

Electrosynthèse organique en continu. Méthodes directes et indirectes

C. Moinet

► **To cite this version:**

C. Moinet. Electrosynthèse organique en continu. Méthodes directes et indirectes. Journal de Physique IV Proceedings, EDP Sciences, 1994, 04 (C1), pp.C1-175-C1-184. 10.1051/jp4:1994113 . jpa-00252455

HAL Id: jpa-00252455

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00252455>

Submitted on 1 Jan 1994

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Electrosynthèse organique en continu. Méthodes directes et indirectes

C. MOINET

Laboratoire d'Electrochimie, URA 439 du CNRS, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France

Abstract

Time scale is an important parameter in organic electrosynthesis, particularly when chemical reactions occur during electrochemical processes. Because a long time is necessary to reach good yields with cells using planar electrodes, we studied electrolysis cells with porous electrodes of high specific area (graphite felt). A disposition with two or three electrical circuits provides a good distribution of working potential and, consequently, a good selectivity of electrochemical processes. Cells can be adapted with only one porous electrode to realize an oxidation or a reduction or, with two closely consecutive porous electrodes of opposite polarities ("redox" flow cell) to do a reduction then an oxidation or vice versa. Direct large-scale preparations at one or two porous electrodes of various organic compounds are achieved with good yields (> 90-95%). Particularly unstable species can be obtained. Another application of the cell with one porous electrode concerns indirect electrolysis. The indirect electrolytic process employs a water soluble redox reagent which is continuously recycled and the chemical reaction which occurs out of the cell, is a two-phase process.

Introduction

L'échelle de temps est un paramètre très important en électrochimie organique, tout particulièrement lorsque des réactions chimiques interviennent parallèlement aux réactions électrochimiques (mécanismes EC, ECE, ...). Sur les électrodes de petites surfaces où seule la solution en contact avec l'électrode est concernée par l'électrolyse, l'échelle de temps est commandée par le temps de chute de la goutte de mercure (polarographie), la vitesse de rotation de l'électrode tournante (voltammétrie sur électrode solide) ou la vitesse de balayage des potentiels (voltammétrie cyclique). Sur les électrodes de grandes surfaces, l'électrolyse met en jeu la totalité de la solution et le temps nécessaire pour atteindre des taux de transformation élevés du substrat dans les cellules à électrodes planes est généralement important (supérieur à plusieurs dizaines de minutes), de sorte que des réactions chimiques et électrochimiques secondaires peuvent intervenir à côté du processus électrochimique initial.

La durée d'une électrolyse dépend tout particulièrement de la surface spécifique A/V (A : surface active de l'électrode, V : volume de la solution en électrolyse) : elle est d'autant plus faible que la surface spécifique est plus élevée. L'utilisation de cellules type filtre-presse qui présentent des surfaces d'électrodes importantes dans un volume réduit ne permet pas d'accroître notablement la surface spécifique ; en effet, pour obtenir de bons rendements et conserver une bonne sélectivité de la réaction électrochimique, la solution doit être recyclée de nombreuses fois à partir d'un réservoir extérieur. Ainsi, le volume V à considérer concerne l'ensemble de la solution contenue dans la cellule, le réservoir et les dispositifs annexes (pompe, tubulures).

En revanche, des électrodes poreuses utilisées sans recyclage de la solution peuvent présenter de très grandes surfaces spécifiques. Dans ce cas, la surface active A est d'autant plus importante que le matériau d'électrode est plus divisé et le volume V concerné est alors celui contenu à l'intérieur de l'électrode. Le feutre de graphite qui possède, par ailleurs, de bonnes surtensions d'hydrogène et d'oxygène est, parmi les matériaux d'électrode, celui qui présente l'une des surfaces spécifiques les plus élevées.

1 - Avantages et inconvénients présentés par les électrodes poreuses utilisées en électrosynthèse

Une cellule d'électrolyse fonctionnant avec un seul passage de la solution à travers une électrode poreuse de grande surface spécifique permet de réduire ou d'oxyder des substances organiques avec des rendements élevés après un bref séjour de la solution dans l'électrode. L'échelle de temps étant réduite à quelques secondes, de nombreuses réactions chimiques observées lors des électrolyses sur électrodes planes sont ainsi empêchées et les espèces produites sont alors isolables en continu ou utilisables dès la sortie de l'électrode dans une réaction chimique ou dans une seconde réaction électrochimique (*vide infra*) ; l'électrolyse sur électrode poreuse s'avère donc une méthode de choix pour la préparation d'intermédiaires réactionnels de durée de vie limitée.

L'utilisation d'électrode poreuse n'est cependant pas généralisable à toutes les électrosynthèses. Certaines difficultés de mise en oeuvre peuvent apparaître soit en présence d'espèces insolubles qui colmatent l'électrode (composé de départ ou espèces produites), soit en présence de dégagements gazeux trop importants qui perturbent l'écoulement de la solution et provoquent une mauvaise répartition des potentiels de travail dans l'électrode poreuse. Par ailleurs, le potentiel de travail n'étant pas uniforme dans une électrode volumique, la sélectivité de la réaction électrochimique peut être affectée.

2 - Répartition du potentiel de travail dans une électrode poreuse

Différents schémas de montage sont à considérer selon que les lignes de courant et le sens d'écoulement de la solution sont perpendiculaires ou parallèles. La meilleure disposition est obtenue dans le second cas lorsque la cellule présente la plus grande symétrie ; ainsi, l'électrode poreuse peut travailler dans un domaine de potentiels de travail suffisamment étroit lorsqu'elle est placée entre deux contre-électrodes situées en amont et en aval [1-3] (Fig. 1).

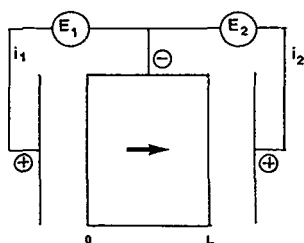


Fig. 1 - Montage à une électrode poreuse disposée entre deux contre-électrodes.

E_1, E_2 : alimentations stabilisées ; i_1, i_2 : intensités des courants ; \rightarrow sens de circulation de l'électrolyte.

Dans ce cas, les surfaces équipotentielles sont parallèles entre elles et à la face d'entrée de l'électrode poreuse, si l'écoulement de la solution est uniforme. L'utilisation de deux contre-électrodes permet, en effet, de réduire l'intervalle de potentiels de travail comme indiqué sur la figure 2.

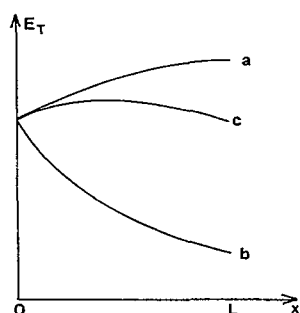


Fig. 2 - Répartition du potentiel de travail dans une cathode poreuse (épaisseur L) disposée entre deux contre-électrodes (cf. Fig. 1)

(a) $i_1 \neq 0, i_2 = 0$; (b) $i_1 = 0, i_2 \neq 0$; (c) $i_1 \neq 0, i_2 \neq 0$

Dans l'hypothèse où la vitesse de la réaction électrochimique est seulement commandée par la diffusion de l'espèce électroactive, les calculs montrent que la meilleure répartition est réalisée lorsque les potentiels de travail à l'entrée ($x = 0$) et à la sortie ($x = L$) sont les mêmes, la moins bonne répartition étant obtenue lorsque le circuit aval fonctionne seul ($i_1 = 0$). Cette propriété a été vérifiée expérimentalement [3].

3 - Cellules d'électrolyse à une ou deux électrodes poreuses

31 - Montage à une électrode poreuse

Le schéma de principe d'une cellule à une électrode poreuse et à deux contre-électrodes est représenté sur la figure 3.

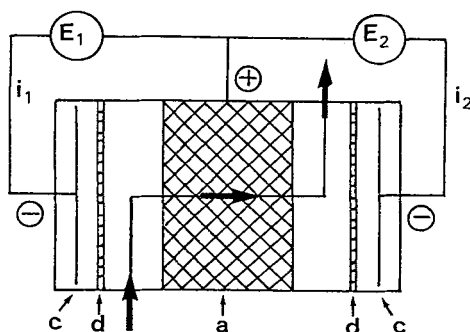


Fig. 3 - Schéma de principe d'une cellule à une cathode poreuse disposée entre deux contre-électrodes. (a) cathode poreuse ; (c) anodes poreuses ; (d) diaphragmes ; E_1 , E_2 : alimentations stabilisées ; i_1 , i_2 : intensités des courants ; \rightarrow sens de circulation de l'électrolyte.

Les contre-électrodes disposées en amont et en aval, dans des compartiments séparés, sont de mêmes sections que l'électrode poreuse et parallèles aux faces d'entrée et de sortie de celle-ci. L'intensité du courant d'électrolyse est la somme des intensités des courants amont et aval ($i = i_1 + i_2$) ; elle est maintenue constante pendant toute l'électrolyse et est calculée par application de la loi de Faraday en tenant compte de la concentration de l'espèce électroactive, du débit de la solution et du nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique.

Un montage expérimental à une électrode poreuse a été publié précédemment [4]. Des améliorations techniques [5] qui ne remettent pas en cause le principe de fonctionnement, ont été apportées à la cellule décrite initialement dans un dispositif à deux électrodes poreuses [6] ; ces améliorations rendent possible une extrapolation vers des électrodes de plus grandes tailles, une diminution des volumes morts et l'utilisation de membranes anioniques ou cationiques. A l'échelle du laboratoire, nous avons considéré des électrodes de diamètres 4 - 5,2 ou 8 cm et d'épaisseurs 0,6 et 1,2 cm.

32 - Montage à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées (cellule "redox")

Certaines applications particulières nous ont conduits à mettre au point un dispositif à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées pour effectuer une réduction sur la première électrode, suivie d'une oxydation sur la seconde (ou réciproquement) (cellule "redox") (Fig. 4).

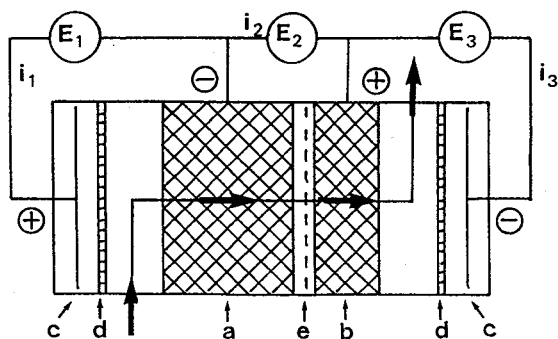


Fig. 4 - Schéma de principe d'une cellule "redox" à circulation à deux électrodes poreuses consécutives.

(a) cathode poreuse ; (b) anode poreuse ; (c) contre-électrodes ; (d) diaphragmes ; (e) isolant poreux ; E_1, E_2, E_3 : alimentations stabilisées ; i_1, i_2, i_3 : intensités des courants ; \rightarrow sens de circulation de l'électrolyte.

La mise en place de deux contre-électrodes en amont et en aval et de trois circuits d'électrolyse assure d'une part, une bonne répartition des potentiels de travail à l'intérieur des électrodes poreuses et permet, d'autre part, d'ajuster les intensités des courants de réduction et d'oxydation au nombre d'électrons mis en jeu respectivement dans les réactions cathodique et anodique ; soit dans le cas de la figure 4 :

$$i_{\text{red}} = i_1 + i_2 \quad \text{et} \quad i_{\text{ox}} = i_2 + i_3$$

Cependant, lorsque la quantité d'électricité intervenant au niveau de la seconde électrode poreuse est inférieure à celle mise en jeu sur la première électrode poreuse, l'expérience montre que le troisième circuit d'électrolyse peut être supprimé ($i_3 = 0$).

L'utilisation de deux électrodes consécutives de polarités opposées séparées par un isolant poreux de faible épaisseur permet de réaliser la seconde réaction électrochimique immédiatement après la première. La méthode est particulièrement intéressante lorsque l'espèce produite sur la première électrode poreuse est peu stable.

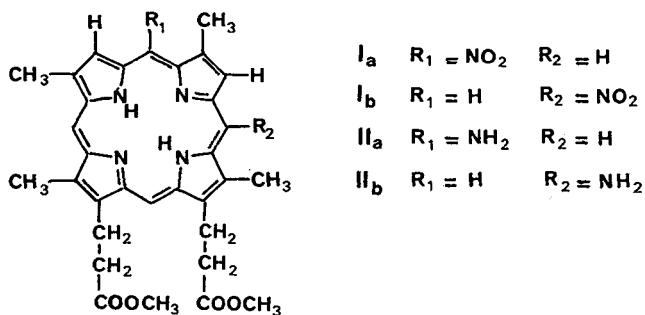
4 - Exemples d'applications

41 - Electrosynthèses directes

411 - Montage à une électrode poreuse

De nombreux exemples concernant la réduction de composés nitrés en hydroxylamines [4] ou en amines [7], de thiazines substituées [8] ou l'oxydation de dihydropyridines [9], d'urazoles [10], d'indazolines [11] montrent que des taux de transformation supérieurs à 90-95% sont généralement atteints après un seul passage de la solution à travers la cathode ou l'anode poreuses.

Parmi ces exemples, la réduction du mélange d' α et β -nitrodeutéroporphyrines Ia et Ib [7] montre les possibilités offertes par les cellules à électrode poreuse. Les produits de réduction (hydroxylamines et amines) sont peu stables dans le milieu d'électrolyse (méthanol - acide sulfurique) et ne peuvent être préparés dans une cellule à cathode de mercure.



En revanche, la réduction sur cathode en feutre de graphite suivie d'une neutralisation par de la soude et une extraction en continu par du chloroforme en sortie de cellule (Fig. 5) permet de préparer et d'isoler le mélange d'amines II_a et II_b avec un rendement supérieur à 70%.

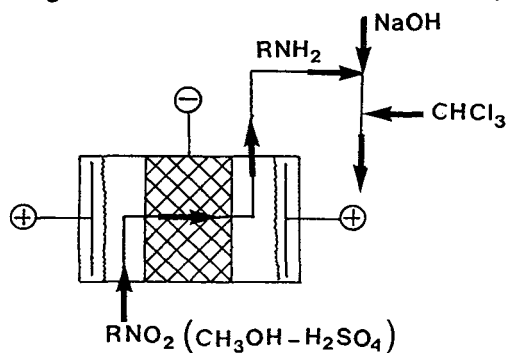


Fig. 5 - Préparation d'aminodeuteroporphyrines (II_a et II_b) dans une cellule à cathode poreuse en feutre de graphite avec extraction en continu en sortie de cellule.

La sélectivité de la réaction électrochimique est confirmée par l'enregistrement des polarogrammes des solutions avant et immédiatement après électrolyse (Fig. 6).

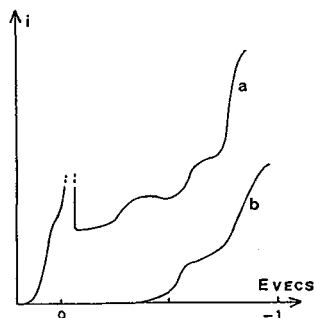
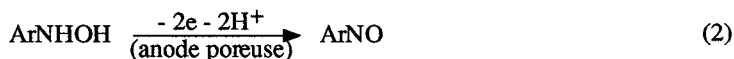
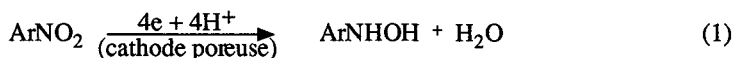


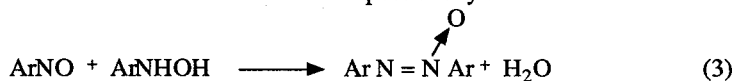
Fig. 6 - Polarogrammes d'un mélange de nitrodeuteroporphyrines (I_a et I_b) en milieu méthanol contenant 3% de H_2SO_4 concentré ; (a) avant (composés nitrés) et (b) après électrolyse (dérivés aminés) sur cathode en feutre de graphite (6F par mole).

412 - Montage à deux électrodes poreuses consécutives (cellule "redox")

L'exemple-type d'utilisation d'une cellule à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées est la préparation de nitrosobenzènes à partir des composés nitrés correspondants selon la suite des réactions 1 et 2 [3,6,11-17] :



Dans une cellule à électrode plane, la réduction en phénylhydroxylamine peut s'effectuer normalement si celle-ci est stable dans le temps de l'électrolyse (plusieurs dizaines de minutes). Par contre, l'oxydation de l'hydroxylamine, après inversion de la polarité de l'électrode de travail, est trop lente pour éviter la réaction de condensation en composé azoxy :

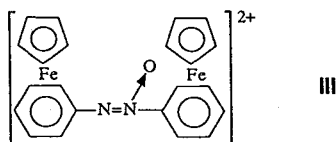


et le produit majoritaire est généralement ce composé azoxy.

Dans une cellule à circulation à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées, la réaction sur la seconde électrode est suffisamment rapide et complète pour empêcher la formation des dérivés azoxys. Par ailleurs, l'oxydation intervenant très rapidement après la réduction, la stabilité de la phénylhydroxylamine produite sur la cathode poreuse peut être réduite (durée de vie de quelques dizaines de secondes).

La synthèse de nitrosobenzènes difficiles à préparer par les méthodes chimiques classiques (substituants amides ou esters en position ortho [11,15]) a été réalisée, avec des rendements généralement supérieurs à 90%, en milieu tampon acétique - alcool, dans une cellule à deux électrodes poreuses et à une contre-électrode (cf. figure 4 avec $i_3 = 0$). Pour une même intensité des courants dans les deux circuits ($i_1 = i_2$), le courant d'oxydation représente bien la moitié du courant de réduction.

Une répartition différente des intensités des courants dans les deux circuits ($i_2 = i_1/3$) conduit à n'oxyder, sur l'anode poreuse, que 50% de la phénylhydroxylamine produite sur la cathode et la réaction de condensation (3), qui a lieu en dehors de la cellule, conduit avec de bons rendements au composé azoxy. Le complexe (di-cyclopentadiényl fer azoxybenzène)²⁺ III a été préparé par cette méthode [18].



Un autre exemple illustre la souplesse du procédé en continu. La réduction électrochimique de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-tris(4-pyridyl)porphyrine IVa (nitroporphyrine), en milieu acide affecte à la fois la fonction nitro et le cycle porphyrine (Fig. 7), de sorte que l'aminoporphyrine IVb ne peut être préparée par une simple réduction à 6F par mole.

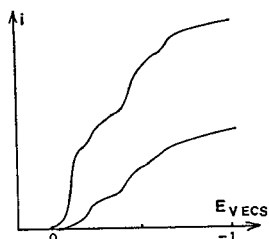
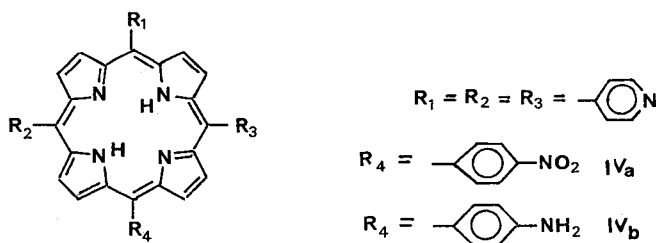


Fig. 7 - Polarogrammes de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-tris(4-pyridyl)porphyrine en milieu H_2SO_4 0,5 M ; (a) avant (nitroporphyrine) et (b) après électrolyse dans une cellule "redox" (aminoporphyrine) (11F par mole pour la réduction ; 5,5 F pour l'oxydation).

L'utilisation d'une cellule "redox" permet de réduire sur la première électrode la fonction nitro et le cycle porphyrine et de réoxyder immédiatement le macrocycle sur la seconde électrode poreuse, avant qu'il ne subisse un réarrangement chimique.



L'aminoporphyrine IVb peut alors être isolée avec un rendement de 80%.

42 - Electrosynthèses indirectes

L'électrosynthèse indirecte peut permettre de surmonter les problèmes liés à la faible solubilité des substances organiques en milieux aqueux ou hydroorganiques et à la mauvaise conductibilité électrique des milieux organiques. Le procédé (Fig. 8) met en jeu un médiateur appartenant à un couple redox soluble dans l'eau sous ses deux formes et un substrat organique soluble dans un solvant organique non miscible avec l'eau. Seule la phase aqueuse qui est recyclée traverse l'électrode poreuse et la réaction redox entre les deux phases intervient en dehors de la cellule d'électrolyse.

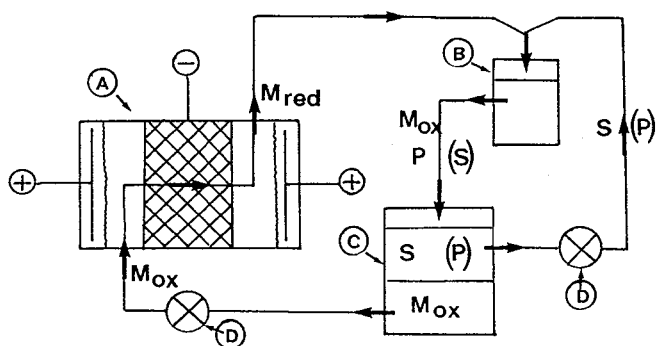


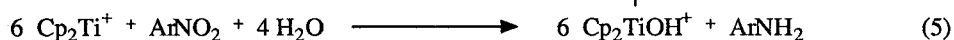
Fig. 8 - Schéma de principe d'une électrolyse indirecte (en réduction)

(A) cellule d'électrolyse à cathode poreuse ; (B) réacteur ; (C) réservoir-décanteur ; (D) pompes ; M_{red} et M_{ox} : formes réduite et oxydée du couple redox en milieu aqueux ; (S) substrat non réduit en solvant organique ; (P) produit de réduction de S.

Le procédé présente plusieurs avantages :

- il met en oeuvre de faibles volumes des solutions concernées
- le médiateur est utilisé en petite quantité par rapport au substrat organique à transformer
- la forme active du médiateur est produite quasi-quantitativement après chaque passage dans l'électrode poreuse
- selon la nature du médiateur, la sélectivité de la réaction redox peut être contrôlée.

Nous avons appliqué le procédé à la réduction de nitrobenzènes en solution dans le toluène ou le dichlorométhane, par un médiateur issu du dichlorure de titanocène (Cp_2TiCl_2) en milieu aqueux acide. Le groupement nitré est quantitativement et sélectivement réduit en amine correspondante selon la réaction 5 réalisée en dehors de la cellule d'électrolyse :



Par exemple, les méta et para dinitrobenzènes conduisent aux méta et para phénylènediamines sans apparition des espèces réduites intermédiaires et la réduction indirecte des méta et para nitroacétophénonnes fournit les méta et para aminoacétophénonnes. Les rendements faradiques sont supérieurs à 95%.

Conclusion

L'utilisation de cellules à électrode(s) poreuse(s), de grande surfaces spécifiques, fonctionnant avec un seul passage de la solution dans la(les) électrode(s) poreuse(s), ouvre des perspectives nouvelles, tout particulièrement en synthèse organique. En effet, la transformation électrochimique rapide (quelques secondes) et quasi totale (> 90-95%) d'un substrat organique peut conduire à des intermédiaires extrêmement réactifs (à durée de vie limitée) directement utilisables dès la sortie de l'électrode poreuse.

La technique semble d'autant plus prometteuse qu'elle peut être extrapolée à une plus grande échelle. Ainsi, l'adaptation d'une cellule filtre-pressé Electrosyncell à des électrodes poreuses de 400 cm² de section a été réalisée sans difficulté et les taux de transformation observés sont identiques à ceux obtenus dans les cellules de laboratoire de petites tailles (12 à 50 cm²) [20].

Bibliographie

- [1] NG, PK, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 792.
- [2] POLLARD, R, TRAINHAM, JA, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 1531.
- [3] LAMOUREUX, C, MOINET, C, TALLEC, A, Electrochim. Acta 31 (1986) 1.
- [4] MOINET, C, RAOULT, E, Bull. Soc. Chim. Fr. (1991) 214.
- [5] MOINET, C, Travaux non publiés
- [6] LAMOUREUX C, MOINET C, Bull. Soc. Chim. Fr. (1988) 59.
- [7] MOINET, C, AUTRET, M, LE PLOUZENNEC M, SIMONNEAUX, G, Electrochim. Acta, soumis pour publication.
- [8] BUJOLI, B, JUBAULT, M, MOINET, C, TALLEC, A, Electrochim. Acta 25 (1990) 809.
- [9] HURVOIS, JP, MOINET, C, TALLEC, A, Electrochim. Acta, sous presse.
- [10] LORANS, J, MOINET, C, Travaux en cours.
- [11] GUILBAUD-CRIQUI, A, MOINET, C, Bull. Soc. Chim. Fr. (1993) 101.
- [12] LAMOUREUX, C, MOINET, C, TALLEC, A, J. Appl. Electrochem. 16 (1986) 819.
- [13] GAULT, C, MOINET, C, Tetrahedron 45 (1989) 3429.
- [14] HAZARD, R, HURVOIS, JP, MOINET, C, TALLEC, A, BURGOT, JL, EON-BURGOT, G, Electrochim. Acta 36 (1991) 1135.
- [15] GUILBAUD-CRIQUI, A, MOINET, C, Bull. Soc. Chim. Fr. (1992) 295.
- [16] MOINET, C, SIMONNEAUX, G, AUTRET, M, HINDRE, F, LE PLOUZENNEC, M, Electrochim. Acta 38 (1993) 325.
- [17] GUILBAUD-CRIQUI, A, MOINET, C, Bull. Soc. Chim. Fr. (1993) 164.
- [18] GUENNEC, N, MOINET, C, J. Organometal. Chem., accepté pour publication.
- [19] FLONER, D, MOINET, C, Travaux en cours.
- [20] MOINET, C, Rapport au contrat EDF 01/L 94-2J 6962, Janvier 1993.