

La voie électrocatalytique en synthèse organique

El Mustapha Belgir

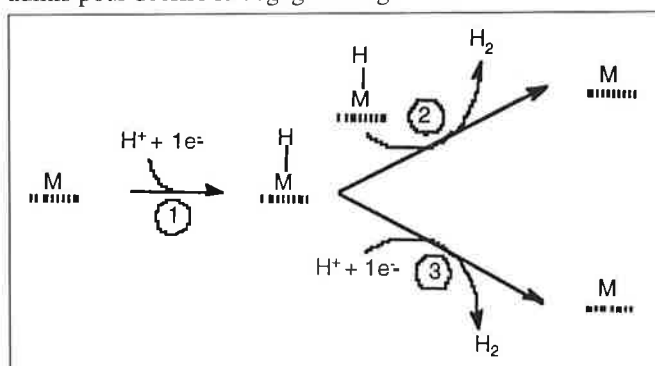
La transformation de composés fonctionnels par voie électrocatalytique associe les concepts et les méthodes de l'électrochimie interfaciale à ceux de la catalyse hétérogène. Ainsi le rôle de l'électrode est non seulement de favoriser le transfert de charge mais aussi d'orienter la réaction électrochimique par suite des propriétés catalytiques de sa surface [1]. Ce sont donc des processus qui ont lieu à la surface d'une électrode en interaction plus ou moins forte avec l'espèce électroréactive. Ces interactions dépendent fortement du potentiel appliqué [2].

Par opposition aux réactions dont le transfert d'électron est l'étape primaire, les processus électrocatalytiques, qui mettent en jeu des espèces intermédiaires adsorbés, présentent des vitesses de réaction très sensibles aux propriétés catalytiques du matériau d'électrode. Ainsi, l'effet catalytique de l'électrode se traduit par une augmentation des densités de courant d'échange (ou par une diminution de la surtension) sans modification du mécanisme ou par l'apparition de nouveaux chemins réactionnels caractérisés par de nouveaux paramètres cinétiques (coefficients de transfert de charge, courants d'échange).

Les recherches actuelles et les résultats obtenus ne sont pas si éloignées de ceux de la catalyse hétérogène, ce qui laisse prévoir que les processus élémentaires soient sensiblement identiques [3]. Il reste cependant, qu'en électrocatalyse, les vitesses de réaction sont soumises à l'effet du champ électrique et à la présence d'espèces non électroréactives à l'interface électrode-solution.

Hydrogénation électrocatalytique

Naturellement, les matériaux d'électrode qui possèdent une électroactivité hydrogénante sont ceux connus en catalyse hétérogène. L'avantage de la voie électrocatalytique est qu'il n'est pas nécessaire de travailler dans les conditions drastiques de la catalyse hétérogène classique (pression H_2 , température...). Le transfert d'hydrogène est activé par le potentiel d'électrode et deux mécanismes sont généralement admis pour décrire le dégagement gazeux :



L'étape 1, appelée aussi réaction de Volmer, est commune aux deux mécanismes et met en jeu un électron. Elle est limitative dans le cas des métaux à forte surtension d'hydrogène (Pb, Sn...). Sur des métaux à faible surtension d'hydrogène, tels que les métaux nobles, c'est l'étape 2 qui est limitative (Tafel). Enfin, pour les électrodes à moyenne surtension d'hydrogène (métaux de transition) c'est l'étape 3 (Heyrovsky ou Kobosew et Nekrassow) qui contrôle la cinétique du dégagement d'hydrogène.

En électrocatalyse, la variation de l'activité de l'électrode représentée par la densité de courant d'échange lors du dégagement d'hydrogène en fonction des énergies de liaisons métal-hydrogène conduit à une représentation du type *volcano* [4] (figure 1).

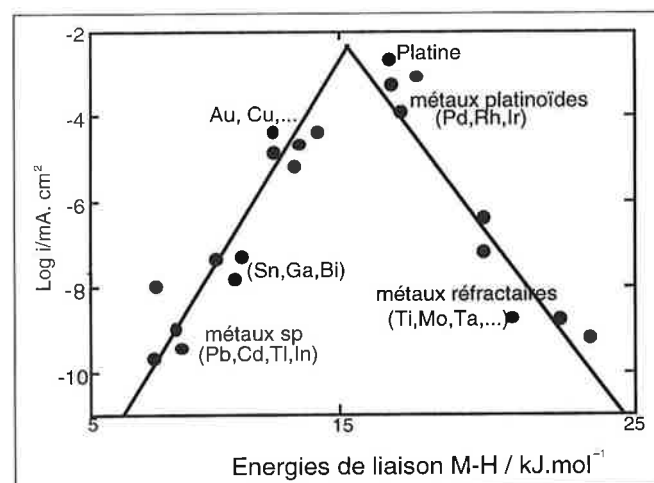
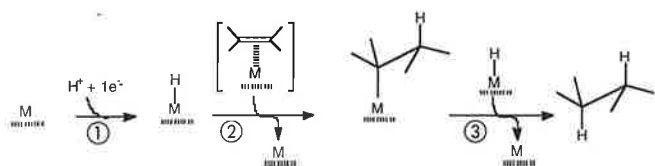


Figure 1 - Densités de courant d'échange du dégagement d'hydrogène en fonction des énergies de liaison M-H.

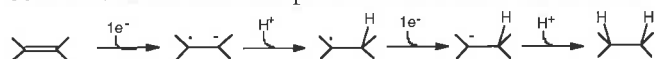
Lorsque les énergies de liaison M-H sont faibles (métaux sp), c'est-à-dire lorsque l'adsorption du dihydrogène n'est pas dissociative (type moléculaire), l'hydrogénation est limitée au profit des réactions de couplage. Pour des énergies de liaisons intermédiaires, on retrouve les métaux catalytiques hydrogénants connus, tel que le platine, qui sont capables d'adsorber de manière dissociative le dihydrogène. Dans le cas des métaux réfractaires les liaisons M-H sont très fortes et peuvent conduire à des hydrures massifs.

En milieu aqueux, l'hydrogénation d'un groupe électrophore est en compétition avec le dégagement du dihydrogène. Généralement, on observe un décalage de ce dernier vers des potentiels plus négatifs, dû à l'interaction du substrat électroréductible avec l'électrocatalyseur.

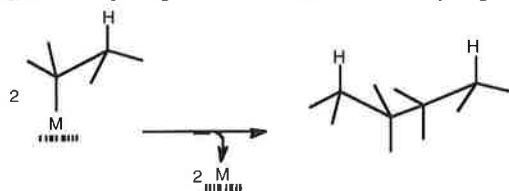
D'un point de vue mécanistique, l'hydrogénation électrocatalytique d'une insaturation met en jeu des espèces adsorbées ($M = \text{Pt}, \text{Ni} \dots$) :



par opposition aux mécanismes dont l'étape première conduit à un radical anion par transfert direct d'un électron :



La formation de la liaison C-H nécessite l'utilisation de solvants donneurs de protons (eau, acides organiques, alcools...). Cependant, même si c'est en milieu protique que la réduction des composés insaturés ou des grandes fonctions organiques, tels que les carbonyles, les nitriles ou les nitrés, conduit à des produits hydrogénés, l'électrohydrodimérisation reste possible si la double couche présente de faibles concentrations en protons (électrocatalyse de second type [5]) ou en hydrogène adsorbé (électrocatalyse pure) :



D'une manière générale, l'hydrogénation électrocatalytique est à optimiser sur des électrodes à faibles surtension d'hydrogène, en milieu protique fort et à relativement faible concentration initiale en réactif. Par contre, les réactions d'électrohydrodimérisation sont favorisées sur des électrodes à forte surtension d'hydrogène, ou en présence d'espèces non électroréactives et non spécifiquement adsorbées (ammoniums quaternaires...) qui limitent la concentration des protons en surface, et avec de relativement fortes concentrations initiales en réactif. Par exemple dans le cas de la réduction de l'acétone en milieu acide, ce sont des électrodes de plomb modifiées en surface par le cuivre qui conduisent au meilleur rendement en pinacol [6]. Sur des électrodes de platine, la réduction conduit jusqu'au propane. Par contre, en milieu basique, et quelle que soit la nature de l'électrode, la cinétique est orientée vers la formation de l'isopropanol.

Il existe, depuis le début des années quatre-vingts une trentaine de procédés d'électrohydrogénation, commercialisés ou au stade pilote [7], dont les plus importants sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I - Quelques réalisations pilotes ou commerciales d'électrohydrogénation en milieu aqueux.

Produit	Réactif	Condition	Stade d'avancement
piperidine	pyridine	H ₂ O / H ₂ SO ₄ / Pb	commercial (Robinson Bros., GB)
alcool benzilique	ac. benzoïque	H ₂ O / C ₂ H ₅ OH / H ₂ SO ₄ / Pb	pilote
Hexahydrocarbazole	Tétrahydrocarbazole	H ₂ O / C ₂ H ₅ OH / H ₂ SO ₄ / Pb	commercial (BASF)
salicylaldéhyde	ac. salicylique	H ₂ O / NaHSO ₃ , H ₃ BO ₃ / Cu	commercial (Inde)
ac. glyoxylique	ac. oxalique	H ₂ O / H ₂ SO ₄ / Pb	commercial (Rhône Poulenc)
ac. dihydrophthalique	ac. phtalique	H ₂ O / dioxane / H ₂ SO ₄ / Pb	commercial, interrompu (BASF)

Oxydation électrocatalytique

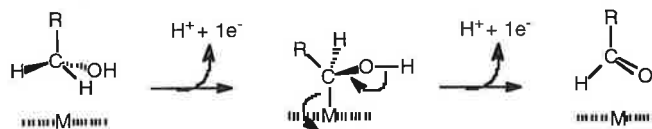
Bien que les oxydations électrocatalytiques fassent l'objet de nombreuses recherches, elles n'ont jusqu'à présent conduit qu'à peu ou pas d'applications. Ces réactions concernent essentiellement les groupements alcools parce qu'elles conduisent à l'une des plus importantes classes de composés organiques : les composés carbonylés. Cependant, la concurrence des voies classiques pour l'obtention des aldéhydes (CrO₃/pyridine anhydre...) et des acides carboxyliques ou des cétones (Cr^{VI}/H₂O...), restera déterminante tant que l'électrocatalyse n'imposera pas son avantage en termes forts de sélectivité, de procédés propres et de rentabilité. Pour cette raison, les études sont essentiellement menées en milieu aqueux et s'intéressent aux transformations chimiques verrouillées.

Sur des électrodes catalytiques, l'oxydation d'un groupe alcool nécessite de travailler à des potentiels élevés. L'origine de ces surtensions est en rapport avec les étapes d'adsorption qui conduisent à la formation d'espèces poisons. Ces procédures sont en compétition avec les réactions d'oxydation et finissent par désactiver l'électrode qui peut être réactivée *in situ* par une impulsion de potentiel très positif [8].

En milieu aqueux, le potentiel de l'électrode est un paramètre de sélectivité déterminant. Quel que soit le matériau d'électrode utilisé, l'état et la nature de la surface active dépendront des réactions qui mettent en jeu les espèces provenant du solvant. Ainsi sur les métaux nobles, on distingue plusieurs domaines de potentiel où la surface peut être « nue », recouverte d'espèces oxydes ou bien d'hydrogène adsorbé.

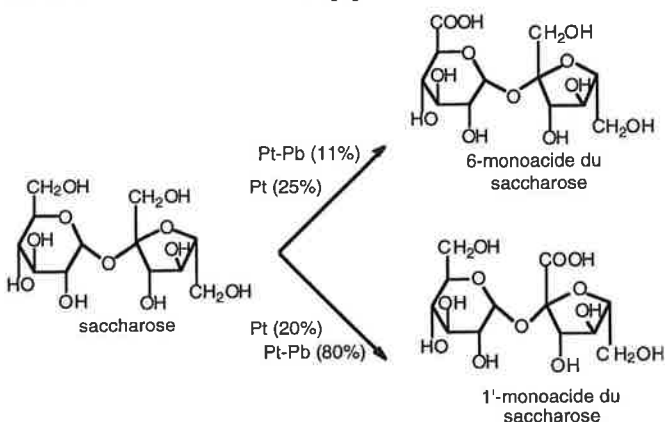
Oxydation électrocatalytique sur sites métalliques nus

C'est le cas des réactions d'oxydation qui ont lieu à potentiel relativement bas. Les processus comprennent des étapes au cours desquelles le réactif est en interaction directe avec le métal « nu ». Dans le cas des alcools, la cinétique est généralement favorable pour l'obtention de l'aldéhyde, avec une étape primaire d'adsorption dissociative :



Mais, nous l'avons vu, d'autres processus parallèles peuvent conduire à la formation d'espèces fortement adsorbées et diminuer le nombre de rotations (turn-over). L'utilisation d'adatoms (adsorption en sous-tension de cations métalliques) permet souvent de réduire fortement les phénomènes d'empoisonnement et donc la surtension. Les taux de recouvrement en adatoms sont généralement d'environ 40 à 50 %.

Les électrodes ainsi modifiées peuvent être utilisées pour réaliser des transformations régiosélectives, notamment lorsqu'il s'agit de polyols. Des études réalisées sur l'oxydation électrocatalytique du saccharose sur le Pt et sur le système Pt/Pb ont permis d'obtenir le monoacide-1' du saccharose avec des rendements de 80 % [9]:



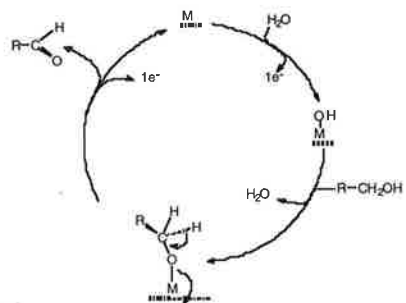
Oxydation électrocatalytique sur les oxydes de métaux

Pour les valeurs de potentiels supérieures au PCN (potentiel de charge nul), l'électrode est soumise à des réactions de surface qui font intervenir le solvant. Dans ce cas, il s'agit de l'oxydation de la surface par adsorption dissociative des molécules d'eau :

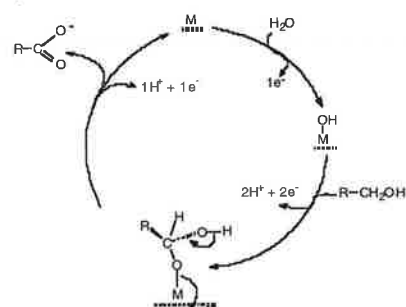


Selon le métal considéré, ce sont les hydroxydes (Pt, Au), les oxyhydroxydes (Ni, Cd) ou les dioxydes (Pb) qui forment la structure active pour l'oxydation des alcools, alors que les oxydes supérieurs seraient responsables de la passivation de l'électrode.

Dans ces conditions l'oxydation d'un alcool primaire conduit soit à l'aldéhyde :



soit à l'acide :



Généralement, les réactions sont sélectives vis-à-vis de la production de l'acide, notamment dans le cas des métaux utilisables en milieu alcalin uniquement (Ni, Cd...) et en milieu acide (Pb).

Par ailleurs, les réactions de déshydrogénation anodique peuvent aussi concerner les amines primaires et conduisent aux nitriles correspondants.

Références

- [1] W.T. Grubb, *Nature*, **1963**, *198*, p. 883.
- [2] J.O'M. Bockris et S.U.M. Khan, dans : *Surface Electrochemistry, a molecular level approach*, J.O'M. Bockris (ed.), Plenum Press, New York, **1993**, chap.3.
- [3] F. Beck, *Chem. Ing. Technol.*, **1976**, *48*, p. 1097.
- [4] S.U.M. Khan, dans *Modern Aspect of Electrochemistry*, R.E. White, J.O'M. Bockris et B.E. Conway (Eds), vol.15, chap. 5, p. 339.
- [5] D. Kyriacou, D. Jannakoudakis, *Electrocatalysis for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience (Eds.), Newyork, **1986**.
- [6] J.F. de Paiva, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1995**.
- [7] R. Roberts, R.P. Ouellette et P.N. Cheremisinoff, *Industrial Applications of electroorganic synthesis*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor (Michigan, USA).
- [8] E.M. Belgsir, H. Huser, C. Lamy et J.-M. Léger, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical II*, M. Guisnet et al (Eds), Elsevier Sc. Pub. B.V., **1991** p. 463.
- [9] P. Parpot, K.B. Kokoh, B. Beden, E.M. Belgsir, J.-M. Léger et C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, *27*, p.25.