

ÉLECTROCATALYSE D'OXYDATION D'ALCOOLS SECONDAIRES

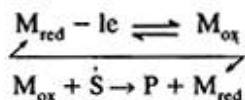
F. MATOUSSI-M'HALLA

Département de chimie, Faculté des sciences et techniques, 5000 Monastir, Tunisie.

RÉSUMÉ : L'oxydation anodique d'alcools secondaires est réalisée à des potentiels correspondant à l'oxydation de l'ion iodure. On obtient les cétones correspondantes avec des rendements variables suivant le milieu. Dans certaines conditions, il se forme, parallèlement au composé carbonylé, le produit de condensation correspondant à l'alcool étudié. Des mécanismes sont proposés pour rendre compte des résultats obtenus.

1. Introduction.

L'oxydation anodique directe des alcools benzyles non substitués tels que le benzhydrol (diphényl méthanol) et le méthyl phényl carbinol ainsi que les alcools saturés est difficile à réaliser avant la décharge du solvant [1]. Le développement récent de l'utilisation des médiateurs en électrochimie a amené beaucoup d'auteurs à appliquer cette méthode surtout dans le domaine des réductions mais de plus en plus dans celui des oxydations. Le principe de la méthode est le suivant : un médiateur M_{red} est oxydé à l'électrode en M_{ox} à un potentiel plus bas que celui du substrat S. M_{ox} provoque ensuite la transformation de S en ses produits d'oxydation avec régénération de M_{red} et le cycle recommence selon le schéma :



Les médiateurs utilisés peuvent être soit des hydrocarbures aromatiques s'oxydant en des radicaux cations stables [2, 3] soit des ions minéraux [4-7], soit des complexes organo-métalliques [8, 9], ou d'autres molécules [10]. Dans certains cas la catalyse procède par simple transfert d'électrons entre le substrat et le médiateur oxydé. C'est le cas du tri-p-tolylamine et des produits analogues [2, 3]. Dans d'autres cas, le mécanisme catalytique invoqué comporte un composé d'addition entre le médiateur et le substrat [4, 8].

L'utilisation de médiateurs inorganiques tels que l'ion iodure semble être prometteuse du point de vue de ses applications [11]. Cependant les mécanismes invoqués proposent, dans certains cas, comme médiateur actif l'ion iodonium et, dans d'autres, l'iode atomique. Dans le cadre de ces études, nous

sommes intéressés à l'oxydation d'alcools secondaires particulièrement difficiles à oxyder : le benzhydrol, le méthylphénylcarbinol et le méthyl-2-cyclohexanol en utilisant l'ion iodure comme médiateur.

2. Partie expérimentale.

Produits chimiques.

Les cétones formées et les alcools restants ont été dosés à la fin de l'électrolyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne carbowax 20M à 2% KOH.

Le produit de condensation du benzhydrol $((C_6H_5)_2CH)_2O$ a été identifié par RMN : δ (ppm) : CH : 5,4 (s) (1H) ; $(C_6H_5)_2$: 7,3 (m) (10H) ; et par spectrographie de masse (77, 105, 167, 183, 219, 244, 272 (M-78)). Il donne les mêmes spectres que le produit obtenu chimiquement par l'action sous reflux de l'acide sulfurique concentré. Le point de fusion est de 110 °C. Son dosage est réalisé gravimétriquement après traitement de la solution d'électrolyse. Cette dernière est d'abord extraite à l'éther. L'éther est ensuite évaporé. Le résidu est dissous dans un petit volume d'acétonitrile, le produit de condensation du benzhydrol étant peu soluble dans l'acétonitrile, il précipite. Le précipité est séparé. Après lavage et séchage, il est pesé. La pureté du produit est contrôlée par le point de fusion et par RMN. Le produit de condensation du méthylphénylcarbinol $(C_6H_5(CH_3)CH)_2O$ obtenu sous les deux formes diastéréo-isomères a été identifié par RMN et par couplage chromatographique-spectro de masse. Le spectre RMN présente un déroulement de pics dû aux deux diastéréoisomères δ (ppm) CH_3 : 1,3-1,5 (2d) (3H) ; CH : 4,1-4,7 (2q) (1H) ; C_6H_5 : 7,25 (2m) (5H).

Le spectre de masse présente les pics principaux suivants : 77, 105, 121, 211 (M-15). Son dosage a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne carbowax 20 M 2 % KOH.

Techniques électrochimiques.

Le tracé des courbes intensité-potentiel a été réalisé avec un polarographe P.A.R. type 364 avec une électrode tournante de platine. Les électrolyses préparatives ont été effectuées dans une cellule à compartiments séparés, avec une grille de platine comme anode (de 2,5 ou 18,5 cm² de surface). Le potentiel est fixé par un potentiostat Tacussel type PRT 1-100.

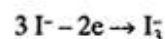
3. Résultats et discussion.

Nous avons vérifié que l'oxydation directe des alcools étudiés : benzhydrol, méthylphénylcarbinol et méthyl-2-cyclohexanol se produit à des potentiels élevés, si bien qu'ils ne donnent aucune vague d'oxydation avant la décharge du solvant aussi bien dans l'eau que dans l'acétonitrile.

Oxydation de l'ion iodure.

L'oxydation de l'ion iodure a été étudiée dans les solvants eau et acétonitrile par polarographie et par électrolyse préparative. Les tracés des courbes intensité potentiel sur électrode tournante de platine sont présentés sur les figures 1 et 2.

Les résultats de la polarographie ainsi que ceux de la coulométrie montrent que, dans l'acétonitrile, l'oxydation de I⁻ sur la première vague donne I₃⁻ avec consommation de 0,66 Faraday par mole :



Dans l'eau, et en électrolyse préparative la réaction prédominante sur la première vague est la formation de I₂ avec consommation de 1 Faraday par mole :

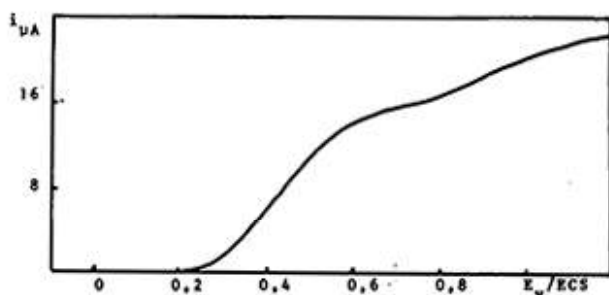
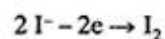


Fig. 1 : Courbe intensité-potentiel : solution d'iodure 5.10⁻³M dans l'acétonitrile en présence de LiClO₄ 0,1M.

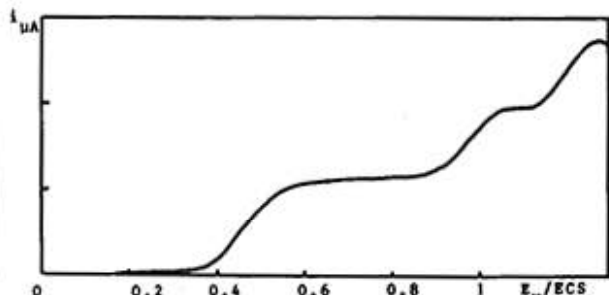


Fig. 2 : Courbe intensité-potentiel : solution d'iodure 6.10⁻³M dans l'eau en présence de LiClO₄ 0,1M.

Alcool	Taux de conversion	Rendement en cétone	n _{rot}	milieu
(1) Benzhydrol	96 %	54 %	5,1	CH ₃ CN, TEAP, NaHCO ₃
(2) "	93 %	66 %	5,9	CH ₃ CN, LiClO ₄ , NaHCO ₃
(3)* "	75 %	91 %	6,5	CH ₃ CN, LiClO ₄ , NaHCO ₃
(4) "	45 %	15 %	1,5	H ₂ O, LiClO ₄
(5) Méthylphényl carbinol	84 %	62 %	5,2	CH ₃ CN, TEAP, NaHCO ₃
(6) "	97 %	60 %	5,7	CH ₃ CN, LiClO ₄ , NaHCO ₃
(7) "	33 %	31 %	1,9	H ₂ O, LiClO ₄
(8) "	33 %	80 %	3,2	H ₂ O, LiClO ₄ , NaHCO ₃
(9) Méthyl-2 cyclohexanol	22 %	16 %	1,3	CH ₃ CN, LiClO ₄ , NaHCO ₃
(10) "	78 %	11 %	1,7	H ₂ O, LiClO ₄ , NaHCO ₃

TABLEAU I : Résultats de l'oxydation indirecte d'alcools secondaires.

E = 0,6 V/ECS ,

C_{I⁻} = 10⁻³M ,

C_{alcool} = 4.10⁻²M

n_{rot} : nombre de rotation du catalyseur ; * : surface de l'électrode 8 fois plus grande que dans les expériences (1) et (2) ; TEAP : perchlorate de tétraéthyle ammonium.

Oxydation d'alcools secondaires à 0,6V en présence de l'ion iodure.

L'oxydation indirecte des alcools secondaires étudiés, sur la première vague de l'ion iodure n'a pas pu être étudiée par polarographie ou voltamétrie linéaire du fait de la cinétique très lente des réactions. La hauteur du palier de la vague de I⁻ demeure en effet constante au cours de l'addition d'un excès d'alcool.

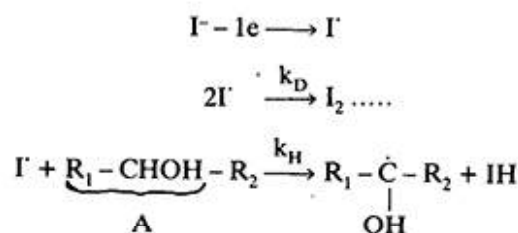
Les résultats de l'oxydation par électrolyse préparative à potentiel constant fixé à 0,6 V/ECS sur la première vague de I⁻ sont présentés dans le tableau I. Nous constatons que le passage du solvant eau au solvant acétonitrile influence considérablement l'efficacité catalytique pour le benzhydrol et le méthylphénylcarbinol. Il faut cependant opérer en présence de bicarbonate de sodium (solution saturée). Ce dernier a été utilisé pour accélérer les réactions d'oxydation [3]. L'efficacité catalytique est faible dans le cas du méthyl-2-cyclohexanol aussi bien dans l'eau que dans l'acétonitrile.

La nature de l'électrolyte support modifie les résultats de la catalyse. Ainsi le nombre de rotation du catalyseur augmente quand on remplace un sel d'ammonium quaternaire par du perchlorate de lithium (expériences (1) et (2), (5) et (6)).

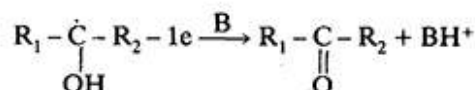
On constate aussi que la catalyse est favorisée par une augmentation de la surface de l'anode (expérience (3)). Ainsi l'utilisation d'une électrode de surface huit fois plus grande donne une augmentation du rendement en cétone d'environ 30 %.

Avant de donner l'interprétation de ces résultats nous signalons que nos expériences sont réalisées dans des conditions différentes de celles citées en références [4] et [7].

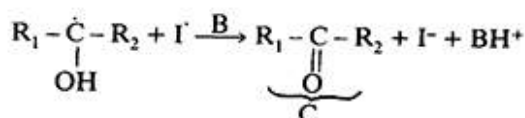
Nos résultats sont en faveur d'un mécanisme comportant les étapes suivantes :



où l'iode atomique échange un atome d'hydrogène avec une molécule d'alcool. Cet échange se produit probablement entre phases adsorbées [7]. Le radical neutre obtenu peut s'oxyder en perdant un électron soit à l'électrode soit avec un atome d'iode :



ou



En présence d'une base B (HCO₃⁻ dans notre cas), on obtient par des réactions rapides le composé carbonylé. Le taux de conversion de l'alcool en cétone serait en définitive le résultat de la compétition entre la dimérisation de l'atome d'iode et l'échange d'atome d'hydrogène entre ce dernier et l'alcool de départ. Par conséquent, le paramètre gouvernant la compétition dépendrait essentiellement des constantes de vitesses K_D et K_H.

Alcool	Méthode	Excès	Taux de conversion	Rendement en cétone	Rend. en éther	Milieu
(11) Benzhydrol	électrolyse	2	100 %	10 %	83 %	eau + 10 % ACN + LiClO ₄
(12) " "	"	4	72 %	6 %	75 %	eau + chloroforme + LiClO ₄
(13) " "	chimique	4	96 %	-	88 %	eau + ACN 10 % + LiClO ₄
(14) " "	chimique	4	34 %	-	30 %	eau + chloroforme
(15) méthylphénylcarbinol	électrolyse	10	49 %	4 %	68 %	eau + chloroforme + LiClO ₄
(16) " "	chimique	16	30 %	3 %	26 %	eau + chloroforme

TABLEAU II : Rendement en produit de condensation de l'alcool par électrolyse à 0,6 V en présence de I⁻ (0,01M) et par réaction chimique avec I₂.

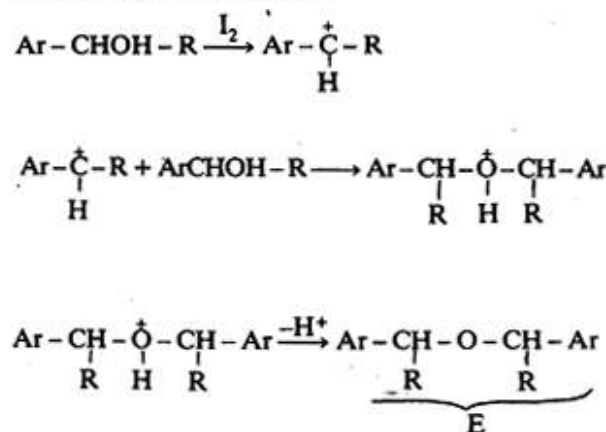
L'intermédiaire actif est donc très probablement l'atome d'iode et non l'ion iodonium qui ne peut pas exister au potentiel de travail qui est de 0,6 V. Son action conduit à un radical neutre. La présence de noyaux aromatiques doit favoriser cette action en permettant une délocalisation de l'électron. Ceci pourrait être à l'origine de l'abaissement observé dans le rendement effectif en composé carbonylé dans le cas du méthyl-2-cyclohexanol.

Dans l'eau, le rendement en cétone est généralement faible. En présence d'un cosolvant organique miscible (ACN) (acétonitrile) ou non (chloroforme) (voir tableau II, expérience (11), (12) et (15), la formation du composé carbonylé diminue encore plus au profit du produit de condensation qui est l'éther avec des taux de conversion de l'alcool relativement élevés.

La formation de l'éther se fait par voie chimique dans la phase hydroorganique (cas de l'ACN) ou dans le chloroforme comme le montrent les expériences (13), (14) et (16). Le rendement en éther est meilleur quand le cosolvant organique est l'acétonitrile. On constate, par ailleurs, que l'iode réagit en quantités catalytiques.

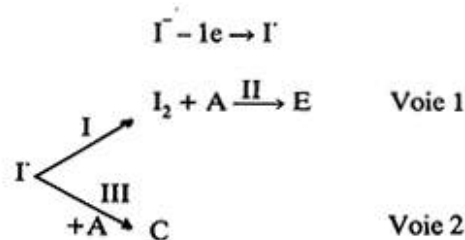
En outre, il ne se forme pas de produit de condensation dans le cas des alcools saturés (méthyl-2-cyclohexanol et octanol-2).

Le mécanisme de formation de l'éther fait intervenir très probablement un carbocation. Le schéma réactionnel serait le suivant :



La réactivité de I₂ vis-à-vis des alcools étudiés est mise en évidence par la formation non négligeable du produit de condensation par voie chimique (expériences (13) et (16)). Le carbocation obtenu est stabilisé par la délocalisation de la charge positive sur le (ou les) groupement phényle en α de la fonction alcool [12].

En définitive le mécanisme global comporte les voies essentielles suivantes :



La voie 1 se produit en solution hydroorganique (eau, 10 % acétonitrile) ou dans la phase organique loin de l'électrode. Tandis que la voie 2 a très probablement lieu au voisinage immédiat de l'électrode dans l'acétonitrile, et entre phases adsorbées lorsque le milieu est aqueux neutre ou basique.

Lorsqu'au milieu aqueux on ajoute un solvant organique, miscible ou non, on favorise la voie 1 aux dépens de la voie 2. Ce résultat peut s'expliquer par l'hypothèse que la présence de l'étape II dans la voie 1, modifie les éléments de la compétition entre, d'une part, la dimérisation de l'atome d'iode et, d'autre part, l'échange d'atome d'hydrogène avec l'alcool conduisant au produit d'oxydation, en faveur de la première qui aboutit au produit de condensation.

En présence de chloroforme l'iode est extrait rapidement de l'eau. Ceci pourrait être à l'origine du déplacement de la compétition dans le sens évoqué ci-dessus.

En présence d'une faible quantité d'acétonitrile le phénomène peut s'expliquer comme suit : dans l'eau pure les alcools étudiés sont très peu solubles de même en ce qui concerne l'iode. La probabilité de rencontre entre les deux molécules est rendue très faible. D'où l'absence du produit de condensation.

En présence de 10 % d'acétonitrile on favorise la solubilité de I₂ qui donne avec l'acétonitrile un complexe. Ceci augmente la probabilité de rencontre entre I₂ et l'alcool même si ce dernier reste peu soluble dans le milieu considéré.

Dans l'acétonitrile pur, le problème de la solubilité de I₂ et des alcools ne se posant pas, la compétition entre les deux voies 1 et 2 peut être interprétée uniquement en terme d'énergies d'activation.

En définitive, ce ne sont pas seulement les énergies d'activation qui déterminent le sens de la compétition entre les différentes voies mais aussi les probabilités de rencontre ou fréquence de collisions des molécules dans un milieu devenu non homogène.

4. Conclusion.

Des cétones et des éthers peuvent être obtenus à partir d'alcools secondaires aromatiques, comme le benzhydrol et le méthylphénylcarbinol, par une méthode électrochimique indirecte : l'oxydation sur

la première vague de l'ion iodure. L'obtention des composés carbonylés est favorisée dans l'acétonitrile. Dans l'eau les rendements sont faibles. En milieu hydroorganique, on obtient de manière prépondérante les produits de condensation. Ces derniers se forment en solution par action de l'iode sur l'alcool initial.

Remerciements : Je voudrais remercier les professeurs J.M. Savéant et J. Pinson de l'Université de Paris-7 et M. Rammah de la Faculté des sciences et techniques de Monastir pour leur aimable collaboration.

soumis en novembre 1986
accepté en mai 1987

RÉFÉRENCES

1. H. Lund : *Acta Chim. Scand.*, 1957, **11**, 491.
2. W. Schmidt et E. Stecklan : *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl., 1978, **17**, (9), 673.
3. M. Platen et E. Stecktan : *Tetrahedron Letters*, 1980, **21**, 511.
4. T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayachi and M. Muziguchi : *Tetraheron Letters*, 1979, **2**, 165.
5. J.F. Leonard, P.C. Scholl, T.P.S. Steckel : *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 4695.
6. T. Shono, Y. Matsumura et K. Inoue : *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6075.
7. L. Perez : thèse de troisième cycle, Univ. de Paris VII., 1982.
8. M.S. Thomson and T.J. Meyer : *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 4106.
9. A. Cref : G. Balavoine, H. Rivière et C. Andrieux : *Nouveau Journal de Chimie*, 1984, **8**, (10), p. 615.
10. T. Shono, Y. Matsumura, M. Mizoguchi et J. Hayachi : *Tetraheron Letters*, 1979, **40**, 3861.
11. Cirish Dixit, R. Rastogi et K. Zutshi : *Electrochimica Acta*, 1982, **27** (5), 561.
12. W.D. Ollis, D. Barton : *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1979, p. 620.