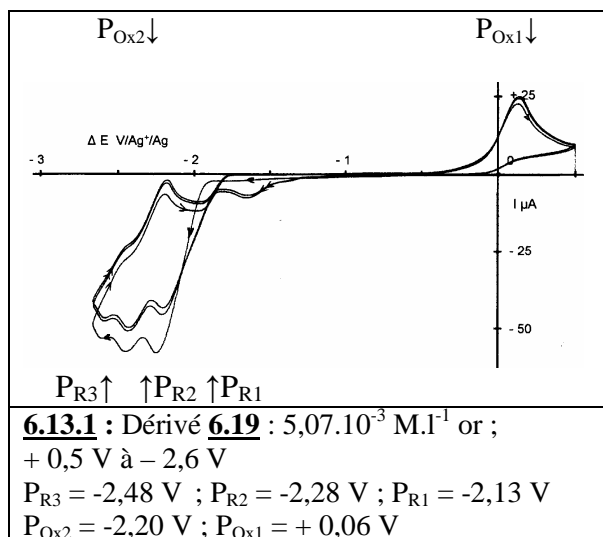


Figure 6. 15 : voltamétrie cyclique sur des dérivés xanthates de chalcones et modèles : carbone vitreux et or ; vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$; Montage VCB (partie expérimentale § A.2.)

Sur or (et aussi sur platine), on note au retour un croisement de l'intensité du courant cathodique indiquant qu'il se forme progressivement un dérivé plus facile à réduire que le

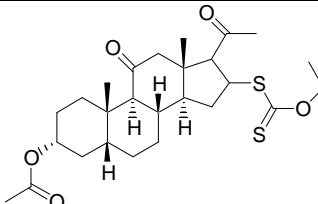
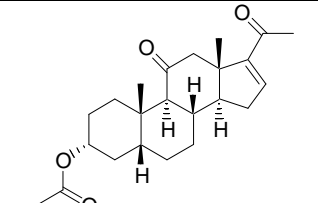
produit de départ. Au cours de l'étude, nous avons cherché différents donneurs de protons dont le tampon acide acétique /acétate de tétraméthylammonium.

Il s'est avéré que ce dérivé n'était autre que la chalcone **6.20** qui se forme par réaction de rétro-Michaël avec libération d'acide xanthique. Cette réaction est induite probablement par alcalinisation de la zone à proximité de la cathode ou bien lors de l'addition d'acétate, base assez forte dans le milieu. Avec ce modèle, il semble donc difficile de différencier une réaction directe de réduction du xanthate ou d'une réaction de réduction de la chalcone après sa libération intermédiaire.

Le dernier composé **6.22** dans lequel le carbone porteur du xanthate est tertiaire substitué, présente aussi trois étapes avec libération de l'anion si on s'arrête à la première. Il apparaît une amorce de réversibilité du premier pic également sur carbone vitreux. S'il n'y a pas de croisement du courant cathodique sur GC et sur or, il s'est avéré qu'il y a aussi une réaction de rétro-Michaël qui doit se produire plus lentement. Avec comme donneur de protons l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (0,1 M), il ne présente qu'un sel pic de réduction à - 1,94 V. Le pic d'oxydation de l'anion libéré est alors reculé à + 0,38 V à cause de l'acidité.

En ce qui concerne les composés stéroïdiques (tableau **6.6** et figure **6.14**), il n'y a pas de pics différenciés entre la réduction du carbonyle et celle du groupe xanthate. Toutefois, le pic est plus étalé sur le dérivé d'addition **6.23** et on observe bien la libération de l'anion au retour. Lors d'une électrolyse, il ne sera donc pas possible de distinguer une réduction directe ou un passage par une étape rétro-Michaël.

Tableau 6.7 : delta oxolane et dérivé xanthate : potentiel de pic en Volt

Indice dérivé	formule	Indice courbe	électrode	Ep1	remarque
6.23		6.14.A	GC (b)	- 2,58	Très étalé (a)
			or (b)	- 2,56	
6.24	 Modèle (départ)	6.14.B	GC (b)	- 2,52	peu étalé
			or (b)	- 2,48	

R : ces pics notés R sont partiellement réversibles, tous les autres sont irréversibles.

(a) au retour présence du pic d'oxydation de l'anion xanthate.

(b) milieu : acétonitrile, dihydrogénophosphate de tétrabutylammonium $0,1 \text{ M.l}^{-1}$.

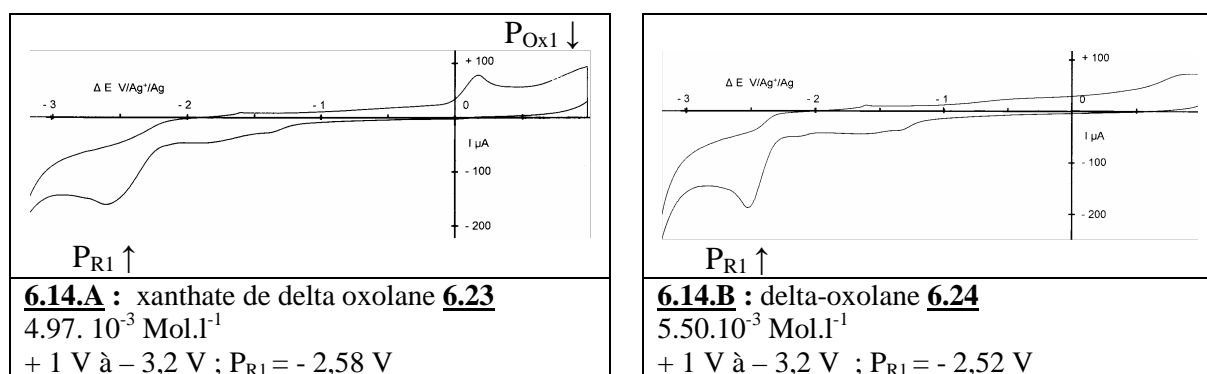


Figure 6.16 : voltamétrie cyclique sur carbone vitreux ; Vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$
 Milieu : acétonitrile, dihydrogénophosphate de tétrabutylammonium $0,1 \cdot \text{M.l}^{-1}$

En conclusion, on peut dire que le xanthate est plus difficile à réduire lorsqu'il est porté par un carbone davantage substitué et/ou qu'il est plus éloigné du carbonyle. Toutefois, les modèles choisis ne sont pas très adaptés en raison de l'élimination d'acide thioxanthique par réaction de rétro-Michaël conjointement à la réaction électrochimique attendue.

4.5. Xanthates issus d'une addition radicalaire : influence de l'éloignement du motif acétophénone

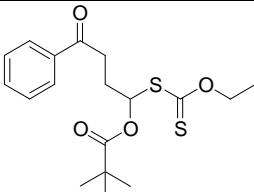
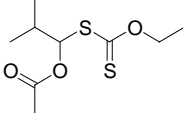
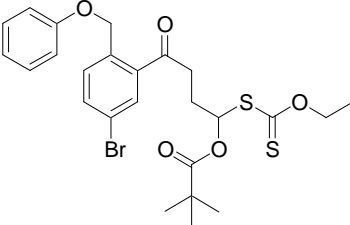
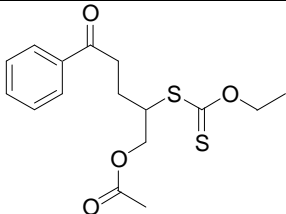
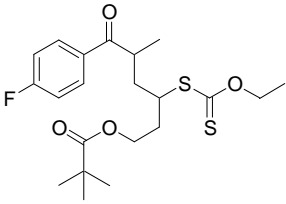
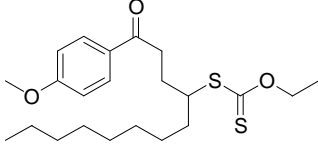
Le tableau **6.7** présente les résultats des courbes de voltamétrie cyclique tracées sur carbone vitreux pour des dérivés préparés par addition radicalaire sur divers xanthates de phénacyle. Ce groupe est éloigné de trois carbones par rapport au motif acétophénone.

Une constatation générale peut être faite : le potentiel du premier pic, qui reste attribuable au groupe xanthate, recule vers des valeurs négatives. Elles deviennent proches de celles du pic de l'acétophénone qui reste situé autour de $- 2,40 \text{ V}$. Les deux étapes sont pratiquement confondues sur le produit d'addition de l'acétate d'allyle **6.28**. Ce dernier ne présente pas d'autre pic avant le front. La valeur la plus négative du groupe xanthate est mesurée sur le modèle **6.26** qui ne comporte pas d'autre fonction réductible : $E_p = - 2,44 \text{ V}$

Dans le cas du dérivé **6.27**, la réduction du xanthate et celle du bromo sont trop proches pour être séparées. L'électrolyse ne peut plus alors être sélective.

Le pic d'ox de l'anion Xa^- est mis en évidence au balayage retour sur le premier pic mais il est parfois de faible intensité. Le produit **6.30**, donne au retour un pic d'oxydation plus positif.

Tableau 6. 8 : potentiel des pics principaux de réduction (en Volt).

Indice dérivé	formule	Indice courbe	xanthate	Acéto-phénone	Ep3	Xa ⁻
<u>6. 25</u>		<u>6.15.1</u>	- 2,15	- 2,40	/	+ 0,10
<u>6. 26</u>	 modèle	<u>6.15.2</u>	- 2,44	/	/	≈ 0
<u>6. 27</u>		<u>6.15.3</u>	- 2,27	- 2,50	/	+0,06 +0,5 Faible étalé
<u>6. 28</u>		<u>6.15.4</u>	- 2,32	- 2,42	/	≈ 0
<u>6. 29</u>		<u>6.15.5</u>	- 2,25	- 2,44	- 2,95 E _{1/2}	- 0,6 + 0,10
<u>6. 30</u>		<u>6.15.6</u>	- 2,12	- 2,36	- 2,68	+ 0,12 + 0,38

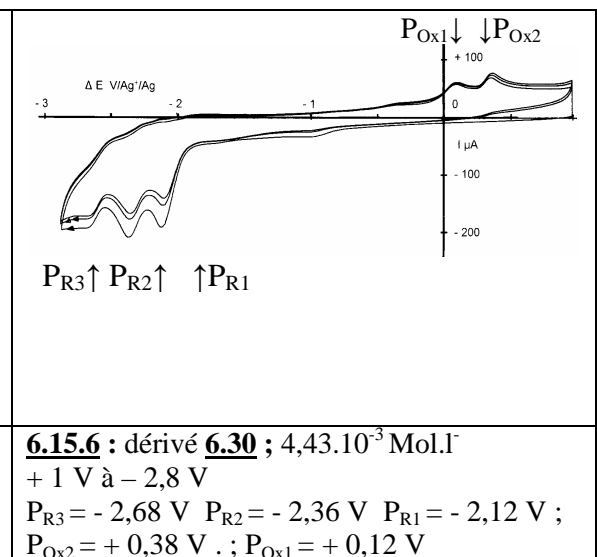
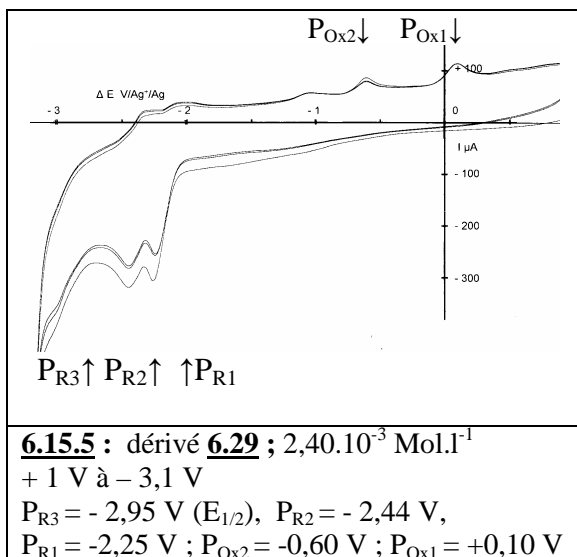
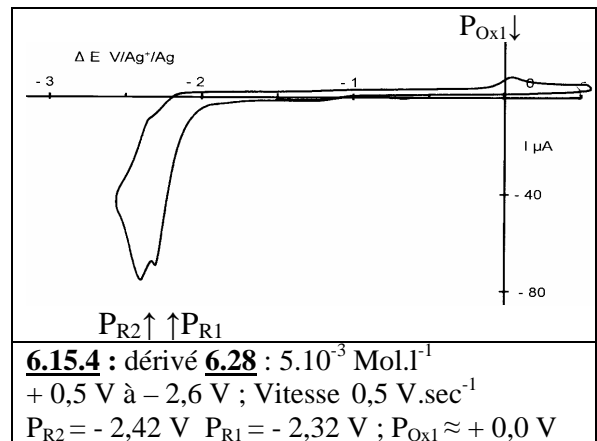
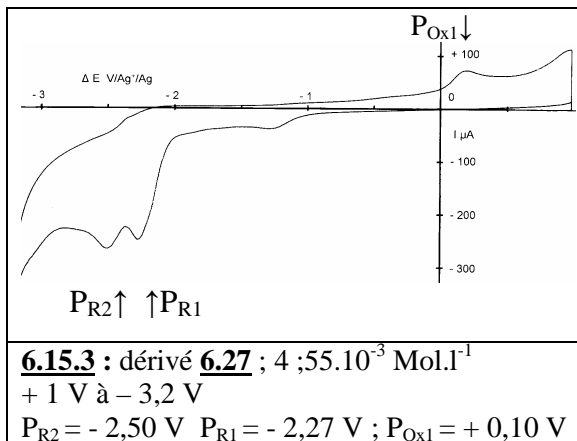
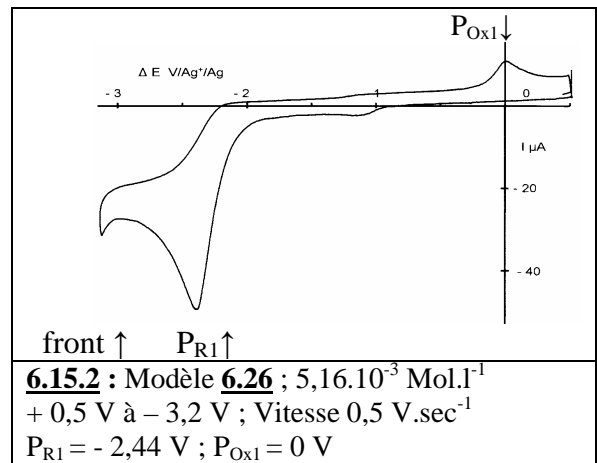
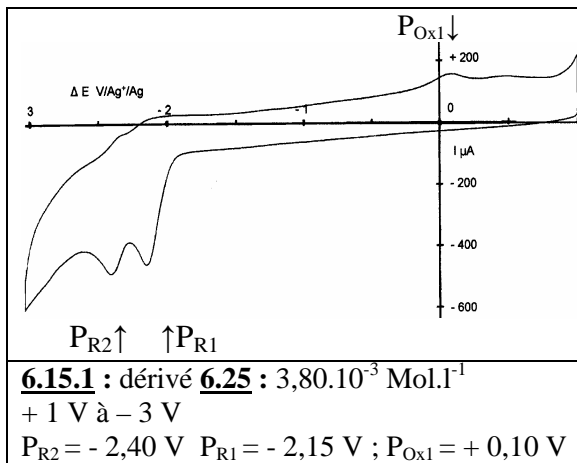
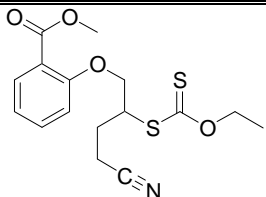
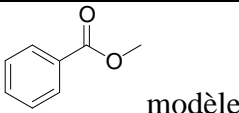
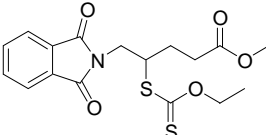


Figure 6. 17 : voltamétrie cyclique sur différents xanthates : environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ carbone vitreux; vitesse 0,2 et 0,5 V.sec^{-1} ; Montage VCB (partie expérimentale généré. § A.2.)

4.6. Xanthates ne comportant pas de motif acétophénone :

Les deux composés présentés dans le tableau **6.8** portent un groupe xanthate sur une chaîne saturée mais ne comportent pas de motif acétophénone.

Tableau 6.9 : potentiel des pics principaux de réduction sur carbone vitreux (en Volt).

Indice dérivé	formule	Indice courbe	Ep1	Ep2	Ep3	Ep4	Pic d'oxydation
6.31		16.6.1	- 2,04	- 2,54 étalé			+ 0,22 + 0,34
6.32	 modèle		- 2,48 R ₁	- 2,91			- 2,31 R ₁ - 1,03 irr
6.33		16.6.3	- 1,84	- 2,24	- 2,53	- 2,78	
		16.6.4	- 1,84 R ₂				- 1,73 R ₂

R₁ : système réversible EpRed/EpOx à - 2,48 / - 2,31

R₂ : système réversible EpRed/EpOx à - 1,84 / - 1,73 (détecté au balayage sur le 1^{er} pic)

Le dérivé **6.31** donne un pic irréversible bien défini à un potentiel compatible avec le xanthate suivi d'un autre peu intense et très étalé avant le front avancé vers - 2,8 V. Mais au retour, on détecte deux pics d'oxydation mal séparés à un potentiel légèrement plus positif que celui attendu pour l'anion xanthate. Ceux-ci sont aussi observés sur platine et sur or.

A l'examen de la voltamétrie cyclique, on ne peut pas affirmer que la réaction se soit déroulée comme prévu.

Le benzoate de méthyle **6.32** choisi comme modèle du motif aromatique, présente une étape bien réversible correspondant à la formation du radical anion puis un pic irréversible correspondant au di-anion. On ne retrouve pas ce type de comportement sur le dérivé **6.31**, dont le produit de réduction devrait être proche du modèle.

Avec quatre pics de réduction avant le front, le dérivé **6.33** présente un voltamogramme assez complexe. Au balayage retour, nous ne détectons pas l'oxydation de l'anion. Le premier pic constitue un système réversible rapide. La réaction attendue de réduction du xanthate n'est pas mise en évidence dans ces conditions.

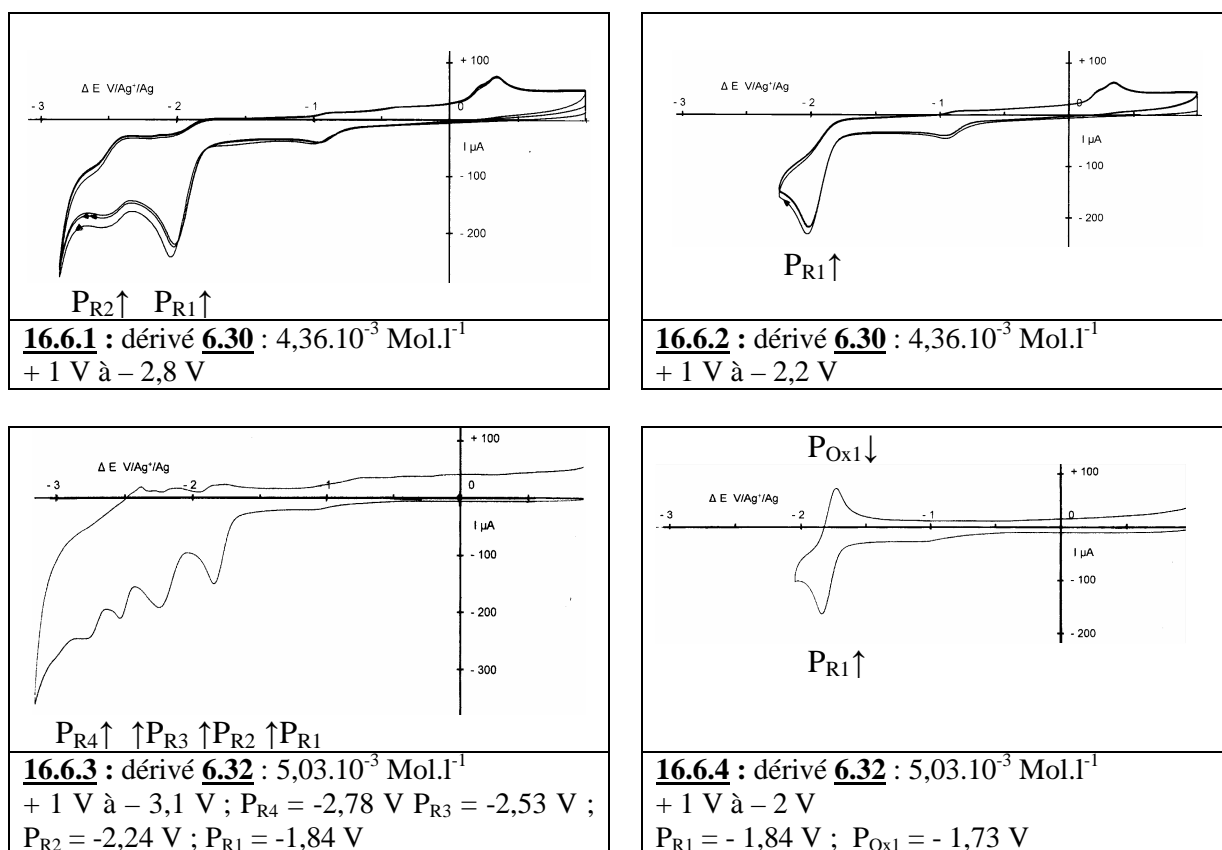


Figure 6. 18 : voltamétrie cyclique sur différents xanthates : environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ carbone vitreux; vitesse $0,2 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$; milieu : CH_3CN , TEATFB 10^{-1} M.l^{-1}

5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS SUR L'ETUDE ANALYTIQUE PRELIMINAIRE :

L'ensemble des dérivés étudiés présente une diversité de comportement se traduisant par une multiplicité des pics de réduction en voltamétrie cyclique et une variabilité de leur potentiel.

On peut mettre en relief les principaux comportements communs suivants :

- le premier pic (irréversible) est toujours attribuable au groupe xanthate (sauf dérivé **6.33**), la plage de potentiel s'étendant de - 1,7 V à - 2,44 V, ce qui est assez étendu,
- Les dérivés dont le potentiel est le plus négatif sont ceux ne comportant pas un autre groupe réductible (modèles **6.7** et **6.26**). Ils ne présentent qu'une seule étape avant le front.
- le potentiel du groupe xanthate est d'autant plus négatif qu'il est éloigné du carbonyle de l'acétophénone. Notons aussi que les xanthates les plus faciles à réduire sont les plus réactifs dans des réactions radicalaires. On peut établir une corrélation entre ces deux propriétés.
- En ce qui concerne les xanthates de phénacyle, l'ajout d'un donneur de protons entraîne une augmentation, voire doublement de l'intensité du premier pic. Ceci est compatible

avec un transfert mono électronique en milieu neutre et un transfert biélectronique en milieu acide. Ce qui implique qu'il se formerait dans le premier cas, soit le radical anion par un mécanisme séquentiel (mais cette entité n'a pas été détectée, du moins dans la gamme de vitesse explorée), soit le radical phénacyle (si la coupure de la liaison carbone-xanthate est concertée). Si ce radical se forme, il pourrait réagir sur le thiocarbonyle d'une autre molécule de départ pour donner un radical du type R_S^{\cdot} (voir schéma 4.2, § 4.1). Mais le premier pic pourrait aussi être dû à un transfert biélectronique sur une demi-mole de substrat à la cathode conduisant à un carbanion qui réagirait comme une base électrogénérée selon le mécanisme analogue à celui décrit en présence d'ions Li^+ (ref ³, schéma 6.1). A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas savoir en dire plus.

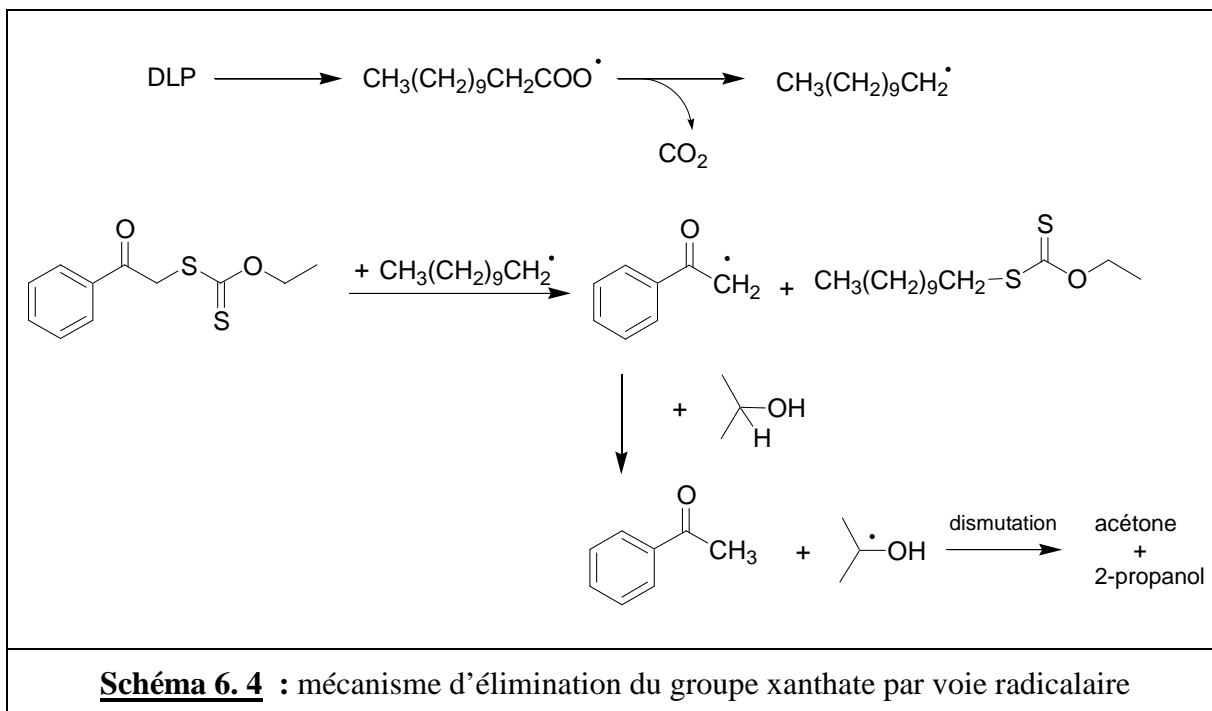
- L'influence du matériau d'électrode se traduit par un recul du potentiel du xanthate sur platine (env. 200 mV) et sur or (env. 100 mV) par rapport au carbone vitreux. Ceci est dû à des phénomènes d'adsorption. Mais nous n'avons pas observé d'avancée du potentiel attribuable à des phénomènes électrocatalytiques qui auraient pu être exploités en synthèse.
- Le second pic qui se situe généralement autour de $-2,4$ V est attribuable à l'acétophénone formée sur le premier pic plutôt qu'à la fonction présente sur le produit de départ. Ceci est conforté par la voltampérométrie, qui montre une 2^{ème} vague très peu intense par rapport à la première. Lorsque le groupe xanthate est difficile à réduire, ces deux étapes peuvent être mal séparées, ce qui peut poser alors des problèmes de sélectivité lors des électrolyses.
- Les dérivés aromatiques halogénés donnent un pic supplémentaire entre les deux étapes décrites ci-dessus. Ceci peut être plus ou moins gênant vis-à-vis de la sélectivité
- Les réactions entre les intermédiaires générés sur les 2 étapes conduit à l'apparition d'un nouveau pic très négatif (P_{R3}) qui diminue quand la vitesse s'accroît. Il n'est décelé que s'il y a un carbonyle sur la molécule. Mais il disparaît par ajout d'un donneur de protons.
- Généralement, l'oxydation de l'anion xanthate est mise en évidence au balayage retour mais il y a quelques exceptions (dédoublé de pic, potentiel différent). Il est probable que ces nouveaux pics soient dus à des coupures inhabituelles de liaisons C-S.

La voltamétrie cyclique s'est avérée une technique très intéressante pour l'étude des xanthates, entre autre pour mettre en évidence les sous-produits formés oxydables au balayage retour. Toutefois, étant une méthode non stationnaire, il se produit lors des tracés des courbes une alcalinisation du milieu à proximité de la cathode qui complique l'étude de la réduction.

5. ELIMINATION DU GROUPE XANTHATE PAR REDUCTION CATHODIQUE :

5.1. Mécanisme et remarques préliminaires :

Chimiquement, l'élimination du groupe xanthate est effectuée selon un mécanisme radicalaire initié par le DLP (schéma 6.4 selon la réf ¹) en condition oxydante. Le clivage de la liaison Carbone-Soufre conduit au radical phénacyle mais, comme la réaction s'effectue dans le 2-propanol, ce dernier lui transfère l'hydrogène provenant du carbone porteur de l'hydroxy. Il se forme aussi une quantité stoechiométrique d'un xanthate à chaîne grasse provenant du DLP qu'il est nécessaire de séparer par chromatographie.



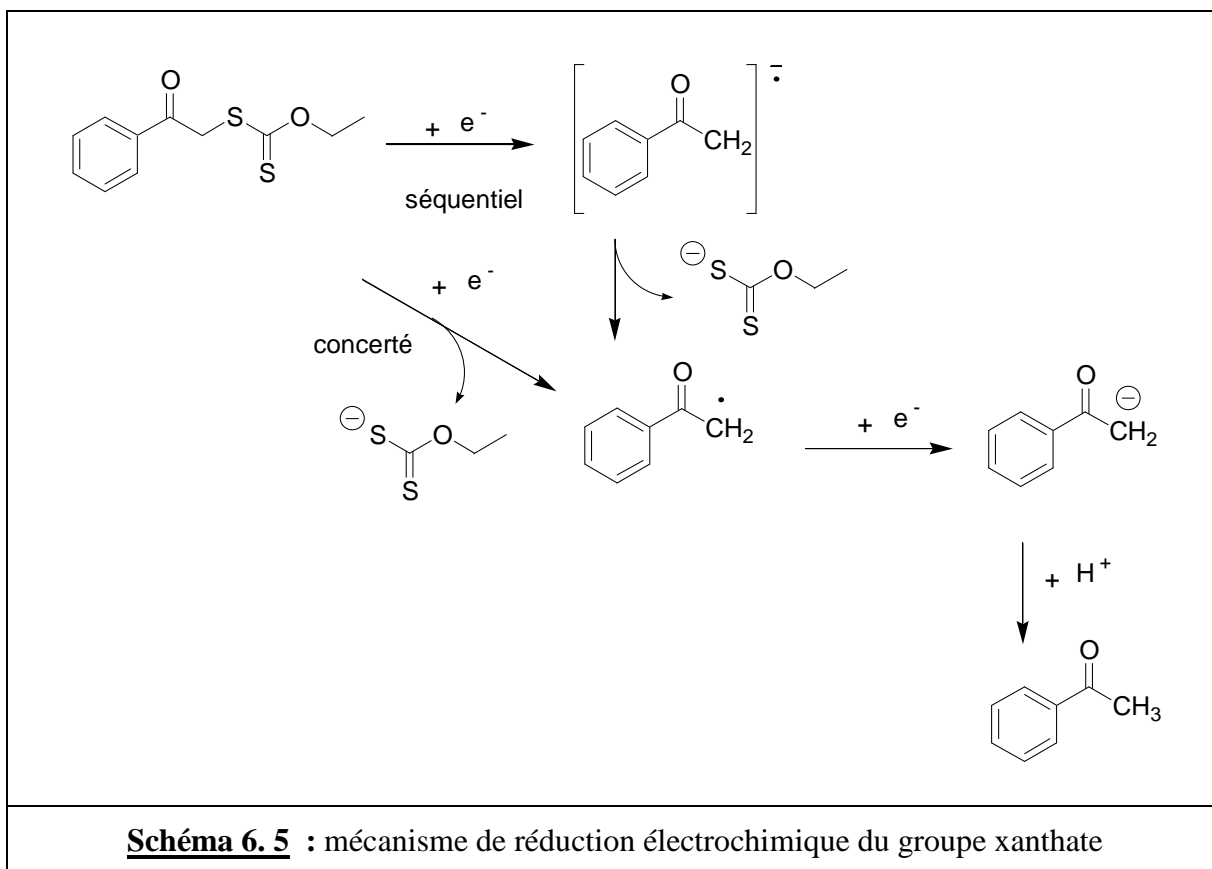
Dans l'approche électrochimique, le clivage du groupe xanthate est une réduction qui requiert globalement le transfert de deux électrons et d'un proton (schéma 6.5).

Le mécanisme de la première étape peut être :

- soit séquentiel (formation du radical anion par transfert d'un électron suivi de la coupure de la liaison C-S avec libération de l'anion xanthate et du radical neutre phénacyle)
- soit concerté (le transfert et la coupure sont simultanés).

Comme nous l'avons vu, le radical anion transitoire n'a pas pu être mis en évidence (aux vitesses inférieures à 200 V.sec⁻¹), mais cela ne signifie pas qu'il ne pourrait pas l'être à plus grande vitesse. En tout état de cause, ce point a pour nous une certaine importance car une durée de vie suffisante de l'une de ces espèces radicalaires ouvre des possibilités au niveau de l'initiation de la réaction d'addition radicalaire. Ce point sera à nouveau abordé au chapitre 7.

Le second transfert s'accompagne de la protonation du carbanion pour donner l'acétophénone. L'anion xanthate libéré peut-être séparé par simple lavage à l'eau du solvant d'extraction.

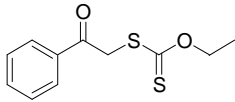
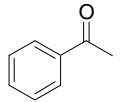
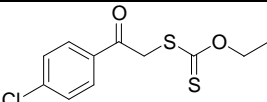
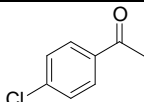
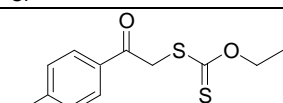
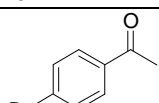
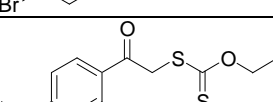
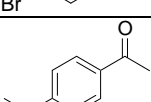
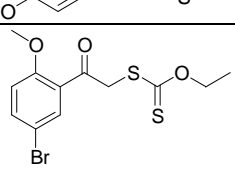
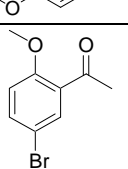
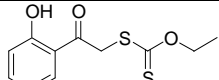
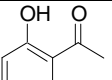
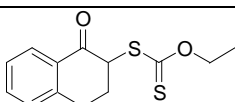
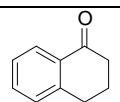


Nous avons donc opéré le plus souvent dans l'acétonitrile en présence d'un électrolyte jouant aussi le rôle de donneur de protons : l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. Une cathode de carbone vitreux est préférée par rapport à des métaux à faible surtension à l'hydrogène afin de reculer le potentiel de réduction des protons. Sur électrodes solides, le front de réduction des solvants protiques ne permet pas d'atteindre le potentiel du groupe xanthate pour les dérivés secondaires. Nous l'avons vérifié lors d'essai dans l'éthanol.

5.2. Xanthates primaires en β d'un motif acétophénone :

Nous avons utilisé des cellules hémicylindriques avec membrane cationique soit en montage individuel, soit avec quatre réacteurs branchés en série. Dans le premier cas, les électrolyses sont menées à un potentiel contrôlé correspondant au premier pic et dans le second cas à intensité contrôlée à une densité de courant relativement faible pour rester sélectif. Celle-ci est même diminuée de moitié à la fin des essais (résultats dans le tableau 6.10).

Tableau 6. 10 : rendement des électrolytes déterminés par CLHP

entrée	Indice substrat	Substrat traité	Intensité imposée (mA) (a)	Indice produit	Produit	Rdt CLHP % (b)	Rdt élect. % (c)
1	4.2		10	6.1		79	≈ 100
2	6.12		10 et 5	6.13		77	98
3	6.14		10 et 5	6.15		67	99
4	6.16		10 et 5	6.17		81	100
5	6.34		10 et 5	6.35		81 (isolé)	92
6	6.36		10 et 5	6.37		79	≈ 100
7	6.38		ΔE (d) - 1,9 V	6.39		≈ quantitatif (isolé)	91

(a) Pour les entrées 2 à 6, l'intensité est fixée à 10 mA jusqu'à 1,5 F/mole de xanthate puis à 5 mA jusqu'à la fin de l'électrolyse afin d'ajuster le courant à la diminution de concentration.

(b) Le rendement chimique est déterminée par analyse CLHP par comparaison avec un étalon de référence (sauf entrées 5 et 7 où le calcul a été fait sur la masse du produit isolé).

(c) Le rendement électrique est calculé sur la disparition du produit de départ à 2 F/mole. un rendement de 100 % signifie que la totalité du xanthate a disparu avec 2 électrons par mole.

(d) Electrolyse à potentiel contrôlé.

Sur ces xanthates primaires, le rendement chimique (déterminé par CHLP) est bon dans la plupart des cas (de l'ordre de 80 %, sans optimisation). Le traitement entraîne des pertes pouvant être assez importantes pour les produits légers au cours de l'évaporation des extraits bruts. Les rendements électriques sur xanthate consommé sont bons (>90 %) et confirment que la réduction consomme 2 électrons par mole en présence d'un donneur de protons.

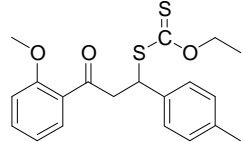
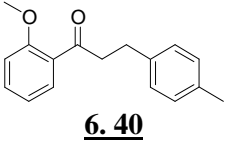
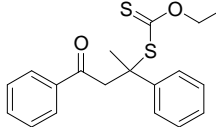
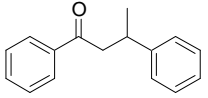
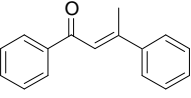
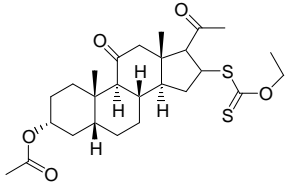
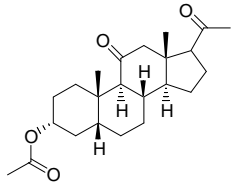
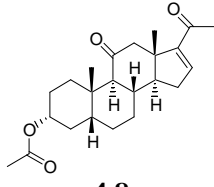
Par ailleurs, nous n'avons pas décelé le dimère qui avait été signalé dans le DMF – LiClO₄.

5.3. Xanthates issus d'une addition de Michaël sur des énones :

Diverses conditions (électrodes, tampons) ont été testées sur le deux premiers composés issus d'une addition de Michaël d'un groupe xanthate sur une chalcone (tableau 6.11). Avec

le dérivé 6.18 (xanthate sur un carbone secondaire), nous avons obtenu le produit de réduction 6.40 aussi bien avec du tampon acétate de tétraméthylammonium / acide acétique que de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium comme donneur de protons. La cathode est en carbone vitreux mais l'or ou l'argent peut être utilisé. Toutefois le rendement est médiocre.

Tableau 6. 11 : produits identifiés suite au essais sur des xanthates issus d'une addition de Michaël sur des énones

Indice substrat	Substrat de départ	Mode de travail	Produit attendu	Produit obtenu
<u>6.18</u>		ΔE - 1,8 V	 <u>6. 40</u>	Idem <u>6.40</u>
<u>6.21</u>			 <u>6. 41</u>	 <u>6. 42</u>
<u>4.9</u>		I imposée 10 mA		 <u>4.8</u>

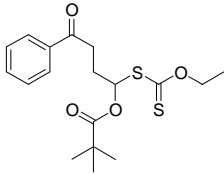
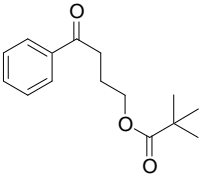
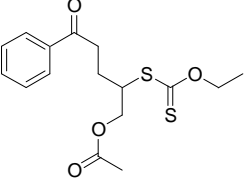
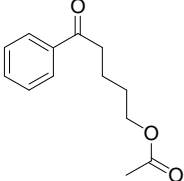
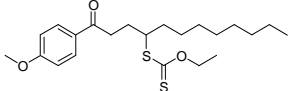
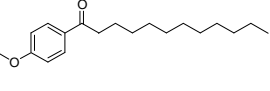
Avec les deux autres composés, le produit de départ n'est pas stable dans les conditions explorées et il redonne l'énone majoritairement par réaction de rétro-Michaël.

Avec le xanthate tertiaire 6.21, nous avons pu isoler la chalcone correspondante 6.42 par action de l'acétate de tétraméthylammonium dans le milieu électrolytique avec un rendement de 82 %. Il n'est alors plus possible de distinguer si les produits obtenus proviennent de la réduction du groupe xanthate ou de la chalcone libérée. Cette réaction était attendue aux vues des modifications des courbes de voltamétrie cyclique lors de balayages multiples.

5.4. Xanthates issus d'une réaction d'addition par transfert de groupe :

En ce qui concerne les xanthates secondaires (formés après l'étape d'addition radicalaire), il se forme des sous-produits pouvant être en proportion importante (tableau 6.12).

Tableau 6. 12 : réduction de xanthates en position éloignée de l'acétophénone

Indice substrat	Substrat de départ	Intensité imposée	Indice produit	Produit attendu	Produit obtenu
6.24		5 mA (sur Ag)	6. 43		Idem ci-contre
6.27		10 et 5 mA	6. 44		décomposition (Non traité)
6. 45		10 et 5 mA	6. 46		décomposition (Non traité)

Les rendements sont mauvais en produit 6.43, du moins dans les conditions que nous avons explorées. Les autres dérivés donnent plusieurs produits secondaires polaires dont aucun ne dominant. La réaction n'est pas du tout sélectives.

5.5. Conclusions sur la réduction électrochimique directe :

Les réductions électrochimiques donnent des résultats assez disparates en fonction du degré de substitution du carbone porteur du groupe xanthate et de son éloignement de l'acétophénone.

Les dérivés primaires donnent de bons rendements en opérant à potentiel contrôlé sur la vague de xanthate ou à intensité imposée avec de faibles densités de courant. Dans ce cas, la proximité du carbonyle stabilise l'espèce électrogénérée ce qui oriente le mécanisme dans la voie attendue. Notons toutefois, que cette réaction appliquée à ces dérivés primaires est d'un intérêt assez limité puisque ceux-ci se situent en amont de leur utilisation dans les étapes ultérieures d'addition radicalaire

Avec les autres dérivés xanthates, les conditions explorées n'ont pas permis d'obtenir le produit de réduction attendu avec des rendements convenables. Il est probable la coupure du groupe xanthate ne se fasse pas sur la liaison carbone-soufre souhaitée sur l'intermédiaire ayant subi le premier transfert d'électron. Une piste possible à explorer serait de chercher un cation de l'électrolyte qui favoriserait la formation d'un sel avec l'anion libéré.

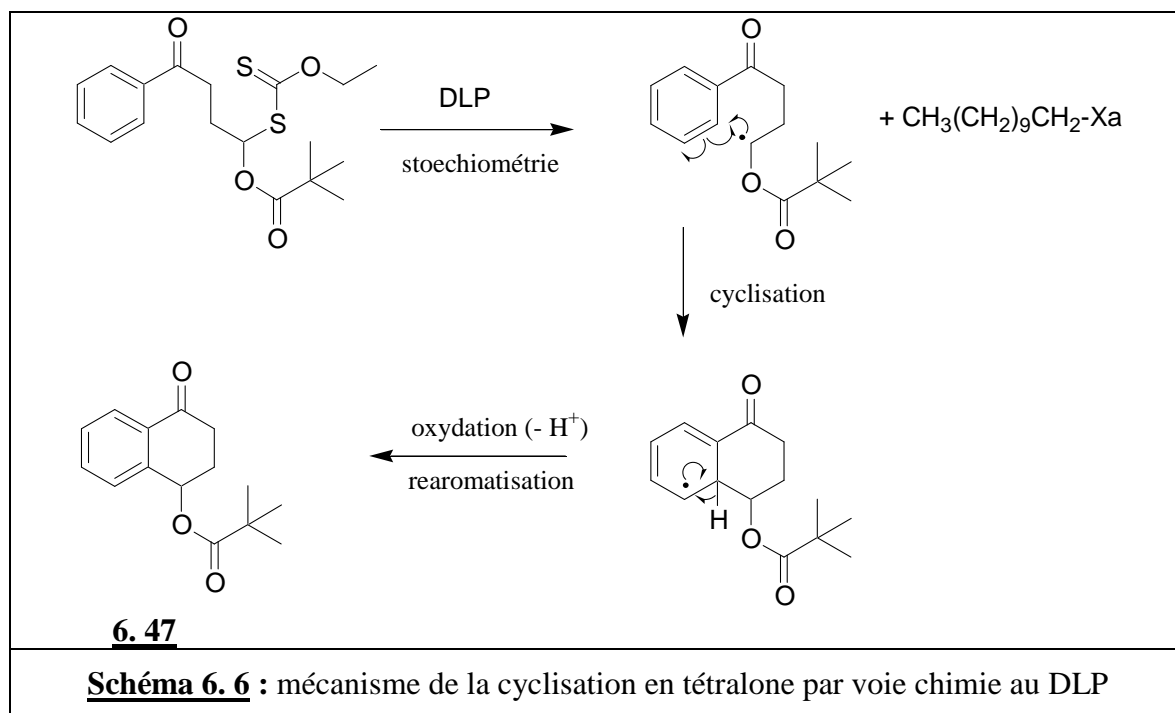
6. ESSAI DE CYCLISATION EN TETRALONE PAR OXYDATION INDIRECTE :

6.1. Mécanisme et remarques préliminaires :

La réaction chimique se déroule en plusieurs étapes (schéma 6.6 selon la ref²⁾ :

- formation du radical sur le carbone porteur du xanthate par initiation au DLP
- cyclisation radicalaire sur l'aromatique
- ré-aromatisation du cycle par oxydation avec un excès de DLP

Contrairement à la réaction radicalaire par transfert de groupe, cette réaction de cyclisation nécessite une quantité stoechiométrique de DPL et génère un équivalent de xanthate à chaîne grasse qui faut séparer à la fin. Par ailleurs, le premier radical intermédiaire peut se dismuter ou subir une réduction et conduire au dérivé réduit non cyclisé sans xanthate assez difficile à séparer en chromatographie. Pour limiter cette réaction, le milieu est dilué dix fois.



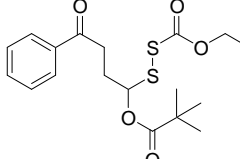
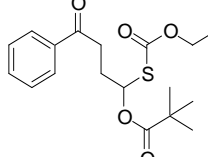
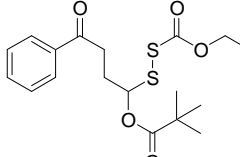
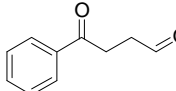
Dans l'approche électrochimique, nous devons donc opéré en condition oxydante à la fois pour initier la formation du radical à partir du xanthate et pour ré-aromatiser le cycle. A l'aide des courbes intensité-potential, nous avons sélectionné quelques systèmes (médiateur/électrode) présentant un potentiel d'oxydation inférieur à celui du xanthate.

Nous avons fait quelques essais d'oxydation anodique sur carbone vitreux ou sur platine :

- soit d'halogénures : chlorures, bromures, iodures,
- soit de carboxylates. : acétates, malonates

6.2. Résultats des électrolyses :

Tableau 6. 13 : essais de cyclisation en tétralone par oxydation anodique de médiateurs

médiateur	conditions			Indice produit	Produit isolé	Résultat remarques
	anode	ΔE V*	Cell (a)			
Acétate de TMA	Pt	+ 1,8	CNS		/	Mélange complexe de produits polaires
Acétate de TMA	Pt	+ 1,8	MC ⁺		/	Mélange complexe de produits polaires
Acétate de TMA	GC	+ 1,8	MC ⁺		/	Mélange complexe de produits polaires
Chlorure de TEA	GC	+ 1,2	MC ⁺		/	sous-produits polaires pas de tétralone
Bromure de TEA	GC	+ 0,65 1,58 F /Mol	MC ⁺	6. 48		Produit majoritaire : Rendement : 41 % isolé (57 % corrigé) Reste départ 27,6 %
				6. 49		Produit minoritaire
Iodure de TEA	GC	+ 0,5	MC ⁺		Pas de réaction sur le substrat	Oxydation en I ₃ ⁻
Acide Malonique + acétate de TMA	Pt	10 mA (b) 7 F /Mol	CNS	6.44		Mélange de produits oxydés majoritaire : (équimoléculaire) Après passage de 7 faraday/mole, il reste 4 % de produit de départ Rendement 37 %
				+	6.45	
				6. 50		Produit minoritaire Rendement 9,6 %

(a) CNS : réacteur à compartiments non séparés ;

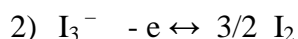
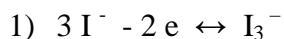
MC⁺ : réacteur à compartiments séparés par une membrane cationique

(b) intensité imposée 10 mA : $J = 4 \text{ mA.cm}^{-2}$

6.2. Conclusions sur la cyclisation initiée par voie électrochimique :

Ces quelques essais exploratoires n'ont pas permis de déceler la tétralone attendue. Avec l'oxydation anodique des acétates génératrices de radicaux méthyles, on obtient un mélange complexes de sous-produits polaires dont aucun n'est prépondérant.

L'oxydation des iodures dans l'acétonitrile s'effectue en deux étapes distinctes quasi-réversibles décelables en voltamétrie cyclique :



Dans nos conditions, nous formons I_3^- dont le pouvoir oxydant est insuffisant pour réagir avec le xanthate. Le comportement électrochimique des bromures est comparable (deux étapes quasi-réversibles sur platine et sur carbone vitreux. Le Br_3^- oxyde alors le xanthate pratiquement avec une stoechiométrie de 2 e / Mole (avec un rendement électrique de 91 %). La réaction est assez sélective et conduit principalement à un dithioperoxycarbonate déjà décrit dans l'oxydation à l'acide méta-chloroperbenzoïque (ref⁷).

Les chlorures ne donnent qu'un seul pic d'oxydation en voltamétrie cyclique. Les xanthates sont transformés de manière peu sélective en divers composés dont certains se retrouvent dans l'oxydation des bromures et d'autres sont très polaires. Ils n'ont pas été identifiés.

Enfin l'acide malonique neutralisé à 10 Moles% par l'acétate de tétraméthylammonium, permet de transformer la quasi-totalité du xanthate (96 %) après passage de 7 F/mole. La réaction n'est donc pas stoechiométrique du point de vue électrique. Aux côtés des mêmes produits détectés avec les bromures, nous avons identifié un aldéhyde correspondant formellement à l'hydrolyse du produit de départ.

L'étude sur la cyclisation en tétralone n'a pas été poursuivie.

7. CONCLUSIONS GENERALES SUR L'ELIMINATION DU GROUPE XANTHATE :

La réduction électrochimique du groupe xanthate permet d'éliminer celui-ci avec un bon rendement lorsqu'il est situé sur un carbone adjacent au carbonyle de l'acétophénone. Mais, la réaction n'est pas sélective sur les xanthates secondaires et tertiaires.

L'élimination par oxydation indirecte et cyclisation en tétralone n'a donné aucun résultat dans les conditions que nous avons étudiées.

CHAPITRE 7

REACTION D'ADDITION RADICALAIRE PAR PROPAGATION DE CHAINE AVEC TRANSFERT DU GROUPE XANTHATE

ETUDE DE L'INITIATION PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

:

SOMMAIRE : CHAPITRE 7

1. REACTION D'ADDITION RADICALAIRE PAR PROPAGATION DE CHAINE PROBLEMATIQUE DE L'INITIATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :

- 1.1. Remarques préliminaires :
- 1.2. Problématique liée à la génération électrochimique de radicaux carbonés
- 1.3. Initiation par des radicaux électrogénérés : les quatre voies envisagées en réduction

2. BIBLIOGRAPHIE

- 2.1. Introduction
- 2.2. La substitution radicalaire nucléophile aromatique initiée par voie électrochimique ($S_{RN}1$)
- 2.3. La réduction des halogénures d'alkyle
- 2.4. La réduction des sels de diazonium

3. ETUDES PRELIMINAIRES ET RESULTATS DES ELECTROLYSES PREPARATIVES

- 3.1. Essai chimique témoin dans le milieu électrolytique
- 3.2. Voie A : réduction directe d'un xanthate en présence d'oléfine
 - 3.2.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires
 - 3.2.2. Electrolyses préparatives
- 3.3. Voie B : réduction d'un halogénure de phénacyle
 - 3.3.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires
 - 3.3.2. Voltamétrie cyclique
 - 3.3.2. Electrolyses préparatives
- 3.4. Voie C : essai d'initiation par un halogénure d'aryle comme médiateur redox
 - 3.4.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires
 - 3.4.2. Recherche du médiateur et électrolyses préparatives
- 3.5. Voie D : essai d'initiation par réduction d'un halogénure d'alkyle
 - 3.5.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires
 - 3.5.2. Voltamétrie cyclique
 - 3.5.3. Electrolyses préparatives : variation des paramètres
 - 3.5.4. Essais chimiques complémentaires : influence des anions sur la décomposition du xanthate
 - 3.5.5. Electrolyses complémentaires pour limiter la concentration des iodures libérés
 - 3.5.6. Discussion et conclusions sur l'approche par la voie D

4. MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION NOUVELLE :

4.1. Introduction :

4.2. Voltamétrie cyclique :

4.2. Electrolyses préparatives : optimisation des conditions opératoires :

4.2.1. Matériau de la cathode :

4.2.2. Electrolyte et réacteur :

4.2.3. Montages particuliers pour régénérer la surface de la cathode :

4.2.4. Rapport de concentration des réactants et stoechiométrie en électrons :

4.3. Application à différents xanthates, structure du produit majoritaire et rendement

4.4. Discussion, mécanisme et conclusions :

5. APPLICATION A DES SUBSTANCES D'ORIGINE NATURELLE :

6. CONCLUSIONS SUR L'INITIATION RADICALAIRE PAR VOIE CATHODIQUE :

1. REACTION D'ADDITION RADICALAIRE PAR PROPAGATION DE CHAINE PROBLEMATIQUE DE L'INITIATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :

1.1. Remarques préliminaires :

L'initiation de la réaction envisagée requiert un radical carboné alkyle (voir schéma 4.2). La voie électrochimique est intéressante car elle permettrait de s'affranchir de l'emploi de peroxydes. Par ailleurs, cette approche serait une façon d'élargir les possibilités de l'électrosynthèse pour l'obtention de molécules non symétriques par voie radicalaire

1.2. Problématique liée à la génération électrochimique de radicaux carbonés

L'électrochimie est souvent décrite comme une méthode efficace de préparation de radicaux neutres. Mais, comme nous l'avons déjà signalé, un des principaux problèmes est de s'arrêter au transfert mono-électronique et d'éviter le second transfert conduisant à un carbanion (ou à un anion sur les hétéroatomes) et donc à des mécanismes non radicalaires. En effet, dans la plupart des cas, un radical est plus facilement réductible (ou oxydable) que le substrat dont il est issu. Les principaux types de réactions possibles avec des radicaux électrogénérés sont présentés dans le schéma 7.1. Un autre problème très souvent rencontré est la forte adsorption voire le greffage covalent du radical sur l'électrode. Cela peut conduire à des inhibitions du courant gênant le déroulement de l'électrolyse.

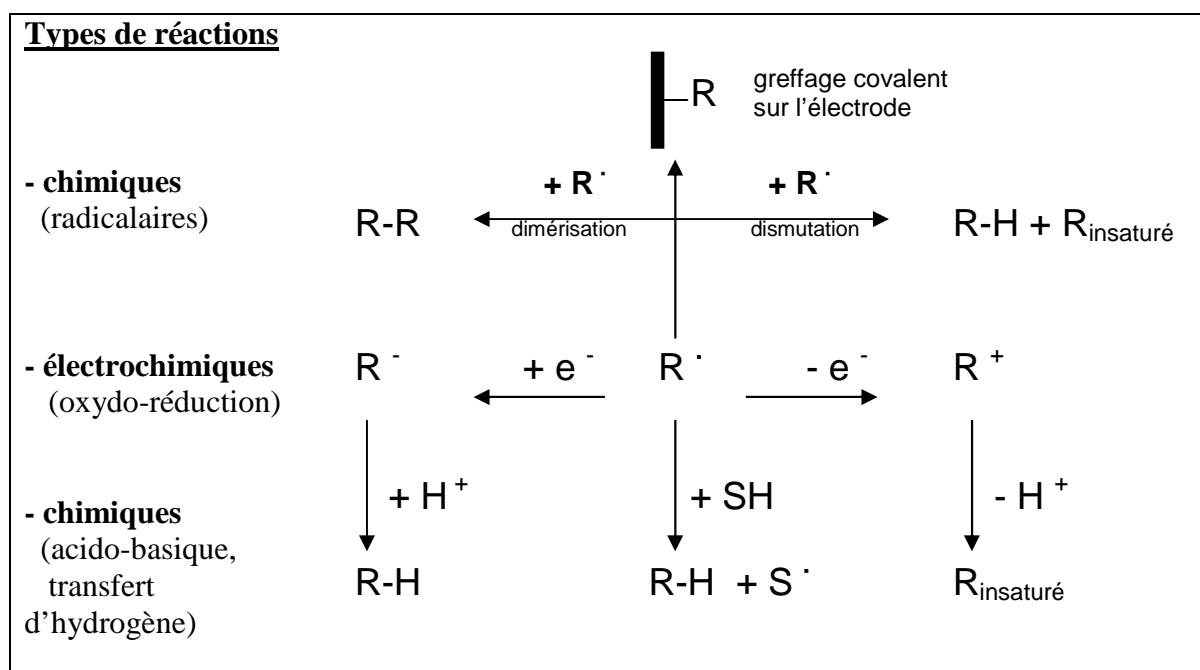
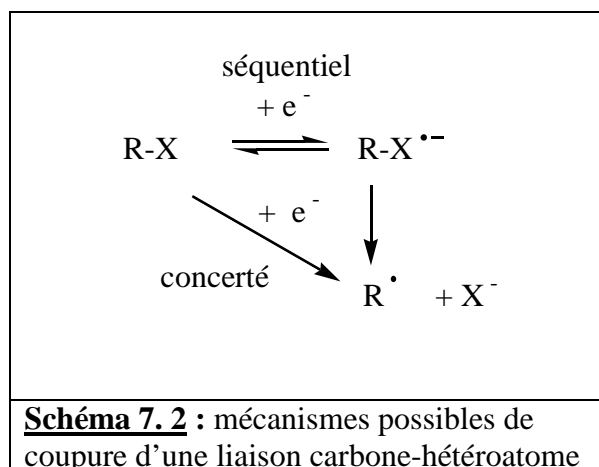


Schéma 7.1 : réactions principales possibles d'un radical généré par voie électrochimique.

Dans certaines conditions (potentiel de réduction peu négatif, phénomènes électrocatalytiques selon le matériau d'électrode), le produit de dimérisation peut être obtenu.

Selon les auteurs de différentes études, cette dimérisation procède soit d'un couplage de deux radicaux identiques, soit d'une attaque nucléophile du carbanion (réduction à 2 électrons) sur le produit de départ. Au final, dans ce type d'approche, ce sont toujours des composés symétriques qui sont obtenus.

Rappelons que la réduction d'une liaison carbone-hétéroatome (avec départ d'un groupe anionique) peut se faire de deux manières : séquentielle ou concertée (schéma 7.2). Le groupe X peut être un halogène ou des groupes partants plus élaborés. S'il est séquentiel, le mécanisme passe par un radical anion. C'est souvent le cas avec des dérivés aromatiques¹⁷³.



Même si sa durée de vie est brève, il diffusera et libérera le radical neutre en solution, lequel sera alors engagé dans la chaîne radicalaire. Mais, si le mécanisme est concerté, le transfert électronique sera simultané avec l'expulsion de l'anion. Ainsi, on obtiendra directement le radical carboné neutre à proximité de l'électrode. Ce dernier sera immédiatement réduit en carbanion sans avoir eu le temps de réagir au stade radicalaire, le potentiel étant trop négatif.

La question du mode de coupure lors de la première étape se pose évidemment pour les xanthates et particulièrement pour un xanthate de phénacyle dont le radical est relativement stabilisé. Sur le plan préparatif, cela aura des conséquences importantes. En effet, si le radical anion se forme, il pourra s'éloigner de l'électrode puis libérer le radical phénacyle en solution, lequel pourra initier la chaîne. Par contre, si c'est le radical qui se forme sur la cathode, il se réduira immédiatement en carbanion, qui réagira plutôt selon le schéma 6.1.

1.3. Initiation par des radicaux électrogénérés : les quatre voies envisagées en réduction

Le schéma 7.3 du mécanisme chimique simplifié présente les 7 entités radicalaires impliquées. Celles-ci peuvent être classées en trois catégories selon leur structure :

- R_L¹ et R_L² : radicaux d'initiation avec une chaîne alkyle (issue du DLP),
- R_C⁴ et R_C⁵ : radicaux carbonés ne comportant pas de soufre,
- R_S³, R_S⁶ et R_S⁷ = radicaux sur le carbone tertiaire porteur de l'oxygène et des deux soufres.

¹⁷³ ANDRIEUX C.P., GALLARDO I., SAVÉANT J-M.,
J. Am. Chem. Soc., **1989**, *111*, 1620-1626;

On peut s'attendre à observer des comportements analogues dans chacune des catégories, aussi bien pour les phénomènes d'oxydo-réduction que d'adsorption ou de greffage sur la cathode.

L'étape-clé est toujours l'obtention du radical carboné R_C^4 . Nous avons envisagé 4 possibilités d'initiation électrochimique (présentées ici de la plus simple à la plus compliquée) : une directe et trois indirectes avec l'aide d'un médiateur ou d'un initiateur ajouté en quantité catalytique :

- **Voie A** : transfert électronique direct sur le substrat R-Xa pour préparer le radical R_C^4 ,
via la formation du radical anion, suivie d'une coupure de la liaison C-S,
- **Voie B** : génération du radical R_S^5 via la réduction d'un halogénure de phénacyle,
- **Voie C** : génération d'un radical anion par réduction d'un médiateur redox aromatique
ou hétéro-aromatique, qui transférera ensuite un électron sur R-Xa, en solution,
- **Voie D** : génération d'un radical neutre R_{Alk}^2 , par réduction d'un halogénure
d'alkyle (équivalent à R_L^2), qui s'additionnera sur le soufre thiocarbonyle.

Pour les électrolyses indirectes, le principe est toujours le même : il faut que l'initiateur se réduise à un potentiel précédant celui de xanthate, sur une électrode donnée évidemment. Les étapes suivantes d'addition radicalaire sur l'oléfine et de transfert du groupe xanthate restent identiques à celles de la réaction chimique. Toutefois, il faut que l'ensemble des autres radicaux ne subissent pas d'échanges d'électrons au potentiel imposé à la cathode ou bien qu'ils se trouvent suffisamment éloignés de celle-ci pour échapper à son influence.

Si la réaction en chaîne est convenablement amorcée selon l'un des modes envisagés, la quantité d'électricité consommée devrait être nettement sous-stoechiométrique.

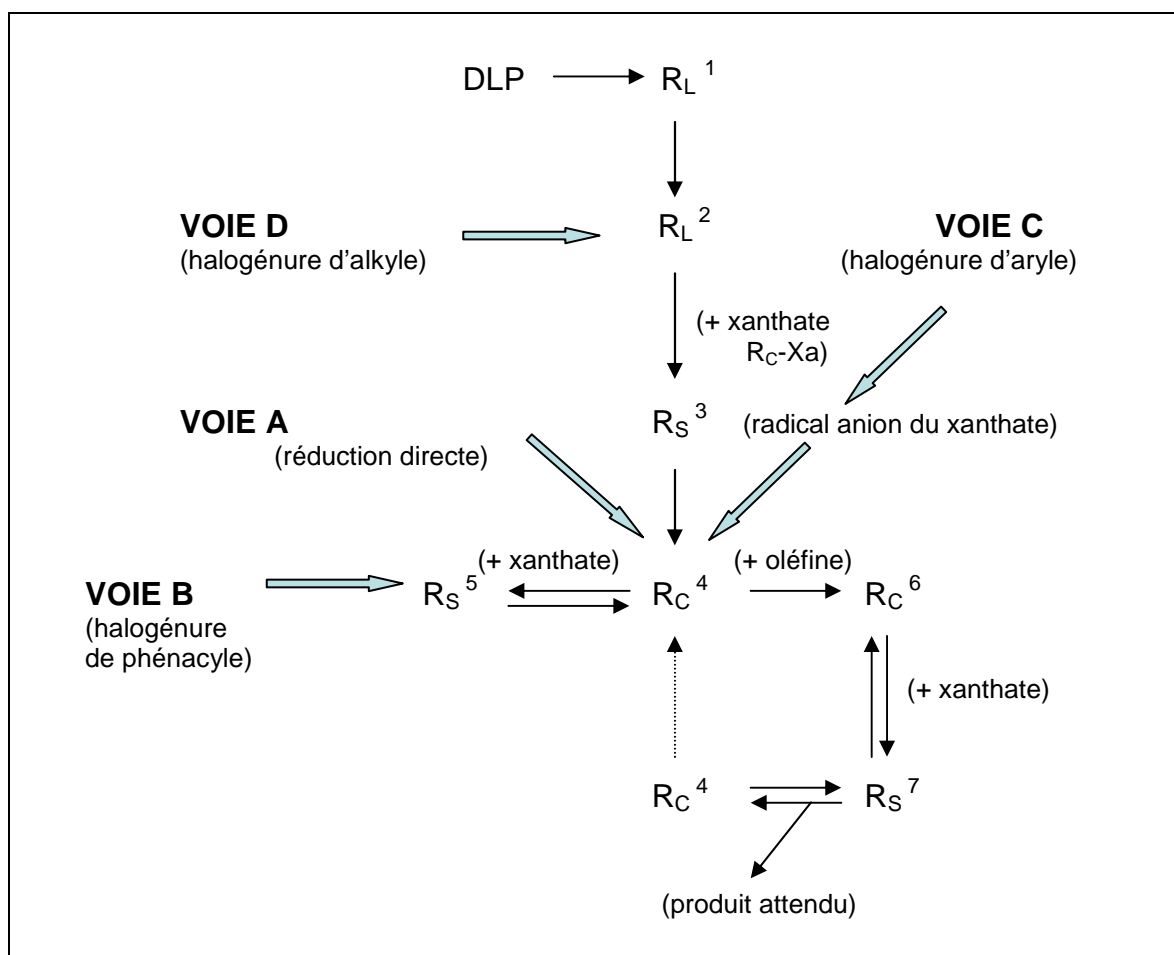


Schéma 7. 3 : mécanisme simplifié de la réaction d'addition radicalaire par propagation de chaîne avec transfert de groupe xanthate avec indication des espèces radicalaires et de quatre possibilités d'initiation par voie électrochimique.

2. BIBLIOGRAPHIE

2.1. Introduction

Pour générer des radicaux carbonés initiateurs, nous nous sommes principalement intéressés à la réduction électrochimique des halogénures d'aryle et d'alkyle qui a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Nous avons principalement sélectionné des articles concernant :

- La substitution radicalaire nucléophile qui présente des analogies avec les voies A, B, C, Outre les conditions opératoires et les données sur la cinétique de réactions, nous y trouvons un nombre important de médiateurs possibles.
- La réduction des halogénures d'alkyle (applicable à la voie D) :

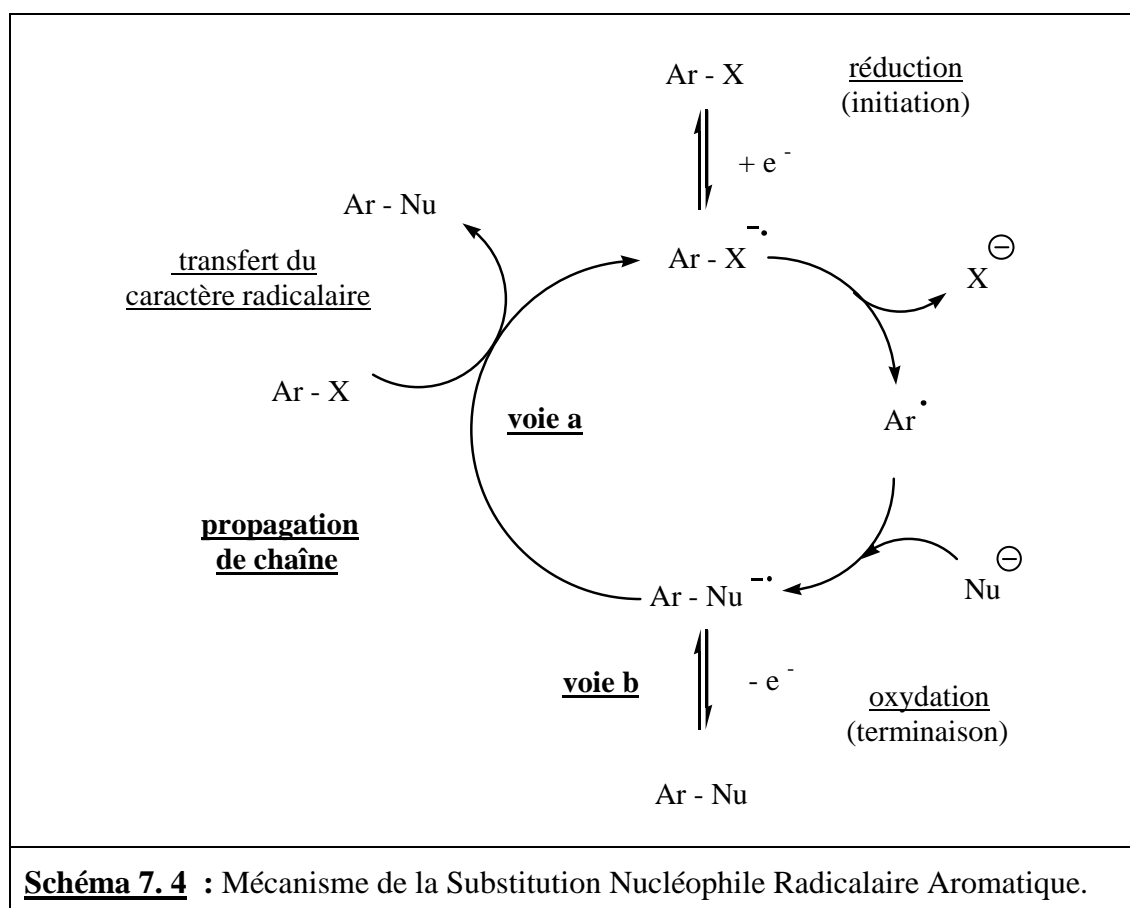
De nombreux travaux comparent le comportement de différents halogénures ($R-Cl$, $R-Br$, $R-I$ et le degré de substitution). Les plus récents soulignent l'importance du matériau d'électrode sur le potentiel de réduction et le mécanisme réactionnel.

Nous avons aussi examiné quelques articles concernant la réduction des sels de diazonium et les problèmes liés au greffage covalent sur l'électrode.

2.2. La substitution radicalaire nucléophile aromatique initiée par voie électrochimique (S_{RN}1)

C'est une réaction électrochimique qui présente certaines analogies avec la réaction que nous voulons étudier (schéma 7.4). Elle a été particulièrement étudiée dans la décennie 1990, par SAVEANT J-M., PINSON J. et al.^{174, 175} d'une part, et par THIEBAULT A., COMBELLAS C. et al.¹⁷⁶, d'autre part. Dans ce cas, c'est le radical anion formé directement à partir du substrat de départ qui initie la chaîne et qui est régénéré à la fin.

Toutefois dans la pratique, la réduction en carbanion n'est pas toujours facile à éviter. Il est alors préférable d'utiliser un médiateur redox en quantité catalytique (environ 5 mole%). Il sera réduit en premier à la cathode puis transférera l'électron au substrat à traiter en solution. Des listes de médiateurs ont été publiées notamment dans la référence¹. Notons que la quantité d'électricité engagée devrait être inférieure à la stoechiométrie.



¹⁷⁴ CHAMI Z., GAREIL M., PINSON J., SAVÉANT J-M., THIÉBAULT A.
J. Org. Chem., **1991**, 56, N°2, 586-595

¹⁷⁵ MEDEBIELLE M., OTURAN M. A., PINSON J., SAVÉANT J-M.
Tetrahedron Lett., **1993**, 34 (21), 3409-3412

¹⁷⁶ COMBELLAS C., MARZOUK H., SUBA C., THIÉBAULT A.
Synthesis, **1993**, 788-790

2.3. La réduction des halogénures d'alkyle :

Nous nous sommes principalement intéressés aux halogénures d'alkyles à chaîne courte car leurs produits de réduction ou de dimérisation posent peu de problème de purification.

Une étude comparative¹⁷⁷ de cinétique de réduction entre les iodo et les bromo butanes, primaire, secondaire et tertiaire, a été réalisée sur une électrode de carbone vitreux (réputée inerte). Le tableau 7.1 indique les potentiels de pic sur carbone vitreux. La comparaison des courbes expérimentales et simulées amène les auteurs à conclure que le mécanisme est concerté lorsque la réduction présente une première étape¹⁷⁸.

Bien que les potentiels de réduction des iodures d'alkyle soient les plus accessibles, le tableau montre clairement qu'ils sont encore trop négatifs par rapport à celui du groupe xanthate.

Tableau 7.1 : potentiel * et nombre d'étapes de réduction d'halogénures d'alkyle en C₄ (DMF, tétrafluoborate de tétra-alkyl ammonium).

Halogénure	iodo-butane		bromo-butane	
	Ep V/ECS	Nombre d'étapes	Ep V/ECS	Nombre d'étapes
Primaire	- 2,33	1 à 2 e ⁻	- 2,85	1 à 2 e
secondaire	- 2,05 *	2 à 1 e ⁻	- 2,63	1 à 2 e
tertiaire	- 1,91 *	2 à 1 e ⁻	- 2,51	1 à 2 e

* le potentiel de notre référence Ag/Ag⁺ est situé à + 0,291 V par rapport à ECS¹⁷⁹

** potentiel déterminé sur le premier pic

Plus récemment, toute une série de publications s'est intéressée à l'influence du matériau de la cathode sur le potentiel de réduction d'une grande variété d'halogénures d'alkyle en milieu aprotique. Les voltamétries cycliques sont toujours comparées à celles réalisées sur carbone vitreux. Il a été mis en évidence un très important effet électrocatalytique se traduisant par une avancée de pic pouvant dépasser 1000 mV, sur l'argent avec les iodures, un peu moindre avec les bromures et de l'ordre de 500 mV sur mercure.^{180, 181}, ce qui reste

¹⁷⁷ ANDRIEUX C.P., GALLARDO I., SAVEANT J-M., SU K-B.,
J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 638-647;

¹⁷⁸ ANDRIEUX C.P., GALLARDO I., SAVÉANT J-M.,
J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 1620-1626;

¹⁷⁹ MANN Charles K., BARNES Karen K. : *Electrochemical Reactions In Nonaqueous System*,
Editeur : MARCEL DEKKER, INC., New York, **1970**,

¹⁸⁰ RONDININI S., MUSINI P.R., CRIPPA F., SELLO G.,
Electrochem. Comm., **2000**, 7 (7), 491-496.

¹⁸¹ RONDININI S., MUSINI P.R., MUTTINI P., SELLO G.,
Electrochim. Acta, **2001**, 46, 3245-3258

très significatif. Nous pouvons ainsi disposer de système médiateur/électrode précédant la réduction du xanthate.

Les auteurs ont analysé les contributions possibles de trois facteurs :

- la réactivité intrinsèque du substrat R-X (comparaisons de différents R ou X)
- l'effet de l'adsorption spécifique de l'halogénure sur le métal
- l'effet de la structure moléculaire d'un intermédiaire supposé, noté $[R\cdots X\cdots Ag]$ facilitant la rupture de la liaison carbone-halogène.

Des électrolyses préparatives sur le 1-iodo adamantane fournissent, à côté du produit réduit, le dimère avec 50 % de rendement (corrigé), ce qui peut être un indice du passage par le radical.

Cette même équipe a étudié parallèlement l'influence des cations et anions de l'électrolyte sur le potentiel de réduction d'un modèle l'acétobromoglucose (ABG), comparativement sur électrodes d'argent, de mercure et de carbone vitreux¹⁸², dans l'acétonitrile. Les cations étant tous des ammoniums quaternaires, l'étude porte sur les effets de la longueur des chaînes alkyles. Celle-ci a une certaine influence, mais il est difficile d'en tirer une règle claire

En ce qui concerne les anions, la comparaison porte sur les effets des iodures, bromures, chlorures, perchlorates, tétrafluoborates. Ces deux derniers ont peu d'effet. Par contre sur argent, les iodures (à 0,1 M) font reculer de l'ordre de 250 mV (par rapport au perchlorate). Les anions bromures ont un effet moindre (de l'ordre de 100 mV), de même que les chlorures.

Dans l'acétonitrile, le recul du pic d'ABG varie linéairement en fonction du logarithme de la concentration en iodures¹⁸³. Nous avons donc deux effets en apparence contradictoire :

- la réduction d'un halogénure d'alkyle sur argent est facilitée (par rapport à une électrode réputée « inerte » (GC) (elle avance de l'ordre de 1000 mV pour les iodures)
- l'augmentation de la concentration du milieu en anions halogénures rend la réduction plus difficile (recul de l'ordre de 250 mV pour les iodures)

Dans le DMF et le carbonate de propylène, un phénomène analogue est observé¹⁸⁴. Le recul du potentiel de pic varie linéairement avec le logarithme de la concentration de ces deux

¹⁸² RONDININI S., MUSSINI P.R., CRIPPA F., SELLO G.,
Electrochem. Comm., **2000**, 7 (7) 7,491-496.

¹⁸³ MUSSINI P.R., ARDIZZONE S., CAPPELLETTI G., LONGHI M., RONDININI S., MUTTINI P., DOUBOVA L.,
J. Electroanal. Chem., **2003**, 552, 213-221

¹⁸⁴ FALCIOLA L., MUSSINI P.R., TRASATTI S., DOUBOVA L.M.,
J. Electroanal. Chem., **2006**, 593, 185-193

anions (de l'ordre de 90 à 150 mV pour les bromures et de 200 à 250 mV pour les iodures lorsque l'on passe de 0 à 0,1 M.l⁻¹). Il faut noter que cet effet se maintient à des potentiels très négatifs en milieu non aqueux.

Ce phénomène a des conséquences pour l'interprétation des courbes de voltamétrie cyclique car lors de la réduction d'halogénures d'alkyle, les ions halogénures libérés au premier balayage peuvent faire reculer le potentiel du pic au deuxième balayage. De même, lors des électrolyses d'un iodure d'alkyle utilisé comme initiateur, l'augmentation de la concentration en iodure libéré peut faire reculer le potentiel de la réaction.

Notons que l'adsorption spécifique des anions halogénures sur cathode de mercure en milieu aqueux a été largement décrite depuis plus d'un siècle, par Gouy entre autres, et qu'elle est admise dans tous les modèles de la double couche. Mais les milieux non-aqueux n'ont retenu l'attention que beaucoup plus tard (ex : sur l'adsorption de I⁻ et Br⁻ sur mercure l'acétonitrile¹⁸⁵).

Enfin, le même laboratoire a publié plus récemment une étude complémentaire¹⁸⁶ dans l'acétonitrile sur 4 dérivés bromés et portant sur neuf matériaux d'électrodes différents : Pt, Zn, Hg, Sn, Bi, Pb, Au, Cu, Ag et 3 matériaux réputés inertes pris comme références : carbone vitreux (GC), diamant dopé au bore (BDD) et diamant fluoré dopé au bore (FBDD). C'est la plupart du temps l'argent qui présente l'effet électro-catalytique le plus important (par exemple sur le 2 bromo-benzyle, le 8-bromooctanol 3, l'acétobromoglucose). Toutefois, le plomb, le mercure et le bismuth ont un effet assez important sur le 2 bromo-benzyle alors que le zinc et l'étain n'en ont pratiquement pas. Par contre, sur l'halotane (CF₃CCl₂Br), c'est le mercure qui produit la plus importante avancée. Le plomb a un effet comparable à l'argent et le cuivre en est proche.

Par ailleurs, différentes qualités d'argent (mono et poly cristallin) ont été testées¹⁸⁷.

L'effet électrocatalytique a été également étudié comparativement dans 5 solvants différents (méthanol, DMSO, DMF, acétonitrile, acétone, carbonate de propylène¹⁸⁸). La référence

¹⁸⁵ SCHIRMER H., BAUMGÄRTEL H.,

J. Electroanal. Chem., **1991**, 316, 235-253

¹⁸⁶ BELLOMUNNO C., BONANOMI D., FALCIOLA L., LONGHI M., MUSSINI P.R., DOUBOVA L.M., DI SILVERTRO G.,

Electrochim. Acta, **2005**, 50, 2331-2341

¹⁸⁷ ARDIZZONE S., CAPPELLETTI G., DOUBOVA L.M., MUSSINI P.R., PASSERI S.M., RONDININI S.,

Electrochim. Acta, **2003**, 48, 3789-3796

¹⁸⁸ FALCIOLA L., GENNARO A., ISSE A. A., MUSSINI P.R., ROSSI M.,

J. Electroanal. Chem., **2006**, 593, 47-56

(décaméthyl ferrocène/ferricinium) permet une comparaison des potentiels de réduction de l'acétobromoglucose (ABG) et le bromure de benzyle sur argent.

Dans les quatre solvants aprotiques, le bromure de benzyle présente nettement deux étapes monoélectroniques. Pour les deux autres dérivés, l'avancée de potentiel est de l'ordre de 1000 mV sur Ag pour la première étape par rapport au pic de réduction biélectronique observé sur carbone vitreux, excepté pour le méthanol qui présente une avancée encore plus importante. Toutefois, dans ce solvant protique, la hauteur du pic est plutôt en accord avec une réduction à 2 électrons, car la protonation des intermédiaires ne permet pas de s'arrêter au stade radicalaire.

Les comportements électrochimiques dans l'acétonitrile (TEA ClO₄) des trois halogénures de benzyle (chlorure, bromure, iodure) ont été comparés¹⁸⁹ à la fois sur le plan analytique et électrosynthétique. Sur argent, le chlorure ne donne qu'une seule étape à deux électrons (réduction au stade radicalaire non différencié), contrairement aux deux autres dérivés halogénés. En ce qui concerne le premier pic, avec le bromure de benzyle la vitesse de balayage fait reculer le potentiel. Il en est de même si l'on ajoute des ions Br⁻ à la solution. Ainsi, la modification des potentiels traduit une forte adsorption des bromures, qu'ils soient libérés par la réaction, ou bien ajoutés dans la solution.

Des électrolyses préparatives ont été effectuées à différents potentiels dans l'acétonitrile sur argent¹⁹⁰. Elles montrent la formation préférentielle de dimère dibenzyle (83 %) à -1,0 V/ECS (premier pic) avec une consommation de 1 Faraday par mole, ce que est cohérent avec une réaction à 1 électron. Par contre, à -1,8 V (2^{ème} pic), la formation du dimère chute à 9 % alors que le réduit R-H (toluène) passe à 48 % (réduction biélectronique au stade carbanion). Le stade de carbanion est confirmé par la formation de 71 % de phényle acétate (à partir du bromure), lorsque l'essai est effectué en présence de CO₂. La réduction à 2 électrons est également obtenue en présence de différents donneurs d'H⁺ dont l'acide acétique.

Par ailleurs, les coefficients de transfert α ont été déterminés pour neuf dérivés chlorés sur argent et sur carbone vitreux afin de préciser les mécanismes de réduction selon les structures. Un mécanisme impliquant l'interaction forte du substrat, de l'halogénure et de la

¹⁸⁹ ISSE A. A., DE GIUSTI A., GENNARO A., FALCIOLA L., MUSSINI P.R.,
Electrochim. Acta, **2006**, *51*, 4956-4964

¹⁹⁰ ISSE A. A., DE GIUSTI A., GENNARO A.,
Tetrahedron Lett., **2006**, *47*, 7735-7739

chaîne carbonée, avec la surface de l'argent a été proposé pour expliquer l'effet électrocatalytique¹⁹¹

Récemment, Jacques SIMONET en a formulé une nouvelle explication¹⁹². La liaison carbone-iodure serait rompue avec la surface de l'électrode avant le transfert électronique. Il se formerait une entité $[R-Ag^+, I]$ qui serait l'espèce électroactive libérant, R^\bullet , I^- (en solution) et Ag_0 (sur la surface de l'électrode) après le transfert. Des électrolyses menées à -1,4 V/ECS (hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M, carbonate de propylène) permettent de mettre en évidence les produits de dimérisation R-R avec de très bons rendements (85 à 99 %) à partir d'iodures primaires d'alkyle linéaire.

Cet auteur a particulièrement étudié le comportement des halogénures sur électrode de palladium. Les résultats sont en général comparables à ceux obtenus sur argent (deux étapes monoélectroniques bien séparées en potentiel)¹⁹³.

Par ailleurs, il a suivi une autre approche en préparant des électrodes modifiées. Nous retiendrons deux voies récemment explorées :

- les dépôts électrolytiques de palladium¹⁹⁴

(sur différents supports conducteurs dont Pd, GC, Cu, Ni, Pt)

- le dépôt de palladium sur cuivre (par déplacement en surface du cuivre par trempage dans une solution de chlorure¹⁹⁵ ou de sulfate de palladium¹⁹⁶) et le dépôt de palladium sur argent. Cette dernière méthode, très facile à mettre en œuvre, permet d'obtenir des surfaces nanostructurées (alternativement un atome de Pd pour un atome de Cu), stables dans le temps et présentant une activité catalytique permettant de réduire les bromures et iodures d'alkyle primaires au stade radicalaire. Sur ces électrodes modifiées, la réduction de bromure ou d'iodure d'alkyles primaires est très avancée et présente souvent deux étapes mono-électroniques contrairement au carbone vitreux.

¹⁹¹ ISSE A. A., FALCIOLA L., MUSSINI P.R., GENNARO A.,
Chem. Commun., **2006**, 355-346

¹⁹² POIZOT P., LAFFONT-DANTRAS L., SIMONET J.,
Electrochem. Comm., **2008**, *10*, 864-967.

¹⁹³ SIMONET J.,
Electrochem. Comm., **2005**, *7*, 74-80

¹⁹⁴ SIMONET J.,
J. Electroanal. Chem., **2005**, *583* (1), 34-45

¹⁹⁵ SIMONET J.,
Electrochem. Comm., **2005**, *7*, 619-626

¹⁹⁶ SIMONET J., POIZZOT P., LAFFONT L.,
J. Electroanal. Chem., **2006**, *591* (1), 19-26

De l'ensemble de ces travaux, nous retenons l'utilisation de cathodes d'argent et de palladium purs ou d'électrodes modifiées sur les principes proposés par Simonet, pour générer des radicaux alkyles susceptibles d'initier la réaction par propagation de chaîne.

Il s'avère que ces matériaux présentent les deux avantages recherchés :

- 1) avancer le potentiel de réduction des halogénures d'alkyle à une valeur moins négative que celle des xanthates
- 2) générer un radical neutre par une réaction concertée du transfert monoélectronique et de la coupure de la liaison carbone-halogène

2.4. La réduction électrochimique des sels de diazonium

Cette réaction a été mise en évidence à l'occasion d'une recherche de conditions d'obtention de radicaux aryles à un potentiel tel que le radical ne subisse pas un second transfert d'électron. Le potentiel standard redox du couple radical phényle/anion dans l'acétonitrile a pu être déterminé¹⁹⁷ ($E_0 \text{ Ph}^\bullet/\text{Ph}^- = + 0,05 \text{ V/ECS}$).

Mais il s'est avéré que le radical réagissait sur le graphite de la cathode en formant des liaisons covalentes Carbone-Carbone¹⁹⁸, entraînant une inhibition plus ou moins importante du courant après plusieurs cycles de balayage. Cette méthode a été utilisée par la suite pour greffer divers groupes fonctionnels sur la surface de divers matériaux pour des applications variées^{199, 200, 201}.

3. ETUDES ANALYTIQUES ET RESULTATS DES ELECTROLYSES PREPARATIVES :

3.1. Essai chimique témoin dans le milieu électrolytique :

La plupart des électrolyses étant effectuées dans l'acétonitrile, tétrafluoborate de tétraéthylammonium ($0,1 \text{ M.l}^{-1}$), nous avons vérifié que ce milieu ne perturbait pas la réaction chimique initiée par le DLP (avec le xanthate de phénacyle, l'acétate de vinyle ou l'acétate d'allyle).

3.2. Voie A : réduction directe d'un xanthate en présence d'oléfine :

¹⁹⁷ ANDRIEUX C.P., PINSON J.,

J. Am. Chem. Soc., **2003**, *125*, 14801-14806,

¹⁹⁸ DELAMAR M., HITMI R., PINSON J., SAVÉANT J.M.,

J. Am. Chem. Soc., **1992**, *114*, 5883-5884;

¹⁹⁹ HITMI R. : Modification des surfaces carbonées par greffage covalent de radicaux aryles produits lors de la réduction électrochimique des sels d'aryl diazonium.,
Thèse, Université Denis Diderot-Paris 7, UFR de CHIMIE, **1992**.

²⁰⁰ COULON E. : Application des Matériaux carbonés Modifiés Electrochimiquement à la Chimie Combinatoire
Thèse, Université Denis Diderot-Paris 7, UFR de CHIMIE, **2000**.

²⁰¹ COULON E., *PINSON J., BOURZAT J-D., COMMERCON A., PULICANI J-P.
J.Org. Chem., **2002**

3.2.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires :

C'est la voie la plus simple puisqu'elle ne requiert pas l'ajout d'un médiateur. Elle consiste à générer le radical anion du xanthate afin qu'il donne le radical phénacyle R_C^4 en solution. Celui-ci sera ensuite engagé dans la chaîne d'addition radicalaire sur une oléfine dans le milieu.

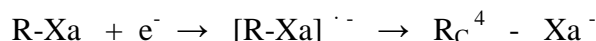


Schéma 7.5 : réduction directe

Bien que nous n'ayons pas décelé le pic de l'anion xanthate en voltamétrie cyclique jusqu'à $200 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$ (§ 2.3.8), nous avons voulu vérifier si la réaction ne se produisait pas en partie. Notons également que l'ajout d'une oléfine ne modifie pas la voltamétrie cyclique du xanthate.

3.2.2. Electrolyses préparatives :

Le résultat est complètement négatif. Il ne se forme aucune trace du produit d'addition attendu. En présence d'acétate ou de pivalate de vinyle, dans l'acétonitrile et sur argent, il se forme principalement le produit de réduction (l'acétophénone) et secondairement des traces de plusieurs produits de polarités diverses. Cet essai nous a servi de témoin pour les études en présence d'initiateur.

3.3. Voie B : réduction d'un halogénure de phénacyle :

3.3.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires :

La première étape passe par un transfert monoélectronique sur l'initiateur qui génère le radical phénacyle de préférence en solution pour éviter une réduction ultérieure. Celui-ci attaquera alors le xanthate de départ pour générer R_C^5 puis R_C^4 (schéma xxx). Notons que ce dernier peut être aussi directement impliqué dans la chaîne.

Le matériau de l'électrode est déterminant afin que le potentiel de réduction de l'halogénure précède le plus possible celui du xanthate afin d'éviter ou du moins de limiter la formation du carbanion. Le choix de l'initiateur est donc limité au bromure ou à l'iodure de phénacyle. Nous verrons que ce dernier, non disponible, peut être formé in situ par déplacement du bromo par l'iodure de l'électrolyte, le TBAI.

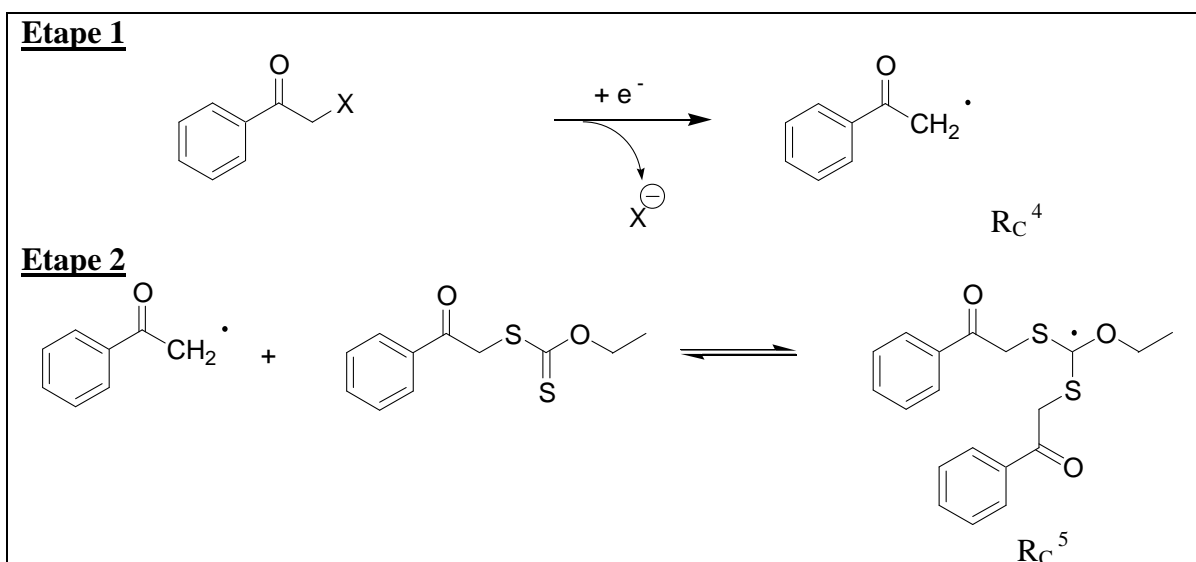


Schéma 7.6 : initiation du mécanisme réactionnel par l'intermédiaire du radical R_C^5

3.3.2. Voltamétrie cyclique : (Figure 7)

La réduction du bromure de phénacyle ($P_{BrPhc} = -1,10$ V) précède nettement celle du xanthate sur or ($P_{RXa} = -1,94$ V), (courbes 7.1.1 et 7.1.2). Toutefois le potentiel recule ($P_{BrPhc} = -1,62$ V) nettement en sa présence (adsorption préférentielle probable du xanthate sur or : courbe 7.1.3).

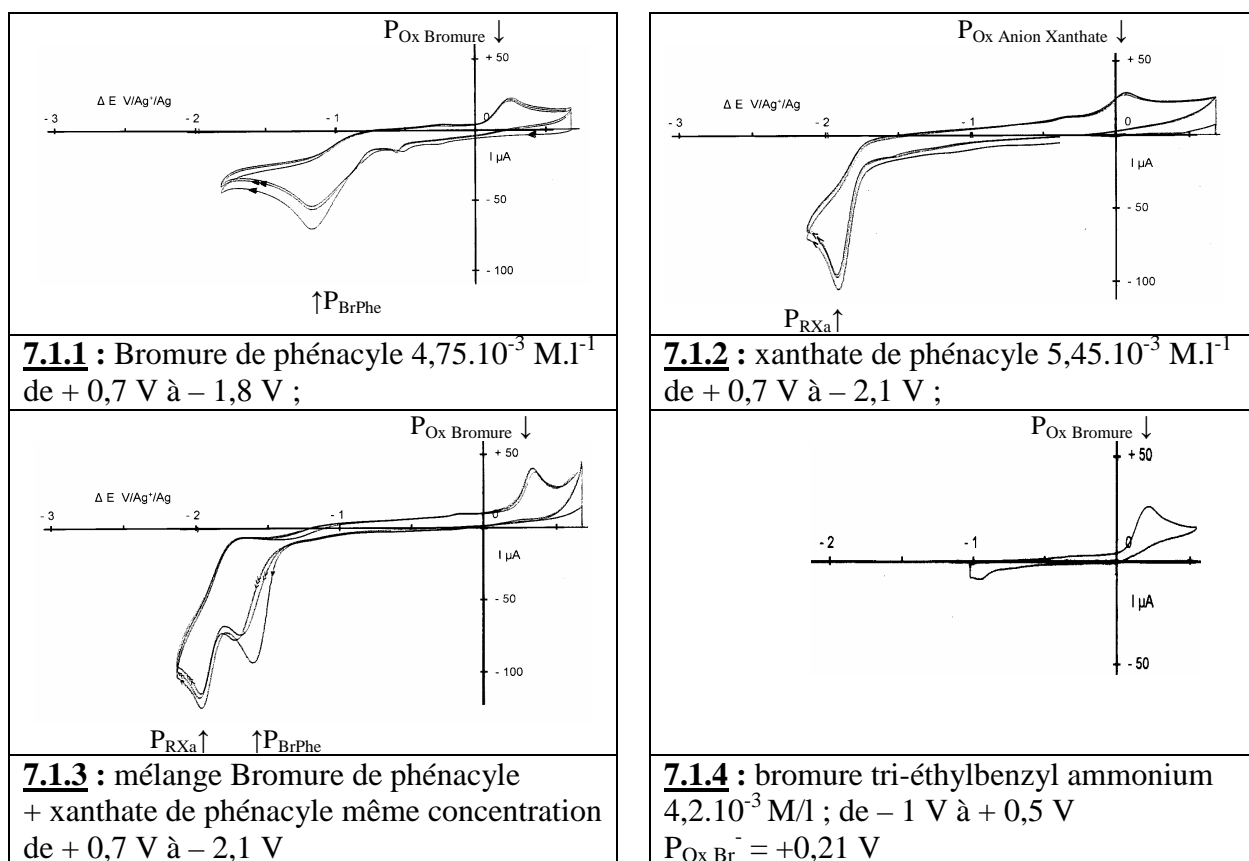
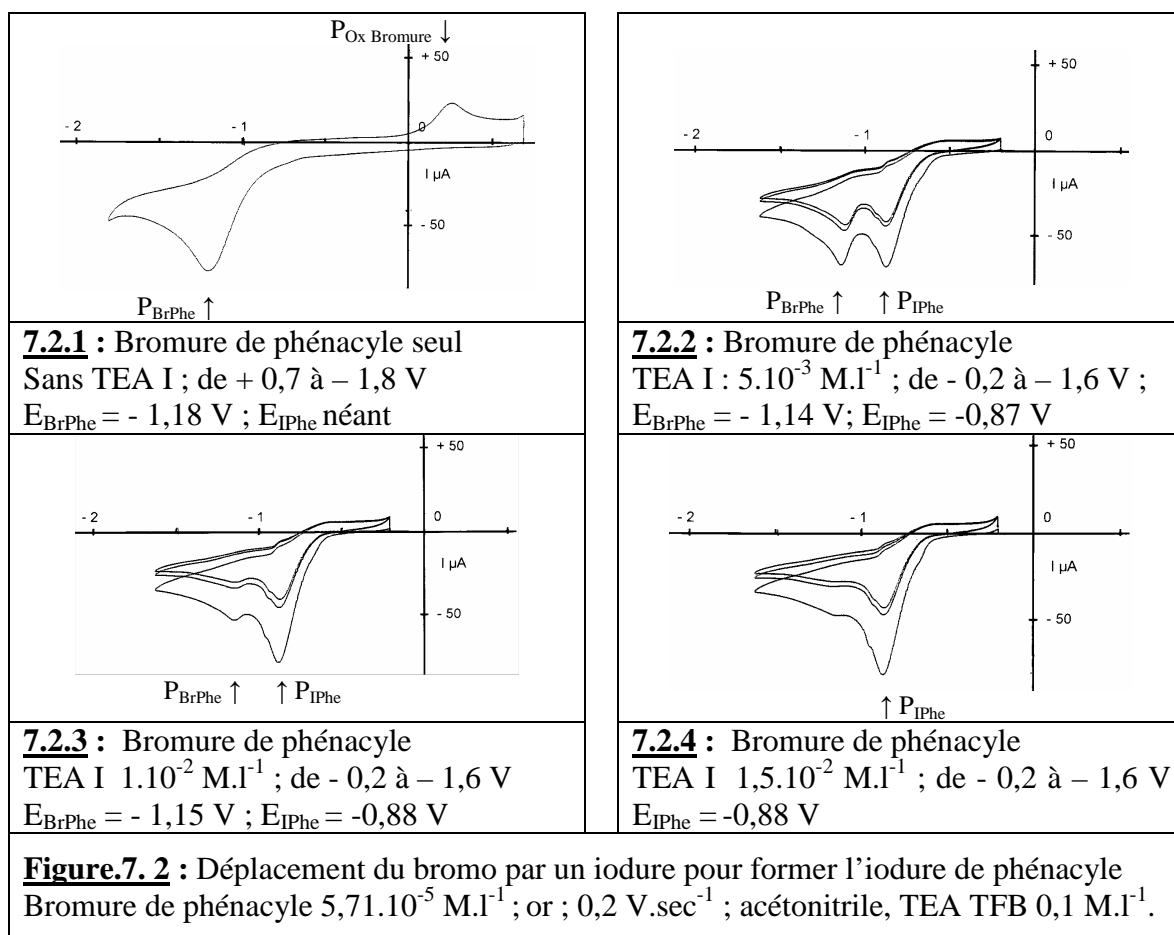


Figure.7. 1 : voltamétrie cyclique des composés impliqués dans la voie B
 Electrode d'or ; vitesse $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$; acétonitrile, TEA TFB $0,1 \text{ M.l}^{-1}$

Au retour, on décèle le pic du bromure libéré ($P_{\text{Ox Bromure}} = +0,21 \text{ V}$), (témoin courbe 7.1.4).

L'écart de potentiel étant relativement faible, nous avons aussi opéré dans une solution d'iodure du tétrabutylammonium comme électrolyte (figure 7.2). Il se produit alors un déplacement quasi-total de l'atome de brome par un atome d'iode qui se traduit par la disparition du pic du bromure ($E_{\text{PR1}} - 1,18 \text{ V}$) et l'apparition d'un nouveau produit plus facile à réduire et attribuable à l'iodure de phénacyle ($E_{\text{PR2}} -0,88 \text{ V}$). Ce phénomène peut également être suivi par CLHP (disparition du bromure $R_t = 7,12 \text{ min}$, apparition de l'iodure $R_t = 7,34 \text{ min}$).



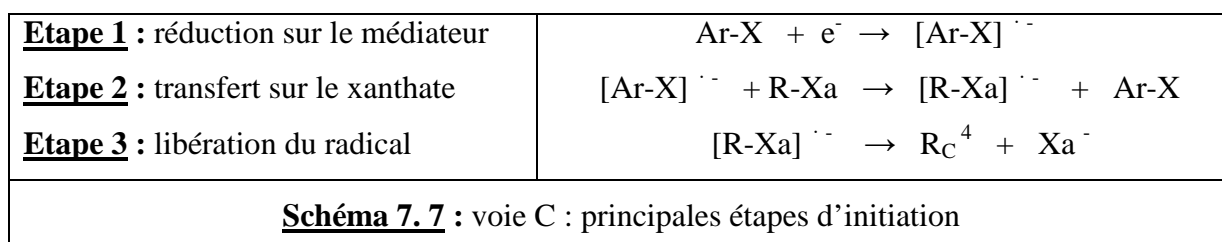
3.3.2. Electrolyses préparatives :

Le résultat est encore complètement négatif. En présence d'acétate de vinyle, il ne se forme aucune trace du produit d'addition attendu. Dans l'acétonitrile et sur argent, il se forme deux produits principaux : le produit de réduction (l'acétophénone) et un produit polaire qui semble être le dimère (dibenzyl éthane) ainsi que divers dérivés de dégradation en petites quantités.

3.4. Voie C : essai d'initiation par un halogénure d'aryle comme médiateur redox :

3.4.1. Réaction attendue et critères de choix des conditions opératoires :

Cette approche s'inspire de la réaction de substitution nucléophile aromatique radicalaire avec médiateur (S_NAr_R : schéma 7.. et § 5.4.2 du chapitre 1).



Les critères spécifiques à cette voie sont les suivants :

- mise en évidence par voltamétrie cyclique d'un système réversible sur le médiateur seul
(indice que le radical anion est relativement stable et peut diffuser dans le milieu),
- observation de la disparition du pic de ré-oxydation du radical anion en présence de xanthate
(indice de l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction avec le xanthate).

Notons que dans ce type d'approche, la concentration en médiateur est de 5 mol % environ. Ceci implique un écart assez important des potentiels (de l'ordre de 200 mV), afin que la réduction du médiateur soit assez séparée du pied du pic du xanthate qui est relativement étalé.

3.4.2. Recherche du médiateur et électrolyses préparatives :

On trouve dans les publications des données sur les potentiels redox de nombreux médiateurs utilisés sur les réactions avec des dérivés halogénés aromatiques, mais la plupart se sont avérés trop négatifs pour être applicables dans notre cas.

Pour quelques autres non décrits, nous avons tracé des courbes de voltamétrie cyclique pour vérifier les potentiels dans nos conditions. C'est le cas par exemple de la 2-2'-bipyridine, la 4-cyano-pyridine, la quinoxaline (système réversible : $E_{p_{Red}}/E_{p_{Ox}}$: - 2,04 V /- 1,62 V), le diacétyl benzène (double système réversible $E_{p_{Red}}/E_{p_{Ox}}$: -1,93V /- 1,68 V et -2,20 V /- 2,0 V).

Nous avons trouvé comme systèmes limites utilisables : le N-bromométhyl phtalimide ($E_{p_{Red}1} = - 1,76$ V irréversible et $E_{p_{Red}2} = - 2,55$ V limite réversible), l'azobenzène ($E_{p_{Red}1} = - 1,72$ V ; $E_{p_{Red}2} = - 2,07$ V) et surtout le nitrobenzène (réversible : $E_{p_{Red}} = - 1,54$ V ; $E_{p_{Ox}} = - 1,38$ V).

Avec ce dernier médiateur, le pic du radical anion ne disparaît pas en présence de xanthate.

Des électrolyses ont été effectuées avec les deux derniers médiateurs sans obtenir de traces du produit d'addition attendu. Cette approche a été abandonnée.

Nous avons également essayé la réduction d'un sel de diazonium. Il se produit alors très rapidement une inhibition du courant suite au greffage covalent des radicaux phényles générés sur la cathode (en fibres de carbone), et cela malgré la présence de xanthates.

3.5. Voie D : essai d'initiation par réduction d'un halogénure d'alkyle :

3.5.1. Réaction attendue et critère de choix des conditions opératoires :

Cette voie est la plus proche du mécanisme de la réaction chimique. L'initiateur est un radical neutre carboné issu de la réduction cathodique d'un halogénure d'alkyle. Ce radical $[R_{Alk}^2]$ doit présenter des propriétés comparables à celui issu de la coupure du DLP dans la réaction chimique. Préférentiellement, il doit être primaire et non stabilisé pour initier la chaîne,

Etape 1 : réduction du médiateur	$R_{Alk}^2-X + e^- \rightarrow [R_{Alk}^2]^\cdot + X^-$
Etape 2 : attaque du xanthate	$[R_{Alk}^2]^\cdot + R-Xa \rightarrow [R-Xa-R_{Alk}^2]^\cdot$
Etape 3 : libération du radical	$[R-Xa-R_{Alk}^2]^\cdot \rightarrow R_C^4 + R_{Alk}^2-Xa$
Schéma 7. 8 : voie D : principales étapes d'initiation	

La réduction électrochimique des halogénures d'alkyle a été abondamment étudiée sur carbone vitreux. Elle procède généralement d'un transfert de deux électrons. La difficulté croît des iodures, aux bromures et aux chlorures. Pour obtenir un transfert monoélectronique et obtenir un ordre des potentiels corrects, nous ne pouvons pratiquement opérer qu'avec des iodures (ou des composés polyhalogénés, les polychlorés pouvant générer des carbènes). De plus, nous devons sélectionner des métaux présentant un fort effet électrocatalytique.

Afin de simplifier les purifications, nous avons surtout cherché des halogénures d'alkyle à chaînes courtes (1-iodo butane en particulier) dont les produits de réduction, de dimérisation ou de dismutation sont gazeux ou facilement évaporables (alcanes ou alcènes légers).

3.5.2. Voltamétrie cyclique :

Les courbes ont été tracées sur plusieurs métaux susceptibles de présenter la propriété annoncée ou simplement considérés comme référence (carbone vitreux) :

Platine, or, argent, cuivre, éventuellement étain, palladium et dépôt de palladium sur cuivre.

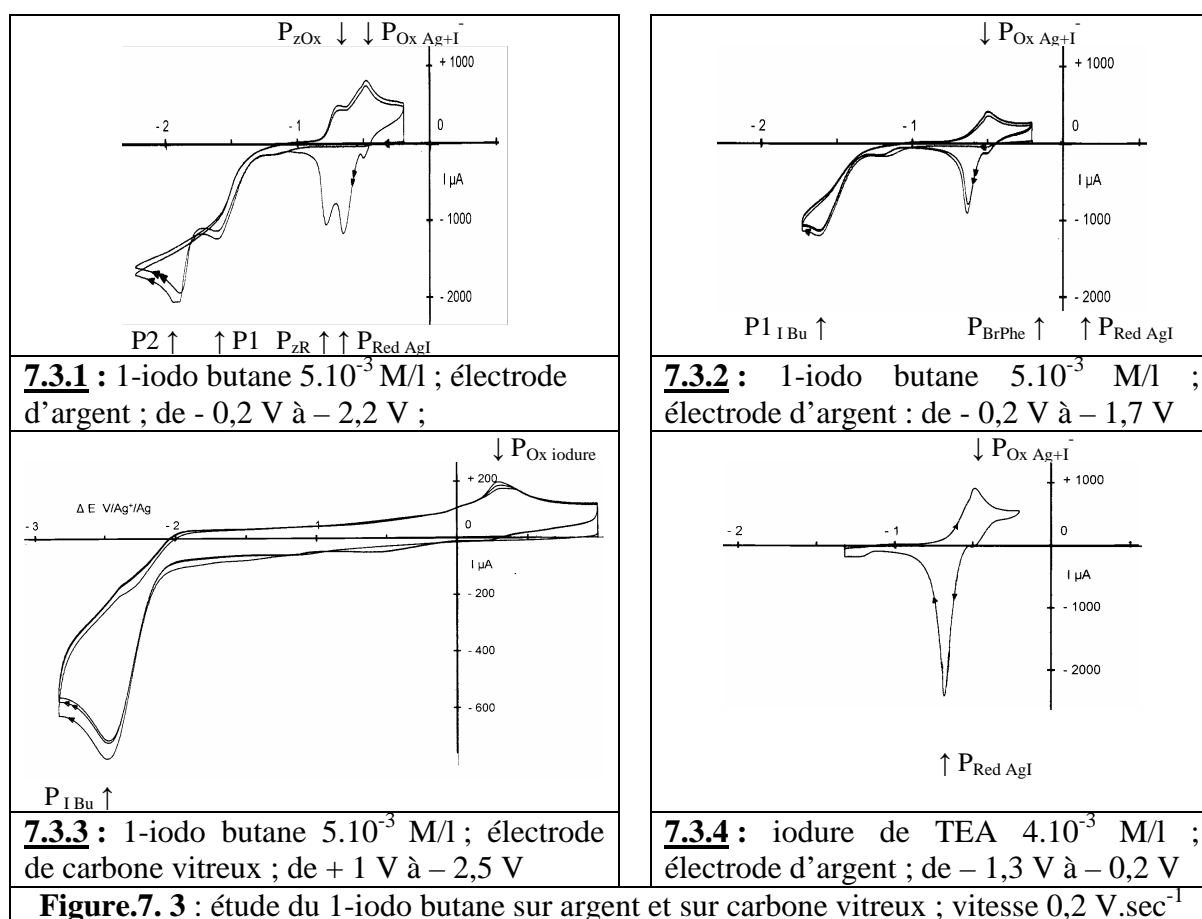
Divers initiateurs ont été testés : n-iodo butane, iodo éthane, di-iodo éthane, 2-iodo propane, iodo heptane, bromure de benzyle, iodoforme, tétrachlorure de carbone, chloroforme.

Il ressort principalement de cette étude analytique que la combinaison argent / iodure d'alkyle donne l'effet électrocatalytique le plus important. Toutefois, dans le cas du bromo et de l'iodo acétate d'éthyle, une cathode d'or peut donner aussi un effet intéressant conduisant à une réaction nouvelle. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe 5.

Nous présentons ici quelques voltamétries cycliques du n-iodo butane sur cathode d'argent qui montrent parfaitement l'effet électro-catalytique de ce matériau (figure 7.3) :

- obtention de deux étapes irréversibles (P1 = - 1,60 V et P2 = - 1,86 V, courbe 7.3.1), (contre une seule sur carbone vitreux courbe 7.3.3)
- avancée très importante du potentiel du premier pic (par rapport au carbone vitreux : $P_{IBu} = - 2,4 \text{ V}$)

Au balayage retour, on met en évidence le système réversible redox correspondant à l'oxydation de l'argent en présence des iodures libérés ($P_{Ox Ag+I^-} = - 0,50 \text{ V}$) puis à la réduction de l'iodure d'argent formé ($P_{Red AgI} = - 0,66 \text{ V}$: pic quasi symétrique caractéristique d'une réaction sur un dépôt insoluble : courbe 8.4). Ce système apparaît dès le balayage sur le premier pic (courbe 7.3.2). Lorsqu'on balaye jusqu'à la seconde étape, on note aussi au retour un croisement du courant entre les deux pics. Ce phénomène peut être dû à la formation d'un intermédiaire plus facile à réduire. Il est bien reproductible de 0,05 à 0,5 $\text{V}\cdot\text{sec}^{-1}$.



Précisons que dans nos conditions, le vinyl acétate ne donne pas de signal avant - 2,5 V.

On détecte aussi un nouveau système réversible avant celui de l'iodure d'argent qui n'a pas été identifié ($P_{zOx} = - 0,69$ et $P_{zR} = - 0,79 \text{ V}$). Celui-ci disparaît en présence de vinyl acétate.

3.5.3. Electrolyses préparatives : variation des paramètres :

Nous avons réalisé la mise au point sur le xanthate de phénacyle, sur un volume de 2ml d'acétonitrile (TEA TFB 0,1 M⁻¹), dans un réacteur miniaturisé à compartiments séparés par une membrane cationique.

Matériaux de la cathode : (initiateur : 1-iodo butane ; oléfine : acétate de vinyle)

Ces métaux ont été choisis en fonction de la voltamétrie cyclique (compatibilité de l'ordre des potentiels). Avec l'étain, le cuivre ou le palladium déposé sur cuivre, nous n'obtenons pas du tout de produit d'addition attendu. Seule la cathode d'argent permet d'en obtenir des traces.

Oléfines : (initiateur : 1-iodo butane ; cathode d'argent)

L'acétate de vinyle et le pivalate de vinyle donnent tous les deux des traces de produit d'addition attendu mais non l'acétate d'allyle.

Autres initiateurs : (oléfine : acétate de vinyle; cathode d'argent)

Avec le bromure de benzyle, l'iodoforme ou le tétrachlorure de carbone, nous n'obtenons pas le produit d'addition attendu. Par contre, nous en obtenons des traces avec les initiateurs suivants : iodo éthane, 2-iodo propane, iodo heptane. Mais, nous n'observons aucune amélioration.

D'une manière générale en CCM, on décèle l'acétophénone majoritairement et de nombreux sous produits de polarités variées. Par contre, la CLHP est nettement plus « propre » puisque seulement deux produits dominant : l'acétophénone et un dérivé apolaire dont le temps de rétention diffère selon l'initiateur. Toutefois, le spectre UV de celui-ci ne présente qu'un maximum à 290 nm. Le maximum à 242 nm attribuable à l'acétophénone n'apparaît plus.

Avec le bromo acétate d'éthyle, un résultat différent mais intéressant a été obtenu. Il sera étudié de manière approfondie au paragraphe 4.

Mode de travail : (initiateur : 1-iodo butane oléfine : acétate de vinyle; cathode d'argent)

- Intensité imposée : des traces sont obtenues avec 10 mA/cm² mais aucunes avec 2,5 mA.

(Nous avons aussi testé des cycles enchaînant une impulsion de 10 mA de 2 secondes suivie d'une coupure du circuit de 10 secondes, mais sans aucune amélioration).

- Potentiel contrôlé (- 1,4 V) : on observe une très légère amélioration, mais l'électrode de référence est difficile à mettre en œuvre dans un très petit volume.

Essais d'identification du produit apolaire :

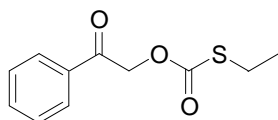
Les tentatives de purification du dérivé apolaire observé en CLHP se sont soldées par un échec. Ce produit se décompose sur colonne, ce qui peut expliquer les différences relevées entre les analyses CCM (sur gel de silice) et CLHP (en phase inverse sur colonne C₁₈).

3.5.4. Essais chimiques complémentaires :

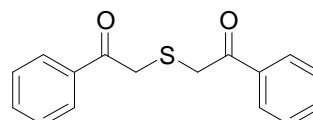
influence des anions sur la décomposition du xanthate :

Dans cette étude, nous devons tenir compte de la libération d'anions halogénures au fur et à mesure de la réduction de l'initiateur. Nous avons donc réalisé des essais chimiques témoins (initiés au DLP au reflux de l'acétonitrile) en présence d'iodures, de bromures ou de chlorures de tétraéthylammonium (0,1 M).

Dans ces conditions, il n'y a plus du tout de réaction d'addition radicalaire sur l'oléfine. Le xanthate subit de multiples réactions de décomposition. Celles-ci se produisent également en absence d'oléfine et de DLP. Elles génèrent de nombreux sous-produits dont deux sont suffisamment concentrés pour être isolés et identifiés.



7.1 (apolaire)



7.2 (polaire)

Par contre, le p-toluène sulfonate de tétraéthylammonium (de même que le tétrafluoborate) ne perturbe pas la réaction d'addition radicalaire. Il semble assez clair que la nucléophilie de l'anion joue un rôle essentiel dans ces réactions de décomposition. Celles-ci peuvent expliquer, du moins en partie, l'échec de nos essais puisque des anions halogénures sont automatiquement libérés dans le milieu par les réactions d'initiation. Il faut toutefois remarquer que les essais chimiques sont effectués à chaud alors que nos électrolyses le sont à température ambiante.

3.5.5. Electrolyses complémentaires pour limiter la concentration des iodures libérés :

Pour ce faire, deux modes opératoires nouveaux ont été testés :

a) le réacteur sans compartiment séparé avec une anode consommable d'argent :

Bien qu'elle ne soit pas économiquement intéressante, cette anode permet de libérer des ions Ag^+ qui vont éliminer les iodures de la solution sous forme d'un précipité d' AgI insoluble. La tension aux bornes du réacteur est élevée à cause de la formation du précipité sur les électrodes, et l'intensité est très limitée par la puissance de l'alimentation.

b) le montage proposé par A. TALLEC et al^{202, 203} sans électrolyte dans le catholyte :

L'une des électrodes est constituée par une grille plaquée contre la membrane échangeuse d'ions. Dans notre cas, le compartiment cathodique comporte un fil d'argent enroulé qui est

²⁰² MOINET C., SARRAZIN J., TALLEC A.,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1983**, 7-8, I-184

²⁰³ RAOULT E., SARRAZIN J., TALLEC A.,
Tetrahedron, **1987**, 43 (22), 5299-5306

plaqué contre une membrane anionique. Il contient les réactifs en solution dans l'acétonitrile, mais sans électrolyte. La conduction électrique dans ce compartiment est assurée par les seuls ions iodures libérés qui, sous l'effet de la migration, traversent la membrane anionique vers le compartiment anodique qui comporte lui un électrolyte et une anode consommable de zinc. Avec ce montage, la tension électrique est élevée et à la limite de la puissance de l'alimentation et l'intensité est très faible.

Dans ces deux nouvelles conditions, il ne se forme que des traces infimes du produit d'addition sans aucune amélioration (médiateur : 1-iodo butane ; oléfine : acétate de vinyle).

3.5.6. Discussion et conclusions sur l'approche par la voie D :

Bien que les premiers essais selon la voie D passant par la génération de radicaux alkyles n'aient pas été négatifs, nous n'avons pas obtenu mieux que des traces de produit d'addition attendu avec le système initiateur 1-iodo butane sur cathode d'argent. La variation des paramètres des électrolyses (initiateur, matériau de cathode, mode de travail) n'a pas permis d'améliorer le rendement par cette voie d'initiation. Les analyses CCM semblent indiquer des réactions de décomposition du xanthate tandis que la CLHP est plus simple et décèle surtout deux produits principaux : l'acétophénone et un dérivé apolaire majoritaire. Ce dernier se décompose au cours de sa purification et il n'a pas été possible de l'identifier.

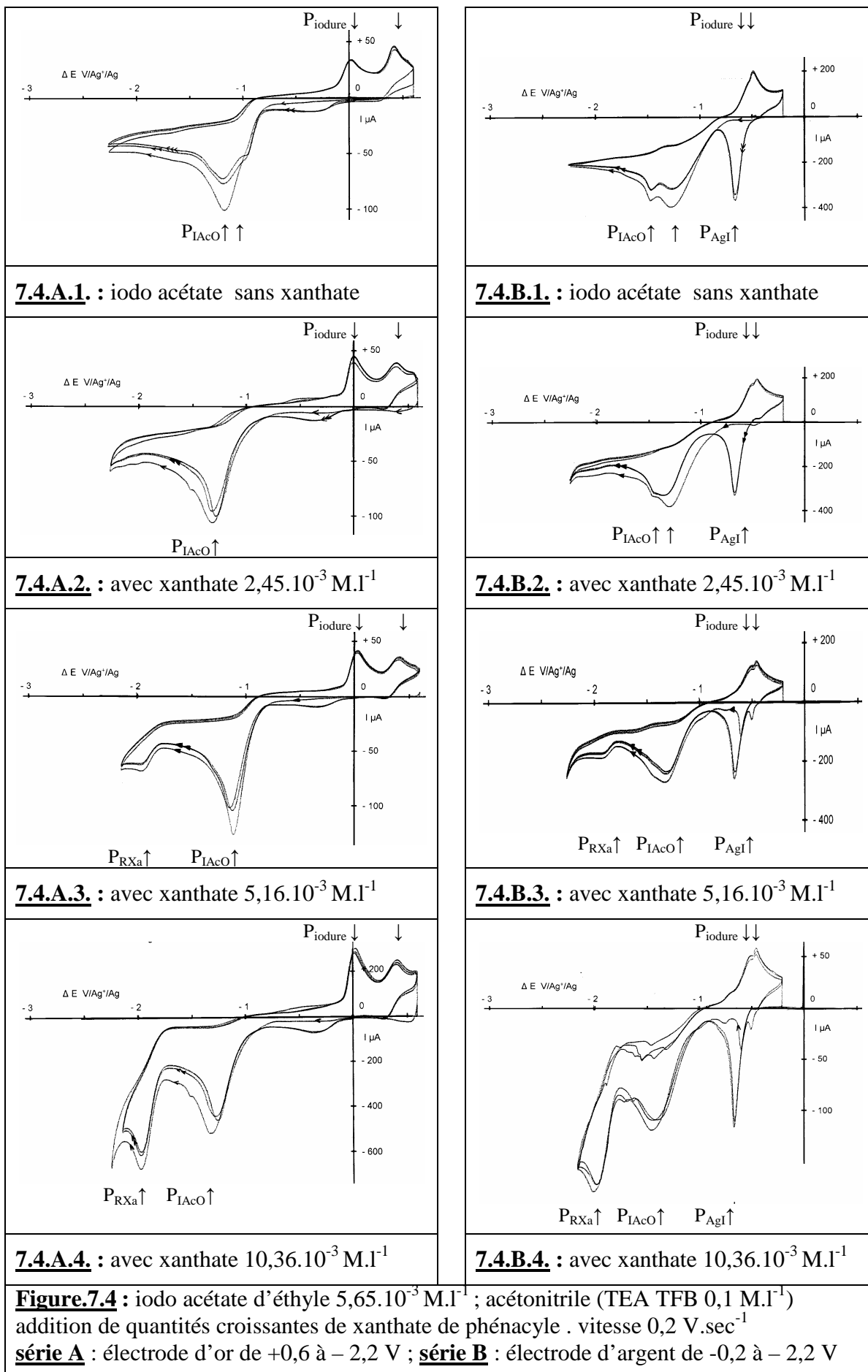
On peut toutefois retenir que le R_t diffère en fonction de l'initiateur employé et mais pas en fonction de l'oléfine. Ce qui tend à signifier qu'un fragment de l'initiateur est incorporé à ces dérivés nouveaux. De plus, leur spectre UV comporte un seul maximum vers 290 nm, le maximum trouvé vers 240 nm et attribué à la fonction acétophénone ayant disparu.

4. MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION NOUVELLE :

4.1. Introduction :

Lors de l'étude des différents initiateurs (§ 3.4.3), un essai effectué avec le bromo acétate d'éthyle a donné un nouveau dérivé apolaire en CLHP (mais polaire en CCM) qui semblait suffisamment stable pour permettre sa purification. Toutefois, nous avons poursuivi l'étude avec l'iodoacétate d'éthyle qui permettait une meilleure sélectivité car il présentait un écart de potentiel de réduction plus important avec le xanthate. Après quelques essais exploratoires, il est apparu que l'oléfine ne réagissait pas dans ces conditions, nous n'en avons donc plus ajouté.

4.2. Voltamétrie cyclique : (figure 7.4)



Sur carbone vitreux, la réduction de l'iodoacétate éthyle donne un pic irréversible vers $-1,6$ V qui n'est pratiquement pas séparé de celui du xanthate (courbes non représentées).

Par contre, sur or et argent respectivement (courbes 7.4.A.1. et 7.4.B.1.), nous observons un net effet électrocatalytique qui avance les potentiels de pics respectivement à $-1,17$ V et $-1,27$ V. Au retour, le signal des iodures est détecté. On n'observe pas le pic du xanthate lorsqu'on ajoute celui-ci en quantité inférieure à la stoechiométrie de l'halogénure (courbes 7.4.A.2. et 7.4.B.2.). Par contre, ce pic commence à apparaître lorsqu'on ajoute un équivalent de xanthate par rapport à l'halogénure (courbes 7.4.A.3. et 7.4.B.3.).

En présence de deux équivalents de xanthate (courbes 7.4.A.4. et 7.4.B.4.), nous observons les deux pics bien séparés de l'halogénure et du xanthate respectivement à $-1,32$ V et $-1,97$ V sur or et à $-1,43$ V et $-1,98$ V sur argent. Ces évolutions de la voltamétrie cyclique indiquent très clairement une réaction relativement rapide entre le groupe xanthate et l'espèce électrogénérée par la réduction de l'iodoacétate d'éthyle sur cathode d'or ou d'argent. Par la suite, il s'est avéré que le palladium pouvait également être utilisé pour cette réaction.

4.2. Electrolyses préparatives : optimisation des conditions opératoires :

4.2.1. Matériau de la cathode :

Nous avons d'abord comparé le comportement de trois matériaux : l'argent, l'or et le palladium vis-à-vis de la réduction de l'iodoacétate d'éthyle en présence du xanthate de phénacyle para-chloré. Le milieu est l'acétonitrile, TEA TFB $0,1 \text{ M.l}^{-1}$ et la séparation des compartiments du réacteur est assurée par une membrane échangeuse de cations. Le même produit principal est obtenu dans les trois cas ($R_t = 10,08$ min). Son spectre UV (sur la barrette de diodes de la CLHP) se caractérise par la présence d'un seul maximum à 282 nm. Le maximum à 242 nm, caractéristique du motif acétophénone, n'apparaît pas. Par contre, les taux de transformation TT diffèrent selon le métal et le xanthate ne réagit pratiquement plus après $1,5 F$:

TT = 57 % sur Ag, TT = 33 % sur Au, TT = 55 % sur Pd ; potentiel contrôlé = $-1,2$ V.

Au cours de ces essais, nous avons fait les observations suivantes :

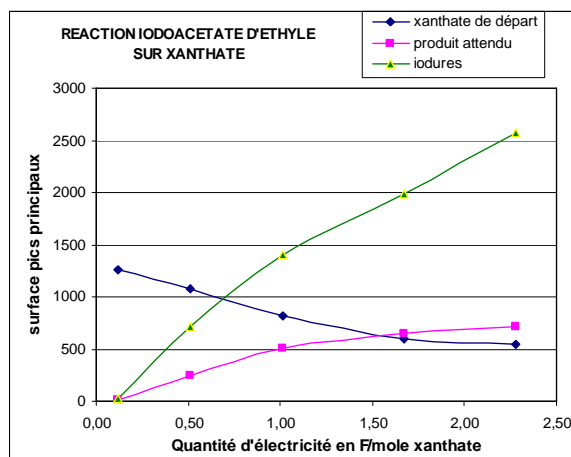
- la surface de l'argent prend un aspect rugueux (fin), blanc cassé avec zones gris foncé,
- la surface du palladium prend une teinte grise par endroits mais garde un aspect métallique,
- par contre la surface de l'or ne change pas.

Le métal est donc plus ou moins affecté par la réaction.

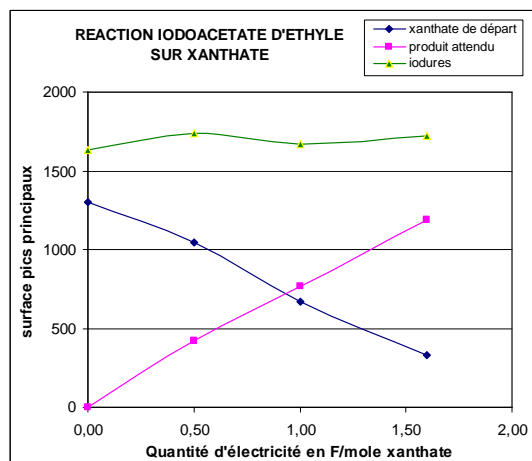
4.2.2. Electrolyte et réacteur :

Les études publiées par l'équipe de MUSSINI ont montré que le potentiel de réduction des halogénures d'alkyle reculait progressivement suite à l'augmentation de la concentration en anions libérés par la réaction électrochimique. Cette dérive du potentiel est due à la forte adsorption des halogénures sur la cathode d'argent.

Pour éviter ce phénomène gênant, nous avons ensuite opéré à concentration constante en iodure avec les modifications suivantes : l'électrolyte alors est l'iodure de tétrabutylammonium, la membrane échangeuse est anionique et la contre-électrode est une anode consommable de zinc. Ainsi, quand un équivalent iodure est libéré par la réaction cathodique, un équivalent iodure traverse la membrane anionique vers le compartiment anodique. Les iodures se combinent alors aux cations Zn^{2+} générés par oxydation de l'anode, ce qui évite l'oxydation des iodures en I_3^- .



7.1.A : réacteur avec membrane cationique
TEA TFB : $0,1 \text{ M.l}^{-1}$; - 1,2 V ; anode : platine



7.1.B : réacteur avec membrane anionique
TBA I : $0,05 \text{ M.l}^{-1}$; - 1,3 V ; anode : zinc

Graph 7. 1 : suivi par CLHP de l'électrolyse de l'iodoacétate d'éthyle en présence de xanthate de phénacyle (dérivé p-chloro), sur cathode d'argent, dans l'acétonitrile

La comparaison des graphes 7.1.A (anciennes conditions) et 7.1.B (nouvelles) montre clairement les améliorations obtenues. Sur le graphique 7.1.A, la CLHP révèle l'augmentation continue de la concentration en iodures tandis que sur le graphique 7.1.B, on observe son maintien tout au long de l'électrolyse (pic à $R_t = 1,06 \text{ min}$, détection à 230 nm).

Le taux de transformation du xanthate est amélioré (**7.1.A** : TT = 53 % à 1,67 F/mole et **7.1.B** : TT = 75 % à 1,6 F/mole). De plus, la décroissance du pic du xanthate et

l'augmentation du pic du produit attendu sont pratiquement linéaires en fonction de la quantité d'électricité.

4.2.3. Montages particuliers pour régénérer la surface de la cathode :

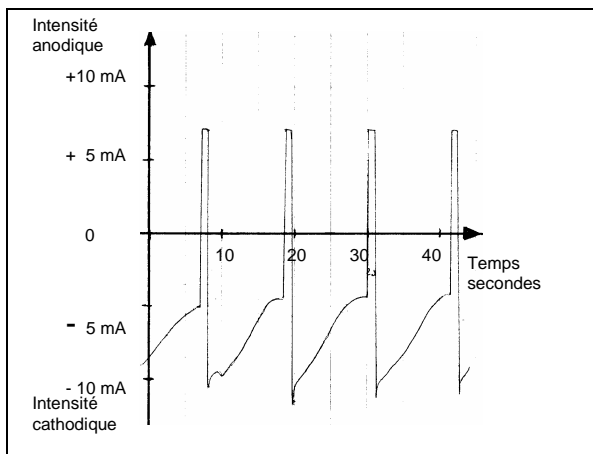
Avec les xanthates les plus simples, les électrolyses sont menées à potentiel contrôlé à $-1,3$ V. Toutefois, dans la plupart des cas, le courant chute à des valeurs très faibles probablement à causes d'adsorption ou de greffage d'un intermédiaire sur l'électrode de travail. Pour retrouver une intensité convenable, il est nécessaire d'inverser la polarité pendant plusieurs secondes afin de décaper la surface de la cathode.

Trois quatre inversions peuvent suffire. Mais dans certains cas, il faut faire cette opération très régulièrement tout au long de l'essai. Nous avons conçu et fait réaliser un système (J3P2) comportant deux relais électromagnétiques temporisés permettant d'inverser le branchement des électrodes selon un cycle régulier tout au long de l'essai (voir partie expérimentale).

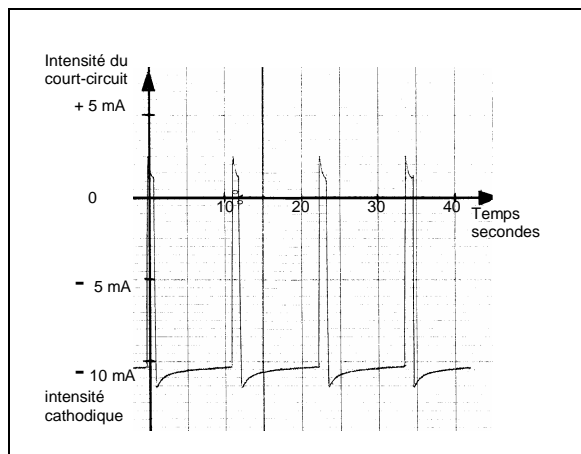
Dans une première configuration **M1**, les deux électrodes (argent et zinc) sont commutées sur une alimentation stabilisée de façon à ce que l'argent soit cathode et le zinc anode (pendant 10 sec.). Puis elles sont commutées (pendant 1 sec.) sur une seconde alimentation stabilisée dont la polarité est inversée (l'argent est anode et le zinc cathode). Les cycles sont enchaînés jusqu'à consommation des réactifs. Sur les enregistrements du courant (graphe 7.2.A), on constate une très nette baisse du courant cathodique même sur un espace de temps de 10 sec.

Dans une seconde configuration **M2**, la cathode est en or (ou en argent) et l'anode en platine. Pendant le premier temps du cycle, les électrodes sont branchées de la même façon que précédemment : l'argent (ou l'or) est cathode et le platine est anode (pendant 10 sec.). Mais dans le 2^{ème} temps, les autres bornes extrêmes sont court-circuitées (pendant 1 sec.).

Le système électrochimique fonctionne de la façon suivante : pendant le temps long du cycle, l'halogénure se réduit sur la cathode et les iodures s'oxydent en I_3^- sur l'anode (en platine). Pendant le temps du court-circuit, le réacteur fonctionne en pile. I_3^- se réduit sur le platine en produisant un courant anodique qui décaper la surface de l'électrode d'or, dont la polarité s'est inversée. Le graphe 7.2.A B montre nettement le passage de ce courant anodique pendant une seconde.



Graphe 7.2.A : intensité en fonction du temps : polarité sur l'électrode de travail dans **M1** : 10 sec en cathodique / 1 sec en anodique ; suivi de l'essai entrée 2 du tableau 7.2



Graphe 7.2.B : intensité en fonction du temps : polarité sur l'électrode de travail dans **M2** : 10 sec en cathodique / court-circuit 1 sec ; suivi de l'essai entrée 5 du tableau 7.2

Ces systèmes permettent d'augmenter les taux de transformation et de diminuer la durée des essais, mais il n'est pas possible de déterminer avec précision la quantité d'électricité utilisée.

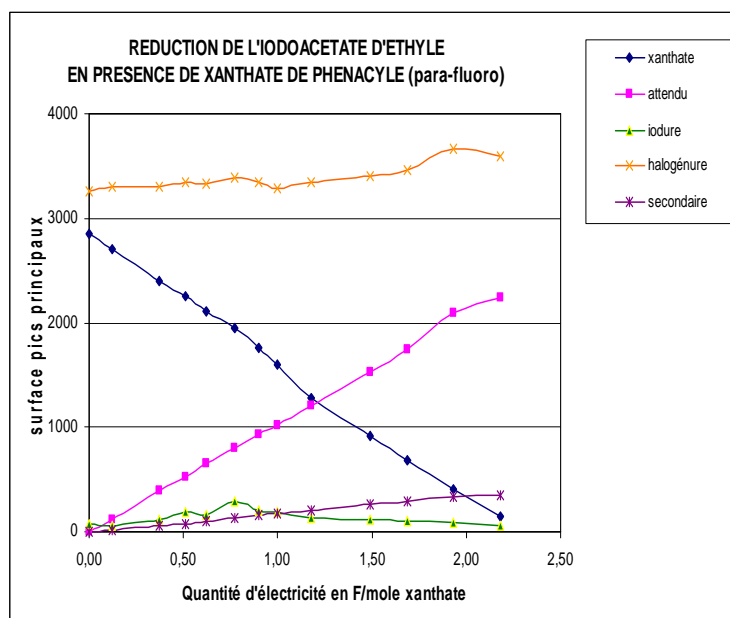
4.2.4. Stoechiométrie en électrons et rapport de concentration des réactants :

La consommation d'électricité déterminée dans les essais à potentiel contrôlé équivaut à un électron par mole d'halogénure, ce qui correspond au stade du radical de l'acétate d'éthyle. Par ailleurs, deux moles d'halogénure sont consommées pour une mole de xanthate. Ceci est général pour l'ensemble des dérivés étudiés (voir tableau 7.2). La consommation de ces deux réactants est pratiquement linéaire jusqu'aux trois quarts de la réaction (1,5 F/mole de xanthate). Il en est de même de l'accroissement de la surface du pic du produit majoritaire. Vers la fin de l'électrolyse, selon les cas, on peut éventuellement observer un infléchissement des courbes.

Avec le xanthate de phénacyle para-fluoré, nous avons étudié le rapport de concentration entre l'halogénure et le xanthate. Si ce rapport est supérieur à deux, le courant chute anormalement probablement à cause de l'adsorption ou du greffage d'un intermédiaire réactionnel (probablement le radical acétate d'éthyle). Il est alors nécessaire d'utiliser un montage avec inversion de polarité. Sur argent, le courant devient anodique dès que le potentiel dépasse $-0,5$ V, ce qui correspond à l'oxydation de l'argent en présence d'iodure.

Par contre, si l'on part avec un déficit en iodo acétate et qu'on en ajoute progressivement au cours de l'électrolyse, on peut éviter de décaper la cathode (graphe 7.3).

Toutefois, même dans ce cas la consommation totale reste de deux halogénures pour un xanthate.



Grphe 7.3 : suivi par CLHP de l'essai entrée 2, tableau 7.2

4.3. Application à différents xanthates et structure du produit majoritaire et rendement :

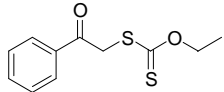
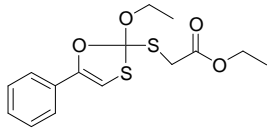
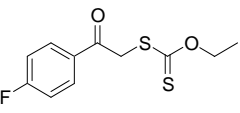
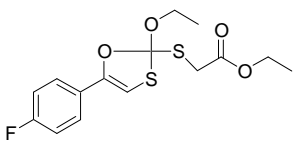
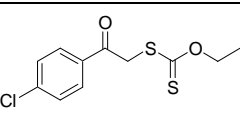
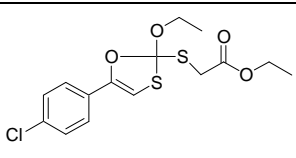
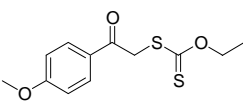
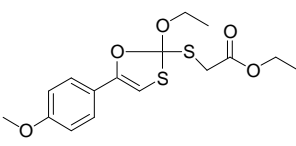
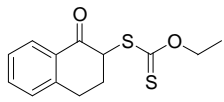
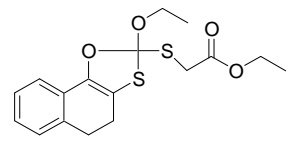
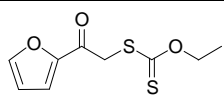
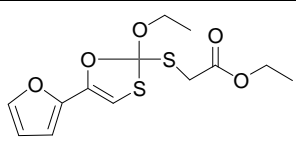
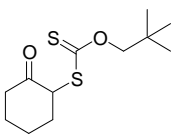
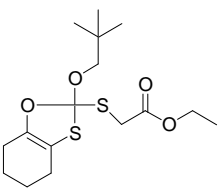
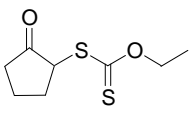
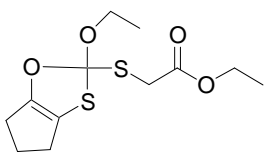
La réaction conduit à un dérivé largement majoritaire dont la structure est tout à fait inattendue (tableau 7.2). Elle résulte d'une attaque du radical électrogénéré par la réduction de l'halogénure sur le soufre du thiocarbonyle suivie d'une cyclisation intra-moléculaire.

La réaction est applicable à divers xanthates comportant un carbonyle en β (excepté le composé cyclopentanone dont la structure est probablement trop tendue).

A l'examen des analyses CCM et CLPH, la réaction est généralement propre. Toutefois, les rendements chimiques en produit isolé sont assez moyens. Ceci semble davantage imputable aux difficultés de traitement et de purification qu'à la réaction elle-même. En effet, nous avons pu constater, lors des essais d'optimisation, des pertes très importantes du dérivé cyclisé lors de l'évaporation des solvants. Dans certains cas, il est préférable de ne pas chauffer le bain de l'évaporateur rotatif, voire de le refroidir ($t^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C}$), et d'opérer avec un vide modéré ($\approx 150\text{ mBar}$) suivi d'un séchage sous azote à pression atmosphérique.

Ceci est en partie confirmé en comparant le rendement chimique (calculé à partir de la masse isolée) au rendement corrigé (déterminé par CLHP sur le dernier prélèvement). Les étalonnages sont réalisés à partir des produits purifiés sur colonne (Tableau 7.3).

Tableau 7.2 : résultat des réductions de l'iodoacétate d'éthyle en présence de différents xanthates

En-trée	Indi-ce	Xanthate traité	Condi-tions (a)	Indi-ce	Produit majoritaire isolé	(b) TT QF, R_{el}	(c) $R_{isolé}$ (R_{corr})
1	<u>4.2</u>		Ag -1,3 V ESO1	<u>7.3</u>		89 % 1,84 F (97 %)	41 % (46 %)
2	<u>6.11</u>		Ag -1,3 V M1	<u>7.4</u>		92 %	45 % (49 %)
3	<u>6.13</u>		Ag -1,3 V ESO1	<u>7.5</u>		75 % 1,65 F (91 %)	46 % (61 %)
4	<u>6.17</u>		Ag -1,2 V ESO1	<u>7.6</u>		73 % 1,80 F (81 %)	33 % (46 %)
5	<u>6.38</u>		Or M2	<u>7.7</u>		100 %	27 % (27 %)
6	<u>7.8</u>		Or -1,3 V M2	<u>7.9</u>		95 %	61 % (64 %)
7	<u>6.10</u>		Ag -1,3 V ESO1	<u>7.10</u>		82 % 1,64 F 100 %	44 % (54 %)
8	<u>7.11</u>		Ag -1,4 V ESO1	<u>7.12</u>		60 % 1,0 F	Décom-position

Tous ces essais ont été réalisés dans l'acétonitrile - iodure de tétrabutylammonium 0,05 M.l⁻¹.

(a) métal de la cathode, anode en zinc (sauf pour M2 : Platine) / potentiel / **montage**

(b) TT : taux de transformation (pourcentage de xanthate disparu) ; QF quantité d'électricité consommée. R_{el} : Rendement électrique sur disparu sur la base de 2 F/Mole. Avec les montages M1 et M2, QF et donc R_{el} ne peuvent pas être déterminés avec précision.

(c) $R_{isolé}$: Rendement chimique isolé sur produit disparu ; R_{corr} : rendement corrigé tenant compte du xanthate restant dosé par CLHP (entre parenthèses).

Tableau 7. 3 : comparaison du rendement chimique sur xanthate engagé calculé à partir de la masse isolée et du rendement chimique sur xanthate consommé déterminé par CLHP.

entrées du tableau 7.2 :	1	5	7
Rendement CLHP en % sur le xanthate engagé (<i>sur le consommé</i>)	64 (72)	49 (49)	67 (81)

Stabilité : Il est intéressant de noter que, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, ces dérivés sont relativement stables aussi bien en solution (CDCl₃ ou acétonitrile) qu'à l'état isolé. Ainsi une solution dans le CDCl₃ du dérivé **7.5** laissée sur la paillasse à température ambiante a été périodiquement contrôlée par RMN. Après 4 mois, on ne note qu'une perte de 20 % du signal du proton éthylénique (par rapport aux protons aromatiques). Sur des solutions des dérivés **7.3**, **7.4**, **7.7**, **7.9** dans l'acétonitrile conservées 14 mois à température ambiante mais à l'abri de la lumière, le produit d'addition-cyclisation est toujours présent et majoritaire (contrôle par CCM, CLHP et spectrométrie de masse. Le spectre RMN du dérivé para-chloré **7.5** ne présente pas de différences après 23 mois de conservation au réfrigérateur.

Quelques essais complémentaires dans les nouvelles conditions opératoires ont été réalisés avec le 1-iodo butane. Ceux-ci confirment la formation d'un produit principal apolaire en CLHP ne présentant qu'un seul maximum à 290 nm sur son spectre UV. La consommation en mole de l'halogénure est toujours double de celle du xanthate et la réaction demande encore 2 électrons par mole de xanthate. Mais le produit principal formé se décompose au cours de sa purification. La chaîne alkyle ne confère pas de stabilité à la structure, contrairement à celle observée avec le groupe acétate.

Remarque complémentaire : La membrane anionique utilisée est très fragile après utilisation en milieu non aqueux. Lorsqu'elle sèche, elle devient cassante, ce qui entraîne la formation de fêlures provoquant le mélange des solutions des deux compartiments. On y remédie en partie en maintenant une solution électrolytique dans le réacteur entre deux essais. Il faut cependant changer la membrane après 4 ou 5 essais.

4.4. Mécanisme, discussion et conclusions :

Le mécanisme de la réaction est présenté dans le schéma 7.9.

L'étape 1 est assez évidente puisque l'utilisation d'un métal de cathode à forte activité électrocatalytique et le potentiel imposé sont compatibles avec la génération d'un radical neutre à partir de l'iodure d'alkyle et non avec une réduction cathodique du xanthate.

L'étape 2 est également évidente puisque le radical carboné s'additionne sur le soufre du thiocarbonyle. Ceci constitue une preuve supplémentaire du caractère radicalaire de l'espèce électrogénérée car, si un carbanion s'était formé, l'attaque se serait produite sur le carbone du xanthate. A ce stade, la consommation d'iodoacétate d'éthyle est stoechiométrique par rapport à celle du xanthate. Par contre, l'étape 3 est plus délicate à expliquer, d'autant que l'acétate d'éthyle qui devrait se former n'est pas détectable dans nos conditions.

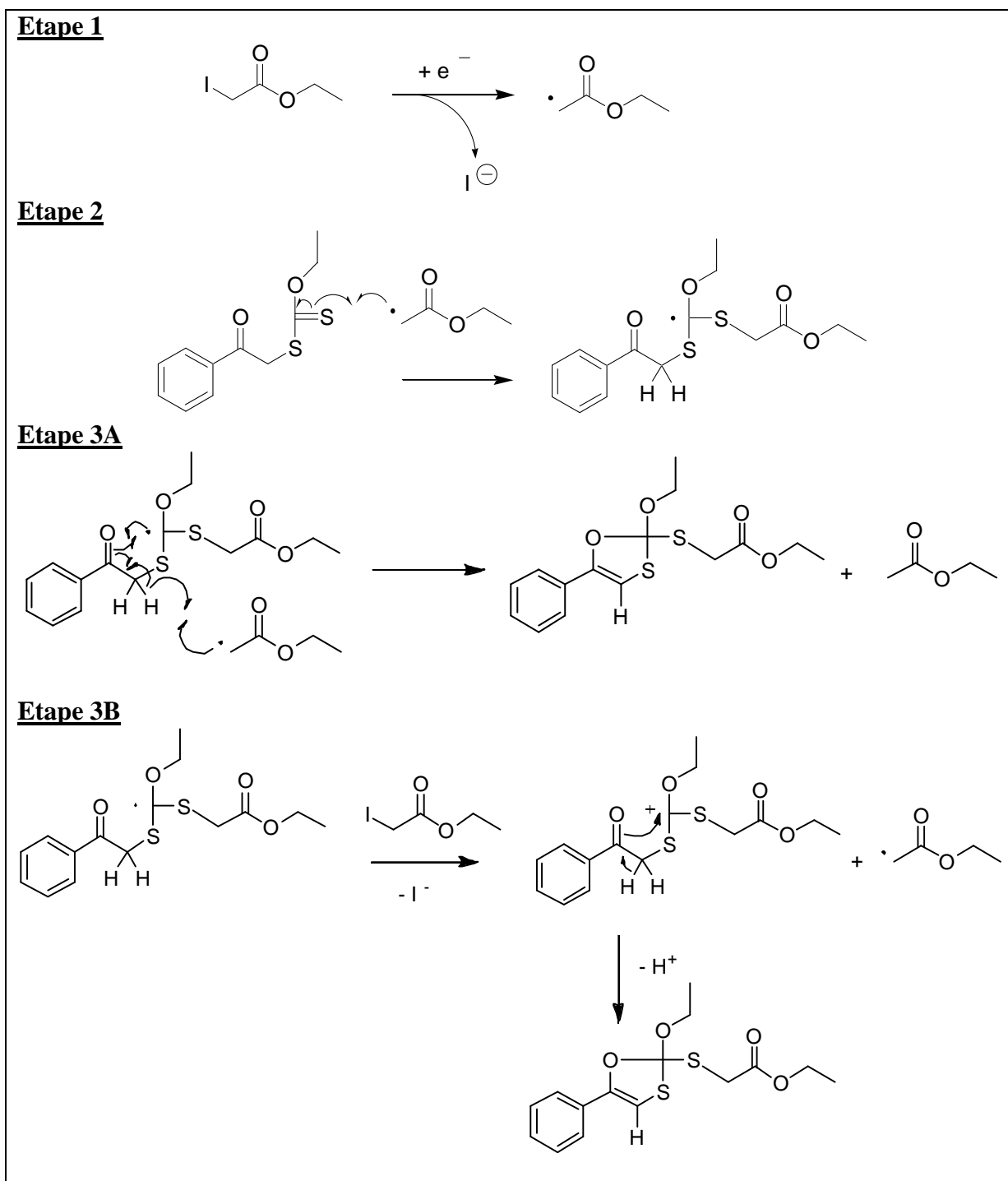


Schéma 7.9 : Mécanisme de la réaction d'addition-cyclisation sur le xanthate de phénacyle

En effet, partant du radical issu de l'addition sur le thiocarbonyle, l'étape 3 comporte deux réactions distinctes : une oxydation et une cyclisation. Il nous semble bien établi qu'une deuxième molécule d'iodo acétate (ou du radical électrogénéré à l'étape 1) soit consommée à ce stade. En effet, nous avons montré que si l'on débute l'électrolyse avec un équivalent d'halogénure, il faut en ajouter un second au cours du temps pour poursuivre la réaction. A contrario, si on débute avec 3 équivalents, le courant chute rapidement car les radicaux s'adsorbent fortement sur le métal, voire se greffent. Il faut alors décaper la cathode par inversion de polarité.

Nous proposons deux mécanismes pour l'étape 3 :

- selon 3A, la cyclisation présente un caractère radicalaire et c'est le radical électrogénéré acétate qui arrache un hydrogène en α de l'acétophénone,
- selon 3B, une molécule d'iodoacétate oxyde le radical intermédiaire en cation, et la cyclisation présente un caractère ionique et est accompagnée de la perte d'un proton du méthylène de l'acétophénone. L'iodure et le proton libérés forment une molécule de HI.

Dans nos conditions, il n'a pas pu être déterminé quelle voie a été empruntée.

5. APPLICATION A DES SUBSTANCES D'ORIGINE NATURELLE :

Pour tenter d'élargir les applications de la réduction électrochimique de l'iodo acétate d'éthyle, nous l'avons mise en œuvre en présence de substances d'origine naturelle afin d'essayer d'additionner le radical acétate sur des énones. Nous avons traité en plusieurs fois six molécules différentes à l'aide d'un montage à quatre réacteurs branchés en série. Nous avons opéré à intensité imposée dans le même milieu avec cathode d'argent et anode de zinc.

Quatre molécules n'ont pas réagi dans nos conditions : la quercétine, la santonine, la griséofulvine et le delta oxolane. Le desfluorodecoflène a été consommé à 47 % après 2 faraday/mole mais sans donner un produit bien défini.

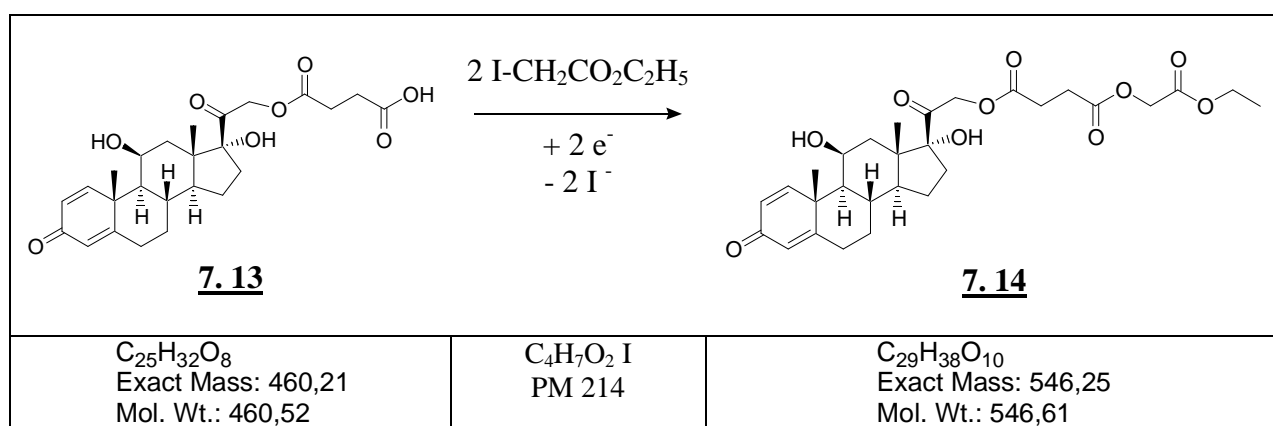


Schéma 7. 10 : réduction de l'iodo acétate d'éthyle en présence de prednisolone hémisuccinate

Par contre, la prednisolone hémisuccinate a été consommée à 92 %. Il se forme très majoritairement un produit apolaire qui a pu être purifié et analysé (schéma 7.10).

Contrairement à ce qui était attendu, la diénone du cycle A n'a pas du tout réagit. Le rendement chimique sur engagé atteint 66,5 % (en produit 7.14 isolé) et le rendement corrigé (sur disparu) 72 %. Bien que cette réaction d'estérification s'apparente à une réaction ionique, elle consomme deux molécules d'iodo acétate d'éthyle par molécule de prednisolone et seulement un électron par mole d'halogénure.

6. CONCLUSIONS SUR L'INITIATION RADICALE PAR VOIE CATHODIQUE :

Les tentatives d'initiation de la réaction d'addition radicalaire par transfert de groupe xanthate au moyen de radicaux électrogénés en réduction n'a pas donné le résultat attendu. Les voies A, B et C n'ont donné aucun résultat intéressant.

Toutefois, la voie D, par réduction d'halogénures d'alkyle sur une cathode présentant un fort effet électro-catalytique (Ag, Au, Pd), a permis de mettre en évidence une nouvelle réaction. Celle-ci comporte une étape d'addition du radical électrogénéré sur le soufre du thiocarbonyle suivie d'une cyclisation interne sur une cétone en position β . La réaction est applicable à une gamme assez variée de xanthates. Les dérivés, bien que délicats à isoler, sont assez stables sur plusieurs mois voire sur plus d'une année.

Par ailleurs, la formation d'un dimère symétrique lors de la réduction cathodique d'halogénures d'alkyle est parfois considérée comme une preuve de la formation intermédiaire d'un radical. Or, cette dimérisation ne permet pas de discriminer un couplage entre deux radicaux d'une réaction de substitution nucléophile d'un carbanion sur l'halogénure de départ. Par contre, la réaction d'addition-cyclisation avec un xanthate que nous avons mis en évidence peut constituer un test en faveur de la formation d'un radical à l'électrode.

CHAPITRE 8

REACTIONS RADICALAIRES D'ADDITION PAR TRANSFERT DU GROUPE XANTHATE ETUDE DE L'INITIATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE EN OXYDATION

SOMMAIRE : CHAPITRE 8

1. INITIATION PAR VOIE ANODIQUE : INTRODUCTION

- 1.1. Motivation, mécanisme et contrainte de cette approche : (voie E)
- 1.2. Bibliographie générale
- 1.3. Analyse de la bibliographie
- 1.4. Paramètres étudiés

2. SYSTEME INITIATEUR : ACIDE OXALIQUE / HEMI-OXALATE : ETUDE ANALYTIQUE

- 2.1. Les espèces électroactives en solution
- 2.2. Courbes de voltamétrie cyclique : détermination de l'ordre des potentiels redox :
 - 2.2.1. Acide oxalique seul et ajout d'une base forte
 - 2.2.2 Xanthate de phénacyle seul, ajout d'acide oxalique puis d'une base forte
 - 2.2.3. Modes de neutralisation de l'acide oxalique
 - 2.2.4. Conclusions sur les modes de neutralisation
- 2.3. Remarques générales sur l'étude par voltampérométrie

3. SYSTEME INITIATEUR : ACIDE OXALIQUE / HEMI-OXALATE : ELECTROLYSE

- 3.1. Précisions sur le suivi analytique des électrolyses par CLHP
- 3.2. Essais exploratoires
- 3.3. Essai témoin sans oléfine
- 3.4. Etude des paramètres électrochimiques
 - 3.4.1. Nature et géométrie des électrodes
 - 3.4.2. Mode de travail et géométrie du réacteur
 - 3.4.3. Influence de la densité de courant :
 - 3.4.3.1. Remarques préliminaires
 - 3.4.3.2. Résultats des électrolyses
- 3.5. Etude des paramètres chimiques
 - 3.5.1. Influence de la teneur en eau
 - 3.5.3. Influence du mode de neutralisation et de la concentration
 - 3.5.3. Influence de l'anion de l'électrolyte
- 3.6. Conclusions générales sur l'étude du système initiateur acide oxalique/oxalate

4. AUTRES INITIATEURS : MONOACIDES ET POLYACIDES CARBOXYLIQUES

4.1. Objectifs

4.2. Bibliographie complémentaire

4.3. Courbes voltampérométriques en oxydation : effet du para-toluène sulfonate

4.4. Résultats des électrolyses (par analyses CLHP)

4.5. Conclusions sur les différents carboxylates initiateurs

4.6. Essai d'identification des sous-produits par GC/MS

4.6.1. Remarques préliminaires

4.6.2. Résultats et discussion

4.6.3. Conclusions sur les analyses des extraits bruts par GC/MS

5. ETUDE DE L'INFLUENCE DU SOLVANT

5.1. Introduction

5.2. Résultats et conclusions

6. ETUDE DU SYSTEME INITIATEUR : ACIDE MALONIQUE/MALONATE

6.1. Objectif

6.2. Influence du décapage des électrodes, du pTS TEA et de la base

6.3. Effets du mode d'alimentation électrique et de l'état de surface des électrodes

6.3.1. Objectif et conditions opératoires

6.3.2. Signaux enregistrés au cours de l'essai 8.14.a (circuit avec double temporisateur)

6.3.3. Signaux enregistrés au cours de l'essai 8.14.b (système à relais J3P2)

6.3.4. Résultats et conclusions

6.4. Influence de la concentration des réactifs

6.4.1. Introduction

6.4.2. Résultats finaux globaux

6.4.3. Evolution des indicateurs en fonction de la consommation d'électricité

6.4.3.1. Effet de l'augmentation de la concentration en oléfine

6.4.3.2. Effet de l'augmentation de la concentration en xanthate

6.4.3.3. Discussion et conclusions

6.4.4. Résultats détaillés sur le meilleur essai : établissement du bilan matière

6.5. Identification du produit polaire de Rt 0,96 min

6.6. Recherche de produits volatils

7. APPLICATION A D'AUTRES XANTHATES ET D'AUTRES OLEFINES

7.1. Réactions exemplifiées

7.2. Résultats sur le suivi de la réaction par CLHP

7.3. Résultats sur le suivi de la réaction par LC/MS et par GC/MS

7.4. Conclusions sur l'application à de nouveaux réactifs

8. ETUDE DES DEPOTS FORMES SUR L'ANODE PAR INFRA-ROUGE

8.1. Remarques préliminaires

8.2. Analyses des dépôts récupérables

8.3. Analyse de la surface des électrodes (dépôts non récupérables)

8.4. Essai témoin complémentaire de greffage du malonate seul

8.5. Conclusions sur l'étude des dépôts anodiques

9. CONCLUSIONS GENERALES SUR L'INITIATION PAR VOIE ANODIQUE

1. INITIATION PAR VOIE ANODIQUE : INTRODUCTION

1.1. Motivation, mécanisme et contrainte de cette approche : (voie E)

Les essais d'initiation par voie cathodique n'ayant pas conduit à la réaction attendue, nous avons souhaité compléter l'étude par une nouvelle approche par voie anodique. Bien que les radicaux carbonés générés dans les conditions de la réaction de Kolbe n'aient pas donné de résultats applicables à l'introduction d'un groupe de xanthate, nous avons essayé à nouveau l'oxydation des carboxylates en présence d'oléfine cette fois-ci dans l'optique de l'initiation (voir schéma 8.1). Le principal sous-produit étant le dioxyde de carbone, nous avons pensé que ceci éviterait les problèmes liés à la libération d'halogénures dans le milieu laquelle est préjudiciable à la réaction attendue.

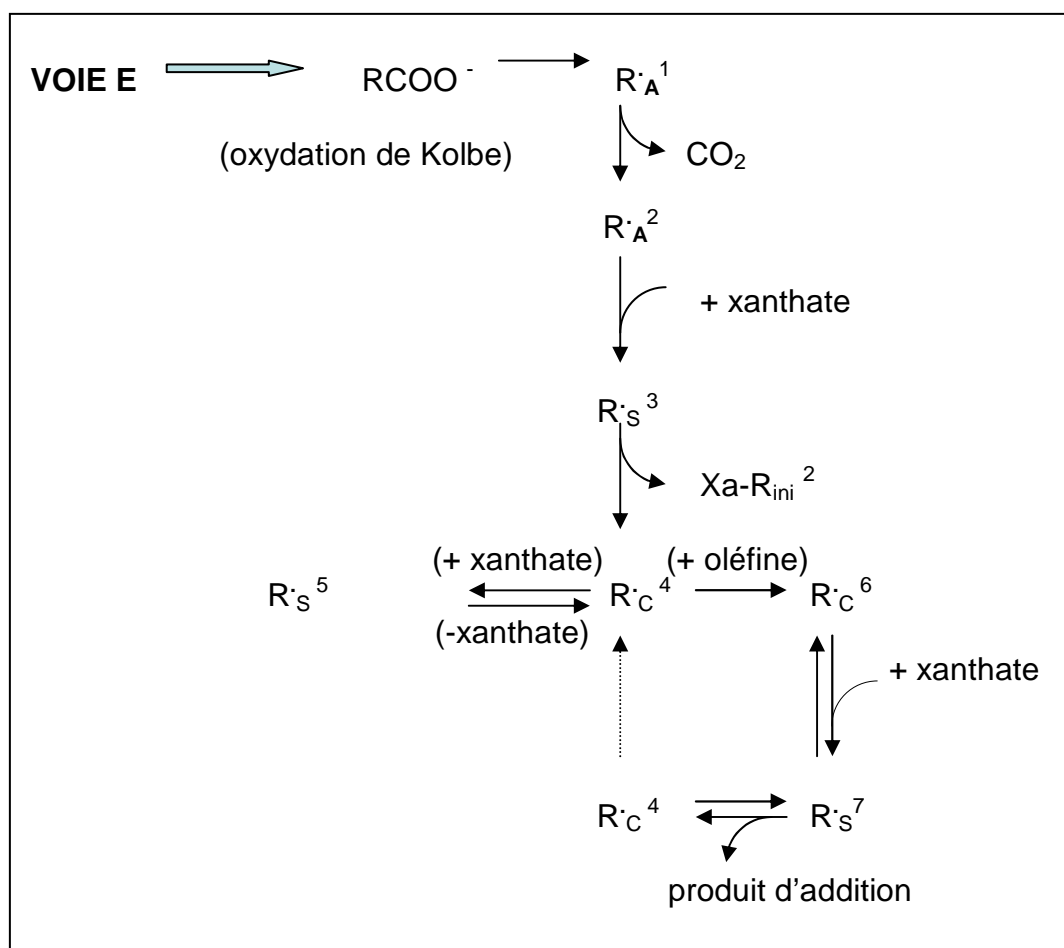


Schéma 8.1 : Mécanisme simplifié de la réaction radicalaire en chaîne par transfert de groupe xanthate avec indication des espèces radicalaires : initiation par oxydation anodique d'un carboxylate dans les conditions de Kolbe (voie E).

Le mécanisme réactionnel de cette approche (notée voie E) est identique au mécanisme de la réaction chimique au DLP à l'exception de la première étape qui est ici une oxydation anodique d'un carboxylate, au lieu d'une coupure homolytique d'un peroxyde.

Etant donné d'une part que le groupe xanthate est à la fois oxydable et réductible et d'autre part que la réaction de Kolbe se déroule dans un réacteur sans compartiment séparé (voir schéma 1.10. du chapitre 1), le système initiateur de la voie E doit répondre à une double contrainte de potentiel :

- l'oxydation de la forme carboxylate doit être plus facile que celle du xanthate,
- la réduction des protons de la forme acide doit être plus facile que celle du xanthate.

En ce qui concerne le premier critère, nous avons plutôt sélectionné les carboxylates dont le potentiel d'oxydation était le plus avancé par rapport à celui des xanthates. Pour le second critère, nous avons plutôt cherché des acides à pKa relativement faibles. En particulier, il nous a semblé que les diacides carboxyliques pouvaient assez bien répondre à ce critère. En effet, ceux-ci présentent une première acidité assez forte qui peut se réduire à un potentiel peu négatif sur une cathode de platine (métal à très faible surtension à l'hydrogène).

De plus, les éventuels sous-produits (produit d'addition du radical électrogénéré sur le soufre, dimère de Kolbe) pouvant comporter des groupes carboxylates, ils apparaissaient à priori faciles à séparer d'une phase organique d'extraction par lavage au moyen d'un tampon aqueux à pH neutre. Nous avons commencé par tester l'acide oxalique qui réunissaient les deux avantages : potentiel d'oxydation des oxalates très bas et pKa de la 1^{ère} acidité faible.

Notons aussi que le seul critère du potentiel ne suffit pas pour le choix des initiateurs car les phénomènes d'adsorption jouent un rôle important dans ce type de réaction. Et leurs effets ne sont très prévisibles pour pouvoir sélectionner facilement les meilleurs carboxylates.

1.2. Bibliographie générale :

(voir également bibliographie sur la réaction de Kolbe : chapitre 5, § 1.4.)

A notre connaissance, les réactions d'addition radicalaires initiées selon le schéma 8.1 n'ont jamais été étudiées. Rappelons que par voie chimique, celles-ci conduisent à des produits de **mono addition dissymétrique**.

Par contre, les réactions d'addition sur des oléfines de radicaux carbonés générés par voie anodique à partir de carboxylates, ont déjà été décrites par plusieurs équipes. Elles conduisent généralement soit à une double addition du radical sur l'oléfine, soit à une mono addition suivie d'une dimérisation du nouveau radical intermédiaire pour former un dérivé de **structure symétrique**.

Ainsi, LINDSEY et PETERSON^{204, 205} ont étudié la réaction d'addition de ces types de radicaux (symbolisés par R') issus des acides acétique, trifluoroacétique, oxalique (monoester éthylique) et maléique (monoester éthylique) sur le 1,3-butadiène ou l'isoprène (symbolisé par M). Avec l'acétate, dans le méthanol, ils obtiennent un mélange de 3-hexène (double addition de type R-M-R), de 3,7-decadiène (dimère d'addition 1,4 de type R-M-M-R) et du dimère ramifié d'addition 1,2. Les rendements n'ont pas été déterminés.

SMITH et GILDE²⁰⁶ ont confirmé ces résultats avec l'acétate et les mêmes oléfines. Et de plus, ils signalent les éventualités de couplage du radical CH₃COO' sur ces oléfines ainsi que la possible réaction de ce dernier avec le solvant (le méthanol) pour donner l'ester méthylique correspondant. Ces mêmes auteurs²⁰⁷ ont également mis en évidence une réaction de polymérisation de différentes oléfines initiée par un acétate marqué au carbone 14.

VASSILIEV et al.²⁰⁸ ont élargi cette approche en utilisant un réacteur placé dans un autoclave permettant d'utiliser de l'éthylène et de l'acétylène sous pression jusqu'à 150 atm. L'analyse par CPG permet de suivre la composition des gaz formés. Dans le méthanol, sur platine, l'électrolyse d'un mélange acétate de potassium/acide acétique sous 60 atm d'éthylène conduit à la formation de 11 % d'éthane (dimérisation de Kolbe R-R), 84 % de butane (double addition du radical méthyle R-M-R) et 5 % d'hexane (dimérisation du radical intermédiaire R-M-M-R), le rendement électrique étant de 96 %.

Divers solvants purs ou en mélange ont été testés : eau, méthanol, mélanges eau/acétonitrile, eau/méthanol, méthanol/acétone. Dans ce dernier milieu, le rendement en butane est de 90 %. Notons qu'une anode en carbone vitreux ne convient pas.

L'étude porte aussi sur les produits d'addition obtenus avec divers carboxylates (monochloroacétate et trifluoroacétate), ainsi qu'avec des monoesters de diacide (réaction de Brown-Walker). Ainsi, ces auteurs montrent la formation de divers produits de dimérisation et/ou d'addition sur l'éthylène du radical formé par oxydation du monoester méthylique de

²⁰⁴ LINDSEY R.V., PETERSON M.L.
J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 2073-2074.

²⁰⁵ U.S. Patent, 2.660.713 (1954) ;
C.A., **1954**, *48*, 9847.

²⁰⁶ SMITH W.B., GILDE H-G,
J. Am. Chem. Soc., **1959**, *81*, 5325-5329.

²⁰⁷ SMITH W.B., GILDE H-G,
J. Am. Chem. Soc., **1960**, *82*, 659-661.

²⁰⁸ VASSILIEV Y.B., BAGOTZKY V.S., KOVSMAN E.P., GRINBERG V.A., KANEVSKY L.S.,
POLISHCHYUK V.R., *Electrochim. Acta*, **1982**, *27* (7), 919-928.

l'acide oxalique. Avec 5 mA.cm^{-2} de densité de courant et sous 65 atm, il est obtenu un mélange des diesters des diacides suivants : oxalique 29 % (R-R), succinique 25% (R-M-R), adipique 31 % (R-M-M-R), subérique 12 % (R-M-M-M-R), sébacique (R-M-M-M-M-R). Avec 100 mA.cm^{-2} , les dérivés de plus bas poids moléculaires sont favorisés.

L'étude de l'addition du radical trifluorométhyle (R_f) généré à partir de l'acide trifluoroacétique a été approfondie par BROOKES et al.²⁰⁹ d'une part et par MULLER²¹⁰ d'autre part. Il en ressort que des mélanges sont obtenus où domine le dimère du radical résultant d'une monoaddition ($R_f\text{-M-M-}R_f$). Ce dernier auteur a établi les structures de manière sûre au moyen de la RMN du fluor 19. Il a été également détecté les produits saturé et insaturé de mono-addition d'un groupe trifluorométhyle, résultant probablement de la dismutation d'un radical intermédiaire.

Dans une revue plus récente, GRINBERG et VASSILIEV²¹¹ ont également fait le point sur le mécanisme de la réaction de Kolbe et de réactions apparentées (oxydation de sulfonates). Signalons aussi une réaction originale mettant en jeu simultanément la co-électrolyse de deux carboxylates différents dans laquelle la densité de courant joue un rôle essentiel sur les résultats²¹². Il s'agit d'une cyclisation intramoléculaire entre un radical de Kolbe et une énone portés par une même molécule suivie par un couplage avec un radical méthyle issus d'un acétate par exemple). L'ensemble de ces résultats nous permet de prévoir les réactions parasites pouvant survenir dans notre étude.

COLEMAN et coll.²¹³ ont publié un très intéressant travail sur les paramètres orientant le mécanisme vers la génération soit d'un radical ou soit d'un carbocation lors de l'oxydation anodique de l'acide phénylacétique, dans le méthanol. Avec un mélange acide/sel de sodium en proportion 0,5 M/0,5 M, la dimérisation radicalaire de Kolbe est favorisée (75 %) avec une forte densité de courant (48 mA/cm^2) et défavorisée avec une faible (3 mA/cm^2). Les produits principaux sont alors le dérivé méthoxylé (17 %) et surtout le benzaldéhyde (81 %).

²⁰⁹ J. BROOKES C.J., COE P.L., OVEN D.M., PEDLER A.E., COLIN TATLOW J.
J. Chem. Soc. Chem Comm, **1974**, 323-324

²¹⁰ MULLER N.,
J. Org. Chem., **1983**, 48, 1370

²¹¹ GRINBERG V.A., VASSILIEV Y.B.,
Russian Journal of Electrochemistry, **1996**, 32 (3), 281-303.
traduit de *Elektrokhimiya* **1996**, 32 (3), 309-332;

²¹² MATZEIT A., SCHÄFER H.J., AMATORE C.,
Synthesis, **1995**, 1432-1444.

²¹³ COLEMAN J.P., LINES R. UTLEY J.H.P., WEEDON B.C.L.,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1974**, (9), 1064-1069.

Ce dérivé reste majoritaire (76 %), si l'on neutralise l'acide avec du méthanolate de sodium, mais il se forme dans ces conditions 14 % de méthoxy et 10 % d'alcool benzylique. L'addition d'un électrolyte (Na ClO₄ : jusqu'à 16 mM) inhibe la formation du dimère et permet d'obtenir le dérivé méthoxylé avec 94 % de rendement, le rendement électrique étant de 46 %. Par ailleurs, les substituants du cycle aromatique ont une influence majeure sur la proportion relative des dérivés obtenus. Ainsi, à la fois le mode de neutralisation de l'acide et la présence d'un électrolyte influent sur la sélectivité.

Les réactions de Kolbe sont le plus souvent mises en œuvre dans l'eau ou dans le méthanol. Mais, il faut rappeler que ces solvants sont plus faciles à oxyder que les carboxylates (les oxalates exceptés). Cependant, il faut opérer à haute densité de courant afin d'adsorber le carboxylate préférentiellement et de défavoriser l'oxydation du solvant. Ces conditions nécessitent l'emploi de potentiels élevés qui ne sont pas compatibles avec la stabilité des xanthes. Cependant, plusieurs travaux indiquent qu'il est possible d'opérer dans l'acétonitrile. De plus, ce solvant permet de tracer des courbes intensité-potential sur les différents réactants avant le front du milieu et de comparer leurs potentiels redox.

En effet, GESKE²¹⁴ a été le premier à montrer qu'un acétate (de n-tétrapropylammonium) donnait une vague d'oxydation très bien définie dans l'acétonitrile avec perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, sur électrode de platine tournante ($E_{1/2} = + 1,58$ V/ECS). Il a aussi clairement montré que cette vague ne peut pas être observée dans le méthanol

Par ailleurs, ANSON et RUSSEL²¹⁵ ont analysé les gaz formés lors de l'électrolyse à potentiel contrôlé (+ 1,3 à + 1,5 V/ESM) de l'acétate de tétrabutylammonium dans l'acétonitrile sur platine. Les deux principaux gaz obtenus sont conformes à ce qui était attendu (soit 91 % de CO₂ et 77 % d'éthane). Cependant, ils ont détecté 3,7 % de méthane dont la formation est attribuée à l'arrachement d'un atome d'hydrogène de l'acétonitrile par le radical méthyle intermédiaire.

Ces études voltampérométriques et électrolytiques dans l'acétonitrile ont été élargies à d'autres carboxylates par HAEMMERLE²¹⁶. Il en ressort que les courbes intensité-potential

²¹⁴ GESKE D.H.,
J. Electroanal. Chem., **1959-1960**, 1, 502-503.

²¹⁵ ANSON F.C., RUSSEL C.D.,
Anal. Chem., **1961**, 33, 1282-1284.

²¹⁶ HAEMMERLE Bernard : Quelques aspects de la réaction de Kolbe dans le domaine des composés bifonctionnels.
Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, **1968**.

sont bien définies pour les carboxylates à chaînes carbonées courtes (C₄), mais qu'elles sont très inhibées par des phénomènes d'adsorption pour les homologues supérieurs.

Par ailleurs, une réaction parasite partielle, apparentée à la réaction de RITTER²¹⁷, survient dans ce solvant. Le radical issu de la décarboxylation s'oxyde alors en carbocation qui s'additionne sur la fonction nitrile. L'intermédiaire formé s'hydrolyse ensuite pour donner l'amide correspondant. Ceci a été montré par EBERSON et NYBERG²¹⁸.

Signalons que l'une des réactions possibles, mais indésirable dans notre cas, est le greffage covalent de ces radicaux sur le matériau de l'anode. Celui-ci a été démontré avec des arylacétates dans l'acétonitrile et a été mis à profit pour préparer des électrodes modifiées^{219,220,221}. Cependant dans une revue récente, BELANGER et PINSON²²² indiquent que ce type de greffage n'a été démontré que sur des supports carbonés.

Par ailleurs, LEBREUX²²³, en générant des radicaux de Kolbe sur platine, a observé la formation d'un dépôt organique sur le platine, en travaillant à courant continu. Ce phénomène peut entraîner une inhibition importante du courant. Pour y remédier, il a alors travaillé en inversant régulièrement la polarité du circuit (tous les 1 à 10 secondes).

L'acide oxalique et ses sels, ont fait l'objet de nombreuses études. Le potentiel d'oxydation des oxalates présente la valeur la plus basse parmi les carboxylates. Dans l'acétonitrile, celle-ci a été déterminée par CHANG, SAJI et BARD²²⁴, par voltamétrie cyclique sur l'oxalate de tétrabutylammonium (forme neutre soluble dans ce milieu). Ce dioxalate donne un pic d'oxydation sur platine à $E_p = + 0,3$ V/ECS. Il se forme du dioxyde de carbone comme en milieu aqueux. En ce qui concerne la forme diacide, son oxydation a fait l'objet de nombreuses études dans l'eau en milieu acide.

²¹⁷ RITTER J.J., MINIERI P.P.,
J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 4045-4048.

²¹⁸ EBERSON L., NYBERG K.,
Acta Chem. Scand., **1964**, 18, 1567-1568.

²¹⁹ ANDRIEUX C.P., GONZALEZ F., SAVEANT J.-M.,
J. Am. Chem. Soc., **1997**, 119, 4292-4300.

²²⁰ COULON E., PINSON J., BOURZAT J.-D., COMMERCION A., PULICANI J.-P.,
Langmuir, **2001**, 17, 7102-7106.

²²¹ COULON E., PINSON J., BOURZAT J.-D., COMMERCION A., PULICANI J.-P.,
J. Org. Chem., **2002**, 67, 8513-8518.

²²² BELANGER D., PINSON J.,
Chem. Soc. Rev., **2011**, 40 (7), 3995-4048.

²²³ LEBREUX F. : Oxydation des acides carboxyliques dans les conditions de Kolbe :
nouvelles astuces pour de vieilles réactions
Thèse, Université Catholique de Louvain, **2008**.

²²⁴ CHANG M.-M., SAJI T., BARD A.J.,
J. Am. Chem. Soc., **1977**, 99 (16), 5399-5403.

Ainsi BOCKRIS et al.²²⁵ pensent que l'espèce électro-oxydable est la forme diacide adsorbée. VASSILIEV et SARGHISYAN²²⁶ mentionnent aussi l'adsorption sur des couches superficielles d'oxydes de platine.

En fait, gardons présent à l'esprit que, selon le pH et le solvant, nous aurons en solution différentes proportions des trois formes : diacide HOOC-COOH, mono-carboxylate HOOC-COO⁻ et di-carboxylate⁻ OOC-COO⁻. Celles-ci vont présenter des potentiels d'oxydation différents, d'autant plus faibles que la forme est davantage chargée négativement.

AGENO et DONINI²²⁷ ont envisagé dès 1910 que l'entité électroactive était le monooxalate HOOC-COO⁻. Ils ont électrolysé le sel monosodique sur anode de MnO₂ et de PbO₂ dans l'eau en présence d'acide sulfurique, en suivant sa consommation par manganimétrie.

KORNIENKO A.G., MIRKIND L.A., FIOSHIN M.Y.^{228,229} ont pris en compte les équilibres acido-basiques. Ils pensent que l'espèce subissant le premier transfert électronique est le mono-oxalate adsorbé sur l'anode. Le second transfert s'effectuerait sur le radical (HOOC)[·] adsorbé résultant de la décarboxylation du radical issu de la première étape. Par ailleurs, ils montrent que, sur platine, l'ajout d'oléfine diminue l'intensité du courant d'oxydation de l'oxalate. Selon eux, cette adsorption de l'oléfine jouerait un rôle bénéfique sur la réaction d'addition des radicaux électrogénérés.

BERNA, RODES et FELIU²³⁰ ont étudié ces différentes formes (acide oxalique/oxalate) adsorbées à la surface d'électrodes de platine monocristallin (100), (110) et (111), par INFRA-ROUGE (technique du SNIPTIR). Ils ont calculé la concentration des espèces principales à trois pH différents. Dans une solution 0,1 M (pH 0,4), les proportions diacide/monooxalate sont 0,87/0,13; à la demi-neutralisation (pH 3,1) les proportions monooxalate-dioxalate sont 0,91/0,08; et à pH 12, il ne subsiste que la forme dioxalate.

²²⁵ JOHNSON J.W., WROBLOWA H., BOCKRIS J. O'M.
Electrochim. Acta, **1964**, *9*, 639-651.

²²⁶ VASSILIEV Y.B., SARGHISYAN S.A.,
Electrochim. Acta, **1986**, *31* (6), 645-655.

²²⁷ AGENO F., DONINI G.
Gazz. Chim. Ital., **1910**, *40*, 21-31.

²²⁸ KORNIENKO A.G., MIRKIND L.A., FIOSHIN M.Y.,
Elektrokhimiya, **1967**, *3*, 1370-1378;

²²⁹ KORNIENKO A.G., MIRKIND L.A., FIOSHIN M.Y.,
Elektrokhimiya, **1968**, *4*, 69-73;

²³⁰ BERNA A., RODES A., FELIU J.M.,
J. Electroanal. Chem., **2004**, *563*, 49-62.

Cette publication indique également des différences importantes sur les bandes principales des spectres IR entre ces 3 formes : diacide (1737 et 1229 cm^{-1}), mono-oxalate (1725, 1605 et 1241 cm^{-1}) et dioxalate (1571 et 1308 cm^{-1}). De plus, ces auteurs décrivent un prétraitement des électrodes de platine par chauffage à la flamme suivi d'un refroidissement dans une atmosphère inerte réductrice ($\text{H}_2 + \text{Ar}$).

En milieu aqueux, le mécanisme est encore aujourd'hui l'objet de discussion²³¹ sur le rôle d'oxydes superficiels sur différents métaux précieux ou de radicaux hydroxyles adsorbés provenant de l'oxydation de l'eau. Il semble admis que l'espèce électroactive est la forme mono-oxalate adsorbée.

En milieu non aqueux, les études sont moins nombreuses. Les premiers travaux dans ces milieux sont ceux de JACOBSEN et SAWYER²³² sur les oxalates dans le DMSO sur or par chronopotentiométrie et voltampérométrie cyclique. Cette dernière a permis de déterminer les potentiels d'oxydation des formes mono et dioxalate. Celles-ci ont été obtenues par des ajouts d'hydroxyde de tétraéthylammonium aqueux à une solution d'acide oxalique. De plus, ces auteurs indiquent les précautions à prendre pour obtenir des courbes reproductibles.

MAX et CHAPADOS²³³ ont étudié les modifications des spectres IR selon la forme acido-basique, pour une dizaine d'acides ou amino-acides. Des graphes représentant la proportion de ces formes en fonction du pH confirment la présence possible simultanément de deux formes oxydables dans nos conditions, ce qui peut compliquer notre approche.

Examinons les phénomènes possibles en réduction. L'acide oxalique présente deux acidités de pKa nettement différents²³⁴ (1,25 et 3,81 dans l'eau, à 25 °C). La première est assez forte et libère une forte proportion d' H^+ libres en solution. Sur platine, ceux-ci peuvent donc se réduire à un potentiel nettement avancé par rapport au xanthate à traiter. On peut s'attendre à observer deux étapes distinctes de réduction à des potentiels variant selon le pH²³⁵.

²³¹ FERRO S., MARTINEZ-HUITLE C.A., DE BATTISTI A.,
J. Appl. Electrochem., **2010**, 40, 1779-1787.

²³² JACOBSEN E., SAWYER D.T.,
J. Electroanal. Chem., **1968**, 16, 361-374.

²³³ MAX J.-J., CHAPADOS C.,
J. Phys. Chem., **2004**, 108, 3324-3337.

²³⁴ HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS,
90th edition, **2009-2010**, pages 8-44.

²³⁵ TREMILLON B. : Electrochimie Analytique et Réactions en Solution (Tome 2),
Editeur : MASSON, **1993**, 226-233.

La réduction de diacides dont l'acide oxalique a fait l'objet d'études par voltampérométrie sur ultra-micro électrode de platine²³⁶ ou bien sur différents métaux dans l'eau pure et dans des mélanges eau/solvant²³⁷. Seule la première acidité donne une vague intense et bien définie. Le platine reste le meilleur métal pour cette réaction. L'ajout d'un solvant (acétonitrile, éthanol ou DMF) ne modifie pas de manière importante le pKa de l'acide oxalique jusqu'à une teneur de 60 % en solvant.

1.3. Analyse de la bibliographie :

Sans nous donner de solutions toutes faites, toutes ces études nous aident à cerner les problèmes liés à l'approche par la voie E et à préciser les réactions secondaires possibles.

Toutefois, bien que les conditions de réussites de la réaction de Kolbe soient assez connues (voir chapitre 5, tableau 5.2.), il faut garder présent à l'esprit que la problématique posée par notre réaction d'initiation est différente. En effet, dans le cas du Kolbe, on doit favoriser une grande concentration en radicaux à proximité de l'anode afin de privilégier leur dimérisation, alors que dans le cas de l'initiation, on doit la défavoriser au profit de leur réaction avec le xanthate.

En conséquence, pourvu que l'oxydation des carboxylates reste monoélectronique, des conditions rédhitoires pour la dimérisation ne le seront pas forcément pour l'initiation. Il nous a paru donc préférable de tester par quelques essais ponctuels, un éventail de conditions assez large pour vérifier si elles ne donnaient quelques résultats optimisables.

1.4. Paramètres étudiés :

Le tableau 8.2. présente les paramètres importants que nous avons étudiés de manière plus ou moins approfondie. Ils sont classés en fonction de leur nature et de leur caractère facilement quantifiable ou non quantifiable. Pour obtenir un radical carboné, l'utilisation d'une anode platine est pratiquement incontournable comme nous le verrons. En ce qui concerne le milieu, nous avons testé plusieurs solvants. Toutefois, l'acétonitrile a été principalement utilisée afin de pouvoir tracer des courbes intensité-potential et aussi de faire des électrolyses à basse densité de courant.

Notons aussi que les adsorptions sur l'anode du médiateur et du xanthate sont probablement compétitives et les effets de ce phénomène sont pratiquement imprévisibles.

²³⁶ CISZKOWSKA M., STOJEK Z., OSTERYOUNG J.G.

J. Electroanal. Chem., **1995**, 398, 49-56.

²³⁷ KVARATSKHELIYA R.K., KVARATSKHELIYA E.R.,

Russian Journal of Electrochemistry, **2000**, 36 (3), 330-333.

traduit de *Elektrokhimiya* **2000**, 36 (3), 369-373

Tableau 8.1 : les paramètres étudiés : nature et caractère quantifiable

Catégories	Paramètres	Valeur quantifiable
Nature chimique (réactifs)	- réactifs : xanthate et oléfine	- concentration - rapport oléfine/xanthate
	- nature de l'initiateur - monoacide - polyacide	/ - potentiel d'oxydation de la forme carboxylate
	- mode de neutralisation de l'acide (nature de la base)	- rapport acide/base - rapport (acide+base)/xanthate
Nature chimique (milieu)	- nature de l'électrolyte (anion et cation)	/ - concentration
	- solvants	/
	- présence d'eau	- pourcentage
	- température	
Nature électrochimique	- matériau d'électrode	/
	- état de surface de l'anode	/
	- mode de travail - intensité contrôlée - potentiel contrôlé - autres modes d'alimentation : (inversion de polarité, impulsions)	- densité de courant - valeur du potentiel - fréquence d'inversion
	- géométrie du réacteur : (compartiments séparés ou non)	- surfaces relatives de l'anode et de la cathode

2. SYSTEME INITIATEUR : ACIDE OXALIQUE/HEMI-OXALATE :

ETUDE ANALYTIQUE :

2.1. Les espèces électroactives en solution :

Le schéma 8.2 indique les espèces électroactives et réactions que l'on trouve dans des conditions de **neutralisation partielle** de l'acide oxalique par une base forte.

- **A la cathode** : le proton de la première acidité de l'acide oxalique :



- **A l'anode** : le radical de l'hémi-oxalate :



Schéma 8.2 : Les espèces électroactives et les réactions aux électrodes

Il faut ensuite que le radical (HOOC)[•] formé réagisse sur le xanthate pour que l'initiation soit amorcée. Pour l'instant, cela n'a jamais été démontré. Notons qu'un avantage de ce radical est que son produit de dimérisation est l'acide oxalique qui se trouve pour ainsi dire recyclé (pour moitié) sans s'accumuler.

2.2. Courbes de voltamétrie cyclique : détermination de l'ordre des potentiels redox :

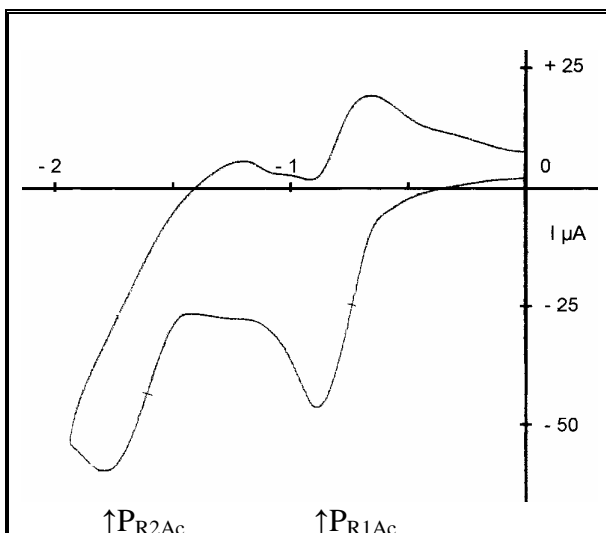
2.2.1. Acide oxalique seul et ajout d'une base forte : (Figure 8.1.A et B) :

Les courbes de voltamétrie cyclique présentent un aspect conforme à ce qui était attendu du point de vue de l'ordre des potentiels redox.

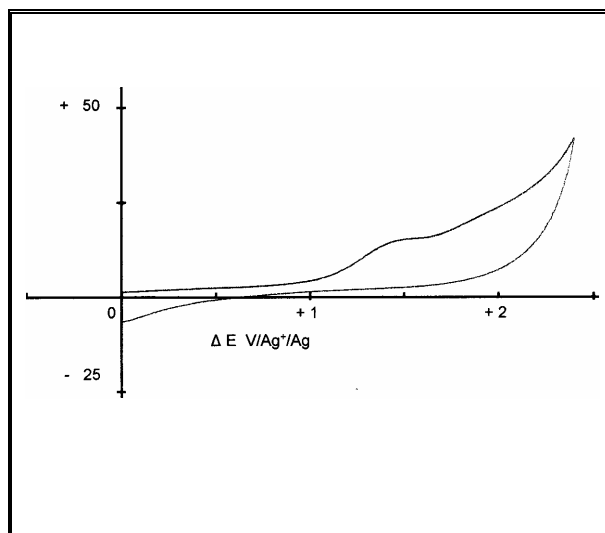
En réduction, l'acide oxalique présente deux étapes correspondant à chacune des acidités ($P_{R2Ac} : E_p = - 0,88 \text{ V}$ et $P_{R1Ac} : E_p = - 1,78 \text{ V}$). Au balayage retour, les deux pics anodiques sont attribuables à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé formé à l'aller (courbe 8.1.A.1).

Après neutralisation partielle de la 1^{ère} acidité par ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium (0,40 équivalent), nous observons une diminution de l'intensité du premier pic et un maintien du second (courbe 8.1.A.2).. Après un second ajout, la première acidité a été complètement neutralisée entraînant la disparition complète du premier pic (courbe 8.1.A.3). .

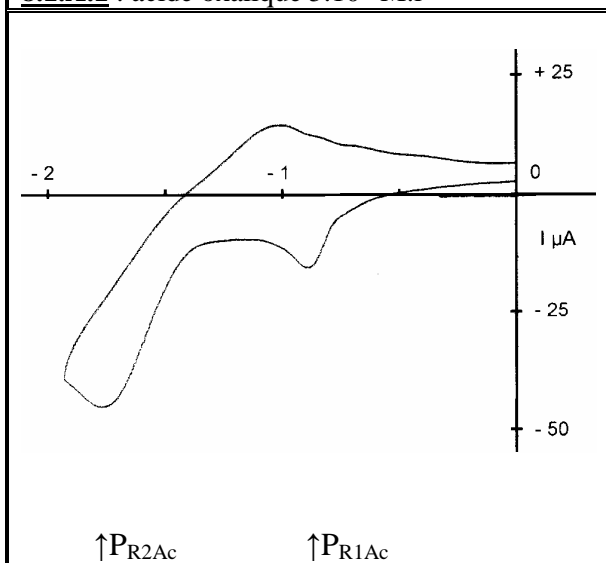
En oxydation, la forme diacide ne présente pas un pic anodique net (courbe 8.1.B.1). Après le premier ajout de base, apparaît un simple pic anodique attribuable à la forme monocarboxylate (courbe 8.1.B.2). Après le deuxième ajout, nous observons deux pics attribuables respectivement aux formes dicarboxylate ($E_p = + 0,10 \text{ V}$) et monocarboxylate ($E_p = + 0,70 \text{ V}$) (courbe 8.1.B.3).



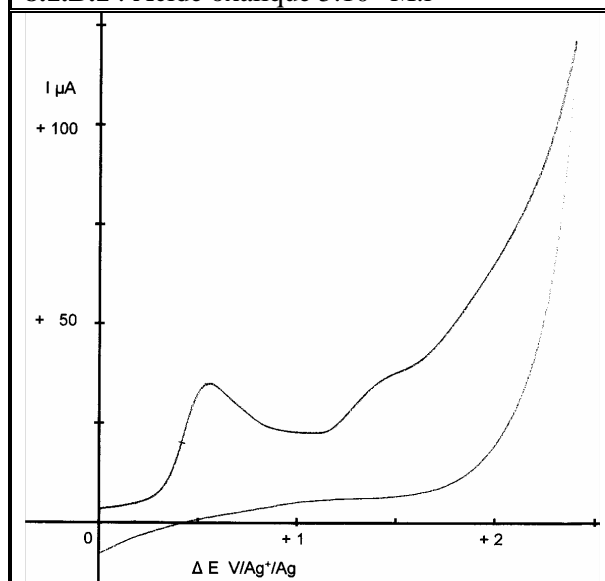
8.1.A.1 : acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



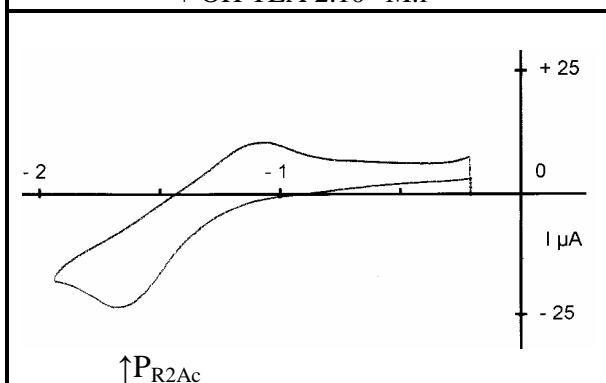
8.1.B.1 : Acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



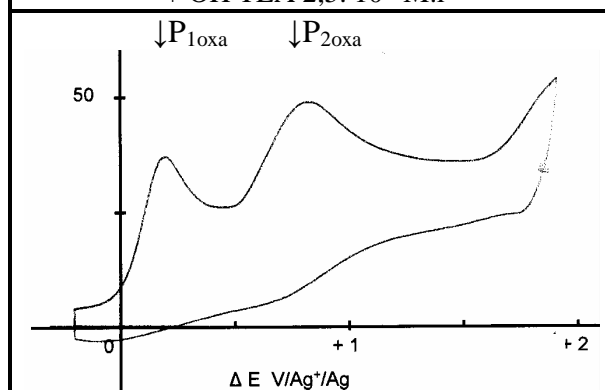
8.1.A.2 : Acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $2.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



8.1.B.2 : Acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $2.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



8.1.A.3 : Acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $4.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



8.1.B.3 : Acide oxalique $5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $4.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$

8.1.A : balayage en réduction de 0 V à -1,9 V

8.1.B : balayage en oxydation de 0 V à +2,3 V

Figure 8.1 : suivi de la neutralisation de l'acide oxalique par OHTEA
Platine (vitesse : $0,2 \text{ V.sec}^{-1}$). Acétonitrile, tétrafluoborate de tétraéthylammonium 0,1 M

2.2.2 Xanthate de phénacyle seul, ajout d'acide oxalique puis d'une base forte :

Nous avons vu au chapitre 6, que le xanthate présentait deux pics de réduction (courbe 6.3.A.2. : P_{1Rxa} et P_{2Rxa}) sur platine avant le front. En oxydation, on trouve une vague anodique V_{Rxa} intense vers + 1,9 V.

Lorsqu'on ajoute de l'acide oxalique à une concentration molaire équivalente, on observe d'abord le pic de réduction de la première acidité de l'acide oxalique P_{1Ac} (courbe 8.2.A.1). Celui-ci précède nettement le second pic qui est nettement plus intense par rapport à celui du xanthate seul (non représenté ici). En effet, il est formé de la somme ($P_{2Ac} + P_{1Rxa}$) de la seconde acidité de l'acide oxalique et du premier pic de réduction du xanthate en présence d'un donneur de protons. Le troisième pic est dû au motif acétophénone.

En oxydation, la vague du xanthate n'est pas modifiée par la présence d'acide oxalique.

Lorsque l'on ajoute un équivalent de base forte (solution aqueuse d'OHTEA) (courbe 8.2.A.2.), le pic dû à la première acidité disparaît et le second dû au xanthate (en partie) diminue. En oxydation (courbe 8.2.B.2.), les pics d'oxydation de l'hémi-oxalate et du dioxalate (respectivement P_{2oxa} et P_{1oxa}) apparaissent avant la vague du xanthate V_{Rxa} .

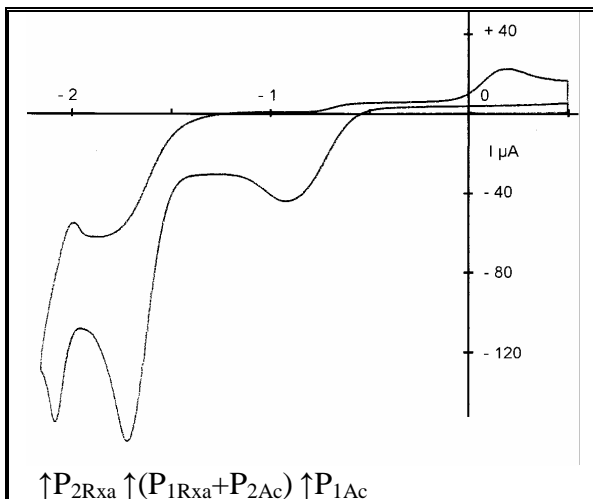
Enfin, si l'on ajoute un équivalent d'acide oxalique, on voit réapparaître le pic de réduction de la première acidité (P_{1Ac} ; courbe 8.2.A.3). Et en oxydation, on ne décèle que le pic de l'hémi-oxalate (P_{2oxa} ; courbe 8.2.B.3).

La voltamétrie cyclique permet de conclure que la dernière composition de la solution (neutralisation partielle de la première acidité) répond à la double condition de potentiel énoncée dans l'introduction (§ 2.1.), à savoir :

- la première acidité de l'acide (P_{1Ac}) est plus facile à réduire que le xanthate,
- l'oxydation de l'hémi-oxalate (P_{2oxa}) est plus facile que celle du xanthate (V_{Rxa}).

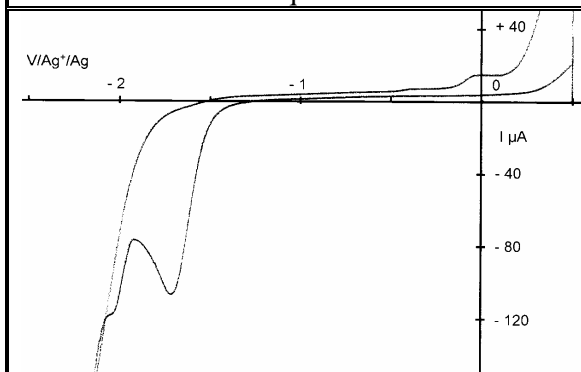
Nous pouvons donc travailler sans séparation de compartiments sur électrodes de platine.

Remarques : Notons d'une part qu'en présence de xanthate, on ne met pas en évidence les pics étalés de réoxydation de l'hydrogène adsorbé (courbe 8.2.A.1), et d'autre part, que le front de réduction est avancé (courbe 8.2.A.2) à cause de l'ajout d'eau apportée par la solution d'OHTEA disponible seulement sous cette forme.

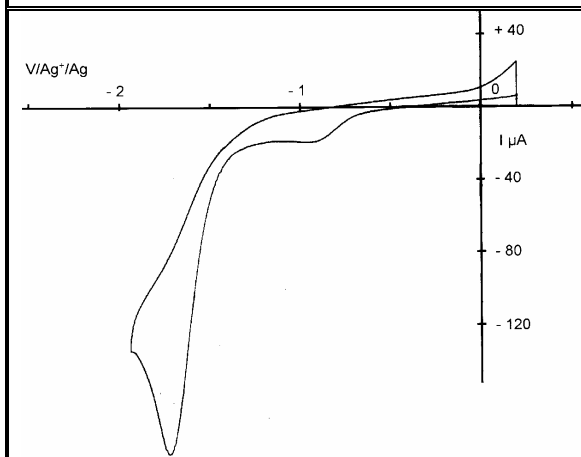


$\uparrow P_{2Rxa} \uparrow (P_{1Rxa} + P_{2Ac}) \uparrow P_{1Ac}$

8.2.A.1 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $5.10^{-3} M.l^{-1}$



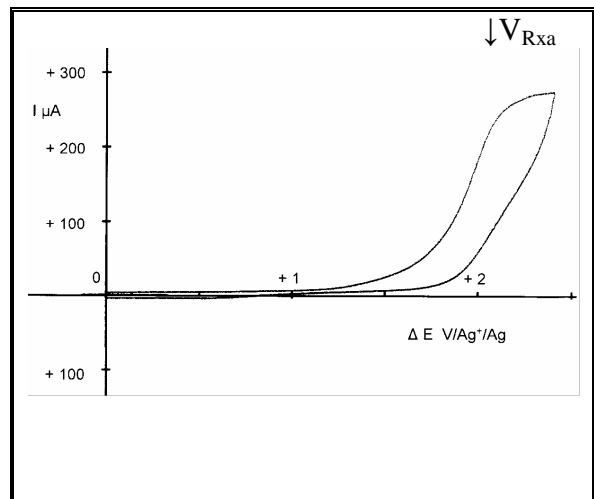
8.2.A.2 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $5.10^{-3} M.l^{-1}$
OHTEA $5.10^{-3} M.l^{-1}$



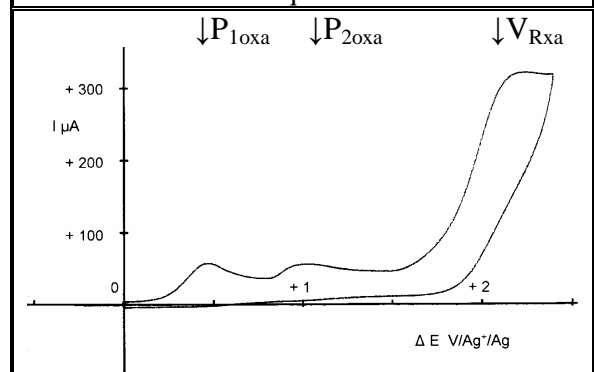
$\uparrow (P_{1Rxa} + P_{2Ac}) \uparrow P_{1Ac}$

8.2.A.3 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $10.10^{-3} M.l^{-1}$
OHTEA $5.10^{-3} M.l^{-1}$

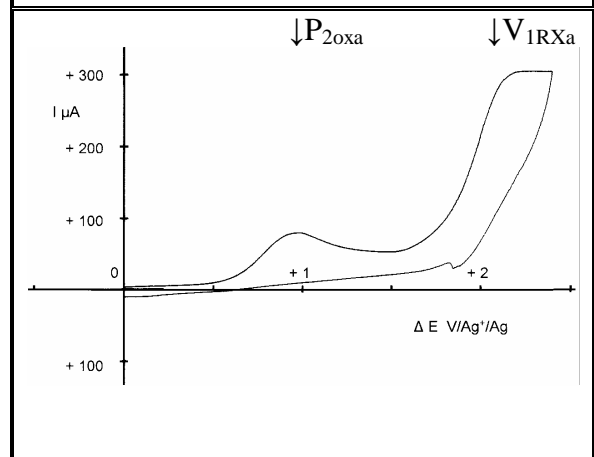
8.2.A : balayage en réduction de 0 V à -1,9 V



8.2.B.1 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $5.10^{-3} M.l^{-1}$



8.2.B.2 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $5.10^{-3} M.l^{-1}$
OHTEA $5.10^{-3} M.l^{-1}$



8.2.B.3 : Xanthate $5.10^{-3} M.l^{-1}$
Acide oxalique $10.10^{-3} M.l^{-1}$
OHTEA $5.10^{-3} M.l^{-1}$

8.2.B : balayage en oxydation : 0 V à + 2,3 V

Figure 8.2 : xanthate de phénacyle, en présence d'acide oxalique et d'une base forte Platine (vitesse : $0,2 V.sec^{-1}$). Acétonitrile, tétrafluoroborate de tétraéthylammonium $0,1 M$

2.2.3. Modes de neutralisation de l'acide oxalique :

Les bases minérales ne sont pas retenues à cause de problèmes d'insolubilité des oxalates. Nous avons donc utilisé l'hydroxyde de tétraéthylammonium (OHTEA). Malheureusement, il se présente sous forme de solution aqueuse et entraîne l'ajout d'eau dans le milieu.

Nous avons testé 3 modes de neutralisation d'une solution d'acide oxalique :

- a) ajout d'OHTEA in-situ dans l'acétonitrile,
- b) ajout d'un équivalent d'OHTEA (ex-situ) puis isolement de l'hémioxalate formé,
- c) ajout d'acétate de tétraméthyl ammonium (déplacement d'un acide faible de son sel)

La méthode (c) présente l'avantage de ne pas apporter d'eau contrairement au deux autres.

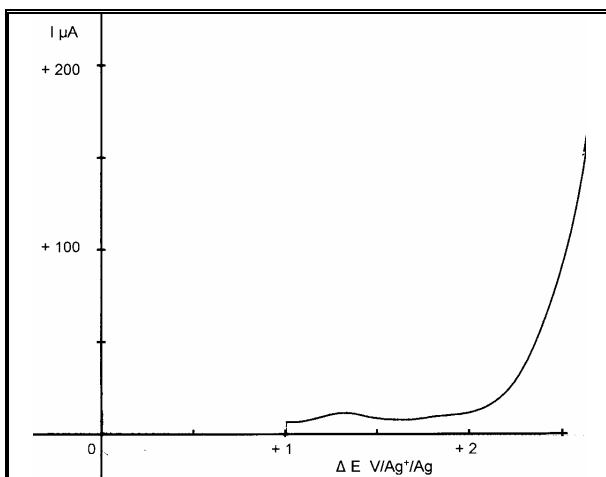
- Méthode (a) : neutralisation de l'acide oxalique in-situ par l'hydroxyde de tétraéthylammonium :

La voltamétrie cyclique du suivi de la réaction correspond aux courbes de la figure 8.1. Toutefois, en oxydation des signaux étaient peu reproductibles, mal corrélables avec les concentrations et mal définis surtout aux faibles ajouts de base. Nous avons donc essayé la voltampérométrie sur électrodes tournantes. La figure 8.3 présente les résultats obtenus avec cette technique qui a donné satisfaction.

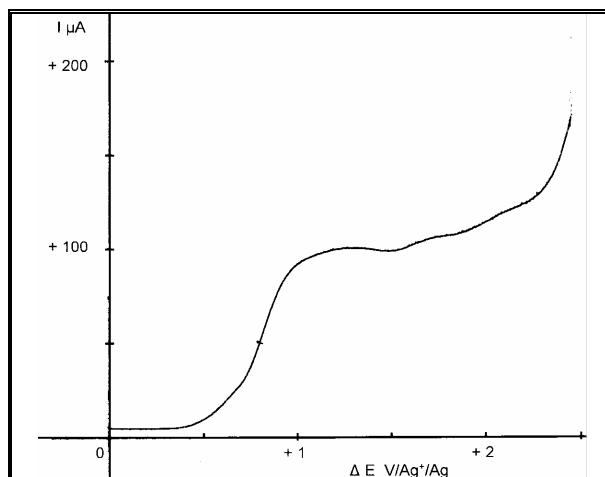
Précisons que chaque ajout de solution aqueuse d'OHTEA correspond à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ et représente l'addition de 0,15 % d'eau au milieu. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'ajout d'eau dans le milieu ne donnait pas de vague spécifique dans nos conditions. On observe seulement une avancée du front (0,15 V pour 0,15 % et 0,2 V pour 0,3 %).

L'acide oxalique seul ne donne pas de vague d'oxydation (courbe 8.3.1.). L'ajout de la base entraîne l'apparition de phénomènes d'oxydation bien définis qui se complexifient avec des concentrations croissantes. Ainsi, on observe une seule vague après le 1^{er} ajout (soit 1/4 de la neutralisation de la 1^{ère} acidité) (courbe 8.3.2. ; $E_{1/2} = + 0,84 \text{ V}$). Puis apparaissent trois vagues qui se séparent de mieux en mieux suite aux ajouts ultérieurs. Après neutralisation à 50 % de la 1^{ère} acidité (courbe 8.3.3.), les potentiels de demi-vague sont + 0,59 V, + 0,97 V et + 1,63 V respectivement. Sur la courbe 8.3.4 (neutralisation 62 % de la 1^{ère} acidité), ils avancent aux valeurs suivantes : + 0,10 V, + 0,81 V et + 1,58 V.

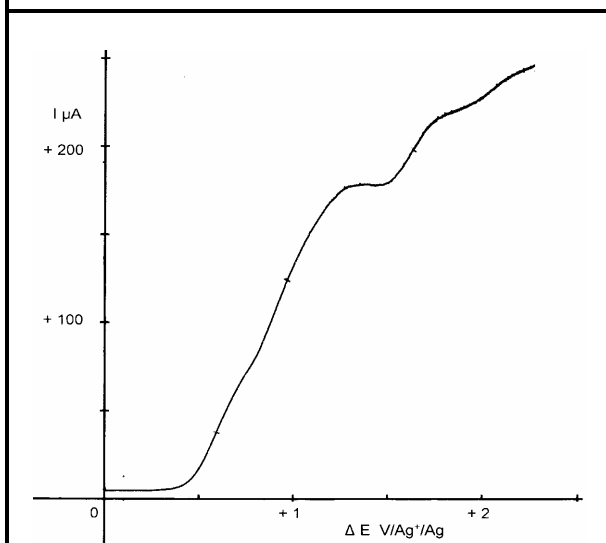
Les potentiels avancent donc tous avec l'augmentation du pH, mais de manière différenciée selon les vagues. La première vague est attribuable à l'oxalate neutre et la seconde à l'hémioxalate. Mais, il est difficile d'attribuer la troisième. Il est possible qu'elle soit due à des phénomènes d'adsorption décrits pour ces composés.



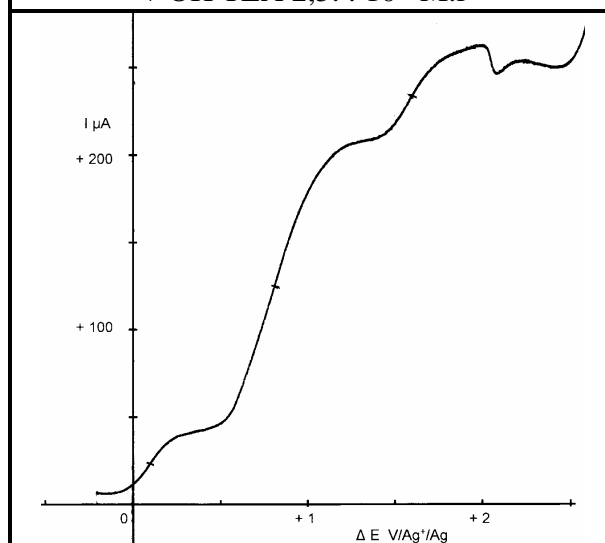
8.3.1 : Acide oxalique : $10,22 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$



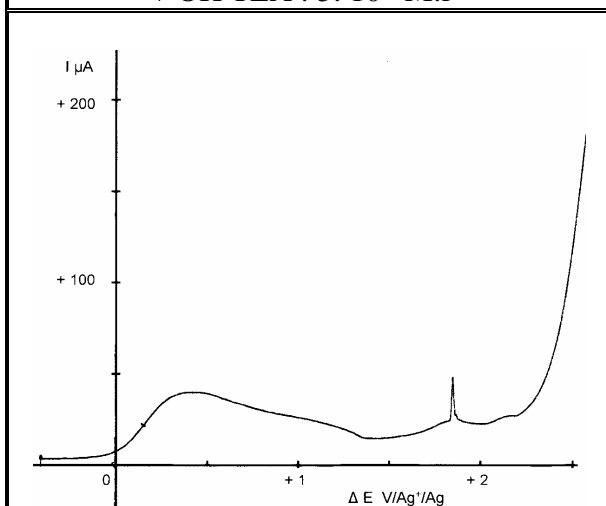
8.3.2 : Acide oxalique : $10,22 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$
+ OH TEA $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$



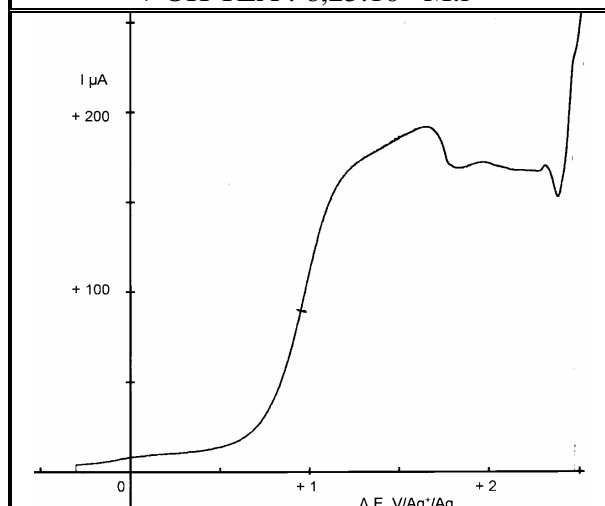
8.3.3 : Acide oxalique : $10,22 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$
+ OH TEA : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$



8.3.4 : Acide oxalique : $10,22 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$
+ OH TEA : $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$



8.3.5 : Acide oxalique : $10,22 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$
+ OH TEA : $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$



8.3.6 : OHTEA (seul) : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$

Figure 8.3 : suivi de la neutralisation de l'acide oxalique par ajout d'une solution aqueuse d'OHTEA CH_3CN - TFBTEA ; électrode de platine tournante à $1600 \text{ t} \cdot \text{sec}^{-1}$, vitesse de balayage $2 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Après un ajout supplémentaire de base il ne subsiste que la première vague (courbe 8.3.5.). ($E_{1/2} = + 0,15 \text{ V}$; $I = 35 \mu\text{A}$). Puis on observe une décroissance du courant jusqu'au front. Cette inhibition est irréversible et subsiste même après un ajout d'acide oxalique. Il est alors nécessaire de poncer le platine avec un abrasif pour pouvoir tracer à nouveau des courbes normales. Ceci traduit chimisorption très forte ou un greffage covalent sur l'électrode.

Une inhibition irréversible analogue se produit lors du tracé des courbes sur l'oxalate neutre de TEA préparé extemporanément (une seule petite vague $E_{1/2} = 0,12 \text{ V}$; $I = 22 \text{ mA}$).

Par ailleurs l'hydroxyde de TEA seul donne une vague d'oxydation à $E_{1/2} = + 0,95 \text{ V}$ (courbe 8.3.6). Elle est donc différente des trois vagues observées avec les oxalates.

En ce qui concerne la réaction d'initiation, on peut retenir qu'il y a un fort risque de blocage irréversible de la surface de l'anode si le pH augmente trop et que la concentration en oxalate neutre devient trop forte. Il faut donc garder un rapport base/acide faible.

- Méthode (b) : préparation de l'oxalate de tétraéthylammonium :

Il a été préparé par neutralisation de la première acidité de l'acide oxalique anhydre avec une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 20 % dans l'eau. La liqueur obtenue n'a pas pu être évaporée à sec, le produit obtenu est très hygroscopique. On l'obtient une sorte de « sirop » qui est utilisé tel quel avec une proportion d'eau estimée à 20 % en poids.

En voltamétrie cyclique, on obtient des courbes conformes à ce qui était attendu. L'hémioxalate de TEA présente une seule étape de réduction ($E_{pR2} = - 1,60 \text{ V}$) correspondant à l'acidité faible (courbe 8.4.A.1). En oxydation, il présente deux étapes que nous attribuons respectivement aux formes dicarboxylate ($^- \text{OOC-COO}^-$; $E_{pO1} = + 0,25 \text{ V}$; cf ref ²¹) et monocarboxylate (HOOC-COO^- ; $E_{pO2} = + 0,98 \text{ V}$). Les intensités des pics sont respectivement de 8 et 32 μA . (courbe 8.4.B.1).

Il se forme donc une proportion non négligeable de dicarboxylate, un équilibre acido-basique s'établissant en solution entre les deux formes anioniques (cf ref ²⁷). L'oxydation électrochimique de la forme neutre conduit au CO_2 sans passer par l'obtention d'un radical neutre initiateur. Ce qui risque en outre de pénaliser le rendement électrique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide oxalique, on observe la disparition de cette première étape d'oxydation et une augmentation du pic attribué à l'hémioxalate ($I_p = 39 \mu\text{A}$; soit pratiquement la somme des deux pics précédents ; $E_{pO2} = + 0,89 \text{ V}$) (courbe 8.4.B.2).

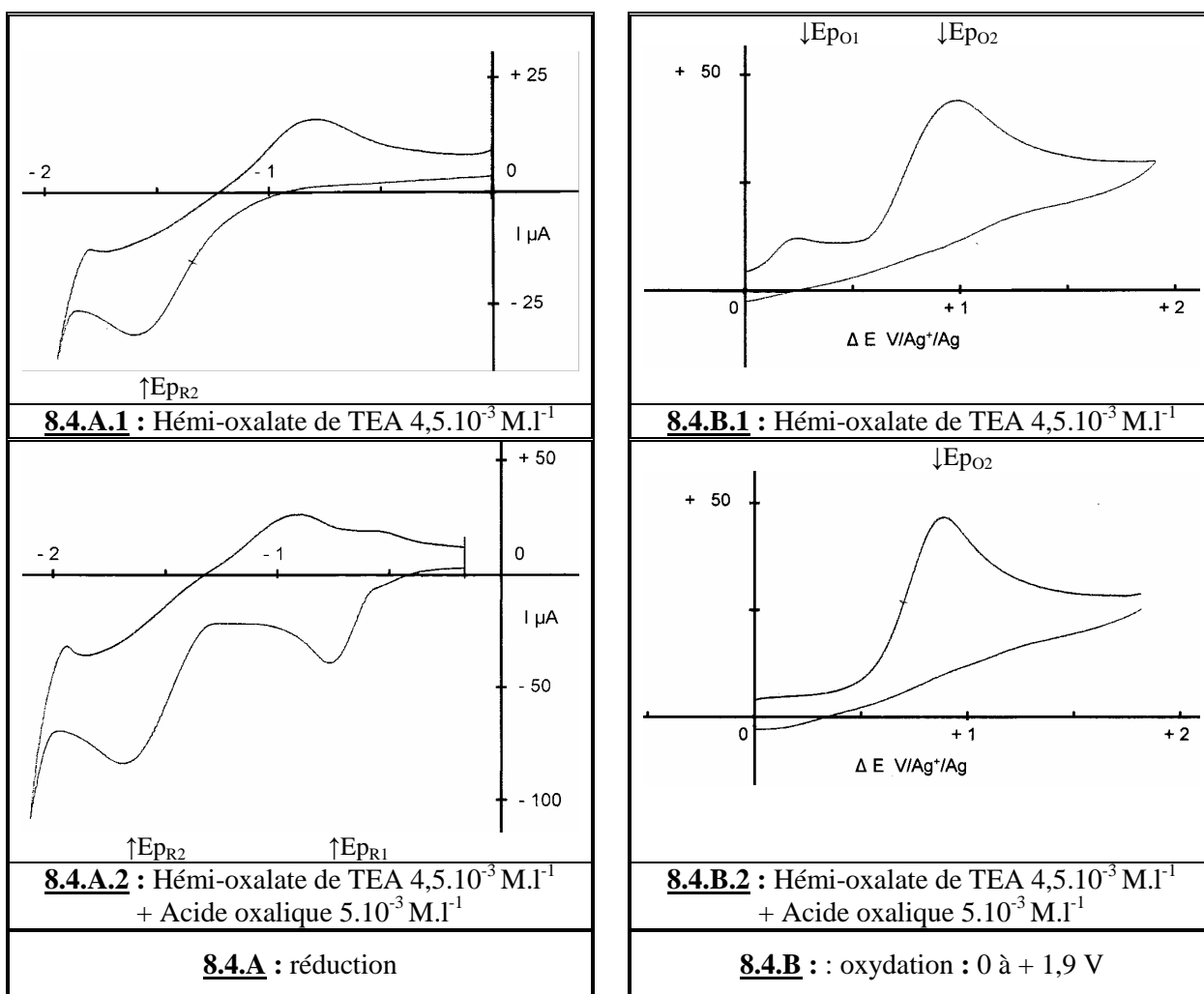


Figure 8.4 : hémi-oxalate de tétraéthylammonium seul et avec ajout d'acide oxalique
Platine (vitesse : $0,2 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$). Acétonitrile, tétrafluoborate de tétraéthylammonium $0,1 \text{ M}$

En réduction, on retrouve les deux acidités ($E_{pR2} = -0,58 \text{ V}$; $E_{pR1} = -1,52 \text{ V}$). Les pics retour sont là encore attribuables à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé (courbe 8.4.A.2).

L'hémioxalate employé seul ne conviendrait pas car le xanthate serait réduit sur la cathode. Il faut donc absolument l'utiliser en présence d'un excès d'acide oxalique pour que le système initiateur reste conforme du point de vue des réactions anodique et cathodique.

- **Méthode (c)** : neutralisation par l'acétate de tétraméthylammonium (TMA) :

Elle consiste à déplacer l'acide acétique (faible) de son sel avec une base forte par la 1^{ère} acidité (forte) de l'acide oxalique. L'acide acétique libéré n'étant pas électroactif, il ne devrait pas intervenir dans l'initiation. Cette réaction n'apporte pas d'eau au milieu. Ce sel est anhydre, mais il s'hydrate très rapidement au contact de l'atmosphère.

En voltampérométrie, L'acétate de TMA donne une vague très bien définie (courbe 8.5.1.) ($E_{1/2} = + 1,48 \text{ V}$, $I = 182 \text{ mA}$). Selon les ajouts d'acide oxalique, cette vague diminue, puis disparaît au profit de l'apparition de 3 vagues dont deux plus positives dues à l'hémioxalate ($E_{1/2} = + 0,58 \text{ V}$, $+ 1,07 \text{ V}$ et $+ 1,71 \text{ V}$) (courbe 8.5.3.). La première présente un petit maximum (phénomène d'adsorption). L'allure des courbes se stabilise à partir de l'ajout de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ d'acide (courbe 8.5.4.) et n'évolue plus après des ajouts supplémentaires.

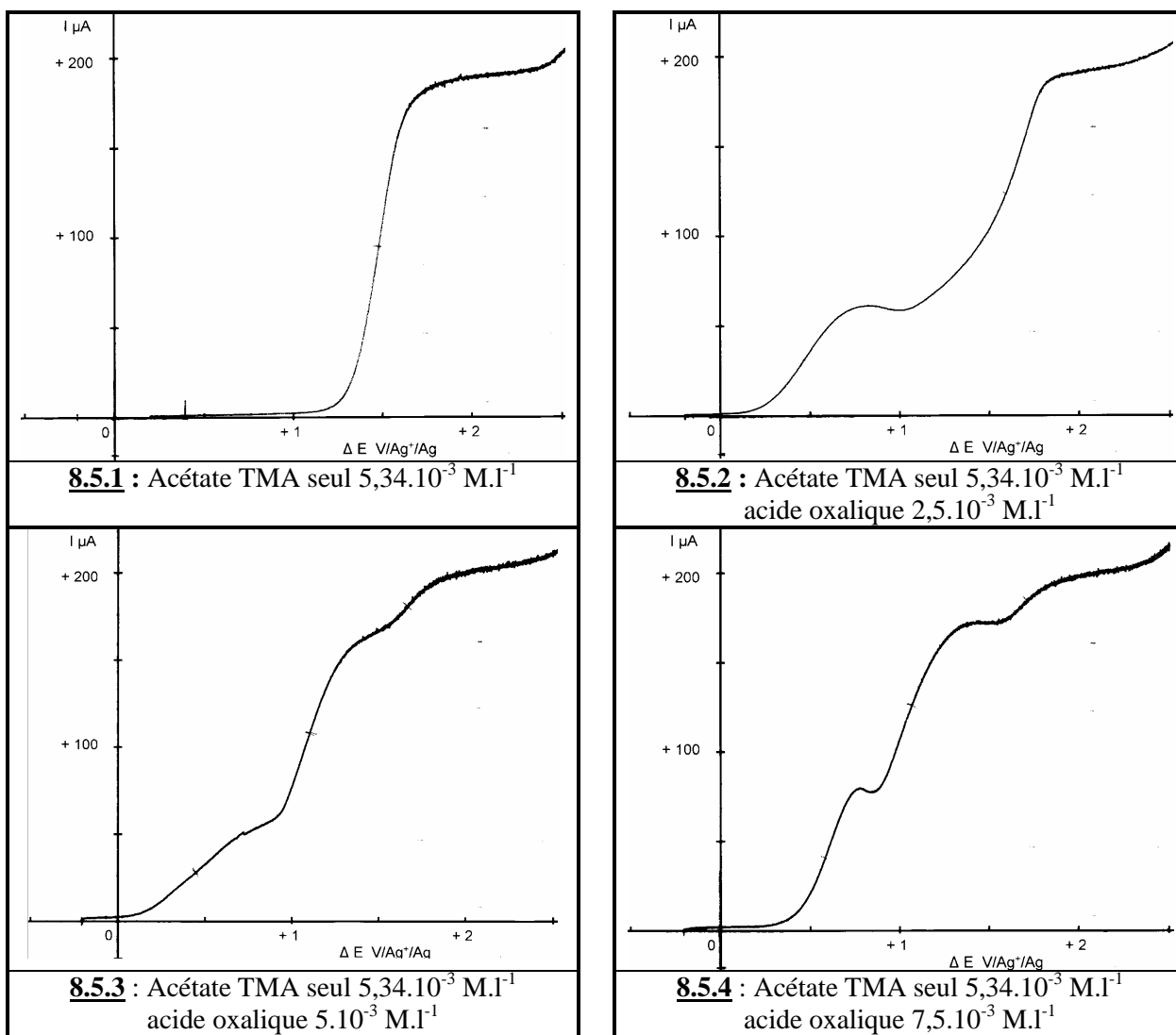


Figure 8.5 : acétate de tétraméthylammonium : ajouts d'acide oxalique CH_3CN - TFBTEA électrode de platine tournante à 1600 t.sec^{-1} , vitesse de balayage 2 mV.sec^{-1} ; $- 0,2 \text{ V}$ à $+ 2,5 \text{ V}$.

L'allure de cet enregistrement est proche de la courbe 8.3.3. (neutralisation par OHTEA de 50 % de la 1^{ère} acidité). Mais avec cette méthode, nous n'observons jamais la vague située à $+ 0,10 \text{ V}$ et attribuée à l'oxalate neutre dans la méthode (b).

Notons que la somme des intensités des trois vagues reste quasiment constante et voisine de celle de la vague de l'acétate introduit au départ. Ce qui est normal puisque c'est la

concentration de ce dernier qui fixe la teneur en carboxylates du milieu dès le départ, (sous condition que les coefficients de diffusion de l'acétate et de l'hémioxalate soient proches).

2.2.4. Conclusions sur les modes de neutralisation :

Cette étude par voltampérométrie montre que les trois méthodes de neutralisation sont compatibles vis-à-vis des potentiels redox des xanthates. Toutefois, elles diffèrent par la quantité d'eau introduite dans le milieu du fait que la base n'est disponible qu'en solution aqueuse. Il n'est pas possible de prévoir à priori les effets que celle-ci peut avoir sur la sélectivité et le rendement dans le cadre de la réaction étudiée. La méthode (c) présente l'avantage de ne pas apporter d'eau dans le milieu, contrairement aux méthodes (a) et (b).

Par ailleurs, l'alcalinisation du milieu en fin d'électrolyse peut déplacer l'équilibre acido-basique vers la formation de dioxalate plus oxydable que l'hémi-oxalate entraînant une inhibition irréversible du courant. De ce point de vue, la méthode (c) évite l'apparition de cette vague gênante probablement par un effet tampon. Mais elle entraîne l'ajout de l'acide acétique dont nous ignorons l'effet. Il y aura lieu de tester les trois méthodes.

2.3. Remarques générales sur l'étude par voltampérométrie :

Cette étude a mis en lumière les limites et les complémentarités des deux techniques dans le suivi d'espèces dont les électroactivités sont complètement liées à l'équilibre acido-basique. En effet, les courbes de voltampérométrie sur électrode tournante permettent de suivre convenablement la formation des espèces carboxyliques oxydables lors de la neutralisation de l'acide oxalique mais ne permettent pas de mettre correctement en évidence ces deux acidités en réduction (présence d'une seule vague intense pour la 1^{ère} acidité). Par contre, la voltamétrie cyclique est bien adaptée pour suivre la disparition des formes acides en réduction mais présente des courbes difficiles à reproduire dans le domaine anodique.

Ces constatations nous semblent liées d'une part au fait que seules les formes carboxylates sont oxydables et non la forme acide et d'autre part que le pH s'acidifie à proximité de l'anode lors du tracé d'une voltamétrie cyclique. Ainsi, l'équilibre acido-basique est déplacé dans le sens de la disparition de la forme oxydable au cours même du tracé de la courbe. Alors qu'en voltampérométrie sur électrode tournante, la solution est renouvelée en continu au niveau de l'électrode et la concentration en carboxylate dépend celle en solution.

Dans le domaine cathodique, les espèces électroactives sont les formes acides. La seconde acidité ne peut-être mise en évidence que si la première est consommée. C'est ce qui se passe en voltamétrie cyclique sur électrode stationnaire mais non sur électrode tournante.

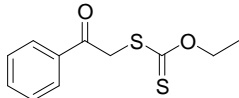
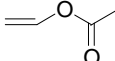
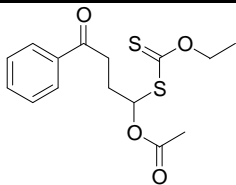
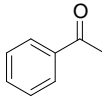
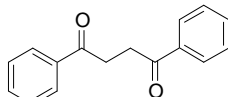
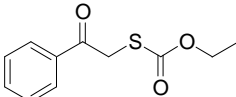
3. SYSTEME INITIATEUR : ACIDE OXALIQUE / HEMI-OXALATE : ELECTROLYSE :

3.1. Précisions sur le suivi analytique des électrolyses par CLHP :

Pour la majorité de nos essais, nous avons utilisé le xanthate de phénacyle et l'acétate de vinyle. Les quantités traitées étaient respectivement de 0,5 et 1 mMole dans 2 ml de milieu.

Après quelques essais préliminaires aux résultats encourageants, nous avons mis en évidence la formation, à côté du produit d'addition attendu, des sous-produits principaux suivants : l'acétophénone, son dimère et le monothiocarbonate de phénacyle (produit d'oxydation directe du xanthate de départ) (tableau 8.2). Disposant d'échantillons de ces six dérivés, soit commerciaux, soit synthétisés, nous avons pu suivre l'évolution de leur concentration et tracer des graphes représentant les surfaces de pic, les concentrations ou bien les rendements en fonction de la quantité d'électricité consommée.

Tableau 8. 2 : produits suivis par dosages CLHP et réactions indésirables possibles

Produits impliqués dans la réaction			
Sous-produits principaux			
Réactions indésirables	dismutation du radical ou réduction cathodique	dimérisation du radical phénacyle	oxydation directe à 2 électrons + hydrolyse

Précisons que la plupart des acides carboxyliques utilisés ne donnent pas de signal exploitable dans nos conditions analytiques et donc qu'ils n'ont pas pu être suivis.

Des prélèvements sont effectués tous les 0,25 milli Faraday jusqu'à 0,75 ou 1 milli Faraday (soit 4 ou 5 analyses par essai). Cette dernière valeur correspond généralement à l'oxydation complète de l'acide carboxylique introduit au départ. Pour une intensité de 10 mA, ceci correspond pratiquement à 40 minutes d'électrolyse entre chaque prélèvement. Certains essais ont été poursuivis plus longtemps mais avec ajout supplémentaire d'acide et d'oléfine.

Les rendements chimiques en dérivé d'addition attendu ont été calculés de deux façons :

- d'une part en millimoles de produit attendu par rapport au nombre de millimoles de xanthate engagé (rendement chimique global exprimé en %)
- d'autre part en millimoles de produit attendu par rapport au nombre de millimoles de xanthate consommé (rendement chimique corrigé exprimé en %)

Cette seconde manière permet de mettre en évidence une diminution du rendement chimique corrigé en fonction du degré d'avancement de l'électrolyse.

La décroissance du pic de l'oléfine est en partie due à son évaporation causée par le maintien du milieu sous atmosphère inerte, nous n'avons pas retenu cet indicateur. La perte a été estimée sur un essai sans électrolyse à environ 11 % toutes les 40 min (correspondant au temps du passage de 0,25 milliF sous une intensité de 10 mA).

Les rendements en sous-produits sont calculés par rapport au xanthate engagé ou consommé. L'ensemble de ces résultats chiffrés fournit des indicateurs du bon déroulement de la réaction attendue ou bien des dérives vers d'autres mécanismes. Le rapport entre les pourcentages de sous-produits et le pourcentage de produit d'addition nous donne un indice de sélectivité.

3.2. Essais exploratoires :

Quelques essais exploratoires (sur platine) ont permis d'orienter notre étude et d'éliminer les systèmes ne donnant que des traces infimes du produit d'addition attendu. Nous avons ainsi confirmé que le méthanol ne convenait pas, car le xanthate était peu touché et l'oléfine était consommée trop rapidement (polymérisation possible).

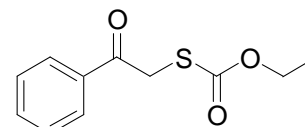
Dans l'acétonitrile sur platine, l'initiation a été mise en évidence avec une densité de courant de $J = 10 \text{ mA/cm}^2$, avec de l'acide oxalique partiellement neutralisé avec de l'acétate de tétraméthylammonium. Le produit d'addition attendu a été obtenu avec un rendement modeste mais encourageant de 7 % sur le xanthate engagé.

De plus, le dérivé attendu restait stable dans la solution au cours du temps, ce qui ne semblait pas être le cas en réduction. Très rapidement, il a été mis en évidence la formation de produit de départ oxydé (le mono thiocarbonate) en quantité voisine.

A partir de ces premiers résultats, nous avons exploré les paramètres de manière plus systématique

3.3. Essai témoin sans oléfine :

En opérant sur l'oxalate mais sans oléfine, il se forme un produit d'oxydation du xanthate : le mono thiocarbonate (8.1). Il s'agit du même produit que celui décrit dans les oxydations anodiques directes par PICAZO et al.¹⁵⁴ (schéma 6.2). Après passage de 5,5 F/moles, il reste 10 % de xanthate de départ (dosage CLHP).



8.1

C₁₁H₁₂O₃S
Exact Mass: 224,05
Mol. Wt.: 224,28

(voir partie expérimentale chapitre 8 : graphes en fonction de la quantité d'électricité)

Le rendement chimique est bon : 80,4 % (isolé) ; (rendement corrigé 90 %).

Son coefficient de réponse par CLHP a été déterminé pour servir d'étalon.

3.4. Etude des paramètres électrochimiques :

3.4.1. Nature et géométrie des électrodes :

Bien que le platine soit très majoritairement utilisé pour le Kolbe, l'or et le carbone vitreux ont été signalés comme matériau d'anode dans les références^{198,216}, nous les avons testés dans nos conditions (densité de courant 10 mA/cm²).

L'or s'oxyde et il se forme un insoluble brun doré. Le xanthate n'est quasiment pas transformé. Sur carbone vitreux, le xanthate n'est pratiquement pas transformé. L'apparition du produit d'addition attendu n'est observée que sur anode de platine. En ce qui concerne la cathode, seul le platine a été utilisé.

Par ailleurs, suite à 2 essais utilisant des électrodes de dimensions différentes, nous avons montré qu'il était nécessaire d'avoir la même densité de courant sur les deux électrodes.

3.4.2. Mode de travail et géométrie du réacteur :

- Potentiel contrôlé ou intensité imposée :

Un seul essai a été réalisé à potentiel contrôlé. Le courant diminuant relativement rapidement, nous avons été obligé d'augmenter le potentiel à des valeurs assez élevées pouvant entraîner l'oxydation du xanthate. Nous n'avons pas décelé le produit attendu. Précisons qu'il a fallu réaliser une sonde de mesure du potentiel adaptée à la petite taille du réacteur, les électrodes de référence commerciales étant de trop grandes dimensions. Notre système difficile à mettre en oeuvre et sujet à des fuites d'électrolytes a été abandonné.

- Compartiments séparés (membrane anionique) :

Nous avons utilisé le réacteur hémicylindrique HCy1M de 13 mm de diamètre (chapitre 2 : tableau 2.1). La membrane anionique avait pour but de laisser passer les carboxylates générés à la cathode en éliminant le risque de réduire le xanthate.

De manière tout à fait inattendue, nous n'observons pas du tout la formation du produit d'addition attendu. Il se forme essentiellement un produit nouveau plus polaire révélé en brun en CCM. Il se comporte comme le produit de réaction chimique du xanthate observé lors des réactions au DLP en présence d'halogénures d'ammonium quaternaire. Mais, il n'a pas pu être identifié car il s'est décomposé lors de sa purification sur colonne. Toutefois, son spectre UV ne présente pas le maximum de la fonction xanthate à 280 nm.

La réaction est quasiment quantitative après passage de deux faradays par mole de xanthate. La consommation du produit de départ ainsi que l'apparition de ce dérivé sont linéaires en fonction de la quantité d'électricité.

3.3.3. Influence de la densité de courant :

3.3.3.1. Remarques préliminaires :

La densité de courant (J) règle le débit d'apparition des radicaux à l'interface anode/solution. C'est donc un facteur primordial. Généralement, lorsque les auteurs veulent favoriser la dimérisation, ils emploient des valeurs importantes de l'ordre de 200-300 mA/cm². Dans les essais de couplage des radicaux sur des oléfines, celles-ci sont nettement plus faibles, de l'ordre de 5 à 20 mA/cm² (publications de VASSILIEV et al.).

Nous avons choisi cette dernière gamme de valeurs pour notre étude.

Dans les quatre tableaux suivants (8.3 à 8.6.), nous avons choisi les valeurs déterminées sur les prélèvements effectués après passage de 1,5 Faraday par mole de xanthate.

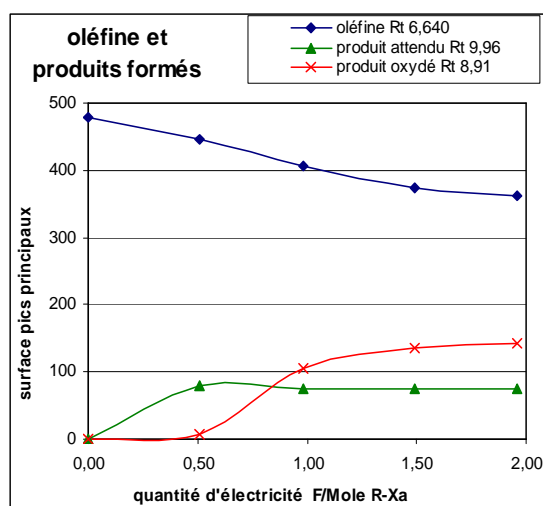
3.4.3.2. Résultats des électrolyses : Tableau 8.3. :

Les résultats obtenus avec trois densités de courant pourtant du même ordre de grandeur (5, 10 et 20 mA/cm²) sont très différents. Tout d'abord, la consommation d'électricité devrait être sub-stoechiométrique par rapport au xanthate disparu pour une réaction de ce type. Mais, ce n'est pas le cas quelle que soit la valeur de J. Ceci signifie qu'une forte proportion de radicaux électrogénérés ne réagit pas avec le xanthate.

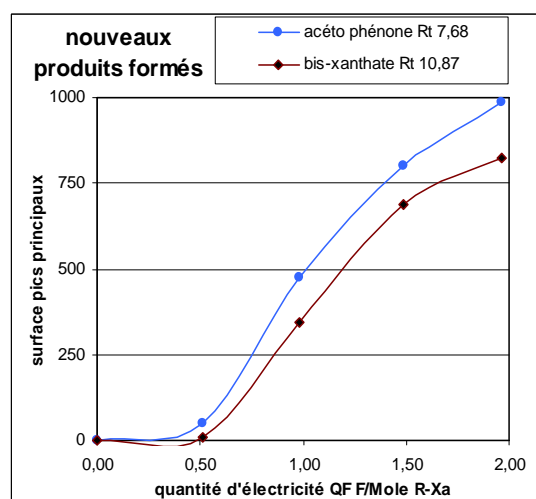
A 10 mA, la réaction attendue commence dès le début de l'électrolyse, puis elle ralentit. Le rendement en produit d'addition est modeste 3,3 % (essai 8.3.2). Il reste beaucoup de produit de départ, si bien que le rendement corrigé est nettement supérieur. Il se forme parallèlement le produit oxydé et en quantité supérieure.

A 5 mA/cm², les résultats sont pratiquement équivalents, mais la réaction ne démarre significativement qu'après 0,5 F/mole de xanthate (essai 8.3.1).. En dessous d'un certain seuil, les radicaux réagissent autrement (peut-être avec le solvant). A moins que l'eau résiduelle ne soit oxydée préférentiellement par exemple.

L'essai effectué à 20 mA/cm² donne un résultat très clair quant à la dérive possible des systèmes redox dans le réacteur. Au début, il se forme bien le produit d'addition attendu, mais après 0,5 F/mole, la réaction d'initiation est bloquée (essai 8.3.3 ; Graphe 8.1).



Graphe 8. 1 : évolution de la surface des pics de produits attendus, oxydés et d'oléfine en fonction de la quantité d'électricité



Graphe 8. 2 : évolution de la surface des pics de dimère et d'acétophénone en fonction de la quantité d'électricité

Ensuite, il apparaît conjointement de l'acétophénone et du bis-xanthate qui ne cessent d'augmenter ensuite (Graphe 8.2).

3.4. Conclusions sur l'étude des paramètres électrochimiques :

Il apparaît clairement que la géométrie du réacteur a un effet déterminant sur les résultats chimiques. Les seuls essais ayant donné le produit attendu ont été réalisés dans un réacteur de 2 ml de volume utile, sans séparation de compartiments et avec deux électrodes de platine poli de même surface de 1 cm² disposées parallèlement et écartées d'environ 4 mm. Les électrolyses ont été effectuées à intensité imposée (densité de courant de 10 mA.cm⁻²).

ETUDE APPROFONDIE AVEC LE SYSTEME INITIATEUR : ACIDE OXALIQUE/OXALATE

Les quatre tableaux suivants présentent les conditions opératoires des essais effectués avec l'acide oxalique et les résultats déterminés par dosage CLHP après passage de 1,5 Faraday par mole de xanthate d'acétophénone.

Taux transf. = pourcentage du produit de départ consommé ; Rdt sur engagé = pourcentage de produit attendu obtenu sur le xanthate engagé

Rdt corrigé = pourcentage de produit attendu sur le xanthate consommé ; Rdt AcPhé = pourcentage d'acétophénone formé sur le xanthate engagé

Rdt oxydé = pourcentage de produit oxydé formé sur le xanthate engagé ; Somme s/s-prod = somme des deux pourcentages précédents

Indice sélect. = rapport entre le rendement en sous-produits obtenus et le rendement en produit d'addition (sur engagé).

Tableau 8.3 : VARIATION DE LA DENSITE DE COURANT J :

Essai N°	J en mA.cm ⁻²	Acide oxalique	Base *	Quantité	Base/acide en mole %	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.3.a	5	1 anh.	Oxalate	0,5	50	24	3,4**	14	0,7	7,8	8,5	2,5
8.3.b	10	1 anh.	Oxalate	0,5	50	15	3,3	23	/	7,6	7,6	2,3
8.3.c	20	0,5 anh.	Oxalate	0,5	100	21	1,0***	5	18	3	21	21

* hémioxalate de tétraéthylammonium : neutralisation sur la 1^{ère} acidité de l'acide oxalique

** démarrage de la réaction après environ 0,7 F/mole de xanthate

*** rendement atteint après 0,5 F/mole de xanthate (il reste constant ensuite jusqu'à 2 F/mole)

Tableau 8.4 : IMPACT DE LA TENEUR EN EAU DU MILIEU :

Essai N°	Pourcentage d'eau	Acide oxalique	base	Quantité	Base/acide en mole %	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt oxydé	Indice sélect.
8.4.d	8 *	1 hydraté	TEA AcO	0,5	50	14	3,0	21	13,5	4,5
8.4.e	1,8 **	1 hydraté	TMA AcO	0,25	25	25	3,6	15	6,4	1,8
8.4.f	Pas d'ajout ***	1 anhydre	TMA AcO	0,25	25	18	3,5	19	5,7	1,6

* teneur en eau apportée par l'acide oxalique hydraté 2 H₂O, par l'acétate de tétraéthylammonium hydraté 4 H₂O et complétée par un ajout

** teneur en eau uniquement apportée par l'acide oxalique hydraté 2 H₂O

*** l'acétate de tétraméthylammonium commercial n'est pas hydraté, mais il est très hygroscopique.

Cette dérive s'explique par le fait qu'après avoir réduit une proportion suffisante de la première acidité de l'acide oxalique, la densité de courant est devenue suffisante pour commencer à réduire le xanthate en acétophénone sur la cathode, avec libération de l'anion xanthate. Celui-ci va ensuite s'oxyder sur l'anode et on observe la formation de bis-xanthate. Ainsi, la réaction d'oxydation $2 \text{Xa}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Xa-Xa}$, plus facile à atteindre, se substitue à l'oxydation anodique de l'hémioxalate (Graphe 8.3.).

En conclusion, ces 3 essais montrent clairement que la zone de densité de courant optimale pour la réaction attendue est assez étroite et centrée autour de 10 mA.cm^{-2} , afin d'éviter que les réactions aux électrodes ne basculent sur un autre système redox.

Cette valeur sera utilisée dans les essais suivants sauf indication contraire.

3.5. Etude des paramètres chimiques :

3.5.1. Influence de la teneur en eau : (Tableau 8.4)

Il se forme trois fois plus de produit oxydé dans l'essai contenant 8 % d'eau que dans l'essai sans eau (respectivement 8.4.d. et 8.4.f.). L'essai avec acide oxalique anhydre est peu différent de celui avec acide oxalique hydraté. (8.4.e.). Ces résultats confirment ce qui était prévisible, à savoir que l'ajout d'eau favorise la formation du produit d'oxydation du xanthate bien que la réaction de Kolbe ne soit pas gênée par l'eau.

3.5.2. Influence du mode de neutralisation et effet de la concentration : (tableau 8.5)

Le premier essai (8.5.g.) confirme, comme on pouvait s'y attendre, que la dissociation de l'acide seul est insuffisante pour assurer la conductivité et pour amorcer la réaction attendue. Les autres essais confirment que l'acétate de tétraméthylammonium peut jouer le rôle de base pour générer in-situ l'hémioxalate, les rendements sont même augmentés (7 % contre 3,3 %) et la sélectivité améliorée (1,3 contre 2,3° (essais 8.5.h..et 8..3.b.).

Par contre, l'augmentation de la concentration initiale en acide oxalique donne un moins bon rendement (8.5.i.).

Tableau 8. 5 : MODE DE NEUTRALISATION ET CONCENTRATION DES REACTIFS :

Essai N°	remarques	Acide oxalique milliMole	base	Quantité	Base/acide en mole %	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt oxydé	Indice sélect.
8.5.g	Trop résistant*	1 (hydraté)	néant	0			Traces**		moyen**	
8.5.h.	H ₂ O 1,8 %	1 (hydraté)	TMA AcO	0,5	50	/	7,1	---	9,3	1,3
8.5.i	2 RXa, 2 oléfines	1 (hydraté)	TMA AcO	0,5	50	17	6,8	40	8,6	1,3
8.5.j		2 (anhydre)	TMA AcO	0,5	25	23	2,4	11	7,8	3,2
8.5.k	+ Ac Ac 2 mmoles	1 (anhydre)	TMA AcO	0,5	50	/	4,0	---	7,1	1,8
8.5.l	A froid	1 (anhydre)	oxalate	0,25	25	22	3,2	15	6,2	1,9

* essai témoin sans base débuté avec de l'acide oxalique hydraté seul : milieu trop peu conducteur. Il a été continué après ajout de TBA TFB.

** produits détectés en CCM ainsi que d'autres produits très polaires, solution non analysée par CLHP.

Tableau 8. 6 : AJOUT D'UN ELECTROLYTE COMPLEMENTAIRE :

Essai N°	Acide oxalique	base	Quantité	Base/acide en mole %	électrolyte	Quantité	Taux transf	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.6.m	1 anh.	oxalate	0,25	25	pTS TEA	1	12	3,3	28,2	---	3,1	3,1	0,9
8.6.n	1 anh.	oxalate	0,25	25	TBA H SO ₄	1	41	5,0	12,4	1,1	9,8	10,9	2,2
8.6.o	2 anh.	oxalate	0,25	12,5	TBA H SO ₄	0,5	34	4,7	13,5	0,9	11,6	12,5	2,7
8.6.p	1 anh.	oxalate	0,25	25	TBA H ₂ PO ₄	0,5	33	3,7	9,3	4,0	6,7	10,7	2,9
8.6.q	1 anh.	oxalate	0,25	25	TBA TFB	0,5	27	3,3	9,0	1,7	9,4	11,1	3,4

Pour les deux derniers essais : mesures à 1,73 F/mole ; pour les cases « --- », les valeurs n'ont pas pu être déterminées ou bien sont aberrantes

3.5.3. Influence de l'anion de l'électrolyte : (tableau 8.6)

Nous avons testé les 4 électrolytes suivants en espérant obtenir les effets notés ci-dessous :

- TBA H SO₄ et TBA H₂PO₄ (maintien de l'équilibre acido-basique de l'initiateur) (8.6.op)
- TEA TFB (amélioration de la conductivité afin de limiter la dérive du potentiel) (8.6.q.)
- pTS TEA (adsorption préférentielle de l'anion pour former une couche hydrophobe afin d'éviter l'oxydation du xanthate) (8.6.m.). Ceci devrait améliorer la sélectivité.

D'après de nombreuses publications, l'anion d'un électrolyte s'adsorbe à la place des carboxylates entraînant une inhibition de la réaction de Kolbe. Cependant, dans notre cas, le rendement est plus ou moins affecté mais l'initiation de la réaction radicalaire n'est pas complètement inhibée.

Le pTS TEA est le seul à présenter une influence nette et intéressante sur la réaction (8.6.m.) Il améliore la sélectivité (diminution de la formation du produit oxydé) mais réduit assez fortement le taux de transformation. Le rendement sur engagé est abaissé mais le rendement corrigé est amélioré. Cet effet va dans le sens de ce qui a été observé sur les courbes voltampérométriques, à savoir l'inhibition totale de la vague d'oxydation du xanthate en présence de cet électrolyte.

Les autres électrolytes entraînent plutôt une augmentation de la formation du produit oxydé. Et les rendements en produit attendu sont plutôt moins bons qu'en l'absence d'électrolyte.

3.6. Conclusions générales sur l'étude du système initiateur acide oxalique/oxalate :

Nous avons montré que la réaction radicalaire d'addition attendue est bien initiée par une oxydation électrochimique de type Kolbe avec le système hémioxalate/acide oxalique.

Les conditions opératoires sont assez précises et s'en écarter modifie fortement les réactions en présence. Il faut utiliser un réacteur simple sans compartiments séparés, deux électrodes de platine poli d'égale surface et une densité de courant centrée autour de 10 mA.cm⁻².

Toutefois, les rendements restent généralement très modestes (généralement 3 à 4 % sur le xanthate engagé après 1,5 F/mole de xanthate). Le meilleur rendement (7 % sur xanthate engagé) a été obtenu en neutralisant l'acide oxalique partiellement avec de l'acétate de tétraméthylammonium comme base pour éviter l'ajout d'eau qui favorise l'oxydation du xanthate.

L'ajout de para toluène sulfonate de tétraéthylammonium comme électrolyte améliore la sélectivité en diminuant la formation du produit d'oxydation à 2 électrons (thiocarbonate). Les taux de transformation du xanthate traité sont eux-mêmes assez médiocres (15 à 24 %). Cependant, les rendements calculés sur le xanthate consommé ne sont pas négligeables (généralement 15 à 20 % parfois davantage). Ceci permet d'envisager des améliorations ultérieures.

Pour l'instant, la consommation d'électricité reste élevée et bien au-dessus d'une valeur attendue pour une réaction d'initiation. Ceci peut être dû à deux facteurs principaux :

- le rendement en radical électrogénéré actif (HOOC^\cdot) est faible,
- son taux de capture par le xanthate est insuffisant.

4. AUTRES INITIATEURS : MONOACIDES ET POLYACIDES CARBOXYLIQUES

4.1. Objectifs :

Le rendement en produit d'addition ne progressant plus avec l'acide oxalique, nous avons cherché d'autres initiateurs. Nous en avons testé neuf autres de structure variée. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les monoacides et les polyacides carboxyliques.

Dans la première catégorie, nous les avons choisis en fonction de leur potentiel d'oxydation relativement bas (acides méthoxy et phénoxyacétique), du caractère primaire du radical obtenu (acides acétique et butanoïque), ou de l'hydrophobicité qu'ils peuvent apporter au niveau de la double couche (présence d'un groupe phényle). Dans la deuxième catégorie, nous avons principalement comparé l'impact du caractère primaire, secondaire ou tertiaire du radical électrogénéré en partant d'acides maloniques (mono, di ou non méthylé). Enfin, l'acide citrique peut présenter des phénomènes d'adsorption radicalement différents.

Le second objectif de cette étude est d'essayer de déterminer les structures des sous-produits inconnus minoritaires par analyse GC/MS. Nous espérons ainsi mettre en évidence les différentes réactions indésirables des radicaux électrogénés, avec le radical acétophénone, ou avec l'oléfine, ou encore avec le solvant, afin de trouver des moyens de les éviter.

4.2. Bibliographie complémentaire :

Les potentiels d'oxydation d'une vingtaine de carboxylates dans l'acétonitrile ont été publiés par RUSSELL¹⁶⁶. De manière inhabituelle, c'est par chronopotentiométrie qu'ils ont été déterminés. Les valeurs des $E_{1/4}$ obtenues correspondent aux potentiels de demi-vague

¹⁶⁶ RUSSELL C.D.,
J. Electroanal. Chem., **1976**, 71, 81-89.

mesurés sur les courbes de voltampérométrie (²²² page 148). Nous utilisons une électrode de référence pratiquement identique à celle de l'auteur. Nous avons donc pu directement comparer ces potentiels à celui du xanthate. Les pKa sont donnés dans le HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSIC ²²¹.

4.3. Courbes voltampérométriques en oxydation : effet du para-toluène sulfonate :

Le potentiel de demi-vague d'oxydation d'un acétate préparé in-situ par ajout d'OHTEA sur une solution d'acide acétique a pour valeur + 1,54 V (courbe 8.6.A). En présence de para toluène sulfonate de tétraéthylammonium, le début de la vague présente un maximum attribué à un phénomène d'adsorption et le palier est repoussé vers un potentiel plus positif (courbe 8.6.B ; $E_{1/2}$ + 1,54 et + 2,08 V). L'intensité globale est diminuée. Cet électrolyte inhibe partiellement l'oxydation du carboxylate.

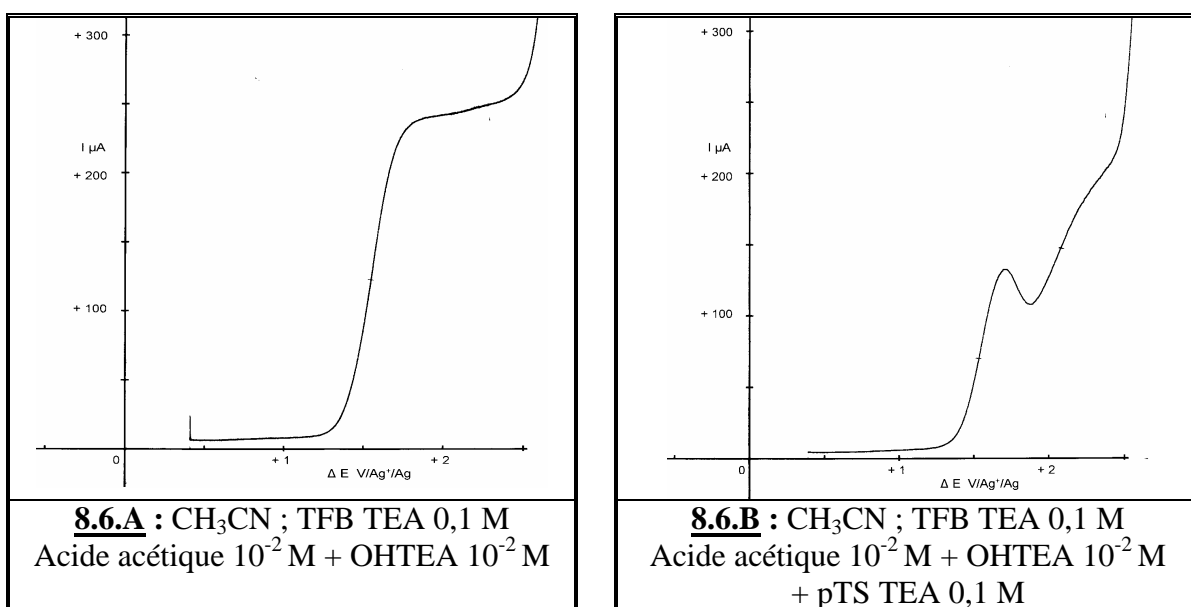


Figure 8. 6 : détermination du potentiel d'oxydation d'un acétate
Influence du para toluène sulfonate de tétraéthylammonium
électrode de platine tournante vitesse de rotation : 1600 t.sec⁻¹ ; vitesse de balayage 2 mV.sec⁻¹

La figure 8.7 présente une série de courbes en oxydation sur un méthoxyacétate. L'acide seul ne donne pas de vague (courbe 8.7.1.). Le méthoxyacétate obtenu in-situ par ajout d'OHTEA s'oxyde à + 1,44 V (courbe 8.7.2.). La première vague d'oxydation du xanthate d'acétophénone se situe à + 1,80 V dans le milieu neutre (non représenté) et à + 1,84 V en présence d'acide (courbe 8.7.3.).

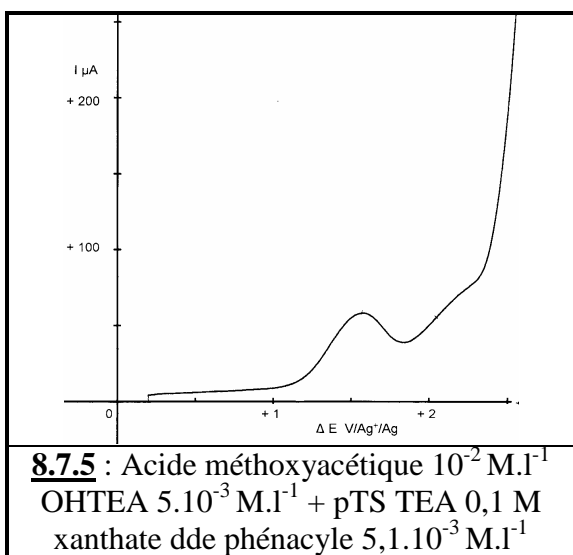
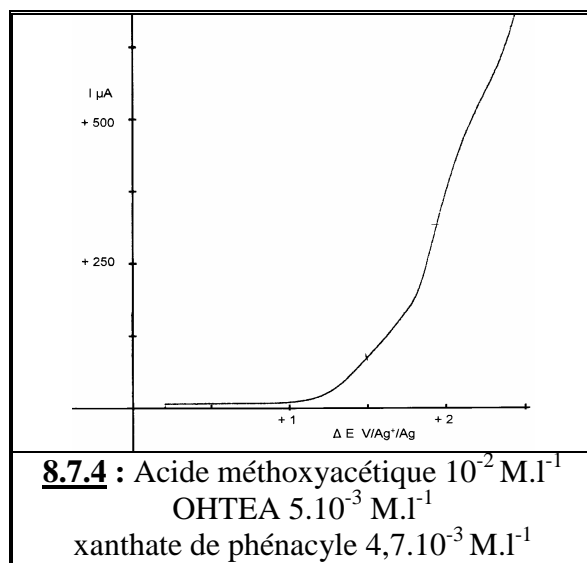
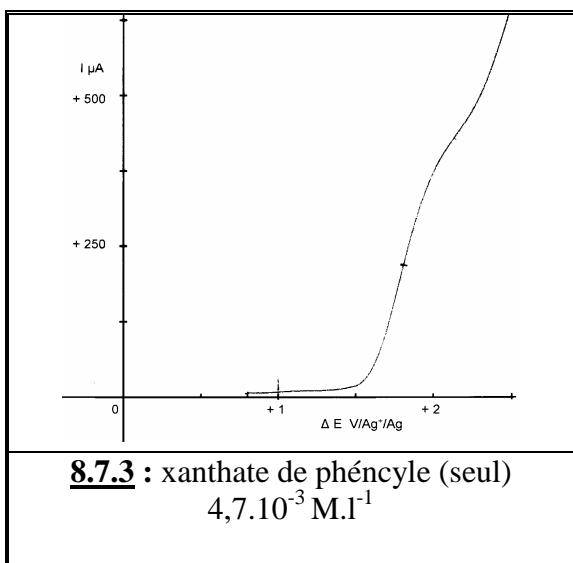
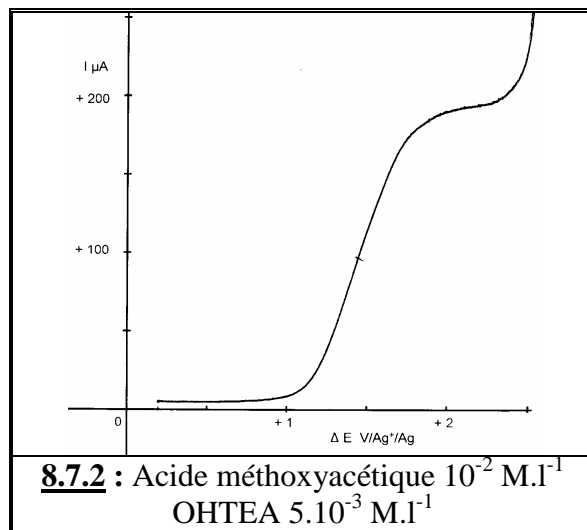
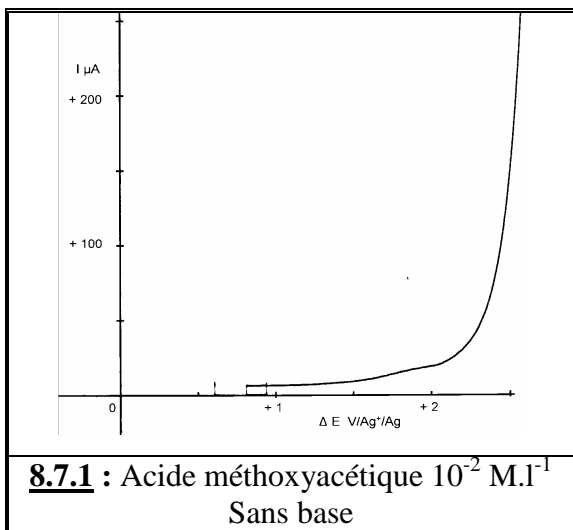


Figure 8. 7 : détermination des potentiels d'oxydation du méthoxyacétate et du xanthate seuls, en mélange et en présence de para toluène sulfonate de tétraéthylammonium

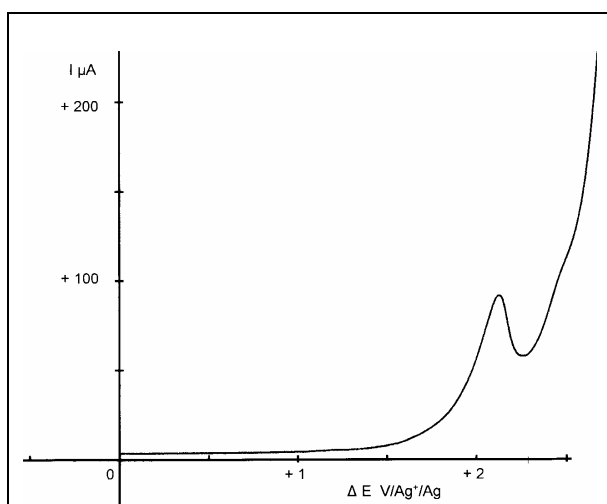
La courbe 8.7.4. représente une solution contenant un mélange des deux composés. Il est clair que le méthoxyacétate ($E_{1/2} = + 1,50 \text{ V}$; vague étalée) s'oxyde avant le xanthate d'acétophénone ($E_{1/2} = + 1,95 \text{ V}$). Même si la différence est moins importante qu'avec l'hémioxalate, cela reste compatible du point de vue de l'ordre des potentiels

Enfin, l'ajout de para toluène sulfonate (0,1 M) entraîne une forte inhibition sur l'intensité de la 1^{ère} vague (le carboxylate) et une très forte sur la 2^{ème} (le xanthate) (courbe 8.7.5.).

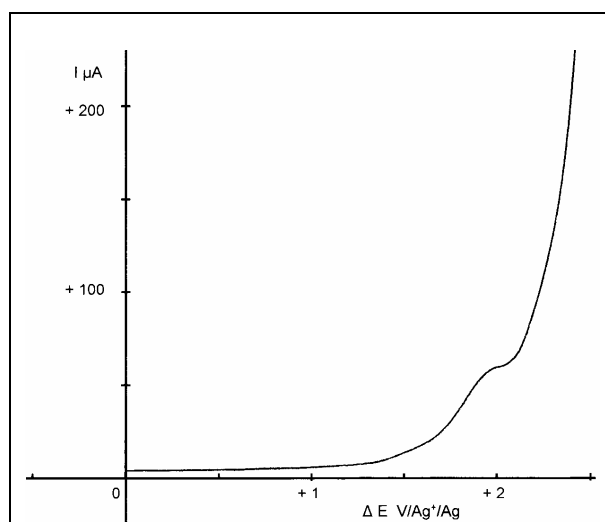
Par ailleurs, nous avons observé que le xanthate d'acétophénone ne donnait pas de vague d'oxydation en présence de cet électrolyte. Ceci explique la diminution de la formation du produit d'oxydation du xanthate lors des électrolyses.

Enfin, nous avons également étudié le comportement du malonate en voltampérométrie. Celui-ci donne un phénomène d'oxydation mal défini présentant un maximum au pied du front vers + 2,12 V. L'addition de xanthate fait disparaître ce maximum. Le front est avancé d'environ 300 mV.

Le système malonate/acide malonique ne donne donc pas de vagues bien définies et bien interprétables comme c'est le cas avec les autres systèmes (courbe 8.8.1.). Et son potentiel d'oxydation, très positif, est à priori défavorable pour éviter l'oxydation directe du xanthate.



8.8.1. : Acide malonique $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$



8.8.2. : Acide malonique $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$
+ OH TEA $5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$
+ xanthate 11,6 mg/10 ml ($4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$)

Figure 8. 8. : voltampérométrie sur l'acide malonique partiellement neutralisé par OHTEA ; effet de l'ajout de xanthate

Après ajout de xanthate (courbe 8.8.2.), le courant est encore davantage inhibé sans apparition d'une vague intense bien définie observée sur la courbe 8.7.3. Nous en concluons qu'avec l'acide malonique partiellement neutralisé (sur la première acidité), les effets de l'adsorption sont importants et modifient l'oxydation du xanthate.

4.4. Résultats des électrolyses (par analyses CLHP) :

Le tableau 8.7. présente les rendements calculés sur les prélèvements effectués après passage de 1 F/mole de xanthate sous 10 mA.

Tableau 8.7 : comparaison des rendements en fonction de l'initiateur
Voir signification des abréviations sur le tableau 8.3.

Initiateur (acide)	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
acétique *	27	6,9	25	1,5	3,4	2,1	7,0	1,0
butanoïque	28	6,9	25	3,1	4,2	1,8	9,1	1,3
méthoxy acétique	27	6,0	22	2,1	4,2	1,8	8,1	1,4
phényl acétique	11	0,6	5	2,1	10,6	0,5	13,2	22
phénoxy acétique	33	15,1	46	9,0	5,5	0,3	14,9	1,0
malonique	48	13,6	28	7,5	2,8	2,0	12,2	0,9
méthyl malonique	17,5	3,5	20	0	4,9	2,3	7,2	2,1
diméthyl malonique	16	1,7	11	0	2,3	2,2	4,4	2,6
citrique	22,5	2,2	10	0	1,0	5,5	6,5	3,0
oxalique *	8	3,6	19	0,7	1,8	4,0	6,4	1,8

* mise à part la présence de pTS TEA avec les acides acétique et oxalique, tous les essais ont été effectués dans les mêmes conditions dans 2 ml d'acétonitrile, sur le xanthate d'acétophénone (0,5 mMole) et l'acétate de vinyle (1 mMole) en présence de 1 mMole d'acide (neutralisée à 5 moles % par OHTEA aqueux ; introduction de 1,5 % d'eau).

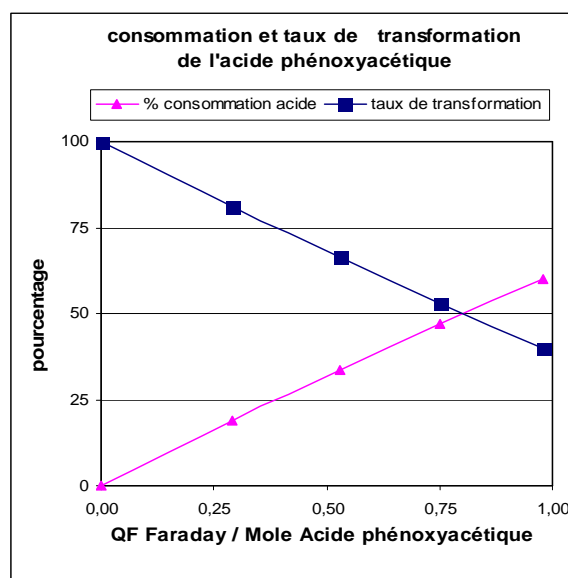
Les trois premiers monoacides présentent des résultats très comparables, aussi bien au niveau du taux de transformation, du rendement en produit attendu que de l'indice de sélectivité. Les sous-produits se répartissent un peu différemment, mais ce n'est plus le

produit oxydé qui domine ici mais l'acétophénone. Celle-ci peut provenir soit de la dismutation du radical correspondant, soit de la réduction cathodique de xanthate de départ. Celle-ci peut être due au fait que le pKa de ces acides faibles déplace le potentiel de réduction de l'acidité vers des valeurs plus négatives que dans le cas de l'acide oxalique. Comparativement, l'acide phénylacétique donne 10 fois moins de produit d'addition.

Dans le groupe des monoacides, l'acide phénoxyacétique se détache nettement tant au niveau du taux de transformation que du rendement, tout en gardant un indice de sélectivité assez bon. De plus, cet acide est le seul bien détecté et bien séparé en CLHP. Nous avons donc pu suivre sa consommation en fonction de la quantité d'électricité. Il s'avère que le nombre d'électrons échangé est intermédiaire entre un et deux (Graphe 8.3.).

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce résultat inattendu :

- ou bien, il se forme simultanément le radical de Kolbe (oxydation à 1 électron) et le carbocation (oxydation à 2 électrons)
 - ou bien, il se déroule une autre réaction consommant les électrons (par exemple l'oxydation de l'eau ajoutée avec la base)
- Etant donné la bonne linéarité de la consommation de l'acide, la première hypothèse semble la plus probable.



Graphe 8.3 : acide phénoxyacétique en fonction de la consommation d'électricité

Dans ce cas, la décroissance de l'acide correspondrait à 1/3 de réaction mono-électronique pour 2/3 de réaction biélectronique. Toutefois, il n'y a pas de certitude en fonction de ces seules données.

Nous notons cependant deux inconvénients avec cet initiateur. D'une part, il se forme des sous-produits supplémentaires apolaires dont l'un est mal séparé du produit attendu en CLHP. Et d'autre part, il se forme un abondant dépôt solide jaune orangé sur l'anode qui doit gêner l'approche des réactifs. Ce dépôt a pu être récupéré et sera analysé par Infra-Rouge (voir § 7 sur l'analyse comparative des dépôts anodiques).

En ce qui concerne les polyacides, l'acide malonique donne les meilleurs résultats. Ceci était attendu, car plusieurs travaux sur la réaction de Kolbe montrent que le caractère secondaire ou tertiaire du carbone porteur du groupe carboxylate oriente plutôt le mécanisme vers une oxydation à deux électrons (formation du carbocation).

Le taux de transformation est le plus élevé de tous, ce qui traduit un bon taux de capture du radical électrogénéré par le xanthate. Le rendement sur engagé est deux fois plus élevé qu'avec l'acide oxalique et le rendement corrigé permet d'espérer des améliorations. Le sous-produit principal est ici le dimère d'acétophénone indiquant probablement une trop grande concentration du radical acétophénone à l'électrode. A contrario, la formation du produit oxydé est minimisée.

Ces résultats, significativement meilleurs que ceux obtenus avec l'acide oxalique, sont assez inattendus si on s'en tient au seul raisonnement sur l'ordre des potentiels d'oxydation des carboxylates par rapport à celui des xanthates. Ceci est en cohérence avec les courbes de voltampérométrie. Les phénomènes d'adsorption relatifs des différents réactifs doivent donc jouer un rôle prépondérant qu'il est très difficile de prévoir.

4.5. Conclusions sur les différents carboxylates initiateurs :

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide phénoxyacétique et l'acide malonique. Pour la suite de l'étude, l'acide malonique a été retenu car il se forme moins de dépôt sur l'anode et nous ne détectons pas de sous-produits apolaires difficiles à séparer en CLPH.

4.6. Essai d'identification des sous-produits par GC/MS

4.6.1. Remarques préliminaires :

Nous avons analysé par GC/MS les extraits bruts (à l'acétate d'éthyle) des solutions électrolysées. Cette méthode s'est révélée bien adaptée pour donner une information structurale sur des sous-produits présents en petite quantité alors que ceux-ci ne sont pratiquement pas accessibles autrement. Au-dessus d'environ 1,5 % du signal total, nous pouvons obtenir des spectres de masse interprétables.

De plus, la comparaison des masses trouvées ici en variant l'initiateur, permet de conforter des hypothèses de structure qui seraient peu fiables avec une seule analyse isolée. Dans la suite de l'étude, nous ferons varier soit un substituant sur le cycle aromatique du xanthate, soit l'oléfine. Toutefois, le mode de traitement ne permet de déceler ni les légers qui sont

perdus au cours de l'évaporation de l'acétonitrile, ni les produits très polaires qui restent dans la phase aqueuse lors de l'extraction.

4.6.2. **Résultats et discussion :**

- **produits déjà connus :**

Le premier tableau 8.8. rassemble cinq produits déjà connus dont les temps de rétention ont pu être confirmés par injection d'échantillons étalons. On retrouve ces composés dans la quasi-totalité des essais quel que soit l'initiateur. Ceci conforte par une indication structurale la présence des dérivés déjà détectés en CLHP. Notons que les pourcentages représentant l'intégration des pics de masse ne sont pas corrélés aux pourcentages réels car les coefficients de réponse ne sont pas connus et les rendements sont très différents. Ils peuvent seulement indiquer très approximativement si le composé est abondant ou non. Nous avons aussi remarqué que le chromatogramme d'une solution étalon du xanthate de départ présente plusieurs pics minoritaires résultant d'une décomposition thermique dans l'injecteur.

- **produits communs inconnus mais de même masse :**

Le second tableau 8.9. présente les masses et les temps de rétention de quatre produits secondaires inconnus mais communs à une majorité d'essais. Ils ne dépendent pas donc pas de l'initiateur. Nous pouvons toutefois émettre des hypothèses cohérentes avec la réaction.

Le produit de masse 162 correspondrait à un aldéhyde résultant de la décomposition du produit d'addition attendu avec perte des groupes xanthate et acétate. Un tel dérivé a été isolé dans une tentative de cyclisation en tétralone par initiation électrochimique.

Le produit de masse 180 (avec un seul soufre) correspondrait à la perte de COS (60) par rapport au produit de départ. Il s'agit probablement d'un produit de décomposition dans l'injecteur que l'on retrouve dans le chromatogramme d'une solution étalon de xanthate.

La masse 206 (sans soufre) correspondrait au produit d'addition réduit (présence de l'acétate), sans transfert du groupe xanthate. Ce dérivé est trouvé dans les essais au DLP.

Les deux composés (162 et 206) n'ont pu se faire qu'après addition de l'oléfine. Ceci met en évidence la possibilité d'une décomposition partielle du produit final attendu.

La masse 165 (2 soufres) présente dans 5 essais (dont la totalité des polyacides), n'a pas donné lieu à une proposition de structure satisfaisante.

- **produits inconnus de masses différentes :**

Le tableau 8.10. rassemble des produits ayant une parenté du point de vue isotopique : présence du groupe xanthate, masse impaire due à la présence d'un azote, fragmentation

identique aux dérivés de l'acétophénone. Ils dépendent donc de l'initiateur. Ils ont été trouvés dans les essais avec les monoacides.

Les 4 produits réunis sur la première ligne sont simplement des sous-produits de la réaction d'amorce de chaîne radicalaire. Ils correspondent à la réaction du radical électrogénéré sur groupe xanthate. Les structures proposées sont cohérentes avec le mécanisme. Dans le cas des polyacides, ce type de dérivé comporte une fonction acide et doit rester dans la phase aqueuse lors de l'extraction.

Les 2 dérivés de la seconde ligne pourraient résulter du couplage du radical acétophénone avec le radical électrogénéré. C'est une possibilité de terminaison de la chaîne radicalaire.

Les trois derniers dérivés sont azotés et donc ne peuvent être que des produits de réactions avec l'acétonitrile. Leurs masses correspondent à la somme de l'acétonitrile, d'un carboxylate et d'un radical électrogénéré. En fait, le mécanisme passe par l'addition d'un carbocation, puis d'un carboxylate sur le nitrile du solvant, suivie d'une transposition du groupe acyle sur l'azote selon le schéma 8.3.

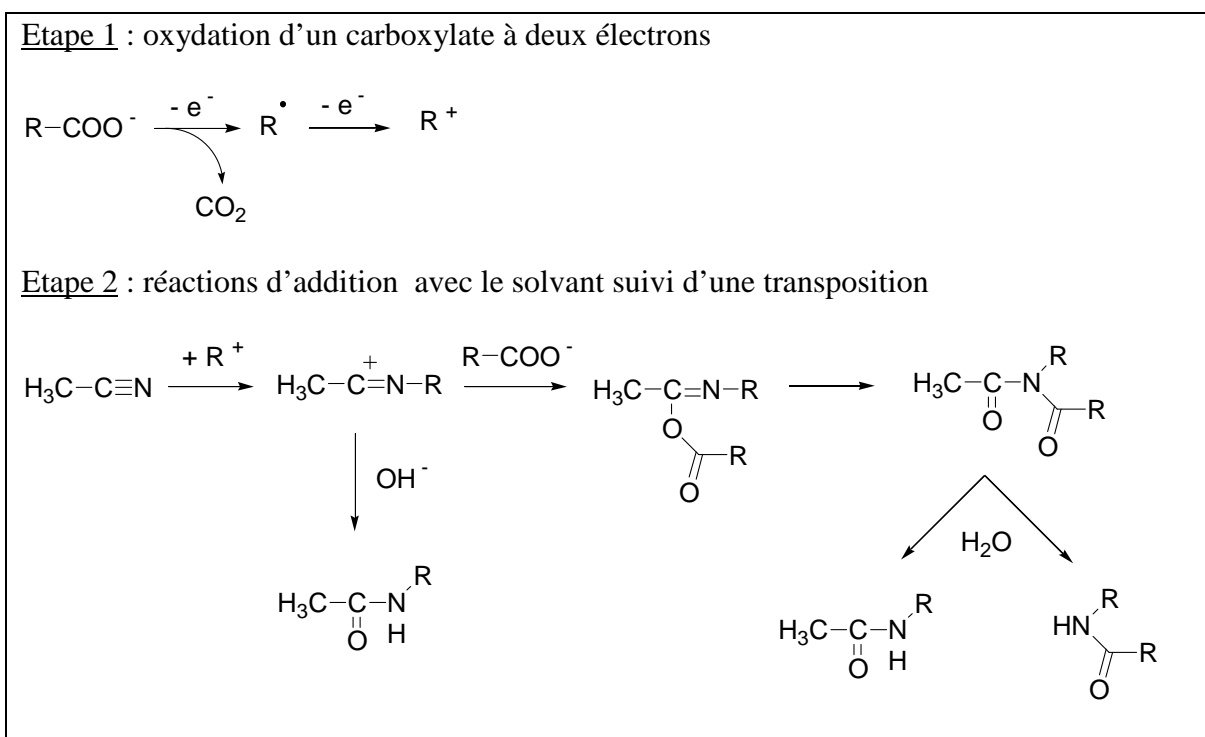


Schéma 8. 3. : réactions des espèces électrogénérées avec l'acétonitrile

Ce mécanisme a été décrit par KORNPROBST J.-M. et al.,¹⁶⁷ et ¹⁶⁸, lors d'une étude de la réaction de Kolbe dans l'acétonitrile. Et les structures ont été établies. Dans notre cas, cette réaction a été mise en évidence les acides méthoxyacétique, butanoïque et phénoxyacétique.

4.6.3. Conclusions sur les analyses des extraits bruts par GC/MS :

L'analyse par CG/MS des extraits bruts d'électrosynthèse nous a permis

- d'une part de nous conforter sur la structure des produits repérés en CLHP,
- d'autre part de proposer des structures pour les sous-produits minoritaires.

Celle-ci nous apporte des éclaircissements sur les réactions indésirables se produisant dans le réacteur. Ainsi, nous avons aussi trouvé des produits témoignant d'une dégradation partielle du produit final attendu. Et, nous avons pu mettre en évidence une réaction d'addition sur le solvant, qui peut expliquer la trop forte consommation d'électricité.

Les réactions secondaires indésirables peuvent être classées en 4 catégories :

- les réactions d'oxydation du produit de départ avant addition de l'oléfine (thiocarbonate)
- les réactions du radical intermédiaire de l'acétophénone (dimère, acétophénone)
- les réactions après addition de l'oléfine (produit d'addition sans transfert, aldéhyde)
- les réactions de espèces électrogénérées avec le solvant (addition sur l'acétonitrile).

A cela s'ajoutent les réactions avec la surface de l'anode entraînant la formation de dépôts.

Nous devrions avoir recours à des stratégies différentes selon chaque cas pour améliorer le rendement en dérivé souhaité.

¹⁶⁷ KORNPROBST J.-M., LAURENT A., LAURENT-DIEUZEIDE E.,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 9, 3657-3663

¹⁶⁸ KORNPROBST J.-M., LAURENT A., LAURENT-DIEUZEIDE E.,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1970**, 4, 1490;

Tableau 8.8 :

COMPARAISON DES INITIATEURS : PRODUITS PRINCIPAUX CONNUS DETECTES PAR GC/MS

(Ils sont présentés dans l'ordre d'élution et exprimés en pourcentage de la surface totale des pics intégrés)

Produits connus	M+1/M+18 % M+2 **	Rt min étalon*	Rt min extraits	acétique	méthoxy acétique	butyrique	phényl acétique	phénoxy acétique	oxalique	malonique	méthyl malonique	diméthyl malonique	citrique
Acétophénone	121/138	2,64	2,7 à 2,8	2,8	3,5	5,4	2,5	2,4	---	1,9	3,9	3,0	---
Produit Oxydé (thiocarbonate)	225/242 6,1 % (1)	6,49	6,5 à 6,6	11,6	13,8	5,9	13,5	---	8,5	7,1	14,4	17,6	18,2
Xanthate départ ***	241/258 9,2 % (2S)	6,94	6,9 à 7,0	3,1	3,4	1,5	6,1	3,7	2,9	6,1	7,5	3,3	4,7
Xanthate départ	241/258 10,7 % (2S)	7,33	7,3 à 7,4	8,7	37,4	39,5	57,4	30,2	75,7	53,9	48,9	48	61,1
Dimère d'acétophénone	239/258 ---	7,87	7,9 à 6,0	5,1	3,4	2,9	4,6	3,6	1,3	4,1	1,3	---	1,4
xanthate attendu ****	344/267 10,7 % (2S)	8,46	8,5 à 8,6	10,5	5,4	5,8	7,1	5,4	2,7	6,9	4,3	2,2	3,3

* Rt déterminé sur des solutions étalons

** Le soufre contient 4,2 % d'isotope 34. Quand M+2 est compris entre 4,2 et 8,4 %, on compte 1 soufre, entre 8,4 et 12,6 % : 2 soufres, etc

*** Isomère ou produit de réarrangement du produit de départ (pic minoritaire)

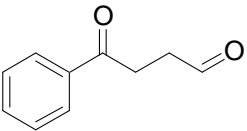
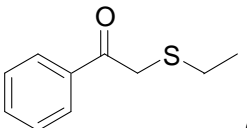
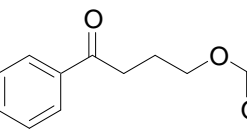
**** La plupart du temps, on n'observe pas la masse M+1 sur le produit attendu mais la masse M+18
On détecte aussi le M-59 (perte de l'acétate : fort) et le M-121 (perte du groupe xanthate : faible)

Tableau 8.9 :

PRODUITS SECONDAIRES INCONNUS MAIS COMMUNS DETECTES PAR GC/MS :

HYPOTHESE DE STRUCTURE

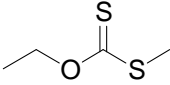
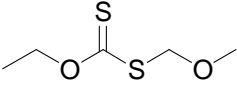
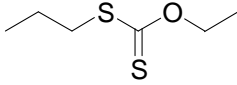
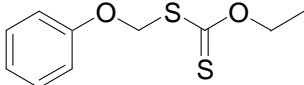
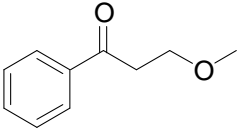
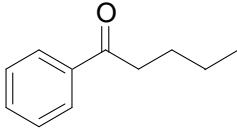
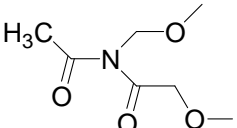
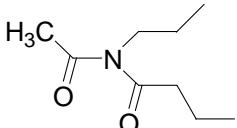
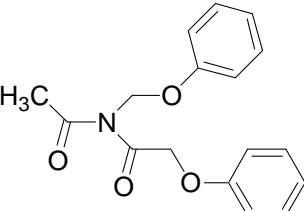
(le temps de rétention est exprimé en minutes et le pourcentage exprimés par rapport à la surface totale des pics intégrés)

Hypothèse de structure	M+1/M+18 % M+2 **	Détection /10 essais	Acétique **	méthoxy acétique	butyrique	phényl acétique	phénoxy acétique	oxalique	malonique	méthyl malonique	diméthyl malonique	citrique
121 (Xa ⁻) + 44 (CO ₂) Pas d'hypothèse	165 M+1 10,2 (2S)	5	4,17 N.Int. *	/ *** N.Dét.	/ N.Dét.	/ N.Dét.	/ N.Dét.	4,16 7,1 %	4,13 1,7 %	4,16 2,7 %	4,16 4,1 %	4,19 2,1 %
 (a)	163/180 pas de S	7	5,15 N.Int. *	5,11 3,2 %	5,13 1,7 %	5,14 1,8%	/ N.Dét.	5,12 N.Int	/ N.Dét.	5,15 1,5 %	/ N.Dét.	5,14 2,4 %
 (b)	181/198 5,7 % (1S)	8	5,36 1,9%	5,36 1,4%	/ N.Dét	5,39 1,4%	/ N.Dét	5,37 N.Int	5,36 1,4%	5,36 1,2%	5,36 2,2%	5,38 1,1%
 (c)	207/224 147 (M-59) pas de S	7	/ N.Dét.	5,96 1,8%	5,95 N.Int	/ N.Dét	6,06 1,8%	5,97 N.Int	5,95 2,6%	5,96 2,2%	/ N.Dét	5,97 N.Int

* N.Int. = non intégré mais détecté ; ** RT en min et pourcentage de la surface totale intégrée en CG/MS ; *** N.Dét. = non détecté (absent ou < 1,5 %)

Masses calculées	(a)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Exact Mass: 162,07 Mol. Wt.: 162,19	(b)	C ₁₀ H ₁₂ OS Exact Mass: 180,06 Mol. Wt.: 180,27	(c)	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ Exact Mass: 206,09 Mol. Wt.: 206,24
------------------	-----	--	-----	--	-----	--

Tableau 8. 10 : PRODUITS INCONNUS DE MASSE DIFFERENTE : HYPOTHESE DE STRUCTURE :

initiateur	Acide acétique	Acide méthoxyacétique	Acide butanoïque	Acide phénoxyacétique
Réaction Radical initiateur/xanthate				
Masses calculées	C ₄ H ₈ OS ₂ Exact Mass: 136,00 Mol. Wt.: 136,24	C ₅ H ₁₀ O ₂ S ₂ Exact Mass: 166,01 Mol. Wt.: 166,26	C ₆ H ₁₂ OS ₂ Exact Mass: 164,03 Mol. Wt.: 164,29	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S ₂ Exact Mass: 228,03 Mol. Wt.: 228,33
Masses trouvées	137 (M+1) M+2 = 9,2 % (2 S)	167 (M+1) 184 (M+18) M+2 = 10,2 % (2 S)	165 (M+1) 182 (M+18) M+2 = 9,7 % (2 S)	229 (M+1) 246 (M+18) M+2 = 10,2 % (2 S)
Rt min / % surface	2,46 min / 1,6 %	3,83 min / 9,7 %	3,74 min / 10,3 %	8,37 min / 14,0 %
Réaction radical initiateur/radical acétophénone				
Masses calculées		C ₁₀ H ₁₂ O ₂ Exact Mass: 164,08 Mol. Wt.: 164,20	C ₁₁ H ₁₄ O Exact Mass: 162,10 Mol. Wt.: 162,23	
Masses trouvées		165 (M+1) (non soufré) 182 (M+18)	163 (M+1) (non soufré) 180 (M+18)	
Rt min / % surface		4,63 min / 3,0%	4,58 min / 2,7 %	
Réactions avec le solvant				
Masses calculées		C ₇ H ₁₃ NO ₄ Exact Mass: 175,08 Mol. Wt.: 175,18	C ₉ H ₁₇ NO ₂ Exact Mass: 171,13 Mol. Wt.: 171,24	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ Exact Mass: 299,12 Mol. Wt.: 299,32
Masses trouvées		176 (M+1) (azoté) 193 (M+18)	172 (M+1) (azoté) 189 (M+18)	300 (M+1) * (azoté) 317 (M+18)
Rt min / % surface		3,87 min / non Int.	3,62 min / 16,3 %	8,37 min / 7,5 %

* fragmentation : 223 (M-77) perte de (C₆H₅) ; 206 (M-93) perte de (C₆H₅ O)

5. 5. ETUDE DE L'INFLUENCE DU SOLVANT :

5.1. Introduction :

Bien que l'acétonitrile ait jusqu'à présent donné des résultats encourageants, nous avons testé quelques autres solvants compatibles à la fois d'un point de vue chimique et électrochimique.

Toutefois, nous avons évité les solvants donneurs d'hydrogène (comme l'isopropanol). Pour des problèmes de solubilité, nous n'avons pas pu utiliser l'acide malonique à chaque fois.

5.2. Résultats et conclusions :

Les autres conditions opératoires sont les mêmes que précédemment. Le tableau 8.11. réunit les résultats déterminés sur le seul prélèvement effectué à 1 F/mole.

Tableau 8. 11 : Résultats des électrolyses dans différents solvants

Solvants / initiateur	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
t-butanol / malonate	12	1,0	8	/	1,2	2,8	4,0	4,0
Acide acétique / acétate	30	10	34	0,5	1,1	3,9	5,5	0,5
DMSO / malonate	31	2,4	8	0,8	20,7	1,3	22,8	9,5
1-2 DCE * / phénoxy acétate	7	1,3	19	0,8	3,2	1,1	5,1	3,9
3-chloro propionitrile ** / malonate	30	17	55	4,8	1,3	1,2	7,3	0,4

* solvant : 1-2 dichloro éthane (solvant très souvent utilisé pour l'initiation chimique au DLP)

** l'acide malonique n'étant pas suffisamment soluble dans le 3-chloro propionitrile pur, nous avons opéré dans un mélange 50/50 (v/v) avec de l'acétonitrile.

Selon le milieu, nous constatons une grande disparité dans les rendements en produit attendu et en sous-produits identifiés. Le t-butanol et le DMSO ne donnent pas de bons résultats.

L'acide acétique (+ acétate) est assez intéressant, mais il se forme beaucoup de produit oxydé.

Dans le 1-2 dichloro éthane (initiateur : 5 moles % de phénoxy acétate de TBA), la réaction n'évolue plus après passage de 0,5 F/mole de xanthate. L'anode se recouvre d'un important dépôt gélatineux. La résistance devient trop forte si bien que l'intensité diminue à 5 mA.

Le 3-chloro propionitrile (à 50 %) ne gêne pas trop. La sélectivité est même intéressante. Par analyse GC/MS sur l'extrait brut, on met en évidence la présence assez importante de l'amide chloré correspondant à l'hydrolyse de la fonction nitrile, mais nous n'avons pas détecté de produit de couplage d'un intermédiaire issu du xanthate avec ce solvant chloré.

L'acétonitrile pur reste le meilleur solvant à la fois sur les plans chimique et électrochimique, mais aussi pour ses propriétés solubilisantes des différents initiateurs sous leur forme acide ou salifiés.

6. ETUDE DU SYSTEME INITIATEUR : ACIDE MALONIQUE/MALONATE

6.1. Objectif :

En gardant le système acide malonique/malonate dans l'acétonitrile, nous allons maintenant examiner les effets :

- du nettoyage des électrodes
- du mode de neutralisation (OHTEA ou acétate de TEA),
- de l'ajout de para-toluène sulfonate de tétraéthylammonium (pTS TEA
- de l'ajout de réactifs (acide malonique, oléfine) au cours de l'essai pour maintenir leur concentration à une valeur proche de celle du départ.

6.2. Influence du décapage des électrodes, du pTS TEA et de la base :

Pratiquement après chaque essai, nous observons la formation d'un dépôt sur l'anode, ce qui modifie l'état de surface du platine. Dans un premier temps, les électrodes ont été nettoyées par rinçage dans un solvant sous ultra-sons puis essuyage au papier filtre avant chaque électrolyse. Les résultats de cette première série d'essais sont consignés dans le tableau 8.12.

Il nous est apparu que ceci était insuffisant pour retrouver un bon état de surface des électrodes. Nous avons alors appliqué le traitement décrit dans la référence ²⁷ : passage rapide des électrodes à la flamme (jusqu'au rouge sombre) suivi d'un refroidissement dans une atmosphère inerte. Les résultats de cette seconde série d'essais sont consignés dans le tableau 8.13. (les deux tableaux ne sont pas rigoureusement comparables).

Par la suite, cette procédure a été appliquée systématiquement.

La comparaison des essais 8.12.a et 8.12.b confirme l'importance de la densité de courant. Même avec une faible différence, il est préférable d'opérer à 10 mA plutôt qu'à 7,5 mA. La présence de pTS de TEA fait baisser le taux de transformation et le rendement sur engagé mais elle améliore le rendement corrigé et la sélectivité. Toutefois, il est préférable d'opérer

à faible concentration de pTS TEA (8.12.a, d, e, f). Les effets de cet électrolyte sont confirmés dans la comparaison des essais suivants (8.13.f, g, h, i, j). Il diminue également fortement la formation du dimère.

L'augmentation du pourcentage de base ajoutée augmente fortement la formation de sous-produits (8.13.i.) particulièrement celle du produit oxydé. Le remplacement de la base OHTEA par l'acétate de tétraméthylammonium améliore à ma fois le rendement corrigé et la sélectivité (8.13.j.).

Par ailleurs, la technique de nettoyage des électrodes à la flamme paraît éliminer les phénomènes de retard du démarrage de la réaction observés lors de certains essais antérieurs.

En conclusion, pour les prochains essais, nous retenons les conditions suivantes :

- l'acétate de TMA comme base (pour limiter l'oxydation du xanthate)
- Le pTS TEA comme électrolyte (à 0,05 M) (pour diminuer la formation de dimère)
- le traitement systématique des électrodes à la flamme avant chaque électrolyse.

Tableau 8. 12 : SYSTEME INITIATEUR : ACIDE MALONIQUE/MALONATE (électrodes non traitées à la flamme)*Les quantités de réactifs sont exprimées en millimoles*

Essai N°	Acide malo.	base	Quantité	Base/acide en mole %	pTS TEA	J en mA.cm ⁻²	Taux transf.	Rdt / engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.12.a	1	OHTEA	0,05	5	0	10	48	16,2	34	9,7	2,3	1,7	13,7	0,85
8.12.b	1	OHTEA	0,05	5	0	7,5	32	4,2	13	1,7	3,7	9,5	14,8	3,5
8.12.c	1	OHTEA	0,05	5	0,5	7,5	15	2,5	17	0,2	1,9	0,8	3,0	1,2
8.12.d	2	OHTEA	0,1	5	0,5	10	15	6,8	45	0,9	1,5	6,6	3,0	0,44
8.12.e	2	OHTEA	0,1	5	0,2	10	22	8,0	37	1,3	0,7	1,2	3,1	0,39
8.12.f	1	OHTEA	0,05	5	0,2	10	8	5,3	66	0,7	0,9	0,6	2,2	0,42

Tableau 8. 13. : SYSTEME INITIATEUR : ACIDE MALONIQUE/MALONATE (électrodes traitées à la flamme : cf référence ²⁷)

Essai N°	Acide malo.	base	Quantité	Base/acide en mole %	pTS TEA	J en mA.cm ⁻²	Taux transf.	Rdt / engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.13.g	1	OHTEA	0,05	5	0,2	10	15	7,0	46	1,0	2,4	0,6	4,0	0,57
8.13.h	1	OHTEA	0,05	5	0	10	48	13,6	28	7,5	2,8	2,0	12,3	0,9
8.13.i	1	OHTEA	0,2	20	0	10	40	8,9	22	8,4	9,5	12,4	30,3	3,4
8.13.j	1	TMA AcO	0,05	5	0	10	48	21,0	44	11,4	3,7	0,4	15,5	0,74
8.13.k	1	TMA AcO	0,05	5	0,1	10	18	12,2	68	1,6	2,2	0	3,8	0,31

6.3. Effets du mode d'alimentation électrique et de l'état de surface des électrodes :

6.3.1. Objectif et conditions opératoires :

Au cours des essais précédents, nous avons pu faire deux constats importants :

- la consommation d'électricité restait élevée pour une réaction sub-stoechiométrique (entraînant une taux de transformation relativement faible)
- le rendement corrigé diminuait au fur et à mesure du déroulement de l'électrolyse.

Comme les phénomènes d'adsorption ont une grande importance dans ce type réaction, nous avons pensé que l'évolution de l'état de surface au cours du temps pouvait être une cause de la dégradation du rendement. Pour y remédier, nous avons essayé, soit de modifier le mode d'alimentation de la cellule, soit de nettoyer périodiquement les électrodes. Le tableau 8.14. précise les conditions opératoires et le matériel utilisé.

Tableau 8. 14. : Modes d'alimentation particuliers : appareillage

essai N°	Conditions particulières	Montage
8.14.a	Inversion courant toutes les 30 sec : 10 mA	Double temporisateur à relais
8.14.b	Impulsion 10 sec / court-circuit 2 sec	Système à relais J3P2
8.14.c	Intensité décroissance 9, 8, 7, 6, 5, 4 mA	Réglage manuel sur PAR 362
8.14.d	Nettoyage électrodes tous les 0,5 milli F*	Réglage manuel sur PAR 362

**combinaison du nettoyage des électrodes à la flamme avec la décroissance de l'intensité*

Les concentrations initiales des réactifs restent les mêmes (oléfine 1 millimole, xanthate d'acétophénone 0,5 millimole, pTS TEA 0,1 millimole, pour 2 ml d'acétonitrile). Mais, nous avons ajouté de l'acide malonique tous les 0,5 milli F et de l'oléfine tous les 0,25 milli F afin de compenser leur consommation et de continuer les électrolyses au-delà de 1 millifaraday, quantité de courant correspondant à la transformation totale de la 1^{ère} acidité de l'acide malonique pour une réaction à un électron.

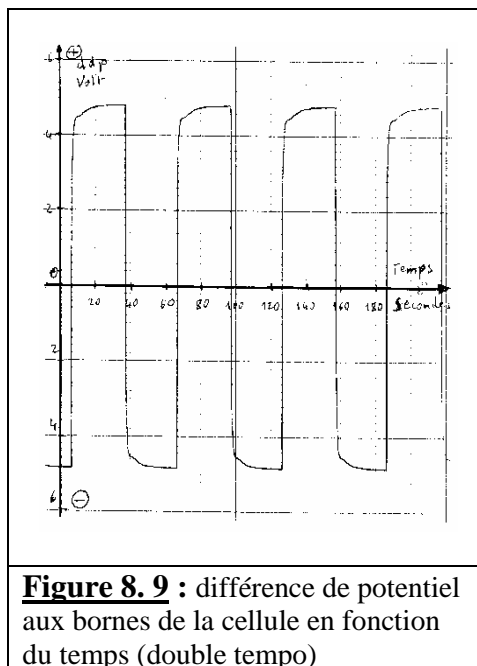
6.3.2. signaux enregistrés au cours de l'essai 8.14.a (circuit avec double temporisateur) :

Le montage électrique de ce système est expliqué dans la partie expérimentale.

Le courant étant imposé par un seul galvanostat, sa polarité change et non sa valeur. Avec ce montage, nous avons déterminé la quantité d'électricité consommée par le produit de l'intensité par le temps : $Q_c = I.t$. Nous avons pu enregistrer la ddp aux bornes de la cellule au cours du temps d'électrolyse, avec un enregistreur papier (figure 8.12).

A chaque cycle, celle-ci passe de + 4,5 V à + 4,8 V de façon régulière en 12 secondes environ, puis reste stable jusqu'à l'inversion de polarité. Les valeurs restent pratiquement les mêmes mais de signe opposé.

Le branchement de relais a fonctionné comme ce qui était attendu sur le plan électrique.



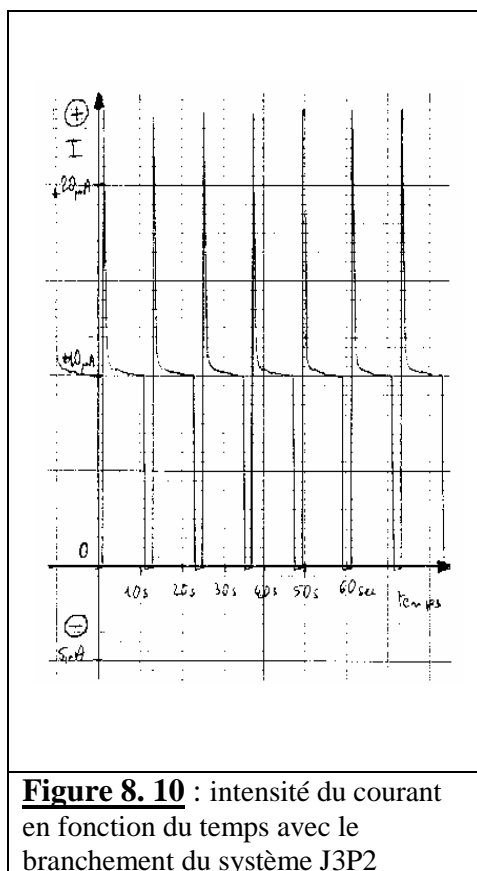
6.3.3. signaux enregistrés au cours de l'essai 8.14.b (système à relais J3P2) :

Le branchement des électrodes a été expliqué dans la partie expérimentale du chapitre 7.

Pour ne pas risquer de détériorer le matériel, nous n'avons pas branché d'intégrateur dans le circuit de la cellule. La variation de l'intensité est déterminée par la mesure de la ddp aux bornes d'une résistance étalon de 1 Ohm (figure 8.13).. Nous ne pouvons qu'avoir une estimation approximative de la quantité d'électricité consommée par le produit $Q_c = I.t$ de l'intensité par le temps

A chaque mise sous tension des électrodes (durée 10 secondes), on observe un très fort, mais bref, courant capacitif (environ + 25 mA), puis une relative stabilité du courant faradique (fixé vers + 10 mA). Pendant la phase court-circuit (durée 2 secondes), on observe un très faible courant cathodique, que nous espérons suffisant pour « nettoyer » la surface de l'anode.

Ce fonctionnement est conforme à ce qui était attendu au point de vue alimentation électrique de la cellule.



6.3.4. Résultats et conclusions : (tableau 8.15)

Par rapport à l'essai 8.13.k., on note de légères améliorations sur le taux de transformation et des rendements. L'indice de sélectivité est maintenu parmi les meilleurs obtenus jusqu'à présent. Dans les deux premiers essais, nous continuons à observer la formation d'un dépôt sur les électrodes. Le nettoyage par inversion de polarité n'est donc pas efficace du moins avec ces temps de séquences là.

Par contre, le nettoyage périodique des électrodes à la flamme permet de régulariser l'apparition du produit d'addition, cependant cette méthodologie est lourde à mettre en œuvre (essai 8.14.d.).

Ce que ne montre pas le tableau, c'est une amélioration du taux de transformation du xanthate (jusqu'à près de 80 %). Ceci est dû aux ajouts d'acide qui permettent de poursuivre l'électrolyse plus longtemps. Nous retiendrons cette pratique pour la suite.

Tableau 8. 15 : modes d'alimentation particuliers : résultats

Essai N°	Taux transf.	Rdt sur engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.14.a	21	14	67	2,9	0,8	0,5	4,2	0,30
8.14.b	34	14,5	43	3,4	1,0	0,8	5,3	0,37
8.14.c	21	15	70	2,4	1,8	0,0	4,2	0,29
8.14.d	21	15	73	2,3	1,5	0,4	4,2	0,27

Sur les deux premiers essais, le courant n'a pas pu être intégré.

Les mesures des quantités d'électricité sont très imprécises. Les prélèvements ont été effectués aux valeurs estimées de QF suivantes.

(a) mesure à $QF = 1,11$ F/mole $I = 10$ mA ;

(b) mesure à QF estimée 1,23 F/mole ;

Intensité imprécise (alimentation stabilisée) fixée à environ 10 mA ;

(c) mesure à $QF = 1$ F/mole avec $I = 9$ mA au départ ;

(d) mesure à $QF = 1,48$ F/mole ; $I = 9$ mA au départ

6.4. Influence de la concentration des réactifs

6.4.1. Introduction :

Jusqu'à présent pour des raisons pratiques, nous avons opéré avec 0,5 millimoles de xanthate dans 2 ml de solvant avec une millimole d'oléfine. Ces concentrations sont 4 fois plus faibles que dans les essais par voie chimique. Nous allons maintenant étudier l'effet d'une augmentation de la concentration du xanthate et de l'oléfine sur les rendements. La base est de l'acétate de tétraméthylammonium. Il n'y a pas d'ajout de p-toluène sulfonate.

Tableau 8. 16 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU XANTHATE ET DE L'OLEFINE

électrodes traitées à la flamme ; quantité de réactifs en millimoles dans 2 ml d'acétonitrile , sans pTS TEA

essai N°	xanthate	Oléfine (a)	Ac. malo- Nique (b)	Base	Q _F / (d) xanthate	Q _F absolu en milli F	Taux transf.	Rdt / engagé	Rdt corrigé	Rdt dimère	Rdt AcPhé	Rdt oxydé	Somme s/s-prod	Indice sélect.
8.16.a	0,5	1	1	0,1	1	0,5	48	21	44	11,4	3,7	0,4	15,5	0,74
8.16.b	0,5	1,5	1	0,1	1	0,5	46	25	54,5	3,3	1,8	0,3	5,4	0,22
8.16.c	0,5	2	2	0,1	1	0,5	55	32	57	3,8	1,4	---	5,2	0,16
8.16.d	0,5	2	5 (c)	0,2	1	0,5	55	29	53	4,7	1,8	0,4	6,9	0,23
8.16.e	1	2	2	0,1	1	1	61	36,5	60	2,9	1,9	0,2	5,0	0,14
8.16.f	2	4	2	0,1	1	2	64	36	56	3,1	3,9	0,8	7,8	0,22

(a) oléfine = acétate de vinyle : ajouts réguliers après chaque 0,25 milli F

(b) ajouts réguliers après chaque 0,5 milli F

(c) Acide malonique saturé (pas d'ajout en cours d'essai)

(d) quantité d'électricité en milli Faraday par millimole de xanthate

6.4.2. Résultats finaux globaux :

Afin de pouvoir comparer les résultats, nous indiquons, dans le tableau 8.16., les rendements déterminés sur le seul prélèvement effectué à 1 F/mole de xanthate. Toutefois, notons que dans les deux derniers essais, cette quantité d'électricité relative au xanthate représente respectivement une quantité absolue de 1 et 2 milliFaraday.

On note une très nette amélioration de tous les indicateurs aussi bien lorsqu'on augmente la concentration de l'oléfine (essais 8.16.a, b, c) que celle du xanthate (essais 8.16.a, e, f). L'essai effectué avec l'acide malonique saturé 8.16.d. (ceci pour éviter des ajouts) donne des résultats du même ordre de grandeur.

6.4.3. Evolution des indicateurs en fonction de la consommation d'électricité :

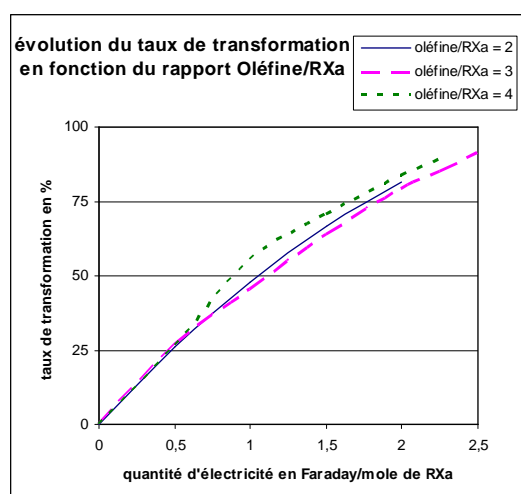
6.4.3.1. Effet de l'augmentation de la concentration en oléfine :

Sur le taux de transformation du xanthate de départ :

Il y a assez peu de différences entre les 3 essais (tableau 8.17 et graphe 8.4). La consommation atteint 91 % avec 2,5 F/mole de xanthate de départ (essai 8.16.b.). C'est l'un des meilleurs pourcentages atteint.

essai N°	8.16.a	8.16.b	8.16.c
	rapport oléfine/xanthate		
QF/M	2	3	4
0	0	0	0
0,5	26	27	27
1	48	46	55
1,5	67	64	71
2	82	79	84
2,25			89
2,5		91	

Tableau 8. 17 : Taux de transformation en % en fonction de la quantité d'électricité



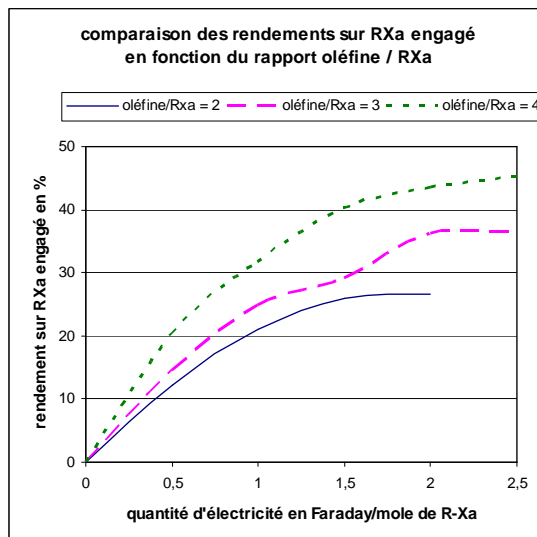
Graphe 8. 4 : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

Sur le rendement chimique par rapport au xanthate engagé :

L'effet de l'augmentation du rapport oléfine/xanthate est nettement bénéfique sur le rendement en produit d'addition (tableau 8.18 et graphe 8.5). Il y a un gain très significatif lorsque l'on double le rapport oléfine/xanthate.

Essai N°	8.16.a	8.16.b	8.16.c
	rapport oléfine/xanthate		
QF/M	2	3	4
0	0	0	0
0,5	12	15	20
1	21	25	32
1,5	26	29	40
2	27	36	44
2,25			45
2,5		37	

Tableau 8. 18 : Rendement calculé sur xanthate engagé en pourcentage



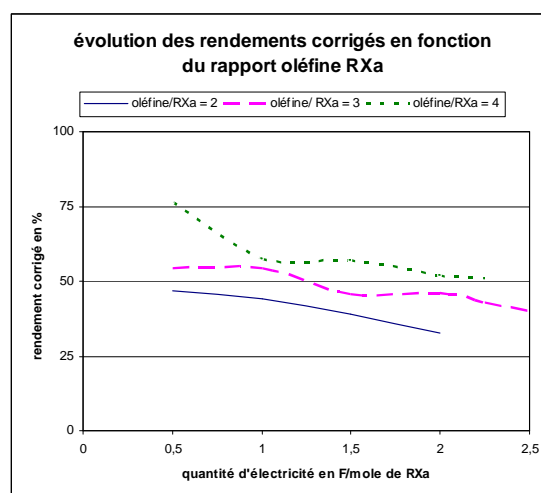
Graph 8. 5 : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

Sur le rendement chimique (corrigé) par rapport au xanthate consommé :

La même observation peut être faite sur le rendement corrigé. Celui-ci peut même atteindre 76 % en début d'électrolyse. Ce qui laisse une bonne marge d'amélioration (graphe 8.6).

essai N°	8.16.a	8.16.b	8.16.c
	rapport oléfine/xanthate		
QF/M	2	3	4
0	0	0	0
0,5	47	54	76
1	44	55	57
1,5	39	46	57
2	33	46	52
2,25			51
2,5		40	

Tableau 8. 19 : Rendement calculé sur xanthate consommé (corrigé) en pourcentage



Graph 8. 6 : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

6.4.3.2. Effet de l'augmentation de la concentration en xanthate :

Sur le taux de transformation du xanthate de départ : (tableau 8.20 ; graphe 8.7)

Le taux de transformation est légèrement amélioré avec les plus fortes concentrations en xanthate mais surtout la réaction est plus rapide, c'est-à-dire qu'il y a un meilleur rendement électrique.

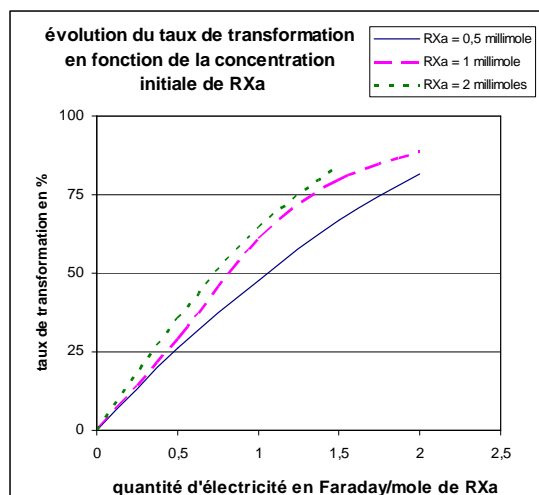
Sur le rendement chimique par rapport au xanthate engagé : (tableau 8.21 ; graphe 8.8)

Le rendement est nettement amélioré lorsque l'on double la concentration en xanthate (1millimole/2ml).

essai N°	8.16.a	8.16.e	8.16.f
	quantité de RXa engagé *		
QF/M	0,5	1	2
0	0	0	0
0,5	26	29	36
1	48	61	64
1,5	67	80	85
2	82	89	

* en millimole

Tableau 8. 20. : Taux de transformation en % en fonction de la quantité d'électricité

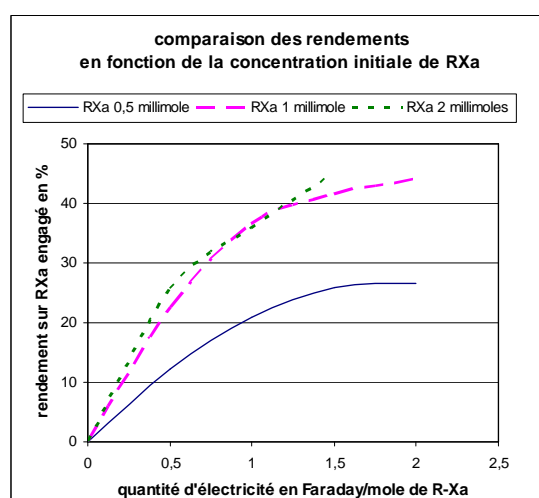


Graph 8. 7. : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

essai N°	8.16.a	8.16.e	8.16.f
	quantité de RXa engagé *		
QF/M	0,5	1	2
0	0	0	0
0,5	12	23	26
1	21	37	36
1,5	26	42	48
2	27	44	45

* en millimole

Tableau 8. 21. : Rendement calculé sur xanthate engagé en pourcentage

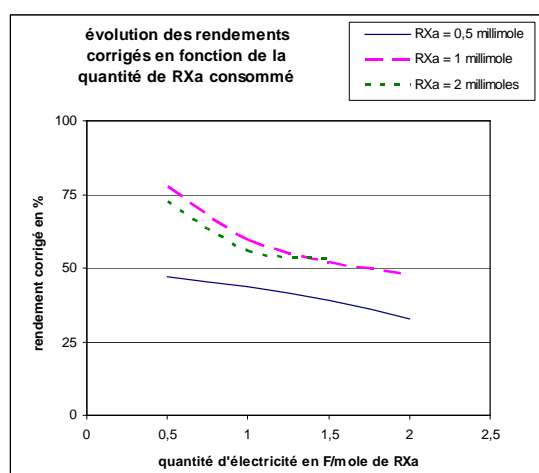


Graph 8. 8. : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

essai N°	8.16.a	8.16.e	8.16.f
	quantité RXa engagé *		
QF/M	0,5	1	2
0	0	0	0
0,25			77
0,5	47	78	73
1	44	60	56
1,5	39	52	53
2	33	48	

* en millimole

Tableau 8. 22. : Rendement calculé sur xanthate consommé (corrige) en %



Graph 8. 9. : tracé à partir des valeurs du tableau ci-contre

Ensuite, l'effet n'est pas si important (tableau 8.22 ; graphe 8.9 ; rendement corrigé).

Toutefois, le rendement maximum est atteint avec une consommation moindre en électricité.

La même remarque que précédemment peut être faite sur les rendements corrigés. En début d'électrolyse, ceux-ci sont assez élevés (77 et 78 %), ensuite, ils diminuent.

6.4.3.3. Discussion et conclusions :

La présentation sous forme de graphes du taux de transformation et des rendements en fonction de la quantité d'électricité consommée est très parlante. Elle permet de bien mettre en évidence l'effet de l'augmentation de la concentration initiale des réactants.

Les rendements sur le xanthate engagé sont significatifs (de l'ordre de 45 %) mais ils sont encore insuffisants par rapport au rendement de l'initiation chimique au DLP.

Les rendements corrigés au début des électrolyses sont intéressants (jusqu'à 77-78 %) et laissent espérer une marge importante d'amélioration. Il nous faut approfondir les phénomènes qui infléchissent les rendements au cours du temps.

Nous avons également amélioré le taux de transformation qui peut atteindre 89 % du xanthate pour une consommation d'électricité de 1,61 F/mole de xanthate qui est la plus basse depuis le début de l'étude. Ce résultat nous rapproche progressivement d'une consommation sous stoechiométrique que nous devrions en principe observer. Il s'avère enfin qu'avec l'acide malonique, le para-toluène sulfonate n'est plus indispensable pour éviter la formation du produit oxydé.

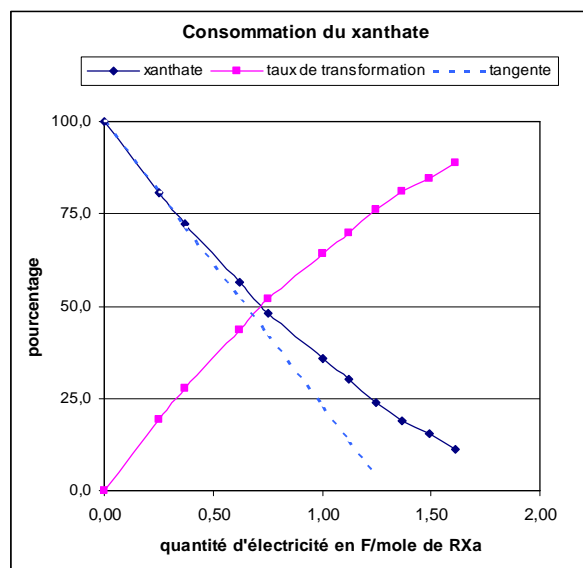
6.4.4. Résultats détaillés sur le meilleur essai (8.16.f.) : établissement du bilan matière :

La somme des quatre composés formés connus et du xanthate restant représente 70 % de la quantité engagée en mole, ce qui est assez loin de clore le bilan matière. En CLHP, on décèle d'une part 4 autres pics inconnus de faibles surfaces de polarités diverses et d'autre part deux pics très polaires de surfaces importantes sortant pratiquement avec le pic d'injection. Nous allons maintenant nous intéresser à ces produits pour essayer de mieux comprendre ce qui pénalise les rendements.

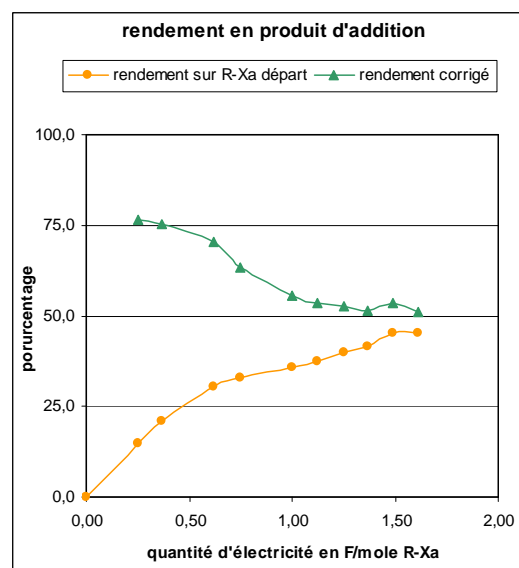
a) Taux de transformation (Graphe 8.10.) et rendements (Graphe 8. 11.) :

Reprenons en détail les graphes de ces deux indicateurs en fonction de la quantité d'électricité consommée. La consommation du xanthate s'écarte assez rapidement de la linéarité peu avant 0,5 F/mole. Dans le même temps, le rendement corrigé (atteignant 75 % au début de l'électrolyse) commence à s'infléchir. Il est clair que la réaction électrochimique commence alors à dévier en partie sur un (ou plusieurs) autre(s) système(s). Il faut aussi

noter que l'essai a été poursuivi sur deux jours. La reprise se situant après 0,75 F/mole est un peu marquée par une stagnation du rendement.



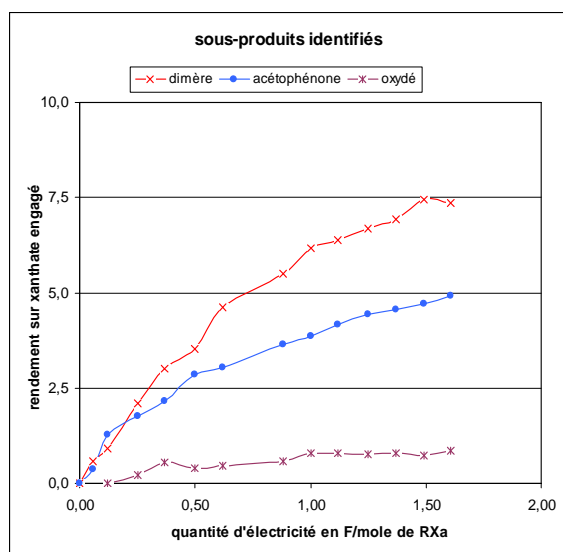
Graphe 8. 10 : décroissance du xanthate et taux de transformation



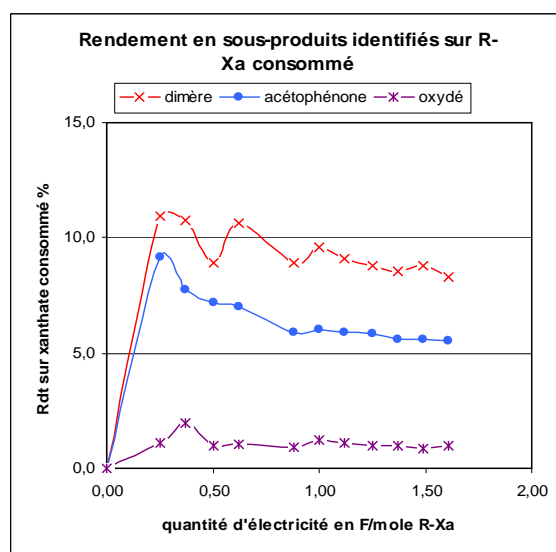
Graphe 8. 11 : rendements sur xanthate engagé et rendement corrigé

b) Rendements déterminés sur les produits secondaires connus :

Nous pouvons exprimer leur rendement soit par rapport au xanthate engagé (graphe 8.12.), soit par rapport au xanthate consommé (graphe 8.13.). Cette deuxième représentation est plus intéressante. Elle montre que la formation du produit d'oxydation (thioacétate) reste pratiquement constante tout au long de l'essai (rendement environ 1 %). Pour l'acétophénone et son dimère, leur profil d'apparition est très voisin. Les rendements, un peu plus forts au début, se stabilisent après 1F/mole respectivement vers 6 % et 9 %. Ils sont assez liés à la concentration du xanthate restant.



Graphe 8. 12. : rendement des sous-produits connus sur le xanthate engagé.au départ.



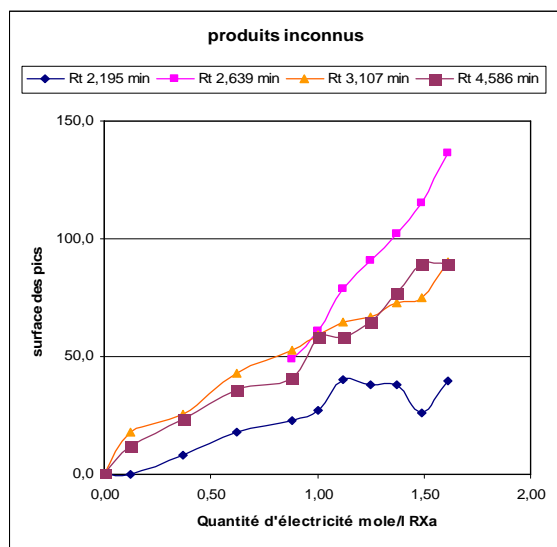
Graphe 8. 13. : rendement des sous-produits connus sur le xanthate consommé.

c) Evolution des surfaces pour les produits minoritaires inconnus :

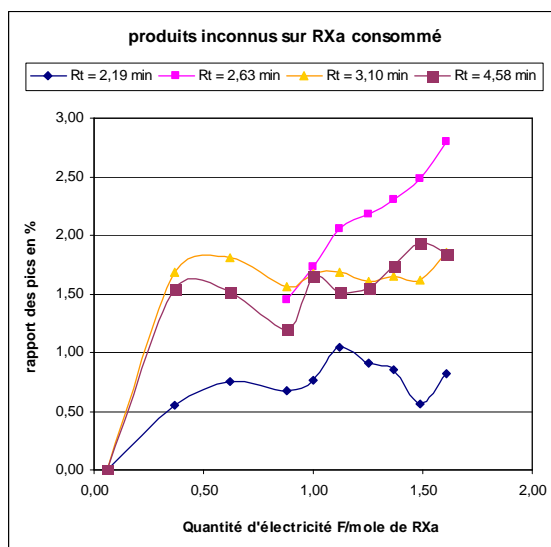
Les temps de rétention des quatre dérivés principaux détectés en CLHP sont 2,19 min, 2,63 min (non séparé de l'oléfine à faible concentration), 3,10 min et 4,58 min. Nous ignorons leurs structures, mais la GC/MS nous a fourni des masses qui sont compatibles avec des produits de dégradation du xanthate attendu (il y a donc eu addition de l'oléfine). Trois d'entre eux sont très probablement le thiocarbonate correspondant, le produit d'addition sans xanthate et l'aldéhyde. Leurs surfaces augmentent régulièrement (graphe 8.14.)

Nous avons calculé les rapports de leur surface à celle du xanthate consommé. Ceux-ci donnent une estimation très approximative du rendement car le coefficient de réponse n'est pas connu (graphe 8.15.). Nous pouvons constater que ces pourcentages sont assez faibles entre 1 et 2 % pour trois d'entre eux. Par contre le dérivé de Rt 2,63 min croît nettement plus vite. Nous pensons qu'il pourrait s'agir de l'aldéhyde qui est le produit ultime de dégradation du xanthate attendu.

La somme des surfaces comparées à celle de l'acétophénone correspondrait à environ 14 % de rendement à ajouter au 70 % déjà mentionnés. Il manque donc environ 15 % pour compléter le bilan matière.



Graph 8. 14 : surface des pics des produits inconnus minoritaires.



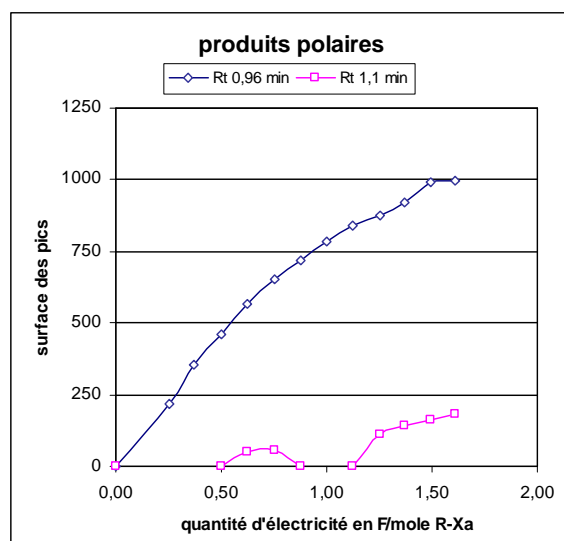
Graph 8. 15 : rapport des surfaces des produits inconnus sur la surface du xanthate consommé.:

d) Evolution des surfaces pour les produits polaires :

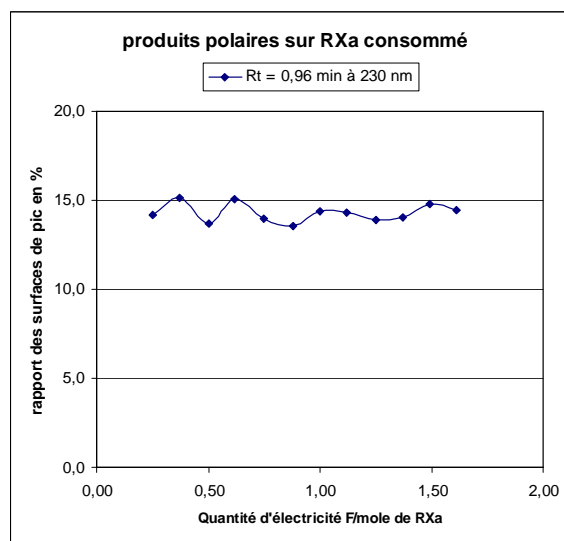
Nous détectons d'abord un produit très polaire au Rt 0,96 min qui apparaît dès le début de l'électrolyse et qui ne cesse d'augmenter ensuite (Graph 8. 6) (sa surface de 1000 unités représente environ $1/5^{\text{ème}}$ du xanthate de départ). Son spectre UV présente deux maxima à

230 nm et à 282 nm, le plus intense compatible avec la présence du groupe xanthate. Nous n'observons pas le maximum à 242 nm accompagnant le groupe acétophénone.

Lorsque l'on calcule le rapport de surface avec celle du xanthate consommé, on observe que ce rapport est constant tout au long de l'électrolyse (14 à 15 % ; graphe 8.17). Le pic à 0,96 min apparaît clairement dans tous les essais sans ajout de pTS TEA, ce dernier interférant avec la détection en CLHP. Ensuite après 0,5 F/mole, commence à apparaître un pic à Rt 1,1 min, moins intense. Il est peu stable dans le temps.



Graphe 8. 16 : surface des pics des produits polaires.



Graphe 8. 17 : rapport de la surface du pic à Rt 0,96 min à la surface du xanthate consommé.

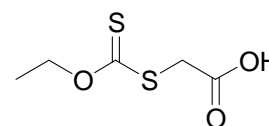
6.5. Identification du produit polaire de Rt 0,96 min

Sa forte polarité ne peut être due qu'à une forme salifiée ou bien à une fonction acide. Après quelques essais infructueux, une méthode de purification satisfaisante a été mise au point. Elle est basée sur la différence d'extractibilité selon le pH par le dichlorométhane à partir d'une phase aqueuse. Ceci confirme la présence d'une fonction acide.

La multiplication des extractions successives à pH neutre par l'eau et à pH acide par le solvant nous a permis d'obtenir une pureté suffisante pour l'identification. On isole 18,7 mg d'une huile brunâtre, ce qui relativement important. Cette masse doit être sous-estimée à cause des pertes occasionnées par le mode de traitement.

Le rendement sur le xanthate (121 mg) est évalué à 21 %.

La structure a été établie sans ambiguïté. Elle correspond à la réaction du radical électrogénéré $\cdot\text{CH}_2 - \text{COOH}$ avec un groupement xanthate issu du produit de départ.



8.2

Cette réaction explique donc le devenir du groupe xanthate lorsqu'on obtient des sous-produits ne comportant pas ce groupe (comme l'acétophénone et son dimère, ou encore le produit d'addition de l'oléfine sans transfert de groupe).

Notons que ce dérivé peut lui-même réagir dans nos conditions à la fois par sa fonction carboxylique (réaction de Kolbe) et par son groupe xanthate. En particulier son groupe carbonyle peut être stabilisant vis-à-vis du radical issu d'une attaque radicalaire sur son groupe xanthate. Il peut ainsi entrer en compétition avec les réactifs de départ (malonate et xanthate d'acétophénone). Il peut également s'adsorber sur l'anode à la place de l'initiateur. Il convient donc de limiter sa formation, laquelle peut être facilement suivie par CLHP, par la détection à 290 nm.

On peut toutefois retenir l'avantage d'un diacide au point de vue purification puisque ce type de dérivé peut être séparé du brut réactionnel par lavage à l'aide une phase aqueuse à pH 7. Il faudrait essayer l'acide succinique afin de générer un radical $\cdot\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ plus déstabilisé que $\cdot\text{CH}_2 - \text{COOH}$ par l'éloignement du carbonyle.

Remarques : notons que lors d'un essai de purification sur colonne des produits polaires (essai 8.16.e.), il a été détecté un produit de masse 161 pouvant correspondre à un dérivé d'addition de l'acétophénone sur l'acétonitrile $\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{C}=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{NH}) - \text{CH}_3$.

6.6. Recherche de produits volatils :

Pour compléter cette étude, nous avons cherché si les gaz de sortie du réacteur ne contenaient pas des produits de réaction (essai 8.16.e). Pour ce faire, le courant d'azote permettant de maintenir la solution en atmosphère inerte a été capté en sortie de réacteur et a été mis à barboter pendant 30 et 40 min dans des tubes de RMN contenant du CDCl_3 .

Quatre spectres du proton ont ainsi été tracés à différents stades de l'essai : le premier avant l'électrolyse (témoin) et les trois autres au début, au milieu et à la fin de l'électrolyse

Les spectres sont quasiment tous semblables. Ils révèlent essentiellement la présence d'acétonitrile (le solvant : majoritaire) et l'acétate de vinyle (l'oléfine). Nous décelons des signaux très minoritaires (des singulets proches du méthyle de l'acétonitrile déjà présents dans le blanc et pouvant provenir d'impuretés du solvant : acétamide par exemple). On ne décèle aucun produit avec des protons aromatiques qui aurait pu provenir du xanthate.

7. APPLICATION A D'AUTRES XANTHATES ET A D'AUTRES OLEFINES :

7.1. Réactions exemplifiées :

Pour élargir le domaine d'application, nous avons testé la réaction d'initiation électrochimique sur deux nouveaux xanthates de para-chloro et de para-méthoxy acétophénone avec l'acétate de vinyle et sur deux oléfines supplémentaires (le vinyl pivalate et l'allyl acétate) avec le xanthate d'acétophénone non substitué.

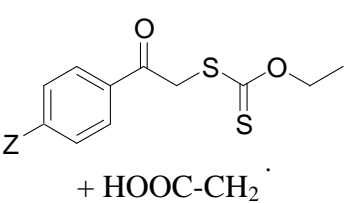
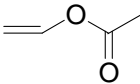
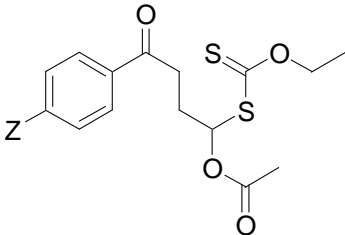
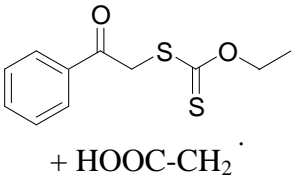
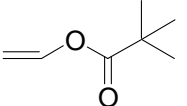
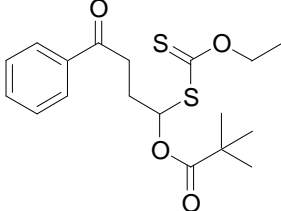
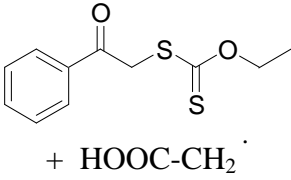
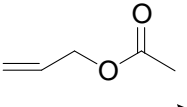
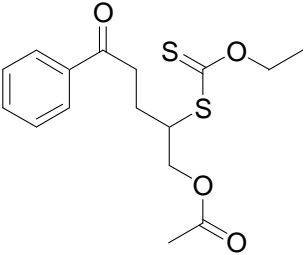
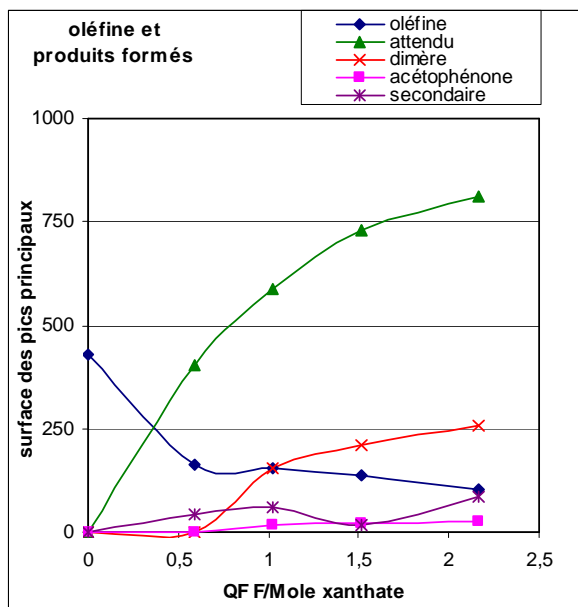
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COO}^- - 1 e^-$	\longrightarrow	$\text{HOOC-CH}_2\cdot + \text{CO}_2 \uparrow$
	 \longrightarrow - 1 e ⁻ acétonitrile	
Réaction (1) Z = H Réaction (3) Z = OCH ₃ Réaction (2) Z = Cl	C ₄ H ₆ O ₂ Exact Mass: 86,04 Mol. Wt.: 86,09	8.3 : Z = H PM = 326,43 8.6 : Z = OCH ₃ PM = 368,51 8.7 : Z = Cl PM = 360,88
	 \longrightarrow - 1 e ⁻ acétonitrile	
Réaction (4) Z = H	C ₇ H ₁₂ O ₂ Exact Mass: 128,08 Mol. Wt.: 128,17	8.4 PM = 368,51
	 \longrightarrow - 1 e ⁻ acétonitrile	
Réaction (5) Z = H	C ₅ H ₈ O ₂ Exact Mass: 100,05 Mol. Wt.: 100,12	8.5 PM = 340,46

Schéma 8. 4. : Substrats et oléfines testés

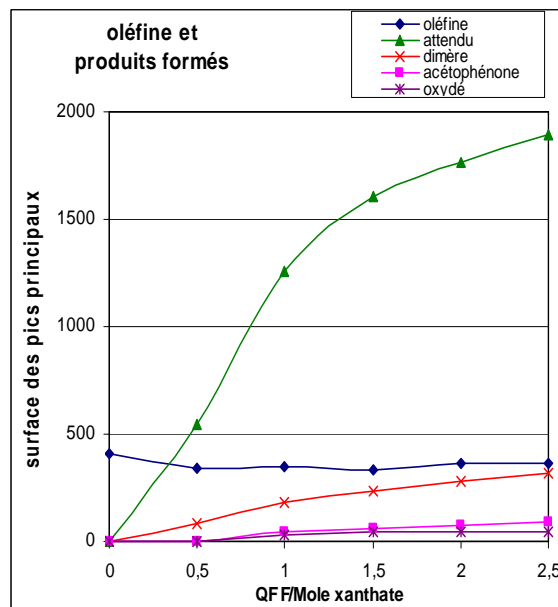
Sur le premier xanthate (para-chloro), nous avons utilisé une nouvelle méthode analytique : la Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MC).

7.2. Résultats sur le suivi de la réaction par CLHP :

Pour les xanthates substitués, ne disposant pas de produits de référence, nous avons simplement suivi l'évolution de la surface des pics (Graphe 8.19 et 8.20).



Graphe 8.17. : para chloro/Vinyl acétate : surface des pics principaux en fonction de la quantité d'électricité

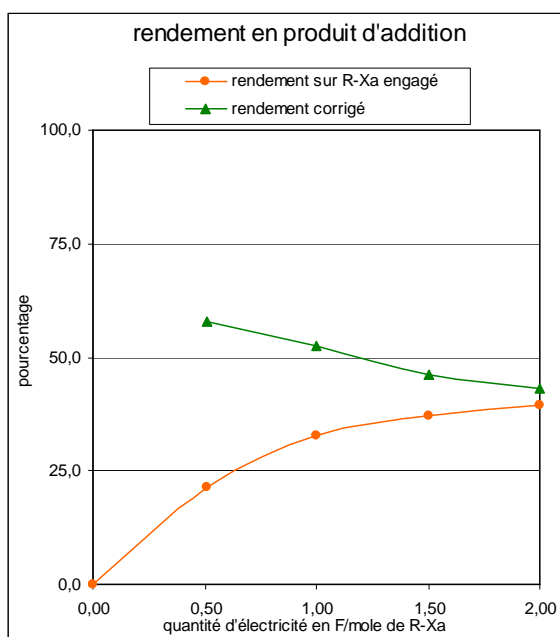


Graphe 8.18. : para méthoxy/Vinyl acétate : surface des pics principaux en fonction de la quantité d'électricité

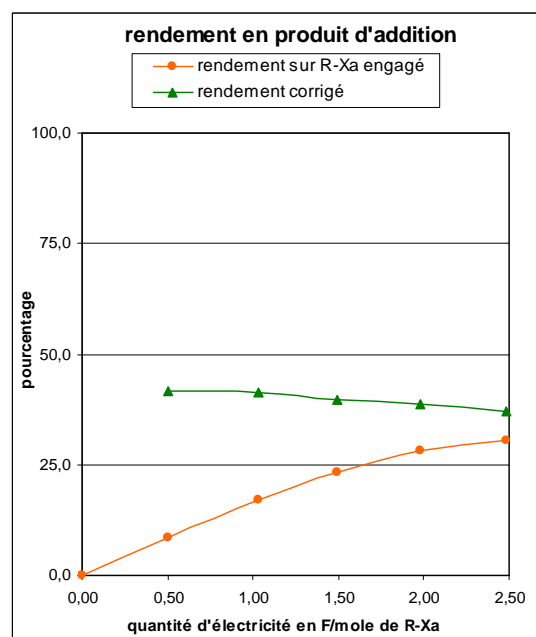
Avec le para chloro, l'essai a été effectué en présence de pTS TEA. Ceci se traduit par un faible taux de transformation final de 42 %. Avec le para méthoxy 88 % du xanthate a été transformé. La réaction d'addition débute bien mais ralentit après 1 F/mole.

Par contre, pour les deux dérivés d'acétophénone non substitués avec des oléfines différentes, nous disposons de produits étalons préparés chimiquement. Nous avons donc pu estimer les rendements.

Avec le vinyl pivalate (Graphe 8.21), le profil d'évolution du rendement est proche de ce qui est observé avec le vinyl acétate. En CLHP, l'oléfine n'est pas séparée du dimère. Avec l'allyl acétate (Graphe 8.22), le rendement corrigé reste assez régulier pendant toute la durée de l'essai. Les rendements sont significatifs mais moins bons qu'avec l'acétate de vinyle. Mais nous n'avons pas essayé de les optimiser.



Graph 8.19. : essai avec le vinyl pivalate,
TT / rendement final / rendement corrigé :
respectivement 91 % / 37,5 % / 41 %



Graph 8.20. : essai avec l'allyl acétate
TT / rendement final / rendement corrigé :
respectivement 81 % / 32 % / 39 %

7.3. Résultats sur le suivi de la réaction par LC/MS et par GC/MS :

La LC/MS est en principe bien adaptée pour déterminer la structure des produits polaires non extractibles. Nous avons ainsi détecté les ions provenant de l'électrolyte TEA⁺ en balayant en mode ions positifs et Φ -SO₃⁻ en balayant en mode ions négatifs. Toutefois, le matériel utilisé génère un bruit de fond important et ne permet pas d'obtenir la masse des sous-produits minoritaires, ni la proportion de soufre 34. La masse du produit d'addition avec le motif isotopique monochloré a été détectée sur le pic chromatographique du produit majoritaire au temps de rétention attendu.

La GC/MS reste la meilleure méthode pour la détection des produits moyens à minoritaires. Le tableau 8.17. indique les masses des produits connus retrouvés dans les quatre essais (xanthate de départ, dimère, produit d'addition attendu).

Le tableau 8.18. présente les masses de produits secondaires qui ne se différencient que par le substituant de l'aromatique ou par l'oléfine. Deux types de dérivés déjà connus (aldéhyde et produit d'addition avec perte du xanthate) confirment la dégradation du produit final. Mais on retrouve aussi un pic secondaire compatible avec le produit d'addition attendu oxydé (thiocarbonate formé après addition des oléfines correspondantes : 2^{ème} ligne). Ceci met en évidence trois réactions de dégradation du produit final.

7.4. Conclusions sur l'application à de nouveaux réactifs :

La réaction d'initiation par oxydation électrochimique d'un malonate a été appliquée avec succès à deux autres xanthates et à deux autres oléfines. Les produits d'addition attendus ont été purifiés par chromatographie sur colonne et caractérisés par les méthodes structurales habituelles (voir annexe technique). Il nous semble donc tout fait possible de généraliser ce mode d'initiation à d'autres composés, à la restriction près qu'ils ne doivent pas comporter de groupements facilement oxydables ou réductibles dans nos conditions expérimentales.

La comparaison des masses moléculaires trouvées par GC/MS conforte les hypothèses de structures proposées lors des essais précédents effectués sur le xanthate d'acétophénone non substitué avec l'acétate de vinyle.

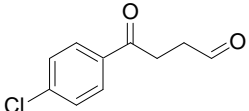
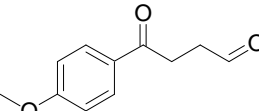
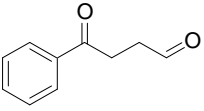
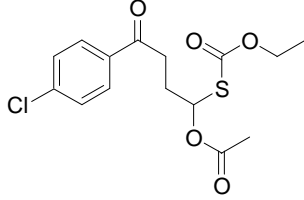
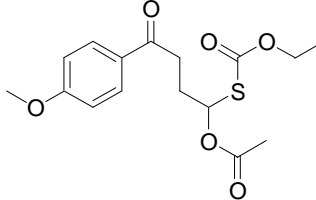
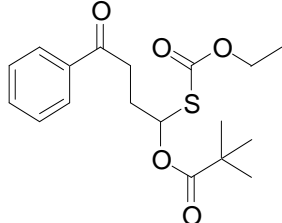
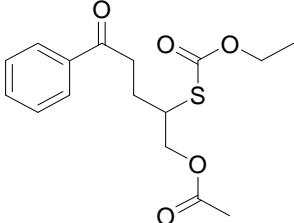
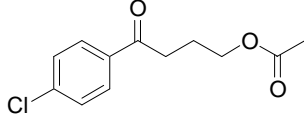
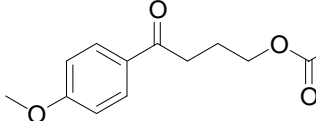
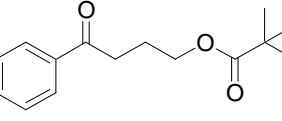
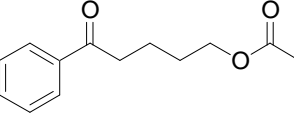
Trois types de structures se retrouvent dans une majorité d'essais : le produit d'addition oxydé (avec groupement thioacétate), le produit d'addition avec perte du xanthate, l'aldéhyde (perte des groupes ester et xanthate après addition). Ceci confirme que la stagnation du rendement est en partie due à l'oxydation (directe ou indirecte) du xanthate attendu après addition de l'oléfine.

Les anodes utilisées avec les deux nouveaux xanthates présentent un très léger dépôt à la limite de la perception visuelle. Nous avons eu l'opportunité de faire examiner leur surface par Infra-Rouge (voir paragraphe suivant).

Tableau 8. 23 : ANALYSE GC/MS : PRODUITS PRINCIPAUX

réactifs	para-chloro/vinyl acétate	para-méthoxy/vinyl acétate	Non substitué/vinyl pivalate	Non substitué/allyl acétate
Xanthate de départ				
Masses trouvées	275/277 (M+1) (1 Cl) 292/294 (M+18) (1 Cl)	271 (M+1) 288 (M+18) M+2 = 11,5 % (2 S)	241 (M+1) 258 (M+18) M+2 = 9,7 % (2 S)	241 (M+1) 258 (M+18) M+2 = 10,1 % (2 S)
Rt min / % surface	7,82 min / 30,2%	8,19 min / 22 %	7,25 min : 9,2 %	7,24 min : 19 %
Produit d'addition attendu				
Masses trouvées	378/380 (M+18) (1 Cl) 301/303 (M-59) (1 Cl)	356 (M) 297 (M-59) M+2 = 11,1 % (2 S)	386 (M+18) 267 (M-101) 247 (M-121) M+2 = 10,7 % (2S)	358 (M+18) 341 (M+1) 281 (M-59) M+2 = 10,7 % (2S)
Rt min / % surface	8,9 min / 31,4 %	9,2 min / 13,5 %	8,8 min / 43 %	8,8 min / 39,2 %
Dimère d'acétophénone				
Masses trouvées	307/309/311 (M+1) (2 Cl) 324/326 (M+18)	299 (M+1) * (0 S)	239 (M+1) 256 (M+18) (0 S)	239 (M+1) 256 (M+18) (0 S)
Rt min / % surface	9,0 min / 31,4 %	9,6 min / non intégré	7,83 min / 17,8 %	7,81 min / 12,3 %

Tableau 8. 24 : PRODUITS SECONDAIRES : réactions avec le groupe xanthate et le radical acétophénone :

réactifs	para-chloro/vinyl acétate	para-méthoxy/vinyl acétate	Non substitué/vinyl pivalate	Non substitué/allyl acétate
aldéhyde				
Masses trouvées	197/199 (M+1) (1 Cl) 214/216 (M+18) (1 Cl)	193 (M+1) (0 S)	163 (M+1) 180 (M+18) (0 S)	Non détecté dans cet essai
Rt min / % surface	5,87 min / 3,3 %	6,33 min / 8,7 %	5,08min / 10,9 %	
Produit d'addition oxydé (thioacétate après addition de l'oléfine)				
Masses trouvées	362/364 (M+18) (1 Cl) 285/287 (M-59) (1 Cl)	358 (M+18) 281 (M-59) 235 (M-105)	370 (M+18) 251 (M-101) M+2 = 7,1 % (1S)	325 (M+1) 342 (M+18) 265 (M-59) M+2 = 6,7 % (1S)
Rt min / % surface	8,32 min / 1,7 %	8,64 min / 3,8 %	8,15 min / 5,8 %	8,16 min / 6,6 %
Addition AcPhe/oléfine Sans transfert				
Masses trouvées	241/243 (M+1) (1 Cl)	237 (M+1) 254 (M+18) 177 (M-59) (0 S)	249 (M+1) 266 (M+18) 147 (M-101) (0 S)	221 (M+1) 238 (M+18) 161 (M-59) (0 S)
Rt min / % surface	7,0 min / 7,9 %	6,96 min / 4,9 %	6,48 min / 7,1 %	6,33 min / 7,6 %

8. Etude des dépôts formés sur l'anode par spectrométrie Infra-Rouge

8.1. Remarques préliminaires :

Comme la réaction de Kolbe est très sensible aux phénomènes d'adsorption et que l'apparition de dépôts sur l'anode est quasiment systématique après chaque essai, nous avons tenté de préciser leur composition afin de comprendre si ce phénomène influençait le rendement (voir spectres dans partie expérimentale du chapitre 8).

Les essais pris en compte ici peuvent être classés en 2 catégories :

- les dépôts relativement épais et de ce fait récupérables par grattage de l'électrode,
- les dépôts très légers non récupérables de cette façon.

Dans le premier cas (1 à 3 mg récupérés), il a été possible de réaliser des spectres Infra-rouge sur la forme solide. Toutefois, il n'a pas été possible de dissoudre convenablement ces solides dans un solvant courant volatil afin de réaliser des spectres de masse exploitables.

Dans le second cas, nous avons eu recours à une technique Infra-Rouge par réflexion, pour examiner directement la surface de l'anode ^{NB}.

8.2. Analyses des dépôts récupérables :

Ils sont issus de deux essais réalisés avec les initiateurs suivants :

- acide phénoxyacétique ou acide malonique
- base : hydroxyde de tétraéthylammonium.

Les spectres IR présentent des analogies dans l'allure générale et les bandes principales. Un étalement des bandes est attribuable à une structure polymérique. Par comparaison aux spectres de référence (xanthate, initiateur, oléfine, polyvinyl acétate), ils possèdent une structure composite avec des bandes principales intenses provenant à la fois du xanthate de départ (carbonyle d'acétophénone et C=C et CH aromatiques) et de l'initiateur (acide et carbonyle). La bande à 1732 cm^{-1} peut également être due à l'acétate de vinyle polymérisé. On ne distingue plus l'insaturation vinylique à 1649 cm^{-1} . La forte bande attribuable au C-O (entre 1211 et 1240 cm^{-1}) est toujours présente. Enfin, la bande du xanthate C=S (1048 cm^{-1}) n'apparaît plus nettement, compte tenu de la déformation générale des spectres.

^{NB} Ces spectres ont été réalisés par le Professeur Jean PINSON dans le laboratoire de Madame Catherine Combellas à l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle),

Ces dépôts comportent donc des motifs chimiques provenant à la fois de l'initiateur, du produit de départ et de l'oléfine apparemment copolymérisés. La masse recueillie dans l'essai d'initiation avec l'acide phénoxyacétique (3,7 mg) est relativement importante étant donnée la masse de xanthate engagée (≈ 120 mg). Il s'agit donc d'une réaction indésirable non négligeable, d'autant plus que cet épais dépôt gêne l'arrivée des réactifs sur l'anode. Ce phénomène doit avoir un effet néfaste vis-à-vis du rendement.

8.3. Analyse de la surface des électrodes (dépôts non récupérables) :

Des spectres bien définis et relativement intenses ont été obtenus sur les anodes utilisées lors des essais sur le xanthate de la para-chloro acétophénone (en présence de para toluène sulfonate) et celui de la para-méthoxy d'acétophénone (sans para toluène sulfonate) avec l'acide malonique/malonate comme initiateur et l'acétate de vinyle comme oléfine.

Nous trouvons deux bandes carbonyles correspondant respectivement à un ester et à l'acétophénone sur les deux anodes. Toutefois, l'ester est faible et l'acétophénone forte dans l'essai sur le para chloro (avec p-toluène sulfonate). Par contre sur le para méthoxy (sans p-toluène sulfonate), c'est la bande ester qui est la plus forte. Nous retrouvons dans les deux cas des bandes aromatiques (C=C) ainsi que la bande C-O à 1219 et 1264 cm^{-1} .

La présence du p-chloro est confirmée dans le premier cas avec la bande à 1486 cm^{-1} et la présence de xanthate n'est pas absolument évidente (pas de bande à 1052 cm^{-1}).

Dans le second cas, le spectre est très voisin de celui du produit d'addition attendu à l'exception de l'absence de la bande xanthate à 1052 cm^{-1} et du déplacement de la bande C-O de 1234 à 1264 cm^{-1} .

Contrairement aux spectres réalisés sur les solides, les spectres des surfaces ne présentent ni l'étalement attribuable à un polymère, ni les bandes correspondant à un acide. Par ailleurs, notons que le greffage résiste nettement mieux à des traitements ultérieurs dans le second cas (essai sans pTS TEA). Enfin, nous avons vérifié que ni la face externe de l'anode, ni la cathode ne présentait de signal.

8.4. Essai témoin complémentaire de greffage du malonate seul :

Les autres conditions opératoires étaient les mêmes que lors des essais d'initiation mais sans xanthate ni oléfine : électrodes de platine de 1 cm^2 , acide malonique (2 millimoles / 2 ml d'acétonitrile) neutralisé à 5 mole % (base acétate de tétraméthylammonium^o, $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ temps d'électrolyse 80 min soit 0,5 milli faraday, sous atmosphère d'azote).

Ce traitement fait apparaître à la surface de l'anode (et uniquement sur la face tournée vers la cathode) un dépôt très léger difficilement perceptible à l'œil nu. Son spectre IR présente des bandes très nettes, caractéristiques d'un acide carboxylique (hydroxyle et carbonyle) en particulier une forte bande à 1772 cm^{-1} .

Le spectre reste quasiment inchangé après traitement aux ultra-sons 280 secondes, ce qui signifie que la liaison est forte avec la surface (greffage plutôt de nature covalente).

Nous avons également vérifié que la face opposée ne comportait pas la bande carbonyle caractéristique. Le greffage n'a donc lieu que sur la face en regard de la cathode.

Le greffage est donc bien consécutif à l'oxydation électrochimique du malonate et non au simple trempage du métal dans la solution d'acide malonique.

8.5. Conclusions sur l'étude des dépôts anodiques :

Il est clair que ceux-ci comportent des motifs structuraux provenant à la fois du produit de départ (reste acétophénone substitué ou non), de l'initiateur et probablement de l'oléfine (ester). Toutefois, la conservation du groupement xanthate n'est pas confirmée.

Il est clair également que s'il y a des analogies structurales, l'intensité relative des bandes et l'importance du phénomène (épaisseur en particulier) sont très variables selon les conditions opératoires (initiateur, substrat, présence d'un sel).

Suite aux résultats de l'essai témoin sur le malonate seul, nous pouvons penser que le radical issu de l'oxydation de Kolbe de l'acide malonique se greffe sur le métal de manière covalente ou tout au moins très forte en laissant une fonction acide libre. Celle-ci peut alors être impliquée dans des réactions ultérieures qui permettent la croissance du dépôt (par exemple : réaction de Kolbe à la surface, initiation de nouvelles réactions radicalaire avec l'oléfine, trans-estérification avec l'acétate du produit final, ...).

Cependant, compte tenu du nombre réduit d'essais, nous ne pouvons exclure totalement le greffage en parallèle de deux types de molécules.

Quoi qu'il en soit, ces greffages sont à priori gênants dans notre cas. Il serait donc nécessaire de trouver un moyen simple d'y remédier. Il est clair que le passage à la flamme des électrodes a eu un effet radical et positif sur le nettoyage de la surface, mais c'est assez lourd à mettre en œuvre régulièrement au cours d'un même essai. Il serait plus simple de mieux

étudier l'effet de la fréquence en pratiquant des inversions régulières de polarité des électrodes pour détruire le dépôt au fur et à mesure de sa formation ou bien de chercher un additif inhibiteur du greffage (un sel neutre) mais ne gênant pas la réaction attendue.

Notons par ailleurs, qu'à notre connaissance, un tel greffage n'a jamais été réalisé sur métal. Une étude plus approfondie mériterait d'être entreprise pour confirmer son intérêt. Mais cela dépasse le cadre de notre travail.

9. CONCLUSIONS GENERALES SUR L'INITIATION PAR VOIE ANODIQUE :

Les essais d'initiation de la réaction radicalaire d'addition par transfert de xanthate ont donné un résultat très positif en générant électrochimiquement des radicaux carbonés par une réaction de Kolbe à partir d'un système initiateur malonate/acide malonique.

Les conditions opératoires sont faciles à mettre en œuvre : acétonitrile, température ambiante, réacteur électrochimique simple (sans compartiments séparés) muni de deux électrodes de platine poli de même surface disposées parallèlement. La densité de courant doit rester proche de 10 mA/cm². Cette méthode permet d'éviter l'emploi de peroxydes.

Le produit attendu ne réagit pas avec l'initiateur (comme dans l'approche en réduction). Le rendement corrigé est intéressant au début (jusqu'à 76 % à 0,5 F/mole) mais il diminue au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse (dans le meilleur cas 51 % à 1,61 F/mole). Le rendement global est encore insuffisant mais il pourrait être amélioré.

L'analyse des sous-produits minoritaires par GC/MS nous a permis de mieux comprendre les réactions secondaires indésirables qui pénalisent le rendement.

Celles-ci peuvent être classées en quatre catégories :

- les réactions d'oxydation du produit de départ avant addition de l'oléfine (produit oxydé)
- les réactions du radical intermédiaire de l'acétophénone (dimère, acétophénone)
- les réactions après addition de l'oléfine (produit d'addition sans transfert, aldéhyde)
- les réactions des espèces électrogénérées avec le solvant (addition sur l'acétonitrile).

A cela s'ajoutent les réactions avec la surface de l'anode entraînant la formation de dépôts.

Pour y remédier plusieurs pistes sont à approfondir :

- changer l'initiateur (ex : monoester de l'acide malonique, acide succinique)
- augmenter encore les concentrations (en particulier le rapport oléfine/xanthate)
- étudier plus finement la densité de courant (limiter la dimérisation des radicaux)
- utiliser une oléfine moins réactive (ex : vinyl pivalate ; limiter les sous-produit)
- déterminer les rendements corrigés au plus près du début de l'électrolyse
- essayer l'ajout d'autres sels neutres ou d'autres acides carboxyliques faibles non oxydables (pour modifier de l'adsorption des réactifs sur l'anode)
- éviter l'oxydation du radical initiateur en cation correspondant pour éviter la réaction avec le solvant et ainsi améliorer le taux de transformation.
- tester d'autres séquences d'inversion de polarité ou d'impulsion de fréquences plus courtes (pour régénérer la surface anodique et limiter la formation du dépôt)

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble de nos travaux nous amènent à tirer deux types de conclusions portant d'une part sur les réactions et les substrats étudiés et d'autre part sur des considérations générales à propos de l'électrosynthèse organique et de ses méthodes d'études.

Quand on examine un large panorama de réactions relevant de cette technique, nous voyons que certaines d'entre elles ont conduit à des applications industrielles importantes, ce qui dénote une bonne efficacité des procédés, alors que d'autres présentaient des résultats moyens, voire mauvais, ne leur permettant pas de dépasser le stade du laboratoire de recherche académique. Pour mieux comprendre cette disparité dans les applications, nous avons donc cherché à classifier les réactions selon l'espèce réactive supposée se former lors du premier transfert d'électron (chapitre 1).

Au cours de cette thèse, nous avons appliqué ce type de réflexion aux substrats et réactions étudiés : Ainsi, voici quelques exemples d'espèces électrogénérées :

- radical anion sur les carbonyles des stéroïdes (chapitre 3),
- radical anion (ou neutre) issu de la réduction du groupe xanthate (chapitre 6),
- radical neutre issu de la réduction cathodique des halogénures d'alkyle (chapitre 7),
- radical neutre issu de l'oxydation anodique des carboxylates (chapitre 8),

(Nous avons complété notre étude en faisant réagir ces radicaux neutres sur des xanthates).

Nous avons tenté de dégager les influences prépondérantes entre ces espèces et les constituants du milieu (solvant – protique ou aprotique, cation de l'électrolyte, matériau d'électrode, pH) susceptibles de modifier leur réactivité et de favoriser (ou de gêner) les réactions souhaitées afin d'améliorer les rendements.

Il se confirme que le cation de l'électrolyte a un effet très important sur la régiosélectivité sur des molécules d'origine naturelle polyfonctionnelle lorsque l'espèce formée est chargée négativement. Mais, il est apparu qu'il faut aussi tenir compte de l'anion qui influe sur l'activité du cation. Nous n'avons pas pu également différencier les influences relatives des ions et du solvant (chapitre 3).

En ce qui concerne les radicaux neutres, c'est le matériau de l'électrode qui joue un rôle prépondérant, soit par son rôle électrocatalytique (très forte avancée du potentiel et transfert mono-électronique lors de la réduction des halogénures d'alkyle sur argent par exemple), soit pour éviter un transfert biélectronique lors de l'oxydation des carboxylates sur platine.

Toutefois, la forte adsorption (voire le greffage covalent) des radicaux inhibe souvent le passage du courant. Ceci nous a amené à concevoir et à tester des systèmes à relais électromagnétiques permettant d'inverser la polarité du courant afin de décaper la surface des électrodes. Il semble également que l'interaction entre le radical neutre et l'anion libéré lors de la réduction soit importante vis-à-vis des réactions radicalaires envisagées (chapitres 7 et 8).

Une de nos premières tâches a été de nous doter de réacteurs bien adaptés pour travailler avec des électrodes solides avec séparation de compartiments par des membranes échangeuses d'ions. Ainsi, nous avons conçu et fait réaliser un nouveau type de réacteurs hémicylindriques en verre (à notre connaissance non décrits) et nous avons taillé des joints en silicone permettant d'insérer la membrane et d'assurer l'étanchéité. Ces réacteurs présentent un écartement relativement faible entre les électrodes et donc une résistance électrique modérée. Une gamme de 5 volumes permet de couvrir un large éventail de besoins pour nos études (chapitre 2).

Par exemple, un réacteur miniaturisé de 1 ml est bien adapté pour étudier les réactions radicalaires avec modification du squelette carbonée demandant un milieu assez concentré sans consommer trop de matières premières. Les réacteurs de 50 ml permettent de traiter éventuellement plusieurs grammes de substrat et sont plutôt utilisés pour des réactions de modifications de fonctions dans des solutions plus diluées. Enfin, les tailles intermédiaires (5 ml) peuvent servir à optimiser des paramètres d'électrolyse simultanément en branchant en série plusieurs cellules disposées sur une plaque à agitateurs magnétiques multiples.

La plus grosse partie du travail a porté sur la chimie radicalaire et l'électrochimie du groupement xanthate, laquelle avait été peu travaillée dans une optique d'électrosynthèse. Quelques essais exploratoires ont montré la possibilité de préparer des xanthates de stéroïdes par addition de Michaël sur des énones du cycle D. Toutefois, ces dérivés secondaires ne semblent pas être assez réactifs pour être utilisés dans une étape d'addition radicalaire par transfert de groupe (chapitre 4).

Les derniers chapitres portent sur l'étude de voies électrochimiques permettant de réaliser de manière originale les trois principales étapes impliquées dans la chimie radicalaire des xanthates, à savoir : l'introduction du groupe, les réactions avec son transfert, puis son élimination.

L'introduction du groupe a été tentée en générant des radicaux dans les conditions de la réaction de Kolbe sur des carboxylates tertiaire en présence de bis-xanthate. Cette approche a échoué du fait de la réduction et de l'oxydation du bis-xanthate dans les conditions opératoires mais probablement aussi à cause de l'oxydation du carboxylate en carbocation plutôt qu'en radical (chapitre 5).

Une étude approfondie par voltampérométrie, par voltamétrie cyclique et par réduction cathodique a été réalisée sur un assez large panel de molécules comportant un groupe xanthate et sur différents matériaux d'électrode (chapitre 6). Il en ressort les principales observations suivantes :

- les différents métaux ne présentent pas d'effet électrocatalytique entraînant une avancée du potentiel de réduction, mais on observe plutôt son recul dû à l'adsorption sur platine par exemple,
- avec les xanthates de phénacyle, la voltamétrie cyclique comporte trois pics dont le premier est bien dû à la libération de l'anion xanthate, le second à la formation d'acétophénone. Le troisième n'a pas pu être identifié mais diminue aux grandes vitesses de balayage et disparaît en milieu acide.
- bien que le premier pic corresponde à un transfert monoélectronique, le radical anion n'a pas pu être mis en évidence en voltamétrie cyclique.
- le potentiel de réduction est d'autant plus négatif que le xanthate est éloigné du carbonyle. Ceci va dans le même sens que la diminution de la réactivité lors des réactions chimiques initiées au DLP.

Il a été montré que l'élimination du groupe xanthate est possible par réduction cathodique. Elle donne de bons rendements en acétophénone sur les xanthates de phénacyle, mais la réduction n'est pas sélective sur les xanthates secondaires ou tertiaires dans les conditions explorées. Notons que l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium peut être avantageusement utilisé comme donneur de protons en milieu non aqueux sur électrodes solides à la place du tampon acétique.

Par ailleurs, les quelques essais d'élimination en conditions oxydantes afin d'obtenir une cyclisation en tétralone ont échoué.

Plusieurs approches électrochimiques ont été tentées pour initier la réaction d'addition radicalaire sur des oléfines par transfert de groupe. Sur les quatre voies cathodiques testées, aucune n'a donné le résultat escompté. Toutefois avec de l'iodoacétate d'éthyle sur des matériaux présentant une forte activité électrocatalytique (Ag, Au, Pd), une nouvelle réaction radicalaire a été mise en évidence. Elle consiste en une addition du radical électrogénérée par la réduction de l'halogénure d'alkyle sur le thiocarbonyle du xanthate suivie d'une cyclisation sur le carbonyle de l'acétophénone. Certains intermédiaires s'adsorbant fortement, il a été nécessaire d'employer un système d'inversion de polarité du circuit afin de « décapier » électrochimiquement la surface de l'électrode (chapitre 7).

Enfin, l'initiation de la réaction d'addition radicalaire a donné un résultat global encourageant de l'ordre de 45 %. Mais il peut être encore amélioré car un rendement intermédiaire corrigé de 75 % a été déterminé par CLHP. L'initiation s'effectue par une oxydation dans les conditions de Kolbe d'un diacide partiellement neutralisé : l'acide malonique (chapitre 8).

L'électrolyse est réalisée dans une cellule miniaturisée (1 ml) sans séparation de compartiment car la réduction préférentielle de la plus forte acidité évite celle du groupe xanthate. Cette méthode a été exemplifiée sur 3 oléfines et 3 xanthates de phénacyle différents. Plusieurs réactions indésirables faisant baisser progressivement le rendement ont été identifiées : greffage d'intermédiaires sur l'anode, addition sur le solvant (l'acétonitrile), oxydation du xanthate de départ ou d'arrivée, dimérisation du radical phénacyle, addition du groupe xanthate sur le radical électrogénéré.

Notons finalement une remarque sur l'étude analytique préliminaire des réactions consommant un acide ou une base : réduction du xanthate et oxydo réduction des diacides. La voltamétrie cyclique est une méthode irremplaçable pour mettre en évidence les espèces générées au balayage retour. Toutefois, étant une méthode non stationnaire sur le plan des phénomènes de diffusion, elle l'est également sur le plan de l'équilibre acido-basique au niveau des électrodes.

Ceci signifie que l'alcalinisation de la solution à proximité de la cathode modifie le mécanisme réactionnel au cours même du balayage vers les potentiels négatifs. Ainsi, le xanthate, peu stable en milieu alcalin, se trouve impliqué dans une (ou des) réaction(s) peu probable(s) en milieu neutre. Il y a donc lieu de compléter les études par la voltampérométrie sur électrode tournante qui, étant une méthode stationnaire, permet un renouvellement permanent de la solution à l'électrode et maintient ainsi constant l'équilibre acido-basique tout au long du tracé de la courbe. Des phénomènes du même type se retrouve avec les diacides pour lesquels certaines étapes apparaissent clairement dans l'une des techniques mais pas dans l'autre.

Par ailleurs, on peut se demander si un mécanisme mis en évidence par voltamétrie cyclique à une concentration moyenne de substrat ($\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$) est strictement conservé à une concentration au moins 100 fois plus élevée appliquée lors des électrolyses préparatives (0,5 à 1 M.l^{-1}).

Il serait alors préférable d'utiliser des ultra-microélectrodes ($\varnothing \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$) en appliquant de fortes concentrations plutôt que des microélectrode ($\varnothing \approx 1 \text{ mm}$) afin que les courbes soient davantage représentatives de ce qui se passe réellement lors de l'électrosynthèse, et ce, tout particulièrement pour les réactions impliquant des modifications du squelette carboné du substrat.

ANNEXES

COMMUNICATIONS

Ce travail a fait l'objet de deux communications scientifiques :

1) Une communication orale aux journées d'électrochimie 2007 (Lyon) :

ELECTROSYNTHESE SUR DES MOLECULES POLYFONCTIONNELLES INFLUENCE DES CATIONS SUR LA REGION SELECTIVITE EN REDUCTION

J.-P. PULICANI

Ecole Polytechnique, Département de Chimie et de Synthèse Organique

2) Une communication par affiche aux journées d'électrochimie 2011 (Grenoble) :

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES XANTHATES ET REACTIONS AVEC DES RADICAUX CARBONES ELECTROGENERES

J.-P. PULICANI, ZARD S., SIRE B.

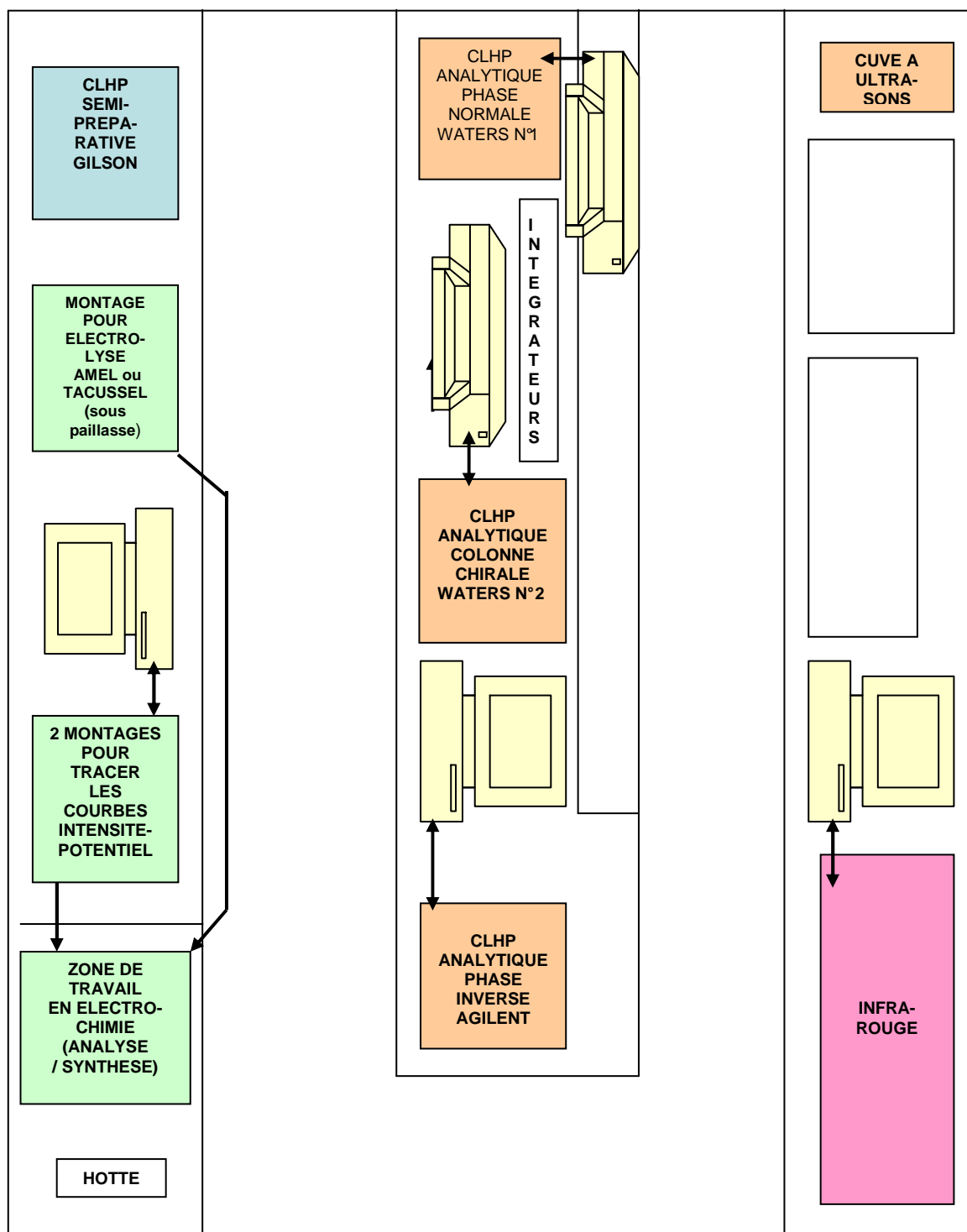
Ecole Polytechnique, Département de Chimie et de Synthèse Organique

INSTALLATION DES SYSTEMES CHROMATOGRAPHIQUES ET DE L'APPAREILLAGE ELECTROCHIMIQUE

Parallèlement à la thèse, avec du matériel désinvesti de l'industrie, nous avons complété l'équipement du laboratoire de mesures physiques par l'installation (voir page suivante) :

- d'appareillages d'analyses chromatographiques hautes performances (en phase inverse, en phase normale et en phase chirale),
- d'un montage pour la chromatographie semi-préparative,
- de divers systèmes électrochimiques pour tracer des courbes intensité-potentiel et pour réaliser des électrolyses à potentiel contrôlé ou à courant imposé,
- d'un nouveau spectromètre Infra-Rouge.

LABORATOIRE DE MESURES PHYSIQUES : SYSTEMES ANALYTIQUES ET ELECTROCHIMIQUES INSTALLES



MATERIELS DESINVESTIS RECUPERES ET EQUIPEMENT DU LABORATOIRE DE MESURES PHYSIQUE :

- UNE CHAINE CLHP ANALYTIQUE MONTEE AVEC COLONNE EN PHASE INVERSE (Agilent)
(injecteur automatique, détecteur à barrette de diodes, pilotée par ordinateur, reliée à une imprimante)
- UNE CHAINE CLHP ANALYTIQUE MONTEE EN PHASE NORMALE (Waters N°1) (colonne de silice)
- UNE CHAINE CLHP ANALYTIQUE MONTEE EN PHASE NORMALE MONTEE DES COLONNES CHIRALES
(injecteur automatique, détecteur à une seule longueur d'onde, programmation facile, intégrateur « papier »)
- UNE CHAINE CLHP SEMI-PREPARATIVE AVEC COLONNE EN PHASE INVERSE (Gilson)
(fonctionnement complètement manuel, testé avec 50 et 90 mg de mélange à purifier)
- DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES POUR TRACER DES COURBES ET REALISER DES ELECTROLYSES

PARTIE EXPERIMENTALE

CONDITIONS GENERALES

ABREVIATIONS

grandeurs chimiques et électrochimiques

A ; mA	Ampère ; milliAmpère
C	Coulomb
CCM	Chromatographie en Couche Mince
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
ΔE	Potentiel imposé à une électrode contrôlée
E	Potentiel d'oxydo-réduction par rapport à une référence
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague en voltampérométrie
E_p	Potentiel de pic en voltamétrie cyclique
$E_{p/2}$	Potentiel de demi pic mesuré à la moitié de sa hauteur
F ; mF	Faraday = 96500 Cb ; milli Faraday = 96,5 Cb
F/Mol ; mF/mMol	Faraday par mole ; milliFaraday par milli Mole
GC	Glacy Carbon = Carbone Vitreux (matériau d'électrode)
I_p	Intensité d'un pic en voltamétrie cyclique mesurée à E_p
$I_{1/2}$	Intensité d'une vague mesurée au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$
J	Densité de courant (exprimée en $A.dm^{-2}$ ou en $mA.cm^{-2}$)
Mol, mMol	Mole, milli Mole.
Ω	Ohm : unité de résistance électrique
Rt	« Retention time » : temps d'élution d'un dérivé en CLHP min
U	Différence de potentiel aux bornes d'un réacteur (en Volt)
V ; mV	Volt ; milliVolt

analyse structurale

CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
d	doublet
dd	Double doublet
dt	Double triplet
δ	Déplacement chimique en RMN
HRMS	Spectrométrie de Masse à Haute Résolution
ICP	Ionisation Chimique Positive
IE	Impact Electronique
IR	Infra-Rouge
IR-FT	Infra-Rouge à transformée de Fourier
j	Constante de couplage en RMN (exprimée en Hz)
GC/MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
Hz, MHz	Hertz, mégahertz.
LC/MS	Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie de masse
m	multiplet
m/z	Unité de masse par charge élémentaire
ppm	Partie par million.
q	quadruplet
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	singulet
SM	Spectrométrie de masse
t	triplet

Réactifs, solvants, groupements chimiques

ACN	Acétonitrile
AcO	Groupe ment acétoxy : $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$
Bn	Groupe ment benzyle : $\text{Ph}-\text{CH}_2-$
Bz	Groupe ment benzoyle : $\text{Ph}-(\text{C}=\text{O})-$
CDCl ₃	Chloroforme deutérié.
CHCl ₃	Chloroforme.
DCM	Dichlorométhane.
DCE	1,2-Dichloroéthane.
DME	1,2-Diméthoxyéthane.
DLP	Peroxyde de dilauroyle.
DMF	N,N'-Diméthylformamide.
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
Et	Groupe ment éthyle.
i-Pr	Groupe ment iso-propyle
Me	Groupe ment méthyle.
MeOH	Méthanol
n-Bu	Groupe ment butyle (linéaire).
NEt ₃	Triéthylamine. : $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
TBA	Tétra butylammonium : $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
TEA	Tétraéthylammonium : $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$
TMA	Tétraméthylammonium : $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Ph	Groupe ment phényle.
PhCl	Chlorobenzène.
Pr ou n-Pr	Groupe ment propyle (linéaire).
Py	Pyridine.
t-Bu	Groupe ment tertio-butyle.
THF	Tétrahydrofurane.
X	Halogène : F, Cl, Br, I
Xa	Groupe ment dithiocarbonate <i>O</i> -éthyle : $-\text{S}(\text{C}=\text{S})-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
Xa ⁻	Anion dithiocarbonate (anion xanthate) : $^-\text{S}(\text{C}=\text{S})-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Qualité des solvants et des réactifs utilisés :

Les solvants utilisés pour le tracé des courbes électrochimiques et pour les électrolyses sont de la qualité « CLHP » de même que ceux utilisés en chromatographie (fournisseur SDS).

Les autres solvants et réactifs sont de qualité « synthèse » (fournisseur SDS).

Les ammoniums quaternaires sont de qualité « purum » (fournisseur Fluka).

CONDITIONS OPERATOIRES ELECTROCHIMIQUES :

A. Appareillage pour le tracé des courbes intensité-potentiel

A.1. Courbes voltamétriques classiques : montage IE

Electrodes :	Matériau	Nature/marque**	Diamètre	vitesse de balayage
indicatrice 1	Carbone vitreux*	EDI Tacussel	2 mm	1 mV.sec ⁻¹
indicatrice 2	Platine poli*	EDI Tacussel	1 mm	2 mV.sec ⁻¹
indicatrice 3	Or*	EDI Tacussel	1 mm	2 mV.sec ⁻¹
auxiliaire	Platine	fil		
référence	Ag/Ag NO ₃ 0,01 M / Acétonitrile – TFBTEA 0,1 M / pont avec TFBTBA 0,1 M			
réacteur :	Cellule Metrohm 10 ml	Dégazage : azote saturé en vapeurs de solvant		
Potentiostat/galvanostat	PAR 362 EG&G	Sensibilité :	10 mA pleine échelle	
Enregistreur XY	Kipp & Zonen	Sensibilité :	X : 0,2 V. cm ⁻¹ ; Y***	

* embouts interchangeables enserrés dans un cylindre de téflon,

** EDI : Electrode à Disque Indicatrice (tournante)

*** Y : 5 mV.cm⁻¹ soit 50 µA.cm⁻¹ sur carbone vitreux (GC)

Y : 2 mV.cm⁻¹ soit 20 µA.cm⁻¹ sur platine et sur or.

L'électrode indicatrice est mise en rotation par le système CONTROVIT TACUSSEL
Vitesse : 1600 t.sec⁻¹ (sauf pour étude particulière en fonction de la vitesse de rotation)

Milieu (sauf indications contraires) :

acétonitrile CLHP, tétrafluoroborate de tétraéthylammonium 0,1 M.l⁻¹

Papier abrasif pour le polissage des électrodes :

Waterproof Silicon Carbide Paper PFFA P # 2400

Polissage en présence d'eau distillée,

rinçage à l'eau distillée, puis à l'acétone et séchage à l'air

A.2. Courbes de voltamétrie cyclique (pour les basses vitesses) : montage VCB

Même montage : L'électrode indicatrice reste stationnaire

Les électrodes autres que carbone vitreux, platine et or (EDI Tacussel), sont constituées d'un simple fil métallique plongeant de 5 mm dans la solution.

Vitesses de balayage possibles : 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 V.sec⁻¹ ; (le plus souvent 0,2 V.sec⁻¹)

A.3. Courbes de voltamétrie cyclique (pour les vitesses moyennes) : montage VCM

Système radiometer piloté par logiciel VoltaLab 32

Electrochemical Interface IMT5 101

Digital Electrochemical Analyser DEA 332

Même cellule, même réacteur, même milieu, électrode indicatrice : or (EDI Tacussel)

Concentration du xanthate de phénacyle 5,14.10⁻² M.l⁻¹

Vitesses de balayage explorées : 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 V.sec⁻¹ ;

A.4. Courbes de voltamétrie cyclique (pour les plus hautes vitesses) : montage VCH

Electrodes :	Matériau*	Nature**	Diamètre	vitesse de balayage
contrôlée	Carbone vitreux	Fabrication ENS	Disque : 1 mm	0,5 à 200 V.sec ⁻¹
auxiliaire	Platine	fil		
référence	Ag/Ag NO ₃ 0,01 M / Acétonitrile – TFBTEA 0,1 M / pont avec TFBTBA 0,1 M			
réacteur :	Fabrication ENS : 10 ml		Dégazage : azote saturé en vapeurs de solvant	
Pilote	EG&G PAR 175	Générateur de signaux hautes vitesses 0,5 à 1000 V.sec ⁻¹		
Potentiostat	Fabrication ENS	Gain : 3 ; sensibilité : 1, 2, 4, 10 V ; R : 10 KΩ et 1 KΩ		
Enregistreur XY	NICOLET 3091	Oscilloscope à mémoire		
Table traçante XY	IF 2400	tracé sur papier du signal acquis sur l'oscilloscope		

Cet appareillage est installé à l'Ecole Normale Supérieure dans le laboratoire de Madame Anny JUTAND qui nous a aimablement accueilli et conseillé pour réaliser cette étude.

B. APPAREILLAGE POUR LES ELECTROSYNTHESES (ESO) :

B.1. Electrolyse à potentiel contrôlé : montage ESO 1

Potentiostat/galvanostat : PJT 35-2 Tacussel (en mode potentiostat)

Intégrateur : IG5N Tacussel

Référence : Ag/Ag NO₃ 0,01 M / Acétonitrile (voir détails ci-dessus montage EI)

B.2. Electrolyse à intensité imposée :

montage ESO 2

Potentiostat/galvanostat : PJT 35-2 Tacussel (en mode potentiostat)

Intégrateur : IG5N Tacussel ou bien Amel 731

montage ESO 3

Potentiostat/galvanostat : PAR 362 EG&G :

Intégrateur : Amel 731

montage ESO 4

Alimentation stabilisée : EA 3003 S (30 Volts – 3 Ampères)

LABOR-NETZGERAT POWER SUPPLY, milliampèremètre : Circuitmat AM12

B.3. Electrolyses particulières : (à impulsions séquentielles, à inversion de polarité)

Des montages particuliers comportant des relais temporisés ont été réalisés pour effectuer des alimentations électriques non constantes dans le temps.

Ces systèmes seront décrits dans les parties expérimentales des chapitres 7 et 8.

C. REACTEURS : (descriptions plus détaillées dans chaque partie expérimentale)

Les réacteurs hémicylindriques à compartiments séparés ainsi que les électrodes adaptées sont décrits au chapitre 2. Leurs codes sont indiqués dans le tableau 2.1.

Les réacteurs à compartiments non séparés (**cns**) sont cylindriques, en verre, munis d'un barreau aimanté pour l'agitation et d'un couvercle. Leur volume utile est d'environ :

- 10 ml code Cy10cns (électrode de 2,5 cm² ; couvercle vissant SVL 42 mm) (chapitre 5)

- 2 ml code Cy2cns (électrodes carrées de 1 cm² ; bouchon de silicone) (chapitre 8)

Séparateurs : membranes échangeuses d'ions : (réacteurs à compartiments séparés)

Cationique : Nafion 127 (groupes sulfoniques) (fournisseur DUPOND)

Anionique : ADP 100-2 (fournisseur SOLVAY)

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES (CLHP) :

D. SYSTEME ANALYTIQUE EN PHASE INVERSE :

HP 1100 (Hewlett Packard) (fournisseur : AGILENT) :
(avec détecteur à barrette de diodes : DAD)

module	fonction
G1322A	dégazeur à membrane
G1311A	pompe 4 voies pour les gradients ou les mélanges isochratiques
G1313A	passer d'échantillons (100 positions) avec injecteur automatique*
G1316A	compartiment thermostaté pour colonne unique
G1315A	barrette de diodes (lampe UV 220 à 400 nm), lampe visible non utilisée

* Volume injecté : 5 µl

pilotage et acquisition de données : ordinateur HP Vectra Xa avec logiciel HPCHEM
imprimante HP Deskjet 6840

Conditions opératoires générales : (sauf cas particuliers précisés dans le texte)

Conditions CLHP	marque	Nature greffage	Long. mm	Diamètre mm	∅ particules µm	∅ pores Å	remarques
Colonne	Macherey Nagel	nucleosil C18	150	4,6	5	100	précolonne*

Débit	1 ml.min ⁻¹	voie A	voie B	Voie C	Voie D	Remarques
Milieu	Temps min	eau	acétonitrile	Tampon aqueux	méthanol	Code méthode
Gradient	0	95	5	0	0	G12A595N
	8	5	95	0	0	
	11	5	95	0	0	
	11,5	95	5	0	0	
	12	95	5	0	0	

* précolonne de mêmes caractéristiques que la colonne

E. SYSTEME ANALYTIQUE EN PHASE NORMALE :

SYSTEME WATERS LC Module 1 Plus : (avec détecteur à longueur d'onde unique)

- pompe 2 voies pour les gradients ou les mélanges isochratiques
- passer d'échantillons (carrousel 96 positions) avec injecteur automatique
- détecteur lampe UV (réglable de 220 à 400 nm)
- pilotage par programmeur intégré
- tracé des chromatogrammes et intégration des pics : intégrateur MERK D-2500

Conditions CLHP	Nature	Long. mm	Diamètre mm	∅ particules µm	∅ pores Å
Colonne	Silice nue	250	4,6	5	100

Remarques :

Ce système peut être utilisé en mode semi-préparatif pour purifier quelques milligrammes d'échantillons par injections multiples sur une colonne de silice nue de 10 µm.

F. SYSTEME SEMI-PREPARATIF : (en phase normale ou inverse selon colonne)

SYSTEME GILSON comportant :

- 2 pompes modèle 303 (avec tête de piston de 50 ml)
- Manomètre modèle 802C
- Mélangeur modèle 811
- Vanne d'injection Réodyme 7125 (boucle de 1 ml)
- Détecteur UV 117 (mono longueur d'onde réglable)
- Enregistreur papier N2

Colonnes préparatives :

- silice nue : H5/25F Interchrom ; Hypersil 250x20 mm ; 5 µm
- phase greffée C₈ : KR 12C8/25M, Kromasil 250x21,2 ; 10 µm (avec précolone)
ou C₁₈ KR 225

CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE (CCM) :

- plaques de silice sur aluminium 60F254 (SDS)
- détection en lumière ultraviolette à 254 ou 366 nm.
- Révélation par trempage dans une des solutions de révélateur indiquée ci-dessous suivi d'un chauffage au pistolet à décapage.

Révélateur 1 : anisaldéhyde (le plus couramment utilisé)

solution de 7,4 ml d'anisaldéhyde, 383 ml d'éthanol, 10 ml d'acide sulfurique, 3 ml d'acide acétique

Révélateur 2 : acide phosphomolybdique

solution d'acide phosphomolybdique à 15% dans l'éthanol.

Révélateur 3 : permanganate de potassium

un volume d'une solution aqueuse à 1 % de permanganate de potassium et un volume d'une solution de 2% de carbonate de sodium.

CHROMATOGRAPHIE PREPARATIVE SUR COLONNE

Gel de silice 60 A C. C (granulométrie 35-70 µm- SDS).

Milieu éluant : voir mode opératoire pour chaque composé.

ANALYSE STRUCTURALE

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Spectromètres : AC 250 (250 MHz) ou AMX 400 (400 MHz) ; BRUKER

Les spectres RMN sont réalisés en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) ou bien , en cas de solubilité insuffisante, dans le diméthyl sulfoxyde deutéré (CD₃SOCD₃).

En RMN du proton, les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million :

- soit par rapport au singulet du chloroforme pris comme référence interne ($\delta = 7,26\text{ppm}$).

- soit par rapport au singulet du DMSO (pris comme référence interne ($\delta = 2,50\text{ppm}$)).

Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz).

En RMN du carbone, les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au pic central du triplet du chloroforme ($\delta = 77,0\text{ppm}$) pris comme référence interne ou bien par rapport au DMSO ($\delta = 39,52\text{ppm}$). L'attribution des signaux est complétée par des expériences à 2 dimensions (COSY, HSQC).

SPECTROMETRIE DE MASSE (SM)

Spectromètre (basse résolution) : MS et GC/MS

Les spectres de masse sont réalisés par une méthode d'ionisation chimique positive à l'ammoniaque (ICP, +NH₃) ou par impact électronique (IE) sur un spectromètre de type 5989B. Les analyses sont faites soit par introduction directe, soit après séparation sur un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard HP 5890 série II plus (colonne de type HP5). Les masses sont exprimées en unité de masse par charge élémentaire (m/z).

Spectromètre (haute résolution) : HRMS

Système JMS GC Mate II ; JEOL : ionisation par impact électronique (IE).

Couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse : LC/MS

UG PLATFORM ; FISIONS Instruments ;
pilotage et acquisition par logiciel MASS LYNX.

L'évaporation de l'éluant et l'ionisation sont effectuées par la méthode de l'électrospray.

Ce spectromètre est couplé au système chromatographique haute performance HP1100 en phase inverse (voir ci-dessus § D). La première voie pompe l'eau, la seconde le solvant (acétonitrile ou méthanol) et la troisième une solution aqueuse à 0,5 % d'acide trifluoroacétique afin d'ioniser les molécules sous forme MH⁺.

Parfois, on détecte les ions MNa⁺ (M+23) ou MSH⁺ (S étant le solvant).

INFRAROUGE (IR)

Spectromètre : system 2000 FT-IR, PERKIN-ELMER (à transformée de Fourier)

Les spectres sont tracés en absorption et le nombre d'ondes des bandes d'absorption est exprimé en cm⁻¹. Ils sont réalisés généralement en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄) dans une cuve de CaF₂. Dans certains cas particuliers où les produits ne sont pas suffisamment solubles dans ce solvant, les échantillons sont dispersés dans le nujol. La suspension est alors disposée sur une pastille de NaCl.

Préparation de la solution à traiter :

La solution à électrolyser comporte :

- un solvant (polaire aprotique ou protique dissociant : le plus souvent l'acétonitrile ou le méthanol dans nos études)
- un électrolyte (dissocié dans ce solvant : le plus souvent un sel d'ammonium quaternaire dans nos études)
- le substrat à traiter
- éventuellement un tampon ou un donneur de proton pour les réductions de groupes fonctionnels (par exemple tampon acétate de tétraméthylammonium/acide acétique ou bien hydrogénosulfate de tétrabutylammonium)
- éventuellement un co-réactif (exemple : oléfine dans les études décrites au chapitre 8)
- éventuellement un médiateur redox

La solution est introduite dans le réacteur adapté à la réaction. Si celui-ci comporte deux compartiments séparés, une solution de même composition électrolytique (mais sans substrat, ni co-réactif) est introduite dans le compartiment de la contre-électrode.

La solution contenant le substrat à traiter est préalablement désoxygénée 10 min par barbotage d'azote saturé en vapeurs de solvant disposé dans un flacon laveur. **Ce barbotage est maintenu pendant toute la durée de l'électrolyse aussi bien si l'on opère en réduction que si l'on opère en oxydation**^{NB}.

Les électrodes peuvent être constituées du même matériau ou non. Elles sont disposées :

- soit parallèlement et doivent avoir alors la même forme et la même surface (par exemple deux plaques rectangulaires de 1,5 cm large sur 4 cm de hauteur)
- soit concentriquement (par exemple un barreau de graphite central entouré d'une grille métallique)

Dans toute la mesure du possible, l'écartement des faces en regard des électrodes doit être identique partout afin d'avoir une densité de courant homogène sur toute la surface. Et ceci, même si elles sont séparées par une membrane échangeuse d'ions.

Branchement de l'appareillage, réglage et démarrage de l'électrolyse :

a) mode potentiel imposé (ou contrôlé)

Trois électrodes sont branchées au potentiostat :

- l'électrode dont on veut contrôler le potentiel à la borne « travail »
- l'électrode de signe opposé à la borne « aux » (auxiliaire ou contre-électrode)
- l'électrode de référence à la borne « ref ».

De plus, un intégrateur de courant est branché en série dans le circuit de l'auxiliaire.

La valeur du potentiel est réglée au moyen du potentiomètre « pilote ». **Attention** : sur le potentiostat PRT 35-2 Tacussel, le potentiomètre comporte 10 tours. Le zéro correspond à 5 tours, c'est-à-dire à la valeur 5,0. Ainsi, si l'on affiche la valeur 7,0 (soit 5 + 2 tours), le potentiel imposé sera de + 2,0 V par rapport à la référence. Et si l'on affiche la valeur 3,5 (soit 5 - 1,5 tours), le potentiel imposé sera de - 1,5 V par rapport à la référence.

^{NB} En réduction, l'oxygène de l'air est réduit en espèces réactives oxygénées vis-à-vis des substrats et des produits de réaction : ion superoxyde en milieu aprotique ou eau oxygénée en milieu protique.

En oxydation, l'oxygène de l'air peut réagir avec les radicaux électrogénérés ou bien il peut se former de l'oxygène par oxydation anodique de traces d'eau. Dans les deux cas, on limite les réactions indésirables.

Le commutateur « attente/opération » est alors basculé sur la position potentiostat « opération » et l'électrolyse démarre. Sur le cadran de gauche de l'appareil, la valeur du potentiel (ΔE en V) sera lue quand le commutateur de mesure sur la position E. Quand il se trouve sur la position VS, c'est la valeur de la différence de potentiel (ddp en V) entre les électrodes de travail et l'auxiliaire qui est lue. L'intensité (I en mA) sera lue sur le cadran de droite. Le commutateur de l'ampèremètre doit être positionné sur une gamme proche mais inférieure à la valeur réelle de l'intensité mesurée au départ.

b) mode intensité imposée (ou contrôlée) :

Seules l'électrode de travail et l'auxiliaire sont branchées. L'intensité à imposée est réglée au moyen du même potentiomètre que précédemment toujours à partir de la valeur 5,0 correspondant au zéro électrique. Avec des valeurs supérieures à 5, l'électrode de travail fonctionnera en anode et avec des valeurs inférieures à 5, elle fonctionnera en cathode. La valeur de l'intensité imposée est lue sur le cadran de droite.

Le commutateur est alors basculé sur la position galvanostat « opération » et l'électrolyse démarre. Sur le cadran de gauche, la valeur de la différence de potentiel (ddp en V) sera lue avec le commutateur sur la position VS.

Dans ce mode de travail, le paramètre important est la densité de courant J, c'est-à-dire l'intensité divisée par la surface de l'électrode. Elle est exprimée en mA/cm².

Déroulement et suivi de l'électrolyse :

Les paramètres électrochimiques sont consignés dans un tableau excel qui permet de calculer directement le temps de l'essai et la quantité d'électricité consommée par mole substrat. Le tableau ci-dessous présente un essai fictif correspond à une électrolyse à potentiel contrôlé d'une millimole de substrat pour une réaction à 2 électrons par mole.

Rappelons qu'ici, le temps est principalement lié à la vitesse d'ajout du « réactif » électron et non à la cinétique de réaction comme en chimie classique.

N°D'ESSAI :

théorie	96,5	c/F/Mole
---------	------	----------

H	min	temps	ΔE V	I mA	ddp V	S mA*	Q c	Q F/Mol	prélèv.	t °C	Observations
9	00	0,00	- 1,8	40	4	100	0	0,00	A	Amb	incolore
9	30	0,5	- 1,8	20	3,4		48,2	0,5	B		
10	30	1,5	- 1,8	10	3		96,5	1	C		
12	30	3,5	- 1,8	5	2,8		144,7	1,5	D		coloration
16	30	7,5	- 1,8	2,5	2,7		183	1,9	E		arrêt

* sensibilité de l'intégrateur

Dans la plupart des cas, les prélèvements sont effectués chaque 0,5 F/Mole pour une réaction à 2 e⁻/Mole ou chaque 0,25 F/Mole pour une réaction à 1 e⁻/Mole. Ils sont systématiquement analysés par chromatographie en couche mince et, si l'on souhaite un suivi quantitatif, par chromatographie liquide haute performance (voir § D). L'électrolyse est alors arrêtée quelques instants avant prélèvement pour compléter le niveau du volume réactionnel avec du solvant pur afin d'avoir une meilleure précision des dosages. L'électrolyse est arrêtée quand la théorie d'électricité est atteinte, quand la solution n'évolue plus ou quand il se forme trop de produits de décomposition.

La quantité de substrat disparue (en mole) en fonction de la quantité d'électricité consommée (en faraday) permet de déterminer le nombre d'électrons requis par la réaction (au rendement électrique près). Si l'on dispose d'échantillons étalon des produits formés, on peut établir les rendements chimiques et électriques sur les produits de réaction en fonction de la quantité d'électricité.

Traitement et purification :

Le solvant du milieu réactionnel est chassé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif et à température peu élevée (<35 °C) pour limiter les éventuelles décompositions.

Le résidu est repris par un solvant d'extraction non miscible à l'eau (le plus souvent acétate d'éthyle ou dichlorométhane : ≈ 10 ml) et par un volume équivalent d'eau distillée. Les produits de réaction sont extraits par la phase organique et l'électrolyte reste dans la phase aqueuse. Celle-ci est à nouveau extraite 2 fois par le solvant ($\approx 2 \times 5$ ml).

Les phases organiques sont réunies et lavées par de l'eau distillée (≈ 10 ml). Le tampon phosphate de potassium pH 7 aqueux (KH_2PO_4 0,05 M.l⁻¹ K_2HPO_4 0,05 M.l⁻¹) est aussi utilisé à la place de l'eau pure pour éliminer les traces d'acides organiques dans les essais où ils ont été ajoutés comme donneurs de protons.

Après décantation, la phase organique finale est séchée sur sulfate de sodium anhydre puis le solvant est chassé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif, de préférence à température peu élevée (<35 °C voire moins en cas d'huile plus ou moins volatile).

Le brut d'extraction est purifié soit par chromatographie classique sur colonne de gel de silice, soit par chromatographie sous-pression semi préparative (ci-dessus § F).

Après évaporation des solvants d'éluion à l'évaporateur rotatif, séchage sous vide puis sous courant d'azote pour éliminer les dernières traces de solvant, les différents produits de réaction sont analysés dans les différentes techniques d'analyse structurale.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3

ELECTROSYNTHESE SUR DES SUBSTANCES
D'ORIGINE NATURELLE

ETUDE DE L'INFLUENCE DU CATION
DE L'ELECTROLYTE

TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL : (voir partie expérimentale générale § A)

Montage IE et montage VCB ; électrode de carbone vitreux.

ELECTROSYNTHESES :

Tous les essais sont effectués sous atmosphère inerte d'azote (voir mode opératoire général).

Appareillage pour les électrolyses à potentiel contrôlé ou intensité imposée :

Montage ESO AMEL

Potentiostat/galvanostat : AMEL 555 A

Intégrateur : AMEL 731

Voltmètre (mesure ddp) : Circuitmat AM12

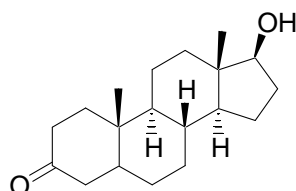
Milli Voltmètre (mesure ΔE) : TACUSSEL Minisis 6000

Réacteur : (tout au long des études du chapitre 3, nous avons testé différents types de réacteurs)

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Carbone Vitreux	plaque	h = 1,5 ; l = 1,5	Immergé : 2,25 cm ²
anode	Platine	grille	Disque diamètre 24 mm	environ : 4,5 cm ²
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte : Ref AgCl			
Réacteur	H25		voir chapitre 2, figure 2.2	
compartiments séparés	membrane cationique nafion 127			

Préparation de l'androstanolone 3.5

Par réduction du benzoate d'androstanolone 3.4 :



3.5

C₁₉H₃₀O₂
Exact Mass: 290,22
Mol. Wt.: 290,44

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte : volume de solvant : 25 ml

- acétonitrile 75 % (v/v)
- tétrahydrofurane 25 % (v/v)
- tétrafluoborate de tétraéthylammonium 0,1 Mol.l⁻¹
- acétate de tétraméthylammonium 0,02 Mol.l⁻¹
- acide acétique 0,02 Mol.l⁻¹
- benzoate d'androstanolone 206,5 mg soit 0,5234 mMol

Composition de l'anolyte : volume de solvant : 25 ml,

même mélange de solvant (sans substrat), même électrolyte, mais le tampon acétique est remplacé par de l'acide méthane sulfonique (10⁻² Mol.l⁻¹).

Déroulement de l'électrolyse :

Le potentiel de la cathode est fixé à $-2,2$ V/ Ref AgCl. L'intensité atteint 35 mA au début de l'électrolyse et la ddp 17,5 V aux bornes du réacteur. Après 2 h 20 environ, l'intensité diminue jusqu'à 3 mA puis remonte à 10 mA après nettoyage de la cathode. Après 3 h 50, la consommation d'électricité a atteint 153 coulombs, soit 3 F/Mole de substrat. L'électrolyse est alors arrêtée. La CCM montre qu'il reste encore du produit de départ (Rf 0,77) et qu'il s'est formé un produit principal polaire peu sensible sous UV (Rf 0,27).

Traitement et purification :

Le solvant du milieu réactionnel est chassé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif et à température peu élevée (<35 °C) pour limiter les éventuelles décompositions.

Le résidu est repris par 20 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml d'eau distillée. Les produits de réaction sont extraits par la phase organique et l'électrolyte reste dans la phase aqueuse. Celle-ci est à nouveau extraite 2 fois par le solvant ($\approx 2 \times 10$ ml). Les phases organiques sont réunies et lavées par de l'eau distillée (≈ 20 ml). Après décantation, la phase organique finale est séchée sur sulfate de sodium anhydre puis le solvant est chassé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif (température <35 °C).

On isole ainsi 198 mg de produit brut qui est purifié par chromatographie sous-pression semi préparative en phase inverse. Les solvants d'élution sont chassés évaporés et les produits isolés sont séchés sous courant d'azote pour éliminer les dernières traces de solvant.

On isole :

- produit attendu : 57 mg
- produit de départ restant 106,6 mg

Taux de transformation : 48 %

Rendement chimique : 37,5 %

rendement corrigé (sur disparu) : 77 %

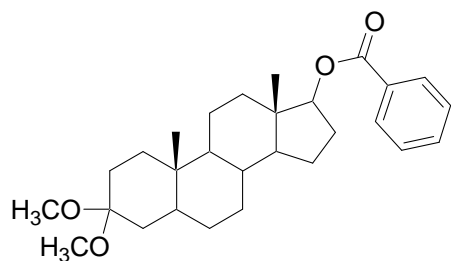
Analyse structurale du dérivé 3.5 :

RMN ^1H (δ, ppm) (CDCl_3, 400 MHz)	Disparition des <i>CH</i> aromatiques : 3,63 (t, 1H, 17- <i>CH</i> OH), $J = 7,1\text{Hz}$ 2,4 (1H), 2,3 à 2,2 (1H), 2,1 à 1,95 (3H), 1,8 (dt, 1H), 1,7 (dq, 1H), 1,65 à 1,2 (15H), 1,05 (td, 1H), 1,00 (s, 3H, 19- CH_3), 0,95 à 0,9 (1H), 1,9 (1H), 0,74 (s, 3H, 18- CH_3), 0,72 (td, 1H)
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	291 (MH^+), 308 ($\text{MH}^+ + \text{NH}_3$)
IR (cm^{-1}, CCl_4)	3624 (<i>OH</i>), 2929 et 2850 (<i>CH</i>) ; 1715 (3- <i>C=O</i>) ; 1445, 1058

Benzoate d'androstanolone (départ)

RMN ^1H (δ, ppm) (CDCl_3, 400 MHz)	8,04 (d, 2H, <i>CH</i> arom ortho), 7,55 (t, 1H, <i>CH</i> arom para), 7,44 (t, 2H, <i>CH</i> arom méta), 4,84 (t, 1H, 17- <i>CH</i>), 1,04 (s, 3H, 19- CH_3), 0,96 (s, 3H, 18- CH_3),
---	--

Préparation de 3.9 : produit de méthanolyse en 3 du benzoate d'androstanolone



$C_{28}H_{40}O_4$
Exact Mass: 440,29
Mol. Wt.: 440,61

3.9

Appareillage et réacteur : (voir essai précédent : montage ESO AMEL)

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte : volume du solvant : 25 ml	
- méthanol	75 % (v/v)
- tétrahydrofuranne	25 % (v/v)
- chlorure de magnésium	0,1 Mol.l ⁻¹
- benzoate d'androstanolone	100,7 mg (0,255 mMol)

Composition de l'anolyte : volume de solvant : 25 ml,
même mélange de solvant (sans substrat), mêmes électrolytes.

Déroulement de l'électrolyse :

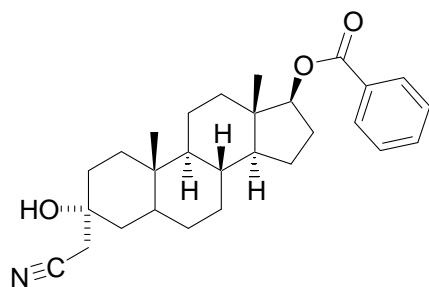
Le potentiel de la cathode est fixé à $-2,3$ V/ Ref AgCl.
En fait, le substrat se transforme progressivement en dérivé moins polaire sans nécessité de faire passer du courant. Ce qui a été vérifié ultérieurement sur un essai témoin.

Le traitement est analogue à celui du premier essai.

La transformation du substrat dans le nouveau dérivé est pratiquement quantitative.

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	8,03 (d, 2H, CH arom ortho, $J = 8,4$ Hz), 7,55 (t, 1H, CH arom para, $J = 7,4$ Hz), 7,43 (t, 2H, CH arom méta, $J = 7,7$ Hz), 4,83 (t, 1H, 17- CH), 3,19 (s, 3H, 3-O CH ₃), 3,14 (s, 3H, 3-O CH ₃), 0,92 (s, 3H, 19- CH ₃), 0,81 (s, 3H, 18- CH ₃),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2947, 2853, 2827 (CH) ; 1719 (O- C=O); 1549, 1450, 1275 (C-O), 1114,

Préparation de 3.10 et 3.11 : produits d'addition de l'acétonitrile sur la cétone du benzoate d'androstanolone :



C₂₈H₃₇NO₃
Exact Mass: 435,28
Mol. Wt.: 435,60

Diastéréoisomères **3.10** et **3.11**

Appareillage : (voir ci-dessus : montage ESO AMEL)

Réacteur :

Le récipient du réacteur est constitué par un creuset en carbone vitreux qui sert aussi de cathode. L'anode en magnésium est consommable. Elle est disposée concentriquement à égale distance des parois et du fond du creuset.

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Carbone Vitreux	creuset	Diamètre 3, hauteur 6	environ : 20 cm ²
anode	Magnésium	barreau	Diamètre 1	
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte : Ref AgCl			

Composition du milieu d'électrolyse :

Volume des solvants : 25 ml

- acétonitrile 75 % (v/v)
- tétrahydrofurane 25 % (v/v)
- tétrafluoborate de tétraéthylammonium 0,1 Mol.l⁻¹
- acétate de tétraméthylammonium 0,02 Mol.l⁻¹
- benzoate d'androstanolone 202,1 mg soit 0,512 mMol

Déroulement de l'électrolyse :

Le potentiel de la cathode est fixé à - 2,5 V/ Ref AgCl

Au début de l'électrolyse, l'intensité atteint 26 mA et la ddp 4 V aux bornes du réacteur. En cours d'essai, il se forme un trouble dans la solution. On ajoute 2x2 ml de THF pour le dissoudre. Après 3 h, l'intensité a diminué jusqu'à 15 mA et la ddp à 3 V. La consommation d'électricité a atteint alors 195 coulombs, soit 3,9 F/Mole de substrat. L'électrolyse est alors arrêtée. On observe un précipité sur l'anode.

Le traitement est analogue à celui du premier essai à l'exception du lavage de la phase organique qui est effectué par 20 ml de tampon aqueux pH 7 de phosphate de potassium (KH₂PO₄ 0,05 M ; K₂HPO₄ 0,05 M).

On isole ainsi 165 mg d'extrait brut.

Le traitement est analogue à celui de l'essai précédent.

Purification par CLHP préparative :

Système GILSON (voir partie expérimentale générale § F)

Colonne C₁₈ à compression radiale WATERS : Ø 24 mm, h 200 mm

Débit 15 ml/min, milieu éluant : eau 30 % / méthanol 70 %, détection 220 nm.

Injection du brut en solution dans le THF (16 ; 50 et 80 mg).

Trois fractions sont isolées (la stéréochimie des diastéréoisomères n'a pas été déterminée)

- 1) Rt 21 min : 36,0 mg (produit d'addition de l'acétonitrile **3.10**)
- 2) Rt 24 min : 27,5 mg (produit d'addition de l'acétonitrile **3.11**)
- 3) Rt 32 min : 29,6 mg (reste de benzoate d'androstanolone **3.4**)

Taux de transformation : 85 %

Rendement chimique dérivé 3.10 : 16 %

rendement corrigé (sur disparu) : 19 %

(perte importante à la purification)

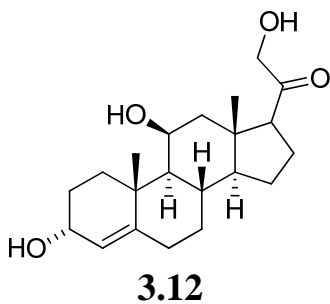
RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	8,03 (d, 2H, CH arom ortho, <i>J</i> = 7,1 Hz), 7,55 (t, 1H, CH arom para, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,43 (t, 2H, CH arom méta, <i>J</i> = 7,6 Hz), 4,83 (t, 1H, 17- CH , <i>J</i> = 8,4 Hz), 2,66 et 2,65 (2H, CH₂-CN), 0,92 (s, 3H, 19- CH₃), 0,85 (s, 3H, 18- CH₃),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	437 (MH ⁺), 454 (MH ⁺ +NH ₃)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3587 (OH), 2934 et 2855 (CH) ; 2250 (C≡N) 1720 (O-C=O); 1451, 1271 (O=C-O);, 1115, 908

Rendement chimique dérivé 3.11 : 12 %

rendement corrigé (sur disparu) : 14 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	8,03 (d, 2H, CH arom ortho, <i>J</i> = 7,1 Hz), 7,55 (t, 1H, CH arom para, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,44 (t, 2H, CH arom méta, <i>J</i> = 7,6 Hz), 4,83 (t, 1H, 17- CH , <i>J</i> = 8,4 Hz), 2,48 (s, 2H, CH₂-CN), 0,93 (s, 3H, 19- CH₃), 0,79 (s, 3H, 18- CH₃),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	437 (MH ⁺), 454 (MH ⁺ +NH ₃)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3591 (OH), 2972, 2932 et 2852 (CH) ; 2239 (C≡N) 1719 (O-C=O); 1450, 1275 (O=C-O);, 1115, 908

Préparation de 3.12 : produit de réduction de l'hydrocortisone en présence d'ions tétraéthylammonium :



$C_{21}H_{32}O_4$
Exact Mass: 348,23
Mol. Wt.: 348,48

Appareillage :

Alimentation stabilisée : EA 3003 S (30 Volts – 3 Ampères)

Intégrateur : IG5N Tacussel ; Milli Voltmètre : Minisis 6000 Tacussel

milliampèremètre : Circuitmat AM12

Réacteur :

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Carbone Vitreux	plaque	h = 4 ; l = 4,5	Immergé : 18 cm ²
anode	Platine	grille	h = 4 ; l = 4,5	Apparent : 18 cm ²
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte			
Réacteur	Téflon en U		voir chapitre 2, figure 2.3	
compartiments séparés	membrane cationique nafion 127			

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte : volume de solvant : 25 ml

- acétonitrile 90 % (v/v)
- tétrahydrofuranne 10 % (v/v)
- tétrafluoborate de tétraéthylammonium 0,1 Mol.l⁻¹
- acétate de tétraméthylammonium 0,02 Mol.l⁻¹
- acide acétique 0,02 Mol.l⁻¹
- hydrocortisone 101,4 mg soit 0,28 mMol

Afin d'obtenir une solution homogène, l'hydrocortisone est d'abord dissoute dans le THF pur, puis on ajoute l'acétonitrile.

Composition de l'anolyte : volume de solvant : 25 ml,
même mélange de solvant (sans substrat), mêmes électrolytes.

Déroulement de l'électrolyse :

La densité de courant est fixée à 1 mA/cm², soit une intensité de 18 mA. Le potentiel de la cathode varie de - 2,25 à - 2,5 V/ Ref AgCl. Après 1 h 50 min, en CCM l'hydrocortisone a pratiquement disparu. L'électrolyse est arrêtée. Il est passé 1,98 F/mole de substrat. Il s'est formé un produit principal de polarité moyenne (révélation à chaud en rose puis violet puis bleu par l'anisaldéhyde), un produit secondaire très polaire (même révélation) et diverses impuretés.

Extraction et purification :

Voir essai précédent

Analyse structurale de l'hydrocortisone et de divers stéroïdes de référence :

RMN ^{13}C : 169 , 170 , RMN ^{13}C et ^1H : 171 , IR : 172

Analyse structurale produit 3.12 :

RMN ^1H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	5,20 (s, 1H, 4- CH), 4,97 (s, 1H, 21- CHOH), 4,52 (s, 1H, 3- COH + d, 1H, 21- CH), 4,18 (s, 1H, 11- CHOH) 4,10 (dd, 1H, 17- HCOH), 4,0 (s, 1H, 11- COH + d, 1H, 21- CH), 2,53 (m, 1H), 2,3 (t, 1H), 1,9 à 1,75 (5H), 1,7 à 1,5 (4H), 1,5 (d, 1H), 1,3 à 1,45 (m, 2H), 1,20 (m, 1H), 1,17 (s, 3H, 19- CH₃), 0,8 à 0,9 (2H), 0,71 (s, 3H, 18- CH₃),
RMN ^1H (δ, ppm) (CDCl_3, 400 MHz Disparition des ^1H échangeables	5,21 (s, 1H, 4- CH), 4,50 (d, 1H, 21- CH), 4,28 (s, 1H, 11- CHOH), 4,20 (d, 1H, 21- CH), 3,3 (1H), 2,5 (t, 1H), 2,3 (t, 1H), (1H), 2 à 1,3 (17 H) 1,18 (s, 3H, 19- CH₃), 0,80 (s, 3H, 18- CH₃),
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	348 (MH^+),
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 348,2294 Masse calculée : 348,2301 Erreur : - 1,9
IR (cm^{-1}) (nujol)	3354 (OH), 1708 (20- C=O); 1392, 1112, 1032, 902
IR (cm^{-1}) (CH_3CN)	3620 (OH), 3537 (OH), 1735 et 1715 (20- C=O); 1635 (4- C=C);

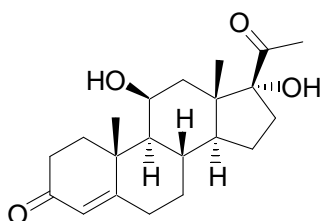
¹⁶⁹ KARTASHOV V.S., SHORSHNEV S.V., ARZAMASTEV A.P.,
Pharmaceutical Chemistry Journal, **1992**, Vol 26, N°4, 356-359.

¹⁷⁰ BHACCA N.S., GIANNINI D.D., JANKOWSKI W.S., WOLFF M.E.,
J. Am. Chem. Soc., **1973**, 95:25, 8421-8426.

¹⁷¹ TAKASHI FURUTA, NAO EGUCHI, AKITOMO YOKOKAWA, HIROMI SHIBASAKI, YASUJI KASUYA,
Steroids, **2000**, Vol 65, 4, 180-189.

¹⁷² RAO C.N.R., **Chemical Applications Of Infrared Spectroscopy**,
Academic Press, New York and London, **1963**.

Préparation de 3.13 : produit de réduction de l'hydrocortisone en présence d'ions calcium:



3.13

$C_{21}H_{30}O_4$
Exact Mass: 346,21
Mol. Wt.: 346,46

Appareillage: (voir premier essai : montage ESO AMEL)

Réacteur : (voir essai précédent : réacteur téflon en U)

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte :

- méthanol	25 ml
- chlorure de calcium	0,2 Mol.l ⁻¹
- hydrocortisone	101,1 mg (0,28 mMol)

Composition de l'anolyte : idem (sans substrat) : 25 ml,

Déroulement de l'électrolyse :

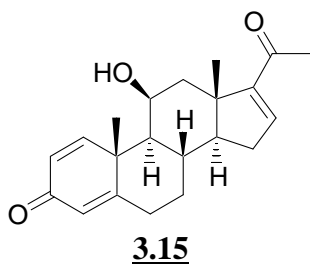
La densité de courant est fixée à 1 mA/cm², soit une intensité de 18 mA. Le potentiel de la cathode varie de - 2,25 à - 2,5 V/ Ref AgCl. Après passage de 3,15 F/mole de substrat. L'électrolyse est arrêtée. Il s'est formé un produit principal légèrement moins polaire que le départ. Taux de transformation 73 % (déterminé par CLHP).

Le traitement est analogue à celui du premier essai.

Analyse structurale produit 3.13 :

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz) * échangeables	5,56 (s, 1H, 4- CH), 4,81 (s, 1H, 11- CHOH)*, 4,28 (s, 1H, 11- CHOH), 4,24 (s, 1H, 17- COH)* 2,5 à 2,3 (m, 4H), 2,3 à 2,1 (m, 4H), 1,91 (s, 3H, 21- CH ₃), 1,9 à 1,4 (m, 8H), 1,37 (s, 3H, 19- CH ₃), 1,3 à 1,1 (m, 3H), 1 (d, 2H), 0,88 (s, 3H, 18- CH ₃), 0,8 (d, 1H),
IR (cm⁻¹) Sur pastille NaCl	3430 (OH), 2922 (CH) ; 1710 (20- C=O); 1650 (3- C=O); 1234 (C-O)
IR (cm⁻¹) (CH₃CN)	3620 (OH), 3529 (OH), 1736 et 1710 (20- C=O); 1668 (3- C=O) énone; 1617 (4- C=C);

Préparation de 3.15 : produit de réduction du desfluorodecoflène 3.14 en présence d'ions ammonium:



$C_{21}H_{26}O_3$
Exact Mass: 326,19
Mol. Wt.: 326,43

Appareillage : (montage ESO 1 : partie expérimentale générale, § B)

Réacteur :

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Graphite et plomb	plaque	h = 3,5 ; l = 1,5	Immergé : 5,25 cm ²
anode	graphite	grille	h = 3,5 ; l = 1,5	Immergé : 5,25 cm ²
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte			
Réacteur	HCy20M		voir chapitre 2, figure 2.8 et tableau 2.1	
compartiments séparés	membrane cationique nafion 127			

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte :

- méthanol 20 ml
- chlorure d'ammonium 0,1 Mol.l⁻¹
- desfluorodécoflène 96,8 mg (0,252 mMol)

Composition de l'anolyte : volume de solvant : 20 ml,
même mélange de solvant (sans substrat), même électrolyte.

Déroulement de l'électrolyse :

L'électrolyse est débutée avec une cathode de graphite.

Son potentiel est fixé à -1,7 V/ Ref AgCl, au départ puis est progressivement diminué jusqu'à -2,4 V. Après 1 h 40, on n'observe pas de transformation du produit de départ en CCM. Nous remplaçons la cathode de graphite par une en plomb. L'électrolyse est poursuivi à -1,5 puis -1,6 puis -1,7 V jusqu'à passage de 3,44 F/mole. Une partie du courant est consommé par la réduction du milieu. Il se forme un seul produit moins polaire que le desfluorodecoflène qui n'est pas totalement consommé.

Le traitement est analogue à celui du premier essai (extraction de 82,1 mg de brut).

La purification est effectuée par CLHP préparative sur colonne de silice.

On isole :

- produit attendu : 14,8 mg
- produit de départ restant 27,3 mg

Taux de transformation : 72 %

Rendement chimique : 18 %

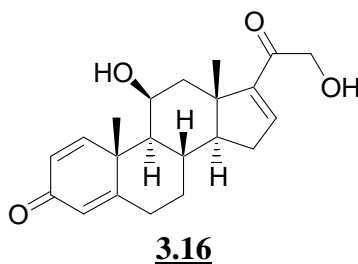
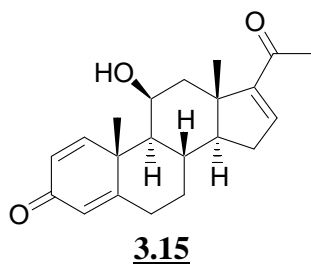
rendement corrigé (sur disparu) : 25 %

(perte importante lors de l'extraction et de la purification).

Analyse structurale du dérivé 3.15 :

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,32 (d, 1H, 1- CH , <i>J</i> = 10,1Hz), 6,68 (dd, 1H, 16- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 3,4Hz), 6,27 (d, 1H, 2- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 10,1Hz), 6,01 (t, 1H, 4- CH , <i>J</i> = 1,6Hz), 4,39 (s, 1H, 11- CHOH), 2,61 (dd, 1H, <i>J</i> = 1,6Hz, <i>J</i> = 5,5Hz, <i>J</i> = 13,6Hz), 2,52 (dd, 1H, <i>J</i> = 2,2Hz, <i>J</i> = 14,7Hz), 2,4 à 2,3 (2H), 2,25 (s, 3H, 21- CH₃), 2,3 à 2,1 (3H), 1,60 (dd, 1H), 1,49 (s, 3H, 19- CH₃), 1,35 à 1,25 (3H), 1,23 (s, 3H, 18- CH₃), 1,18 (m 1H), 1,09 (dd, 1H, <i>J</i> = 4,3Hz, <i>J</i> = 11,0Hz)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	327 (MH ⁺), fragmentation : 309 (M - 16) perte OH
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 326,1889 Masse calculée : 326,1882 Erreur : 2,1
IR (cm⁻¹, CHCl₃)	3692, 3609 (OH), 2939 (CH) ; 1660 (C=O); 1602 (C=C);

Préparation de 3.15 : produit de réduction du desfluorodecoflène 3.14 en présence d'ions calcium:



C₂₁H₂₆O₄
Exact Mass: 342,18
Mol. Wt.: 342,43

Appareillage : (montage ESO 1 : partie expérimentale générale, § B)

Réacteur :

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Carbone Vitreux	plaque	h = 3,5 ; l = 1,5	Immergé : 5,25 cm ²
anode	graphite	grille	h = 3,5 ; l = 1,5	Immergé : 5,25 cm ²
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte			
Réacteur	HCy20M		voir chapitre 2, figure 2.8 et tableau 2.1	
compartiments séparés	membrane cationique nafion 127			

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte :

- méthanol 25 ml
- chlorure de calcium 0,1 Mol.l⁻¹
- desfluorodécoflène 96,8 mg (0,252 mMol)

Composition de l'anolyte : idem (sans substrat), volume : 25 ml,

Déroulement de l'électrolyse :

Le potentiel est fixé à -1,7 V/ Ref AgCl. au départ puis à -1,8 V après 1 h 15. Après 1 h 50, le produit de départ a complètement disparu en CCM. Il se forme deux produits principaux l'un plus que le desfluorodecoflène et l'autre de Rf identique à celui formé en présence de NH₄Cl. Il est passé 0,79 F/mole. La consommation d'électricité est relativement faible par rapport au substrat engagé. Ce dernier est donc en partie consommé par une réaction chimique.

Taux de transformation : 100 %

Le traitement est analogue à celui du premier essai (extraction de 82,1 mg de brut). La purification est effectuée par CLHP préparative sur colonne de silice.

On isole :

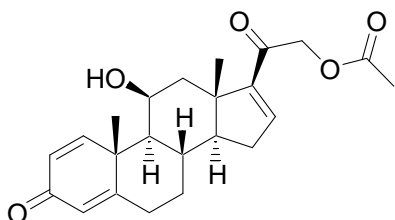
- produit **3.15** (apolaire) : 14,9 mg : **Rendement chimique** : 18 %
- produit **3.16** (polaire) : 19,5 mg : **Rendement chimique** : 23 %
(produit d'hydrolyse de l'acétate)

On peut constater une perte importante lors de l'extraction et de la purification.

Analyse structurale du dérivé 3.16 :

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,32 (d, 1H, 1- CH , <i>J</i> = 10,1Hz), 6,72 (dd, 1H, 16- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 3,3Hz), 6,27 (d, 1H, 2- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 10,1Hz), 6,01 (d, 1H, 4- CH , <i>J</i> = 1,6Hz), 4,52 (d, 1H, 21- COH , <i>J</i> = 17,9Hz), 4,41 (s, 1H, 11- CHOH), 4,39 (d, 1H, 21- COH , <i>J</i> = 17,9Hz), 2,61 (ddt, 1H, <i>J</i> = 1,5Hz, <i>J</i> = 5,5Hz, <i>J</i> = 13,6Hz), 2,50 (dd, 1H, <i>J</i> = 2,2Hz, <i>J</i> = 14,5Hz) 2,44 à 2,18 (4H), 2,1 (m, 1H), 1,63 (dd, 1H, <i>J</i> = 3,8Hz, <i>J</i> = 14,5Hz), 1,49 (s, 3H, 19- CH₃), 1,35 (dt, 1H, <i>J</i> = 6,6Hz, <i>J</i> = 11,7Hz), 1,27 (s, 3H, 18- CH₃), 1,18 (dt, 1H, <i>J</i> = 4,8Hz, <i>J</i> = 13,0Hz), 1,11 (dd, 1H, <i>J</i> = 3,9Hz, <i>J</i> = 10,9Hz)
---	---

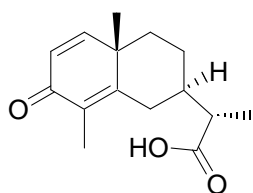
DESFLUORODECOFLENE TEMOIN :



C₂₃H₂₈O₅
Exact Mass: 384,19
Mol. Wt.: 384,47

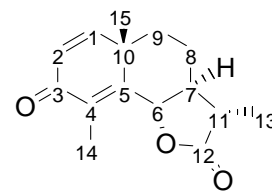
RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,32 (d, 1H, 1- CH , <i>J</i> = 10,1Hz), 6,72 (dd, 1H, 16- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 3,3Hz), 6,27 (d, 1H, 2- CH , <i>J</i> = 1,9Hz, <i>J</i> = 10,1Hz), 6,01 (d, 1H, 4- CH , <i>J</i> = 1,6Hz), 5,01 (d, 1H, 21- COH , <i>J</i> = 17,9Hz), 4,86 (d, 1H, 21- COH , <i>J</i> = 17,9Hz), 4,39 (s, 1H, 11- CHOH), 2,61 (ddt, 1H, <i>J</i> = 1,5Hz, <i>J</i> = 5,5Hz, <i>J</i> = 13,6Hz), 2,50 (dd, 1H, <i>J</i> = 2,2Hz, <i>J</i> = 14,5Hz), 2,44 à 2,18 (4H), 2,17 (s, 3H, 23- OCOCH₃), 2,1 (m, 1H), 1,63 (dd, 1H) 1,49 (s, 3H, 19- CH₃), 1,35 (dt, 1H, <i>J</i> = 6,6Hz, <i>J</i> = 11,7Hz) 1,25 (s, 3H, 18- CH₃), 1,18 (dt, 1H, <i>J</i> = 4,8Hz, <i>J</i> = 13,0Hz) 1,11 (dd, 1H, <i>J</i> = 3,9Hz, <i>J</i> = 10,9Hz)
---	--

Préparation de 3.16 : produit de réduction de la santonine 3.4 en présence d'ions tétraéthylammonium



3.17

$C_{15}H_{20}O_3$
Exact Mass: 248,14
Mol. Wt.: 248,32



Santonine : 3.4
numérotation des carbones

Appareillage : (montage ESO 2 : partie expérimentale générale, § B)

Réacteur :

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Carbone Vitreux	plaque	h = 5 ; l = 3	Immergé : 15 cm ²
anode	Platine	plaque	h = 5 ; l = 3	Immergé : 15 cm ²
référence	Ag/AgCl/méthanol/TFBTEA 0,1M/pont avec l'électrolyte			
Réacteur	HCy40M	voir chapitre 2, figure 2.8 et tableau 2.1		
compartiments séparés	membrane cationique nafion 127			

Composition du milieu d'électrolyse :

Composition du catholyte :

- acétonitrile 40 ml
- tétrafluoroborate de tétraéthylammonium 0,1 Mol.l⁻¹
- acétate de tétraméthylammonium 0,02 Mol.l⁻¹
- acide acétique 0,02 Mol.l⁻¹
- santonine 123,25 mg soit 0,500 mMol

Composition de l'anolyte : volume de solvant : 40 ml,
même mélange de solvant (sans substrat), mêmes électrolytes.

Déroulement de l'électrolyse : (à intensité imposée)

L'essai est effectué sous atmosphère d'azote. La densité de courant est fixée à 1 mA/cm², soit une intensité de 15 mA. Le potentiel de la cathode s'établit vers - 1,95 V/Ag/AgCl. La dpp aux bornes reste voisine de 6 V. Après 3 h 50 min. Il est passé 3 F/mole de substrat. L'électrolyse est arrêtée. Il s'est formé un seul produit très polaire (révélation en mauve par l'anisaldéhyde). Il reste encore beaucoup de produit de départ.

Traitement et purification :

- évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif (vide de la trompe à eau, t°C ≈ 35 °C)
- reprise du résidu par 20 ml d'eau distillée
- extraction par 20 + 10 + 10 ml d'acétate d'éthyle
- rinçage de la phase organique par 10 ml tampon phosphate aqueux pH 7 (K₂HPO₄ 0,05 M- KH₂PO₄ 0,05 M)
- rinçage de la phase organique par 10 ml d'eau distillée (une partie du produit polaire reste dans H₂O)
- extraction de la dernière phase aqueuse par 10 ml d'acétate d'éthyle
- réunion des phases aqueuses, filtration sur papier filtre et évaporation à l'évaporateur rotatif

On isole 138,6 mg de produit brut ;
Purification sur colonne de silice
On isole 33,1 mg de dérivé **3.17** purifié.

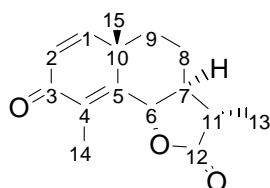
Rendement chimique (sur substrat engagé) : 27 %

(le reste du produit de départ n'ayant pas réagi n'a pas pu être estimé)

SANTONINE REDUITE 3.17 : (ouverture de la lactone)

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	6,75 (d, 1H, 1-CH, J = 9,8Hz), 6,25 (d, 1H, 2-CH, J = 9,8Hz), 2,82 (d, 1H, CH, J = 13,2Hz), 2,49(q, 1H, CH, J = 6,9), 2,07 (t, 1H, CH, J = 13,0), 1,88 (s, 3H, 14-CH ₃), 1,84 (d, 1H J = 12,4), 1,8 à 1,6 (m, 2H), 1,56 (dt, 1H) ddd, 1H, J=3,6, J=12,1, J=24,9), 1,31 (dt, 1H, J = 3,9Hz, J = 13,2Hz), 1,24 (d, 3H, 13-CH ₃ , J = 7,1Hz), 1,20 (s, 3H, 15-CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	249 (MH ⁺)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3525 (O-H), 2978 et 2933 (CH) ; 1707 (HO-C=O); 1662 (-C=O); 1611 (C=C), 1459; 1404,1283, 1223,1086

SANTONINE 3.4 : (produit de départ témoin)



C₁₅H₁₈O₃
Exact Mass: 246,13
Mol. Wt.: 246,30

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	6,68 (d, 1H, 1-CH), 6,24 (d, 1H, 2-CH), 4,77 (d, 1H, 6-OCH), 2,42 (m, 1H, 11 CH), 2,12 (s, 3H, 14-CH ₃), 2,0 (d, 1H, 9-CH, J = 1,8Hz et J = 3,4Hz), 1,85 (d, 1H, 8-CH ₂), 1,80 (dt, 1H, 7-CH ₂), 1,60 (dt, 1H, 8-CH ₂), 1,50 (dt, 1H, 9-CH ₂), 1,32 (s, 3H, 15-CH ₃), 1,27 (d, 3H, 13-CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	264 (MH ⁺ +NH ₃), 247 (MH ⁺),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2971 et 2935 (CH) ; 1794 (O-C=O : lactone); 1667 (3-C=O); 1643 (C=C), 1455; 1380, 1304, 1240, 1178, 1135, 1031

Etude complémentaire :

Dans le méthanol, en présence d'acétate de lithium (0,1 M), acide acétique (0,02 M), la santonine donne un résultat complètement différent. Elle se réduit en deux dérivés polaires (mais moins que **3.17**), qui sont invisibles sous UV à 254 nm en CCM et se révèlent en bleu-vert à l'anisaldéhyde. Ceux-ci se décomposent lors de la purification en donnant entre autres des produits apolaires. Ils n'ont pas pu être identifiés en RMN. Toutefois, un spectre IR tracé sur un extrait brut indique le maintien de la bande lactone à 1787 nm et la quasi disparition de la bande carbonyle à 1669. On observe aussi diverses bandes vers 3641, 3603, 3553, 3499 attribuables à des liaisons OH.

Il semble que dans ces conditions, le carbonyle en position 3 se soit réduit en hydroxy.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4

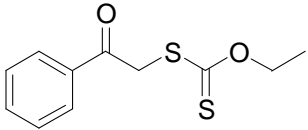
LES REACTIONS RADICALAIRES
IMPLIQUANT LE GROUPEMENT
XANTHATE

PREPARATION DE XANTHATE PAR SUBSTITUTION NUCLEOPHILE :

Méthode générale 4.A. :

Dissoudre 10 mmol de dérivé halogéné dans 20 ml d'acétone sous atmosphère inerte (azote), à l'abri de la lumière et à froid (bain de glace fondante). Sous agitation, ajouter par portion 1,1 équivalent d'*O*-éthyl xanthate de potassium. Maintenir l'agitation 1 heure en laissant la température remonter à l'ambiante. Puis évaporer l'acétone sous vide et reprendre le résidu par le dichlorométhane (40 ml). Laver la phase organique par 2x20 ml d'eau distillée, sécher sur sulfate de sodium anhydre, filtrer et évaporer le solvant sous vide. Purifier le produit obtenu par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Dithiocarbonic acid [2-(phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester (4.2)

	$C_{11}H_{12}O_2S_2$ Exact Mass: 240,03 Mol. Wt.: 240,34	
---	--	--

Mode opératoire : (selon la méthode générale A)

On prépare une solution de 3,09 g (20 millimoles) de 2-phényl-2-oxo-1-chloro éthane (**4.1**) dans 40 ml d'acétone dans un erlenmeyer. On ajoute 3,52 g (22 millimoles) de *O*-éthyl xanthate de potassium par petites fractions. Après 1 h 30 de réaction, le solvant est évaporé et le produit de réaction est extrait. On isole 4,20 g d'une huile très légèrement jaune.

Rendement 87 % (brut d'extraction)

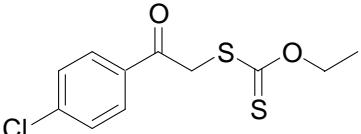
Purification : sur colonne de gel de silice (éther de pétrole/diéthyle éther : 95/5).

On isole 3,66 g de produit attendu purifié.

Rendement : 76 % (solide blanc).

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	8.03 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,62 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,51 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 4,67 (s, 2H, CO- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 4,64 (q, 2H, O <i>CH</i> ₂), 1,40 (t, 3H, <i>CH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	241 (MH ⁺) ; M+2 = 11,7 % : 2 soufres 258 (MH ⁺ +NH ₃)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3068, 2989, (<i>CH</i>); 1702 (<i>C=O</i>); 1692 (<i>C=C Ar</i>); 1599, 1449, 1288, 1273, 1227 (<i>C-O</i>) ; 1148, 1113, 1054 (<i>C=S</i>),

Dithiocarbonic acid [2-(4-chloro-phényl)-2-oxo-ethyl] ester O-ethyl ester (4.4)

	$C_{11}H_{11}ClO_2S_2$ Exact Mass: 273,99 Mol. Wt.: 274,79
---	--

Mode opératoire : (selon la méthode générale A)

On prépare une solution de 1,90 g (10 millimoles) de 2-(4-chloro-phényl)-2-oxo-1-chloro éthane dans 20 ml d'acétone dans un erlenmeyer. On ajoute par petites fractions 1,705 g (soit 10,7 millimoles) de xanthate de potassium. Après 1 h de réaction, le solvant est évaporé et le produit de réaction est extrait.

On isole 2,65 g de produit brut : rendement 96 % (sur brut d'extraction).

Purification : sur colonne gel de silice. On isole 2,425 g de produit attendu.

Rendement : 88 % (solide blanc)

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,96 (d, 2H, CH arom, $J = 8,6$ Hz), 7,47 (d, 2 H, CH arom, $J = 8,6$ Hz), 4,63 (q, 2H, OCH_2 , $J = 7,1$ Hz), 4,62 (s, 2H, CO- CH₂), 1,40 (t, 3H, CH_2 - CH₃ , $J = 7,1$ Hz)
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	213,09 (OC S), 191,24 (C=O), 140,24 (C-Cl Ar), 134,12 (C-CO Ar), 129,82 (2H, CH Ar), 129,11 (2H, CH Ar), 70,82 (OCH_2), 43,34 (CO- CH_2), 13,71 (CH_2 - CH_3),
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	275 et 277 (MH^+) monochloré 292 et 294 ($MH^+ + NH_3$) monochloré
IR (cm^{-1}, CCl_4)	2988, 2902 (CH); 1704 (C=O); 1690 (C=C Ar); 1590, 1575, 1488 (<i>p-Cl</i>), 1400, 1287, 1270, 1230 (C-O) ; 1149, 1113, 1093, 1052 (C=S), 1009, 993

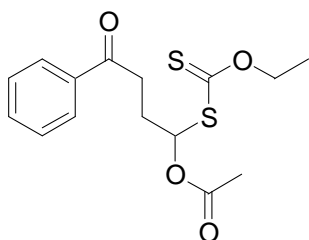
PREPARATION DE XANTHATES PAR ADDITION RADICALE :

Méthode générale 4.B. :

Dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant à reflux, introduire 1 mmol de xanthate dans 1 ml de 1,2-dichloroéthane*. Ajouter 2 équivalents d'oléfine. Porter la solution à ébullition en l'agitant et la maintenir sous atmosphère inerte (azote). Après 15 min à reflux, ajouter 0,05 mmol de peroxyde de dilauroyle (DLP), puis 0,02 mmol chaque heure jusqu'à consommation quasi totale du xanthate de départ (contrôle par CCM). Ensuite, évaporer le solvant sous vide et purifier le produit obtenu sur colonne de gel de silice.

* D'autres solvants peuvent être utilisés (par exemple l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile).

Acétic acid 1-ethoxythiocarbonyl sulfanyl-4-phényl-4-oxo-butyl ester (4.5)



C₁₅H₁₈O₄S₂
Exact Mass: 326,06
Mol. Wt.: 326,43

Mode opératoire : (selon la méthode générale 4.B.)

On prépare une solution de 242 mg (1 millimole) de dithiocarbonic acid O-ethyl ester (2-phényl-2-oxo-ethyl] ester (xanthate d'acétophénone 4.2) dans 1 ml d'acétonitrile (+ tétrafluoborate de tétraéthylammonium 10⁻¹ M.l⁻¹). On ajoute 172 mg d'acétate de vinyle (2 millimoles). On ajoute 40 mg de dilauroyl peroxyde (5 moles%) puis 8 mg chaque heure jusqu'à disparition du produit de départ (soit au total 5 ajouts ; 6 heures de réaction).

Remarques : ce milieu est utilisé pour les études de l'initiation par voie électrochimique. Il a pour but de montrer que cet électrolyte ne gêne pas la réaction radicalaire sur les xanthates.

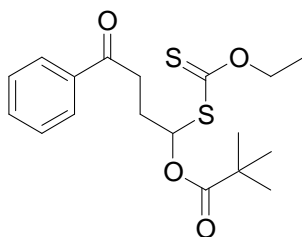
Purification : par chromatographie préparative sous pression sur système Gilson, sur colonne de silice hypersil H5/25F, 5 μm (diamètre 21 mm, longueur 250 mm).

On isole 201,3 mg de produit attendu pur.

Rendement : 61 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7,95 (d, 2H, CH arom, J = 7,3 Hz), 7,57 (t, 1H, CH arom, J = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2 H, CH arom, J = 7,7 Hz), 6,74 (t, 1H, O-CH-S, J = 6,5Hz), 4,64 (m, 2H, O-CH ₂), 3,15 (m, 2H, COCH ₂), 2,40 (m, 2H, CH-CH ₂), 2,07 (s, 3H, OCOCH ₃), 1,41 (t, 3H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,1Hz)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	344 (MH ⁺ +NH ₃), (M+2 = 12,5 % : 2 soufres), 267 (MH ⁺ - 59) perte de O(C=O)CH ₃ , (M+2 = 11 % : 2 soufres), 205 (MH ⁺ -121) perte de S(C=S)OCH ₂ CH ₃ ,
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3030, 2984, 2960, 2935, 2823 (CH) ; 1751 (O-C=O); 1693 (Ar-C=O), 1599, 1449, 1371, 1227 (C-O) ; 1112, 1053 (C=S) ; 1024
UV nm	242 (fonction acétophénone), 282 (groupe xanthate)

2,2-Diméthyl-propionic acid 1-ethoxythiocarbonyl sulfanyl-4-phényl-4-oxo-butyl ester (4.6)



$C_{18}H_{24}O_4S_2$
Exact Mass: 368,11
Mol. Wt.: 368,51

Mode opératoire : (selon la méthode générale 4.B.)

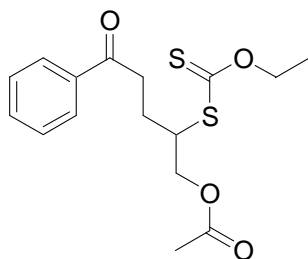
On prépare une solution de 1,28 g (5 millimoles) de dithiocarbonic acid *O*-ethyl ester (2-phényl-2-oxo-ethyl] ester (xanthate d'acétophénone 4.2) dans 5 ml d'acétate d'éthyle. On ajoute 1,28 g de pivalate de vinyle (10 millimoles). On porte à ébullition sous atmosphère inerte. Après 15 min, on ajoute 100 mg de dilauroyl peroxyde (5 moles%) puis 40 mg (2 moles%) chaque heure jusqu'à disparition du produit de départ (après 6 heures de réaction).

Purification : colonne de gel de silice. On isole 1,314 g de produit attendu.

Rendement : 64 %

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,95 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 7,1$ Hz), 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, $J = 7,4$ Hz), 7,47 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, $J = 7,6$ Hz), 6.72 (t, 1H, O- <i>CH</i> -S, $J = 6.5$ Hz), 4.63 (dq, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , $J = 1,7$ Hz et $J = 7,1$ Hz), 3.13 (dt, 2H, CO <i>CH</i> ₂ , $J = 2.5$ Hz et $J = 7.0$ Hz), 2.41 (m, 2H, CH- <i>CH</i> ₂), 1,41 (t, 3H, CH ₂ - <i>CH</i> ₃ , $J = 7,1$ Hz), 1,19 (s, 9H, C(<i>CH</i> ₃) ₃),
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	210,08 (OC S), 197,85 (C=O), 176,68 (O-C=O), 136,53 (C-CO Ar), 133,23 (C Ar), 128,64 (2H, CH Ar), 127,99 (2H, CH Ar), 80,25 (O-CH-S), 70,18 (OCH ₂), 38,86 (OOC-C), 34,16 (CO-CH ₂), 28, 62 (CH ₂ -CH ₂), 26,95 (3 C-CH ₃), 13,66 (CH ₂ -CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	386 (MH ⁺ +NH ₃) (M+2 = 12,9 % : 2 soufres), 369 (MH ⁺) très faible, 267 (MH ⁺ -101) (M+2 = 11,5 % : 2 soufres), perte de O(C=O)C(CH ₃) ₃ , 247 (MH ⁺ -121) (non soufré) perte de S(C=S)OCH ₂ CH ₃ ,
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2981, 2935, 2905, 2872 (<i>CH</i>) ; 1740 (O-C=O); 1693 (Φ -C=O); 1479, 1449, 1365; 1275, 1228 (C-O), 1135, 1111, 1051 (C=S), 1032

Acetic acid 2-ethoxythiocarbonylsulfanyl-5-phényl-5-oxo-pentyl ester (4.7)



C₁₆H₂₀O₄S₂
Exact Mass: 340,08
Mol. Wt.: 340,46

Mode opératoire : (selon la méthode générale 4.B.)

On prépare une solution de 1,21 g (5 millimoles) de dithiocarbonic acid *O*-ethyl ester (2-phényl-2-oxo-ethyl] ester (xanthate d'acétophénone : 4.2.) dans 10 ml d'acétonitrile. On ajoute 1,00 g d'acétate d'allyle (10 millimoles). On porte à ébullition sous atmosphère inerte. Après 15 min, on ajoute 100 mg de dilauroyl peroxyde (5 moles%) puis 40 mg (2 moles%) chaque heure jusqu'à disparition du produit de départ (après 5 ajouts de 40 mg).

Purification : colonne de gel de silice. On isole 1,30 g de produit purifié attendu.

Rendement : 79 % (huile légèrement jaune)

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7,95 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,2 Hz), 7,56 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,45 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 4,61 (m, 2H, O- <i>CH</i> ₂), 4,36 (m, 1H, AcO- <i>CH</i>), 4,28 (m, 1H, AcO- <i>CH</i>), 4,07 (m, 1H, S- <i>CH</i>), 3,17 (m, 2H, CO- <i>CH</i> ₂), 2,31 (m, 1H, SCH- <i>CH</i>), 2,06 (s, 3 H, OCO- <i>CH</i> ₃), 2,02 (m, 1H, SCH- <i>CH</i>), 1,39 (t, 3H, CH ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz),
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100,5 MHz)	212,78 (OC S), 198,63 (C=O), 170,56 (O-C=O), 136,64 (C-CO Ar), 133,14 (CH Ar), 128,58 (2H, CH Ar), 127,96 (2H, CH Ar), 70,24 (OCH ₂), 65,68 (OCH ₂ -CHS), 48,99 (CH ₂ -CH-S), 35,55 (CO-CH ₂), 25,06 (CH ₂ -CH ₂), 20,70 (CO-CH ₃), 13,64 (CH ₂ -CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	341 (MH ⁺) M+2 = 12,3 % : 2 soufres, 358 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 12,6 % : 2 soufres 281 (MH ⁺ - 59) perte de O(C=O)CH ₃ ; M+2 = 10,2 % : 2 soufres
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3062, 2984, 2926, 2900 (<i>CH</i>) ; 1749 (O-C=O); 1692 (Φ-C=O); 1599, 1582, 1449, 1381; 1364, 1226 (C-O), 1181, 1147, 1112, 1049 (C=S),

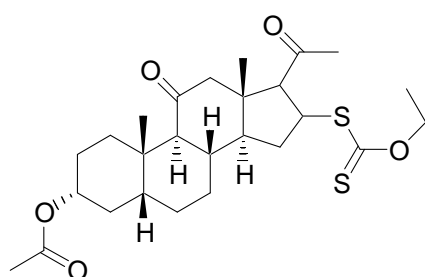
PREPARATION DE XANTHATE PAR ADDITION DE MICHAËL :

Méthode générale 4.C. :

Dissoudre 1 mmol de dérivé insaturé dans 1,5 ml de dichlorométhane et 1,5 ml d'acide trifluoroacétique. Opérer sous atmosphère inerte (azote). Refroidir la solution à 0°C. Ajouter par petites portions 3 mmol d'*O*-éthyle xanthate de potassium. Agiter plusieurs heures en suivant la disparition du produit de départ. Evaporer le solvant sous vide. Reprendre au dichlorométhane et laver à l'eau. Sécher la phase organique, filtrer et évaporer le solvant sous vide. Purifier le produit obtenu sur colonne de silice.

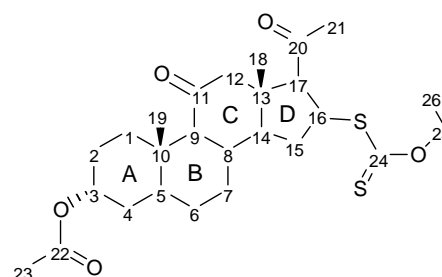
Remarques : Les conditions doivent être optimisées au cas par cas. Selon le dérivé traité, il peut être nécessaire d'ajouter du dichlorométhane pour obtenir sa dissolution complète voire d'ajouter du tétrahydrofurane pour certains stéroïdes. Dans nos essais, l'acide acétique donne des taux de transformation très faible.

3-acétoxy-16- dithiocarbonate acid *O*-éthyl-ester-11 β -hydroxypregna-20-one (4.9)



Produit attendu

C₂₆H₃₈O₅S₂
Exact Mass: 494,22
Mol. Wt.: 494,71



numérotation des carbones

RMN ¹⁷³ : (Attribution ¹³C) :

Mode opératoire :

On prépare une solution de 3,72 g de delta oxolane (4.1.) (3-acétoxy-11 β -hydroxy-16-ène-pregna-20-one) (10 millimoles) dans 20 ml de dichlorométhane. On ajoute 2,28 g d'acide trifluoroacétique (20 millimoles) puis par petites fractions 1,60 g d'*O*-éthyl xanthate de potassium (10 millimoles). Après agitation 1 h 20, on ajoute à nouveau 1,60 g d'*O*-éthylxanthate (10 millimoles). et 1,14 g d'acide trifluoroacétique (10 millimoles). Après agitation pendant une nuit, la réaction est complète. Après évaporation du solvant et extraction, on recueille 4,78 g de produit attendu (meringue beige, quasi pure en CCM).

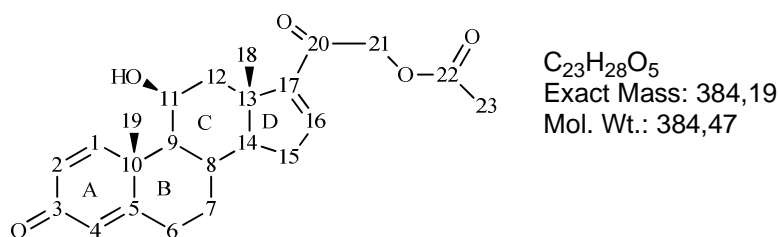
Rendement : 96 % (sur brut extrait)

¹⁷³ José Alberto RIUZ GARCIA J.A.R., Fernando A. VERDECIA NAVARO F.A.V., Herman T. VELEZ CASTRO, *Magnetic Resonance In Chemistry*, **1994**, 32, 9, 547-549.

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	Groupe xanthate : 4,61 (q, 2H, 25-OCH ₂), 1,39 (t, 3H, 26-CH ₂ -CH ₃ , J = 7,1Hz), 7,25 (d, 2H, 2-CH J = 7,1Hz), 6,27 (d, 2H, 1-CH J = 7,1Hz), 6,00 (s, 1H 4-CH), 2,15 (s, 3H, 23-AcO-CH ₃), 1,44 (s, 3H, 19-CH ₃), 1,03 (s, 3H, 18-CH ₃)
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100,5 MHz)	Groupe xanthate : 212,98 (24-OC S), 69,93 (25-OCH ₂), 13,78 (26-CH ₃) 208,31 (20-C=O), 204,41 (11-C=O), 170,50 (22-C=O), 73,68 (3-CH), 66,18 (17-CH), 56,66 (12-CH ₂) , 54,02 (9-CH), 51,57 (14-CH), 47,64 (13-C) , 45,30 (16-CH), 42,45 CH (5-CH), 36,44 (8-CH), 34,78 (1-CH ₂), 34,11 (4-CH ₂), 34,08 (10-C), 32,37 (7-CH ₂), 31,53 (21-CH ₃), 27,22 (6-CH ₂), 26,76 (8-CH ₂), 26,19 (15-CH ₂), 22,95 (23-CH ₃), 21,40 (18-CH ₃),, 14,91 (19-CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	495 (MH ⁺), 512 (MH ⁺ +NH ₃), 436 (MH ⁺ - 59) perte de O(C=O)CH ₃
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2933, 2869 (CH) ; 1735 (O-C=O); 1712 (C=O); 1452, 1361, 1238 (C-O), 1111, 1055 (C=S),

21-acétoxy-11β-hydroxy-3,20-dione-pregna-1,4,16-triene : (4.10.)

(produit de départ : desfluorodecoflène)



Analyse structurale du desfluorodecoflène : références bibliographiques

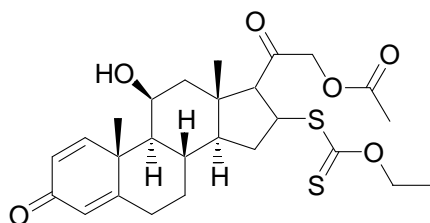
RMN ¹H et ¹³C : ref ¹⁷⁴

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7.31 (d, 1H, 1-CH, J = 10.1Hz), 6.73 (dd, 1H, 16-CH, J = 1.9Hz, J = 3.3Hz), 6.27 (dd, 2-CH,, 1H, J = 1.9Hz, J = 10.1Hz), 6.01 (s, 1H, 4-CH, J=1.5Hz), 5.01 (d, 1H, 21-CH, J = 16.1Hz), 4.86 (d, 1H, 21-CH, J = 16.1Hz), 4,40 (s, 1H, 11-CH), 2,17 (s, 3H, 23-AcO-CH ₃), 1,49 (s, 3H, 19-CH ₃), 1,25 (s, 3H, 18-CH ₃)
---	--

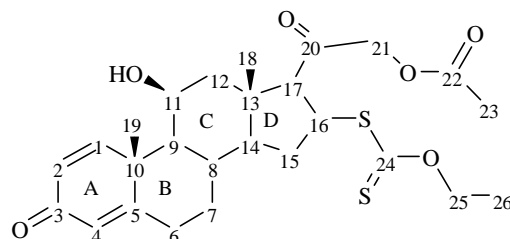
¹⁷⁴ RACHWAL S., POP E., BREWSTER M. E.,
Steroids, **1996**, 61, 525-530.

16-dithiocarbonic acid -O-éthylester S-[21-acétoxy-11 β -hydroxy-3,20-dione-pregna-1,4-diene] ester (4.11) :

(produit d'addition de Michaël d'un groupe xanthate sur le desfluorodécoflène)



$C_{26}H_{34}O_6S_2$
Exact Mass: 506,18
Mol. Wt.: 506,68



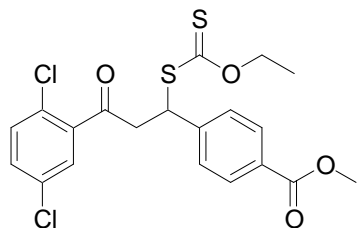
Mode opératoire :

On prépare une solution de 700,2 mg (2 millimoles) de desfluorodécoflène (4.10.) dans 2 ml de dichlorométhane. La solution est refroidie par un bain de glace fondante. On ajoute 0,6 ml d'acide trifluoroacétique (4 millimoles) et deux fois 323 mg d'*O*-éthyl xanthate de potassium. (4 millimoles). La réaction est suivie par analyse CCM. Après agitation 2 h d'agitation, on ajoute à nouveau 0,6 ml d'acide trifluoroacétique (4 millimoles) et 321 mg d'*O*-éthyl xanthate de potassium. (2 millimoles). Après agitation pendant une nuit, on ajoute encore 2 millimoles d'*O*-éthyl xanthate de potassium. Après extraction, on isole 647 mg de produit attendu.

Rendement : 67 % sur brut d'extraction

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	Groupe xanthate : 4,61 (m, 2H, 25- OCH_2), 1,39 (t, 3H, 26- CH_2-CH_3 , $J = 7,1$ Hz), 7,24 (d, 2H, 1- CH , $J = 10,1$ Hz), 6,27 (d, 2H, 2- CH , $J = 10,1$ Hz), 6,01 (s, 1H, 4- CH), 4,75 (d, 1H, 21- CH , $J = 16,9$ Hz), 4,40 (d, 1H, 21- CH , $J = 16,9$ Hz), 2,16 (s, 3H, 23-AcO- CH_3), 1,44 (s, 3H, 19- CH_3), 1,03 (s, 3H, 18- CH_3)
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	Groupe xanthate : 212,85 (24-OC S), 69,06 (25- OCH_2), 13,72 (26- CH_3) 200,41(20- $C=O$), 186,35 (3- $C=O$), 170,29 (5- C), 169,30 (22- $O-C=O$), 155,65 (1- CH), 128,17 (2- CH), 122,60 (4- CH), 69,95 (21- CH_2), 69,44 (11- $CHOH$), 63,94 (17- CH), 55,36 (14- CH), 55,27 (9- CH), 47,35 (12- CH_2), 45,19 (16- CH), 45,06 (13- C), 43,91 (10- C), 35,38 (15- CH_2), 33,59 (7- CH_2), 31,74 (6- CH_2), 30,75 (8- CH), 21,03 (23-AcO- CH_3), 20,38 (19- CH_3), 16,15 (18- CH_3)
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	507 (MH^+), $M+2 = 10$ % : 2 soufres 447 ($MH^+ - 59$) perte de $O(C=O)CH_3$; 385 ($MH^+ - 121$) perte de $S(C=S)OCH_2CH_3$,
IR (cm^{-1}, CCl_4)	3615, 3553 (COH), 2966, 2934, (CH) ; 1754 ($O-C=O$); 1734 ($C=O$), 1667 ($C=C-C=O$), 1632, 1452, 1375, 1273, 1231 ($C-O$) , 1149, 1112, 1055 ($C=S$), 1032

Dithiocarbonic ester *O*-ethyl ester [3-(2,5-dichloro phényl)-3-oxo-1-*p*-benzoate méthyl ester] propyl (4.13) (réaction test) :



C₂₀H₁₈Cl₂O₄S₂
Exact Mass: 456,00
Mol. Wt.: 457,39

Mode opératoire :

On prépare une solution de 671 mg (2 millimoles) de chalcone dichlorée (4.10.) dans 2 ml de dichlorométhane. La solution est refroidie par un bain de glace fondante. On ajoute 645 mg. d'*O*-éthyl xanthate de potassium (4 millimoles) et trois équivalents d'acide trifluoroacétique (6 millimoles).

Après réaction, on isole par extraction 896 mg d'une huile épaisse très légèrement jaune.

Rendement : 97 % (sur extrait brut)

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7,98 (d, 2H, <i>CH</i> Ar, <i>J</i> = 8,4 Hz), 7,46 (d, 2H, <i>CH</i> Ar, <i>J</i> = 8,4 Hz), 7,33 (d, 1H, <i>CH</i> Ar, <i>J</i> = 2,2 Hz), 7,32 (s, 1H, <i>CH</i> Ar), 7,27 (d, 1H, <i>CH</i> Ar, <i>J</i> = 2,2 Hz), 5,41 (dd, 1H, S- <i>CH</i> , <i>J</i> =5,9 Hz et <i>J</i> =8,7 Hz) 4,61 (q, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1 Hz), 3,90 (s, 3H, O- <i>CH</i> ₃), 3,71 (dq, 2H, CO- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> =7,4 Hz, <i>J</i> =17,6 Hz) 1,38 (t, 3H, OCH ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1 Hz),
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl₃, 100,5 MHz)	Groupe xanthate : 211,37 (OC S), 70,23 (OCH ₂), 13,66 (CH ₃) 197,51 (C=O), 166,51 (O-C=O), 144,34 (C-CO Ar), 139,54 (C-CO Ar), 133,26 (C Ar), 132,03 (C-Cl), 131,73 (C-Cl), 129,95 (2H, CH Ar), 129,72 (CH Ar), 129,18 (CH Ar), 129,01 (CH Ar), 128,18 (2H, CH Ar), 52,11 (COO-CH ₃ , 48,91(S-CH), 48,13 (CO-CH ₂),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	457 (MH ⁺) dichloré, 474 (MH ⁺ +NH ₃) dichloré, 335 (MH ⁺ -122) perte de HS(C=S)OCH ₂ CH ₃ dichloré,
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2991, 2953, 2901, 2843 (<i>CH</i>) ; 1728 (O-C=O); épaulement (Φ-C=O); 1611, 1459, 1436; 1385, 1279, 1225 (C-O) , 1110, 1051 (C=S), 1020

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 5

ELECTROCHIMIE

DU GROUPE XANTHATE

INTRODUCTION

D'UN GROUPE XANTHATE

PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

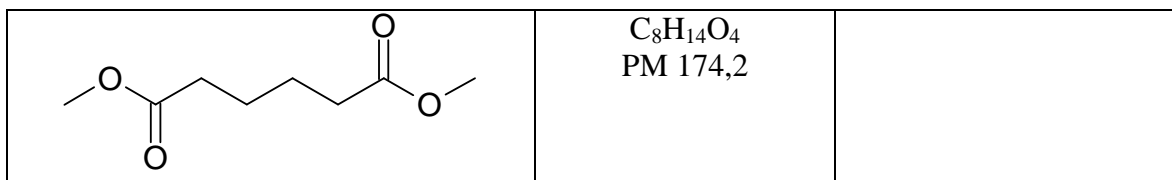
APPAREILLAGE POUR LES ELECTROSYNTHESES :

Potentiostat/galvanostat : PRG-5 Tacussel

Intégrateur : IG5N Tacussel

Milli Ampèremètre : Circuitmat AM12

DIMETHYL HEXANE 1-6 DIOÏQUE ESTER (5.4) (test de faisabilité)



Réacteur :

Electrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
anode	Platine poli	plaque	h = 2,5 ; l = 1	Immergé : 2,5 cm ²
cathode	Platine poli	plaque	h = 2,5 ; l = 1	Immergé : 2,5 cm ²
Réacteur** :	cylindrique Cellule en verre Ø int = 23 mm : voir figure 2.1. chapitre 2			
sans compartiments séparés		Agitation par barreau aimanté		

* écartement des électrodes : 11 mm.

** couvercle vissant SVL 42 mm avec joint en silicone pour obtenir l'étanchéité.

Mode opératoire : mode de travail : intensité imposée

Dissoudre 2,5 mMol d'hémisuccinate de méthyle dans 10 ml de méthanol. Ajouter 0,25 mMol de méthanolate de sodium (neutralisation à 10 Moles % de l'acide engagé). Désoxygéner le mélange par barbotage d'azote saturé en vapeur de solvant puis maintenir sous atmosphère inerte pendant toute la durée de l'essai. Maintenir le réacteur à froid en le plongeant dans un bain de glace fondante. Nous avons effectué l'électrolyse avec la différence de potentiel maximum possible avec le galvanostat soit 40 V. L'intensité fixée décroît de 145 à 105 mA (densité de courant de 58 à 42 mA.cm⁻²). Après 54 minutes, la quantité d'électricité consommée est de 363 C, soit 1,5 F/Mol de réactif. L'électrolyse est arrêtée.

Remarques : *Nous avons essayé de nous approcher au plus près des conditions opératoires décrites dans la publication (référence ³⁰) : ASHOK K. YADAV, PAUL TISSOT, HELVETIA CHIMICA ACTA, vol 67 (1984), 1698-1701 Malheureusement, le milieu est trop résistant et la densité de courant de 125 mA/cm² décrite dans la publication n'a pas pu être atteinte.*

Traitement :

- Evaporation du solvant sous vide à l'évaporateur rotatif à froid
- Reprise par du dichlorométhane
- Lavage par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium
- Lavage à l'eau distillée puis séchage de la phase organique par Na₂SO₄ anhydre
- Filtration puis évaporation du solvant sous vide à l'évaporateur rotatif

L'extrait brut est analysé tel quel. Rendement estimé à 86 %.

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	3,66 (s, 6H, OCH ₃), 2,33 (m, 4H, CO-CH ₂), 1,65 (m, 4H, CO-CH ₂ -CH ₂)
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	175 (MH ⁺); 192 (MH ⁺ +NH ₃)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2951 (CH); 1742 (C=O); 1518, 1436, 1251 (C-O), 1215, 1171

ESSAI TEMOIN D'OXYDATION DU BIS-XANTHATE SANS CARBOXYLATE :

Réacteur : voir premier essai (2 électrodes de platine)

Mode opératoire : mode de travail : intensité imposée

Dans 10 ml de méthanol, dissoudre 0,62 mMol de bis-xanthate puis 0,125 mMol de méthanolate de sodium. Désoxygéner la solution par barbotage d'azote saturé en vapeur de solvant puis maintenir sous atmosphère inerte pendant toute la durée de l'essai. Réfrigérer le réacteur en le plongeant dans un bain de glace fondante ($t^{\circ}\text{C} \approx + 10^{\circ}\text{C}$).

L'intensité est fixée à 100 mA (ddp 28 à 26 V). La densité de courant est de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en considérant que l'anode travaille sur une seule face. Après 64 minutes, la quantité d'électricité consommée est de 371 C, soit 5,96 F/Mol de bis xanthate. L'électrolyse est arrêtée. Il s'est formé un précipité jaune.

Le suivi par CLHP met en évidence la consommation du pic du bis-xanthate de 35 % ainsi que l'apparition de trois nouveaux produits.

Isolement du précipité :

Filtration sur fritté n°3, lavage au méthanol, séchage au dessiccateur. On recueille ainsi 14,7 mg de solide jaune compatible en masse au soufre sous forme S_8 .

Rendement sur bis xanthate engagé : 18 % (rendement corrigé sur disparu 50 %).

Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z) (Fragmentation)	256 (MH^+) ; 258 (MH^{+2}) = 37 % : 8 soufres
	224 (MH^+) ; 226 (MH^{+2}) = 32 % : 7 soufres
	192 (MH^+) ; 194 (MH^{+2}) = 29 % : 6 soufres
	160 (MH^+) ; 162 (MH^{+2}) = 25 % : 5 soufres

GENERATION D'UN RADICAL DE KOLBE EN PRESENCE DE BIS-XANTHATE :

Réacteur : idem premier essai (2 électrodes de platine)

Mode opératoire : mode de travail : intensité imposée

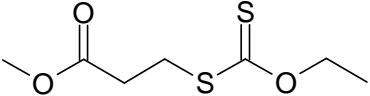
Cette méthode a été testée sur trois acides carboxyliques : l'hémisuccinate de méthyle, l'acide phénylacétique et l'acide 1-méthyl cyclohexyl 1-oïque.

Dans 10 ml de méthanol, dissoudre 1,25 mMol d'acide carboxylique, 0,62 mMol de bis-xanthate puis 0,125 mMol de méthanolate de sodium. Les autres conditions sont analogues à celles de l'essai précédent.

Le suivi par CLHP met en évidence la diminution du pic du bis-xanthate et la formation de trois nouveaux produits. Ceux-ci ont le même comportement quel que soit l'acide et ils sont semblables à ceux observés dans l'essai témoin réalisé. Par contre, lorsqu'il peut être détecté, l'acide n'est pas consommé. Il se forme un précipité de soufre dans chaque cas (18,5 mg).

Par GC/MS, on ne détecte aucun produit pouvant correspondre au couplage attendu.

THIOCARBONATE O-ETHYL ESTER [METHYL 3-PROPIONIC ESTER (5.10)]

	$C_7H_{12}O_3S_2$ PM 208,30	
---	--------------------------------	--

Appareillage et réacteur : voir essai précédent excepté la cathode

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
anode	Platine poli	plaque	h = 2,5 ; l = 1	Immergé : 2x2,5 cm ² *
cathode	Inox (cylindre)	grille	h = 2,5 ; Ø ≈ 2	Immergé : ≈ 16 cm ²

* on peut considérer que l'anode travaille sur ses deux faces.

Mode opératoire : mode de travail : intensité imposée (référence ²⁹),

Dissoudre 2 mMol d'hémisuccinate de méthyle dans 10 ml d'acétonitrile. Ajouter 1 mMol de xanthate de potassium puis 150 µl de solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 40 % (neutralisation à environ 10 Moles % de l'acide engagé). Désoxygéner le mélange par barbotage d'azote saturé en vapeur de solvant puis maintenir sous atmosphère inerte pendant toute la durée de l'essai. Maintenir le réacteur à froid en le plongeant dans un bain de glace fondante.

L'intensité est maintenue à 50 mA (ddp 14 à 15 V). La densité de courant est de 10 mA.cm⁻², considérant que l'anode travaille sur ses deux faces soit 5 cm². Après 139 minutes, la quantité d'électricité consommée est de 301 C, soit 1,55 F/Mol de réactif. L'électrolyse est arrêtée.

Traitement et purification :

- Evaporation du solvant sous vide : on isole 122,4 mg de cire incolore
- Reprise par 20 ml d'acétate d'éthyle
- Lavage par 20 ml d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium 0,2 M
- Décantation, extraction par 2x10 d'acétate d'éthyle
- Lavage de la phase organique par 2x10 ml d'eau distillée (pH 7)
- Isolement de 9 mg de brut.

L'extrait brut est purifié deux fois de suite par CLHP préparative sur colonne de silice afin d'obtenir un échantillon suffisamment pur.

On isole 0,8 mg du dérivé attendu. Rendement estimé 0,5 %.

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	4,65 (q, 2 H, OCH ₂ , J=7,1), 3,71 (s, 3H, OCH ₃), 3,38 (t, 2 H, SCH ₂ , J=7,1), 2,78 (t, 2 H, CO-CH ₂ , J=7,1), 1,42 (t, 3 H, CH ₃ , J= 7,1),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	209 (MH ⁺) ; 211 (MH ⁺ +2) = 10,6 % : 2 soufres 226 (MH ⁺ +NH ₃) ; 228 (MH ⁺ +NH ₃ +2) = 10,4 % : 2 soufres
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2987, 2952, (CH) ; 1743 (O-C=O) ; 1437, 1357, 1220 (C-O) ; 1148, 1112, 1055 (C=S)

PRODUIT D'ADDITION DU RADICAL ET DE L'ANION SUR L'ACETONITRILE :

Lors d'une électrolyse en présence d'acide phénylacétique, nous avons isolé des traces d'un produit polaire dont l'analyse est compatible avec la structure suivante en conformité avec le mécanisme publié par KORNPROBST J.-M., LAURENT A., LAURENT-DIEUZEIDE E. (voir chapitre 8).

	$C_{17}H_{17}NO_2$ Exact Mass: 267,13 Mol. Wt.: 267,32	JP050609-1Q4
--	--	--------------

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7.33 (m, 6H), 7.19 (d, 2H, $J=7.1Hz$), 7.14 (d, 1H, $J=7.5Hz$), 4.99 (s, 2H, N- CH_2), 4.03 (s, 2H CO- CH_2), 2.44 (s, 1H, CH_3)
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	268 (MH^+) ; 285 ($MH^+ + NH_3$) ;

CONDITIONS ANALYTIQUES PAR CLHP : (système HP 1100 AGILENT)

Conditions CLHP	marque	Réf.	Nature greffage	Long. mm	Diamètre mm	\varnothing particules μm
Colonne	interchrom	N5C18-15F	nucleosil C18	150	4,6	5

Débit ml/min	1	voie A	voie B	Remarques
Milieu	Temps min	eau	acétonitrile	
Code i12a60g4	0	40	60	Isochratique produits polaires
	4	40	60	Gradient de 4 à 9 min
	9	5	95	Isochratique produits apolaires
	11,5	5	95	
	11,9	40	60	Retour aux conditions initiales

Dilution : 20 μl de milieu réactionnel dilué dans 1 ml de méthanol ; volume injecté : 10 μl

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 6

L'ELECTROCHIMIE

DU GROUPE XANTHATE

PORTE PAR UN ATOME DE CARBONE

ETUDE DE L'ELIMINATION

D'UN GROUPE XANTHATE

PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

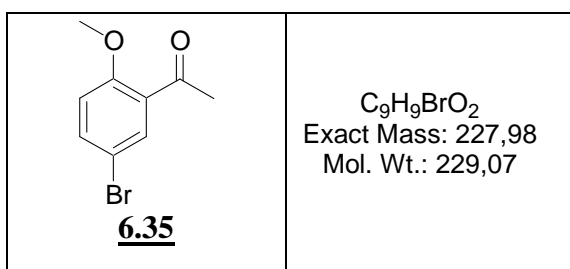
ELIMINATION DU GROUPE XANTHATE PAR REDUCTION CATHODIQUE

Pour des précisions complémentaires, se référer aux conditions opératoires générales.

Appareillage :

montage	ESO 1	mode de travail	Intensité imposée	10 mA et 5 mA
code réacteur	HCy5M	séparateur	membrane cationique nafion 117	
électrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
anode	Carbone vitreux	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4
cathode	Platine poli	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4

Préparation du 5-bromo 2-méthoxy acétophénone : 6.35



Dans le compartiment cathodique, on introduit :

- acétonitrile 5 ml
 - hydrogénosulfate de tétrabutylammonium qsp 0,2 Mol.l⁻¹
 - substrat **6.34** * 87,5 mg (soit 0,25 mMol)
- * Dithiocarbonic acid [2-(2-méthoxy-5-bromo-phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester

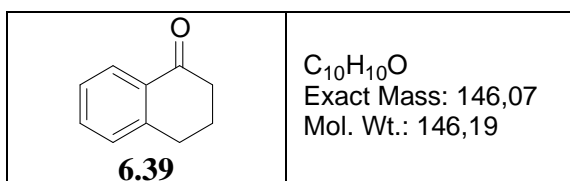
L'intensité est fixée à 10 mA jusqu'à 1,5 F/Mole (75 % de la théorie) puis elle est amenée à 5 mA jusqu'à 2 F/Mole afin de limiter les éventuelles réactions indésirables pouvant se produire sur front du milieu. La densité de courant *J* est donc de 2,5 puis 1,25 mA.cm⁻². l'électrolyse est arrêtée après passage de 2 F/mole de xanthate.

Le milieu réactionnel est traité avec quelques modifications par rapport au mode opératoire général : reprise par 10 ml d'eau distillée et extractions par 4x5 ml de d'éther de pétrole. On isole 46,7 mg d'une huile jaune assez épaisse de pureté convenable en RMN.

Rendement chimique : 81 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,82 (d, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 2,6Hz) 7,53 (dd, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 2,6Hz, <i>J</i> = 8,8Hz) 6,85 (d, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 8,8Hz) 3,89 (s, 3H, OCH ₃), 2,59 (s, 3H, CH ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	229, 231 (MH ⁺) monobromé, 246, 248 (MH ⁺ +NH ₃) monobromé
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3008, 2963, 2940, 2842 (<i>CH</i>) ; 1685 (<i>C=O</i>); 1589, 1481, 1463, 1393, 1292, 1269, 1247, 1224 (<i>C-O</i>) ; 1180, 1145, 1028

Préparation du 1-oxo tétralone : 6.39



Appareillage : idem essai précédent ; référence Ag^+/Ag (voir partie expérimentale générale)^o

Dans le compartiment cathodique, on introduit :

- acétonitrile 5 ml
 - hydrogénosulfate de tétrabutylammonium qsp 0,1 Mol.l⁻¹
 - substrat xanthate **6.38** * 66,5 mg (soit 0,25 mMol)
- * Dithiocarbonic acid [2-(1-oxo-tétralone)] ester *O*-ethyl ester

Le potentiel est imposé à - 1,9 V. L'intensité décroît progressivement de 17 à 4,2 mA en 2 h 17 min (trois prélèvements pour analyse sont effectués après 0,49 ; 2 et 2,19 F/Mole de xanthate. Celui-ci a été alors consommé à 98 %. L'électrolyse est arrêtée.

Il ne se forme qu'un seul produit qui est extrait à l'acétate d'éthyle selon le mode opératoire général.

On isole 39,2 mg de produit brut de pureté convenable en RMN (traces d'hydrocarbures aliphatiques).

Rendement chimique : pratiquement quantitatif

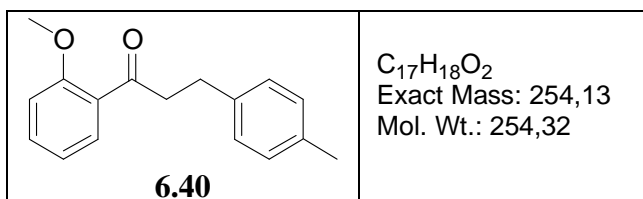
RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	8,04 (d, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,8 Hz), 7,47 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,5 Hz), 7,31 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,5 Hz), 7,25 (d, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,0 Hz), 2,97 (t, 2H, <i>COCH</i> ₂), <i>J</i> = 6,1 Hz), 2,66 (t, 2H, <i>ArCH</i> ₂), 2,15 (d,t, 2H, <i>CH</i> ₂ <i>CH</i> ₂ <i>CH</i> ₂), <i>J</i> = 6,4 Hz <i>J</i> = 12,7 Hz),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	147 (MH ⁺), 164 (MH ⁺ +NH ₃)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2954, 2871 (<i>CH</i>) ; 1688 (<i>C=O</i>); 1604, 1455, 1436, 1324, 1286, 1225; 1183, 1115, 1025,

REDUCTION SUR LES XANTHATES DE CHALCONES

Appareillage :

montage	ESO 1	mode de travail	Intensité imposée	10 mA et 5 mA
code réacteur	HCy20M	séparateur	membrane cationique nafion 117	
électrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
anode	Or	plaque	h = 4 ; l = 1,5	Immergé : 6
cathode	Platine poli	plaque	h = 4 ; l = 1,5	Immergé : 6
référence	Ag/Ag NO ₃ 0,01 M / Acétonitrile – TFB TEA 0,1 M / pont avec même électrolyte			

Préparation du: 6.40 réduction sur le xanthate secondaire



Dans le compartiment cathodique, on introduit :

- acétonitrile		20 ml	
- chlorure de tétraéthylammonium	qsp	0,1 Mol.l ⁻¹	
- Acétate de tétraméthylammonium		0,04 Mol.l ⁻¹	56,9 mg
- Acide acétique		0,04 Mol.l ⁻¹	22,8 µl
- substrat xanthate 6.40 *		0,503 mMol	188,1 mg

* *Dithiocarbonic acid [2-(1-oxo-tétralone] ester O-ethyl ester*

Le potentiel est imposé à – 1,8 V. Après passage de 2,29 F/Mole de xanthate, le milieu n'évolue plus. L'électrolyse est arrêtée. Il se forme un produit principal moins polaire que le départ et des produits secondaires plus polaires. Les produits organiques sont extraits au dichlorométhane (rinçage à l'eau distillée). Après évaporation, on isole it à l'acétate d'éthyle selon le mode opératoire général.

On isole 130,4 mg d'une huile brunâtre.

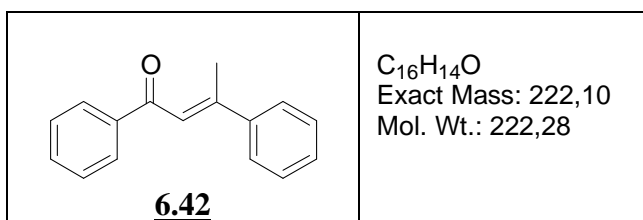
Séparation par chromatographie sur le système semi-préparatif GILSON (colonne de silice)

Ether de pétrole/acétate d'éthyle : 90/10. On isole :

- un produit de polarité moyenne révélé en mauve dont l'analyse structurale correspond au produit réduit attendu
- et un produit très polaire révélé en violet de même masse pouvant correspondre à la forme énolique.

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,68 (dd, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 1,8 Hz, <i>J</i> = 7,7 Hz), 7,45 (dt, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 1,6 Hz, <i>J</i> = 7,9 Hz), 7,11 (m, 4H, <i>CH</i> arom), 7,00 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,5 Hz), 6,95 (d, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 8,3 Hz), 3,88 (s, 3H, <i>OCH</i> ₃), 3,28 (t, 2H, <i>COCH</i> ₂), 2,98 (t, 2H, Ar- <i>CCH</i> ₂), 2,32 (s, 3H, <i>CH</i> ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	255 (MH ⁺),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2958, 2927, 2868 (<i>CH</i>) ; 1679 (<i>C=O</i>); 1595 (<i>C=C</i>); 1485, 1463, 1291, 1225 (<i>C-O</i>), 1028

Préparation du (4,2-diphényl, 2-oxo)but 2-ene : 6.42
Rétro-Michaël sur le xanthate de chalcone tertiaire



Dans une cellule métrohm pour le tracé des courbes intensité potentiel, on introduit :

- | | | |
|---|------------|-------------------------|
| - acétonitrile | 10 ml | |
| - tétrafluoborate de tétraéthylammonium | qsp | 0,1 Mol.l ⁻¹ |
| - substrat xanthate 6.40 * | 0,508 mMol | 175,1 mg |
- * *Dithiocarbonic acid [2-(1-oxo-tétralone] ester O-ethyl ester*

On effectue trois ajouts d'acétate de tétraméthylammonium 0,2 ; 0,2 et 0,4 milliMole.

L'évolution de la réaction est suivie en traçant des courbes de voltamétrie cyclique entre chaque ajout sur électrode indicatrice d'or.

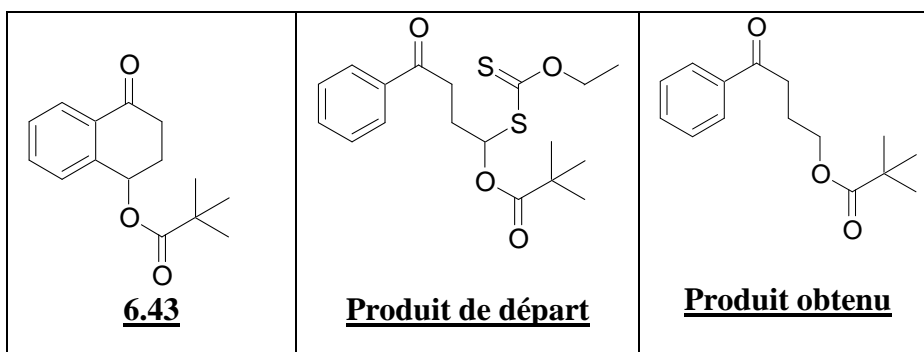
Par balayage en oxydation, on observe l'apparition du pic de l'anion xanthate libéré à + 0,12 V. En réduction, on suit l'apparition d'un nouveau pic vers - 1,8 V précédant celui du groupe xanthate situé vers - 2,08 V. Ce nouveau pic est attribué à la formation de la chalcone par réaction de rétro-Michaël.

Par extraction, on isole 92,8 mg d'une huile brune dont l'analyse structurale indique qu'il s'agit de la chalcone.

Rendement : 82 %.

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	8,00 (d, 2H, CH arom, <i>J</i> = 7,2 Hz), 7,57 (m, 3H, CH arom), 7,49 (d, 2H, CH arom, <i>J</i> = 7,9 Hz), 7,42 (d, 3H, CH arom, <i>J</i> = 7,0 Hz), 7,18 (d, 1H, CH arom, <i>J</i> = 1,1 Hz), 2,61 (d, 3H, CH=C CH ₃), <i>J</i> = 1,0 Hz),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	223 (MH ⁺),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3062, 3030, 2957 (CH) ; 1660 (C=O) ; 1599 (C=C-CH₃) ; 1447, 1378, 1356, 1272, 1213, 1045, 949, 867

Essai de cyclisation en α -tétralone : 6.43



Appareillage :

montage	ESO 1	mode de travail	Intensité imposée	5 mA
code réacteur	HCy20M	séparateur	membrane cationique nafion 117	
électrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm²
anode	argent	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4
cathode	Platine poli	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4

Dans le compartiment cathodique, on introduit :

- acétonitrile 5 ml
- hydrogénosulfate de tétrabutylammonium 342 mg (0,1 Mol.l⁻¹)
- substrat **6.24** * 93,1 mg (0,25 mMol)

* *Dithiocarbonic acid [4-(phényl)-4-oxo-butyl] ester O-tertiobutyl ester*

L'intensité est fixée à 5 mA. La ddp aux bornes de la cellule se situe vers 5 V. Après chaque passage de 0,5 F/Mole, il est ajouté environ 85 mg d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (soit 0,25 milliMole) pour maintenir l'acidité du milieu. Pour éviter des réactions de dégradation, l'électrolyse est arrêtée après passage de 1,5 F/Mole (75 % de la théorie).

Le milieu réactionnel est traité avec quelques modifications par rapport au mode opératoire général : reprise par 10 ml d'eau distillée et extractions par 3x10 ml de pentane puis 10 ml de diéthyloxyde.

Après évaporation des phases organiques, on isole 80,3 mg d'une cire brun rougeâtre qui est purifiée sur colonne de gel de silice (éluant : éther de pétrole/diéthyloxyde 95/5)

RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,96 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1 Hz), 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 4,16 (t, 2H, <i>OCH</i> ₂ , <i>J</i> = 6,4 Hz), 3,06 (t, 2H, <i>COCH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,3 Hz), 2,11 (dt, 2H, <i>CH</i> ₂ <i>CH</i> ₂ <i>CH</i> ₂), 1,20 (s, 9H, <i>C(CH</i> ₃) ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	249 (MH ⁺), 266 (MH ⁺ +NH ₃), 147 (M-101) : perte de O(C=O)C(CH ₃) ₃ Rt 6,44 min
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3068, 2987, 2939 (<i>CH</i>) ; 1745 (O-C=O), 1686 (Ar-C=O); 1599, 1582, 1449, 1371, 1230 (C-O),

ESSAIS DE CYCLISATION EN TETRALONE PAR OXYDATION ANODIQUE

Oxydation des bromures utilisés comme médiateur : Mode opératoire

substrat	Dérivé 4.6 (xanthate <i>O</i> -Piv)	0,25 mMol	88,1 mg
Solvant	Acétonitrile	volume	10 ml
Electrolyte	bromure de tétraéthylammonium	Concentration	0,1 Mol.l ⁻¹

montage	ESO 1	mode de travail	Potentiel contrôlé	+ 0,65 V + 0,75 V
code réacteur	HCy10M	séparateur	membrane cationique nafion 117	
électrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm²
anode	Carbone vitreux	plaque	h = 2,5 ; l = 1,2	Immergé : ≈ 3 cm ²
cathode	Platine poli	plaque	h = 2,5 ; l = 1,5	Immergé : 2,5 cm ²

Le potentiel de l'anode est fixé à + 0,65 V jusqu'à 1 F/Mole, puis à + 0,75 V pour finir. L'intensité décroît de 5,3 à 2,7 mA et la ddp de 3,8 à 3,3 V. Après passage de 1,58 F/Mole, l'électrolyse est arrêtée (durée ≈ 5,8 h). L'analyse CLHP indique qu'il reste 27,6 % de xanthate de départ, ce qui correspond à une réaction à 2 F/Mole (avec rendement électrique de 92 %).

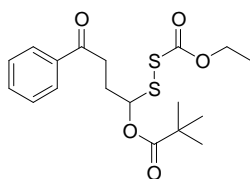
La consommation du xanthate de départ est pratiquement linéaire (sur 3 points) en fonction de la quantité d'électricité consommée.

Le milieu réactionnel est traité selon le mode opératoire général : extractions par 3x10 ml d'acétate d'éthyle et lavage par 10 ml l'eau additionnée de KCl pour casser l'émulsion. On isole 67,8 mg d'extrait brut (huile épaisse brunâtre).

Le brut d'extraction est purifié sur colonne de silice sur le montage semi-préparatif F (partie expérimentale générale) : injection de la totalité du brut en 5 fois (dans éther de pétrole 1ml+ éthanol 0,2 ml), éluant : éther de pétrole/éthanol absolu : 99/1 débit 10 et 7,5 ml

Produits identifiés dans l'essai d'oxydation des bromures

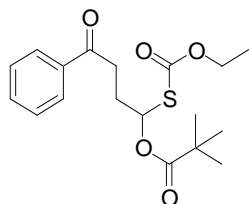
On isole 37,8 mg de dérivé **6.44** (huile incolore) produit très majoritaire; Rendement 41 %.(sur produit engagé) ; Rendement calculé sur disparu 57 %.(corrigé).



6.44
majoritaire

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7,96 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 5,96 (t, 1 H, O- <i>CH</i> -S, <i>J</i> = 6,8 Hz), 4,32 (q, 2 H, O- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 3,17 (m, 2H, CO <i>CH</i> ₂), 2,37 (m, 2H, CH- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,2Hz), 1,32 (t, 3H, <i>CH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz), 1,21 (s, 9H, C(<i>CH</i> ₃) ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	402 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 11,9 % : 2 soufres 283 (MH ⁺ - 101) ; M+2 = 11,2 % : 2 soufres
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2976, 2872 (<i>CH</i>) ; 1741 (O- <i>C=O</i>); 1691 (Ar- <i>C=O</i>), 1595, 1477, 1450, 1366, 1274, 1127 (C- <i>O</i>), 1029

On isole également un autre produit d'oxydation **6.45** (très minoritaire) migrant en CCM un même Rf que le produit de départ dans nos conditions.



6.45
minoritaire

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	7,95 (d, 2H, CH arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,57 (t, 1H, CH arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2 H, CH arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 6,72 (t, 1 H, O- CH -S, <i>J</i> = 6,5 Hz), 4,63 (dq, 2 H, O- CH ₂ , <i>J</i> = 1,7 Hz, <i>J</i> = 7,1Hz), 3,13 (dt, 2H, CO CH ₂ , <i>J</i> = 2,5 Hz, <i>J</i> = 7,1Hz),, 2,41 (m, 2H, CH- CH ₂), 1,41 (t, 3H, CH ₂ - CH ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz), 1,20 (s, 9H, C(CH ₃) ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	370 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 6,3 % : 1 soufre 251 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 7,4 % : 1 soufre
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2909, 2834, 2732 (CH) ; 1716 (H- C=O); 1687 (Ar- C=O), 1598, 1450, 1410, 1364, 1240, 1209, 1181

Oxydation de l'acide malonique comme médiateur : mode opératoire

substrat	Dérivé 4.6 (xanthate <i>O</i> -Piv)	0,25 mMol	92,1 mg
Solvant	Acétonitrile	volume	10 ml
Electrolyte	Acide malonique	5 mMol	520,6mg
Electrolyte	Acétate de tétraméthylammonium	≈ 0,05 mMol	67,1 mg

Le substrat doit être ajouté en dernier pour éviter des décompositions au contact de l'acétate.

montage	ESO 1	mode de travail	Intensité imposée	10 mA
code réacteur	Cy10cns	séparateur	membrane cationique nafion 117	
électrodes*	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
anode	Carbone vitreux	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4 cm ²
cathode	Platine poli	plaque	h = 2,7 ; l = 1,5	Immergé : 4 cm ²

La densité de courant J est donc de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La ddp aux bornes se maintient vers 3,7 V. Après passage de 7 F/mole de xanthate, l'analyse CLHP indique qu'il ne reste plus que 4 % de produit de départ. L'électrolyse est arrêtée.

Le milieu réactionnel est traité avec quelques modifications par rapport au mode opératoire général : 4 extractions par 10 ml de pentane. On isole 53,9 mg d'une huile légèrement jaune. Puis on extrait à nouveau la phase aqueuse par 10 ml de diéthyléther. L'acide malonique, révélé en violet, reste dans la phase aqueuse (Rf 0 en CCM).

Le brut d'extraction est purifié sur colonne de gel de silice (éluant : pentane/diéthyléther 95/5)

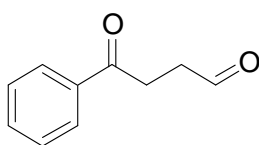
On isole deux fractions qui ont pu être identifiées :

produit nouveau identifié (minoritaire) : aldéhyde 6.46 (produit d'hydrolyse)

Fraction P2 : 3,9 mg (produit minoritaire polaire)

Rendement (sur engagé) 9,6 %.

éluant CCM : Ether de pétrole/diéter éther/dichlorométhane : 80/10/10 :Rf 0,19



6.46

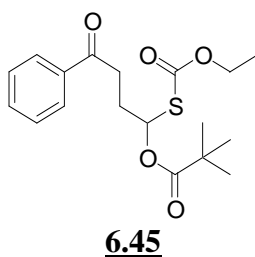
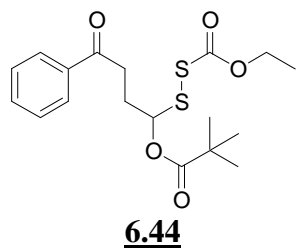
RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl₃, 400 MHz)	9.92 (s, 1H), 7.99 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 7,1\text{Hz}$), 7.58 (t, 1H, <i>CH</i> arom, $J = 7,4\text{ Hz}$), 7.48 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, $J = 7,6\text{ Hz}$), 3.34 (t, 2H, $J = 6.3\text{Hz}$), 2.94 (t, 2H, $J = 6.3\text{Hz}$)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	163 (MH ⁺) ; 180 (MH ⁺ +NH ₃) Rt : 5,1 min (GC/MS)
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 162,0697 Masse calculée : 162,0681 Erreur : 10,0
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2909, 2834, 2732 (<i>CH</i>) ; 1716 (H-C=O); 1687 (Ar-C=O), 1598, 1582, 1450, 1410, 1364, 1240, 1209, 1181
CLHP	Rt : 2,18 min (eau/acétonitrile : 25/75)

produits majoritaires : mélange équimoléculaire des produits d'oxydation **6.44** et **6.45**

Fraction P1 : 33,7 mg Rendement (sur engagé) 37 %.

éluant CCM : Ether de pétrole/diéther éther/dichlorométhane : 80/10/10

Rf 0,44 : Révélation rose au p-anisaldéhyde



RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,95 (dd 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1Hz), allure de triplet 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 6,46 (t, 0,5 H , O- <i>CH</i> -S, <i>J</i> = 6,5 Hz), (Dérivé 6.45) 5,95 (t, 0,5 H , O- <i>CH</i> -S, <i>J</i> = 6,5 Hz), (Dérivé 6.44) 4,30 (m, 2 H, O- <i>CH</i> ₂), 3,13 (m, 2H, CO <i>CH</i> ₂) 2,41 (m, 2H, CH- <i>CH</i> ₂), 1,31 (dt, 3H, CH ₂ - <i>CH</i> ₃), allure de quadruplet 1,20 et 1,19 (s, 9H, C(<i>CH</i> ₃) ₃), dédoublement du tertio butyl
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	Dérivé 6.45 : Rt : 8,1 min (GC/MS) 370 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 6,3 % : 1 soufre 251 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 7,4 % : 1 soufre Dérivé 6.44 : Rt : 8,7 min (GC/MS) 402 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 12,5 % : 2 soufres 283 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 11,2 % : 2 soufres
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2981, 2937, 2908, 2874 (<i>CH</i>) ; 1736 (O- <i>C=O</i>); 1687 (Ar- <i>C=O</i>), 1599, 1582, 1479, 1449, 1367, 1276, 1173, 1149, 1130 (<i>C-O</i>), 1033
CLHP	Rt : 4,51 min et 5,16 min (eau/acétonitrile : 25/75)

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 7

REACTION D'ADDITION RADICALAIRE
PAR PROPAGATION DE CHAINE
AVEC TRANSFERT DU GROUPE XANTHATE

ETUDE DE L'INITIATION
PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

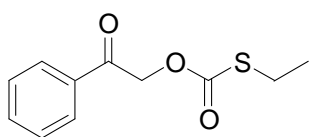
ETUDE DE LA DEGRADATION DES XANTHATES EN PRESENCE D'UN ELECTROLYTE :

Préparation des produits principaux de décomposition du xanthate de phénacyle :

Dans un ballon rôdé muni d'un réfrigérant à reflux, introduire 0,5 mmol de xanthate **4.2** dans 1 ml d'acétonitrile contenant 0,05 M.l⁻¹ de chlorure de tétraéthylammonium. Ajouter 1 mmol d'acétate de vinyle. Porter la solution à ébullition en l'agitant et la maintenir sous atmosphère inerte (azote). Après 15 min à reflux, ajouter 10 mg de peroxyde de dilauroyle (DLP) puis 5 mg après une heure de réaction. Après 2 heures de réaction, la quasi totalité du xanthate de départ est consommée (contrôle par CCM). Le chauffage est arrêté.

Ensuite, évaporer le solvant sous vide, extraire le produit brut selon le mode opératoire général et le purifier sur colonne de gel de silice. Deux produits principaux sont ainsi isolés.

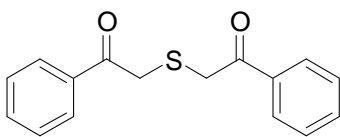
Produit apolaire : 7.1 (révélé en vert par l'anisaldéhyde)



C₁₁H₁₂O₃S
Exact Mass: 224,05
Mol. Wt.: 224,28

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,99 (d, 2H, CH arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,57 (dd, 1H, CH arom, <i>J</i> = 6,6 Hz, <i>J</i> = 14 Hz), 7,49 (m, 2H, CH arom, <i>J</i> = 7,7Hz), 3,81 (s, 2H, COCH ₂), 2,59 (q, 2H, S-CH ₂ , <i>J</i> = 7,4Hz), 1,29 (t, 3H, S-CH ₂ -CH ₃ , <i>J</i> = 7,4Hz),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	242 (MH ⁺ +NH ₃), 225 (MH ⁺),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3088, 3067, 2971, 2931 (CH) ; 1678 (Ar-C=O), 1600, 1581 (C=C Ar), 1449 1276 (C-O) ; 1194, 1181, 1011;

Produit polaire : 7.2 (révélé en marron par l'anisaldéhyde)



C₁₆H₁₄O₂S
Exact Mass: 270,07
Mol. Wt.: 270,35

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,97 (d, 2x2H, CH arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,59 (t, 2x1H, CH arom, <i>J</i> = 7,4Hz), 7,48 (t, 2x2H, CH arom, <i>J</i> = 7,7Hz), 3,99 (s, 2x2H, COCH ₂ -S),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	288 (MH ⁺ +NH ₃), M+2 = 4,3 % (1 soufre), 271 (MH ⁺), M+2 = 5,6 % (1 soufre),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3088, 3067, 3031 (CH) ; 1676 (Ar-C=O), 1599, 1581 (C=C Ar), 1449 1277 (C-O) ; 1198, 1181, 1014;

Remarque : si l'on remplace le chlorure de tétraéthylammonium par du bromure ou de l'iodure, les produits de décomposition principaux sont les mêmes en CCM, avec quelques différences dans les proportions. L'oléfine ne paraît pas réagir de façon importante.

PREPARATION DES PRODUITS D'ADDITION / CYCLISATION

Appareillage pour les électrolyses à potentiel contrôlé :

Montage ESO 1

Potentiostat/galvanostat : PRG-5 Tacussel

Intégrateur : IG5N Tacussel

Milli Ampèremètre : Circuitmat AM12

Réacteur : (voir chapitre 2, tableau 2.1)

Electrodes	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
cathode	Ag, Au ou Pd	plaque	h = 3 ; l = 2	Immergé : 6 cm ²
anode	Zinc	plaque	h = 3 ; l = 2	Immergé : 6 cm ²
référence	Ag/Ag NO ₃ 0,01 M / Acétonitrile ; TFB TEA 0,1 M / pont avec l'électrolyte seul			
Réacteur	Hémi-cylindrique HCy10M		Ext 32 mm, Int. 28 mm ; h 48 mm	
compartiments séparés	Membrane anionique ADP 08			

Appareillage pour les électrolyses avec inversions périodiques de polarité :

Ces systèmes servent à décaper périodiquement la cathode car souvent l'intensité décroît plus ou moins vite jusqu'à des valeurs très faibles suite à l'adsorption ou au greffage d'intermédiaires sur sa surface.

Alimentation électrique du réacteur : montage ESO 4 :

Alimentation stabilisée : EA 3003 S (30 Volts – 3 Ampères)

LABOR-NETZGERAT POWER SUPPLY,

Milliampèremètre : WEMR 83001 EXTEL - **Millivoltmètre** Minisis 6000 Tacussel

Enregistreur potentiométrique papier : TYBD BD 111 Kipp & Zonen

(pour régler et pour suivre l'évolution de l'intensité, on fait passer le courant dans une résistance étalon de 1 ohm et on enregistre la ddp aux bornes : 1mV → 1mA).

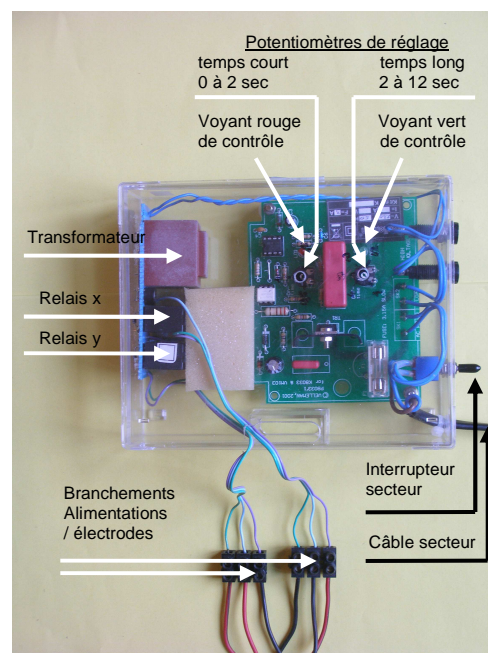
Système J3P2 à relais temporisés permettant d'inverser la polarité des électrodes :

Le système comporte un circuit velleman, 2001 P8033'1 : revendeur SELECTRONIC (place de la Nation, Paris). Sa fonction ordinaire est de réaliser un éclairage clignotant avec des lampes alimentées par la tension du secteur.

Deux potentiomètres permettent de régler le temps d'éclairage ou d'extinction des lampes :
Temps long : 2 à 12 sec ; temps court : 0 à 2 sec.

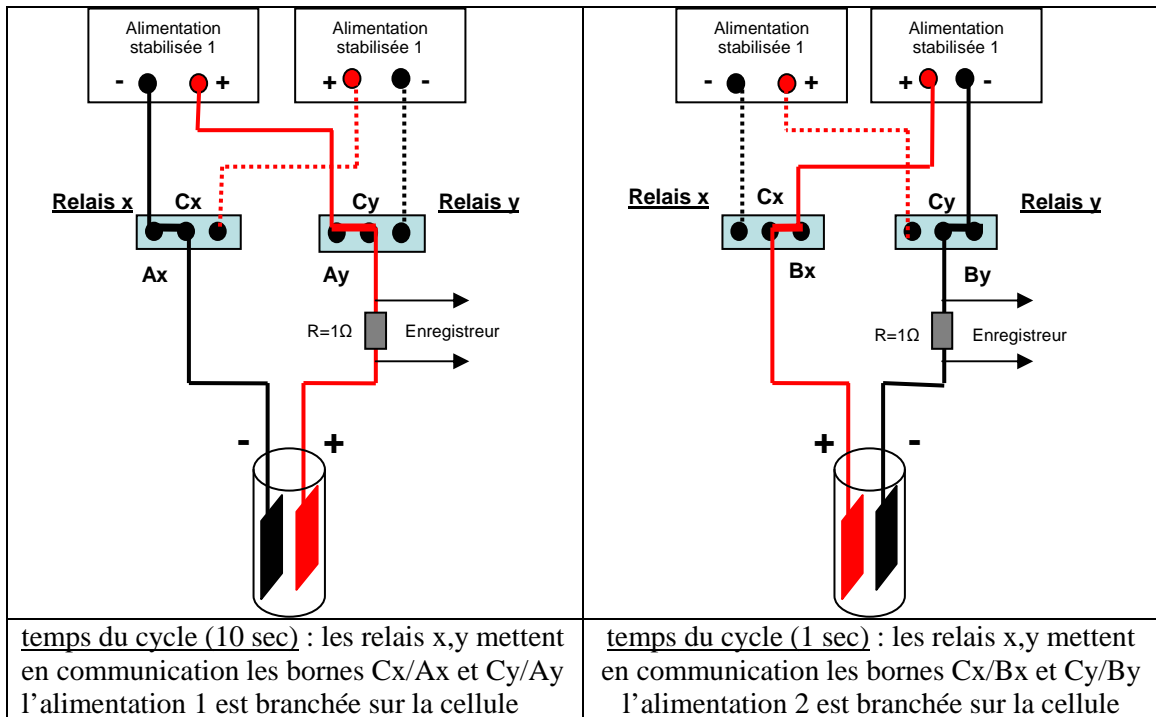
Ce circuit est complété par un transformateur qui alimente en basse tension deux relais électromagnétiques (x et y). Ceux-ci permettent de commuter les électrodes du réacteur sur une alimentation stabilisée pendant un temps du cycle et de basculer les contacts sur une autre alimentation pendant l'autre temps du cycle (ou plus simplement de déconnecter le réacteur).

Pour cette partie de l'étude, nous avons testé deux configurations différentes.



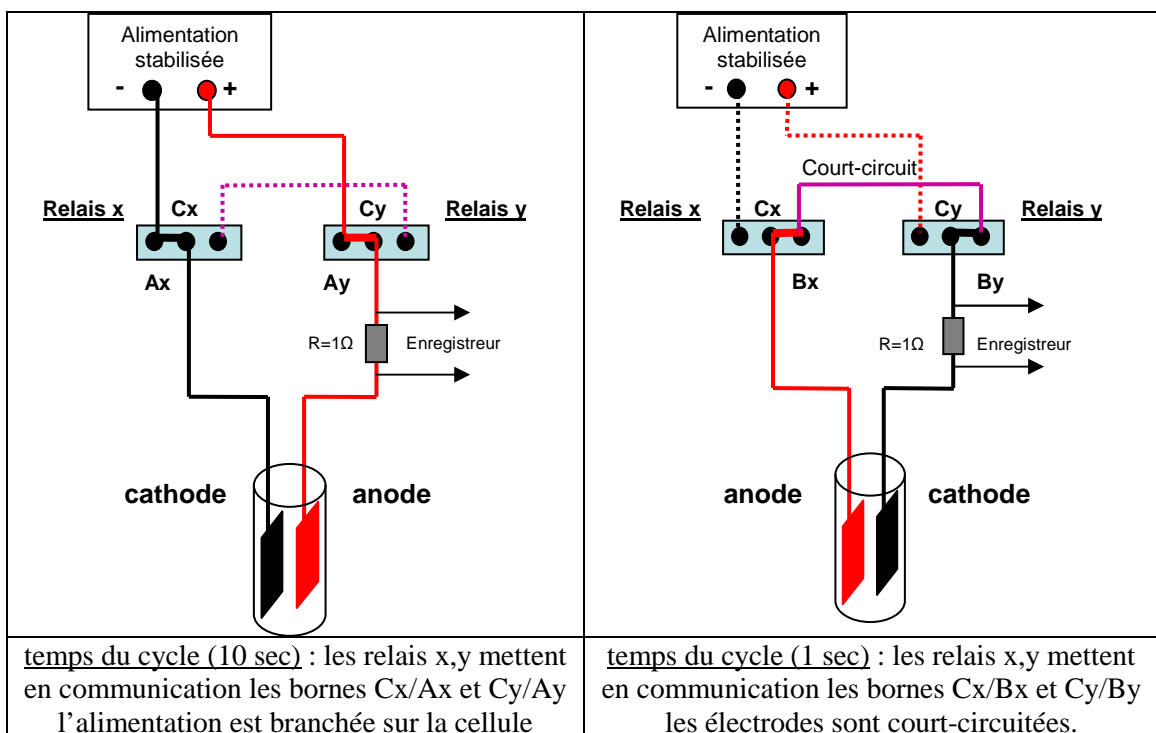
Branchement du circuit d'électrolyse : configuration M1

Les électrodes (argent et zinc) sont branchées sur les bornes centrales Cx et Cy des relais x et y. Les bornes extrêmes Ax et Ay correspondant au temps long du cycle (ici 10 sec) sont branchées sur l'alimentation stabilisée n°1 de façon à ce que l'argent soit cathode et le zinc anode. Les deux autres bornes extrêmes Bx et By sont branchées sur l'alimentation n°2 dont la polarité est inversée (l'argent est anode et le zinc cathode). Le temps est fixé à 1 seconde.



Branchement du circuit d'électrolyse : configuration M2

Le branchement pour le 1^{er} temps (long) du cycle est identique. Mais pour le 2^{ème} temps (court), les électrodes sont court-circuitées (contact Cx/Bx et Cy/By). Le réacteur est le même, mais l'anode est en platine et la cathode en or. Pendant 10 sec., les iodures s'oxydent sur le platine en I_3^- . Puis pendant 1 sec., le réacteur fonctionne en pile, le courant s'inverse et le pouvoir oxydant des I_3^- formés sur Pt est suffisant pour décaper la surface de l'or.



Composition générale du milieu d'électrolyse :

Composition générale de la solution dans le compartiment cathodique :

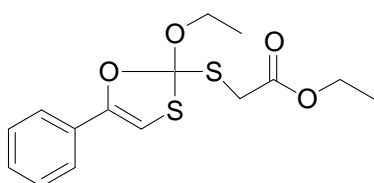
- acétonitrile		10 ml
- iodure de tétrabutylammonium	qsp	0,05 Mol.l ⁻¹
- substrat xanthate		0,5 mMol
- iodo acétate d'éthyle		1 mMol (214 mg ; 118,4 µl)

Un barbotage d'azote saturé en vapeur de solvant élimine les traces d'oxygène dissoutes dans le catholyte. Il est maintenu pendant l'électrolyse. Le niveau est complété par ajout d'acétonitrile pure avant chaque prélèvement pour analyse CLHP, pour avoir une bonne précision des dosages.

Composition de la solution dans le compartiment anodique :

- acétonitrile		10 ml
- iodure de tétrabutylammonium	qsp	0,05 Mol.l ⁻¹

Produit d'addition xanthate de phénacyle / Iodo-acétate d'éthyle : 7.3



C₁₅H₁₈O₄S₂
Exact Mass: 326,06
Mol. Wt.: 326,43

Substrat traité : 4.2 :

121,3 mg (0,5 mMol)

Dithiocarbonic acid [2-(phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester

Composition des solutions (voir conditions générales)

Montage : ESO 1 ; **Electrodes :** cathode : argent ; anode : zinc ; **Potentiel contrôlé :** - 1,3 V

L'intensité atteint environ 11,5 mA au début pour cette valeur de potentiel. Après 1,5 F/Mole de xanthate, la concentration du produit attendu n'augmente plus (voir graphes page suivant). Vers la fin de l'électrolyse, l'intensité décroît fortement jusqu'à 0,3 mA. Il n'est pas possible de rétablir une intensité correcte par inversion de polarité. Toutefois, la cathode reste brillante. L'électrolyse est alors arrêtée après 3 h 33 min. La quantité d'électricité consommée est de 1,84 F/Mole (92 % de la théorie pour 2 F/Mole de xanthate). Il reste alors 11 % de xanthate de départ en CLHP.

Taux de transformation : 89 % ; rendement électrique sur disparu : 97 %

L'acétonitrile est évaporée sous vide modéré à faible température (<20 °C).

Le résidu est repris par 10 ml de dichlorométhane puis lavé par 10 ml d'eau distillée.

Après décantation, on effectue une nouvelle extraction par 5 ml de dichlorométhane.

Les phases organiques sont évaporées à l'évaporateur rotatif sous 150 mB à T°C <20 °C.

On isole 398 mg d'une huile légèrement jaune (poids non constant).

Le brut est purifié sur colonne de gel de silice :

Milieu d'éluion : éther de pétrole 95 % / diéthyl oxyde 5 %.

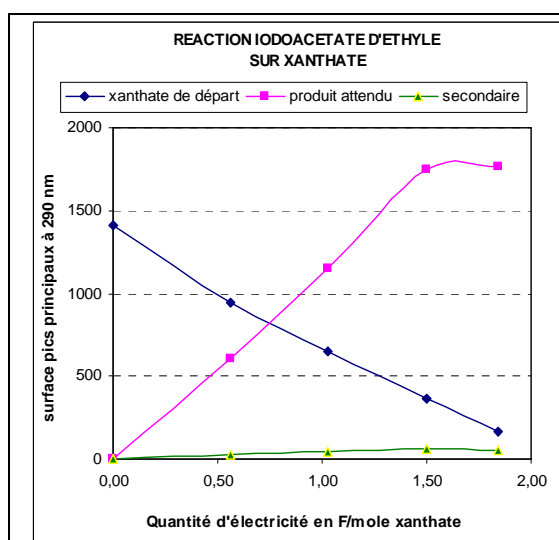
On isole 67,3 mg d'une huile limpide légèrement jaune (évaporation sous 150 mB à 15 °C)

Séchage sous courant d'azote à température ambiante.

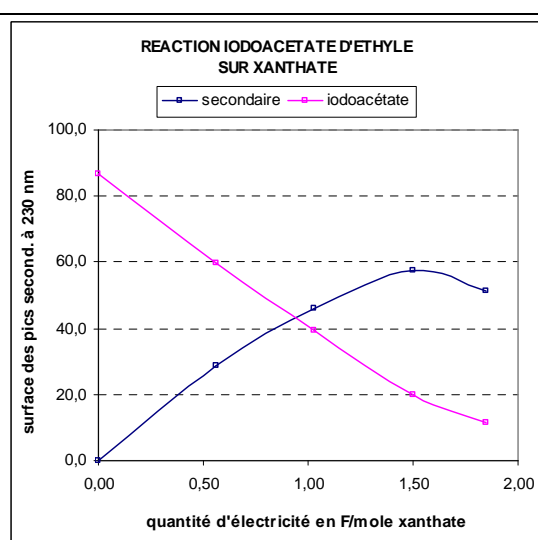
Rendement chimique : 41 % ;

rendement corrigé (sur disparu) : 46 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,34 (m, 5H, CH arom), 6,58 (s, 1H, C= CH), 4,55 (q, 2H, COO- CH ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 4,21 (q, 2H, O- CH ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 3,44 (s, 2H, CO CH ₂), 1,43 (t, 3H, COOCH ₂ - CH ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz), 1,29 (t, 3H, OCH ₂ - CH ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz),
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl ₃ , 100,5 MHz)	191,9 (S-C-O), 169,2 (O-C=O), 147,3 (Ar-C-O), 128,6 (2 CH arom), 128,4 (C-C arom), 124,2 (2 CH arom), 113,6 (C=CH), 70,5 (COO-CH ₂), 61,7 (O-CH ₂), 34,8 (S-CH ₂), 14,1 (COOCH ₂ -CH ₃), 13,6 (OCH ₂ -CH ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	344 (MH ⁺ +NH ₃) M+2 = 11 % (2 soufres), 227 (MH ⁺), fragmentation : 221 (M - 105) ; 207 (M - 119)
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2984 (CH) ; 1738 (O-C=O) ; 1686 (Ar-C=O), 1291 (C-O) ; 1194 (C=S) ;
UV nm (milieu CLHP)	290 Rt 8,47 min

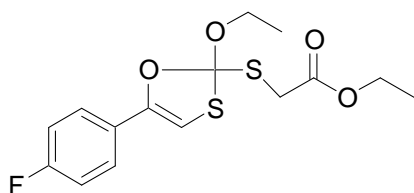


Décroissance du xanthate de phénacyle
Croissance du produit principal attendu



Décroissance de l'iodo acétate d'éthyle
Croissance du produit secondaire Rt 7,72 min

Produit d'addition xanthate de phénacyle para fluoro / Iodo-acétate d'éthyle : **7.4**



C₁₅H₁₇FO₄S₂
Exact Mass: 344,06
Mol. Wt.: 344,42

Substrat traité : 6.13 :

131,1 mg (0,5 mMol)

Dithiocarbonic acid [2-(4-fluoro-phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester

Composition des solutions (voir conditions générales)

Excepté iodo acétate d'éthyle

1,5 mMol

Montage : ESO 4 avec J3P2 . **configuration :** M1 ; avec inversion de polarité : 1 seconde

Electrodes : pendant 10 secondes cathode : argent ; anode : zinc ;

Avec une électrode de référence indépendante, on fixe la ddp entre l'anode et la cathode de telle façon que le potentiel de cette dernière soit de - 1,3 V au début du cycle. On mesure - 1,2 V après 10 secondes. L'intensité cathodique varie de - 21 à - 17 mA. Pendant la phase d'inversion de la polarité, l'intensité anodique atteint 7 mA. Après 2 h d'électrolyse, on observe un dépôt gris sur l'électrode d'argent. Après 4 h 30, il reste 8 % de xanthate de départ en CLHP. L'électrolyse est arrêtée. Il n'est pas possible de déterminer avec précision la quantité d'électricité avec ce montage.

Taux de transformation : 92 % ;

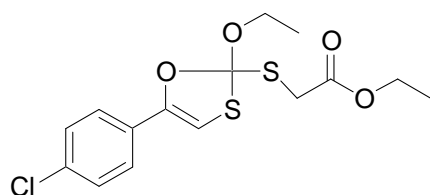
Le solvant est chassé sous vide (t°C <35 °C). Le brut est extrait par 3x5 ml d'acétate d'éthyle, lavage par 10 ml d'eau distillée. On isole 196,7 mg d'extrait brut (huile brune ; évaporation à t°C <35 °C). La purification est effectuée sur colonne de gel de silice. On isole par évaporation sous vide modéré et séchage sous courant d'azote 78,2 mg de produit attendu (huile légèrement jaune).

Rendement chimique : 45 % ;

rendement corrigé (sur disparu) : 49 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,36 (dd, 2H, CH arom (J=5.2Hz, J=8.9Hz), 7,02 (dd, 2H, CH arom (J=8.7Hz), 6,50 (s, 1H, C=CH), 4,54 (q, 2H, COO-CH ₂ J = 7,1Hz), 4,21 (q, 2H, O-CH ₂ , J = 7,1Hz), 3,43 (s, 2H, SCH ₂), 1,42 (t, 3H, O-CH ₂ -CH ₃ , J = 7,1Hz), 1,28 (t, 3H, COOCH ₂ -CH ₃ , J = 7,1Hz)
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl ₃ , 100,5 MHz)	191,8 (S-C-O), 169,2 (O-C=O), 163,9 et 161,4 (Ar-C-F), 146,6 (Ar-C-O), 129,7 (C -C Ar), 126,3 (FC-CH arom), 126,2 (FC-CH arom), 115,7 (CH arom), 115,5 (CH arom), 113,5 (C=CH), 70,6 (COO-CH ₂), 61,7 (O-CH ₂), 34,8 (S-CH ₂), (CH ₃) 14,1 (COOCH ₂ -CH ₃), 13,6 (OCH ₂ -CH ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	362 (MH ⁺ +NH ₃), M+2 = 11,7 % (2 soufres), 345 (MH ⁺), fragmentation : 239 (M - 105)
RT en GC/MS	8,18 min
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 344,0547 Masse calculée : 344,0552 Erreur : - 1,6
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2984 (CH); 1737 (S-CH ₂ -C=O); 1606 (C=C Ar), 1508, 1373, 1295 (C-O) ; 1232, 1182, 1158,

Produit d'addition xanthate de phénacyle para chloro / Iodo-acétate d'éthyle **7.5**



$C_{15}H_{17}ClO_4S_2$
Exact Mass: 360,03
Mol. Wt.: 360,88

Substrat traité : 6.11 :

136,5 mg (0,5 mMol)

Dithiocarbonic acid [2-(4-chloro-phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester
Composition des solutions (voir conditions générales)

Montage : ESO 1 ; **Electrodes :** cathode : argent ; anode : zinc ;

Potentiel contrôlé : - 1,2 V jusqu'à 0,5 F/Mole puis - 1,3 V jusqu'à la fin.

L'intensité atteint environ 14,8 mA au début (pour - 1,2 V) puis décroît jusqu'à 3,8 mA. A - 1,3 V, l'intensité ne dépasse pas 10 mA et décroît régulièrement. Il est nécessaire d'inverser 2 fois la polarité pour obtenir une intensité plus forte. Après 4 h 37, elle n'atteint plus que 1,9 mA., l'électrolyse est alors arrêtée. La cathode garde son aspect brillant. La quantité d'électricité consommée est de 1,65 F/Mole (soit 82 % de la théorie pour 2 F/Mole de xanthate).

Il reste alors 25 % de xanthate de départ en CLHP.

Taux de transformation : 75 % ; rendement électrique sur disparu : 91 %

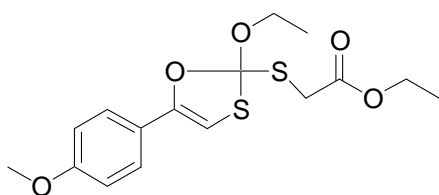
Le traitement est analogue à celui de l'essai précédent mais le solvant d'extraction est le diéthoxyde. On isole 320 mg d'extrait brut (huile brune ; poids non constant) qui est chromatographié sur colonne de gel de silice. Par évaporation sous vide modéré et séchage sous courant d'azote, on isole 82 mg de produit attendu (huile légèrement jaune).

Rendement chimique : 46 % ;

rendement corrigé (sur disparu) : 61 %

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,29 (s, 4H, <i>CH</i> arom), 6,58 (s, 1H, <i>C=CH</i>), 4,54 (q, 2H, <i>COO-CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 4,20 (q, 2H, <i>O-CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 3,43 (s, 2H, <i>SCH</i> ₂), 1,42 (t, 3H, <i>O-CH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz), 1,28 (t, 3H, <i>COOCH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz)
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	191,7 (<i>S-C-O</i>), 169,1 (<i>O-C=O</i>), 146,1 (<i>Ar-C-O</i>), 134,1 (<i>Ar-C-Cl</i>), 131,8 (<i>C-C</i> Ar), 128,8 (2 <i>CH</i> arom) 125,4 (2 <i>CH</i> arom), 114,5 (<i>C=CH</i>), 70,6 (<i>COO-CH</i> ₂), 61,7 (<i>O-CH</i> ₂), 34,7 (<i>S-CH</i> ₂), 14,0 (<i>COOCH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃), 13,6 (<i>OCH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	378 et 380 ($MH^+ + NH_3$) monochloré, 361 et 363 (MH^+) monochloré, fragmentation : 255 et 257 (<i>M</i> - 105)
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 360,0262 Masse calculée : 360,0257 Erreur : 1,4
IR (cm^{-1}, CCl_4)	2984, (<i>CH</i>) ; 1737 (<i>S-CH</i> ₂ - <i>C=O</i>) ; 1491, 1373, 1297 (<i>C-O</i>) ; 1176, 1094,

Produit 7.6 d'addition xanthate de phénacyle para méthoxy/Iodo-acétate d'éthyle



$C_{16}H_{20}O_5S_2$
Exact Mass: 356,08
Mol. Wt.: 356,46

Substrat traité : 6.17 :

135,4 mg (0,5 mMol)

Dithiocarbonic acid [2-(4-méthoxy-phényl)-2-oxo-ethyl] ester *O*-ethyl ester

Composition des solutions (voir conditions générales)

Montage : ESO 1 ; **Electrodes :** cathode : argent ; anode : zinc ; **Potentiel contrôlé :** - 1,2 V

L'intensité atteint environ 20 mA au début puis décroît à plusieurs reprises à une valeur inférieure à 3 mA. Il faut alors inverser la polarité une dizaine de secondes à quatre reprises pour retrouver une valeur de 6 à 7 mA. Après 1,5 F/mole de xanthate, le pic du produit attendu n'augmente pratiquement plus. A la fin, l'intensité reste très faible (1,3 mA). L'électrolyse est alors arrêtée après 2 h 44. La cathode garde son aspect métallique, brillant et lisse. La quantité d'électricité consommée est de 1,80 F/Mole (soit 90 % de la théorie pour 2 F/Mole de xanthate). Il reste alors 27 % de xanthate de départ en CLHP.

Taux de transformation : 73 % ; rendement électrique sur disparu : 81 %

Le traitement est analogue à celui du premier essai mais le solvant d'extraction est l'acétate d'éthyle (10+5+5 ml), lavage par 5 et 10 ml d'eau distillée. On isole 191 mg d'extrait brut (huile légèrement jaune sous vide poussé). Celui-ci est chromatographié sur colonne de gel de silice. Milieu d'élution : éther de pétrole 97,5 % / acétate d'éthyle 2,5 %..

On isole 28,8 mg de dérivé attendu pur (cire très légèrement jaunâtre)

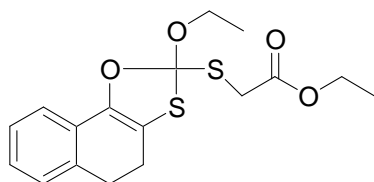
et 61,1 mg de mélange de l'attendu et du départ restant (50/50 estimé en RMN).

Rendement chimique (estimé) : 33 % ;

rendement corrigé (sur disparu) : 46 %

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,32 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 8,9Hz$), 6,86 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 8,9Hz$), 6,41 (s, 1H, $C=CH$), 4,55 (q, 2H, $COO-CH_2$, $J = 7,1Hz$), 4,21 (q, 2H, $O-CH_2$, $J = 7,1Hz$), 3,80 (s, 3H, $O-CH_3$), 3,42 (s, 2H, SCH_2), 1,42 (t, 3H, $COOCH_2-CH_3$, $J = 7,1Hz$), 1,28 (t, 3H, $O-CH_2-CH_3$, $J = 7,1Hz$),
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	191,9 ($S-C-O$), 170,5 ($O-C=O$), 159,7 ($C-O-CH_3$), 147,6 ($Ar-C-O$), 125,9 ($C-C$ Ar), 125,7 (2 <i>CH</i> arom) 113,8 (2 <i>CH</i> arom), 110,9 ($C=CH$), 70,9 ($COO-CH_2$), 61,5 ($O-CH_2$), 55,3 ($-O-CH_3$), 34,8 ($S-CH_2$), 13,9 ($COOCH_2-CH_3$), 13,5 (OCH_2-CH_3)
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	374 ($MH^+ + NH_3$), $M+2 = 11$ % (2 soufres), 357 (MH^+), fragmentation : 251 ($M - 105$)
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 356,0756 Masse calculée : 356,0752 Erreur : 1,1
IR (cm^{-1}, CCl_4)	2984 (<i>CH</i>); 1738 ($S-CH_2-C=O$); 1608 ($C=C$ Ar), 1511, 1372, 1294 et 1255 ($C-O$) ; 1195, 1173,
RT en GC/MS	9,07 min

Produit d'addition xanthate de phénacyle bicyclic 6-6 / Iodo-acétate d'éthyle 7.7



C₁₇H₂₀O₄S₂
Exact Mass: 352,08
Mol. Wt.: 352,47

Substrat traité : 6.38 : **134,6 mg (0,5 mMol)**

Dithiocarbonic acid [2-(1-oxo-tétralone)] ester *O*-ethyl ester
Composition des solutions (voir conditions générales)

Montage : ESO 4 avec J3P2 . **configuration :** M2 ; avec court-circuit : 1 seconde

Electrodes : pendant 10 secondes cathode : or ; anode : platine ;

Avec une électrode de référence indépendante, on fixe la ddp de telle façon que le potentiel de la cathode d'or soit de - 1,3 V à - 1,35 V (mesure peu précise). L'intensité cathodique est au maximum d'environ - 7,7 mA au début de l'essai, puis décroît graduellement jusqu'à - 2,1 mA à la fin. Pendant la phase de court-circuit, l'intensité anodique oscille entre + 0,7 et 1 mA.

Après 5 h 30, la totalité du xanthate de départ a été consommée. L'électrolyse est arrêtée. Il n'est pas possible de déterminer avec précision la quantité d'électricité avec ce montage.

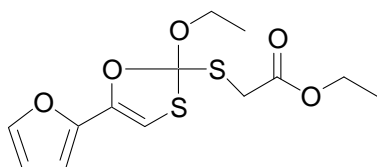
Taux de transformation : 100 % ;

Après extraction et purification sur colonne de gel de silice selon un mode opératoire analogue à celui du premier essai, on isole 48,6 mg de dérivé attendu pur (huile) (vide 33 mB à 18 °C).

Rendement chimique : 27 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,17 (m, 3H, CH arom.), 7,09 (m, 1H, CH arom), 4,59 (q, 2H, COO CH ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 4,17 (q, 2H, O- CH ₂ , <i>J</i> = 7,2Hz), 3,49 (s, 2H, S- CH ₂), 2,96 (t, 2H, CH ₂ - CH ₂ , 7,1Hz), 2,71 (t, 2H, CH ₂ - CH ₂ , 7,1Hz), 1,46 (t, 3H, COOCH ₂ - CH ₃ , 7,1Hz), 1,25 (t, 3H, OCH ₂ - CH ₃ , 7,1Hz)
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl ₃ , 100,5 MHz)	192,8 (S- C -O), 169,4 (O- C =O), 146,4 (Ar- C -O), 135,4 (C -C Ar), 129,9 (C -C Ar), 128,0 (CH arom), 127,3 (CH arom), 126,5 (CH arom), 122,1 (C = C -S), 121,1 (CH arom), 70,4 (COO- CH ₂), 61,6 (O- CH ₂), 33,4 (S- CH ₂), 28,0 (CH ₂ - CH ₂), 27,7 (CH ₂ - CH ₂), 14,1 (COOCH ₂ - CH ₃), 13,7 (OCH ₂ - CH ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	370 (MH ⁺ +NH ₃), M+2 = 9,2 % (2 soufres), 353 (MH ⁺), fragmentation : 247 (M -105), 233(M -119),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2984 (CH) ; 1738 (O- C =O) ; 1372 1296 (C -O) ; 1199 (C -S) ; 1029

Produit d'addition xanthate de furanne / Iodo-acétate d'éthyle : **7.9**



C₁₃H₁₆O₅S₂
Exact Mass: 316,04
Mol. Wt.: 316,40

Montage : ESO 4 avec J3P2 . **configuration** : M2 ; avec court-circuit : 1 seconde

Electrodes : pendant 10 secondes cathode : or ; anode : platine ;

Substrat traité : 7.8 : 117,7 mg (0,5 mMol)

Composition des solutions (voir conditions générales)

Avec une électrode de référence indépendante, on fixe la ddp de telle façon que le potentiel de la cathode d'or soit d'environ - 1,3 V (mesure peu précise). L'intensité cathodique est au maximum d'environ - 9 mA au début de l'électrolyse, puis elle décroît légèrement (\approx 8 mA). Pendant la phase de court-circuit, l'intensité anodique oscille entre +0,7 et +2 mA.

Après 5 h 10, il reste 5 % de xanthate de départ. L'électrolyse est arrêtée. Il n'est pas possible de déterminer avec précision la quantité d'électricité avec ce montage.

Taux de transformation : 95 % ;

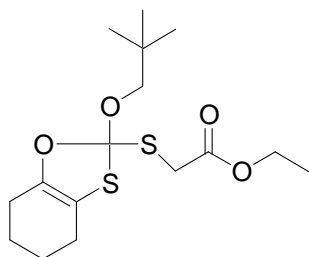
Par extraction à l'acétate d'éthyle (10+5+5 ml) et lavage à l'eau distillée (10 + 5 ml), on obtient 355 mg du produit brut (huile rouge foncé) qui est chromatographié sur colonne de gel de silice : milieu d'élution : éther de pétrole 98% / acétate d'éthyle 2 %.

On isole 11 + 87 = 98 mg de dérivé attendu pur (huile) (sous vide 73 mB à 32 °C).

Rendement chimique (estimé) : 61 % ; rendement corrigé (sur disparu) : 64 %

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,37 (d, 1H, CH hét, $J = 1,3\text{Hz}$), 6,57 (s, 1H, C=CH), 6,38 (dd, 1H, CH hét, $J = 1,8\text{Hz}$ et $J = 3,4\text{Hz}$), 6,25 (d, 1H, CH hét, $J = 3,4\text{Hz}$), 4,58 (q, 2H, COO-CH₂ , $J = 7,1\text{Hz}$), 4,21 (q, 2H, O-CH₂ , $J = 7,1\text{Hz}$), 3,43 (s, 2H, SCH₂), 1,44 (t, 3H, COOCH₂-CH₃), 1,29 (t, 3H, O-CH₂-CH₃ , $J = 7,1\text{Hz}$, $J = 7,2\text{Hz}$)
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl ₃ , 100,5 MHz)	191,8 (S-C-O), 169,0 (O-C=O), 147,7 (Ar-C-O), 142,9 (O-C-H , hét), 139,7 (O-C , hét), 112,5 (C-H , hét), 112,3 (C-H , hét), 106,5 (C=CH), 70,7 (COO-CH₂), 61,7 (O-CH₂), 35,1 (S-CH₂), 14,0 (COOCH₂-CH₃), 13,6 (OCH₂-CH₃)
Spctre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	334 (MH ⁺ +NH ₃), M+2 = 11,5 % (2 soufres), 317 (MH ⁺) M+2 = 9,7 % (2 soufres), fragmentation : 211 (M -105), M+2 = 6,1 % (1 soufre),
IR (cm⁻¹, CCl₄)	2961 (CH) ; 1741 (O-C=O) ; 1467, 1373 ; 1296 (C-O) ; 1185, 1145 (C-S) ;

Produit d'addition xanthate de cyclohexanone / Iodo-acétate d'éthyle **7.10**



$C_{16}H_{26}O_4S_2$
Exact Mass: 346,13
Mol. Wt.: 346,51

Substrat traité : 6.10 : 130,4 mg (0,5 mMol)

Composition des solutions (voir conditions générales)

Montage : ESO 1 ; **Electrodes :** cathode : argent ; anode : zinc ; **Potentiel contrôlé :** - 1,3 V

L'intensité débute avec une valeur de 4,4 mA au début, stagne autour de 3 mA jusqu'à 1,5 F/mole puis décroît jusqu'à 2,5 mA. Une inversion de la polarité n'a pas d'influence sur le courant. Après 7 h 20 l'électrolyse est alors arrêtée. Elle n'est pas reprise le lendemain pour éviter de détériorer le produit attendu. La cathode est restée brillante (aspect métallique). La quantité d'électricité consommée est de 1,64 F/Mole (soit 82 % de la théorie pour 2 F/Mole de xanthate).

Il reste alors 18 % de xanthate de départ en CLHP.

Taux de transformation : 82 % ; rendement électrique sur disparu : 100 %

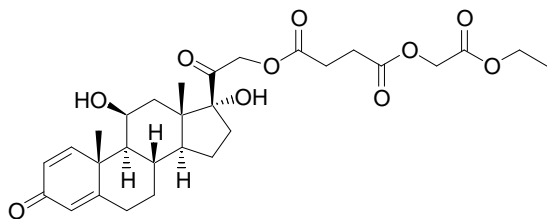
Le traitement est analogue à celui de l'essai précédent. On isole 220 mg d'extrait brut (huile très légèrement jaune prenant en masse au refroidissement). Celui-ci est chromatographié sur colonne de gel de silice : milieu d'élution : éther de pétrole 99 % / acétate d'éthyle 1 %.

Par évaporation sous vide modéré (75 mB ; $t^{\circ}C < 35^{\circ}C$) et séchage sous courant d'azote, on isole 76,5 mg de produit attendu (huile incolore)

Rendement chimique : 44 % ; rendement corrigé (sur disparu) : 54 %

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	4,16 (q, 2H, O- CH_2 - CH_3 , $J = 7,2Hz$), 4,15 (s, 2H, CH_2 -C-(CH_3) $_3$), 3,35 (s, 2H, SCH_2), 2,39 (m, 2H, O-C- CH_2), 2,30 (m, 2H, S-C- CH_2), 1,74 (m, 4H, CH_2 - CH_2), 1,27 (t, 3H, OCH_2 - CH_3 , $J = 7,2Hz$), 1,00 (s, 9H, C-(CH_3) $_3$)
RMN ^{13}C (δ, ppm) ($CDCl_3$, 100,5 MHz)	193,1 (S-C-O), 169,8 (O-C=O), 149,8 (Ar-C-O), 119,7 (C=C-S), 83,3 (CH_2 -C-(CH_3) $_3$), 61,3 (COO- CH_2), 33,0 (S- CH_2), 31,7 (C-(CH_3) $_3$), 29,2 (OC- CH_2), 27,9 (SC- CH_2), 26,5 (C-(CH_3) $_3$), 22,9 (CH_2 - CH_2), 22,4 (CH_2 - CH_2), 14,1 (COO CH_2 - CH_3),
Non fait	
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	364 (MH^+ + NH_3), $M+2 = 10,0$ % (2 soufres), 347 (MH^+), $M+2 = 10,7$ % (2 soufres),
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 346,1277 Masse calculée : 346,1273 Erreur : 1,3
IR (cm^{-1}, CCl_4)	2960, 2870 (CH) ; 1737 (O-C=O); 1373, 1301, 1257, 1212 (C-O) ; 1176 (C-S) ; 1140, 1035,

Produit de réaction avec le prednisolone hémisuccinate 7.14



7.14

$C_{29}H_{38}O_{10}$
Exact Mass: 546,25
Mol. Wt.: 546,61

Composition générale de la solution dans le compartiment cathodique :

- prednisolone hémisuccinate		115 mg (0,25 mMol)
- tétrahydrofuranne		1 ml (pour dissolution du substrat)
- acétonitrile		4 ml
- iodure de tétrabutylammonium	qsp	0,04 Mol.l ⁻¹
- iodo acétate d'éthyle		0,5 mMol

L'essai est effectué sous atmosphère inerte (azote). Le compartiment anodique contient le même électrolyte sans les réactifs :

Montage : ESO 3 ; (3 cellules branchées en série avec une membrane anionique),

Electrodes : cathode : argent ; anode : zinc ; dimension 2,7 x 1,5 cm
soit une surface de 4 cm²

Intensité imposée : 10 mA jusqu'à 1,5 F/mole de substrat puis 5 mA jusqu'à 2 F/mole.

La ddp varie de 11 à 17 V de manière assez irrégulière. Après passage de 2 F/mole, il ne reste plus que 8 % de produit de départ en CLHP. Il se forme essentiellement un produit très apolaire laissant prévoir que la fonction acide a disparu.

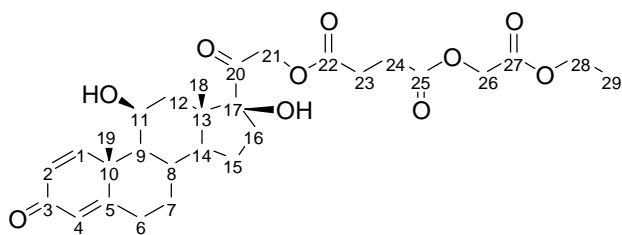
Taux de transformation : 92 % ; rendement électrique sur disparu : 92 %

Le solvant est évaporé et le résidu est repris par 10 ml d'eau distillée. On extrait le brut au dichlorométhane (10+5+5 ml) puis on lave la phase organique par 10 ml de tampon phosphate aqueux pH 7 afin de retenir le produit de départ sous forme salifiée dans la phase aqueuse.

Après chromatographie sur colonne de silice, on isole 90,7 mg de produit majoritaire **7.14** et 15,1 mg d'un produit secondaire qui n'a pas été identifié.

Rendement chimique : 66 % ; rendement corrigé (sur disparu) : 72 %

Produit de réaction avec le prednisolone hémisuccinate 7.14



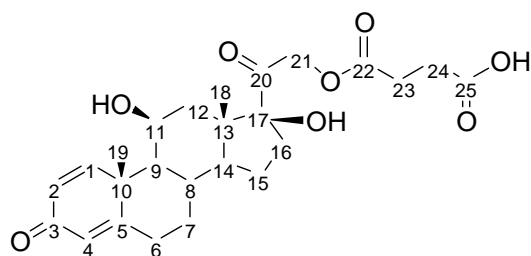
Attribution des signaux RMN : ^1H et ^{13}C
pour la prednisolone : $^{173, 174}$

7.14

Numérotation des carbones

RMN ^1H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	<p>Modification de la chaîne : 4,66 (s, 2H, 26- CH_2COO), 4,13 (q, 2H, OCH_2, $J = 7,0\text{Hz}$), 1,19 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7,1\text{Hz}$),</p> <p>7,31 (d, 1H, 1-CH, $J = 10,1\text{Hz}$), 6,16 (d, 1H, 2-CH, $J = 10,0\text{Hz}$), 5,91 (s, 1H, 4-CH), 5,42 (s, 1H, 17-COH) 5,09 (d, 1H, 21-CH, $J = 17,6\text{Hz}$), 4,75 (d, 1H, 21-CH, $J = 18,7\text{Hz}$), 4,73 (s, 1H, 11-CHOH), 4,28 (s, 2H, 11-CHOH), 2,69 (s, 4H, 23 et 24 -CH_2COO), 1,38 (s, 3H, 19- CH_3), 0,78 (s, 3H, 18- CH_3) Mal défini : 2,3 (d, 1H), 2,0 (m, 2H), 1,9 (d, 1H), 1,64 (m, 3H), 1,4 (m, 1H), 1,3 (m, 1H), 1,05 (m, 2H), 0,9 (m, 2H),</p>
RMN ^{13}C (δ, ppm) (DMSO, 100,5 MHz)	<p>Modification de la chaîne : 167,49 (27-C=O), 60,72 (26-$\text{OCH}_2\text{C=O}$), 60,70 (28-OCH_2CH_3), 13,87 (29-CH_3)</p> <p>204,92(20-C=O), 185,06 (3-C=O), 171,33 (25-O-C=O), 171,07, (22-O-C=O), 170,37 (5-C), 156,57 (1-CH), 126,94 (2-CH), 121,49 (4-CH), 88,52 (17-COH), 68,24 (11-CHOH), 67,60 (21-CH_2), 55,29 (9-CH), 50,95 (14-CH), 46,95 (13-C), 43,68 (10-C), 38,60 (12-CH_2), 33,87 (7-CH_2), 32,97 (16-CH), 31,24 (6-CH_2), 30,82 (8-CH), 28,17 (23 et 24-CH_2COO), 23,40 (15-CH_2), 20,78 (19-CH_3), 16,41 (18-CH_3)</p>
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	<p>547 (MH^+), 564 ($\text{MH}^+ + \text{NH}_3$), 343 ($\text{MH}^+ - 203$) perte de la chaîne latérale : -$\text{O}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C=O})\text{OCH}_2(\text{C=O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$</p>
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	<p>Masse mesurée : 546,2450 Masse calculée : 546,2465 Erreur : - 2,7</p>
IR (cm^{-1}, CCl_4)	<p>3556 (COH), 2930 (CH) ; 1743 (O-C=O); 1666 (C=C-C=O), 1558, 1372, 1239 (C-O) , 1154, 1048</p>

prednisolone hémisuccinate (témoin)



Attribution des signaux RMN : ^1H et ^{13}C
pour la prednisolone¹⁷⁵

Référence :

Numérotation des carbones

Analyse structurale : RMN référence¹⁷⁵

RMN ^1H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	7,31 (d, 1H, 1- CH , $J = 10,1\text{Hz}$), 6,16 (d, 1H, 2- CH , $J = 10,1\text{Hz}$), 5,92 (s, 1H, 4- CH), 5,42 (s, 1H, 17- COH) 5,08 (d, 1H, 21- CH , $J = 17,6\text{Hz}$), 4,75 (d, 1H, 21- CH , $J = 18,7\text{Hz}$), 4,73 (s, 1H, 11- CHOH), 4,28 (s, 2H, 11- CHOH), 2,63 (s, 2H, 24- CH₂COOH), 2,5 (m, 23- CH₂COO + 6 β - CH) + DMSO), 2,29 (d, 1H, 6 α - CH , $J = 13,1\text{Hz}$), 2,0 (m, 2H, 8- CH + 7 β - CH), 1,89 (d, 1H, 12 α - CH , $J = 13,3\text{Hz}$), 1,64 (m, 3H, 15 α - CH + 12 β - CH + 14- CH), 1,4 (m, 1H, 16 α - CH), 1,39 (s, 3H, 19- CH₃), 1,3 (m, 1H, 15 β - CH), 1,02 (m, 1H, 7 α - CH), 0,89 (d, 1H, 9- CH , $J = 10,9\text{Hz}$), 0,78 (s, 3H, 18- CH₃),
RMN ^{13}C (δ, ppm) (DMSO, 100,5 MHz)	204,93(20- C=O), 185,02 (3- C=O), 173,07 (25- O-C=O), 171,49 (22- O-C=O), 170,35 (5- C), 156,54 (1- CH), 126,93 (2- CH), 121,46 (4- CH), 88,50 (17- COH), 68,22 (11- CHOH), 67,46 (21- CH₂), 55,26 (9- CH), 50,92 (14- CH), 46,92 (13- C), 43,65 (10- C), 38,58 (12- CH₂), 33,85 (7- CH₂), 32,93 (16- CH), 31,21 (6- CH₂), 30,81 (8- CH), 28,57 (23- CH₂COO), 28,36 (24- CH₂COO), 23,38 (15- CH₂), 20,77 (19- CH₃), 16,39 (18- CH₃)

¹⁷⁵ RACHWAL S., POP E., BREWSTER M.E.,
Steroids, 1996, **61**, 524-530

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 8

REACTION D'ADDITION RADICALAIRE
PAR PROPAGATION DE CHAINE
AVEC TRANSFERT DU GROUPE XANTHATE

ETUDE DE L'INITIATION
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE
EN OXYDATION

CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES ELECTROCHIMIQUES :

Tracé des courbes intensité-potentiel : montage IE (voir conditions générales § A.1)

Electrode à Disque Indicatrice (EDI) en platine poli (stationnaire ou tournante à 1600 t.sec⁻¹)

Electrolyse à intensité imposée : montage ESO 2 (voir conditions générales § B.2)

Nouveau réacteur :

Un nouveau réacteur sans séparation de compartiments de petite dimension a été spécialement réalisé pour l'étude de l'initiation radicalaire par réaction de Kolbe. Il comporte un récipient cylindrique à fond plat en verre qui permet de travailler avec seulement 2 ml de solvant et des électrodes de 1 cm². Il est muni d'un bouchon en silicone traversé par les fils de contact (en platine) des électrodes et percé de deux trous de 1 mm environ : l'un pour amener de l'azote par une pipette pasteur afin de travailler en atmosphère inerte, l'autre pour les prélèvements analytiques et les ajouts d'oléfine et de solvant.

Electrodes :	Matériau	nature	Dimension cm	Surface apparente cm ²
contrôlée	Platine poli	plaque	H = 1 ; L = 1	Immergé : 1
auxiliaire	Platine poli	plaque	H = 1 ; L = 1	Immergé : 1
réacteur :	cylindrique	Cellule en verre Ø int = 13 mm ; h liq > 13 mm environ		
séparateur :	néant		Agitation par barreau aimanté	

* On considère que les électrodes ne travaillent que sur une face.
La densité de courant J est donc égale à 10 mA/cm².

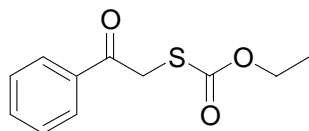
CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES CHIMIQUES : (essai type 8.16.a.)

Solvant	acétonitrile (pour CLHP)	volume (ml)	2	Sds
Electrolyte	acide malonique 104 mg = 1 mMol	Conc. M/l	0,5	Prolabo
Electrolyte	acétate de tétraméthylammonium 13mg = 0,1 mMol	Conc. M/l	0,05	Fluka
Produit	xanthate de phénacyle 121,2 mg = 0,5 mMol	Conc. M/l	0,25	
Co-réactif	acétate de vinyle (92,6 µl) = 1 mMol	Conc. M/l	≈ 0,5**	Aldrich

Les quantités de réactif sont adaptées en fonction de l'étude des paramètres (voir texte).

La dissolution complète est effective après chaque ajout de réactifs qui doit être effectué dans cet ordre. Il est en effet important que le xanthate ne soit pas introduit dans un milieu basique pour éviter des réactions de dégradation. Avant d'ajouter l'oléfine, il est préférable de placer la solution en atmosphère inerte par barbotage d'azote saturé en vapeur de solvant environ 10 min. Le dégazage est ensuite maintenu pendant toute la durée de l'électrolyse.

Thiocarboxylic acid O-ethyl ester[2-(phényl)-2-oxo-ethyl] ester



C₁₁H₁₂O₃S
Exact Mass 224,05
PM 224,28

8.1

Nous avons préparé et isolé le produit obtenu comme impureté secondaire dans les essais d'addition radicalaire par initiation électrochimique. Pour ce faire nous avons opéré dans les mêmes conditions opératoires mais sans xanthate ni oléfine.

Traitement :

- Evaporer le solvant à l'évaporateur rotatif (T°C < 35 °C)
- Reprendre le résidu par 10 ml d'acétate d'éthyle et 10 ml d'eau distillée
- Extraire, décanté, extraire à nouveau la phase aqueuse par 2x5 ml d'acétate d'éthyle
- Réunir les phase organique, sécher sur Na₂SO₄
- Evaporer le solvant.
- Purifier sur colonne de silice (fractions d'élution d'environ 5 ml)

Fractions 15 à 23 (fractions les plus pures) : (29,0/ 120,8) * (240,34/224,28) * 100 = 25,8 %

Fractions 9 à 14 (avec traces de départ) : (61,6/ 120,8) * (240,34/224,28) * 100 = 54,6 %

Rendement chimique :

Rendement global : 80 % sur la totalité du xanthate engagé

(reste 10 % de produit de départ ; rendement corrigé 90 %)

L'analyse structurale est compatible avec un thiocarbonate (perte du soufre doublement lié et remplacement par un oxygène – issus probablement de traces d'eau).

RMN ¹H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	8,00 (d, 2H, CH arom, J = 7,2Hz), 7,60 (t, 1H, CH arom, J = 7,4 Hz), 7,49 (t, 2 H, CH arom, J = 7,7 Hz), 4,39 (s, 2H, S-CH ₂), 4,29 (q, 2H, O-CH ₂ , J = 7,1Hz), 1,30 (t, 3H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,1Hz)
RMN ¹³C (δ, ppm) (CDCl ₃ , 100,5 MHz)	193,0 (S-C=O), 169,8 (Ar-C=O), 135,5 (C-CO), 133,7 (CH arom) 128,7 (2 CH arom), 128,4 (CH arom), 64,1 (S-CH ₂), 38,5 (O-CH ₂) 14,2 (CH ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	225 (MH ⁺) ; M+2 = 6,1 % : 1 soufre 242 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 6,3 % : 1 soufre
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3069, 2984, 2919 (CH) ; 1703 (S-C=O) ; 1690 (Φ-C=O) ; 1449 ; 1278 (C=S) ; 1151 (C-S) ;
UV nm	244, épaulement vers 280

Une droite d'étalonnage a été tracée (surface linéaire en fonction de la concentration). Elle permettra de calculer les rendements et les rapports molaires attendu/secondaire dans les essais d'addition radicalaire suivis par CLHP.

Coefficient de réponse :

1770 pour 1 mMole / ml (détection à 230 nm – CLHP isochratique)

droite passant par zéro sur 4 points – détermination graphique

1852 pour 1 mMole / ml (détection à 230 nm – CLHP gradient)

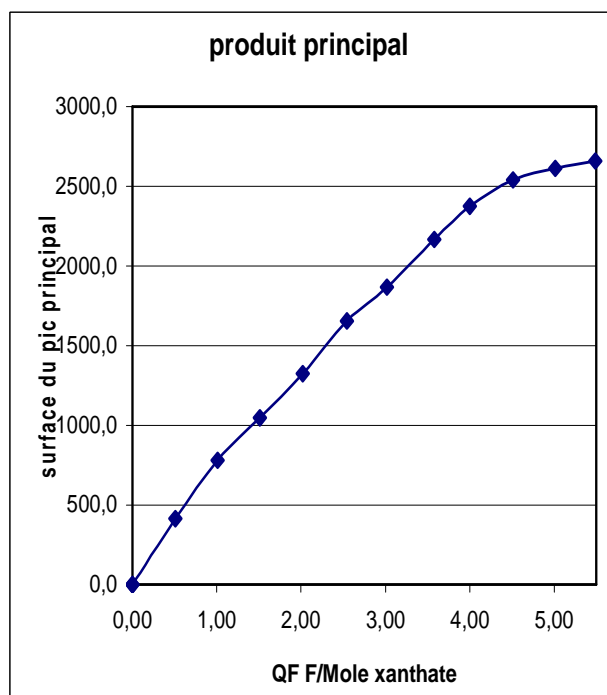
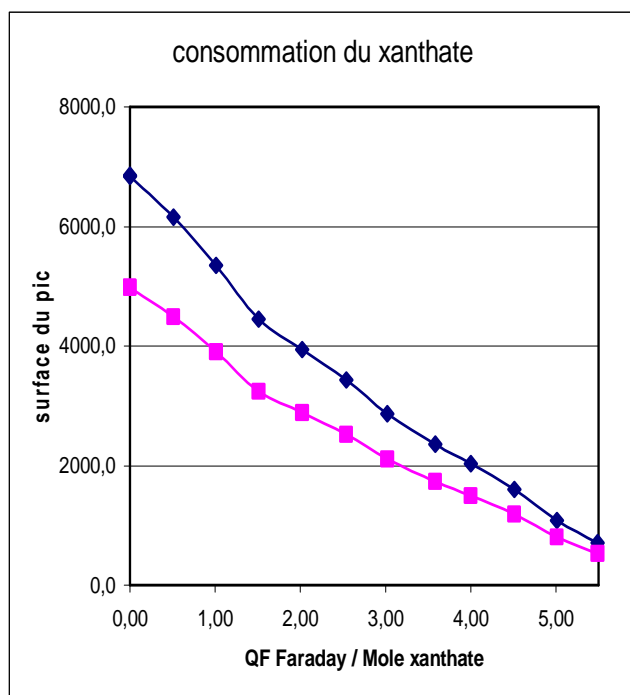
droite sur 3 points légèrement décalée – détermination graphique

Suivi par CLHP des surfaces du xanthate de départ et du produit oxydé (thiocarbonate) en fonction de la consommation d'électricité

produits principaux

N°prél.	Rt min	230nm		290nm			% départ restant	xanthate rapport 290/230
		5,599	surface	Rt min	3,934	pp1		
Q F/Mol	départ	départ	Q F/Mol	pp1	pp2	pp3		
A2	0,00	6857,9	4988,0	0,00	0,0		100,0	0,727
A3	0,00	6838,8	4977,7	0,00	0,0		100,0	0,728
B1	0,51	6161,5	4485,3	0,51	414,2		89,8	0,728
C1	1,01	5349,7	3900,8	1,01	781,8		78,0	0,729
D1	1,51	4447,2	3244,1	1,51	1047,1		64,8	0,729
E1	2,02	3944,5	2883,2	2,02	1322,5		57,5	0,731
G1*	2,54	3437,4	2522,1	2,54	1655,5		50,1	0,734
H1	3,02	2871,6	2107,3	3,02	1868,1		41,9	0,734
I1	3,58	2357,0	1733,2	3,58	2165,0		34,4	0,735
J1	4,00	2029,5	1499,2	4,00	2374,8		29,6	0,739
K1*	4,51	1605,5	1186,1	4,51	2539,6		23,4	0,739
L1	5,01	1088,7	806,1	5,01	2612,9		15,9	0,740
M1	5,49	709,5	523,8	5,49	2657,6		10,3	0,738

* ajouts d'acide oxalique



MONTAGES ELECTRIQUES PARTICULIERS :

Objectifs :

L'objectif de ces essais est de régénérer l'état de surface des électrodes en inversant leur polarité régulièrement au cours du temps et ainsi d'éviter la formation des dépôts anodiques. En effet, cette méthode a déjà été décrite au cours de réactions de KOLBE où des radicaux peuvent se greffer sur l'anode entre autres par Frédéric LEBREUX.

Séquences d'inversion de polarité au moyen d'un double temporisateur (essai 8.14.a) :

- description du système :

Dans cet essai, toutes les 30 secondes, la polarité des électrodes est inversée. Celles-ci sont branchées au galvanostat PAR 362 (délivrant 10 mA) par l'intermédiaire d'un double-temporisateur. Celui-ci est composé de deux temporisateurs 1 et 2 identiques alimentés par une tension continue de 12 V délivrée par un adaptateur (redresseur transformateur) se branchant sur une prise du secteur 220-230 V. (figure 8.14.).

Chaque temporisateur comporte deux relais électromagnétiques dont le temps d'action est réglable au moyen d'un commutateur de gamme (ON/OFF) à quatre positions (N°1 jusqu'à 16 secondes, N°2 jusqu'à 160 secondes, N°3 jusqu'à 10 minutes, N°4 jusqu'à 160 minutes) et d'un potentiomètre pour le réglage fin. Pour notre essai, la gamme N°2 est sélectionnée, le temps d'action du temporisateur 1 est réglé sur 60 secondes et celui du temporisateur 2 sur 30 secondes en tournant les potentiomètres correspondants.

Chaque relais comporte une borne centrale commune dite « C » qui peut être mise en contact soit avec une borne « T » dite travail (un voyant lumineux vert s'allume) soit une borne « R » dite repos selon l'état du système (le voyant lumineux vert s'éteint). Notons que ces deux positions sont équivalentes au niveau connexion électrique.

Afin d'obtenir la séquence désirée, le temporisateur 1 est branché afin de commander le déclenchement du temporisateur 2 ainsi que l'enchaînement des cycles. Les relais de dernier sont réservés aux branchements entre le galvanostat et les électrodes.

Nous commencerons par décrire le branchement du temporisateur 2 qui est le plus simple et dont dépend la polarité des électrodes.

- branchement des relais du temporisateur 2 sur le circuit d'électrolyse (figure 8.15) :

Le point important de ce montage est de relier la borne commune C2a et C2b de chaque relais à l'un des pôles (négatif ou positif) du galvanostat PAR 362. Les bornes extrêmes sont reliées aux électrodes mais en croisant les fils. Ainsi, lorsque les relais 2a et 2b reçoivent un signal « start », ils mettent en contact d'une part la borne C2a avec la borne T2a et d'autre part C2b avec T2b (configuration de gauche). L'électrode de gauche est branchée sur le pôle - du galvanostat (elle est cathode). Et l'électrode de droite est branchée sur le pôle + du galvanostat (elle est anode) (configuration 8.15.A)

Lorsque le temps de 30 secondes est écoulé, les relais retournent sur les positions repos R. Nous avons alors une mise en circuit de C2a avec R2a et de C2b avec R2b. Comme le câblage jusqu'à la cellule est croisé, la polarité est inversée (configuration de droite : l'électrode de gauche devient l'anode et la droite la cathode) (configuration 8.15.B).

- branchement du temporisateur 1 pour obtenir l'enchaînement des cycles (figure 8.14.) :

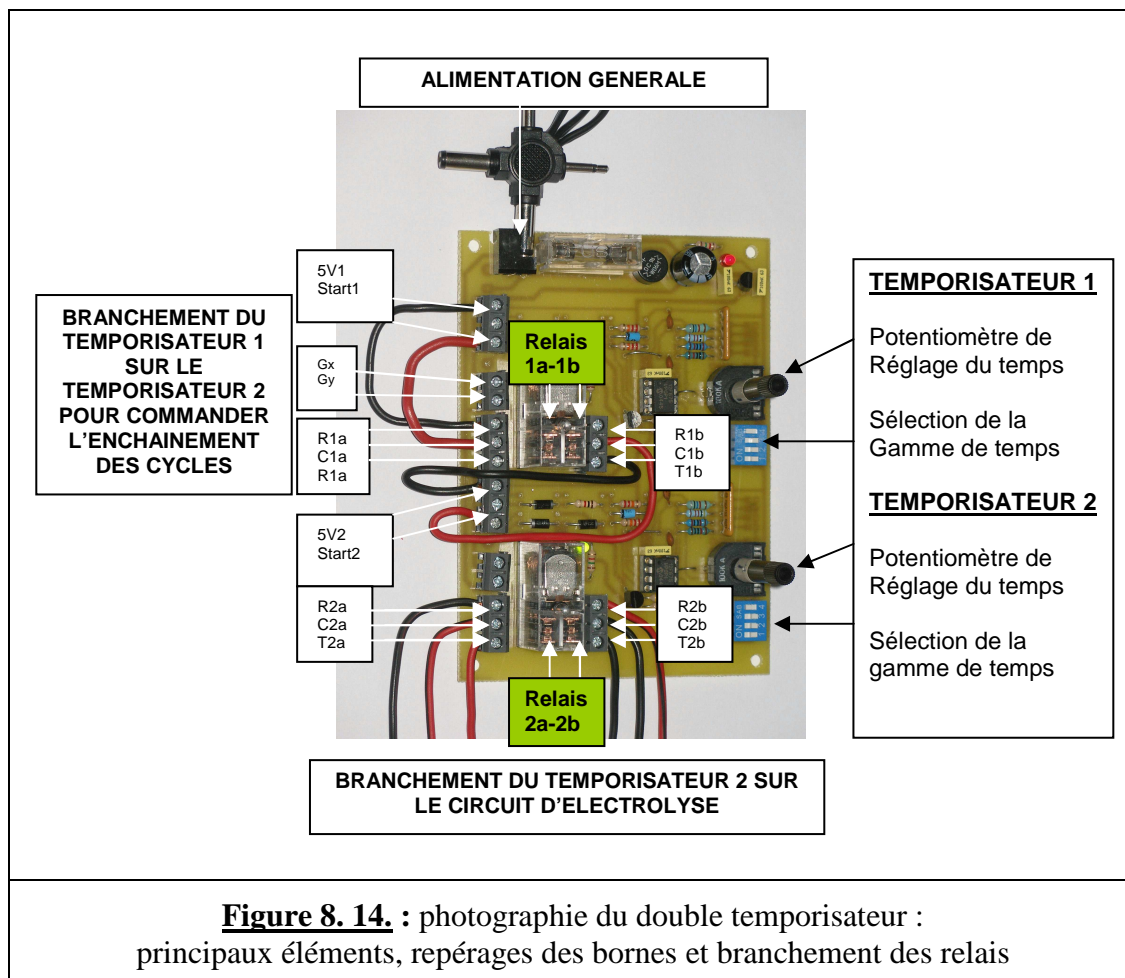
La borne supérieure 5V (1) délivre une tension de + 5 V disponible pour démarrer un cycle.

Les bornes suivantes sont reliées par fils électriques :

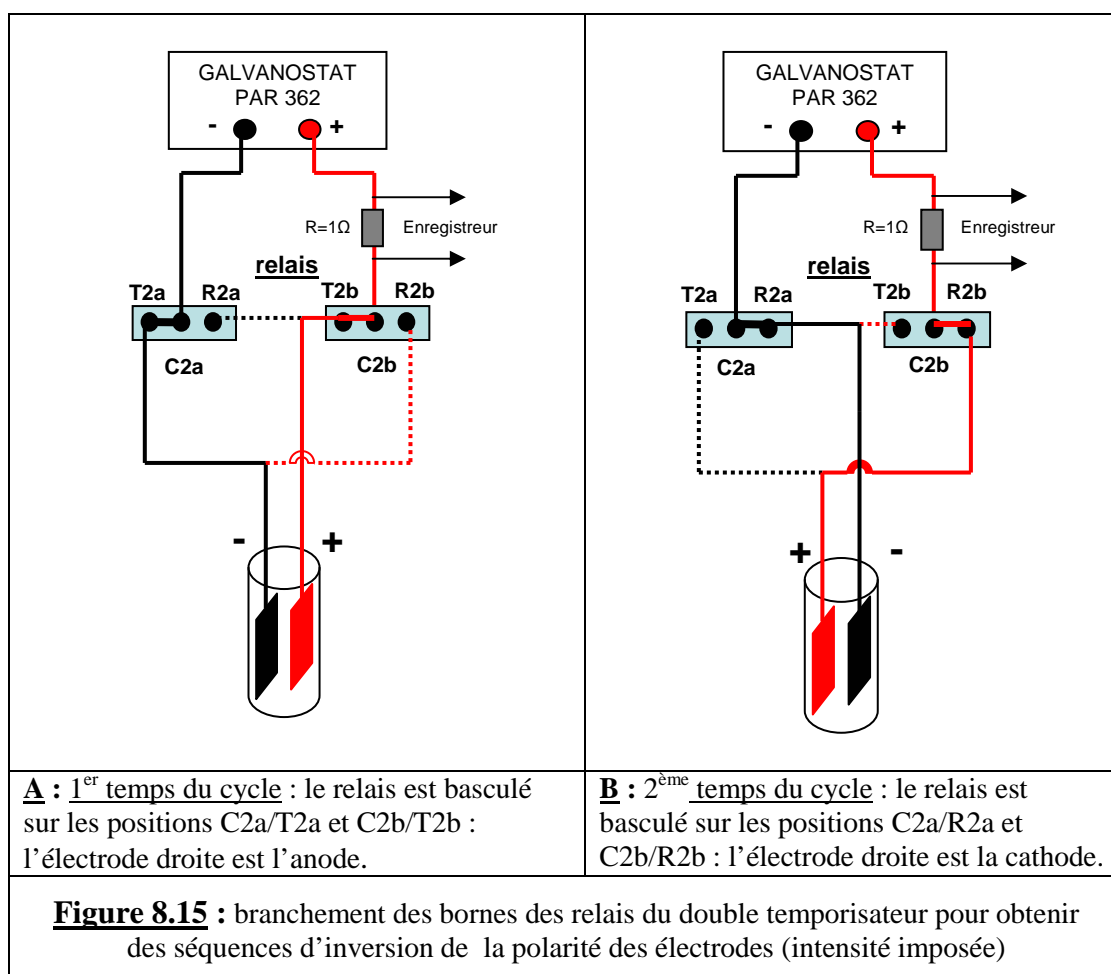
- 5V1 avec R1a
- Start1 avec C1a
- 5V2 avec T1b
- Start2 avec C1b

Les étapes du cycle sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

étape	Action/Contact des relais	effet
1	Bref Court-circuit entre Gx / Gy	Démarrage temporisateur 1
2	Relais C1b / T1b → liaison 5V2 / Start2	Envoi de + 5V sur start 2 → Démarrage temporisateur 2
3	Relais sur C2a / T2a et C2b / T2b	Electrolyse selon circuit de gauche
4	Après 30 secondes : fin du cycle tempo 2 → Relais sur C2a / R2a et C2b / R2b	Inversion de polarité → Electrolyse selon circuit de droite
5	Après 60 secondes : fin du cycle tempo 1 Relais sur C1b / R1b → liaison 5V1 / Start1	Envoi de + 5V sur start 1 → Démarrage temporisateur 1
6	Retour à l'étape 2	Enchaînement d'un nouveau cycle



D'autres réglages de temps sont possibles mais pour que les cycles puissent s'enchaîner, il faut que le temps d'action du temporisateur T 1 soit supérieur à celui du temporisateur 2.



Séquences de mise sous tension/court-circuit au moyen du système J3P2 (essai 8.14.b) :

Ce système a déjà été présenté pour régénérer la surface d'une cathode. (voir partie expérimentale du chapitre 7).

montage : ESO 4 avec J3P2 . **configuration** : M2.

Les deux électrodes sont ici en platine. Notons que dans le système J3P2, ce sont les électrodes qui sont branchées sur les bornes centrales des relais.

RECHERCHE DES PRODUITS VOLATILS DANS LES GAZ SORTANT DU REACTEUR : MONTAGE ET RESULTAT RMN :

Le réacteur en verre est muni d'un bouchon en silice percé de deux trous dans lesquels sont insérées deux pipettes pasteur de façon à réaliser l'étanchéité. La première pipette plonge dans la solution électrolysée et assure un barbotage d'azote afin de maintenir le milieu en atmosphère inerte. La seconde pipette capte les gaz en surface de la solution et les amène par une rallonge adaptée à barboter dans un tube de RMN contenant du CDCl_3 .

Des spectres du proton ont ainsi été tracés successivement à 4 différents stades de l'essai :

- avant l'électrolyse (désoxygénation de la solution 10 min) : témoin de l'évaporation,
- pendant l'électrolyse :
 - 30 min entre 0 et 0,25 milli Faraday (début)
 - 40 min entre 0,77 et 1,0 milli Faraday (milieu)
 - 40 min entre 1,25 et 1,5 milli Faraday (fin)

Les spectres sont tous semblables. Le tableau ci-dessous indique la présence d'acétonitrile (le solvant : très majoritaire) et de l'acétate de vinyle (l'oléfine). Nous décelons quelques pics (singulets très minoritaires autour du pic d'acétonitrile) présents à l'état de traces dans le témoin et pouvant être des impuretés du solvant (proton en α d'un nitrile ou d'amide) ou des produits d'hydrolyse du nitrile.

Aucun proton aromatique pouvant provenir d'un résidu phénacyle n'a été détecté.

RMN ^1H	(CDCl_3 , 400 MHz) (δ , ppm)
acétonitrile	2,004 (s, 3 H, CH_3CN)
Acétate de vinyle	7,16 (dd, 1 H, $\text{C}=\text{CHOCOCH}_3$, $J = 6,3\text{Hz}$ et $J = 14,0\text{Hz}$), 4,79 (d, 1 H, $\text{HCH}=\text{CHO}$, $J = 14,0\text{ Hz}$), 4,48 (d, 1 H, $\text{HCH}=\text{CHO}$, $J = 6,3\text{ Hz}$), 2,04 (s, 3 H, COCH_3)
Autres signaux (minoritaires)	2,084 (s) ; 1,978 (s) ; 1,884 (s) ; 1,744 (s)

PURIFICATION ET IDENTIFICATION DU PRODUIT POLAIRE (RT 0,96 MIN)

Des essais d'extraction à l'acétate d'éthyle ou à l'éther éthylique éventuellement suivis d'une chromatographie sur colonne de silice n'ont pas permis d'isoler le produit souhaité. (mélange avec d'autres produits polaires de réaction et avec de l'acide malonique) .

La méthode retenue est la suivante (sur l'essai d'initiation avec l'acide malonique saturé) :

- évaporation de l'acétonitrile (résidu pâteux brun rougeâtre)
- reprise par 5 ml de dichlorométhane
- agitation et ultra-sons (l'acide malonique en excès reste insoluble)
- filtration puis renouvellement de l'opération 2 fois par 2x5 ml de dichlorométhane
- réunion des phases organiques – lavage par 10 ml d'eau distillée + 5 ml de tampon phosphate pH 7 (K_2HPO_4 0,1 M – KH_2PO_4 0,1 M) ; papier pH environ 6, (forte émulsion lente à décanter)

On contrôle par CCM que les produits apolaires restent majoritairement dans la phase organique (limpide) et que le produit polaire attendu passe dans la phase aqueuse (important trouble blanc).

- Acidification de la phase aqueuse par environ 2 ml H_2SO_4 0,1 N (papier pH 1 à 2)
- Extraction par 10 ml de dichlorométhane (les deux phases sont quasiment limpides, le produit polaire sous sa forme acide repasse dans la phase organique)
- Nouveau lavage de la phase organique par 9 ml d'eau distillée + 1 à 2 ml de tampon phosphate pH 7 (formation à nouveau d'un trouble blanc dans la phase aqueuse)
- Dernière acidification de la phase aqueuse par l'acide sulfurique (papier pH 1 à 2)
- Extraction finale par 10 ml de dichlorométhane, décantation.

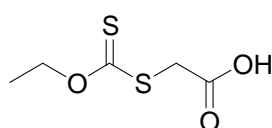
Par évaporation du solvant suivi d'un séchage sous courant d'azote, on isole 18,7 mg d'une huile brunâtre qui est analysée directement par SM et par RMN dans le DMSO.

Le rendement sur xanthate engagé (121 mg) est ainsi estimé à 21 %.

La multiplication des extractions successives aux pH neutre et acide permet d'obtenir une pureté suffisante pour l'identification, mais elle occasionne des pertes importantes.

Thiocarbonate O-ethyl ester [2-acetic acid]

Sous-produit polaire de la réaction d'initiation avec le système malonate/acide malonique



$C_5H_8O_3S_2$
Exact Mass: 179,99
Mol. Wt.: 180,25

8.2

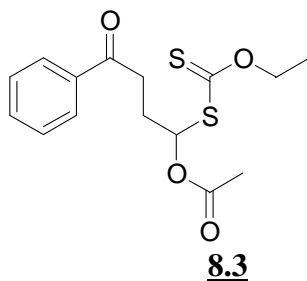
RMN ¹H (δ, ppm) (DMSO, 400 MHz)	12,88 (s, 1 H, COOH), 4,63 (q, 2 H, OCH ₂ , J= 7,1), 3,91 (s, 2 H, SCH ₂), 1,40 (t, 3 H, CH ₃ , J= 7,1),
RMN ¹³C (δ, ppm) (DMSO, 100,5 MHz)	213,020 (OC S), 168,691 (COOH), 70,499 (OCH ₂), 37,360 (SCH ₂), 13,368 (CH ₃)
Spectre de masse (ICP ; NH₃), (m/z)	181 (MH ⁺) ; M+2 = 10,5 % : 2 soufres 198 (MH ⁺ +NH ₃) ; M+2 = 10,2 % : 2 soufres
Spectre de masse Haute résolution (IE), (m/z)	Masse mesurée : 179,9914 Masse calculée : 179,9915 Erreur : - 0,6
IR (cm⁻¹, CCl₄)	3683 (OH) ; 3430 (OH) ; 2985, 2958, 2926, 2901 (CH) ; 1722 (O-C=O) ; 1113 ; 1225 (C-O) ; 1068 (C=S) ; 1038
UV nm	222, 282

PRODUITS D'ADDITION RADICALAIRE INITIEE ELECTROCHIMIQUEMENT :
PAR LE SYSTEME MALONATE/ACIDE MALONIQUE

Acetic acid 1-ethoxythiocarbonyl sulfanyl-4-phényl-4-oxo-butyl ester (8.3)

(identique à 4.5 préparé chimiquement)

méthode générale de purification : voir produit oxydé **8.1** (thiocarbonate)

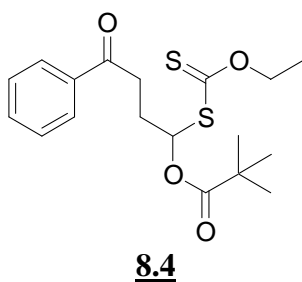


C₁₅H₁₈O₄S₂
 Exact Mass: 326,06
 Mol. Wt.: 326,43

RMN ¹ H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,95 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,58 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,48 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 6,74 (t, 1H, O- <i>CH</i> -S, <i>J</i> = 6,5Hz), 4,64 (q, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 3,15 (m, 2H, CO <i>CH</i> ₂), 2,40 (m, 2H, CH- <i>CH</i> ₂), 2,07 (s, 3H, OCO <i>CH</i> ₃), 1,41 (t, 3H, <i>CH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz)
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	344 (MH ⁺ +NH ₃), 267 (MH ⁺ - 59) perte de O(C=O)CH ₃ , 205 (MH ⁺ -121) perte de S(C=S)OCH ₂ CH ₃ ,
IR (cm ⁻¹ , CCl ₄)	2962, 2933, 2873 (<i>CH</i>) ; 1721 (O- <i>C=O</i>) ; 1686 (Ar- <i>C=O</i>), 1480, 1449, 1286 (<i>C-O</i>) ; 1161 (<i>C=S</i>) ; 1036
UV nm	242 (acétophénone), 282 (xanthate)

2,2-Diméthyl-propionic acid 1-ethoxythiocarbonyl sulfanyl-4-phényl-4-oxo-butyl ester

8.4 (identique à 4.6 préparé chimiquement)

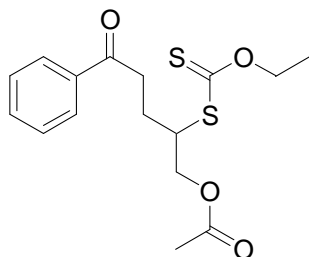


C₁₈H₂₄O₄S₂
 Exact Mass: 368,11
 Mol. Wt.: 368,51

RMN ¹ H (δ, ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz)	7,95 (d, 2H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,1Hz), 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,4 Hz), 7,47 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, <i>J</i> = 7,6 Hz), 6,72 (t, 1H, O- <i>CH</i> -S, <i>J</i> = 6,5Hz), 4,63 (q, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 7,1Hz), 3,13 (dt, 2H, CO <i>CH</i> ₂ , <i>J</i> = 2,5Hz et <i>J</i> = 7,0Hz), 2,41 (m, 2H, CH- <i>CH</i> ₂), 1,41 (t, 3H, <i>CH</i> ₂ - <i>CH</i> ₃ , <i>J</i> = 7,1Hz), 1,24 (s, 9H, C(<i>CH</i> ₃) ₃),
Spectre de masse (ICP ; NH ₃), (m/z)	386 (MH ⁺ +NH ₃), 267 (MH ⁺ -101) perte de O(C=O)C(CH ₃) ₃ , 247 (MH ⁺ -121) perte de S(C=S)OCH ₂ CH ₃ ,
IR (cm ⁻¹ , CCl ₄)	2981, 2937, 2907, 2873 (<i>CH</i>) ; 1734 (O- <i>C=O</i>) ; 1687 (Φ- <i>C=O</i>) ; 1479, 1449, 1369 ; 1275(<i>C-O</i>) , 1231, 1139, 1112, 1051 (<i>C=S</i>), 1033

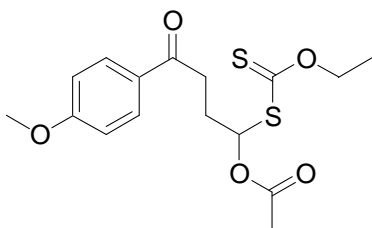
Acetic acid 2-ethoxythiocarbonylsulfanyl-5-phényl-5-oxo-pentyl ester : 8.5

(identique à 4.6 préparé chimiquement)

**8.5**

$C_{16}H_{20}O_4S_2$
Exact Mass: 340,08
Mol. Wt.: 340,46

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,96 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 7,4$ Hz), 7,57 (t, 1H, <i>CH</i> arom, $J = 7,3$ Hz), 7,47 (t, 2 H, <i>CH</i> arom, $J = 7,7$ Hz), 4,62 (q, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , $J = 7,3$ Hz), 4,37 (m, 1H, O- <i>CH</i>), 4,29 (m, 1H, S- <i>CH</i>), 4,09 (m, 1H, O- <i>CH</i>), 3,18 (m, 2H, CO- <i>CH</i> ₂), 2,32 (m, 1H, CH ₂ - <i>CH</i>), 2,08 (s, 3H, CO- <i>CH</i> ₃), 2,03 (m, 1H, CH ₂ - <i>CH</i>), 1,41 (t, 3H, CH ₂ - <i>CH</i> ₃ , $J = 7,1$ Hz),
Spectre de masse (ICP ; NH_3), (m/z)	341 (MH^+), 358 ($MH^+ + NH_3$) ; $M+2 = 12,2$ % : 2 soufres 281 ($MH^+ - 59$) perte de $O(C=O)CH_3$; $M+2 = 10,1$ % : 2 soufres 235 ($MH^+ - 121$) perte de $S(C=S)OCH_2CH_3$,

Acétic acid 1-ethoxythiocarbonyl sulfanyl-4-(4-methoxy-phényl)-4-oxo-butyl ester : 8.6**8.6**

$C_{16}H_{20}O_5S_2$
Exact Mass: 356,08
Mol. Wt.: 356,46

RMN 1H (δ, ppm) ($CDCl_3$, 400 MHz)	7,93 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 8,9$ Hz), 6,94 (d, 2H, <i>CH</i> arom, $J = 9,0$ Hz), 6,74 (t, 1H, O- <i>CH</i> -S, $J = 6,5$ Hz), 4,63 (dq, 2H, O- <i>CH</i> ₂ , $J = 7,1$ Hz), 3,87 (s, 3H, O <i>CH</i> ₃), 3,09 (dd, 2H, CO <i>CH</i> ₂), 2,38 (dt, 2H, CH- <i>CH</i> ₂), 2,07 (s, 3H, OCO <i>CH</i> ₃), 1,41 (t, 3H, CH ₂ - <i>CH</i> ₃ , $J = 7,1$ Hz)
IR (cm^{-1}, CCl_4)	2985, 2965, 2939, 2903 (<i>CH</i>) ; 1746 (O- <i>C=O</i>) ; 1678 (Ar- <i>C=O</i>) ; 1601 (C=C arom), 1260, 1234 (<i>C-O</i>), 1171 ; 1113 ; 1052 (<i>C=S</i>) ; 1031

ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE DES DEPOTS FORMES SUR L'ANODE

1) Analyses des dépôts récupérables :

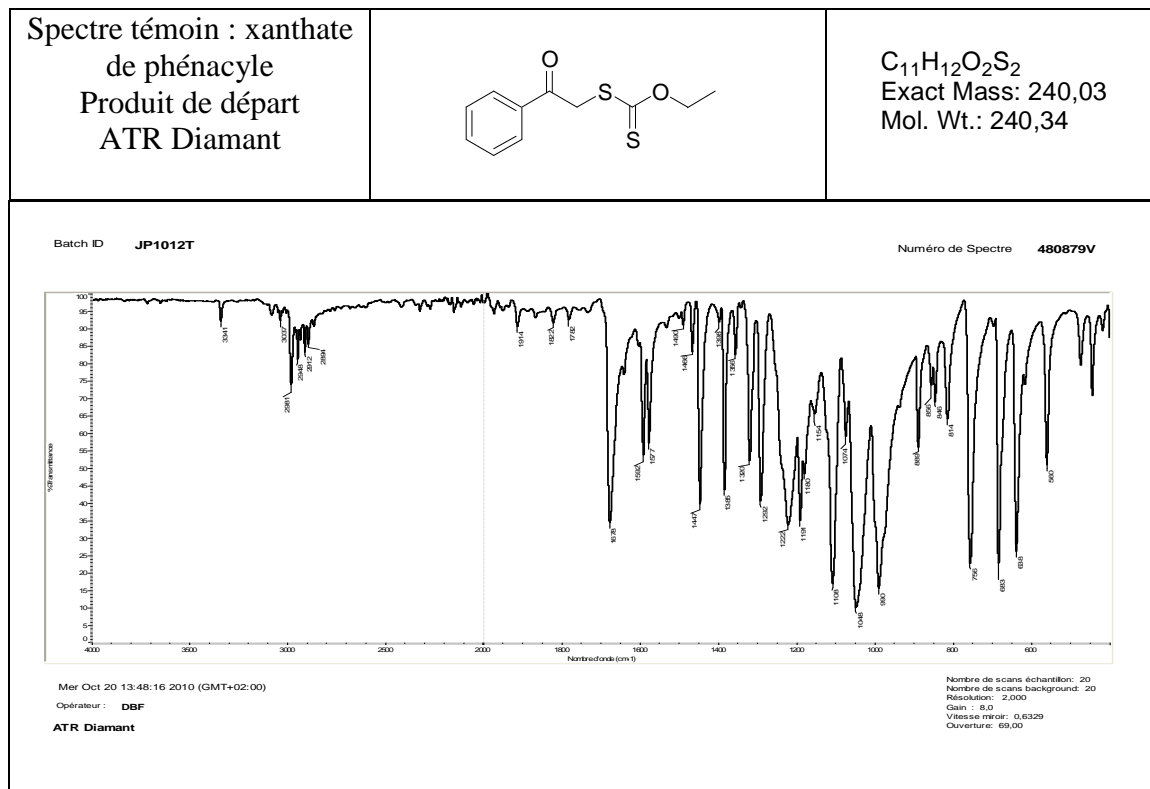
Ils sont issus de deux essais réalisés avec les initiateurs suivants :

- acides : phénoxyacétique, malonique,
- base : hydroxyde de tétraéthylammonium.

Appareillage : spectromètre IR Thermo Nicolet Nexus

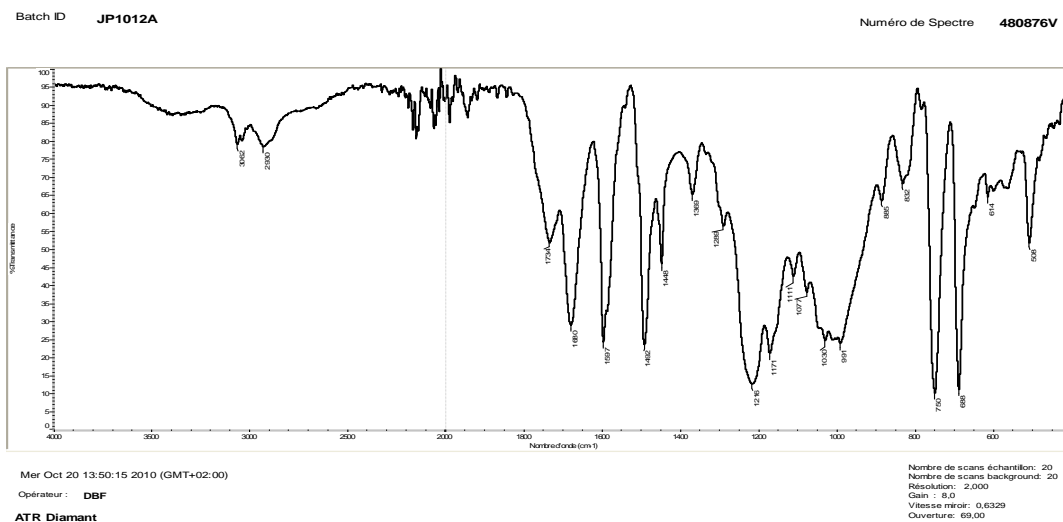
Réflexion totale atténuée (mono-réflexion sur cristal diamant)

Résolution 2 cm^{-1} ; accumulation de 20 scans



a) Spectre du dépôt récupéré sur l'anode (3,7 mg) :

Essai d'initiation de la réaction du xanthate de phénacyle avec l'acétate de vinyle
Initiateur : acide phénoxyacétique ; base : hydroxyde de tétraéthylammonium

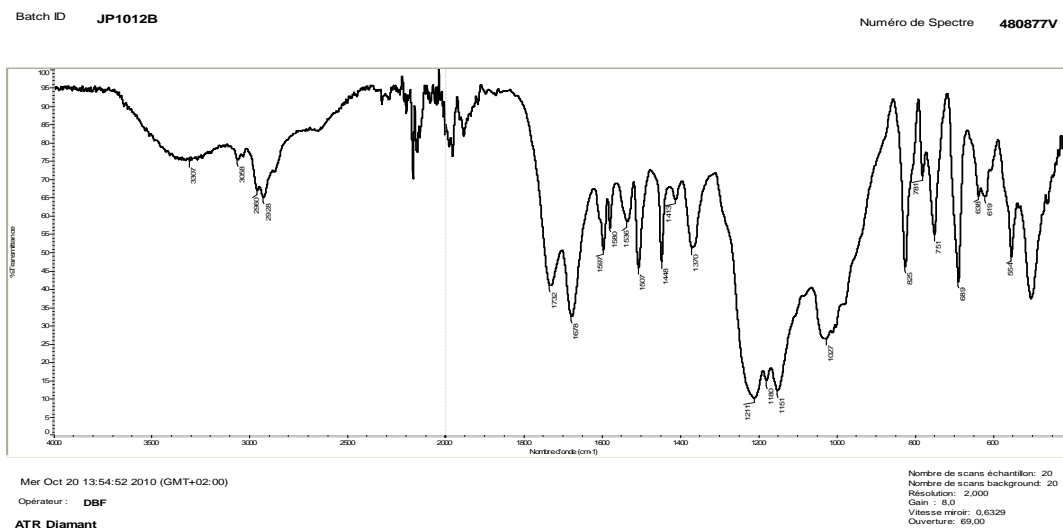


IR (cm⁻¹), ATR
diamant

Bandes étalées : allure de polymères ; fonction acide compatible
3400 (COOH) ; 3062 (CH Ar) ; 2930 (CH) ; 1734 (O-C=O ester) ;
1680 (Ar-C=O) ; 1597 (C=C Ar) ; 1492 (acide phénoxyacétique) ;
1216 (C-O) ; 1171 ; 1111 ; 1077 ; 1030 ; 991 ; 750 (CH Ar) ;
688 (CH Ar) ; 508

b) Spectre du dépôt récupéré sur l'anode (≈ 1 mg) :

Essai d'initiation de la réaction du xanthate de phénacyle avec l'acétate de vinyle
Initiateur : acide malonique ; base : hydroxyde de tétraéthylammonium

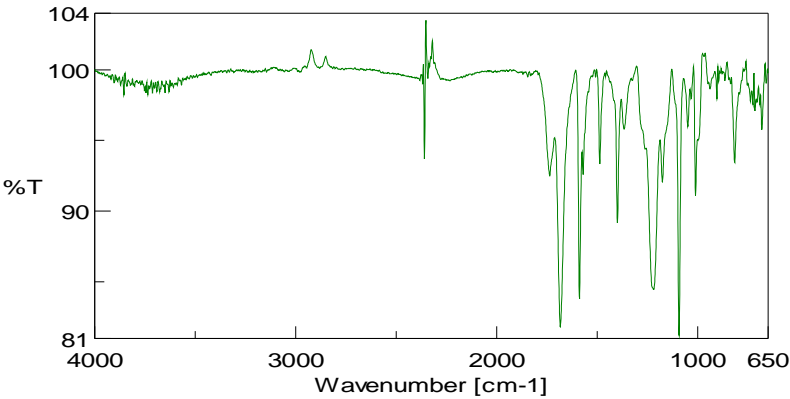


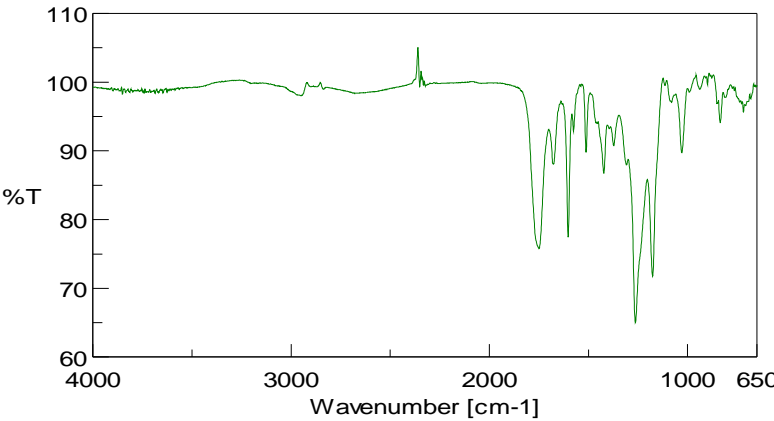
IR (cm⁻¹), ATR
diamant

Bandes étalées : allure de polymères ; fonction acide compatible
3307 (COOH) ; 3058 (CH Ar) ; 2960 et 2928 (CH) ; 1732 (O-C=O
ester) ; 1678 (Ar-C=O) ; 1597 et 1580 (C=C Ar) ; 1536 ; 1507 ;
1448 ; 1370 ; 1211 (C-O) ; 1180 (acide malonique) ; 1151 ; 1027 ;
825 ; 751 (CH Ar) ; 689 (CH Ar) ; 638 ; 619 ; 554

2) Analyse de la surface des électrodes (dépôts non récupérables) :

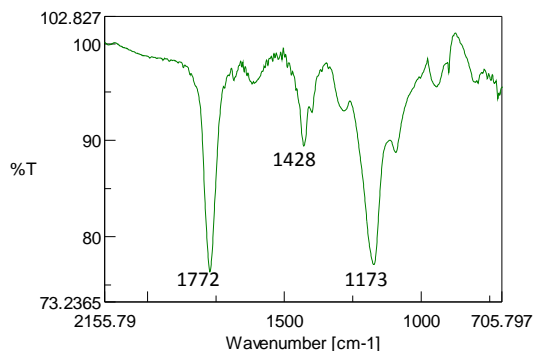
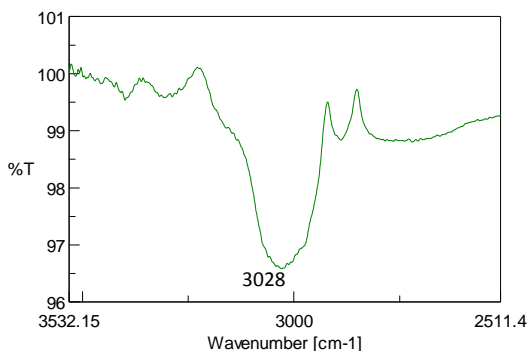
Appareillage : spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de Fourier Jasco
 FT/IR-6100 équipé d'un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellure).
 Accumulation de 1000 scans (soustraction du blanc réalisé sur platine poli non traité)

Anode de platine : Initiation radicalaire solvant acétonitrile acide malonique / base acétate de tétraméthylammonium xanthate de phénacyle (p-chloro) / acétate de vinyle en présence de p-toluène sulfonate de tétraéthylammonium (rinçage à l'acétonitrile)	Wave number [cm-1]	%T
	1736.58 1684.52 1588.09 1485.88 1478.17 1398.14 1396.21 1366.32 1219.76 1092.48 1010.52 816.70	92.502 81.8433 83.8046 93.5773 97.3663 89.5508 91.0586 95.8047 84.4579 81.1946 91.0993 93.4867
1736 (O-C=O ester) ; 1684 (Ar -C=O) ; 1588 (C=C Ar) ; 1486 (para-chloro) ; 1478 ; 1398 ; 1366 ; 1366 ; 1219 (C-O) ; 1092 ; 1010 ; 816 (CH Ar) ;		

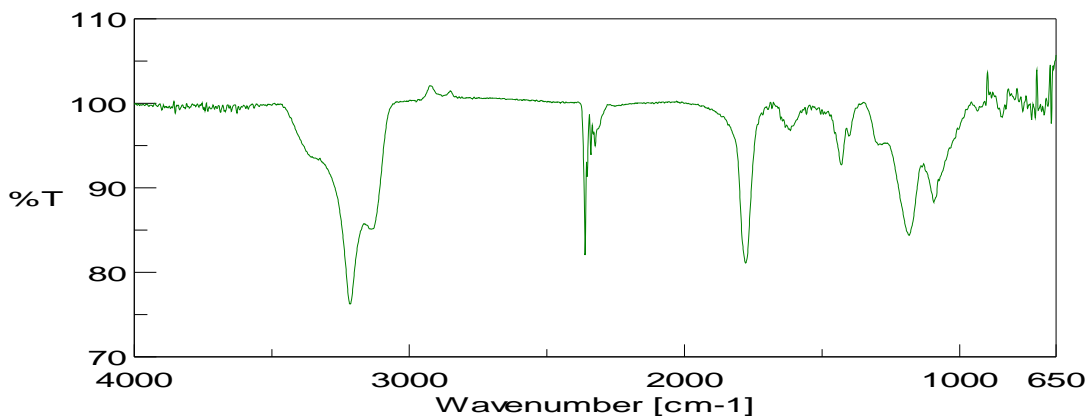
Anode de platine : Initiation radicalaire : solvant acétonitrile acide malonique / base acétate de tétraméthylammonium xanthate de phénacyle (p-méthoxy) / acétate de vinyle (rinçage à l'acétonitrile)	Wave number [cm-1]	%T
	1749.12 1676.8 1602.56 1512.88 1413.57 1264.11 1177.33 1030.77 834.062 717.39	75.7612 88.0672 77.449 89.8131 91.6352 65.0477 71.8352 89.8145 94.2743 95.8432
1749 (O-C=O ester) ; 1676 (Ar -C=O) ; 1602 (C=C Ar) ; 1512 ; 1413 ; 1264 (C-O) ; 1177 ; 1130 ; 834 (CH Ar) ; 717 (CH Ar)		

3) Essai témoin de greffage par oxydation d'un mélange acide malonique/malonate :

Anode de platine : essai de greffage du malonate dans l'acétonitrile
acide malonique 2 millimoles/2ml,
base acétate de tétraméthylammonium 5 moles %
10 mA/cm², 80 min soit 0,5 milli faraday
(rinçage à l'acétonitrile ; face tournée vers la cathode)



Anode de platine : essai de greffage du malonate dans l'acétonitrile
Après traitement aux ultra-sons 280 secondes dans l'acétonitrile
Puis rinçage à l'eau millipore ultra pure



Remarques :

- Le traitement électrochimique indiqué sur le premier spectre fait apparaître à la surface de l'anode des bandes caractéristiques d'un acide carboxylique en particulier une forte bande carbonyle à 1772 cm⁻¹.
- Le spectre ne subit que des modifications mineures après traitement aux ultra-sons 280 secondes. La liaison est donc forte avec la surface (probablement covalente).
- Nous avons vérifié que la face de l'anode opposée à la cathode ne comportait pas cette bande caractéristique. La cathode ne présente pas de signal.
- Le greffage est donc bien consécutif à l'oxydation électrochimique du malonate et non au simple trempage du métal dans la solution des réactifs.

RESUME

L'électrosynthèse est présentée de manière détaillée en insistant particulièrement sur les espèces réactives électrogénérées et sur leurs interactions (ainsi que celles du substrat) avec les constituants du milieu (solvant, ions de l'électrolyte, matériau d'électrode). En effet, ceux-ci peuvent influencer fortement sur la régiosélectivité lors du traitement de dérivés polyfonctionnels. Cette approche a été appliquée :

- a) à des molécules d'origine naturelle comportant différents groupements carbonyles (Ch.3),
- b) à des composés porteurs d'un groupe xanthate (Ch.4 à 8).

- Sur les premiers substrats (a), il est confirmé que le cation de l'électrolyte joue un rôle prépondérant sur la régiosélectivité dans les réductions cathodiques. Toutefois, il n'a pas été possible de préciser les rôles respectifs du solvant et du cation. Il semble aussi que l'anion puisse influencer sur la réactivité du cation. Dans le même temps, il a été réalisé et testé une gamme de réacteurs à compartiments séparés de différentes tailles (de 1 à 50 ml), bien adaptée à l'utilisation d'électrodes solides (Ch.2).

- Avec les seconds substrats (b), nous présentons nos approches par voie électrochimique sur 3 types de réactions : introduction d'un groupe xanthate, son élimination, l'initiation de l'addition radicalaire.

- Les essais de synthèse de xanthates par électrogénération de radicaux tertiaires en présence de bis-xanthate ont échoué, ce composé étant trop réductible et oxydable dans les conditions de Kolbe (Ch.5).

- La réduction cathodique des xanthates a donné de bons rendements, mais uniquement sur les dérivés de l'acétophénone. Les oxydations anodiques n'ont pas abouti à la cyclisation en tétralone (Ch.6).

- L'initiation de la réaction d'addition radicalaire sur une oléfine par transfert de groupe a échoué par réduction cathodique d'un iodure d'alkyle. Cependant, nous avons mis en évidence une nouvelle réaction en opérant sur des cathodes à forte activité électrocatalytique (Ag, Au, Pd). Elle consiste en une addition sur un xanthate du radical issu de l'iodoacétate d'éthyle suivi d'une cyclisation (Ch.7).

Il a été aussi conçu et testé des systèmes à relais électriques pour inverser la polarité des électrodes afin de les décaper lorsque l'adsorption (ou le greffage) de radicaux inhibait le passage du courant.

- Par contre, la réaction d'initiation a donné un résultat encourageant par oxydation anodique d'acide malonique partiellement neutralisé. Mais les rendements doivent encore être améliorés (final : 45 % ; intermédiaire corrigé : 75 %) (Ch.8).

ABSTRACT

Electrosynthesis is presented in a detailed manner with an emphasis on reactive electro-generated species and on their interactions (and those of the substrate) with the medium constituents (solvent, ions of electrolyte, constituents of the electrodes). These can act upon the regioselectivity when polyfunctional compounds are being processed. This approach has been applied (a) to natural products bearing different carbonyl groups (Chap.3) and (b) to xanthate derivatives (Chap.4 to 8).

- On the first substrates (a), it was confirmed that the cation of the electrolyte exerts a preponderant effect upon the regioselectivity of the cathodic reductions. However, it has not been possible to pinpoint the respective role of the solvent or the cation. It is also possible that the anion has an effect on the reactivity of the cation. At the same time, we have conceived and tested a range of reactors of different sizes (from 1 to 50 cm³), with separate compartments, suited for use with solid electrodes (Chap.2).

- With the second substrates (b), we present our electrochemical approaches for three types of reactions: the introduction of the xanthate group, its elimination and the initiation of radical additions (Chap.4 to 8).

- Attempts at the synthesis of xanthates by electrogeneration of tertiary radicals in presence of a bis-xanthate have failed. The latter was too easily reduced or oxidised under the Kolbe conditions (Chap.5).

- The cathodic reduction of xanthates gave good yields but only with the derivatives of acetophenones. The anodic oxidation did not lead to cyclisation into tetralones (Chap.6).

- The initiation of radical additions onto olefins by group transfer failed when using cathodic reduction of alkyl iodides. However, we observed a new reaction when operating with cathodes possessing a strong electro-catalytic activity (Ag, Au, Pd). It consists in the addition of the radical from ethyl iodo-acetate onto a primary xanthate, followed by a cyclisation (Chap.7). In addition, we conceived and tested systems with electric relays for inverting the polarity of the electrodes in order to clean their surfaces when adsorption inhibited the flow of current.

- The initiation reactions gave promising results in the case of anodic oxidation of partially neutralised malonic acid. But the yields must be improved further (yield : 45 %; corrected intermediate yield : 75 %) (Chap.8).