

## Oxydation anodique du p-xylène à l'électrode et par catalyse redox homogène

N. Ben Salah <sup>a</sup>, F. Matoussi <sup>b</sup>\*

<sup>a</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

<sup>b</sup> Département de Chimie et Biologie Appliquées, INSAT, BP 676, 1080 Tunis, Tunisie

(Reçu le 5 Avril 2002, accepté le 2 Juillet 2003)

**RESUME :** L'oxydation électrochimique du p-xylène dans l'acétonitrile est étudiée à l'électrode et par catalyse redox homogène. L'analyse mécanistique par voltamétrie cyclique a montré que le processus anodique obéit à un schéma de type ECE (ou ECDism) où le premier transfert d'électrons est cinétiquement déterminant et est suivi par une réaction de déprotonation rapide du radical cation formé. L'électrolyse préparative effectuée à un potentiel constant situé sur la première vague, a conduit à la substitution nucléophile d'un groupement méthyle latéral. Les produits obtenus dépendent du milieu réactionnel. Ainsi en absence d'une base, le produit majoritaire est la N-(4-méthylbenzyl) acétamide. Par ailleurs, l'oxydation du p-xylène par catalyse redox homogène à l'aide de médiateurs organiques a permis la détermination de la constante de vitesse de la réaction de déprotonation du radical cation du p-xylène. En outre, elle a conduit à la transformation sélective du p-xylène en N-(4-méthylbenzyl) acétamide avec un gain énergétique important.

**Mots clés :** transfert d'électron, p-xylène, déprotonation, catalyse redox homogène.

**ABSTRACT :** The electrochemical oxidation of p-xylene in acetonitrile is carried out at the electrode and by homogeneous redox catalysis. The mechanistic investigation by means of cyclic voltammetry has shown that the anodic process obeys an ECE (or ECDism) type mechanism where the first electron transfer is the rate determining step and is followed by a rapid deprotonation of the cation radical obtained in the above step. The preparative electrolysis, carried out at a constant potential located on the first wave, led to a nucleophilic substitution of a lateral methyl group. The products obtained depended on the reaction media. Thus, in the absence of a base, the main product was N-(4-methylbenzyl) acetamide. Alternatively, oxidation of p-xylene by means of homogeneous redox catalysis with organic mediators, allowed the determination of the deprotonation rate constant of p-xylene cation radical. Furthermore, it led to a selective transformation of p-xylene in N-(4-methylbenzyl) acetamide with an important energetic gain.

**Key words :** electron transfer, p-xylene, deprotonation, homogeneous redox catalysis.

### INTRODUCTION

L'oxydation des méthylbenzènes tels que le toluène, le durène, l'hexaméthylbenzène ... etc, a donné lieu à plusieurs études électrochimiques [1-8]. Les potentiels d'oxydation sont souvent élevés, et diminuent lorsque le nombre de méthyles portés par le noyau aromatique augmente [6]. Les produits obtenus sont divers. Ils peuvent être le résultat de la substitution de la chaîne latérale par un nucléophile présent dans le milieu, ou correspondre à des produits d'addition sur le noyau aromatique. Des produits de couplage ont également été obtenus. Le chemin réactionnel dépend du milieu réactionnel et de la nature du composé étudié. Ainsi, par exemple, l'oxydation électrochimique du p-xylène dans le méthanol a conduit à la formation d'un produit d'addition sur le noyau : la 3,6-diméthoxy-3,6-diméthylcyclohexa-1,4-diène [3], tandis que l'oxydation de l'hexaméthylbenzène dans l'acétonitrile a donné une substitution de la chaîne latérale conduisant à une acétamide résultant de l'intervention du solvant [8]. Par contre l'oxydation du p-méthoxytoluène dans l'acétonitrile a conduit à des produits de dimérisation voire polymérisation donnant des polymères de type polyphénylène [9,11].

Dans le cadre d'une étude menée au laboratoire sur l'effet de la substitution sur la réactivité électrochimique des alkyls benzènes, nous nous sommes intéressés à la réactivité

\* correspondant



électrochimique des xylènes dans l'acétonitrile. Ces composés connus pour être oxydables à la limite du domaine d'électroactivité ont donné lieu à de nombreux travaux. Mais leurs produits d'oxydation dans le solvant acétonitrile ne sont pas clairement définis en fonction des conditions opératoires. De plus la caractérisation cinétique des intermédiaires de l'oxydation et en particulier le radical cation du xylène n'a pas été réalisée. Ceci nous a amenés à réexaminer l'étude du comportement électrochimique du p-xylène à la fois à l'électrode et en solution par des médiateurs organiques en utilisant la catalyse redox homogène. Cette dernière méthode permet, d'accéder aux paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'oxydation qui sont difficiles à déterminer par les méthodes standard de l'électrochimie.

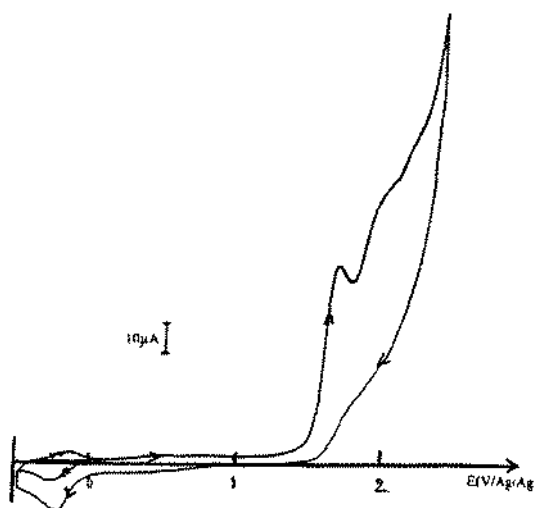
## 1 OXYDATION A L'ELECTRODE

### 1.1 Etude voltamétrique

Le voltamogramme d'oxydation du p-xylène dans l'acétonitrile sur une électrode de platine présente deux pics d'oxydation irréversibles, le premier situé à 1,70 V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) et le second vers 2,00 V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) (Figure 1). On peut remarquer que le premier pic est légèrement moins anodique que celui de l'ortho-xylène lui même moins anodique que le méta-xylène (Tableau I). Tous ces composés sont plus faciles à oxyder que le benzène [12] et le toluène [3], du fait des effets donneurs des deux méthyles. Au balayage retour, on note la présence d'un seul pic de réduction situé à -0,2 V/(Ag/Ag<sup>+</sup>). Ce pic disparaît en présence de base. Il est présent dans les voltamogrammes d'oxydation de tous les alkyls benzènes étudiés. Il a été attribué à la réduction du proton.

**Tableau I:** potentiel du premier pic des xylènes et de leurs produits d'oxydation dans l'ACN, LiClO<sub>4</sub> 0,1M, v = 100mV/s

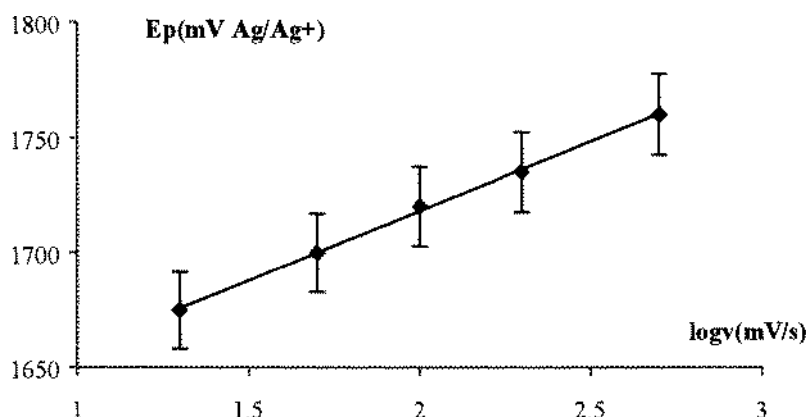
Produit	$E_{pic}$ V/Ag/Ag <sup>+</sup>
p-xylène	1,70
o-xylène	1,78
m-xylène	1,84
4 méthylbenzyl alcool	1,75
N(4méthylbenzyl) acétamide	1,95



**Figure 1 :** Voltamogramme d'oxydation du p-xylène dans l'ACN, LiClO<sub>4</sub> 0,1 M, sur platine, C° = 1,63 10<sup>-3</sup> mol/l.

L'analyse voltamétrique du premier pic a donné les résultats suivants:

- Le potentiel de pic varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage.
- La pente de la droite  $E_p = f(\log v)$  est de 60 mV (Figure 2).
- La largeur de pic est indépendante de la vitesse de balayage. Sa valeur est égale à 95 mV.
- La comparaison du courant de pic avec celui d'un composé de référence donnant un transfert monoélectronique réversible montre que le nombre d'électrons échangés est voisin de deux.



**Figure 2:** variation du potentiel du premier pic du p-xylène avec le logarithme de la vitesse de balayage. Acétonitrile,  $\text{LiClO}_4$  0,1 M, disque de platine (diamètre 2mm), concentration  $1,63 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

### 1.2 Electrolyses préparatives

Les électrolyses préparatives sont effectuées dans l'acétonitrile à un potentiel constant situé sur la première vague d'oxydation du p-xylène, soit  $1,75 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ . L'analyse des solutions obtenues en fin d'électrolyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a montré la présence de trois produits : le p-tolualdéhyde, le p-méthylbenzyl alcool et la N-(4-méthylbenzyl)acétamide. Les rendements correspondants sont donnés dans le tableau II. Ils montrent que, lorsque l'électrolyse est réalisée en absence de base, la N-(4-méthylbenzyl)acétamide est le produit principal de l'oxydation. En présence de 1% d'eau le rendement correspondant augmente et atteint 70%. Par contre en présence de base il diminue nettement. Quant au nombre d'électrons échangés par molécule de p-xylène, il est voisin de 2 sauf lorsque la base ajoutée est l'hydroxyde de tétrabutyl ammonium, il devient alors proche de 4. On constate que, dans ce cas, le produit principal devient le p-tolualdéhyde avec un rendement de 60%. Ceci montre, qu'en présence d'eau ou de la 2,6-lutidine, l'oxydation du p-xylène sur sa première vague consomme deux électrons. Ce résultat est le même que celui obtenu lors de l'étude voltamétrique, malgré la différence entre les deux méthodes, du point de vue échelle de temps.

**Tableau II :** électrolyses potentiostatiques du p-xylène dans l'acétonitrile,  $\text{LiClO}_4$  0,1 M, sur grille de platine (surface  $3 \text{ cm}^2$ ),  $E=1,75 \text{ V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,01M, concentration  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

Conditions expérimentales	TC (%)	$R_{\text{acétamide}}$ (%)	$R_{\text{aldéhyde}}$ (%)	$n_F$
Milieu anhydre, en absence de base	68	52	9,7	1,7
En présence de 0,1 % d'eau	65	70	27,0	1,9
En présence de 2,6-lutidine ( $2 \cdot 10^{-2}$ M)	60	35	27,9	2,1
En présence de TBAOH ( $2 \cdot 10^{-2}$ M)	70	10	60	3,7

TC : Taux de conversion du p-xylène.

$R_{\text{acétamide}}$  : Rendement en N-(4-méthylbenzyl)acétamide

$R_{\text{aldéhyde}}$  : Rendement en p-tolualdéhyde

$n_F$  : nombre de faradays consommés par mole du p-xylène transformée.



Le bilan de l'oxydation du p-xylène est donc fortement affecté par le milieu réactionnel. Cependant, dans les différents milieux étudiés la voie principale de transformation met en jeu une substitution sur la chaîne latérale soit par le solvant, soit par l'eau ou l'ion hydroxyl, ce qui conduit respectivement à la N-(4-méthylbenzyl) acétamide et au p-tolualdéhyde.

### 1.3 Discussion

Cette étude montre que l'oxydation du p-xylène au niveau du premier pic fait intervenir deux électrons et correspond à la substitution de la chaîne latérale. Ces résultats ne peuvent être interprétés qu'en admettant que le transfert des deux électrons se fait selon un mécanisme de type ECE ou ECDism où une étape chimique en solution est intercalée entre les deux transferts électroniques. Etant donné la nature des produits formés, le processus proposé est présenté dans le schéma I. Il comporte une étape de déprotonation. Celle-ci intervient au niveau du radical cation du p-xylène qui s'est formé lors de la première étape de transfert électronique (étape (2)). Il en résulte l'apparition d'un radical neutre plus facile à oxyder que le produit de départ. Son oxydation à l'électrode ou en solution conduit à un carbocation benzylique (étapes (3) et (3 bis) du Schéma I).

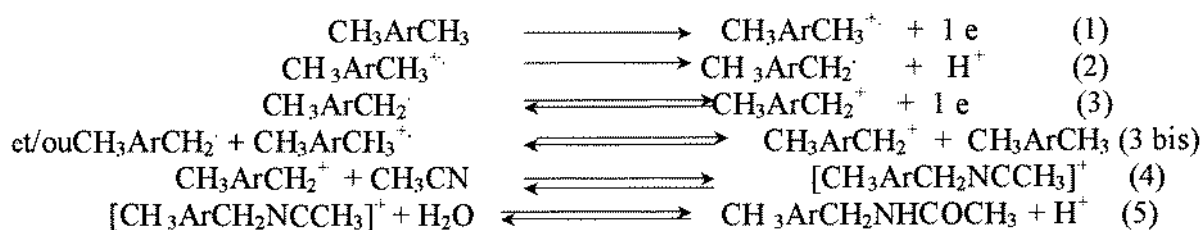


Schéma I

L'effet de la vitesse de balayage sur le potentiel de pic et sur sa largeur montre que la cinétique du processus est contrôlée par le premier transfert d'électron. La formation de la N-(4-méthylbenzyl) acétamide comme produit principal de l'oxydation à l'échelle préparative peut s'expliquer par la réaction de l'acétonitrile sur le carbocation benzylique (réaction (4)). Il en résulte l'ion nitrilium qui, en présence de faibles quantités d'eau, s'hydrolyse en acétamide (réaction (5)).

La transformation globale consomme deux électrons par molécule de p-xylène. L'étude électrochimique de la N-(4-méthylbenzyl) acétamide a montré qu'elle s'oxyde à un potentiel plus positif que le p-xylène (Tableau I).

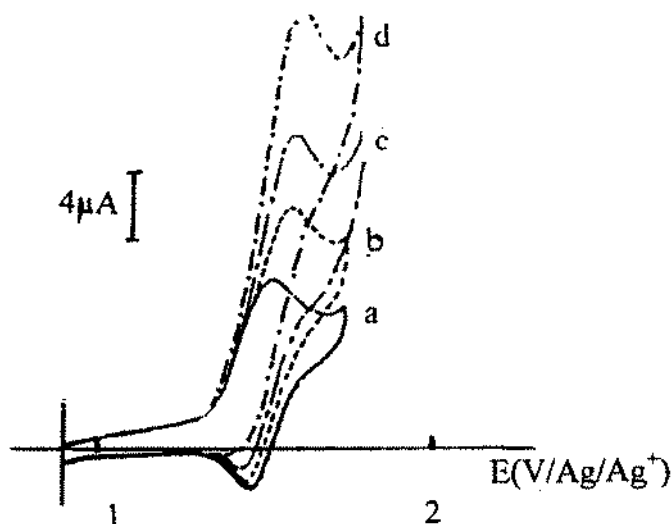
La présence d'une base forte telle que l'hydroxyde de tétrabutylammonium défavorise la formation de ce produit. Ce résultat peut s'expliquer par le fait, qu'en plus de son caractère basique, l'anion hydroxyle peut jouer le rôle d'un nucléophile plus fort que l'acétonitrile pouvant attaquer plus efficacement le carbocation benzylium et conduire à l'alcool p-méthylbenzylique. Ce dernier est oxydable dans la même zone de potentiel que le p-xylène comme l'a montré l'étude voltamétrique de ce composé (Tableau I). L'oxydation de l'alcool 4-méthylbenzylique conduit au 4-méthylbenzaldéhyde après consommation de deux électrons supplémentaires, ce qui correspond à un échange global de quatre électrons pour le p-xylène.

## 2 OXYDATION PAR CATALYSE REDOX HOMOGENE

Comme le montre l'étude précédente, le p-xylène, s'oxyde dans l'acétonitrile à un potentiel situé à la limite du domaine d'électroactivité. Son oxydation à un potentiel plus faible à l'aide d'un médiateur présenterait le double avantage d'éviter les réactions parasites pouvant provenir de l'oxydation du solvant et de permettre un gain d'énergie. Nous avons utilisé deux médiateurs électrochimiques dérivant de la triphénylamine: la tris (2,4,6-tribromophényl) amine et la tris (2,4-dibromophényl) amine.

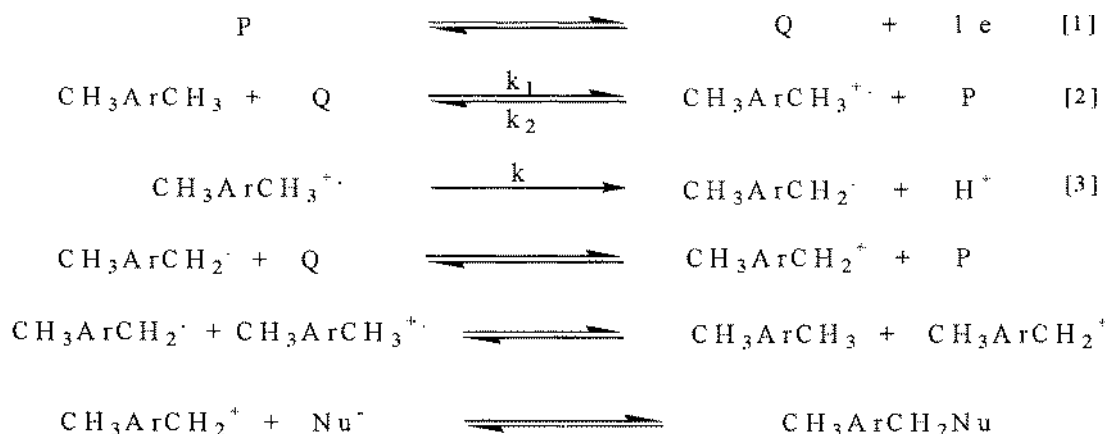
### 2.1. Catalyse par le radical cation de la tris (2,4,6-tribromophényl) amine

Le voltamogramme d'oxydation de la tris (2,4,6-tribromophényl) amine dans l'acétonitrile sur une électrode de platine présente un pic réversible situé à un potentiel égal à 1,5 V /Ag/Ag<sup>+</sup> à une vitesse de balayage égale à 200 mV/s, ce qui correspond à un écart  $\Delta E_p = 200$  mV par rapport au p-xylène. Le radical cation de la tris (2,4,6-tribromophényl) amine possède une stabilité suffisante pour qu'il puisse être utilisé comme catalyseur. La présence du p-xylène en quantités croissantes donne une augmentation du courant du pic anodique et une diminution de plus en plus importante de sa réversibilité, ce qui met en évidence le processus catalytique (Figure 3).



**Figure 3** : Catalyse de l'oxydation du p-xylène par de la tris (2,4,6-tribromophényl)amine dans l'acétonitrile 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sur électrode de platine, électrode de référence Ag/0,01M Ag<sup>+</sup>, vitesse de balayage  $v=200$  mV/s : a)  $\gamma = 0$  ; b)  $\gamma = 0,5$  ; c)  $\gamma = 1$  ; d)  $\gamma = 2$ .

Le mécanisme de l'oxydation du p-xylène par ce médiateur peut être représenté par le Schéma II. Les étapes clés du processus catalytique sont les étapes (1), (2) et (3). La cinétique du processus catalytique peut se trouver dans deux cas limites: le premier cas correspond à un contrôle cinétique par le transfert électronique en solution (2). Le second est celui où la réaction chimique (3) qui suit le transfert est cinétiquement déterminante [11-16].



### Schéma II

Pour déterminer les constantes cinétiques du processus limitant ( $k_1$  ou  $k.k_1/k_2$ ), on exploitera les abaques théoriques établies pour un mécanisme EC [12]. Ce sont des courbes qui traduisent la variation de l'efficacité catalytique donnée par le rapport  $I_p/\gamma I_{pd}$  en fonction de  $\log \lambda_1$  et de  $\log [2\lambda \lambda_1/\lambda_2]$  pour différentes valeurs du facteur d'excès  $\gamma$  ( $I_p$  et  $I_{pd}$  sont respectivement le courant de pic du catalyseur en présence et en absence du catalysé et  $\gamma$  est le rapport entre la concentration du catalyseur et celle du catalysé, appelé facteur d'excès). Les paramètres  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les constantes de vitesse adimensionnelles:  $\lambda = k.(RT/Fv)$ ;  $\lambda_1 = k_1.(RT/Fv)C_p^\circ$  et  $\lambda_2 = k_2.(RT/Fv)C_p^\circ$ , avec  $C_p^\circ$  la concentration du catalyseur exprimée en mol/l et  $v$  la vitesse de balayage en V/s.

Le calcul du paramètre cinétique  $k_1$  ou  $k.k_1/k_2$  nécessite la connaissance du processus cinétiquement déterminant. Ceci peut se faire expérimentalement, comme cela a été montré dans des travaux antérieures [13, 18-19], par le test de l'effet de la variation de la concentration du médiateur  $C_p^\circ$  sur l'accroissement catalytique  $I_p/I_{pd}$ .

Par ailleurs, comme le p-xylène subit un transfert biélectronique selon un mécanisme de type ECE et non EC, il faut admettre, selon la théorie de la catalyse redox homogène, que tous les transferts d'électrons excepté le premier ont lieu en solution par dismutation ou par échange d'électrons avec le médiateur [13-18]: c'est le mécanisme ECE-SET donné précédemment (transfert d'électrons en solution). Ceci permet de réduire les expressions théoriques correspondant à un mécanisme ECE à celles d'un mécanisme EC en tenant compte du nombre d'électrons transférés par molécule égal à 2, ce qui conduit à:  $I_p (ECE-SET) (E, \gamma) = I_p (EC) (E, 2\gamma)$ .

Les résultats obtenus du système catalyseur/substrat étudié montrent que l'accroissement catalytique  $I_p/I_{pd}$  varie avec la concentration du catalyseur  $C_p^\circ$  pour les concentrations inférieures à  $5.10^{-4}$  M, ce qui correspond à un contrôle cinétique par le transfert d'électron en solution dans le sens direct entre le médiateur et le p-xylène (étape(2) du Schéma II). Par contre, pour les concentrations supérieures à  $10^{-3}$  mol/l, la réaction de déprotonation du radical cation du p-xylène (étape(3) du même schéma) est cinétiquement déterminante du fait que l'efficacité catalytique est indépendante de la concentration du catalyseur. L'exploitation des abaques théoriques donnant la variation de  $I_p/\gamma I_{pd}$  en fonction de  $\log \lambda_1$  dans le premier cas et en fonction de  $\log (\lambda \lambda_1/\lambda_2)$  dans le second cas, a permis la détermination des paramètres,  $k_1$  et  $kk_1/k_2$  (voir Tableaux III et IV). On a ainsi obtenu les valeurs moyennes suivantes:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 1,35 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \\
 kk_1/k_2 &= 0,95 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Nous avons ainsi réussi à déplacer le système catalytique d'une zone de contrôle par  $k_1$  à une zone de contrôle par  $kk_1/k_2$ . Ceci permet la détermination de la constante de vitesse de la réaction de déprotonation  $k$ , en supposant  $k_2$  égale à la constante de la vitesse limite de diffusion ( $k_{diff} = 5.10^9 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

$$\text{D'où : } k = 3,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

Cette valeur de  $k$  est du même ordre de grandeur que la constante de vitesse de déprotonation du radical cation du 10-méthylacridane[19] ainsi que celles que nous avons déterminées dans des travaux précédents concernant le xanthène et le xanthidrol [21, 21].

**Tableau III** : Oxydation par catalyse redox homogène du p-xylène en utilisant le radical cation de la tris (2,4,6 - tribromophényl)amine dans l'acétonitrile + 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , électrode de platine (diamètre 2 mm),  $C^{\circ p} = 5.10^{-4} \text{ mol/l}$

v (mV/s)	$\gamma$	$I_p$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_p/2\gamma I_{pd}$	$\log \lambda_1$	$\log k_1$
200	0	8,4	-		
	0,5	12,8	1,52	-0,20	4,00
	1	17,2	1,03	-0,12	4,08
	2	24,4	0,725	-0,12	4,08
500	0	13,2	-		
	0,5	17,2	1,30	-0,52	4,08
	1	23,2	0,88	-0,44	4,16
	2	36,4	0,70	-0,24	4,36

**Tableau IV** : Oxydation par catalyse redox homogène du p-xylène en utilisant le radical cation de la tris (2,4,6 - tribromophényl) amine dans l'acétonitrile + 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , électrode de platine (diamètre 2 mm),  $C^{\circ p} = 10^{-3} \text{ mol/l}$ , vitesse de balayage  $v = 500 \text{ mV/s}$ .

$\gamma$	$I_p$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_p/2\gamma I_{pd}$	$\log[\lambda \lambda_1/\lambda_2]$	$\log[kk_1/k_2]$
0	25	-		
0,5	33	1,32	-1,30	-0,01
1	44	0,86	-1,34	-0,05
2	62	0,62	-1,30	-0,01

## 2.2. Catalyse par le radical cation de la tris (2,4-dibromophényl) amine

Le radical cation de la tris (2,4-dibromophényl) amine, formé à un potentiel égal à 1,25 V/Ag/Ag<sup>+</sup>, est suffisamment stable dans le temps que dure une expérience voltamétrique. L'écart de potentiel entre le pic anodique de ce médiateur et celui du p-xylène à une vitesse de balayage de 100 mV/s est de 450 mV. En présence de p-xylène les caractéristiques du pic du médiateur demeurent inchangés même avec des excès élevés. Ceci montre que le processus catalytique n'est pas observable à l'échelle voltamétrique. Nous avons alors essayé d'utiliser



ce catalyseur à l'échelle de l'électrolyse préparative pour donner au catalyseur le temps d'agir. Nous avons ainsi procédé à l'électrolyse potentiostatique de la tris (2,4-dibromophényl) amine sur le palier de sa vague d'oxydation en présence de p-xylène. Notons que la valeur choisie du potentiel est telle que le p-xylène n'est pas électroactif. On a constaté que la solution se colore en bleu pendant l'électrolyse. C'est une coloration caractéristique du radical cation du médiateur. Elle disparaît rapidement de la solution dès qu'on interrompt l'électrolyse. L'électrolyse est arrêtée lorsque cette coloration persiste.

Nous avons constaté que le nombre de rotation du catalyseur augmente quand le facteur d'excès augmente (voir Tableau V). Les analyses chromatographiques ont montré que le produit principal de l'oxydation est la N-(4-méthylbenzyl) acétamide. Le rendement correspondant est environ 90%. En présence de base il diminue et tend vers 60 %. On constate, par ailleurs, que le nombre de rotation du catalyseur est trop élevé. Ceci indique un rendement faradique faible.

**Tableau V** : Catalyse de l'oxydation du p-xylène par la tris (2,4-dibromophényl) amine,  $C^o_p=10^{-3}$  mol/l, potentiel de travail = 1,3V/Ag/Ag<sup>+</sup>, électrode de travail : grille de platine (2cm<sup>2</sup> de surface).

Conditions expérimentales	facteur d'excès	% acétamide	$n_R^*$
En absence de base	2	88	8,9
en absence de base	4	90	18,1
en présence de 2,6-lutidine	2	60	9,6
en présence de 2,6-lutidine	10	57	13,9

\* $n_R$  : nombre de rotation du catalyseur donné par le rapport entre le nombre de coulombs consommés au cours de l'électrolyse, respectivement en présence et en absence du p-xylène.

Ces résultats montrent que l'oxydation par catalyse redox homogène du p-xylène est possible à l'échelle préparative par la tris (2,4-dibromophényl) amine avec une bonne sélectivité et un gain énergétique important (~500 mV).

## CONCLUSION

L'oxydation à l'électrode du p-xylène se fait en deux étapes irréversibles situées à la limite du domaine d'électroactivité. La première correspond à un transfert global de deux électrons avec un contrôle cinétique par le premier transfert d'électron. A l'échelle préparative, les produits d'oxydation obtenus sont des produits de substitution de la chaîne latérale. En absence de base, la N-(4-méthylbenzyl) acétamide est le produit majoritaire. Le mécanisme de l'oxydation est de type ECEC où la deuxième étape est la déprotonation du radical cation et la dernière est l'attaque nucléophile du solvant sur le carbocation 4-méthylbenzylum.

L'utilisation de la catalyse redox homogène a conduit à la détermination de la constante de vitesse de la réaction de déprotonation du radical cation du p-xylène. Elle a permis également la préparation de la N-(4-méthylbenzyl) acétamide avec une sélectivité supérieure à celle de l'oxydation à l'électrode avec un gain énergétique important.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Le montage utilisé pour le tracé des voltammogrammes comporte trois électrodes :





a)- Electrode de travail : C'est une électrode Tacussel type EDI. La partie active est un disque de platine ayant un diamètre d'environ 2 mm placé dans un embout amovible de téflon. Cet embout est solidaire d'un axe de rotation asservi par un moteur.

b)- Electrode de référence : On a utilisé quelques fois une électrode au Calomel saturé. Mais pour mieux contrôler la teneur en eau dans la solution, on a utilisé une électrode Ag/Ag<sup>+</sup> 0,01 mol/l Tacussel type RDJ Ag/Ag10.

c)- Electrode auxiliaire : C'est une plaque ou grille de platine d'environ 1cm<sup>2</sup> de surface.

Le polarographe utilisé est de type Princeton Applied research Model 174 A. Les courbes sont enregistrées sur une table traçante X-Y type SEFRAM.

La cellule d'électrolyse est à compartiments séparés. Le potentiostat est de la marque Tacussel type PRT 100-1X.

L'analyse des solutions d'électrolyse est faite par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil HP 5890. La colonne utilisée est une colonne capillaire de type (HP5) de 25 m de longueur. L'analyse est réalisée avec un gradient de température entre 80 °C et 280 °C avec une rampe de 15 °C/mn. Le dosage des produits d'électrolyses est effectué à l'aide de la méthode de l'étalon interne.

La N-(4-méthylbenzyl) acétamide est obtenue par électrolyse du p-xylène dans l'acétonitrile à 1,75 V/Ag/Ag<sup>+</sup>. Après évaporation du solvant, la solution d'électrolyse est extraite par le chloroforme. La N-(4-méthylbenzyl) acétamide est ensuite précipitée dans l'éther éthylique puis recristallisée dans un mélange 1/5 acétonitrile/ éther éthylique. L'étude spectroscopique RMN <sup>1</sup>H du produit réalisée avec un appareil Brüker AC-300 MHz donne les signaux suivants :  $\delta = 2,0$  ppm (s, 3H),  $\delta = 2,35$  ppm (s, 3H),  $\delta = 4,5$  ppm (s, 2H),  $\delta = 5,75$  ppm (s, 1H),  $\delta = 7,1$  ppm (m, 4H).

Quant à l'étude par infra rouge, elle est effectuée sur un appareil Brüker Vector 22 avec des pastilles de KBr anhydre et donne les bandes situées aux nombres d'onde suivants : 3284, 3084, 2922, 1646, 1556, 1518, 1291, 804, 738 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse par spectrométrie de masse donne les pics suivants : m/z 163, 148 (M-15), 120 (M-43), 106 (M-57), 91, 77, 43. Le point de fusion est : 101 °C.

### Références bibliographiques

- [1] J. O. Howell, J. M. Conclaves, C. Amatore, L. Klacine, R. M. Wightman et J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1986, 3968.
- [2] C. J. Schlesener and J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3142.
- [3] M. Rakoutz, D. Michelet, B. Brossard, J. Varagnat, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 39, 3723.
- [4] A. Bewick, G. J. Edwards et J. M. Mellor, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 52, 4685.
- [5] V. D. Parker, R. N. Adams, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 21, 1721.
- [6] C. J. Schlesener, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 3747.
- [7] F. Barba, A. Guirado, I. Barba, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3022.
- [8] L. Ebersson, B. Olofson, *Acta Chem. Scand.*, 1969, 7, 23.
- [9] A. Haj Saïd, F. Matoussi Mhalla, C. Amatore, J.N. Verpeaux, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 464, 85.
- [10] A. Haj Saïd, C. Dridi, S. Roudesli, F. Matoussi, *Eur. Polym. J.*, 2000, 36, 909.
- [11] S. Bergaoui, A. Haj Saïd, F. Matoussi, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 1731.
- [12] T. Osa, A. Yildiz and T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 18, 165.
- [13] C.P. Andrieux, C. Blockman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. Matoussi Mhalla, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 113, 19.
- [14] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. Matoussi Mhalla, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 3806.
- [15] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 87, 39.



- [16] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem*, **1978**, 87, 55.
- [17] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem*, **1978**, 88, 43.
- [18] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem*, **1980**, 113, 1.
- [19] A. Anne, P. Hapiot, J. Moiroux, P. Neta, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4694.
- [20] N. Ben Salah, F. Matoussi, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 485, 42.
- [21] N. Ben Salah, A. Guedri, F. Matoussi, *J. Soc. Alg. Chim.*, **2000**, 10, 47