

L'OXYDATION ANODIQUE DU PARAÉTHYLANISOLE DANS L'ACÉTONITRILE SUR ÉLECTRODE DE PLATINE : ÉTUDE MÉCANISTIQUE ET PRÉPARATIVE

Ayoub Haj Said ^{a *}, Fatma Matoussi M'halla ^b, Sadok Roudesli ^a

*a- Laboratoire «Polymères, Biopolymères et Matériaux Organiques» Faculté des sciences de Monastir,
Boulevard de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisie*

b- Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies, Centre Urbain Nord, BP 676, 1080 Tunis, Tunisie

(Reçu le 1^{er} Décembre 2009, accepté le 4 Mai 2010)

RESUME: Le comportement électrochimique des benzènes substitués est déterminé par la nature des substituants et par la longueur de la chaîne latérale. Ceci est illustré dans le cas de l'oxydation anodique du p-éthyle anisole (PEA) dans le solvant acétonitrile. L'étude est réalisée par voltammétrie cyclique et par électrolyse préparative. Elle a montré l'existence de deux chemins réactionnels suivant la composition du milieu. Dans l'acétonitrile anhydre la réaction comporte un couplage entre les noyaux aromatiques conduisant à des dimères de type biphényle. Dans l'acétonitrile contenant une faible quantité d'eau ou une base telle que la lutidine, l'oxydation anodique a conduit à des produits de substitution-oxydation de la chaîne latérale.

Mots clés : p-éthyl anisole, oxydation anodique, électrochimie organique.

ABSTRACT: The electrochemical behaviour of substituted benzenes is governed by the nature of the substituents and by the alkyl chain length. This is illustrated in the case of the anodic oxidation p-ethyl anisole in the solvent acetonitrile. The investigation is carried out by cyclic voltammetry and preparative electrolysis. It has demonstrated the existence of two reaction paths according to the composition of the reaction medium. In anhydrous acetonitrile the reaction involves a nucleus coupling leading to dimers and oligomers. In wet acetonitrile, or when a base such as lutidine is present in the medium, the anodic oxidation led to the substitution-oxidation products of the side chain.

Keywords: p-ethyl anisole, anodic oxidation, organic electrochemistry.

INTRODUCTION

Les alkyles benzènes sont des sous produits de la distillation du pétrole, ubiquitaire des naphtes et goudrons parce que très stables. De ce fait ils sont abondants et peu coûteux. Leur activation sélective par une méthode économique et écologique, telle que l'électrochimie, serait d'un grand intérêt synthétique et économique. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de leur oxydation anodique [1-14]. La diversité des produits obtenus montre que plusieurs voies compétitives régissent cette oxydation. Les conditions opératoires, en particulier la nature du milieu, semblent être déterminantes dans l'évolution du radical cation issu du premier transfert électronique.

Il s'agit en effet d'une compétition entre l'activation de la chaîne alkyle latérale vis à vis de celle du noyau aromatique lui même. Cette compétition peut être illustrée par le schéma général suivant (Schéma 1) où le radical cation initial est désigné par $\text{ArCH}_3^{+\bullet}$.

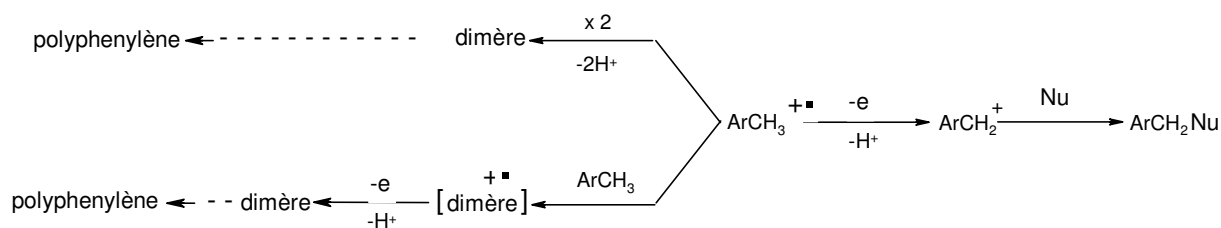


Schéma 1

* correspondant, e-mail : ayoub.hajsaid@fsm.rnu.tn

Les produits obtenus sont alors, soit des produits de couplage noyau-noyau (dimère oligomères...) du type polyphénylène, soit des produits de substitution de la chaîne latérale par les différents nucléophiles du milieu. En particulier, si le milieu contient de l'eau, l'alcool et l'aldéhyde correspondant sont les produits de l'électrolyse. Lorsque le solvant utilisé est l'acétonitrile, il peut attaquer le carbocation benzylique donnant ainsi un ion nitrilium. Ce dernier conduit, après hydrolyse, à un acétamide selon un mécanisme similaire à celui de la réaction de Ritter [3a]. Notons que le mécanisme conduisant à la formation de produits de couplage entre noyaux a fait l'objet de quelques controverses. Pendant que certains auteurs ont proposé que le radical cation issu du premier transfert électronique subit l'attaque nucléophile d'une molécule de départ conduisant après la perte d'un autre électron au dimère [4], d'autres ont stipulé que le dimère en question est obtenu par un couplage entre deux radicaux cations suivi d'une déprotonation, ceci d'une façon analogue à la polymérisation des hétérocycles aromatiques [15].

Le présent papier se situe dans le cadre d'un travail qui s'attache à comprendre comment s'introduit cette compétition qui commande de manière cruciale la sélectivité de l'activation. De plus aux conditions opératoires, il est vraisemblable que la stabilité ainsi que l'acidité du radical cation sont les facteurs engendrant cette réactivité différentielle.

Pour comprendre cet effet, une série d'alkyles benzènes a été étudiée. Dans un travail précédent nous avons étudié l'effet de la présence d'un ou de plusieurs groupements méthoxy sur la réactivité anodique du toluène [12-14]. Cette substitution semble favoriser la voie du couplage noyau-noyau vis à vis de la voie de fonctionnalisation du méthyl latéral. Dans ce travail nous présenterons les résultats de l'étude du paraéthylanisole (PEA). Par le choix de ce produit on pourra tester l'effet de l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale et par suite l'effet de l'accroissement de l'acidité correspondante du proton benzylique du radical cation initial. En effet peu de travaux ont été consacrés à ce produit. Cependant on peut noter que son oxydation par le Ce (IV) a conduit principalement à la 4-méthoxy acétophénone [5].

Dans notre cas l'étude sera effectuée dans un solvant polaire aprotique, l'acétonitrile, et sur une électrode de platine. Cette étude sera réalisée par voltammétrie linéaire et cyclique et par électrolyse préparative potentiostatique. Les produits d'électrolyse seront isolés, dosés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Etude électrochimique

L'instrumentation et la procédure expérimentale utilisées lors de l'étude voltammétrique sont décrites dans la référence [12]. Les électrolyses préparatives sont conduites dans une cellule à compartiments séparés et à une concentration de 20 mM en PEA. Le potentiel imposé est de 1.65 V/ECS. Le potentiostat (PRT 1-100) et l'intégrateur de courant (IG 5) sont de marque Tacussel. L'électrode de travail et la contre électrode utilisées sont des grilles de platine de surfaces égales à 4 cm². L'électrode de référence (Tacussel) est de type C12.

Les électrolyses sont interrompues après le passage de 0,5 électron par molécule pour éviter la complication du mélange réactionnel sous l'effet des réactions électrochimiques successives. Une fois l'électrolyse arrêtée, une quantité de bicarbonate de sodium est ajoutée pour neutraliser le milieu et éviter les réactions chimiques éventuelles pouvant être catalysées par les acides électrogénérés.

Etude chromatographique.

Les solutions d'électrolyse obtenues sont traitées de la façon suivante : la majeure partie de l'acétonitrile est chassée par évaporation, ensuite on ajoute une quantité d'eau et on effectue une extraction au chloroforme. Puis on ajoute une quantité d'acétophénone comme étalon interne. On ajuste le volume et on effectue un dosage chromatographique sur une colonne SE30 d'une longueur de 3 m. Les conditions utilisées sont les suivantes : Température de l'injecteur : 290 °C, température du détecteur : 290 °C, température du four : gradient de température entre 180 et 270 °C avec une vitesse de 15 °C/min. Pour le dosage du PEA, les solutions sont injectées directement (après addition de l'étalon interne) sans aucun traitement pour éviter l'entraînement du PEA au cours de l'évaporation du solvant. L'analyse est effectuée sur une colonne PEG

20M (10% WAW 80/100) de longueur 3 m. Les conditions utilisées sont les suivantes : Température de l'injecteur : 250 °C, température du détecteur : 250 °C, température du four : gradient de température entre 180 et 220 °C avec une vitesse de 15 °C/min. Le débit du gaz vecteur (N₂) est maintenu pour les deux cas à 2 ml/min.

Solvant et électrolytes support.

L'acétonitrile utilisé lors de l'étude voltammétrique a été distillé sur hydrure de calcium et sous une atmosphère d'azote. Il a été percolé par la suite à travers une colonne d'alumine activée (Fluka). Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBAF) utilisé lors de l'étude voltammétrique a été préparé par réaction du tétrafluoroborate de sodium (Janssen) avec l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (Janssen) dans l'eau. Le précipité obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole puis séché sous vide à une température de 60 °C, enfin il est stocké sous une atmosphère d'azote. Pour l'étude préparative, le tétrafluoroborate de tétraéthyl ammonium (Janssen) est utilisé comme reçu.

Le PEA, la 4-méthoxy acétophénone (VI) et la 2,6-lutidine sont d'origine commerciale (Janssen) et ils sont utilisés sans purification supplémentaire.

Produits chimiques

Les produits chimiques de l'oxydation du PEA sont obtenus soit par voie électrochimique (cas des produits I, II), soit par voie chimique (cas des produits III, IV, V). Dans le cas où le produit est obtenu par la voie électrochimique une électrolyse préparative sur 1g de PEA est réalisée à 1,65 V/ECS. La solution d'électrolyse obtenue est traitée comme décrit précédemment. La solution chloroformique obtenue est évaporée à sec et les produits sont séparés sur une colonne de silice avec un mélange cyclohexane-acétate d'éthyl (90-10%). Tous les produits obtenus sont identifiés par CPG-SM, caractérisés par la RMN ¹H et ¹³C et dosés par CPG comme décrit *vide supra*. On donne dans la suite les caractéristiques spectroscopiques de ces différents produits.

2',3'-dimethoxy-5',6'-diéthylbiphényl (I). RMN¹H: δ = 1,1 (t, 3H, J = 7,3 Hz), δ = 1,2 (t, 3H, J = 7,4 Hz), δ = 2,4 (q, 2H, J = 7,3 Hz), δ = 2,6 (q, 2H, J = 7,4 Hz), δ = 3,74 (s, 3H), δ = 3,77 (s, 3H), δ = 6,7-6,9 (m, 6H). RMN¹³C: δ = 16- 17- 26- 29- 55- 55,5- 111- 113,5- 115,5- 128,5- 129- 130- 131- 139,5- 155-157. SM: m/z = 270 (M+100), 255 (71), 241 (28), 227 (23), 226 (26), 211 (25), 195 (15), 165 (20), 152 (14), 120 (10).

4-(2-methoxy-5éthylphényl)-4-ethylcyclohex-2,5-diène-1-one (II). RMN¹H: δ = 0,79 (t, 3H, J = 7,4 Hz), δ = 1,17 (t, 3H, J = 7,6 Hz), δ = 2,21 (quadruplet, 2H, J = 7,4 Hz), δ = 2,54 (quadruplet, 2H, J = 7,6 Hz), δ = 3,76 (s, 3H), δ = 6,34 (d, 2H, J = 10 Hz), δ = 6,78-7,23 (m, 3H), δ = 7,18 (d, 2H, J = 10 Hz). RMN¹³C: δ = 8,9- 15,7- 28,1- 29,2- 48,8- 55,3- 111,9- 127,3- 127,8- 128,3- 128,6- 136,7- 153,5- 156,2- 186,5. SM: m/z = 256 (M+100), 241 (68), 227 (55), 213 (24), 199 (27), 183 (14), 170 (14), 169 (28), 165 (21), 155 (21), 153 (27), 152 (25), 141 (29), 139 (16), 128 (33), 115 (49), 91 (20), 77 (20).

1-(2-methoxy-5éthylphényl)-1-(4-methoxyphényl) éthane (III). Ce dimère est préparé par voie chimique comme suit: Dans un ballon de 5 ml on met 2 ml d'acide trifluoroacétique et 1 g de PEA, 400 mg de l'alcool (V) sont dilués dans une petite quantité d'acide acétique puis ajoutés goutte à goutte sous une agitation magnétique, une coloration rouge apparaît. Le mélange est maintenu sous agitation jusqu'à disparition de cette coloration. Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est purifié sur colonne de silice, l'élution est effectuée avec un mélange de cyclohexane-acétate d'éthyle (95-5%). Le rendement après purification est de 52%.

RMN¹H: δ = 1,85 (t, 3H, J = 7,6 Hz), δ = 1,55 (d, 3H, J = 7,2 Hz), δ = 2,55 (quadruplet, 2H, J = 7,5 Hz), δ = 3,75 (s, 3H), δ = 3,77 (s, 3H), δ = 4,5 (quadruplet, 1H, J = 7,2 Hz), δ = 6,78-7,18 (m, 7H). RMN¹³C: δ = 15,9- 21,1- 28,2- 36,6- 55,2- 55,6- 110,6- 113,4- 125,8- 127,1- 128,5- 134,9- 136,1- 138,6- 154,9- 157,5. SM: m/z = 270 (M+17), 255 (31), 165 (7), 121 (100), 120 (10), 105 (5), 91 (8).

N-[1-méthyl-1-(4-methoxyphényl)méthyl] acétamide (IV). L'acétamide est préparée de la façon suivante : dans un ballon tricol de 500 ml muni d'une agitation mécanique on met 100 ml d'acétonitrile et 2 ml d'acide sulfurique concentré. La température du milieu est maintenue à 0 °C. On ajoute lentement 50 ml d'acétonitrile contenant 4 g de l'alcool (V) la solution se colore en rose. Le mélange est porté ensuite à la température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 2 h. La solution est reprise ensuite avec un mélange eau-glace. On chasse l'acétonitrile et on effectue une extraction à l'acétate d'éthyle. Le produit est séparé sur une colonne de silice. L'élution est effectuée avec un mélange de cyclohexane-acétate d'éthyle

(60-40%). Ensuite, l'acétamide est purifiée par recristallisation dans l'éther éthylique. Le rendement après purification est de 61%.

RMN¹H: δ = 1,41 (d, 3H, J = 6,6 Hz), δ = 1,91 (s, 3H), δ = 3,74 (s, 3H), δ = 5,02 (m, 1H), δ = 6,04 (d, 1H, J = 6,6 Hz), δ = 6,82-7,20 (syst AA'BB', 4H, J = 8,6 Hz). RMN¹³C: δ = 21,5- 23,3- 48,1- 55,2- 113,8- 127,3- 135,3- 158,6- 169,0. SM: m/z = 193 (M+19), 178 (29), 150 (13), 136 (100), 135 (21), 134 (28), 119 (9), 109 (10), 91 (12), 7 (10).

1-(4-méthoxyphényl) éthanol (V). Cet alcool a été préparé par réduction de la 4-méthoxy acétophénone (VI) par le Na BH₄ dans le méthanol. Ensuite il a été purifié sur colonne de silice avec comme éluant un mélange de cyclohexane-acétate d'éthyle (80-20%). Le rendement après purification est de 85%.

RMN¹H: δ = 1,44 (d, 3H, J = 6,6 Hz), δ = 1,99 (s large, 1H), δ = 3,78 (s, 3H), δ = 4,82 (quadruplet, 1H, J = 6,6 Hz), δ = 3,86 (s, 6H), δ = 4,48 (s, 2H), δ = 6,86-7,27 (syst AA'BB', 4H, J = 8,6 Hz). RMN¹³C: δ = 24,9- 55,2- 69,9- 113,7- 126,6- 137,9- 158,9. SM: m/z = 152 (M+23), 137 (100), 134 (45), 119 (24), 109 (43), 94 (30), 91 (29), 77 (30), 65 (20)

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude voltamétrique :

Les voltammogrammes d'oxydation du PEA se présentent sous deux aspects différents en fonction de la vitesse de balayage : pour des vitesses inférieures à 1 V/s on n'observe pas de pic mais plutôt un palier de courant. Pour des vitesses supérieures à cette valeur deux pics distincts sont observés, le premier, irréversible, se situe à un potentiel voisin de 1,65 V, le second à 1,8 V/ECS (Figure 1). La variation du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration du produit de départ est donnée dans le tableau I.

Tableau I : Variation du potentiel du premier pic E_{p1} (V/ECS) en fonction de la vitesse de balayage v (V/s) et de la concentration en PEA C_i . (1) $C = 0,99$; (2) $C = 1,96$; (3) $C = 4,76$ (mM).

v	5	7,5	10	15	20	25	50
$E_{p(1)}$	1,657	1,660	1,662	1,664	1,668	1,672	1,678
$E_{p(2)}$	1,652	1,655	1,657	1,659	1,664	1,667	1,673
$E_{p(3)}$	1,644	1,647	1,650	1,652	1,654	1,656	1,664

On remarque que la valeur du potentiel du premier pic est voisine de celle du premier pic du p-méthoxy toluène obtenue dans les mêmes conditions expérimentales [12].

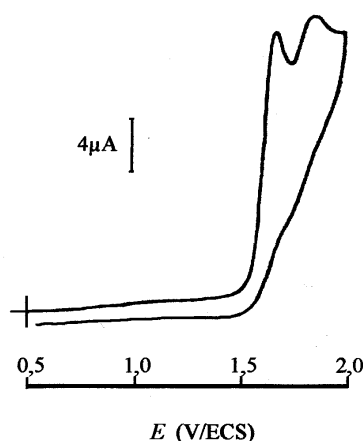


Figure 1 : Voltammogramme d'oxydation du PEA sur électrode de Pt ($\phi = 0,5$ mm) dans l'acétonitrile anhydre ; 0,3 M en NBu₄BF₄ ; $C = 1,96$ mM ; $v = 15$ V/s

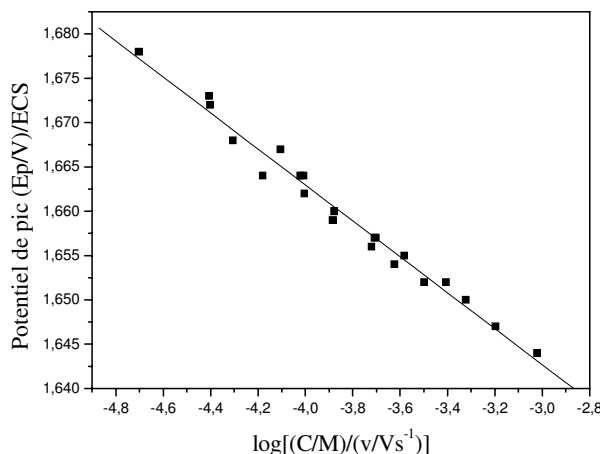


Figure 2 : Variation du potentiel du premier pic E_p (V/ECS) en fonction de $\text{Log}(C/v)$ (v vitesse de balayage en Vs^{-1} , C concentration en M) pour le PEA dans l'acétonitrile anhydre, 0,3 M en NBu₄BF₄.

Le remplacement du groupement méthyle par un groupement éthyle n'affecte pas d'une façon notable le potentiel d'oxydation. L'étude de la variation du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration de PEA, a montré que ce potentiel varie linéairement en fonction $\text{Log}(v)$ et en fonction de $\text{Log}(C/v)$ selon des pentes de 20 et -20 mV respectivement (Figure 2).

Ceci est en concordance avec un mécanisme comportant une réaction d'ordre deux cinétiquement déterminante succédant à un premier transfert électronique rapide. Lorsque la lutidine est ajoutée dans le milieu, le comportement voltamétrique du PEA a été affecté d'une manière appréciable. En effet, en présence d'un équivalent de lutidine, la pente de la droite rapportant la variation du potentiel du premier pic en fonction de $\text{Log}(v)$ change de valeur : elle passe de 20 à 30 mV par décade de la vitesse (Figure 3).

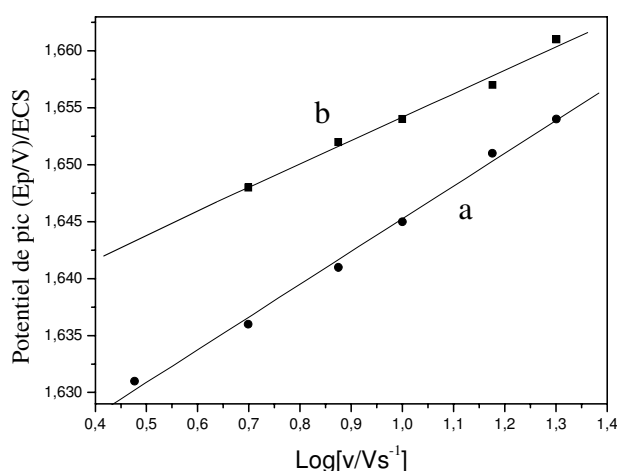


Figure 3: Variation du potentiel du premier pic E_{p_i} (V/ECS) en fonction de $\text{Log}(v)$ (v : vitesse de balayage en Vs^{-1}) pour le PEA dans l'acétonitrile anhydre, 0,3 M en NBu_4BF_4 ; $C = 1,96$ mM (a), en absence de lutidine ; (b), en présence d'un équivalent de lutidine.

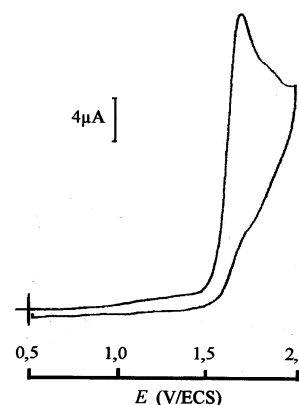


Figure 4: Voltammogramme d'oxydation du PEA sur électrode de Pt ($\phi = 0,5$ mm) dans l'acétonitrile anhydre en présence de deux équivalents de lutidine; 0,3 M en NBu_4BF_4 ; $C = 1,96$ mM ; $v = 15$ V/s

Ce résultat traduit une cinétique contrôlée par une réaction chimique de premier ordre succédant à un transfert électronique rapide. De plus, le deuxième pic diminue considérablement, en présence de deux équivalents il disparaît totalement alors que le premier gagne en intensité et devient plus large (figure 4). L'augmentation du courant du pic déterminée pour une vitesse de 5 V/s est de 35%.

Ces résultats montrent que le mécanisme d'oxydation du PEA change en présence d'une base et met en jeu un nombre d'électrons supérieur, donc plus d'étapes électrochimiques. Ce fait peut être interprété par le rôle joué par la lutidine en tant que base. Celle-ci accélère probablement la réaction de déprotonation de la chaîne latérale du radical cation issu du premier transfert électronique, qui conduit à un radical neutre. Celui-ci étant plus électroactif, s'oxyderait au même potentiel pour donner un carbocation qui peut être attaqué par les nucléophiles présents. Cette voie d'oxydation consomme deux électrons par molécule. Elle expliquerait l'augmentation du courant du premier pic. De plus elle s'opposerait à la réaction de couplage prépondérante en milieu anhydre.

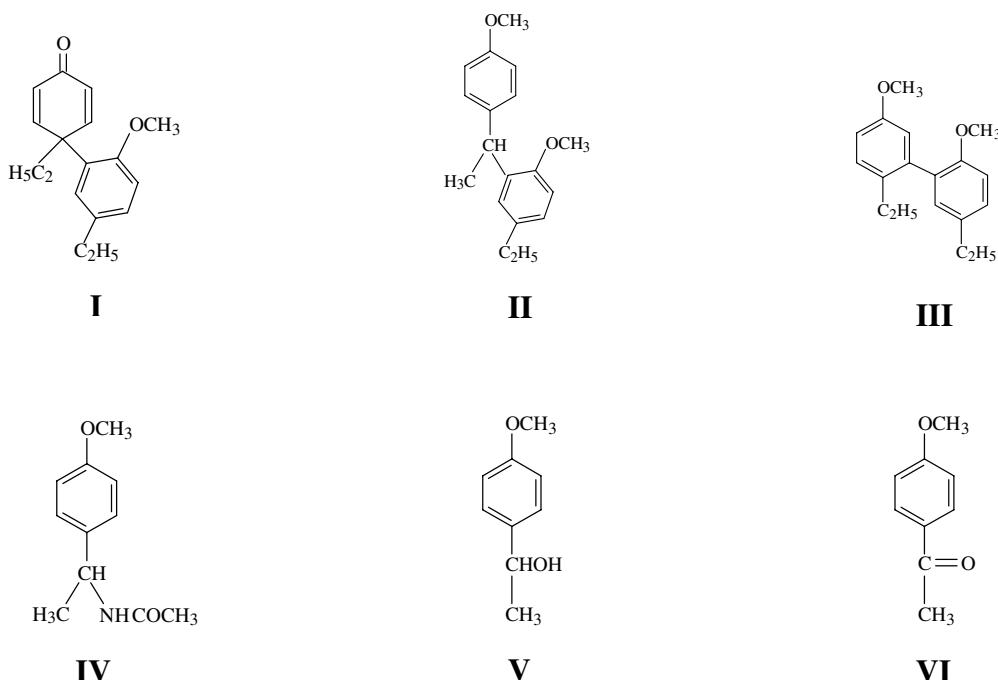
D'un autre côté la présence d'eau affecte également d'une manière notable l'allure des voltammogrammes. En effet en présence d'eau avec une teneur de 0,5% en volume, le premier pic augmente de point de vue intensité et prend l'aspect d'un palier. Le courant correspondant accuse une augmentation de 35% par rapport à celui mesuré en absence d'eau. Ceci nous suggère que l'eau agit dans le même sens que la base ; elle faciliterait la réaction de déprotonation, de plus elle peut jouer le rôle de nucléophile et attaquer le carbocation benzylique issu de cette voie. En

électrolyse préparative on peut s'attendre, dans ce cas, à la formation de produits de substitution de la chaîne latérale

Etude par électrolyses préparatives.

Les électrolyses ont été conduites à un potentiel contrôlé de 1,65 V/ECS, situé sur le premier pic, et sont arrêtées après le passage de 0,5 F.

L'analyse des solutions obtenues a montré l'existence de six produits avec des proportions variables suivant les conditions opératoires. Il s'agit d'une part de produits de couplage : un dimère du type biphenyl (**I**), une cyclohexadiènone substituée en position 4 par une molécule de produit de départ (**II**) et un dimère de type diphenylméthane (**III**). D'autre part, trois produits de substitution-oxydation sur la chaîne latérale se sont formés: une N-benzylacétamide (**IV**), l'alcool benzylique (**V**) et la cétone correspondante (**VI**).



Dans le tableau II on donne les rendements de ces produits, le taux de conversion du PEA ainsi que le nombre de faradays échangés par mole de produit transformée. Par ailleurs, l'analyse voltamétriques des produits obtenus a montré qu'ils s'oxydent tous à des potentiels voisins de celui du PEA (sauf pour la cétone) (Tableau III).

Tableau II : Rendements en différents produits d'électrolyses du PEA en fonction des conditions opératoires

N°	Conditions	TC	R(I)	R(II)	R(IV)	R(V)	R(VI)	NF
1	0% H ₂ O	30	40	--	4	7	1	1,7
2	0% H ₂ O, lutidine	19	1	--	3	28	8	2,6
3	2% H ₂ O	27	8	11	25	40	4	1,8
4	2% H ₂ O, lutidine	23	<1	2	17	64	7	2,1
5	4% H ₂ O	26	5	15	5	43	5	2,0
6	6% H ₂ O	29	3	14	4	49	8	1,8

TC: taux de conversion du PEA (%).

R (X) : rendement (%) du produit X calculé par rapport à la quantité convertie de PEA.

NF : nombre de faradays consommés par mole de PEA transformées.

NB : Le rendement du produit (III) est très faible de l'ordre de 1%.

Tableau III : Potentiels de demi pic des différents produits d'électrolyse du PEA déterminés dans l'acétonitrile anhydre, 0,3 M en NBu_4BF_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$.

Produit	I	II	IV	V	VI
$E_{P/2} \text{ (V/ECS)}$	1,52	1,62	1,52	1,54	1,92

D'après ces résultats on peut constater qu'en absence d'eau et de base (exp N°1) la réaction prépondérante est une réaction de dimérisation conduisant majoritairement au dimère non symétrique. Le rendement de ce produit est peut être abaissé par le fait que ce dimère est électroactif au potentiel de travail. Alors, il peut réagir d'une façon analogue au produit de départ pour donner des produits de couplage plus lourds non détectables en chromatographie en phase gazeuse. En présence d'eau (exp N°3, 4, 5 et 6), on note la formation d'un autre produit de couplage du produit de départ. Il s'agit d'une cyclohexadiènenone analogue à celle obtenue dans le cas de l'oxydation anodique du para-méthoxytoluène [12]. Cependant le rendement correspondant ne dépasse pas la valeur de 20%. A partir de ces résultats et ceux de voltamétrie cyclique on peut proposer le schéma suivant pour l'oxydation du PEA en milieu anhydre.

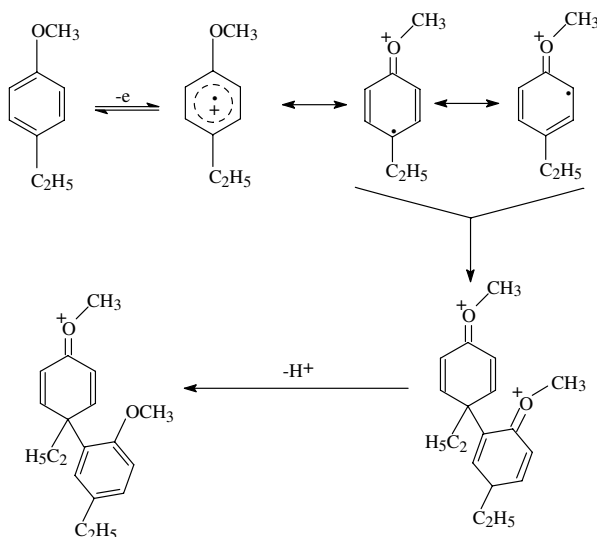


Schéma 2

Le radical cation issu du premier transfert électronique subit une réaction de couplage radical cation-radical cation. Plusieurs types de couplages sont envisageables du fait que ce radical-cation peut se trouver sous différentes formes mésomères limites.

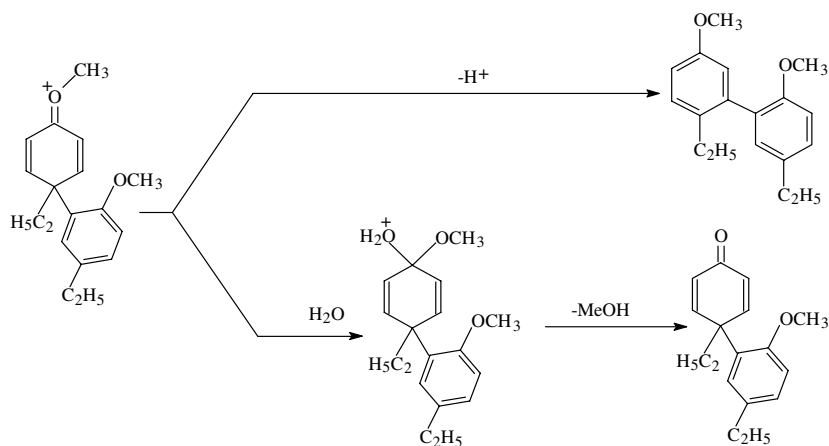


Schéma 3

Un couplage non symétrique de deux formes limites semble présenter un bon compromis entre les contraintes stériques et électroniques. Ceci conduit, après une étape de déprotonation, à un intermédiaire pouvant évoluer de deux manières comme l'illustre le schéma 3.

Il peut soit se réarranger d'une façon analogue aux cyclohexadiénone 4,4 disubstituées en milieu acide [16] et ceci pour conduire au dimère non symétrique (I) du type biphenyl après une deuxième déprotonation, soit subir l'attaque de l'eau et donner après élimination d'une molécule de méthanol la cyclohexadiénone (II) d'une manière analogue à celle démontrée dans le cas du paraméthoxytoluène [11].

Sur un autre plan, on peut signaler qu'en présence d'eau (exp N°3) ce sont les produits d'oxydation et de substitution de la chaîne latérale qui sont majoritaires. Il s'agit de l'acétamide (IV), de l'alcool (V) et de la cétone (VI). En présence de base et d'eau (exp N°4) cette voie culmine avec un rendement total en ces produits de 88%.

D'un autre côté on peut remarquer que le nombre de faradays échangés par mole de PEA transformée est voisin de 2 lorsque des produits de substitution sur la chaîne latérale sont majoritairement obtenus. En présence de lutidine seule (exp N°2) ce nombre dépasse la valeur 2. Il est probable que des réactions mettant en jeu l'échange de plus que deux électrons prennent lieu et conduisent à des produits lourds non détectables en CPG.

A la lumière des différents résultats obtenus, on peut dire qu'en présence de base ou d'eau le mécanisme change. Il peut être décrit à l'aide du schéma suivant :

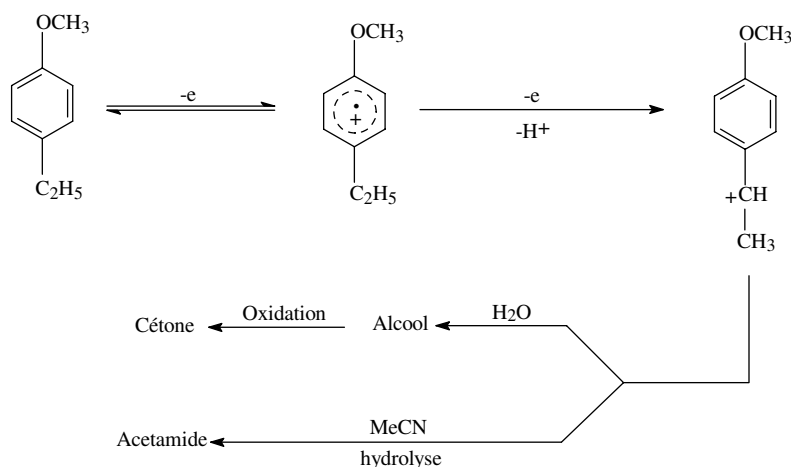


Schéma 4

Le radical cation issu du premier transfert électronique subit une réaction de déprotonation conduisant à un radical neutre oxydable au potentiel de travail. Le carbocation ainsi formé subit soit l'attaque du solvant conduisant, après hydrolyse, à l'acétamide (IV) soit l'attaque de l'eau pour former l'alcool (V). Ce dernier étant électroactif au potentiel de travail peut s'oxyder en donnant la cétone correspondante (VI).

En définitive, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale a conféré au radical cation du PEA une réactivité accrue par rapport au paraméthoxytoluène à cause de l'augmentation de l'acidité de son proton benzylique. Cependant cette réactivité reste latente en milieu anhydre ou exempt de base. Elle ne se manifeste que lorsqu'une base forte telle que la lutidine ou l'eau est ajoutée dans le milieu.

Par ailleurs, en absence de base, la présence du groupement méthoxy sur le noyau favorise la voie de couplage entre noyaux d'une manière peu sensible à la longueur de la chaîne latérale.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié le comportement électrochimique du paraéthyl anisole. Cette étude a été menée à deux échelles de temps, celle de la voltammétrie cyclique et celle de l'électrolyse préparative à potentiel contrôlé. Les résultats des deux études sont en concordance. En effet ils montrent que lorsqu'on opère en milieu anhydre la réaction prépondérante est une réaction de couplage du radical cation issu du premier transfert électronique qui conduit après déprotonation à un dimère du type biphenyle. Ce dimère étant électroactif, il s'oxyde au potentiel de travail et conduit à la formation d'oligomères non détectables en chromatographie en phase gazeuse. Lorsqu'une base est ajoutée dans le milieu, une réaction d'ordre un cinétiquement déterminante succédant au premier transfert d'électron est diagnostiquée à l'échelle de la voltammétrie. En électrolyse des produits de la substitution et de l'oxydation de la chaîne latérale sont obtenus. Un acétamide résultant de l'attaque de l'acétonitrile ainsi que l'alcool et la cétone provenant de l'attaque de l'eau sont isolés et dosés. Ces résultats sont cohérents avec un mécanisme de type ECE. Ils montrent que la réaction chimique succédant au premier transfert électronique est une réaction de déprotonation du radical cation sur sa chaîne latérale. Elle conduit après une nouvelle perte d'un électron à un carbocation benzylique cible d'attaques de différents nucléophiles du milieu.

Au vu des objectifs de départ, on conclut que l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale d'un alkylaryl éther favorise sa réactivité. En présence de base, la voie de la substitution-oxydation de cette chaîne est la voie principale. Cependant, en absence de base c'est la voie du couplage des noyaux aromatiques qui est prépondérante. Cette dernière présente une piste intéressante pour la préparation de polymères conjugués solubles de type polyphénylène substitués aux applications multiples dans les domaines de l'optoélectronique, du photovoltaïque, de l'élaboration de capteurs etc.

Remerciements : Les auteurs remercient Pr C. Amatore de l'Ecole Normale Supérieure de Paris pour avoir permis la réalisation des expériences voltamétriques dans son laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Oliver Charles Musgrave. *Chem. Rev.*, **1969**, *69* (4), 499–531
- [2] S. Torii, *Electro-Organic Syntheses, Methods and applications, Part I Oxidation*, Kodansha, Tokyo, **1985** et references citées.
- [3] a) L. Ebersson, J.H.P. Utlej, O. Hammarich, *Anodic Oxidation of Hydrocarbons*, p505, *Organic electrochemistry*, MM. Baizer, H. Lund, Marcel Dekker, New York, **1991** et references citées.
b) O. Hammerich, *Anodic Oxidation of Hydrocarbons*, p 471, *Organic electrochemistry*, Fourth Edition, Revised and Expanded, Henning Lund, Ole Hammerich, Marcel Dekker, New York, **2001** et references citées.
- [4] A. Nilsson, E. Ahlberg. *Acta Chemica Scandinavica*, **1988**, *B42*, 378-383
- [5] S.Torii, H. Tanaka, T. Inokuchi, S. Nakane, M. Akada, N. Saito, T. Sirakawa, *J. Org. Chem*, **1982**, *47*, 1647.
- [6] G. Falgayrac, A. Savall, *Journal of applied electrochemistry*, **1998**, *28*, 1137-1140
- [7] S. Besbes-Hentati, H. Said, M. Bouvet, *Electrochimica Acta*, **2007**, *52* (14), 4715-4723
- [8] A. Fankhauser, L. Ouattara, U. Griesbach, A. Fischer, H. Pütter, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem*, **2008**, *614*, 107-112
- [9] V. Devadoss, C. Ahmed Basha, K. Jayaraman, *Ind. Eng. Chem. Res*, **2008**, *47* (14), 4607–4616
- [10] S. Bergaoui, A. Haj Saïd, F. Matoussi, *European Polymer Journal*, **2002**, *38*, 1731-1738
- [11] S. Bergaoui, A. Haj Saïd, S. Roudesli, F. Matoussi. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 4309-4315
- [12] A. Haj Said, F. Matoussi, J.N. Verpeaux, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem*, **1999**, *464*, p85
- [13] A. Haj Said, C. Dridi, S. Roudesli, F. Matoussi, *European Polymer Journal*, **2000**, *36*, 909.
- [14] A. Haj Said, F. Matoussi, C. Amatore, L. Thouin, C. Pebay, J.N. Verpeaux, *J. Electroanal. Chem*, **2002**, *537:1-2*, 39 - 46.
- [15] J. Roncali, *Chemical Reviews*, **1992**, *92*, 711
- [16] J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reaction Mechanisms and structure*, 4^{ème} édition; Wiley Interscience, New York, **1992**, p 1079.