

l'actualité chimique

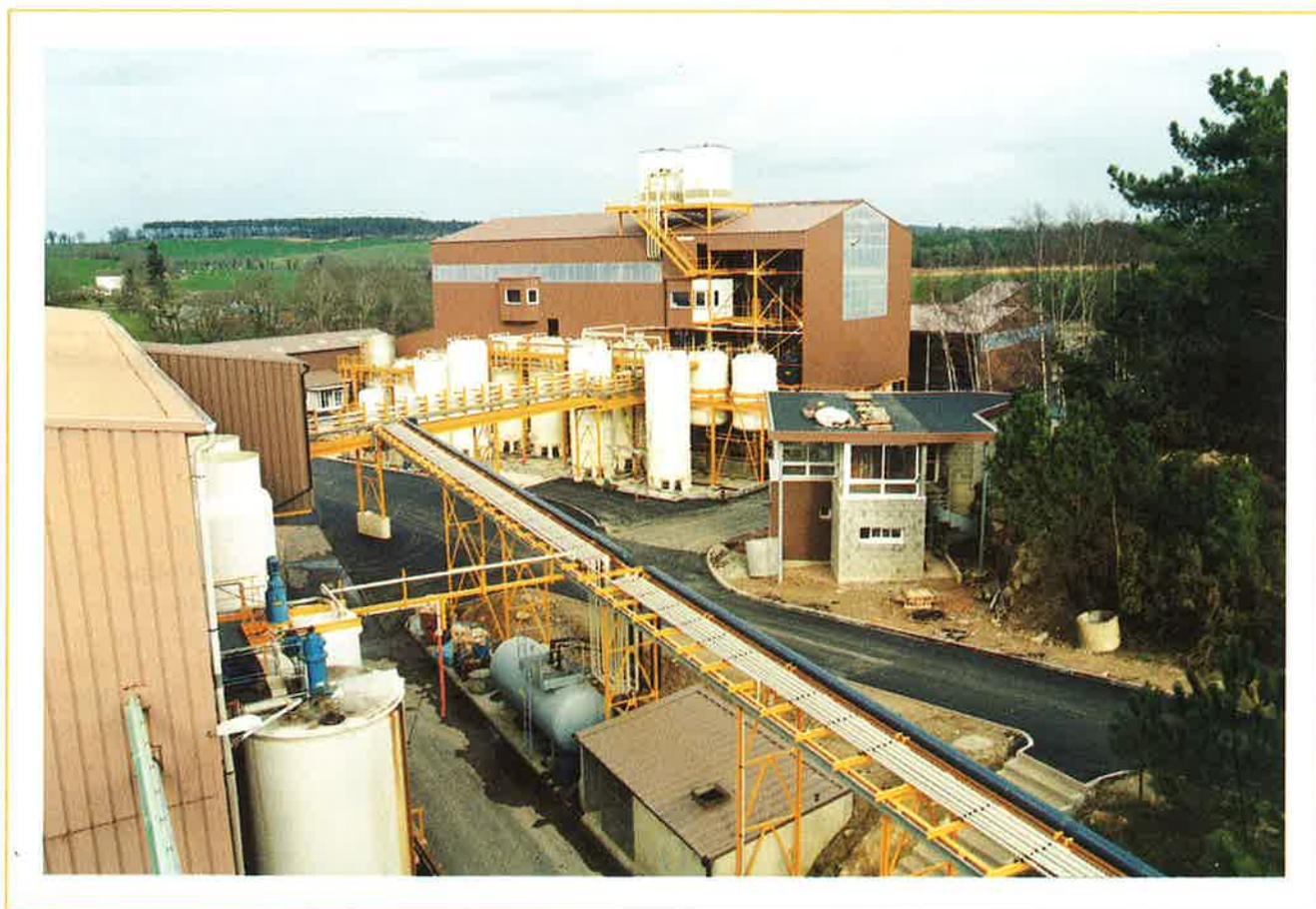
recherche - industrie - enseignement

Mensuel Octobre
1998

n° 10

Numéro spécial

L'électrochimie organique (partie II)



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SC
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SOMMAIRE

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE (suite)

- Les outils électrochimiques : électrodes, réacteurs, membranes, par André Savall (coordonnateur), El Mustapha Belgsir, Patrick Cognet, Claude Gavach, Christophe Innocent, François Lopicque, Gérard Valentin. 3
- Expériences industrielles récentes en électrosynthèse organique, par Hatem Marzouk (coordonnateur), Jean-François Fauvarque, Jean-Marc Jud, Olivier Lavorel, Hatem Marzouk, Muriel Mestre, Erick Sablé, Stéphane Trévin, Pierre Vaudano. 37
- Les nouvelles voies de l'électrochimie, par Marc Thomalla (coordonnateur), Noureddine Belhadj Tahar, Patrick Cognet, Christos Comninellis, Henri Delmas, Christian Feasson, Didier Gandini, Christine Mousty, Jean-Yves Nedelec, Jacques Nicole, André Savall, Marc Thomalla, Anne-Marie Wilhelm. 57
- Quelques aspects de la bioélectrochimie, par Maurice Comtat (coordonnateur), Christian Amatore, Régine Basséguy, Alain Bergel, Pierre Bianco, Maurice Comtat, Karine Delécouls, Hélène Durliat, J.-M. Nigretto, Jacques Moiroux. 74

INFORMATIONS GÉNÉRALES 95

MANIFESTATIONS 96

ACTIVITÉS DE LA SFC 98



L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61.
E.mail : sfc@sfc.fr

La Rédaction tient à exprimer ses remerciements au professeur André Savall pour la part déterminante qu'il a pris au plan scientifique, et à Christian Bailleux pour la coordination de cet ouvrage.

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : F. Bonneville (Club des jeunes), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), A. Lubineau (div. Chim. org.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. chim. coord.), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. org.), C. Viel (club Histoire)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 1998

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 1998 - Tous droits réservés - Dépôt légal : octobre 1998

Index des annonceurs

BP Chemicals 3^e de couv.
CFE 4^e de couv.
EDIF p. 73
ISI Europe p. 2

Jobin Yvon p. 94
Merck Clevenot p. 36
SNPE 2^e de couv.

Imaginez!...vous êtes sur le point de découvrir un nouveau composé ou une nouvelle drogue...cela vous gagnera peut-être un Prix Nobel...mais un autre vous a devancé!

Il n'y a pas de prix pour celui qui arrive en deuxième place.

Pourquoi perdre votre temps à "ré-inventer la poudre" quand une simple recherche dans une des bases de données en chimie produites par l'ISI pourrait vous fournir le lien qui vous manque à la découverte d'une nouvelle drogue - ce qui vous mettrait en avance de vos concurrents.



ChemPrep vous fournit toutes les données réactionnelles nécessaires à vos recherches, y compris les réactifs, avec leur qualité et leur concentration, ainsi que les conditions réactionnelles. ChemPrep vous offre:

- * Un logiciel de dessin de structures très convivial
- * La recherche à partir d'une sous-structure, d'une réaction ou bien d'une activité biologique
- * Plus de 35,000 nouvelles réactions par an, prises dans 100 des revues les plus importantes
- * Des sommaires graphiques complets des articles, avec un dessin de la réaction globale
- * Fourniture de texte via ISI Document Solution™
- * Un signalement bibliographique complet de chaque article, y compris le résumé de l'auteur
- * Les co-ordonnées des auteurs et des éditeurs



Index Chemicus est une base de données unique qui répertorie les nouveaux composés de la chimie organique, indexés à partir des périodiques de recherche chimique. Ayant une mise à jour mensuelle. Index Chemicus vous offre:

- * Un logiciel de dessin et de recherche des structures
- * Des structures moléculaires qui sont toutes recherchables
- * Un signalement bibliographique complet de chaque article, comprenant le résumé de l'auteur
- * Un dessin de la préparation de chaque substance
- * Les activités biologiques des substances
- * Des classes de composés
- * Des commentaires utiles des indexeurs
- * Indexation des substances intermédiaires expérimentales
- * La possibilité d'importer et d'exporter les données, pour les utiliser avec d'autres logiciels

Être le premier dépend des outils de recherche que vous employez

Pour recevoir un échantillon gratuit de *Index Chemicus* ou de *ChemPrep* sur CD-ROM, veuillez contacter l'ISI dès aujourd'hui:

EMAIL: cmackenzie@isinet.com

Téléphone: +44 1895 270016

Télécopie: +44 1895 256710

www.isinet.com

Institute for Scientific Information®

ISI Europe, Brunel Science Park, Uxbridge, UB8 3PQ, GB

Les outils électrochimiques : électrodes, réacteurs, membranes

André Savall (coordonnateur)

Introduction

L'électrochimie organique a une longue histoire, sa pratique date d'environ un siècle; cependant, c'est une technique dont les succès commerciaux sont encore modestes. Ces dernières années, dans le sillage du succès du procédé d'électrosynthèse de l'adiponitrile [1, 2], ont vu se développer en Europe, aux États-Unis et au Japon, des applications commerciales de l'électrolyse pour la fabrication de faibles tonnages de produits organiques fins et de produits utilisés en pharmacie, parfumerie, cosmétologie... [3-6]. On peut penser que l'électrochimie organique continuera à se développer au plan industriel en raison de facteurs favorables pouvant se combiner.

1 - Le coût de l'électron comme réactif redox est aujourd'hui le plus attractif comparé à celui des métaux réducteurs ou des oxydants puissants.

2 - Les pressions environnementales nombreuses sur l'industrie chimique sont favorables pour l'électrosynthèse puisque dans une cellule d'électrolyse la transformation chimique s'effectue sans réactif toxique et avec un niveau de risque généralement moindre que dans la plupart des procédés chimiques. De plus, pour un procédé bien conçu, les effluents peuvent être insignifiants.

3 - L'approche des études fondamentales en électrochimie a pris un caractère plus réaliste depuis quelques années. Les électrochimistes portent plus d'attention aux verrous technologiques qui existent en synthèse organique et proposent des solutions pratiques [4-7]. Concrètement, les travaux d'électrosynthèse organique insistent plus sur des aspects tels que bilan, rendement, sélectivité; la régiosélectivité devient un objectif prépondérant [5, 6, 8]. De plus en plus d'études décrivent des réactions de synthèse effectuées sous des conditions à partir desquelles on peut réfléchir sérieusement au changement d'échelle.

4 - Aujourd'hui, des outils tels que cellules à circulation d'électrolyte, électrodes, séparateurs, sont commercialisés; ils ont été conçus pour des applications en synthèse et leur comportement est fiable [4, 9]. Ces conditions matérielles sont favorables pour concevoir et calculer un procédé pour un utilisateur potentiel.

5 - Les méthodes du génie électrochimique se répandent progressivement grâce à des formations universitaires et la publication de nombreux ouvrages [10-12].

Cet article présente quelques récents développements des techniques et appareillages commercialement disponibles pour procéder à des transformations sur des composés organiques en utilisant la technique électrochimique.

Belgsir El Mustapha, Laboratoire de Catalyse en Chimie organique, URA 350, CNRS, Université de Poitiers, 40 av. du recteur Pineau, 86022 Poitiers. E-mail : belgsir@hermes.campus.univ-poitiers.fr

Cognet Patrick, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse. Tél : 05 62 25 23 68 ; fax : 05 62 25 23 18 ; e-mail : patrick.cognet@ensigc.fr

Gavach Claude, Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires, CNRS UMR 5635, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5. Tél : 04 67 61 34 06 ; fax : 04 67 04 28 20 ; E-mail : innocent@admcnrs.cnrs-mop.fr

Lapicque François, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS, ENSIC, 1, rue Grandville, 54001 Nancy. Tél : 03 83 17 51 90 ; fax : 03 83 32 29 75 ; e-mail : lapicque@ensic.u-nancy.fr

Savall André, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél : 05 61 55 61 10 ; fax : 05 61 55 61 39 ; e-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr

Valentin Gérard, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS, ENSIC, 1, rue Grandville, 54001 Nancy. Tél : 03 83 17 51 90 ; fax : 03 83 32 29 75 ; e-mail : valentin@ensic.u-nancy.fr

L'électrochimie organique (partie I)

est parue dans le n° 8-9 (août-septembre 1998), p. 2 à 86.

Les matériaux d'électrodes utilisés en électrosynthèse organique

André Savall

1 - Introduction

Les problèmes d'électrodes sont critiques dans la réalisation industrielle d'électrosynthèses organiques. Ils se manifestent diversement: désactivation, passivation en raison d'un dépôt ou encore corrosion de l'électrode. L'une des raisons du développement restreint des procédés d'électrosynthèse organique résulte de l'offre réduite en matériaux d'électrode. En pratique, le choix a souvent été limité à l'emploi de carbone, de dioxyde de plomb ou d'un revêtement d'un métal précieux. Des matériaux stables qui offrent de nouvelles possibilités ont été développés ces dernières années [4, 13-16].

Le choix d'un matériau d'électrode peut paraître plus proche d'un art que d'une science; en électrosynthèse, il est souvent basé sur l'expérience personnelle de l'expérimentateur. Le choix approprié des matériaux d'électrode est toujours un point critique; en effet, la relation entre les performances d'un matériau d'électrode et sa durée de vie nécessite les études les plus longues pour le développement d'un procédé à l'échelle industrielle. De nombreux travaux en électrochimie organique ont eu un objectif limité à l'identification des principaux produits de réaction et à l'élaboration d'hypothèses sur le mécanisme réactionnel. En comparaison, le rôle de l'électrocatalyse n'a suscité que relativement peu d'intérêt sur la cinétique et les rendements des réactions en électrosynthèse organique [17]. Dans le présent chapitre la contribution de Belgsir présente une mise au point sur la voie électrocatalytique en synthèse électroorganique.

Il est reconnu aujourd'hui que les procédés d'électrosynthèse concernent des fabrications de faibles tonnages. Souvent, l'étude d'un procédé requiert une approche qui, pour des considérations économiques, ne permet pas de recherches spécifiques pour le réacteur et ses composants. En conséquence, l'ingénieur doit choisir des matériaux disponibles qui ont été élaborés et optimisés pour d'autres procédés.

Le rôle des matériaux d'électrode est fondamental en électrosynthèse organique pour de nombreuses raisons. Tout d'abord, le matériau doit assurer la sélectivité pour la réaction désirée, avec une bonne efficacité faradique. Les phénomènes qui se produisent à l'interface électrode-solution sont complexes par eux-mêmes (transfert d'électron) mais aussi en raison des phénomènes d'adsorption d'ions et de molécules, de la formation de couches d'oxydes etc. ; ces aspects de l'électrochimie interfaciale sont très liés à la nature du matériau. D'autre part, les matériaux d'électrode jouent un rôle important au plan énergétique; ils déterminent, en effet, les valeurs des surtensions anodique et cathodique, deux importantes composantes de la tension aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

La difficulté du choix des matériaux résulte de la grande variété des processus d'électrode qui ne permet pas d'appliquer à un nouveau procédé ce qui a donné de bons résultats dans un autre cas.

Cet article présente les problèmes relatifs à la sélection des électrodes pour les procédés d'électrosynthèse organique.

2 - Nature des réactions électroorganiques

Le transfert d'électron peut avoir lieu de manière directe ou indirecte.

2.1 - Réactions électrochimiques directes

De nombreuses conversions sont initiées par le transfert d'un électron qui conduit à un ion radical ou un radical [18, 19].



Le radical ou l'ion radical formé après le premier transfert d'électron peut réagir de façon compétitive avec différents réactifs présents en solution. Les espèces formées par le transfert du premier électron qui ont soit une durée de vie très courte (et donc qui n'ont pas le temps de s'éloigner de l'électrode par diffusion), ou bien qui sont adsorbés à la surface de l'électrode, réagissent dans des processus à caractère hétérogène. Comme la surface d'une électrode, en raison de sa nature intime (métal, oxyde métallique, surface lipophile ou non), adsorbe différemment les espèces réactionnelles, on observe que les produits obtenus par conversion électrochimique directe d'une même molécule peuvent être différents en fonction du matériau de l'électrode.

Suite à l'étape de transfert d'électron (Equation 1), la réaction peut suivre une succession d'étapes de nature soit chimique, soit électrochimique. Les étapes électrochimiques sont concurrentes parfois avec l'étape initiale de transfert en raison du recouvrement de la surface [18, 19]. Il en résulte que la nature du solvant ou de l'électrolyte support, la température et la concentration du réactif jouent un rôle important sur la diversité des produits obtenus. L'optimisation de la sélectivité nécessite une bonne connaissance de la nature et de la stabilité des intermédiaires et des vitesses des réactions consécutives se produisant à l'interface ou dans l'électrolyte. On comprend, dans ces conditions, l'influence des conditions hydrodynamiques dans la cellule ou de la structure de l'électrode sur la vitesse d'un procédé électrochimique et sa sélectivité ; le matériau ne joue plus de rôle sur cette évolution du processus.

En résumé, le potentiel de l'électrode contrôle la vitesse de transfert des électrons; cette vitesse dépend assez fortement de la nature du matériau d'électrode. Du point de vue de la synthèse, les intermédiaires formés sont plutôt indé-

pendants de la nature du matériau, et la sélectivité, qui dépend du contrôle du comportement chimique des intermédiaires, est plus difficile à réaliser. Par contraste, l'efficacité en courant d'un procédé peut varier fortement avec la nature du matériau en raison de la décomposition du solvant. En conséquence, dans le cas d'électrolyses en milieu aqueux, la densité de courant relative au dégagement d'hydrogène, ou d'oxygène, dépend fortement du matériau.

Exemples de l'influence du matériau d'électrode sur la sélectivité des réactions électro-organiques.

L'exemple de la réduction de l'acétone est présenté dans le *tableau I*. En fonction du choix du matériau l'acétone peut être convertie en isopropanol, pinacol, propane ou mercure diisopropyle. L'hydrodimérisation de l'acrylonitrile est un second exemple où la nature de l'électrode joue un rôle important sur l'orientation de la réaction (*tableau II*).

Tableau I - Rôle de la nature de l'électrode sur les produits de réduction de l'acétone [15].

Matériaux	Produits
Ni, Pt	2-isopropanol
Cd	propane
Hg, Pb, C	pinacol
Hg, milieu très acide	diisopropylmercure

Tableau II - Influence du rôle de la cathode sur l'orientation de la réduction de l'acrylonitrile [15].

Matériaux	Produits
Hg, Pb, C	adiponitrile (et propionitrile)
Pb acide fort	allylamine : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
Pt, Ni	propionitrile (via H adsorbé)
Sn	organométallique : $\text{Sn}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN})_4$

2.2 - Conversions électrochimiques indirectes

L'utilisation de médiateurs redox régénérés par voie électrochimique permet de réaliser des synthèses organiques [20]. L'un des partenaires du couple redox subit la réduction, ou l'oxydation, sur une électrode puis réagit sur le substrat au sein de la solution assurant ainsi le transfert d'électrons. Les couples fréquemment utilisés en oxydation sont : $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, tandis qu'en réduction on trouve : $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Si la cathode, ou l'anode, sont recouvertes d'une couche d'un système redox insoluble, capable d'oxyder ou de réduire un substrat organique, le processus est alors apparenté à celui de la catalyse hétérogène. C'est le cas pour des réactions d'oxydation sur des revêtements de MnO_2 [21] ou encore sur des mélanges d'oxydes métalliques (Cr(VI) fixé dans TiO_2) [22].

3 - Critères de sélection d'un matériau d'électrode

Des milliers d'électrosynthèses organiques ont été réalisées [18, 23]; les principaux matériaux d'électrode utilisés dans ces

travaux sont présentés dans le *tableau III*. Cependant, il existe encore relativement peu de données disponibles, caractéristiques de la cinétique et de l'électrocatalyse dans le cas des réactions électroorganiques [15]. Cette méconnaissance rend difficile un choix rationnel des matériaux d'électrode.

Les critères communément admis pour constituer une bonne base de sélection sont :

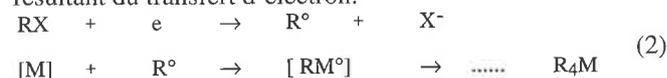
- la disponibilité du matériau et son coût,
- la conductivité électrique,
- la stabilité chimique vis-à-vis du milieu électrolytique, la stabilité sous polarisation,
- la sélectivité, l'efficacité du courant,
- la consommation énergétique.

La stabilité des électrodes est un paramètre qui nécessite une évaluation permanente, en particulier dans le cas des anodes. Cette stabilité est évaluée à partir de facteurs thermodynamiques, structuraux et de réactivité. Les diagrammes de stabilité thermodynamique disponibles concernent le plus souvent les systèmes métal pur/eau. Si l'activité du métal est modifiée par la création d'un alliage ou par l'incorporation du métal dans un réseau d'oxyde simple ou mixte, il est possible d'étendre la stabilité du métal sous polarisation positive (anodes). La structure de ce type d'oxyde peut avoir un comportement proche d'un métal noble si la tendance du métal à se maintenir dans le réseau est améliorée.

Il existe des revêtements constitués d'oxydes métalliques ou de mélanges d'oxydes métalliques qui possèdent une conductibilité proche de celle des métaux et une excellente stabilité (anodes stables en dimensions ou DSA). Pour ces matériaux, les facteurs structuraux jouent un rôle important: le revêtement catalytique doit être compatible avec le substrat d'accueil. Le mélange catalytique d'oxydes $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ est par exemple parfaitement compatible avec le titane (substrat) en termes de structure, paramètre de maille et volume de maille [15]. Les anodes $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ sont très largement utilisées dans l'industrie chlore soude [24], celles de type $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ sont préférées pour le dégagement d'oxygène [16].

Les diagrammes potentiel-pH constituent un bon guide pour la sélection initiale d'un matériau, mais la réactivité chimique d'un métal dépend beaucoup du milieu et des espèces complexantes en particulier. Par exemple, le graphite peut être corrodé par l'intercalation d'ions (SO_4^{2-} , ClO_4^- à l'anode, NH_4^+ à la cathode); il en résulte une expansion des plans réticulaires et une exfoliation. Des espèces oxydantes générées à l'anode (Cl°) peuvent détruire certaines variétés de carbone; toutefois, l'électrofluoruration de certains composés peut être réalisée sur électrode de carbone sans dégradation [25].

Des électrodes métalliques peuvent être consommées dans des réactions avec des intermédiaires de nature radicalaire. La corrosion se produit par réaction avec l'espèce résultant du transfert d'électron:



Cette réaction, relativement fréquente, implique des substances telles que halogénures d'alkyle, aldéhydes, cétones, aromatiques, alcènes... Elle a été mise à profit pour la synthèse du plomb tétraéthyle par exemple (synthèse de SnR_4 , ZnR_2 , CdR_2) [14].

Tableau III - Principaux matériaux d'électrode utilisés en électrosynthèse organique; d'après [15].

Matériaux	Oxydation	Réduction
Pt	Aromatiques, oléfines, alcools, carboxylates, aldéhydes, cétones, halogénures organiques, phénols, amines, amides, lactames, hydrazines...	oléfines, alcynes, nitriles, aldéhydes, cétones, nitrés...
Carbone graphite	aromatiques, oléfines, alcools, alkylaromatiques, aldéhydes, phénols, amines, disulfures, électrofluoration...	nitrés, halogénures d'alkyle, polymérisation d'oléfines...
PbO ₂	aromatiques, alkylaromatiques, alcènes, alcynes, alcools, aldéhydes, cétones, phénols, lactones, éthers...	
Ag	Sels de nitroalcanes, aldéhydes, alcools, amines, hydrazines, oximes...	aromatiques, alcynes, aldéhydes, cétones...
Ni	alcools, aldéhydes, cétones, électrofluoration, nitroalkanes...	alcènes, alcynes, aldéhydes, cétones, nitriles, nitrés...
Sn		nitrés, aromatiques, aldéhydes, cétones...
Cu	alcynes, alcools, phénols, N-hétérocycles, CO...	oléfines, alcynes, aldéhydes, cétones, nitrés, >C = S
Pb	alcools, phénols, magnésiens (en R ₄ Pb)...	aromatiques, aldéhydes, cétones, halogénures d'alkyle (en R ₄ Pb), nitrés, nitriles, >C = N-, >C = C<, disulfures...
Fe	alcènes, alcools, cétones, nitroalcanes, anilines...	aldéhydes, cétones, nitrés...
Au	alcènes, alcynes, acétates d'alkyle...	nitrés, amides...
Zn	polymérisation du phénol.	nitrés, hydroxylamines, amides, halogénures d'alkyle...
Mn	alcools	
Cr	alcools	
Al	halogénures d'alkyle (organométal.)	aromatiques, alcènes, nitrés...
Mg	Procédé à anode soluble	
Pd	alcènes	nitriles
Pb/Sb ou Pb/Sn		aldéhydes, cétones...
Pb/Ag		acide salicylique
Monel	électrofluoration, alcools	nitrés

L'électrocatalyse

La propriété que présente la surface de l'électrode d'influencer la vitesse de transfert d'électron est appelée électrocatalyse. La connaissance de l'électrocatalyse ouvre l'accès aux paramètres caractéristiques requis pour le choix rationnel d'un matériau d'électrode. Une sélection basée sur ces paramètres devrait conduire à (i) une meilleure sélectivité, (ii) la plus faible valeur de la surtension ainsi que (iii) l'absence d'interférence due à une réaction parasite (dégagement de H₂ ou O₂).

Les caractéristiques du mécanisme d'une réaction électrochimique sont résumées dans la valeur de la pente de Tafel (b⁻¹); sous les conditions d'activation, la densité de courant est reliée à la densité de courant d'échange i₀ et à la surtension η par la relation : $i = i_0 \exp(b \eta)$.

La connaissance du courant d'échange i₀ pour une réaction donnée permet de faciliter le choix d'un matériau pour effectuer la réaction désirée à la vitesse optimale. La valeur de i₀ à prendre en compte peut concerner, soit la réaction principale pour que sa vitesse soit maximale, soit la réaction concurrente pour que sa vitesse soit minimisée (dégagement d'oxygène ou d'hydrogène).

La valeur de i₀ dépend, pour une réaction donnée, de la nature du matériau d'électrode. Les tableaux IV et V illustrent la dépendance de i₀ avec la nature du métal pour les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Ces

informations sont utiles pour sélectionner aussi bien un électrocatalyseur pour une cathode à dégagement d'hydrogène qu'un matériau à surtension d'hydrogène élevée pour une réaction d'électrode pour laquelle le dégagement d'hydrogène est considéré comme réaction parasite.

Contrastant avec le peu de travaux sur les réactions électro-organiques, les réactions impliquant le dégagement d'oxygène, d'hydrogène ou de chlore ont fait l'objet de nombreuses études cinétiques et sont bien connues du point de vue mécanistique [16]. Les étapes élémentaires de la réaction de dégagement d'hydrogène sont discutées dans l'article de Belgsir de ce chapitre. A partir de la relation de Tafel, il est possible de comparer les propriétés électrocatalytiques des électrodes, d'émettre des hypothèses sur le mécanisme possible de réaction et de sélectionner le potentiel optimum à appliquer pour assurer la meilleure sélectivité de la réaction recherchée. Cependant, comme il est indiqué ci-dessus, les composés organiques peuvent évoluer suivant différents chemins, même si le potentiel de l'électrode est parfaitement contrôlé. Ces voies de réaction dépendent du solvant, de l'électrolyte support et des réactifs éventuellement présents dans la solution. Afin d'obtenir une vitesse de réaction élevée il est fréquemment nécessaire d'imposer une valeur élevée à la surtension, ce qui conduit en général à une diminution de la sélectivité car les réactions secondaires sont alors favorisées.

Tableau IV - Valeurs du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène en milieux acide et basique [d'après 15]. Valeurs données à température ambiante.

Matériau	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)
Ag	HCl 5M	5×10^{-2} (120)	NaOH 1M	$3,2 \times 10^{-3}$ (120)
C			NaOH 40%	3×10^{-1} (148)
Co	pH = 0	10^{-1}	NaOH 6M	5×10^{-1} (140)
Cu	HCl 0,1 M	$1,5 \times 10^{-3}$ (114)	NaOH 0,1 M	10^{-3} (120)
Cd	H ₂ SO ₄ 0,25M	$1,7 \times 10^{-7}$ (135)	NaOH 6M	4×10^{-3} (160)
Cr	pH = 0	2×10^{-2}	NaOH 6M	10^{-3} (120)
Fe	HCl 0,5M	7×10^{-2} (133)	NaOH 0,1M	$1,6 \times 10^{-2}$ (120)
Hg	HCl 0,1M	$7,8 \times 10^{-9}$ (116)	NaOH 0,1M	3×10^{-11} (120)
Ni	H ₂ SO ₄ 0,25M	6×10^{-2} (124)	NaOH 0,5M	8×10^{-3} (96)
Pb	H ₂ SO ₄ 0,05M	$1,3 \times 10^{-9}$ (118)	NaOH 0,5M	$3,2 \times 10^{-3}$ (130)
Pd	H ₂ SO ₄ 1M	20 (29)	NaOH 0,1M	10^{-1} (125)
Pt	HCl 1M	7 (30)	NaOH 0,1M	$6,8 \times 10^{-1}$ (114)
Sn	pH = 0	10^{-5}	NaOH 6M	$3,2 \times 10^{-3}$ (150)
Zn	H ₂ SO ₄ 0,5M	$1,6 \times 10^{-7}$ (120)	NaOH 6M	4×10^{-3} (210)

Tableau V - Valeurs du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieux acide et basique [d'après 15]. Valeurs données à température ambiante sauf indication contraire.

Matériau	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)	Milieu	$i_0 / A m^{-2}$ (pente de Tafel/mV)
Pt	H ₂ SO ₄ 1M (80°C)	$1,3 \times 10^{-7}$ (90)	KOH 30% (80°C)	$1,2 \times 10^{-5}$ (46)
Ir	H ₂ SO ₄ 1M (80°C)	$1,5 \times 10^{-3}$ (85)	KOH 30% (80 °C)	5×10^{-4} (55)
Ru	H ₂ SO ₄ 1M (80°C)	5×10^{-5} (41)	KOH 30% (80 °C)	3×10^{-4} (67)
RuO ₂ +TiO ₂	H ₂ SO ₄ 1M (80°C)	$1,3 \times 10^{-4}$ (66)		
Ti/IrO ₂	H ₂ SO ₄ 0,5M (30°C)	(61)	KOH 1M (30°C)	(153)
α -PbO ₂	H ₂ SO ₄	$1,7 \times 10^{-12}$ (50)		
β -PbO ₂	H ₂ SO ₄	6×10^{-6} (120)		
Au	HClO ₄ (pH = 0)	$1,6 \times 10^{-18}$ (45)	KOH (pH = 14)	1×10^{-4} (244)
Pd	HClO ₄ (pH = 0)	4×10^{-7} (100)	KOH (pH = 14)	$3,1 \times 10^{-7}$ (113)
Fe			KOH 30% (80°C)	$1,7 \times 10^{-1}$ (191)
Co			KOH 30% (80°C)	$3,3 \times 10^{-2}$ (126)
Ni			KOH 30% (80°C)	$2,3 \times 10^{-3}$ (62)
Ag			KOH 1M	10^{-6} (120)
NiCo ₂ O ₄			KOH 30% (80°C)	3×10^{-4} (42)

En pratique, les électrocatalyseurs sont utilisés sous la forme d'un dépôt de grande surface spécifique produit par des techniques telles que: électrodéposition, décomposition thermique de solutions pulvérisées,

ou étalées sur le substrat. Leur stabilité à la corrosion et à l'érosion est essentielle pour obtenir de bonnes durées de vie. Leur conductibilité électrique doit être convenable.

4 - Principaux matériaux d'électrode utilisés en électrosynthèse organique

4.1. Considérations générales

Les matériaux les plus couramment utilisés pour l'oxydation de substrats organiques (oléfines, aromatiques, hydrocarbures saturés...) sont le platine (au laboratoire), le carbone et le dioxyde de plomb (*tableau III*). Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le fer, le nickel, sont utilisés pour constituer des anodes pour l'oxydation de composés faciles à oxyder. Fer et nickel sont utilisés en milieu alcalin dans lequel ils sont relativement stables. Le nickel (et le Monel) conviennent pour les réactions d'électrofluoration. Des alliages ont aussi été utilisés pour des réactions d'oxydation (Pb/Sb, Monel, ferrosilicium, carbure de tungstène, platine iridié...).

Parmi les matériaux les plus utilisés comme cathode on trouve: mercure, plomb, aluminium, argent, zinc, nickel, fer, cuivre, étain, cadmium, platine et carbone. Le platine est surtout utilisé en milieu non aqueux. L'or et le palladium ont été moins fréquemment utilisés. Le mercure et les amalgames qui ont été fréquemment employés ne sont plus envisagés aujourd'hui. Notons encore que de nombreux composés organométalliques peuvent être formés avec certains métaux (Hg, Pb, Sn, Al...).

Dans la suite, on distinguera les matériaux destinés à la réaction d'électrosynthèse (électrode de travail) et ceux utilisés pour la réaction de la contre électrode.

4.2 - Électrode de travail

La tâche la plus hardue dans la mise au point d'un procédé est de sélectionner un matériau ne présentant pas de phénomène de corrosion sous les conditions réelles d'exploitation et qui donne un bon rendement en produit, ainsi qu'une bonne efficacité en courant. Le choix initial d'une telle électrode sera basé sur l'expérience tirée de la bibliographie et de la pratique industrielle. Les premiers essais de laboratoire doivent donner une information sur les performances des matériaux testés: rendement matière, efficacité en courant, détection de la corrosion, désactivation, évolution des performances au cours du temps, pollution du produit cible par un (ou des) élément(s) métallique(s) en raison de la corrosion de l'électrode.

Actuellement, les informations disponibles les plus abondantes sont relatives au procédé d'hydrodimérisation de l'acrylonitrile. Le paragraphe qui suit présente quelques matériaux d'électrode disponibles.

4.2.1 - Matériaux d'anode pour électrolyse en milieu acide

Nombre de réactions d'électrosynthèse organique sont réalisées en milieu aqueux acide. Pour l'anode, il faut choisir un matériau stable sous les conditions d'oxydation. Les matériaux les plus utilisés sont le Pt, le Pt sur Ti (Nb ou Ta), PbO₂ et le carbone.

a) **Pt et Ti/Pt.** Le platine est très stable et présente une surtension de dégagement d'oxygène élevée. Son coût important le fait utiliser sous forme d'une feuille colaminée avec un substrat conducteur comme le cuivre. On l'utilise aussi souvent sous forme de dépôt électrolytique sur Ti; ce dépôt présente une faible porosité, une bonne adhérence et une surtension d'O₂ élevée. La vitesse de perte de revêtement dépend de l'électrolyte (dans l'acide sulfurique l'addition de 2,5 à 5 g L⁻¹ de Cl⁻ augmente la corrosion d'un facteur 5). L'électrode Ti/Pt présente les meilleures performances pour la régénération du Ce(IV) en milieu nitrique et perchlorique [14].

b) **Dioxyde de plomb.** Il est stable en milieu acide sulfurique et sa surtension d'O₂ est élevée. Par contre, sa vitesse de corrosion est accélérée en milieu HCl, ou bien, en cas d'une utilisation comme cathode. Divers protocoles de préparation ont été décrits [14, 26, 27]. Lorsque le plomb métallique est anodisé in situ pour former une couche de PbO₂, il se produit une corrosion qui peut être ralentie par l'utilisation d'alliages Pb/Ag ou Pb/Sb [14].

PbO₂ a été très utilisé dans l'industrie du chlorate et du perchlorate. Il est incorporé dans des électrodes composites qui servent actuellement pour la génération d'ozone. Il est employé pour la régénération de réactifs redox tels que le bichromate, le Mn(III). PbO₂ a été utilisé pour l'oxydation de nombreux composés organiques dans l'acide sulfurique. Citons l'oxydation de la picoline en acide picolinique, du benzène en quinone (*tableau VI-b*). Il est admis que l'oxydation par transfert d'oxygène par cette électrode est initiée par la décharge de la molécule d'eau [30, 31]. Sa vitesse de corrosion varie de 0,01 à 10 mm/an; elle dépend de la densité de courant et de la composition du milieu.

c) **Carbone.** Ce matériau doit aussi être pris en considération pour des oxydations en milieu acide. Toutefois, il faut tenir compte de sa corrosion ou de son érosion résultant de l'intercalation d'anions dans le réseau. Le carbone vitreux est plus avantageux en raison de son inertie et sa surtension d'oxygène élevée (*tableau VIa*).

4.2.2 - Matériaux d'anode en milieu non aqueux

De nombreuses électrosyntheses organiques utilisent un solvant organique (méthanol, acide acétique...). Le choix de l'anode est encore basé sur le coût, la corrosion et la sélectivité. En pratique, le choix est relativement limité: on dispose essentiellement de Pt, Ti/Pt et carbone.

a) **Pt et Ti/Pt.** Pour la réaction de Kolbe, le platine est pratiquement le seul matériau utilisé, même à l'échelle commerciale. Le platine est généralement colaminé sur un substrat métallique. Le facteur limitatif du développement des réactions de Kolbe réside dans les phénomènes de corrosion du platine. L'anode Ti/Pt a été utilisée pour des réactions de méthylation [14].

b) **Carbone.** Ce matériau est de plus en plus utilisé comme anode dans les solvants non aqueux; il est disponible sous de nombreuses formes: feutre, mousse réticulée, poudre, sphères... [32]. Le graphite a été utilisé pour la méthylation du furane [3]. Le carbone vitreux, plus onéreux, présente l'avantage d'être plus résistant à la corrosion; il peut être utilisé pour certaines réactions de Kolbe [14].

Tableau VIa - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en oxydation [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Ni (base aq.)	<i>sucre</i> : sorbitose (gr. protecteur) → acide	Europe	
Ni HF (liq.)	<i>perfluoruration</i> : C ₈ H ₁₇ COOH, de CH ₃ SO ₃ H	USA, Japon, UK	100
graphite (H ₂ O, NaBr)	<i>sucre :oxydation indirecte</i> glucose → acide gluconique	Inde, Europe	1000
graphite, (H ₂ O, HCl)	<i>chloration : substitution</i> éthanol → chloral	Europe	
graphite (CH ₃ OH, NaBr)	<i>méthoxylation : indirecte</i> furane → 2,5-diméthoxydihydrofurane	Europe	100
graphite (HOAc, NaOAc)	<i>acétoxylation</i> 2-méthylnaphtalène → 2-méthyl α-naphtol acétate	Europe	

Tableau VIb - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en oxydation [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
PbO ₂ (H ₂ O, Cr ⁶⁺ , H ₂ SO ₄), PbO ₂ (H ₂ O, H ₂ SO ₄)	<i>oxydation d'aromatiques</i> anthracène → anthraquinone benzène → 1,4-benzoquinone	Europe, USA Europe	100
PbO ₂ (H ₂ O, Cr ⁶⁺ , H ₂ SO ₄)	<i>oxydation de méthylaromatiques</i> 4-nitrotoluène → acide 4-nitrobenzoïque	Inde	30
PbO ₂ (H ₂ O, H ₂ SO ₄)	<i>oxydation de méthylaromatiques</i> 2-méthylpyridine → acide picolinique	USA, Europe	30
PbO ₂	<i>époxydation directe</i> hexafluoropropylène → oxyde d'hexafluoropropylène	Europe	5
Pt/Ti (méthanol)	<i>réaction de Kolbe</i> monométhyle adipate → diméthylsébaçate	USA, Europe, Japon	
DSA (RuO ₂) H ₂ O, NaCl	<i>époxydation indirecte</i> propylène → oxyde de propylène	Europe, Inde, Japon	

Des traitements variés peuvent modifier sa surface; un composite graphite/polypropylène donne de bons résultats dans l'acétoxylation du naphtalène dans l'acide acétique [3].

Dans le procédé d'électrofluoruration Phillips on utilise un tube de carbone poreux comme anode et les réactifs gazeux sont envoyés à travers le carbone [25].

4.2.3 - Anodes à oxydes métalliques insolubles

Ces anodes peuvent être préparées par l'une des trois techniques décrites sommairement ci-dessous.

- Anodisation d'un substrat métallique; il s'agit de métaux passivés.

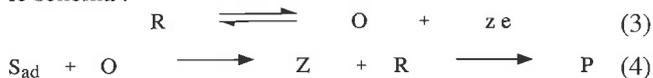
- Dépôt électrolytique d'un oxyde métallique; l'exemple le plus connu est le dioxyde de plomb. Dans le cas d'un substrat en titane ou tantale, la passivation doit être évitée pendant le dépôt [26, 27, 31].

- Dépôt d'un oxyde métallique (céramique) par traitement thermique. Le titane est le substrat le plus utilisé; le niobium et le tantale sont réservés pour des applications spécifiques.

En règle générale, la stabilité des oxydes formés par anodisation est inférieure à celle de ceux préparés par décomposition thermique d'un précurseur approprié [33].

Catalyse redox hétérogène

La couche du système redox qui modifie la surface de l'électrode assure le relais pour le transfert d'électrons selon le schéma :



Le système redox O/R n'est pas consommé; les conditions initiales sont continuellement reproduites. C'est un cas d'électrocatalyse appelé catalyse redox [34].

Des couples redox du type solide/solide constitués d'oxydes de métaux à plusieurs valences (MnO₂/MnOOH, NiOOH/NiO, Cr(VI)/Cr(III)) qui sont employés comme oxydants en synthèse organique préparative peuvent être utilisés comme médiateurs hétérogènes en oxydation anodique. L'emploi de tels médiateurs insolubles présente un avantage important puisqu'ils ne doivent pas être séparés des produits. D'autres médiateurs peuvent être piégés dans un polymère déposé par voie électrochimique sur une électrode [35]. Outre un potentiel redox suffisamment élevé, les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- la réoxydation anodique de l'espèce de valence inférieure doit être rapide,

- les cycles successifs de réaction chimique/réoxydation anodique ne doivent pas conduire à la détérioration du matériau,

- la réaction hétérogène d'oxydation du substrat organique doit être suffisamment rapide pour une application en synthèse.

Ti / Cr₂O₃ (couple Cr(VI)/Cr(III)). Les électrodes de titane recouvertes de trioxyde de chrome (Ti/Cr₂O₃) qui ont été proposées par Beck et Schulz peuvent être considérées comme une variété d'électrodes de titane activées (Ti/RuO₂ et Ti/IrO₂). Elles donnent de bons résultats pour l'oxydation d'alcools secondaires en cétones : 100 % de sélectivité et de rendement en courant, mais la densité de courant est faible (< 100 A m⁻²) et le chrome a tendance à s'échapper sous forme d'hydrogénochromate [16, 22, 36].

L'électrode à hydroxyde de nickel (couple Ni(III)/Ni(II)). L'hydroxyde de nickel est utilisable comme médiateur redox hétérogène s'il est fixé à la surface de l'électrode. De nombreuses électrosynthèses ont été réalisées avec cette électrode; un aperçu des possibilités est présenté dans le *tableau VII* [37, 38]. Le réactif présumé est l'hydroxyde oxyde de nickel, NiOOH qui est continuellement régénéré à la surface de l'électrode.

Tableau VII - Exemples d'oxydation sur électrode d'hydroxyde oxyde de nickel [37].

Réactifs	Électrolyte	t (°C)	Rendt (%)
Alcools primaires saturés → acides			
1-butanol	A	25	92
2-butanol	-	-	90
1-hexanol	A	25	91
1-dodécanol	B	70	80
2-méthyl-1butanol	B	25	67
L sorbose	B	60	93
Alcools primaires insaturés → acides			
alcool benzylique	B	25	86
alcool furfurylique	B	25	79
2-propynol	B	5	51
Alcools primaires insaturés → aldéhydes			
alcool benzylique	C	-	81 (+ 4 % d'acide)
alc. 4-méthoxybenzylique	C	-	79 (+ 6 % d'acide)
alcool furfurylique	C	-	73 (+11 % d'acide)
Alcools secondaires → cétones			
2-propanol	-	-	90
3-hexanol	D	25	70
bornéol	D	25	72
isobornéol	D	25	81

A : t-butanol-eau-KOH ; B : NaOH 1M aqueux;
 C : 14 g K₂CO₃, 225 mL H₂O, 225 mL éther de pétrole;
 D : 0,1 M KOH, 50 % t-butanol, 50 % H₂O.

Une surface de nickel, au contact d'une solution alcaline, se recouvre spontanément d'une couche d'hydroxyde de nickel (α-Ni(OH)₂). En vieillissant, cet oxyde se convertit en forme β. A 0,63 V/ESH, la forme α-Ni(OH)₂ est oxydée en γ-NiOOH tandis que le β-Ni(OH)₂ est oxydé à 0,71 V/ESH en β-NiOOH. L'oxyde hydroxyde de nickel est réduit vers 0,54 V en hydroxyde de nickel. En voltammétrie cyclique à cycle multiple le courant augmente à chaque balayage, indiquant une augmentation de la surface active de l'électrode.

L'oxydation des alcools primaires donne, avec d'excellents rendements, les acides carboxyliques (*tableau VII*) :



Peu de produits secondaires sont formés; la pureté de l'acide est généralement supérieure à 98 %. Pour des chaînes carbonées comportant plus de 6 atomes de carbone une température supérieure à 60 °C est nécessaire.

La synthèse de l'acide L-sorbose a été particulièrement étudiée car elle constitue une étape clef de la préparation de la vitamine C [39]. Lors du changement d'échelle une attention particulière a été portée au maintien de l'activité de l'électrode sur une longue période [39]. On peut retarder la désactivation par addition de petites quantités d'un sel de nickel dans l'électrolyte. La passivation est aussi influencée par les cations de l'électrolyte support; la désactivation s'accroît dans l'ordre : K⁺ < Li⁺ < Na⁺ < (CH₃)₄N⁺. La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'alcool et dépend de la concentration de OH⁻ jusqu'à 0,2 M. Des dépôts d'oxyde de nickel de grande surface active sur acier, nickel, cuivre, graphite, titane ont été préparés pour des applications dans le domaine des batteries mais aussi en électrosynthèse organique [14, 40]. La « Swiss Roll Cell », cellule d'électrolyse développée au début des années 80, présentait la particularité d'une grande surface active (NiOOH sur feuille de Ni enroulée) dans un faible volume [39]. Il est en effet nécessaire de travailler sous faible densité de courant avec l'électrode d'hydroxyde de nickel. Les étapes essentielles du mécanisme d'oxydation proposé par Fleischmann et al. [41] sont les suivantes:



L'étape (a) est rapide; l'adsorption (étape b) décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée ce qui diminue la vitesse d'oxydation. L'étape (c) est limitative pour la cinétique; l'hydrogène est extrait de l'alcool adsorbé par l'oxyde hydroxyde de nickel pour former le radical qui est oxydé directement (d), ou indirectement (e).

De nombreuses synthèses ont été réalisées avec l'électrode d'hydroxyde oxyde de nickel: alcools primaires saturés et insaturés en acides carboxyliques, alcools secondaires en cétones, diols en acides dicarboxyliques, oxydations sélectives d'hydroxy-stéroïdes sur le groupe 3 α-OH ou 3 β-OH en présence de l'un (ou de deux) des groupes: 11 β-OH, 17 β-OH ou 20 β-OH. De nombreuses autres oxydation : lactones en acides céto-carboxyliques, aldéhydes en acides, amines primaires en nitriles, thiols en dithiols... ont été

décrites. Les améliorations de la stabilité du matériau utilisé dans les batteries Ni-Cd devraient pouvoir être exploitées en électrosynthèse organique [37].

Utilisation de spinels

L'utilisation des électrodes d'oxyde hydroxyde de nickel voit ses limitations dans la faible valeur de la densité de courant utilisable. Cox et Pletcher [42] ont montré que des anodes NiCo_2O_4 (spinel) permettaient de convertir des alcools primaires en acides carboxyliques, des alcools secondaires en cétones et des amines en nitriles avec de bonnes sélectivités, sous des densités de courant de 1200 A m^{-2} . Ces auteurs ont montré que l'oxydation du substrat organique est catalysée par l'oxyde mixte métallique avant le dégagement d'oxygène.

Anodes Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 et Ti/TiO_2

Ces oxydes offrent une alternative aux matériaux traditionnels. Néanmoins ils ont été encore peu étudiés dans un objectif d'électrosynthèse organique. RuO_2 n'a pas révélé une activité importante dans l'oxydation du méthanol. L'oxydation du propylène glycol sur $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ donne de l'acide acétique et du CO_2 . Wermeckes et Beck ont oxydé des dérivés de l'aniline avec de bons rendements sur RuO_2 dans l'acide sulfurique [43]. Lin et Wen ont étudié l'oxydation de l'alcool benzylique sur Ti/RuO_2 [44]. On trouvera d'autres exemples dans le *tableau VIII* et dans [24].

Le dépôt de TiO_2 sur titane par voie thermique (à partir d'acétylacétonate de titane) fournit des cathodes donnant de bonnes sélectivités et de bons rendements faradiques pour la réduction de nombreux nitroaromatiques [45]. La durée de vie est très satisfaisante (900 h au moins) et la régénération des électrodes est relativement facile. Le codégagement d'hydrogène ne semble pas pénalisant pour le substrat de titane. Ravichandran *et al.* [46] ont montré que le couple redox hétérogène $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ intervient dans la réduction du groupement nitro.

4.2.4 - Cathodes à surtension d'hydrogène élevée

La majorité des réductions cathodiques nécessitent une surtension d'hydrogène de forte valeur. Des matériaux comme Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, et C sont convenables (*tableau IV*). Si les conditions de réduction sont plus modérées, Cu, Al, Ag, Ni, Fe (et aciers) et le Monel peuvent être considérés. Il faut tenir compte de la stabilité en charge et en circuit ouvert, et, pour la préparation de produits pharmaceutiques, la contamination par un métal toxique doit être évaluée. A ce titre le mercure est totalement exclu.

La cathode la plus couramment utilisée est en plomb en raison de sa forte surtension d'hydrogène et sa bonne stabilité dans l'acide sulfurique. Ses propriétés mécaniques sont améliorées par l'addition d'antimoine. Les applications typiques sont la réduction de l'acide oxalique en acide glyoxalique, de l'indole en dihydroindole, de l'anhydride phtalique en acide dihydrophthalique (*tableaux IX, a et b*). Le cadmium peut remplacer le plomb, cependant il est plus toxique. Electroposé sur acier, il donne de bonnes cathodes pour l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile [14]. L'étain a été utilisé pour l'électroréduction de céphalosporines en 3-exométhylnécephames [47].

Tableau VIII - Anodes à oxydes métalliques préparés par anodisation, dépôt électrolytique, traitement thermique.

Substrat / Oxyde métallique	Réaction
Anodisation	
Pb/PbO ₂	benzène → quinone/hydroquinone [3] dégradation de polluants org. [31]
Pt/PtO _x	réaction de Kolbe [3] ; ioduration d'aromatiques, d'hétéroaromatique [3]
Ni/NiO _x	Voir tableau VII et [37]
Fe/FeOOH	H ₂ O → O ₂ (dans la synt. de l'acrylonitrile) [14]
Dépôt électrolytique	
Ti/PbO ₂ ; Ta/PbO ₂ ; C/PbO ₂ ; Pb/PbO ₂	synthèse d'ozone [14]; dépollution [31]; synt. de l'ac. propynoïque et l'ac. acétylène dicarbox. [3]; 4-tert-butyltoluène → aldéhyde [3]
acier/PbO ₂	époxydation du perfluoropropylène [3]
Céramiques obtenues par traitement thermique	
Ti/Co ₃ O ₄	H ₂ O → O ₂ [33]
Ti/SnO ₂	dépollution org. [31]
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	Cl ⁻ → Cl ₂ ; époxydation indirecte du propylène; acétoxylation du méthylanisole [3] halogénéation de l'anisole [3] Oxyd. de dérivés de l'aniline et la pyridine [36] ; oxydat. de l'alc. benzylique en ald. [44]
Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ ; Ti/IrO ₂	H ₂ O → O ₂ [24]
Ti/NiCo ₂ O ₄ ou Ni/NiCo ₂ O ₄	Oxydation d'alcools I et II, d'amines I [42]
Ti/TiO ₂	réduction de nitroaromatiques [45, 46]

Le cuivre et le Monel sont utilisés en milieu acide ; ils donnent de bons résultats pour la préparation du *p*-aminophénol par réduction du nitrobenzène en milieu acide [14]. Le nickel et le fer sont à utiliser en solution alcaline.

Le carbone attire de plus en plus l'attention en raison de l'absence de toxicité. Il a cependant un comportement qui peut être inhabituel; par exemple, c'est le seul matériau qui convienne pour l'électrodimerisation du formol en éthylène glycol [48].

4.2.5 - Électroréduction par l'hydrogène adsorbé

De nombreuses réductions se produisent via la formation d'un radical ou d'un anion (équation 1), mais une autre voie est empruntée sur des cathodes dont la surface peut favoriser la formation d'atomes d'hydrogène stabilisés par adsorption.



La réduction du substrat organique (probablement adsorbé à la surface) est semblable à une réaction chimique avec l'atome d'hydrogène adsorbé. Cette hydrogénation électrocatalytique n'a lieu que sur des métaux pour lesquels le

Tableau IXa - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale ; matériaux d'électrode utilisés en réduction [3, 4, 28].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Pb ou Cd (ou acier)	<i>hydrodimérisation</i> : acrylonitrile → adiponitrile	USA, Japon, Europe	3 x 10 ⁵
Pb (H ₂ SO ₄) Pb (H ₂ SO ₄) Pb (H ₂ SO ₄)	<i>hydrogénation</i> pyridine → pipéridine 2-méthylindole → 2-méthylindoline 4-cyanopyridine → 4-(aminométhyl)pyridine	Europe Europe USA	100 20 30
Pb (acide aq.) Pb (acide) Pb (H ₂ SO ₄) Pb (sol. aq.) Pb (H ₂ SO ₄)	<i>Réduction d'acides carboxyliques</i> : 3-hydroxybenzoïque acide → 3-hydroxybenzyl alcool 2-hydroxybenzoïque acide → 2-hydroxybenzaldéhyde Anhydride phtalique → 1,2-dihydrophtalique acide acide oxalique → acide glyoxalique acide maléique → acide succinique	Japon Inde Europe EuropeJapon Inde	100 20 100 30
Pb / (H ₂ O; Cu ²⁺ ; H ₂ SO ₄)	<i>Pinacolisation</i> : acétone → pinacol	USA, Europe Japon	

Tableau IXb - Procédés d'électrosynthèse à l'échelle pilote ou commerciale; matériaux d'électrode utilisés en réduction [3, 4, 28, 29].

Matériaux (milieu)	Réactions	Lieu	Échelle t/an
Pb Pb (acide)	<i>clivage cathodique</i> : 2,2,2-trichloro-1-(4-hydroxyphényl)éthanol → 2,2-dichloro-1-(4-hydroxyphényl)éthylène Cystine → cystéine	Japon Europe, Japon	120 30
Pb (acide)	<i>réduction du groupe nitro</i> : acide 4-nitrobenzoïque → acide 4-aminobenzoïque	Inde	3
Pb (acide)	<i>sucre</i> : glucose → sorbitol	USA, Inde	
Cu (H ₂ SO ₄) (ou Monel) Cu	<i>réduction du groupe nitro</i> : nitrobenzène → 4-aminophénol acide 3-nitro-4-hydroxybenzoïque → acide 3-amino-4-hydroxybenzoïque	USA, Europe Japon, Inde	
graphite graphite (eau, éthylènediamine)	<i>hydrodimérisation, pinacolisation</i> : formaldéhyde → éthylène glycol <i>hydrogénation</i> benzène → 1,4-cyclohexadiène	USA, Canada USA	
Ag	<i>clivage</i> : acide 3,4,5,6-tétrachloropicolinique → acide 3,6-dichloropicolinique	USA	
Ni	<i>hydrogénation</i> : stéroïdes	Europe	
Zn (H ₂ O, (NH ₄) ₂ SO ₄)	<i>hydrogénation</i> : nitroguanidine → aminoguanidine	Inde	
Pd (H ₂ O, HCl)	<i>hydrogénation</i> : cyanure de benzyle → β-phénéthylamine	Inde	

recouvrement de la surface par les atomes d'hydrogène est important. Il arrive cependant que le dégagement d'hydrogène concurrence l'hydrogénation au détriment de l'efficacité en courant. Il est essentiel, dans ces applications, d'utiliser des électrodes de grande surface spécifique. Cyr *et al.* ont réalisé de nombreuses électrosynthèses par réduction de nitroaromatiques sur du cuivre de Devarda et du nickel de Raney [49]. Des électrosynthèses très intéressantes ont été réalisées sur de telles cathodes (Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Fe); citons par exemples la synthèse du 1,1,4,4-tétraméthoxycyclohexane, la réduction de sucres, l'hydrogénation de stéroïdes et le départ de groupes protecteurs utilisés dans la

synthèse des peptides [14]. Très récemment, des cathodes recouvertes in situ d'un dépôt de palladium ont été mise au point pour réaliser l'hydrogénation du Fréon 113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) en 1,1,2-trifluoroéthane [50].

On trouvera dans l'article suivant (Belgsir) des exemples d'étude d'électrocatalyse en électrosynthèse organique.

Maintien de l'activité d'une électrode par activation in situ

La lutte contre la désactivation des électrodes est un problème majeur et plusieurs techniques ont été proposées pour les surmonter. Pour les procédés cathodiques, l'addition

d'un sel métallique dans l'électrolyte permet: (i) de restaurer continuellement la surface de la cathode par électrocristallisation continue d'un métal ayant des propriétés électrocatalytiques spécifiques ou (ii) de modifier la nature de l'électrode en cours d'électrolyse.

(i) Le dépôt in situ de zinc sur une matrice de cuivre, à partir d'un sel de zinc en solution permet la déchloration d'halogénures d'alkyle pour la préparation d'oléfines (par exemple le chlorotrifluoroéthylène). L'activité de la cathode est maintenue par la couche de zinc qui est continuellement renouvelée en raison de la réaction chimique entre le zinc électrodéposé et le substrat [9, 51-54].

Ce même principe est appliqué industriellement pour la valorisation des acides di- et trichloroacétique qui sont les sous-produits de la fabrication de l'acide monochloroacétique. La réduction électrochimique est particulièrement attractive. Le plomb est un matériau d'électrode intéressant en raison de la faible valeur du courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène; toutefois il est fortement corrodé dans ce milieu acide. A l'opposé, le graphite qui est très stable est rapidement contaminé par des impuretés de la solution. Pour combiner la bonne stabilité du graphite et l'action électrocatalytique positive du plomb, Dapperheld et Millauer ont effectué l'électrolyse de l'acide dichloroacétique en solution dans l'eau en présence d'une faible concentration de Pb^{2+} (40 ppm). L'électrode de graphite ne se recouvre pas d'une couche visible de plomb métallique mais l'effet catalytique est spectaculaire car la synthèse de l'acide monochloroacétique peut être effectuée sous une densité de courant pratique de l'ordre de 4000 à 5000 $A\ m^{-2}$ avec d'excellentes performances [55]. Un pilote d'une capacité de 80 t/an a ainsi été testé avec succès chez Hoescht AG.

La réduction de l'acétone en pinacol a été réalisée dans des conditions très favorables en réalisant en continu un dépôt de cuivre sur une électrode de plomb. Le rendement en pinacol est de 55 % alors que la réaction sur plomb ou cuivre ne donne que du 2-propanol [56]

La réduction de nitro-alcools en solution acide a été réalisée à l'échelle pilote industrielle (1 à 2 t/an, l'Air Liquide) pour la production d'amino-alcools [54]. L'électrode de cuivre convient parfaitement pour la première étape de la réduction (à -0,6 V/ECS) :



Mais la réduction de l'hydroxylamine en amine ne peut être réalisée que sur un métal à plus forte surtension de dégagement d'hydrogène que le cuivre (cf. tableau IV). L'électrode de travail est pour cela recouverte, en cours d'électrolyse, par un dépôt électrochimique de zinc (vers -1,1 V/ECS) par réduction d'un sel de zinc. Le potentiel de l'électrode peut alors se fixer (à intensité constante) à une valeur plus négative (-1,5 V/ECS) pour la deuxième étape de la réduction :



Le zinc étant caractérisé par une forte surtension de dégagement d'hydrogène (tableau IV), l'hydroxylamine peut dans ces conditions être convertie presque totalement en amine en limitant la concurrence du dégagement d'hydrogène.

4.3 - Matériaux pour réaction de contre-électrode

4.3.1 - Dégagement d'hydrogène

En milieu acide, les métaux nobles et leurs alliages sont les meilleurs catalyseurs. Toutefois leur prix est élevé, même sous forme de revêtement. Malheureusement, il existe peu de substrats qui peuvent résister à la corrosion en milieu acide pendant des périodes d'arrêt d'électrolyse ou qui ne souffrent pas de la formation d'hydrure (Ti, Ta, Nb, Zr). En conséquence, le choix du substrat est limité au plomb et au carbone. Il faut accepter alors une surtension élevée.

Des oxydants comme le dichromate, le persulfate, le cérium (IV) et le manganèse (III) sont souvent régénérés en milieu acide. La réaction de contre-électrode est alors le dégagement d'hydrogène sur plomb ou sur carbone malgré les médiocres propriétés catalytiques de ces deux matériaux [14].

En milieu alcalin, les matériaux stables sont plus nombreux. Le choix se porte souvent sur le nickel, l'acier ou l'acier inoxydable. Des revêtements de métaux précieux peuvent être envisagés pour améliorer les performances énergétiques ou diminuer la désactivation due à la formation d'hydrure de nickel par exemple [14].

En milieu non aqueux, le dégagement d'hydrogène est encore une réaction de contre-électrode très utile. Elle peut d'autre part, maintenir le pH constant. Le carbone est utilisé comme cathode dans les procédés d'acétoxylation d'aromatiques dans l'acide acétique [3], de méthylation dans le méthanol [3], de couplage (Kolbe) dans le méthanol ou de fluoration dans KHF_2 [14]:



$S^- = OAc^-, F^-, CH_3O^-$.

4.3.2 - Dégagements de chlore et d'halogènes

Ils sont rarement utilisés comme réactions de contre-électrode en électrosynthèse organique en raison de la réactivité des halogènes. La cinétique rapide de l'oxydation anodique des halogénures sur des électrodes de type DSA (Ti/TiO₂-RuO₂ par exemple) est très favorable du point de vue énergétique, mais les halogènes sont difficiles à manipuler.

4.3.3 - Dégagement d'oxygène

C'est une réaction relativement lente mais elle joue un rôle essentiel dans l'électrolyse de l'eau et comme réaction de contre-électrode dans de nombreuses cellules d'élaboration de métaux et d'électrosynthèse.

Dans de nombreux cas, le procédé est conçu pour que l'anode soit en contact avec de l'acide sulfurique; on utilise alors des anodes de plomb ou recouvertes de dioxyde de plomb. La surtension est relativement élevée mais les matériaux ne sont pas onéreux et leur durée de vie dépasse couramment un an. Leur corrosion est cependant continue et peut être accélérée en présence de composés organiques; sur un alliage tel que Pb/Ag, elle est réduite. Des informations relativement nombreuses sont connues dans le cas du procédé de l'adiponitrile [1, 2] et de la réduction de l'acide oxa-

lique en acide glyoxalique [57]. On a aussi utilisé des électrodes de Ti/Pt ainsi que le titane recouvert de l'alliage Pt/Ir (pinacolisation de l'acétone [14]). Ces anodes ne sont pas toutefois immunes de toute corrosion; l'anode Ti/Pt perd son revêtement dans la réduction du trichlorométhyle carbinol [58].

En milieu neutre ou alcalin, les matériaux utilisés pour l'électrolyse de l'eau sont envisageables (Ni, acier recouvert de Ni, couches catalytiques d'oxydes métalliques Ti/IrO₂, de spinels et de perovskites); toutefois, on a encore peu d'informations sur la tenue de ces matériaux et la durée de leurs performances en présence de composés organiques. Trasatti a récemment publié une revue discutant de la stabilité des anodes formées d'oxydes métalliques [24].

4.3.4 - Réduction de l'oxygène

La réduction cathodique de l'oxygène a été très étudiée sur un grand nombre de matériaux. La réaction peut se produire en deux étapes :



La réduction complète en eau qui convient comme réaction de contre-électrode est lente et nécessite un catalyseur. Cependant, en raison de la faible solubilité de l'oxygène

ne dans l'eau et les solvants organiques, seule l'électrode poreuse à gaz de grande surface spécifique (électrode à diffusion de gaz ; EDG) peut conduire à une densité de courant suffisante. Ce problème a été étudié pour les piles à combustible et trois groupes de catalyseurs sont envisageables [14] :

- (i) les métaux nobles, en particulier le platine sur substrat de carbone,
- (ii) le carbone, avec ou sans revêtement organométallique (macrocycles du cobalt),
- (iii) les oxydes de métaux de transition (perovskites).

l'EDG n'offre pas encore de solution pratique exploitable; les travaux sur les piles à combustible sont susceptibles d'apporter une solution dont l'électrosynthèse pourrait profiter.

4.4 - Électrodes utilisées dans quelques procédés industriels

Les tableaux VI et VII présentent les conditions et les matériaux pour une sélection de quelques procédés pilote ou commerciaux.

Le tableau X indique les références de quelques fournisseurs de matériaux d'électrodes.

Tableau X - Des matériaux d'électrodes classiques et nouveaux. Références de quelques producteurs et distributeurs.

Matériaux	Applications	Fournisseurs
PbO ₂ ...	ESO, Electrodépollution...	Permelec Electrode Ltd, 1159 Ishikawa Fujisawa City Kanagawa Prefecture Japan. Fax : 0466 87 8850
Carbone vitreux réticulé, graphite, DSA, mousses métalliques, Ebonex ..	ESO, EDG...	The Electrosynthesis Co., Inc. PO Box 430 Esat Amherst, NY 14051, USA. Fax : (716) 684-0511
Pb, Ti/PbO ₂ , DSA-O ₂ et Cl ₂ , Pt/Ti, graphite...	ESO, Destruction d'organiques..	ElectroCell AB, PO Box 7007 18307 Täby, Suède. Fax : Int + 46 87 32 71 59
Métaux variés, Pt/Ir, PbO ₂ , C, Ti/Revêtements d'oxydes métalliques variés	Chlore-soude, ESO...	ICI Chemicals & polymers Ltd, Electrochemical Technology, PO Box 14, The Heath, Runcorn, CheshireWA7 4QG, UK. Fax : (1928) 569487
Diamant (CVD)	Electrodépollution	CSEM, Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Suisse. Fax : +41 38 205 763
Ti/Pt et Ti/Pb (colaminage) Ti/Oxydes de mét. précieux	Galvanoplastie, électrolyse	Showa International, 70 Av. Général de Gaulle, 94022 Creteil, Fax : 33 (1) 42 07 82 55
Base : Ti, Nb, Ta électrocatalyseur : Pt, RuO ₂ , IrO ₂ ..	ESO, galvanoplastie, technologies environnementales..	Magneto-Chemie B.V. Calandstraat 109, 3125 BA Schiedam, The Netherlands. Fax : +31 (0)10-2620201
Base: Ti, Nb, Ta, Ni, C.. Electrocat.: Pt, IrO ₂ , RuO ₂ , mélanges oxydes...	ESO, régénération de médiateurs, chlorate, traitement d'effluents, dépôts métaux..	Electrocatalytic Ltd., Norman Way, Severnbridge Industrial Estate, Portskewett, Newport, Gwent NP6 4YN, UK Fax : 0291-423836
Revêtements d'oxydes de métaux nobles, métaux variés (poreux)..	Electrosynthèses minérales variées et ESO, dépollution..	EA Technology, Capenhurst, Chester, CH1 6ES, UK. Fax : 0151 347 2138
DSA : Ti/IrO ₂ , Ti/Pt	Electrosynthèses...	Heraeus Electrochemie GmbH, Industriestrasse 17, 63517 Rodenbach, Allemagne
DSA	Oxydation électro-organique, régénération d'acides et bases	Electrode Corporation (Eltech), 100 Seventh Avenue, Suite 300, Chardon, Ohio 44024, USA. Fax : (216) 285-0386

ESO : électrosynthèse organique; EDG : électrode à diffusion de gaz.

5 - Conclusion

Le choix d'une électrode en électrosynthèse peut être guidé par les critères suivants :

- stabilité chimique en l'absence et sous polarisation,
- propriétés mécaniques, électrique (conductivité) et électrocatalytiques,
- le coût et la disponibilité.

Les tests de durée de vie des électrodes en situation réelle sont indispensables lors de la mise au point d'un procédé d'électrosynthèse.

La production d'électrodes utilisées dans les techniques électrochimiques du chlore et de ses dérivés, et de l'électrolyse de l'eau, a aujourd'hui atteint une grande maturité et un niveau technologique très élevé; elle est le résultat d'études très poussées d'électrocatalyse et de performances. Ces développements résultent de la connaissance de la microstructure des matériaux utilisés en relation avec leurs propriétés électrocatalytiques. Une démarche identique en électrochimie organique demandera beaucoup d'efforts.

L'électrocatalyse constitue un défi en électrosynthèse organique; son prolongement pratique, l'élaboration de matériaux aux propriétés électrocatalytiques contrôlées, jouera un rôle important dans le développement de l'électrosynthèse industrielle.

Références

- [1] Danly D.E., Campbell, Experience in the scale-up of the Monsanto adiponitrile process, Ch. 6 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley, **1982**, p. 283-339.
- [2] Danly D.E., Development and commercialization of the Monsanto electrochemical adiponitrile process, Ch. 7 dans *Electrosynthesis, from Laboratory, to Pilot, to Production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., Electrosynthesis Company Inc., New York, **1990**, p. 147-164.
- [3] Degner D., Organic electrosyntheses in industry, Ch. 1 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 148, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, **1988**, p. 1-95.
- [4] Bersier P.M., Carlsson L., Bersier, J., Electrochemistry for a better Environment, Ch. 4 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 170, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, **1994**, p. 113-229.
- [5] Genders J.D., Pletcher D., *Chem. Ind.*, **1996**, 18, p. 682.
- [6] Utley J., *Chem. Ind.*, **1994**, 16, p. 215.
- [7] *Electrosynthesis, From Laboratory, to Pilot, to production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., The Electrosynthesis Company Inc., New York, **1990**.
- [8] Proceedings of the Symposium *Fundamentals and Potential Applications of Electrochemical Synthesis*, Edit. Weaver R.D., Fisher F., Kalhammer F.R., Mazur D., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **1997**, vol. 97-6.
- [9] Savall A. *L'Actualité Chimique*, **1992**, janv.-fév., p. 35.
- [10] Pickett D.J., *Electrochemical Reactor Design*, 2e Edition, Elsevier, **1979**.
- [11] Coeuret F., Storck A., *Eléments de Génie Electrochimique*, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, **1984**.
- [12] Walsh F.C., *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Hants, **1993**.
- [13] Kyriacou D.K., Jannakoudakis D.A., *Electrocatalysis for Organic Synthesis*, Ch. 2, John Wiley & Sons, **1986**, p. 19-44.
- [14] Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C., *Chem. Rev.*, **1990**, 90, p. 837.
- [15] Tilak B.V., Sarangapani S., Weinberg N.L., Electrode Materials, Ch. IV dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III Scale-up and Engineering Aspects*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., Wiley-Interscience, N.Y., **1982**, p. 195-249.
- [16] Wendt H., Rausch S., Borucinski T., Advances in applied electrocatalysis dans *Advances in Catalysis*, Vol. 40, Edit. Eley D.D., Pines H., Haag W.O., Academic Press, **1994**, pp. 87-176.
- [17] Wendt H., *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, p. 1513.
- [18] Baizer M.M. Edit., *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 3^e Edit., **1990**.
- [19] Tallec A., *Electrochimie Organique, Synthèse et Mécanismes*, Masson, Paris, **1985**.
- [20] Steckhan E., Organic syntheses with electrochemically regenerable redox systems dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 42, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, **1987**, p. 1-69.
- [21] Trasatti S., Lodi G., Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure, Ch. 7 dans *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, Edit. Trasatti S., Elsevier, Amsterdam, **1980**, p. 301-358.
- [22] Beck F., Schultz H., *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, 17, p. 914.
- [23] Swann S.Jr., Alkire R., *Bibliography of Electro-organic Synthesis, 1801-1975*, The Electrochemical Society Inc., New Jersey, **1980**.
- [24] Trasatti S., Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis dans *The Electrochemistry of Novel Materials*, Edit. Lipkowsky J., Ross P.N., VCH, Weinheim, **1994**, p. 207-295.
- [25] Childs W.V., The Phillips electrochemical fluorination process, Ch. 7 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., Wiley-Interscience, N.Y., **1982**, p. 341-384.
- [26] Belhadj Tahar N., Savall A., *J. Appl. Electrochem.*, sous presse.
- [27] Belhadj Tahar N., Savall A., *J. New Materials Electrochem. Systems*, acceptée pour publication, **1998**.
- [28] Beck T., Alkire R., Weinberg N.L., Ruggeri R., Stadtherr M., Electrochemical engineering of electroorganic processes: illustrated by an energy assessment of some large-tonnage process chemicals, Chapitre 9 dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Part III*, Edit. Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley, **1982**, p. 423-490.
- [29] Samdani G., Gilges K., *Chem Ing.* **1991**, May, p. 37.
- [30] Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, p. 1857.
- [31] Gandini D., Comninellis Ch., Belhadj Tahar N., Savall A., voir Ch. coordonnateur Thomalla M., *L'Actualité Chimique*, **1998**, 10.
- [32] Kinoshita K., *Carbone-Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, **1988**.
- [33] Trasatti S., *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, p. 1503.
- [34] Beck F., Schulz H., *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, p. 1569.
- [35] voir Ch. coordonnateur Moutet J.-C., *L'Actualité Chimique*, **1998**, 8-9, p. 63.
- [36] Beck F., *Electrochim. Acta*, **1989**, 34, p. 811.
- [37] Schäfer H.-J., Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 142, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, **1987**, p. 101-129.
- [38] Mestre M., Fauvarque J.-F., Trévin S., Marzouk H., voir Ch. coordonnateur Marzouk H., *L'Actualité Chimique*, **1998**, 10.
- [39] Robertson P.M., Berg P., Reimann H., Schleich K., Seiler P., *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, 130, 591.
- [40] Vaze A.S., Sawant S.B., Pangarkar V.G., *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, 27, p. 584.
- [41] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1972**, p. 1396.
- [42] Cox P., Pletcher D., *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, p. 11.
- [43] Wermekes B., Beck F., *Electrochim. Acta*, **1989**, 11, p. 1595.
- [44] Lin S.-M., Wen T.-C., *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, 25, p. 73.
- [45] Noel M., Ravichandran C., Anantharaman P.N., *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, 25, p. 690.
- [46] Ravichandran C., Joseph Kennady C., Chellammal S., Thangavelu S., Anantharaman P.N., *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, p. 60.
- [47] Zelenay P., Menon V., Zhang H., Martin C.R., Walker D., Lee J., Bernasconi E., Sogli L., p. 45 dans [8].
- [48] Weinberg N.L., Mazur D., *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, p. 895.
- [49] Cyr A., Huot P., Belot G., Lessard J., *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, p. 147.
- [50] Cabot P.L., Centelles M., Segarra L., Casado J., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 3749.
- [51] Savall A., Abdelhedi R., Dalbera S., Bouguerra M.L., *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, p. 1727.
- [52] Savall A., Abdelhedi R., Dalbera S., Bouguerra M.L., *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, 20, p. 1045.
- [53] Savall A., Organic electrosynthesis on continuously in situ modified electrodes in *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Edit. S. Torii, Kodansha, Tokyo, **1995**, p. 409.
- [54] Savall A., Quesado J., Rignon M., Malafosse J., *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, p. 805.
- [55] Dapperheld S., Millauer H., The scale up of two organic electrosyntheses ; Monochloroacetic acid and hexafluoropropylene oxide, Ch. 5 in *Electrosynthesis, From Laboratory, to Pilot, to production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., The Electrosynthesis Company Inc., **1990**, p. 115-129.
- [56] Wetterholm A., Proceed. *Génie des procédés d'électrosynthèse organique*, Perpignan, France, **1985**, p. 2-6.
- [57] Goodridge F., Lister K., Plimley R.E. Scott K., *J. Appl. Electrochem.*, **1980**, 10, p. 55.
- [58] Taniguchi M., *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, Edit. Torii S., Elsevier, Amsterdam, **1987**, p. 433.

La voie électrocatalytique en synthèse organique

El Mustapha Belgsir

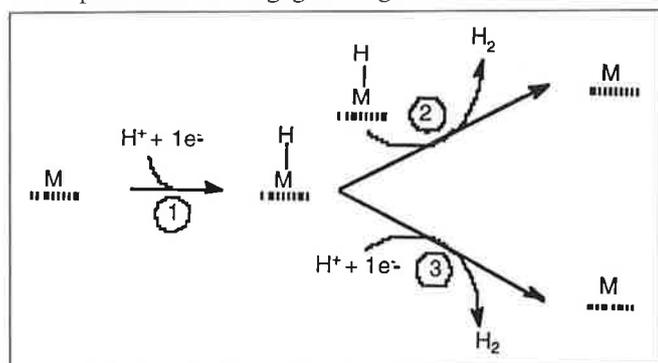
La transformation de composés fonctionnels par voie électrocatalytique associe les concepts et les méthodes de l'électrochimie interfaciale à ceux de la catalyse hétérogène. Ainsi le rôle de l'électrode est non seulement de favoriser le transfert de charge mais aussi d'orienter la réaction électrochimique 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).

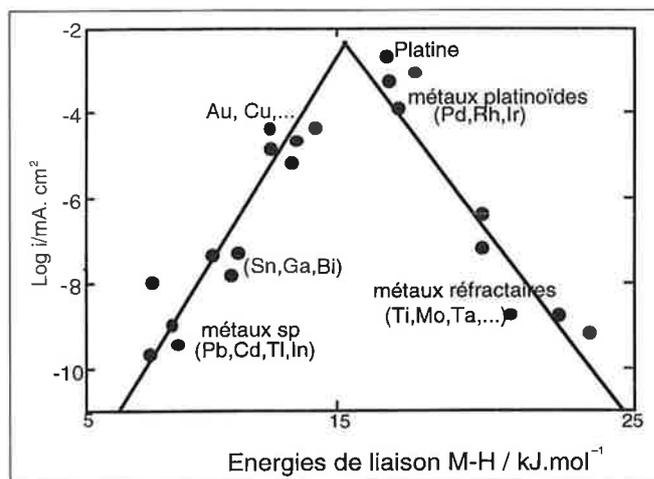
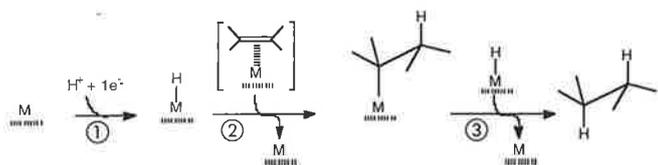


Figure 1 - Densités de courant d'échange du dégagement d'hydrogène en fonction des énergies de liaison M-H.

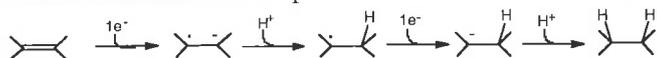
Lorsque les énergies de liaison M-H sont faibles (métaux sp), c'est-à-dire lorsque l'adsorption du dihydrogène n'est pas dissociative (type moléculaire), l'hydrogénation est limitée au profit des réactions de couplage. Pour des énergies de liaisons intermédiaires, on retrouve les métaux catalytiques 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.

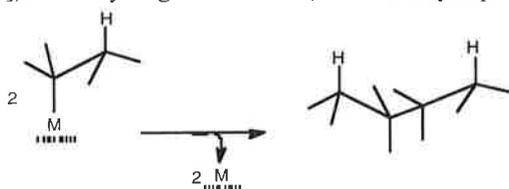
D'un point de vue mécanistique, l'hydrogénation électrocatalytique d'une insaturation met en jeu des espèces adsorbées ($M = Pt, Ni...$) :



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.

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 (CrO_3 /pyridine anhydre...) et des acides carboxyliques ou des cétones ($\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{H}_2\text{O}$...), 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 :

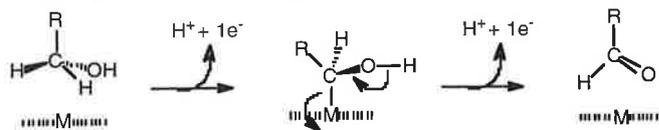
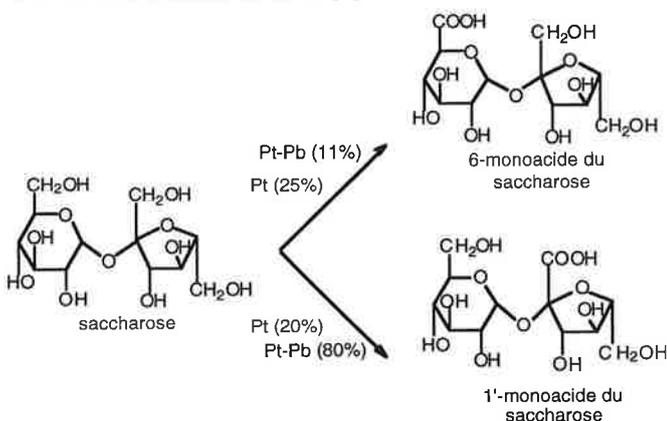


Tableau I - Quelques réalisations pilotes ou commerciales d'électrohydrogénation en milieu aqueux.

Produit	Réactif	Condition	Stade d'avancement
piperidine	pyridine	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$	commercial (Robinson Bros., GB)
alcool benzilique	ac. benzoïque	$\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$	pilote
Hexahydrocarbazole	Tétrahydrocarbazole	$\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$	commercial (BASF)
salicylaldéhyde	ac. salicylique	$\text{H}_2\text{O} / \text{NaHSO}_3, \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{Cu}$	commercial (Inde)
ac. glyoxylique	ac. oxalique	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$	commercial (Rhône Poulenc)
ac. dihydrophthalique	ac. phthalique	$\text{H}_2\text{O} / \text{dioxane} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$	commercial, interrompu (BASF)

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]:



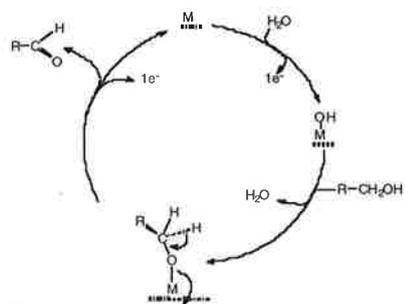
Oxydation électrocatalytique sur les oxydes de métaux

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 :

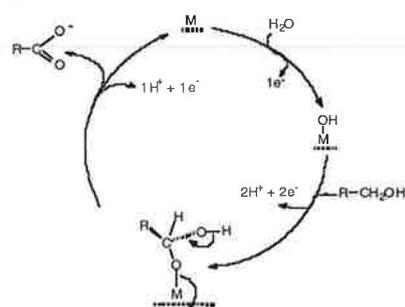


Selon le métal considéré, ce sont les hydroxydes (Pt, Au), les oxyhydroxydes (Ni, Cd) ou les dioxydes (Pb) qui forment la structure active pour l'oxydation des alcools, alors que les oxydes supérieurs seraient responsables de la passivation de l'électrode.

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.

Les outils utilisés en électrochimie : les cellules d'électrolyse

Gérard Valentin, François Lopicque

La conception et la mise en œuvre des réacteurs électrochimiques obéissent à quelques règles fondées sur l'analyse des phénomènes physiques et chimiques. Les procédés électrochimiques se différencient des procédés chimiques conventionnels par la nature hétérogène de la réaction et par la présence de champ électrique. S'appuyant sur quelques rappels généraux, le chapitre décrit la technologie et le fonctionnement de quelques cellules d'électrosynthèse avant de dégager les potentialités et les perspectives des procédés électrochimiques.

Introduction

Les procédés électrochimiques reposent sur la loi de Faraday selon laquelle la quantité de produit A converti électrochimiquement est proportionnelle au courant traversant la surface de l'électrode, abstraction faite de tout phénomène capacitif. Toutefois, la réaction électrochimique $A \pm e \rightarrow B$ ne sera possible que dans un certain domaine de potentiel d'électrode, défini comme la différence de potentiel galvanique entre le métal et la solution électrolytique, pour des raisons d'ordre thermodynamique et cinétique.

Par ailleurs, la réaction électrochimique est par essence un processus hétérogène et présente ainsi de nombreuses ressemblances avec la réaction catalytique. De ce fait, on imagine facilement la séquence de processus élémentaires mis en jeu pour la réaction globale $A \pm e \rightarrow B$: transport et transfert de l'espèce A vers l'électrode, adsorption sur un site actif de la surface, échange d'électrons, éventuelles réactions chimiques, désorption puis transport. Ceci a plusieurs conséquences :

- La nature du matériau d'électrode et l'état physico-chimique de sa surface jouent dans certains cas un rôle prépondérant et peuvent alors contrôler la marche d'un procédé;

- La surface spécifique de l'électrode de travail doit être élevée. Dans le cas d'électrodes planes, on réduira le volume du réacteur et donc l'espace inter-électrodes. On peut également faire appel à des électrodes dites volumiques, c'est-à-dire constituées d'un empilement de grillages métalliques ou de grains de matériaux divers (carbone, métaux).

- On tente de favoriser la cinétique de transfert de matière à l'électrode: le plus souvent, la solution circule le long de l'électrode fixe, mais d'autres configurations reposant sur une électrode en mouvement peuvent également être envisagées.

La conductivité des milieux doit être prise en compte pour le dimensionnement ou même la mise en route d'un procédé électrochimique. En effet, la solution électrolytique n'est pas infiniment conductrice, ce qui conduit souvent à envisager des distances inter-électrodes généralement réduites et à utiliser des bains électrolytiques conducteurs.

Dans le cas contraire, la loi d'Ohm montre que la circulation d'un courant important peut s'accompagner d'une importante différence de potentiel d'un point à un autre dans le réacteur.

Ce chapitre décrit le fonctionnement des réacteurs d'électrosynthèse sur la base de quelques phénomènes physiques brièvement rappelés. En dépit de son importance, le processus électrochimique à proprement parler n'est pas abordé ici et le lecteur est invité à se reporter à d'autres ouvrages tels que ceux de Bard et Faulkner [1] ou de Newman [2].

Transport et transferts dans un procédé électrochimique

1- Phénomènes de transport de matière et densité de courant

Diffusion et convection sont des phénomènes rencontrés dans de nombreux systèmes et sont ainsi bien connus des ingénieurs des procédés. En revanche, la migration, engendrée par l'existence d'un champ électrique, est plus spécifique.

Une particule chargée est soumise à une force électrique proportionnelle à sa charge et à l'intensité du champ électrique - et donc du gradient local de potentiel. Une force de viscosité s'oppose bien vite au mouvement de la particule dont la vitesse atteint une valeur limite proportionnelle au gradient de potentiel. Le flux spécifique de transport d'une particule de charge z fois la charge de l'électron peut être décrit comme la somme des flux de convection - mouvement d'ensemble du fluide à la vitesse u -, de diffusion - sous l'effet d'un gradient de concentration C - et de migration. Pour des solutions diluées, le flux est exprimé par la loi de Nernst-Planck:

$$\vec{N} = C \cdot \vec{u} - D \cdot \text{grad}C - \frac{zF}{RT} \cdot zF \cdot \text{grad}\Phi_s$$

où F est la constante de Faraday égale à 96487 coulombs par mole (ou $C \text{ mol}^{-1}$). Le courant circulant dans le milieu considéré est la résultante des flux de transport des différentes espèces ioniques. Par ailleurs, à partir de la loi de Poisson, on montre la validité de la loi d'électroneutralité, selon laquelle les charges positives s'équilibrent avec les charges de signe opposé. Ainsi, la densité locale de courant, mesurable à la surface de l'électrode comme en tout point de la solution, est une fonction des gradients de concentrations et de potentiel:

$$\vec{i} = -F \cdot \sum_i z_i D_i \cdot \text{grad}C_i - \kappa \cdot \text{grad}\Phi_s$$

dans lequel κ désigne la conductivité électrique de la solution. Dans un système de composition chimique uniforme, l'expression de i se réduit en la classique loi d'Ohm.

2- Transfert de matière à une électrode

Dans l'hypothèse où le processus d'échange de v_e électrons possède une vitesse suffisante et où la surface de l'électrode est relativement accessible, la productivité de la cellule étudiée est fortement dépendante du flux de transfert de matière vers l'électrode. La cinétique élevée des phénomènes à l'électrode entraîne un certain appauvrissement de la solution à l'interface et la concentration en espèce électroactive A à la surface, C_{Ae} , est dans ce cas inférieure à la concentration dans le sein de la solution, C_{As} (figure 1).

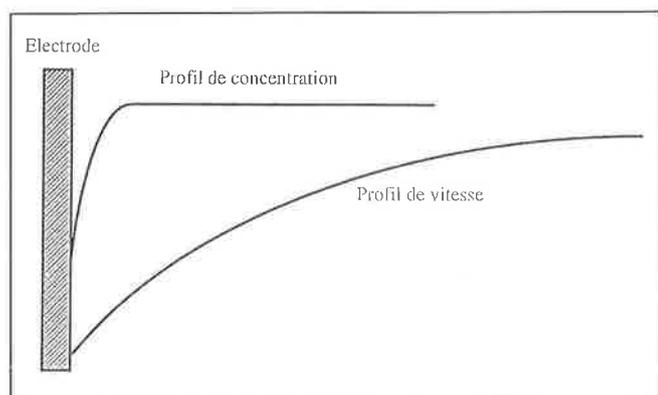


Figure 1 - Vue schématique des profils de concentration et de vitesse au voisinage de l'électrode (écoulement non laminaire établi).

Les phénomènes de transfert de matière sont une conséquence des flux de transfert de quantité de mouvement, et donc de la nature de l'écoulement du fluide vis-à-vis de la surface solide. La vitesse du fluide étant nulle à la surface de l'électrode (supposée fixe dans ce raisonnement), on peut imaginer l'existence d'une couche hydrodynamique, dans laquelle existe un profil de vitesse (figure 1). Il convient de noter au passage que l'écoulement de la solution électrolytique, laminaire ou turbulent, n'est que rarement établi, mais plutôt perturbé et présente souvent des zones de turbulences ou des volumes morts. En dépit de la similitude des deux transferts, le profil de vitesse a une épaisseur environ 10 à 20 fois supérieure à celle du profil de concentration (figure 1).

Le bilan de matière dans un volume élémentaire au voisinage de l'électrode peut être simplifié en négligeant le terme de convection, ce qui revient à supposer que la vitesse du fluide est nulle dans ce volume. Ce bilan, écrit en régime permanent et en négligeant le terme de migration, conduit à un profil linéaire de la concentration au voisinage de l'électrode: c'est le modèle du film immobile de Nernst (figure 2) d'épaisseur δ . Sur la base de ces hypothèses, la densité de courant a pour expression:

$$i = v_e F \cdot D \cdot \left(\frac{C_{As} - C_{Ae}}{\delta} \right)$$

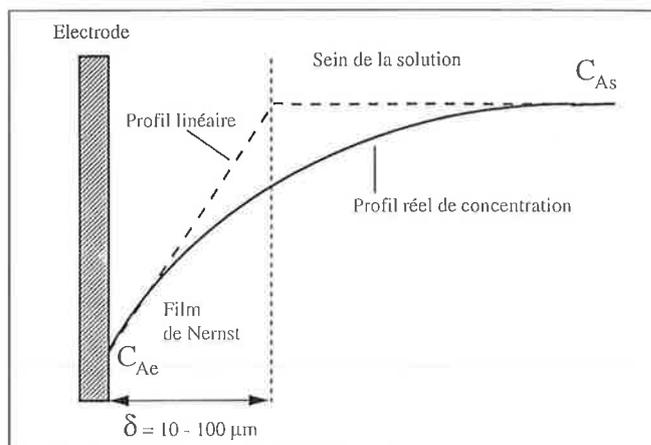


Figure 2 - Profils de concentration au voisinage de l'électrode : profil réel et modèle du film de Nernst.

Par ailleurs, le flux de transfert de matière peut être représenté par le produit d'un coefficient de transfert de matière, k_d , par l'écart de concentration entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. La densité de courant peut ainsi s'écrire:

$$i = v_e F \cdot k_d (C_{As} - C_{Ae})$$

Dans le cas où la vitesse de transfert électronique est très rapide devant la cinétique de transfert de matière - contrôle diffusionnel - la concentration en A est nulle à la surface de l'électrode et la densité de courant, notée i_L , est égale à $v_e F \cdot k_d \cdot C_{As}$.

L'identification des deux expressions de i permet de relier l'épaisseur du film diffusionnel au coefficient de transfert de matière. La détermination du coefficient de transfert de matière est une étape importante dans l'étude d'un procédé d'électrosynthèse puisqu'elle permet d'en estimer la productivité. L'utilisation de techniques électrochimiques a permis de corréler les cinétiques de transfert de quantité de matière à celle de quantité de mouvement [3], [4] - et donc d'énergie mécanique dissipée. Le tableau 1 donne quelques exemples significatifs de relation entre k_d et la vitesse moyenne de la solution électrolytique, u , en fonction de paramètres physico-chimiques telles que viscosité cinématique ν , coefficient de diffusion D , ou géométriques, comme le diamètre hydraulique du canal entre anode et cathode et la longueur L de l'électrode de travail. Dans le cas de réaction électrochimique à la surface d'un lit fixe de particules sphériques, entre également en jeu la dimension d_p de la particule. On remarque que le coefficient de transfert de matière k_d est une fonction croissante de la vitesse et l'exposant de la fonction puissance varie entre 1/3 pour un écoulement laminaire établi à 0,8 en régime turbulent établi; très fréquemment, l'écoulement est perturbé par le changement de direction du fluide en amont et en aval de l'électrode, ou bien par circulation autour d'une obstacle, comme pour les deux derniers exemples, et l'exposant est plutôt de l'ordre de 0,5.

L'application numérique de ces corrélations est illustrée en figure 3. Schématiquement, k_d est de l'ordre de quelques 10^{-5} m/s, la densité de courant limite i_L varie de 1 à quelques milliers d'ampères par mètre carré, selon la concentration. La densité de flux de production - ou de consommation - est dans la gamme 10^{-5} - 10^{-2} mole. m^{-2} s^{-1} , ce qui correspond à un flux spécifique maximal de quelques kilogrammes par mètre carré et par heure.

Tableau I - Exemples classiques de corrélation de transfert de matière.

Écoulement - configuration	Condition	Corrélation
Laminaire établi (Lévêque)	$\frac{u.d_h}{\nu} < 2300$	$k_d = 1.85 \left[\frac{D^2 \cdot u}{d_h \cdot L} \right]^{1/3}$
Laminaire non établi [5]	$\frac{u.d_h}{\nu} < 2300$	$k_d = 0.96u^{1/2} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot d_h^{-0.55} \cdot L^{0.05}$
Turbulent non établi [6]	$\frac{u.d_h}{\nu} > 2300$ et $L/d_h > 7.5$	$k_d = 0.023u^{0.8} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.47} \cdot d_h^{-0.2}$
Turbulent (Chilton-Colburn)	$\frac{u.d_h}{\nu} > 2300$	$k_d = 0.023u^{0.8} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.47} \cdot d_h^{-0.2}$
Écoulement à travers un grillage inerte inséré entre les électrodes [7]	$150 < \frac{u.d_h}{\nu} < 1500$	$k_d = 1.25u^{0.46} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.13} \cdot d_h^{-0.54}$
Empilement de particules sphériques actives [8]	$10 < \frac{u.d_p}{\nu} < 50$	$k_d = 1.31u^{0.54} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-0.21} \cdot d_p^{-0.46}$

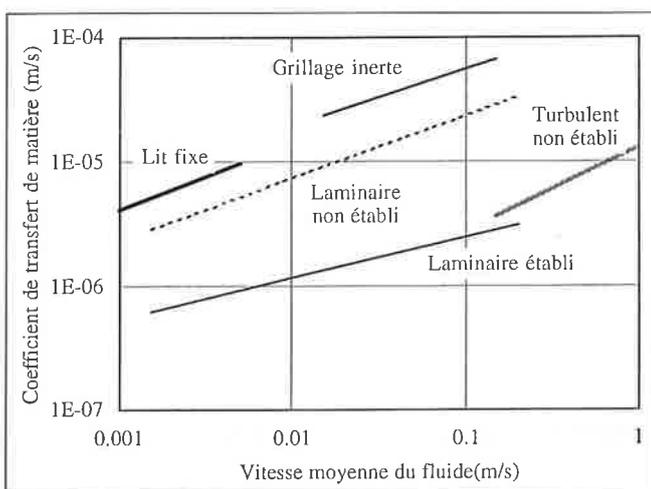


Figure 3 - Coefficient de transfert de matière à une électrode en fonction de la vitesse du fluide (tableau I) : viscosité = 10^{-6} m²/s, coefficient de diffusion = $5 \cdot 10^{-10}$ m²/s ; diamètre hydraulique = 0,01 m ; longueur d'électrode = 1 m ; diamètre de particule = 5 mm.

Technologie des cellules électrochimiques

La réaction électrochimique fait souvent appel à des milieux corrosifs (solutions concentrées, température supérieure à l'ambiante, sels fondus, milieux organiques...) et les matériaux des pièces constituant la cellule doivent être chimiquement inertes et garder leurs propriétés mécaniques et thermiques. Par ailleurs, les matériaux des électrodes seront choisis pour favoriser la réaction souhaitée et réduire au mieux l'importance de réactions secondaires comme la dégradation du solvant ou de produits formés.

Les cellules utilisées dans l'industrie doivent répondre à ces critères de matériaux tout en minimisant la chute ohmique et en assurant une valeur élevée de la conductance

de transfert, égale au produit ($k_d \cdot A_c$). Quelques types de cellules sont décrites brièvement ci-dessous et le lecteur se référera aux ouvrages de Storck et Cœuret [3] ou de Goodridge et Scott [9].

1- Une cellule typique : la cellule de type filtre-presse

La plupart des cellules commercialisées sont de type filtre-presse et le liquide y circule dans un mince canal, dont l'épaisseur varie d'un millimètre à un centimètre environ, et délimité par l'électrode et la membrane ou la contre-électrode. Ces cellules sont adaptées à l'électrosynthèse (ICI, Electrocell AB, Electrocatalytic, Reilly Tar), ou à la production de chlore (Electrocatalytic) ou encore à l'électrodialyse (Eurodia) par exemple et peuvent fonctionner à fortes densités de courant, jusqu'à 5000 A m⁻² par exemple, correspondant à une densité de 0,05 mole d'électrons par mètre carré et par seconde.

Les dispositifs d'alimentation et de sortie de la solution permettent le raccordement d'un tube à une section rectangulaire très aplatie: ces singularités entraînent une certaine perturbation de l'écoulement qui n'est ainsi que rarement établi le long des électrodes. Des mesures de distribution de temps de séjour dans les cellules commercialisées peuvent révéler, dans certains cas, la présence de zones agitées, de volumes morts ou de courts-circuits: les dispositifs d'alimentation et de collecte de la solution sont généralement les zones de la cellule où peuvent être rencontrés ces écarts à l'écoulement de type piston. Les pertes de pression ne dépassent pas une fraction de bar pour limiter le risque de fuites des fluides en circulation à une vitesse moyenne comprise entre quelques centimètres et un mètre par seconde.

Pour d'évidentes raisons technologiques, les cellules de type filtre-presse ont une longueur et une largeur inférieures

au mètre, et la surface typique de chacune des deux électrodes d'une cellule élémentaire est de quelques décimètres carrés, voire quelques dizaines de décimètres carrés (0,40 m² pour l'ElectroProd Cell™ de Electrocell AB, ou 0,21 m² pour la fameuse FM 21™ de ICI). Le temps de passage dans la cellule, généralement inférieur à dix secondes, ne permet pas une conversion très élevée comme nous le verrons plus loin et on peut avoir recours à :

- la recirculation de la solution, tant pour un procédé continu que dans un système continu ;
- l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires qu'il s'agira d'alimenter en électricité et en solution électrolytique.

Alimentation électrique

L'alimentation en courant peut être réalisée en parallèle ou en série. Dans le premier cas, toutes les cathodes sont portées au même potentiel par une large amenée de courant et il en est de même pour les anodes; la tension appliquée est de l'ordre de celle nécessaire au fonctionnement d'une cellule élémentaire et le courant est multiplié par le nombre de cellules. Le mode série est plus simple à réaliser : une seule alimentation pour la première cathode et l'autre borne du générateur de courant est reliée à la dernière anode. La courant est celui d'une cellule élémentaire alors que la tension globale est cette fois multipliée par le nombre de cellules. Des courants de fuite peuvent toutefois se produire entre deux électrodes non voisines; de plus, la distribution de la tension à chaque cellule élémentaire n'est pas toujours assurée de manière régulière. Le choix de la technique peut être guidé par le coût et les performances des alimentations électriques disponibles. Pour de fortes puissances, le courant alternatif du réseau est redressé puis transformé en une tension plus faible que celle du secteur, mais généralement de l'ordre de quelques dizaines de volts, ce qui permet d'éviter des courants trop intenses sous une tension de quelques volts.

Alimentation en solution

La connexion de plusieurs cellules en série permettrait un taux de conversion plus élevé par passe que celui obtenu à la sortie d'une cellule élémentaire. Toutefois, cette solution entraîne de fortes pertes de charge dans le long trajet du fluide, et l'augmentation de la pression accroît le risque de fuites. De plus, la connexion en série soulève le problème du gaz électrogénéré circulant d'une cellule à la suivante, ce qui augmente le taux de vide et donc la résistivité du milieu électrolytique. Le plus souvent, les cellules sont alimentées en parallèle et la solution est répartie à travers une batterie de cellules élémentaires ; le taux de conversion souhaité sera atteint au besoin en plaçant plusieurs de ces batteries en série et en insérant un séparateur de gaz le cas échéant.

Une autre solution consiste à distribuer le liquide de manière externe à un empilement de plusieurs cellules, c'est-à-dire en contrôlant l'alimentation à travers le conduit d'entrée de chaque compartiment de l'empilement, comme c'est le cas dans les cellules Electrocatalytic. Dans d'autres cellules de configuration plus simple, la solution est distribuée en amont des électrodes d'une cellule à une autre à tra-

vers des événements prévus à cet effet. Cette configuration plus simple et plus compacte ne permet pas une distribution uniforme de fluide dans chaque cellule élémentaire.

2- Autres types de cellules électrochimiques

Cellules de type « piscine »

Certains procédés de conception ancienne font appel à des cellules de type « piscine » (tank cells), constituées d'une cuve rectangulaire et munies d'électrodes fixes plongées dans la cuve. La circulation de fluide peut être prévue mais les conditions d'écoulement sont souvent mal définies; le temps de passage peut varier de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, et des volumes morts existent très certainement. L'espace inter-électrode peut varier entre un et dix centimètres environ. De telles cellules sont encore en service dans des opérations d'électroraffinage, les procédés à sels fondus ou encore de fluoration de composés organiques. Pour ces derniers exemples de procédés, la nature trop corrosive du milieu limite l'utilisation d'avancées technologiques et contraint l'ingénieur à se cantonner à ces dispositifs.

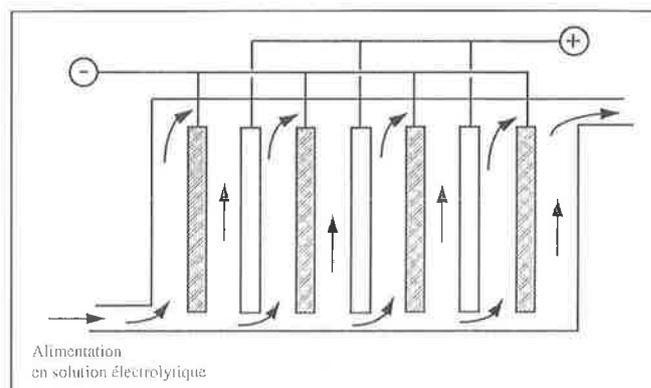


Figure 4 - Vue schématique d'une cellule de type « piscine » (tank cell).

Utilisation de promoteurs de turbulence

Certaines cellules de type filtre-presses sont dotées de promoteurs de turbulence, matériaux poreux et inerts électrochimiquement, sous la forme de grillages ou d'un lit de particules inertes. La plupart des cellules de type filtre-presses mentionnées plus haut et adaptées à l'électrosynthèse organique sont munies de grillages inerts: l'espace inter-électrode peut ne comporter qu'une seule grille et laisser un espace important au fluide, ou n'être réduit qu'à l'épaisseur d'une grille, ou encore être rempli par un empilement de plusieurs grillages, comme le montre la figure 5.

Dans le cas de particules inertes, le garnissage choisi est emprunté à la technologie des réacteurs polyphasiques et peut être rencontrés anneaux Raschig, selles Berl ou particules sphériques. L'espace volontairement réduit entre les électrodes impose des garnissages de faible taille. Les particules peuvent être en lit fixe ou fluidisé, comme dans la cellule Chemelec™ (figure 6) commercialisée pour la récupération de métaux de transition ou l'élimination de cations de métaux lourds d'effluents liquides industriels: la teneur en cations métalliques dans l'effluent traité est de l'ordre de 50 ppm.

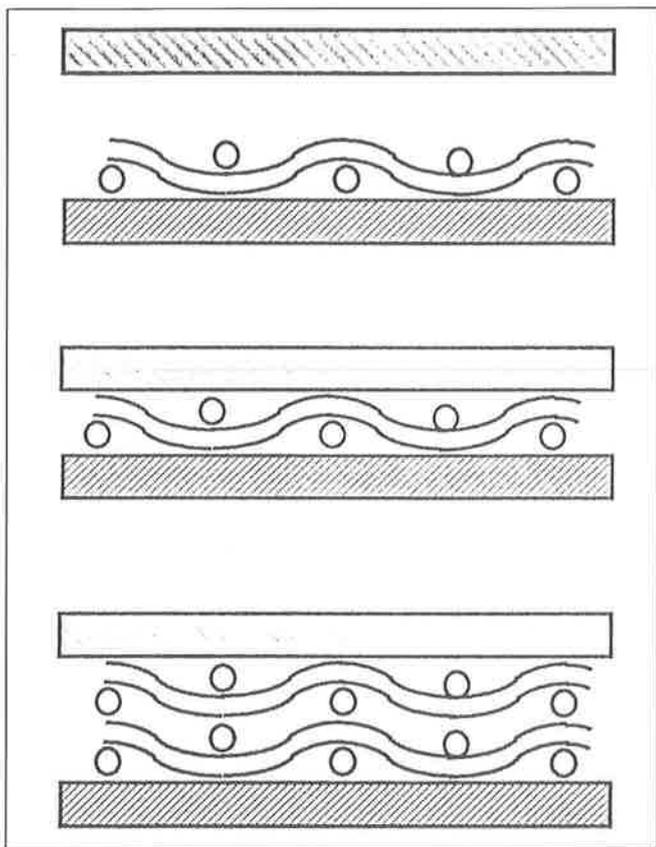


Figure 5 - Grillage inerte utilisé comme promoteur de turbulence entre deux électrodes : exemples d'arrangements.

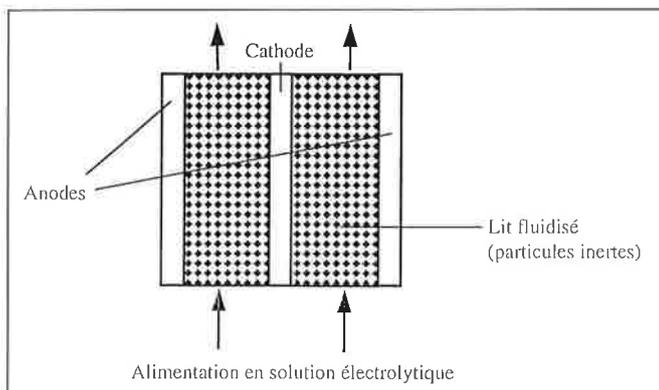


Figure 6 - Vue schématique de la cellule Chemelec™.

Les cellules de type Electro Syn Cell de Electrocell AB équipées d'un promoteur de turbulence ont été utilisées pour la régénération de l'ion cérique qui est utilisé pour l'oxydation de toluènes en aldéhydes ou encore pour la réduction de l'acide oxalique en acide glyoxalique [10]. La cellule Electro Prod Cell du même fabricant a été utilisée à l'échelle pilote par L'Air Liquide pour l'électrosynthèse et la purification de nombreux amino-alcools [11, 12]

Électrodes volumiques

Les électrodes volumiques possèdent une forte surface spécifique ce qui les rend très attrayantes dans des procédés impliquant des réactifs en faible concentration, comme par exemple, pour les opérations de récupération de métaux à par-

tir d'effluents industriels. Leur structure tridimensionnelle peut être obtenue par empilement de grilles métalliques ou de particules conductrices en une structure fixe. On peut également faire appel à des mousses métalliques de porosité parfois supérieures à 90% comme dans la cellule brevetée par Eltech Systems Corp., ou encore des feutres de carbone. En France, la cellule E3P™ a été utilisée pour l'électrosynthèse comme pour la récupération de métaux [13]. La conduction électrique à l'intérieur de la structure n'est assurée qu'en d'étroits points de contact, et la résistance ohmique du système n'est pas toujours négligeable: de par la loi d'Ohm, le potentiel de la phase métallique et la densité de courant peuvent être sujets à de très fortes variations locales.

Moinet et ses collaborateurs ont mis au point des cellules redox à circulation d'électrolytes pour la production de composés organiques particuliers. Le dispositif permet la réalisation de réactions consécutives et opposées (réduction puis oxydation ou inversement). Ces cellules permettent de préparer des dérivés nitroso par oxydation d'hydroxylamines instables [14, 15].

Introduits dans les années 70, les lits fluidisés ont fait l'objet de nombreux développements technologiques: on peut citer la cellule Akzo, adaptée à l'électrosynthèse, ou l'enViro-Cell™, conçue pour le traitement électrolytique de solutions de métaux lourds. La fluidisation des particules permet certes une amélioration des conditions de transfert de matière mais le contact intermittent des particules entre elles et sur les amenées de courant réduit encore la conductivité moyenne de l'électrode. De plus, dans certaines conditions, les particules fluidisées peuvent être bipolaires, une partie de la surface se comportant en anode, l'autre en cathode. Pour ces raisons, les électrodes en lit fluidisé ont été relativement peu utilisées en électrosynthèse organique, malgré les deux exemples d'intérêt industriel décrits ci-dessous.

Le fonctionnement de réacteurs fluidisés a été étudié par Goodridge *et al.* pour la production de 4-aminophénol par réduction du nitrobenzène [16]. Par ailleurs, Backhurst *et al.* ont proposé une électrode en lit fluidisé adaptée à des réactions électroorganiques [17]. Le lit de particules constituant l'électrode est fluidisé avec un taux d'expansion de 10 à 20% et l'alimentation en courant s'effectue par une grille métallique. Cette électrode a été utilisée pour la réduction cathodique de l'acide 3-nitrobenzène sulfonique en acide métanilique sous une densité de courant allant jusqu'à 175 A dm⁻² de lit fluidisé.

Cellules à électrodes bipolaires

La plus célèbre d'entre elles est la cellule à espaces capillaires brevetée en 1969 par BASF. Les électrodes sont constituées de disques percés et, de par leur connexion au générateur de courant, une de leur surface est polarisée négativement alors que l'autre face joue le rôle d'anode (figure 7). Les électrodes sont montées en série et un courant de fuite notable peut exister dans la zone extérieure, entre l'empilement des disques et la paroi interne cylindrique du réacteur. Les dimensions du réacteur et des électrodes doivent obéir à des normes assez strictes pour limiter l'importance de ces courants. La solution électrolytique circule à plus d'un mètre par seconde à travers les espaces entre

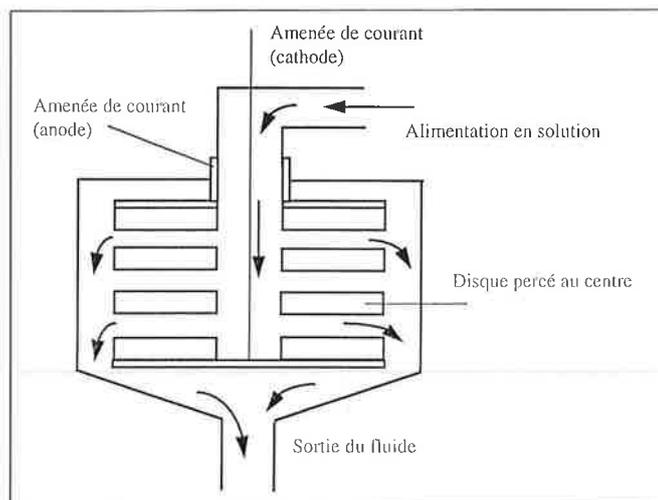


Figure 7 - Vue schématique de la Capillary Gap Cell™.

chaque disque: de fines entretoises permettent de maintenir un écartement de quelques dixièmes de millimètres, ce qui réduit la chute ohmique dans la solution, même dans le cas de solutions électrolytiques non aqueuses. Une variante de cette cellule est la Pump Cell™ dans laquelle la solution n'est pas mise en circulation par une pompe externe mais où le transfert est assuré par la rotation du disque unique à grande vitesse.

Chez BASF le 2,5-diméthoxy-2,5 dihydrofurane est produit industriellement dans une cellule capillaire par méthylation du furane [18]. Très récemment la synthèse de l'hydropivalate de méthyle a été réalisée à l'échelle de la tonne chez BASF [19]. Un réacteur bipolaire de forte productivité a été mis au point par la société Givaudan en Suisse pour la régénération du sulfate manganique utilisé depuis 1992 pour la synthèse du 4-tertiobutylbenzaldéhyde très utilisé en parfumerie et la synthèse de produits phytosanitaires (voir l'article de P. Vaudano dans le présent numéro et la référence [20]).

Répartition du courant dans les cellules électrochimiques

La distribution de potentiel ou de densité de courant joue un rôle déterminant dans le fonctionnement d'un réacteur électrochimique. En effet, s'il est possible d'imposer de manière macroscopique un potentiel d'électrode ou le courant global de l'installation à l'aide d'appareillages classiques, certains facteurs tels que la géométrie de la cellule et les cinétiques de différents processus mis en jeu peuvent entraîner des disparités de valeurs locales de potentiel. La variation spatiale du potentiel de la solution dans la cellule se traduit par la non-uniformité de la densité de courant et ainsi la densité de flux de production de l'espèce électrogénérée ne sera pas constante en tout point de l'électrode de travail.

Afin de mesurer l'importance du phénomène, considérons un réacteur électrochimique de composition uniforme et fonctionnant au courant limite I_L imposé, valeur maximale du courant pour maintenir un rendement faradique égal à

l'unité. Dans le cas d'une distribution de courant uniforme, chaque point de l'électrode fonctionne au courant limite diffusif, i_L , ce qui permet d'atteindre un rendement faradique de 100 %. En revanche, dans le cas d'une distribution non uniforme, certaines parties de l'électrode sont soumises à des densités de courant supérieures à i_L : dans ces régions, l'excédent de courant est consommé par une réaction secondaire qui s'accompagne par une baisse du rendement local Φ_e , et le rendement global, moyenné sur la surface de l'électrode de travail, est inférieur à 1.

Ce phénomène a de nombreuses conséquences dans le fonctionnement des procédés électrochimiques:

- une répartition non uniforme de la densité de courant entraîne des variations locales de la chute ohmique;
- dans les procédés galvanoplastiques, la distribution de courant détermine la distribution de l'épaisseur du dépôt: il s'agit de minimiser les variations de cette épaisseur afin d'éviter tout phénomène de corrosion au niveau d'une zone moins protégée par un dépôt trop mince;
- dans le domaine de l'électrometallurgie, une distribution non uniforme a pour conséquence des surépaisseurs locales modifiant la géométrie de la cellule, d'où un changement de l'hydrodynamique et des chutes ohmiques. On peut également assister à la corrosion accélérée localement de l'anode, d'où des surcoûts de fonctionnement;
- le développement des procédés à électrodes volumiques se heurte fréquemment à la variation trop importante locale du potentiel;
- l'uniformité du potentiel d'électrode est une condition nécessaire dans de nombreux procédés de production et notamment dans le domaine de l'électrosynthèse organique où la sélectivité est liée à ce potentiel.

La répartition du courant et du potentiel d'électrode constitue un vaste domaine de recherches dans le développement des procédés électrochimiques, comme en témoignent le nombre important d'articles, de colloques et d'ouvrages traitant ce problème. Parmi les ouvrages généraux, citons de manière non exhaustive [2-3, 21]. Nous ne donnons ici que quelques vues générales.

De manière générale, les distributions de courant et de potentiel sont régies par quatre facteurs principaux, caractéristiques du système considéré:

- la géométrie du système,
- la conductivité de la solution et des électrodes,
- la cinétique du transfert de charge à l'interface métal-solution: une vitesse finie de ce processus se traduit par l'apparition d'une surtension, c'est-à-dire d'un écart du potentiel par rapport au potentiel d'équilibre, dû à l'activation, η_{act} ;
- la cinétique du transfert de matière: lorsque le transfert de matière n'est plus infiniment rapide par rapport au transfert de charge se forme un profil de concentration au voisinage de l'électrode. La différence de concentration entre le sein de la solution et l'électrode induisent des résistances supplémentaires au transfert et des surtensions dites de concentrations, η_d , dont les expressions sont données dans [2] et [3] par exemple.

La conversion d'une espèce donnée par processus faradique va se heurter à plusieurs types de résistance. En pre-

mier lieu, la résistance ohmique, similaire à la résistance de la solution R_{ohm} , est fonction de la disposition des électrodes et de la conductivité de la solution. Le profil de concentration en espèce électroactive correspond à une résistance de concentration, R_d , homogène à (η_d/i) . Enfin, la lenteur des processus de transfert de charge est exprimable par une résistance R_{act} homogène à (η_{act}/i) .

Dans le cas où le transfert de matière n'est pas limitant, c'est-à-dire pour des densités de courant bien inférieures à la densité de courant limite, la résistance R_d est nulle. En absence de processus chimiques, les concentrations sont uniformes en tout point ce qui réduit considérablement le système à résoudre:

$$\nabla^2 \Phi_s = 0$$

Equation de Laplace

$$\vec{i} = -\kappa \cdot \text{grad} \Phi_s$$

Le courant est nul sur les parois isolantes, ce qui se traduit par une valeur nulle de la dérivée $(\partial\Phi/\partial n)$ si n est la direction normale à la surface isolante. Les autres conditions limites dépendent de l'importance relative des résistances R_{ohm} et R_{act} . On utilise fréquemment le nombre adimensionnel de Wagner, Wa , rapport de R_{act} à R_{ohm} pour estimer l'importance des phénomènes d'activation devant les phénomènes ohmiques: la distribution de courant est généralement plus uniforme pour des valeurs élevées de Wa , c'est-à-dire pour des processus à l'électrode lents et pour des solutions électrolytiques très conductrices.

Dimensionnement des réacteurs électrochimiques: un exemple

Le fonctionnement d'un réacteur électrochimique peut être défini selon trois critères :

* Critère de composition de la solution : la composition est elle uniforme ? Sinon, présente-elle une évolution régulière le long de l'électrode, comme dans un réacteur piston ?

* Critère de temps: le réacteur fonctionne-t-il en mode continu ou discontinu ?

* Critère de fonctionnement électrique: il est possible d'opérer en contrôlant le courant global I , le potentiel de l'électrode de travail ou encore la tension de cellule.

Les différents modes de fonctionnement des réacteurs électrochimiques peuvent être mis en équation et résolus en fonction des conditions opératoires [3]. Examinons simplement le cas d'un réacteur de type filtre-presse fonctionnant en continu et assurant la conversion du composé de départ A au courant limite diffusionnel, cas le plus favorable quant à la productivité et la sélectivité.

L'écoulement est supposé être de type piston. Le bilan de matière écrit sur le composé A dans un volume élémentaire du réacteur et intégré sur la longueur L de l'électrode conduit à l'expression suivante du taux de conversion X :

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_d A}{u \cdot V} L\right)$$

si A désigne la surface de l'électrode de travail et V le volume de la solution à traiter. Sur la base de quelques exemples

de configuration donnés précédemment, on peut constater que le taux de conversion de A est faible et généralement insuffisant pour atteindre les objectifs de production et de sélectivité souhaité (figure 8). De plus, l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec la vitesse moyenne ne suffit pas à compenser la forte diminution du temps de passage, et le taux de passage est globalement plus faible à vitesse élevée de la solution électrolytique. La présence d'un promoteur de turbulence, comme on peut s'y attendre, autorise des conversions plus importantes.

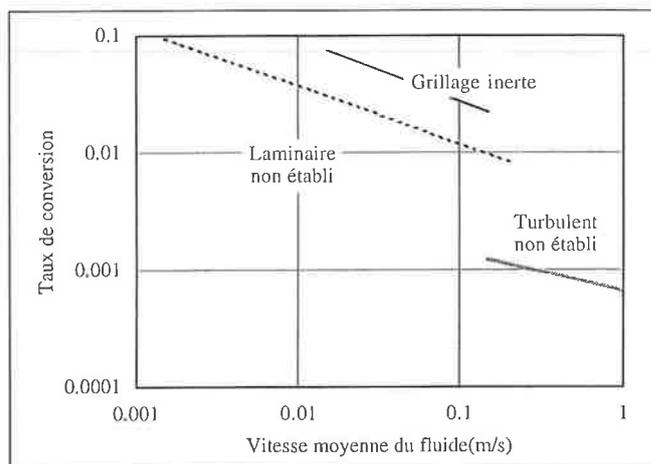


Figure 8 - Taux de conversion pour une seule passe dans une cellule de type filtre-presse ; mêmes données numériques qu'en figure 3 ; volume de solution = 10 litres.

On peut certes avoir recours à des électrodes volumiques, mentionnées plus haut, et principalement pour le cas de solutions diluées. Cependant, on procède le plus souvent au recyclage de la solution, comme le montre la figure 9, pour le cas d'un procédé continu. Classiquement, la valeur du taux de recyclage est élevée - entre 20 et 100 par exemple - et le temps de passage est augmenté d'autant. A partir des bilans de matière, on montre qu'un réacteur piston avec recyclage important de solution électrolytique peut être assimilé à un réacteur électrochimique continu de composition uniforme (figure 9) et le taux de conversion est approximé par la relation:

$$X = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k_d A}{u \cdot \Omega}}$$

si Ω est la section de passage de la solution dans la cellule.

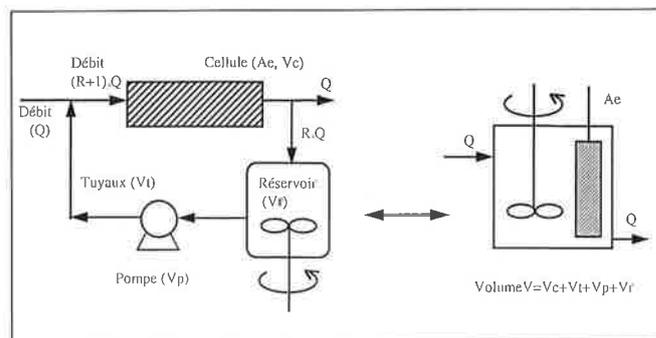


Figure 9 - Cellule à écoulement de type piston avec recyclage fonctionnant en continu : équivalence avec un réacteur continu à composition uniforme.

Perspectives

La conception et le dimensionnement de cellules électrochimiques actuellement commercialisées répondent à des objectifs de production et sont issues de la technologie classique, du génie chimique et du génie électrique. Des règles de bon sens, conséquences positives de l'empirisme, ainsi que les techniques de modélisation, permettent de réduire l'importance de phénomènes secondaires comme la présence de volumes morts ou de courants de fuite.

Les avancées récentes des différentes branches des sciences de l'ingénieur - nouveaux matériaux, mécanique des fluides, analyse numérique pour la prédiction des distributions de courant - ont permis une certaine amélioration des performances des cellules. Pourtant, se fait sentir un certain décalage entre les résultats théoriques, conceptuels ou technologiques apportées par ces avancées et les réalisations actuelles de la part des équipementiers, bien peu nombreux en Europe et plus encore en France. De plus, les recherches universitaires et industrielles s'orientent de plus en plus vers des productions spécifiques, le « plus » de naguère étant remplacé par le « mieux », le plus sélectif, le plus performant, tant au niveau de la chimie fine que dans l'industrie électronique ou de traitement de surface. Beaucoup est encore à faire dans la conception de cellules adaptées à ces nouvelles productions, mais également dans l'ingénierie de la production de ces nouvelles cellules.

Références

- [1] Bard A.J. et Faulkner L., *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, Wiley and Sons, New-York 1980.
- [2] Newman J.S., *Electrochemical Systems*, 2ème Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.
- [3] Storck A. et Coeuret F., *Eléments de Génie électrochimique*, 2ème Edition, Lavoisier, Paris 1993.

- [4] Midoux N. et Storck A., *Fluid Transports in Electrochemical Reactor Systems* in "Electrochemical Reactors, Their science and Technology, Part A", Ed. M.I. Ismail, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] Pickett D.J. et Ong K.L., *Electrochim. Acta*, 1974, 7, p. 875.
- [6] Pickett D.J. *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier, Amsterdam 1979.
- [7] Letord-Quéméré M.M., Cœuret F. et Legrand. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, p. 3063-3067.
- [8] Barthole G., Storck A., Laurent A., Charpentier J.C., *I.E.C. Process Des. Dev.*, 1980, 19, p. 514.
- [9] Goodridge F. et Scott K., *Electrochemical Reaction Engineering*, Plenum Press, New-York 1995.
- [10] Carlsson L., Holmberg H., Johansson B., Nilsson A., *Design of a multipurpose, modularized electrochemical cell*, Chapitre III dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley & Sons, 1982, p. 179-194.
- [11] Savall A., Quesado J., Rignon M., Malafosse J., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 805.
- [12] Savall A., *L'Actualité Chimique*, 1992, Janv.-fév., p. 35.
- [13] Lacoste G., *Procédé et installation d'électrolyse par percolation à travers une ou des électrodes volumiques poreuses*, Brevet français N° 259758 (26 Oct 1990), extension à l'Europe n° 0302891.
- [14] Lamoureux C., Moinet C., Tallec A., *Electrochim. Acta*, 1986, 31, p. 1.
- [15] Lamoureux C., Moinet C., Tallec A., *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, p. 819.
- [16] Goodridge, F. et Hamilton, M.A. *Electrochim. Acta*, 1980, 25, p. 481-486.
- [17] Backhurst J.R., Coulson J.M. Goodridge F., Plimley R.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, p. 1600.
- [18] Degner D., Scale-up of electroorganic processes : some examples for comparison of electrochemical syntheses with conventional syntheses. Chapitre V dans *Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspects*, Edit Weinberg N.L., Tilak B.V., John Wiley & Sons, 1982, p. 251-282.
- [19] Weiper-Idelmann A., Proceed. 10th Forum on Electrolysis in the Chemical Industry, Clearwater, Floride, 10-14 Nov. 1996, pp-1-11.
- [20] Vaudano P., Plattner E., Comminellis Ch., *Chimia*, 1995, 49, p. 12.
- [21] Ibl N., *Distribution de courant dans les systèmes électrochimiques*, Techniques de l'Ingénieur, 1976, 12, D902.

Application du réacteur E3P en électrosynthèse organique

Patrick Cognet

Introduction

Le réacteur à électrode poreuse percolée pulsée (E3P) est né de l'idée de mettre à profit l'apport d'un écoulement pulsé lors des procédés électrochimiques utilisant des électrodes volumiques. Il a été breveté à l'ENSIGC de Toulouse [1]. A ses débuts, il s'agissait d'un réacteur à électrode à matrice granulaire percolée par une solution électrolytique soumise à un mouvement pulsatoire qui se superpose à l'écoulement permanent.

Son efficacité a d'abord été montrée en électrochimie minérale pour l'électrodéposition des métaux à partir de solutions diluées [2]. Un tel réacteur réalise un bon compro-

mis entre une électrode à lit fixe qui bénéficie d'une bonne conductivité de sa matrice mais induit des problèmes de colmatage en électrodéposition et une électrode à lit fluidisé qui pose des problèmes de conductivité. En jouant sur les paramètres pulsatoires (amplitude et fréquence), il est possible de faire en sorte que les particules se mettent en suspension une fraction de période et restent solidaires le reste du temps. Une bonne conductivité de la matrice est ainsi conservée et les problèmes de colmatage sont résolus.

La technique E3P a ensuite été appliquée en électrochimie organique. Selon le même principe que pour l'électrodéposition des métaux (fonctionnement de l'électrode en alternance lit fixe/lit fluidisé), des dépôts de polymères de type

polypyrrole [3, 4] et poly(dibenzo-18-couronne-6) [5, 6, 7] ont été réalisés sur des particules de graphite. La pulsation permet alors d'obtenir une meilleure distribution du polymère autour des particules qu'en lit fixe. Les propriétés structurales des polymères sont améliorées et la productivité est accrue.

Le réacteur a enfin été adapté à l'électrosynthèse organique et plus particulièrement en milieu biphasique liquide-liquide. Les principaux avantages de ce type de réacteur découlent à la fois du caractère volumique de l'électrode (grande surface de contact solide/liquide) et de la pulsation de la phase liquide qui permet d'accroître les vitesses de transfert de matière à l'électrode. C'est donc en terme de productivité que ce réacteur offre un intérêt en électrosynthèse organique.

Principe du réacteur E3P

Dans un réacteur électrochimique à électrode poreuse, la superposition d'une pulsation sinusoïdale à l'écoulement permanent de la solution électrolytique se traduit par une amélioration du transfert de matière électrode/solution pour un régime pulsatoire assurant l'inversion du sens de la vitesse d'écoulement [8]. En effet, si v_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) désigne la vitesse en régime permanent, a l'amplitude (m) et ω la pulsation (ω ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) = $2\pi f$), la vitesse instantanée du liquide v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction du temps t (s) a pour expression :

$$v(t) = v_0 + a\omega \sin \omega t$$

L'écoulement peut changer de direction en cours de période et l'inversion se produit lorsque $v(t) < 0$, ce qui n'est réalisable que dans le cas où le produit $a\omega$ est supérieur à v_0 . Pour quantifier l'hydrodynamique en écoulement pulsé, on utilise généralement le nombre de Strouhal défini par : $Sr = a\omega/v_0$. Ce nombre adimensionnel mesure l'importance relative de la vitesse maximale créée par la pulsation par rapport à la vitesse moyenne v_0 . Pour un régime avec inversion du sens de la vitesse d'écoulement ($Sr > 1$), le réacteur peut très vite être assimilé à un réacteur parfaitement agité car l'inversion du flux liquide augmente le degré de mélangeage de la solution et supprime par conséquent tout gradient de concentration dans l'électrode.

Applications en électrosynthèse organique

Le réacteur E3P a pu être adapté à l'électrosynthèse organique en remplaçant l'électrode granulaire par une électrode volumique de configuration axiale, constituée d'un empilement d'électrodes de métal déployé ou de mousse métallique. Ses performances en électrosynthèse ont été étudiées au Laboratoire de génie chimique à l'ENSIGC et récemment, quelques réactions ont été testées sur un réacteur pilote d'une capacité d'une vingtaine de litres dont le schéma est montré sur la figure 1 :

Dans le cas d'électrolyses en milieu biphasique, l'émulsion est générée grâce à une sonde ultrasonore de fréquence 20 kHz.

Des réactions très différentes ont été testées afin de mettre en évidence les effets de la pulsation sur le transfert

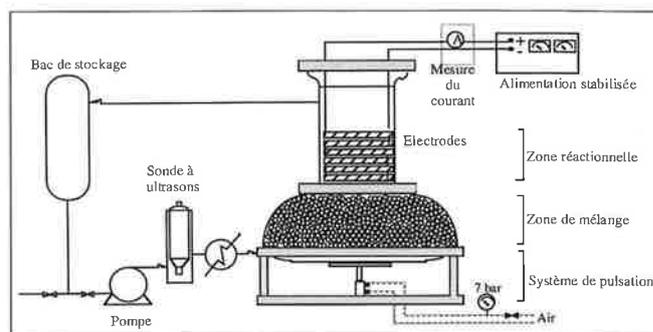


Figure 1 - Installation utilisée pour le réacteur E3P pilote.

de matière, la sélectivité des réactions [9, 10]. Le couplage électrooxydation-extraction s'est avéré efficace dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique sur mousse de nickel puisque la pulsation permet d'accroître le transfert de l'alcool à l'électrode tout en favorisant son extraction en phase organique, empêchant son oxydation en acide [11].

En ce qui concerne l'électroréduction de l'acétophénone en pinacol, la pulsation joue son rôle en transfert de matière mais le réglage de la fréquence permet de plus de modifier la sélectivité [12]. Pour cette réaction, plusieurs systèmes électrolytiques ont été testés : en milieu homogène (solution aqueuse saturée d'acétophénone) ou diphasique (ternaire acétophénone/toluène : eau et binaire acétophénone : eau). La meilleure sélectivité en pinacol (1 électron transféré) est obtenue pour le système acétophénone : eau. La phase organique joue le rôle de réservoir en acétophénone, maintient la phase aqueuse saturée et assure l'extraction du pinacol produit. Une fréquence de pulsation maximale accroît la sélectivité en pinacol puisqu'elle permet de transférer rapidement les espèces intermédiaires avant réduction complète en alcool (2 électrons transférés).

Ces études ont montré que la pulsation exerçait une influence sur le transfert de matière mais aussi sur la chimiosélectivité des réactions. Amplitude et fréquence jouent un rôle symétrique en ce qui concerne le transfert de matière mais différent au niveau de la sélectivité.

Perspectives

Le domaine de prédilection de ce réacteur reste les électrolyses en milieu biphasique. En effet, la pulsation permet d'accroître les contacts triphasiques entre phase aqueuse, phase organique et électrode. La mise en œuvre de tels procédés en réacteur pulsé offre un avantage par rapport au réacteur de type filtre-pressé puisque la pulsation permet de s'affranchir des contraintes liées à la vitesse de circulation de l'émulsion dans le réacteur. De plus, le travail en milieu biphasique permet, dans certains cas, d'éviter l'utilisation de membranes et de réaliser in situ le couplage réaction électrochimique-extraction.

Des études concernant la réaction d'oxydation du cyclohexanol [13, 14] sont actuellement menées sur un réacteur pilote d'une capacité d'une trentaine de litres [15]. L'application de ces techniques à l'électrooxydation d'alcools primaires dans le but de synthétiser des esters symétriques constitue également une piste intéressante.

Références

- [1] Lacoste G., Brevet européen 0 302 891, I.N.P. de Toulouse, **1991**.
- [2] Molina C., Lacoste G., *Informations Chimie*, **1989**, 308, p. 199.
- [3] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, p. 217.
- [4] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Synthetic Metals*, **1993**, 55, p. 1495.
- [5] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Chem. Eng. J.*, **1993**, 53, p. 137.
- [6] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Can. J. Chem. Eng.*, **1994**, 72, p. 137.
- [7] Rascol E., Le Bolay N. et Ricard A., *XI International Conference on Crystal Growth*, The Hague, **1995**, p. 615 (communication).
- [8] Ratel A., Duverneuil P., Lacoste G., *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, 18, p. 394.
- [9] Belmant C., Thèse de l'institut National Polytechnique de Toulouse., **1993**.
- [10] Cognet P., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **1994**.
- [11] Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, p. 631.
- [12] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, p. 185.
- [13] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1997**, 134, p. 159.
- [14] Roquero P., Ghanem-Lakhal A., Cognet P., Lacoste G., Berlan J., Fabre P.-L., Duverneuil P., *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, p. 1847.
- [15] Roquero P., Cognet P., Duverneuil P., Lacoste G., Fabre P.-L., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, sous presse.

Les membranes échangeuses d'ions. Application aux milieux organiques

Claude Gavach, Christophe Innocent

Introduction

D'une manière très générale, on peut définir un matériau échangeur d'ions comme une phase solide ou liquide contenant un ion mobile et qui, au contact d'une solution aqueuse électrolytique libère cet ion, lequel sera remplacé dans le matériau par un ion de même charge qui se trouvait initialement présent dans l'eau. Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement répandues en techniques séparatives. Elles permettent d'une part, de remplacer un cation ou un anion en solution aqueuse par un autre cation ou un autre anion ; d'autre part elles permettent aussi, par association de résines échangeuses de cations et de résines échangeuses d'anions préalablement équilibrée avec des protons ou des ions OH⁻, de déminéraliser une solution c'est-à-dire d'en éliminer totalement les sels minéraux. L'utilisation grand public de l'échange d'ions sur résine est l'adoucissement des eaux qui substitue aux cations bivalents (calcium et magnésium) présents dans les eaux dures, l'ion sodium qui se trouvait initialement fixé dans la résine.

Cette propriété d'échange d'ions découle directement de la composition du matériau. Celui-ci est constitué de chaînes macromoléculaires sur lesquelles sont rigidement fixés des groupes ioniques appelés « sites échangeurs d'ions » qui pour les échangeurs de cations sont des groupes ionisés chargés négativement et qui pour les échangeurs d'anions sont des groupes ionisés chargés positivement. Ces groupements demeurent localisés au sein de la résine. Leur charge est compensée par celle des ions mobiles échangeables appelés contre-ions. L'échange d'ions avec résine est une réaction entre deux phases (système diphasique) : la solution aqueuse et la résine.

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont composées du même matériau que les REI.

Les membranes échangeuses de cations (MEC) sont également appelées membranes perméables aux cations et les membranes échangeuses d'anions (MEA), membranes perméables aux anions. A la différence de l'échange d'ions, le transport ionique à travers les MEI intervient dans un système triphasique composé de deux solutions aqueuses électrolytiques séparées par la membrane.

Pour la plupart des utilisations de ces membranes échangeuses d'ions, la propriété de base est le transport sélectif d'ions. Les MEI présentent une perméabilité sélective et se comportent comme des conducteurs qui ne laissent traverser que les ions d'un certain signe : les contre-ions et sont peu perméables ou totalement imperméables aux co-ions. On parle alors de perméabilité sélective des membranes échangeuses d'ions.

Cette propriété de transport sélectif est directement liée à l'équilibre de distribution des co-ions et des contre-ions entre la solution aqueuse et le matériau échangeur d'ions, membrane ou résine. Lorsqu'une MEI ou une REI se trouvent au contact d'une solution aqueuse d'électrolyte, les deux phases se trouvent à l'équilibre thermodynamique, les ions de même signe que celui des groupes échangeurs d'ions, les co-ions, sont très minoritaires - voire totalement absents - à l'intérieur du matériau échangeur d'ions. C'est le principe d'exclusion de Donnan [1].

Ce phénomène se trouve illustré dans la figure 1.

Le domaine d'exclusion de Donnan est défini comme la plage des concentrations en électrolyte dans la solution externe pour laquelle la quantité de co-ions à l'intérieur de la membrane est négligeable par rapport à celle des contre-ions. Ce domaine d'exclusion de Donnan peut s'étendre jusqu'à une concentration externe en électrolyte de 0,5 mole/litre.

Au delà de ce domaine, les co-ions se trouvent présents dans l'échangeur d'ions accompagné des contre-ions. Ce

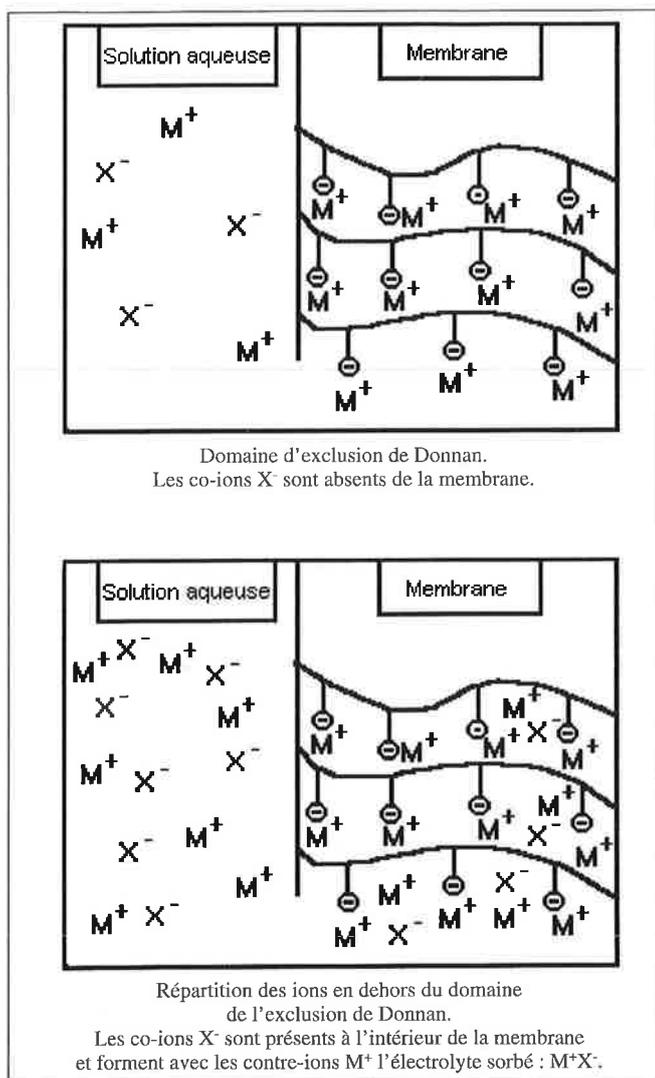


Figure 1 - Représentation schématique du phénomène d'exclusion de Donnan dans le cas d'une membrane échangeuse de cations.

couple d'ions constitue l'électrolyte sorbé présent dans la solution interstitielle, c'est-à-dire dans les zones du matériau où ne sont pas localisés les sites échangeurs d'ions.

Les échangeurs d'ions - résines ou membranes - contiennent de l'eau de gonflement à des teneurs variant entre 10 et 50 %. En dehors du domaine d'exclusion de Donnan, la quantité d'électrolyte sorbé qui, dans le cas des électrolytes de stœchiométrie 1-1 est égale à la quantité de co-ions, augmente de manière sensiblement linéaire avec la concentration en électrolyte de la solution externe.

Cette propriété de transport sélectif des membranes se rencontre avec les membranes monofonctionnelles ou homopolaires, c'est-à-dire des membranes dont le matériau échangeur d'ions ne contient qu'un seul type de site échangeur d'ion.

On trouve également des membranes bifonctionnelles dans lesquelles coexistent des sites échangeurs d'ions de natures différentes et répartis de manière bien particulière suivant la classe de la membrane :

a) les membranes bicouches qui sont constituées de deux membranes homopolaires accolées et dont les groupes fonctionnels sont de même polarité mais de nature chimique différente.

b) des membranes bipolaires qui sont composées d'une couche échangeuse de cations accolée à une couche échangeuse d'anions [2] (figure 2).

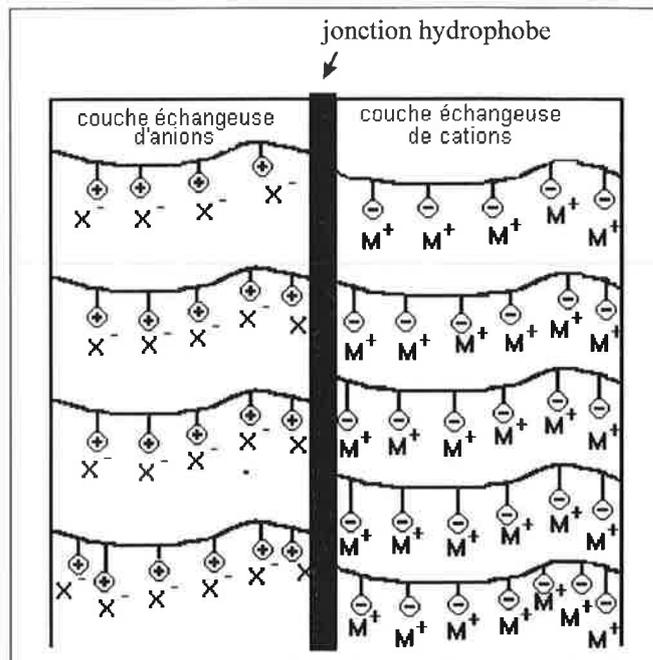


Figure 2 - Représentation schématique d'une membrane bipolaire.

c) Les membranes mosaïques dont les sites échangeurs d'ions de même nature se trouvent rassemblés en zones juxtaposées.

d) les membranes amphotères dont les chaînes macromoléculaires portent à la fois des sites échangeurs de cations et des sites échangeurs d'anions.

Parmi les membranes bifonctionnelles, seules sont retenues pour les utilisations à grande échelle, les membranes bicouches et les membranes bipolaires alors que les membranes mosaïques et les membranes amphotères n'ont qu'un intérêt de laboratoire.

Cahier des charges

Les membranes échangeuses d'ions de grande diffusion sont fabriquées en vue d'une utilisation bien particulière. La membrane doit donc répondre à un cahier des charges précis et la composition du matériau membranaire sera donc optimisée pour satisfaire d'abord les quatre exigences fondamentales suivantes :

- **une permselectivité élevée** : la membrane doit être perméable aux seuls contre-ions dans le domaine le plus large des concentrations en électrolyte de la solution externe ;

- **une résistance électrique faible** : dans les cellules où les membranes sont mises en fonctionnement la résistance électrique totale est presque essentiellement due aux membranes ; Pour diminuer au minimum la dépense énergétique, la résistance électrique des membranes doit donc être la plus faible possible ;

- **des bonnes stabilités mécanique et dimensionnelle** : l'introduction des membranes dans les modules de géométrie filtre-presse nécessite une bonne tenue mécanique, afin de pouvoir résister aux différences de pression ; d'autre part,

une bonne stabilité dimensionnelle est requise lorsque les solutions externes passent du domaine dilué au domaine concentré ;

- **une haute stabilité chimique** : suivant les applications, la membrane devra présenter une très bonne tenue aux acides, aux bases et aux milieux oxydants.

Les paramètres de composition des matériaux membranaires ont des effets antagonistes sur les propriétés requises. Par exemple, un taux de réticulation élevé accroît la stabilité mécanique mais d'un autre côté il augmentera la résistance électrique. Par ailleurs, une densité élevée de sites échangeurs d'ions diminue la résistance électrique mais abaisse la perméabilité et réduit la stabilité dimensionnelle.

Composition chimique

La matrice du polymère de base détermine, pour une plus grande part, les propriétés mécaniques de la membrane, ainsi que son taux de gonflement et sa stabilité chimique.

La plupart des membranes échangeuses d'ions sont constituées de chaînes macromoléculaires hydrophobes telles que le polytétrafluoro-éthylène, le poly-éthylène-tétrafluoro-éthylène, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère polystyrène divinyl-benzène. Non fonctionnalisés, ces polymères de base sont insolubles dans l'eau et montrent un très faible degré de gonflement. Après fixation de groupements ioniques, ils peuvent devenir solubles dans l'eau. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de créer des pontages entre les chaînes. Le réticulant le plus communément utilisé est le divinyl-benzène.

Pour les membranes échangeuses de cations, les groupes échangeurs d'ions les plus usuels sont les groupes sulfonique (-SO₃⁻) et carboxylique (-COO⁻). Dans ce dernier cas, l'ionisation du groupe fonctionnel dépendra du pH de la solution externe. On rencontre aussi des membranes échangeuses de cations pour lesquelles les groupes fonctionnels sont les groupes phosphite et arsénite (-PO₃²⁻, AsO₃²⁻).

Pour les membranes échangeuses d'anions, les sites fonctionnels les plus courants sont de type ammonium quaternaire (triméthyl-ammonium) ou des sites amine.

La nature des groupes fonctionnels a un rôle très important sur les propriétés de la membrane. Le groupe sulfonique est complètement dissocié dans tout domaine de pH, alors que le groupe carboxylique n'est entièrement dissocié que lorsque le pH de la solution externe est supérieur à 7. De même, pour les membranes échangeuses d'anions les groupes ammonium quaternaires sont complètement dissociés dans tout le domaine de pH alors que les groupes amine, secondaire ou primaire, ne sont entièrement dissociés qu'aux pH acides. C'est la raison pour laquelle les sites fonctionnels sont souvent appelés acides ou basiques, faibles ou forts.

Le matériau des membranes échangeuses d'ions contient aussi des éléments inertes qui sont :

- le liant des membranes hétérogènes, qui est un polymère tel que le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène ou le polystyrène ;

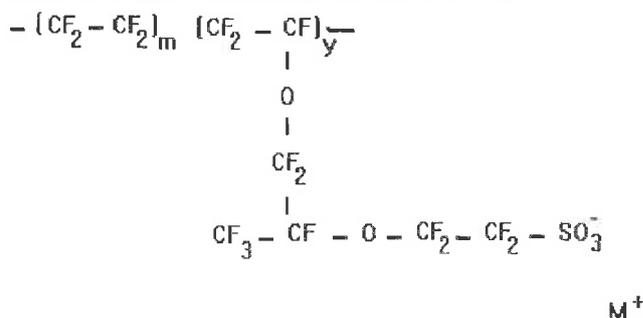
- la trame qui renforce ses propriétés mécaniques ; celle-ci est un tissu soit de polyester, soit de polyacétonitrile, soit

en PVC. Pour des raisons de compatibilité entre la trame et le matériau actif échangeur d'ions, de très fines particules de polymère inerte sont parfois introduites.

Les membranes ionomères perfluorées

Le terme « ionomère » a été introduit par la compagnie Du Pont de Nemours pour différencier son nouveau poly-électrolyte des polyélectrolytes qui portent plusieurs groupes ionisés par chaîne. Les membranes ionomères perfluorées comportent un seul groupe échangeur d'ions (sulfonique ou carboxylique) par monomère. C'est pourquoi, avec ce matériau échangeur d'ions, on parle de masse moléculaire équivalente qui n'est pas autre chose que la masse moléculaire du monomère fonctionnalisé.

Les membranes Nafion produites par Du Pont de Nemours ont pour formule générale (formule 1) :

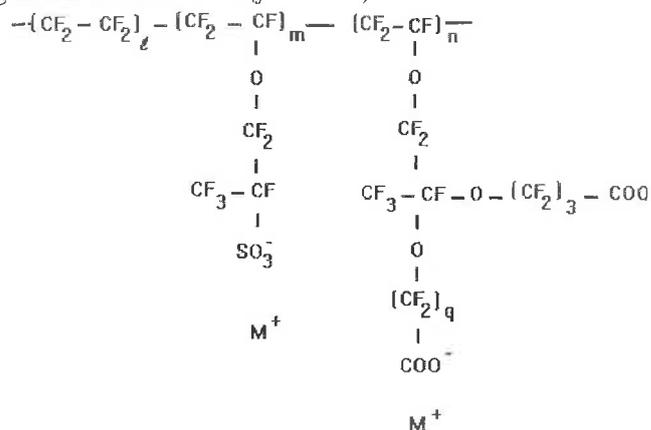


Formule 1 - Membrane NAFION.

Les masses moléculaires équivalentes sont comprises entre 1 000 et 1 600 g de polymère sous forme H⁺ ce qui correspond à des capacités d'échange de 1 à 0,6 meq/g.

Ces membranes possèdent un ensemble de propriétés remarquables qui les rendent aptes à remplir le rôle de séparateur de l'électrolyse chlore-soude : supersélectivité en présence de soude concentrée, tenue à des températures supérieures à 80 °C, excellente stabilité chimique au contact de la soude concentrée et du chlore. Ces membranes jouent aussi un rôle capital dans la constitution de piles à combustible.

Des membranes perfluorées dotées de propriétés comparables, mais réduisant le transport d'eau, par introduction de groupements carboxyliques, ont été mises au point par les deux compagnies japonaises Asahi Glass (membrane Flémion) et Tokuyama Soda (Neosepta F) dont la formule générale est la suivante (formule 2) :



Formule 2 - Membrane NEOSEPTA.

Structure

Les membranes échangeuses d'ions doivent répondre à un cahier des charges très précis. C'est pourquoi les proportions entre les trois composants essentiels du matériau actif (matrice macromoléculaire, eau, couple site échangeur d'ions - contre-ion) se situent dans des plages assez restreintes.

La question examinée ici est de savoir comment s'organisent, les uns par rapport aux autres, les composants des membranes échangeuses d'ions. Il est évident que le couple site échangeur d'ions - contre-ions étant composé d'espèces hydrophiles, ces deux composants se trouveront au contact de molécules d'eau et formeront avec l'eau une phase ou un ensemble de microphases aqueuses qui peuvent être assimilées à une solution de polyélectrolyte. Ces phases aqueuses (continues ou dispersées) sont distribuées dans un milieu hautement hydrophobe constitué de chaînes macromoléculaires (hydrocarbonées aliphatiques ou aromatiques, fluorocarbonées). En l'absence d'électrolyte sorbé, la molalité des contre-ions peut atteindre 10 équivalent-grammes par kilo d'eau de gonflement. La matrice polymère est composée de chaînes de longueurs différentes et de répartitions aléatoires et qui peuvent même être de natures chimiques différentes. Des méthodes physiques sont appliquées aux membranes échangeuses d'ions dans le but d'obtenir quelques informations sur leurs microstructures. Des résultats réellement exploitables ont pu être obtenus avec certaines membranes. Par contre, pour les autres types de membranes, peu de données directes ont pu être établies car ce sont des matériaux inorganisés qui révèlent même des inhomogénéités au niveau macroscopique.

Méthodes d'étude de la structure

Les méthodes physiques classiques qui permettent d'accéder à une image de la structure des matériaux solides sont essentiellement basées sur des phénomènes de diffraction des rayons X ou des neutrons. Ces méthodes sont susceptibles de mettre en évidence des structures possédant une certaine périodicité. Or, une grande majorité des membranes échangeuses d'ions sont constituées de matériaux à structure aléatoire et ne répondent donc pas à cette condition.

L'utilisation des techniques de diffraction aux petits angles, qui permettent de mettre en évidence des structures de périodicité plus grossière et bien plus large que les périodicités atomiques, a toutefois permis d'obtenir des signaux exploitables avec les membranes perfluorosulfoniques.

En principe, il existe un contraste suffisant entre la matrice et les zones riches en ions pour donner une image observable en microscopie électronique par transmission. Dans la pratique, l'image reste peu visible et on préfère traiter la membrane pour mieux révéler les zones hydrophiles. La technique la plus courante consiste à équilibrer, comme pour la détermination de la densité des sites, la membrane avec des ions métalliques tels que, l'argent, le fer, le plomb ou le ruthénium, qui sont précipités. La membrane est ensuite découpée en tranches ultra-fines au microtome et chaque échantillon observé. Cette approche n'apporte pas de données plus informatives que les techniques de diffraction.

Modèles structuraux

D'après la composition des membranes échangeuses d'ions, et compte tenu des interactions fortes entre les sites échangeurs d'ions et les molécules d'eau, il convient de s'interroger sur la manière dont sont réparties les unes par rapport aux autres, la ou les phases aqueuses et les chaînes macromoléculaires hydrophobes. Le premier modèle proposé est celui du modèle gel qui assimile la membrane à une phase homogène, tandis que les autres modèles sont basés sur une séparation de phase, où la matrice polymère inerte se trouve isolée de la ou des phases aqueuses incluant les sites échangeurs d'ions et les ions mobiles.

Modèles à phase unique

Ce sont les modèles les plus simples et les plus répandus car les plus couramment exploités dans l'analyse physico-chimique du transport de matière au sein de ces membranes. Le modèle gel assimile la membrane à une solution aqueuse de polyélectrolyte où les chaînes demeureraient immobilisées et reliées entre elles. Sur le plan physico-chimique, la membrane-gel est traitée comme une solution d'électrolyte dont une partie des charges ioniques, les sites échangeurs d'ions, demeurent fixée sur les chaînes matrice qui constituent une matrice hautement poreuse de la membrane.

Modèles à deux phases

Dans ce modèle, le matériau membranaire, équilibré avec une solution aqueuse d'électrolyte, n'est plus assimilable à une phase unique mais à deux phases très intimement imbriquées, l'ensemble évoquant une éponge imbibée d'eau. Dans cette séparation de phases, une partie importante des chaînes macromoléculaires hydrophobes constitue la phase solide poreuse, matrice inerte de la membrane. L'autre partie des chaînes entre dans la composition d'une phase gel qui réunit les autres composants (sites échangeurs d'ions, eau, contre-ions et co-ions). Une représentation très schématique de ce modèle est donnée par la *figure 3*.

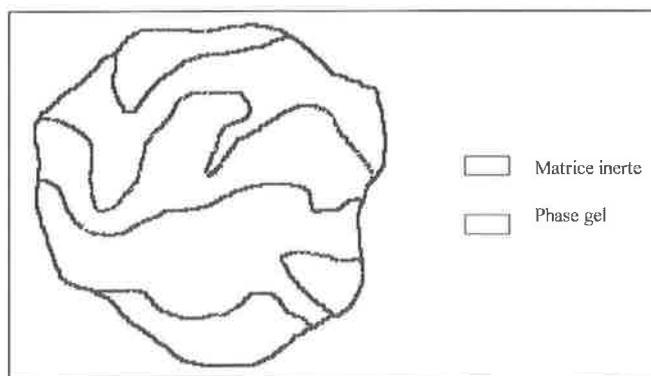


Figure 3 - Représentation schématique du modèle à deux phases.

Modèles à trois phases

Dans ce modèle, le matériau membranaire est constitué de trois phases intimement imbriquées les unes dans les autres [3, 4]. Une représentation très schématique et très générale de ce modèle est donnée sur la *figure 4*.

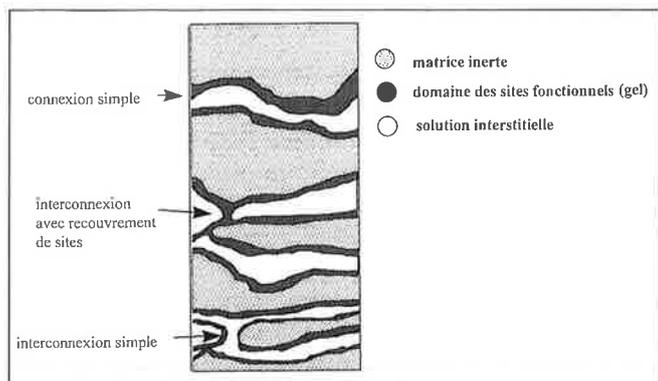


Figure 4 - Illustration schématique du modèle à trois phases.

La phase matrice inerte qui réunit une grande partie des chaînes hydrocarbonées ou hydrofluorées ne contient ni eau ni site échangeur d'ions. Elle peut être assimilée à une phase constituée par le polymère de départ.

La zone active de la phase interstitielle que l'on peut continuer à considérer comme un gel, réunit un reliquat de chaînes hydrocarbonées ou hydrofluorées, les sites échangeurs d'ions et les motifs qui les portent, ainsi que les contre-ions équilibrant la charge électrique de ces sites, et enfin une partie de l'eau de gonflement.

La troisième phase est composée de l'électrolyte sorbé en solution dans la seconde fraction de l'eau de gonflement. La phase gel constitue donc une interphase placée entre la matrice macromoléculaire et la solution aqueuse interne qui ne contient que l'électrolyte sorbé.

Microstructure de membranes particulières

La microstructure des MEI n'a pu être décrite de manière précise que pour les membranes ionomères perfluorées [5].

A l'exception des membranes ionomères perfluorées, les autres membranes font apparaître une image hétérogène de la structure. Il n'y a pas d'organisation détectable par les techniques physiques. Le modèle gel, fondé sur l'hypothèse d'une membrane assimilable à une seule phase, paraît tout à fait irréaliste bien qu'il permette l'application des équations de transfert valables dans les milieux continus.

Pour ces matériaux membranaires, il convient d'isoler la matrice du polymère dont le rôle n'est pas négligeable puisqu'elle conditionne les propriétés élastiques de l'ensemble de la structure. Il est admis que les membranes contiennent une phase interstitielle que l'on peut diviser en, au moins, deux parties bien distinctes. La première est caractérisée par la présence prépondérante d'eau et d'électrolyte. Elle est parfois considérée comme ayant une composition identique à celle de la solution d'équilibre. La seconde englobe des zones riches en sites échangeurs d'ions et assure l'essentiel des propriétés de sélectivité. Pour les membranes ionomères perfluorées, une structure plus organisée a pu être mise en évidence (figure 5). C'est pourquoi, avec ces dernières membranes, les études sur les relations entre les propriétés de transport de la membrane et les données structurales pourront être poussées.

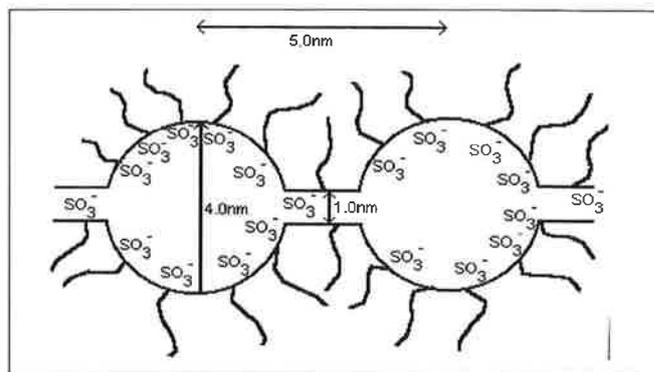


Figure 5 - Le modèle à réseau de microdomaine aqueux (cluster-network model) proposé par Gierke [1] pour la structure des membranes ionomères perfluorosulfoniques.

Caractérisation

Les premières études physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions étaient fondées sur une approche phénoménologique. Dans celle-ci la membrane est considérée comme une boîte noire dans laquelle composition chimique et structure sont totalement ignorées. Des relations mathématiques sont établies entre d'un côté les flux de matières et d'électricité traversant la membrane et de l'autre côté les forces de transfert, essentiellement la différence de potentiel chimique des ions et la différence de potentiel électrique des deux solutions électrolytiques de part et d'autre de la membrane.

Or les membranes échangeuses d'ions remplissent des fonctions différentes et bien définies : conduction ionique, barrière de diffusion, transport sélectif. Pour comprendre les bases physico-chimiques des mécanismes qui déterminent ces fonctions il est impératif de dépasser le stade de l'analyse phénoménologique.

Les études physico-chimiques actuelles visent à établir des relations de cause à effet entre d'un côté la composition et la structure du matériau membranaire et de l'autre côté les phénomènes mis en jeu. Ce type d'investigation a été largement développé pour les membranes biologiques et leurs modèles dont les structures sont paradoxalement mieux connues que celles des MEI. Néanmoins, cette forme d'analyse permet de mieux comprendre, dans une même approche, les mécanismes physico-chimiques à la base des phénomènes propres aux membranes.

Les connaissances sur ces membranes ne peuvent pas demeurer au stade qualitatif. Elles exigent que soit déterminées les valeurs des paramètres qui caractérisent la membrane, sa composition, sa structure et ses multiples propriétés.

Une première série de méthodes et techniques de caractérisation a pour objet d'obtenir des informations sur le matériau membranaire et permet d'accéder à des paramètres qui ne dépendent ni de la composition des solutions avec lesquelles la membrane se trouve en contact ni des forces de transfert qui lui sont appliquées.

Une seconde série de méthodes et de techniques de caractérisation permet d'accéder à des informations concernant la membrane immergée dans une solution aqueuse de composition donnée. L'ensemble membrane-solution se trouvant à l'équilibre thermodynamique. Les paramètres obtenus sont,

bien sûr, fonction de la nature et de la composition de la solution.

Une troisième série de paramètres concerne la membrane à l'état de fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'elle se trouve être le siège de phénomène de transport. La composition du matériau n'est plus la même en tous points. De plus les flux étant fonction de la force de transfert appliquée, on s'attache à déterminer des paramètres qui caractérisent les propriétés de transport de la membrane dans des conditions bien définies.

L'intérêt des études de caractérisation est multiple. Elles permettent d'accéder à la connaissance des mécanismes de fonctionnement de la membrane en définissant des méthodes issues d'études fiables et normalisées. Les relevés des paramètres permettant de confirmer ou d'infirmer la validité des modèles. Ces techniques permettent également d'assurer un contrôle de la fabrication et de situer les performances des membranes nouvellement élaborées par rapport à celles des membranes existantes.

La caractérisation des membranes permet aussi d'enregistrer l'évolution d'une membrane particulière au cours du fonctionnement, afin de déterminer si les propriétés de base sont altérées. Par exemple lorsqu'on procède à des essais de longue durée, on peut suivre ainsi le vieillissement des membranes par des tests normalisés qui permettront de prévoir leur fréquence de renouvellement et d'obtenir des indications quantitatives d'intérêt économique.

Les tests de caractérisation doivent être normalisés car, en général, les fabricants de membrane ne donnent que quelques grandeurs caractéristiques et omettent de préciser par quelles méthodes elles ont été obtenues. De plus, les états de référence et les milieux de mesure sont souvent différents, ce qui rend les comparaisons difficiles. Il existe des normes dont certaines sont proches de celles des résines échangeuses d'ions qui permettent d'harmoniser les études de caractérisation.

Le matériau sec est caractérisé par la nature chimique de ses composants (matrice polymère ou échangeur d'ions, trame, réticulant). La spectroscopie vibrationnelle (IR ou Raman) permet d'affiner la connaissance et de quantifier les compositions respectives de ces éléments. Le paramètre de composition le plus important est la capacité d'échange. Il représente le nombre de sites fonctionnels échangeables par unité de masse à sec du matériau membranaire. Cette détermination est normalisée en suivant une procédure faisant appel à une réaction d'échange d'ions. Le nombre de sites échangeables dépend de l'accessibilité des contre-ions donc de la nature de ces contre-ions.

Propriété des membranes à l'équilibre avec une solution

Lorsqu'une MEI se trouve au contact d'une solution électrolytique - aqueuse ou non aqueuse -, le nouvel état d'équilibre est caractérisé par trois paramètres :

- la quantité d'électrolyte sorbé,
- le taux de gonflement,
- la différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution.

L'état d'équilibre est défini par l'égalité des potentiels électrochimiques de chacun des ions présents dans la membrane et dans la solution et d'autre part par l'égalité du potentiel chimique du solvant dans la solution et dans la membrane.

Examinons le cas d'une membrane échangeuse de cation à l'équilibre avec une solution aqueuse. Il faut savoir que la majorité des solutions au contact des membranes échangeuses d'ions, dans les conditions de travail, sont des solutions aqueuses. Le partage de l'électrolyte 1.1, A^+M^+ , obéit à l'égalité des potentiels électrochimiques. Cette loi, dans le cas où la MEI est assimilable à un gel donne les équations suivantes :

$$\mu_{0M^+}^e + RT \ln a_{M^+}^e + F \Phi^e = \mu_{0M^+}^m + RT \ln a_{M^+}^m + F \Phi^m$$

$$\mu_{0A^-}^m + RT \ln a_{A^-}^m - F \Phi^e = \mu_{0A^-}^m + RT \ln a_{A^-}^m - F \Phi^m$$

ou μ_0 est le potentiel chimique standard, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, a sont les activités, Φ le faraday, désigne les potentiels électriques.

D'autre part, l'électroneutralité dans la phase membrane permet d'écrire l'équation suivante :

$$c_{M^+}^m = c_{A^-}^m + X$$

ou c représente la concentration dans la membrane et X la capacité d'échange.

En admettant que les coefficients d'activité des ions dans la membrane sont égaux à l'unité ; des trois équations ci-dessus, on déduit :

$$c_{A^-}^m = -X + \frac{\sqrt{X^2 + 4c^2 f^2}}{2}$$

La charge des co-ions présents dans la phase membrane est équilibrée par une charge égale portée par les contre-ions. Ces deux ions constituent l'électrolyte sorbé présent dans la solution interstitielle de la membrane. Lorsque la membrane est idéalement permsélective, c'est-à-dire lorsque les concentrations en électrolyte dans la solution sont faibles, la quantité d'électrolyte sorbé sera négligeable.

Dans une première approche, la teneur en électrolyte sorbé permet de quantifier, la perméabilité sélective d'une MEI. Dans le domaine des faibles concentrations en électrolyte dans la solution, la quantité d'électrolyte sorbé est très faible, la membrane peut être considérée dans ce domaine comme idéalement permsélective, c'est le domaine d'exclusion de Donnan.

Aux fortes concentration en électrolyte, la membrane contient des quantités non négligeables de co-ions : elle n'est plus idéalement permsélective.

Gonflement - Tenue aux solvants

La présence d'espèces ionisées au cœur du matériau membranaire (sites échangeurs d'ions, contre-ions et co-ions) entraîne la pénétration d'une certaine quantité d'eau (eau de gonflement) au sein du matériau membranaire. A l'équilibre de gonflement, l'énergie liée aux forces élastiques qui s'exercent sur la matrice des chaînes polymères est contrebalancée par l'énergie d'hydratation des espèces ionisées. L'équilibre de gonflement sera quantifié par la

teneur en eau de la membrane. Ce paramètre représente la fraction d'eau en volume ou en masse par rapport aux matériaux membranaires complètement déshydratés.

La teneur en eau dépend de paramètres propres au matériau (nature des groupes échangeurs d'ions, nature des chaînes polymères et degré de réticulation). Elle dépend aussi des paramètres de composition de la solution externe (nature des contre-ions et des co-ions ainsi que de la concentration de l'électrolyte). Pour les fortes concentrations en électrolyte externe, la teneur en eau diminue car le potentiel chimique de l'eau est abaissé dans la solution.

L'équilibre thermodynamique imposera un abaissement du potentiel chimique de l'eau au cœur de la membrane. D'une manière générale, une forte polarité du contre-ion ainsi qu'une forte densité de sites échangeurs d'ions accroissent la teneur en eau alors qu'un fort degré de réticulation l'abaisse. La teneur en eau dépend aussi de l'histoire de la membrane. Si les contraintes mécaniques ou thermiques ont rompu certaines liaisons entre les chaînes macromoléculaires, la teneur en eau augmentera car l'énergie liée aux forces élastiques de la matrice a été abaissée.

Pour certaines utilisations telle que l'électrosynthèse organique, la membrane se trouve équilibrée avec des solutions non aqueuses. Le gonflement par le solvant de la solution intervient. C'est un paramètre dont il faut tenir compte lorsqu'on étudie les membranes échangeuses d'ions en milieu organique. D'une manière générale, la pénétration de solvants, c'est-à-dire le gonflement, est d'autant plus important que le solvant est polaire et que sa molécule est petite. Le gonflement sera plus important par exemple pour l'alcool méthylique que pour les alcools à plus longue chaîne. Il faut néanmoins tenir compte du pouvoir dissolvant du solvant organique qui peut affecter la tenue des membranes. Pour

toute utilisation de membrane échangeuse d'ion en milieu organique, il faut au préalable s'assurer que le gonflement ne va pas provoquer une altération de la membrane.

Dans le cas d'un contact avec un mélange hydro-organique, la membrane se gonflera préférentiellement avec de l'eau.

Membranes échangeuses d'ions en milieu organique

Conçu initialement pour une utilisation en milieu aqueux les MEI ont été appliquées depuis quelques années au milieu organiques en particulier pour la synthèse organique ou l'électrosynthèse. En effet, de nombreux procédés de synthèse électrochimique s'effectuent en solvant non aqueux et font appel à des réactions de substitutions « moléculaire ».

C'est pourquoi des études de ces MEI en milieu organique ont été envisagées afin d'intégrer ces membranes aux procédés d'électrosynthèse [6].

Il est possible de classer les utilisations de ces MEI en milieu organique en deux catégories suivant leur mode d'utilisation.

1) les MEI sont intégrées dans un procédé d'électrolyse ; il s'agit alors d'électrolyse à membranes associées aux procédés d'électrosynthèse.

2) les MEI sont utilisées pour séparer les produits de synthèse généralement par électrodialyse directement dans le milieu de synthèse.

L'objectif commun de l'utilisation des MEI est la séparation ionique de matière en évitant la formation de sous produits indésirables.

Tableau I - Résistance chimique de MEI dans quelques milieux hydro-organiques.

FABRICANT	ASAHI GLASS				TOKUYAMA.SODA			
MEMBRANE	SELEMION				NEOSEPTA			
CODE	CMV	AMV	ASV	DMV	CMX	CM1	AMX	AM1
Milieu Etylène glycol 30 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Phénol 6 %	X	O	O	∇	X	X	O	O
Ethanol 50 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Acétone 15 %	∇	∇	∇	∇	∇	O	O	O
Acide acétique 50 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Dioxane 30 %					∇	∇	∇	∇
Acétaldéhyde 30 %	∇	O	O	O				
Triéthylamine 50 %	∇	O	O	∇				
Pyridine 50 %	∇	O	O	O				
Méthyl Cellosolve 50 %	∇	O	O	O				
Méthyl-éthyl cétone 15 %	O	∇	∇	∇				
Crésol 2,6 %	∇	O	O	∇				

O Bonne

∇ Moyenne

X Mauvaise

Séparation par procédés électromembranaires

L'intégration des MEI dans les synthèses chimiques permet d'éviter la formation de co-produits ou sous-produits. Ces membranes permettent de n'introduire dans le milieu réactionnel que les composés qui formeront le produit final.

Le schéma de la figure 6 montre l'apport de la technique électromembranaire. Dans un réacteur classique les différents réactifs sont introduits et le résultat est, en sortie de réacteur, un mélange de composés qu'il faut séparer et purifier. L'électrodialyse permet d'introduire sélectivement les réactifs en évitant ainsi les étapes de séparation et purification. Ce système est bien entendu essentiellement adapté aux réactions de substitution, réactions extrêmement classiques en chimie organique.

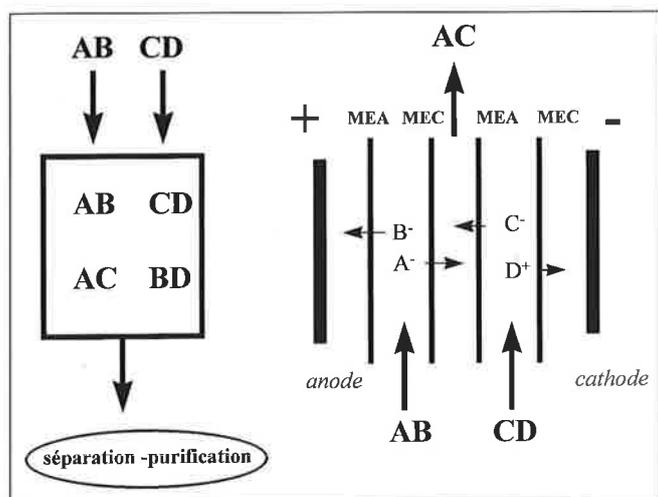


Figure 6 - Schéma d'un réacteur classique et d'un réacteur électromembranaire pour la synthèse d'un produit AC à partir des réactifs AB et CD.

Par exemple, l'époxydation d'halogéno-alcools est possible et très grandement facilitée par l'utilisation de MEI [7]. En effet, ce procédé évite la formation d'un sel due à l'introduction d'hydroxyde alcalin. Dans ce cas, grâce aux MEI les ions OH^- sont introduits via une membrane échangeuse d'anions soumise à un champ électrique (figure 7).

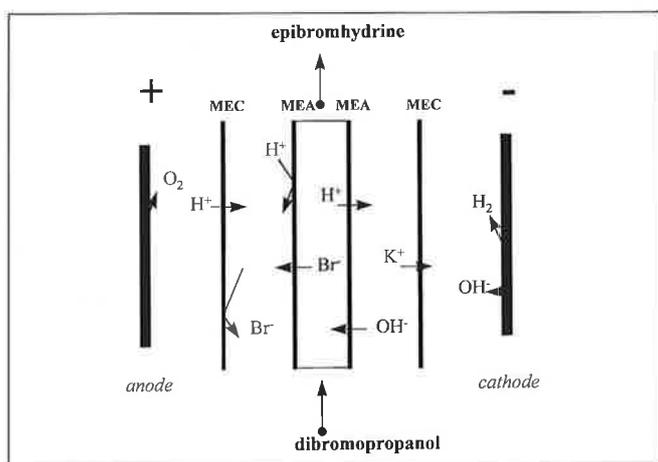
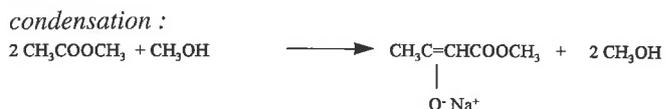


Figure 7 - Principe du procédé électromembranaire d'époxydation d'un di-halogéno-alcool.

Autre exemple significatif, la production d'esters acétoacétique par procédés électromembranaire. C'est l'utilisation d'une membrane bipolaire et de membranes échangeuses de cations qui permet d'éviter l'introduction d'acide et donc la formation de sels [8]. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le compartiment d'électrodialyse est séparé par une membrane bipolaire et une membrane échangeuse de cations. La membrane bipolaire permet l'apport de H^+ pour acidifier l'énoate tandis que la membrane échangeuse de cations permet le départ du sodium du compartiment. L'ensemble fonctionne dans un milieu méthanolique.

Electrolyse à membrane

L'utilisation des MEI dans les processus d'électrolyse a été largement étudiée en milieu aqueux. L'exemple le plus connu est sans conteste le procédé chlore-soude. Dans toute électrolyse il est nécessaire d'éviter le mélange des produits issus de la réaction anodique et ceux issus de la réaction cathodique. Cette séparation doit se faire tout en assurant la conductivité électrique de la solution. Les séparateurs poreux classiques peuvent avantageusement être remplacés par des membranes échangeuses d'ions afin de contrôler sélectivement le passage des cations ou des anions.

L'application des MEI en milieu organique, dans le cas de l'électrosynthèse, conduit à l'élimination spécifique des ions formés aux électrodes. La figure 8 présente le principe de fonctionnement d'électrodes associées aux MEI pour l'oxydation ou la réduction de composés organiques [9, 10].

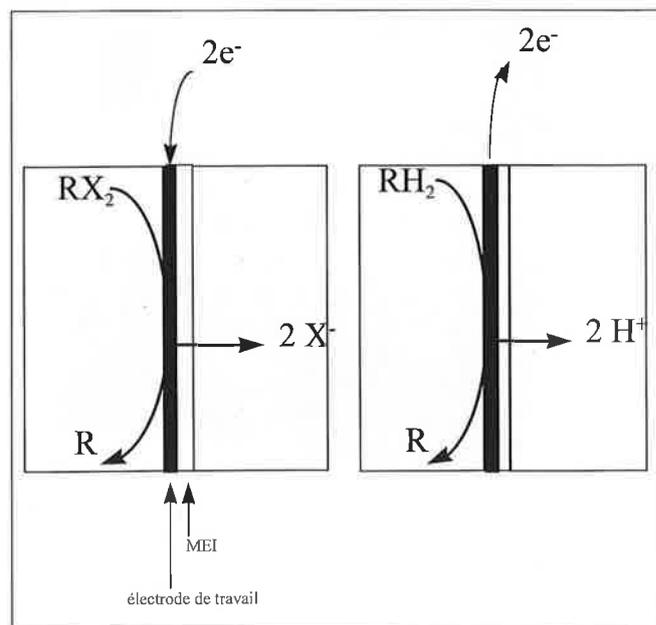


Figure 8 - Principe de l'électrolyse associant les MEI.

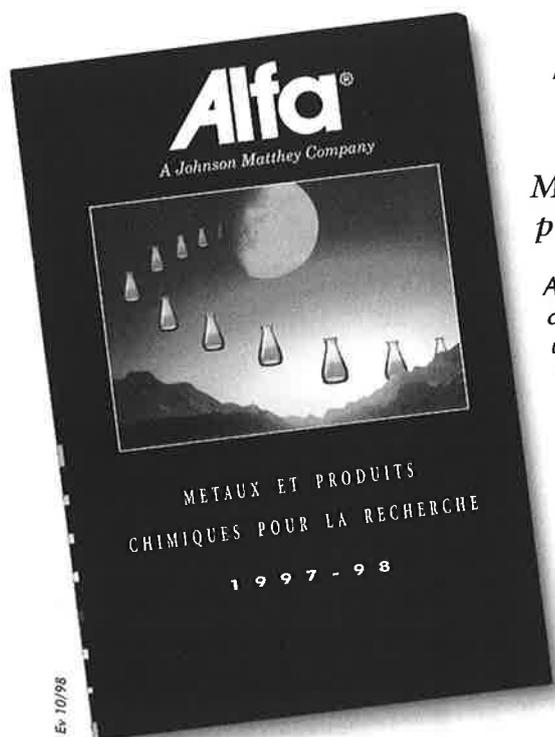
Conclusion

L'utilisation des MEI en électrosynthèse ou en synthèse organique permet de simplifier notablement certains procédés. Toutefois, la stabilité de ces membranes en milieu non aqueux et surtout leur mode de fonctionnement demeurent mal connus. Même si quelques exemples montrent les avantages notables des MEI, leur utilisation systématique en milieu organique n'est pas encore à l'ordre du jour. Le problème de la stabilité à long terme de ces matériaux se pose pour un fonctionnement permanent en milieu non aqueux.

Références

[1] Helfferich F., *Ion Exchange*, Mac Graw-Hill, Book Company Inc, New York, 1962

- [2] Frilette V., *J. Phys. Chem.*, **1956**, 60, p. 435.
 [3] Hervaud Y., Boutevin B., Gavach C., « *Ion Exchange membranes* » in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Solamone Editor, Vol. 5, H-1, CRC, Press 1996.
 [4] Tugan I., Pourcelly G., Gavach C., *J. Membrane Sci.*, **1993**, 85, p. 183.
 [5] Eisenberg A., Yeager H.L., *Perfluorinated Ionomer Membranes* ASC. Symposium Series. American Chemical Society, Washington, 1982.
 [6] J. Sarrazin *Electrochim. Acta* **1987**, 32, p. 525.
 [7] A. Manaf, R. Audinos *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 1009.
 [8] S. Sridhar, C. Feldmann, *J. Membr. Sci.*, **1997**, 124, p. 175.
 [9] J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 137, p. 183.
 [10] E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, 6, p. 1200.
 [11] Gierke T.D., Hsu W.Y., The cluster - Network model of ion clustering in perfluorosulfonated Ionomer Membranes, Eisenberg A., Yeager H.L. Editor ACS, Symposium series 180, American Chemical Society, Washington D.C., 1982, pp. 283-307.



ALFA - Un nouveau partenaire Merck

Métaux & Produits Chimiques pour la Recherche

Avec les 10 000 produits que contient le catalogue ALFA, nous vous proposons une source d'approvisionnement unique en produits chimiques, métaux et matériaux pour la recherche.

En complément, ALFA fournit également des produits en quantités Bulk à des prix très compétitifs.

Si vous recherchez des quantités plus importantes, des produits non référencés dans ce catalogue, des spécifications plus précises, différents types d'emballages, n'hésitez pas à nous contacter.

Il regroupe :

- ✓ des éléments inorganiques, organiques ou organométalliques
- ✓ des éléments purs
- ✓ des composés à base de métaux précieux
- ✓ des catalyseurs
- ✓ des terres rares etc.

Merck S.A. France

Division Réactifs

5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex

Téléphone : 01 43 94 54 00 Télécopie : 01 48 76 58 15

Expériences industrielles récentes en électrosynthèse organique

Hatem Marzouk (coordonnateur)

Introduction

En règle générale, l'industrialisation d'un procédé de fabrication d'un produit chimique doit satisfaire un ensemble de conditions techniques et économiques pour être réalisée. En comparaison avec les procédés classiques, les prescriptions sont plus strictes dans le cas de l'industrialisation d'un procédé d'électrosynthèse organique. Le recours à une méthode d'électrosynthèse organique à l'échelle industrielle peut être justifié par un ou plusieurs des avantages suivants : (i) faible coût du réactif « électron », (ii) élimination de contraintes environnementales, (iii) absence d'utilisation de réactifs dangereux ou (iv) opportunité de l'emploi d'une matière première plus accessible. Le contexte technologique et économique actuel conduit à considérer que l'électrochimie peut connaître des créneaux de développement dans la fabrication de produits à usage électronique, pharmaceutique, vétérinaire et agrochimique. Dans le souci d'économiser des recherches technologiques coûteuses la première approche est de réaliser l'adaptation de matériels existants. Toutefois si les outils électrochimiques disponibles se diversifient de plus en plus (cf. L'article « Les Outils électrochimiques » du présent numéro), ils ne répondent pas pour autant à tous les besoins. La spécificité de chaque projet d'électrosynthèse nécessite une adaptation des matériels existants ou bien la conception de nouveaux appareillages. Bien que longs à réaliser, sous les conditions réelles de service, les tests de performances et de durée de vie des composants d'un réacteur électrochimique sont indispensables; en retour, ils sont souvent la source d'innovation.

Cet article présente quelques réalisations récentes en électrosynthèse organique en Europe. L'adaptation du réacteur classique de Grignard à la technique électrochimique est une approche psychologique intéressante de l'électrosynthèse. A

titre d'illustration, la fabrication de l'acide mucique, utilisé en cosmétologie, est présentée en terme de changement d'échelle. L'électrosynthèse du *p*-tertiobutylbenzaldéhyde, utilisé en parfumerie, est parvenue à un stade de production industrielle après la mise au point d'un procédé indirect mettant en œuvre un réacteur bipolaire. Aujourd'hui, la synthèse de la cystéine par voie électrochimique a atteint la maturité; elle est l'aboutissement d'une réflexion où l'approvisionnement en matière première est un élément économique d'importance. D'autre part, le procédé d'électrosynthèse à anode soluble, dont les potentialités sont énormes, avance résolument vers l'industrialisation. Les présentations qui suivent ont pour objectif de faire le point sur l'avancement de ces procédés. Pour plus d'informations sur les bases scientifiques et techniques on peut se reporter à la bibliographie générale qui suit [1-7].

Bibliographie générale

- [1] Baizer M.M. Edit., *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 3e Edit., 1990.
- [2] Weinberg N.L., B. V. Tilak, Ed., *Technique of Electroorganic Synthesis, Scale-up and Engineering Aspect*, Part III, Wiley, New York, 1982.
- [3] Degner D., Organic electrotheses in industry, Chapitre 1 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 148, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 1-95.
- [4] Bersier P.M., Carlsson L., Bersier, J., Electrochemistry for a better Environment, Chapitre 4 dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 170, Edit. Steckhan E., Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 113-229.
- [5] *Electrosynthesis, From Laboratory, to Pilot, to production*, Edit. Genders J.D., Pletcher D., The Electrosynthesis Company Inc., 1990.
- [6] Proceedings of the Symposium *Fundamentals and Potential Applications of Electrochemical Synthesis*, Edit. Weaver R.D., Fisher F., Kalhammer F.R., et Mazur D., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1997, vol. 97-6, p. 1-270.
- [7] Savall A., *L'Actualité Chimique*, 1992, Janv.-Fév., p. 35.

Fauvarque Jean-François, Chaire d'électrochimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers, 2 rue Conté, 75003 Paris.

Jud Jean-Marc, EDF-DER ADEI, Site des Renardières, route de Sens, Ecuelles, 77818 Moret sur Loing Cedex.

Lavorel Olivier, Bretagne Chimie Fine, Boisel, 56140 Pleucadeuc.

Marzouk Hatem, EDF-DER ADEI, site des Renardières, Route de Sens, Ecuelles, 77818 Moret sur Loing Cedex.

Mestre Muriel, Chaire d'électrochimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers, 2 rue Conté, 75003 Paris. Tél : 01 40 27 24 09. Fax : 01 40 27 26 78.

Sablé Érick, Bretagne Chimie Fine, Boisel, 56140 Pleucadeuc. Tél : 02 97 26 91 21. Fax : 02 97 26 90 46.

Trevin Stéphane, EDF-DER ADEI, Site des Renardières, Route de Sens, Ecuelles, 77818 Moret sur Loing Cedex. Tél : 01 60 73 78 36. Fax : 01 60 73 71 46. E-mail : stephane.trevin@edf.gdf.fr

Vaudano Pierre, Givaudan - Roure SA, 1214 Vernier, Genève, Suisse. Fax : +41-22 780 91 50.

Potentialités en électrosynthèse organique du réacteur de Grignard électrochimique

Muriel Mestre, Jean-François Fauvarque, Hatem Marzouk

1. Introduction

En 1984, Électricité de France (EDF) avait demandé aux « Laboratoires de Marcoussis », centre de recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, devenu depuis Alcatel Alsthom Recherche, de mettre au point un nouveau réacteur d'électrosynthèse organique. Les Laboratoires de Marcoussis avaient acquis une solide expérience en génie des procédés électrochimiques en concevant et en faisant fonctionner un réacteur pilote de 30 kW d'électrolyse de l'eau, selon un procédé économique en réacteur filtre-presse sous pression. Il s'est rapidement avéré que le réacteur filtre-presse, bien que classique et répandu, n'était pas une solution fonctionnelle, ni économique, pour traiter les problèmes de l'électrosynthèse organique. En effet, les distances entre électrodes, quoique réduites au minimum, sont relativement grandes et induisent des chutes ohmiques importantes. Ces chutes ohmiques entraînent, par effet Joule, une création de chaleur qui doit être évacuée. Cela n'est commode qu'en faisant circuler les solutions traitées dans des échangeurs de chaleur. Un tel système interdit, en pratique, l'utilisation de milieux hétérogènes, et donc limite le nombre des applications possibles. De plus, l'expérience acquise sur les unités industrielles en fonctionnement (électrosynthèse de l'adiponitrile) montre que le montage des réacteurs filtre-presse est une opération délicate, en raison des risques de fuite aux joints, qui prend du temps et qui doit être effectuée le moins souvent possible. Pour cette raison, les unités ne sont pas modifiables, mais sont adaptées et optimisées pour une production définie. Or, nous souhaitons un réacteur économique et versatile. Pour cela, nous avons choisi de transposer le réacteur de Grignard, très répandu dans les unités de chimie fine, à la synthèse électrochimique.

2. Description du réacteur

La clé de l'opération réside dans l'adaptation des électrodes au réacteur. Pour limiter les chutes ohmiques, il faut rapprocher les électrodes au maximum, comme dans un générateur électrochimique, en les plaçant de part et d'autre d'un séparateur (ou d'une membrane) isolant électronique, chargé d'assurer le passage des ions entre les électrodes (figure 1). Pour éviter des accumulations de matières entre ces trois éléments, les électrodes sont élaborées sous forme poreuse, donc perméables aux ions, aux réactifs et aux produits.

La géométrie du réacteur de Grignard suggère alors de réaliser le montage des électrodes de façon concentrique

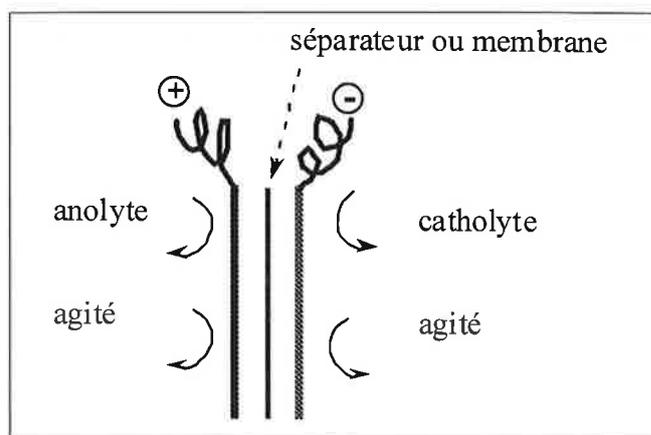


Figure 1 - Limitation des chutes ohmiques.

autour de l'axe d'agitateur du réacteur (figure 2). Les électrodes sont, par exemple, fixées au couvercle du réacteur par leurs amenées de courant. Si les compartiments anodique et cathodique doivent être séparés, il est possible de placer un fond plein dans le bas des électrodes et de faire passer l'arbre d'agitateur par un puits central. Les réacteurs industriels sont souvent munis d'une double-enveloppe permettant un contrôle thermique du milieu réactionnel. La faible chute ohmique entre les électrodes rendra en général superflu tout autre moyen de contrôle thermique.

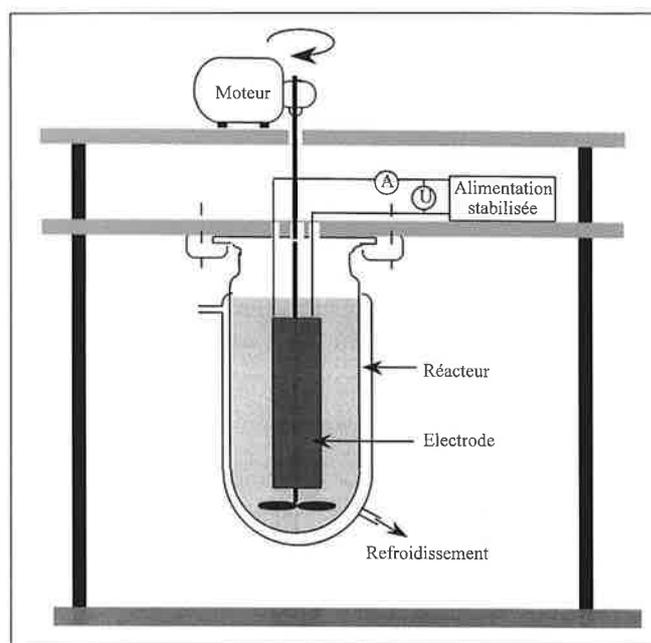


Figure 2 - Électrosynthèse organique - schéma de l'installation.

Selon une réalisation pratique décrite dans le brevet initial [1], les électrodes fabriquées en métal déployé sont plaquées contre chacune des faces du séparateur. La *figure 3* présente un tel système d'électrodes, constitué par les éléments suivants : un déployé métallique avec sa patte d'amenée de courant, un tissu de carbone, un séparateur, un tissu de carbone, un déployé métallique avec sa patte d'amenée de courant. Dans ce système, les déployés métalliques sont des collecteurs de courant pour les électrodes, constituées de tissu de carbone, percolantes et de grande surface spécifique. Le déployé peut aussi être utilisé seul, ou au contact d'une « électrode » dispersée consistant en une poudre de matériau conducteur maintenu en suspension par agitation. Un réacteur pilote de 20 litres (15 litres utiles) a été monté en 1986 [2-3], tandis qu'EDF a installé, en 1996, un premier atelier industriel d'une capacité utile de 1 200 litres [4]. Cependant, des versions de laboratoire sont faciles à réaliser à l'échelle 250 cm³, 1 litre ou 2 litres, en utilisant des matériels commerciaux.

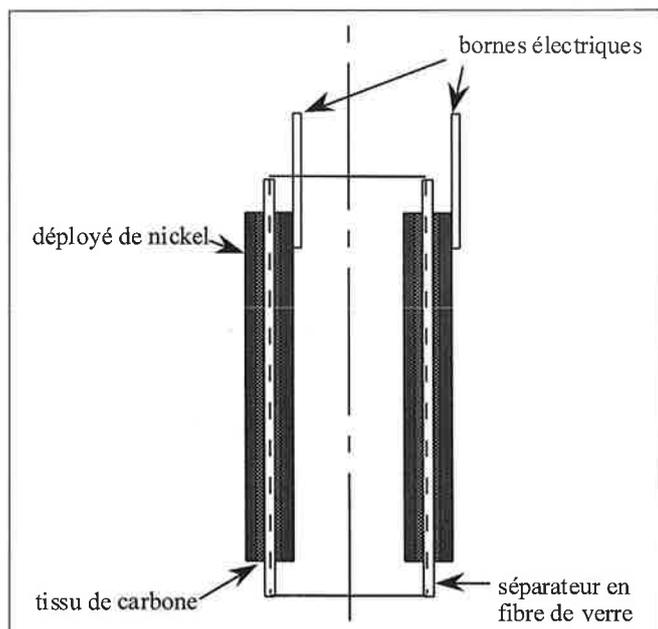
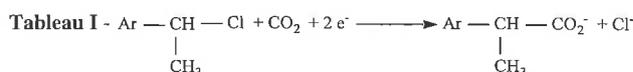


Figure 3 - Schéma du système d'électrodes - électrolyse en compartiment unique.

Les avantages principaux de ce réacteur ainsi conçu résident dans le fait de pouvoir utiliser des systèmes hétérogènes, en introduisant des réactifs liquides, gazeux ou solides selon les méthodes habituelles des chimistes, en formant éventuellement des produits solides ou gazeux, ainsi qu'en utilisant des sites réactionnels dispersés : catalyseurs hétérogènes, médiateurs électrochimiques insolubles en suspension, électrodes dispersées. Les exemples qui suivent permettront de juger de la versatilité du réacteur électrochimique de Grignard. Le premier exemple décrit une réaction en milieu organique. Le deuxième traite d'un essai de transformation d'un réactif peu soluble en milieu aqueux. Le troisième s'intéresse à une réaction en milieu liquide polyphasique. L'article « Électrosynthèse industrielle d'un composé insoluble » traite de la formation d'un produit insoluble acide en phase aqueuse. Les suivants montrent l'utilisation « d'électrodes » dispersées.

3. Exemple d'utilisation en milieu organique : électrosynthèse d'acides aryl-2 propioniques

Cette première réaction est une transposition, dans des conditions pré-industrielles, d'une réaction de laboratoire décrite en compartiments séparés [5-6] dont quelques résultats sont rappelés dans le *tableau I*.



Ar	Temps (h)	Quantité d'électricité (F)	Taux de conversion (%)	Rendement chimique (%)	Rendement faradique (%)
Phényle	12	2	100	89	89
Méthoxy naphthyle	9	2,01	100	81	79
Isobutyle-4 phényle	9	2,03	100	80	79
Phénoxy-3 phényle	6	2,4	89	76	57

La réaction décrite s'effectue en solvant organique aprotique (THF - HMPT) rendu conducteur par addition d'un peu de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (0,1 M); elle utilise un catalyseur, le complexe NiCl₂[dppp] (dppp = bis (diphénylphosphino) propane-1,3) et met en jeu un gaz, le gaz carbonique. Dans l'autre compartiment, l'oxalate de lithium, sous forme d'un solide en suspension, est oxydé à l'anode. Les électrolyses sont conduites à 0 °C sur électrodes de carbone de 20 cm², pour un volume réactionnel de 70 cm³ contenant 10 mmoles de réactif à traiter. Les rendements faradique et chimique sont excellents en compartiments séparés, en conduisant la réaction à potentiel cathodique contrôlé (- 2,6 volts par rapport à Ag/Ag⁺).

Une telle réaction n'a de chance d'être transposée en atelier industriel que s'il est possible de démontrer qu'elle peut se faire dans des conditions plus simples : compartiment unique, et conduite sous intensité contrôlée. Pour ce type de réaction, notre électrolyseur présente l'avantage de permettre l'utilisation d'un milieu hétérogène et évite l'utilisation de pompes de circulation d'utilisation mal commode. La mise au point de la réaction en réacteur de Grignard de 250 cm³, puis celle en un litre sont décrites dans la référence [3]. Nous reprendrons ici les résultats des essais en réacteur de 15 litres utiles.

L'électrolyseur est un réacteur commercial de 20 litres en verre à double paroi. Le schéma de l'installation est représenté sur la *figure 2*. Le couvercle est en acier inox revêtu de PVDF. Il comporte des traversées étanches pour les arrivées de courant constituées par des tiges filetées qui servent de fixation mécanique au système d'électrodes. Le couvercle comporte, en outre, un trou central pour le passage de l'arbre d'agitation, ainsi que différents orifices pour l'introduction de matières, pour le passage du tube d'alimentation en CO₂ et pour celui du thermocouple.

Les électrodes, dont le schéma est présenté sur la *figure 3*, ont été fabriquées selon le procédé suivant :

– façonnage de deux cylindres de diamètre différent en déployé de nickel. Ces deux cylindres servent de grille de répartition de courant à l'anode et à la cathode,

– découpe et assemblage d'une pièce de tissu rectangulaire de tissu de graphite, d'un morceau rectangulaire de séparateur en fibre de verre et d'une autre pièce rectangulaire de tissu de graphite,

– enroulement de l'assemblage ci-dessus (tissu, séparateur, tissu) autour du cylindre intérieur,

– introduction de l'enroulement obtenu dans le cylindre extérieur en déployé de nickel,

– étirement du déployé extérieur jusqu'à sa déformation plastique : celui-ci vient se plaquer sur l'assemblage intérieur; on a alors un ensemble rigide et solidaire.

Les dimensions intérieures du système d'électrodes sont de 300 mm pour la hauteur et de 125 mm pour le diamètre. Les surfaces utiles apparentes sont de 1178 cm² pour la surface intérieure, 1300 cm² pour l'extérieure, avec un volume utile de 15 litres. Une turbine ouverte à trois pales incurvées permet l'agitation du milieu réactionnel. La température est maintenue constante par un groupe réfrigérant de 1 kW. L'alimentation électrique est assurée par une alimentation stabilisée permettant de fournir un courant constant compris entre 0 et 100 A pour une tension maximum de 40 V. L'ensemble constitue un véritable pilote préindustriel.

Trois essais ont été conduits dans ce réacteur :

– une électrosynthèse du fénoprophène [acide α -dl-(phénoxy-3 phényl)-2 propionique] en milieu THF - HMPT, avec oxydation anodique d'une suspension d'oxalate de lithium,

– une électrosynthèse d'acide phényl propionique en milieu TMU, avec anode soluble en déployé de zinc,

– une électrosynthèse du fénoprophène en milieu TMU, avec anode soluble en déployé de zinc.

Le **premier essai** a été réalisé avec les quantités de matière suivantes :

– précurseur du fénoprophène	1 477	g
– oxalate de lithium	838	g
– THF	10	L
– HMPT	5	L
– tétrafluoroborate de tétrabutylammonium	247	g
– Ni Cl ₂ bis (diphénylphosphino)		
– 1,3 propane	68,5	g
– cyclooctadiène	15,6	cm ³

Au cours de cet essai, l'intensité a été portée progressivement de 7,5 à 40 A. Plusieurs augmentations de tension se sont produites dues à un bouchage des électrodes par la poudre d'oxalate de lithium, nécessitant un arrêt de l'opération pour nettoyer les électrodes. Au total, la réaction a été conduite jusqu'à 1 467 825 coulombs, soit 120 % de la quantité théorique d'électricité. Le dosage par HPLC a montré que 65 % du chlorure de départ ont été transformés en acide, ce qui est très correct.

Le **deuxième essai** avait pour objet de démontrer la possibilité d'utiliser la tétraméthylurée (TMU), solvant réputé moins dangereux en milieu industriel que le mélange THF/HMPT. Pour éviter les problèmes de bouchages des pores d'électrodes, une anode soluble en déployé de zinc a été montée sur le système d'électrodes. L'essai a dû être interrompu rapidement à cause d'une panne du système de réfrigération et de l'apparition de courts-circuits dans le système d'électrodes. Néanmoins, il a pu être montré que la tension se stabilisait entre 16 et 17 volts sous 40 ampères.

Le **troisième essai** reprend les conditions du deuxième essai, mais cette fois pour la synthèse effective du fénoprophène, avec les quantités de matières suivantes :

– précurseur du fénoprophène	1 477	g
– déployé de zinc	620	g
– tétraméthylurée	13	L
– tétrafluoroborate de tétrabutylammonium	195	g
– Ni Cl ₂ bis (diphénylphosphino)		
– 1,3 propane	68,6	g
– cyclooctadiène	15,6	cm ³

L'essai a été effectué sous une intensité comprise entre 10 et 20 A, la tension aux bornes restant inférieure à 12 volts. La température a été maintenue facilement entre 0 °C et 10 °C. L'essai a été arrêté après passage de 63 % de la quantité théorique d'électricité. 45 % du chlorure initialement présent ont été transformés en fénoprophène.

Conclusions

Ces essais démontrent qu'il est possible de transformer un réacteur de « Grignard » de taille respectable (20 litres) en réacteur d'électrosynthèse organique. Notre système d'électrodes permet de conduire une réaction en milieu organique très peu conducteur, sans être pénalisé par une tension trop forte, ni être obligé d'utiliser un système de circulation extérieure du milieu réactionnel pour son refroidissement. Il est possible d'effectuer l'électrolyse en compartiment unique, en milieu hétérogène (gaz + liquide + solide), en présence de catalyseurs ou en utilisant éventuellement une anode soluble, pour obtenir des produits de haute valeur ajoutée avec des rendements chimiques et faradiques corrects.

L'extrapolation en réacteur de plus grande taille est certainement possible, cependant, elle nécessitera, évidemment, des études complémentaires, en particulier celles concernant l'influence de l'agitation qui devient très importante pour le rendement faradique lorsque le rapport surface / volume diminue. Des essais préliminaires nous ont en effet montré que ce rendement pouvait être sensiblement amélioré grâce à la présence de dispositifs promoteurs de turbulence.

4. Mise en œuvre d'un réactif peu soluble : réduction du téréphtalate de méthyle en hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle

Pour démontrer la versatilité de ce système, nous avons étudié, en réacteur de 1 litre, l'optimisation d'une réaction très différente des précédentes. Il s'agit d'une réduction électrochimique *en compartiments séparés* d'une fonction ester difficilement réductible. Le produit de départ est très courant : le téréphtalate de méthyle est en effet le produit de base des fibres polyester. Le produit de monoréduction d'une des deux fonctions ester en fonction alcool, l'hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle (HMBM) est un produit difficile d'accès par les méthodes chimiques habituelles; il est utilisable comme monomère ou co-monomère dans la préparation des fibres polyester à propriétés améliorées [7]. La préparation électrochimique du HMBM par

réduction du téréphtalate de méthyle en compartiments séparés a été décrite dans un article de Horner [8] avec un rendement de 81% : le catholyte est une solution dans l'alcool de téréphtalate de méthyle en présence d'acide acétique, milieu dans lequel le monoalcool HMBM est soluble, tandis que l'anolyte est une solution hydro-alcoolique d'acide sulfurique.

Nous avons repris le procédé Hoechst sans beaucoup de modifications. Cependant, notre système de réacteur nous a permis d'utiliser une suspension de téréphtalate de méthyle en milieu alcoolique à 20 °C (figure 4) au lieu d'une solution, donc de gagner potentiellement sur les volumes des conteneurs. Le séparateur est remplacé par une membrane de Nafion 117 thermosoudée selon une génératrice du cylindre. L'étanchéité entre les deux compartiments est réalisée par un fond en Téflon. L'agitation est assurée à l'anode par le dégagement d'oxygène et par un barreau magnétique du côté cathodique.

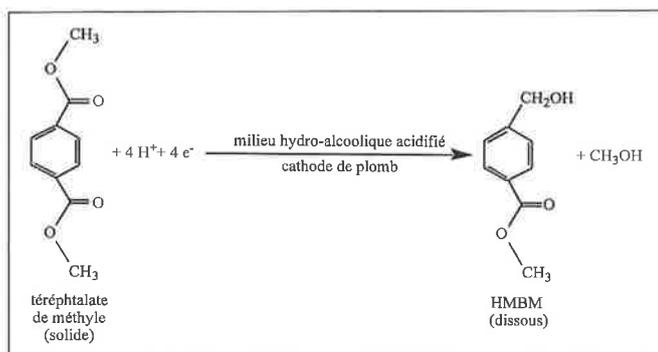


Figure 4 - Électrosynthèse de l'hydroxyméthyl-4 benzoate de méthyle.

Des essais préliminaires ont été effectués en réacteur de 100 cm³ utiles. Un déployé de plomb constitue la cathode et le compartiment cathodique contient 4,86 g de téréphtalate de méthyle en suspension dans un mélange d'éthanol (100 cm³), d'acide acétique (4 cm³) et de sel de fond, tandis que l'éthanol et l'acide sulfurique dilué composent l'anolyte. L'électrolyse menée sous 1,5 A, à température contrôlée 20 °C, pendant 5 h a permis d'obtenir un rendement chimique de 92,4 % (par dosage HPLC), aux dépens toutefois du rendement faradique (11,2 F/mole, au lieu de 4 théoriques), ces rendements étant légèrement meilleurs que ceux annoncés dans l'article allemand [8].

L'extrapolation en réacteur de 1 litre a donné de bons résultats :

- catholyte : éthanol 800 cm³, acide acétique 32 cm³, téréphtalate de méthyle 39 g,
- anolyte : éthanol, acide sulfurique 0,4 N : 230 cm³,
- conditions de travail : intensité de 5 A pendant 2 h 30 pour une tension inférieure à 4 V, puis 10 A pendant 5 h avec une tension croissant de 4,5 à 6 volts,
- quantité totale d'électricité : 216 000 C, soit 11,2 F/mole,
- rendement chimique final : 90 % (HPLC).

Par la suite, les essais ont montré que la réaction pouvait également être effectuée en compartiment unique, l'alcool formé ne s'oxydant pas dans les conditions d'électrolyse. Les essais ont été poursuivis en réacteur de 15 litres avec des résultats très satisfaisants :

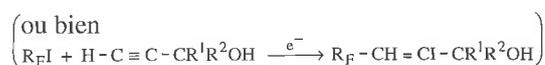
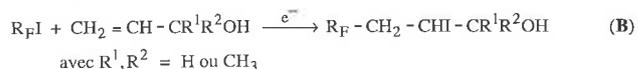
- anode : titane platiné déployé (Degussa), diamètre extérieur : 110 mm, hauteur 300 mm, associé à un tissu de graphite (Carbone Lorraine) ;
- cathode : déployé de plomb, diamètre extérieur 115 mm, hauteur 300 mm ;
- séparateur : grille de polypropylène ;
- électrolyte : 16 L de solution hydro-alcoolique contenant 263 g de chlorure de tétraméthylammonium et acidifiée par 44 cm³ d'acide sulfurique.

La réaction a porté sur 3 moles de téréphtalate de méthyle (583 g) et a été conduite à 40 °C sous 50 A pendant 18 h (densité de courant apparente 138 mA/cm²), engendrant une variation de la tension aux bornes comprise entre 10,5 et 11,5 volts. Deux essais successifs ont abouti respectivement à des taux de diester transformé de 99,4 et 98,5 %, pour des rendements en monoalcool de 90,2 et 98,4 %.

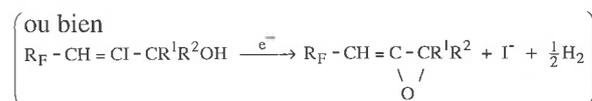
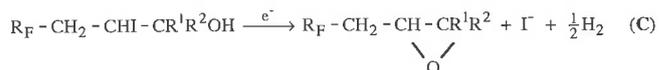
Ces résultats montrent que ce type de réacteur peut être utilisé de façon très efficace pour transformer des réactifs peu solubles et maintenus en suspension.

5. Mise en œuvre de deux liquides non miscibles : synthèse de produits organiques perfluorés

La réaction concerne l'addition d'iodures de perfluoroalcane sur des alcènes et des alcynols légers :



Cette réaction peut être initiée par voie électrochimique, comme l'a montré l'équipe de Commeyras [9-10]. Le mécanisme est radicalaire et fait appel à la génération électrochimique par réduction de radicaux R_F^\ominus [11]. L'iodure formé est transformé partiellement en époxyde par la base générée à la cathode :



Nous décrivons une expérience type réalisée avec le butyne-3 méthyl-2 ol-2, $H - C \equiv C - CMe_2 - OH$. Les expériences ont été conduites en réacteur de 1,5 litre, en compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations. Les électrodes en tissu de carbone sont disposées de part et d'autre de la membrane échangeuse d'ions. L'arrivée de courant est assurée par une grille de nickel qui enserre le tissu de carbone au-dessus du niveau de l'électrolyte. Le compartiment externe contient le catholyte composé par le mélange d'alcool insaturé et d'iodure de perfluoroalcane. Il est rendu conducteur par l'ajout d'une quantité relativement faible de solution aqueuse de carbonate de sodium (10 % en volume) à 40 g/L. Un agitateur à palettes met le catholyte

sous forme d'émulsion dont la phase continue est la phase aqueuse. L'anolyte est une solution aqueuse de carbonate de sodium. Au cours de l'électrolyse, les ions Na^+ migrent vers le compartiment cathodique à travers la membrane et les ions carbonate se déchargent à l'anode pour produire du gaz carbonique. La quantité de carbonate de sodium doit donc correspondre à la quantité de faradays qu'il est prévu d'utiliser. L'ensemble, comportant le compartiment central et les électrodes, est d'abord plongé dans la solution aqueuse de carbonate de sodium pour permettre une bonne imprégnation de la membrane et des électrodes. Puis le compartiment cathodique est rempli par la solution suivante :

- 300 cm^3 de $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (600 g) soit 1,73 mole
- 330 cm^3 de méthyl-2 butynol (286 g) soit 3,40 moles
- 70 cm^3 de solution de carbonate de sodium à 40 %

L'expérience est conduite en mode intensiostatique sous 6 ampères. La réaction est suivie en analysant des prélèvements, effectués en cours d'électrolyse, par résonance magnétique nucléaire du fluor. En fin d'expérience, la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le butynol en excès, suffisamment soluble, est ainsi éliminé. La proportion des produits A, B et C dans le mélange dépend alors de la durée d'électrolyse (tableau II).

Tableau II - Addition électrocatalytique d'iodure de perfluoroalcane sur un alcool insaturé.

Durée (h)	Tension (V)	pH catholyte	pH anolyte	Température (°C)	Rendement faradique (%)	B + C (%)
0	7	11	11	20	-	-
0,5	5,5	13	10,5	31	200	13
1,1	5,5	14	10	45	250	36
2	5,7	14	9	53	192	51
3	6,8	14	9	23	167	65
4	7	14	9	54	145	74
8	-	14	9	55	87	90

Les proportions respectives entre les produits B et C dépendent essentiellement de la valeur du courant. Le produit B est obtenu par une réaction catalytique par rapport à la quantité d'électricité, il se forme préférentiellement à courant faible. La formation du produit C nécessite une quantité stœchiométrique d'électricité, il est obtenu plus rapidement à courant fort. Après huit heures sous 6 ampères, le produit final est l'époxyde presque pur. Une expérience similaire d'addition de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ (1,5 mole, 819 g) sur le même butynol conduit, après 24 h d'électrolyse sous 1 ampère, à un rendement chimique de 87 % de produit d'addition B (1,3 mole, 822 g) et à 5 % d'époxyde C (0,07 mole, 34,5 g).

Dans ces essais, aussi bien les réactifs que le produit de réaction étaient insolubles ou peu solubles dans l'eau. Notons, à cette occasion, qu'il a été possible de préparer, par électrosynthèse, plus de 800 g de produit dans un réacteur de 1,5 litre en une seule opération. Cet exemple démontre la grande productivité volumique accessible en électrosynthèse.

6. Utilisation d'électrodes dispersées

6.1. Intérêt potentiel des électrodes dispersées

Il est, en général, envisageable de conserver constante la densité de courant aux électrodes. L'intensité volumique décroît donc quand la taille du réacteur augmente. Ceci n'est plus vrai avec des électrodes volumiques. Bien sûr, il est possible d'installer à l'intérieur du réacteur de Grignard des électrodes percolantes fixes, en feutre de carbone ou en mousse de nickel, par exemple. Mais le principal avantage du réacteur est perdu : la possibilité d'utiliser des suspensions solides. Il nous a paru plus judicieux de recourir aux électrodes en suspension. Le concept du réacteur est inchangé. Dans le compartiment de travail, l'électrode est constituée par une suspension de matériau conducteur électronique. Le collecteur de courant cylindrique en métal déployé reste en place. Sous l'effet de l'agitation, la particule d'électrode vient frapper le collecteur de courant et acquiert son potentiel. La réaction électrochimique peut ensuite se produire n'importe où dans le réacteur. La particule se recharge électriquement lors des chocs avec les particules voisines ou avec le collecteur de courant. La surface « volumique » de l'électrode ne dépend plus que de la masse et de la granulométrie des particules. A granulométrie fixe, elle s'extrapole comme le volume du réacteur.

Ce concept présente d'autres avantages. Des électrodes de grandes surfaces spécifiques peuvent être envisagées pour des réactions électrochimiques « lentes ». L'électrode peut être douée de propriétés électrocatalytiques spécifiques. En oxydation, les réactions d'électrosynthèse organique sont parfois perturbées par la formation de « goudrons » qui passivent les électrodes. Les chocs répétés entre grains d'électrode ou entre grains et collecteur peuvent désagréger cette couche de passivation et réactiver l'électrode. Bien que l'utilisation d'électrodes en suspension puisse être aussi efficace en réduction, hydrogénation catalytique par exemple, nous ne présenterons ici que quelques résultats obtenus, au CNAM, en oxydation.

6.2. Déshydrogénation catalytique de l'acide lactique en acide pyruvique

L'acide lactique $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ est un produit bon marché. L'acide pyruvique $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ est plus coûteux, et n'est produit, industriellement, que par décomposition thermique de l'acide tartrique. L'oxydation directe de l'acide lactique en acide pyruvique est inefficace ou trop onéreuse. L'oxydation électrochimique à une électrode de NiOOH ne peut se faire qu'en milieu basique. Or à $\text{pH} > 11$, l'acide pyruvique s'énolise et se détruit par auto condensation. Il faut pouvoir conduire la réaction en milieu peu basique. Nous avons examiné la possibilité de conduire la réaction par déshydrogénation oxydante sur charbon platiné. Un travail préliminaire [12] a montré que l'acide lactique pouvait être déshydrogéné, à un potentiel adapté, sur une électrode de platine dont la surface a été modifiée par des « ad-atomes » de plomb. Le potentiel doit être maintenu inférieur à celui du dégagement d'oxygène qui inhibe complètement la réaction de déshydrogénation.

Les réactions sont réalisées dans un réacteur de type Grignard, de volume total 350 cm³, à compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations (Ionac MC 3470). Le compartiment anodique est externe [13]. Les électrodes, en titane platiné déployé, sont disposées de façon concentrique de part et d'autre du séparateur, lui-même cylindrique. Le collecteur anodique présente une surface de 96 cm². Une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium sert d'électrode de référence.

L'anolyte est constitué d'acide lactique dissous dans 220 cm³ de tampon pyrophosphate de potassium ajusté à pH 11. Le catalyseur (1,5 g de charbon platiné à 10 % Strem) et le cocatalyseur (0,036 g de nitrate de plomb), mis en suspension dans de l'eau distillée, sont désoxygénés et chauffés pendant 1 h à 45 °C. On ajoute alors la solution de lactate. L'électrolyse est conduite à potentiel contrôlé de -0,85 V/ECS à 45 °C. La concentration en acide lactique peut être suivie par RMN, celle en acide pyruvique par dosage polarographique. Le courant, relativement élevé au début de la réaction, décroît de façon exponentielle jusqu'à une valeur relativement faible et constante au bout de deux à trois heures. Les rendements faradiques sont bons, mais il n'est possible d'obtenir un taux de transformation élevé qu'à faible concentration en lactate, car le pyruvate formé désactive le catalyseur. A 0,1 M en lactate, le courant initial, 470 mA, tombe à 85 mA au bout de 3 heures. La quantité de pyruvate formée est de 75 %, avec un rendement faradique de 98 %. A 0,5 M, le courant est initialement de 1,2 A, puis chute rapidement à 300 mA en trois heures. La quantité d'acide pyruvique formée est de 56 %, avec un rendement faradique voisin de 100 %. Elle n'évolue plus ensuite. Nous avons vérifié que l'addition préalable de pyruvate au milieu d'électrolyse ralentissait considérablement la réaction électrochimique. Le procédé ne pourrait être transposé industriellement qu'en disposant d'un moyen d'élimination en continu du pyruvate formé. Cependant, cet exemple montre que des courants importants (> 1 A) peuvent être obtenus avec une faible quantité d'électrode dispersée (1,5 g) qui sert à la fois d'électrode et de catalyseur pour une réaction connue pour être relativement lente.

6.3. Oxydation électroenzymatique du glucose en acide gluconique

L'acide gluconique est un produit industriel, généralement obtenu par fermentation à partir du glucose. Le glucose est transformé en δ -gluconolactone par l'enzyme glucose oxydase (GOD). En milieu aqueux, la δ -gluconolactone s'hydrolyse immédiatement en acide gluconique.

Le cofacteur naturel de l'enzyme est l'oxygène qui est réduit en eau oxygénée. C. Bourdillon et coll. [14, 15] ont montré que l'eau oxygénée dégradait l'enzyme, mais que la benzoquinone (BQ) pouvait constituer un substitut efficace de l'oxygène et que son produit de réduction, l'hydroquinone (HQ), pouvait être facilement réoxydé en benzoquinone par voie électrochimique dans des conditions où l'enzyme peut fonctionner efficacement. Ceci a ouvert la voie à une méthode électroenzymatique d'oxydation du glucose en acide gluconique qui présente l'avantage d'être sélective :

dans un mélange, seul le glucose est oxydé. Un procédé efficace a pu être mis au point en réacteur filtre-presse en faisant percoler la solution de glucose à travers une feutre de carbone sur lequel l'enzyme a été fixée [16].

Il nous a semblé cependant que la mise en œuvre en réacteur de Grignard était probablement plus simple [17-18]. Nous avons étudié la réaction sur une anode en déployé de titane platiné (86 cm²), d'abord avec l'enzyme libre en solution. Un potentiostat (Tacussel AL/PRT 10-20) permet d'imposer le potentiel de travail à l'anode et un millivoltmètre rend possible la vérification du potentiel appliqué à celle-ci. Le courant qui circule entre les électrodes est enregistré en continu et contrôlé par un milliampèremètre. La quantité d'électricité est comptabilisée par un intégrateur de courant (Electrofinish CAD 231).

Le volume total d'électrolyte est de 200 cm³ dont environ 20 cm³ tiennent lieu de catholyte. Toutes les expériences sont réalisées dans une solution tampon acétate de sodium 0,5 M de pH 6,8 correspondant au pH initial des expériences. L'oxydation anodique de l'hydroquinone génère des protons qui acidifient progressivement l'anolyte. Ceci nous oblige à réajuster régulièrement le pH à 5,5 (pH optimum de travail de l'enzyme) par ajouts de soude ou de bicarbonate de sodium. La majorité des essais ont été conduits à température contrôlée de 35 °C (± 2 °C). Sauf indications contraires, les concentrations initiales étudiées sont pour le glucose 0,3 ou 1 M et pour l'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ ou $5 \cdot 10^{-2}$ M. La masse de GOD (Sigma type II d'Aspergillus niger) est généralement de 2 mg/100 cm³ d'électrolyte.

Dans le milieu sans enzyme, composé de glucose et de tampon, nous mesurons le courant de fond, puis nous ajoutons la glucose oxydase et l'hydroquinone. Le courant augmente alors rapidement, puis décroît lentement au cours du temps. La valeur du courant maximum et du courant après une heure, ainsi que les taux de transformation sont considérés comme des indicateurs de l'efficacité du procédé. Les taux de transformation indiqués sont obtenus en faisant le rapport de la quantité d'électricité passée à 2 faradays par mole de glucose. La cohérence entre ce rapport et les concentrations dans l'anolyte a été vérifiée par dosage enzymatique.

Les expériences sont réalisées de la façon suivante :

- le glucose, dissous dans le tampon acétate, est versé dans le réacteur et le potentiel est imposé à 700 mV par rapport à l'électrode de référence ESS;
- le courant décroît et se stabilise aux environs de 10 mA ;
- la polarisation est interrompue et nous ajoutons l'hydroquinone et la GOD ;
- après 10 minutes sous agitation, nous imposons un potentiel de 100 mV/ESS qui correspond au potentiel de travail.

La figure 5 présente l'allure des courbes. Les courants les plus élevés au départ correspondent à l'oxydation de l'hydroquinone. Le courant se stabilise ensuite à une valeur contrôlée principalement par la cinétique enzymatique et la vitesse de réoxydation de l'hydroquinone. A la fin de la réaction, la variation du courant avec le temps semble contrôlée par la diffusion. Les résultats obtenus avec une solution de glucose 0,3 M sont rassemblés dans le tableau III.

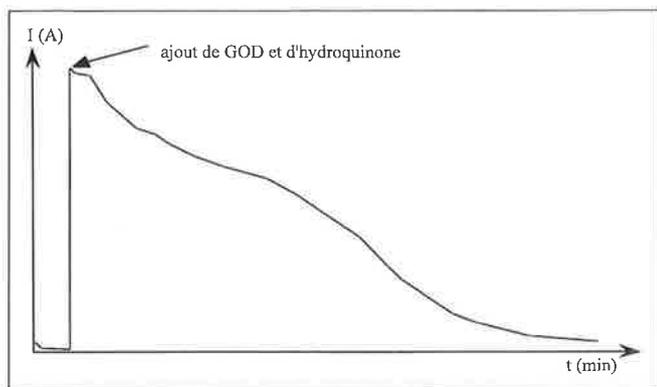


Figure 5 - Courbe typique présentant l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du temps sur anode en titane platiné.

Tableau III - Résultats obtenus sur anode en titane platiné avec du glucose 0,3 M.

[HQ] _{initial} (M)	<i>i</i> _{fond} (mA)*	<i>i</i> _{min} (A)	<i>i</i> _{1b} (A)	<i>m</i> _{GOD} (mg/200 cm ³)	T _{3h30} (%)	T (%)
5.10 ⁻²	11,0	0,97	0,65	4,0	64,7	95,8 (6h)
5.10 ⁻²	11,0	1,30	1,00	3,9	95,9	108,5 (5h15)**
5.10 ⁻²	17,0	0,47	0,34	3,9	/	25,4 (2h20)
5.10 ⁻³	10,5	0,44	0,31	4,0	32,9	54,9 (6h30)

* *i*_{fond} obtenu à E = 700 mV/ESS.

** expérience conduite jusqu'à ce que le courant soit égal au courant résiduel.

T (%) rapport de la quantité d'électricité passée à 2 faradays par mole de glucose.

Ce tableau montre qu'il est possible d'obtenir une réaction complète en 6 heures, à condition d'utiliser une concentration suffisante en hydroquinone. Nous avons testé le réacteur avec des solutions concentrées en glucose. Il est possible de transformer complètement une solution concentrée (1 M) de glucose en acide gluconique. La réaction est toutefois plus lente qu'en solution plus diluée. La limitation de la vitesse de diffusion des réactifs vers l'électrode, liée à l'augmentation de la viscosité, et l'adsorption du glucose sur le platine sont peut-être à l'origine de ce phénomène.

Nous avons étudié différentes électrodes, notamment des électrodes en suspension (poudre de carbone platiné, polypyrrole...) en utilisant à chaque fois 1g de matériau. Le polypyrrole dopé p s'est révélé être la meilleure électrode en suspension. En effet, les meilleurs résultats, c'est-à-dire les vitesses de transformation du glucose les plus élevées, sont toujours obtenues avec le polypyrrole et ce, quelles que soient les concentrations en glucose et en hydroquinone. Ceci est lié au fait que la réaction est conduite à un potentiel où le polypyrrole reste « dopé », donc bon conducteur. Le polypyrrole reste chargé et actif entre deux contacts avec le collecteur pendant lesquels il se recharge. En outre, la glucose oxydase s'adsorbe très fortement sur le polypyrrole dopé. Quand la molécule d'hydroquinone est oxydée, elle trouve à proximité une molécule d'enzyme prête à l'utiliser. Une anode de polypyrrole en suspension permet d'atteindre des vitesses moyennes de transformation 1,5 à 2 fois plus grandes que sur titane platiné. La réaction peut également être conduite sur

des solutions concentrées en glucose (180 g.L⁻¹) avec un taux de transformation supérieur à 80 % après 6 heures d'expérience, soit une vitesse moyenne de production d'acide gluconique de 26 g.L⁻¹.h⁻¹. Par contre, la poudre de carbone en suspension n'apporte vraiment d'amélioration que pour le couple glucose 0,3 M et hydroquinone 5.10⁻² M (figure 6).

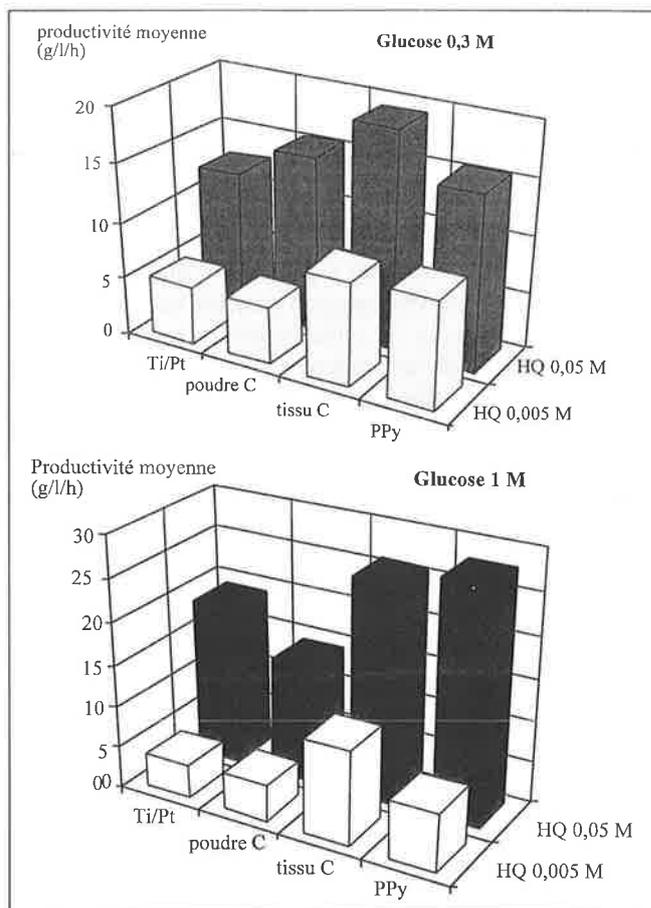


Figure 6 - Comparaison entre les matériaux d'anode employé pour l'oxydation électroenzymatique du glucose ($v_a + v_c = 200 \text{ cm}^3$ d'acétate de sodium 0,5 M ; 4 mg GOD ; 5.10⁻² ou 5.10⁻³ M d'hydroquinone ; pH_{travail} = 5,5 ; Θ_{travail} = 35 °C ; collecteur en titane platiné ; potentiel imposé = 100 mV/ESS).

Nous avons également étudié l'influence de la masse de GOD utilisée pour la réaction enzymatique. L'emploi de 4 mg de GOD conduit aux meilleurs résultats sur anode en titane platiné. Pour les anodes constituées de carbone (tissu ou poudre), 2 mg fournissent de meilleurs taux de transformation au bout d'un temps donné.

Nous avons essayé de fixer la GOD sur différents supports : silice, carbone en tissu ou en suspension, polypyrrole dopé p. La fixation d'enzyme présente différents intérêts, notamment au niveau économique, car elle permet sa réutilisation. Le PPy s'est révélé être un bon support pour la fixation de la GOD, que ce soit par emprisonnement ou par adsorption. De plus, ceci nous a permis d'utiliser plusieurs fois cette GOD fixée tout en obtenant des taux de transformation élevés, et ceci pendant une dizaine de jours. Nous avons ainsi pu produire 10,6 grammes d'acide gluconique par milligramme d'enzyme fixée, en 8 opérations successives et pour 200 cm³ de solution. L'avantage du procédé est

qu'une anode dispersée est facilement séparée du milieu de synthèse par filtration. Entre deux opérations, la poudre de polypyrrole contenant la GOD est conservée au réfrigérateur; cependant, aucune précaution particulière n'a été prise pour optimiser la conservation de la GOD. La chute des taux de transformations au bout de 10 opérations est bien due à sa désactivation, il suffit de rajouter de la GOD au milieu pour revenir aux meilleurs résultats.

Le mode opératoire d'immobilisation de la GOD par emprisonnement sur le polypyrrole est le suivant : 15 mg de GOD, dissous dans 5 cm³ d'acétate de soude 0,5 M de pH 5,5, sont ajoutés à 1 g de PPY, puis le pyrrole (0,5 g) est introduit, enfin 200 cm³ de tampon acétate sont additionnés; le mélange est porté à $E = 850$ mV/ESS (2 h 30) pour polymériser le pyrrole, puis il est filtré et rincé avec CH₃COONa pH 5,5. La figure 7 rend compte du taux de transformation du glucose 0,3M au bout de 6h30 d'électrolyse à potentiel contrôlé (100 mV/ESS) pour une série d'expériences conduites avec le même polypyrrole-GOD réutilisé à différents jours d'intervalle.

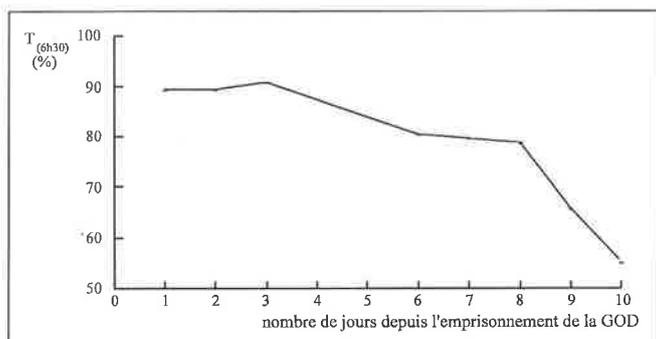


Figure 7 - Taux de transformation du glucose 0,3 M sur anode en suspension de polypyrrole emprisonnant 15 mg de GOD (collecteur en titane platiné, $E_a = 0,1$ V/ESS) en présence d'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu acétate de sodium 0,5 M (volume d'électrolyte 200 cm³; $pH_{init} = 6,8$; $pH_{travail} = 5,5$; $\Theta_{travail} = 35$ °C).

Le protocole d'immobilisation de la GOD par adsorption sur le polypyrrole s'effectue par simple contact entre 1 g de PPy et 3,8 mg de GOD dissoute dans 5 cm³ d'acétate de sodium 0,5 M pendant 15 minutes, puis filtration et rinçage à l'aide du tampon acétate. La figure 8 donne un aperçu de l'efficacité dans le temps de l'électrode ainsi obtenue.

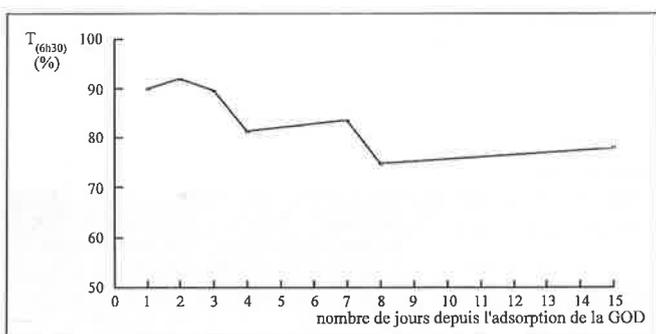


Figure 8 - Taux de transformation du glucose 0,3 M sur anode en suspension de polypyrrole avec 3,8 mg de GOD adsorbé (collecteur en titane platiné, $E_a = 0,1$ V/ESS) en présence d'hydroquinone $5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu acétate de sodium 0,5 M (volume d'électrolyte 200 cm³; $pH_{init} = 6,8$; $pH_{travail} = 5,5$; $\Theta_{travail} = 35$ °C).

Cet exemple montre l'efficacité du réacteur avec lequel il est possible d'obtenir des courants de 2 à 3 ampères pour 200 cm³ de solution, sans difficultés particulières, en utilisant une quantité relativement faible d'électrode catalytique (1g pour 200 cm³).

6.4. Oxydation d'alcools sur NiOOH en suspension

Les suspensions peuvent être constituées de médiateurs redox insolubles ou peu solubles. Beaucoup de substances utilisées comme revêtements d'électrodes peuvent être utilisées en suspension : RuO₂, PbO₂, MnO₂ en milieux acides ou neutres, hydroxydes de nickel en milieu basique, etc. Cette technique est particulièrement avantageuse pour les oxydations électrochimiques, car les passivations par formation de goudrons à la surface des électrodes peuvent être pratiquement éliminées. Parmi les applications possibles, on retiendra plus spécialement l'oxydation du méthyle aromatique en carbaldéhyde [19] sur MnO₂, et celles des fonctions alcools en fonction aldéhyde, cétone ou acide sur NiOOH [20], exemple remarquable de l'efficacité du réacteur électrochimique de type Grignard.

L'intérêt des hydroxydes de nickel comme médiateur électrochimique est connu depuis longtemps [21-22] et de nombreux auteurs se sont intéressés à l'oxydation des alcools sur l'électrode de nickel. Toutefois, ces travaux ne concernent que l'hydroxyde immobilisé sur un collecteur de courant, tandis que les travaux les plus récents sur les matériaux électro-actifs en suspension concernent principalement les suspensions de zinc dans la potasse (piles alcalines), mais on trouve également quelques travaux sur des réactions d'électrosynthèse organique avec des lits fluidisés de particules de graphite.

En général, nos expériences ont été réalisées en réacteur de Grignard d'un volume utile de 250 cm³. L'anode et la cathode sont de surface apparentes respectives 150 et 86 cm², séparées par une membrane échangeuse de cations. Chaque électrode est constituée de nickel déployé, sous forme cylindrique, soudé à une tige de nickel permettant l'arrivée du courant. L'électrode de référence est une électrode Hg/HgO de potentiel + 926 mV par rapport à ENH. L'électrolyte est une solution de soude 1M. Une quantité de chlorure de nickel hexahydraté, comprise entre 0,1 et 2 grammes, est introduite dans le réacteur. Nous procédons alors à l'activation de l'électrode, par inversion de polarité sous une densité de courant de 10 mA/cm² pendant de courtes durées, en terminant par une oxydation dans le compartiment anodique, de façon à ce que la surface du nickel déployé et la suspension deviennent noires, révélant ainsi l'existence de la forme oxy-hydroxyde de nickel. L'alcool est ensuite additionné au milieu et l'électrolyse mise en œuvre. A la fin de l'électrolyse, les solutions récupérées sont acidifiées, puis les produits organiques sont extraits au chloroforme et analysés.

L'intérêt de la suspension d'hydroxyde de nickel a été examiné dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque (tableau IV).

En absence de médiateur en suspension, l'électrolyse, en régime potentiostatique à 550 mV versus Hg/HgO,

Tableau IV - Rendements chimiques (Rc) et faradiques (Rf) d'oxydation électrochimique de l'alcool benzylique en régime potentiostatique à différents potentiels. L'anolyte est constitué de 240 cm³ de soude 1M auxquels sont ajoutés 10 cm³ d'alcool benzylique et 0,5 g de NiOOH en suspension.

E _{ox} (mV/ Hg/HgO)	Q (F/mol)	Rc (%)	Rf (%)
450	4	27,2	–
470	4	29,5	–
500	2	45,3	90,6
550	2	49,4	98,8
550	4	94,6	94,6
600	2	46,8	93,8
600	4	93	93

commence à 6 volts aux bornes et se termine à 6,4 volts. Elle fournit de l'acide benzoïque avec un rendement de 80 % après 4 faradays/mole. En présence de 0,5 g d'hydroxyde de nickel, la différence de potentiel aux bornes se maintient à 4 volts. L'intensité maximale est de l'ordre de 2 ampères. Le rendement faradique passe par un maximum aux environs de 95 %.

Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit (tableaux V, VI, VII) :

– En régime intensiostatique, la réaction d'oxydation des alcools débute vers 500 mV Vs Hg/HgO. Les meilleurs rendements sont obtenus en opérant vers 550 mV.

– L'hydroxyde de nickel en suspension peut être utilisé en très faible quantité par rapport à la quantité d'alcool à oxyder.

Tableau V - Rendements chimiques en régime intensiostatique à différentes densités de courant (20 mA/cm² = 3 ampères) en présence de 1 g de NiOOH en suspension pour l'oxydation de 10 cm³ d'alcool benzylique dans 240 cm³ de soude 1 M. En fin d'électrolyse, le potentiel de l'anode ne dépasse pas 580 mV sous 1,5 A et 600 mV Vs Hg/HgO sous 3 A.

i (mA/cm ²)	Rc après 2 F/mole (%)	Rc après 4 F/mole (%)
5	45,8	87,5
10	47,7	94,9
16,1	49,5	96,8
20	50	98,3

Tableau VI - Rendements chimiques en régime intensiostatique (3 A) en fonction de la quantité de NiOOH en suspension pour l'oxydation de 10 cm³ d'alcool benzylique dans 240 cm³ de soude 1 M.

Masse NiOOH (g)	Rc après 4 F/mole (%)
0,5	89,8
1	98,6
1,5	100
2	100

Tableau VII - Rendements chimiques en régime intensiostatique (3 A) en fonction de la température pour l'oxydation de 5 g d'alcool benzylique en présence de 0,4 g de NiOOH en suspension.

Température (°C)	Rc après 2 F/mole (%)	Rc après 4 F/mole (%)
25	48,9	94,3
30	49,6	96
45	50,0	100

– La suspension abaisse la tension aux bornes et permet de la maintenir constante pendant presque toute la réaction.

– En utilisant NiOOH en suspension, il est possible de réaliser l'oxydation de l'alcool avec de bons rendements, même si sa concentration est très faible dans le milieu, contrairement à ce qui se passe avec une anode classique en nickel.

– En régime intensiostatique, il vaut mieux utiliser d'assez fortes densités de courant.

– Un chauffage modéré est bénéfique pour la réaction.

Ces conclusions, observées dans le cas de l'oxydation de l'alcool benzylique, ont été validées sur plusieurs autres exemples : oxydation de l'alcool anisique en acide anisique, oxydation de l'alcool méthyl-2 benzylique, oxydation du diacétone D-galactopyranose. Cette dernière réaction a permis de mettre au point une oxydation efficace du diacétone sorbose en acide diacétone gulonique, précurseur de la vitamine C [23].

Oxydation ménagée à l'état d'aldéhyde

Les bons résultats obtenus pour le passage de l'alcool à l'acide laissent à penser qu'il était possible de s'arrêter au stade aldéhyde, à condition d'extraire ce dernier du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Les expériences ont été réalisées en régime potentiostatique à 550 mV Vs Hg/HgO et à température ambiante. L'électrolyte est constitué par 150 cm³ d'une solution de Na₂CO₃ 0,5 M et de NaOH 0,01 M, et de 100 cm³ de tertibutanol (non miscible). La quantité de NiOOH en suspension est de 15 % en mole par rapport à l'alcool à oxyder (0,1 mole). Les électrolyses sont arrêtées après passage de 2,5 F/mole.

Les rendements sont exprimés par rapport à l'alcool transformé (tableau VIII). Dans ce milieu, l'alcool est partagé entre le milieu aqueux et le milieu organique. Une plus faible solubilité dans le milieu aqueux entraîne une diminution de la vitesse de réaction (valeur du courant), mais une meilleure sélectivité en faveur de l'aldéhyde.

Tableau VIII

	Intensité maximum du courant (A)	Taux de conversion de l'alcool (%)	Rendement chimique en aldéhyde (%)	Rendement chimique en acide (%)
Alcool benzylique	0,75	82	74	26
Alcool méthyl-2-benzylique	0,63	70	91	9
Alcool anisique	0,57	73	96	4

Oxydation du phényl-2 propanol-1

Cette réaction constitue un modèle pour l'obtention d'acides aryl propioniques (anti-inflammatoires). Cette molécule est particulièrement fragile, car elle possède un hydrogène benzylique tertiaire. Son oxydation chimique fournit de l'acide hydratropique (attendu) et de l'acétophénone (produit de dégradation).

Les expériences sont réalisées à 30 °C dans 240 cm³ de NaOH 1M en régime potentiostatique (550 mV Vs Hg/HgO) sur 5 g d'alcool et jusqu'à 4 F/mole. En absence d'hydroxyde de nickel en suspension, la réaction est lente, 0,35 A, la sélectivité est mauvaise, il se forme 1,5 fois plus d'acétophénone que d'acide, et les rendements sont faibles, 7 % d'acide. L'addition de NiOOH en suspension augmente la vitesse de réaction : le courant maximum se stabilise à 1,55 A pour 1g d'hydroxyde en suspension ; le rendement chimique en acide monte à 40 % et celui en acétophénone reste limité à 28 % pour une quantité d'hydroxyde en suspension supérieure à 1g. Des rendements un peu meilleurs ont été obtenus avec une suspension de 1,3 g d'oxyhydroxyde de cobalt qui permet une oxydation à un potentiel un peu plus bas (500 mV) avec un rendement en acide de 54 % et seulement 10 % d'acétophénone.

Conclusions sur l'utilisation de l'hydroxyde de nickel en suspension

Les résultats obtenus montrent qu'il est préférable d'utiliser l'hydroxyde de nickel en suspension plutôt que de le maintenir fixé à la surface d'une électrode de nickel. On obtient ainsi une électrode volumique efficace pour des teneurs d'hydroxyde en suspension assez faibles, quelques grammes par litre, permettant des courants élevés, supérieurs à 10 ampères par litre, et donc des productivités élevées. Les études en cours au Laboratoire d'électrochimie du CNAM montre que cet intérêt est généralisable à un grand nombre de matériaux insolubles, ou peu solubles, mais électro-actifs et utilisables en suspension pour réaliser des réactions d'électrosynthèse adaptées à leur spécificité.

7. Conclusions sur l'utilisation du réacteur électrochimique de Grignard

Le réacteur de Grignard est un réacteur familier, versatile et classique dans les unités de chimie fine. Il peut être facilement transformé en réacteur électrochimique. En utilisant des électrodes cylindriques concentriques, perméables à l'électrolyte, plaquées contre un séparateur, qui évite les courts-circuits, il est facile de limiter la tension aux bornes. Le maintien de la température du milieu réactionnel est donc possible à peu de frais. Il n'est pas difficile de concevoir un réacteur agité à compartiments séparés si cette configuration est souhaitable.

L'intérêt majeur du réacteur réside cependant dans la commodité de mettre en œuvre des systèmes polyphasiques. Tour à tour, l'efficacité du réacteur a été démontrée en utilisant des milieux organiques peu conducteurs, des suspensions de réactifs peu solubles, des suspensions de catalyseurs et de médiateurs électrochimiques insolubles. Les

suspensions se comportent comme des électrodes volumiques. Il peut être utilisé avec des mélanges de liquides non miscibles, en présence ou non de médiateurs électrochimiques solides. Un pilote industriel de 1000 litres sert à la préparation d'un composé solide peu soluble.

Références

- [1] J.F. Fauvarque, J. Jacquelin, A. Jutand, Y. de Zelicourt, Réacteur électrochimique pour l'électrosynthèse en solvants organiques, Brevet Français n° 86.05714 (21 avril 1986).
- [2] J.F. Fauvarque, Nouveaux réacteurs pour l'électrosynthèse organique, *Informations Chimie*, **278**, décembre 1986, p. 181-182.
- [3] J. F. Fauvarque, Les procédés d'électrosynthèse propres et économiques, *Entropie*, **164/165**, 1991, p. 45-52.
- [4] J. N. Bertho, P. Aubry, C. Guerin, J. F. Fauvarque, H. Marzouk, Électrosynthèse de l'acide mucique sur pilote industriel d'un mètre cube, Ateliers CHEM'ELEC 96, tome A3 - Dépollution et Electrochimie, Actes du Colloque des 10 & 11 décembre 1996, p. 5-21. Édité par le Centre Français de l'Électricité, Espace Elect - CNIT, BP 4, 92053 Paris La Défense.
- [5] J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, Electrosynthesis of aryl-2 propionic acids from ArCH(CH₃)Cl and carbon dioxide, catalyzed by nickel complexes - synthesis of anti-inflammatory agents, *Nouv. J. Chim.*, **10 (2)**, 1986, p. 119-122.
- [6] J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, Nickel catalysed electrosynthesis of anti-inflammatory agents. Part I - Synthesis of aryl-2 propionic acids, under galvanostatic conditions, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 1988, p. 109-115 ; J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. François, M. A. Petit, Nickel catalysed electrosynthesis of anti-inflammatory agents. Part II - Monitoring of the electrolyses by HPLC analysis, Role of the catalyst, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 1988, p. 116-119.
- [7] G. D. Brindell, L. D. Lillwitz, J. P. Wuskell, A. P. Dunlop, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **15**, 1976, p. 83.
- [8] L. Horner, H. Hoel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, p. 2036.
- [9] Calas P., Moreau P., Commeyras A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1982, p. 433.
- [10] Calas P., Commeyras A., brevet français n° 80 15128, 1980 ; Calas P., Morcau P., Commeyras A., brevet français n° 81 244364, 1981.
- [11] Calas P., Amatore C., Gomez L., Commeyras A., *J. Fluorine Chem.*, **1990**, **49**, p. 247-261.
- [12] H. Ait Lyazidi, M. Boukhedena, M. Mestre, J.F. Fauvarque, Oxydation catalytique du lactate en pyruvate sur électrode de platine modifiée par des ad-atomes de plomb, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 1995, p. 1039-1045.
- [13] H. Ait Lyazidi, Electrosyntheses organiques à partir d'acides carboxyliques hydroxylés, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1993.
- [14] C. Bourdillon, R. Lortie, J.M. Laval, Gluconic acid production by an immobilized glucose oxidase reactor with electrochemical regeneration of an artificial electron acceptor, *Biotechnol. Bioeng.*, **31**, 1988, p. 553, 588.
- [15] C. Bourdillon, C. Hervagault, D. Thomas, Increase in operational stability of glucose oxidase by the use of an artificial cosubstrate, *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1985, 1619 - 1622.
- [16] F. B. Landji, Oxydation sélective du glucose dans un réacteur électroenzymatique, Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, 1996.
- [17] J. F. Fauvarque, C. Moysan, Préparation électrochimique d'acide gluconique utilisant la glucose oxydase fixée sur une suspension de polypyrrole conducteur, Affiche présentée au Congrès de la Société Française de Chimie, LYON, 26-30 septembre 1994.
- [18] C. Moysan, Préparation électro-enzymatique de l'acide gluconique, essais de fixation de la glucose oxydase, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1994.
- [19] J. F. Fauvarque, H. Kamel, G. Lalleve, Électrodes volumiques en suspension, MnO₂/milieu acide. Oxydation électrochimique du groupe méthyle aromatique en groupe aldéhyde, Affiche présentée aux « Journées d'Électrochimie 93 », Grenoble, 7-10 juin 1993.
- [20] J. F. Fauvarque, A. Bouatmani, M. Boukhedena, Oxydation d'alcools en milieu alcalin par l'oxy hydroxyde de nickel en suspension, régénéré in situ par oxydation anodique, Affiche présentée aux « Journées d'Électrochimie 93 », Grenoble, 7-10 juin 1993.
- [21] G. J. Frohlich *et al.*, Brevet US n° 3 453 191, 1969.
- [22] N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 1968, p. 449.
- [23] H. Ait Lyazidi, M.Z. Benabdallah, J. Berlan, C. Kot, P. L. Fabre, M. Mestre, J.F. Fauvarque, Electroxydation of diacetone-L-sorbose (DAS) into diacetone-2-keto-L-gulonic acid (DAG) at nickel electrodes, *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, 1996, p. 405.

Électrosynthèse industrielle d'un composé insoluble : l'acide galactarique (acide mucique)

Jean-François Fauvarque, Muriel Mestre, Stéphane Trévin, Hatem Marzouk, Jean-Marc Jud

1. Intérêt de la synthèse électrochimique

Parmi les diacides en C6 dérivés des sucres, l'acide mucique occupe une place particulière : il est insoluble dans l'eau froide (en pH acide) et ne possède pas de pouvoir rotatoire. Ces particularités sont liées, à l'évidence, à la structure symétrique de la molécule. Comme tous les acides dérivés des sucres, il est un bon complexant des ions métalliques, en particulier du calcium et du fer. Il est naturellement biodégradable. Il peut donc constituer une molécule de base pour la réalisation de tensioactifs de haute pureté (produits cosmétiques), ou comme additif aux formulations lessiviellées. Pour ces applications, il a besoin d'être préparé de façon efficace et économique. L'acide galacturonique constitue la principale matière première. Cet aldéhyde-acide est présent comme la principale unité monomère des « pectines », macromolécules végétales, constituant majoritaire des pulpes de racines (betteraves), des pépins (pommes) ou des écorces de fruits (oranges). L'hydrolyse enzymatique de ces sous-produits de l'industrie agro-alimentaire permet d'en obtenir des solutions diluées accompagnées d'autres espèces solubles, organiques ou inorganiques. Les solutions impures peuvent être concentrées facilement jusqu'à des teneurs voisines de 200 g/L. La cristallisation de l'acide galacturonique pur est possible mais lente, car la forme cristalline est anomère de la forme soluble et l'interconversion est lente. L'acide mucique peut être obtenu par oxydation de l'acide galacturonique cristallisé pur par l'acide nitrique fumant, lui-même se réduisant en oxydes d'azote nécessitant un sys-

tème de recyclage. En raison des contraintes associées au procédé chimique, des procédés d'oxydation électrochimique ont été envisagés et essayés au Conservatoire National des Arts et Métiers. L'un d'eux s'est avéré efficace et transposable à l'échelle industrielle (*figure 1*) : l'oxydation électrochimique des solutions industrielles d'acide galacturonique (même impures) par le brome, généré in situ à partir de solutions d'acide bromhydrique, fournit directement l'acide mucique cristallisé qu'il est facile d'obtenir pur par simple filtration, essorage et lavage [1-4].

Cette oxydation est très sélective, les groupes hydroxyles latéraux sont très peu oxydés et les rendements chimiques dépassent 95 % en acide mucique isolé pur, seul produit insoluble.

2. Description du procédé

L'électrosynthèse est effectuée en solution aqueuse conductrice, mais hétérogène car l'acide mucique est insoluble en milieu acide, ce qui interdit l'utilisation d'un réacteur filtre-pressé. Il est par contre très avantageux d'utiliser un réacteur de Grignard modifié. Le brome, formé à l'anode, peut se réduire à la cathode. Il est donc préférable d'utiliser une cellule à compartiments séparés. Il est envisageable d'utiliser une membrane échangeuse d'ions, garantissant une séparation optimale des processus réactionnels, mais nous avons choisi de travailler avec un séparateur microporeux moins onéreux, qui ralentit suffisamment la cinétique de diffusion du brome dans le compartiment cathodique. La migration des anions et la conduction majoritairement protonique ne favorisent pas l'accumulation d'acides carboxyliques dans le compartiment cathodique où nous n'avons jamais constaté la présence d'acide mucique. Cependant, nous avons pu constater au bout d'une semaine de fonctionnement en continu que le séparateur se bouchait progressivement par précipitation d'acide mucique. Un simple nettoyage basique rend au séparateur ses propriétés d'origine. Le compartiment extérieur, plus volumineux et plus facile à agiter a été choisi comme compartiment anodique. Les électrodes ont été réalisées avec un déployé de titane platiné qui résiste bien à la corrosion dans ce milieu, tant à l'anode (milieu HBr- Br₂), qu'à la cathode (corrosion possible par hydratation). Les électrodes sont plaquées de part et d'autre du séparateur, ce qui minimise la chute ohmique, et donc la quantité de chaleur à évacuer. Le procédé a été optimisé en réacteur de 2 litres (1 litre de solution anodique). La productivité est largement conditionnée par la cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide galacturonique par le brome. Toutes choses égales par ailleurs, cette vitesse augmente avec la tempéra-

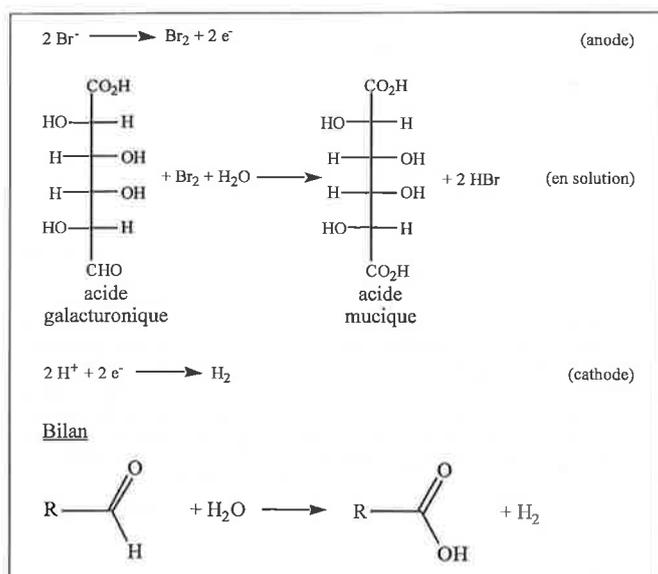


Figure 1 - Électrosynthèse de l'acide mucique.

ture jusqu'à 58°C, car, au-delà, la tension de vapeur du brome devient supérieure à une atmosphère, sa concentration baisse dans l'anolyte et la vitesse de la réaction n'augmente plus (le réacteur utilisé n'étant pas prévu pour fonctionner sous pression). Une partie de la vapeur de brome passe dans le ciel du compartiment cathodique et se trouve entraînée par l'hydrogène qui s'échappe. Un dispositif de recombinaison en HBr et de récupération a été utilisé pour éviter la perte de brome dans le réacteur. La cinétique est approximativement du premier ordre en acide galacturonique, d'ordre deux en brome et d'ordre moins un en ion bromure. Il est vraisemblable que le mécanisme fasse intervenir l'ion Br^+ . Pour des raisons de commodité, la concentration en acide galacturonique a été limitée à 220 g/L (approximativement une mole par litre). Au début de l'électrolyse, les ions bromures sont oxydés en brome qui détruit rapidement les impuretés oxydables éventuellement présentes. La formation de l'acide mucique devient significative lorsque la concentration en brome est suffisante et celle en bromure relativement faible. Pour des raisons pratiques, la concentration initiale en acide bromhydrique a été limitée à 0,5 mole par litre. En régime intensiostatique, la cinétique est constante, c'est le rapport des concentrations brome/bromure qui s'adapte en fonction de la concentration en acide galacturonique pour maintenir la vitesse constante. Il est, en pratique, inutile d'utiliser plus de 2,25 faradays par mole d'acide galacturonique pour obtenir une oxydation complète. L'excès de brome présent en fin de réaction peut être détruit sans inconvénient par addition d'acide formique. Une autre possibilité consiste à travailler en réactions enchaînées. Le courant est coupé quand la quantité d'acide mucique formé est jugée suffisante, une nouvelle charge d'acide galacturonique est ajoutée au milieu, qui consomme la majeure partie du brome présent en une heure de temps. Le résidu de brome est détruit par une petite addition d'acide formique. Puis l'ensemble est filtré et le filtrat est recyclé dans le compartiment anodique. Le gâteau d'acide mucique est lavé une première fois par les eaux de filtration du deuxième lavage, et les eaux de filtration du premier lavage ajoutées dans le compartiment anodique. Le gâteau est lavé une deuxième fois par les eaux du troisième lavage et une troisième fois avec de l'eau pure. Il est ainsi possible d'éviter complètement la perte de brome sous forme de brome gazeux et de minimiser fortement la consommation d'eau et la perte en acide bromhydrique dans les eaux de lavage. Il a été possible d'atteindre, en réacteur de 2 litres, une productivité de 50 g.h⁻¹.L⁻¹, correspondant à l'utilisation d'environ 14 ampères par litre.

3. Extrapolation à l'échelle pilote

Une première extrapolation a été effectuée au CNAM dans un réacteur Pignat de type Grignard en verre, de 15 litres utiles, équipé d'une double enveloppe. Dans tous les cas, les concentrations initiales en acide galacturonique et en acide bromhydrique étaient respectivement de 200 g/L et 0,5 mol/L. La réaction a été conduite à 55-58 °C avec des électrodes en déployé de titane platiné (Degussa) et un séparateur en polyéthylène microporeux industriel « Daramic » (Grace). Les synthèses ont été menées à intensité constante,

sous agitation du compartiment anodique, avec contrôle de la tension anodique et ajustement éventuel de l'intensité :

– volume du catholyte	2,4	dm ³
– volume de l'anolyte	12,6	dm ³
– surface du séparateur	9,42	dm ²
– surface développée d'anode	14,5	dm ²
– surface développée de cathode	13,2	dm ²
– intensité	50-70	A
– tension aux bornes	<6,5	V
– productivité	5 à 7,5	g/dm ³ .h

4. Electrosynthèse de l'acide mucique à l'échelle industrielle de 1200 litres

Une installation industrielle a été mise en place chez Agro Industrie Recherches et Développements (ARD) dans un réacteur émaillé De Dietrich de 1 200 litres schématisé sur la figure 2. La figure 3 représente une photographie du

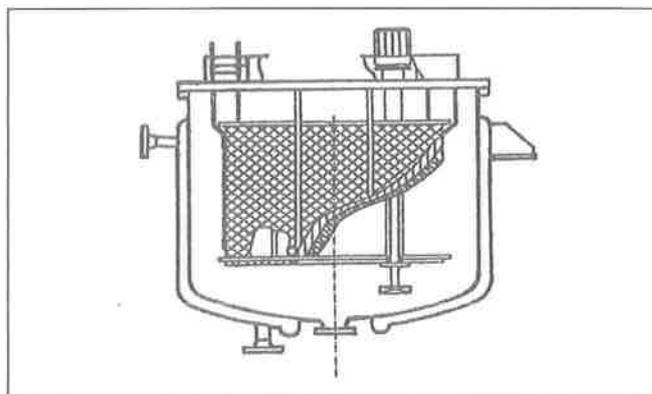


Figure 2 - Schéma du réacteur de Grignard modifié.

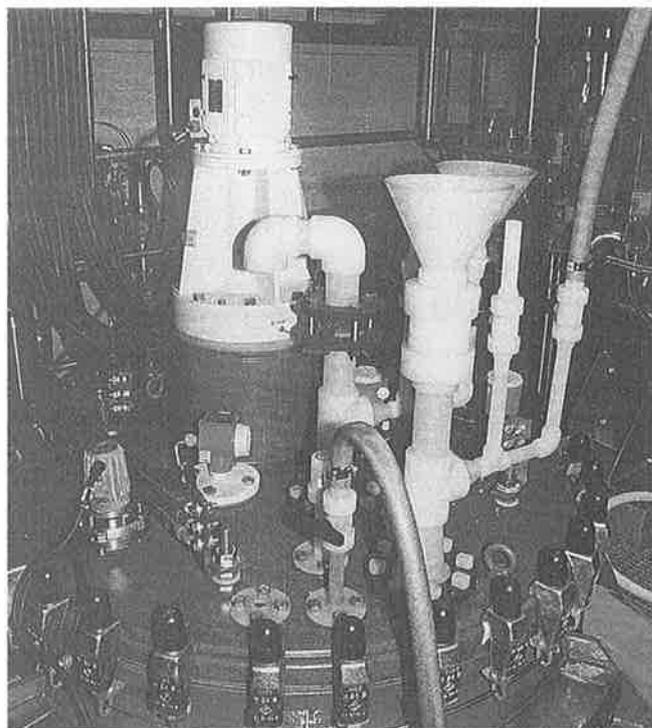


Figure 3 - Photographie du réacteur de Grignard modifié en installation chez ARD.

réacteur en fonctionnement. Les campagnes d'électrosynthèses ont été réalisées à partir d'un sirop d'acide galacturonique à 35 % de matière sèche et 90 % de pureté (135 kg d'acide galacturonique monohydraté). Ce sirop est ajouté à 670 litres d'acide bromhydrique de concentration 0,5 M et le mélange est versé dans le compartiment anodique. Dans le compartiment cathodique, 425 litres de solution aqueuse HBr (0,5 M) sont transférés.

L'intensité a été fixée à 1 000 A pendant 8 heures, puis, compte tenu du faible échauffement des bornes, à 1 300 A pour la suite de l'électrolyse (37 heures d'électrolyse au total, soit 2,7 F/mol d'acide galacturonique). La figure 4 présente l'évolution des taux de consommation théorique et expérimental de l'acide galacturonique en fonction du temps. La tension aux bornes passe progressivement de 1,8 à 2,6 V en 12 heures, puis se stabilise à cette valeur, ce qui montre qu'il n'y a pas de colmatage du séparateur (densité de courant 5,1 et 6,6 A/dm²). Après vidange du réacteur, essorage et lavage du gâteau, l'acide mucique est isolé avec

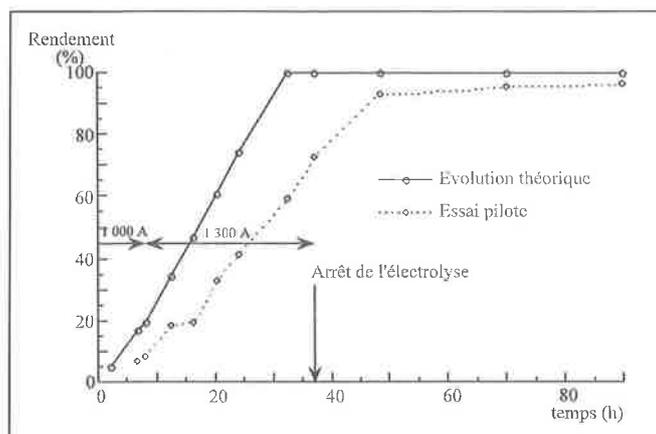


Figure 4 - Évolution des taux de consommation théorique et pratique de l'acide galacturonique en fonction du temps.

un rendement de 94 % (127 kg) et une pureté supérieure à 97 %. Les eaux de lavage contiennent encore 4 kg d'acide galacturonique. Au cours de cet essai, la productivité moyenne était de 4 g/dm³.h.

Cette installation de 1200 litres a permis de vérifier toutes les prévisions réalisées à partir du réacteur de deux litres. A l'heure actuelle, la préparation de lots successifs de 130 kg d'acide mucique est en fonctionnement. Ces lots sont de qualité constante et conformes aux espoirs fondés par les tests effectués sur le pilote du CNAM. Toutefois, les essais en plus grande taille ont été volontairement limités en intensité, ce qui s'est traduit par des productivités plus faibles. Il est normal que l'extrapolation conduise à des productivités plus faibles puisque les volumes augmentent plus vite que les surfaces de séparateur, mais il est probable que des densités de courant plus importantes pourraient être supportées par le séparateur du réacteur de 1200 litres. La société ARD projette de réaliser des électrosynthèses plus conséquentes de l'acide mucique.

Références

- [1] J. F. Fauvarque, C. Guerin, S. Petit, R. De Baynast, Procédé et cellule électrochimique pour la préparation de l'acide galactarique, Brevet Français Fr. 92 n° 15840, décembre 1992.
- [2] C. Guerin, Électrosynthèse de l'acide mucique, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1994.
- [3] J. F. Fauvarque, J. M. Jud, C. Guerin, Électrosynthesis of galactaric acid - Process optimization, scale-up problems and solutions, Communication présentée à la « Third European Industrial Conference on Electrochemical Processing - A clean alternative », Toulouse 24-27 avril 1995. Texte intégral dans les actes du colloque.
- [4] J. N. Bertho, P. Aubry, C. Guerin, J. F. Fauvarque, H. Marzouk, Électrosynthèse de l'acide mucique sur pilote industriel d'un mètre cube, *Ateliers CHEM'ELEC 96*, tome A3 - Dépollution et Electrochimie, Actes du Colloque des 10 & 11 décembre 1996, p 5-21, édité par le Centre Français de l'Electricité, Espace Elect - CNIT - BP 4, 92053 Paris La Défense.

Le procédé à anode soluble pour l'électrosynthèse organique industrielle

Stéphane Trévin, Hatem Marzouk, Jean-Marc Jud

1. Introduction

L'âme du procédé de synthèse chimique électroassistée est l'électrolyseur lui-même. La conception et les coûts d'investissements et d'exploitation du réacteur électrochimique sont les principales préoccupations des organiciens sensibilisés à cette technique.

Dans la période économique actuelle, où la chimie rencontre des difficultés évidentes, l'électrosynthèse organique n'est pas épargnée. De plus, le déficit de formation et d'information des chimistes en charge du développement des procédés industriels provoquent une sous-estimation du procédé électrosynthétique. La conception et l'utilisation des réacteurs d'électrosynthèse étant de surcroît différentes

des appareillages habituels, cette voie est plus rapidement abandonnée en cas de difficulté. Enfin, les constructeurs de cellules d'électrolyse, de leur côté, ne considèrent pas l'électrosynthèse organique comme un marché en soi, et ne proposent que des technologies dérivées du système électrochimique chlore-soude. Ainsi les industriels ne possèdent pas d'informations précises sur les durées de vie des matériaux et sur le nombre d'interventions manuelles nécessaires au bon fonctionnement du procédé.

Dans ce climat encore « frileux » des réalisations d'électrosynthèse organique à fort tonnage, il faut souligner l'utilisation d'un procédé original de synthèse électroassistée dont deux exploitations de tailles industrielles ou semi-industrielles sont développées en France. Ce procédé est celui de l'électrolyse à anode soluble.

2. Historique et description du réacteur

La Société Nationale des Poudres et des Explosifs (SNPE) a développé des réactions d'électrosynthèse organique au stade industriel en collaboration avec le LECSO (CNRS de Vitry-Thiais). L'électrolyseur est en forme de V et a permis des campagnes d'essais de production à l'échelle industrielle.

Ce réacteur est en fonctionnement depuis 1986 et a donné des résultats satisfaisants dès le départ et des améliorations ont été effectuées au fur et à mesure des campagnes d'essais.

Dans le même état d'esprit, EDF a développé au site des Renardières, dans le département de l'Application de l'Électricité dans l'Industrie (ADEI), un pilote à anode soluble (PAS) possédant des caractéristiques propres à des applications de développements industrielles. En effet, les dimensions de l'électrolyseur sont telles que la transposition à des installations industrielles est aisée. La *figure 1* représente une photographie du pilote à anode soluble d'EDF.

Les caractéristiques de cet électrolyseur sont principalement un court espace interélectrode et en conséquence une différence de potentiel faible avec des densités de courants de l'ordre de 500 à 1000 A. m⁻².

3. Les réactions accessibles par le procédé à anode soluble

Le principe de la technologie à anode soluble est fondé sur l'utilisation d'une anode en métal aisément oxydable (magnésium, aluminium, zinc...) dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui des intermédiaires issus de la réaction cathodique.

Deux avantages découlent de cette technologie :

– l'emploi des séparateurs de type membrane n'est pas nécessaire, ce qui facilite l'utilisation des solvants organiques ;

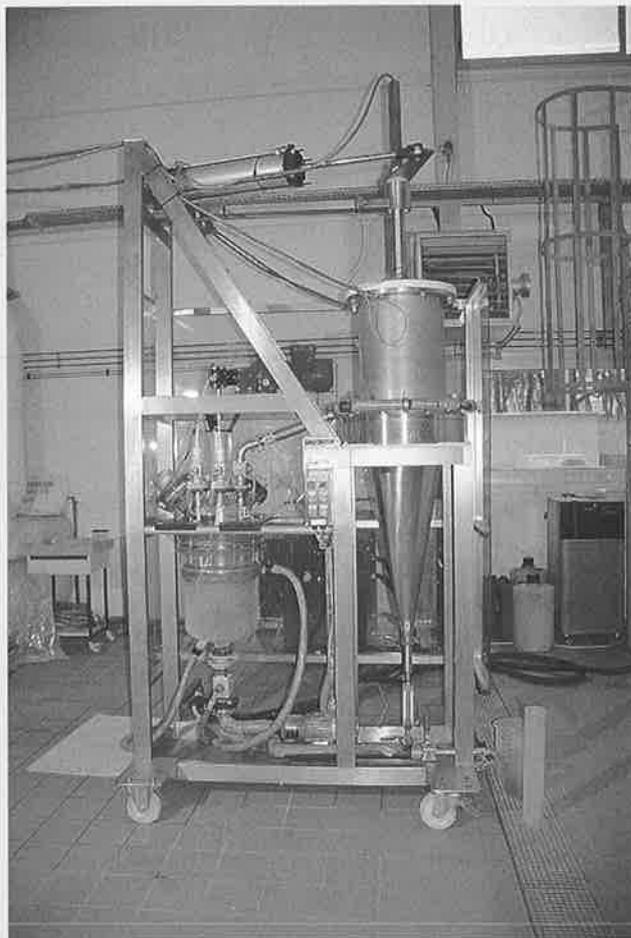


Figure 1 - Pilote à anode soluble EDF ; site des Renardières (77 Moret-sur-Loing).

– la tension de cellule est inférieure aux cellules à séparateur classique (filtre-pressé).

La liste, non exhaustive, à la suite, illustre les différentes réactions d'électrosynthèses organiques accessibles par le principe de l'anode soluble :

- des électrocarboxylations
- des électroformylations
- des électrosynthèses d'alcools et composés apparentés
- des électroréductions de fonctions trivalentes
- des catalyses de réactions de substitutions aromatiques
- des catalyses d'électrocarboxylations d'halogénures aromatiques
- des couplages électroréductifs d'halogénures organiques avec des électrophiles
- des préparations de carbo-silanes.

Le pilote industriel développé à EDF est en fonctionnement à épuisement et permet des synthèses à façon de lots de produits par la voie électrosynthétique. Ces prestations de services auprès de collaborateurs industriels aident à la valorisation des procédés de synthèses électrochimiques.

Valorisation des co-produits d'abattage des gallinacés : Electrosynthèse de l'acide aminé L-cystéine par Bretagne Chimie Fine

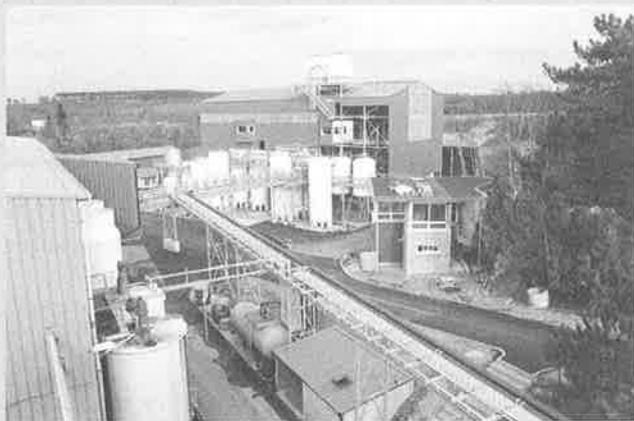
Stéphane Trévin, Hatem Marzouk, Erick Sablé, Olivier Lavorel

1. Introduction

Divers projets, autour de l'électrosynthèse de l'acide alpha aminé L-cystéine, ont vu le jour durant la dernière décennie. Notamment, en Europe, le premier projet, ayant conduit à une unité capable de produire 50 tonnes par an de sulfate L-cystéine en milieu acide sulfurique, a été réalisé par la société Isochem en 1985 en collaboration avec EDF. Divers autres projets ont également été menés au stade du pilote industriel, notamment ces dernières années, par une équipe universitaire d'Espagne (Univ. d'Alicante) sous l'impulsion d'un industriel (Deretil-DSM).

Les dérivés de cet acide aminé entrent dans la composition de nombreuses formulations pharmaceutiques (Rinathiol, Muciclar...); il provient principalement des cheveux humains dans le procédé employé par la production chinoise, ou de la plume de volailles pour le procédé de Bretagne Chimie Fine (BCF) en France.

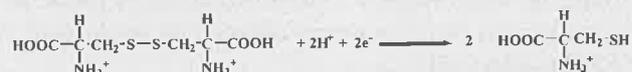
Le procédé électrochimique qui consiste à couper la liaison soufre-soufre du produit de départ (L-cystine), pour fournir l'intermédiaire L-cystéine, a longtemps été tributaire du coût de la matière première. Dans le cas de BCF, cette contrainte ne constitue pas un frein, puisque cette société maîtrise, sur son site de Boisel (56), la fabrication du produit de départ, et donc l'approvisionnement de leur matière première.



Atelier d'électrosynthèse de L-cystéine de Bretagne Chimie Fine.

2. Le procédé Bretagne Chimie Fine

Le procédé développé par BCF consiste en la transformation des plumes de volailles afin d'obtenir la L-cystine. Les plumes humides sont pressées puis elles subissent une digestion en milieu acide chlorhydrique à chaud. Après concentration de l'hydrolysate d'acides aminés, ceux-ci sont séparés par leur point isoélectrique avec un ajustement judicieux du pH de la solution. L'acide aminé L-cystine est alors purifiée par cristallisation et remis en solution acide pour subir la réduction électrochimique.



Les électrolyseurs employés sont de type « filtre-press ». Le rendement de la réaction est tout à fait satisfaisant et la qualité des lots constante pour prévoir la mise au point des composés d'intérêt pharmacologiques comme : carbocystéine et N-acétyl cystéine qui sont des agents expectorants.

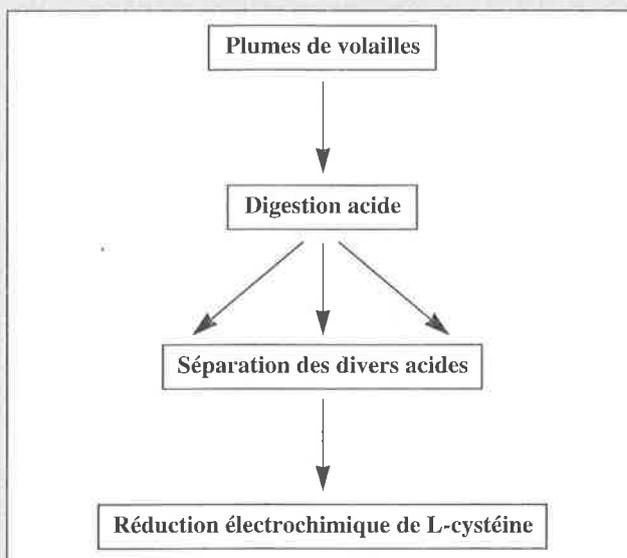


Figure 1 - Principe de valorisation des co-produits d'abattage de volailles par Bretagne Chimie Fine (BCF).

Sulfate manganique préparé par électrochimie et utilisation en synthèse organique

Pierre Vaudano

Utilisation du sulfate manganique

L'utilisation du sulfate manganique, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, est mentionnée dans des activités concernant les polymères, le traitement des papiers récupérés et la synthèse en chimie organique. Dans ce dernier domaine, le sulfate manganique a été appliqué à la décarboxylation oxydative de l'acide glycolique et de l'acide phénylacétique [1], à l'oxydation du glycolaldéhyde [2] et d'alpha-amino acides [3], et surtout à la production de benzaldéhydes substitués en oxydant sélectivement les dérivés toluéniques selon le schéma 1 [4].

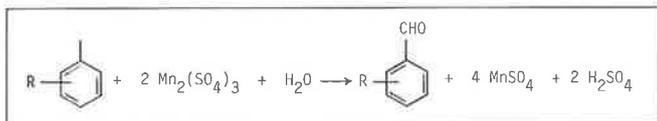


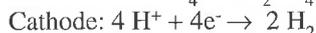
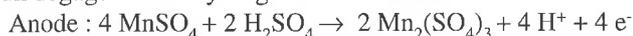
Schéma 1 – R = alkyl, alkoxy.

Plusieurs méthodes industrielles sont disponibles pour effectuer cette réaction à grande échelle. Les principales concernent l'oxydation catalytique par l'air en phase gazeuse ou liquide, la bromuration, suivie de l'hydrolyse du dérivé dibromé, l'oxydation électrochimique directe en milieu alcoolique et l'utilisation de sels métalliques comme oxydants. Cette dernière méthode présente des avantages certains, lorsque le sel métallique peut être facilement récupéré et régénéré dans son état initial d'oxydation.

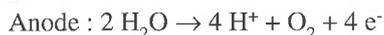
En répondant avantageusement à ces conditions, le sulfate manganique représente un réactif de choix pour oxyder les dérivés toluéniques.

Principe de préparation par électrochimie

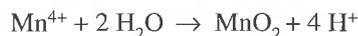
La préparation habituelle du $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ consiste en une oxydation électrochimique du sulfate manganéux, en milieu sulfurique. La formation de Mn^{3+} à l'anode est accompagné d'un dégagement d'hydrogène à la cathode.



La réaction secondaire de décomposition de l'eau à l'anode peut conduire à une baisse de rendement de courant si les conditions opératoires ne sont pas correctement adaptées.



L'acide sulfurique, à une concentration supérieure à 50 %, est nécessaire pour stabiliser le Mn^{3+} qui, en milieu plus dilué, subit une dismutation en Mn^{2+} et Mn^{4+} , ce dernier étant transformé par l'eau en MnO_2 .



Le MnO_2 est également un réactif utilisé pour l'oxydation de dérivés toluéniques. Cependant, pour une raison uniquement pratique, relative au dépôt sur les électrodes, il est préférable d'éviter sa formation dans un électrolyte destiné à la synthèse organique.

Bien que le sulfate manganique soit aussi peu soluble (19 mmol/L à 85 °C) dans H_2SO_4 55 %, il peut par contre être maintenu sous agitation comme une suspension de solide dans le liquide, sans se déposer sur les électrodes.

Comparaison avec le bioxyde de manganèse

L'oxydation des dérivés du toluène par le sulfate manganique, constitue une solution avantageuse pour remplacer le bioxyde de manganèse naturel, oxydant classique de cette réaction selon le schéma 2.

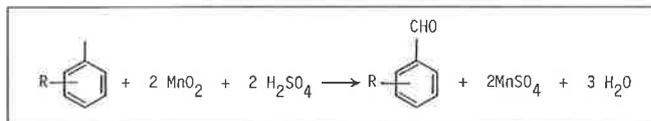


Schéma 2.

La qualité habituelle du MnO_2 mis en œuvre pour l'oxydation correspond à la pyrolusite, produit d'origine naturelle, contenant outre l'oxydant, environ 20 % d'impuretés présentes sous forme de silice et d'oxydes métalliques principalement. Ces impuretés vont être ajoutées en tant que déchets au sulfate manganéux formé au cours de la réaction et dont le poids représente environ 3 à 4 fois la quantité d'alkylbenzaldéhyde produit. En appliquant un procédé électrochimique pour oxyder le sulfate manganéux pur, il est facile de constater que le bilan sur l'acide sulfurique est équilibré entre l'oxydation anodique qui consomme de l'acide, alors que la réaction avec l'alkyltoluène en restitue une quantité équivalente. Le seul rejet du procédé est constitué par un flux d'hydrogène.

La supériorité du sulfate manganique peut également être constatée lorsque les performances obtenues avec ce réactif sont comparées à celles du bioxyde de manganèse, reportées dans le tableau 1 relatif à la transformation du *p*-tertbutyltoluène (TBT) en *p*-tertbutylbenzaldéhyde (TBB).

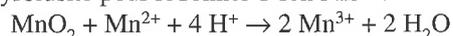
Si la productivité est pratiquement équivalente, il n'en est pas de même pour la sélectivité, nettement supérieure avec le sulfate manganique. La sélectivité moyenne observée avec le bioxyde de manganèse est due principalement à la présence des impuretés, contenues dans l'oxydant naturel,

Tableau I - Comparaison des performances.

	Bioxyde Mn	Sulfate Mn
Conversion X_{TBT}	42,3 %	24,8 %
Sélectivité S_{TBB}	65,3 %	83,8 %
Productivité $\frac{\text{kg TBB}}{\text{h.m}^3}$	14,0	15,3

qui rendent difficile la séparation des phases après la réaction chimique et conduit ainsi à des pertes mécaniques d'aldéhyde. Il paraît peu probable que cette médiocre sélectivité soit attribuable à des raisons chimiques, car la pyrolusite dont la structure correspond à $\text{MnO}_{1,6-1,8}$ plutôt que MnO_2 [5] est constituée des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} , ce dernier agissant comme agent effectif d'oxydation du groupe méthyl.

Lors de la réaction avec le substrat organique, le Mn^{3+} est réduit en Mn^{2+} qui sera alors réoxydé par le Mn^{4+} présent dans le pyrolusite pour redonner l'ion Mn^{3+} :



Par cette constatation, il semble logique d'attribuer une origine mécanique plutôt que chimique à la différence de sélectivité observée entre les deux réactifs.

Construction du réacteur électrochimique

La méthode retenue pour oxyder des substrats organiques repose sur le principe de l'électrochimie indirecte qui consiste à effectuer l'opération électrochimique de préparation et de régénération de l'oxydant séparément de l'oxydation chimique du réactif organique. En adoptant cette technologie, le nombre d'opérations unitaires est limitée et le seul rejet est constitué d'un flux d'hydrogène (schéma 3).

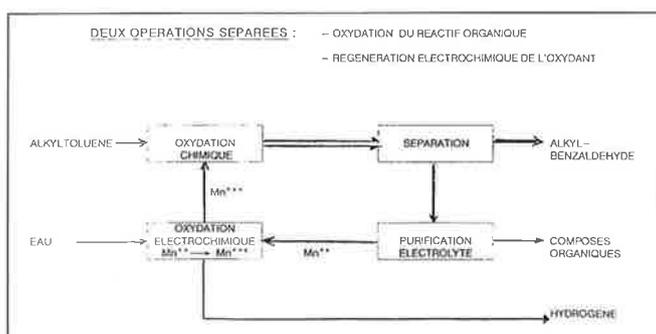


Schéma 3 - Électrochimie indirecte.

Une condition nécessaire pour appliquer avec efficacité ce concept réside dans l'obtention d'un électrolyte contenant un minimum de substances organiques avant son recyclage dans le réacteur électrochimique. Cette condition suppose une très bonne séparation des phases après la réaction chimique et une purification pour retrouver une qualité proche de celle d'un électrolyte neuf.

L'avantage et l'importance de la méthode indirecte réside également dans la possibilité d'exploiter un oxydant commun pour divers substrats organiques.

L'étude de la préparation du sulfate manganique par oxydation électrochimique du sel manganéux correspondant a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales [6].

Le principe de construction d'un réacteur électrochimique a été élaboré en tenant compte des paramètres typiques du procédé et des particularités du mélange de réaction, caractérisé par la présence d'une quantité importante de solide en suspension dans l'acide sulfurique.

Pour concevoir un réacteur, il est possible de recourir à des technologies variées quant au choix des éléments des cellules, à la configuration électrique et au mode de fonctionnement. Les réacteurs du type filtre-pressé, par exemple, très répandus dans l'industrie, apparaissent de construction complexe et d'utilisation compliquée, tout en n'étant pas adaptés au traitement d'une suspension de solide dans un fluide. Aussi, en considérant la nature du mélange réactionnel, il est apparu que la solution la plus favorable consistait en un assemblage d'électrodes bipolaires sous forme de plaques parallèles séparées par des joints isolants, les électrodes terminales étant reliées à la source de courant continu (figure 1).

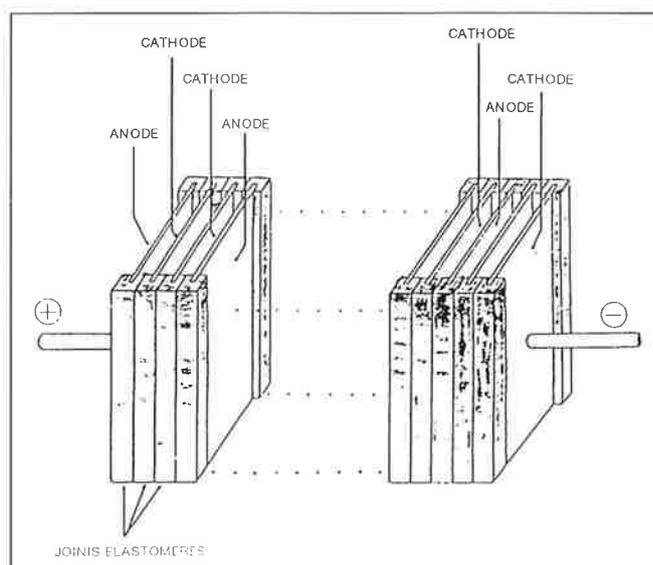


Figure 1 - Détail de construction des électrodes.

L'électrolyte contenant le sel en suspension s'écoule entre les plaques à une vitesse suffisante pour éviter les dépôts de solide. Sur la base de mesures effectuées en laboratoire, il peut être déduit que la formation de Mn^{3+} suit une cinétique d'ordre zéro, due à une vitesse globale impliquant la réaction chimique d'oxydation, probablement non limitante et essentiellement le fait que la concentration de Mn^{2+} dissout dans l'électrolyte reste constante pendant la plus grande partie de l'opération. La possibilité d'utiliser un réacteur constitué de cellules sans membrane réside dans la différence de solubilité entre les sulfates manganéux et manganique. Ce dernier étant beaucoup moins soluble, il précipite lors de sa formation, ce qui permet de limiter sa réduction cathodique et en conséquence de diminuer les pertes de courant [6].

Description de l'installation industrielle

La réalisation industrielle du réacteur électrochimique et de ses accessoires est représentée dans le schéma de la figure 2.

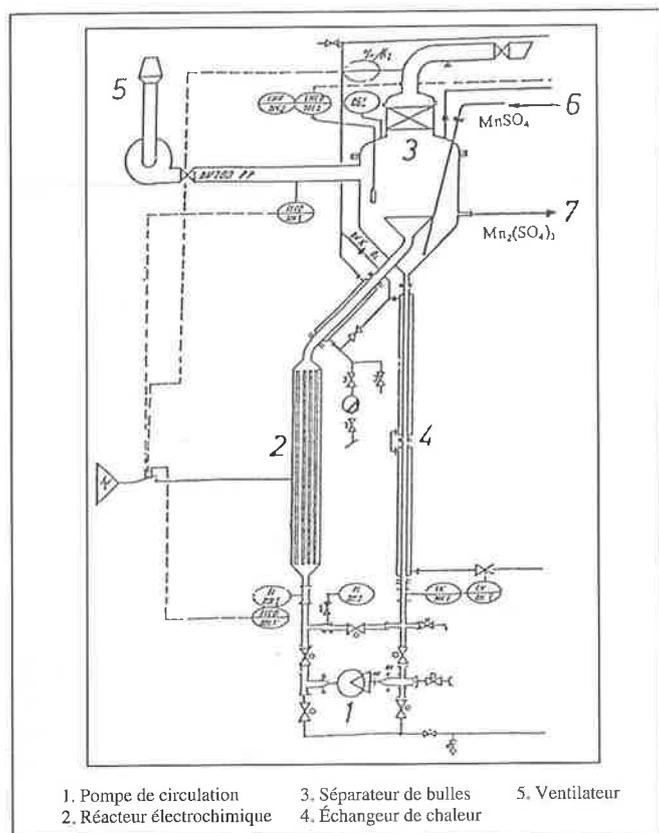


Figure 2 - Installation industrielle du réacteur électrochimique.

L'installation fonctionne selon un mode de travail continu par le dosage d'un flux de Mn^{2+} au point 6 du schéma. Le Mn^{3+} déborde par la sortie 7 pour être recueilli dans un réservoir tampon. La pompe de circulation 1 assure le recyclage de l'électrolyte entre le réacteur 2 et le séparateur de bulles 3 dans lequel l'introduction d'air par le ventilateur 5 sert à la dilution du mélange potentiellement explosif d'hydrogène et d'oxygène formés en cours de l'électrolyse. Dans l'échangeur de chaleur 4, un fluide thermique permet de maintenir la température de travail à la valeur choisie.

L'installation industrielle est prévue pour opérer selon les conditions décrites dans le tableau II dans lequel sont également reportés les résultats obtenus.

Plusieurs réacteurs électrochimiques peuvent être montés en parallèle, le flux d'alimentation de Mn^{2+} , provenant de l'opération de purification de l'électrolyte, est réparti équitablement entre les réacteurs électrochimiques, alors que le Mn^{3+} est récupéré dans un réservoir tampon à partir duquel il sera transféré (figure 3) et (figure 4) vers les appareils destinés à l'oxydation des dérivés toluéniques.

Pour des raisons évidentes, liées à la sécurité du procédé, un soin tout particulier a été apporté à la conception et à la réalisation du séparateur de bulles ou dégazeur (figure 5).

La présence dans l'électrolyte de l'hydrogène et de l'oxygène, formés durant l'opération, ne présente pas de danger

Tableau II - Conditions opératoires et résultats.

Réacteur électrochimique	
Surface électrodes	20 m ²
Nombre de cellules	18
Courant	4 000 A
Tension	50-60 V
Alimentation	700 L/h
Électrolyte	610 kg H ₂ SO ₄ 50 % kmole MnSO ₄ ·H ₂ O
Température	80-90 °C
Résultats	
Conversion Mn ²⁺	80-85 %
Teneur moyenne Mn ³⁺	1,15 éq/kg
Dégagement H ₂	30 m ³ /h
Rendement courant	50-55 %

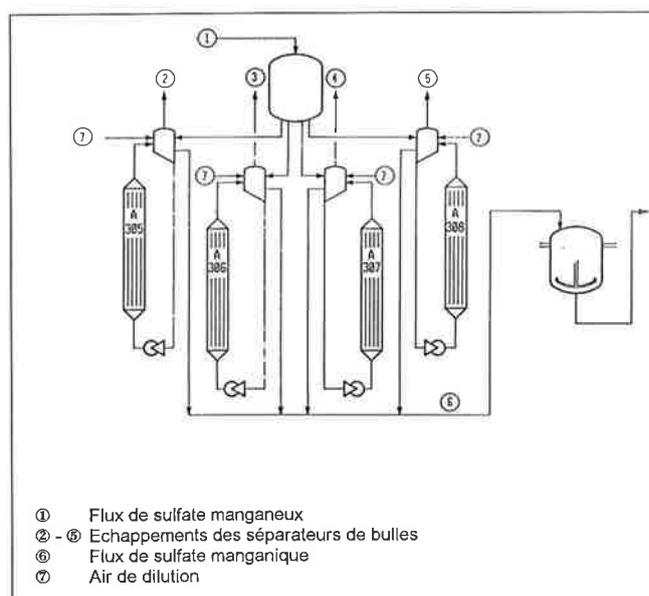


Figure 3 - Installation de réacteurs en parallèle

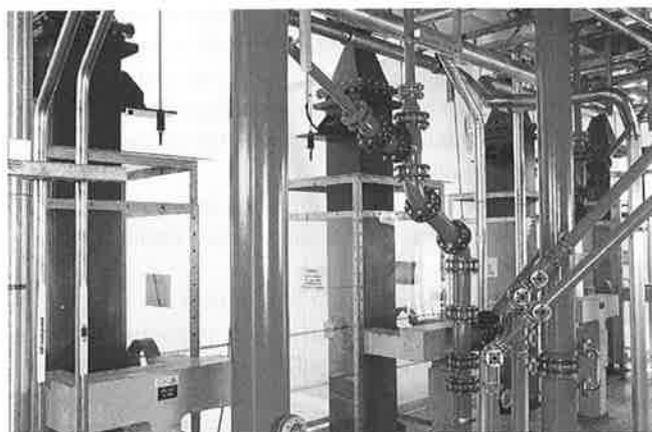


Figure 4 - Vue partielle des réacteurs électrochimiques.

aussi longtemps que ces gaz restent dispersés dans le liquide. Par contre, au moment du dégazage de l'électrolyte, la mise en contact de ces deux éléments dans la phase gazeuse pourrait provoquer une explosion, si aucune précaution n'était prise. En raison de la température du mélange sortant du réacteur électrochimique, l'évaporation partielle de l'eau

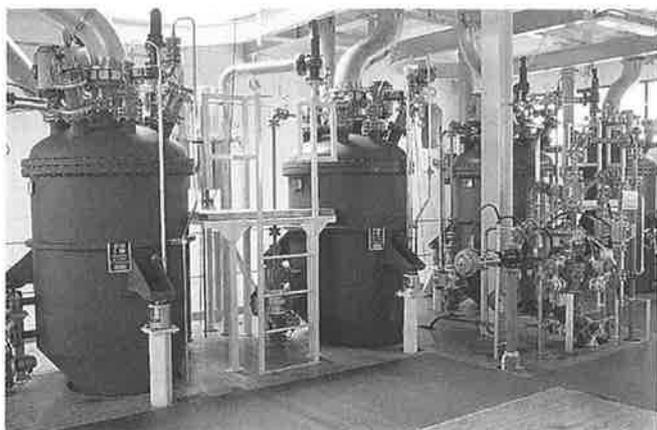


Figure 5 - Vue des séparateurs de bulles.

de l'électrolyte provoque une dilution des deux gaz, insuffisante toutefois pour garantir de se situer hors des conditions explosives. A partir du diagramme d'explosion du mélange hydrogène-air-vapeur d'eau [7], il est relativement facile de déterminer la quantité d'air à introduire par le ventilateur pour créer dans la phase gazeuse une situation non explosive. Le débit d'air peut être calculé en prenant pour simplifier la tension de vapeur de l'eau pure à la température du dégazeur, en négligeant la présence de l'acide sulfurique. Il est également nécessaire de tenir compte du rendement de courant dont la quantité d'oxygène formé est fonction. Par mesure de sécurité supplémentaire, l'appareillage est construit pour résister à la pression d'explosion du mélange hydrogène-oxygène.

Conclusions

De nombreux avantages sont liés à la fabrication d'alkylbenzaldéhydes par un procédé d'électrochimie indirecte, basé sur l'utilisation des sels de manganèse :

- recyclage de l'oxydant qui permet d'éviter la formation de quantités importantes de déchets provenant de l'utilisation de la pyrolusite et des impuretés qu'elle contient,
- suppression de la consommation d'acide sulfurique,
- possibilité d'exploiter le même réactif pour oxyder divers substrats organiques en opérant selon un mode de travail continu ou discontinu [4],
- mise en œuvre d'un réactif abondant et bon marché,
- installation mettant en jeu un nombre limité d'opérations unitaires,
- flux d'hydrogène constituant le seul rejet.

C'est essentiellement en ayant conçu et réalisé un réacteur électrochimique de construction simple et adapté aux contraintes du procédé, qu'il a été possible de bénéficier des avantages de l'électrochimie indirecte pour effectuer des

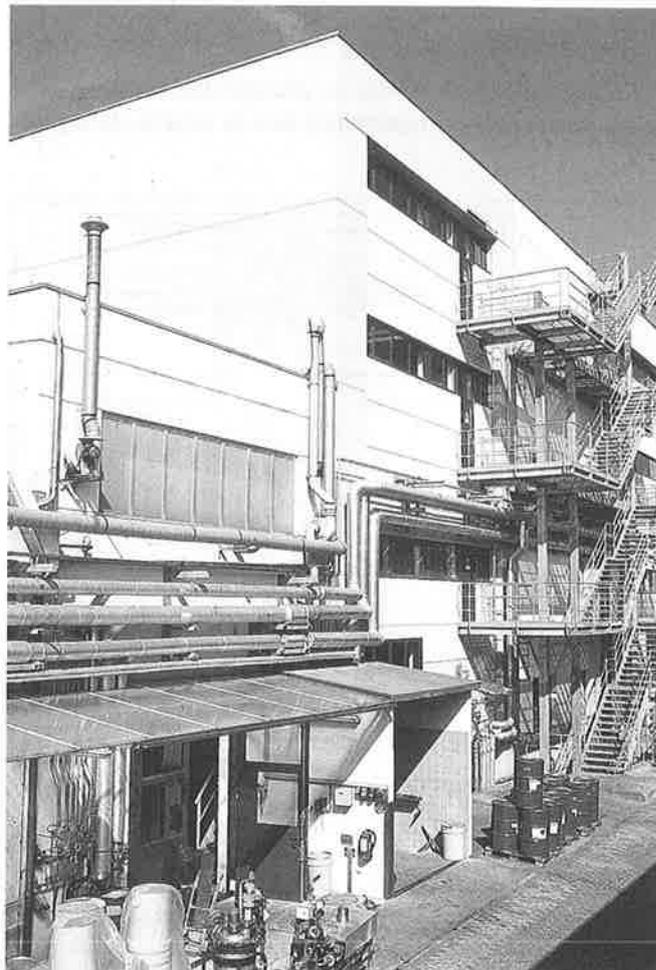


Figure 6 - Atelier d'électrosynthèse indirecte du *p*-tertiobutylbenzaldéhyde de Givaudan Roure à Vernier, Genève.

opérations performantes dans l'installation industrielle décrite dans ce document.

L'application de l'électrochimie indirecte à la production du *p*-tertiobutylbenzaldéhyde a fait l'objet d'un brevet de procédé [8].

Références

- [1] Rajanna K. & coll., *Acta Cienc. Indica (Ser) Chem.*, **1982**, 8 (2), p. 85-90.
- [2] Barek J., Berka A. et Pokorna-Hladikova A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **1981**, 46 (10), p. 2509-18.
- [3] Kamaluddin, *Indian J. Chem., Sect. A*, **1980**, 19 A (5), p. 431-434.
- [4] P. Vaudano, *Chimia*, **1992**, 46, p. 103-106.
- [5] J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, 9.
- [6] Vaudano P., Plattner E., Comminellis Ch., *Chimia*, **1995**, 49, p. 12-16.
- [7] *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie Band 24*, **1983**, p. 253.
- [8] Givaudan & Cie, EP 131001/19.12.1983.

Les nouvelles voies de l'électrochimie

Marc Thomalla (coordonnateur)

Introduction

L'électrochimie en tant que science pluridisciplinaire est susceptible de nouveaux développements dans des domaines très divers comme l'illustre la variété des méthodes décrites dans ce chapitre. Ces méthodes peuvent correspondre soit à des techniques très originales comme le montrent les exemples d'électrochimie sous ultrasons et d'activation électrochimique, en particulier l'effet NEMCA, soit à des développements nouveaux utilisant des méthodes plus

anciennes (par exemple, les électrosynthèses en milieux hétérogènes). Elles ont toutes comme point commun une augmentation de l'efficacité et/ou de la sélectivité des processus avec diminution des quantités de catalyseurs éventuellement utilisés. De plus, l'électrochimie constitue une méthode de choix pour la dépollution comme le montre le 4^e point traitant spécifiquement de l'électrodépollution. Pour ces différentes raisons, les nouvelles voies décrites entrent dans l'objectif zéro pollution d'une chimie respectueuse de l'environnement.

1. Activation électrochimique

1.1. Activation électrochimique de catalyseurs

Jacques Nicole, Christine Mousty, Christos Comninellis

Introduction

Le traitement des effluents organiques et en particulier les composés organiques volatils (VOC) pose un problème majeur pour notre environnement. Leurs sources de produc-

tion sont autant industrielles que privées, par les gaz d'échappement des véhicules. La combustion totale est encore le moyen le plus utilisé pour régler ce problème de pollution.

L'utilisation de l'électrochimie pour activer des processus de catalyse hétérogène est assez récente [1] et est liée à l'existence des électrolytes solides. Outre leur utilisation classique comme piles à combustibles, les cellules à électrolyte solide du type :



- Belhadj Tahar Noureddine, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse.
 Cagnet Patrick, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse. Tél. : 05 62 25 23 68.
 Fax : 05 62 25 23 18. E-mail : patrick.cagnet@ensigc.fr
 Comninellis Christos, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Delmas Henri, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse.
 Feasson Christian, INSA, Place Émile Blondel, BP 8, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex.
 Gandini Didier, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Mousty Christine, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Nedelec Jean-Yves, UMR 28, Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, BP 28, bât. D, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais Cedex.
 Tél. : 01 49 78 11 43. Fax : 01 49 78 11 48
 Nicole Jacques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne - DC - LGRC, 1015-Lausanne (Suisse).
 Savall André, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél. : 05 61 55 61 10
 Fax : 05 61 55 61 39; e-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr
 Thomalla Marc, Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Chimie Organique 3, UMR 5622, bât. 303, 43 bd, du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex. Tél. : 04 72 43 13 33. Fax : 04 72 43 13 23. E-mail : thomalla@cismisun.univ-lyon1.fr
 Wilhelm Anne-Marie, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, ENSIGC, Chemin de la Loge, 31068 Toulouse.

peuvent être utilisées dans des réactions de catalyse hétérogène, comme par exemple l'oxydation de l'éthylène ou de l'hydrogène. Le catalyseur, constitué soit d'un métal soit d'un oxyde déposé sous forme de couche mince sur l'électrolyte solide, joue le rôle à la fois d'électrode de travail et de catalyseur. L'application d'une différence de potentiel aux bornes de la cellule affecte la vitesse de réaction électrocatalytique, liée au transfert de charge, mais surtout la vitesse de réaction catalytique. La vitesse de réaction mesurée dans ces conditions peut être augmentée d'un facteur 100 par rapport à la vitesse obtenue en circuit ouvert et est 10^5 fois plus élevée que la vitesse (I/nF) de réaction faradique liée au transfert des ions de l'électrolyte solide vers le catalyseur. C'est pour cette raison que cet effet est connu sous le nom d'effet NEMCA « *Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity* » ou encore promotion électrochimique (EP) et promotion contrôlée *in situ* (ICP). Depuis quelques années, l'effet NEMCA attire l'attention de la communauté des chimistes que ce soit dans le domaine de la catalyse ou de l'électrochimie ; il a déjà été décrit pour plus d'une trentaine de réactions catalytiques et ne semble pas être limité par la nature du catalyseur, de l'électrolyte solide ou de la réaction catalytique [2-4].

Cellule à électrolyte solide utilisée dans les expériences NEMCA

La configuration de la cellule est reprise dans la *figure 1*. Elle comprend les gaz réactifs, le catalyseur, le support conducteur ionique, la contre-électrode, la référence et les gaz auxiliaires.

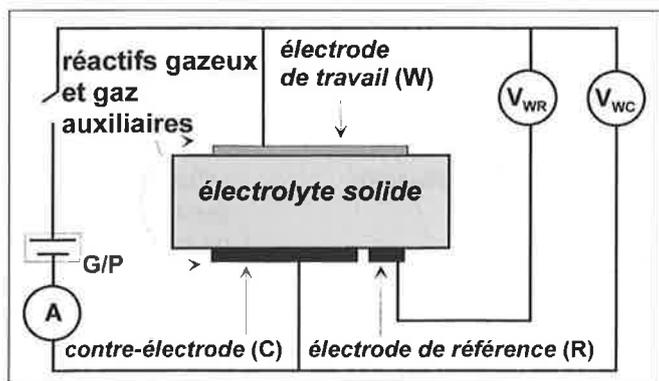


Figure 1 - Schéma de la configuration de la cellule. G/P : galvanostat-potentiostat.

a) Électrolyte solide

Le catalyseur est déposé sur un solide conducteur ionique. La conductivité ionique est liée principalement au saut des ions au travers de sites interstitiels (défauts de Frenkel). La classification de conducteurs ioniques est généralement basée sur la nature de l'ion responsable de la conductivité. Pour les applications en catalyse, la conductivité peut être faible ($\approx 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet une grande variété dans le choix de l'électrolyte solide et de la gamme de température où le système est utilisé. Les plus utilisés sont repris dans le tableau suivant.

électrolyte solide	ion conducteur	température d'utilisation (°C)
ZrO ₂ dopé par Y ₂ O ₃	O ²⁻	280 à 650
β -Al ₂ O ₃ dopé par NaCl	Na ⁺	180 à 400
CsHSO ₄	H ⁺	150
Nafion®	H ⁺	25
CaF ₂	F ⁻	550 à 700

L'effet NEMCA a été mis en évidence avec des cellules catalytiques utilisant un conducteur mixte ionique électronique comme le dioxyde de titane [5]. Il a été aussi observé dans le cas de solutions aqueuses de KOH (0,01 et 0,2 M) à des températures de 25 à 60 °C [6, 7].

b) Électrode de travail

Le film de catalyseur, d'une épaisseur de 3-30 μm doit avoir une surface spécifique suffisamment grande pour permettre la mise en évidence de l'effet catalytique sur la vitesse de réaction. Les films de catalyseurs métalliques (par exemple Pt, Rh, Ag, Ni) sont généralement préparés à partir de pâtes de métaux commerciales. Cette pâte est appliquée en fines couches sur le support électrolyte solide et est ensuite séchée et calcinée [2]. Les films d'oxydes métalliques (par exemple IrO₂ ou RuO₂) sont eux préparés par décomposition thermique de chlorures du sel métallique solubilisés dans de l'isopropanol [3, 4].

Les films conducteurs, ainsi formés, sont connectés au galvanostat-potentiostat et servent à la fois d'électrode de travail et de catalyseur pour la réaction catalytique (par exemple : $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

c) Contre-électrode et électrode de référence

Comme le montre la *figure 1*, l'électrode de référence et la contre-électrode sont déposées sur la face opposée du support électrolyte solide. Elles sont constituées soit du même métal que le catalyseur [2, 5, 6], soit d'or [3, 4].

d) Milieu réactionnel

L'ensemble électrode-électrolyte solide est placé dans un réacteur de type continu traversé par le mélange de réactifs gazeux (O₂ + C₂H₄ + He, par exemple).

Mise en évidence de l'effet NEMCA

A titre d'exemple, une expérience NEMCA, utilisant une cellule du type décrit à la *figure 1*, et correspondant à la combustion de l'éthylène sur un catalyseur d'oxyde d'iridium (IrO₂) est reprise dans la *figure 2*. Le mélange gazeux réactionnel : C₂H₄ (0,15 kPa) et O₂ (17 kPa) est injecté dans le réacteur cuve agitée à flux continu à une température de 380 °C.

Initialement, le circuit électrique est ouvert ($I = 0$) et la vitesse de réaction catalytique r_0 est de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol O/s}$. Au

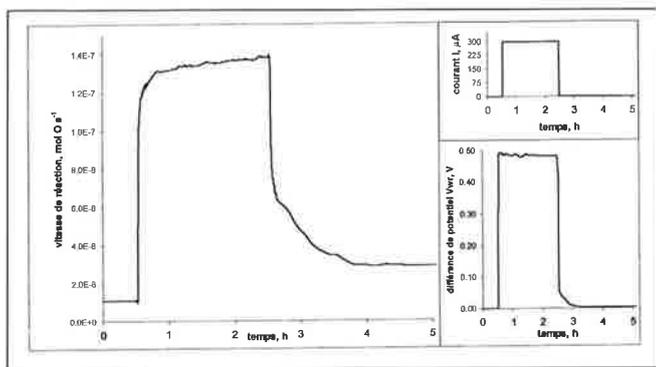


Figure 2 - Vitesse de réaction catalytique et potentiel du catalyseur en réponse à un courant de 300 μA , appliqué pendant 120 minutes, durant l'oxydation de l'éthylène. Température : 380°C, $P_{\text{O}_2}=17,5 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,15 \text{ kPa}$.

temps $t = 0$, on applique un courant constant ($I = 300 \mu\text{A}$) entre l'électrode de travail d'oxyde d'iridium et la contre-électrode d'or. De ce fait, des anions O^{2-} migrent de l'électrolyte solide vers le catalyseur à la vitesse de $r_c = I/2F = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ mol O/s}$, suivant la loi de Faraday.

La vitesse de réaction catalytique commence alors à augmenter et atteint après environ 100 minutes un palier de $r_c = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol O/s}$. Cette valeur est 14 fois plus élevée que la valeur initiale r_0 ($\rho = r_c/r_0 = 14$). De plus, l'augmentation de la vitesse catalytique ($\Delta r = r_c - r_0$) est 84 fois plus élevée que la vitesse électrochimique $r_e = I/2F$. Cette dernière est la vitesse électrochimique maximum qui serait obtenue si tous les ions O^{2-} transportés à la surface du catalyseur réagissaient avec C_2H_4 pour former CO_2 et H_2O . Autrement dit, chaque ion O^{2-} atteignant la surface du catalyseur et correspondant à la formation d'espèces O^δ par diffusion de surface provoque l'activation de 84 atomes d'oxygène chimisorbés sur la surface du catalyseur et pouvant réagir avec l'éthylène.

L'efficacité faradique Λ est définie suivant $\Lambda = \Delta r/r_e$ et est de 84 dans le cas présent. Une réaction montre un phénomène NEMCA lorsque $|\Lambda| > 1$, des valeurs de l'ordre de 2 jusqu'à 10^5 ont été mesurées pour diverses réactions catalytiques [2].

Origine de l'effet NEMCA

Des mesures de spectroscopie de surface, telles que l'XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X) et l'UPS (spectroscopie des photoélectrons induits par rayonnement UV), tendent à prouver que l'effet NEMCA est dû au contrôle électrochimique de la migration des ions oxygène de l'électrolyte solide vers la surface active du catalyseur. L'effet NEMCA est un effet catalytique impliquant toute l'interface catalyseur/gaz et pas seulement l'interface triple : métal/électrolyte solide/gaz. L'effet NEMCA est généralement connu comme étant un effet réversible. Cependant, il faut signaler que dans le cas de l'oxyde d'iridium, on observe après réouverture du circuit, une rémanence de l'augmentation de l'activité catalytique [3].

Une relation entre la fonction de travail $e\phi^1$ et l'activation a pu être déduite d'une grande série de mesures *in situ* au

cours de réactions catalytiques électrochimiquement promues [2, 5]. Pour une grande gamme de fonction de travail ($e\phi = 0,2$ à $1,0 \text{ eV}$), la vitesse de réaction catalytique dépend exponentiellement de la fonction de travail du catalyseur.

La modification de l'activité catalytique serait donc due à la migration des ions O^δ de l'électrolyte solide vers toute la surface du catalyseur exposée aux gaz réactifs. Ces ions sont accompagnés par leur charge de neutralisation dans le métal, ce système peut donc être associé à la formation de dipôles. Une double couche électrochimique est donc formée à la surface active du catalyseur augmentant la fonction de travail $e\phi$ du métal et affectant en conséquence les forces de liaison des espèces réactives et intermédiaires chimisorbées (voir le schéma de la figure 3). La modification des forces de liaison de chimisorption provoque alors des changements notables dans les vitesses de réactions catalytiques.

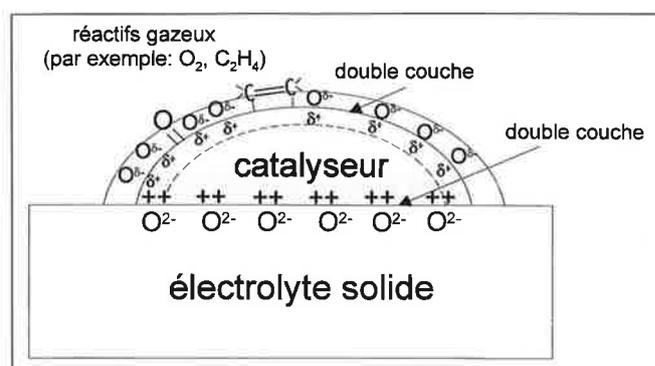


Figure 3 - Représentation schématique d'un catalyseur déposé sur un électrolyte solide conducteur de O^{2-} . Représentation de la double couche électrochimique catalyseur-électrolyte et de la double couche créée par la migration des ions O^δ à l'interface catalyseur-gaz.

En résumé, l'application d'un courant ou d'un potentiel au cours d'une réaction catalytique de type NEMCA conduit à une modification de la différence de potentiel V_{WR} et donc de la fonction de travail moyenne $e\phi$ du catalyseur. Un courant positif fera augmenter $e\phi$ et un courant négatif la fera diminuer. D'un point de vue moléculaire, la variation de $e\phi$ est due à la migration des ions de ou vers la surface externe du catalyseur.

Exemples de systèmes

Dans un cas particulier, une certaine irréversibilité de la promotion électrochimique de catalyseurs a été mise en évidence [3]. Un catalyseur d'oxyde d'iridium qui subit une polarisation importante - plusieurs minutes sous au moins $100 \mu\text{A}$ - voit son activité modifiée de manière permanente après l'arrêt de la polarisation. L'amplitude de ce phénomène est liée à la durée de polarisation. On définit un facteur γ , rapport entre l'activité stationnaire obtenue après la fin d'une polarisation et l'activité initiale du catalyseur. Les valeurs du facteur γ que l'on peut obtenir peuvent aller jusqu'à 3, typiquement pour une polarisation de 120 minutes sous $100 \mu\text{A}$. Une polarisation d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas de modification permanente de l'activité. Une suite d'impulsions de polarisations d'une durée inférieure à 2 minutes ne provoque pas non plus d'activation permanente du catalyseur.

¹ La fonction de travail est définie comme la différence de potentiel que doivent vaincre les électrons de valence les moins liés pour être éjectés hors du solide.

La migration des ions O^- sur la surface du catalyseur provoque une lente augmentation de la vitesse de réaction. C'est la modification de la nature du catalyseur par la réaction des ions O^- avec IrO_2 pour former un oxyde supérieur $IrO_{2+\delta}$, phénomène lent, qui est responsable de l'activation permanente du catalyseur, la vitesse de réaction étant plus grande sur $IrO_{2+\delta}$ que sur IrO_2 .

L'effet NEMCA a également été mis en évidence en solution aqueuse à température ambiante, en particulier lors de réactions de décomposition d'aldéhyde avec formation d'hydrogène en solution alcaline [7].

Conclusion

L'effet NEMCA induit une nouvelle chimie des surfaces qui reste à explorer. La promotion électrochimique des réactions catalytiques hétérogènes est sans doute une application prometteuse de l'électrochimie. La modification de la sélectivité des réactions chimiques industrielles ou le traitement des effluents gazeux organiques en sont deux exemples.

1.2. Accès à des métaux actifs par voie électrochimique

1.2.1. Principes et applications utilisant le zinc

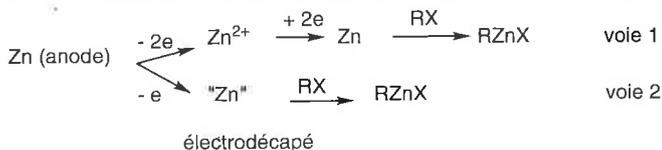
Jean-Yves Nedelec

Principes

Deux grandes approches peuvent être considérées, illustrées ci-après dans le cas du zinc.

1) Des ions métalliques, éventuellement issus de l'oxydation anodique d'un métal massif, sont réduits à la cathode pour donner un métal divisé très réactif (voie 1). Ceci peut être fait en présence du substrat organique, RX (généralement un halogénure), si RX est réduit plus difficilement que les ions métalliques; dans le cas contraire on envisagera une procédure en deux temps : formation du métal actif à la cathode, puis introduction des réactifs.

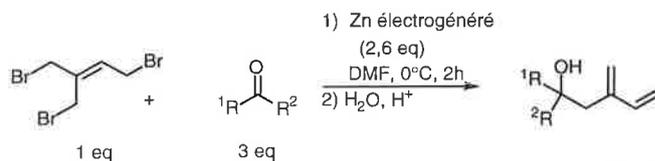
2) Le décapage anodique d'un métal massif (sous forme de barreau, plaque...) produit une surface métallique très réactive vis-à-vis des composés organiques (voie 2) (voir aussi l'activation électrochimique du magnésium, § 1.2.2.).



Remarque : ces deux processus peuvent intervenir simultanément au cours d'une électrolyse en cellule non divisée et mettant en jeu l'utilisation d'une anode consommable.

Applications

1) Utilisation de **zinc électrogénéré** : isoprénylation de dérivés carbonylés [8]



Le zinc actif est obtenu par électrolyse à courant constant dans une cellule non divisée, dans le DMF avec Zn/Pt comme anode/cathode. Les réactifs sont ensuite ajoutés et la réaction se déroule sans électricité.

2) Utilisation de l'électrodécapé :

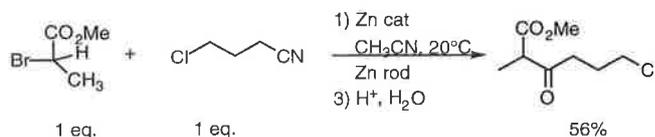
Les zinciques trifluorométhylés peuvent être préparés par électrolyse de CF_3Br dans le DMF avec une anode de zinc et une cathode d'acier inoxydable dans une cellule non divisée [9]. Les rendements faradiques sont supérieurs à 100 %, et ils sont d'autant plus élevés que l'intensité du courant est faible. Il a été montré que la réaction a lieu essentiellement à l'anode.



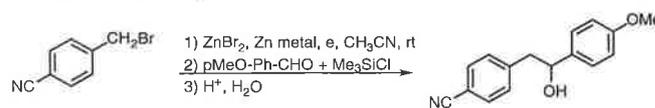
3) Combinaison des deux méthodes :

Il peut être avantageux de commencer une réaction par la réduction d'une petite quantité de Zn(II) en présence d'une anode de zinc puis d'ajouter l'halogénure et éventuellement un électrophile et de permettre à la réaction d'évoluer

- soit *sans électricité* (halogénures très réactifs comme α -bromoesters ou bromures allyliques et dont les zinciques sont très réactifs) [10].



- soit *en maintenant une faible intensité* (cas des bromures benzyliques dont par ailleurs les zinciques sont peu réactifs et nécessitent Me_3SiCl dans le couplage avec les aldéhydes) [11].



1.2.2. Activation électrochimique du magnésium

Christian Feasson

L'application de la technique d'électrosynthèse à anode sacrificielle de magnésium à la réduction d'espèces très réactives constitue une approche originale, mettant en jeu le phénomène d'activation électrochimique du magnésium (fig. 4). En effet, dans ce cas, le métal de l'anode électrodécapée devient suffisamment réducteur (malgré le fonctionnement anodique de l'électrode) pour donner naissance à une réduction chimique simultanée à la réduction électrochimique se produisant à la cathode [14].

C'est le cas de substrats phosphorés α -halogénés pour lesquels l'électrosynthèse constitue une voie d'accès simple

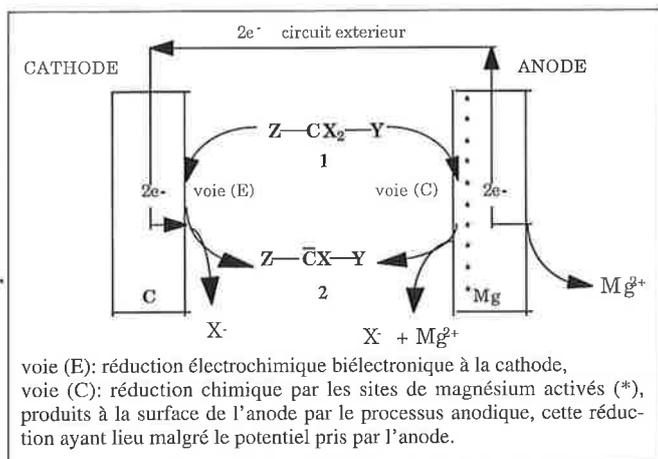


Figure 4.

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].

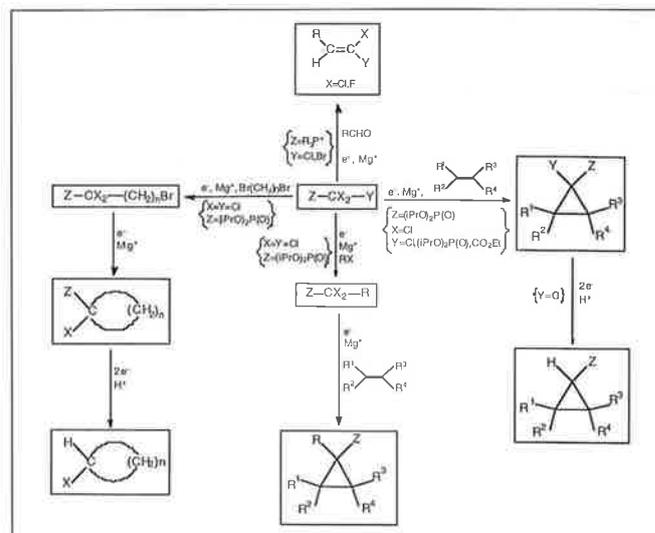


Figure 5.

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,

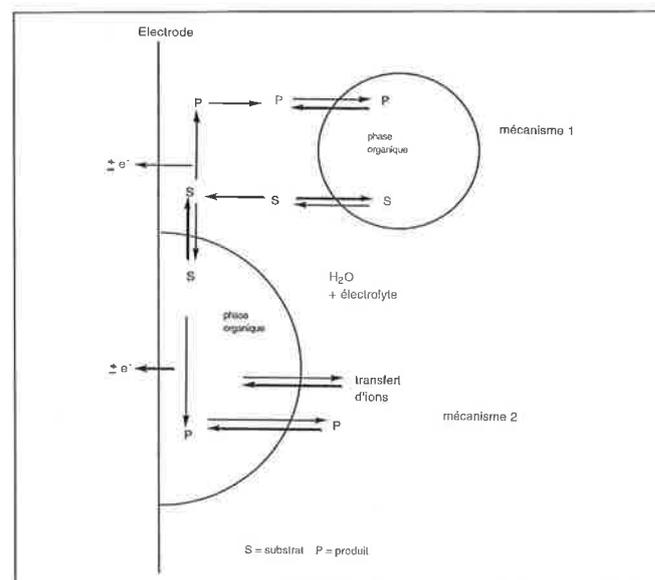


Figure 6 - Mécanismes d'oxydation ou de réduction directe en milieu émulsionné.

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].

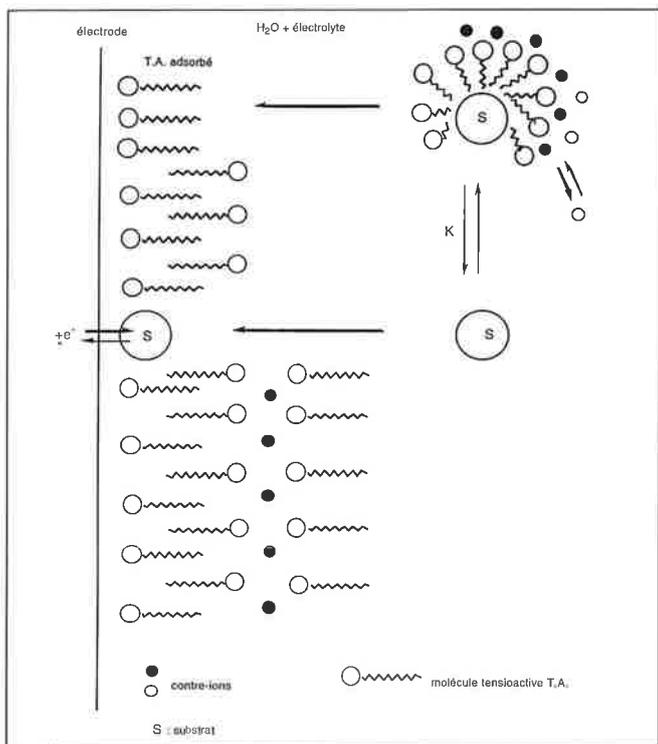


Figure 7 - Solutions micellaires : solubilisation du substrat, diffusion, adsorption et transfert électronique.

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].

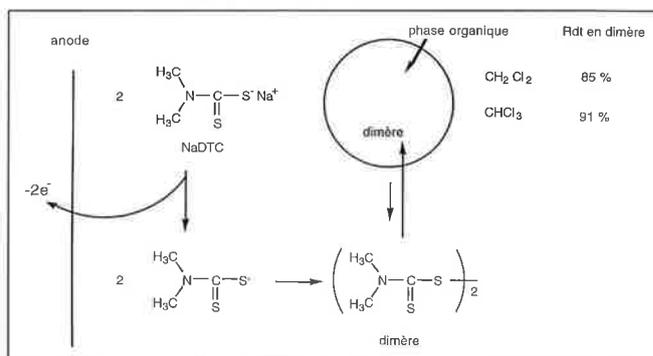


Figure 8 - Oxydation anodique du DTCNa en milieux émulsionnés [21].

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].

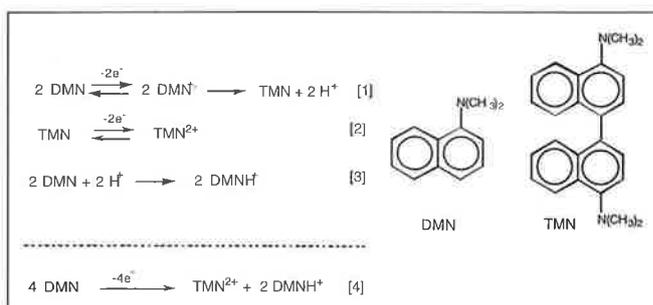


Schéma 1 - Oxydation anodique de la N,N-diméthyl-1-naphtylamine (DMN) [22, 23].

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].

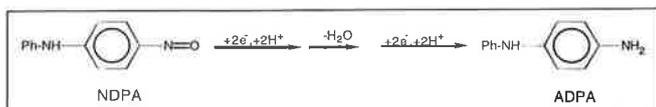


Schéma 2 - [24, 25].

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].

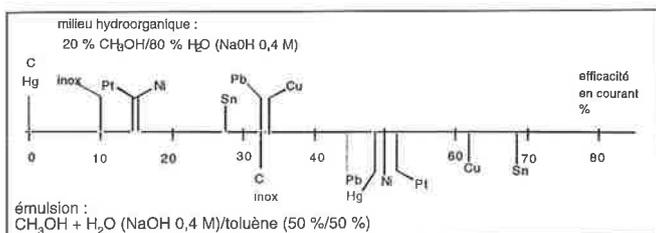


Figure 9 - Électrosynthèse de la 4-aminodiphénylamine par réduction de la nitrosodiphénylamine. Influence du milieu et de la nature de la cathode sur les efficacités en courant [26].

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.

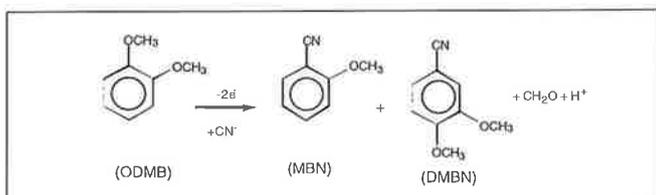


Schéma 3 - Cyanation anodique de l'*ortho*-diméthoxybenzène (ODMB).

En milieu organique (CH₃CN/Et₄N⁺CN⁻), seul le 2-méthoxybenzonitrile (MBN) est obtenu [29]. Un mélange de MBN et de 3,4-diméthoxybenzonitrile (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.

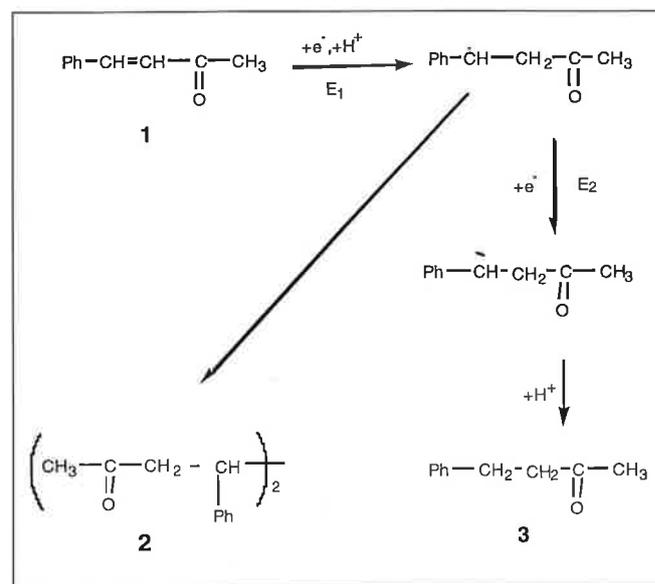


Schéma 4 [33].

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 1,8 V (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 méthylodécyl-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 cetyltriméthylammonium (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 didodécylméthylammonium (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.

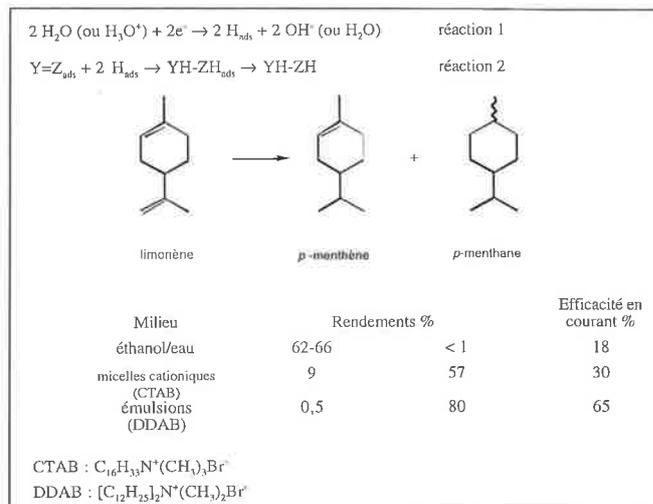


Schéma 5 - Electrohydrogénation catalytique. Résultats obtenus pour le limonène dans différents milieux après optimisation [36, 37, 38].

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] Varkaraki 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 *Electrokhimiya*), **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., Zahnow E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 4181.
- [30] Eberson 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., Bampfield H.A., Williams P.J., *J. Appl. Electrochem.*, **1983**, *13*, p. 593.
d) Fleischmann M., Tennakoon C.L.K., Gough P., Steven J.H., Korn 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] Chambriou 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. Électrochimie 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

des ultrasons en électroanalyse et en électrochimie des métaux. Cependant, depuis une quinzaine d'années, l'électrochimie organique sous ultrasons a suscité un regain d'intérêt et est devenue un domaine d'investigation important de la sonoélectrochimie.

L'utilisation des ultrasons en électrosynthèse organique peut intervenir essentiellement à deux niveaux :

- avant électrolyse, pour la préparation et l'activation des électrodes,
- pendant l'électrolyse, pour assister la réaction.

Préparation de catalyseurs

Les ultrasons ont été utilisés pour la préparation et le traitement de catalyseurs. Leurs effets sur la cristallisation des solides se traduit par des tailles de particules plus petites avec une distribution plus étroite. Ainsi, la réduction de sels métalliques sous ultrasons conduit à la production de catalyseurs avec une activité supérieure à celle observée pour des catalyseurs préparés sous agitation mécanique conventionnelle.

D'autre part, différentes méthodes d'analyse de surfaces (rayon X, spectroscopie Auger...) ont révélé que le nickel de Raney traité par les ultrasons présentait une meilleure activité : augmentation du nombre de sites catalytiques et élimination des impuretés passivantes.

L'oxydation du di-acétone-L-sorbose (DAS) en acide cétogulonique (DAG) est une étape de la synthèse de la vitamine C. Cette réaction a été au Laboratoire de Génie Chimique, à l'ENSIGC de Toulouse en collaboration avec EDF. Elle a été menée dans un réacteur de type Grignard modifié; L'anode était constituée de mousse de nickel. Une suspension d'hydroxyde de nickel jouait le rôle de médiateur d'oxydation et d'électrode volumique. La contre-électrode était en titane platiné et un séparateur en polyéthylène était intercalé entre les deux électrodes. Le réacteur comportait un seul compartiment. L'irradiation ultrasonore à 500 kHz de ce médiateur en suspension provoque une diminution importante du diamètre moyen des particules d'hydroxyde de nickel (autour de 0,12 mm au lieu de 0,88 mm avant sonication). La diminution de la taille des particules d'hydroxyde de nickel a permis de diminuer la quantité de médiateur engagée pour l'électrolyse : il est donc beaucoup plus efficace. Pour traiter la même quantité de DAS, la quantité d'oxyde de nickel nécessaire pour obtenir un rendement chimique de 85 % est divisée par 10 (passage de 80 à 8 g/L de médiateur) [6].

Électrosynthèse

En ce qui concerne la conduite des réactions d'électrosynthèse organique ou organométallique proprement dites, une des premières recherches menées dans le domaine a concerné la synthèse de dianions Se_2^{2-} et Se^{2-} [7] directement à partir d'une poudre de sélénium avec une cathode en carbone. La méthode a été appliquée avec succès pour la production de Te_2^{2-} et Te^{2-} à partir de tellure. Ces composés ont pu être utilisés *in situ* dans des solvants aprotiques tels que le DMF ou le THF pour la synthèse de composés sélé-

niens ou telluriens par réaction nucléophile avec des halogénoalcanes. La synthèse de diarylchalcogénures non symétriques par électroréduction de chalcogénures diarylés symétriques à une électrode de carbone a également été rapportée. L'anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^-$ peut ainsi être obtenu puis l'électroréduction est poursuivie sous ultrasons après ajout de bromobenzonitrile pour conduire à $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CN}$ avec un rendement de 57 %. Ce mécanisme $\text{S}_{\text{NR}}1$ a été plus tard exploité pour produire des phénylsélénobenzophénones et leurs analogues dérivés du tellure [8-11].

La synthèse de composés de type polysilanes a pu être menée en milieu aprotique à l'aide d'une anode consommable de Mg, Al ou Cu et dans une cellule non divisée. Dans le cas d'un précurseur tel que le $\text{C}_6\text{H}_5\text{MeSiCl}_2$, l'irradiation de la cellule d'électrolyse permet d'augmenter de façon sensible le rendement en polysilane (de 22 à 33 %) [12]. D'autres applications apparentées concernent l'électrosynthèse de polymères de germanium ou copolymères de type silane-germanium à partir de dérivés dihalogénés.

Une autre application des ultrasons en électrochimie organique concerne la polymérisation en chaîne électroinitiée. Lors de la copolymérisation de l'isoprène avec le α -méthyl styrène à une électrode de platine et en cellule divisée, l'irradiation ultrasonore permet de travailler à des potentiels plus bas. Le copolymère 50/50 est obtenu à un potentiel de - 2,6 V (/Ag/Ag⁺) contre - 3 V sans ultrasons [13].

Dans le domaine des polymères conducteurs, la qualité des films de polythiophène déposés à une électrode peut être améliorée par les ultrasons [14].

Dans tous les exemples précités, les ultrasons sont utilisés en électrochimie organique pour faciliter une réaction attendue et cette activation est toujours à prendre en compte dans les réactions d'électrosynthèse organique. Toutefois, la possibilité que les ultrasons puissent intervenir directement dans le mécanisme d'une réaction électrochimique n'a été mise en évidence qu'à la fin des années 80. La réaction qui illustre en premier ces effets est l'électrooxydation d'anions carboxylates (réaction de Kolbe) [15-19]. La présence d'ultrasons affecte la distribution des produits en favorisant un mécanisme à deux électrons et en augmentant la proportion d'alcène produit. Les effets des ultrasons sur cette réaction sont décrits en détail par Walton dans une revue consacrée à la sonoélectrochimie [20].

Plus récemment, les ultrasons ont également été employés dans les réactions d'électroréduction. Un rendement de 70 % en *p*-aminophénol a pu être obtenu par conversion du nitrobenzène, à une échelle de 50 g, en présence d'un tensioactif non ionique et en milieu sulfurique [21]. Un travail récent s'est focalisé sur le contrôle par les ultrasons de la sélectivité de produits issus des réactions d'électroréduction. La réduction du benzaldéhyde [22, 23], de l'acide benzoïque ou de l'acétophénone illustrent bien l'objectif poursuivi. Dans tous les cas, il semble que les ultrasons favorisent la voie de réduction qui implique l'échange du plus petit nombre d'électrons par molécule au contraire de la réaction d'électrooxydation pour laquelle l'échange du plus grand nombre d'électrons est favorisé. Cependant, dans l'état actuel des connaissances, les

généralisations restent hasardeuses. Beaucoup d'autres réactions d'électroréduction ont été menées sous ultrasons comme l'électroréduction d'halogénures de méthyle à une électrode d'étain réactive [20]. Des composés inhabituels peuvent être électrogénérés sous ultrasons comme le tétramésityldisilène obtenu à partir du dichlorodimésitylsilane avec des rendements supérieurs à 90 % [23].

La réaction d'électroréduction des cétones aromatiques en milieu neutre a été choisie comme exemple d'illustration de l'activation ultrasonore. Cette réaction a été étudiée à l'Institut de Technologie de Tokyo [23] et plus récemment au Laboratoire de Génie Chimique, à l'ENSIGC de Toulouse [24]. La réduction de l'acétophénone en milieu neutre donne naissance à un radical anion (I) qui par protonation fournit un radical (II). Ce radical est plus facilement réductible que la cétone et se transforme, au cours d'une deuxième réduction, en alcool.

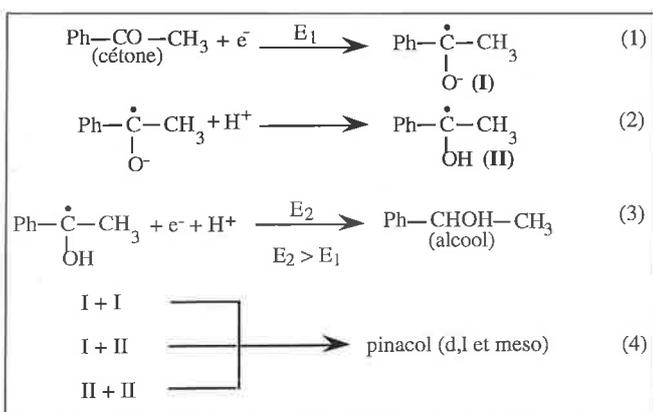


Figure 1 - Schéma réactionnel de l'électroréduction de l'acétophénone en milieu neutre.

L'application d'un champ ultrasonore provoque l'accélération du transfert des radicaux au sein de la solution où ils peuvent réagir entre eux pour donner le produit de couplage recherché : le pinacol. Les ultrasons permettent d'orienter la compétition alcool/pinacol préférentiellement vers la réaction de dimérisation. Ainsi, le rapport alcool/pinacol reste autour de 7 sans ultrasons et peut tendre vers 1 sous irradiation ultrasonore à 20 kHz, après passage de 2F/mole d'acétophénone [25]. Par ailleurs, la présence d'ultrasons autorise l'utilisation d'une électrode de zinc plus sélective mais passivée très rapidement par un film de pinacol dans les conditions ordinaires. Cette réaction permet donc de mettre à profit trois effets différents des ultrasons : l'agitation de la solution qui conduit à l'accélération du transfert de matière, le décapage de l'électrode qui prévient la formation d'un film de pinacol passivant, le dégazage de la solution qui permet d'éliminer l'oxygène formé à l'anode.

Une autre illustration de l'incidence des ultrasons sur la sélectivité des réactions d'électrosynthèse concerne la réduction de composés gem-dichlorés par le procédé à anode soluble [26]. Il est en général aisé d'obtenir le produit de réduction partielle : le monochloronorcarane; le remplacement du deuxième atome de chlore par un atome d'hydrogène est beaucoup plus difficile. Lors de la réduction du dichloronorcarane sur cathode de zinc, la superposition d'un champ ultrasonore au champ électrique permet d'obtenir le

norcarane (produit de réduction totale) de façon presque quantitative.

L'irradiation ultrasonore produit donc des effets bénéfiques dans les réactions d'oxydation et de réduction électrosynthétiques et peut jouer un rôle avant, pendant et après les phénomènes électrochimiques fondamentaux. En augmentant la sélectivité des réactions, en accélérant le transfert des substrats à l'électrode et en diminuant les tensions de cellules requises, les ultrasons offrent de nouvelles perspectives à l'électrosynthèse organique. Toutefois, l'aspect énergétique et le coût encore élevé des appareillages ultrasonores doivent être pris en compte afin de décider de la viabilité de tels procédés.

Application à l'électrodépollution

Dans le domaine du traitement des eaux, l'électrochimie permet l'oxydation directe ou indirecte de composés tels que les phénols ou les polychlorophénols [27, 28]. Cependant, ces procédés sont souvent pénalisés par des temps de réaction trop longs ou par des besoins en énergie trop importants. Certains auteurs se sont intéressés à l'apport des ultrasons sur de tels systèmes.

Par exemple, Mizzera [29] a montré que la superposition d'un champ acoustique à un champ électrique appliqué lors de la dégradation des phénols conduit à un taux de conversion élevé et produit essentiellement l'acide maléique. Pétrier *et al.* [30] ont réalisé la dégradation de chlorophénols et du benzène sous ultrasons. Ces produits plus volatils que le phénol migrent à l'intérieur des bulles de cavitation où ils sont pyrolysés. Les travaux de Connors et Rusling [31] sur la déchloration électrocatalytique des biphenyls polychlorés en biphenyls ont montré que l'apport des ultrasons améliore le taux de conversion d'un facteur trois tout en diminuant notablement la durée d'électrolyse.

Au Laboratoire de Génie Chimique, Trabelsi [32] a étudié l'oxydation du phénol par voie sonochimique à plusieurs fréquences. Après 60 minutes de sonoélectrolyse à 80 kHz, il obtient de la *p*-quinone qui représente un produit plus toxique que le phénol lui-même. A 540 kHz par contre, la quinone n'est plus présente dans le milieu, ce qui rend ce procédé intéressant. Enfin, il a été nécessaire d'optimiser la géométrie et la position des électrodes au sein du réacteur sono électrochimique. Dans ce but, Trabelsi *et al.* [33] ont exploré la distribution des effets ultrasonores à l'aide d'une sonde électrochimique : il s'agit d'une électrode dorée où l'on réalise la réduction du ferricyanure en milieu alcalin sous contrôle diffusionnel. Cette réaction est donc sensible aux effets mécaniques de la cavitation : le courant limite mesuré peut être relié à l'intensité de la cavitation. Ces mesures ont permis de mettre en évidence les zones de plus forte intensité ultrasonore.

A titre d'exemple, sous ultrasons seuls à 540 kHz, la dégradation presque totale du phénol s'obtient en 100 minutes pour une solution chargée à 89 mg/L. Le couplage ultrasons-électrochimie permet d'obtenir une dégradation de 95 % en 10 minutes, sur électrode de titane platiné et en milieu NaCl [34]. Des améliorations de ce procédé peuvent être obtenues en utilisant un autre électrolyte support que

NaCl pour éviter les produits de dégradation organochlorés et l'utilisation d'électrodes de type semi-conducteur, elles mêmes génératrices de radicaux OH°.

Références de la partie 3

- [1] Suslick K. S., *Ultrasound : its Chemical, Physical and Biological effects*, VCS Publishers, Weinheim RFA, 1988.
- [2] Moriguchi N., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1934, 55, p. 349.
- [3] Schmid G., Ehret L., *Z. Elektrochem.*, 1937, 43, p. 597.
- [4] Piontelli R., *Atti Accad. Lincei, Classe Sci. Matem; Fis. Nat.*, 1938, 27, p. 581.
- [5] Mason T. J., Lorimer J. P., Walton D. J., *Ultrasonics*, 1990, 28, p. 333.
- [6] Ait-Lyazidi H., *Doctorat d'Etat, Université des Sciences de Meknes*, 1996.
- [7] Gautheron B., Tainturier G., Degrand C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, p. 5579.
- [8] Degrand C., *J. Chem. Soc. Commun.*, 1986, p. 1113.
- [9] Degrand C., *J. Org. Chem.*, 1987, 52, p. 1421.
- [10] Degrand C., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 283, p. 239.
- [11] Degrand C., Prest R., Nour M., *Phosphorous Sulfur*, 1987, 38, p. 201.
- [12] Shono T., Kashimura S., Ishifune M., Nishida R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, p. 1160.
- [13] Akbulut U., Toppare L., Yurtas B., *Polymer*, 1986, 27, p. 803.
- [14] Osawa S., Ito M., Tanaka K., Kuwano J., *Synthetic Metals*, 1987, 18, p. 145.
- [15] Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Smith G., Walton D. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, p. 603.
- [16] Tashiro M., Tsuzuki H., Goto H., Mataka S., 1991, *Chem. Express*, 6, p. 403.
- [17] Walton D. J., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., *Synth. Commun.*, 1990, 20, p. 1843.
- [18] Mason T. J., Lorimer J. P., Bates D. M., *Ultrasonics*, 1992, 30, p. 40.
- [19] Lorimer J.P., Mason T.J., Mistry B.P., *Ultrasonics*, 1990, 25, p. 23.
- [20] Walton D.J., Phull S. S., *Advances in Sonochemistry*, 1996, 4, p. 205.
- [21] Abohe M., Matsuda K., Nonaka T., *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1994, 62, p. 1298.
- [22] Nonaka T., Matsuda K., Atobe M., *Chem. Lett.*, 1994, p. 1619.
- [23] Ono Y., Nishiki Y., Nonaka T., *Chem. Lett.*, 1994, p. 1623.
- [24] Ghanem-Lakhal A., Cognet P., Berlan J., Delmas H., Wilhelm A.-M., Fabre P.-L., *Fourth European symposium on Electrochemical Engineering*, CHISA '96, Prague, 1996.
- [25] Molle C., Ghanem-Lakhal A., Cognet P., Delmas H., Wilhelm A.-M., Fabre P.-L., *ECCE-I*, Florence, 1997.
- [26] Ghanem-Lakhal A., Belmont C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *Entropie*, 1996, 195, p. 1.
- [27] Plattner E., Comminelis C., *Process Technologies for water treatment*, Plenum, In S. Stucki ed., New York, 1988.
- [28] Comminelis C., Pulgarin C., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 1403.
- [29] Mizzera J., *brevet n° 119 155*, Pologne, 1982.
- [30] Pétrier C., Jeunet A., Luche J.-L., Reverdy G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 3148.
- [31] Connors T. F., Rusling J. F., *Chemosphere*, 1984, 13, p. 415.
- [32] Trabelsi F., *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1995.
- [33] Trabelsi F., Ait-Lyazidi H., Berlan J., Fabre P.-L., Delmas H., Wilhelm A.-M., *Ultrasonics*, 1996, 3, p. 125.
- [34] Trabelsi F., Ait-Lyazidi H., Berlan J., Fabre P.-L., Delmas H., Wilhelm A.-M., *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, p. 1857.

4. Électrodépollution : traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques

Didier Gandini, Christos Comminellis, Noureddine Belhadj Tahar, André Savall

1. Introduction

Le traitement des eaux résiduaires chargées en matières organiques pose un important problème dans l'industrie chimique. Ces vingt dernières années, des efforts croissants ont été fournis par les industriels pour limiter ces pollutions à la source par l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la maîtrise du traitement des déchets dès leur production.

Lorsqu'une industrie est confrontée à un problème de traitement d'effluents, une réflexion multiple est nécessaire car la méthode universelle et simple n'existe pas. Les rejets industriels présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette extrême diversité explique les efforts consentis actuellement par les industriels dans la recherche de technologies de traitement appropriées à chaque situation. Des méthodes physico-chimiques, électrochimiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé.

Si l'électrochimie a prouvé son efficacité dans les procédés de destruction d'effluents aussi nocifs que les cyanures par oxydation [1], ou encore la récupération de métaux lourds par réduction cathodique [2], elle peut aussi apporter sa contribution pour le traitement des solutions aqueuses chargées en matières organiques sous forme d'un :

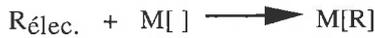
i) prétraitement avant un traitement biologique, pour transformer les composés non biocompatibles en produits biodégradables,

ii) traitement final pour l'oxydation complète des composés organiques en dioxyde de carbone.

2. Mécanisme d'oxydation électrochimique des composés organiques en solution aqueuse

Le processus d'oxydation électrochimique d'un composé organique R est précédé par une étape de transport par diffusion-convection du réactif en solution (R_{sol}) puis

par l'adsorption de celui-ci sur les sites catalytiques de l'anode.



Il est maintenant admis que l'étape préalable à l'oxydation d'un composé organique en solution aqueuse sur une anode recouverte d'un oxyde métallique MO_x est l'oxydation de l'eau à un seul électron conduisant à la formation d'un radical hydroxyle adsorbé :



La réactivité du radical hydroxyle adsorbé dépend de la nature du matériau d'anode. La figure 1 présente schématiquement un modèle qui distingue deux mécanismes réactionnels d'oxydation des produits organiques avec dégagement simultané d'oxygène sur une électrode d'oxyde métallique MO_x (réactions 3 et 4) [3]. Cette distinction est basée sur la possibilité d'interaction chimique entre le radical hydroxyle adsorbé avec l'oxygène de l'oxyde MO_x . Il se forme un oxyde métallique de degré supérieur (MO_{x+1}) par incorporation d'un atome d'oxygène chimisorbé (réaction 2) dans le cas des oxydes de faible surtension de dégagement d'oxygène (IrO_2 , RuO_2 ...). Le transfert d'atomes d'oxygène est alors un processus de catalyse redox hétérogène ; MO_{x+1}/MO_x est un couple redox, fixé à la surface de l'électrode, et qui oxyde sélectivement le composé organique (réaction 6). Cette voie est la conversion électrochimique :



Pour les oxydes métalliques ne permettant pas la formation d'oxydes supérieurs, il y a physisorption du radical hydroxyle sur l'oxyde MO_x ; c'est le cas des oxydes métalliques à forte surtension de dégagement d'oxygène tels que SnO_2 et PbO_2 [4]. L'oxydation par les radicaux hydroxyle adsorbés est dans ce cas non sélective et peut conduire à la dégradation des composés organiques jusqu'au terme CO_2 (fig. 1, réaction 5) :

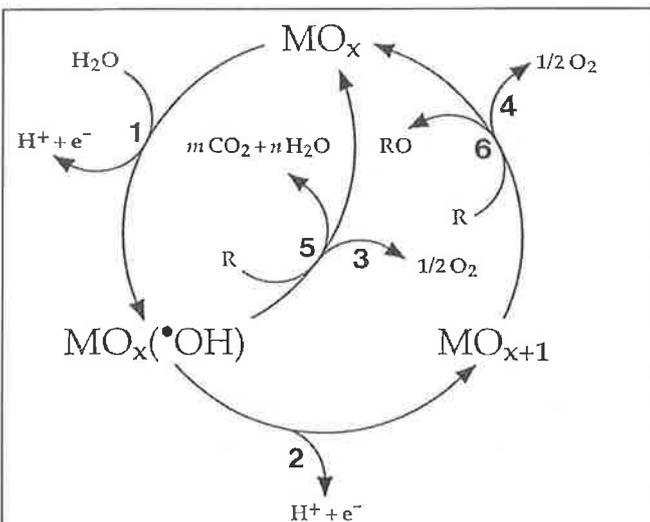


Figure 1 - Schéma général lors de la conversion (6), combustion (5) des produits organiques (R) avec dégagement simultané d'oxygène (3,4).

Ces deux schémas réactionnels d'oxydation (par le couple redox MO_{x+1}/MO_x et par les radicaux hydroxyle adsorbés $MO_x[OH]$) des composés organiques représentent les deux cas extrêmes [3, 5]. Chaque matériau d'anode est en réalité le siège d'une compétition entre les deux voies avec, dans certains cas particuliers, une dominance de l'une ou l'autre voie. Pour les deux types d'oxydes métalliques, la réaction concurrente aux réactions de transfert d'atomes d'oxygène est la formation de l'oxygène moléculaire (fig. 1, réactions 3 et 4).

3. Étude d'un exemple : oxydation anodique d'une solution de phénol sur PbO_2

L'anode de PbO_2 est préparée au laboratoire par oxydation électrochimique d'une solution de nitrate de plomb [6]. Le dépôt de PbO_2 est réalisé sur un substrat de titane recouvert de quelques couches d'un mélange conducteur d'oxydes métalliques ($IrO_2-Ta_2O_5$), ou directement, sur le tantale. C'est un dépôt solide, gris, conducteur et présentant une bonne résistance à la corrosion.

La figure 2 montre la variation de la composition d'une solution de phénol, initialement à la concentration de 21 mmole dm^{-3} et à pH 2, soumise à l'électrolyse sur une anode en Ta/PbO_2 . Il se forme tout d'abord de l'hydroquinone et du catéchol par un transfert d'atomes d'oxygène par l'intermédiaire d'un radical hydroxyle adsorbé [7]. L'hydroquinone, produit majoritairement formé, s'oxyde ensuite par transfert direct d'électrons à la surface de l'anode en 1,4-benzoquinone. Tous ces produits aromatiques sont toxiques ; en particulier, la 1,4-benzoquinone est 100 fois plus toxique que le phénol [8]. L'oxydation de la 1,4-benzoquinone conduit, après ouverture du cycle aromatique, à des acides carboxyliques aliphatiques biodégradables tels que les acides maléique, fumarique, oxalique et formique ; l'acide maléique est l'acide principalement formé. Le terme final de la dégradation du phénol est le dioxyde de carbone. Au cours de l'électrolyse de solutions de phénol, il se forme en milieu acide des polymères insolubles dont la quantité

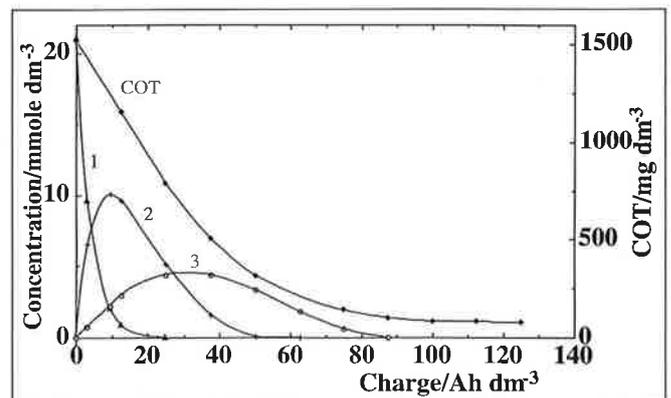


Figure 2 - Variation de la concentration du phénol, 1,4-benzoquinone, acide maléique et du carbone organique total durant l'électrolyse d'une solution de phénol ($V = 160 \text{ cm}^3$) sur une anode de Ta/PbO_2 ($S = 20 \text{ cm}^2$). Concentration initiale de phénol 21 mmole dm^{-3} ; densité de courant anodique 100 mA cm^{-2} ; température $70 \text{ }^\circ\text{C}$; pH = 2. (1) phénol, (2) 1,4-benzoquinone, (3) acide maléique, (COT) carbone organique total.

Les mesures réalisées avec différents composés monosubstitués du benzène (-R : -OH ; -NH₂ ; -COOH ; -SO₃ et -NO₂) ont permis de comparer leur comportement vis-à-vis de l'oxydation électrochimique. Les groupements donneurs d'électrons (-OH et -NH₂) favorisent la dégradation électrochimique du cycle aromatique aux dépens de la réaction parasite de dégagement de l'oxygène et conduisent par conséquent à des rendements faradiques élevés. En revanche, les groupements attracteurs (-COOH, -SO₃ et -NO₂) augmentent plutôt la résistance à l'oxydation du cycle aromatique et diminuent le rendement en courant [9]. Ceci montre le caractère électrophile de l'oxydation électrochimique des composés organiques.

5. 2. Influence des paramètres opératoires (concentration, pH et densité de courant anodique)

Influence de la concentration du composé organique

L'expérience montre que le rendement faradique moyen s'accroît lorsque la concentration du composé organique augmente. La *figure 3* en donne un exemple dans le cas de l'oxydation du phénol sur une anode de PbO₂ [7]. Les réactions d'oxydation du substrat organique et de ses intermédiaires sont favorisées aux dépens de la réaction concurrente de formation de l'oxygène moléculaire. Il a été démontré que sur une anode en PbO₂, la vitesse de disparition du phénol est limitée par le transport de celui-ci du sein de la solution à la surface de l'électrode. L'augmentation du rendement faradique moyen est interprétée en terme d'un accroissement du flux de phénol et de ses intermédiaires réactionnels vers la surface de l'électrode. Dans le cas du phénol, le rendement faradique moyen baisse au cours de l'électrolyse en raison de la diminution de la concentration du phénol et de ses intermédiaires réactionnels [7].

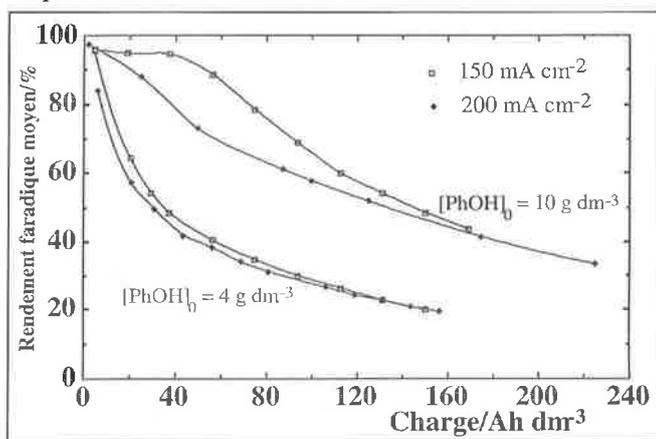


Figure 3 - Influence de la concentration initiale du phénol et de la densité de courant anodique sur le rendement faradique moyen lors de l'électrolyse d'une solution de phénol ($V = 160 \text{ cm}^3$) sur une anode de Ta/PbO₂ ($S = 20 \text{ cm}^2$). Température = 70 °C ; pH initial = 2.

Un modèle théorique basé sur le mécanisme présenté dans la *figure 1* a été développé et a conduit à la relation (10) qui relie le rendement faradique η à la concentration du composé organique C_{org} [10].

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{C_{\text{org}}} \quad (10)$$

k_1 est une constante qui dépend de la nature du composé organique et caractérise sa vitesse d'oxydation ;

k_2 est une constante qui dépend de la nature du matériau d'électrode et gouverne la vitesse de dégagement de l'oxygène.

Ce modèle a été vérifié dans le cas de l'oxydation de l'isopropanol en acétone sur l'électrode de IrO₂ [11].

Influence du pH et de la densité de courant anodique

L'oxydation électrochimique des composés organiques dépend fortement de la valeur du pH de la solution traitée. Les études effectuées avec quelques composés organiques tels que le phénol, la 1,4-benzoquinone, l'aniline et l'acide benzoïque ont démontré que le rendement en courant augmente avec le pH de la solution maintenu constant au cours de l'électrolyse. Pour une solution aqueuse de phénol à la concentration initiale de 2 g dm⁻³, le rendement faradique est pratiquement indépendant de la densité de courant anodique pour des valeurs inférieures à 100 mA cm⁻² [12]. En revanche, pour des solutions de phénol plus concentrées (4 et 10 g dm⁻³), le rendement faradique moyen diminue quand la densité de courant anodique augmente (*fig. 3*) [7]. Lors de l'électrolyse du phénol (10 g dm⁻³) sous une densité de courant anodique égale à 150 mA cm⁻² (*fig. 3*), le rendement faradique moyen demeure légèrement inférieur à 100 % jusqu'à environ 40 Ah dm⁻³. Ceci montre que, sous cette densité de courant, les réactions d'oxydation du phénol et de ses intermédiaires réactionnels ne sont pas limitées par le transport de matière au début de l'électrolyse.

6. Exemples d'application du traitement électrochimique

Le traitement électrochimique de solutions aqueuses chargées en matières organiques peut être utilisé soit comme un prétraitement avant un traitement biologique pour transformer les composés organiques toxiques en produits biodégradables, soit comme un traitement final par oxydation complète des matières organiques en dioxyde de carbone.

6. 1. Prétraitement avant un traitement biologique

Le but de ce prétraitement est de transformer les composés non biocompatibles (toxiques ou/et non biodégradables) en produits biocompatibles (non toxiques et biodégradables). Une représentation schématique de ce mode d'application est montrée à la *figure 4*. L'efficacité globale du traitement dépend de la quantité d'électricité nécessaire à la transformation des substances non biocompatibles (non-Bio) en substances biocompatibles (Bio) et de la vitesse de biodégradation après le prétraitement électrochimique.

Pour minimiser la quantité d'électricité et augmenter en même temps la vitesse de biodégradation, un prétraitement ayant pour but l'élimination du groupe fonctionnel responsable de la toxicité ou de la non-biodégradabilité a été effectué. La 1,4-benzoquinone est un composé toxique type fréquemment présent dans les effluents industriels ou se formant comme un intermédiaire du traitement oxydant de

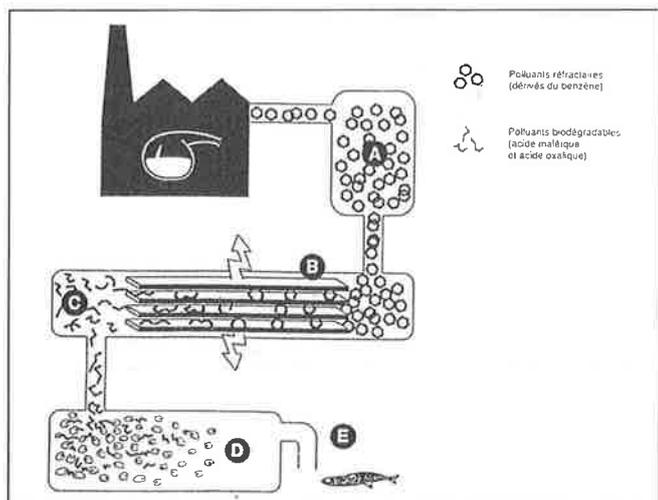


Figure 4 - Représentation schématique du couplage des traitements électrochimique et biologique. L'eau usée contenant des polluants « réfractaires » (A) est conduite vers un réacteur électrochimique (B), où les polluants sont dégradés en molécules plus petites (C) afin que les bactéries puissent les assimiler sans problème dans une station d'épuration (D). Finalement, l'eau est rendue à la rivière (E).

certaines composés aromatiques. Sa forte toxicité peut perturber le fonctionnement des installations de traitement biologique. Le suivi analytique par HPLC de la solution au cours de l'électrolyse a mis en évidence la disparition de la 1,4-benzoquinone et la formation d'acides aliphatiques biodégradables tels que les acides maléique, fumarique, mésooxalique et oxalique (fig. 5). L'étude de la dégradation de la 1,4-benzoquinone par couplage des procédés électrochimique et biologique vise à minimiser la quantité d'électricité nécessaire et par conséquent le coût du traitement. En effet, les acides aliphatiques non toxiques sont très réfractaires à l'oxydation électrochimique, par contre, il est facile de les traiter par voie biologique. Les mesures de toxicité et de biodégradabilité permettent de savoir à quel moment l'électrolyse peut être interrompue pour laisser place au traitement biologique [8].

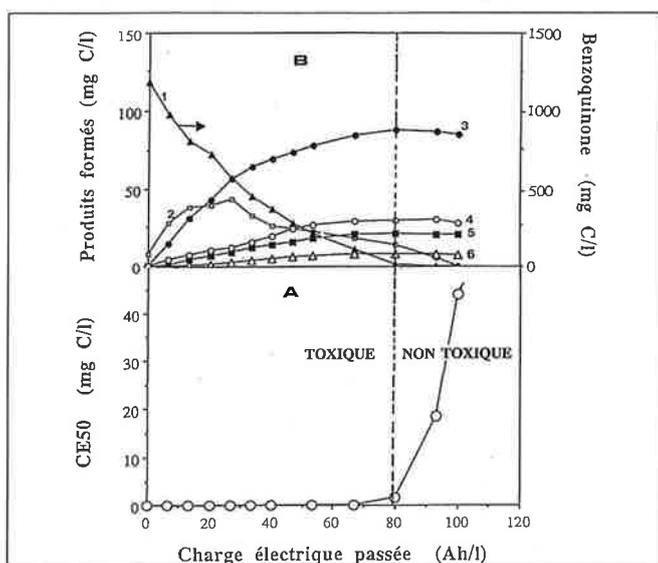


Figure 5 - Évolution de la toxicité (A) et des intermédiaires d'oxydation électrochimique exprimés en carbone organique total (COT) (B) d'une eau résiduaire modèle contenant de la benzoquinone, en fonction de la charge passée. (1) Benzoquinone, (2) Hydroquinone, (3) Acide maléique, (4) Acide oxalique, (5) Acide mésooxalique, (6) Acide fumarique. Conditions : Benzoquinone 1,6 g/L, Na_2SO_4 150 g/l, pH 2, densité de courant 50 mA/cm², anode Ti/IrO₂.

6. 2. Traitement final

Le but de ce traitement est l'oxydation complète en CO₂ des produits organiques. Ce mode de traitement relativement coûteux est applicable seulement dans le cas où l'industrie en question ne dispose pas d'une station d'épuration biologique. Le traitement final (minéralisation) par voie électrochimique a été testé à l'échelle pilote dans le cas d'une solution aqueuse de phénol avec des électrodes à forte surtension de dégagement d'oxygène en SnO₂ et PbO₂ (fig. 6) [12, 13] mais aussi avec des électrodes classiques (IrO₂) pour l'oxydation de composés organiques par voie directe [14] ou indirecte par l'intermédiaire d'ions chlorure [15].

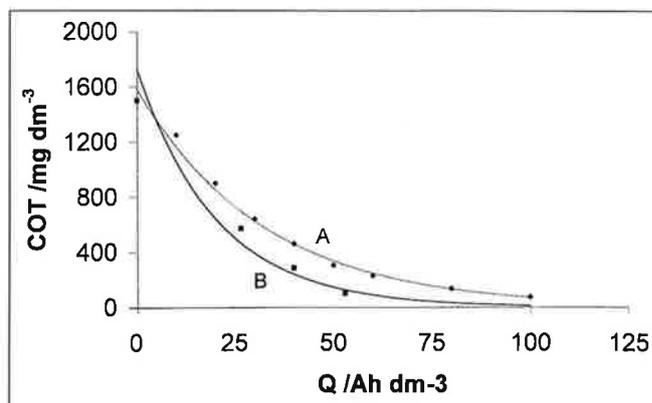


Figure 6 - Évolution du COT pendant le traitement d'une solution aqueuse contenant du phénol avec des électrodes PbO₂ (A) et SnO₂ (B).

6. 3. Résultats expérimentaux avec quelques eaux résiduares industrielles

Une collaboration étroite entre l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et quelques industries (Lonza, BP International...) a démontré les possibilités du traitement électrochimique dans le cas d'eaux résiduares chargées en matières organiques. Les essais ont été effectués à l'échelle du laboratoire en utilisant un réacteur bipolaire de 10,8 dm² de surface anodique ou à l'échelle pilote avec un réacteur de 1,6 m² de surface anodique.

7. Considérations économiques

La consommation spécifique d'énergie électrique E_{sp} est donnée par :

$$E_{sp} = \frac{V_c \times I \times t}{V \times \text{DCO}} \quad (11)$$

Elle peut être calculée en kWh par kg de DCO éliminé à partir de la relation (12) :

$$E_{sp} = 3,35 \frac{V_c}{\eta} \quad (12)$$

La différence de potentiel V_c entre l'anode et la cathode dépend de la résistivité électrique de l'eau résiduaire, de la densité de courant anodique et de la distance entre les électrodes. La représentation graphique de l'équation (12) est donnée à la figure 7 pour différentes valeurs de V_c . On constate que la consommation spécifique d'énergie électrique E_{sp} augmente considérablement pour des valeurs de

$\bar{\eta}$ inférieures à 0,4. La valeur minimale de E_{sp} ($E_{sp} = 5,7$ kWh/kg DCO) est obtenue pour $\bar{\eta} = 1$ et $V_c = 1,7$ V.

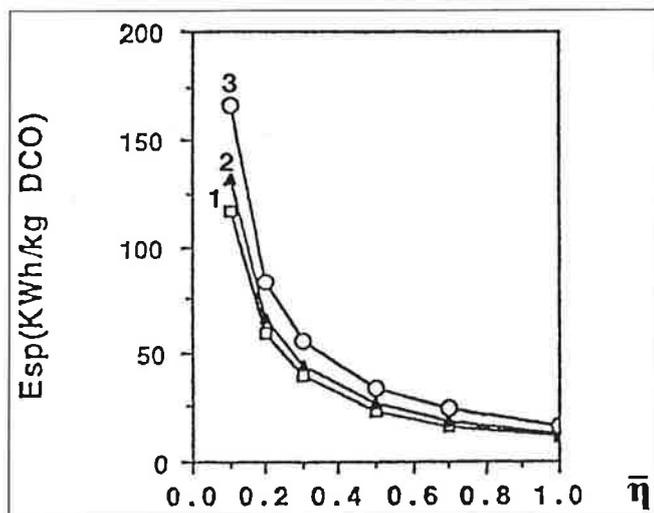


Figure 7 - Influence du rendement en courant $\bar{\eta}$ sur la consommation spécifique d'énergie électrique (E_{sp}) pour le traitement électrochimique d'eaux résiduaires. Représentations graphiques de l'éq. (12) pour différents potentiels de cellule (V_c), (1) $V_c = 3,5$ V; (2) $V_c = 4$ V; (3) $V_c = 5$ V.

Concernant la surface anodique S (m^2) nécessaire pour effectuer le traitement électrochimique, elle peut être calculée à partir de la relation (13).

$$S = 3,35 \frac{P}{i \bar{\eta}} \quad (13)$$

P : DCO à éliminer (kg DCO/h)

i : densité de courant anodique (kA/m^2)

8. Conclusion

L'oxydation électrochimique d'un composé organique s'accompagne toujours d'un dégagement d'oxygène qui est à l'origine de la diminution du rendement en courant. La vitesse de cette réaction parasite dépend de la nature du matériau d'anode et en particulier de sa surtension de dégagement d'oxygène η_{O_2} . Deux types d'oxydes métalliques MO_x peuvent être utilisés pour l'oxydation des composés organiques :

i) ceux permettant la formation d'un oxyde supérieur MO_{x+1} tel que IrO_2 . L'électrode de Ti/IrO_2 possède une faible η_{O_2} et est utilisée pour réaliser des réactions d'oxydation sélectives ou bien des réactions d'oxydation totale par voie indirecte.

ii) les oxydes dont l'élément métallique est à son degré d'oxydation le plus élevé tels que SnO_2 et PbO_2 . Les électrodes Ti/SnO_2 et Ti/PbO_2 ont une forte η_{O_2} et catalysent donc convenablement les réactions de transfert d'atomes d'oxygène. Ces électrodes sont très prometteuses pour le traitement final de composés organiques toxiques et réfractaires par dégradation complète en dioxyde de carbone.

Actuellement, des données sur le rendement en courant sont disponibles. Ces données sont indispensables pour le dimensionnement d'un réacteur électrochimique et pour l'estimation de la consommation d'énergie électrique pour le traitement électrochimique.

Références de la partie 4

- [1] Bockris J.O'M., *Electrochemistry of Cleaner Environment*, Plenum Press, New York-London, 1975, p. 118.
- [2] Pletcher D., *Industrial Electrochemistry*, Chapman Hall, London, 1982, p. 283.
- [3] Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1994, 39, p. 1857.
- [4] Correa B., Comninellis Ch., De Battisti A., *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26, p. 683.
- [5] Comninellis Ch., De Battisti A., *J. Chim. Phys.*, 1996, 93, p. 673.
- [6] Belhadj Tahar N., Savall A., *Proceedings*, Volume 97-6, Edit. Weaver R.D., Fisher F., Kalhammer R., Mazur D., The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1997, p. 192.
- [7] Belhadj Tahar N., Savall A., *J. Electrochem. Soc.*, sous presse.
- [8] Pulgarin C., Adler N., Péringier P., Comninellis Ch., *Wat. Res.*, 1994, 28, p. 887.
- [9] Comninellis Ch., *Environmental Oriented Electrochemistry*, Edit. Sequeira C.A.C., Elsevier, 1994, p. 77.
- [10] Simond O., Schaller V., Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1997, 42, p. 2009.
- [11] Simond O., Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1997, 42, p. 2013.
- [12] Comninellis Ch., *Gas, eaux, eaux usées*, 1992, 11, p. 792.
- [13] Stucki S., Kötz R., Carcer B., Suter W., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, p. 99.
- [14] Niksa M.J., Coin R., Elyanow D., *Electrosynthesis Forum on Electrochemistry*, Sand Key, Florida, 1995.
- [15] Comninellis Ch., Nerini A., *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, p. 23.

Quelques aspects de la bioélectrochimie

Maurice Comtat (Coordonnateur)

La bioélectrochimie est la discipline dont l'objet est l'application des concepts, théories et méthodes de l'électrochimie à l'étude des molécules biologiques ou de leurs modèles et des systèmes biologiques organisés. Par extension, c'est aussi la partie de l'électrochimie consacrée à l'étude des signaux électriques émis par les êtres vivants ou encore des réactions de ces derniers à l'application de champs électriques externes.

L'histoire fait remonter l'origine du développement de cette deuxième partie à l'expérience de Galvani relative à la contraction des muscles d'une grenouille en contact avec un couple bimétallique. La polémique scientifique entre Galvani et Volta devait être responsable de la naissance de l'électrophysiologie mais aussi de l'électrochimie. La première moitié du XIX^e siècle est cependant marquée par l'essor de l'électrochimie et de ses applications (piles Leclanché, accumulateurs au plomb de Planté, électrodépôts des métaux précieux, préparations électrochimiques des métaux alcalins, alcalino-terreux, du peroxyde d'hydrogène, du chlore et de l'aluminium...). Parallèlement, la physicochimie et la biologie assurent leur développement de façon indépendante et il faudra attendre le milieu du XX^e siècle pour que des méthodes électrochimiques soient appliquées à des biomolécules. Notons par exemple, que le premier colloque international de bioélectrochimie se situe vers les années 1970 et que la création du groupe français de bioélectrochimie ne date que de 1982. La lenteur du développement de cette discipline est sans doute due à son aspect pluridisciplinaire et au cloisonnement traditionnel entre les disciplines scientifiques.

Les facteurs actuels de l'essor de cette discipline sont de natures diverses :

- affinement des techniques électrochimiques, avec l'amélioration du traitement du signal et l'automatisation de l'acquisition des données,

- développement de nouvelles méthodes et techniques (microscopie électronique à effet tunnel, ultramicroélectrodes, couches moléculaires autoorganisées),

- mise au point de biocapteurs électrochimiques à larges champs d'applications qui vont de la médecine à l'agroalimentaire en passant par le contrôle des procédés et l'environnement,

- renouveau de l'électrochimie analytique sous-tendu par les problèmes analytiques rencontrés dans les domaines de la chimie fine, la pharmacie et l'environnement,

- amélioration des méthodes de purification des biomolécules,

- connaissance de plus en plus fine des structures des biomolécules et des relations structure-activité, notamment dans les phénomènes de transfert électronique,

- soutien à une recherche associant la physique, la chimie et la biologie.

La conséquence de la conjugaison de ces différents facteurs fait que depuis une dizaine d'années, 150 publications environ paraissent dans des revues internationales à large diffusion chaque année ; elles peuvent être classées en fonction des thèmes suivants : petites molécules d'intérêt biologique, électrochimie des protéines et des enzymes, électrochimie cellulaire et in vivo, caractérisation des réactions redox biologiques, électrochimie pour biocapteurs, acides nucléiques, immunoélectrochimie.

Les textes qui suivent constituent un choix effectué, sans doute de façon arbitraire, parmi les résultats de la recherche française, pour illustrer les grandes tendances actuelles. Des articles relatifs à la modification de surface par des biomolécules, aux biocapteurs, à l'immunologie, font l'objet de développement dans les chapitres consacrés à l'électrochimie moléculaire.

Amatore Christian, Ecole Normale Supérieure, Département de Chimie, URA 1679 CNRS, Processus d'Activation Moléculaire, 24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 05.

Basséguy Régine, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse

Bergel Alain, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél : 05 61 55 83 06 ; fax : 05 61 55 61 39.

Bianco Pierre, BIP-CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier, 13402 Marseille Cedex 20

Comtat Maurice, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse. Tél : 05 61 55 64 09 ; fax : 05 61 55 61 39.

Délécouls Karine, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse

Durliat Hélène, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse

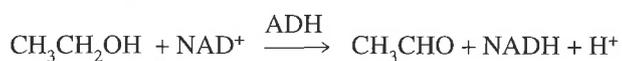
Nigretto Jean-Maxime, LECMA, Université de Cergy-Pontoise, 95031 Cergy-Pontoise, Cedex. Tél : 01 34 25 70 49 ; fax : 01 34 25 70 71.

Moiroux Jacques, UMR 7591 CNRS, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris 7 - Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05. Tel : 01 44 27 28 01 ; Fax : 01 44 27 76 25 ; E-mail : moiroux@paris7.jussieu.fr

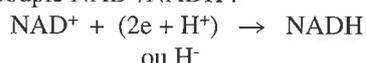
Comportement électrochimique du couple redox NAD⁺/NADH

Jacques Moiroux

Le coenzyme pyridinique nicotinamide adénine dinucléotide ou coenzyme I intervient dans un très grand nombre de réactions redox enzymatiquement catalysées. Un exemple typique est l'oxydation de l'éthanol par NAD⁺ en présence d'alcooldéshydrogénase ADH.



Du point de vue thermodynamique le potentiel redox apparent du couple NAD⁺/NADH :



est connu : $E^{\circ}_{\text{NAD}^+/\text{NADH}, \text{pH}=7} = -0,56 \text{ V/ECS}$. La forme réduite présente un hétérocycle 1,4-dihydronicotinamide, l'oxydation produit le pyridinium correspondant. Les objectifs visés à travers l'étude des comportements électrochimiques de NAD⁺ et de NADH sont multiples. D'un point de vue mécanistique, est-il possible d'acquiescer des informations sur la nature du « transfert d'hydrure » qui constitue le bilan de la réaction entre le substrat enzymatique et le coenzyme et qui est stéréosélectif ? Y-a-il transfert d'un hydrure en une seule étape ou s'agit-il d'un processus multiétapes de type e, H⁺, e ou e, H⁻ voire H⁻, e ? Comme les enzymes concernées, particulièrement les déshydrogénases, sont très spécifiques vis-à-vis de ce type de coenzyme, est-il envisageable de régénérer électrochimiquement le coenzyme ? Enfin, est-il possible d'utiliser les méthodes électrochimiques pour doser NAD⁺ et / ou NADH ?

Les premiers travaux ont été consacrés à l'étude de l'électrochimie directe de NAD⁺ à une cathode et de NADH à une anode. Puis c'est une électrochimie indirecte qui a été mise en œuvre, par l'utilisation d'un médiateur introduit en solution ou immobilisé à la surface de l'électrode. NADH et NAD⁺ ne sont pratiquement solubles qu'en milieu aqueux. Pour éviter l'hydrolyse acide de NADH et l'hydrolyse basique de NAD⁺, ce milieu doit être tamponné à un pH compris entre 7,5 et 9,2.

1. Electrochimie directe

1.1. Réduction de NAD⁺

Une réduction monoélectronique de NAD⁺ est d'abord observable. Elle procède selon le processus suivant, qui comprend une première étape de dimérisation [1]:



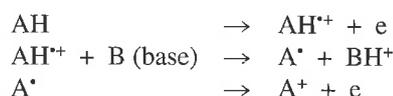
A un potentiel nettement plus négatif (-1,6 V/ECS), NAD⁺ peut être réduit en 1,2 ou 1,4 ou 1,6 dihydronicotina-

mide. Seul l'isomère 1,4 est enzymatiquement actif. Il est obtenu avec un rendement au mieux égal à 70%. La régénération efficace de la forme réduite du coenzyme par électrochimie directe est donc impossible.

1.2. Oxydation de NADH

Un processus biélectronique d'oxydation de NADH en NAD⁺ est observé avec une surtension égale ou supérieure à 0,7 V par rapport à $E^{\circ}_{\text{NAD}^+/\text{NADH}, \text{pH}7}$. Cette surtension est très nettement fonction des matériaux constituant l'anode et de leur état de surface [2]. L'utilisation de cette régénération de NAD⁺ à partir de NADH, dans un système d'électrocatalyse enzymatique, montre qu'elle se produit avec un rendement supérieur à 99,99% [3].

Dans l'acétonitrile, il a pu être établi que l'oxydation d'analogue (AH) de NADH procède selon la séquence suivante [4]:



2. Electrochimie indirecte

2.1. Réduction de NAD⁺

L'objectif est d'obtenir NADH enzymatiquement actif par mise en œuvre d'un médiateur électrochimiquement régénéré ou par introduction d'une enzyme catalysant la réduction de NAD⁺ en NADH, cette enzyme acceptant comme cosubstrat un médiateur électrochimiquement régénéré. Certains complexes peuvent être utilisés dans le premier cas de figure [5] et des systèmes enzymatiques ont été proposés pour le second cas [6].

2.2. Oxydation de NADH

L'objectif est d'abaisser la surtension, également par l'introduction d'un médiateur. Il existe des hétéropolyanions et plusieurs types de quinones ou d'hétérocycles, transféreurs d'hydrures électrochimiquement actifs, qui permettent de procéder ainsi [7].

Références

- [1] W.T. Bresnahan, P.J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6533.
- [2] a : W.J. Blaedel, R.G. Haas, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 918.
b : P. Leduc, D. Thévenot, *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, *47*, 543.
c : J. Moiroux, P.J. Elving, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1056.

- [3] J. Bonnefoy, J. Moiroux, J.M. Laval, C. Bourdillon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1988**, 84, 941.
- [4] A. Anne, P. Apiot, J. Moiroux, P. Neta, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4694.
- [5] R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 6583.
- [6] a : R. Di Cosimo, C.H. Wong, L. Daniels, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4622.
b : H. Durliat, M. Comtat, J.L. Séris, *Anal. Lett.*, **1991**, 24, 1471.
- c : J. Cantet, A. Bergel, M. Comtat, *Enz. Microbiol. Technol.*, **1996**, 18, 72.
- [7] a : D.C.S. Tse, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 1315.
b : C. Degrand, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5728.
c : B.W. Carlson, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 479.
d : L. Gorton, A. Torstensson, H. Jaegfeldt, G.J. Johansson, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 196, 81.
e : B. Persson, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 292, 115.
f : B. Keita, K. Essaaki, L. Nadjo, R. Contant, Y. Justun, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 404, 271.

Électrochimie des protéines d'oxydo-réduction

Pierre Bianco

Dans deux processus physiologiques fondamentaux, la respiration et la photosynthèse, les cellules vivantes emmagasinent de l'énergie sous la forme de molécules dont l'une des plus connues est l'adénosine triphosphate (ATP). Cette énergie peut provenir de l'oxydation de composés organiques (respiration) ou de la lumière (photosynthèse) ; dans les deux cas, elle est consacrée à la fabrication d'ATP, qui sert de « réservoir d'énergie » dans lequel les cellules puisent au fur et à mesure de leurs besoins.

Les réactions chimiques qui aboutissent à la synthèse de l'ATP sont assez bien connues. On sait en outre que dans les chloroplastes des cellules des plantes vertes, l'eau fournit des électrons et des protons qui peuvent finalement se combiner au dioxyde de carbone pour former des molécules organiques. Dans le cas des mitochondries, de l'eau est synthétisée. La réaction $1/2 O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ n'est en fait qu'une réaction globale très simplifiée recouvrant des processus bien plus complexes dont les mécanismes sont loin d'être connus.

Ces transferts d'électrons sont assurés dans des chaînes complexes par certaines molécules appelées transporteurs d'électrons ; par exemple la chaîne de transporteurs de la membrane du chloroplaste comprend la chlorophylle (P-680), la plastoquinone (PQ/PQH₂), le cytochrome f. Les protéines d'oxydoréduction ont des structures parfois très complexes, et seules quelques unes d'entre elles commencent à être relativement bien connues, surtout celles dont les masses molaires sont assez faibles. Citons, par exemple, certaines ferrédoxines (6000 - 10000 Da), des cytochromes de type c (10000 - 15000 Da), des hydrogénases (70000 Da).

Les protéines présentant une activité enzymatique comprennent deux parties principales :

1) La chaîne polypeptidique formée par une suite d'acides aminés ; ces acides aminés se répartissent en trois groupes :

- a) ceux qui ne possèdent pas de fonctions latérales ionisables,

- b) ceux qui sont porteurs de fonctions latérales acides - COOH (acide glutamique, acide aspartique) se déprotonant à des pH relativement bas,

- c) ceux qui sont porteurs de fonctions latérales basiques - NH₃⁺ (lysine, arginine) se déprotonant aux pH élevés. Il en résulte qu'aux pH physiologiques, la charge globale d'une protéine peut varier en fonction de la nature des acides aminés qu'elle contient. La répartition des charges à la surface de la protéine peut lui conférer un moment dipolaire, donc lui donner une orientation privilégiée dans un champ électrique et ces facteurs doivent être pris en compte pour évaluer l'électroactivité d'une protéine.

2) Le centre « actif » de la protéine d'oxydoréduction, qui passe de l'état oxydé à l'état réduit, et inversement est le siège d'échanges d'électrons.

On connaît quelques centres actifs comme :

- les clusters [Fe-S], rencontrés dans les ferrédoxines et dans certaines hydrogénases,

- les hèmes, dans lesquels les atomes de fer sont au centre d'un complexe plan-carré, les ligands axiaux étant des résidus d'acides aminés de la chaîne polypeptidique,

- la flavine, que l'on rencontre chez les flavoprotéines.

Avec les métalloprotéines à fer, on assiste généralement à l'échange :



mais d'autres réactions plus complexes peuvent aussi être envisagées.

1. L'électrochimie : une autre approche pour étudier les protéines d'oxydoréduction

Depuis longtemps, la potentiométrie constitue un outil fort utile pour étudier les systèmes d'intérêt biologique, en particulier certaines protéines. Les travaux les plus anciens faits par des biochimistes, consistaient à effectuer des

titrages potentiométriques, au cours desquels on utilisait des médiateurs chargés d'établir un équilibre entre l'électrode et la solution étudiée [1]. Malgré son intérêt, cette technique présente plusieurs inconvénients : ajouts de substances étrangères dans le milieu étudié et donc impossibilité de réutiliser la solution de protéine, limitation dans le domaine des bas potentiels par l'agent réducteur (généralement le dithionite).

L'électrochimie des transporteurs d'électrons, développée depuis une vingtaine d'années, a trois objectifs : accéder aux valeurs des potentiels d'oxydo-réduction utiles aux biochimistes, connaître la cinétique des échanges d'électrons, fournir des modèles utiles permettant des comparaisons avec le comportement de cette protéine *in vivo*.

Il est également possible d'étudier les échanges d'électrons entre deux protéines « partenaires », et de faire un pas supplémentaire vers la connaissance des mécanismes de transfert d'électrons dans une chaîne de transporteurs.

2. Étude électrochimique des protéines d'oxydoréduction

On a longtemps pensé qu'il était difficile, voire impossible, de mettre en évidence un transfert d'électron entre une protéine et une électrode. Les travaux les plus anciens sur la question concernent l'étude par polarographie de la réduction du cytochrome *c* mitochondrial [2]. Ils ont fait l'objet d'une mise au point par Bowden et coll. [3]. Plusieurs modèles furent proposés ; ils tenaient compte, par exemple, de la diffusion du cytochrome à travers une couche de molécules de protéine dénaturées, de la médiation par l'intermédiaire du centre redox des molécules de protéine adsorbées. Dans ces conditions, la couche de cytochrome *c* adsorbé interagissait avec les espèces en solution, ce qui impliquait que la surface ainsi modifiée de l'électrode pouvait promouvoir le transfert direct des électrons.

Un grand pas dans l'étude des protéines d'oxydoréduction fut accompli autour des années 1977-1979, lorsque furent publiés presque simultanément des résultats concernant, d'une part le cytochrome *c* mitochondrial, et d'autre part des cytochromes de type *c* polyhémiques d'origine bactérienne.

2.1. Cytochrome *c*

Il s'agit là de la protéine la plus largement étudiée par électrochimie. Sa structure et ses principales propriétés sont bien connues : c'est une métalloprotéine monohémique très fortement basique (pI ~ 10,5), dont le potentiel normal, déterminé par titrage, est élevé (+ 260 mV / ENH). En outre, cette protéine est facile à extraire, stable, et vendue dans le commerce.

Ce fut en 1977 qu'Eddowes et Hill [4] mirent en évidence par voltammétrie cyclique la réduction - réoxydation réversible du cytochrome *c*, en utilisant une électrode d'or en présence de 4,4' - bipyridine. La séparation entre les pics cathodique et anodique était voisine de 60 mV, ce qui

démontrait la bonne réversibilité du système électrochimique monoélectronique constitué par le cytochrome *c*. Le potentiel de demi-vague obtenu était en excellent accord avec la valeur du potentiel normal donné dans la bibliographie. Pour expliquer ce résultat, les auteurs admettaient que la 4,4' - bipyridine s'adsorbait sur la surface de l'électrode d'or ; cette surface ainsi modifiée devait présenter des « fonctions » chimiques, des sites, pouvant interagir spécifiquement et réversiblement avec la surface de la protéine elle-même [5].

Ce travail fut à l'origine de toute une série de recherches particulièrement fructueuses, au cours desquelles plusieurs autres composés promoteurs susceptibles d'interagir favorablement avec le cytochrome *c* furent testés. Les travaux de Taniguchi et coll. [6] mirent en évidence le rôle bénéfique joué par le bis (4-pyridyl) disulfure sur la réponse des électrodes d'or. Cette molécule a la propriété de s'adsorber rapidement et irréversiblement sur l'or.

Par la suite, d'autres promoteurs furent examinés, en utilisant là aussi l'électrode d'or comme électrode de travail : purine et ses dérivés, thiols, composés à pont S - S, phosphine, etc. Hill et coll. [7] en conclurent que des liaisons hydrogène entre les résidus de lysine entourant la face exposée de l'hème et les atomes d'azote à la surface de l'électrode permettaient la stabilisation d'un complexe transitoire, dont l'orientation permettait aux électrons de circuler vers (ou depuis) le groupement hémique. Un tel complexe protéine - électrode devrait présenter des analogies avec le complexe [protéine - protéine] rencontré dans la chaîne respiratoire où le cytochrome *c* est impliqué. Le moment dipolaire élevé du cytochrome *c* (qui résulte de la forte asymétrie dans la distribution des charges à la surface de cette métalloprotéine) serait responsable de son orientation spécifique en présence de ses partenaires physiologiques. Il semblerait donc que les résidus de lysine se trouvant au voisinage de l'hème soient largement impliqués dans les interactions entre le cytochrome *c* et ses partenaires.

En 1977, Yeh et Kuwana [8] obtinrent aussi une réponse voltammétrique rapide en employant une électrode à oxyde d'indium dopée par de l'étain. Ce fut le point de départ de nombreuses recherches basées sur l'utilisation d'électrodes à oxyde, développées indépendamment par les groupes de Hawkriget et de Hill [9, 10].

Plus récemment, on a aussi utilisé des électrodes de graphite pyrolytique. La structure du graphite (à « plan de base » ou à « plan latéral ») conduit ainsi à deux types d'électrodes. On a constaté que les voltammogrammes cycliques obtenus avec des électrodes du type « plan latéral » étaient mieux définis, mais néanmoins relativement moins reproductibles en fonction du temps.

2.2. Cytochromes de type *c* polyhémiques

Dans un intervalle de temps assez court, Niki et coll. [11] et Bianco et Haladjian [12] publièrent les premiers travaux concernant l'étude électrochimique directe des cytochromes de type *c* polyhémiques d'origine bactérienne. Ces cytochromes ont la propriété remarquable pour des métalloprotéines d'être des systèmes électrochimiques pra-

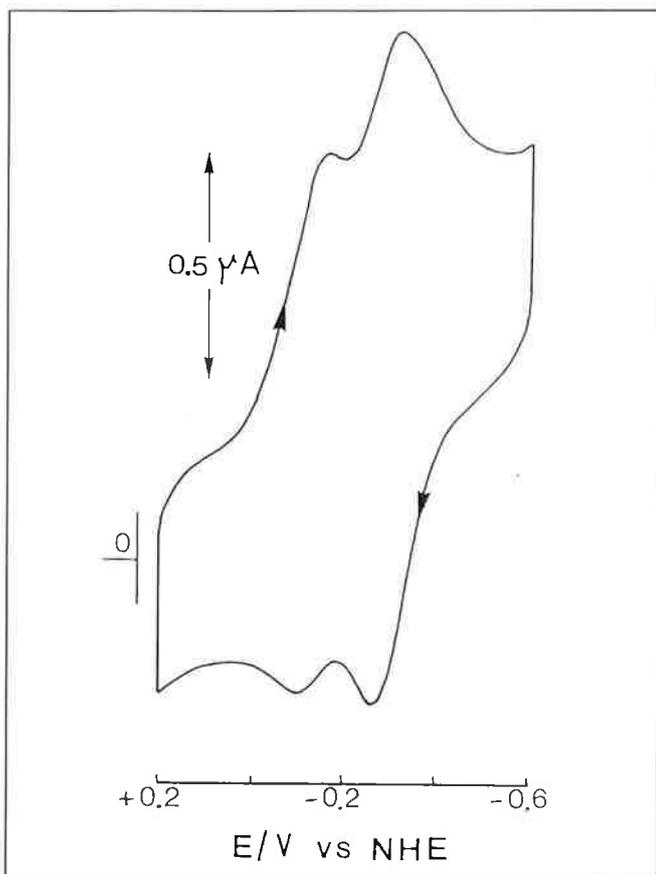


Figure 1 - Un exemple de voltammogramme cyclique obtenu dans le cas d'un cytochrome polyhémique constituant un système électrochimique rapide : le cytochrome c3 de *Desulfotribrio desulfuricans* Norway. Vitesse de balayage : 20 mV s⁻¹.

tiquement rapides, sans qu'il soit besoin d'utiliser de promoteurs (fig. 1), quelle que soit l'électrode de travail (mercure, or, carbone, argent) utilisée. Ils donnèrent lieu à de nombreuses recherches originales, développées indépendamment au Japon (groupe Niki) [13], en France (groupe Bianco - Haladjian) [14], au Portugal (groupe Xavier - Moura) [15] et aux Pays-Bas [16]. Les résultats de ces recherches sont la conséquence de collaborations entre biochimistes (études des séquences), physiciens (études par RPE), cristallographes (établissement des structures tridimensionnelles) et électrochimistes. Les problèmes clés résolus sont l'étude des corrélations [structure / fonction], ainsi qu'une meilleure compréhension du rôle joué par ces protéines dans les chaînes dont elles sont extraites. On a dû ainsi faire appel à des méthodes plus sophistiquées passant par la modification chimique des cytochromes, puis, récemment, par la mutagenèse dirigée, pour essayer notamment de préciser les rôles respectifs de chacun des hèmes [17].

2.3. Autres cytochromes de type c

D'autres cytochromes de type c existent dans les bactéries. Même si leur rôle est encore loin d'être connu, l'électrochimie a permis de déterminer leurs potentiels d'oxydoréduction et de comparer leurs comportements électrochimiques en vue d'éventuelles corrélations [18].

2.4. Quelques hypothèses liées à l'électrochimie des cytochromes de type c

Ces travaux ont permis de montrer que les cytochromes de type c, étudiés à l'aide d'électrodes classiques non modifiées, étaient soit des systèmes lents voire non électroactifs, soit des systèmes rapides (cytochromes c3 tétrahémiques, cytochrome c7 trihémique, cytochrome c553 monohémique, par exemple). Plusieurs hypothèses sont invoquées pour tenter d'expliquer ces différences de comportement :

- L'accessibilité des hèmes au solvant.

Selon Stellwagen [19], plus l'hème est accessible, plus le potentiel d'oxydoréduction de l'espèce correspondante est négatif. Cette hypothèse est basée sur des constatations expérimentales, et non sur des considérations théoriques. En extrapolant cette conclusion, et compte tenu des valeurs des potentiels d'oxydoréduction relevées dans les travaux qui ont vu le jour par la suite, il devient tentant de dire que plus les potentiels d'oxydoréduction sont bas, plus les hèmes sont accessibles au solvant, ce qui est d'ailleurs vrai dans le cas des cytochromes polyhémiques : pour des masses moléculaires assez voisines de celle du cytochrome c (de l'ordre de 12000 Da), on conçoit que quatre hèmes soient moins bien enveloppés par la chaîne polypeptidique - donc plus exposés au solvant - que l'hème unique du cytochrome c mitochondrial [20].

- Interaction de nature électrostatique.

Pour qu'une protéine oxydoréductible réagisse à une électrode donnée, il convient qu'il y ait une compatibilité électrostatique entre la protéine et la surface de cette électrode. Par exemple, on peut s'attendre à ce qu'une molécule de plastocyanine (une protéine à cuivre), dont le point isoélectrique est bas, soit « repoussée » par une électrode porteuse de charges négatives. Par contre, si l'on modifie la charge de l'interface par addition de cations, on favorise l'approche de la métalloprotéine en direction de l'électrode, donc les échanges d'électrons ont plus de chances de devenir détectables.

2.5. Ferrédoxines et flavodoxines

Bien qu'elles aient généralement des potentiels d'oxydoréduction bas, mais ne sortant pas des domaines d'électroactivité couramment explorés, les ferrédoxines sont en général des métalloprotéines « silencieuses » en présence des électrodes classiquement utilisées en électrochimie. Dans un travail datant de 1977, Landrum et coll. [21] avaient bien mis en évidence un signal pouvant correspondre à la réduction - réoxydation de la ferrédoxine d'épinard étudiée par ces auteurs, mais la présence de méthylviologène (même polymérisé) à la surface de l'électrode d'or pouvait jeter un doute sur la validité des conclusions avancées.

Par la suite, dès 1982, les travaux d'Armstrong et coll. [22] montrèrent que l'addition de cations polyvalents (Mg²⁺) permettait d'observer la réduction - réoxydation réversible de plusieurs protéines à bas points isoélectriques, dont les ferrédoxines. Ils furent à l'origine de nombreuses recherches concernant les protéines de bas point isoélectrique [23]. Des

résultats bien marqués furent également obtenus par addition de polypeptides de nature cationique. Les potentiels de demi-vague mesurés étaient chaque fois en parfait accord avec ceux obtenus à partir des titrages potentiométriques classiques.

On aboutit à des résultats très semblables dans le cas des flavodoxines (qui ne sont pas des métalloprotéines, mais dont le point isoélectrique est bas). On a même pu montrer que le partenaire direct de la flavodoxine de *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough*, le cytochrome *c3*, qui est une protéine à point isoélectrique élevé, pouvait promouvoir l'électroréduction de celle-ci [24].

3. Utilisation des électrodes modifiées

Puisque des incompatibilités essentiellement de caractère électrostatique apparaissent comme l'un des éléments majeurs pouvant entraver les échanges d'électrons, il peut sembler judicieux de modifier la surface des électrodes pour réduire ces incompatibilités et ainsi faciliter de tels échanges. Nous avons vu précédemment que l'utilisation de composés adsorbés avait permis de mettre en évidence l'électroréduction du cytochrome *c* aux électrodes d'or : en présence de bis (4 - pyridyl) disulfure, la surface de l'électrode d'or était « modifiée ». C'était déjà un premier pas vers une nouvelle approche qui allait se révéler très fructueuse.

Ainsi, il semblait opportun de modifier beaucoup plus complètement la surface des électrodes de travail, notamment par dépôt de films. Plusieurs idées clefs étaient disponibles dans les travaux de Murray et de son groupe, qui développèrent, entre 1980 et 1990, un large éventail d'électrodes « modifiées » nouvelles [25].

Le choix d'agents « modificateurs » est assez large : films anioniques ou cationiques, insolubles en milieu aqueux, films lipidiques qui ont l'avantage de pouvoir servir de modèles de membranes, et qui peuvent éventuellement être dopés par des anions ou des cations. Ainsi, Bianco et Haladjian observèrent que, non seulement il pouvait y avoir promotion de la réponse de certaines protéines en présence de telles électrodes « à film », mais encore qu'on assistait souvent à une pénétration de ces protéines avec accumulation de celles-ci à l'intérieur des films :

- cationiques (type polylysine) pour étudier les ferrédoxines, les hydrogénases [26],
- anioniques [acides poly (estersulfoniques)] pour étudier les cytochromes de type *c*[27],
- lipidiques pour l'étude de diverses métalloprotéines [28].

Ces phénomènes sont mis en évidence sur la *figure 2* qui montre les voltammogrammes cycliques obtenus pour une solution de cytochrome *c3* (de *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough*) à l'aide d'une électrode de graphite pyrolytique non modifiée ou modifiée par un film d'échangeur de cations. De telles incorporations, outre l'avantage analytique évident qu'elles offrent, permettent de maintenir les protéines dans un environnement contraignant pouvant ainsi fournir des modèles pour une étude de leur réactivité *in vivo*.

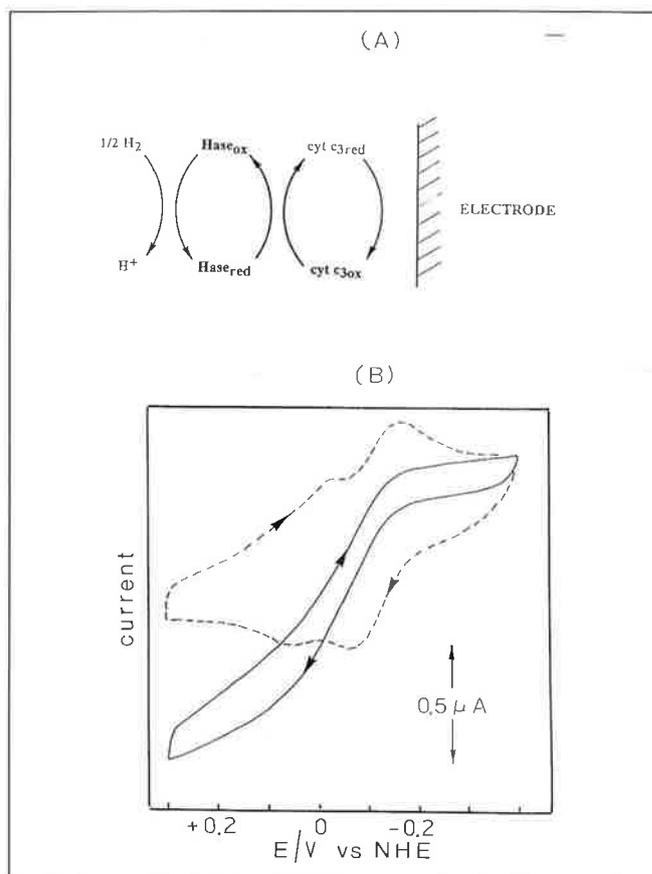


Figure 2 - Schéma de principe montrant le transfert des électrons de l'hydrogène vers l'électrode de travail par l'intermédiaire de l'hydrogénase et de son partenaire physiologique, le cytochrome *c3*. Les voltammogrammes cycliques obtenus en absence d'hydrogénase (courbe en trait interrompu), puis en présence d'hydrogénase (courbe en trait plein) mettent en évidence l'existence d'un courant catalytique dans ce dernier cas.

4. Échanges d'électrons entre protéines d'oxydoréduction

Pour bien comprendre le fonctionnement d'une chaîne de transporteur, il est indispensable de savoir comment les électrons transitent d'une protéine à l'autre et de connaître la cinétique de ces transferts. Les techniques électrochimiques permettent de répondre en partie à ces questions. En faisant appel au modèle électrochimique, il est possible d'isoler un fragment de la chaîne de transporteurs, élément d'une chaîne rencontrée chez les bactéries sulfato - réductrices (échange d'électrons entre hydrogénase et cytochrome *c3*). On sait que les cytochromes *c3* sont des systèmes électrochimiques rapides. En présence d'hydrogène (qui constitue le substrat), le cytochrome *c3* enzymatiquement réduit par l'hydrogénase, est électrochimiquement réoxydé, d'où l'apparition d'un courant catalytique. Des résultats quantitatifs peuvent alors être atteints à partir de cette approche expérimentale [29].

Les réactions de transfert d'électrons en biologie impliquent habituellement l'existence de complexes précurseurs [protéine - protéine] : par exemple, entre le cytochrome *c* et le cytochrome *b5*, entre le cytochrome *c* et la plastocyanine. De tels complexes ont été assez bien étudiés, mais l'approche électrochimique offre une vision nouvelle des processus

de transferts d'électrons impliqués dans de tels systèmes. Les recherches dans ce domaine sont assez délicates, car elles impliquent que les deux protéines en cause soient présentes simultanément dans la solution. Hill et coll. [30] ont pu montrer que le cytochrome *c* promouvait la réponse du cytochrome *b5*. Le concept basé sur la nature dynamique des complexes [protéine - protéine] a été également utilisé pour interpréter les résultats obtenus dans le cas du complexe [cytochrome *c* - plastocyanine], dans lequel les deux molécules de protéine sont liées de façon covalente. La décroissance observée pour la réponse à l'électrode du complexe covalent résulterait des contraintes imposées par les liaisons aux mouvements des deux protéines formant le complexe covalent.

Références

- [1] R.C. Prince, S.J.G. Linkletter, P.L. Dutton, *Biochim. Biophys. Acta*, **1981**, 635, 132.
- [2] L. Griggio, S. Pinamonti, *Atti Ist. Veneto Sci. Lett. Arti*, **1965-1966**, 124, 15 ; S.R. Betso, M.H. Klapper, L.B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8197 ; F. Scheller, M. Jänchen, J. Lampe, H.J. Prümke, J. Blanck, E. Palecek, *Biochim. Biophys. Acta*, **1975**, 412, 157 ; B.A. Kuznetsov, G.P. Shumakovich, N.M. Messtechkina, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 512 ; J. Haladjian, P. Bianco, P.A. Serre, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 106, 397 ; F. Scheller, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 490.
- [3] E.F. Bowden, F.M. Hawkrigde, P.M. Blount, *Treatise Electrochem.*, **1982**, 10, 398.
- [4] M.J. Eddowes, H.A.O. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1977**, 3154.
- [5] L.H. Guo, H.A.O. Hill, *Advanc. Inorg. Chem.*, **1991**, 36, 341, et références incluses.
- [6] I. Taniguchi, M. Iseki, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 175, 341, et références incluses.
- [7] M.J. Eddowes, H.A.O. Hill, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 7113.
- [8] P. Yeh, T. Kuwana, *Chem. Lett.*, **1977**, 1145.
- [9] E.F. Bowden, F.M. Hawkrigde, H.N. Blount, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 161, 355.
- [10] M.A. Harmer, H.A.O. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 189, 229.
- [11] K. Niki, T. Yagi, H. Inokuchi, K. Kimura, *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 1889 ; K. Niki, T. Yagi, H. Inokuchi, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3335.
- [12] P. Bianco, J. Haladjian, *Biochim. Biophys. Acta*, **1979**, 545, 86.
- [13] K. Fan, H. Akutsu, Y. Kyogoku, K. Niki, *Biochemistry*, **1990**, 29, 2257, et références incluses.
- [14] P. Bianco, J. Haladjian, *Biochimie*, **1994**, 76, 605, et références incluses.
- [15] C. Moreno, A. Capos, M. Teixeira, J. Le Gall, M.I. Montenegro, I. Moura, C. van Dijk, J.G.J. Moura, *Eur. J. Biochem.*, **1991**, 202, 385.
- [16] M.J.F.M. Verhagen, A.J. Pierik, R.B.G. Wolbert, L.F. Mallée, W.G.B. Voorhorst, W. R. Hagen, *Eur. J. Biochem.*, **1994**, 225, 311, et références incluses.
- [17] I. Mus-Veteau, A. Dolla, F. Guerlesqui, F. Payan, M. Czjek, R. Haser, P. Bianco, J. Haladjian, B.J. Rapp-Glies, J.D. Hall, G. Voordouw, M. Bruschi, *J. Biol. Chem.*, **1992**, 16851.
- [18] M. Bruschi, M. Loutfi, P. Bianco, J. Haladjian, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1984**, 120, 384 ; M. Loutfi, F. Guerlesqui, P. Bianco, J. Haladjian, M. Bruschi, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1989**, 159, 670.
- [19] E. Stellwagen, *Nature*, **1978**, 275, 73.
- [20] P. Bianco, J. Haladjian, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1981**, 8, 239.
- [21] H.L. Landrum, R.T. Salmon, F.M. Hawkrigde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3154.
- [22] F.A. Armstrong, H.A.O. Hill, N.J. Walton, *FEBS Letter*, **1982**, 145, 241.
- [23] F.A. Armstrong, *Structure and Bonding*, **1990**, 72, 137 ; F.A. Armstrong, *Perspectives on Bioinorg. Chem.*, **1991**, 141, et références incluses.
- [24] A. Manjaoui, J. Haladjian, P. Bianco, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 177.
- [25] R.W. Murray, in « *Electroanalytical Chemistry* », **1984**, Marcel Dekker, New York, p.191 ; R.W. Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 379A.
- [26] P. Bianco, J. Haladjian, S. Giannandrea-Derocles, *Electroanalysis*, **1994**, 6, 67.
- [27] P. Bianco, A. Taye, J. Haladjian, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 377, 299.
- [28] Z. Salamon, G. Tollin, *Arch. Biochem. Biophys.*, **1992**, 294, 382. ; P. Bianco, J. Haladjian, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 911.
- [29] P. Bianco, J. Haladjian, M. Bruschi, F. Guerlesquin, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1992**, 189, 633.
- [30] S. Bagby, P.D. Barker, L.H. Guo, H.A.O. Hill, *Biochemistry*, **1990**, 29, 3213.

Analyse des possibilités de transferts électroniques directs entre des électrodes et des enzymes

Hélène Durliat

Pendant longtemps, il a été admis que le transfert électronique direct entre une électrode et une enzyme était impossible. Les raisons invoquées tenaient d'une part dans les possibilités de dénaturation de la biomolécule dans la double couche électrochimique, et d'autre part dans la distance importante entre le centre redox de l'enzyme, isolé par une couche protéique épaisse, et la surface du conducteur électronique.

Depuis une vingtaine d'années, grâce à l'affinement des méthodes électrochimiques, au développement des tech-

niques de modification de surface et à de nombreux résultats obtenus sur des molécules biologiques comme le cytochrome *c*, des ferrédoxines, des platocyanines, l'attitude des scientifiques s'est modifiée et, à l'heure actuelle, une trentaine d'enzymes a fait l'objet d'études électrochimiques approfondies. Le but de l'article est de recenser les travaux effectués dans ce domaine en insistant sur quelques méthodologies qui permettent d'envisager plusieurs types d'applications.

1. Revue bibliographique

Le premier exemple du transfert d'électrons avec une enzyme est sans doute celui de l'étude électrochimique de la laccase, catalyseur de la réduction de l'oxygène, effectuée par Tarasevich en 1978 sur une électrode de carbone [1]. La même année, Kulys [2] publie des résultats sur le transfert avec une lactate déshydrogénase de type cytochrome b_2 . Les différentes enzymes étudiées depuis cette époque sont rassemblées dans le tableau I.

Enzyme	Réactions	Références
laccase	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	1
cytochrome b_2	lactate \rightarrow pyruvate + $2H^+ + 2e$	2
peroxydase	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	3
cytochrome b_2	(électrode) hème oxydé + $e \rightarrow$ hème réduit FMN oxydé + $e \rightarrow$ FMN réduite	4
hydrogénase	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	5
glucose oxydase	(électrode) GOD oxydé + $e \rightarrow$ GOD intermédiaire GOD intermédiaire + $e \rightarrow$ GOD réduite	6,4
p.crésolméthyl- hydroxylase	hydrogénase.p.crésol + $H_2O \rightarrow$ p.hydroxybenzaldéhyde + $4H^+ + 4e$	7
méthylamine déshydrogénase	méthylamine \rightarrow formaldéhyde + $NH_3 + 2H^+ + 2e$	8
flavocytochrome c 552	$HS^- \rightarrow S + H^+ + 2e$	9
succinate déshydrogénase	succinate \rightarrow fumarate + $2H^+ + 2e$	10
fumarate réductase	fumarate + $2H^+ + 2e \rightarrow$ succinate	11
fructose déshydrogénase	D-fructose \rightarrow 2 céto D-fructose + $2H^+ + 2e$	12
alcool déshydrogénase	éthanol \rightarrow acétaldéhyde + $2H^+ + 2e$	13
gluconate déshydrogénase	gluconate \rightarrow 2-cétogluconate + $2H^+ + 2e$	14
cellobiose déshydrogénase	cellobiose \rightarrow cétoceullobiose + $2H^+ + 2e$	15

Il convient de noter la diversité des fonctions catalytiques des différentes enzymes étudiées par électrochimie. Remarquons cependant que, quel que soit le type de réaction catalysée, ces protéines possèdent des entités reconnues efficaces dans les transferts d'électrons : groupes flaviniques et hémiques, clusters fer-soufre, complexes du cuivre. Certaines d'entre elles possèdent plusieurs de ces fonctions.

2. Exemples de méthodes particulièrement utiles pour l'étude du transfert

Dans la pratique, l'ensemble des méthodes électrochimiques, stationnaires, transitoires ou fréquentielles, est utilisable pour l'étude du transfert d'électrons entre le conducteur électronique et l'enzyme. Il convient cependant

de trouver les conditions expérimentales adaptées pour vérifier que l'enzyme a conservé son activité après le traitement électrochimique de réduction ou d'oxydation. De ce fait, seules quelques méthodes ont été privilégiées dans l'étude de ce problème.

La première consiste à assurer l'adsorption préalable de l'enzyme sur l'électrode et à étudier de façon voltammétrique le film obtenu [16]. La deuxième est la spectroélectrochimie en couche mince avec l'acquisition simultanée de données électrochimiques et optiques [17]. Dans les deux cas, les échantillons ne sont pas agités, les volumes nécessaires à l'expérience sont faibles et les résultats expérimentaux sont analysables sur la base de la théorie de l'électrochimie en couche mince. Les courbes intensité-potentiel présentent un maximum dont l'intensité est proportionnelle au carré du nombre d'électrons échangés, à la concentration de l'espèce électroactive et à la vitesse de balayage de l'échelle des potentiels. Symétriques dans le cas des systèmes rapides, les pics d'oxydation et de réduction sont décalés sur l'axe des potentiels dans le cas des systèmes lents, mais des valeurs des coordonnées des maximums sont très facilement déduites les coefficients de transfert anodique et cathodique et la constante intrinsèque de vitesse de transfert électronique hétérogène. La sensibilité de ces méthodes fait qu'il est possible d'estimer le nombre de molécules d'enzyme adsorbées sur l'électrode (avec une protéine d'une masse molaire de l'ordre de 100 000, le recouvrement est estimé à environ 10^{-12} mol.cm⁻²). L'utilisation de couches minces avec des volumes de la solution de quelques dizaines de microlitres permet en outre d'effectuer des prélèvements de solution et une mesure consécutive de l'activité enzymatique. Une troisième méthode fréquemment utilisée est la voltammétrie cyclique pratiquée avec la solution enzymatique seule et la même solution renfermant des concentrations variables de substrats de l'enzyme. Il apparaît un courant catalytique dont la valeur donne une indication indirecte sur l'activité de l'enzyme. Cette méthode pose les bases du phénomène de bioélectrocatalyse (emploi simultanée d'une électrode polarisée et d'une enzyme adsorbée ou fixée en présence du substrat de l'enzyme).

3. Présentation de quelques résultats anciens

Les figures 1, 2 et 3 montrent quelques exemples de transferts électroniques directs mis en évidence au laboratoire il y a quelques années. La figure 1 est relative à une solution de lactate déshydrogénase extraite d'*Hansenula anomala*. Cette enzyme contient un groupe hémique et un groupe flavinique (FMN). Après une vingtaine de cycles de perturbations potentiostatiques répétitives, réalisés en présence de la solution enzymatique, les courbes intensité-potentiel montrent en oxydation deux pics caractéristiques de la flavine avec mise en évidence d'un composé intermédiaire, et un pic caractéristique du cytochrome. Des variations d'absorbance à différentes longueurs d'onde spécifiques des composés est déduit le bilan de la quantité de chacune des espèces ayant réagi à tout potentiel. Par contre, la courbe de réduction montre que toutes les espèces se réduisent au même potentiel. Le prélèvement de la solution après électrolyse permet de mesurer

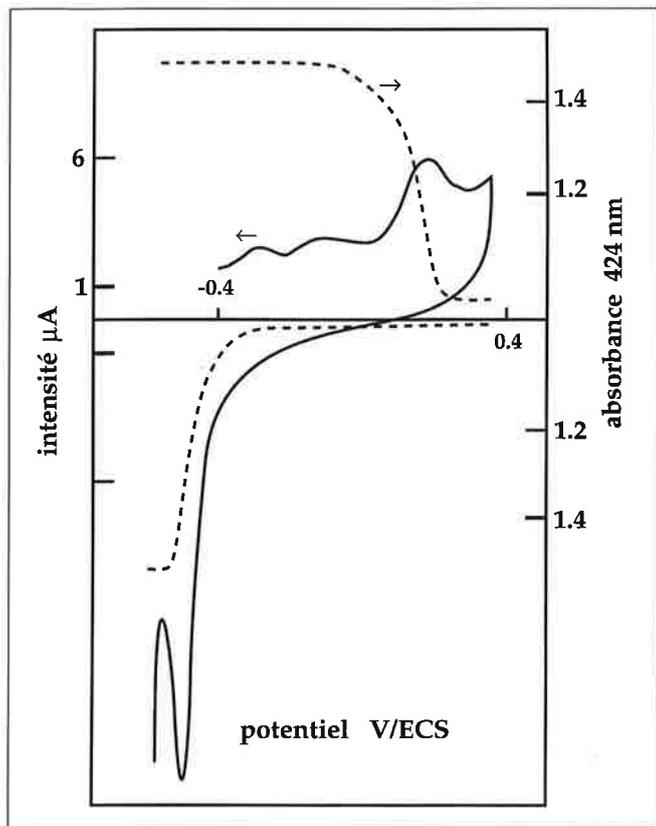


Figure 1 - Courbes intensité-potential et absorbance-potential obtenues avec une cellule en couche mince. Solution de lactate déshydrogénase et électrode de platine.

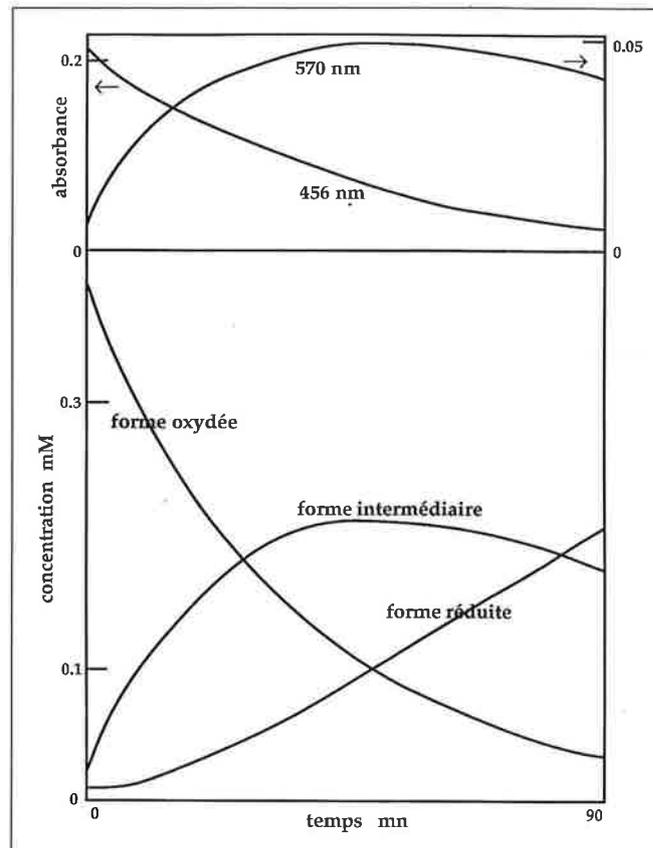


Figure 3 - Variation d'absorbance correspondant aux formes oxydée, intermédiaire et réduite d'une glucose oxydase obtenues sur électrode de platine au cours d'électrolyses à potentiel constant dans une cellule en couche mince.

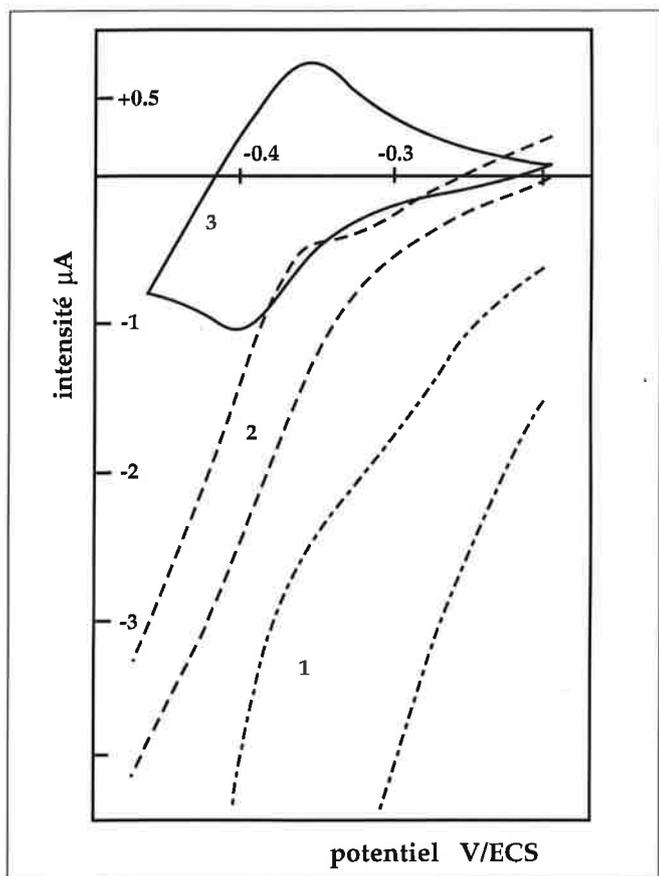


Figure 2 - Influence du traitement électrochimique préliminaire d'une électrode de platine sur le transfert électronique direct de la glucose oxydase.

l'activité enzymatique dans une réaction d'oxydation du lactate par l'hexacyanoferrate III et de conclure au maintien de l'intégrité fonctionnelle de l'enzyme. Un biocapteur électrochimique à détection ampérométrique spécifique du lactate, fonctionnant sans médiateur, utilisé notamment en médecine du sport, est la conséquence de ces observations.

La figure 2 montre l'influence du traitement électrochimique préliminaire de l'électrode de platine en contact avec une solution de glucose oxydase, sur l'évolution des courbes intensité-potential. Alors qu'au premier cycle la courbe obtenue est peu différente de la courbe de réduction du solvant, on voit progressivement apparaître des surtensions de plus en plus importantes pour la réduction du solvant, puis une courbe intensité-potential avec un maximum en réduction et un maximum en oxydation. Les quantités d'électricité permettent de déduire la concentration des molécules ayant subi la transformation électrochimique. Sur la figure 3 sont représentées les variations d'absorbance correspondant aux formes oxydée, réduite et intermédiaire d'une glucose oxydase obtenues au cours d'électrolyses à potentiels imposés, réalisées pendant l'oxydation d'une solution entièrement réduite de glucose oxydase.

Les mesures de l'activité enzymatique de la solution après réduction et réoxydation électrochimiques montrent, là encore, que l'enzyme a conservé son intégrité fonctionnelle. Le transfert électronique direct est donc possible entre le platine, rendu de plus en plus hydrophobe par le traitement électrochimique préalable, et l'enzyme, dont une première

couche est vraisemblablement très fortement adsorbée sur le métal. L'observation de l'échelle des temps indiquée sur la figure 3 montre que le transfert direct est lent et qu'il est difficile d'envisager son utilisation dans des applications analytiques.

4. Les techniques actuellement utilisées pour accélérer le transfert et quelques résultats récents

La lenteur de certains transferts directs enzyme-électrode est sans doute à l'origine des nombreuses recherches dont l'objectif est d'accélérer le transfert électronique hétérogène direct. L'autoassemblage de couches de thiols ou de disulfures sur des électrodes métalliques en or, argent ou platine, la caractérisation structurales de l'assemblage moléculaire par différents moyens physico-chimiques, la fonctionnalisation du support solide, la modulation du champ électrique local par ajout d'ions non électroactifs, ont représenté pendant ces dix dernières années un champ de recherches particulièrement actif dans le domaine de l'architecture moléculaire des surfaces [18].

L'emploi de médiateurs fixés comme le ferrocène ou des complexes de l'osmium (II) et de l'osmium (III) inclus dans des films de polymères photoformés ou électroformés, s'avère particulièrement efficace dans l'augmentation des vitesses de transfert [19].

5. Les tendances actuelles de la recherche

La volonté délibérée de mettre au point des biocapteurs électrochimiques à détection ampérométrique sans médiateur d'oxydo-réduction fait que de nombreuses tentatives de transfert électronique direct enzyme-conducteur électronique, sont réalisées. La plupart des études porte sur des oxydases ou des déshydrogénases possédant un équipement redox important constitué de cytochromes, de flavines, de clusters fer-soufre ou cuivre-soufre. Dans l'optique de réaliser des interfaces avec une grande concentration superficielle d'enzyme, différentes techniques de constitution de multicouches enzymatiques sont proposées. Elles consistent à modifier une première molécule d'enzyme par un antigène, une deuxième molécule d'enzyme par un anticorps et à réaliser l'assemblage grâce à la réaction antigène-anticorps [20]. L'exemple le plus étudié est celui de la glucose oxydase avec différents types de systèmes immunologiques et le

couple avidine-biotine [21]. Une deuxième tendance rencontrée dans la bibliographie est de fixer le groupe prosthétique sur l'électrode et de faire réagir l'apoenzyme sur l'électrode [22].

Enfin, quelques modifications de surface envisagées sont les mêmes que celles rencontrées lors de la mise au point de biocapteurs électrochimiques à détection ampérométrique.

Références

- [1] I.V. Berezin, V.A. Bogdanovskaya, S.D. Varfolomeev, M.R. Tarasevich, A.I. Yaropolov, *Doklady Phys. Chem.*, **1978**, *240*, 455 ; M.R. Tarasevich, A.I. Yaropolov, V.A. Bogdanovskaya, S.D. Varfolomeev, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1979**, *6*, 393.
- [2] J.J. Kulys, G.Y. Shvirimitskas, *Doklady Phys. Chem.*, **1979**, *245*, 208.
- [3] A.I. Yaropolov, A.A. Karyakin, I.N. Gogotov, N.A. Zorin, S.D. Varfolomeev, I.V. Berezin, *Doklady Phys. Chem.*, **1980**, *249*, 1077.
- [4] H. Durliat, M. Comtat, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 856 ; **1984**, *56*, 148.
- [5] A.I. Yaropolov, A.A. Karyakin, I.N. Gogotov, N.A. Zorin, S.D. Varfolomeev, I.V. Berezin, *Doklady Phys. Chem.*, **1984**, *274*, 223.
- [6] F. Scheller, G. Strand, B. Neumann, M. Kühm, W. Ostrowski, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1979**, *6*, 117 ; R.M. Ianniello, T.J. Lindsay, A.M. Yacynych, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1098.
- [7] L.H. Guo, H.A.O. Hill, G.A. Lawrance, G.S. Sanghera, D.J. Hopper, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *266*, 379.
- [8] W.C. Kenni, W.Mc Intire, *Biochemistry*, **1983**, *22*, 3858.
- [9] L.H. Guo, H.A.O. Hill, D.J. Hopper, G.A. Lawrance, G.S. Sanghera, *J. Biochem.*, **1990**, *265*, 1958.
- [10] J. Hirst, A. Sucheta, B.A.C. Ackrell, F.A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5031 ; A. Sucheta, B.A.C. Ackrell, B. Cochran, F.A. Armstrong, *Nature*, **1992**, *356*, 361.
- [11] A. Sucheta, R. Cammack, J. Weiner, F.A. Armstrong, *Biochemistry*, **1983**, *32*, 5455.
- [12] T. Ikeda, F. Matsushita, M. Senda, *Biosens. Bioelectron.*, **1991**, *6*, 299.
- [13] T. Ikeda, S. Miyaoka, F. Matsushita, D. Kobayashi, M. Senda, *Chem. Lett.*, **1992**, 847.
- [14] T. Ikeda, S. Miyaoka, K. Miki, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *352*, 267.
- [15] T. Larsson, M. Elmgren, S.E. Lindquist, M. Tessema, L. Gorton, G. Henriksson, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, *331*, 207.
- [16] F.A. Armstrong, H.A. Heering, J. Hirst, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 169.
- [17] A.T. Hubbard, F.C. Anson, *Electroanalytical Chemistry*, Vol.4, **1970**, 130.
- [18] F.A. Armstrong, H.A.O. Hill, N.J. Walton, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 407.
- [19] A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 128.
- [20] I. Willner, E. Katz, B. Willner, *Electroanalysis*, **1997**, *9*, 965 ;
- [21] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, J.M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 529.
- [22] I. Willner, V. Heleg-Shabtai, R. Blonder, E. Katz, G. Tao, A.F. Buckmann, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10321.

Électrochimie et coagulation du sang

Jean-Maxime Nigretto

1. La coagulation du sang

La coagulation du sang se présente comme une cascade de réactions enzymatiques dont la plupart forment des boucles rétroactives (Fig 1). Dans ce processus, on peut décrire schématiquement chaque étape réactionnelle par une réaction simple où chacune des protéines impliquée (qualifiée de proenzyme et initialement dépourvue de propriété catalytique) est le substrat de l'enzyme formée dans l'étape qui précède. Au cours de la réaction d'activation, la protéine-substrat (facteur) est convertie en enzyme (facteur activé), laquelle intervient ensuite dans l'étape suivante (Fig 2).

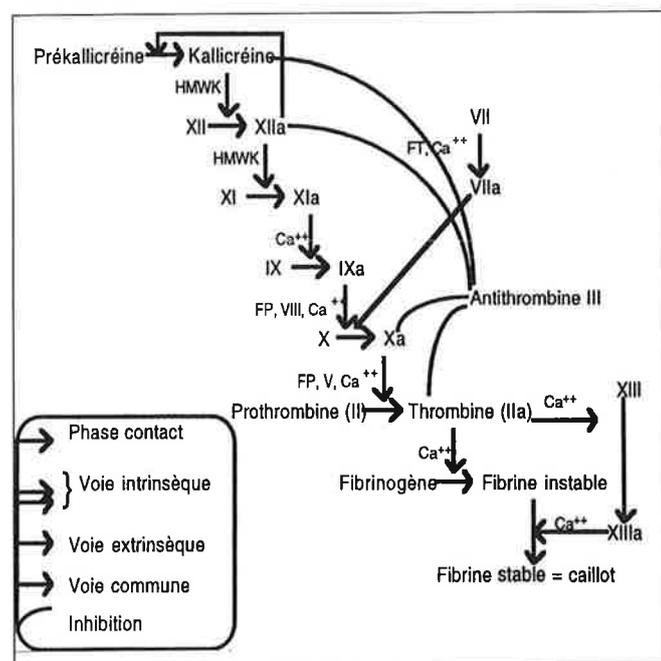


Figure 1 - Schéma simplifié de la coagulation.

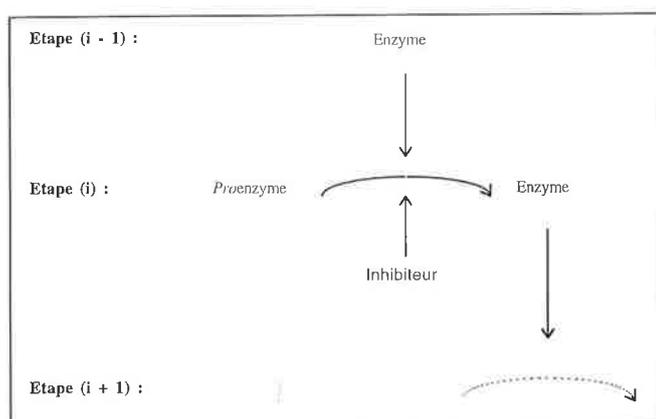


Figure 2 - Mécanisme schématique d'une réaction d'activation protéolytique.

Le processus peut être déclenché par deux voies distinctes, selon la nature de l'agression du système sanguin: la voie intrinsèque au cours de laquelle se produit l'activation du facteur XII (80 kDa, 0,38 mM) en facteur XIIa (même masse moléculaire) ou la voie extrinsèque qui passe par l'activation du facteur VII (60 kDa). La cascade réactionnelle principale s'achève par la formation du caillot qui résulte de la polymérisation du fibrinogène (330 kDa, 9 mM) par l'enzyme formée en dernier, la thrombine (facteur IIa) (40 kDa). Cette dernière provient de l'activation de la prothrombine (72 kDa, 1,4 mM). Pour éviter la coagulation de l'ensemble du tissu sanguin, chaque étape est régulée par l'action d'inhibiteurs. L'anticoagulant le plus connu, l'héparine (17 kDa), y intervient en catalysant les réactions d'inhibition par l'antithrombine III (58 kDa, 5 mM). Enfin, il existe une boucle régulatrice (système fibrinolytique) par laquelle le réseau de fibrine est dépolymérisé une fois le caillot formé.

2. L'investigation clinique de la coagulation du sang

La routine des bilans de coagulation effectués en laboratoire d'analyse médicale vise à détecter d'éventuelles anomalies de concentration ou de structure touchant l'un ou l'autre des facteurs ou cofacteurs. Les mesures, à présent réalisées par des automates, consistent à détecter les activités protéolytiques par colorimétrie. L'enzyme à doser réagit avec un substrat synthétique dont il reconnaît l'ossature peptidique. En général, on obtient une spécificité suffisante à partir d'un enchaînement de trois acides aminés. L'hydrolyse protéolytique des substrats chromogènes commerciaux libère une amine, généralement la *p*-nitroaniline jaune, qui est alors détectée par colorimétrie à 405 nm (Fig 3). La vitesse de l'augmentation de la concentration de l'amine est proportionnelle à l'activité enzymatique recherchée. Pour doser une proenzyme ou un inhibiteur, on introduit un excès d'activateur (enzyme).

Le dosage des facteurs qui participent à l'une des premières réactions d'activation du sang est important car ces protéines interviennent dans les mécanismes liés à l'hémostase. Le sous-système auquel elles se rattachent est appelé système contact.

Le recours à la photométrie comme technique d'analyse spécifique des facteurs de la coagulation du sang nécessite une étape préalable de centrifugation du sang afin de rendre le milieu homogène et non coloré. Le plasma ainsi obtenu est débarrassé des principaux éléments figurés du sang, notamment les globules rouges.

Ce traitement demeure cependant contraignant si l'on projette la mise au point de dispositifs de dosage portables

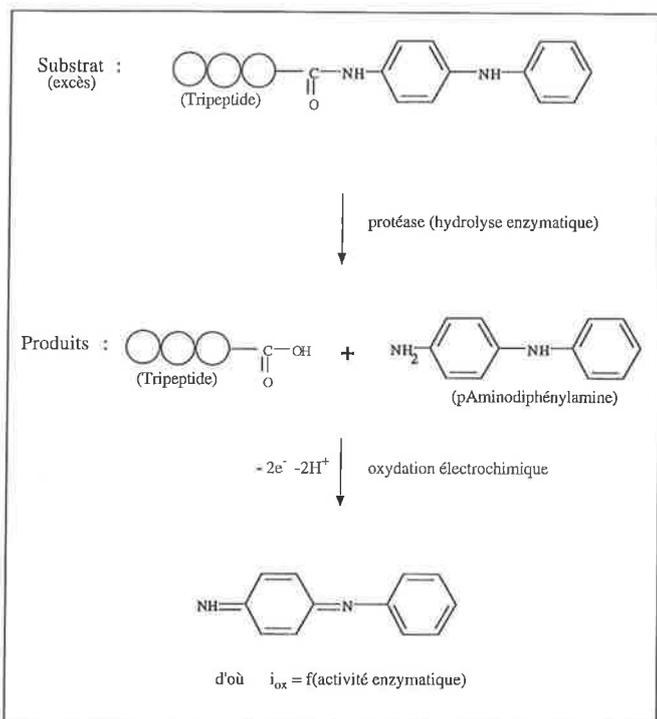


Figure 3 - Schéma de l'hydrolyse d'un substrat électrogène par une protéase.

de terrain (« home-tests ») alimenté par des batteries ou pour des applications en médecine périnatale où les faibles volumes des prélèvements de sang excluent la centrifugation. A ce titre, l'électrochimie offre une solution alternative dans la mesure où l'inconvénient de l'hétérogénéité et/ou de la couleur du milieu ne se pose pas et où la miniaturisation des systèmes de mesure permet d'opérer sur des microvolumes de liquide.

3. L'alternative électrochimique à la détection des activités protéolytiques

Dans ce but, il convient de synthétiser des substrats dont l'amine libérée par la réaction enzymatique possède des propriétés électrochimiques. Différents essais ont conduit à retenir la *p*-aminodiphénylamine, dont l'oxydation est obtenue avec une électrode de platine ou de carbone vers + 0,35 V/ENH. De tels substrats, « libérateurs d'électrons », sont appelés électrogènes. La séquence spécifique reconnue par l'enzyme est un tripeptide identique à celui des substrats chromogènes utilisés pour la colorimétrie.

En milieu à forte charge protéique (sang total ou plasma), l'allure du signal électrochimique de l'amine est modifiée par rapport à celle obtenue en solution aqueuse. Toutefois, son amplitude est reproductible une fois que l'électrode de platine poli est recouverte d'un dépôt de protéines réalisé dans des conditions contrôlées. En pratique, le dépôt est réalisé *in situ* par application, pendant environ une minute, d'une série de signaux électrochimiques encadrant le potentiel de détection de l'amine. Les formules des substrats utilisés et les protéines plasmatiques qui ont été dosées électrochimiquement (enzymes, proenzymes, cofacteurs et inhibiteurs) figurent dans le *tableau 1*.

Tableau 1 - Substrats chromogènes utilisés pour le dosage d'activités protéolytiques.

	Substrats
Enzymes (Protéases)	
Thrombine (facteur IIa)	H-D-Phe-pipecolyl-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
Facteur Xa	Bz-Ile-Glu(-piperidyl)-Gly-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
Facteur XIIa	H-D-Pro-Phe-Arg-p-aminodiphénylamine, 2 HCl
Kallikréine	H-D-Pro-Phe-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
Plasmine	H-D-Val-Leu-Lys-Arg-p-aminodiphénylamine, 2 HCl
Proenzymes (de protéases)	
Prékallikréine	H-D-Pro-Phe-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
Plasminogène	H-D-Val-Leu-Lys-Arg-p-aminodiphénylamine, 2 HCl
Facteur X	Bz-Ile-Glu(-piperidyl)-Gly-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
Facteur XII	H-D-Pro-Phe-Arg-p-aminodiphénylamine, 2 HCl
Inhibiteurs plasmatiques	
Antithrombine III	H-D-Phe-pipecolyl-Arg-p-aminodiphénylamine, 2HCl
2-antiplasmines	H-D-Val-Leu-Lys-Arg-p-aminodiphénylamine, 2 HCl
Héparines	tous

Il convient de noter que les dosages effectués en milieu sang total donnent des concentrations de facteurs inférieures d'environ 45% à celles mesurées dans des échantillons isovolumiques de plasma. Cet écart est dû la présence de l'hématocrite, car les concentrations mesurées par données électrochimiques ne tiennent pas compte du volume mort occupé par les éléments figurés.

4. Comment l'électrochimie induit la formation d'activités protéolytiques

Plusieurs études cliniques relevées dans la bibliographie essentiellement américaine des années 75-85 ont tenté d'expliquer l'hémocompatibilité des matériaux en termes d'interactions électrochimiques [1]. Ainsi, les métaux et alliages apparaissent moins thrombogènes s'ils présentent un potentiel à courant nul spontanément négatif par rapport à l'électrode normale à hydrogène ou s'ils sont polarisés négativement. Ces comportements reposent sur des bases fondamentales explorées, il y a quelques années déjà, par deux équipes françaises [2,3].

4.1. Activation électrochimique de la prothrombine

Dans la coagulation, l'activation de la prothrombine est l'étape réactionnelle qui produit l'enzyme (la thrombine) responsable de la formation du caillot. La transformation de la prothrombine, adsorbée sur une électrode de platine poli, en thrombine n'est possible que pour des valeurs de potentiel d'électrode, comprises entre -0,40 et -0,30 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [2]. La production de thrombine excédentaire a été confirmée par deux expériences complémentaires; d'une part, on retrouve la bande

caractéristique de cette protéine après séparation électrophorétique sur gel et d'autre part on observe la production de fibrinopeptides A. Ces fragments sont caractéristiques de la réaction de dégradation du fibrinogène par la thrombine. Les deux protéines résistent assez bien aux polarisations positives lorsqu'elles sont immobilisées sur l'électrode de platine mais sur carbone, l'inactivation de la thrombine est immédiate dès que l'on s'écarte du potentiel en circuit ouvert de l'électrode.

4.2. Activation électrochimique du facteur XII en XIIa

Un autre exemple concerne le facteur XII, une des protéines responsable du déclenchement de l'une des deux voies de la coagulation. Cette protéine circulante du plasma a une forte propension à s'adsorber sur des surfaces chargées négativement. C'est notamment ce qui se produit après lésion de l'épithélium vasculaire et mise à nu des sous-couches de ce tissu. Après adsorption, on observe que la protéine s'active en enzyme (facteur XIIa) au contact de la plupart des matériaux chargés négativement, qu'ils soient solubles (sulfate de dextrane, héparine) ou non (kaolin). Le mécanisme décrit pour cette activation requiert l'hydrolyse d'un seul peptide au niveau d'un résidu arginine de la molécule de FXII. Cependant, il n'est pas clair que l'activation en FXIIa soit le résultat de l'adsorption du FXII sur le support anionique ou qu'elle résulte de l'action d'une autre protéase. Quelle que soit l'hypothèse, la question de l'origine des premières traces de protéase responsables de la coagulation du sang est posée !

Une polarisation négative, appliquée à une surface de carbone sur laquelle du FXII (initialement dépourvu de propriétés enzymatiques) a été préadsorbé, provoque la génération d'une activité enzymatique [3]. Le maximum de cet effet s'observe à $-0,250$ V/ENH. Il décroît asymétriquement de part et d'autre de cette valeur et augmente en fonction du temps d'application du potentiel. L'identité de l'enzyme produite par simple application d'un potentiel négatif avec le facteur XIIa a été établie en utilisant l'enzyme adsorbée comme source de FXIIa dans la mesure d'un temps de céphaline activée (TCA). Cette mesure est un test global classique de coagulation utilisé en analyse biologique.

Conclusions

Ces résultats conduisent à s'interroger sur la spécificité inattendue apportée par l'assistance électrochimique dans l'accomplissement de deux réactions biologiques d'activation enzymatique. En dépit de la complexité moléculaire des protéines concernées, on constate que l'énergie électrochimique disponible à l'électrode permet non seulement de compenser la barrière énergétique nécessaire à la rupture de liaisons peptidiques mais qu'elle rompt les mêmes que

celles impliquées dans les réactions biologiques. L'interprétation que l'on peut donner de cette spécificité relève de la structure des protéines. Il est probable que la propension à la rupture de certaines liaisons peptidiques par le champ électrique est le fait d'une fragilité locale intrinsèque dans la protéine, fragilité qui oriente aussi l'accomplissement de la réaction biologique. A l'effet du champ électrique, il est aussi possible que se conjuguent les propriétés electrocatalytiques de la surface de l'électrode. Cette synergie se concentrerait sur les liaisons peptidiques les plus exposées à l'hydrolyse. Dans cette hypothèse, les propriétés d'adsorption de la protéine et la nature chimique de l'électrode qui supporte certaines fonctions chimiques superficielles, jouent aussi un rôle déterminant.

Hormis l'action du champ électrique, il est important que les conditions physico-chimiques dans lesquelles évoluent les protéines en contact avec l'électrode ne soient pas trop dénaturantes. Pour la plupart des expérimentations décrites ci-dessus, il est intéressant de noter que le comportement des proenzymes ou enzymes a été suivi au sein de l'interface constituée par l'électrode et la protéine soit immobilisée soit en solution. Cette situation a été provoquée, après le préconditionnement in situ de l'électrode pour les dosages électrochimiques avec les substrats électrogènes, où elle s'est spontanément instaurée après l'adsorption de la thrombine sur l'électrode pendant 10 minutes avant sa réaction avec la prothrombine en solution. La présence à la surface de l'électrode d'un environnement protéique plus proche des conditions biologiques est à la fois nécessaire et inévitable. Dans l'étude des molécules complexes d'intérêt biologique par l'électrochimie, il est à prévoir que la notion de surface d'électrode chimiquement contrôlée perde de son sens.

En conclusion, nous avons vu que l'électrochimie est en mesure d'apporter une alternative intéressante dans l'exploration des mécanismes fondamentaux de réactions biologiques aussi complexes que celles de la coagulation du sang. Malgré ses atouts, sa place sur le marché de l'analyse biologique reste encore relativement étroite. Son développement passe par une meilleure perception de ses potentialités par le monde industriel et par une plus grande familiarisation des électrochimistes avec les réactions biologiques.

Références

- [1] P.S. Chopra, S. Srinivasan, T. Lucas, P.N. Sawyer, *Nature*, **1967**, 215, 1494 ; N. Ramasamy, B.R. Weiss, B. Stanczewski, P.N. Sawyer, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 1662 ; P.N. Sawyer, *Biophysical Mechanisms in vascular homeostasis and intravascular thrombosis*, Appleton Century Crofts, New York, **1965**.
- [2] H. Durliat, C. Davet, M. Comtat, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1594.
- [3] S. Longchamp, H.N. Randriamahazaka, J.M. Nigretto, *J. Colloid Int Sci.*, **1994**, 166, 444 ; E. Corretge, J.M. Nigretto, *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 583.

Ultramicroélectrodes : leurs propriétés fondamentales et leur utilisation comme synapses semi-artificielles

Christian Amatore

Les ultramicroélectrodes font l'objet de nombreuses applications depuis leur invention voici une quinzaine d'années. Il existe dans la bibliographie un certain nombre d'excellentes revues et un ouvrage entier [1-3] sur le sujet. Dans le cadre de cette revue, l'accent est mis sur certaines applications biologiques des ultramicroélectrodes qui impliquent leur emploi dans des montages que nous avons baptisé « synapses semi-artificielles » du fait de leur identité très marquée, tant du point de vue conceptuel que fonctionnel, avec les synapses neurales. Néanmoins, la présentation de ces aspects nécessite d'exposer au préalable les grandes propriétés des ultramicroélectrodes.

1. Les ultramicroélectrodes ? Ce qu'elles sont et ce à quoi elles servent

Dans le cadre de cet article, le vocable ultramicroélectrode recouvre l'ensemble des électrodes dont une dimension au moins est micrométrique ou inférieure. Néanmoins, et bien qu'il s'agisse d'une définition commode, ce n'est pas là une bonne définition. Leurs formes les plus usitées sont représentées sur la *Figure 1*. Elles sont choisies dans la mesure où elles permettent une construction manuelle relativement aisée. Des formes plus complexes, où plusieurs ultramicroélectrodes interagissent en réseau, peuvent être réalisées par des techniques de lithographie [4] ou de peinture employant des encres conductrices [5].

Les ultramicroélectrodes possèdent un certain nombre de caractéristiques importantes qui découlent toutes de leur petite taille. Cependant, de notre point de vue, il en est certaines qui correspondent réellement à leur faible taille géométrique, et d'autres qui correspondent à des propriétés électrochimiques spécifiques qui ne découlent qu'indirectement de ces petites tailles. Le premier point semble assez évident, puisqu'il s'agit d'un problème de résolution spatiale: une taille donnée permet d'espérer explorer des domaines de taille comparables. Le deuxième point nécessite pour être compris de faire un rapide exposé préalable des difficultés intrinsèques de l'électrochimie.

Toute technique électrochimique requiert un contrôle précis du potentiel de l'électrode par rapport à la solution étudiée, soit au niveau de son application soit à celui de sa mesure. Cependant, dans les techniques faradiques, un courant passe nécessairement à travers la solution ce qui

Les figures sont publiées avec l'autorisation de l'Académie des Sciences (C.R. Acad. Sci. Paris, t. 323, série II b, p. 757-771, 1996. Electrochimie et photochimie).

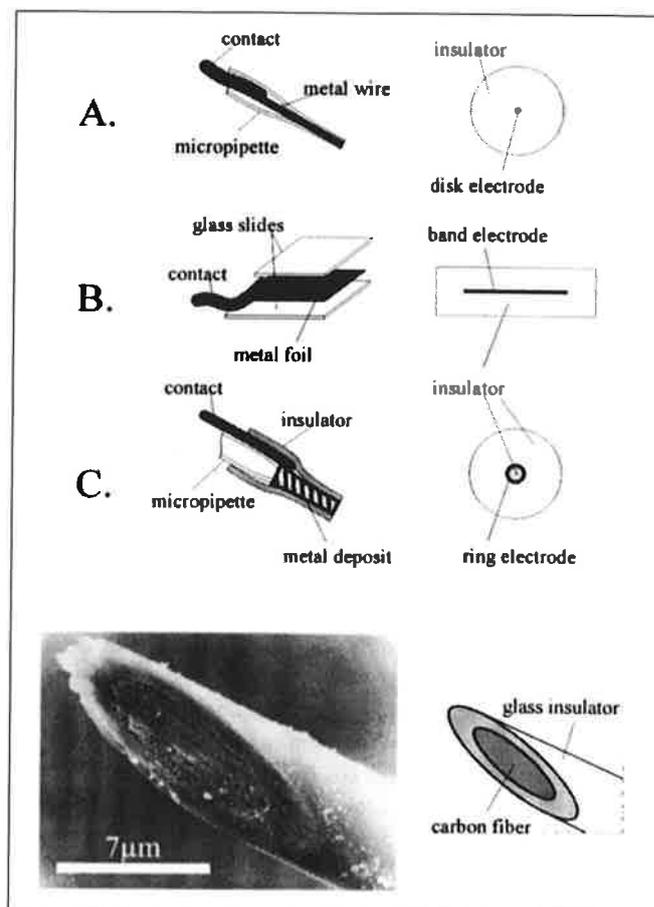


Figure 1 - Représentation schématique des différentes formes d'ultramicroélectrodes et de leur technique de fabrication (haut). Photographie de la pointe d'une électrode disque biseautée utilisée pour des expériences sur cellule unique (bas).

implique une perte par chute ohmique du fait de la résistance R_{soln} de la solution [6]. De même l'interface électrode / solution présente une capacité, C_{el} [6], qui a deux conséquences. D'une part, c'est par le biais de cette capacité que s'introduit le bruit ($N \propto C_{\text{el}}$) des mesures électrochimiques. D'autre part, jointe à la résistance de la solution, cette capacité constitue un filtre série dont la constante de temps $t = R_{\text{soln}} C_{\text{el}}$, limite la vitesse de variation du potentiel de l'électrode. La capacité d'une électrode constituée par un petit disque de rayon r° , vaut $C_{\text{el}} \approx 2\pi \pi^{0.2} C_d$, où C_d dépend de la solution et du matériau d'électrode mais pas de sa taille [6]. La résistance de la solution vaut $R_{\text{soln}} \approx r/(4\pi r^\circ)$ où r est la résistivité de la solution. Il en résulte que $t \propto r^\circ$; cela montre que plus l'électrode est petite plus des signaux rapides pourront lui être appliqués [2,7]. En régime transitoire, le courant i est proportionnel à la surface de l'inter-

face, c'est-à-dire à $r^{0.2}$ [6]. La chute ohmique, iR_{soln} , est alors aussi proportionnelle à r^0 , ce qui montre qu'une fraction plus importante du potentiel global est effectivement utilisable électrochimiquement, lorsque la taille de l'électrode est plus petite. En régime stationnaire le courant devient proportionnel au périmètre de l'électrode, de sorte que la chute ohmique devient indépendante de la taille de l'électrode. Enfin, le rapport signal faradique sur bruit, S/N , est proportionnel au rapport courant sur capacité de l'interface. En régime transitoire le rapport signal / bruit est donc indépendant de la taille de l'électrode, tandis qu'il varie inversement avec celle-ci ($S/N \propto 1/r^0$) en régime stationnaire. Il en découle que trois grandes classes d'électrodes peuvent être définies sur ces bases.

Compte tenu de ce qui précède, et pour des conditions électrochimiques usuelles, la classe des ultramicroélectrodes semble devoir correspondre à des dimensions de l'ordre du micromètre ou inférieures. Cependant il faut souligner que les raisonnements précédents ne sont valides que pour des électrodes dont la taille reste très grande par rapport aux tailles moléculaires. En effet, lorsque l'électrode approche les tailles angströmiques (pointe d'un STM par exemple) d'autres phénomènes sont à considérer. Par exemple sa capacité devient proportionnelle à son rayon et non plus à sa surface. De même la taille de l'électrode devient comparable aux distances sur lesquelles les électrons peuvent être transférés par effet tunnel, ce qui rend caduque toute notion de couche de diffusion. Les propriétés de ces objets électrochimiques qui font le pont entre l'électrochimie classique et la microscopie par effet tunnel restent encore à explorer et à comprendre [8]. Néanmoins, leur existence limite donc la notion d'ultramicroélectrodes à la gamme des nanomètres.

L'ensemble des propriétés précédentes a ouvert des champs d'applications entièrement nouvelles aux techniques électrochimiques en brisant ses limites technologiques traditionnelles. On peut par exemple citer l'extension des études cinétiques jusque dans la gamme des nanosecondes [7], l'étude de solutions très concentrées [9], voire non diluées, ou de milieux hautement résistifs (alcanes, gels, polymères, etc.) [10,11]. Cependant, aussi extraordinaires qu'elles puissent être, de notre point de vue, ces applications ne recouvrent qu'une extension du domaine « classique » de l'électrochimie [8]. Dans la suite sont montrées des applications entièrement nouvelles.

2. Synapses semi-artificielles

D'un point de vue physico-chimique, une synapse permet de résoudre un certain nombre de difficultés liées à la transmission d'une information moléculaire entre deux cellules, et en particulier celui du rapport signal / bruit. En effet, la spécificité et la fiabilité d'une communication intercellulaire demande une reconnaissance de l'information cellulaire avec un grand rapport signal / bruit. Ceci semble a priori contradictoire avec le nombre extrêmement faible de molécules émises (quelques femto- voire attomoles généralement). Cependant si ces quantités sont émises dans un volume très restreint, elles correspondent à des concentrations

suffisamment importantes pour permettre une détection précise du message cellulaire. C'est ce principe que nous avons adapté pour la détection de signaux chimiques émis par une cellule vivante. En effet en remplaçant la cellule réceptrice par une ultramicroélectrode de taille comparable séparée de la cellule émettrice par un film de solution de quelques femtolitres (Fig. 2), on reconstitue une synapse semi-artificielle capable de détecter sélectivement toute molécule électroactive émise par la cellule étudiée, et ce même pour des quantités émises trop réduites pour être détectables par des techniques physico-chimiques classiques. Deux exemples sont présentés ici afin de démontrer l'intérêt de tels dispositifs.

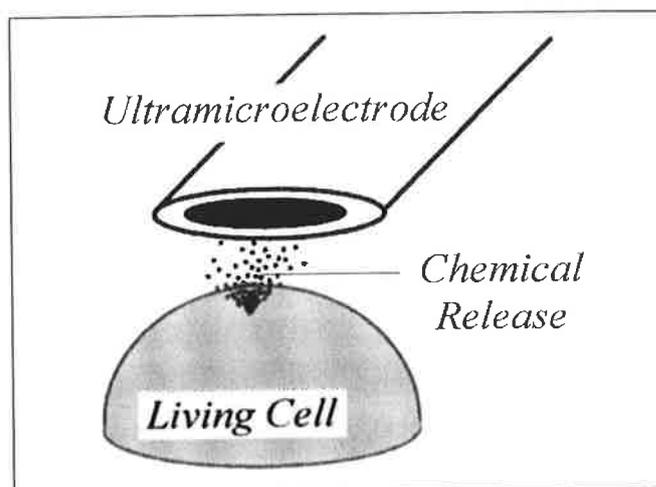


Figure 2 - Principe d'une synapse semi-artificielle. La cellule vivante adhère au fond d'une boîte de Pétri tandis que l'ultramicroélectrode est disposée au-dessus de la cellule grâce à un micromanipulateur.

Le premier concerne l'étude d'un phénomène de stress oxydatif, un mécanisme par lequel les cellules sont supposées pouvoir se défendre contre une agression commise par d'autres cellules, bactéries ou virus ou éventuellement attaquer d'autres cellules (macrophages par exemple). Ce mécanisme était connu par ses conséquences métaboliques, entre autres la peroxydation des bilipides membranaires, mais son origine et sa cinétique restaient inconnues [12-14,15,16]. L'utilisation d'une microélectrode placée dans la configuration de la Figure 2 a permis de mesurer pour la première fois en temps réel une réponse de stress oxydatif (Fig. 3, haut) et de montrer qu'elle correspondait à l'émission de quantités importantes (quelques dizaines de femtomoles) de peroxyde d'hydrogène [17]. L'extraordinaire rapidité de cette réponse (moins de 100 ms), le fait qu'elle soit couplée à une augmentation concomitante de la respiration cellulaire (Fig. 3, bas) [17] suggèrent que ce phénomène a pour origine une enzyme membranaire du type NADPH-oxydase.

Le deuxième exemple est relatif à l'exocytose de neurotransmetteurs. Les études biologiques antérieures ont montré que les neurotransmetteurs sont contenus à l'intérieur de la cellule émettrice dans des petites vésicules qui vont fusionner avec la paroi cellulaire pour délivrer leur contenu dans l'espace extracellulaire (exocytose) dès l'arrivée de l'influx nerveux propagé le long de la membrane de l'axone depuis le corps cellulaire. Cela est schématisé pour une synapse neurale sur la Figure 4. Des études réalisées par Neher à partir

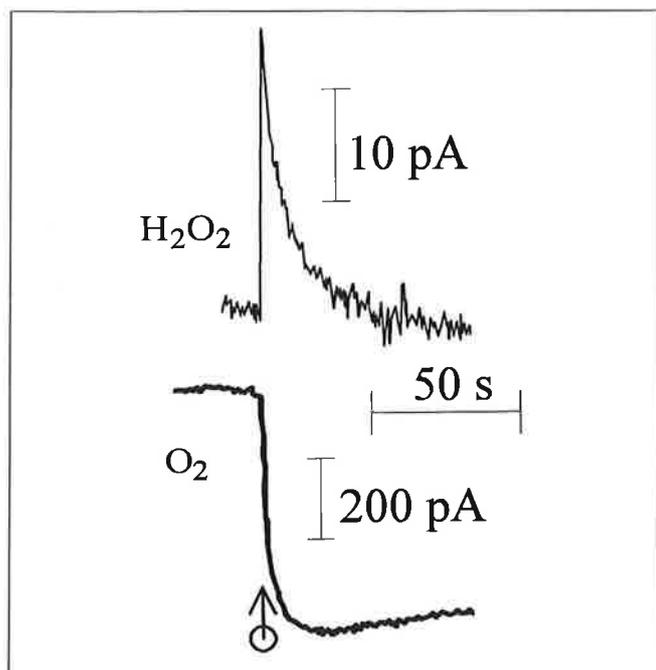


Figure 3 - Observation de la réponse de stress oxydatif émise par un fibroblaste humain. La réponse cellulaire est stimulée en perçant la membrane avec la pointe d'un micropipette. Variation du flux de peroxyde d'hydrogène (haut), variation de la concentration du dioxygène au-dessus de la cellule (bas).

d'expériences dites de « patch-clamp » sur des cellules chromaffines des capsules surrénales et des mastocytes ont permis de préciser la mécanique membranaire de l'exocytose d'adrénaline par ces cellules [19, 20]. Grâce à ces travaux, on pouvait décomposer le processus en deux étapes distinctes: création initiale d'un pore transmembranaire d'une dizaine d'angströms de diamètre à travers les deux membranes (cellulaire et vésiculaire) [19, 20d,e], généralement suivie d'une

phase rapide impliquant la fusion complète des deux membranes par intégration de la membrane vésiculaire dans la membrane cellulaire [19, 20d,e]. L'utilisation d'une ultramicroélectrode placée dans la configuration de la *Figure 2*, mais quasiment au contact de la paroi de la cellule chromaffine, permet de préciser ce modèle dans la mesure où une électrode faradique peut détecter en temps réel l'émission d'adrénaline [19d,e, 21-23] et ne se limite pas à observer les variations de surface membranaire comme le fait la technique du « patch-clamp ». La *Figure 4* résume les résultats obtenus [23]. Lorsque la cellule est stimulée elle produit une série stochastique de « bouffées » d'adrénaline se traduisant par l'observation d'une série de pics de courant liés à l'oxydation de l'adrénaline à la surface de l'électrode (*Fig. 4a*). Chacun de ces pics est constitué par une montée rapide du signal suivie par une décroissance lente (*Fig. 4b*). Bien que la taille (intensité et durée) des pics soit variable, leur intégrale (c'est-à-dire le nombre de molécules détectées) est relativement constante et correspond à deux à trois millions de molécules d'adrénaline, c'est-à-dire précisément au contenu estimé d'une seule vésicule. En outre, 20 à 30% des pics sont précédés par un plateau constant de faible intensité (*Fig. 4b*) attribué à une émission à flux constant par le pore trans-membranaire dont l'existence avait été démontrée par Neher et son école. L'analyse des paramètres physico-chimiques décrivant la forme des pics permet de proposer le mécanisme représenté sur les *Figures 4c* et *4d* [23].

Conclusion

Dans le cadre de cet article synthétique, nous avons tenté d'expliquer en quoi les ultramicroélectrodes ont permis de briser la plupart des contraintes technologiques dans les-

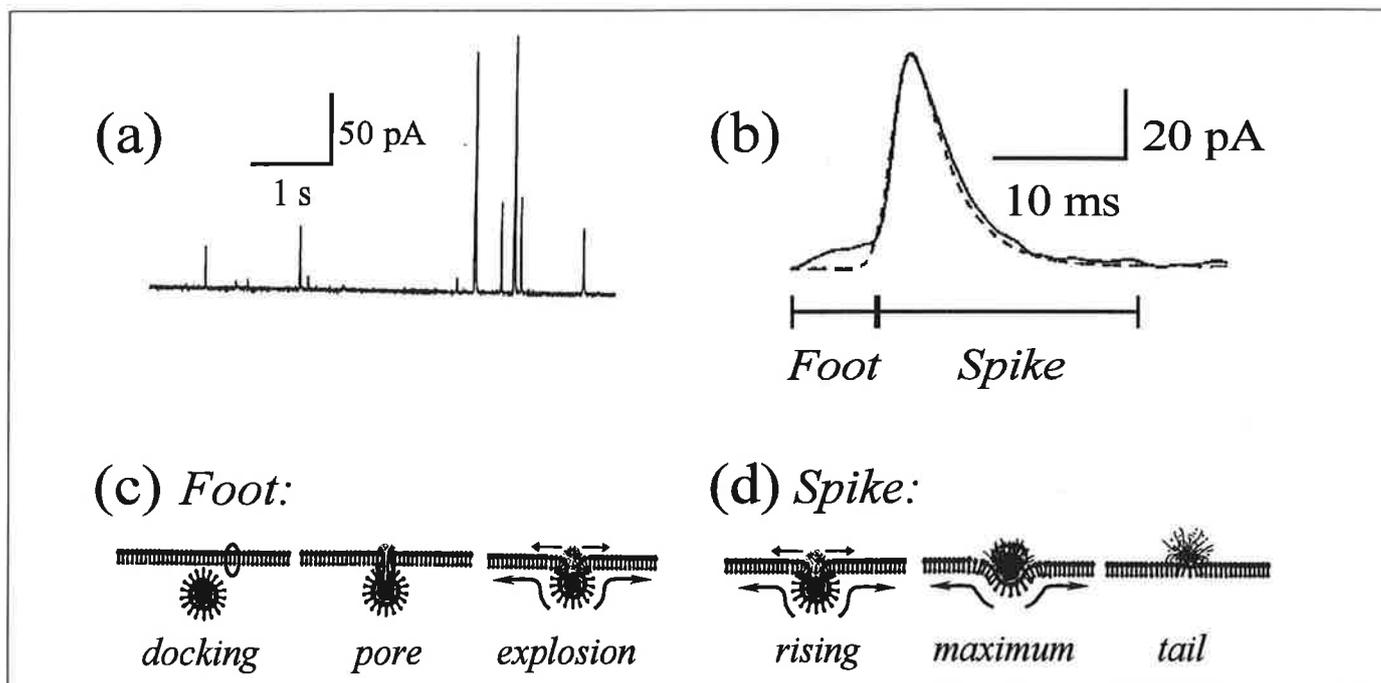


Figure 4 - Détection de l'émission vésiculaire d'adrénaline par des cellules chromaffines de capsules surrénales stimulées par des ions Ba^{2+} . L'électrode est au contact immédiat de la membrane cellulaire ; a : série de pics de courant, b : agrandissement de l'un des pics de courant (trait plein) superposé aux variations prédites (trait tireté) par le modèle décrit dans le texte et schématisé en c et d.

quelles était enfermée l'électrochimie. Nous avons aussi tenté de démontrer que ces objets constituaient réellement une classe d'électrodes à part et n'étaient pas seulement des électrodes encore plus petites que les autres comme leur étymologie (ulter-micron-electron-hodos, soit des passages à électrons encore plus petits que les autres) peut le laisser penser. Nous avons aussi voulu montrer que leurs petites tailles en faisaient des capteurs de variations localisées de concentration, permettant de détecter des quantités infinitésimales de molécules électroactives, et partant d'observer des processus fondamentaux de la biologie cellulaire. Nous croyons qu'il s'agit là de l'une des caractéristiques essentielles de ces nouveaux objets.

Références

- [1] Wightman R. M. and Wipf D. O., **1989**, Vol. 15, Chap. 3, pp. 267-353 in *Electroanalytical Chemistry*, Bard A. J. Ed., Marcel Dekker, New York.
- [2] Montenegro M. I., Queiros M.A. and Daschbach J. L. Eds., **1991**, *Microelectrodes: Theory and Applications*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.
- [3] Amatore C., **1995**, Electrochemistry at Ultramicroelectrodes, pp. 131-208 in *Physical Electrochemistry*, Rubinstein I. Ed., Marcel Dekker, New York.
- [4] Bard A. J., Crayston J. A., Kittlesen G. P., Varco Shea T. and Wrighton M. S., *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 2321.
- [5] (a) Shanks I. A., Smith A. M. and Nylander C. I., **1986**, European Patent EP0170375A2 (Unilever); (b) Sheddon, B. J., Girault H. H. and Eddowes M. J., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *266*, 227.
- [6] Bard A. J. and Faulkner L. R., **1980**, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York.
- [7] (a) Howell J. O. and Wightman R. M., *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 524. (b) Amatore C., Jutand A. and Pflüger F., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *218*, 361. (c) Andrieux C. P., Hapiot P. and Savéant J. M., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 5987, p. 5992. (d) Bowyer W. J., Engelman E. E. and Evans D. H., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *262*, 67. (e) Amatore C. and Lefrou C., *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *324*, 33.
- [8] Norton J. D., White H. S. and Feldberg S. W., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 6772.
- [9] (a) Malmstan R. A., Smith C. P. and White H. S., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *215*, 223; (b) Montenegro M. I. and Pletcher D., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *248*, 229.
- [10] (a) Deakin M. R., Wightman R. M. and Amatore C. A., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *225*, 49; (b) Amatore C., Fosset B., Bartelt J., Deakin M. R. and Wightman R. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *256*, 255; (c) Oldham K. B., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *250*, 1; (d) Cooper J. B. and Bond A. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *315*, 143; (e) Norton J. D., Benson W. E., White H. S., Pendley B. D. and Abruna H. D., *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 1909; (f) Norton J. D. and White H. S., *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *325*, 341; (g) Myland J. C. and Oldham K. B., *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *347*, 49; (h) Amatore C., Bento M. F. and Montenegro M. I., *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2800.
- [11] (a) Bond A. M., Fleischmann M. and Robinson J., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *180*, 257; (b) Howell J. O. and Wightman R. M., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 3915; (c) Geng L., Ewing A.G., Jernigan J. C. and Murray R. W., *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 852; (d) Geng L. and Murray R. W., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3115; (e) Parcher J. F., Barbour C.J. and Murray R. W., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 584; (f) Amatore C. and Pflüger F., *Organometallics*, **1990**, *9*, 2276.
- [12] Halliwell B., Gutteridge J. M. C., **1989**, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clarendon Press, Oxford.
- [13] (a) Chance B., **1991**, Vol. 15, Chap. 3, pp. 267-353 in *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, Engleman D. Ed., Annual Reviews, Palo Alto; (b) Sies H., **1982**, *Metabolic Compartmentation*, Academic Press, New York; (c) Denk W., Strickler J. H. and Webb W. W., *Science*, **1990**, *248*, 73; (d) Cerutti P. A., *Science*, **1985**, *227*, 375; (e) Vuillaume M., *Mutat. Res.*, **1987**, *189*, 43; (f) Scandalios J. S., Ed., **1992**, *Molecular Biology of Free Radical Scavenging Systems*, Cold Spring Harbor Press, Cold Spring Harbor.
- [14] (a) Christman M.F., Morgan R.W., Jacobson, F.S. and Ames B.N., *Cell*, **1985**, *41*, 735; (b) Darr, D. and Fridovich I., *Free Radicals Med.*, **1995**, *18*, 195; (c) Löntz W., Sirsjö A; Liu W., Lindberg M., Rollman O. and Törmä H., *Free Radicals Biol. Med.*, **1995**, *18*, 349.
- [15] Torres-Rocca J. F., Lecoœur H., Amatore C. and Gougeon M.-L., *Cell Death and Differ.*, **1995**, *2*, 309.
- [16] (a) Gougeon M.-L., Olivier R., Garcia S., Guetard D., Dragic T., Dauguet C. and Montagnier L., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1991**, *312*, 529; (b) Meyaard L., Otto S. A., Jonker R. R., Mijster M. J., Keet R. and Miedema F., *Science*, **1992**, *257*, 217; (c) Gougeon M.L., *Cell Death and Differ.*, **1995**, *2*, 1.
- [17] Arbault S., Pantano P., Jankowski J. A., Vuillaume M. and Amatore C., *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 3382.
- [18] (a) Segal A. W. and Jones O. T. G., *Nature*, **1978**, *276*, 515; (b) Meier B., Cross A. R., Hancock J. T., Kaup F. J. and Jones O. T., *Biochem. J.*, **1991**, *275*, 245; (c) Meier B., Jesaitis A., Emmendorffer A., Roesler J. and Quinn M. T., *Biochem. J.*, **1993**, *289*, 481.
- [19] Monck J. R. and Fernández J. M., *J. Cell Biol.*, **1992**, *119*, 1395.
- [20] (a) Fernández J. M., Neher E. and Gomperts B. D., *Nature*, **1984**, *312*, 453; (b) Breckenridge L. and Almers W., *Nature*, **1987**, *312*, 814; (c) Zimmerberg J., Curran M., Cohen F. S. and Brodwick M., *Proc. natn. Acad. Sci. U. S. A.*, **1987**, *84*, 1585; (d) Neher E., *Nature*, **1993**, *363*, 498; (e) Alvarez de Toledo G., Fernández-Chacón R. and Fernández J. M., *Nature*, **1993**, *363*, 554.
- [21] (a) Wightman R.M., Jankowski J. A., Kennedy R.T., Kawagoe K. T., Schroeder T. J., Leszczyszyn D.J., Near J. A., Diliberto Jr. E.J. and Viveros O. J., *Proc. natn. Acad. Sci. U. S. A.*, **1991**, *88*, 10754; (b) Schroeder T. J., Jankowski J. A., Kawagoe K. T., Wightman R. M., Lefrou C. and Amatore C., *Anal. Chem.*, **1992**, *65*, 2711; (c) Wightman R. M., Schroeder T. J., Finnegan J. M., Ciolkowski E. L. and Pihel K., *Biophys. J.*, **1995**, *68*, 383.
- [22] Ciolkowski E. L., Maness K. M., Cahill P. S., Wightman R. M., Evans D. H., Fosset B. and Amatore C., *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 3611.
- [23] Schroeder T. J., Borges R., Finnegan J. M., Pihel K., Amatore C. and Wightman R. M., *Biophys. J.*, **1996**, *70*, 1061.

Vers l'utilisation des processus bioélectrochimiques à l'échelle industrielle

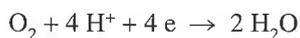
Karine Délécouls, Régine Basséguy, Alain Bergel

1. Des processus ubiquitaires à la base de la vie

Il est surprenant de voir le rôle fondamental joué par les réactions d'oxydoréduction dans un nombre considérable de processus physiologiques vitaux. Prenons l'exemple d'un sportif quelconque, marathonien, cycliste ou skieur de fond qui, entre deux profondes inspirations, absorbe une boisson énergétique au glucose. A quel mécanisme cellulaire correspond donc son besoin intuitif et irrésistible d'oxygène et de glucose ? Sans s'en douter, il est en train de fournir à ses cellules le point haut et le point bas d'une longue cascade de réactions d'oxydoréduction qui produit l'énergie nécessaire à sa performance. La molécule de glucose est d'abord scindée en deux molécules d'acide lactique, elles-mêmes dégradées en dioxyde de carbone dans un enchaînement cyclique de réactions d'oxydoréduction. De ce cycle sont extraites huit paires d'électrons qui s'écoulent le long de la chaîne respiratoire, succession continue de systèmes d'oxydoréduction où la forme réduite de chaque molécule réagit avec la forme oxydée de la suivante, pour atteindre l'ultime accepteur d'électrons : l'oxygène. Le glucose joue le rôle de source d'électrons, l'oxygène les évacue en fin de chaîne.

Tout au long du parcours, en perdant de son pouvoir énergétique, chaque paire d'électrons assure la régénération de trois molécules d'ADP en ATP, le vecteur énergétique du muscle. De l'entrée de la molécule de glucose à l'évacuation des électrons par réduction de l'oxygène, une foule de molécules diverses sont impliquées (composés pyridiniques, flaviniques, hémiques...) dans des réactions successives de réduction puis d'oxydation catalysées par des enzymes spécifiques : les oxydoréductases.

L'efficacité de ces réactions conditionne évidemment la performance du sportif, mais plus largement aussi la qualité de vie de chacun de nous. Si par exemple cet enchaînement de réactions ne parvient pas à détruire l'acide lactique formé par la dégradation du glucose, d'horribles crampes viendront rapidement raidir les muscles du marathonien. De la même façon, la dernière étape de réduction de l'oxygène conduit idéalement à la formation d'eau grâce à la capture de quatre électrons par chaque molécule d'oxygène :



mais lorsqu'elle ne se déroule pas de façon convenable, cette réduction peut produire les redoutés radicaux libres $\text{O}_2^{\cdot-}$ ou OH^{\cdot} qui détruisent les tissus, et accélèrent l'effet néfaste du temps sur nos organismes.

Il serait facile de multiplier les illustrations, en décrivant par exemple les cascades de systèmes d'oxydoréduction qui régissent la photosynthèse et gèrent la transformation

annuelle d'environ 4.10^{21} Joule d'énergie solaire pour fixer entre 30 et 60.10^9 tonnes de carbone. Des illustrations plus curieuses peuvent encore être trouvées dans le monde des microorganismes, telles certaines bactéries capables d'évacuer les électrons en oxydant des matériaux métalliques.

2. Du processus physiologique au procédé industriel

La clé de ces chaînes d'oxydoréduction est détenue par des enzymes spécifiques, les oxydoréductases, qui sont capables de catalyser la plus grande partie des réactions impliquées. Ces enzymes catalysent ainsi des réactions qui produisent de nombreux composés correspondant à des marchés industriels majeurs dans les secteurs de la chimie fine et de la pharmacie. Les oxydoréductases sont des enzymes essentielles par exemple dans la synthèse d'alcools, d'aldéhydes et de cétones qui sont au cœur des industries des parfums, arômes et additifs alimentaires. Ces enzymes sont encore capables de synthétiser les isomères optiques purs de certains composés chiraux. Cette propriété intéresse au premier chef l'industrie pharmaceutique; de très nombreux médicaments sont en effet des molécules chirales, dont seul l'un des isomères possède une activité thérapeutique, alors que les autres peuvent être nocifs et provoquer des effets secondaires indésirables, ou même être toxiques et amener des conséquences plus dramatiques. Il faut encore noter que, comme la plupart des enzymes, les oxydoréductases présentent des avantages importants pour une utilisation en synthèse :

- elles assurent généralement des vitesses de réaction élevées;
- les réactions sont très sélectives : très peu de composés secondaires sont formés;
- les synthèses ont lieu dans des conditions douces : milieu aqueux, pH proche de la neutralité, température proche de l'ambiante, pression atmosphérique.

Devant autant d'intérêts, les biotechnologues ne sont pas restés inactifs. De nombreuses oxydoréductases sont d'ores et déjà utilisées grâce aux techniques de fermentation. Le microorganisme qui contient les enzymes souhaitées est d'abord cultivé dans un fermenteur, dans un milieu qui assure sa croissance rapide. Dans la deuxième étape, le fermenteur est alimenté en un substrat spécifique que les enzymes sauront transformer en produit voulu. Il est également nécessaire d'alimenter le fermenteur avec un second substrat qui servira de source ou de puits d'électrons selon que la trans-

formation désirée est une réduction ou une oxydation. Malheureusement, si chaque enzyme prise séparément est très sélective, un microorganisme contient de nombreux systèmes enzymatiques différents, qui sont susceptibles chacun de transformer le substrat initial en un produit spécifique différent. Les fermentations délivrent en conséquence des mélanges complexes dans lesquels le produit recherché est noyé dans une foule de produits secondaires (fig. 1A). Les techniques de fermentation ne permettent d'exploiter que très imparfaitement les remarquables propriétés des oxydoréductases.

Un procédé bioélectrochimique, représente la méthode de mise en œuvre des oxydoréductases la plus efficace. Il s'agit d'utiliser ces enzymes isolées, c'est-à-dire extraites du microorganisme qui les a produites. Plusieurs dizaines d'oxydoréductases isolées sont d'ores et déjà disponibles commercialement, et leur extraction puis leur purification sont des opérations couramment pratiquées à l'heure actuelle. Le problème consiste essentiellement à associer ces enzymes à une électrode afin de fournir ou d'extraire les électrons qui sont nécessaires à la réaction souhaitée. En d'autres termes, réaliser un procédé bioélectrochimique de synthèse consiste à reconstruire au voisinage d'une électrode, qui sert de source ou de puits d'électrons, une chaîne d'oxydoréduction qui permette d'acheminer les électrons jusqu'au substrat à transformer. Le schéma général d'un tel procédé, présenté sur la figure 1B, est identique à celui d'un capteur électro-enzymatique, mais dans ce cas le substrat et l'énergie électrique sont considérés comme des entrées,

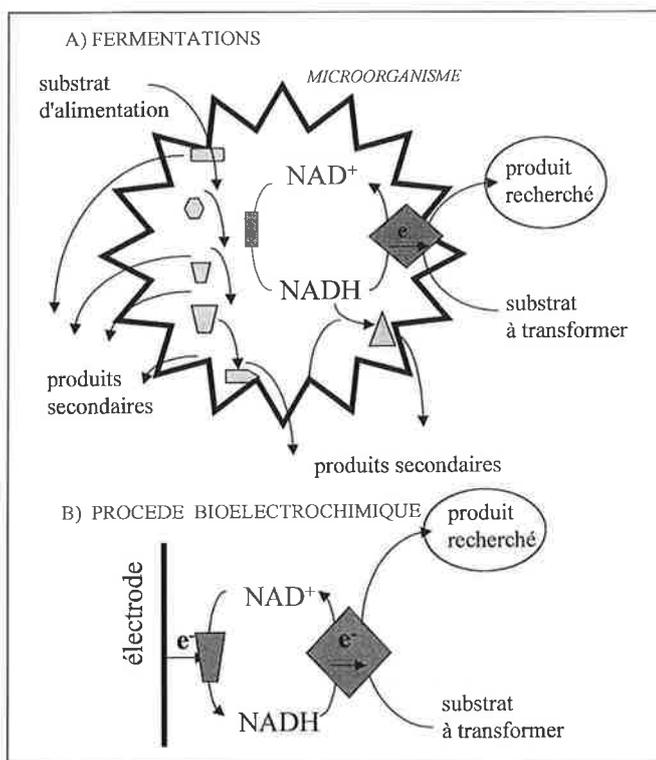


Figure 1 - Utilisation des oxydoréductases pour la synthèse ; A) dans les fermentations : les 2 enzymes nécessaires à la transformation sont contenues dans le microorganisme dont le métabolisme fournit les électrons nécessaires à la réduction. Un grand nombre de produits secondaires sont obtenus ; B) dans un procédé bioélectrochimique : les 2 enzymes sont extraites du micro-organisme et l'électrode amène les électrons. Seul le produit souhaité est obtenu.

l'unique sortie du réacteur étant constituée par le produit recherché. En outre le réacteur doit alors être conçu de façon que la transformation du substrat soit la plus rapide et la plus sélective possible et assure la plus grande stabilité possible pour les enzymes. Les enzymes seront alors exploitées de façon optimale.

3. Un rapide état de l'art

Le premier exemple convaincant de réacteur bioélectrochimique a été présenté il y a une quinzaine d'années par l'équipe de G.M. Whitesides [1]. Il est fondé sur l'utilisation de deux oxydoréductases pour catalyser les réactions qui permettent de transférer les électrons depuis l'électrode jusqu'à l'acide pyruvique qui est réduit en acide D-lactique (fig. 2). Pour une première tentative les résultats obtenus sont excellents puisque un taux de transformation de 94 % est atteint avec un produit de grande pureté. La voie semblait alors tracée vers un rapide transfert à l'échelle industrielle. Toutefois le procédé tel qu'il est conçu souffre de deux inconvénients rédhibitoires :

- il utilise le méthyl viologène comme premier relais électronique : c'est un composé très toxique, qu'il est difficile d'impliquer dans la synthèse de composés à usage alimentaire ou pharmaceutique ;

- les enzymes sont libres en solution dans l'ensemble du réacteur, or seule la très faible partie des enzymes localisée au voisinage immédiat de l'électrode est réellement active. Dans cette configuration de réacteur, la majeure partie de l'enzyme ne participe pas à la réaction. Le coût des enzymes constituant de loin l'investissement le plus lourd, en perdre la plus grande partie dans la solution n'est absolument pas acceptable en termes de rentabilité.

Permettre l'émergence des procédés bioélectrochimiques à l'échelle industrielle passe nécessairement par la résolution de ces deux problèmes [2, 3]. Les travaux menés au Laboratoire de Génie Chimique depuis quelques années ont apporté des avancées significatives dans ces deux directions. Tout d'abord l'emploi d'une hydrogénase permet de s'affranchir du médiateur électrochimique méthyl viologène. L'hydrogénase adsorbée à la surface de l'électrode permet de catalyser le transfert direct des électrons de l'électrode au

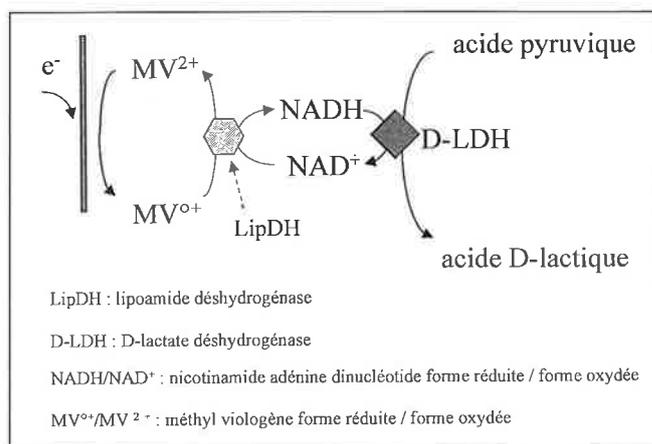
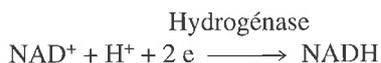


Figure 2 - Réduction de l'acide pyruvique dans un réacteur bioélectrochimique [1].

composé nicotinamide adénine dinucléotide (NAD⁺) pour le réduire en NADH [4,5]:



La seconde réaction reste inchangée.

Il faut remarquer que c'est là l'un des rares exemples où un transfert d'électrons très rapide est possible directement depuis la surface d'une électrode jusqu'à une enzyme.

Le confinement des enzymes au voisinage de l'électrode est un problème qui n'a pas trouvé de solution évidente à ce jour. L'équipe de C. Bourdillon [6, 7] a proposé des techniques intéressantes en travaillant sur des systèmes divers, parmi lesquels l'oxydation du glucose ou de l'éthanol. Les diverses méthodes testées ont permis d'étayer une discussion dont on peut citer divers points importants:

- l'immobilisation par liaison covalente des enzymes à la surface de l'électrode peut constituer une solution efficace, mais dont l'intérêt peut être amoindri à cause du masquage d'une partie de l'électrode par les enzymes : la surface de l'électrode disponible pour transférer les électrons diminue et limite la vitesse de la réaction globale;

- les enzymes libres en solution et percolées à travers des électrodes poreuses donnent de bons résultats, mais sont soumises à une dénaturation rapide;

- la dénaturation intrinsèque du nicotinamide adénine dinucléotide, qui est un médiateur électrochimique très souvent utilisé, limite significativement la durée de vie des nombreux systèmes où il est indispensable.

Au Laboratoire de Génie Chimique, l'immobilisation d'enzymes par rétention au sein d'une matrice de polymère déposé électrochimiquement à la surface de l'électrode a donné d'excellents résultats [8-10]. Pour ce type de technique l'inconvénient majeur résidait dans la faible perméabilité des matrices de polymère. Il est en effet indispensable que les médiateurs et les substrats puissent diffuser très rapidement au sein de la matrice pour atteindre les enzymes afin que la transformation ait lieu à une vitesse suffisante. L'obstacle a été pallié en mettant au point une nouvelle technique de déposition du polymère. Toutefois, cette technique n'est pour l'instant applicable qu'à des enzymes relativement robustes, comme la glucose oxydase utilisée au laboratoire. Un système similaire a donné des résultats encourageants avec la peroxydase utilisée par l'équipe de P.N. Bartlett pour la production de peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène dissous [11]. Des tentatives plus ambitieuses ont été envisagées, où non seulement les enzymes mais la totalité de la chaîne d'oxydoréduction, médiateurs électrochimiques compris, est immobilisée à la surface de l'électrode [12, 13]. Les vitesses de réactions obtenues dans ces derniers cas restent cependant très faibles.

La possibilité de retenir l'enzyme grâce à une membrane semi-perméable est actuellement envisagée par différentes équipes [14, 15]. Dans ce cas la rétention est due à un effet stérique : la membrane retient les enzymes qui ont de fortes masses molaires, mais laisse diffuser substrats et produits qui sont beaucoup moins volumineux. Dans certains cas des effets électrostatiques ou hydrophobes peuvent aussi se combiner aux effets stériques. Les résultats obtenus restent modestes, car les appareillages sont le plus souvent des réac-

teurs conçus pour d'autres usages, plus ou moins bien adaptés à la spécificité des réactions biochimiques. Au sein du Laboratoire de Génie Chimique des recherches sont en cours pour concevoir de nouveaux réacteurs électro-membranaires capables d'exploiter ces systèmes de manière optimale.

Sans prétendre à l'exhaustivité, il faut signaler d'autres pistes de recherche importantes. Plusieurs équipes tentent par exemple de synthétiser de nouveaux composés organiques capables d'assurer des transferts électroniques très rapides entre l'électrode et le nicotinamide adénine dinucléotide [16]. Ce composé pyridinique est en effet le médiateur électrochimique naturel de très nombreuses oxydoréductases et maîtriser efficacement son oxydation ou sa réduction permettrait d'ouvrir la porte à une multitude de réactions de synthèse particulièrement intéressantes.

4. Un cas plus simple : la régénération de l'hémoglobine

Pour terminer il peut être intéressant de rappeler l'un des premiers travaux réalisés au Laboratoire de Génie Chimique sur la conception d'un réacteur électrochimique destiné à réduire la méthémoglobine [17, 18]. Ce composé produit par l'autooxydation de l'hémoglobine a perdu toutes les propriétés de fixation de l'oxygène et présente une sévère toxicité. Sa présence, notamment dans les dérivés de traitement du sang humain, est à proscrire. Réduire la méthémoglobine en hémoglobine est par conséquent une étape indispensable si l'on envisage d'utiliser la molécule à des fins médicales comme la fabrication de sang artificiel par exemple. Un système bioélectrochimique a été mis en œuvre, particulièrement simple, puisqu'il ne nécessite qu'un seul relais électrochimique entre l'électrode et la méthémoglobine. De plus les réactions sont spontanément très rapides et aucune catalyse par les oxydoréductases n'est nécessaire. Grâce à cette simplicité, une maquette de laboratoire a pu être conçue rapidement, qui préfigure exactement le réacteur industriel. L'hémoglobine obtenue en sortie du réacteur avait parfaitement retrouvé la totalité de ses propriétés de fixation de l'oxygène. Pour la première fois, la démonstration était faite que, dans d'excellentes conditions de rentabilité industrielle, un procédé bioélectrochimique pouvait traiter avec une grande efficacité une biomolécule aussi fragile que l'hémoglobine. Il reste à faire le même type de démonstration sur les systèmes plus complexes, ceux en particulier mettant en œuvre les oxydoréductases.

5. Un vaste potentiel à défricher

Les diverses formes de vies sont autant de preuves, déclinées à l'infini, de l'exceptionnelle efficacité des réactions d'oxydoréduction à l'échelle cellulaire. Il faut y voir une source quasi inépuisable de nouveaux procédés de synthèse, à condition de savoir transformer ces processus physiologiques en procédés industriels rentables. Les équipes de chercheurs qui tentent de relever ce défi sont encore peu nombreuses, mais les avancées significatives obtenues ces dernières années permettent de fonder des espoirs justifiés.

Références

- [1] R. DiCosimo, C.-H. Wong, L. Daniels, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 4622.
- [2] R. Devaux-Basséguy, A. Bergel, M. Comtat, *Enz. Microb. Technol.*, **1997**, *20*, 248.
- [3] A. Bergel, R. Devaux, *J. Chim. Phys.*, **1996**, *93*, 753.
- [4] J. Cantet, A. Bergel, M. Comtat, J.-L. Séris, *J. Mol. Catal.*, **1922**, *73*, 371.
- [5] P. Gros, C. Zaborosch, H.G. Schlegel, A. Bergel, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *405*, 189.
- [6] A. Fassouane, J.-M. Laval, J. Moiroux, C. Bourdillon, *Biotechnol. Bioeng.*, **1990**, 935.
- [7] R. Lortie, A. Fassouane, J.-M. Laval, C. Bourdillon, *Biotechnol. Bioeng.*, **1992**, *39*, 157.
- [8] P. Gros, P. Aptel, A. Bergel, brevet FR 96.00759, Université Paul Sabatier, **1996**
- [9] P. Gros, T. Gibson, A. Bergel, M. Comtat, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *437*, 125.
- [10] P. Gros, A. Bergel, *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, *51*, 2337.
- [11] P.N. Bartlett, D. Pletcher, J. Zeng, The Electrochemical Society, spring meeting, Montréal-Québec-Canada, **1997**, *97-1*, 1200.
- [12] H. Günther, A.S. Paxinos, M. Schultz, H. Simon, Dechema Biotechnol. Conf. 4, **1990**, 281-284
- [13] M. Beley, J.-P. Collin, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *79*, 133
- [14] M.T. Grimes, D.G. Druckhammer, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 6148.
- [15] B. Brielbeck, M. Frede, E. Steckhan, *Biocatalysis*, **1994**, *10*, 49.
- [16] G. Hilt, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1993**, 1706.
- [17] P. Labrune, A. Bergel, M. Comtat, *Biotechnol. Bioeng.*, **1990**, *36*, 323.
- [18] P. Labrune, A. Bergel, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, *47*, 1229.

ANALYSER VOS ÉCHANTILLONS AVEC L'ICP LE PLUS PERFORMANT.

L'ULTIMA

est le plus puissant des ICP

- ▶ Les plus basses limites de détection
- ▶ Une très haute résolution programmable
- ▶ Une excellente précision et rapidité d'analyse
- ▶ L'analyse dans l'UV lointain

C'est aussi :

- ▶ Un logiciel Windows 95 intelligent et convivial incluant un "Assistant Expert"
- ▶ Un système "IMAGE-NAVIGATOR" qui permet la prise rapide de l'empreinte totale d'un échantillon inconnu pour son identification.



Les plus grands laboratoires
du monde entier nous font
confiance !



Contactez-nous au Tél. : 01 64 54 13 24 - Fax : 01 69 09 90 88



16-18, Rue du Canal
91165 Longjumeau
Cedex (France)

Distinction

Pierre Potier Médaille d'or 1998 du CNRS



Pierre Potier (©CNRS, photo Laurence Médard).

La direction générale du CNRS a attribué la Médaille d'or du CNRS 1998 à Pierre Potier, membre de l'Institut, membre de l'Académie nationale de pharmacie, membre de l'Académie nationale de chirurgie dentaire et directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS (ICSN, Gif-sur-Yvette).

La Médaille d'or du CNRS récompense, chaque année, une personnalité exceptionnelle de renommée internationale qui a participé activement au rayonnement de la recherche. C'est la huitième fois qu'elle est attribuée à un chimiste depuis sa création en 1954. Parmi les lauréats de cette discipline, on trouve ainsi les noms d'éminents scientifiques tels que : Marcel Delépine (1962), Paul Pascal (1966), Georges Chaudron (1969), Edgar Lederer (1974), Jean-Marie Lehn (1981), Marc Julia (1990) et Jean Rouxel (1997).

Né le 22 août 1934, pharmacien (Paris, 1957) et docteur ès sciences physiques (Paris, 1960), Pierre Potier a enseigné à la faculté des sciences d'Orsay, au Muséum National d'Histoire Naturelle (chaire de chimie) et à l'université Strathclyde en Écosse. Il a créé la Société Franco-Japonaise de Chimie Fine et Médicinale et la Société Franco-Américaine de Chimie. De même, il a été à l'origine du programme interdisciplinaire de recherche sur le médicament (PIRMED) du CNRS, 1978-1984. Lauréat de nombreux prix, en France et à l'étranger, il est membre de cinq académies étrangères ainsi que de nombreux conseils scientifiques ; il est également membre de conseils d'administration d'œuvres caritatives. Il a été directeur général de la

Recherche et de la Technologie de 1994 à 1996. Pierre Potier est l'auteur ou le co-auteur de plus de 400 publications, de plusieurs dizaines de brevets.

Pierre Potier est chevalier de la Légion d'honneur et commandeur dans l'ordre national du Mérite.

Pierre Potier s'est très tôt intéressé à l'isolement et à l'analyse structurale de produits naturels ainsi qu'à leur biosynthèse, d'abord sous la direction des professeurs Janot et Le Men, puis avec son équipe de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS (ICSN), à Gif-sur-Yvette, dont il assure la direction depuis 1989. Il a privilégié deux axes importants dans ses travaux de recherche : d'une part, il a conduit un projet d'inventaire des substances produites par les organismes vivants (microorganismes, plantes ou animaux) et qui peuvent agir sur d'autres êtres vivants (antibiotiques, antitumoraux, toxines, etc.) et déterminé de très nombreuses structures ; d'autre part, il s'est consacré à la synthèse d'analogues des produits isolés de la nature et à la mise au point des méthodes physico-chimiques d'étude des structures de molécules complexes. L'activité de l'ICSN est aussi consacrée à la chimie organique de synthèse, qu'il s'agisse de l'étude de réactions originales, de l'élaboration de nouveaux procédés sélectifs pour la synthèse efficace de familles de produits d'intérêt biologique, ou encore de la synthèse totale de substances naturelles complexes. Parallèlement à cette activité, sont développées des études fondamentales de réactivité assistées par des études de modélisation moléculaire. Le dénominateur commun à l'ensemble de ces recherches est l'expérience chimique des équipes de l'ICSN qui est apportée à la résolution de problèmes d'importance biologique et thérapeutique.

Dès 1968, Pierre Potier et ses collaborateurs se sont lancés dans la recherche de nouvelles substances susceptibles d'être utilisées dans le traitement des maladies tumorales. Ils ont mis au point un test biologique simple, le test dit à la tubuline, qui permet de sélectionner des composés ayant une action antitumorale. Ces composés constituent des poisons du fuseau mitotique, c'est-à-dire qu'ils sont capables de bloquer la division cellulaire en agissant sur la tubuline, protéine essentielle des microtubules qui constituent le fuseau.

C'est ainsi qu'aujourd'hui, la chimie thérapeutique développée à l'ICSN peut s'enorgueillir de quelques succès dont la Navelbine et le Taxotère, deux médicaments anticancéreux distribués dans le monde entier (cf. *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1995, p. 5-9).

Synthétisé à l'ICSN en 1978, la Navelbine a été mise sur le marché par les Laboratoires Pierre Fabre en 1989. Cette molécule, de la famille des alcaloïdes, est particulièrement active dans le traitement du cancer du poumon dit « non-à-petites cellules », celui de l'ovaire et celui du sein. Elle est le premier nor-vinca-alcaloïde introduit en thérapeutique. Préparée à partir de précurseurs extraits de la pervenche de Madagascar, la vindoline et la catharanthine, cette molécule est le résultat d'une réaction chimique originale qui la différencie des autres alcaloïdes. Cette réaction qu'on appelle maintenant réaction de Polonovski-Potier réalise l'attachement des deux précurseurs dans la bonne orientation, alors que toutes les autres approches donnent l'autre (mauvais) isomère.

Le Taxotère, quant à lui, est un dérivé appartenant à la même classe de substances naturelles que le Taxol, découvert en 1967 aux États-Unis et présent à très faible concentration dans l'écorce du tronc de l'if américain, arbre à feuillage persistant appartenant à la famille des Taxacées. L'intérêt de cette substance était limité par le fait que, pour obtenir les quantités nécessaires aux essais et aux traitements, il eut fallu sacrifier tous les ifs de la terre. Heureusement, l'équipe de Pierre Potier a trouvé dans les feuilles (renouvelables, ce qui évite l'abattage massif des arbres) de l'if européen des quantités notables d'un composé apparenté. Ce composé a pu être transformé en taxol et, au cours des études, un autre composé réagissant positivement au test à la tubuline fut synthétisé. Ce composé, le Taxotère, s'est révélé être deux fois plus actif que le Taxol. Il est aujourd'hui développé par les Laboratoires Rhône-Poulenc Rorer.

Pierre Potier a donc, pour l'essentiel, orienté ses travaux à l'interface chimie-biologie. Il est un bel exemple de chercheurs dont les découvertes les plus importantes sont obtenues grâce aux synergies entre les équipes de chimie et celles des sciences de la vie. Les succès mondiaux des deux médicaments antitumoraux développés par des laboratoires pharmaceutiques français illustrent, par ailleurs, la réussite d'un partenariat exemplaire entre la recherche et l'industrie, valorisant ainsi la recherche fondamentale.

MANIFESTATIONS

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

27 novembre 1998

8^e Journée Chimie Grand Sud-Ouest

Pau

Sections régionales Aquitaine/Languedoc Roussillon/Midi-Pyrénées
(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99)

- E-mail : gso98@univ-pau.fr

10-11 décembre 1998

Journées de la division Chimie de coordination

Rennes

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- Véronique Guerchais.
Tél. : 02.99.28.67.29.

21-22 janvier 1999

SFC Grand-Est

Strasbourg

Sections régionales Alsace-Mulhouse/Alsace-Strasbourg/Champagne-Ardenne/Lorraine
(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- Maurice Goeldner.
Fax : 03.88.67.88.91.
E-mail :
goeldner@bioorga.u-strasbg.fr

25-26 février 1999

Groupe Electrochimie : Journée d'étude des piles à combustible

Paris

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 47)

- André Marquet. Fax : 01.47.65.42.74.

16-17 mars 1999

Congrès SAGE : Les élastomères dans les polyoléfines et les thermodurs du futur

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- Nicole Hagimont.
Tél. : 01.46.53.10.74.

11-15 avril 1999

4th International Symposium on polymers in dispersed media

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- N. Bernier. Tél. : 04.72.72.83.60.
E-mail : PDM@ens-bma.cnrs.fr

12-14 mai 1999

9^e MIEC - Multimedia et informatique pour l'enseignement de la chimie

Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99)

- J.P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23.
E-mail : rabine@hermes.unice.fr

20-25 juin 1999

Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques

Carry-le-Rouet

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 48)

- R. Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19
boschiero@drecam.cea.fr

27-30 juin 1999

Réunion division Chimie physique : Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 46)

- M. Pellan. Tél. : 01.69.15.73.77.
<http://www-drecam.cea.fr/photoprocesses>

5-9 juillet 1999

IV^e Conférence Paul Sabatier pour la catalyse : oxygen and catalytic activation

Strasbourg

Division Catalyse
(*L'Act. Chim.*, mai 1998, p. 49)

- G. Maire. Tél. : 03.88.41.60.43.

30 août-3 septembre 1999

5th International Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals

Lyon

(*L'Act. Chim.* mars 1998, p. 43)

- Pierre Gallezot. Tél. : 04.72.44.53.86.

5-9 septembre 1999

Euro-Fillers'99 : Charges et polymères

Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- J.F. Gérard. Tél. : 04.72.43.83.83.

Calendrier des manifestations à venir

Novembre 1998

Séminaires de chimie organique

Paris VI

Les conférences auront lieu à 11 h, au bâtiment F (74), 8, rue Cuvier, salle 434 (4^e étage) :
- 30 novembre 1998, Marek Chmielewski (Institute of organic chemistry, Polish Academy of Sciences, Varsovie) : *Stereochemistry of [2 + 2] cycloaddition of chlorosulfonyl isocyanate to chiral vinyl ethers.*

- Renseignements : Corinne Aubert,
tour 44-54, 2^e étage, case 229,
4, place Jussieu, 75005 Paris.
Tél. : 01.44.27.70.68.
Fax : 01.44.27.73.60.
E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

Novembre 1998-février 1999

Conférences de l'ESCOM

Cergy-Pontoise

- 30 novembre 1998, Janine Cossy (université Pierre & Marie Curie, ESPCI, Paris) : *Synthèse de composés hétérocycliques biologiquement actifs.*
- 25 janvier 1999, Patrick Hemery (université Pierre & Marie Curie, Paris) : *Polymérisation ionique en émulsion aqueuse.*
- 22 février 1999, François Mathey (CNRS-DCPH, École polytechnique, Palaiseau) : *Phosphore SP₂ cyclique en coordination et catalyse.*

Elles auront lieu à 13 h 30 à l'Escom-IPSL.

- Renseignements : Gérard Cahiez,
Escom-Ipsl, 13, bd de l'Hautail,
95092 Cergy-Pontoise Cedex.
Tél. : 01.30.75.60.24.
Fax : 01.30.75.60.21.
E-mail :
escom@ipsl.tethys-software.fr

24-26 novembre 1998

NanoTech 98 : the 2nd annual European Conference on micro & nanoscale technologies for the biosciences

Montreux (Suisse)

- Renseignements : Nano Tech 98,
Registrar,
c/o Scitec Conference Coordination
Office, Av. de Provence 20,

CH-1000 Lausanne 20, Suisse.
Tél. : +41 (21) 626 23 53.
Fax : +41 (21) 624 15 49.
E-mail : symposia@worldcom.ch
<http://www.scitec-automation.ch>

1-2 décembre 1998

L'émulsion : quels liens entre les travaux de R & D et le produit fini ?

Paris

- Renseignements : Carine Bourno,
Euroforum, 35, rue Greneta,
75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.69.
Fax : 01.44.88.14.99.
E-mail : fma@euroforum.fr

8 décembre 1998

Valorisation des matières plastiques après usage

Paris

Renseignements : SFIP, Le Diamant A,
92909 Paris-La-Défense Cedex.
Tél. : 01.46.53.10.74.
Fax : 01.46.53.10.73.

17 décembre 1998

L'industrie et les jeunes chercheurs

Paris

Cette table ronde (petit déjeuner-débat) a pour but de répondre aux nombreuses questions sur l'efficacité d'une collaboration université-entreprise au niveau des jeunes chercheurs.

Renseignements : Maison Européenne des Technologies,
105, bd Raspail, 75006 Paris.
Tél. : 01.44.39.08.71.
Fax : 01.44.39.08.70.
E-mail : met@admp6.jussieu.fr
Serveur :
http://www.wadm.admp6.jussieu.fr/met/index.htm

Janvier 1999-30 juin 1999

Le génie du pneu

Paris

La Cité des Sciences et de l'Industrie, en partenariat avec Michelin, propose à l'occasion du centenaire de Bibendum, une exposition qui retrace une aventure industrielle à partir d'un objet technique contemporain.

Renseignements : Cité des Sciences et de l'Industrie,
30, av. Corentin Cariou, 75009 Paris.
Tél. : 01.40.05.77.69.
Fax : 01.40.05.72.41.

10-15 janvier 1999

Winter 99 - European winter Conference on plasma spectrochemistry

Pau

Renseignements : Philippe Mériaux,
Congress Rive Droite, 28, rue Baudrimont, 33100 Bordeaux. Tél. : 05.56.32.82.29. Fax : 05.56.32.79.53.
E-mail : winter99@univ-pau.fr
Serveur :
http://lcbie.univ-pau.fr/WINTER99/

28 janvier 1999

Nouveaux types de batteries pour applications en sites fixes et pour systèmes portables

Grenoble

Journée d'études organisée par le groupe régional Dauphiné-Savoie de la Société des Électriciens et des Électroniciens (SEE) et le cercle des élèves de l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG).

Renseignements : Yves Pauleau,
ENSEEG, BP 75,
38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.
Tél. : 04.76.82.65.25.
Fax : 04.76.82.66.30.
E-mail :
yves.pauleau@enseeg.inpg.fr

10-13 avril 1999

6th Meeting on supercritical fluids

Nottingham (Royaume-Uni)

Thème : chimie et matériaux

Renseignements : Dianne Mann,
The School of Chemistry,
The University of Nottingham,
Nottingham, NG7 2RD,
Royaume-Uni.
E-mail :
Dianne.Mann@nottingham.ac.uk
Serveur :
http://www.nottingham.ac.uk/supercritical

14-16 avril 1999

II^e Congrès de chimie combinatoire et de synthèse sur support solide

Rennes

Renseignements : M. Vaultier,
Université de Rennes 1,
Synthèse et électrosynthèse organiques, UMR 6510,
campus de Beaulieu,
avenue du Général Leclerc,
35042 Rennes Cedex.
Tél. : 02.99.28.62.74.
Fax : 02.99.28.69.55.
E-mail :
Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr

19-26 avril 1999

124^e Congrès national des sociétés historiques et scientifiques

Nantes

Renseignements : Comité des travaux historiques et scientifiques,
1, rue Descartes, 75005 Paris.
Tél. : 01.46.34.47.57.
Fax : 01.46.34.47.60.

14-16 septembre 1999

3rd International Symposium on inorganic phosphate materials'99

Lille

Renseignements : L. Montagne,
Laboratoire de cristalochimie et physicochimie du solide,
ENSCL C7, BP 108,
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Tél. : 03.20.43.41.86.
Fax : 03.20.33.72.46.
E-mail :
Lionel.Montagne@univ-lille1.fr

20-22 septembre 1999

Eurocoat'99 : couleur et communication

Lyon

Renseignements : AFTPVA, 5, rue Etex,
75018 Paris.
Tél. : 01.42.63.45.91.
Fax : 01.42.63.31.50.

30 octobre-2 novembre 1999

Journées nationales de l'Union des Physiciens

Bordeaux

Le thème de ces journées devrait être : Du silex au laser mégajoule.

Renseignements : Daniel Marsan,
Lycée M. Montaigne,
118, cours V. Hugo,
33075 Bordeaux Cedex.
Tél./Fax : 05.56.07.67.44.
E-mail : u.d.p.bordeaux@wanadoo.fr

1-5 juillet 2000

13th International Conference on organic synthesis (ICOS 13)

Varsovie (Pologne)

Cette manifestation est parrainée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

Renseignements : A. Konowat,
ICOS 13,
Institute of Organic Chemistry,
Polish Academy of Sciences,
Kasprzaka 44/52,
01-224 Varsovie, Pologne.
Tél. : +48 (22) 631 87 88, 632 05 78.
Fax : +48 (22) 632 66 81.
E-mail : icho-s@ichf.edu.pl

Réduction aux membres de la SFC dans les hôtels : Balladin, Climat de France et Tradition de France

A dater du 1^{er} octobre 1998, les conditions de réduction accordées aux membres de la SFC dans les hôtels Balladin, Climat de France et Tradition de France, seront les suivantes :

- 10 % dans le cadre du séjour sans repas.
- 15 % dans le cadre du séjour avec repas (minimum 2 plats) et petit déjeuner.
- Petit-déjeuner en sus aux prix affichés.
- Ces conditions ne peuvent être cumulées avec d'autres avantages tarifaires, tarifs W.E., promotions, ou autres remises.

Réservations :

Les réservations doivent impérativement être effectuées auprès de la Réservation Centrale Hôtels & Compagnie au numéro 01.64.46.19.57.
Les brochures et le code confidentiel sont à votre disposition sur simple demande à la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60.

DISTINCTION

Le prix Sklodowska-Curie-Pierre Curie (prix franco-polonais 1997) remis à Mieczyslaw Makosza

Le professeur Mieczyslaw Makosza (Institut de Chimie Organique de l'Académie des sciences de Pologne) a reçu, le 22 septembre 1998, le Prix franco-polonais de la SFC lors des Journées de chimie organique du campus de Jussieu. A cette occasion, il a présenté la conférence intitulée : *Electrophilic and nucleophilic aromatic substitutions. Analogous and complementary process.*

M. Makosza est un spécialiste de la méthodologie de la synthèse organique et du mécanisme des réactions organiques. Il a étudié principalement la catalyse par transfert de phase et la substitution aromatique nucléophile, de l'hydrogène en particulier.

Le professeur Makosza a déjà reçu de nombreuses récompenses, citons : Jurzykowski Foundation Prize (New York), JSPS Senior Fellow (Japon), Alexander von Humboldt Research Award.

DIVISIONS

Chimie de coordination

10-11 décembre 1998

Journées scientifiques de la division

Rennes

Ces journées auront lieu les jeudi 10 et vendredi 11 décembre 1998, à l'université de Rennes 1 (campus de Beaulieu). Le programme comprend :

• 7 conférences :

- R. Deschenaux (université de Neuchâtel, Suisse) : *Architectures mésomorphes du ferrocène et du fullerène.*

- G. Lavigne (LCC, Toulouse) : *Chimie des complexes chloro-ruthénium (II) : nouvelles observations sur les pas des pionniers.*

- Y. Le Mest (université de Brest) : *Complexes binucléaires à centres interactifs : application en électronique moléculaire et en activation.*

- K. Mullen (Institut Max-Planck, Mayence, Allemagne) : *From benzene to 2-D and 3-D-nanoparticles.*

- G. Saito (université de Kyoto, Japon) : *Structure and physical properties of superconducting BEDT-TTF salts of transition metal containing anions.*

- M. Tilsted (université d'Oslo, Norvège) : *Novel chromium complexes with heterocyclic carbene ligands.*

- L. Ouahab (université de Rennes), lauréat de la division : *Assemblages moléculaires organi-*

ques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques.

6 communications sur invitation : A. Igau (Toulouse), E. Clot (Montpellier), N. Pirio (Dijon), G. Blondin (Orsay), S. Chardon (Grenoble), J.-F. Letard (Bordeaux)

• 4 séances de communications rapides (5 min).

• 2 séances de posters.

- Renseignements : Véronique Guerchais, UMR 6509 CNRS-Université de Rennes 1, Organométalliques et Catalyse, campus de Beaulieu 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.67.29. Fax : 02.99.28.16.46. E-mail : Veronique.Guerchais@univ-rennes1.fr

Chimie organique

1-2 décembre 1998

Journées de la division et de la Société de Chimie Thérapeutique

Paris

Ces journées se dérouleront à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre Friedel, 11, rue Pierre et Marie Curie.

Mardi 1^{er} décembre :

9 h 30, M. Reetz (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Allemagne) : *Immobilization and evolutive development of enantioselective lipase for organic chemistry.*

10 h 30, J. D'Angelo (université Paris XI) : *La réaction de Michael asymétrique utilisant les imines chirales.*

11 h 45-12 h 30, M. Goeldner (université de Strasbourg) : *Nouvelle approche pour les études d'interaction ligands récepteurs combinant les sondes irréversibles à la mutagenèse dirigée.*

14 h 30, P. Dixneuf (université de Rennes I) : *Les catalyseurs du ruthénium sur le sentier de la chimie verte.*

15 h 15 : M. Chmielewski (université de Varsovie, Pologne) : *Stereochemistry of [2+2] cycloaddition of chlorosulfonyl isocyanate to chiral vinyl ethers.*

16 h 30, remise du Prix du Bulletin de la Société Chimique de France.

16 h 45-17 h 45, S.E. Denmark (university of Illinois, États-Unis) : *Asymmetric catalysis with chiral Lewis bases.*

Mercredi 2 décembre :

9 h 30, D. Scherman (CNRS-RP Rorer) : *Vecteurs non viraux de thérapie génique : une discipline à l'interface chimie-biologie.*

10 h 15, P. Compain, prix Dina Surdin (université de Lyon) : *Réarrangement thermique d' α -hydroxyimines : synthèse formelle de la (-)-perhydrohistrionicotoxine. Synthèse de γ -butyrolactones catalysées par des sels de Pd(II).*

11 h 15, P. Metzner (université de Caen) : *Synthèse asymétrique à l'aide de composés sulfurés chiraux.*

12 h-12 h 45, Lauréat du Prix Servier.

- Renseignements : C. Greck, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, Laboratoires SIRCOB, 45, avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex. Fax : 01.39.25.44.52. E-mail : greck@chimie.uvsq.fr

Novembre et décembre 1998

Conférences SFC-Rhône-Poulenc 1998 : Scott E. Denmark

Grâce au soutien financier de la Société Rhône-Poulenc, le professeur S.E. Denmark (University of Illinois, Urbana-Champaign, États-Unis) présentera une série de conférences en France, du 30 novembre au 4 décembre 1998 :

Conférence 1 : *Asymmetric catalysis with chiral bases.*

Conférence 2 : *Tandem cycloaddition chemistry of nitroalkenes.*

Conférence 3 : *Asymmetric catalysis with organo-zinc reagents.*

- 30 novembre, université de Rennes : conférence 3.

- 1 décembre, Journées de la division Chimie organique de la SFC et de la Société de Chimie Thérapeutique, École Nationale de Chimie de Paris : conférence 1.

- 3 décembre, université de Lyon : Conférence 2.

- 4 décembre, université de Strasbourg : conférence 1.

- Renseignements : C. Greck, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Laboratoires SIRCOB, 45, avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex. Fax : 01.39.25.44.52. E-mail : greck@chimie.uvsq.fr

Chimie physique

Compte rendu du Congrès Computational chemistry and the living world/from sequence to function

Les résultats des projets sur le génome devraient conduire à une révolution scientifique au début du prochain siècle. Afin d'examiner le rôle de la chimie informatique dans cette révolution, la division Chimie physique a organisé, conjointement avec les sociétés sœurs d'Allemagne et d'Italie et la Société Française de Biophysique, un Congrès à Chambéry du 20 au 24 avril 1998. La question principale est de savoir comment le calcul numérique peut nous aider à comprendre et à exploiter les séquences du génome. Comment la chimie informatique peut nous aider à traduire la séquence en une structure biologique tridimensionnelle, les interactions fonctionnelles de ces structures et l'effet de modifications induites. Beaucoup de domaines de recherches abordés dans ce congrès nécessitent une étroite interférence entre expérience et théorie. C'est pourquoi les conférences et les posters ont été présentés par des expérimentateurs et des théoriciens (chimistes informatiques).

Le congrès comportait des communications orales longues et courtes, des posters et des expositions commerciales. Il avait un intérêt pour des communautés scientifiques travaillant dans un large domaine de sujets, allant de la physique et la chimie à la biophysique, à la biochimie, à la biologie moléculaire, à la médecine et à l'agriculture.

Le programme scientifique était organisé autour de trois thèmes : les séquences, le repliement et la fonction. Une grande quantité d'information est fournie par les projets de séquençage du génome par différents organismes qui en sont à des degrés de développement différents. Une session a été consacrée à la présentation de thèmes et de conséquences des projets du génome. Tout au long de cette session, une question sous-jacente concernait le rapport de la chimie informatique avec les avancées spectaculaires résultant de ces efforts. Quels progrès peuvent être faits, par exemple, en reliant la séquence à la fonction et dans la connaissance de la communication dans les cellules, en l'absence d'information sur la structure macromoléculaire et des mécanismes fonctionnels détaillés à l'échelle atomique ?

La science de la bioinformatique, qui est actuellement en expansion rapide, organise, classe et tente d'interpréter les séquences du gène en terme de fonction. Des discussions ont eu lieu sur l'impact des projets de séquençage du génome, sur l'organisation du génome et sur l'accès aux données de séquence de protéine et de nucléotide et leur exploitation. Les relations évolutives qui peuvent être proposées à partir de l'examen de séquences de protéine et de nucléotides ont été examinées, ainsi que les liens directs séquence-fonction, court-circuitant en partie le besoin d'examen immédiat de la structure, qui ont également été discutés. Finalement, la classification de séquences de protéine en terme de structure a été examinée, c'est-à-dire des familles structurales de protéines.

L'information présente dans les séquences de gène est traduite en une structure de macromolécules. Des petites protéines sont connues pour leur repliement spontané, en solution, en structures tridimensionnelles essentielles à leur fonction. La relation entre séquence et structure des protéines, le problème du repliement des protéines demeurent non résolus et l'un des problèmes majeurs actuels de la biologie moléculaire. Pour des raisons pratiques, il est peu probable que les structures de plus d'une petite fraction des protéines séquencées seront déterminées dans un avenir proche. C'est pourquoi les méthodes de chimie informatique joueront un rôle majeur dans ces tentatives de solutions du problème du repliement des protéines.

Dans la session sur le repliement, les méthodes de calcul de la structure des protéines à partir des séquences d'acides-amino ont été examinées. Ces méthodes peuvent être classifiées, en gros, en deux approches : l'une utilisant les données de structures connues, et l'autre utilisant des fonctions d'énergie empiriques en analyse conformationnelle. Des progrès récents dans les méthodes statistiques basées sur des banques de données structurales et dans la méthode de repliement inverse, c'est-à-dire aller de la structure à la séquence, ont été réalisés.

Les principes généraux gouvernant le repliement de protéines ont été discutés du point de vue

physico-chimique. Comme dans la plupart des autres domaines traités dans ce congrès, celui-ci exige une étroite interaction entre expérience et théorie. Parmi les sujets de discussion, on peut citer : la thermodynamique du repliement (l'équilibre des facteurs stabilisants des conformations de protéines repliées), la cinétique de repliement (comment les protéines se replient-elles aussi rapidement ?) et les mécanismes de dénaturation des protéines. Les méthodes théoriques allant des modèles de maille à la dynamique moléculaire ont été présentées ainsi que les travaux expérimentaux complémentaires de spectroscopie RMN.

L'ADN et l'ARN ont également des relations séquence-structure qui jouent des rôles cruciaux dans leur fonction. La structure fine, le repliement et la formation de super-hélices de l'ADN, ainsi que la prédiction de la structure et de l'activité de l'ARN ont également fait l'objet de discussions.

Les structures tridimensionnelles des macromolécules leur permettent d'effectuer les fonctions biologiques spécifiques. Le thème final du congrès a porté sur les relations entre structure, dynamique et fonction au niveau du détail atomique. A ce niveau, différents sujets familiers aux physico-chimistes jouent des rôles importants, comme les mécanismes réactionnels, la reconnaissance moléculaire et la dynamique. La recherche de modes d'interaction ligand-macromolécule a été discutée, ainsi que le calcul de la réactivité chimique en utilisant des méthodes de simulation mixtes quantique/classique et le calcul de la variation de l'énergie libre associée aux processus biologiques.

Le thème des assemblages moléculaires est, à certains égards, un début de la compréhension de l'organisation complexe de la cellule vivante. Parmi les thèmes couverts on peut citer la prédiction de la structure des complexes protéine-protéine, l'organisation des oligosaccharides et des glycoprotéines, le calcul de la structure et les propriétés des complexes protéine-acide nucléique qui jouent un rôle important dans la régulation des gènes.

Finalement, des représentants de compagnies pharmaceutiques ont présenté des exposés sur la modélisation de médicaments basés sur la structure et les approches qui ont généré récemment des milliards de dollars de revenus dans la réalisation d'inhibiteur de protéase HIV.

200 scientifiques de 20 pays différents, dont beaucoup de leaders dans le domaine en Europe et en Amérique du Nord, ont participé au congrès. Parmi les moments les plus populaires, il faut citer une sortie de ski à Courchevel, une visite des montagnes à Chamonix et un concert de Chicago Blues par le Baskerville's Blues Band.

Jeremy Smith
CEA (président du Congrès)

SECTIONS

Ile-de-France

Novembre et décembre 1998

Conférences de la section

Paris

Ces conférences se tiennent les jeudis, à 17 h, dans l'amphi Friedel de l'ENSCP (11, rue Pierre et Marie Curie, Paris V^e).

- 10 décembre 1998 : *Mouillage et adhésion : du dépôt des insecticides à l'aquaplanning*, par Françoise Brochard-Wyart (UPMC).

- Renseignements : Jacques Fraissard, Université Pierre et Marie Curie, Lab. de chimie des surfaces, tour 55, boîte courrier 196, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36.

E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr

Nord-Pas-de-Calais-Picardie

10 décembre 1998

3^e Journée jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

La journée est organisée par la section régionale et son club de jeunes. Cette manifestation se déroulera à la Maison des Activités Culturelles et des Colloques (MACC) sur le campus de la cité scientifique de Villeneuve d'Ascq. Le programme et les modalités d'inscription sont disponibles auprès du secrétariat de la section.

Les communications orales sont exclusivement réservées aux jeunes doctorants, c'est là une occasion pour eux de parfaire la présentation de leurs travaux devant un auditoire varié. La séance de communication par affiches n'a aucun caractère limitatif.

- Renseignements : M. Fischer, 3^e Journée jeunes chercheurs, Laboratoire de chimie analytique et marine, bât C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.49.28. Fax : 03.20.43.48.22. E-mail : fischer@univ-lille1.fr.

GROUPES

Électrochimie

Prix électrochimie 1999

Lors des Journées d'électrochimie (JE99), qui se tiendront à Toulouse les 1er-4 juin 1999, le groupe Électrochimie de la SFC attribuera un prix à un jeune chercheur (40 ans maximum) qui se sera signalé par un travail original dans le domaine de l'électrochimie.

Pour poser sa candidature, il est demandé de faire parvenir un CV au secrétariat des JE99 qui transmettra au Comité scientifique.

- **Secrétariat des JE99,**
Laboratoire de génie chimique, CNRS UMR 5503,
118, route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex 04. Fax : 05.61.55.61.39.
E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr
Serveur : <http://www.univ-inpt.fr/~lgc/je99/>
ou : <http://www.univ-inpt.fr/> à partir de là,
suivre les rubriques : liste des serveurs,
LGC, actualités, congrès, JE99

PARRAINAGES

26-28 avril 1999

Chimie physique : Nancy 1899

Nancy

En 1899, la première chaire française de chimie physique était créée à l'Université de Nancy. Pour célébrer ce centenaire, un colloque international d'histoire des sciences se tiendra à Nancy dans le cadre de l'« Année de l'École de Nancy ».

Les objectifs de cette réunion sont l'analyse des circonstances qui ont conduit à la création de cette chaire dans le contexte scientifique, industriel et social de l'époque et une réflexion sur le devenir de la discipline. Des conférences plénières seront prononcées par des spécialistes de l'histoire de la chimie et du mouvement universitaire en Europe dont : Mary-Jo Nye (université d'Oregon), Christoph Meinel (université de Regensburg), Paul Brouzeng (Paris XI), Georges Bram (Paris XI) et Micheline Charpentier.

Elles seront complétées par des communications de recherche historique d'une durée de 20 minutes.

Les propositions de communications (titre plus résumé d'une page maximum) devront être soumises avant le 31 décembre 1998 à l'adresse suivante :

- Archives-Centre d'Études
et de Recherche Henri Poincaré,
Université de Nancy II, 23, bd Albert 1^{er},
54015 Nancy Cedex.

27-28 mai 1999

1^{res} Rencontres franco-belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

L'objectif de cette rencontre est de promouvoir les échanges d'idées et de savoir-faire entre les chimistes organiciens belges et français. Organisées sous les auspices de la Société Royale de Chimie (division Chimie organique) et de la Société Française de Chimie, ces journées comporteront 5 conférences plénières et 5 communications orales sur invitation, ainsi qu'une séance de présentation par affiches. Cette mani-

festation s'adresse aussi bien aux chercheurs, aux doctorants et aux enseignants qu'aux industriels.

- **Renseignements : Véronique Garin,**
Université Libre de Bruxelles,
Faculté des Sciences, Service de Chimie organique,
CP 160/06, avenue F.D. Roosevelt, 50,
B-1050 Bruxelles, Belgique.
Tél. : +32 (2) 650.30.39. Fax : +32 (2) 650.27.98.
E-mail : vgarin@ulb.ac.be

1-4 juin 1999

Journées d'électrochimie

Toulouse

Les Journées d'électrochimie ont lieu tous les deux ans (Strasbourg en 1995, Montréal en 1997). Ce Congrès francophone se tiendra en 1999 à Toulouse (Ranguil).

Thèmes abordés en 1999 :

- 1 - Électrochimie et photoélectrochimie interfaciales.
 - 2 - Électrochimie moléculaire.
 - 3 - Electroanalyse, capteurs et électrodes modifiées.
 - 4 - Électrochimie et environnement (dépollution, recyclage, récupération).
 - 5 - Générateurs électrochimiques, matériaux et structures d'électrodes.
 - 6 - Thermodynamique et propriétés de transport des électrolytes ; solutions, sels fondus, solides ioniques.
 - 7 - Bioélectrochimie.
 - 8 - Électrosynthèse.
 - 9 - Génie électrochimique, électrochimie industrielle.
 - 10 - Corrosion, passivation et dépôts électrochimiques.
- **Les propositions de communications sont à adresser au secrétariat des JE99,**
Laboratoire de génie chimique, CNRS UMR 5503,
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex
04. Fax : 05.61.55.61.39.
E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr

5-10 septembre 1999

4th European Congress on catalysis Europacat-IV

Rimini (Italie)

Le congrès européen de catalyse Europacat-IV, organisé sous les auspices de l'European Federation of Catalysis Societies (EFCATS), est le 4^e de la série après Montpellier (1993), Maastricht (1995) et Krakow (1997). Cette rencontre entre industriels et universitaires a également pour objectif de présenter les possibilités de la catalyse pour développer des technologies chimiques pour un futur meilleur.

- **Renseignements : Lucio Forni,**
Dip. Chimie Fisica ed Elettrochimica,
Università di Milano, Via C. Golgi,
19 1-20133 Milano, Italie. Fax : +39 02 70638129.
E-mail : forn@rs6.csrsrc.mi.cnr.it

ANALYSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 7, septembre 1998

Dossier : *Preparative chromatography*, coordonné par H. Colin

- Preparative chromatography today, by H. Colin
- Columns and packing methods, by J. Dingemans
- Silica-based packing material for PREP-HPLC, SFC and SMB, by D. Sanchez
- Development and optimization of industrial scale chromatography for use in manufacturing, by A.M. Katti, P. Jagland
- Optimization and comparison of different modes of preparative chromatography, by A. Seidel-Morgenstern
- Preparative supercritical fluid chromatography, by P. Jusforgues, M. Shaimi
- Recent aspects in simulated moving bed, by J. Blehaut, R.-M. Nicoud
- Packing materials for enantioselective preparative chromatography, by G.B. Cox
- Some considerations on the use of preparative liquid chromatography in the pharmaceutical industry, by G. Mann

Articles

- Theory of bulk and flow electrolysis and approach to parameter optimisation for chromatographic electrochemical detection, by O. Abollino, M.C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini
- Hydrothermal oxidation of organochlorines, by S. Bachir, M. Ambrosio, V. Federici, H. Barnier
- Evaluation of photocatalytic degradation of imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS, by A. Agera, E. Almansa, S. Malato, M.I. Maldonado, A.R. Fernandez-Alba
- Rapid and simple method for extraction and determination of imidazolinone herbicides in soil, by G. DiAscenzo, A. Gentili, S. Marchese, A. Marino and D. Perret
- Chemical characterization of municipal solid waste incineration residue : dissolution of elements with a microwave-dilute acids digestion technique compared to conventional methods, by S. Dugenes, M. Ollé, A. Ribes, M.F. Grenier-Loustalot

A céder

Un lecteur cède ses « collective volumes » I, II, III et IV (plus le volume 75) d'*Organic Synthesis*.

S'adresser à : Georges Izoret, 111, rue Brancas, 92310 Sèvres. Tél/rép/Fax : 01.45.07.93.69.

L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE

RÉGION PAR RÉGION

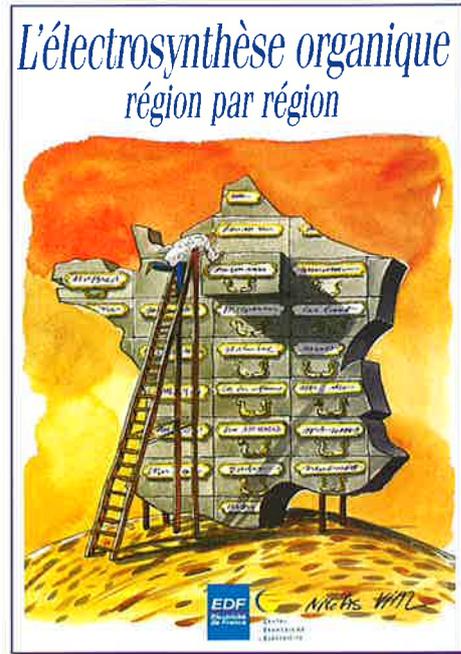
Ce guide consacré à l'électrosynthèse organique, s'adresse principalement aux responsables des entreprises du secteur de la chimie fine et de la pharmacie.

Son objectif est de faciliter le contact entre les industriels, les structures d'électrochimie telles que les laboratoires, et les constructeurs. Tous les niveaux de recherche peuvent être envisagés, tant en recherche fondamentale qu'en travaux de laboratoire, ou pour la mise au point d'unité pilote ou de fabrication.

Ces travaux peuvent permettre de tester un chemin réactionnel, que ce soit pour fabriquer un produit existant de façon plus propre et moins coûteuse ou pour élaborer un nouveau produit.

Les procédés électrochimiques évitent notamment la génération de polluants chimiques supplémentaires et la manipulation de quantités importantes de réactifs oxydants ou réducteurs dangereux.

Ce document a été réalisé grâce au concours actif de l'équipe Électricité et procédés industriels du département Systèmes énergétiques d'EDF.



1.47.7.01/98 (Réf. bon de commande)

Prix : 90 F TTC ou 13,85 Euros

Réf. GEDO : 1.47.B.01/98

⇒ BON DE COMMANDE « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE »



Pour EDF, merci de bien vouloir commander sur GEDO (3614 EGID) avec la référence 1.47.B.01/98.

NOM : **PRÉNOM :**

INDUSTRIEL INGÉNIEUR CONSTRUCTEUR ENSEIGNANT ORGANISME PUBLIC
 AUTRES (à préciser) :

ÉTABLISSEMENT :

ADRESSE :

CODE POSTAL : **VILLE :** **PAYS :**

TÉL. : **FAX :** **e-mail :**

Désire recevoir exemplaire(s) de l'ouvrage : « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE - RÉGION PAR RÉGION ».

soit 90 F TTC (*) x = FRANCS TTC
 13,85 EUROS x = EUROS (1 EURO = 6,50 F)

(*) Prix de vente en France : 90 F TTC franco de port. (*) prix de vente à l'étranger : 90 F HT franco de port.

Foreign companies : please indicate your VAT number (EEC member countries) :

CONDITIONS DE PAIEMENT :

par chèque à l'ordre du CFE (à joindre **obligatoirement** à la commande).

par carte bancaire CB, VISA, EUROCARD ou MASTERCARD n° Date d'expiration

Fait à : le :

Signature (**obligatoire**) :



Cet ouvrage est disponible à la LIBRAIRIE ESPACE ELEC
 CNIT BP 4 - 92053 PARIS-LA-DÉFENSE - Tél. 01.41.26.57.47 - Fax : 01.41.26.57.58
 Site Internet : <http://www.espace-elec.com/cfe>