

L'électrochimie organique

par Étienne Laviron

(Maître de recherches au C.N.R.S., Laboratoire de polarographie organique, Faculté des sciences, 21000 Dijon)

L'électrochimie organique a déjà un long passé, puisqu'on peut faire remonter son origine aux investigations de Faraday (41) sur l'électrolyse de solutions d'acétates, en 1834. Depuis cette date, nombreux ont été les travaux réalisés; on pourra pour s'en convaincre consulter le traité classique, paru en 1942, de F. Fichter (1) ainsi que des ouvrages plus récents (2-9). Il n'en est que plus frappant de constater le peu d'applications pratiques de l'électrochimie pour la préparation de composés organiques soit industriellement (6), soit même au laboratoire; la plupart des synthèses sont effectuées par voie chimique.

Cet état de choses est dû à des causes diverses: d'abord à des facteurs propres à l'électrochimie organique elle-même, ensuite à des questions d'appareillage, et enfin, comme nous le verrons dans la conclusion, à ce qu'on pourrait appeler des raisons « psychologiques », en particulier pour les préparations de laboratoire.

Le développement des aspects théoriques de l'électrochimie ne s'est fait qu'assez lentement (voir par exemple la réf. 14). Les idées concernant cet aspect fondamental qu'est la cinétique de la réaction à l'électrode, par exemple, ne sont développées qu'à partir de 1930 environ, mais leur impact ne s'est guère fait sentir qu'après 1950. L'importance de travailler à potentiel constant, et non à courant constant, avait été reconnue dès 1898 par Haber (42), mais faute sans doute d'un appareillage approprié, les applications pratiques ont été assez tardives. L'étude des phénomènes d'adsorption a été commencée vers 1920-1930 par Frumkin, mais leur complexité fait que beaucoup de questions sont encore non résolues dans ce domaine. De nombreux autres facteurs tels que le choix du pH, du solvant, du matériau de l'électrode, n'avaient pas fait l'objet d'investigations systématiques jusqu'à une époque récente.

Parmi les événements qui ont contribué aux progrès de l'électrochimie organique, mentionnons l'invention de la polarographie (microélectrolyse sur goutte de mercure) en 1922 par J. Heyrovsky (43) (voir les réf. 10 et 11). D'une part le fait de disposer d'une électrode propre et indéfiniment renouvelable de façon identique (qualités dont sont dépourvues les

électrodes solides) a permis d'étudier le mécanisme de réduction (ou dans une moindre mesure, d'oxydation) de nombreux composés organiques. D'autre part, la polarographie a donné naissance à de nombreuses autres méthodes (voir par exemple les réf. 12 et 16b), dont l'une au moins, la voltamétrie à variation linéaire de tension, est un outil précieux pour l'étude des phénomènes à l'électrode. Dans les années récentes, de grands progrès ont été faits grâce au développement général des méthodes analytiques (chromatographie, R.M.N., R.P.E., méthodes optiques, emploi de radio-traceurs, etc.) employées pour l'examen de produits formés ou de l'adsorption à l'électrode.

En ce qui concerne l'instrumentation, ce n'est guère qu'après 1950 que le développement de l'électronique devait permettre la réalisation du potentiostat, appareil capable de fournir du courant sous une tension régulée déterminée. De nouveaux matériaux sont apparus (6), soit pour la réalisation de diaphragmes de séparation des compartiments cathodiques et anodiques (céramiques, membranes à échange d'ions), soit pour la construction des cellules, soit enfin pour la réalisation d'électrodes (semiconducteurs, bronzes de tungstène, borures, nitrures, carbures).

Les progrès réalisés et le regain d'intérêt porté actuellement à l'électrochimie organique sont attestés par la publication dans ces toutes dernières années de nombreux ouvrages (3-9) et par des articles d'ensemble nombreux (10-40c) (on consultera également avec profit les réf. 15 et 16).

Nous passerons en revue les facteurs importants permettant le contrôle de la réaction électrochimique, les avantages et les désavantages de la méthode, et ses principales possibilités, en vue principalement d'applications au laboratoire, les applications industrielles faisant intervenir en outre des problèmes technologiques et économiques spécifiques.

I. Facteurs importants

Nous examinerons de façon très résumée les facteurs les plus importants susceptibles d'affecter le cours de la réaction électrochimique.

1.1. Cinétique de la réaction électrochimique

La constante de vitesse de la réaction électrochimique peut s'écrire approximativement dans le cas d'une réduction (voir par exemple la réf. 13) :

$$k_c = k_c^0 \exp[-E_c/RT] \exp[-\alpha nF\Phi/RT] \quad (1)$$

ou $k_c = k_c^0 \exp[-\alpha nF\Phi/RT]$

E_c étant une énergie d'activation, n le nombre d'électrons, Φ le potentiel de l'électrode et α (coefficient de transfert) un nombre compris entre 0 et 1, et souvent voisin de 0,5.

Le courant de réduction i_c est proportionnel à k_c ($i_c = nFAk_cC_O^0$ en considérant comme positifs les courants de réduction), A étant la surface de l'électrode et C_O^0 la concentration en forme oxydée à la surface de l'électrode. La réaction anodique (oxydation) s'écrit de la même façon :

$$k_a = k_a^0 \exp[-E_a/RT] \exp[(1-\alpha)nF\Phi/RT] \quad (2)$$

ou $k_a = k_a^0 \exp[(1-\alpha)nF\Phi/RT]$

et $i_a = -nFAk_aC_R^0$, en considérant comme négatif les courants d'oxydation. Pour une réaction chimique en phase homogène, la constante est de la forme

$$k = k^0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

et seule une élévation de température permet d'augmenter la vitesse. Une caractéristique essentielle de la réaction électrochimique est donc que l'augmentation de la vitesse peut être faite en augmentant le potentiel négativement pour une réduction et positivement pour une oxydation (fig. 1).

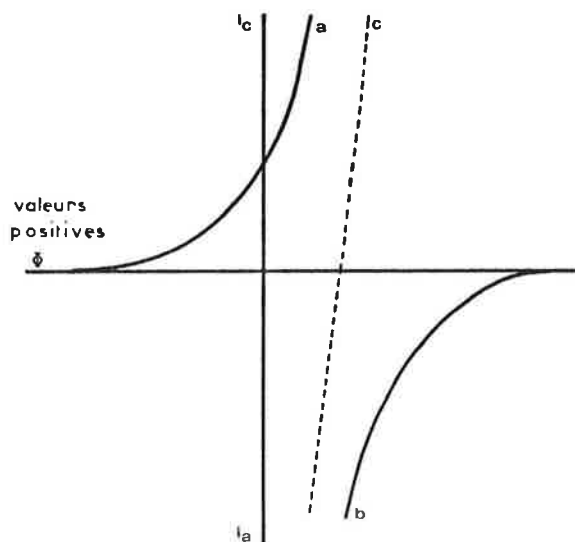


Figure 1.1.
a. Courant de réduction (Ox. seul en solution).
b. Courant d'oxydation (Red. seul en solution).
c. Courant quand Ox. et Red. sont tous deux présents en solution.

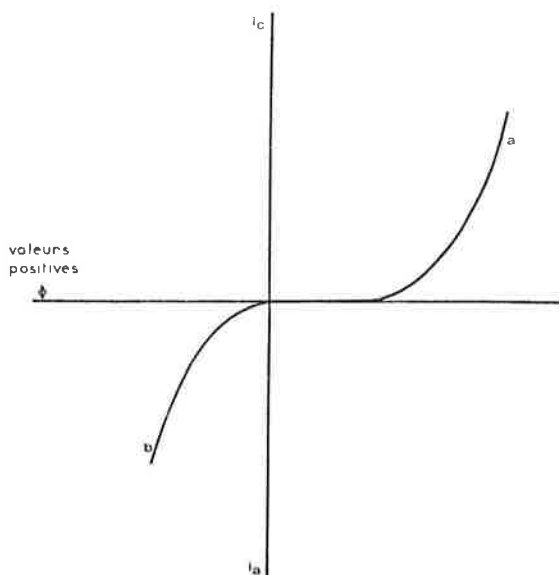


Figure 1.2. Les échelles sont les mêmes que pour la figure 1.1.
a. Courant de réduction (Ox. seul présent en solution).
b. Courant d'oxydation (Red. seul présent en solution).
c. Le courant se confond avec a et b quand Ox. et Red. sont tous deux présents en solution.

Si C_O^0 et C_R^0 sont constants et qu'aucune cause autre que la vitesse de la réaction n'intervient pour limiter le courant, celui-ci a donc également la forme d'une exponentielle (fig. 1).

La réaction est dite rapide si k_c^0 et k_a^0 sont grands (fig. 1.1) ; les exponentielles sont décalées l'une vers l'autre, et les réactions de réduction et d'oxydation ont lieu en même temps sur l'électrode. Si k_c^0 et k_a^0 sont petits, les exponentielles s'éloignent, et les réactions de réduction et d'oxydation ont pratiquement lieu dans des zones de potentiel distinctes (fig. 1.2).

1.2. Transport de matière

La disparition par électrolyse d'une espèce (par exemple Ox dans le cas d'une réduction) à la surface

de l'électrode provoque un appauvrissement en cette espèce au voisinage de l'électrode. L'électrolyse ne peut se poursuivre que grâce à l'apport de nouvelles molécules du sein de la solution (fig. 2a). Si l'électrode et la solution sont immobiles, cet apport ne pourra

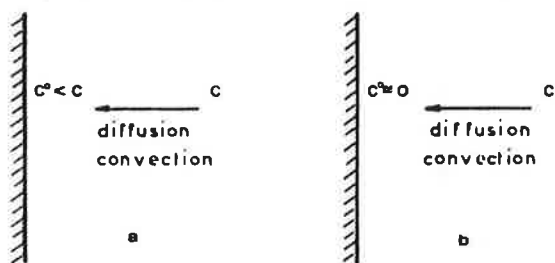


Figure 2. Transport de matière vers l'électrode. C^0 concentration au voisinage de l'électrode. C concentration au sein de la solution.

se faire que par diffusion (due à l'agitation thermique des molécules), qui est un processus assez lent. Le transport sera accéléré grâce à la convection, soit que l'on agite ou que l'on fasse circuler la solution, soit que l'on donne à l'électrode un mouvement par rapport à la solution.

Dans tous les cas, le courant i_c au lieu de croître exponentiellement atteindra une limite; en effet, lorsque le potentiel devient de plus en plus négatif, la vitesse de la réaction croît; le réactif est consommé en plus grande quantité; la concentration C^0 au voisinage de l'électrode diminue et devient rapidement voisine de zéro (fig. 2b et 3). Toute augmentation de potentiel reste

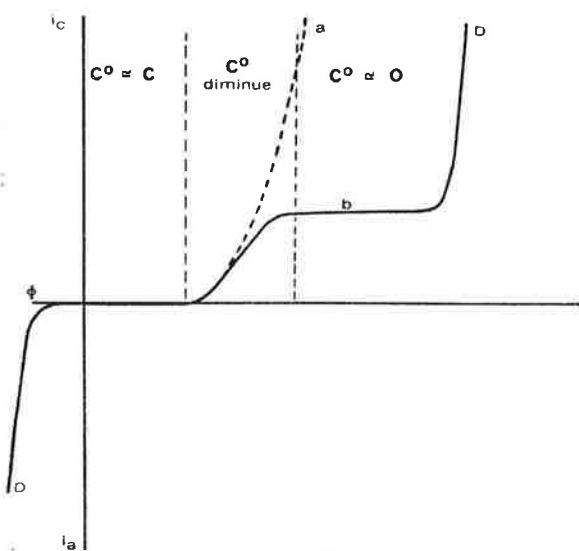
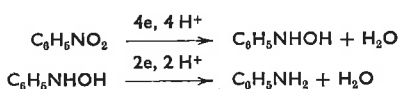


Figure 3.
 a. Exponentielle de la figure 1.2.
 b. Courbe obtenue réellement par suite de la limitation due au transport de matière vers l'électrode.
 D. Limitation du domaine de potentiel.

ensuite sans effet; seul le transport de matière limite le courant, et s'il se fait de façon régulière, i_c atteint une limite (fig. 3), proportionnelle à la concentration et au nombre d'électrons. Cet exposé intuitif n'est valable que dans le cas d'une réaction électrochimique lente, mais pour une réaction rapide, on montre que la forme de la courbe est analogue.

Chaque réaction, ou chaque étape d'une réaction s'effectue à un potentiel propre (fig. 4). Comme exemple connu d'une réaction en deux stades, citons celui des dérivés nitrés aromatiques :



On obtient une courbe du type de celle de la figure 4.

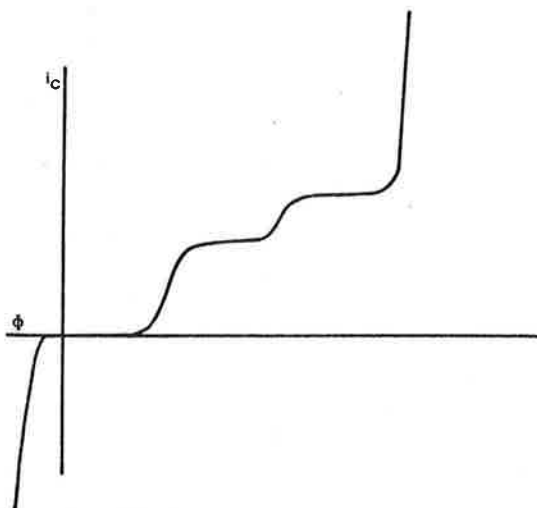


Figure 4. Réduction en deux stades.

Le potentiel de réduction ou d'oxydation dépend en particulier de la structure de la molécule : la réduction ou l'oxydation auront lieu plus ou moins facilement suivant que la molécule est aliphatique, aromatique, hétérocyclique, etc. (voir par exemple réf. 10). Un autre facteur important est la substitution; la présence d'un substituant modifie généralement le potentiel ou même dans certains cas, le mécanisme (pour une discussion des effets de la substitution, on consultera en particulier la réf. 17).

1.3. Réactions de protonation

Il faut distinguer entre milieu protique et milieu aprotique.

Considérons par exemple le cas d'une réduction en milieu protique (milieu aqueux ou aqueux-organique en particulier). Les protons étant en grande quantité peuvent réagir soit avec la molécule de départ, préalablement à la fixation d'un électron, soit avec le produit formé à l'électrode après fixation de l'électron. La molécule obtenue dans ce premier stade sera souvent dans les deux cas plus réductible que la molécule de départ; donc un deuxième électron (plus éventuellement un proton), se fixera au même potentiel, etc.; il n'y aura donc pas séparation des divers stades de la réduction : les espèces obtenues à l'électrode se transforment au fur et à mesure de leur formation. Dans les solvants aprotiques au contraire, le proton n'interviendra pas; la fixation du premier électron rend en général celle du second plus malaisée, et on observera plusieurs stades successifs à des potentiels différents. On a donc en quelque sorte, par rapport au milieu protique, une stabilisation des espèces formées, que l'on pourra ensuite amener à réagir avec d'autres espèces que le proton. Les nombreuses possibilités ainsi ouvertes par l'emploi de ces solvants en vue de synthèses électrochimiques feront l'objet d'un article ultérieur (44). Un raisonnement analogue s'applique évidemment au cas d'une oxydation. La position des courbes $i = f(\Phi)$ dépend souvent de la quantité de protons présents (la position est invariante pour certaines réactions, comme la réduction des dérivés halogénés). Pour une réduction par exemple, dans un solvant protique, la courbe se déplace vers les potentiels positifs quand le pH diminue. Dans un solvant aprotique, en présence d'un donneur de protons on observera un déplacement analogue, ou bien le second stade pourra venir se confondre avec le premier.

La nature des produits formés peut dépendre du pH : les N-nitrosamines (45) et les N-nitramines (46) conduisent à des hydrazines substituées en milieu acide

tandis qu'en milieu alcalin le départ du groupement NO ou NO₂ conduit à la régénération de l'amine de départ. Pour les cyanopyridines (47), il y a saturation de la triple liaison C ≡ N en milieu acide et départ du groupement CN en milieu alcalin. Un dernier exemple, bien connu, est celui des aldéhydes et des cétones, dont la réduction conduit à des alcools ou à des pinacols suivant le pH. Des effets du même type se constatent en milieu aprotique (48).

Enfin, à certains pH peuvent se produire des évolutions chimiques du produit de l'électrolyse : la réduction de l'azobenzène en hydrazobenzène, par exemple, est suivie en milieu acide du réarrangement benzidinique.

1.4. Matériau de l'électrode

Le matériau de l'électrode joue (avec le solvant et l'électrolyte support, cf. plus loin) un rôle dans la limitation du domaine des potentiels accessibles. Cette limitation est due de façon générale à la présence d'une espèce réductible ou oxydable en quantité pratiquement illimitée, ce qui conduit à un courant de décharge important : réduction des ions H⁺, d'un ion métallique ou du solvant du côté cathodique ; oxydation du métal de l'électrode, d'un anion ou du solvant du côté anodique. Le rôle du métal à cet égard est surtout lié à l'existence d'une surtension de la réaction de décharge des ions H⁺ (2 H⁺ + 2e → H₂) surtension qui est différente suivant les métaux (limitation cathodique) et à leur plus ou moins grande facilité d'oxydation (limitation anodique) (fig. 5). Par exemple, en milieu aqueux le mercure, le plomb, le zinc permettent d'atteindre des potentiels assez négatifs, et le platine ou le carbone des potentiels assez positifs, etc.

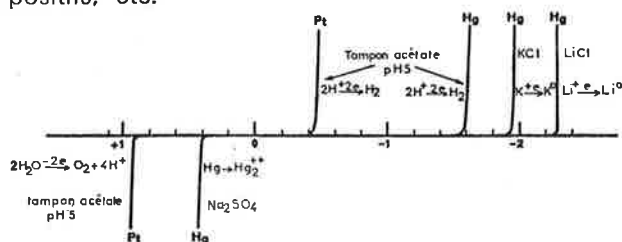
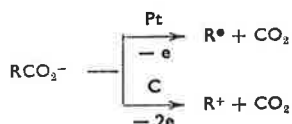


Figure 5. Exemples de limitation du domaine de potentiel en milieu aqueux (les potentiels sont indiqués par rapport au potentiel de l'électrode au calomel saturé).

Les diverses possibilités d'adsorption de l'hydrogène, de radicaux OH[•], des composés à électrolyser ou des produits de la réaction, et de la formation d'oxydes suivant le métal choisi peuvent également jouer un rôle important.

Dans certains cas, on observe des effets spécifiquement liés au matériau de l'électrode. Un cas bien connu est celui de la réaction de Kolbe (oxydation d'un ion carboxylate aliphatique). Sur électrode de platine on obtient un radical libre et sur électrode de carbone un carbocation (49) :



Enfin le métal de l'électrode peut participer à la réaction électrochimique, ce qui peut permettre entre autres d'effectuer la synthèse de dérivés organométalliques.

1.5. Solvant et électrolyte support

Le solvant, comme nous l'avons déjà mentionné, joue un rôle dans la limitation du domaine des potentiels

accessibles, suivant qu'il sera plus ou moins aisément oxydable ou réductible (voir réf. 9 et 34, par exemple).

Il peut également intervenir dans le déroulement de la réaction, suivant ses propriétés acides ou basiques, ou ses propriétés solvatantes. Il peut également participer directement à la réaction globale en réagissant sur les espèces formées à l'électrode, comme dans la réaction (50) :



Il peut lui-même fournir des espèces réagissantes par oxydation (par exemple radicaux méthoxy ou éthoxy) ou par réduction.

L'électrolyte support est un sel ajouté à une concentration assez grande, et dont le rôle principal est d'assurer la conductivité du milieu. Il joue un rôle dans la détermination des limites du domaine de potentiel, cathodiquement par la réduction de son cation, anodiquement par l'oxydation de son anion. Il peut également fournir des espèces susceptibles de participer à la réaction (par exemple NO₃⁻ → NO₂[•] (51), ClO₄⁻ → ClO₄[•] (52), etc.).

Un résultat d'un intérêt particulier concerne l'utilisation de sels support chiraux en vue de réaliser des synthèses asymétriques. La réduction de divers composés en présence de tels sels permet d'obtenir l'un des énantiomères de façon prépondérante ; les rendements optiques peuvent atteindre 17 % (53, 54). Ces résultats ne sont encore que très imparfaitement expliqués, mais ils pourraient être liés à des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode.

1.6. Adsorption

Les phénomènes d'adsorption jouent certainement un rôle important, encore que celui-ci soit de façon générale mal connu à l'heure actuelle. Par exemple l'adsorption d'une molécule à la surface de l'électrode conduit à une orientation qui devrait en principe se traduire par des influences stéréochimiques sur le cours de certaines réactions. Dans les divers cas étudiés jusqu'ici cependant (voir par exemple la réf. 5), on ne peut attribuer avec certitude les effets constatés à l'adsorption.

D'autres effets peuvent être liés à l'action de films adsorbés sur la réaction électrochimique. De tels films, par exemple, auraient une importance déterminante en ce qui concerne le mécanisme de la réaction de Kolbe (55-57).

II. Avantages et inconvénients

Il résulte des formules (1) et (2) que les réactions électrochimiques peuvent en général être effectuées à température ordinaire, avec tous les avantages que cela comporte, grâce à l'action du potentiel sur la vitesse, qui trouve son équivalent pour une réaction chimique en phase homogène dans l'action de la température. On peut calculer facilement que dans des conditions moyennes, un accroissement de potentiel de 1 V correspond à une augmentation de température d'environ 300° (14).

Un autre avantage est la sélectivité qui résulte du contrôle du produit de la réaction par l'ajustement du potentiel. On pourra ainsi facilement s'arrêter à un stade intermédiaire (par exemple une aryl hydroxylamine dans le cas de la réduction d'un dérivé nitré aromatique), ou procéder à la réduction ou à l'oxydation de certains groupes en présence d'autres dans une même molécule, ou encore oxyder ou réduire sélectivement un produit en mélange avec d'autres.

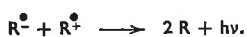
La pureté des produits peut être plus grande, par suite de l'absence de réducteurs ou d'oxydants chimiques, ou parce que la plus grande sélectivité permet d'éliminer des réactions secondaires indésirables.

Certaines préparations sont plus aisées à réaliser électrochimiquement, par exemple la génération de radicaux libres, ou les réactions de perfluoration (40a, b, c). Les méthodes électrochimiques présentent cependant certains inconvénients. Le principal est que la réaction s'effectue en surface, c'est-à-dire bidimensionnellement, alors que la réaction chimique en phase homogène a lieu dans un espace à trois dimensions. La vitesse globale de la réaction est donc plus faible pour le même encombrement du réacteur. L'emploi de lits fluidisés (électrode formée de sphères métalliques entre lesquelles circule le liquide électrolytique), ou d'électrodes poreuses, ou de nombreuses électrodes très rapprochées devrait permettre de remédier au moins partiellement à cet inconvénient.

III. Espèces intermédiaires obtenues électrochimiquement

Les espèces intermédiaires qui se forment lors de la réaction électrochimique sont de façon générale les mêmes que celles que l'on considère pour interpréter les réactions chimiques homogènes : radicaux neutres, biradicaux, radicaux anions ou cations, carbanions ou carbocations. On a pu dans certains cas les mettre directement en évidence, par des méthodes spectroscopiques ou électrochimiques, surtout en milieu aprotique, où ils sont plus stables qu'en solution aqueuse.

Les radicaux neutres peuvent par exemple se dimériser, s'additionner à une double liaison, initier des polymérisations, s'oxyder en carbocations, réagir avec le métal de l'électrode, se réduire en carbanions, etc. Les carbanions peuvent se réduire, se dismuter, réagir avec H^+ , conduire à des dimères ou à des polymères, réagir avec CO_2 , etc. Les carbocations peuvent réagir avec des nucléophiles, conduire à des oléfines par perte de H^+ , réagir avec le solvant, conduire à des dimères ou à des polymères, etc. Mentionnons enfin le phénomène d'électrochimiluminescence, émission de lumière obtenue par réaction d'un radical cation et d'un radical anion (voir réf. 5 p. 146 et réf. 76, 77 par exemple) :



La réactivité de ces différentes espèces peut cependant différer de celle habituellement observée, par suite de leur adsorption éventuelle à l'électrode. D'autres espèces importantes peuvent aussi être générées électrochimiquement. Certains ions métalliques obtenus à des états d'oxydation instables comme Ag^{++} , Mn^{+++} , Co^{+++} , Mg^+ , Hg_2^{2+} , Al^+ pourront être utilisés comme oxydants. L'électrolyse du solvant ou de l'électrolyte support pourra également donner naissance à des intermédiaires réactifs, comme des radicaux (ClO_2^{\bullet} , NO_2^{\bullet}) ou des cations (NO_2^+ , I^+). On peut encore mentionner l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et l'électron solvaté, obtenu dans des solvants tels que l'ammoniac, des amines ou l'hexaméthylphosphoramidate.

IV. Exemples de réactions électrochimiques organiques

Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples des divers types de réactions qu'il est possible de réaliser électrochimiquement. La classification que nous présentons contient une part d'arbitraire, car certaines réactions peuvent entrer dans plusieurs catégories suivant les critères retenus (par exemple suivant que l'on considère le mécanisme, ou le produit de la réaction,

ou l'entité primitivement formée); d'autre part des conditions différentes peuvent conduire, à partir du même composé initial, à un produit final différent. Nous ne pouvons donner qu'une description très schématique des différentes réactions considérées. Les quelques exemples donnés sont choisis parmi les plus représentatifs, mais ne sont donnés qu'à titre d'illustration. Les travaux cités ne sont pas nécessairement les premiers ni les plus originaux. Pour d'autres exemples et une discussion détaillée, on consultera plus particulièrement les références 3 à 5, 7 à 9, 18 à 40c.

IV.1. Transformation d'un groupement fonctionnel en un autre

Transformations cathodiques

De nombreux groupements peuvent être réduits électrochimiquement; nous donnons les principaux ci-dessous. Le produit obtenu dépend des divers facteurs que nous avons déjà mentionnés : potentiel, matériau de l'électrode, pH, structure de la molécule. En ce qui concerne cette dernière, soulignons qu'elle peut déterminer l'élimination d'un groupement qui est habituellement réduit : c'est ainsi, par exemple, que l'un des groupements NO_2 est éliminé et non pas réduit dans le cas du dinitropropane-2,2 (58). Nous indiquons entre parenthèses, les groupements qu'il est possible d'obtenir suivant les composés; el. signifie que le groupement peut être éliminé.

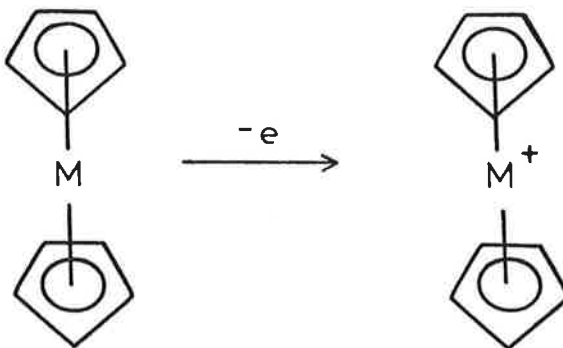
CO (cétone ou aldéhyde) (CHOH, pinacol, composés organomercuriques); CO_2H (CH_2OH , CHO, CH_3); $CONH_2$ (CHO, amine, alcool); oximes, semi et thiosemicarbazones, etc. (amine, hydroxylamine, hydrazine, imine); CN (CH_2-NH_2 , el.); $C-NO_2$ ($C-NHOH$, $C-NH_2$, $C-NO$, el.); $N-NO_2$ ($N-NH_2$, $N-NO$, el.); $N-NO$ ($N-NH_2$, el.); $-N=N-$ ($NH-NH$); $-N(O)=N-$ ($NH-NH$); $C=C$ ($CH-CH$); cétones insaturées (cétones saturées, alcool insaturé, dimères, composés organomercuriques); cétones α -acétyléniques (cétone saturée, alcool α -acétylénique, dimères); imines (amines, dimères).

On peut également mentionner ici les réductions de cycles aromatiques ou aromatoïdes (benzène, pyridine, pyrroles, cinnolines, phtalazines, phtalimides, chromones, chromannones, cobaltocène, nickellocène, etc., qui conduisent à une saturation plus ou moins partielle du cycle.

Transformations anodiques

On peut passer d'un alcool à un aldéhyde, d'un sulfure à un sulfoxyde, d'un dérivé iodé à un dérivé iodose ou iodoxy.

Nous mentionnerons à part les réactions d'oxydo-réduction réversibles concernant les molécules du type sandwich (ferrocène/ferricinium; cobaltocène/cobalticinium; nickellocène/nickellocénium, etc.).



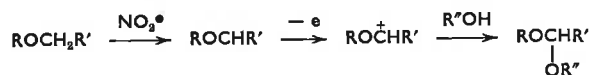
IV.2. Substitutions

Nous la définirons comme le remplacement d'un groupe X ou d'un hydrogène par un groupe Y (à l'exclusion de l'hydrogène).

On ne trouve guère d'exemples de substitutions cathodiques.

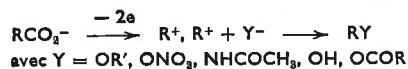
Substitutions anodiques

De nombreuses substitutions anodiques ont été étudiées. Deux mécanismes principaux peuvent être considérés : *a.* la formation, par oxydation du solvant ou de l'électrolyte support, d'un radical, qui attaquerait ensuite le composé à substituer; *b.* la formation, par oxydation du composé à substituer, d'un carbocation ou d'un cation radical qui réagirait ensuite sur un anion Y^- présent en solution pour donner le produit substitué. Si quelques réactions semblent être de nature radicalaire, la plupart ont cependant lieu suivant le second mécanisme. Ceci en particulier est le cas pour les acétoxylation, cyanations, bromations, pyridinations. Parmi les réactions obéissant probablement au mécanisme *a*, citons par exemple des alcoxylation initiées par un radical NO_2^\bullet obtenu par oxydation d'un nitrate (59)

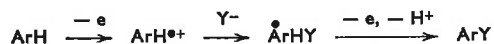


Un autre cas est donné par la réf. (51).

La substitution sur un reste alkyle R se fait suivant le mécanisme *b*, par l'intermédiaire d'un cation obtenu grâce à la réaction de Kolbe



La substitution sur un noyau aromatique ArH se fait également suivant le mécanisme *b*, par l'intermédiaire d'un cation radical généré directement à l'électrode, une addition suivie d'une réoxydation conduisant au produit final :



On peut ainsi substituer par les groupements $Y = OCOR, CN, SCN, OCN, Br, SO_3H$. Le mécanisme de l'iodation est différent.

La substitution sur une chaîne latérale alkylée a lieu suivant un mécanisme analogue, avec $Y = NHCOC_2H_5, OR, OAc$.

La réaction de fluoration a une importance particulière car elle constitue actuellement une voie aisée d'obtention de certains composés perfluorés mais son mécanisme n'est pas connu (voir pour une discussion complète les références 40*a, b, c*).

Citons enfin la réaction de transmetallation



La préparation de $Pb(CH_3)_4$ par électrolyse du chlorure de méthylmagnésium sur électrode de plomb par exemple, a une importance industrielle (procédé NALCO) (voir réf. 6).

IV.3. Additions

Additions cathodiques

On peut additionner CO_2 sur divers anions obtenus par réduction de composés carbonylés, d'oléfines, ou de composés halogénés : la benzophénone conduit ainsi à

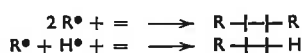
l'acide benzilique (60), le chlorure de benzyle à l'acide phénylacétique (61) et le stilbène à l'acide diphénylsuccinique (62).

La réaction d'un halogénure d'alkyle RX sur un anion conduit également à une addition de R (mono ou dialkylation de cétones ou d'imines par exemple) (60, 63).

Additions anodiques

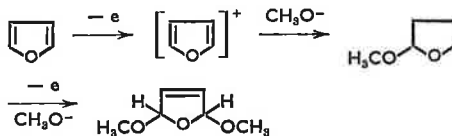
Le mécanisme de l'addition anodique peut faire intervenir soit *a.* la formation d'un radical R^\bullet (ou d'un électrophile) qui vient ensuite attaquer une double liaison, soit *b.* la formation d'un cation radical par oxydation d'un oléfine, ou d'un composé aromatique, radical qui est ensuite attaqué par un nucléophile présent dans la solution :

a. Un radical aliphatique R^\bullet peut être obtenu par oxydation d'un acide carboxylique aliphatique (réaction de Kolbe), d'acides dicarboxyliques, de nitriles, de dérivés nitrés et de réactifs de Grignard. Il peut s'additionner ensuite sur une double liaison (butadiène, isoprène, styrène, etc.) suivant :



La réaction sur l'oléfine peut également donner naissance à un nouveau radical, qui peut se dimériser en donnant naissance à un produit de duplication disubstitué de l'oléfine ou se polymériser.

b. L'addition par l'intermédiaire d'un radical cation obtenu par oxydation d'une oléfine ou d'un composé aromatique a surtout donné lieu à des alcoxylation, des acyloxylation ou des pyridination, par exemple (64) :



IV.4. Réactions de couplage

Les réactions de couplage font essentiellement intervenir des radicaux, qui peuvent se dimériser directement, se coupler avec le produit de départ, ou conduire par attaque sur une double liaison, à un nouveau radical susceptible de se dimériser (cf. paragraphe précédent). On peut aussi classer parmi les réactions de couplage les réactions de deux espèces produites électrochimiquement : un exemple connu est celui de la préparation d'azoxybenzènes par condensation d'une phénylhydroxylamine et d'un nitrosobenzène obtenus à partir du nitrobenzène.

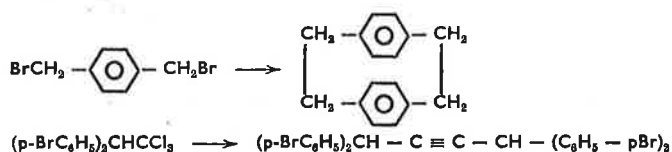
Les réactions de couplage permettent d'obtenir non seulement des dérivés symétriques, mais aussi des dérivés dissymétriques lorsque par exemple on oppose deux radicaux différents, ou que le couplage, à partir d'une même molécule de départ, se fait « tête à queue ».

Couplages cathodiques

On a surtout procédé à des hydrodimérisations (dimérisations, plus addition d'hydrogène, à partir d'une double liaison) : les dérivés carbonylés conduisent ainsi à des pinacols, les bases de Schiff à des diamines. Le même type de réaction s'effectue à partir d'oléfines activées du type $-C=C-Y$ (avec $Y = CN, RCO,$

$CO_2R, CONH_2$) ; cette réaction est particulièrement intéressante, car elle a donné lieu à une application industrielle bien connue : l'électrodimerisation de l'acrylonitrile en adiponitrile (procédé Baizer) (65). Des réactions de dimérisation peuvent s'observer lors de

la réduction de dérivés halogénés : c'est ainsi que l'on obtient du bibenzyle à partir du bromure de benzyle (66), du butane à partir de l'iodure d'éthyle (67), etc. Deux autres exemples intéressants sont les suivants (68, 69) :



Couplages anodiques

Les réactions de couplage anodique s'effectuent à partir de radicaux neutres ou de cations radicaux. Les radicaux neutres peuvent être générés par la réaction de Kolbe, ou par l'oxydation de diacides, de dérivés aliphatiques nitrés, d'oximes, d'alcynes, de thiolates, de phénols ou de composés organométalliques (réactions de Grignard ou dérivés lithiés aliphatiques). Les cations radicaux sont obtenus par oxydation de composés aromatiques, d'amines aromatiques, de phénols ou d'oléfines.

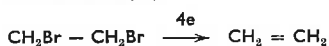
IV.5. Réactions d'élimination

Nous considérerons comme réactions d'élimination les cas où il y a départ d'un groupement X avec coupure de la liaison groupement-molécule. Il peut y avoir ensuite soit remplacement par un hydrogène (substitution de X par H), soit formation de nouvelles liaisons intramoléculaires si deux groupements voisins sont éliminés. Le cas de la formation de dimères a été considéré dans le paragraphe précédent, et le remplacement de X par un autre groupement Y (H étant exclu) a été classé comme une substitution.

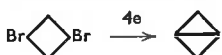
Éliminations cathodiques

Parmi les groupes les plus simples susceptibles d'être éliminés par réduction, citons : F, Cl, Br, I, SOR, NO₂, N+R₃, P+R₃, As+R₃, SCN, CN, etc. On peut aussi effectuer des coupures métal/molécule (phénylmercure → benzène, élimination du métal de certaines molécules sandwich avec destruction de la molécule). Les N-oxydes régénèrent l'amine de départ par coupure de la liaison N → O. Des molécules plus complexes peuvent également être scindées (semi et thiosemicarbazones, cétones substituées en α du CO, liaisons O — X, etc.). Il ne faut pas perdre de vue, comme nous l'avons déjà mentionné, que le résultat de la réaction dépend de divers facteurs (structure de la molécule, pH...). Le groupement NO₂ par exemple est beaucoup plus souvent réduit qu'éliminé ; l'élimination de CN a généralement lieu en milieu alcalin et sa réduction en milieu acide, etc. L'élimination d'halogènes voisins (ou aussi de groupes cyano) a permis d'obtenir la formation de liaisons intramoléculaires, comme le montrent les quelques exemples suivants :

double liaison (70)



cyclisations internes (71)



triples liaisons (72, 73)

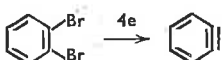
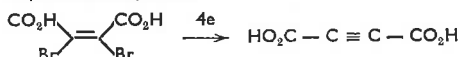


Schéma 2

Éliminations anodiques

Il est possible par exemple de déalkyler des amides, de couper des amines primaires (RCH₂NH₂ → RCH₂⁺ + NH₂⁻), de passer d'un pinacol à la cétone de départ, ou d'un alcool tertiaire à une cétone.

L'élimination de deux groupes voisins (CO₂H, CO₂H ou CO₂H, H) peut conduire à la formation de doubles liaisons ou à des cyclisations ; deux exemples sont donnés ci-dessous (74, 75) :

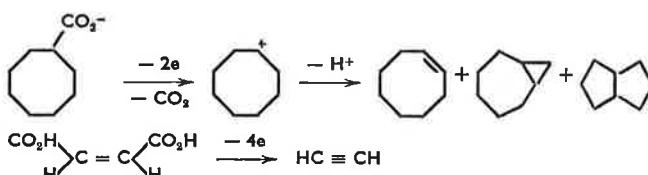


Schéma 3

IV.6. Cyclisations

Les réactions de cyclisations constituent de façon générale un cas particulier des divers types de réaction envisagés ci-dessus. On peut cependant les considérer à part, de par les possibilités de synthèse qu'elles offrent. La formation d'un cycle peut par exemple résulter d'une réaction de bisélimination (cf. paragraphe précédent), d'une réaction radicalaire interne, du réarrangement d'un carbocation, de la réaction chimique de deux ou plusieurs groupes après leur transformation électrochimique, etc.

Quelques exemples sont donnés ci-dessous (seuls le composé de départ et le produit sont donnés (78-81).

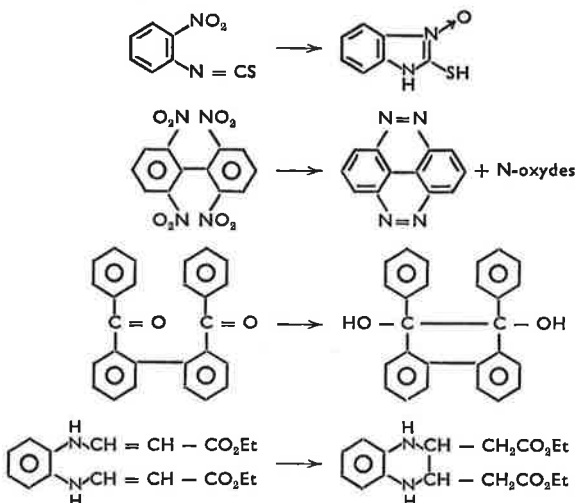


Schéma 4

Pour d'autres exemples, on consultera plus particulièrement les références 31 et 40.

IV.7. Méthodes indirectes

Nous mentionnerons pour terminer ces méthodes, qui consistent à générer électrochimiquement un réactif (ion métallique, amalgame, réactifs nucléophiles, halogène...) (voir par exemple la réf. 5).

On peut obtenir électrolytiquement des ions métalliques à un degré d'oxydation instable (Ag⁺⁺, Mn⁺⁺⁺, Co⁺⁺⁺, Mg⁺, Al⁺, Hg₂⁺, Cu⁺) qui peuvent être utilisés comme oxydants. Parmi les avantages de la méthode, on peut citer la spécificité de certaines oxydations, et la possibilité de régénération de l'oxydant, dont de faibles quantités sont ainsi consommées.

Des amalgames formés électrolytiquement ont été utilisés pour la réduction de composés organiques.

Des peroxydes ont été préparés par réaction de l'ion superoxyde généré électrochimiquement sur un

halogénure d'alkyle. L'ion superoxyde a été également utilisé en tant que base.

La génération électrochimique de chlore est à la base d'un procédé de préparation de l'oxyde de propylène à partir du propène.

IV.8. Organométalliques

(voir en particulier la réf. 32a)

Les radicaux obtenus par réduction peuvent réagir avec le métal de l'électrode pour donner des dérivés organométalliques (composés du mercure, du plomb, du thallium, de l'étain, etc.).

Les réactions anodiques de transmetallation ont été mentionnées plus haut.

Conclusion

Les progrès récemment accomplis par l'électrochimie organique font bien augurer de son développement futur. Les applications industrielles sont subordonnées entre autres à des considérations technologiques et économiques; elles seront passées en revue dans un article ultérieur (44). Au laboratoire, où les conditions sont moins contraignantes, l'électrochimie organique devrait trouver des applications de plus en plus nombreuses. La réalisation pratique ne devrait pas se heurter à trop de difficultés, maintenant que l'on dispose de potentiostats d'un prix raisonnable et d'une extrême simplicité d'emploi; peut-être cependant des progrès pourraient-ils être faits vers la réalisation de cellules, disponibles commercialement, simples et pouvant être utilisées directement avec divers types d'électrodes. Signalons cependant que l'on trouve dans la littérature des modèles de cellules assez faciles à réaliser (82-85).

Restent les obstacles « psychologiques », auxquels nous avons fait allusion au début de cet article: la possibilité d'effectuer de nombreuses réactions par voie électrochimique n'est guère indiquée dans les cours de chimie organique; parmi les traités de chimie organique, seuls quelques ouvrages récents (25, 27-29) font une certaine place à l'électrochimie organique. Dans ces conditions le chimiste organicien ne peut donc être blâmé de ne pas songer à utiliser les possibilités d'une méthode qui n'entre pas dans les matières qu'on lui a enseignées; mais il semble qu'un développement des applications au laboratoire passe par une meilleure diffusion de la méthode.

Bibliographie

Livres

- (1) F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Theodor Steinkopff Verlag, Dresde, 1942.
- (2) M. J. Allen, *Organic electrode processes*, Chapman and Hall, Londres, 1958.
- (3) A. P. Tomilov, S. G. Mairanovskii, M. Ya. Fioshin et V. A. Smirnov, *Electrochemistry of organic compounds*, Halsted Press, New York, 1972. Édition russe, Izd. Khimiya, Leningrad, 1968.
- (4) A. N. Frumkin et A. B. Ershler, *Progress in the electrochemistry of organic compounds*, Plenum Press, New York, 1971. Édition russe, Izd. Nauka, Moscou, 1969.
- (5) L. Ebersson et H. Schäfer, *Organic electrochemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1971.
- (6) A. T. Kuhn, *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- (7) A. J. Fry, *Synthetic organic electrochemistry*, Harper and Row, New York, 1972.
- (8) M. M. Baizer, *Organic electrochemistry. An*

Introduction and a guide. Marcel Dekker, New York, 1973.

- (9) C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical reactions in non aqueous systems*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- (10) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.
- (11) J. Heyrovsky et J. Kůta, *Principles of polarography*, Academic Press, New York, 1966.
- (12) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.
- (13) K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
- (14) J. O'M. Bockris et D. Drazic, *Electrochemical science*, Taylor and Francis, Londres, 1972.
- (15) P. Delahay and C. W. Tobias, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Interscience, New York, Vol. 1-8 parus.
- (16) A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1-6 parus.
- (16a) A. Weissberger and B. W. Rossiter, *Electrochemical methods, in Techniques of Chemistry*, Wiley, New York, 1971, Vol. I, part II A and II B.
- (17) P. Zuman, *Substituent effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 1967.

Articles d'ensemble de parution régulière

- (18) *Annual Reports of the Chem. Soc., B. Electroorganic Chemistry*, 1968, **65**, 231; 1969, **66**, 217; 1970, **67**, 219; 1971, **68**, 297.
- (19) G. J. Hills, *Electrochemistry* (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, Londres, vol. 1, 1971; vol. 2, 1972.
- (20) *Organic polarography (Analytical Chemistry Reviews)*, 1949, **21**, 61; 1950, **22**, 30; 1952, **24**, 32; 1954, **26**, 65; 1956, **28**, 638; 1958, **30**, 661; 1960, **32**, 144 R; 1962, **34**, 182 R; 1964, **36**, 220 R; 1966, **38**, 278 R; 1968, **40**, 194 R; 1970, **42**, 139 R; 1972, **44**, 457 R.

Articles d'ensemble

- (21) M. M. Baizer et J. P. Petrovich, *Electrolytic Reductive Coupling, in Progress in Physical Organic Chemistry*, vol. 7, p. 189, Interscience Publ., New York, 1970.
- (22) M. Fleischmann et D. Pletcher, *The Electrode Reactions of Organic Molecules, in Reactions of Molecules at Electrodes*, Ed. N. S. Hush, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- (23) F. D. Popp et H. P. Schultz, *Electrolytic Reduction of Organic Compounds, Chem. Rev.*, 1962, **62**, 19.
- (24) N. L. Weinberg et H. R. Weinberg, *Electrochemical Oxidation of organic Compounds, Chem. Rev.*, 1968, **68**, 449.
- (25) F. Müller, *Elektrochemische Reaktionen, in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), vol. 4/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- (26) S. Wawzonek, *Electroorganic Syntheses, Synthesis*, 1971, p. 285.
- (27) H. Lund, *Electrochemistry of the Hydroxyl Group, in Chemistry of the Hydroxyl Group*, Ed. S. Patai, p. 253, Interscience, New York, 1971.
- (28) H. Lund, *Electrochemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, in Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, p. 505, Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1970.
- (29) L. Ebersson, *Electrochemical Reactions of Carboxylic Acids and Related Processes, in the Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, p. 53, Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1969.
- (30) J. Chang, R. F. Large et G. Popp, *Electrochemical*

Synthesis, in Techniques of Chemistry, A. Weissberger and B. W. Rossiter Ed., Wiley, New York, 1971, vol. I, part II B.

(31) H. Lund, *Electrolysis of N-Heterocyclic Compounds, in Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 12, p. 213, Academic Press, New York, 1970.

(32) F. Beck, *Entwicklungsstand der Elektrosynthese organischer Verbindungen*, *Chem. Ing. Techn.*, 1970, **42**, 153.

(32a) H. Lehmkuhl, *Preparative scope of organometallic Electrochemistry, Synthesis*, 1973, p. 377.

(33) O. R. Brown et J. A. Harrison, *Reactions of cathodically generated radicals and anions*, *J. Electroan. Chem.*, 1969, **21**, 387.

(34) G. Cauquis, *Quelques aspects récents de l'électrochimie organique*, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 459.

(35) M. E. Peover, *Electrochemistry. Developments in organic Synthesis*, *Chem. Engineer (Londres)*, 1967, p. 192.

(36) H. Lund, *Elektrolyse bei konstantem Potential in der organischen Chemie*, *Österreich. Chem. Zeit.*, 1967, **68**, pp. 44 et 152.

(37) K. Sasaki et W. J. Newby, *Anodic reactions of aromatic compounds*, *J. Electroan. Chem.*, 1969, **20**, 137.

(38) B. E. Conway, *Some aspects of anodic oxidation of organic compounds*, *Rev. Pure Appl. Chem. (Aust.)*, 1968, **18**, 105.

(39) A. K. Vijh et B. E. Conway, *Electrode kinetic aspects of the Kolbe reaction*, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 623.

(39a) P. E. Iversen, *Organisk Elektrosyntese*, *Dan. Kemi*, 1971, **52**, 161.

(40) J. D. Anderson, J. P. Petrovich et M. M. Baizer, *Electrochemical Preparation of cyclic Compounds, in Advances in Organic Chemistry*, Vol. 6, p. 257, Interscience Publ., New York, 1969.

(40a) G. Zuliani et G. Pizzolotto, *Fluorizzazione Elettrochimica di composti organici*, *Nuova Chim.*, 1971 (2), p. 3.

(40b) S. Nagase, *Electrochemical Fluorination*, *Fluor Chem. Rev.*, 1967, **1**, 67.

(40c) M. Schmeisser et P. Sartori, *Die elektrochemische Fluorierung*, *Chem. Ing. Techn.*, 1964, **36**, 9.

Articles

(41) M. Faraday, *Poggendorffs Ann.*, 1834, **33**, 438.

(42) F. Haber, *Z. Elektrochem.*, 1898, **4**, 506.

(43) J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, **16**, 256; *Philos. Mag. J. Sci.*, 1923, **45**, 303.

(44) G. Cauquis, à paraître dans *l'Actualité chimique*.

(45) H. Lund, *Acta Chem. scand.*, 1957, **11**, 990.

(46) E. Laviron et P. Fournari, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 518.

(47) A. M. Kardos, P. Valenta et J. Volke, *J. Electroan. Chem.*, 1966, **12**, 84.

(48) J. J. O'Connor et I. A. Pearl, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 335.

(49) W. J. Koehl, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4686.

(50) L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 593.

(51) S. D. Ross, M. Finkelstein et R. C. Petersen, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 4657.

(52) A. H. Maki et D. H. Geske, *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 1356.

(53) R. N. Gourley, J. Grimshaw et P. G. Millar, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1278; *J. chem. Soc.*, 1970, C, 2318.

(54) L. Horner et D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, 1968, p. 5889; 1971, p. 1245.

(55) T. Dickinson et W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 1962, **58**, 400.

(56) J. E. Dubois et F. Bruno, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271C**, 791.

(57) F. Bruno et J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim.*, 1973, p. 2270.

(58) J. T. Stock, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 4532.

(59) T. Shono et Y. Matsumura, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 2803.

(60) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, 537.

(61) S. Wawzonek, R. C. Duty et J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 74.

(62) S. Wawzonek et D. Wearing, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 2067.

(63) H. Lund et J. Simonet, *Bull. Soc. chim.*, 1973, p. 1843.

(64) N. Clausen-Haas, F. Limborg et K. Glens, *Acta chem. scand.*, 1952, **6**, 531.

(65) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 215.

(66) L. W. Marple, L. E. I. Hummelstedt et

L. B. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, 437.

(67) R. E. Plump et L. P. Hammett, *J. Electrochem. Soc.*, 1938, **73**, 523.

(68) F. H. Covitz, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5403.

(69) K. Brand et D. Krücke-Amelung, *Ber.*, 1939, **72**, 1029.

(70) M. von Stackelberg et W. Stracke, *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 118.

(71) M. R. Rifi, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 4442.

(72) I. Rosenthal, J. R. Hayes, A. J. Martin et P. J. Elving, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3050.

(73) S. Wawzonek et J. H. Wagenknecht,

J. Electrochem. Soc., 1963, **110**, 420.

(74) J. G. Traynham et J. S. Dehn, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 2139.

(75) F. Fichter et A. Petrovitch, *Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 549.

(76) D. M. Hercules, *Accounts Chem. Res.*, 1969, **2**, 301.

(77) R. E. Visco et E. A. Chandross, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 5350.

(78) H. Lund et L. G. Feoktistov, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 3482.

(79) E. Laviron, D. Bernard et G. Tainturier, *Tetrah. Lett.*, 1972, p. 3644.

(80) R. N. Gourley et J. Grimshaw, *J. Chem. Soc.*, 1968 C, p. 2388.

(81) J. D. Anderson, M. M. Baizer et J. P. Petrovich, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 3890.

(82) P. E. Iversen et H. Lund, *Acta chem. Scand.*, 1965, **19**, 2303.

(83) C. Barry et G. Cauquis, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 1032.

(84) C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 690.

(85) F. Beck et H. Gutke, *Chem. Ing. Techn.*, 1969, **41**, 943.