

Les procédés d'électrosynthèse organique

André Savall

Introduction

L'électrochimie est une discipline très ancienne et irremplaçable pour la préparation de produits minéraux. Par contre, en synthèse organique force est de constater qu'elle ne connaît que des développements modestes comparés aux procédés catalytiques ou faisant intervenir des réducteurs ou des oxydants chimiques.

L'application de cette discipline en synthèse organique a connu sa véritable naissance industrielle avec la mise au point en 1965 par la Monsanto, aux USA, d'un procédé commercial d'électrosynthèse de l'adiponitrile par hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en milieu hydro-organique. Cette réalisation a beaucoup impressionné les milieux scientifiques et industriels concernés par la chimie organique. La naissance, à la même époque, du procédé Nalco de fabrication de tétraalkylplombs en milieu anhydre a de même fortement contribué à l'intérêt porté à l'électrosynthèse organique. L'avènement de ces deux procédés mettait subitement à l'ordre du jour un domaine d'application de l'électrochimie jusqu'alors quasi ignoré ; cette technique apparaissait en effet, aux yeux de nombreux scientifiques, comme une discipline exclusivement réservée à l'analyse et à l'élaboration de produits non organiques.

Ces deux procédés d'électrosynthèse organique jaillissant dans une période de plein développement économique, industriel et scientifique ont déclenché chez certains électrochimistes et chimistes organiciens un optimisme candide quant à l'avenir de cette discipline. Vingt-cinq ans après ces deux innovations industrielles, qu'en est-il des procédés d'électrosynthèse organique ? La réponse est évidente dans le domaine d'installations lourdes d'une capacité de production de 10^4 à 10^5 tonnes par an, rien de nouveau n'a vu le jour dans le monde depuis un quart de siècle bien que le procédé de l'adiponitrile ait été constamment amélioré depuis. Faut-il pour autant en déduire que ce domaine est en cours de stagnation ou bien de liquidation pour raison de déception ? Ce n'est pas le cas, bien au contraire le développement des appareillages électrochimiques a permis l'extension de méthodes électroanalytiques très sophistiquées qui ont conduit à l'étude détaillée des mécanismes des réactions de réduction ou d'oxydation d'innombrables composés organiques. Des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine des études expérimentales et théoriques de mécanismes depuis une trentaine d'années avec l'emploi généralisé des milieux organiques anhydres. Des cellules de laboratoire polyvalentes sont maintenant disponibles ; elles peuvent être mises en œuvre facilement pour effectuer en quelques heures d'électrolyse la transformation de quelques grammes de réactif en vue de déterminer les bilans de réaction. Comme en attestent un grand nombre d'ouvrages publiés ces dernières années, l'électrochimie organique est en fait aujourd'hui un secteur de la chimie disposant d'un corps de doctrine parfaitement défini et qui a été élaboré à partir d'un nombre impressionnant d'études [1-7]. Tout comme en chimie organique il est possible, dans une certaine mesure, d'émettre des hypothèses pour des réactions non encore testées.

Cependant, face aux progrès spectaculaires des fondements de cette discipline, ses applications au domaine de la synthèse à l'échelle industrielle n'ont pas connu un tel mouvement en avant. Il est opportun, à ce propos, de relever qu'en ce qui concerne les procédés chlore-soude, dont certains sont allégrement centenaires, les progrès les plus spectaculaires ont en fait été réalisés ces vingt dernières années ; citons pour exemples l'utilisation des anodes stables en dimensions (DSA) qui ont remplacées les traditionnelles anodes de graphite dans les années 70, ainsi que l'emploi des membranes échangeuses de cations. Cette dernière technique, qui a été développée au Japon sous la pression des pouvoirs publics dans les années 60 en raison de contraintes écologiques, se généralisera progressivement en Europe pour des raisons économiques. Ces deux innovations ont profondément transformé et amélioré la fabrication du chlore et de la soude dont on croyait les technologies comme définitivement figées il y a encore trente ans. Ce parallèle illustre la place actuelle de l'électrosynthèse organique : c'est une technique en plein essor au laboratoire, mais les études en vue de promouvoir son développement à l'échelle industrielle sont en nombre relativement limité. L'une des raisons de cette situation est que les technologies appliquées aux procédés d'électrosynthèse organique sont trop souvent calquées sur celle de l'électrochimie minérale (utilisation des mêmes séparateurs, des mêmes anodes...). Toute recherche d'élaboration de matériaux nouveaux ou spécifiques pour l'électrosynthèse organique étant très onéreuse il en résulte que spontanément le chercheur ou l'ingénieur teste en priorité les produits déjà commercialisés et qui sont utilisés en électrochimie minérale.

Cependant, en dépit d'un bilan qui, au niveau des applications en synthèse organique industrielle, demeure très modeste, l'utilisation d'un réactif non polluant et aussi peu onéreux que l'électron, comparé aux réactifs classiques oxydants ou réducteurs, exerce un puissant attrait pour les chimistes organiciens, aussi bien que pour les milieux industriels. Aujourd'hui, c'est dans le secteur de la chimie fine que certaines études sont parvenues au stade pilote, voire même commercial, pour des fabrications variées d'intermédiaires de synthèse à haute valeur ajoutée ou de produits finis intéressant la pharmacie, la parfumerie, etc.

En France, les efforts consentis en électrochimie organique dans les centres de recherche industriels et universitaires ne sont pas négligeables. L'activité passée des laboratoires français dans ce domaine peut être quantifiée par le décompte d'environ 200 brevets dans la bibliographie de Swann [7] qui couvre la période s'étendant de 1803 à 1975. Toutefois, bien que cette activité ait toujours intéressé l'industrie chimique, il n'en demeure pas moins qu'en 1982, Cauquis constatait que si des recherches parfois poussées jusqu'au stade du pilote industriel semblaient avoir été effectuées à cette époque, aucun procédé important n'avait encore vu le jour en France [8].

D'une façon générale, dans les procédés d'électrosynthèse organique, les problèmes scientifiques et les paris technologiques

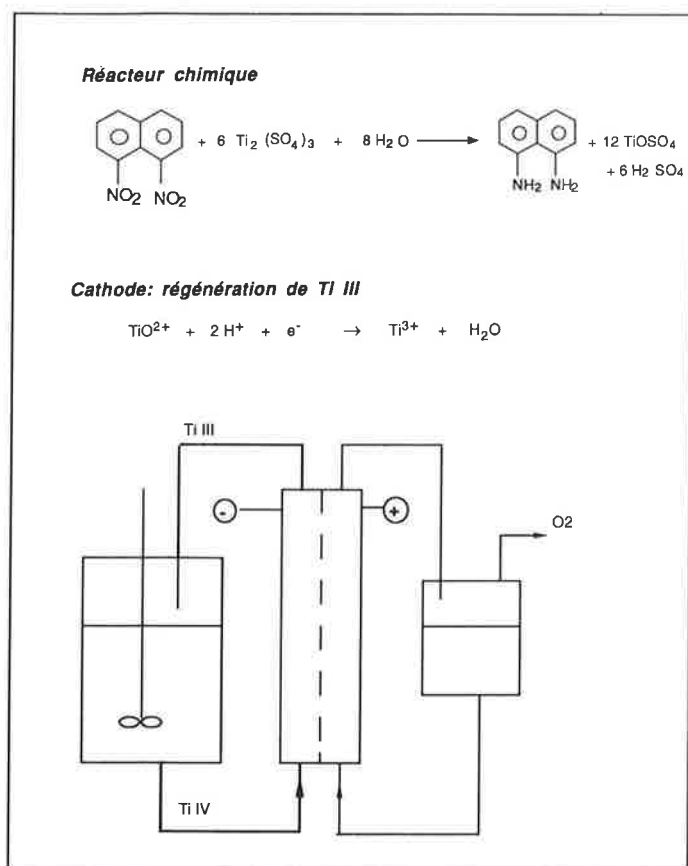


FIGURE 2. - Procédé d'électrosynthèse indirecte. Principe de l'hydrogénation électrochimique indirecte d'un dérivé nitré, le dinitro-naphtalène [12].

En présence d'un groupe partant, la réduction d'un substrat peut conduire à la formation d'un radical pouvant se coupler à un acétylénique par exemple ; ce type de réaction dont l'étude fondamentale se développe actuellement au laboratoire permet de former de nombreux produits perfluorés aux applications variées (figure 3).

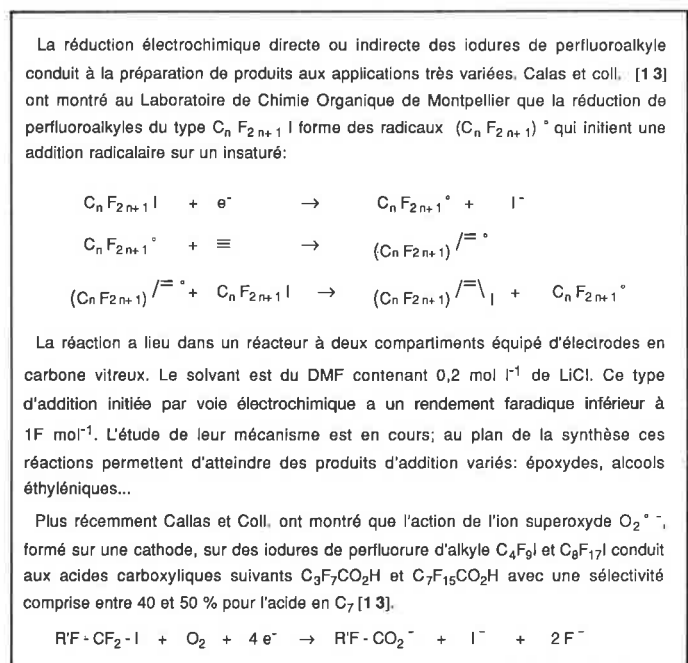


FIGURE 3. - Initiation électrochimique de réactions radicalaires sur des composés perfluorés [13].

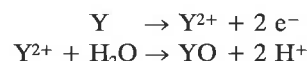
1.1.3. Si les anions $\text{Y}^{\bullet -}$ ou Y^{2-} sont formés en milieu aprotique, ils peuvent réagir sur un électrophile E (ou E^+) convenablement choisi en donnant des produits de couplage.



Le milieu aprotique est indispensable pour utiliser le caractère nucléophile de l'intermédiaire anionique. L'importance en synthèse de ces réactions est considérable, car elles permettent de modifier le squelette carboné des molécules. Toutefois, il y a peu de temps encore elles étaient considérées comme ayant peu d'avenir en raison de la protonation très facile du carbanion intermédiaire formé (voir chap. V de [5]). Aujourd'hui, elles connaissent en revanche d'importants développements, en Italie, au Japon mais surtout en France. Leur intérêt potentiel a conduit à la mise au point du procédé à anode soluble.

1.2. A l'anode

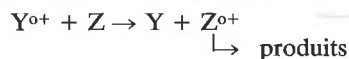
1.2.1. Au contact d'une électrode non soluble polarisée positivement, un substrat va donc voir un (ou plusieurs) électron(s) être transféré(s) vers l'électrode. En milieu aqueux, on observe le plus souvent la formation de composés résultant du transfert d'oxygène :



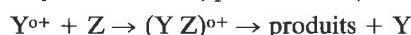
1.2.2. Les espèces $\text{Y}^{\bullet +}$ et Y^{2+} formées initialement à l'anode peuvent jouer le rôle d'acide, mais aussi d'électrophiles et d'oxydants. Les propriétés oxydantes des espèces formées à l'anode sont exploitées dans les procédés d'électrosynthèse indirecte dont on trouvera de nombreux exemples dans [6]. Ces médiateurs sont très variés : ions métalliques [14], oxydes métalliques, halogènes [15], composés organiques ou organométalliques.

Deux formes de réaction peuvent être encore envisagées :

- Transfert électronique en solution (sphère externe)



- Processus d'oxydo-réduction (sphère interne)



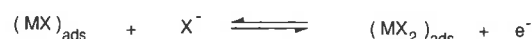
Il y a catalyse chimique : régénération de Y.

1.2.3. Dans certains cas le radical cation peut subir un clivage pour donner un radical et un cation, ce dernier pouvant ensuite se coupler avec un nucléophile. Les études sur ces réactions de couplage initiées par oxydation sont moins développées que celles sur leurs homologues initiées par réduction, cependant de récents travaux ont mis en évidence, par exemple, que la glycosylation électrochimique de S-glycosides est une méthode prometteuse pour réaliser le couplage des sucres (figure 4).

1.2.4. L'application d'un potentiel anodique à l'électrode peut provoquer son électrodissolution si elle est constituée d'un métal non noble (Mg, Al, Zn, Cu...) en milieu acide ou en milieu non aqueux. Cette propriété est utilisée dans les procédés à anode soluble. Les recherches effectuées en milieu organique ont mis en évidence la participation directe des anions dans ces réactions anodiques [17a]. Dans les mécanismes proposés pour rendre compte du comportement d'une anode soluble, l'anion X^- est considéré comme un donneur d'électron, et dans tous les cas, la première étape est constituée par l'électrosorption de l'anion à la surface du métal selon :



suivie par exemple des deux étapes :



Cette réaction ne peut prendre naissance qu'après la rupture de l'état passif du métal par les anions (activation anodique anionique) [17b].

La découverte récente de l'utilisation de S-glycosides comme donneurs de groupements glycosides a inspiré une utilisation de ces substrats pour initier des réactions de glycosylation par voie électrochimique. Les méthodes chimiques de glycosylation sont connues pour être difficiles et onéreuses.

De récents travaux entrepris au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure par Amatore et Sinaÿ ont ouvert une voie originale pour initier des réactions de glycosylation par oxydation de S-glycosides en milieu aprotique [16].

Les S-glycosides peuvent être transformés en O-glycosides sous des conditions très douces dans une cellule à deux compartiments:



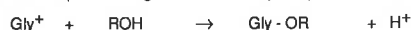
Partant du constat qu'un sulfure du type PhSR peut être facilement oxydé sur une anode pour former le radical cation $(\text{PhSR})^{\bullet+}$ qui en se dissociant donne le cation R^+ et le radical PhS^\bullet , Amatore et al. [16] ont recherché les conditions pour oxyder des S-glycosides:



afin d'obtenir le cation Gly^+ :



La stabilité du cation est bonne en raison du voisinage de l'atome d'oxygène; il peut en conséquence réagir sur un nucléophile pour donner un O-glycoside:



La réaction, d'abord testée sur le méthanol avec des rendements en Gly-OR de 50 à 84 %, a été ensuite étendue aux nucléophiles 1,2 : 3,4-di-O-isopropylidène- α -D-galactose avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 %.

La réaction est réalisée au laboratoire sur anode de carbone ($E \geq 1,8 \text{ V} / \text{ECS}$) en cellule divisée avec une solution 0,04 mol l^{-1} de phényl-S-glycoside dans l'acétonitrile contenant 0,1 mol l^{-1} de $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$.

Cette réaction semble intéressante à extrapoler car elle requiert une matière première beaucoup plus facile d'accès que les aryl-O-glycosides, et la première étape de formation du radical cation a lieu à potentiel anodique relativement bas. Les applications des produits formés étant potentiellement nombreuses en glycobiochimie, la réaction d'électro-glycosylation, en attendant un développement à plus grande échelle, devrait dans l'immédiat connaître une étape de généralisation au laboratoire.

FIGURE 4. - Une nouvelle voie pour réaliser le difficile enchaînement de deux molécules de sucre : l'électroglycosylation.

1.3. Mécanisme des réactions d'oxydation et de réduction et procédés d'électrosynthèse organique

On trouvera dans l'ouvrage de Tallec [5] un grand nombre d'exemples de réactions illustrant de façon très didactique les diverses rubriques de la classification des réactions d'électrosynthèse organique proposée par Ebersson et Schafer. Dans l'objectif de présenter les procédés récents ou en cours d'étude en France, nous proposons une classification simple, n'entrant pas dans les considérations subtiles relatives aux détails des mécanismes réactionnels. Cette classification est limitée à deux grandes rubriques en raison du nombre réduit d'exemples d'applications. On considère en premier lieu les procédés mettant en jeu la transformation d'un groupement fonctionnel: il s'agit de l'application de réactions électrochimiques très classiques, mais dont certaines ont connu un rajeunissement à la suite de l'introduction récente de la technique de la modification in situ d'électrodes. Dans le second groupe de procédés, les réactions de couplages mises en œuvre en milieu aprotique conduisent à la transformation du squelette carboné d'un réactif. Il s'agit des récentes techniques d'électrosynthèse à anode soluble en solvant organique ou dans l'ammoniac liquide. En outre, certains procédés de conception

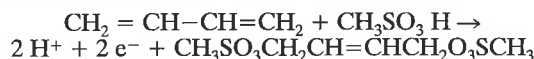
récente visant à l'élaboration de matériaux aux propriétés spécifiques seront présentés ainsi que de nouveaux réacteurs d'électrosynthèse.

2. Procédés mettant en jeu la transformation d'un groupement fonctionnel

On considère ici les procédés (direct ou indirect) d'électrosynthèse faisant intervenir la transformation d'un groupement fonctionnel en un autre groupement fonctionnel par oxydation anodique (déshydrogénation, fixation d'oxygène...) ou par réduction cathodique (déshydrogénation, élimination d'oxygène sous forme d'eau...). Nous présentons dans ce qui suit des procédés ayant donné lieu à des développements industriels ou bien ayant conduit à des études sur pilote.

2.1. Oxydations

Dans le domaine de l'oxydation mentionnons des actions ponctuelles de Rhône-Poulenc en vue de la préparation électrochimique de quinone à partir d'hydroquinone [18a], ou encore de la préparation de sulfoxides, destinés au traitement de l'hypertension, par électro-oxydation indirecte de thioformamide [15]. Cette société a breveté en 1978 un procédé de fabrication de diesters d'acide sulfonique du butenediol par électrolyse d'un mélange de butadiène et d'acide sulfonique [18b].



Les travaux en oxydation sont relativement peu nombreux à avoir donné lieu à des études à finalité industrielle; cependant, les méthodes d'oxydation indirecte [6, 19] sont potentiellement très intéressantes en chimie fine. Elles permettent en effet, la régénération de cations métalliques à leur degré d'oxydation supérieur pour l'oxydation d'un substrat organique. Cette technique contourne ainsi le problème de la faible solubilité du substrat organique dans le milieu aqueux très conducteur. D'autre part, la mise en œuvre d'une petite quantité de médiateur dans une boucle fermée réduit très fortement les risques de rejet des éléments métalliques utilisés en oxydation et qui sont très toxiques (Cr, Mn, Co, Ce...). Toutefois les performances de la régénération du médiateur sont très sensibles à la désactivation des anodes.

Une action est en cours au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse, aidée par Isochem et EDF, pour la préparation d'aldéhydes aromatiques par oxydation électrochimique de toluènes [14]. Ce sujet a été particulièrement développé ces dernières années en Allemagne et en Suisse. BASF maîtrise à l'échelle industrielle la technique d'oxydation directe de certains toluènes en acétals [20].

Une technique d'électro-oxydation indirecte très prometteuse a été élaborée à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Le Laboratoire de Génie Chimique de Lausanne a mis au point un réacteur permettant la régénération du manganèse III sur une anode dont la stabilité semble satisfaisante pour une exploitation industrielle. L'oxydation du Mn II en milieu aqueux sulfurique s'effectue en présence de catalyseurs dans un réacteur sans séparateur avec un bon rendement faradique; Mn III échappe, en effet, à la réduction sur la cathode en raison de la précipitation de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ peu soluble [21]. Le réacteur mis au point sur ce principe à l'EPFL semble promis à un bel avenir en raison de l'action sélective du manganèse III sur certains toluènes pour la préparation d'aldéhydes aromatiques.

- Fluoration électrochimique

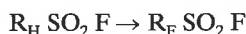
La fluoration électrochimique occupe une place à part aussi bien parmi les méthodes de fluoration que parmi les méthodes de

substitution anodique. Elle présente l'avantage d'introduire de façon ménagée du fluor dans une molécule sans détruire les groupements fonctionnels.

Depuis le procédé de perfluoruration anodique développé par Simons puis par Fox et coll. [1,3] plusieurs auteurs ont indiqué qu'une électrofluoruration sélective pouvait être réalisée en utilisant des milieux conducteurs et fluorants moins agressifs que HF liquide ou KF, 2HF [22].

- Électrofluoruration dans le fluorure d'hydrogène liquide

Elle conduit généralement à une perfluoruration de la molécule. L'originalité du procédé tient en ce que le fluorure d'hydrogène constitue simultanément le solvant et la source de fluor. Cette méthode de fluoruration possède de nombreux avantages ; elle est liée cependant à la maîtrise des techniques de manipulation de l'acide fluorhydrique et du fluor. La société Atochem, spécialiste des produits fluorés, s'est intéressée à la filière électrochimique d'obtention des intermédiaires fluorés. Certains aspects de ces recherches sur la fluoruration électrochimique de composés sulfoniques en vue de l'obtention d'acides perfluorosulfoniques ont été présentés en 1987 [23]. Cette voie de synthèse permettrait la fabrication des acides perfluorosulfoniques à partir des alkylmercaptopans comme indiqué sur la figure 5. L'électrolyseur de laboratoire sommairement évoqué dans [23], et qui peut effectuer la transformation :



comporte un faisceau d'anodes et de cathodes distantes de quelques millimètres sans séparateur. Les anodes sont en nickel, les cathodes sont en nickel ou en acier ordinaire. L'électrolyseur a lieu sous une densité de courant comprise entre 200 et 500 A.m⁻² et la ddp aux bornes est de 5 à 7 V suivant la température et la concentration du réactif. Ce dernier est mis en solution ou en émulsion à raison de 5 à 15 % en masse dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Les produits perfluorés obtenus sont facilement séparés du milieu car ils sont soit insolubles soit volatils. Des électrolyses préparatives de longues durées (1 000 h et plus) ont été réalisées chez Atochem sur un pilote de laboratoire comprenant un électrolyseur d'une capacité de 5 litres et fonctionnant sous une intensité de 30 à 40 A. Une étude a porté sur la série homologue des dérivés sulfoniques (R_H = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇ et C₁₀H₂₁). Les conditions opératoires mises au point au cours de ces essais ont permis d'obtenir des performances meilleures que celles publiées jusqu'alors [23]. Les rendements faradiques sont compris entre 40 et 65 % en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

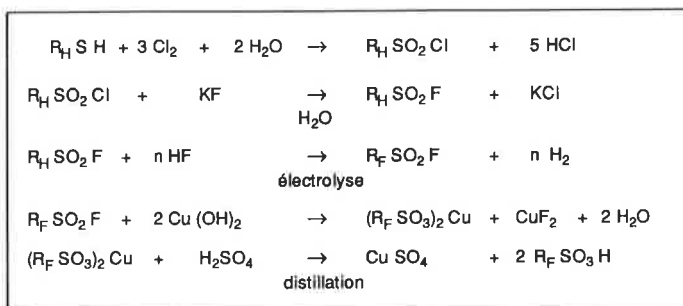


FIGURE 5. - Électrofluoruration et synthèse des acides sulfoniques.

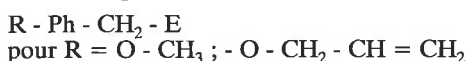
Cependant, le développement du procédé semble être gêné par la passivation progressive des anodes et leur perte d'activité ainsi que par la formation de goudrons. La dégradation de la molécule hydrocarbonée peut représenter de 2 à 30 % de la masse de R_HSO₂F effectivement consommée. L'expérimentation a montré que des interruptions périodiques de quelques minutes de l'électrolyse permettent de ralentir le phénomène d'inhibition. Cependant, il apparaît qu'une étude plus poussée du mécanisme de la

substitution complète de l'hydrogène par le fluor est nécessaire pour améliorer les performances de la méthode.

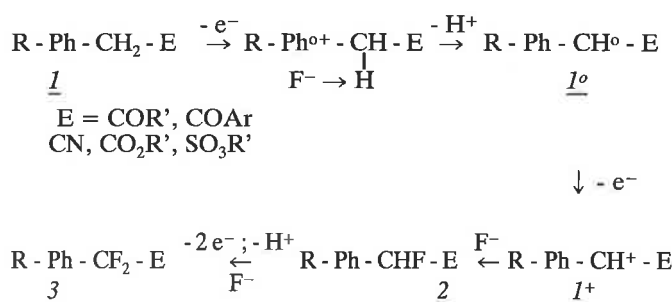
- Électrofluoruration douce en solvants organiques

Ces techniques présentent l'avantage d'employer des agents de fluoruration nucléophiles de faible toxicité et peu onéreux ; elles ont permis la fluoruration de noyaux aromatiques : benzènes, anthracènes, pyridines, pyrazoles et positions benzyliques [22]. L'obtention de dérivés mono- et difluorés benzyliques fonctionnalisés est l'ouverture d'une voie d'accès à des séries de phénylanines ou d'amphétamines possédant une activité pharmacologique. Les méthodes classiques de fluoruration par attaque électrophile de carbanions ou de dérivés énoliques présentent l'inconvénient d'employer des agents fluorants de manipulation délicate (F₂, XeF₂, composés N-fluoro, hypofluorites...) [24]. De même, la déshydroxyfluoruration qui permet l'introduction du fluor en α de fonctions ester ou nitrile à partir de dérivés de SF₄ présente les mêmes inconvénients.

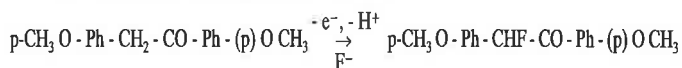
Les récents travaux de Laurent et coll. ont montré que l'oxydation anodique de dérivés benzyliques :



dans l'acétonitrile en présence de Et₃N, 3HF conduisent à l'introduction d'un ou deux atomes de fluor en α du groupement électroattracteur E. Les auteurs admettent un mécanisme où les ions fluorure jouent le rôle de base et de nucléophile :

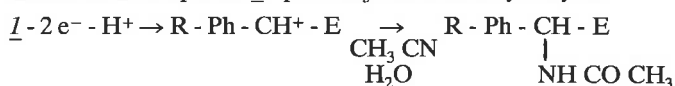


Cette recherche a été aidée par Rhône-Poulenc et ce procédé de fluoruration en position benzylique est décrit dans deux brevets [25a,b]. A titre d'exemple, citons la monofluoruration de la 4,4'-diméthoxybenzylphénylcétone :



Elle s'effectue au laboratoire dans une cellule bécher, sans séparateur, à 13 °C, avec le substrat 1 à une concentration de l'ordre de 0,1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile en présence de Et₃N, 3HF (1 mol.L⁻¹). L'électrolyse est réalisée sur une anode de platine en onde discontinue à + 1,2 V / Ag-Ag⁺ (3 s), puis à 0 V (2 s) ; après passage de 2,5 F.mol⁻¹ la conversion de 1 est de 99 % et le produit monofluoré est formé avec un rendement de 72 %.

Ces travaux ont été étendus à des composés 1 présentant un groupement R moins donneur (Cl, H), mais deux réactions compétitives non observées avec R = alkoxy ont alors lieu [24]. Il s'agit, pour la plus importante, de la formation d'acétamide qui résulte de l'attaque de 1⁺ par CH₃ CN et de l'hydrolyse.



La seconde réaction parasite a pour origine une attaque directe du radical cation 1^{o+} par les ions F⁻ parallèlement à la déprotonation ; elle conduit à la formation de fluorures aromatiques mais dont le pourcentage global est faible comparé à l'acétamidation. D'autre part, il est possible d'obtenir au choix le mono- ou le difluorure. L'introduction du fluor peut se poursuivre suivant le même mécanisme que celui de la monofluoruration à condition

que le potentiel d'oxydation du monofluorure ne soit pas trop élevé (c'est le cas des dérivés p-méthoxy et p-allyloxy). Les difluorures sont obtenus avec des rendements voisins de 50 %. Pour aboutir à un taux de conversion du substrat de 100 % il faut consommer au moins 5 F.mol⁻¹

Pour éviter la réaction d'acétamidation, Laurent et coll. ont tenté des électrolyses dans Et₃N, 3HF comme solvant, mais le rendement n'est pas amélioré et la fluoration du noyau n'est pas empêchée (23 %). D'autres développements ont montré que la fluoration dans le sulfolane conduit à une amélioration des rendements en fluorure benzylique 2 en évitant toute réaction parasite avec le solvant. Par contre, la fluoration parallèle du noyau aromatique qui conduit à des rendements en produits indésirés pouvant dépasser 20 % pour certains substrats benzyliques subsiste [22]. Les auteurs pensent que ce problème pourrait être résolu en modifiant la basicité et la nucléophilie de l'agent fluorant.

En résumé, cette technique électrochimique de fluoration douce constitue une alternative intéressante par rapport aux méthodes nécessitant l'emploi de réactifs coûteux et d'utilisation peu commode. Elle présente l'intérêt d'être compatible avec des groupements électro-attracteurs très divers. L'aide apportée par Rhône-Poulenc aux travaux de l'équipe de M^{me} Laurent à l'UCB de Lyon prouve l'intérêt en synthèse de la mono- ou difluoration électrochimique de positions benzyliques. Les études d'électrolyses préparatives en cellules filtre-presses ont révélé le problème de la corrosion des électrodes de titane platiné. Des observations semblables ont déjà été reportées dans le cas d'électrodes à base de titane dans le méthanol pur [26] ; une étude en vue de définir un matériau d'anodes à longue durée de vie est donc nécessaire. D'autre part, des problèmes de fabrication rencontrés dans une étape chimique située en aval de la préparation du fluorure organique gênent pour le moment le développement de cette technique d'électrosynthèse.

2.2. Réductions

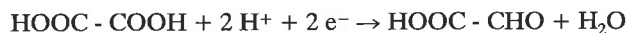
Préparation d'un pinacol

La Sorapec (Fontenay-sous-Bois) a développé de 1977 à 1981 l'étude d'un procédé électrochimique de fabrication du pinacol de la p-hydroxypropio-phénone, substance utilisée comme intermédiaire de synthèse d'une hormone œstrogène. Le procédé faisait appel à une synthèse de type indirect et fonctionnait sous des densités de courant comprises entre 1 800 et 2 000 A.m⁻². Ces valeurs élevées du courant et une technologie de cellule simple a permis à la Sorapec de réaliser une unité de fabrication très compacte dont la capacité de production durant la dernière année d'exploitation avait été portée à 2 t/mois. Cependant le marché de l'hormone ayant évolué, la Sorapec a été amenée à cesser cette production. Cette réalisation constitue un exemple parfait de développement d'un procédé depuis le laboratoire jusqu'à l'industrie.

Électrosynthèse de l'acide glyoxylique

L'acide glyoxylique peut être obtenu par réduction ou oxydation respectivement de l'acide oxalique et du glyoxal.

La réduction électrochimique de l'acide oxalique en vue de la fabrication de l'acide glyoxylique



a fait l'objet d'assez nombreuses études en France et en Europe dans les années 70. L'acide glyoxylique constitue, en effet, un intermédiaire de synthèse très utilisé en chimie fine, notamment en pharmacie et en agro-alimentaire cependant sa fabrication par voie chimique est relativement délicate. La réaction électrochimique a lieu en milieu aqueux saturé en acide oxalique sur des électrodes de plomb en raison de la surtension élevée du dégagement d'hydrogène sur ce métal. Les procédés qui ont été étudiés en Europe [27,28,29], sont mis en œuvre dans des cellules filtre-presses à membranes cationiques. La réaction est très sélective, le rendement chimique est voisin de 100 %. La réduction de l'acide

glyoxylique en acide glycolique CH₂OH - COOH reste négligeable à température inférieure à 20 °C du fait de la stabilisation de l'acide glyoxylique sous forme d'hydrate d'aldéhyde ; cependant, elle a tendance à augmenter lorsque la concentration en acide glyoxylique augmente [29].

Le procédé a été étudié chez Rhône-Poulenc [28], mais ne semble pas avoir donné lieu à un développement industriel. Des études aidées par la Société Française Hoechst ont été réalisées à Grenoble [30] à l'échelle d'un petit pilote de laboratoire comportant une cellule avec une cathode de plomb et une anode constituée d'une grille de titane recouverte de dioxyde de plomb [31]. Le catholyte formé d'une solution 0,7 mol.L⁻¹ d'acide oxalique et l'anolyte constitué d'acide sulfurique 1 mol.L⁻¹ sont séparés par une membrane en Nafion. Une électrolyse sous 1 000 A.m⁻² conduit à l'acide glyoxylique avec un rendement de 86,7 % par rapport à l'acide oxalique consommé.

Si ce procédé de fabrication électrochimique de l'acide glyoxylique ne s'est pas développé à l'échelle industrielle on peut évoquer, en dehors de toute considération économique, quelques raisons d'ordre technique :

- il a été clairement montré que la cathode se désactive au bout d'une vingtaine d'heures [27], ce qui limite la possibilité de conversion de l'acide oxalique au cours d'une opération de longue durée,
- il faut séparer l'acide oxalique restant par cristallisation,
- les traces de glyoxal formé peuvent être gênantes pour certaines applications.

Pour compléter, notons encore que l'acide glyoxalique peut être préparé par oxydation électrochimique du glyoxal :



Les travaux de Pierre *et al.* [32,33] ont démontré que l'acide glyoxylique peut être obtenu par oxydation du glyoxal sur anodes de platine ou de carbone en milieu aqueux acidifié par HCl. L'oxydation à 2,8 V (SCE) d'une solution contenant 0,9 mol.L⁻¹ de glyoxal et 1,1 mol.L⁻¹ de HCl sur électrode de platine préalablement traitée par un dépôt d'adatoms d'étain donne l'acide glyoxylique avec des rendements chimique et électrique respectivement égaux à 63 et 52 %. Cette étude aidée par la Société Française Hoechst ne donne pas d'indication sur la durée de vie des anodes modifiées par dépôt d'adatoms.

L'étude de la synthèse de l'acide oxalique par oxydation anodique du glyoxal a été récemment reprise, toujours avec le soutien de la Société Française Hoechst, à l'ENSIC (Nancy). Cette étude a montré l'existence d'une valeur maximale de la concentration de l'acide glyoxylique au cours du temps (volume d'anolyte : 6 L). Ce maximum dépend très étroitement des conditions opératoires, en particulier de la concentration initiale de glyoxal. Dans les meilleures conditions, le rendement chimique de conversion atteint 90 % et le rendement électrique est supérieur à 40 % [34].

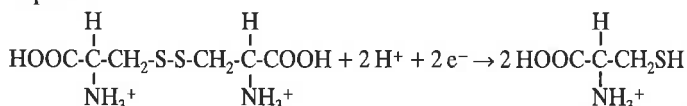
Une récente étude de Scott en Angleterre [35] a montré qu'il est possible de coupler l'oxydation anodique du glyoxal et la réduction cathodique de l'acide oxalique dans la même cellule divisée ou non pour obtenir l'acide glyoxalique. Cette élégante méthode donne de bons rendements chimique et faradique, mais elle serait très sensible aux coûts respectifs du glyoxal et de l'acide oxalique.

Concernant la réduction de la fonction carboxylique, signalons encore qu'une étude, aidée par la Société Isochem et EDF, est en cours au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse. Il s'agit de la réduction électrochimique d'esters d'hétérocycles aromatiques dans le but de préparer des alcools pré-curseurs de médicaments et de matières plastiques [36].

Procédé de fabrication de cystéine à partir de cystine (Isochem)

Ce procédé a été mis au point à partir de travaux effectués par l'EDF. Expérimenté dans le domaine de l'électrolyse de l'eau,

EDF (Études et Recherches, Saint-Denis) a décidé vers 1978 d'apporter sa contribution au développement industriel de procédés d'électrosynthèse organique. Dans cette optique la division Conversion Electrochimique de EDF a établi de nombreux contacts avec l'industrie chimique et a collaboré avec Isochem (chimie fine) pour mettre au point une synthèse de cystéine, acide aminé aux usages variés en pharmacie et cosmétologie, à partir de cystine, matière première abondante dans le règne animal. La réduction cathodique de la cystine a lieu en milieu sulfurique.



La mise au point du procédé au laboratoire (0,1 kg/j), puis sur pilote (2 kg/j) ayant donné des résultats satisfaisants, EDF et Isochem ont alors décidé en 1982 la construction d'une unité polyvalente d'électrosynthèse organique sur le site de Pithiviers avec, comme but préliminaire, la fabrication de cystéine. EDF a assuré le développement du procédé jusqu'à l'étape pilote, tandis que la société Isochem a pris en charge l'ingénierie. L'installation est constituée d'une douzaine de cellules filtre-presses de type ElectroSynCell de ElectrocCell AB (Suède) ; la puissance totale d'électrolyse est de 54 kW. Il s'agit de la première installation d'électrosynthèse organique construite en France et ayant des dimensions industrielles. Sa capacité de production est de l'ordre de 50 tonnes annuelles. En 1985, les premiers lots de cystéine ont été produits dans des conditions satisfaisantes.

L'exploitation prolongée de l'installation a révélé un certain nombre de paramètres dont l'évolution au cours du temps était difficilement prévisible lors de l'étude de laboratoire. Les points sensibles concernent la durée de vie des membranes employées ainsi que la corrosion des électrodes et de certains dispositifs annexes situés sur les circuits de circulation des électrolytes.

Procédés de réduction utilisant une cathode modifiée *in situ*

a) Préparation du chlorotrifluoroéthylène par réduction du Forane 113

Les travaux réalisés au Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de l'UPS de Toulouse ont abouti, avec l'aide de la société Atochem, à la conception d'un réacteur électrochimique qui permet la préparation en continu du chlorotrifluoroéthylène (CTFE), monomère gazeux d'intérêt industriel. Cette oléfine est préparée industriellement en discontinu par réduction du 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (TCTFE) ou Forane 113 par la poudre de zinc. Mais on peut aussi la préparer par réduction électrochimique du TCTFE sur cathode de mercure, ou de plomb activé. Ce monomère peut aussi être préparé par voie indirecte par la médiation du couple rédox Zn/Zn²⁺ [37]. Dans ces procédés indirects la matrice conductrice, en aluminium ou en cuivre, constituant la cathode est recouverte de zinc en permanence par électrolyse du chlorure de zinc (cathode modifiée *in situ*)



L'étude de cinétique électrochimique [37 c] a montré que la réduction du TCTFE peut aussi se produire directement, par voie électrochimique sur ce dépôt de zinc suivant le schéma :



ou bien, parallèlement, par l'action chimique du zinc :



Les travaux réalisés à Toulouse ont permis de proposer l'utilisation d'un réacteur dans lequel cette réaction chimique est réalisée dans de bonnes conditions si le TCTFE est dissous dans un mélange eau-méthanol en présence de chlorure d'ammonium qui joue le rôle d'initiateur et de catalyseur [37]. La composition du mélange eau-méthanol contrôle le régime cinétique de la réduction du TCTFE car elle détermine sa solubilité. Au-dessus de 80 % (vol) de méthanol, la réaction atteint une vitesse limitée par le transfert de charge.

Le zinc à la concentration de 1 mol.L⁻¹ se dépose en continu sur la cathode de cuivre sous une densité de courant pouvant atteindre 1 000 A.m⁻², à la condition que les conditions chimiques et hydrodynamiques assurent une vitesse de réaction chimique continuellement supérieure à celle du dépôt de zinc. Avec du méthanol à 90 % (vol) il n'y a pas de modification de morphologie de la cathode par dépôt de zinc pour toute température comprise entre 20 et 40 °C. Le rendement faradique atteint une valeur de l'ordre de 90 %. Les conditions opératoires ont été optimisées sur maquette de démonstration au laboratoire à l'échelle de 0,1 kg/j. Les données acquises lors de l'étude de laboratoire des réactions d'électrode avec dégagement gazeux (Cl₂-CTFE) ont été utilisées pour le calcul du dimensionnement du réacteur de taille industrielle [37 a].

Étudié pendant quelques mois sur micropilote industriel, le procédé n'a pas connu de développements à une échelle supérieure en raison, d'une part d'une amélioration à moindre frais de la technique chimique traditionnelle de fabrication du TCTFE et, d'autre part, du faible taux d'accroissement de la demande en polychlorotrifluoroéthylènes.

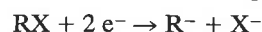
b) Réduction de dérivés nitrés

La réduction des dérivés nitrés donne toujours lieu à de nombreuses études théoriques comme par exemples aux Laboratoires d'Electrochimie de Rennes et de Clermont-Ferrand. Par ailleurs, des études fondamentales ou appliquées portant sur la mise au point de procédés ont été menées ces dernières années.

L'expérience montre que les procédés de réduction directe de dérivés nitrés sont gênés par la perte d'activité des électrodes au cours du temps [38,39]. Cette difficulté peut être surmontée grâce à l'application de la technique de la modification *in situ* de l'électrode afin de maintenir son activité au cours du temps. L'Air Liquide a prouvé, avec la mise au point d'un procédé de réduction électrochimique de nitro-alcools en amino-alcools, que l'emploi d'une cathode activée en permanence est tout à fait envisageable à grande échelle (voir encadré 1).

3. Procédés d'électrosynthèses avec anodes solubles. Une voie nouvelle pour la transformation du squelette carboné des molécules

De nombreuses études ont été consacrées à la réduction électrochimique d'halogénures organiques en milieu aprotique en vue de former par couplage avec un réactif électrophile des liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome [4,43].



Les tentatives de réduction cathodique d'halogénures organiques en milieu aprotique ont révélé dans de nombreux cas les difficultés suivantes :

- RX est plus difficile à réduire par voie électrochimique que le co-réactif électrophile E⁺ (ou E),
- l'intermédiaire R⁻ réagit plus rapidement avec les protons qu'avec l'électrophile. Les protons proviennent d'un donneur tel que l'eau résiduelle, le solvant ou encore l'électrolyte support.

L'utilisation de médiateurs ou de catalyseurs à base de métaux de transition [44] a augmenté la sélectivité de certaines réactions ; cependant, même améliorées ces méthodes souffrent encore trop des contraintes électrochimiques. En effet, l'emploi d'une cellule avec un séparateur stable et d'un sel d'ammonium quaternaire suffisamment soluble pour assurer la conductibilité en milieu organique anhydre, ainsi que la faible étendue du domaine de potentiel cathodique disponible pour réduire RX, mais pas E⁺, constituent des handicaps trop sévères pour permettre le développement de ces réactions de fonctionnalisation.

**Préparation d' amino-alcools à partir de nitro-alcools
(Chemoxal groupe L'Air Liquide).
L'apport de la technique de la cathode modifiée in situ**

Les amino-alcools constituent une famille de produits largement utilisés dans la fabrication de cosmétiques et de détergents, ou comme intermédiaires de synthèse de bactéricides et de produits pharmaceutiques.

Les procédés électrochimiques, opérant dans des conditions douces, évitent lors de la fabrication des amino-alcools la formation de produits secondaires obtenus par hydrogénation catalytique ou par réduction par le couple Fe/Fe II. Bien que de très nombreux travaux aient été effectués sur la réduction de dérivés nitrés par voie électrochimique [1, 3b, 12, 38], peu de recherches ont abouti à une application industrielle dans le cas de la réduction des nitro-alcools [40].

Récemment, L'Air Liquide a mis au point [39] un procédé de réduction par voie électrochimique en milieu aqueux sulfurique qui permet d'obtenir une solution concentrée en amino-alcool pur qui est séparé de H₂SO₄ par électro-électrodialyse (EED). Les nitro-alcools sont convertis en amines correspondantes à plus de 80 % et, de plus, les solutions d'acide sulfurique peuvent être réutilisées. Les amino-alcools envisagés sont par exemple : le tris-(hydroxyméthyl)aminométhane, le 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol, le 2-amino 1,3-propanediol, le 2-amino 1-butanol,...

Le procédé d'électrosynthèse d' amino-alcools décrit dans [39 c, 41] est basé sur l'emploi d'une cathode modifiée in situ dont le principe a été étudié ces dernières années [41, 42]. Une étude récente de cinétique électrochimique a permis d'interpréter le mécanisme de la réduction électrochimique dans ces conditions dans le cas de la réduction du 2-amino-1,3-propanediol et de l'hydroxylamine correspondante [41].

Les électrolyses préparatives dont les durées, au laboratoire, sont de l'ordre de quelques heures ont été successivement réalisées dans deux cellules de type filtre-presse de surfaces cathodiques respectives 75 cm² et 440 cm². Les cathodes sont des plaques de cuivre associées chacune à une grille de matière plastique jouant le rôle de promoteur de turbulence. Les anodes sont en titane platiné ou recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane échangeuse de cations. La température du catholyte est maintenue à 60 °C.

Ce procédé de fabrication a été étudié à l'échelle pilote dans des cellules d'électrolyse de type filtre-presse de surface allant jusqu'à 1,6 m² (figure 6). Dans ces installations, le réacteur d'électrolyse est associé à un bac de recyclage et la fabrication est discontinue. Une étude de modélisation prenant pour base, d'une part, le mécanisme de fonctionnement de la

cathode modifiée et, d'autre part, les critères cinétiques limitatifs par transfert de charge et de matière a fourni les bases nécessaires à la prévision du temps d'électrolyse en fonction des paramètres opératoires du pilote industriel [41].

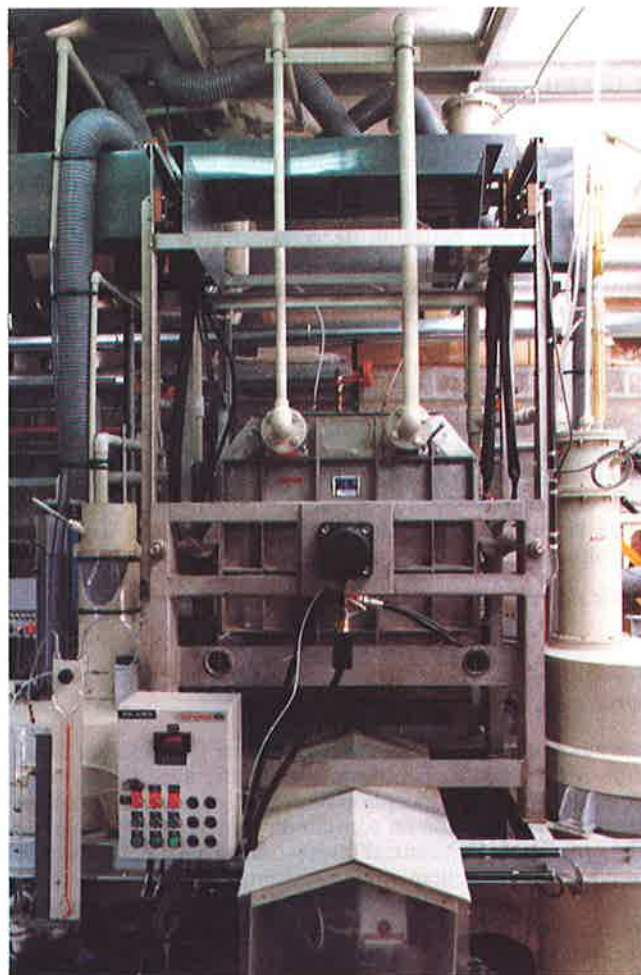
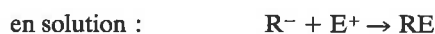


FIGURE 6. - Pilote d'électrosynthèse d' amino-alcools de la société Chemoxal (groupe L'Air Liquide) à Chalon-sur-Saône.

La plupart de ces inconvénients, en particulier le séparateur, peuvent être supprimés par l'emploi d'une anode métallique consommable ("électrode sacrificielle"). Notons que la dissolution anodique a été utilisée pour la production à grande échelle du plomb tétraéthyle [1]. L'application de la technique de l'anode soluble aux réactions de couplage a débuté il y a une dizaine d'années avec l'électrocarboxylation de l'acénaphthylène [45]. Depuis 1984, cette technique a connu de très nombreuses applications en synthèse, en particulier en France sous l'impulsion du Professeur J. Périchon au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (LECSO, Thiais) [46]. L'électro-carboxylation d'halogénures organiques a donné naissance à une électrochimie très originale ; la méthode a été généralisée au couplage de la réduction électrochimique de RX avec une grande variété d'électrophiles (figure 7).

Dans le cas d'un métal divalent, le mécanisme peut être schématisé comme suit :



réaction globale :



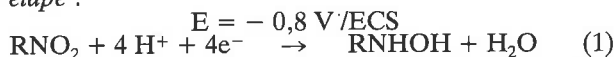
Ces réactions sont apparentées aux synthèses organométalliques (figure 8). On peut objecter qu'elles rajoutent la consommation d'un métal électropositif à celle de l'électricité. Mais dans ce cas, il s'agit de métal massif qui est utilisé à la place de métal divisé ; de plus, la vitesse de la réaction est parfaitement contrôlée par l'intensité du courant. Ces réactions sont d'une très grande utilité en synthèse [46,47].

Pour avoir de bonnes conditions de travail, le potentiel de réduction du cation métallique doit être inférieur à celui de l'halogé-

L'utilisation d'une cathode modifiée in situ

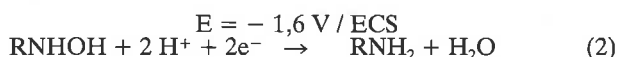
La réduction des nitro-alcools sur cuivre débute vers $-0,8$ V. La réduction à 4 électrons sur l'électrode de cuivre massif donne l'hydroxylamine [39, 41]. Cette réaction peut être schématisée par l'équation :

1^{re} étape :



La solubilité des nitro-alcools en milieu aqueux peut être très élevée : 2 à 3 mol.kg⁻¹ de solvant. A ces concentrations la réaction (1) est limitée par la vitesse de transfert de charge et des densités de courant supérieures à 3 000 A.m⁻² peuvent être appliquées. La concentration de RNO₂ diminuant, elle atteint une valeur pour laquelle la réaction (1) devient limitée par le transfert de matière. Le courant limite devenant alors inférieur au courant imposé, il s'ensuit une diminution du potentiel de l'électrode qui déclenche vers $-1,1$ V le dépôt d'une couche de zinc électrolytique sur le cuivre par réduction du sulfate de zinc ajouté dans le catholyte à la première opération. La cathode ainsi modifiée in situ acquiert alors des propriétés électrocatalytiques qui favorisent la réduction électrochimique de l'hydroxylamine et la deuxième étape de l'électrolyse débute. Ce dépôt de zinc a la particularité de diminuer fortement le dégagement de l'hydrogène. La réduction de l'hydroxylamine sur électrode de cuivre zinguée débute vers $-1,6$ V.

2^e étape :



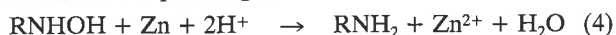
Le dépôt de zinc métallique sur cuivre débute vers $-1,1$ V et marque la transition entre les deux étapes d'électrolyse :



Au cours de l'épuisement de la solution en hydroxylamine (fin de la 2^e étape), la totalité du zinc reste alors fixée sur la cathode à condition de maintenir la densité de courant à une valeur suffisamment élevée.

Au cours de l'opération suivante, le dépôt de zinc est d'abord dissous dans le nouveau catholyte, puis il se reconstitue lors de la seconde phase de l'électrolyse et ainsi de suite ; entre deux opérations l'apport de zinc nécessaire est très faible.

Dans les conditions opératoires choisies, à partir du début de la deuxième étape, l'hydroxylamine réagit chimiquement sur le zinc suivant l'équation globale :



Au total, le dépôt de zinc constitue une cathode à forte sur-tension de dégagement d'hydrogène ; de plus, en raison du cycle continu des réactions (3) et (4), la surface de zinc est continuellement renouvelée ce qui évite toute désactivation au cours de l'opération.

D'autre part, le passage du courant à travers la membrane cationique est dû essentiellement au transfert de protons solvatés. Il en résulte un transport d'eau vers le catholyte ce qui diminue progressivement la concentration de l'amine. La durée de l'épuisement qui termine la deuxième étape doit donc être la plus courte possible afin de faciliter la concentration ultérieure de l'amine.

Purification par électro-électrodialyse

La cellule de purification par EED est constituée d'éléments identiques à ceux du réacteur électrochimique. Cette cellule est équipée d'une membrane anionique et les réactions suivantes ont lieu dans le compartiment cathodique :



Dans le catholyte, l'acide sulfurique est séparé de l'amine par réduction électrochimique du proton (7), et simultanément par la migration de l'ion sulfate à travers la membrane. L'acide est reconstitué dans l'anolyte par l'oxydation de l'eau (8) qui produit les protons nécessaires pour équilibrer les charges des ions sulfate.

Sur l'ensemble des deux opérations, les rendements chimiques sont supérieurs à 80 % et les rendements en courant supérieurs à 70 % [39]. La durée de vie des anodes pose quelques problèmes d'ordre économique pour la production de certains amino-alcools, néanmoins l'exploitation commerciale de l'installation de Châlons-sur-Saône est actuellement envisagée pour des fabrications de l'ordre de quelques tonnes par an.

nure RX. Le magnésium et l'aluminium conviennent généralement bien car ils ne sont pas réduits sous les conditions usuelles ; en présence de ces métaux il est possible par exemple de réduire des halogénures à des potentiels aussi bas que $-2,8$ V/ECS (par exemple PhCl). Les anodes de zinc sont par contre utilisables dans le cas d'halogénures facilement réductibles (au-dessus de $-1,3$ V/ECS). Lorsque l'électrophile E est réduit plus facilement que l'halogénure, l'emploi d'un catalyseur homogène (complexe du nickel zéro-valent par exemple) peut être couplé à la technique de l'anode soluble comme on le verra au paragraphe 4.2 [46].

Le rôle des ions métalliques formés par dissolution de l'anode est fondamental (figure 8) ; leur action essentielle est de stabiliser le nucléophile provenant de la réduction de l'halogénure aromatique.

En résumé, il s'agit d'une méthode de synthèse présentant les avantages suivants par rapport à la synthèse organométallique :

- opération en une seule étape,
- conditions opératoires douces : température ambiante, utilisation d'un métal massif et d'un solvant relativement peu inflammable (DMF, NMP, TMU...), très faible concentration d'électrolyte support,
- bonne sélectivité ; de nouvelles réactions ont été décrites [46].

L'électrocarboxylation et ses développements industriels

Notons que des réactions de carboxylation de divers hétérocycles azotés en milieu aprotique (CH₃CN) ont fait l'objet d'une prise de brevet par Rhône-Poulenc [48]. Mais ce procédé utilisait une

cellule d'électrolyse classique à deux compartiments séparés par une membrane Nafion. Ses développements industriels ne sont pas connus, mais il est vraisemblable que l'emploi d'une telle membrane dans l'acétonitrile ait conduit à des difficultés ; d'autre part, la réaction d'anode doit certainement attaquer ce solvant. Ces problèmes sont évités avec le procédé à anode soluble.

tats sont identiques avec des anodes de magnésium ou d'aluminium. La réaction d'anode est particulièrement appropriée. En effet, le carboxylate, vraisemblablement engagé dans la formation d'un complexe avec l'ion métallique M^{2+} , ne peut pas conduire à la formation d'ester par attaque nucléophile de l'halogénure RX .

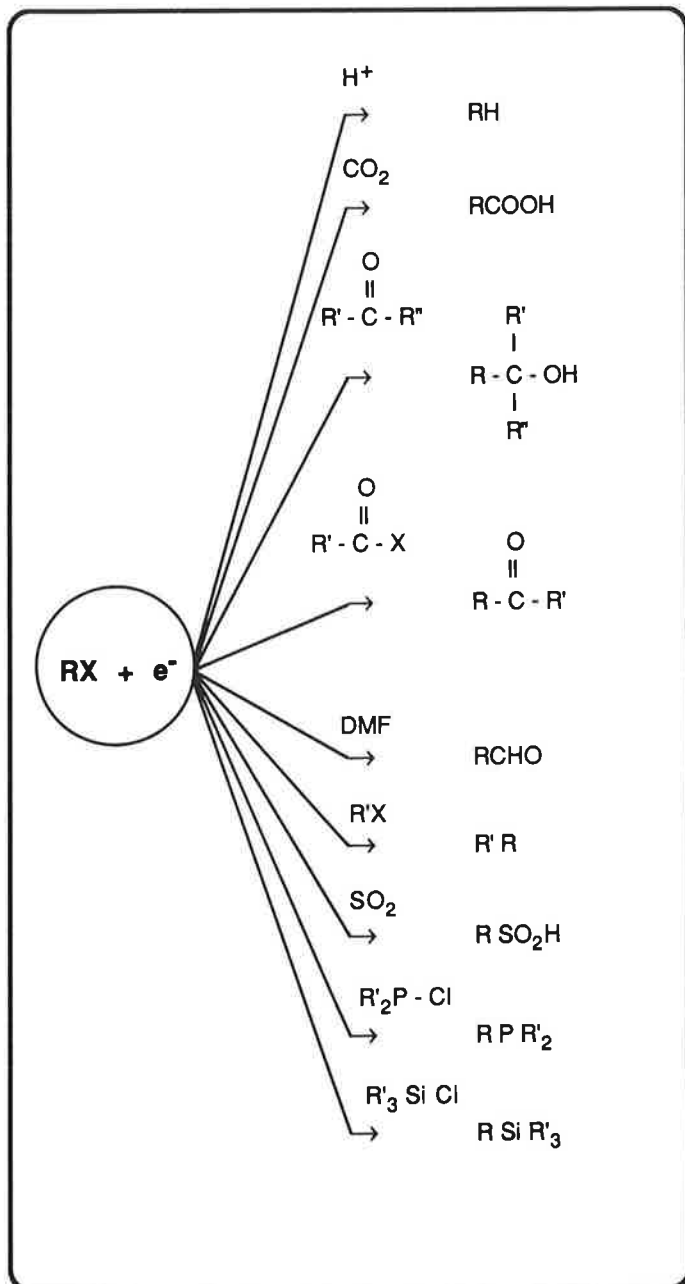
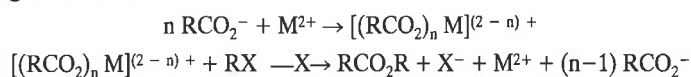
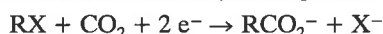


FIGURE 7. - Couplage de la réduction électrochimique de RX avec divers électrophiles.

De très nombreux mono- ou polyhalogénures ont été utilisés dans des réactions d'électrocarboxylation [46,49].



Le tableau I donne une idée de la diversité des réactions et de leur rendement à l'échelle du laboratoire. La cellule de laboratoire est représentée sur la figure 9a et les conditions opératoires, tirées de [50], sont indiquées dans le tableau II.

Lorsque les électrosynthèses sont réalisées en présence de chlorure de benzyle on peut utiliser indifféremment les solvants suivants : DMF, NMP, ACN, THF, HMPT. D'autre part, les résultats

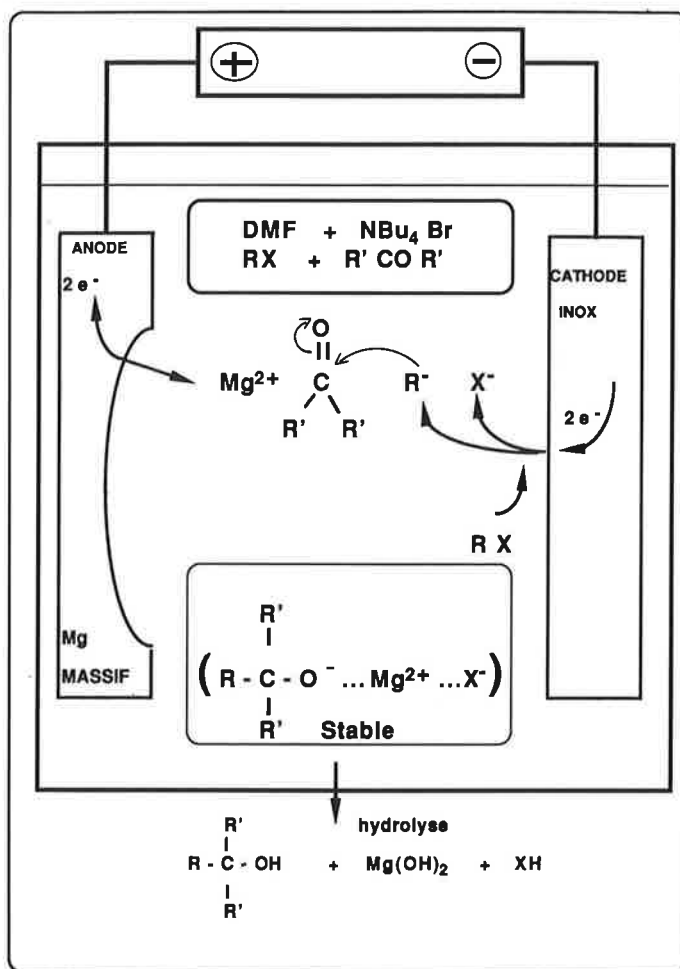


FIGURE 8. - Principe de l'électrosynthèse avec anode soluble.

TABLEAU I. - Électrocarboxylation d'halogénures ^{a)} [46].

Substrat	Conc. mol.L ⁻¹	Anode	Produit	Rend ^t %
PhCH ₂ Cl	0,5	Mg	PhCH ₂ CO ₂ H	85
PhCl	0,5	Mg	PhCO ₂ H	85
1,4-dichlorobenzène ^{b)}	0,34	Al	acide 4-chlorobenzoïque	78
4-bromoacétophénone	0,4	Mg	acide 4-acétylbenzoïque	82
PhCH=CHBr	0,4	Mg	PhCH=CHCO ₂ H	80
2-chlorothiophène ^{c)}	0,4	Mg	acide 2-thiophénecarboxylique	80
3-bromofurane ^{c)}		Mg	acide 3-furancarboxylique	78
3-chloropyridine	0,2	Mg	acide 3-pyridinocarboxylique	75
PhCF ₃	0,5	Mg	PhCF ₂ CO ₂ H	65

a) Électrolyses en mode intensostatique dans le DMF en présence de NBU_4X (0,03 M), à température ambiante sous bullage de CO_2 .

b) Électrolyse potentiostatique.

c) Solvant : mélange THF/HMPT (1/1).

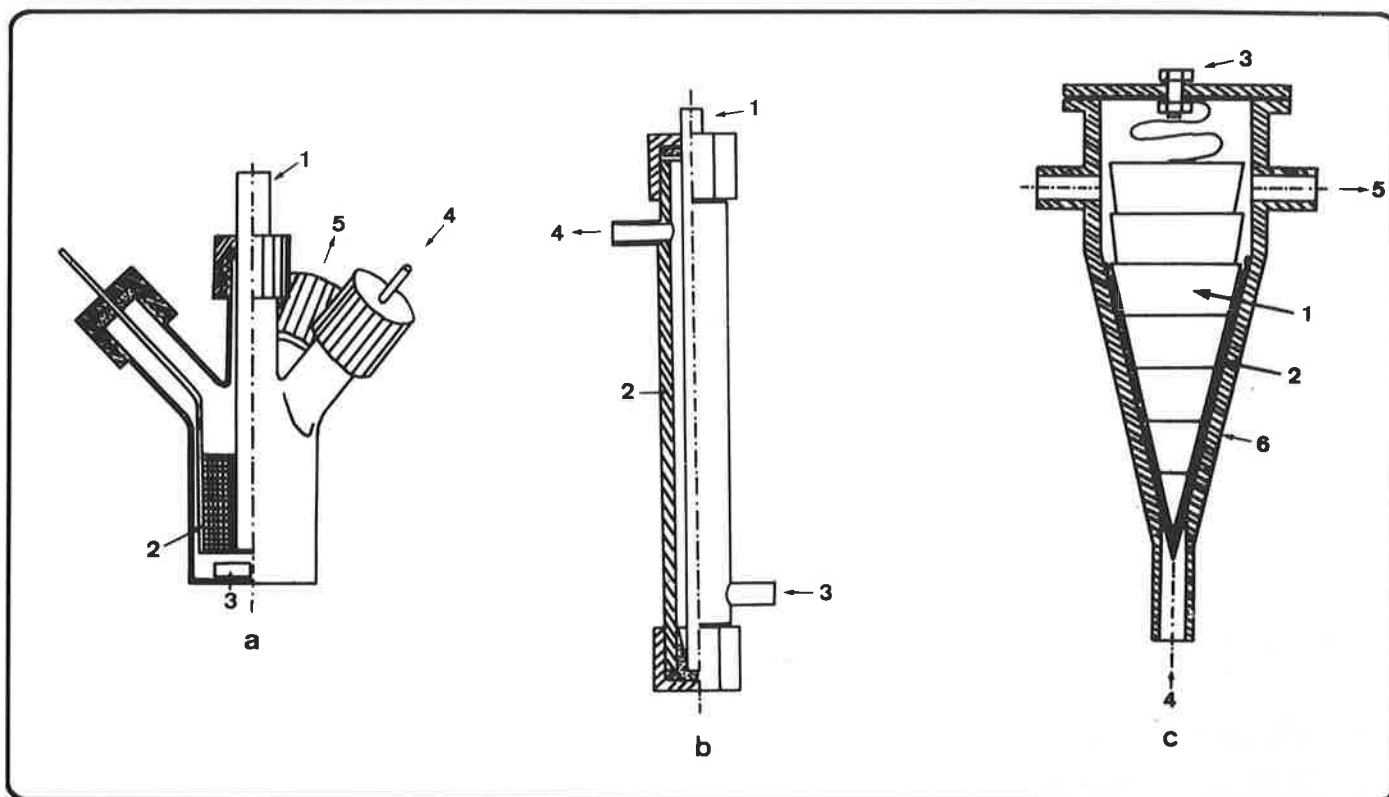


FIGURE 9. - Cellules d'électrolyse à anode soluble :

- a) Cellule de laboratoire : (1) anode, barreau de Mg ; (2) cathode : grille d'acier inox ; (3) turbulent ; (4) entrée de CO₂ ; (5) sortie du gaz.
 b) Cellule tubulaire : (1) barreau de Mg ; (2) cathode en inox ; (3), (4) entrée et sortie de l'électrolyte.
 c) Cellule en V : (1) anode, barre de Mg ; (2) espaceur en polyéthylène ; (3) borne d'alimentation de l'anode ; (4), (5) entrée et sortie de l'électrolyte ; (6) cathode, acier inox.

TABLEAU II. - Changement d'échelle pour les réacteurs d'électrocarboxylation [50].

Cellule	Bécher	Tubulaire	En V sous pression
Volume électrolyte (l)	0,04	0,1-1	30
Cathode (dm ²)	0,10-0,20 inox, Ni, C	1 diam. 2 cm	20 inox
Anode (dm ²)	0,05	0,50 → 0,01	20 au début
i cathodique (A.m ⁻²)	50 à 500	200	375-600
Production par opération	1 g	10-100 g	1 à 5 kg
Saturation CO ₂	bullage 1 atm dans bécher	1 atm dans réservoir ext.	4 atm
Remarques	agitation par turbulent dans bécher	ddp 12-15 V durée de l'anode : 20 h circulation d'électrolyte espace entre électrodes qui augmente	ddp max : 40 V espace interélectrode constant par grille 3 mm débit 2,5 m ³ .h ⁻¹

Note : Pour l'électrocarboxylation, les conditions opératoires suivantes sont semblables quelle que soit l'échelle de préparation. La solution contient de 10 à 20 % en masse d'halogénure RX (0,8 à 1,6 M) et de 0,1 à 1,5 % de Br NBU₄ (3 10⁻³ à 5 10⁻² mol.L⁻¹) dans le DMF. Elle est électrolysée en présence de CO₂ sous une densité de courant comprise entre 200 et 700 A.m⁻². Pour augmenter la solubilité du dioxyde de carbone sous la pression atmosphérique la température est maintenue à 10 °C (CO₂ à saturation sous 1 atm est 0,2 mol.L⁻¹ dans le DMF à 25 °C). Sous une pression de 5 atm, les résultats de l'électrolyse ne sont pas affectés en opérant jusqu'à 40 °C.

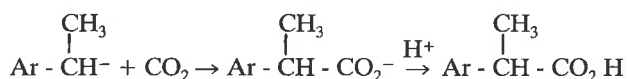
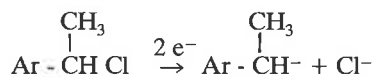
Dans le cas des halogénures d'aryle, le choix des conditions expérimentales est plus pointu. Le DMF donne les meilleurs résultats ; dans les autres solvants, il se produit surtout l'hydrogénation du nucléophile R⁻. D'autre part, le magnésium est le métal qui convient le mieux.

Un certain nombre de limitations et de problèmes ont été toutefois rencontrés lors de la réalisation d'électrosynthèses avec une anode soluble [46] :

- la liaison C-X ne peut pas être réduite en présence d'un groupe très oxydant (cas des nitro par exemple),
- la liaison est trop difficile à réduire dans certains cas (chlorures d'alkyle),
- impossibilité d'obtenir des polyacides par électrocarboxylation,
- une dégradation réductive du DMF se produit au contact du magnésium décapé par l'électrodissolution ; cette réaction est limitée en opérant à 10 °C,

- plus grave : la réduction de certains halogénures d'aryle peut être sérieusement ralentie par la passivation de la cathode. Cette désactivation est supprimée par l'emploi d'une concentration plus élevée de sel de tétrabutylammonium (0,1 à 0,2 M), ou mieux en réalisant un dépôt électrolytique préalable de métaux tels que : Cd, Zn, Pb, ou Sn [42]. Cette dernière technique qui donne de bons résultats est actuellement en cours d'étude au LECSO.

Une réaction qui a été particulièrement étudiée est la réduction des halogénures d'aryle et de benzyle car elle conduit à la préparation d'acides carboxyliques de grande valeur ajoutée tels que les acides arylpropioniques utilisés comme anti-inflammatoires.



La Société Nationale des Poudres et Explosifs a développé ces réactions en collaboration étroite avec le LECOS. Le changement d'échelle des électrolyses préparatives a été accompli progressivement (figures 9, 10, 11 et tableau II). L'électrolyse effectuée au niveau du gramme de produit, en cellule bécher, au LECOS à Thiais, a été dans une première étape transposée au centre du Boucher de la SNPE sur une petite installation pilote à circulation d'électrolyte comportant un réacteur tubulaire d'une capacité de production de quelques centaines de grammes. Une solution originale [50,51] a ensuite été testée pour la mise en œuvre d'anodes solubles dans une cellule en V (figure 9c). Pour la fabrication de certains produits, des campagnes d'essais de production à l'échelle industrielle ont lieu sur un pilote d'une capacité 6 t/an installé sur le site de Pithiviers de la Société Isochem-Agrifarm (figure 10).



FIGURE 10. - Unité pilote d'électrosynthèse organique de la SNPE (Pithiviers). Electrolyseurs à anode soluble.

Les essais d'électrocarboxylation ont été réalisés en vue de la préparation des acides naphtylacétique, diphenylacétique, o-trifluorométhylbenzoïque et isobutylhydratropique (Ibuprofène), utilisés respectivement comme intermédiaires de synthèse d'un régulateur de croissance de plantes, d'un herbicide, d'un fongicide et comme agent anti-inflammatoire non stéroïdien. Ces essais sur pilote ont démontré le bon comportement de l'électrode soluble en forme de V ; son érosion est très régulière, sans aucun accident à sa surface. Ce qui conduit à une descente très régulière de la masse de magnésium au fur et à mesure de sa consommation. L'unité pilote pour la production industrielle (1 000 A) a été construite à Pithiviers sur la base des résultats de ces essais (figures 10 et 11). La fabrication du Fénopropène dans cette unité a donné des résultats très satisfaisants (figure 11).

Dans certains cas, cette nouvelle méthode permet d'éviter des étapes particulièrement difficiles ou bien encore de choisir des matières premières plus accessibles si l'on compare avec les voies traditionnelles. Ainsi, comme le montre la figure 12, la synthèse de l'acide chlorophénylisovalérique, un intermédiaire de la fabrication d'un important insecticide pyréthroïde, qui est réalisée habituellement par une succession d'étapes difficiles : chloration photochimique sélective, cyanuration, alkylation par un halogénure encombré, hydrolyse, peut être effectuée suivant une voie nouvelle où la seule difficulté est l'électrocarboxylation, mais dont le rendement est très bon. Il en est de même pour l'acide paratriméthylbenzoïque, un intermédiaire de synthèse qui peut être préparé par électrocarboxylation à partir du para-chlorotriméthylbenzène, un intermédiaire relativement bon

marché (figure 13). Dans le cas de l'Ibuprofène, comme pour le Fénopropène, d'importants anti-inflammatoires, l'électrochimie remplace simplement une cyanuration (figure 12). L'amélioration se trouve dans le meilleur rendement et la réduction des problèmes d'effluents [47].

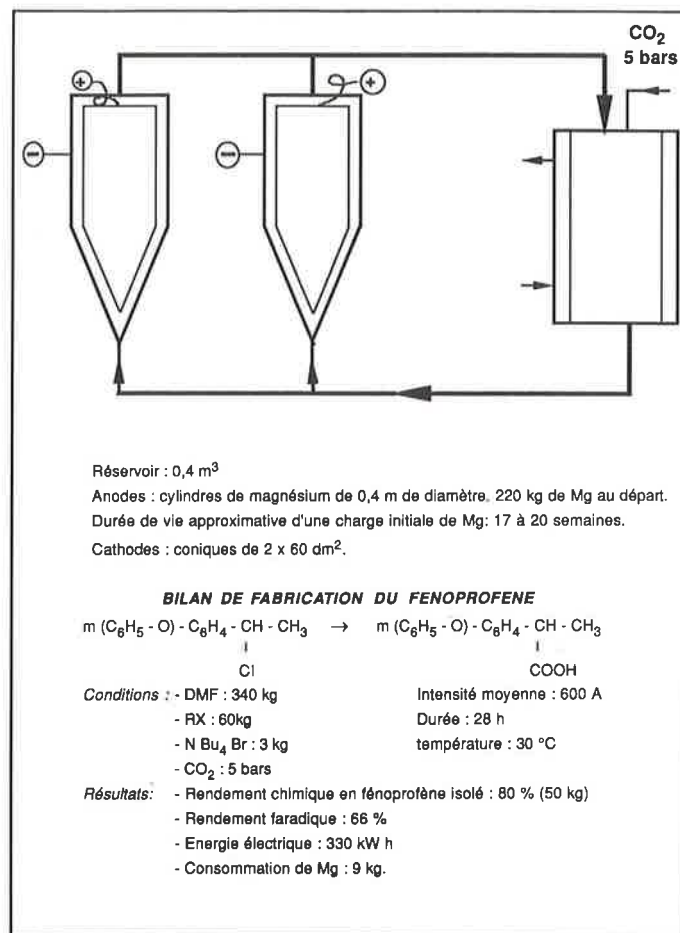


FIGURE 11. - Essai de fabrication de Fénopropène par électrocarboxylation du méta phénoxy (1-chloroéthyl)benzène dans l'unité pilote industrielle de la SNPE (Pithiviers).

Généralisation des réactions de couplage par électrolyse avec anode soluble

La figure 13 montre d'autres exemples de réactions de couplage d'halogénures organiques variés avec divers électrophiles prouvant la grande généralité de la technique d'électrosynthèse avec anode soluble [46] ; toutes les réactions citées présentent un caractère original ou un intérêt commercial. Ces exemples sont choisis dans la chimie des intermédiaires en pharmacie et en parfumerie ; ils montrent qu'au-delà de la simple substitution d'une (ou plusieurs) étape chimique parfois difficile par une étape électrochimique, c'est un nouvel outil de synthèse qui est maintenant disponible pour le chimiste. Dans ce contexte la synthèse de molécules complexes peut être abordée sous un éclairage nouveau [46].

La méthode paraît être intéressante en remplacement des synthèses magnésiennes dans le cas des dérivés benzyles pour lesquels les organométalliques correspondants sont difficiles à préparer en raison de l'importance de la duplication de Wurtz. Cette réaction secondaire est totalement éliminée et l'électrolyse d'un mélange de chlorure de benzyle et d'acétone donne le diméthylbenzyl carbinol [46,52], base de parfum à la rose (figure 13), sans former de 1,2-diphényléthane comme sous-produit.

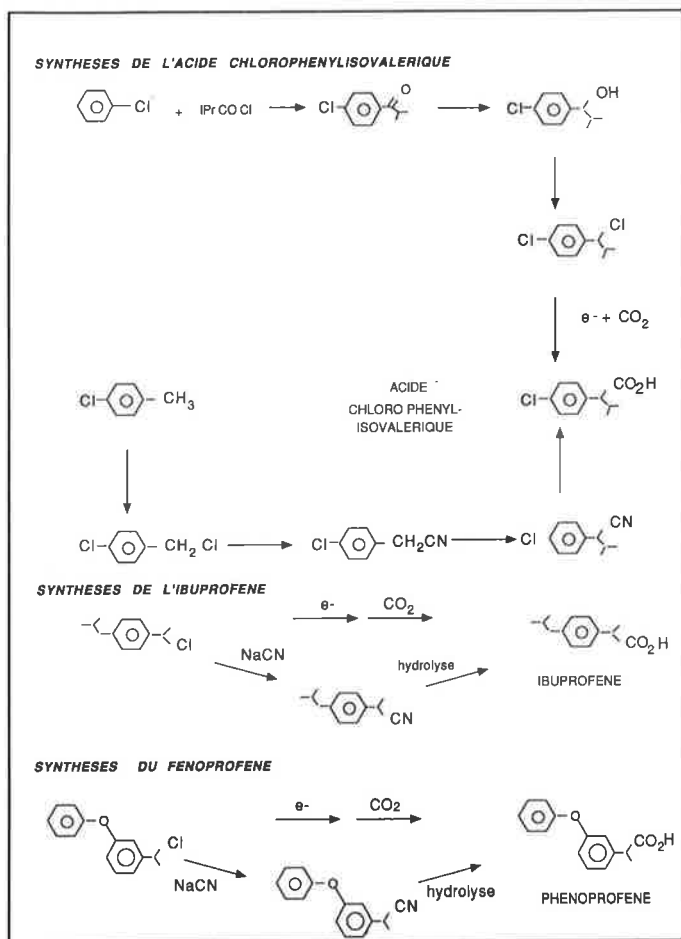
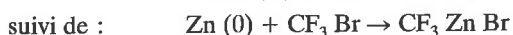
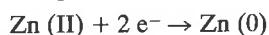
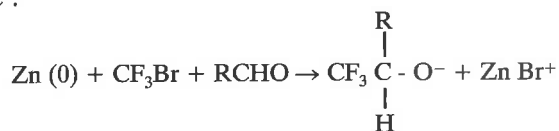


FIGURE 12. - Simplification de la synthèse de certains acides α -arylcanoïques par électrocarboxylation.

Cette méthode électrochimique permet, toujours par couplage avec un composé carbonylé, de réaliser l'introduction directe du group CF_3 dans une molécule organique à partir d'halotrifluorométhanes. Le carbanion F_3C^- , particulièrement difficile à former en chimie organométallique, est obtenu dans des conditions très douces lors de l'électrolyse de CF_3Br ; il s'additionne alors avec un excellent rendement aux aldéhydes (80 à 95 %). Aucune voie chimique ne permet d'aussi bons résultats. Dans ce cas, il a été montré [46] que la réaction de couplage fait intervenir directement la réduction du Zn II sur la cathode, suivie d'une réaction chimique de type Barbier entre le zinc métallique, le bromotrifluorométhane et le composé carbonylé.

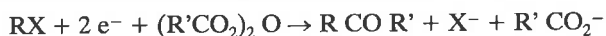


ou de :

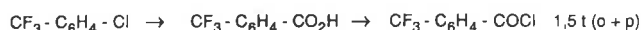
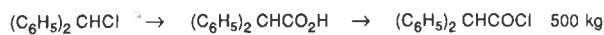


Avec les cétones, la réaction donne de moins bons résultats : CF_3ZnBr et $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ sont les principaux sous-produits. Toutefois, la combinaison de la catalyse homogène par le nickel et de l'anode soluble permet d'améliorer efficacement les rendements [46].

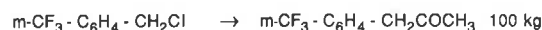
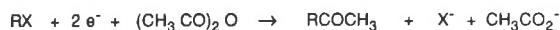
L'utilisation d'un anhydride d'acide (ou d'un chlorure d'acide) associée à la réduction électrochimique d'un halogénure organique et une électrode soluble conduit à la synthèse de cétones :



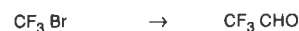
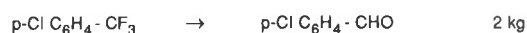
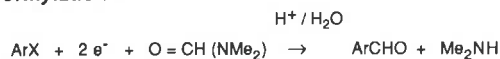
Carboxylation: $2 e^- + \text{H}^+$



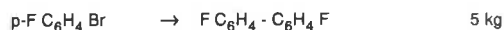
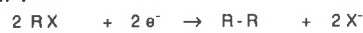
Acétylation:



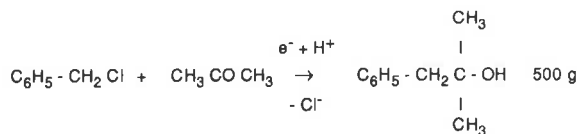
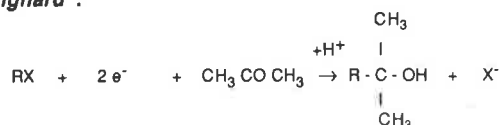
Formylation :



Dimérisation :



Electro-grignard :



Nota: Les quantités parfois notées indiquent la dimension de l'échelle préparative (pilote laboratoire ou industriel de la SNPE).

FIGURE 13. - Exemples d'électrosynthèses avec anode soluble à l'échelle du pilote industriel (SNPE).

Cette méthode est particulièrement intéressante pour accéder aux arylcétone (rendements de 75-80 %). Ces corps sont des intermédiaires dans la fabrication de certaines amphétamines. La préparation de la méta-trifluorométhylphénylacétone est effectuée en seule étape par électroacétylation du m-trifluorométhylchlorotoluène. Cette réaction a été étudiée sur pilote à l'échelle de 100 kg (figure 13). Par voie chimique traditionnelle, ces arylcétone sont généralement préparées en trois étapes à partir des halogénures de benzyle : cyanuration, acétylation, hydrolyse et décarboxylation [46].

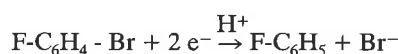
Parmi les synthèses de composés carbonylés par électrolyse avec anode soluble, citons encore l'intéressante réaction de formylation du para-chlorotrifluorométhylbenzène, une matière première abondante (figure 13). Le trifluorométhylbenzaldéhyde obtenu par hydrolyse est l'intermédiaire de synthèse d'un pesticide [46,42]. Cette synthèse est un autre exemple où la voie électrochimique paraît plus simple que la voie chimique. De la même façon, la réduction du bromotrifluorométhane dans le DMF conduit aisément au 2,2,2-trifluoroéthanal (figure 13) avec un rendement de 75 % si l'on utilise une anode d'aluminium [46].

Les valeurs élevées des rendements de formation de ces aldéhydes sont dues à l'utilisation de cathodes fraîchement traitées par un dépôt électrolytique d'un métal tel que zinc, cadmium, ou étain.

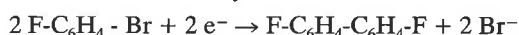
De même, le couplage carbone-hétéroatome est possible par cette voie. L'électrolyse d'un mélange de SO_2 et de CF_3Br fournit, dans des conditions très douces, le sel de l'acide trifluoro-

méthanesulfonique avec une efficacité faradique de 60 % au moins [53a]. Notons qu'une voie d'accès à ces mêmes produits a été récemment proposée par Atochem à la suite d'une collaboration avec le Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire de Paris VII [53b].

La conversion des halogénures aromatiques par électrolyse avec anode soluble dépend des conditions opératoires. Elle peut conduire à la simple hydrogénation (figure 7), ou au couplage avec le DMF pour former un aldéhyde, mais en présence de catalyseurs spécifiques la réaction en milieu aprotique forme des biaryles. Ainsi la réduction électrochimique directe du para-fluorobromobenzène ne donne que du fluorobenzène.



L'addition à la solution d'une petite quantité de complexe du nickel avec la 2,2'-bipyridine comme catalyseur oriente la réaction vers la formation de biaryles.



Le 4,4'-difluorobiphényle est utilisé pour la préparation de cristaux liquides.

Le transfert en cours vers le secteur industriel de la technique électrochimique de l'anode soluble pour réaliser des réactions de couplage est exemplaire. Le nombre important de brevets pris par la SNPE pour lesquels on dénombre une forte proportion d'inventeurs faisant partie du secteur public illustre bien l'essor important de cette technique depuis six ans. Les découvertes protégées concernent la fabrication par électrolyse avec anode soluble d'acides carboxyliques [54a,b], d'alcools benzyliques [52,55], d'aldéhydes et de cétones [56a,b,c], de phosphines [57] mais aussi, et c'est là un aspect technologique nouveau et important, les réacteurs spécifiques pour la mise en œuvre de la technique [51,58,59].

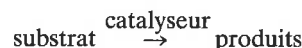
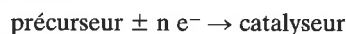
La réussite de ce transfert résulte d'une recherche fondamentale importante dans un groupe qui a dépassé la taille critique nécessaire pour travailler avec le maximum d'efficacité en synthèse organique d'une part, et dans le domaine de l'électrochimie et des mécanismes réactionnels électrochimiques, d'autre part. Les prolongements vers le secteur industriel sont le résultat du développement d'un partenariat efficace, caractérisé aussi par l'échange de certains chercheurs appartenant aux deux groupes. D'autre part, les problèmes relatifs au procédé et aux technologies connexes semblent avoir fait l'objet de concertations permanentes entre le LECSO et la SNPE.

4. Procédés associant l'électrochimie et la catalyse homogène

Les travaux ayant pour objectif la mise au point de tels procédés mixtes sont relativement récents mais de très sérieux efforts y sont consacrés dans notre pays et il faut envisager la possibilité de futurs développements dans ce secteur de l'électrosynthèse. Des laboratoires fondamentalistes tels que ceux de l'École Normale Supérieure, l'École Supérieure de Chimie de Lille, le Laboratoire d'Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique de Thiais et le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, par exemple, contribuent à ces recherches. Parmi les sociétés industrielles qui participent activement au développement de ce type de procédé nous citerons la Société Nationale des Poudres et Explosifs.

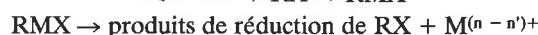
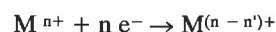
On présentera dans ce qui suit deux types de méthodes où l'électrochimie joue des rôles différents mais d'importance ; la plupart des exemples concernent des espèces catalytiques organométalliques ou encore des complexes de coordination d'un métal de transition.

1. Le premier type de procédé concerne la génération par voie électrochimique du catalyseur en présence d'un substrat en équilibre métastable. On a :



L'électrochimie consomme peu d'électricité car elle n'intervient que pour synthétiser ou régénérer le catalyseur qui amorce la réaction chimique. Bien que technique d'appui dans un tel cas, l'électrochimie est une méthode intéressante lorsque le catalyseur est difficile à préparer par voie chimique ou lorsqu'il possède une activité supérieure au catalyseur préparé par voie chimique ou encore lorsque sa manipulation est délicate (sensibilité à l'air, faible durée de vie...).

2. Le second type de procédé consiste à catalyser par voie chimique une réaction électrochimique. Le catalyseur est le plus souvent un complexe d'un métal de transition à bas degré d'oxydation préparé ou régénéré par voie électrochimique. Le substrat que l'on veut transformer est réduit sur la cathode ; c'est généralement un dérivé halogéné. Schématiquement, le processus est le suivant :



L'intermédiaire organométallique RMX qui se forme est beaucoup plus facile à réduire électrochimiquement que RX. Dans ce processus, il y a initialement consommation de courant pour préparer le catalyseur $\text{M}^{(n-n)^+}$, puis ensuite pour réduire l'halogénure RX via son intermédiaire organométallique RMX. La figure 14 présente les mécanismes récemment proposés par Amatore et Jutand [60] sur l'action du nickel zérovalent, $\text{Ni}(0)\text{dppe}$, dans les réactions d'électrocarboxylation et d'électrosynthèse de biaryles par couplage à partir des halogénures aromatiques. Nous avons déjà signalé au paragraphe 3 l'intérêt de la catalyse pour réaliser certaines réactions de couplage par réduction en milieu aprotique. Ces réactions sont avantageusement réalisées dans une cellule équipée d'une anode soluble de magnésium ou de zinc, dans des solvants tels que le NMP ou le DMF, avec des complexes de la 2,2'-bipyridine et du nickel comme catalyseur.

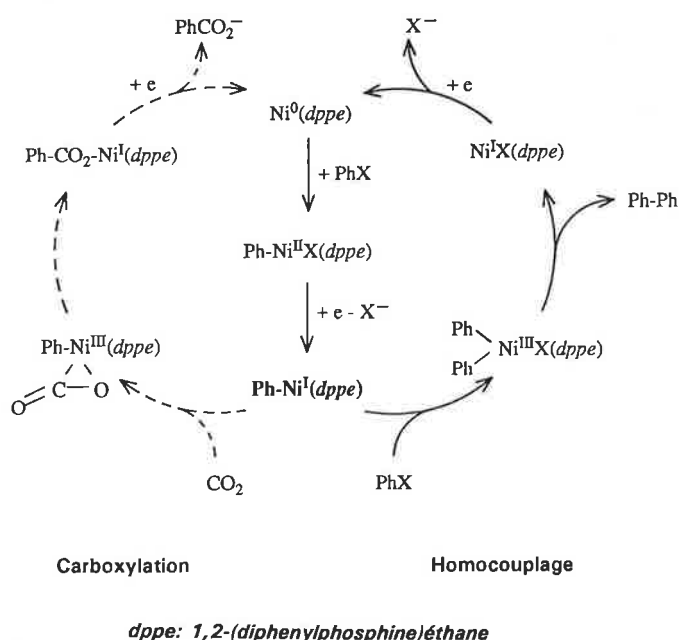
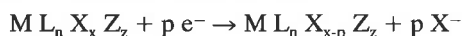


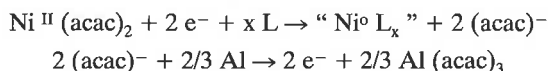
FIGURE 14. - Mécanisme de l'électrocarboxylation et de l'électrosynthèse de biaryles catalysées par des complexes du nickel [60].

4.1. Génération électrochimique d'espèces organométalliques en présence de substrats en équilibre métastable

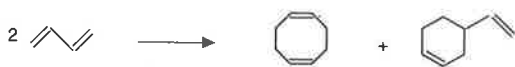
Cette technique a été développée par F. Petit *et al.* au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'ENSC de Lille. Dans son principe la méthode met en jeu la formation, par voie électrochimique, d'entités actives à partir de sels ou de complexes organométalliques de formule générale $ML_nX_xZ_z$ capables de catalyser certaines réductions organiques.



L, X et Z sont respectivement des ligands donneurs à 2, 1 ou 0 électrons. L'état d'oxydation de l'atome métallique central ainsi que le nombre de sites de coordination vacants déterminent les propriétés de ces espèces organométalliques. Pour cette raison, l'électrochimie est une voie intéressante de synthèse de ces catalyseurs car le contrôle du potentiel de l'électrode conduit à l'état d'oxydation approprié du centre métallique. Ceci a été conduit par Lehmkühl [61a,b] à appliquer cette technique à des réactions d'oligomérisation du butadiène en utilisant des complexes du nickel zérovalent. Ce catalyseur était préparé par voie électrochimique dans le THF en présence de Bu_4NBr par réduction galvanostatique de l'acétyl acétonate de nickel sur une cathode d'aluminium, éventuellement en présence d'un ligand L (triphenylphosphine, 1,3-cyclooctatriène, cyclooctatétraène...). L'anode utilisée était en aluminium (soluble).



Le nickel zérovalent est stabilisé en présence de ligands. Lehmkühl a ainsi réalisé catalytiquement la dimérisation cyclique du butadiène :

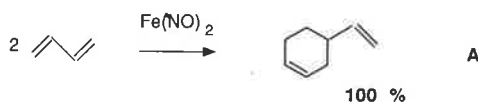


En présence d'espèces du type NiL_x à 12 ou 14 électrons ($x = 1$ ou 2), formées par voie chimique ou électrochimique, on obtient un mélange composé de 1,5-cyclooctadiène et de 4-vinylcyclohexène dont la composition dépend essentiellement du ligand L. Les résultats obtenus par Lehmkühl et Luchte ont montré que l'électrochimie évite la préparation et la manipulation d'un catalyseur délicat, toutefois les résultats sont semblables à ceux de la catalyse par des complexes du nickel zérovalent préparés par voie chimique.

Cette technique a été reprise par Petit *et al.* à l'ENSC de Lille avec des systèmes plus intéressants :

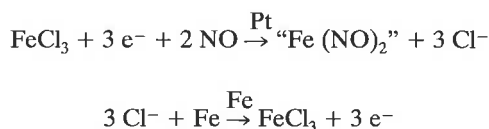
- fer dinitrosyle pour la cyclodimérisation des diènes,
- métallocarbènes pour métathèse, dimérisation, hydroformylation d'alcènes,
- alliages métalliques : synthèse d'alcools à partir du gaz de synthèse.

Ces auteurs ont montré qu'il était possible de réaliser in situ la préparation de l'espèce fer dinitrosyle $Fe(NO)_2$ pour catalyser avec d'excellentes conversion et sélectivité la synthèse du 4-vinylcyclohexène (1,4-CH) précurseur du styrène :



Les modes de préparation chimique de cette entité catalytique sont laborieux et présentent divers inconvénients liés à la toxicité et au coût élevé des réactifs ; ils comportent, d'autre part, une étape de réduction. Petit *et al.* ont proposé une approche électrochimique pour sa génération in situ [62 et réf. citées]. Sa préparation est réalisée directement en opérant dans le carbonate de propylène (CP) en absence d'électrolyte support par réduction à potentiel imposé de $FeCl_3$ (à $E = -700$ mV / (Ag-AgCl)) en pré-

sence de monoxyde d'azote ; le chlorure ferrique peut être maintenu à une concentration constante par l'emploi d'une anode soluble de fer :

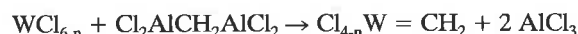
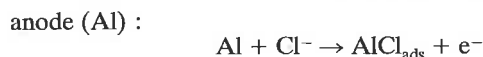
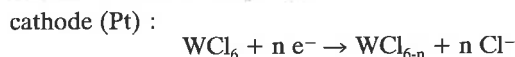


En opérant à 80 °C, dans une cellule sous pression à compartiment unique la génération in situ du fer dinitrosyle a permis l'obtention de vitesse de rotation (turn over) pouvant atteindre 20 000 h⁻¹ pour la réaction A, ce qui correspond à une production horaire de 20 kg de 4-vinylcyclohexène par gramme de catalyseur ; cette dioléfine étant par ailleurs facilement récupérable en raison de sa faible solubilité dans le carbonate de propylène (CP). Les performances de la cyclodimérisation sur catalyseur d'origine électrochimique étant cinq fois supérieures à celles des catalyseurs chimiques, il a été envisagé de préparer industriellement ce précurseur du styrène à partir du butadiène contenu dans les coupes pétrolières en C₄ déalkylées [63]. Les essais d'implantation de la technique à l'échelle du pilote industriel ont eu lieu à Carling pour le traitement des coupes en C₄ de craquage (45 % butadiène, 50 % butènes, 4 % butanes et 0,4 % alcynes) ; le butadiène produisant le 1,4-CH précurseur du styrène, les autres produits n'étant pas transformés. A notre connaissance le procédé catalytique amorcé par voie électrochimique ne semble pas avoir franchi le cap de l'exploitation industrielle ; vraisemblablement en raison de problèmes liés aux traces d'acétyléniques dans les coupes en C₄. Malgré le traitement préalable d'hydrogénation sélective pratiquée les traces restantes d'alcynes empoisonnent le catalyseur.

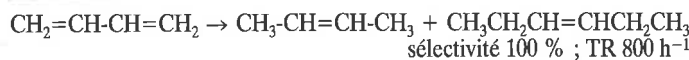
Cette technique de catalyse homogène a été étendue par Petit *et al.* aux réactions de métathèse de dimérisation et d'hydroformylation d'oléfines en quantité abondante dans les coupes en C₄.

- Métathèse

Des métallocarbènes constituant des espèces actives en réaction de métathèse des alcènes ont été formés par électrolyse [64a]. Ces entités sont formées par réduction d'une solution de WCl_6 dans CH_2Cl_2 à $E = 900$ mV / (Ag-AgCl) dans une cellule sans séparateur. Le mécanisme proposé pour la formation du métallocarbène est le suivant [64b] :

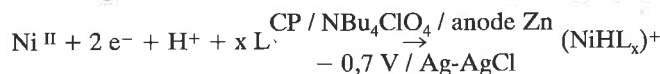


Le métallocarbène formé est l'espèce réactive dans la réaction de métathèse :

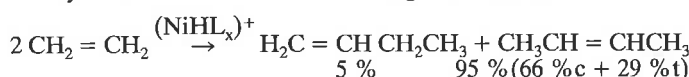


- Dimérisation d'oléfines

Cette synthèse revêt une grande importance industrielle et des essais ont été réalisés pour obtenir par voie électrochimique les entités responsables de ces réactions : $NiHL$ ou $(NiHL_x)^+$ [65].



L'éthylène est dimérisée en un mélange de butènes :



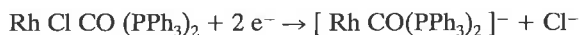
Si l'activité catalytique de ces catalyseurs n'a pas encore atteint celle des catalyseurs préparés par voie chimique, il n'en demeure pas moins que la préparation par voie électrochimique, n'exigeant pas la manipulation délicate d'alkylaluminium, constitue une voie de recherche d'avenir.

- Hydroformylation d'alcènes :

Les premiers catalyseurs d'hydroformylation d'oléfines :



préparés par voie électrochimique ont donné des résultats modestes mais ces essais ont ouvert une voie de recherche intéressante dans un domaine de la synthèse organique d'importance industrielle. L'intérêt de la méthode réside dans la technique douce de préparation du catalyseur au rhodium par exemple :



L'électrolyse pour préparer le catalyseur a lieu dans un mélange de CP et de benzène sur une électrode de platine maintenue à - 900 mV / ECS et avec une anode de fer. La conversion en aldéhydes du 1-hexène est toutefois inférieure à celle obtenue avec l'hydruire Rh(H)CO(PPh₃)₃ préparé par la voie chimique ; cependant le rapport n / b est le même [66].

Plus récemment Mutez *et al.* [67] ont mis au point la préparation électrochimique d'un catalyseur à base de platine et d'étain (ou de fer) pour lequel une forte sélectivité (90 %) en aldéhyde linéaire a été observée dans le cas de l'hydroformylation du styrène (tableau III). Les développements les plus récents des travaux de Petit *et al.* font état de la préparation électrochimique d'un complexe, catalyseur d'hydrolyse, à base de cobalt et d'étain [68a], ainsi que d'alliages (Cu-Zn ou Cu-Zn-Co) pour la préparation d'alcools à partir du gaz de synthèse [68b]. La mise au point de la préparation par voie électrochimique de produits polymétalliques semble intéressante car elle pourrait concurrencer les méthodes traditionnelles utilisant des catalyseurs mettant en jeu comme réducteurs des métaux alkylés.

TABLEAU III. - Synthèse de catalyseurs par voie électrochimique.

Réaction	Produit (sélectivité)	Précurseur Catalyseur	Électrosynthèse du catalyseur		
			Anode	Cathode	Solvant
Hydroformylation d'oléfines RCH=CH CO+H ₂	RCH ₂ CH ₂ CHO RCH ₂ CH(CHO)CH ₃	RhClCO(PPh ₃) ₃ [RhCO(PPh ₃) ₂] ⁻	Fe	Pt -0,9 V/ECS	CP
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂ +CO+H ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CHO 80 % (Sn) 90 % (Fe)	Pt L ₂ Cl ₂ "Pt L ₂ "*	Sn Fe	Pt -1,85 V Ag-AgCl	CP
1-hexène +CO+H ₂	n-heptanal 98 % (Sn)		Sn		
Hydrolyse de carbonates organiques cycliques	monoglycol 100 % (sans polyglycols)	Co ₂ (CO) ₈ [Co(CO) ₄] ⁻	Sn	Pt -0,8 V Ag-AgCl	CP+C ₆ H ₆ ou isopropanol
Synthèse d'alcools CO+H ₂	CH ₃ OH >98 %	Cu(acac) ₂ "Cu-Zn"	Zn ou laiton	Pt +0,5 V Ag-AgCl	méthanol ou formiate de méthyle

Notons encore que d'autres travaux ont été effectués en collaboration entre l'ENSC de Lille, le LECOS de Thiais et la Compagnie Générale d'Électricité en vue de réaliser le dépôt d'élément(s) métallique(s) sur des supports solides (silice, zéolithe) afin de préparer des catalyseurs [69].

L'équipe de recherche du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'ENSC de Lille a donc développé une utilisation originale de la technique électrochimique en lui attribuant un rôle initiateur. Ces auteurs ont montré qu'un certain nombre de synthèses de base de la chimie organique industrielle pouvaient être catalysées par des complexes de métaux de transition ou des alliages élaborés par voie électrochimique. Cette technique permet d'élaborer des catalyseurs de manière propre (ce qui simplifie les procédés de séparation), aisée (cellule sans séparateur), commode (utilisation de conditions plus douces de pression en hydroformylation par exemple). De plus, la voie électrochimique permet d'accéder à des catalyseurs ayant, dans certains cas, une activité et/ou une sélectivité supérieure à la catalyse chimique. Avec l'utilisation d'électrolyseurs à anode soluble les possibilités de former une grande variété de nouveaux catalyseurs sont étendues. Ces méthodes d'élaboration de catalyseurs par voie électrochimique constituent une voie de recherche très prometteuse dans le domaine de la synthèse industrielle.

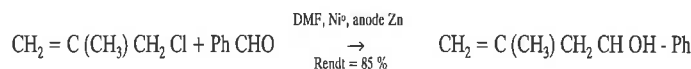
4.2. Catalyse chimique d'une réaction électrochimique

Les travaux effectués en France dans ce domaine se développent activement depuis une dizaine d'années. Leur objectif est la formation de liaisons carbone-carbone par réduction électrochimique, en présence de cations de métaux de transition, de dérivés halogénés aliphatiques ou aromatiques. Les recherches entreprises ont permis initialement de réaliser le couplage d'halogénures d'aryle ou de vinyle dans des cellules à séparateur [44,70] ; ces synthèses ont été ensuite transposées dans des cellules à anode soluble en magnésium ou en zinc [71a,b, 72a,b]. Quelques exemples ont déjà été présentés au paragraphe 3.

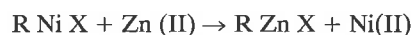
L'utilisation de complexes du nickel zérovalent formé par réduction électrochimique



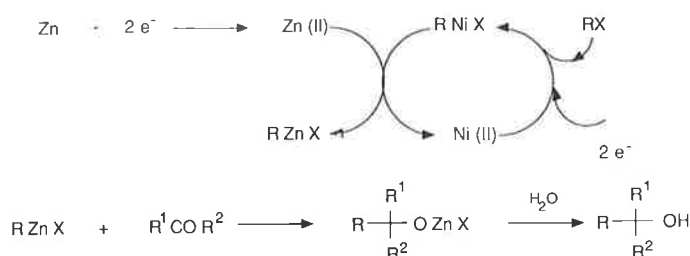
rend la réduction de l'halogénure RX plus facile et plus sélective par suppression de l'hydrogénation (figure 14). En raison du potentiel de réduction élevé (- 1,1 V / ECS) du Ni II, le couplage de chlorures d'allyle avec des dérivés carbonyles facilement réductibles a été réussi [46] :



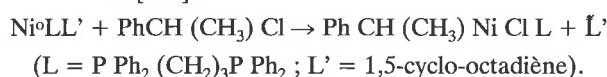
Il est important de noter que dans le cas d'une réaction catalysée, la nature de l'anode soluble joue un rôle important. En particulier, le zinc donne des rendements bien supérieurs à ceux obtenus avec l'aluminium [46]. La raison est vraisemblablement liée à la possibilité d'une réaction de transmétallation donnant un organozincique :



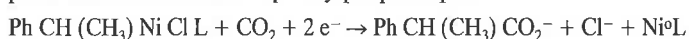
Pour revenir au cas de l'électrosynthèse d'alcools, le schéma réactionnel est le suivant :



A titre d'exemple, indiquons encore la synthèse d'agents anti-inflammatoires [71b] :

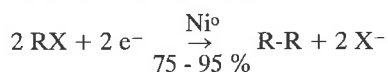


L'intermédiaire, facilement électro-réductible, réagit avec CO₂ pour donner les acides 2-phénylpropioniques :

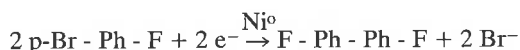


Fauvarque *et al.* [71b] ont ainsi synthétisé divers anti-inflammatoires tels que le Fénoprophène, l'Ibuprofène... dans un réacteur sans séparateur sous 250 A.m⁻², sur une cathode de nickel, dans la tétraméthylurée, avec des rendements supérieurs à 85 %. Cependant, ces mêmes auteurs ont montré que la présence d'un catalyseur n'est pas toujours indispensable [71b].

Par contre, l'utilisation de ces catalyseurs est intéressante dans le cas d'homocouplage pour l'obtention de biaryles avec des rendements meilleurs que par voie chimique :

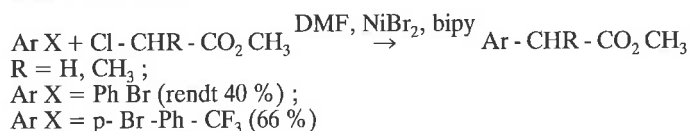


Nous avons déjà mentionné en 3 la synthèse électrochimique du 4,4'-difluoro-1,1'-diphényl, réalisée avec une anode soluble ; le procédé électrochimique évite l'emploi de la benzidine [46] :

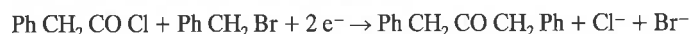


Cependant cette technique ne permet pas encore de réaliser de façon vraiment efficace l'hétérocouplage entre dérivés arylés.

Des couplages croisés comme ceux entre des halogénures d'allyle, ou des α-haloesters, avec les composés carbonyles aromatiques qui donnent des rendements modérés en absence de catalyseurs sont réalisés avec de bons rendements avec une anode de zinc et une cathode de carbone [46] :



Récemment, le couplage croisé de chlorures d'acide et d'halogénures d'alkyle ou d'aryle a été réalisé dans l'acétonitrile en présence de 5 % d'un catalyseur au nickel (NiBr₂,bpy) avec une anode soluble de zinc et une cathode de carbone. Cette méthode présente un grand intérêt potentiel [73]. Les cétones sont obtenues avec de bons rendements (80 %).



En résumé, ces synthèses offrent une alternative intéressante aux réactions de Barbier qui utilisent généralement du zinc activé comme agent réducteur ; de plus, les réactifs sont des dérivés chlorés (ou des acétates dans le cas des dérivés allyliques) à la place des dérivés bromés.

Les recherches des caractéristiques et des possibilités des réactions associant la catalyse par les métaux de transition et une anode soluble sont encore très récentes, mais elles connaissent actuellement un très important développement, en particulier, en France. Compte tenu des possibilités de couplage variées qu'elles offrent, elles présentent une grande potentialité en synthèse et des progrès importants sont à attendre dans ce domaine de l'électrosynthèse.

5. Réductions électrochimiques dans l'ammoniac liquide.

L'apport de la technique à anode soluble

Le procédé à anode soluble dont l'avantage essentiel est de supprimer le séparateur a été étendu aux réductions électrochimiques dans l'ammoniac liquide. L'utilisation de ce solvant permet classiquement de réaliser des réductions par les métaux alcalins (Na, Li, K) en présence d'un donneur de protons (alcool). Lors-

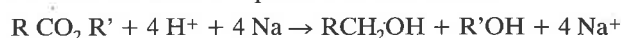
que le groupement réductible est choisi dans le groupe constitué par les cycles aromatiques il s'agit de la réaction de Birch :



(R = H, alkyl, NR'₂, OR', OH ...)

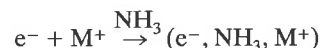
Si R porte un hydrogène acide, ce dernier subit la réduction avant le cycle.

Les réductions dites de Bouveault-Blanc sont généralement réalisées sous l'action du sodium dans l'éthanol, mais dans le cas de réactions difficiles on préfère utiliser l'ammoniac en présence d'un alcool. Ces réactions portent sur des esters :

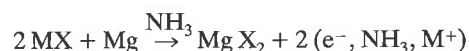


Récemment, un groupe de chercheurs du Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Matériaux Moléculaires de l'ESPCI a montré que ces réactions sont réalisables par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide en utilisant une cellule à un seul compartiment équipée d'une anode soluble en magnésium ou en aluminium et d'une cathode en or, platine ou aluminium [74a,b,c]. Ces travaux sont effectués en collaboration avec la SNPE.

Le principe de ce procédé consiste à former sur une cathode l'électron solvaté qui réduit ensuite le substrat dissous dans l'ammoniac liquide contenant un halogénure alcalin MX comme électrolyte support.



Avec une anode soluble en magnésium, le processus global s'écrit :



Dans ces conditions, l'électron solvaté est stable et diffuse dans le solvant pour réduire le substrat. Le bilan de la réduction d'un ester est le suivant :



Les possibilités de cette méthode ont été illustrées par des réactions choisies par Combellas *et al.* [74c] en raison de leur intérêt en chimie pharmaceutique (tableau IV).

TABLEAU IV. - Réduction électrochimique dans l'ammoniac liquide [74c].

Réactif	PhCH(NH ₂)CO ₂ H	1-naphtol	Cyclopropanoate d'éthyle	Sébaçate de diéthyle (*)
% massique	0,72	1,4	1,4	3,7
Électrolyte support	Li Cl	Na BF ₄	Na BF ₄	Na Cl
% massique	0,7	3,4	5,5	3,6
Donneur de proton	tert butOH	EtOH	EtOH	iso-propOH
% massique	1,3	1,4	2,3	3,9
I (A)	2,5→5	1,5→5	5	0,2
U (V)	5→8	2→4,5	2	20
Q (Fmol ⁻¹)	7	3,3	5	9,2
Produit	1,4-dihydroxy-phénylglycine	5,6-dihydro, 1-naphtol	4,5-octane-diol	1,10-décane-diol
Rendement chimique	95 (RMN)	82 (isolé)	65 (isolé)	95 (RMN)

Conditions générales : cellule à circulation, sauf (*), de contenance 50 mL ; cathode : cylindrique de duralumin 125 cm² ; anode coaxiale : rondin de Mg de 63 cm². Température : - 33 °C, pression 1 bar. Réservoir d'ammoniac : 2 litres.

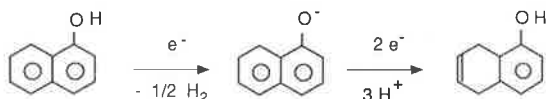
(*) Cellule statique : 140 mL de NH₃ ; anode de magnésium (63 cm²) ; cathode : inox.

L'étude a été initialement effectuée en cellule statique à $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous 1 bar, avec une anode de Mg et une cathode en Al ou en acier inox, en utilisant des quantités d'ammoniac liquide de l'ordre de 100 à 300 ml. Les résultats de la réduction du diéthylsébacate sont donnés en exemple dans le *tableau IV*.

Ces auteurs ont poursuivi cette étude à l'aide d'une cellule cylindrique à circulation, identique à celle décrite sur la *figure 9b*. Cette cellule fonctionne à $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous un bar, et la quantité totale d'ammoniac est de 1,4 kg. Dans une troisième étape, un appareillage permettant de réaliser l'électrolyse à température ambiante et sous pression a été conçu, puis réalisé d'abord à l'échelle du laboratoire (0,7 à 1 litre de NH_3 liquide, 50 g de substrat, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 bars), puis l'étude s'est poursuivie à l'échelle pilote sur l'installation de la SNPE, précédemment décrite (*figure 9c*).

Ces étapes successives de l'étude ont permis de révéler l'importance des problèmes de passivation, rendements électrochimique et chimique, échange thermique et d'y remédier, par des solutions pratiques. Les expérimentations de laboratoire ont montré que le dimensionnement de la cellule, en particulier la distance entre les électrodes, doit être déterminé avec soin. En effet, en raison du caractère très oxydable des électrons solvatés, comparé au magnésium constituant l'anode, le rendement en courant est inférieur à 100 %. La quantité d'électrons solvatés formés dépend, pour une charge donnée, de la distance entre les électrodes. De manière à diminuer la vaporisation de l'ammoniac par effet Joule, il convient de diminuer la distance interélectrode. Mais si cette distance est réduite on constate qu'une proportion croissante d'électrons libres formés à la cathode est oxydée à l'anode. Le compromis pour la distance entre électrodes est de 1 cm pour les cellules statiques et de 0,3 à 0,5 cm pour celles à circulation. D'autre part, Combellas *et al.* [74c] ont montré que la quantité d'électrons solvatés est proportionnelle à la quantité d'électrolyte support contenu initialement dans l'ammoniac ; dans le cas de solutions de NaCl $0,02$ à $0,08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ne peut convertir que 40 % de cet électrolyte en électrons solvatés. De plus, le choix de la nature de l'électrolyte support est important pour éviter la passivation des électrodes.

Les essais réalisés à température ambiante, sous pression, donnent de très bons résultats pour la réduction du 1-naphtol en 5,8-dihydro-1-naphtol dans une cellule à anode soluble (Mg), à cathode d'aluminium, et dont la distance interélectrode est optimale (0,4 cm).



Le proton acide est réduit en priorité ; en raison du dégagement d'hydrogène au cours de cette première étape le courant est contrôlé à une faible intensité ($130\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), puis sa valeur est augmentée ($400\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) lorsque $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ est passé dans le circuit.

Le brevet SNPE cité en [74a] couvre la fabrication de produits par réduction de composés aromatiques, d'esters, d'amides, de disulfures et d'halogénures organiques ; certaines réactions peuvent avoir lieu en présence de nucléophiles tels que anions phénoxydes, thiophénoxydes, énoates, amides, thiolates, malonates, dialkylphosphites et anions acides arylacétiques.

En résumé, Thiébault *et al.* ont montré que la réduction d'un cycle aromatique par l'hydrogène, qui est une réaction difficile, et que l'on réalise traditionnellement à l'aide de métaux alcalins, peut être effectuée par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide sous environ 10 bars à la température ambiante dans une cellule à circulation avec anode soluble et sous une densité de courant pouvant atteindre $1\text{ 000 A}\cdot\text{m}^{-2}$ sous moins de 10 V. Les solutions à 10 % massique en substrat peuvent être ainsi entièrement converties avec une bonne sélectivité.

Cette alternative aux réactions de Birch et de Bouveault-Blanc semble donc intéressante et les prédeveloppements industriels ont été réalisés au cours d'une collaboration tripartite ESPCI-

SNPE-EDF. Moyennant un élargissement du partenariat industriel ce procédé novateur devrait pouvoir être développé. Il est en effet bien adapté à la fabrication de produits à très haute valeur ajoutée par réduction électrochimique de stéroïdes aromatiques, de cycles aromatiques divers, d'esters.

Extension des électrosynthèses dans NH_3 liquide : électrosynthèse de biaryles dissymétriques par substitution S_{NR1} induite électrochimiquement

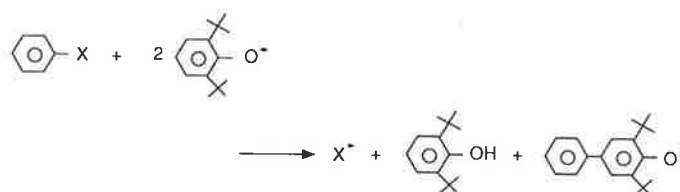
Nous avons déjà mentionné que les électrosynthèses en solvant aprotique, par couplage (catalysé) croisé entre halogénures d'aryle n'ont pas encore pu être réalisées de façon efficace dans un électrolyseur à anode soluble. Cependant, on doit aux travaux de Alam *et al.* [75] la mise au point de substitutions nucléophiles radicalaires induites par électrochimie pour la préparation de biaryles dissymétriques de formule générale :



(A : groupement attracteur d'électron, D : groupement donneur d'électron)

et qui sont des produits clefs pour l'optique non linéaire (ONL) et les cristaux liquides. Dans l'ammoniac liquide on peut synthétiser sélectivement certains biaryles dissymétriques par une réaction entre un aromatique Ar X (X groupe partant) et un nucléophile Nu^{\ominus} (voir *figure 15*, le mécanisme de ces réactions de substitution S_{NR1}).

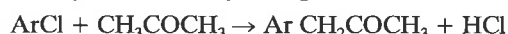
Citons comme exemple l'action d'un halogénure ArX sur un phénate alcalin disubstitué en 2,6 suivant le schéma :



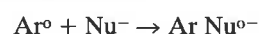
L'électrolyse est menée à intensité constante entre une cathode de platine et une anode consommable de magnésium dans une cellule sans séparateur. La réaction fonctionne par un processus en chaîne qui peut être initié électrochimiquement par la forme réduite d'un médiateur P comme la 4-cyanopyridine ou la bi-4,4'-pyridine par exemple (*figure 15*). L'avantage du médiateur est de réduire la réaction d'hydrogénation de la liaison carbone-halogène, en diminuant la concentration instantanée des espèces réductrices ArX^{\ominus} et ArNu^{\ominus} dans la solution (voir *figure 15*). Les rendements sont dans ces conditions équivalents ou supérieurs à ceux de la photochimie.

Récemment, Thiébault *et al.* [78a] ont réalisé avec un rendement de 80 % la synthèse comportant une étape électrochimique du 4-hydroxy-4'-méthylsulfone-1,1'-biaryle (précurseur de cristaux liquides nématiques et smectiques) à partir de la sulfone monochlorée $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{CH}_3$. La sulfone réagit avec un rendement de 90 % environ sur le 2,6-ditertbutylphénate dans l'ammoniac liquide par une réaction S_{NR1} catalysée par la bi-4,4'-pyridine.

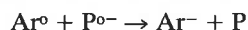
Notons encore la synthèse récente, par réaction S_{NR1} initiée par réduction électrochimique dans NH_3 liquide à température ambiante, d'arylcétones et arylacétiques :



Dans ce cas, l'intérêt d'opérer à température ambiante sous pression a été montré car la réaction :



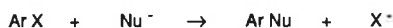
est favorisée tandis que la principale réaction concurrente :



est peu affectée par la température (figure 15).

Les arylacétones et arylacétiques obtenus constituent d'importants intermédiaires en pharmacie et phytosanitaire [78b].

Réaction globale S_{NR1}



Mécanisme : Processus en chaîne à partir de formes oxydo-réduites induits par l'anode ou la cathode et consommant peu ou pas d'électrons ; c'est une forme d'électrolyse indirecte.



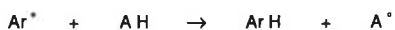
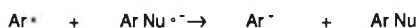
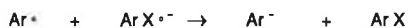
Remarques

L'addition du médiateur P supprime la réaction cathodique :



Exemples de médiateurs: 4-cyanopyridine, bi-4,4'-pyridine, anthracène...

L'emploi d'une faible densité de courant minimise les réactions :



(*) Cette réaction donnant AH, parasite en synthèse, peut être mise à profit dans des opérations de détoxification de composés aromatiques chlorés (PCB) [77].

FIGURE 15. - Synthèse par substitution nucléophile S_{NR1} induite par voie électrochimique [76].

6. Élaboration de nouveaux matériaux par voie électrochimique

La formation de polymères dans une cellule électrolytique a fait l'objet d'études qui se sont développées intensément ces vingt dernières années. Notons d'abord que l'électrochimie fournit une méthode complémentaire de polymérisation caractérisée par la possibilité d'un contrôle fin des étapes d'initiation et de terminaison (voir Ch. 31 de [1]). Au plan fondamental, les techniques électrochimiques permettent, par l'application de méthodes transitoires, l'étude cinétique des étapes élémentaires des phénomènes de polymérisation.

L'électropolymérisation offre la possibilité de préparer de nouveaux matériaux tels que des polymères organiques conducteurs (ou non conducteurs), ou encore des polymères organométalliques. Les applications de ces matériaux sont très variées : citons la protection contre la corrosion de métaux oxydables par électropolymérisation directe du pyrrole [79], ou encore la mise à profit de l'électroactivité des polymères organiques conducteurs (POC) dans la réalisation d'électrodes modifiées, les dispositifs d'affichage électronique, les batteries, les capteurs... (voir par exemple Ch. 5 de [21]). D'autre part, certains polymères organométalliques constituent d'importants précurseurs de nouveaux matériaux céramiques.

Nous présentons, dans ce qui suit, quelques aspects relatifs aux recherches effectuées en France sur les procédés d'électropolymérisation destinées à l'élaboration de nouveaux matériaux aux performances spécifiques.

6.1. Matériaux polymères pour l'électrocatalyse

L'élaboration de matériaux déposés par électropolymérisation de monomères du pyrrole ou de la pyridine (substitués) présente un intérêt potentiel en électrocatalyse. Le dopage de ces polymères par des complexes du rhodium III [80], ou encore par une dispersion de métaux nobles ou de transition, connaît un intérêt croissant pour la réalisation de réactions d'hydrogénation électro-catalytique [81]. Ces recherches se développent activement au stade du laboratoire actuellement.

6.2. Polymères organiques conducteurs.

Des matériaux pour l'électronique de demain

Les POC sont aujourd'hui l'objet d'études très intenses. Le dopage des polymères par des ions permet d'atteindre des conductivités électriques élevées. Ceci peut être réalisé par voie chimique ou électrochimique. La préparation de polymères linéaires entièrement conjugués, très hautement conducteurs, tels que les polypyrroles [82], ou les polythiophènes [83] peut être effectuée par voie électrochimique. Dans ce cas le dopage est réalisé simultanément à la polymérisation électrochimique. En général, des composés hétérocycliques tels que pyrrole, thiophène, furane, aniline et leurs dérivés substitués sont électropolymérisés en présence d'un électrolyte support, et les polymères conducteurs qui en résultent sont dopés d'espèces anioniques provenant de cet électrolyte. La figure 16 indique le mécanisme d'électropolymérisation.

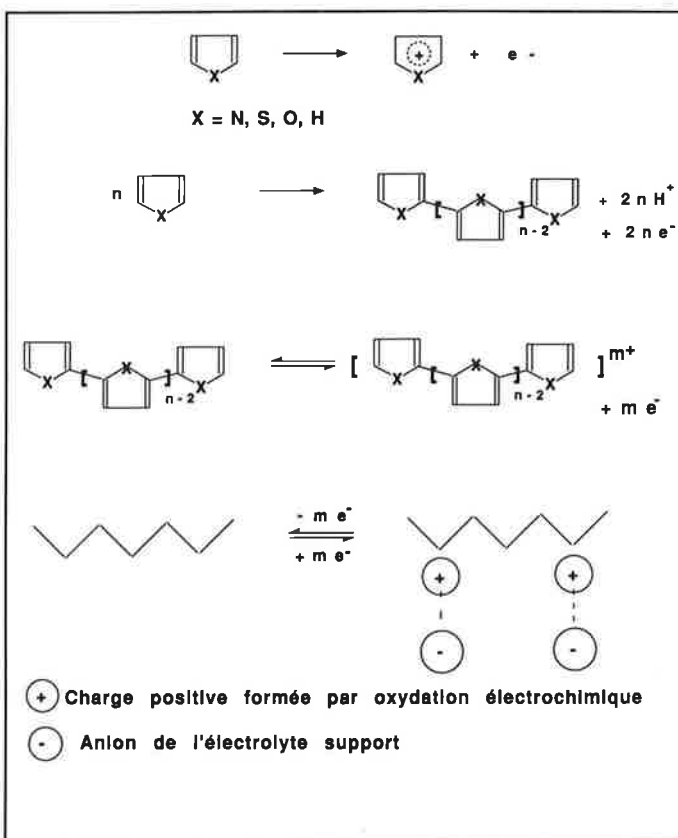


FIGURE 16. - Électrosynthèse de polymères conducteurs.

Les POC ont une électroactivité élevée liée au processus d'intercalation d'anions. Cette propriété a valu à ces polymères de très nombreux travaux. Les chaînes conjuguées de ces polymères peuvent être considérées comme de vrais fils moléculaires, dont la conductivité électronique élevée par densité de charge π permet le transfert d'informations. Ce concept offre de nouvelles perspectives car ces chaînes conjuguées peuvent être fonctionnalisées par le greffage de groupes prosthétiques capables d'interagir à l'échelle moléculaire avec le milieu chimique ou physique environnant. Des matériaux transducteurs sont ainsi réalisés, dans lesquels les signaux moléculaires issus de groupes fonctionnels sont transmis à une électrode par l'intermédiaire du réseau tridimensionnel de fils conducteurs. De tels phénomènes de reconnaissance moléculaire, ionique ou d'interaction avec des quanta d'énergie débouchent sur l'électronique moléculaire. L'idée des chercheurs du Laboratoire des Matériaux Moléculaires (CNRS, Thiais) a été de travailler sur des oligomères ne contenant que 6 à 7 unités monomériques et dont les propriétés peuvent être mieux maîtrisées. Les travaux de Garnier et de ses collaborateurs ont conduit à définir une structure de transistor à effet de champ à base d'oligomères du thiophène [84,85]. Ces matériaux constituent des semi-conducteurs dont les propriétés sont étroitement liées aux molécules qui peuvent être modifiées à volonté comme on sait le faire en chimie organique.

Garnier et ses collaborateurs ont étudié ces dernières années les conditions d'électropolymérisation de thiophènes substitués et les propriétés des POC obtenus par cette technique, en raison des importantes applications potentielles de ces matériaux pour l'électronique ou l'électrochimie. En vue de contrôler les propriétés de ces polymères, ces auteurs ont conçu une approche basée sur la synthèse de monomères sur mesure. En association avec des chimistes organiciens du Laboratoire de Chimie Organique du CNAM, ils ont débuté une étude systématique des facteurs structuraux compatibles avec la formation par électropolymérisation de films de poly(thiophènes) fonctionnalisés hautement conducteurs et stables. Différents poly(3-alkyl thiophènes) et poly(3-oxyalkyl thiophènes) ont déjà été étudiés afin de définir les conditions structurales permettant la conservation de l'aptitude à l'électropolymérisation du monomère et l'obtention simultanée des propriétés électroniques et électrochimiques du polymère. Garnier *et al.* ont montré que le poly(3-nonyl-thiophène), par exemple, possède la structure la plus conjuguée parmi les poly(thiophènes) 3-substitués par des chaînes alkyles linéaires [85a,b].

Un champ d'application très vaste s'ouvre aujourd'hui à cette électronique moléculaire et l'on peut estimer que les techniques d'électropolymérisation et d'élaboration des matériaux joueront un grand rôle dans son développement.

6.3. Électrosynthèse de polymères conducteurs capteurs de cations

La technique d'électropolymérisation a aussi été appliquée à la préparation de nouveaux matériaux utilisables comme capteurs de cations métalliques en solution ou comme modificateurs d'électrodes. Ce paragraphe présente un résumé des récents résultats obtenus au Laboratoire d'Électrochimie Organique de Rennes et au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Organiques de l'ENSIGC de Toulouse.

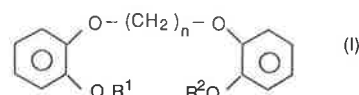
Simonet *et al.* développent, depuis quatre ans à Rennes, la préparation de matériaux polymériques par électropolymérisation d'éthers-couronnes [86], de dibenzofurannes, ou électro-copolymérisation de dibenzofuranne avec l'éther couronne DB 18 C6 [87a].

Les polymères (ou copolymères) les plus récents sont obtenus par ces auteurs [87b] à partir de dibenzo-éthers "en croissant".

Tous ces polymères peuvent être utilisés pour la complexation des ions métalliques en vue de leur extraction et/ou leur séparation. L'incorporation des ligands dans un matériau obtenu par polymérisation d'un monomère comportant lui-même la fonction ligand est intéressante. En effet, les risques de contamination

sont limités car les ligands sont supportés, de plus ils peuvent être régénérés et les matériaux sont réutilisés sans perte d'activité. En outre, le nombre de ligands par unité de masse du matériau peut être très élevé. Des techniques ont été développées pour incorporer des ligands très variés dans des membranes ou sur des supports granulaires.

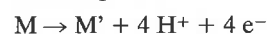
Parmi les ligands macrocycliques, les éther-couronnes ont fait l'objet de nombreuses études et des procédés de polymérisation par voie électrochimique ont été proposés par Simonet *et al.* [86]. Mais les limitations stériques selon la nature des ions à complexer, l'adhérence insuffisante sur le support de platine servant d'anode ne permettaient pas le développement d'applications à partir des premiers polymères. La découverte récente d'une nouvelle famille de polymères de dibenzo-éthers dit "en croissant" [87b] permet de prévoir un fort développement de ce type de matériau. Leur succès résulte de la flexibilité des cages formées par le dibenzo-éther répondant à la formule :



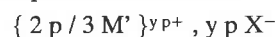
où n est compris entre 3 et 5 et R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, un radical alcoxyalkyle, $-(CH_2)_m - O_2CR'$, $-(CH_2)_m OR'$, $-(CH_2)_m - CO_2R'$, où m est compris entre 1 et 5 et R' représente H ou un radical alkyle pouvant contenir jusqu'à quatre atomes de carbone. La présence de sites chimiquement actifs sur les ligands permet d'adapter le polymère utilisé comme agent d'extraction, au cation à extraire. Ces polymères peuvent être obtenus sous forme d'une couche appliquée sur des supports métalliques (métaux nobles), ou en graphite ou encore à structure polyaromatique comme les POC (polyanilines, polythiophènes, polypyrroles...). Les supports constitués de billes ou de poudres de graphite ou encore de tissus ou de feutre de graphite sont particulièrement intéressants en raison de la surface spécifique élevée.

Au laboratoire, la polymérisation des monomères (I) est réalisée sous atmosphère inerte, dans une cellule d'électrolyse à deux compartiments (2×100 mL). L'anode constitue le support de l'élément composite (Pt ou tissu de graphite au laboratoire). Le monomère est dissous dans un solvant constitué d'un mélange à 50 % en volume d'acétonitrile et de dichlorométhane parfaitement anhydre contenant $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NBu_4BF_4 exempt d'eau. L'oxydation s'effectue à $+1,050 \text{ V} / (Ag-Ag^+)$ et la densité de courant décroît depuis 90 A.m^{-2} jusqu'à 10 A.m^{-2} . La masse de polymère de couleur bleu-noir, déposé sur un support de Pt de 15 cm^2 est de l'ordre de $0,28 \text{ g}$ pour une charge traversant l'électrode de 45 C . Sur un tissu de graphite de surface spécifique $0,15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, d'une surface totale de 450 cm^2 , la masse de polymère déposée dans les mêmes conditions est de $0,10 \text{ g}$ pour une charge mise en jeu de 150 C [87b].

La réaction d'oxydation initiant la polymérisation du dibenzo-éther peut s'écrire schématiquement :



M représente le monomère de départ et M' le monomère oxydé. Le matériau formé répond à la formule :



où p représente le degré de polymérisation, y représente le taux d'oxydation ou de dopage (généralement 0,5 pour la forme la plus stable), et X^- est l'anion de l'électrolyte. Le taux de dopage est de 0,33 anion par motif monomère. La polymérisation s'effectue donc par couplage trimérisant des noyaux aromatiques en triphénylènes, et l'on obtient un empilement des feuillettes dont la structure est représentée sur la figure 17. Dans cette structure les "croissants" superposés définissent des canaux ionophores.

Une autre technique de dépôt de polymères conducteurs sur granule de graphite, support particulièrement efficace pour l'extraction d'ions en solution, a récemment été développée avec l'emploi de réacteurs électrochimiques à électrodes volumiques percolées ou non. Ricard *et al.* [88a,b] ont ainsi réalisé des dépôts

de poly-éther-couronne dopé à partir de dibenzo 18 couronne commercial. Ce dépôt a été effectué à la surface de granules de graphite qui constituent l'électrode volumique. L'étude plus approfondie du procédé a été réalisée par Ricard *et al.* en exploitant les techniques classiques de génie électrochimique pour optimiser les conditions du dépôt. Les calculs de dimensionnement relatifs au réacteur en lit fixe [89] à symétrie axiale ont été adaptés pour réaliser l'électropolymérisation avec un taux de conversion donné du monomère tout en limitant la valeur de la chute de potentiel ΔE à travers le lit de particules afin d'assurer la sélectivité de la réaction.

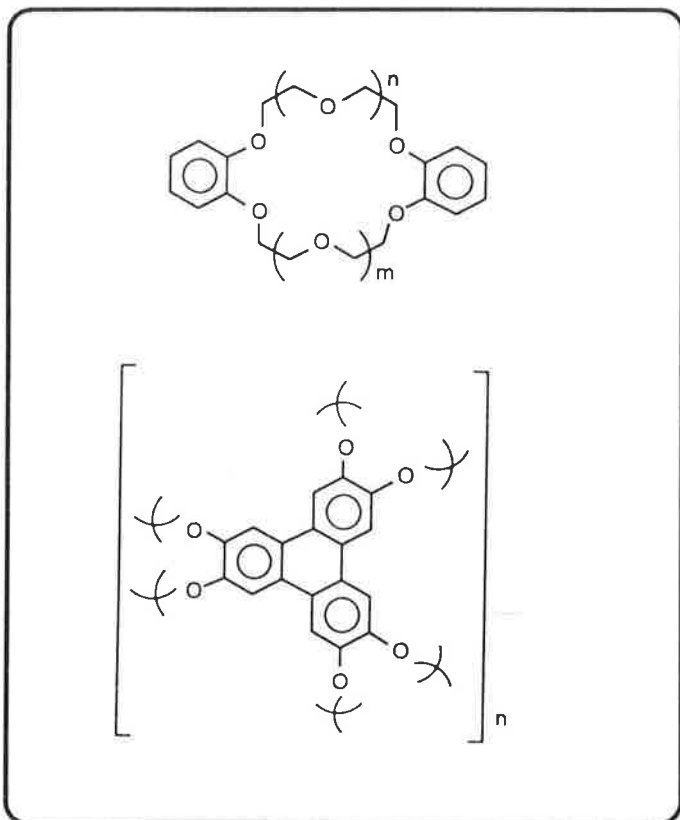


FIGURE 17. - Structure de polymères de dibenzo-éthers.

Les réacteurs à électrodes poreuses percolées et à électrodes poreuses percolées pulsées [90] ont été adaptés expérimentalement aux conditions de l'électropolymérisation. Ce réacteur réalise le compromis entre le lit fixe et le lit fluidisé. Dans le cas d'un dépôt de polypyrrole, Pouzet *et al.* [88b] ont montré que le lit pulsé présente des avantages liés à une plus grande homogénéité du dépôt sur l'ensemble des granules, ce qui est une condition importante pour la production de matériaux de qualité normalisée en vue d'applications spécifiques liées aux propriétés du ligand macrocyclique.

Les polymères et copolymères de dibenzo-éthers mis au point par Simonet *et al.* ont la propriété d'extraire et séparer des cations présents dans des solutions, y compris des milieux très corrosifs. Ils sont stables à l'air, dans les solvants, les acides et les bases même à chaud. Toutefois, pour cette utilisation, il faut soumettre au préalable l'élément composite, obtenu par polymérisation électrochimique, à une réduction pour éliminer au moins partiellement les anions provenant de l'électrolyte et inclus entre les feuillettes (figures 16). Cette réduction peut être effectuée par voie chimique ou électrochimique.

La réduction électrochimique est facilitée par la présence du support conducteur ; elle peut être effectuée directement dans la cellule d'électrolyse utilisée pour la polymérisation en changeant la polarité de l'électrode (polarisation à $-1,0 \text{ V} / \text{Ag-Ag}^+$). Dans ce cas, le dédopage est terminé lorsqu'il ne passe plus de

courant dans la cellule. La réduction peut aussi s'effectuer par voie électrochimique indirecte en formant in situ l'ion superoxyde par réduction de l'oxygène dissous dans le solvant aprotique. Le dédopage est terminé lorsque la couleur bleu-noir est passée au jaune clair ou, plus précisément, lorsque la conductivité est passée de 10^2 S.m^{-1} à moins de 10^{-4} S.m^{-1} . L'application la plus prometteuse de ces nouveaux matériaux réside dans la mise au point de procédés d'extraction et/ou séparation de cations métalliques en solution. Les valeurs des capacités spécifiques d'extraction sont très importantes (tableau V).

TABLEAU V. - Capacité spécifique d'extraction* de polymères de dibenzo-éthers-couronnes.

Au	Hg	Ag	Pt	Ba	Cr	K	Zn	Ni	Co	Ca
33,3	19,4	15,6	7,3	5	3,4	3	2,3	2	1,8	0,9

* $t = (\text{masse du cation métallique extrait} / \text{masse totale du polymère sec après extraction}) \times 100$.

L'avantage potentiel supplémentaire réside dans la possibilité de choisir convenablement le monomère de façon à ce que les propriétés complexantes et la taille des cavités soient adaptées à la taille des cations à piéger. En effet, la vitesse de pénétration des cations dépend de la taille des cavités et du diamètre des cations. La capacité maximale d'absorption du polymère supporté correspond à la stoechiométrie : 1 cation pour 2 "croissants" du polymère. Les polymères polyéthers proposés par Simonet conviennent aussi bien pour l'extraction en milieu acide qu'en milieu basique, ce qui représente un avantage par rapport aux résines traditionnelles. Ces produits sont particulièrement intéressants pour le traitement d'effluents et d'eaux résiduaires car ils peuvent piéger des ions présents à des concentrations très faibles (jusqu'à $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$). Notons que la désorption peut être effectuée par voie électrochimique ; on réoxyde alors le polymère supporté en le reliant à une électrode à un potentiel de $+1 \text{ V} / \text{Ag-Ag}^+$ dans l'acétonitrile contenant un électrolyte. Les cations inclus dans le polymère sont éliminés et le polymère est simultanément dopé par les anions de l'électrolyte. Un dédopage au moins partiel sera ensuite nécessaire si l'élément composite doit être utilisé pour une nouvelle extraction de cations. D'autre part, les éléments composites trouvent d'autres applications dans le domaine de la catalyse supportée. Par réduction d'un métal incorporé tel que Pt, Ni, Pd ... et par réduction on obtient un catalyseur constitué par un polymère portant l'élément métallique à l'état atomique.

Les techniques électrochimiques d'élaboration de nouveaux matériaux sont actuellement en plein développement. Les laboratoires de recherche français qui s'y intéressent ont des compétences complémentaires dans ce domaine et l'ensemble constitue une importante pépinière d'idées qui mériterait une considération accrue dans l'objectif du développement de produits originaux. On pourra avoir un aperçu plus complet de ces activités en consultant par exemple les résumés des communications présentées aux récentes Journées d'Électrochimie de Brest (1991) et de Montpellier (1989).

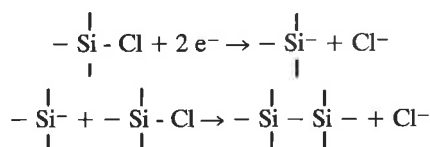
Dans le domaine du traitement des métaux en solution, des techniques intéressantes ont été mises au point avec l'électropolymérisation d'éther-couronnes et de pyrroles. Ces techniques peuvent s'appuyer sur l'application des principes du génie électrochimique dans le but d'optimiser ces dépôts au sein de lits particulières.

6.4. Fabrication d'organosiliciés précurseurs de céramiques. Préparation de polysilanes et de polycarbosilanes par le procédé à anode soluble

Les organopolysilanes sont actuellement l'objet d'un grand intérêt car ils constituent de nouvelles matières premières pour la

production de composants électroniques conducteurs ou semi-conducteurs, des photomémoires, ainsi que des matériaux thermochromiques ou aux propriétés absorbantes dans l'ultraviolet. De plus les polysilanes et les polycarbosilanes constituent d'importants précurseurs de céramiques à base de carbures de silicium [91].

Les polysilanes sont généralement préparés par action d'un métal très électropositif (Li, Na, K, Mg) sur un chlorosilane ou un mélange de chlorosilanes ; les rendements de ces réactions sont généralement faibles et leur extrapolation industrielle très délicate. Par ailleurs, il est connu que la formation de la liaison Si - Si peut être réalisée par voie électrochimique par réduction de la liaison Si - Cl. Cette idée a été reprise récemment au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université de Bordeaux pour être étendue à la préparation de polysilanes en appliquant la technique de l'anode soluble [92]. Il est admis [91] que le silyl anion formé lors de la réduction cathodique du chlorosilane réagit sur le même chlorosilane, ou un autre de nature différente présent en excès dans le milieu, pour conduire à un disilane respectivement symétrique ou dissymétrique ou encore à un polysilane si le chlorosilane de départ est difonctionnel.



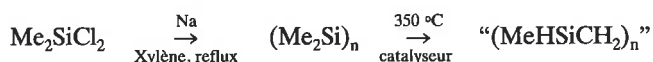
L'anode est en aluminium, les solvants utilisés sont le HMPT ou la tris(dioxa-3,6 heptylamine (TDA-1) ou des mélanges THF / HMPT ou THF / TDA-1. Certaines des synthèses décrites dans [91-93] sont résumées dans le tableau VI.

TABLEAU VI. - Électrosynthèse de polysilanes. Électrolyseur à anode soluble [91-93].

Réactif	Produit	Rendement %	Conditions
Me ₃ SiCl	Me ₃ Si-SiMe ₃	74	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M
Ph ₂ MeSiCl (1 mol) Me ₃ SiCl (10 mol)	Ph ₂ MeSi-SiMe ₃	90	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M ou Et ₄ NBF ₄
Me ₂ SiCl ₂ 2 Me ₃ SiCl	Me ₃ Si-SiMe ₂ SiMe ₃	60	THF / HMPT 50-50 % vol Et ₄ NBF ₄
Me ₂ SiCl ₂	(SiMe ₂) _n	30	THF / HMPT 80-20 % vol LiCl 0,02 M
Me ₂ SiCl ₂	(SiMe ₂) _n	90	Électrolyse sans solvant

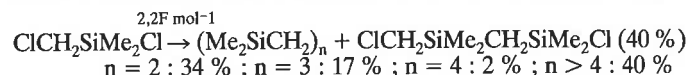
Anode : Al ; cathode : acier inox.
HMPT peut être remplacé par TDA-1.
TDA-1 : tris (3,6-dioxa heptyl)amine.

Les polycarbosilanes (PCS) constituent aussi des précurseurs directs de matériaux à base de carbure de silicium. Les difficultés généralement rencontrées pour fabriquer les PCS ont jusqu'à présent favorisé le développement de la voie polysilane pour accéder industriellement à ces matériaux [93].

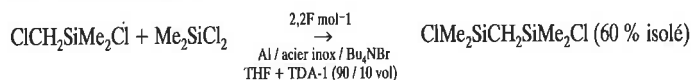


La mise au point récente de techniques d'électrosynthèse créant facilement la liaison Si - C a permis d'envisager la synthèse de PCS en appliquant le procédé à anode soluble [91, 92]. L'objectif

pour préparer de bons précurseurs de matériaux à base de SiC est de réaliser l'enchaînement alterné (Me₂SiCH₂)_n. Bordeaux *et al.* [93] ont obtenu un rendement élevé en polycarbosilanes par réduction sur cathode d'acier inox de chlorométhyl diméthylchlorosilane en solution dans le mélange THF+TDA-1 (80/20 vol.) :



La réduction du même réactif [93] en présence d'une quantité contrôlée de chlorodiméthylsilane donne un autre précurseur utilisable pour la préparation de PCS [94].



Simultanément, la Dow Corning [95] a pris un brevet sur le même principe de préparation de précurseurs de PCS.

La méthode électrochimique apparaît comme une voie très pratique d'élaboration de polysilanes et de polycarbosilanes, bases de matériaux à très hautes performances. Cette technique semble promise à un bel avenir si l'on en juge par les travaux présentés en 1989 au 40^e Congrès de l'ISE de Kyoto ; des techniques semblables se développent au Japon par exemple à la Nippon Carbon Co. [96]. De plus, de récentes informations en provenance de ce pays révèlent que l'industrialisation de procédés électrochimiques de préparations de polysilanes est actuellement en voie d'étude.

La compétition dans la recherche de voies performantes pour l'élaboration des carbures de silicium, matériaux très performants, est donc largement ouverte ; on peut penser que les travaux effectués au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de Bordeaux qui s'appuient sur les techniques électrochimiques mises au point au LECSO (Thiais) situent en bonne place le savoir-faire de notre pays. En bonne logique cette situation devrait indubitablement profiter aux industries françaises spécialisées dans la chimie des dérivés du silicium et des matériaux de pointe.

7. Procédés d'électrosynthèse avec électrodes réactives

7.1. Activation électrochimique du soufre. Une voie nouvelle pour la préparation de composés thioorganiques

Les composés thioorganiques ont acquis une grande importance industrielle en raison de leurs nombreuses propriétés et applications. Jusqu'à présent, la préparation de ces composés n'avait pas été réalisée par voie électrochimique, sans doute à cause de la faible solubilité du soufre dans les solvants organiques habituellement utilisés. De récents travaux effectués à Angers par Le Guillanton *et al.* ont permis de proposer une solution pour contourner cette difficulté. Ces auteurs ont développé une électrode où le soufre est incorporé directement dans la masse de l'électrode avec du graphite qui assure la conduction électrique. L'électrode composite constituée de deux parts de carbone et une part de soufre possède une conductivité électrique suffisante.

Cette électrode peut être utilisée soit comme cathode, soit comme anode. Entre - 0,6 V et + 2,0 V / ECS elle est inerte et assure simplement un transfert électronique avec un substrat en solution (figure 18). En dessous de - 0,6 V elle devient source d'espèces nucléophiles telles que S₂^{o-}, S₈⁼ ; au-dessus de 2,0 V elle produit des espèces électrophiles S_v⁺⁺ (S₈⁺⁺, S₄⁺⁺, S⁺⁺). Ces espèces électrogénérées ont été mises en réaction avec une grande variété de substrats.

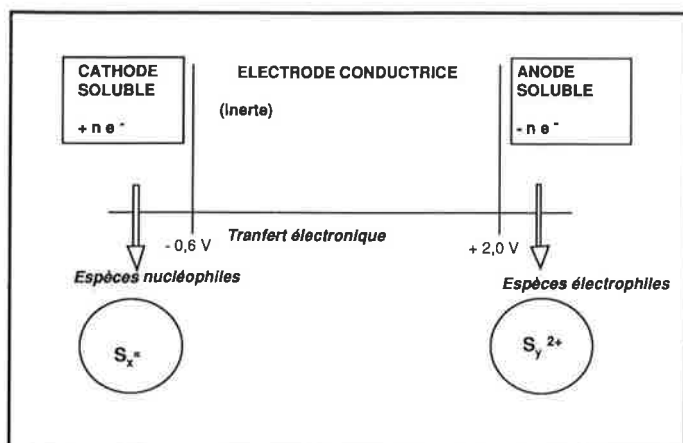
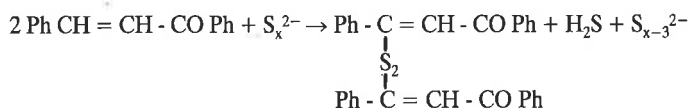


FIGURE 18. - Comportement électrochimique de l'électrode de soufre.

- Utilisation du soufre en cathode

En présence d'éthyléniques, introduits avant électrolyse, des composés thioorganiques très variés sont obtenus [97a], mais les conditions électrochimiques favorisent la substitution nucléophile vicariante (substitution de l'hydrogène éthylénique du substrat par les polysulfures). La réaction avec la benzylidène acétophénone conduit au bis (2-benzoyl-1-phénylvinyl) disulfure :



Lorsque les éthyléniques possèdent un groupe partant, la réduction sur électrode C-S (cas des 2-phényl propènenitriles **1** avec groupe partant $x = \text{Cl, OCOPh, Ots}$) conduit à des disulfures et à la formation d'hétérocycles soufrés avec possibilité d'introduction d'une molécule de solvant [97b]. La distribution des produits de l'électrolyse préparative est indiquée dans le tableau VII. Il est notable que les réactions purement chimiques avec différents sulfures ne permettent pas d'accéder aux produits **4, 5, 6** et **7** pour lesquels il y a greffage d'une fonction amide dérivant du solvant (DMF ou NMP).

En présence d'acétyléniques, il se forme des thiophènes avec de bons rendements. Parallèlement, on obtient parfois un sulfure divinyle ou un dithiol [98a].

- Utilisation du soufre en anode

Le potentiel de travail est très positif : 2,0 V ou plus ; la réaction se déroule dans ce cas en deux temps :

- génération des cations S_y^{2+} par électrolyse,
- condensation de S_y^{2+} avec un substrat, hors électrolyse.

Dans le premier stade les auteurs ont mis en œuvre une électrode percolante :

- réaction avec des éthers aromatiques [98b]
 $2 \text{ Ar - OMe} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{MeO - Ar - S - Ar OMe} + 2 \text{ H}^+$
- réaction avec des phénols et amines aromatiques [99] :
 $2 \text{ Ar - OH} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{HO - Ar - S - Ar - OH} + 2 \text{ H}^+$
- réaction avec des thiols :
 $2 \text{ R - SH} + \text{S}^{2+} \rightarrow \text{R - S - S - R} + 2 \text{ H}^+$

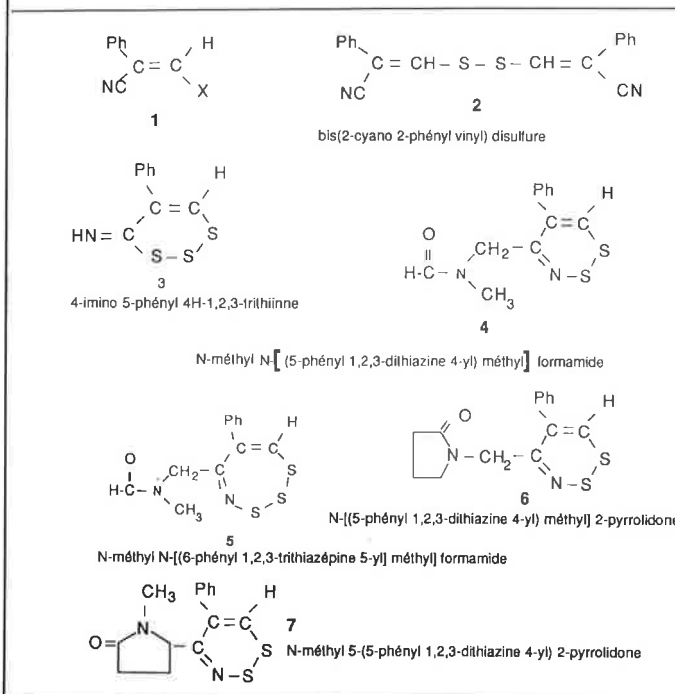
Ces derniers composés avec trois atomes de soufre connaissent actuellement un développement important. D'autres composés thioorganiques d'intérêt pratique ont été préparés dans le cadre de contrats industriels par Le Guillanton *et al.*

Ces méthodes de synthèse par la génération anodique d'électrophiles S_y^{2+} présentent une grande originalité car elles sont réali-

sées dans des conditions très douces, évitant en particulier la manipulation d'un réactif délicat tel que le chlorure de soufre. De plus, les réactions sont très régiosélectives. Ces procédés de préparation de composés thio-organiques par activation électrochimique ont fait l'objet de deux demandes récentes de brevet par EDF [99].

TABLEAU VII. - Distribution des produits de l'électrolyse du 1-chloro 2-phényl propènenitrile (**1**) sur l'électrode carbone soufre dans différents solvants.

Solvant	Potentiel de travail / ECS (V)	Q (F mol ⁻¹)	Produits d'électrolyse (Rend en produits isolés)				
			2	3	4	5	6 et 7
AN	-1,90	2,80	55				
DMF	-1,90	2,35	7	4	20	5	
NMP	-1,90	1,75	15	18			10
DMF	-0,90	2,00	13	11	14		

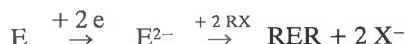
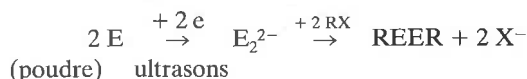


7.2. Utilisation de chalcogénures

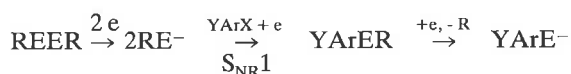
Il est possible de réaliser des électrodes solubles contenant du sélénium ou du tellure ($\text{E} = \text{Se, Te}$). Les composés organoséléniés et organotellurés sont des réactifs et des intermédiaires d'importance croissante. De plus, ils présentent des potentialités intéressantes par leurs propriétés conductrices ou photoconductrices. Mais leur synthèse est relativement délicate ; la technique la plus utilisée pour préparer les organoséléniés met en œuvre la réduction du sélénium par des borohydrures trialkylés qui sont relativement onéreux. Le tellure est caractérisé par sa faible réactivité chimique et les méthodes classiques de préparation des précurseurs ArE^- à partir d'un réactif de Grignard ou d'un lithien ne sont pas généralisables à l'obtention des anions YArE^- . Dans ces conditions, de nouvelles méthodes d'accès à divers anions chalcogénure YArE^- sont très utiles.

Le Guillanton *et al.* ont étendu leurs recherches en utilisant des anodes de tellure ou de sélénium. D'autre part, C. Degrand *et al.* ont développé des électrosynthèses à partir des anions Se_2^{2-} , Se^{2-} , Te_2^{2-} et Te^{2-} [100a]. Ces anions sont formés, dans une première étape, en polarisant sous ultrasons dans l'acétonitrile

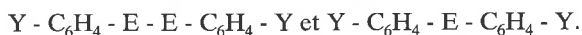
ou dans le diméthylformamide des électrodes composites de graphite et de Se (- 0,8 V) ou Te (- 1,1 V) [100a]. Après électrolyse, l'addition d'un électrophile tel que RX donne les chalcogénures et dichalcogénures dialkylés selon :



Les étapes suivantes sont aussi de nature électrochimique et font intervenir une substitution S_{NR1} induite par injection d'électrons par la cathode :



Par oxydation électrochimique de $YArE^-$, ou par réaction S_{NR1} sur un réactif de forme $Y - C_6H_4 - X$, Degrand *et al.* [100b,c] ont synthétisé des produits originaux de type :



avec $E = Se, Te$ et $Y = COPh, CN$.

Les dérivés auxquels l'on a accès par cette technique sont difficilement accessibles par les méthodes chimiques classiques, et sont susceptibles de trouver des débouchés dans les domaines des métaux organiques constructeurs et des médicaments. Cette recherche développée au Laboratoire de Thermodynamique et Électrochimie des Solutions de Clermont-Ferrand se poursuit avec l'aide d'EDF.

8. Nouveaux réacteurs d'électrosynthèse organique

8.1. Caractères spécifiques des réacteurs d'électrosynthèse organique

Le réacteur électrochimique étant au cœur du procédé, sa conception est extrêmement importante et les coûts d'investissement et d'exploitation sont au centre de toutes les discussions sur la compétitivité d'une électrosynthèse organique.

On considère que l'investissement nécessaire pour la cellule d'une installation d'électrosynthèse organique varie de façon linéaire avec sa capacité de production, alors que pour un réacteur chimique traditionnel la loi de variation est en puissance 0,5. Ce handicap du réacteur électrochimique est cependant partiellement compensé par la caractéristique non linéaire relative à la partie conventionnelle (séparation, purification) de l'installation (tableaux VIII et IX).

Outre le choix des matériaux résultant d'un compromis entre exigences scientifiques, technologiques et économiques, ce sont la fréquence des interventions manuelles pour l'entretien et les durées de vie respectives de la membrane et des électrodes qui déterminent l'avenir d'un procédé. L'incertitude sur la durée de vie en exploitation réelle d'éléments non conventionnels tels que membranes et électrodes constitue un handicap sérieux. Bien qu'il existe des techniques d'étude de vieillissement accéléré d'électrodes, rien ne remplace, pour la sûreté des choix technologiques, l'expérimentation dans des conditions réelles, lesquelles exigent des tests d'une durée allant de six mois à un an ! De plus, ces études nécessitent du temps de personnels très spécialisés. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que ces personnels ayant acquis (sur le tas) ou reçu (en stage) la formation adéquate pour conduire de tels essais soient peu nombreux. L'auteur de cet article évalue (très approximativement) le nombre de techniciens de l'industrie chimique française formés pour conduire des essais d'électrosynthèse organique à l'échelle pilote de laboratoire ou pré-industrielle, à une douzaine. En conséquence, comme nombre d'interrogations de nature économique sont

posées dès le départ d'un projet, les risques potentiels encourus défavorisent alors la voie électrochimique aux yeux des décideurs.

TABLEAU VIII. - Procédés d'électrosynthèse organique et conventionnel. Comparaison des investissements (%) [101,102].

	Électrolyse	Conventionnel
Cellule / réacteur	2 → 13	5 → 15
Réacteur et équipements associés redresseurs, pompes, cuves, contrôles...	30 → 60	20 → 50
Séparation	40 → 70	50 → 80
Changement d'échelle	C 0,8-0,9 (*)	C 0,5-0,6

(*) C représente la capacité de production de l'installation (t/an).

TABLEAU IX. - Coûts relatifs (%) des différentes parties d'une cellule filtre-pressé [103].

1 - Corps de cellule (PVC)	23
2 - Membranes (Nafion) et supports	25
3 - Électrodes anodes : Ti + oxydes métalliques cathodes : acier	35
4 - Divers : connections, supports, joints	17

Contrastant avec cette relative lenteur de la percée des procédés d'électrosynthèse organique dans l'industrie, un certain nombre de recherches effectuées dans des laboratoires universitaires ou industriels ont conduit à la conception de nouveaux procédés d'électrosynthèse organique, parfois associés à de nouveaux réacteurs électrochimiques. Les procédés à anode soluble en milieu aprotique ont déjà été décrits ; nous y reviendrons au cours de la brève présentation qui suit. Nous envisagerons successivement les cellules disponibles commercialement, puis les réacteurs spécifiques à l'électrosynthèse organique, enfin quelques réacteurs pouvant être adaptés à la technique.

8.2. Les cellules filtre-pressé

Plusieurs cellules d'électrolyse de type filtre-pressé trouvant des applications en électrosynthèse, et dont les surfaces d'électrode vont de 10 cm² pour la préparation de quantités de produit de l'ordre du gramme, à l'échelle pilote ou industrielle (0,5 à 1 m²) ont été commercialisées ces douze dernières années. Ces cellules filtre-pressé sont à circulation d'électrolyte ; à l'intérieur les conditions d'écoulement sont contrôlées au mieux afin d'assurer la distribution des temps de séjour la plus étroite et des valeurs élevées au coefficient de transfert de matière (10⁻⁵ m.s⁻¹ environ).

Une étude comparative de diverses cellules d'électrolyse industrielles dans le but de déterminer leurs caractéristiques a été réalisée par Valentin *et al.* [104]. Cette étude, aidée par EDF, a permis de déterminer les principales caractéristiques hydrodynamiques et de transfert de matière pour :

- la cellule ElectroSynCell de Electrocell AB (Suède),
- la cellule D.E.M. Cell ou Dishd Electrode Membrane Electrochemical Cell (Electrocatalytic Ltd, UK),
- la cellule de Reilly Tar and Chemical Corporation,
- la cellule FM de ICI (UK).

Les résultats complets de l'étude n'ont pas fait l'objet d'une publication définitive à ce jour ; il semblerait que ces cellules soient globalement comparables [104].

Ces cellules sont de plus en plus utilisées dans les laboratoires de recherche et sur des micropilotes d'essai ; elles sont généralement associées à un réservoir de solution, des pompes et échangeurs de température. Elles conviennent bien pour les mesures de base : bilans matière, sélectivité, rendement faradique, tests de durée sur les matériaux et les électrodes. La stratégie adoptée chez certains constructeurs pour leur construction est caractérisée par des conditions hydrodynamiques identiques quelle que soit la taille du réacteur, ce qui est utile dans le changement d'échelle.

Si l'industrie française ne s'est pas insérée dans la compétition des cellules filtre-pressé, en revanche un certain nombre de cellules d'électrolyse plus originales pour des applications parfois spécifiques, ont vu le jour dans nos laboratoires.

8.3. Cellules récentes d'électrosynthèse organique

Rappelons l'originalité de la cellule "taille crayon" (figures 10, 11) à anode soluble de la SNPE pour le transfert à l'échelle industrielle des réactions de couplage entre un anion électrogénéré et un électrophile [54]. Comme l'exprime Chaussard dans [47], le choix d'une anode soluble pour assurer la réaction d'anode consiste à remplacer un difficile problème chimique par un difficile problème technique. Ce réacteur comportant une électrode massive est conçu comme un générateur primaire dans la mesure où il contient au début d'une campagne d'expériences la quantité de magnésium ou d'aluminium pour un fonctionnement de quelques semaines. Sa recharge nécessite un démontage. Le réacteur à anode soluble breveté par Silvestri [105,106], au contraire, peut être alimenté continuellement en métal sous forme de granulés (analogie avec le procédé Nalco) ; cependant, on ne connaît pas actuellement l'état du développement industriel du procédé italien, ni la fiabilité du contact électrique au sein de l'anode. Dès les premiers essais, en 1986, le réacteur de la SNPE a donné des résultats satisfaisants, puis a été sans cesse amélioré depuis. La ddp nécessaire aux bornes est relativement basse en raison du faible espace interélectrode. La sélectivité des réactions, comme on l'a vu en 3, est satisfaisante en raison de bonnes conditions de transfert de matière et de chaleur. Cependant, son encombrement étant relativement important comparé à sa productivité, une évolution sera vraisemblablement nécessaire si l'exploitation commerciale devait se développer de façon appréciable. Dans cette hypothèse, la contrainte de la gestion du métal dissous à l'anode se poserait avec acuité.

Au total, ce nouveau réacteur nécessite encore des études pour évoluer vers une plus grande autonomie du fonctionnement de ses électrodes.

Un autre réacteur à usage très spécifique pour l'électrosynthèse organique a été mis au point à la Compagnie Générale d'Électricité par Fauvarque *et al.* [107]. La CGE a réalisé dans ce but un système d'électrodes cylindriques concentriques, placées directement au contact d'un séparateur. L'ensemble est placé dans un classique réacteur de Grignard (jusqu'à 20 litres). L'un des buts du choix de cette enveloppe d'usage répandu en chimie fine est d'entraîner l'adhésion des utilisateurs peu familiarisés avec l'électrochimie. Cependant, les conditions de transfert de matière et de chaleur ne sont pas aussi efficaces que celles de la cellule filtre-pressé ; en revanche, ce réacteur est adapté aux suspensions hétérogènes et aux milieux organiques peu conducteurs. Des préparations de produits anti-inflammatoires (Naproxène, Phénoprophène, Ibuprofène), d'alcools à partir d'esters, ont été réalisées avec de bons résultats.

Signalons aussi la judicieuse utilisation des membranes échangeuses d'ions dans le but de réaliser au laboratoire des électrosyntheses organiques en milieu non conducteur. Sarrazin *et al.* ont étudié des réactions amorcées sur une électrode composite Pt-membrane échangeuse d'ions (figure 19). De nombreuses réactions ont ainsi été étudiées : diméthoxylation d'oléfinés, réduction de cétones en alcools ou pinacols, réduction de dihalogénures vicinaux [108a,b]. On peut penser que le comportement

imprévisible des membranes échangeuses d'ions au contact de certains solvants et substrats organiques n'a pas encore permis une utilisation généralisée de cette technique.

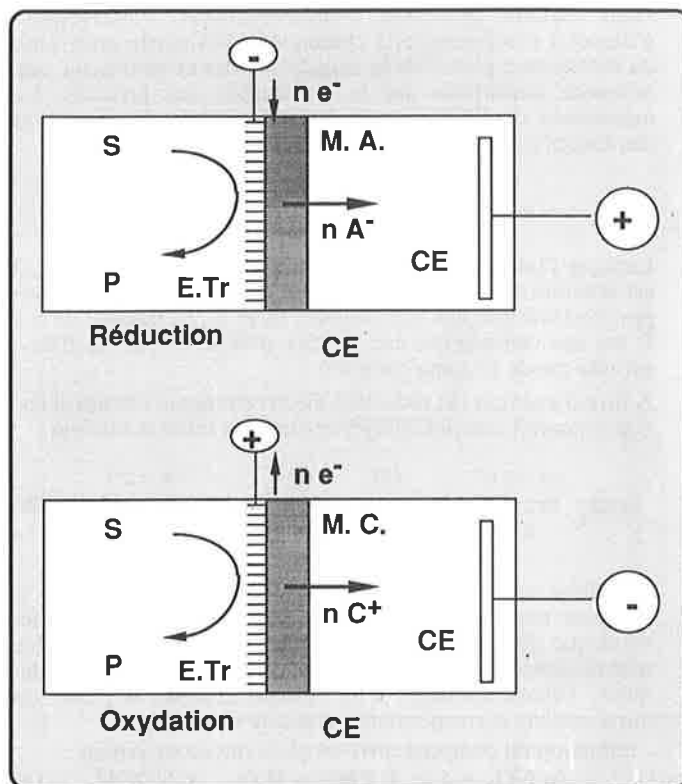
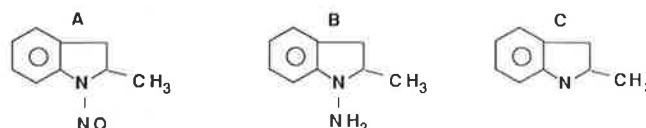
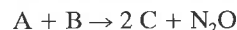


FIGURE 19. - Cellule d'électrolyse à électrodes composites. E. Tr. : grille ou dépôt de platine ; CE : contre-électrode ; MA : membrane anionique ; MC : membrane cationique ; S : substrat organique ; P : produit.

Par ailleurs, en s'inspirant des résultats de l'une [109] des nombreuses recherches à caractère fondamental réalisées au Laboratoire d'Électrochimie de Rennes, Weise *et al.* [110] ont développé à l'ENSIC de Nancy, avec l'appui de la société Oril, l'étude de la réduction électrochimique de la N-nitroso-2-méthylindoline (A) en vue de la fabrication de la N-amino-2-méthylindoline (B), substance utilisée pour la préparation de produits pharmaceutiques :



Le processus est compliqué par la formation du produit C indésirable (la 2-méthylindoline) par la réaction chimique homogène entre A et B. D'une manière simplifiée on a :



Weise *et al.* ont montré expérimentalement, dans un réacteur cylindrique, que le rendement de B est très sensible à la température, l'aire spécifique de l'électrode, l'hydrodynamique et la concentration initiale de A. Le compromis doit être réalisé entre la nécessité d'une forte concentration de réactif A pour avoir une grande capacité de production de B, et l'obligation d'avoir une concentration de A aussi faible que possible pour limiter la formation de C par réaction chimique et augmenter la sélectivité. Le modèle classique de génie chimique utilisant le concept de film a été appliqué à l'étude de différents types de réacteurs (discontinu [110a,b], ou à recyclage [110c], en prenant en compte les cinétiques concurrentes entre la réaction hétérogène et la réaction homogène, et a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux.

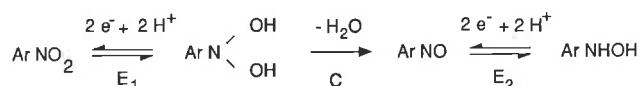
Cellules d'électrosynthèse à électrodes poreuses

Dans certains processus d'électrosynthèse, l'intervention d'étape(s) réactionnelle(s) chimique(s) fait partie intégrante du mécanisme global de la transformation et peut avoir une influence importante sur la distribution des produits. Le mécanisme dit ECE peut être représenté par la succession des étapes suivantes :



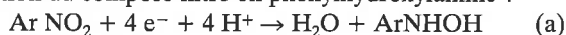
Lorsque l'intermédiaire I_2 constitue un produit de valeur, il est possible d'envisager sa synthèse en réalisant les deux étapes électrochimiques consécutives E_1 et E_2 en passant de S à P, sur une cathode (ou une anode), puis de revenir de P à I_2 , sur une anode (ou une cathode).

A titre d'exemple, la réduction électrochimique des nitrobenzènes conduit aux phénylhydroxylamines selon le schéma :

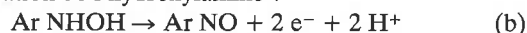


Le dérivé nitrosé est toujours plus facilement réduit que le composé nitré initial ; il ne peut donc être préparé directement que dans le cas très particulier où la dihydroxylamine intermédiaire est suffisamment stable [113]. Plus généralement, l'électrosynthèse d'un nitrosobenzène, à partir du nitrobenzène correspondant, nécessite deux étapes :

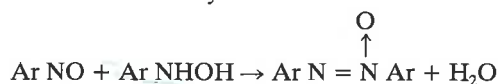
- réduction du composé nitré en phénylhydroxylamine :



- puis oxydation de l'hydroxylamine :



Mais les hydroxylamines ne sont pas toujours très stables et, de plus, elles se condensent avec le nitrosobenzène pour conduire aux dérivés azoxy :



En conséquence, pour préparer les nitrosobenzènes avec un bon rendement, la phénylhydroxylamine doit être stable et la réaction d'oxydation doit être suffisamment rapide et complète pour éviter la formation de composés azoxy selon la réaction précédente. Généralement, la réduction cathodique de nitrobenzènes permet de préparer, avec de bons rendements, les phénylhydroxylamines lorsqu'elles sont stables. En revanche, l'oxydation anodique des phénylhydroxylamines dans une cellule d'électrolyse classique s'effectue trop lentement par rapport à la réaction de condensation (donnant l'azoxy), de sorte que le produit majoritaire obtenu est le composé azoxy.

Moinet *et al.* [113a] ont proposé une solution originale pour préparer certains composés nitrosés par voie électrochimique. Ces auteurs ont mis au point des cellules d'électrolyse à circulation comportant des électrodes poreuses consécutives de polarités opposées (figures 20, 21). La solution contenant le nitro percole à travers des électrodes en feutre de carbone, de grande surface spécifique, ce qui permet un taux de conversion en hydroxylamine supérieur à 90 % en un seul passage. L'utilisation de deux électrodes poreuses consécutives de polarité opposées permet d'effectuer, en un seul passage et avec de bons rendements, la synthèse de nitrosobenzènes à partir de nitrobenzènes selon la suite des réactions (a) et (b) [113].

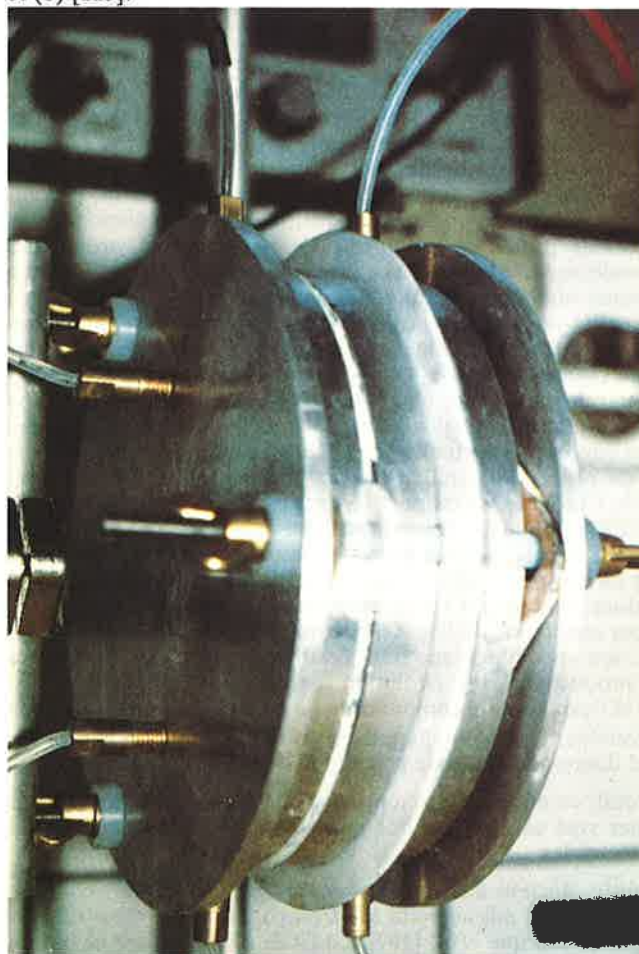


FIGURE 20. - Module de laboratoire pour électrolyse sur électrodes poreuses (Université de Rennes).

La cellule d'électrolyse conçue pour l'étude pilote comprend deux compartiments cathodiques contenant chacun 15 grilles de cuivre expansé amalgamé, d'une surface de 5,5 m² [110c]. L'anode constituée de grilles de titane platiné, de surface 1,5 m², est séparée des deux cathodes par deux membranes cationiques. Pour obtenir une valeur de la sélectivité en B supérieure à 90 % la concentration initiale en A doit être faible (117 mol.m⁻³). Avec une vitesse de circulation de l'ordre de 0,2 m.s⁻¹, grâce à un taux de recyclage de 1 200 dans le compartiment cathodique, la densité de courant maximale au niveau des séparateurs n'est que de 47 A.m⁻², valeur très inférieure à la limite théorique que l'on pourrait attendre ; ce qui conduit à une productivité de 0,4 kg/jour de B, pour une cellule d'un volume total d'environ 5 litres. Aucune interprétation de la faible valeur de la densité de courant n'a été avancée par ces auteurs, mais il est probable

qu'elle soit liée à la désactivation de la cathode de cuivre amalgamé. Ce procédé, dont l'étude sur pilote a été bien avancée n'a pas semble-t-il donné lieu à un développement industriel. On peut penser que l'utilisation d'une cathode constituée d'un amalgame ait été récusée pour le développement de la fabrication d'un produit destiné à la fabrication d'un médicament. Cependant, la réalisation d'un réacteur comportant une surface cathodique de plus de 5 m² dans un volume de 3 litres reste une réalisation très intéressante qui pourrait trouver de nouvelles applications. Ce nouveau concept dans la construction des réacteurs électrochimiques a été présenté dans ses aspects techniques dans [111]. D'autre part, la société Sorapec (Fontenay-sous-Bois) développe un certain nombre de métaux et d'alliages sous forme de mousses de très grandes surfaces spécifiques pour des applications en électrochimie et éventuellement en électrosynthèse

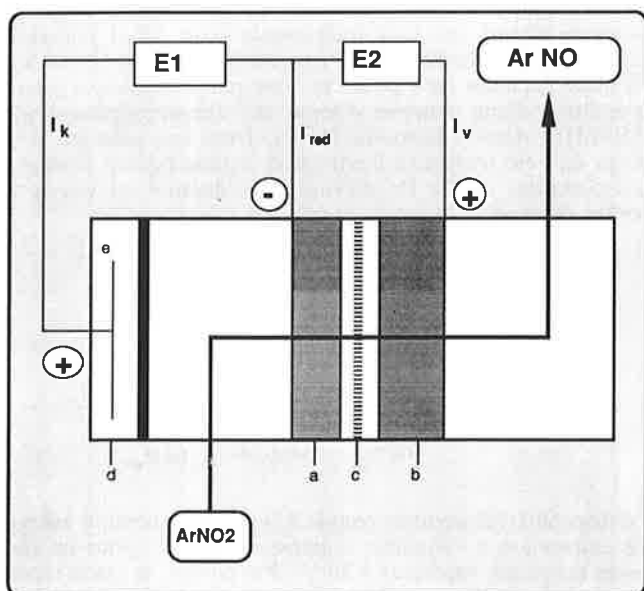


FIGURE 21. - Cellule d'électrosynthèse à électrodes poreuses pour la préparation de composés nitrosés. (a) cathode poreuse ; (b) anode poreuse ; (c) séparateur poreux ; (e) contre-électrode ; E1, E2 alimentations stabilisées ; $I_{red} = I_k + I_v$; $I_{ox} = I_v$.

Les temps de séjour dans chaque électrode poreuse est de l'ordre de quelques secondes, mais la grande surface active permet d'obtenir des taux de transformation élevés pour préparer, avec de bons rendements, des nitrosobenzènes issus de phénylhydroxylamines peu stables et éviter la formation de composés azoxy. La réalisation des deux réactions consécutives en cellule rédox dans le même milieu constitue un avantage par rapport aux méthodes chimiques [114].

La cellule rédox est conçue pour éviter toute réaction parasite, en particulier des dégagements gazeux gênants dans les électrodes. En effet, la réaction (a) met en jeu deux fois plus d'électrons que la réaction d'oxydation (b). Il faut donc imposer les intensités de courant juste nécessaires aux transformations souhaitées. Le montage utilisé, schématisé sur la figure 21 permet de réaliser cette condition ; la cathode poreuse située entre une contre-électrode annexe (en amont) et l'anode poreuse (en aval) intervient dans deux circuits d'électrolyse de sorte que l'intensité du courant de réduction est la somme des intensités du courant du circuit amont I_k et du circuit aval I_v :

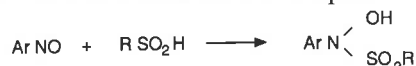
$$I_{red} = I_k + I_v$$

alors que l'intensité du courant d'oxydation sur l'électrode poreuse est :

$$I_{ox} = I_v$$

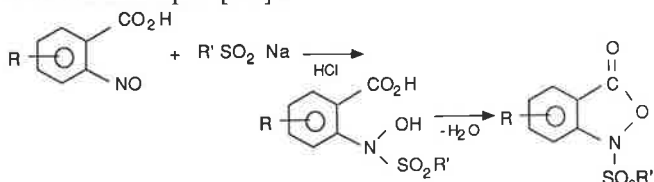
La condition : $I_{red} = 2 I_{ox}$ est satisfaite pour : $I_k = I_v$. Les intensités du courant sont choisies pour que la transformation

du dérivés nitré en dérivé nitrosé soit complète. La solution à traiter ne doit pas être trop concentrée, d'une part, pour éviter la précipitation d'un produit qui risquerait de provoquer le colmatage de l'électrode et d'autre part, pour réaliser des taux de transformation élevés. Lamoureux et Moinet [114] ont réussi ainsi l'électrosynthèse de l'acide 3-nitrosophthalique à partir d'une solution tampon phosphate à pH 7 contenant 4 g.L^{-1} d'acide 3-nitrophthalique sur une cathode en feutre de graphite (diamètre 52,5 mm, épaisseur 6 mm) avec une conversion du nitro de 94 % en un seul passage. Le produit brut contient moins de 10 % de nitro et d'azo de condensation. Pour préparer les nitrosobenzènes, insolubles dans l'eau, l'utilisation d'alcool éthylique à 50 % en volume dans le tampon acétique donne d'assez bons résultats (conversion > 80 % ; taux de pureté > 85 %). Le dérivé nitrosé est alors séparé selon les produits, soit par précipitation par addition d'eau, soit par réaction avec l'acide sulfonique.



La phénylhydroxylamine N-substituée obtenue libère le nitroso par passage en milieu alcalin [114].

Cette technique, récemment étendue à l'acide 2-nitrosobenzoiïque à la sortie d'une cellule rédox à circulation, a permis de préparer des N-sulfonylbenzoxazolones en milieu aqueux directement à partir d'acide 2-nitrosobenzoiïque et d'acides sulfoniques [115] :



Certains produits de cette famille possèdent une activité antibactérienne.

Les cellules d'électrolyse à circulation à travers des électrodes poreuses ont prouvé leur intérêt pour transformer en deux étapes successives des nitrobenzènes en nitrosobenzènes. Pour être efficace, la technique doit être appliquée en épuisement des solutions, en conséquence les concentrations de nitrobenzène utilisées sont relativement modestes : de l'ordre de 2 à 4 g.L^{-1} et les productivités sont de l'ordre de 1 à 5 g de produit par heure, au laboratoire, pour une électrode de diamètre de 5 cm environ et d'épaisseur 0,6 à 1,2 cm. Il est pensable que, dans certains cas, une augmentation raisonnable de la concentration favoriserait la récupération du dérivé nitrosé par précipitation hors de l'électrode. Une extrapolation de la technique à l'échelle pilote en conservant la même épaisseur d'électrode permet de prévoir une productivité de l'ordre de 1 kg.h^{-1} par m^2 géométrique d'électrode, ce qui paraît une étape logique pour la préparation de produits à très haute valeur ajoutée pour des utilisations phytosanitaires ou en pharmacie.

organique. Les propriétés de transfert de matière de ces matériaux sont étudiées aux Laboratoires de Génie des Procédés de Saint Nazaire [112].

Des cellules originales, à électrodes poreuses, conçues en vue de résoudre certains problèmes spécifiques d'électrosynthèse à partir de dérivés nitrés ont été proposées par Moinet *et al.* à Rennes ; elles sont décrites dans l'encadré 2 (Cellules à l'électrodes poreuses).

8.4. Cellules pour la régénération de médiateurs rédox

L'un des intérêts du recyclage des médiateurs rédox est de contribuer au respect de l'environnement, tout en réalisant une écono-

mie importante de matières premières. La régénération d'un médiateur rédox peut souvent s'effectuer en milieu aqueux sous une densité de courant relativement importante ; ce que ne permettent pas les réactions électrochimiques directes sur des substrats organiques de faible solubilité. Le cérium est un médiateur très sélectif de la délicate réaction d'oxydation des toluènes en aldéhydes. De ce fait, la régénération du cérium a donné lieu à de nombreuses recherches.

Une cellule pouvant régénérer des médiateurs rédox ($\text{CeIII} \rightarrow \text{CeIV}$; $\text{Fe III} \rightarrow \text{Fe II}$) avec une productivité accrue comparée aux traditionnelles électrodes planes a été proposée par Jaccaud [116]. L'anode est constituée d'un empilement de grilles parallèles en métal déployé. La difficulté avec l'utilisation d'une telle électrode volumique est de contrôler la différence de poten-

tiel entre le métal et la solution (Ch. 6 de [10]) en tout point situé dans le volume de l'électrode. En effet, la chute ohmique au sein de la solution est à l'origine d'une distribution irrégulière du potentiel et du courant. A la limite une électrode de très grande surface spécifique utilisée avec une solution peu conductrice ne peut travailler que dans une faible partie de son volume, localisée très près de la surface, en regard de la contre-électrode. Afin d'éviter cet inconvénient, Jaccaud a proposé d'isoler chacune des grilles constituant l'empilement (la distance minimale entre les grilles est de l'ordre de 0,1 mm). Le courant traversant chaque grille est ajusté à l'aide d'une résistance variable de façon à avoir le maximum d'efficacité sur la totalité de la surface de l'électrode.

Plus récemment, un brevet Rhône-Poulenc [117] a décrit une cellule pour l'oxydation électrochimique du cérium III (*figure 22*). Le réacteur comprend deux boucles d'électrolyse réalisant chacune une étape de la conversion. Les trois compartiments renferment 2 anodes et une cathode qui sont séparées par deux membranes cationiques. Ces membranes ont une bonne sélectivité pour les ions H^+ qui transportent l'essentiel du courant ; cependant, afin d'éviter la perte de cérium due à la migration des espèces Ce III et IV à travers la membrane, la solution à traiter est admise d'abord dans le compartiment cathodique. Une partie est recyclée, tandis que l'autre est injectée dans la première boucle anodique. Dans la seconde boucle anodique la densité de courant est inférieure à celle de la première de façon à avoir le rendement faradique optimum. Cette cellule utilisée pour la préparation de sels cériques peut parfaitement convenir pour la régénération du cérium utilisé par exemple dans un procédé d'électrosynthèse organique à condition toutefois que la liqueur traitée soit parfaitement exempte de traces de produits organiques [118a,b].

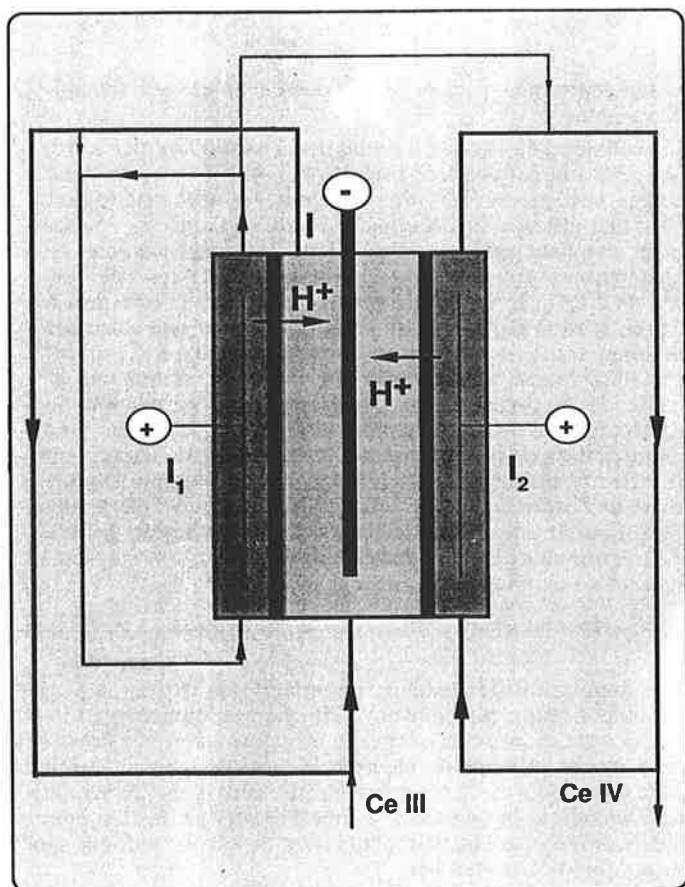
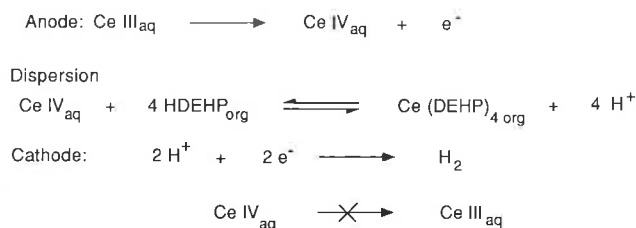


FIGURE 22. - Cellule Rhône-Poulenc pour la préparation ou la régénération de sels cériques.

D'autre part, Rhône-Poulenc a aidé une recherche ayant pour but la simplification des cellules d'électrolyse pour la séparation

du cérium des terres rares et la préparation du Ce IV à partir du Ce III [119a]. Ce travail qui a été réalisé à l'ENSIC avait pour point de départ une idée intéressante pour éviter l'emploi du séparateur. Le procédé étudié consiste à extraire le Ce IV formé en phase aqueuse sur l'anode par une phase organique sélective constituée d'une solution d'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) dans le kérosène [119b]. Dans son principe le couplage de l'électrolyse et l'extraction liquide-liquide permet par complexation du Ce IV d'éviter sa réduction en retour à la contre électrode.



Le dispositif d'électrolyse couplé à l'extraction conduit à des taux de conversion à l'équilibre supérieurs à 95 %, pour un rendement faradique supérieur à 70 %. Par contre, le grave inconvénient vient de la très faible densité de courant de régénération qui est inférieure à 100 A.m^{-2} . Cette valeur n'est que le 1/6 environ de celle que l'on peut appliquer pour la régénération du cérium sans phase organique [119a]. On peut penser que la présence de composés facilement oxydables (directement sur l'anode ou indirectement par le Ce IV) dans le kérosène a conduit à la passivation de l'électrode. Ce difficile problème a été discuté par Ibl *et al.* et a fait l'objet d'une étude détaillée par Tzédakis [118a,b].

Cette technique de couplage avec l'extraction pour éviter l'emploi du séparateur est néanmoins élégante ; une étude systématique de cinétique électrochimique pourrait aboutir au choix d'un couple, solvant de dissolution-complexant, afin d'éviter la passivation.

8.5. Autres réacteurs récents adaptables à l'électrosynthèse

Électrode poreuse percolée pulsée

Le réacteur à électrode poreuse percolée pulsée, utilisé pour le dépôt de polymères (parag. 6.3), a été breveté et développé à l'ENSIGC de Toulouse [120]. Ce réacteur est constitué d'une cathode à structure poreuse granulaire percolée par un écoulement pulsé de la solution à électrolyser. L'avantage d'une telle électrode est de travailler avec des grandes surfaces de contact solide-liquide par unité de volume, et des vitesses de transfert de matière élevées. Ces deux propriétés sont actuellement en cours d'application pour mettre au point un dispositif d'électrosynthèse organique en milieu biphasique liquide-liquide. L'objectif de ce travail, développé en collaboration avec l'EDF [121], est de mettre à profit l'apport des pulsations pour accroître les contacts triphasiques entre phase aqueuse, phase organique et électrode. Cette étude qui sera confrontée aux traditionnelles difficultés de l'électrolyse en milieu biphasique (mouillage ou pire passivation de l'électrode), en plus des problèmes liés à la distribution du potentiel, devra dans un premier temps prouver le bien fondé de l'application de cette technique sur des réactions modèles bien connues.

Utilisation de procédés de séparation membranaire pour la purification d'électrolytes

L'électro-électrodialyse est une technique basée sur l'emploi de membranes échangeuses d'ions, ce qui peut résoudre de façon élégante des problèmes hardus de séparation (voir encadré 1 sur le procédé des amino-alcools). Notons qu'un important docu-

ment sur les membranes vient d'être récemment édité par le Club Membranes EDF [122].

Les techniques à membranes ont été proposées en d'autres occasions. Doniat a, par exemple, élaboré un procédé de réduction électrochimique de sucres en polyols en solution aqueuse, dans lequel la première étape consiste en une neutralisation de la solution acide de sucre par électrodialyse [123] à l'aide d'une série de membranes échangeuses de cations et d'anions.

Conclusion

Cet article avait pour objectif de faire une mise au point sur les procédés d'électrosynthèse organique développés à l'échelle industrielle, ou étudiés dans un but pratique, au cours de ces quinze dernières années en France. L'électrochimie organique représente une part importante de la recherche à caractère public en électrochimie, comme en témoigne le contenu des publications présentées dans les récents congrès nationaux axés sur cette discipline. Actuellement, le nombre de chercheurs ou d'enseignants chercheurs permanents, du secteur public, travaillant principalement en électrochimie organique, est d'environ 150, répartis dans plus de 20 laboratoires [124]. Une cinquantaine environ de personnels techniques les soutiennent dans leur action. Avec les chercheurs en cours de formation en thèse, on peut estimer aujourd'hui, en France, le nombre total de personnes impliquées en électrochimie organique à plus de 300. Au-delà de ces quelques chiffres qui situent le potentiel actuel, la recherche française en électrochimie organique tient une place remarquable au niveau international, en raison surtout d'importants travaux sur les mécanismes réactionnels, mais elle est aussi connue pour des contributions remarquables dans l'application de la technique en synthèse organique.

D'autre part, les pôles de génie des procédés, bien que disposant de personnels peu nombreux, sont très présents dans l'évolution de cette discipline. Ces équipes doivent intégrer à la pratique du génie électrochimique le maximum de compétences en chimie organique, électrochimie et technologie. Néanmoins, les laboratoires publics de génie chimique ont, par leur position charnière, contribué au développement de l'électrosynthèse organique par des recherches nées de leurs propres réflexions, ou effectuées en collaboration avec, soit des fondamentalistes, soit des laboratoires industriels.

De leur côté, les équipes industrielles de recherche sur les procédés d'électrosynthèse organique sont bien moins nombreuses, souvent embryonnaires et se limitant alors exclusivement à un travail de veille scientifique. Les entreprises qui ont osé franchir le pas en investissant dans la recherche et le développement sur plusieurs années sont moins nombreuses que les doigts d'une main. On doit cependant noter, au cours de ces dernières années, une évolution très encourageante pour l'avenir en raison de la multiplication des partenariats de recherche Université et/ou CNRS avec de plus en plus d'entreprises ; le potentiel de notre recherche publique contribue de manière croissante à des études dont la finalité est la synthèse par voie électrochimique de produits à haute valeur ajoutée. Ces collaborations ont appris aux spécialistes des diverses disciplines concernées, à œuvrer ensemble, et ont constitué un moteur déterminant du développement des actions en électrosynthèse organique de ces dix dernières années. Ces démarches pourront se développer encore, sans pour autant nuire à l'équilibre entre théorie et pratique, en raison de la différence de taille entre secteurs privé et public. Cette situation devrait pour l'avenir aller vers plus de créativité et d'innovation en production à partir des résultats des laboratoires fondamentalistes. Comme dans beaucoup d'autres secteurs de recherche à risques, ces actions de collaboration contractualisées permettent aux entreprises d'établir des appuis très solides dans la discipline sans affronter immédiatement les inconvénients d'élaborer de coûteuses infrastructures en personnels et en moyens matériels.

Le Club EDF Electrochimie Organique a joué un rôle très important pour susciter ces échanges entre recherche fondamen-

tales et industrie chimique. Le rôle de ce Club est aussi d'aider à l'organisation d'actions de recherche et de formation à l'électrosynthèse organique.

Il est généralement reconnu aujourd'hui que l'électrosynthèse organique ne trouvera des créneaux de croissance que dans le domaine des produits à haute valeur ajoutée. L'étude du marché de l'offre et de la demande des produits de pharmacie, cosmétologie, parfumerie... mériterait d'être renforcée par les professionnels de la chimie fine pour sentir les produits d'avenir pour lesquels la technique risque d'être appliquée avec profit ; cette recommandation est à associer aux formidables possibilités de croissance des réactions de couplage par les procédés à anode soluble. Ces derniers ont introduit de nouveaux horizons en électrosynthèse d'autant que l'on diversifie de plus en plus les couplages. Ces réactions, capables de modifications du squelette carboné et des fonctionnalisations les plus variées, représentent donc un enjeu considérable ; elles ont fait naître les procédés à anode soluble. Le franchissement de ce pas technologique appelle de nouveaux besoins, de nouvelles connaissances en génie électrochimique qui devraient avoir pour résultat la maîtrise de la vitesse de dissolution de l'anode. De nouveaux créneaux d'application seront probablement définis qui impliqueront le retraitement de l'électrolyte pour, dans le meilleur des cas, recycler le métal dissous. Un autre champ de recherche s'ouvre aussi si l'on envisage de réaliser des traitements d'activation des cathodes utilisées dans les procédés à anode soluble.

Les procédés associant l'électrochimie à l'élaboration ou à l'activation de catalyseurs n'ont pas encore révélé toutes leurs potentialités ; ils constituent déjà une alternative pour assister de grandes réactions de la synthèse organique. Ils devraient pouvoir être étendus compte tenu des possibilités de synthèse en chimie de coordination par application des procédés à anode soluble.

De nombreux autres défis scientifiques et technologiques sont à accepter ; les électrolyseurs à séparateur nécessitent, pour leur part, des membranes toujours plus résistantes en milieu organique pour atteindre des durées de vie suffisantes. Les électrolyseurs à électrodes réactives de soufre, ou fonctionnant avec de l'ammoniac liquide, devront faire l'objet d'études supplémentaires pour passer à un éventuel stade de production. Des anodes stables en milieu acide, capables d'opérer en présence de traces de produits organiques font encore sérieusement défaut car les matériaux issus de l'électrochimie minérale ont des durées de vie insuffisantes pour permettre à certaines fabrications de franchir avec aisance le cap de la rentabilité.

L'électropolymérisation, un domaine où des équipes compétentes se sont formées en France, a montré ses possibilités dans l'élaboration de nouveaux matériaux, ou précurseurs, aux applications variées, concernant par exemple le traitement des solutions, la catalyse, l'électronique... Ces innovations devront pour franchir le cap de l'industrialisation s'appuyer sur les techniques du génie des procédés. Dans le domaine de l'électropolymérisation, où la concurrence est très rude, une place honorable pourra être convoitée, le moment venu, à condition de consentir rapidement de plus gros efforts sur l'étude des problèmes relatifs aux changements d'échelle pour l'élaboration de ces produits.

En résumé, les compétences des laboratoires français de recherche en électrochimie organique sont diversifiées et reconnues dans les domaines de la synthèse, de l'étude des mécanismes réactionnels et du génie des procédés d'électrosynthèse organique. Le potentiel important qu'ils constituent est indispensable au regard des moyens relativement modestes investis par l'industrie, et face aux besoins de recherche considérables que nécessite la croissance prévisible des procédés d'électrosynthèse organique qui d'une façon générale ne sont encore qu'à un stade liminaire.

Remerciements :

Nous remercions M. Frédéric Dallemer pour l'enquête préliminaire qu'il a effectuée auprès de plusieurs laboratoires et industriels.

Références

- [1] H. Lund et M.M. Baizer Eds., "Organic Electrochemistry", M. Dekker Inc., New York, 2^e édition, 1984 ; 3^e édition, 1991.
- [2] M.R. Rifi, F.H. Covitz, "Introduction to Organic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
- [3] a) N.L. Weinberg, Ed., "Technique of Electroorganic Synthesis", Part I and II, Wiley, New York, 1974.
b) N.L. Weinberg, B.V. Tilak, Ed., "Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects", Part III, Wiley, New York, 1982.
- [4] T. Shono, "Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [5] A. Tallec, "Électrochimie Organique ; Synthèses et Mécanismes", Masson, Paris, 1985.
- [6] S. Torii, "Electroorganic Synthesis", Part I, "Oxidation Methods and Application", Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [7] S. Swann, Jr., R. Alkire, "Bibliography of Electroorganic Synthesis, 1801-1975", The Electrochemical Society Inc., New Jersey, 1980.
- [8] G. Cauquis, *L'Actualité Chimique*, 1982, (9), 13.
- [9] D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design" Elsevier, London, 1977.
- [10] A. Storck, F. Cœuret, "Éléments de Génie Électrochimique", Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1984.
- [11] J. Simonet, G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985 (2), 180.
- [12] a) J. Chaussard, R. Rouget, M. Tassin, *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, 803.
b) J. Chaussard, C. Lahitte, *Brevet français*, EDF, 81 17 314, 1981.
- [13] a) C. Dapremont-Avignon, P. Calas, C. Amatore, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 1991, 51, 357.
b) P. Calas, C. Amatore, L. Gomez, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 1990, 49, 247.
- [14] T. Tzédakis, A. Savall, *Chem. Engng. Sc.*, 1991, 46, (9), 2269.
- [15] J. Bizot, D. Deprez, *Brevet allemand*, Rhône-Poulenc Santé, DD 210 082, 1984.
- [16] C. Amatore, A. Jutand, J.-M. Mallet, G. Meyer, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 718.
- [17] a) S. Bialozor, *Electrochim. Acta*, 1978, 23, 1313.
b) A.D. Davydov, A.N. Kamkin, *Elektrokhimiya*, 1978, 14, 979.
- [18] a) O. Le Roux, J. Bachot, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 637 916, 1990.
b) M. Baudouin, D. Michelet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 382 436, 1978.
- [19] R.D. Goodin, *A.I. Ch. E. Symp. Ser.*, 1983, 79, (229), 61.
- [20] a) R. Jansson, *C & EN*, 1984, November 19, 43.
b) D. Degner, *Brevet européen*, BASF, 212 509, 1986.
- [21] *Recent Advances in Electroorganic Synthesis, Studies in Organic Chemistry, vol. 30*, Edit. S. Torii, Kodansha, Elsevier, 1987, Ch. Comminellis, E. Plattner, p. 463.
- [22] E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *J. Fluorine Chem.*, 1990, 49, 115.
- [23] M. Jaccaud, Journée d'Études Electrosynthèse Organique et Enzymatique, Gif-sur-Yvette, Décembre 1987.
- [24] E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *Tetrahedron*, 1989, 45, (14), 4444.
- [25] a) E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 604 189, 1986.
b) S. Chebli, E. Laurent, B. Marquet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 641 002, 1988.
- [26] F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, (9), 1412.
- [27] F. Goodridge, K. Lister, R.E. Plimley, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 1980, 10, 55.
- [28] *Brevets français*, Rhône-Poulenc,
a) 2 151 150, 1971.
b) 2 240 731, 1971.
c) 2 240 759, 1971.
d) 2 359 863, 1972.
- [29] L. Carlsson, H. Holmberg, B. Johansson, A. Nilsson, *Ch III*, p. 179, dans réf. 3 b.
- [30] I. Gimenez, S. Maximovitch, M.-J. Barbier, Y. Christidis, G. Mattioda, *New J. Chem.*, 1987, 11, 733.
- [31] I. Gimenez, M.J. Barbier, S. Maximovitch, Y. Christidis, *Brevet français*, Société Française Hoechst, 2 587 039, 1987.
- [32] G. Pierre, M. El Kordi, G. Cauquis, *Brevet français*, Société Française Hoechst, 2 569 726, 1986.
- [33] G. Pierre, M. El Kordi, G. Cauquis, *Electrochim. acta*, 1985, 30, (9), 1230 et réf. citées.
- [34] T. Doco-Horbez, G. Valentin, A. Storck, Communication aux Journées d'Electrochimie, Brest, 27-30 mai 1991.
- [35] K. Scott, *Electrochim. Acta*, 1991, 36, (9), 1447.
- [36] A.M. Romulus, A. Savall, *Electrochim. Acta*, 1992, sous presse.
- [37] a) A. Savall, M. Giron, F. Lapique, L. Weise, A. Storck, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, (6), 1056.
b) A. Savall, R. Abdelhedi, S. Dalbéra, M.L. Bouguerra, *Electrochim. Acta*, 1990, 35, (11/12), 1727.
c) *ibid*, *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20, 1045.
- [38] F. Lapique, A. Storck, *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, 825.
- [39] a) M. Rignon, J.-C. Catonné, J. Malafosse, *Brevet européen*, L'Air Liquide, 198 722, 1986.
b) M. Rignon, J. Malafosse, *Brevet français*, L'Air Liquide, 2 597 509, 1987.
c) M. Rignon, J. Malafosse, *Brevet européen*, L'Air Liquide, 287 419, 1988.
- [40] *Brevet US*, 2 485 982, 1949.
- [41] A. Savall, J. Quesado, M. Rignon, J. Malafosse, *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, 805.
- [42] C. Saboureau, M. Troupel, S. Sibille, E. d'Incan, J. Périchon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 895.
- [43] M.M. Baizer, *Tetrahedron*, 1984, 40, 944.
- [44] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J.-F. Fauvarque, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 202, 435, 435.
- [45] S. Gambino, G. Silvestri, G. Filardo, *J. Appl. Electrochem.*, 1982, 12, 549.
- [46] J. Chaussard, J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, S. Sibille, M. Troupel, *Synthesis*, 1990, (5), 369.
- [47] J. Chaussard, *Performance Chemicals*, June 1989, 10.
- [48] D. Michelet, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 444 030, 1980.
- [49] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, A. Gulotta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 979.
- [50] J. Chaussard, M. Troupel, Y. Rollin, G. Jacob, J.-P. Juhasz, *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 19, 345.
- [51] O. Sock, M. Troupel, J. Périchon, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 85-13 188, 1985.
- [52] J. Périchon, A. Rabemanantsoa, S. Sibille, E. d'Incan, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 579 627, 1986.
- [53] a) J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, *Synth. Commun.*, 1988, 18 (13), 1491.
b) C. Andrieux, L. Gélis, M. Jaccaud, F. Leroux, J.-M. Savéant, *Brevet français*, Atochem, 2 633 948, 1990.
- [54] a) *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 566 464, 1985.
b) M.-O. Moingeon, J. Chaussard, M. Troupel, C. Saboureau, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 609 474, 1988.
- [55] M. Troupel, Y. Robin, P. Guitton, J. Chaussard, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 632 978, 1989.
- [56] a) M.-O. Moingeon, J. Chaussard, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 579 626, 1986.
b) L. Garnier, Y. Rollin, J. Périchon, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 323 300, 1989.
c) J. Périchon, S. Sibille, E. d'Incan, M. Troupel, C. Saboureau, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 370 866, 1990.
- [57] J.-C. Folest, J. Périchon, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 606 427, 1988.
- [58] J. Chaussard, *Brevet européen*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 219 367.

- [59] J. Chaussard, A. Storck, F. Lapique, J.-M. Hornut, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 2 617 197, **1988**.
- [60] C. Amatore, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2819.
- [61] a) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *23*, C30.
b) *Brevet allemand*, Studiengesellschaft Kohle M.B.H., 2 080 556, **1971**.
- [62] F. Petit, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, (2), 203.
- [63] a) A. Abad, D. Huchette, F. Petit, B. Thery, E. Yax, *Brevet européen*, 0 002 411, **1981**.
b) D. Huchette, F. Petit, *Brevet européen*, 0005406, **1981**.
c) D. Huchette, F. Petit, *Brevet US*, 4 238 301, **1980**.
- [64] a) M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J.C.S. Chem. Com.*, **1979**, 521.
b) M. Gilet, A. Mortreux, J. Folest, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3876.
- [65] Y. Sibille, J. Coulombeix, J. Périchon, J.M. Fuchs, A. Mortreux, F. Petit, *J. of Mol. Catal.*, **1985**, *32*, 239.
- [66] A. Mortreux, F. Petit, *Appl. Catal.*, **1986**, *24*, 1.
- [67] S. Mutez, E. Paumard, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30* (42), 5759.
- [68] a) A. Cabrera, H. Samain, A. Mortreux, F. Petit, *Organometallics*, **1990**, *9* (4), 959.
b) A. Assabbane, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. of Mol. Catal.*, **1988**, *49*, L35.
- [69] R. Messina, J.-P. Pereira-Ramos, D. Barboux, F. Petit, J. Périchon, J.-F. Fauvarque, *Brevet européen*, Compagnie Générale d'Électricité, 79 565, **1983**.
- [70] J.F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. François, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *264*, 273.
- [71] a) Y. Rollin, M. Troupel, D.G. Tuck, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *303*, 131.
b) J.F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, *18*, 109.
- [72] a) J.-F. Fauvarque, A. Jutand, C. Chevrot, F. Pflüger, M. Troupel, *Brevet français*, Compagnie Générale d'Électricité, 2 530 266, **1984**.
b) J.-F. Fauvarque, J. Jacquelin, A. Jutand, Y. de Zélicourt, *Brevet français* 2 597 510, **1987**.
- [73] H. Marzouk, Y. Rollin, J.-C. Folest, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 647.
- [74] a) J. Chaussard, C. Combellas, A. Thiébaud, *Brevet français*, Société Nationale des Poudres et Explosifs, 86-12746, **1986**.
b) J. Chaussard, C. Combellas, A. Thiébaud, *Tetrahedron Letters*, **1987**, *28*, 1173.
c) C. Combellas, H. Marzouk, A. Thiébaud, *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, *21*, 267.
- [75] N. Alam, C. Amatore, C. Combellas, A. Thiébaud, J.N. Verpeaux, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 6347.
- [76] J.M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 323.
- [77] T.F. Connors, J.F. Rusling, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130* (5), 1120.
- [78] a) P. Boy, C. Combellas, S. Fielding, A. Thiébaud, Journées d'Électrochimie, Communication 4.35, Brest, **1991**.
b) C. Combellas, A. Thiébaud, Journées d'Électrochimie, Communication 5.12, Brest, **1991**.
- [79] C. A. Ferreira, S. Aciyach, M. Delamar, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *284*, 351.
- [80] I.M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet, N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *291*, 243.
- [81] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *271*, 69.
- [82] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635.
- [83] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *135*, 173.
- [84] D. Bloor, *Nature*, **1991**, *349*, 738.
- [85] a) J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6706.
b) J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *Synth. Met.*, **1989**, *28*, 341.
- [86] V. Le Berre, L. Angely, N. Simonet-Gueguen, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *240*, 117.
- [87] a) J. Simonet, J. Rault-Berthelot, *Demande de brevet français*, 88-09881, **1988**.
b) J. Simonet, C. Saboureau, *Brevet français*, demande en cours, EDF, **1990**.
- [88] a) J.-F. Guillard, A. Ricard, 3^e Congrès Français de Génie des Procédés, Compiègne, Septembre **1991**.
b) S. Pouzet, A. Ricard, A. Boudet, *Electrochim. Acta*, **1991**, à paraître.
- [89] H. Olive, G. Lacoste, *Electrochim. Acta*, **1979**, *24*, 1109.
- [90] C. Molina, G. Lacoste, *Informations Chimie*, **1989**, *308*, 199.
- [91] C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M.-P. Léger, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, C 17.
- [92] P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *321*, C27.
- [93] M. Bordeau, C. Biran, P. Pons, M.-P. Léger, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, C21.
- [94] J.-P. Pillot, C. Biran, E. Bacqué, P. Lapouyade, J. Dunoguès, P. Olty, *Brevet français*, 2 599 369, **1986**.
- [95] F.A.D. Renauld, J.S. Tonge, *UK patent*, Dow Corning Ltd, 2 234 511 A, **1991**.
- [96] M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Koizumi, T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **1991**, *36* (3/4), 621.
- [97] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1990**, *127*, 427.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, (3), 433.
- [98] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 2261.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1990**, 393.
- [99] a) G. Le Guillanton, Q.T. Do, D. Elothmani, J. Simonet, *Brevet français*, EDF, 90-10 217, **1990**.
b) G. Le Guillanton, Q.T. Do, J. Simonet, *Brevet français*, EDF, 90-14 006, **1990**.
- [100] a) B. Gautheron, G. Tainturier, C. Degrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107* (19), 5579.
b) C. Degrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1113.
c) C. Degrand, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 1421.
- [101] H. Nohe, "Electro-organic Synthesis Technology", *AIChE Symposium Series*, **185**, **1979**, 75, 69.
- [102] C.J.H. King, "Electrochemical Engineering and Technology", *AIChE Symposium Series*, **229**, **1983**, 79, 79.
- [103] K.B. Keating, V.D. Sutlic, "Economics of Electroorganic Synthesis", Ch. 10, *Techniques of Electroorganic Synthesis*, Part III, Edit. N.L. Weinberg, B.V. Tilak, John Wiley, **1982**.
- [104] G. Valentin, M. Bachelard, A. Storck, J.-M. Jud, *Communication aux Journées d'Électrochimie*, Montpellier, 29 mai-1^{er} juin, **1989**.
- [105] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, F. Tedeschi, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, *19*, 946.
- [106] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, *Brevet US*, 4 862 323, **1986**.
- [107] J.-F. Fauvarque, *Informations Chimie*, **1986**, *278*, 189.
- [108] a) E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.*, **1984**, *14*, 639.
b) *ibid, idem*, **1985**, *15*, 95.
- [109] G. Jacob, C. Moinet, A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1982**, *27*, 1417.
- [110] a) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, R. Mauge, A. Cohen, *J. Appl. Electrochem*, **1986**, *16*, 836.
b) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, *J. Appl. Electrochem*, **1986**, *16*, 851.
c) L. Weise, G. Valentin, A. Storck, R. Mauge, A. Cohen, *I. Chem. Symp. Ser.*, **1989**, *112*, 239.
- [111] G. Bernard, *Informations Chimie*, Octobre **1985**, 265, 191.
- [112] A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, *Proceed. 4th World Congress of Chemical Engineering*, Karlsruhe, RDA, 16-21 June, **1991**, 3.7-11.
- [113] a) C. Lamoureux, C. Moinet, A. Tallec, *Electrochim. Acta*, **1986**, *31* (I), 1.
b) C. Lamoureux, C. Moinet, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, *16*, 819.
- [114] C. Lamoureux, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, 59.

- [115] C. Gault, C. Moinet, *Tetrahedron*, **1989**, *11*, 3436.
- [116] M. Jaccaud, *Brevet français*, Produits Chimiques Ugine Kuhlman, 2 490 683, **1982**.
- [117] J. Bachot, J.-Y. Dumousseau, *Brevet français*, Rhône-Poulenc, 2 570 087, **1986**.
- [118] a) T. Tzédakis, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, Toulouse, **1989**.
 b) K. Kramer, P.M. Robertson, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.*, **1980**, *10*, 29.
- [119] a) D. Horbez, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, Nancy, **1988**.
 b) D. Horbez, A. Storck, J. Grosbois, *Brevet français*, 88-03021, **1988**.
- [120] G. Lacoste, *Brevet français*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 86-08331, **1986**.
- [121] C. Gaschet, J. Berlan, G. Lacoste, J.-M. Jud, Collection "Recents Progrès en Génie des Procédés", **1989**, *3* (8), 696, Lavoisier-Technique et Documentation, Paris.
- [122] Catalogue des Membranes (1^{re} partie) :
 Tome 1 : *Membranes d'électrodialyse*,
 Tome 2 : *Séparateurs électrochimiques*,
 Tome 3 : *Les appareils électrochimiques à membranes ou séparateurs*. Edit. Club Membranes EDF, **1990**, ADEPCEB, Créteil.
- [123] D. Doniat, *Brevet français*, Electricité de France, Société de Recherches et d'Applications Electrochimiques, 2 477 578, **1981**.
- [124] "Activités des Membres", Plaquette éditée par le Club EDF Electrochimie Organique, Mars **1991**.



13e Salon International avec Congrès
 Analyse biochimique et instrumentale



Munich, du 5 au 8 mai 1992

Techniques d'analyse innovatrices pour:
 la biologie, la biotechnologie, la biochimie,
 la génétique, la technologie des gènes,
 les diagnostics médicaux, la pharmacologie,
 l'analyse de l'environnement,
 l'analyse des denrées alimentaires,
 l'analyse industrielle

A n a l y t i c a 9 2

Renseignements, cartes d'entrée, catalogues, vols spéciaux:

DH COMMUNICATION, 86, Rue de l'Amiral Roussin, 75 015 Paris, tél. (1) 48 42 02 62, télécopie (1) 48 42 04 20

Organisateur: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12, tél. (89) 5107-0, télex 5 212 086 ameg d, télécopie (89) 5107-177.

MESSE MÜNCHEN  INTERNATIONAL