

Figure 4.

et efficace aux carbanions α -phosphorés par réduction de liaisons carbone-halogène [12-14].

Ce phénomène d'activation électrochimique, observable dans divers solvants (DMF, CH_3CN , DMAc, CH_2Cl_2), n'est observé que dans le cas d'une anode soluble de magnésium. Il se traduit par une diminution très importante de la durée de l'électrosynthèse correspondant à une quantité d'électricité mise en jeu nettement inférieure à celle d'un processus biélectronique. D'autre part, la consommation globale de 1 mole de magnésium par mole de substrat initial ainsi que l'autorégulation de la température (voisine de 35°C) au

cours de l'électrosynthèse (due non seulement à l'effet Joule correspondant à l'intensité imposée et à la résistivité de la solution, mais aussi à l'exothermicité de la voie C) indiquent que la réduction chimique procède selon une réaction de type Grignard.

L'application de la technique à l'électrosynthèse « one-pot » se révèle très efficace pour obtenir de nombreuses molécules fonctionnalisées (fig. 5) [12-17].

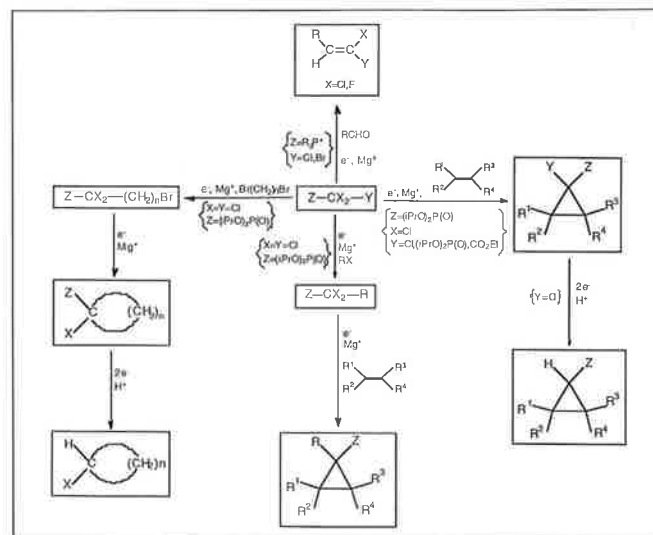


Figure 5.

2. Électrosynthèses en milieux aqueux hétérogènes

Marc Thomalla

Introduction

La faible solubilité dans l'eau de nombreux composés organiques conduit souvent à effectuer les électrolyses en milieu organique (alcools, acétonitrile, etc.) ou hydroorganique. Cependant, l'utilisation d'électrolytes aqueux peut s'avérer nécessaire pour des raisons techniques : coût, toxicité, faible conductivité, etc. ou pour accroître la sélectivité et le rendement des réactions. Dans ce cas, lorsque les substrats sont peu solubles dans l'eau, les électrosynthèses sont réalisées en milieux macroscopiquement (émulsions) ou microscopiquement (micelles, microémulsions) hétérogènes.

Dans les émulsions, systèmes biphasiques instables, la phase organique dispersée dans un électrolyte aqueux (assurant l'essentiel de la conductivité) correspond, soit au substrat (s'il est liquide), soit à un solvant non miscible à l'eau dans lequel le composé à transformer est solubilisé (fig. 6). L'utilisation d'émulsions en électrochimie organique est ancienne et a fait l'objet d'importants développements exposés dans de nombreuses publications et mises au point [18,

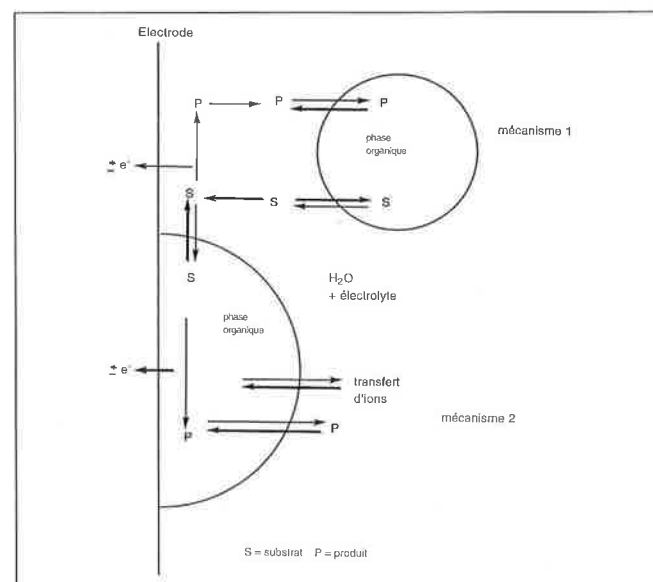


Figure 6 - Mécanismes d'oxydation ou de réduction directe en milieu émulsionné.

19a et références citées]. Elle reste cependant d'actualité compte tenu des nombreux avantages présentés par ces systèmes.

Les microémulsions, les micelles et les systèmes apparentés (bicouches, vésicules, etc.), thermodynamiquement stables sont formés par l'association de molécules tensioactives (fig. 7). La description de ces milieux et leurs effets sur les réactions thermiques ou photochimiques ont été rapportés dans de nombreux articles [20]. Leur influence sur les processus électrochimiques a été largement étudiée mais relativement peu de travaux concernent leur utilisation en électrochimie préparative [19].

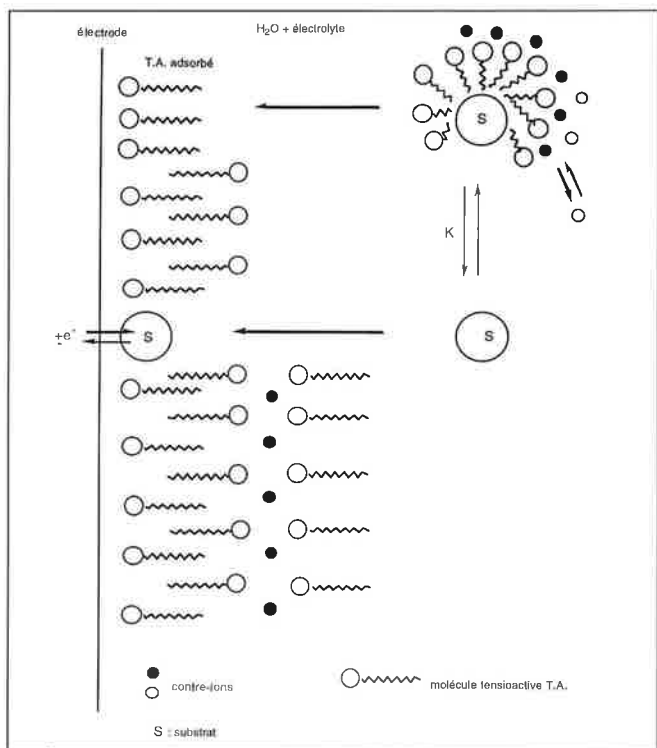


Figure 7 - Solutions micellaires : solubilisation du substrat, diffusion, adsorption et transfert électronique.

Les aspects techniques et les avantages correspondants (bonne conductivité, faible coût des électrolytes, etc.) ayant été largement exposés par ailleurs [18], cet article concernera plus particulièrement l'amélioration des rendements et de la sélectivité illustrée par quelques réactions choisies parmi les nombreux travaux publiés à ce jour.

Les effets des milieux hétérogènes sur les processus électrochimiques peuvent être schématiquement regroupés en trois catégories :

- les variations des concentrations locales des réactifs et des produits liés aux équilibres de solubilisation et d'association entre les différentes phases (ou pseudophases),
- les effets de solvant et les interactions spécifiques,
- la modification des électrodes.

Concentrations locales et équilibres de solubilisation

Les rendements en produits et les efficacités en courant peuvent être augmentés par la suppression (ou la diminu-

tion) des réactions chimiques ou électrochimiques compétitives.

Lorsque la réaction électrochimique a lieu dans la phase aqueuse (mécanisme 1, fig. 6) le ou les produits formés peuvent être protégés vis-à-vis de transformations électrochimiques ultérieures par leur extraction dans la phase organique dispersée. Ainsi, l'oxydation anodique en milieu organique (CH_3CN) du diméthylthiocarbamate de sodium (DTC Na) donne un dimère avec un rendement moyen (68 % après passage de la quantité théorique d'électricité). En milieu émulsionné, l'oxydation de DTC Na a lieu dans la phase aqueuse. Le dimère formé (peu soluble dans l'eau) est extrait par la phase organique dispersée et les rendements augmentent jusqu'à 85 ou 91 % suivant la nature du solvant (CH_2Cl_2 ou CHCl_3) (fig. 8) [21].

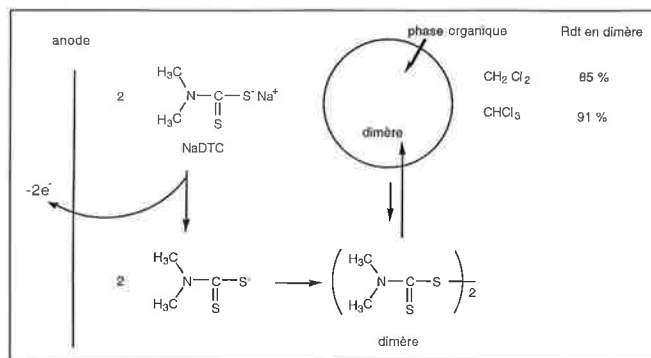


Figure 8 - Oxydation anodique du DTCNa en milieux émulsionnés [21].

La réaction électrochimique peut aussi se produire dans la phase organique adsorbée sur l'électrode (le mouillage de l'électrode par la phase organique est observé avec des solvants plus denses que l'eau, cf. [18]) (mécanisme 2, fig. 6). Des effets de concentrations locales peuvent également avoir lieu dans ce cas. Par exemple, le rendement de la conversion anodique de la N,N-diméthyl-naphtylamine (DMN) en tétraméthyl-naphtidine (TMN) (schéma 1) plafonne à 50 % par suite de la réaction compétitive de protonation de la DMN (réaction 3). Il est amélioré dans les émulsions eau/nitrobenzène. Dans ces dernières, l'oxydation anodique de la DMN s'effectue à l'interface électrode/phase organique (mécanisme 2, fig. 6). Pour conserver l'électroneutralité de cette dernière, les anions de l'électrolyte aqueux migrent vers la phase organique et les protons libérés lors de l'oxydation (réaction 1) sont transférés du nitrobenzène vers la phase aqueuse tamponnée (pH 7), ce qui limite la réaction de protonation de la DMN (réaction 3) [22, 23].

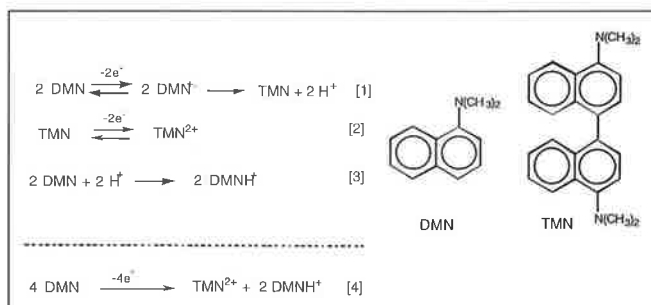


Schéma 1 - Oxydation anodique de la N,N-diméthyl-1-naphtylamine (DMN) [22, 23].

L'utilisation d'émulsions permet également de limiter les phénomènes de passivation ou d'autoinhibition liés à l'adsorption des produits formés. La réduction électrochimique de la 4-nitrosodiphénylamine (NDPA) donne, en plusieurs étapes, la 4-aminodiphénylamine (ADPA) (schéma 2) [24].

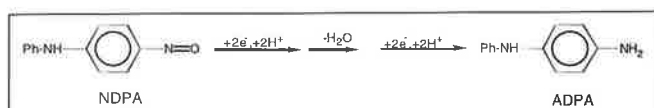


Schéma 2 - [24, 25].

L'adsorption de l'ADPA inhibe l'électroréduction, ce qui conduit à de faibles efficacités en courant comprises entre 9 et 33 % et interdit l'utilisation de certaines cathodes (Hg par exemple) (figure 9). L'utilisation d'émulsion H₂O/toluène améliore les efficacités en courant (32-72 %) et permet l'utilisation de cathode en graphite ou en mercure (fig. 9). Ceci résulte de l'extraction de l'ADPA formée par la phase organique dispersée [25, 26]. Un résultat analogue est observé en milieu micellaire cationique : la réduction de la NDPA sur mercure en solution alcaline aqueuse (0,1 mol·dm⁻³ NaOH) en présence de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB 2,7 x 10⁻³ mol dm⁻³) conduit à l'ADPA avec un rendement de 85 % et une efficacité en courant proche de 90 % [27].

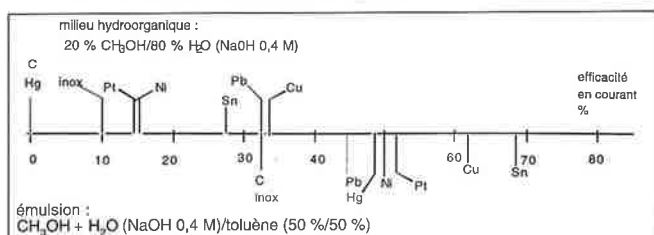


Figure 9 - Électrosynthèse de la 4-aminodiphénylamine par réduction de la nitrosodiphénylamine. Influence du milieu et de la nature de la cathode sur les efficacités en courant [26].

Effets de solvant et interactions spécifiques

L'influence de la nature du solvant sur les cinétiques réactionnelles est bien connue [28]. De telles modifications sont susceptibles d'intervenir dans les émulsions puisque la conversion électrochimique peut se faire soit dans la phase organique, soit dans l'électrolyte aqueux [18]. Les effets de solvant peuvent également être importants dans les solutions micellaires et les microémulsions. Ceci résulte de la localisation des composés organiques à la périphérie des micelles dans une zone accessible à la phase aqueuse. De plus, des interactions spécifiques de type électrostatique peuvent intervenir avec les micelles ioniques.

La réaction de cyanation anodique de l'*ortho*-diméthoxybenzène (ODMB) (schéma 3) illustre ces différents aspects.

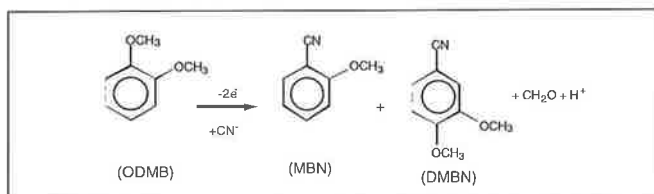


Schéma 3 - Cyanation anodique de l'*ortho*-diméthoxybenzène (ODMB).

En milieu organique (CH₃CN/Et₄N⁺CN⁻), seul le 2-méthoxybenzotrile (MBN) est obtenu [29]. Un mélange de MBN et de 3,4-diméthoxybenzotrile (DMBN) est formé dans les milieux suivants :

- des émulsions eau/CH₂Cl₂ en présence de différents catalyseurs de transfert de phase [30, 31] ;
- des solutions micellaires non ioniques [Brij 35 : C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₂₃OH], anioniques (SDS : C₁₂H₂₅OSO₃⁻Na⁺) et cationiques [CTAB : C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻] [32] ;
- des microémulsions cationiques (17 % H₂O, 17 % n-hexadécane, 33 % n-butanol, 33 % CTAB) [32].

Dans toutes ces solutions, le pourcentage de MBN obtenu varie entre 30 et 50 %, celui du DMBN varie entre 50 et 70 %. La modification importante de sélectivité par rapport au milieu organique (CH₃CN) a été attribuée principalement à un effet de solvant lié à la présence d'eau [32]. De plus, les rendements les plus élevés sont obtenus en présence de tensioactif cationique. Ceci résulte des interactions électrostatiques entre les têtes polaires positives des molécules tensioactives et les ions CN⁻ qui ont pour conséquence d'augmenter la concentration de ces anions au voisinage des radicaux cations aromatiques intermédiairement formés [32]. De telles interactions peuvent également modifier les potentiels d'oxydation ou de réduction des composés et de ce fait, modifier la sélectivité des réactions. Par exemple, la réduction anodique de la cétone insaturée **1** (schéma 4) conduit à un mélange de dimère **2** et de cétone saturée **3**. La formation de cette dernière est favorisée en milieu micellaire cationique (CTAB) par suite de la diminution du potentiel de réduction E₂ du radical intermédiairement formé. Cette diminution de E₂ résulte, pour une part de la stabilisation du carbanion par interaction hydrophobe et électrostatique avec les micelles cationiques et, pour une autre part, d'un effet de solvant lié à la présence d'eau [33].

Il convient de noter qu'en milieux micellaires ou émulsionnés en présence de tensioactifs, une part importante des effets observés provient de l'adsorption des molécules tensioactives sur les électrodes.

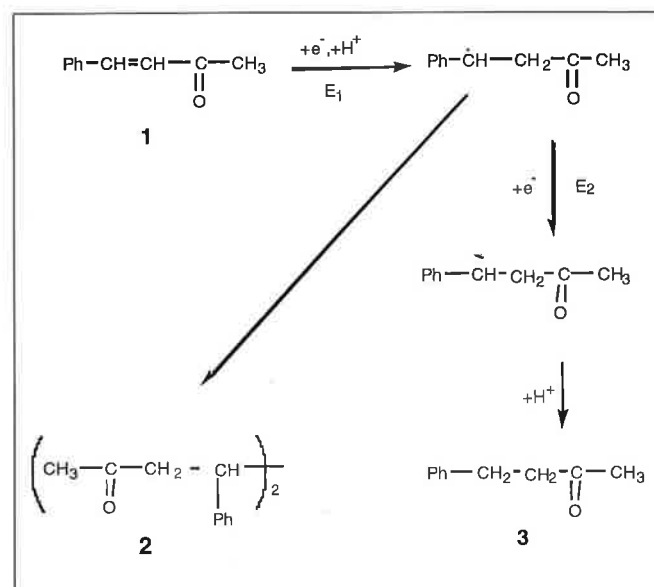


Schéma 4 [33].

Modification des électrodes par adsorption

La modification des électrodes par adsorption de molécules tensioactives ou par mouillage par la phase organique peut jouer un rôle déterminant dans les différents milieux étudiés.

Par exemple, dans les émulsions H_2O/CH_2Cl_2 le mouillage d'une anode de platine par le chlorure de méthylène peut être suffisamment important pour former un film hydrophobe [34] permettant l'oxydation de composés organiques jusqu'à environ 1,8V (vs ECS) (c'est-à-dire au-delà du potentiel d'oxydation de l'eau). De même, l'oxydation de l'eau peut être repoussée de 0,7 V à 1,7 V ou 2 V (vs ECS) grâce à des films d'hyamine 2389 (chlorure de méthyldodécyl-benzyltriméthylammonium) ou d'hyamine 2389-polystyrène, ce qui permet l'oxydation directe ou indirecte de nombreux composés organiques émulsionnés ou solubilisés dans des micelles cationiques [35].

Cependant, le plus souvent, l'adsorption de molécules tensioactives modifie peu le domaine de potentiel utilisable en phase aqueuse. Néanmoins, elle permet d'améliorer l'efficacité de certaines réactions électrochimiques. Ce point est illustré par l'électrohydrogénation catalytique (EHC) de composés insaturés. La formation d'hydrogène *in situ* par réduction de l'eau ou des protons (réaction 1, schéma 5) sur des électrodes Ni Raney (Ni Raney fixé par un placage de nickel sur une cathode en acier inoxydable) permet d'effectuer l'hydrogénation en solution hydroorganique de nombreux composés insaturés dans des conditions douces (pression atmosphérique, température < 100 °C) (réaction 2) [36]. L'utilisation de milieux micellaires ou émulsionnés en présence de tensioactifs permet d'accroître l'efficacité de l'EHC et, par suite, les rendements en courant. Par exemple, en solution éthanol/eau, l'EHC du limonène donne uniquement du *p*-menthène avec de faibles rendements en courant (< 18 %). Ces derniers sont améliorés en milieux micellaires cationiques de cétyltriméthylammonium (CTAB) mais ils restent inférieurs à 30 %. Cependant, le *p*-menthane devient le produit majoritaire (57 % de rendement) (schéma 5). L'étude de l'influence de la concentration en CTAB suggère que l'accroissement de l'efficacité de la réaction d'EHC provient essentiellement de l'adsorption du CTAB sur la cathode [37]. Ceci est confirmé par les résultats obtenus en solution émulsionnée en présence de bromure de didodécyldiméthylammonium (DDAB). Dans les émulsions sans DDAB, aucune hydrogénation du limonène n'est observée. En présence de faibles concentrations en DDAB (0,3 à 1 millimol.dm⁻³), le *p*-menthane est obtenu quantitativement (rendement 80 %) avec de bons rendements en courant (65-70 %) [38]. Le DDAB ne formant pas de micelles, les effets observés résultent uniquement de l'adsorption des molécules tensioactives sur la cathode.

Enfin, l'adsorption de tensioactifs (notamment le DDAB) a été utilisée par J. Rusling pour former sur les électrodes des microstructures permettant d'améliorer la déshalogénéation catalytique des composés halogénés [19b, 39]. De telles réductions électrochimiques indirectes réalisées à l'aide de médiateurs organiques ou organométalliques pourraient constituer des techniques intéressantes de destruction de polluants halogénés.

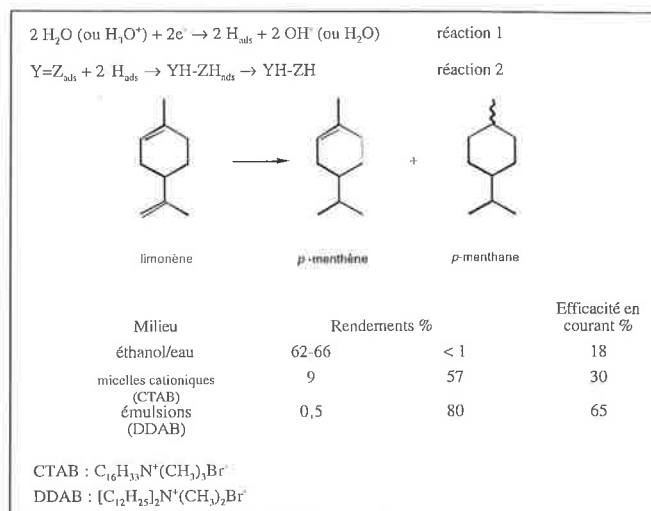


Schéma 5 - Electrohydrogénation catalytique. Résultats obtenus pour le limonène dans différents milieux après optimisation [36, 37, 38].

Conclusion

L'utilisation d'électrolytes aqueux bons conducteurs de l'électricité, moins polluants, moins coûteux et de mise en œuvre souvent plus simple que les solvants organiques permet également d'améliorer les rendements et de modifier la sélectivité des réactions électrochimiques. Les perspectives les plus intéressantes semblent correspondre à l'utilisation d'émulsions en présence de substances tensioactives non micellissables susceptibles de modifier l'état de surface des électrodes.

Références des parties 1 et 2

- [1] Vayenas C.G., Bebelis S., Neophytides S., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, p. 5083.
- [2] Vayenas C.G., Bebelis S., Yentekakis I. V., Lintz H.-G., *Catal. Today*, **1992**, 11, p. 303.
- [3] Varkarakis E., Nicole J., Comninellis Ch., Plattner E., Vayenas C.G., *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, 25, p. 978.
- [4] Nicole J., Comninellis Ch., *J. Appl. Electrochem.*, in press, **1997**.
- [5] Pliangos C., Yentekakis I.V., Ladas S., Vayenas C.G., *J. Catal.*, **1996**, 159, p. 189.
- [6] Tsiplakides D., Vayenas C.G., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 2072.
- [7] Anastasijevic N., Baltruschat H., Heitbaum J., *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, p. 1067.
- [8] Tokuda M., Mimura N., Karasawa T., Fujita H., Sugimoto H., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, p. 7607.
- [9] Paratian J.M., Labbé E., Sibille S., Nédélec J.Y., Périchon J., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 487, p. 61.
- [10] Zylber N., Zylber J., Rollin Y., Duñach E., Périchon J., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 49, p. 7723.
- [11] Gosmini C., Rollin Y., Gébéhenne C., Lojou E., Ratovelomananan V., Périchon J., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, p. 5637.
- [12] Auguste M., Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1993**, 77, p. 176.
- [13] Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131, p. 1001.
- [14] Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 850.
- [15] Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p. 7073.
- [16] Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1996**, 111, p. 118.
- [17] Jubault P., Feasson C., Collignon N., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 3679.

- [18] Feess H., Wendt H., dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part. III*, Weinberg N.L., Tilak B.V. Eds ; John Wiley and Sons, New-York, **1982**, p. 81-177.
- [19] *Electrochemistry in Colloids and Dispersions*, Mackay R.A., Texter J. Eds, VCH, NY **1992** a) Thomalla M., p. 273-289 ; b) Rusling J.F., Hu N., Zhang H., Howe D.J., Chang-Ling-Miaw, Couture E.C., p.303-318.
- [20] Par exemple : - Fendler J.H., *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley and Sons, New-York, **1982**.
- *Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions*, Degiorgio V., Corti M., Eds, Academic Press, Amsterdam, **1985**.
- Lardet D., Thomalla M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, p. 524.
- [21] Ibrisagic' Z., Misovic' V., Tabakovic' I., Santic I., *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, *16*, p. 907.
- [22] Miras M.C., Silber J.J., Sereno L., *Electrochim. Acta*, **1988**, *33*, p. 851.
- [23] Vettorazzi N., Fernandez H., Silber J.J., Sereno L., *ibid.*, **1990**, *35*, p. 1081.
- [24] Sarsenbaeva G.M., Avrutskaya I.A., Fioschin M.Ya, *Soviet Electrochem.*, (translated from *Electrochimiya*), **1977**, *13*, p. 245.
- [25] Sarsenbaeva G.M., Novikova O.N., Avrutskaya I.A., Fioschin M.Ya, *ibid.*, **1977**, *13*, p. 497.
- [26] Avrutskaya I.A., Sarsenbaeva G.M., Tsar'kov P.D., Fioshin M.Ya, *ibid.*, **1978**, *14*, p. 405.
- [27] Davidovic' A., Tabakovic' I., Davidovic' D., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *280*, p. 371.
- [28] Reichardt C., *Solvents and Solvents Effects in Organique Chemistry*, VCH : Weinheim, **1988**.
- [29] Andreades S., Zahnaw E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 4181.
- [30] Ebersson L., Helgee B., *Acta Chem. Scand.*, **1975**, *B29*, p. 451.
- [31] Laurent E., Rauniyar G., Thomalla M., *J. Appl. Electrochem.*, **1984**, *14*, p. 741.
- [32] Rauniyar G., Thomalla M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, *2*, p. 156.
- [33] a) Jaeger D.A., Bolikal D., Nath B., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, p. 276 et *Surfactants in Solution*, Vol. 9, Mittal K.L., Ed., Plenum Press, New-York, **1989**, p. 149-152.
- [34] a) Ellis S.R., Pletcher D., Gough P., Korn S.R., *J. Appl. Electrochem.*, **1982**, *12*, p. 687.
b) Forsyth S.R., Pletcher D., dans *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, Torii S., Ed., Elsevier, Amsterdam, **1987**, p. 61-66.
c) Fleischmann M., Tennakoon C.L.K., Bampffield H.A., Williams P.J., *J. Appl. Electrochem.*, **1983**, *13*, p. 593.
d) Fleischmann M., Tennakoon C.L.K., Gough P., Steven J.H., Konn S.R., *ibid.*, **1983**, *13*, p. 603.
- [35] a) Franklin T.C., Iwunze M., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *108*, p. 97.
b) *Idem*, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, p. 973.
c) Franklin T.C., Iwunze M., Gipson S., dans *Inorganic Reactions in Organized Media*, Holt S.L., Ed., ACS Symp. Ser., **1982**, *177*, p. 139-155.
d) Franklin T.C., Otha M., *Surf. Technol.*, **1983**, *18*, p. 63.
e) Franklin T.C., Mathew S., dans *Surfactants in Solution*, vol. 10, Mittal K.L., Ed., Plenum Press, New-York, **1989**, p. 267-286.
- [36] Robin D., Comtois M., Martel A., Lemieux R., Kam Cheong A., Belot G., Lessard J., *Can. J. Chem.*, **1990**, *68*, p. 1218.
- [37] Chambriion P., Roger L., Lessard J., Béraud V., Mailhot J., Thomalla M., *ibid.*, **1995**, *73*, p. 804.
- [38] Béraud V., Lessard J., Thomalla M., *ibid.*, **1977**, *75*, p. 1529.
- [39] Rusling J.F., *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 74.

3. Electrochimie sous ultrasons : réacteurs d'électrosynthèse organique et d'électrodépollution sous champ ultrasonore

Patrick Cognet, Anne-Marie Wilhelm, Henri Delmas

Introduction

L'irradiation d'un liquide par les ultrasons de puissance donne naissance au phénomène de cavitation : croissance de microbulles présentes au sein de la solution puis vibrations de ces bulles jusqu'à leur implosion violente. La cavitation engendre alors des effets mécaniques en milieu homogène (dégazage, agitation) mais surtout en milieu hétérogène liquide-liquide et liquide-solide à proximité des interfaces. Lors de l'implosion des bulles de cavitation près de l'interface, des microjets de liquide dirigés vers cette surface conduisent au décapage, à l'érosion du solide ou à la cassure de ces grains ou gouttes. Les ultrasons peuvent donc assister les réactions électrochimiques par leur effets physiques en limitant l'accumulation de bulles à l'électrode (dégazage), en évitant l'épuisement en espèces électroactives à proximité de l'électrode (agitation, transfert de matière) et par activation continue des électrodes (érosion, décapage). A ces effets physiques peuvent se superposer des effets sur la chimie des réactions puisque l'implosion des bulles de cavita-

tion peut produire des radicaux, que ce soit en milieu organique [1] ou aqueux.

Le choix de la fréquence ultrasonore permet de privilégier les effets mécaniques (basse fréquence 20-80 kHz) ou chimiques (plus haute fréquence 100-1000 kHz). La combinaison de ces deux effets peut être mise à profit dans les procédés électrochimiques, que ce soit en électrodépollution ou en électrosynthèse organique.

Électrosynthèse organique

La sonoélectrochimie, c'est-à-dire le domaine de recherche qui s'intéresse à l'incidence des ultrasons de puissance sur les procédés électrochimiques, est une science relativement ancienne puisque les premiers essais d'application des ultrasons à l'électrochimie datent des années 30 [2, 3, 4]. Depuis, les ultrasons ont trouvé de nombreuses applications dans ce domaine [5]. L'intérêt des électrochimistes s'est d'abord essentiellement porté sur l'utilisation