

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

en vue de l'obtention
du Diplôme de **DOCTEUR-INGENIEUR**
Spécialité : **Chimie Analytique**

**CARBOXYLATION ELECTROCHIMIQUE D'HALOGENURES
AROMATIQUES PORTEURS DE FONCTIONS CETONE,
NITRILE ET ESTER, CATALYSEE PAR DES
COMPLEXES DU NICKEL.**

Par

Démo KOITA

Ingénieur E.S.C.T.

Soutenue le 08 OCTOBRE 1999 devant le Jury composé de :

Président :	Abdoulaye	SAMB	Professeur
Membres :	Faustin Sié	SIB	Professeur
	Oumar	SOCK	Professeur
	Mohamed Lamine	GAYE	Maître de Conférences
	Mahy	DIAW	Maître Assistant

Année : 1999

Avant Propos

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires du Département Génie Chimique et Biologie Appliquée de l'Ecole Supérieure Polytechnique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, sous la direction de Monsieur O. SOCK, Directeur de l'Ecole Supérieure Polytechnique.

Monsieur le Professeur Oumar SOCK, je vous remercie d'avoir pris en charge, avec toute la rigueur scientifique, la direction de cette thèse. Je tiens à vous exprimer toute ma profonde gratitude pour les moyens dont vous avez mis à ma disposition pour mener à bien cette thèse, mais surtout pour votre disponibilité, pour l'écoute consentie et la clarté de vos relations humaines.

Monsieur XY a accepté de présider le jury de cette thèse. Je le remercie de cet honneur, et le prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Je témoigne aussi de ma gratitude à Monsieur le Professeur XY, à Monsieur le Professeur ZT, à Monsieur WX ainsi qu'à Monsieur MD, qui ont bien voulu juger ce travail.

Monsieur Mahy DIAW, Maître Assistant à la Faculté des Sciences et Techniques de L'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, s'est sans cesse intéressé à ce travail et m'a apporté une aide très efficace. Je tiens à l'en remercier très amicalement, ainsi que pour le soutien constant qu'il m'a apporté au cours de la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Abdoulaye SAMB, à Monsieur A GALEDOU, Maître de Conférences ainsi qu'à Monsieur Seydou Traoré, Maître Assistant, tous à la Faculté des Sciences et Techniques de L'U C.A.D de Dakar, pour avoir mis à ma disposition du matériel indispensable à cette recherche.

A tous les enseignants du Département Génie Chimique et Biologie Appliquée de l'Ecole Supérieure Polytechnique, je vous remercie très amicalement pour m'avoir aidé et encouragé durant cette période.

J'adresse également mes remerciements les plus amicaux à Messieurs Fallilou SAMBE, Sengane NDIAYE, Momar NGUER, Julien SONGUELE, Nicolas AYEISSOU, Modou DIENG, Juvet TENGO, nos aînés du laboratoire Cheikh Oumar ANNE et Codou Mar, pour la bonne ambiance qui a toujours régné dans notre espace de travail.

A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé de prêt ou de loin, j'adresse mes remerciements les plus sincères.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I – Synthèses chimiques et électrochimiques d'acides carboxyliques aryliques	3
1 - <u>Synthèses chimiques d'acides carboxyliques aryliques à partir de ArX</u>	3
1.1. Synthèses chimiques de Ar-COOH à partir d'halogénures organiques.	3
1.2. Synthèses chimiques de Ar-COOH à partir de substrats autres que les halogénures organiques	5
2- <u>Synthèses électrochimiques d'acides carboxyliques aryliques</u>	6
2.1. Electrosynthèses de Ar-COOH à partir de composés insaturés	6
2.2. Electrosynthèses de Ar-COOH à partir de dérivés halogénés	8
2.3. Electrocarboxylation d'halogénures organiques catalysée par des complexes de métaux de transition	9
2.4. Procédé à anode soluble	12
2.5. Procédé à anode soluble associé à une catalyse par des complexes à base de palladium, de cobalt ou de nickel	15
2.5.1. Homo - couplage d'halogénures organiques	16
2.5.2. Hétéro - couplage d'halogénures organiques	20
a) Hétéro – couplage d'halogénures aryliques	20
b) Hétéro – couplage entre un halogénure arylique et un halogénure alkylique activé	21
2.5.3. Synthèses d'acides carboxyliques aryliques	23
a) Carboxylation des composés alkyényles et alkynyles	23
b) Carboxylation des halogénures aromatiques	25
2.5.4. Synthèses de cétones	27

CHAPITRE II – Matériels et méthodes	29
1 – <u>Solvants et réactifs</u>	29
1.1. Solvants	29
1.2. Electrolytes support	29
1.3 Réactifs	29
2– <u>Appareils et techniques</u>	30
2.1. Chromatographie	30
2.2. Spectrométrie de masse	30
2.3. RMN	30
2.4. Cellule	31
2.5. Electrodes	31
2.6. Appareillage électrochimique	31
a) Electrolyses	31
b) Voltampérométrie cyclique	33
3 – <u>Mode opératoire</u>	33
4 – <u>Analyse et séparation des produits de réaction</u>	35
CHAPITRE III – Carboxylation électrochimique d'halogénures aromatiques substitués, catalysée par des complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine	36
Introduction	36
1 – <u>Electrochimie de complexes du nickel associé au ligand 2,2'-bipyridine</u>	37
1.1. Comportement électrochimique des solutions des complexes du nickel associé la 2,2'-bipyridine dans le solvant DMF	37
1.2. Comportement électrochimique de NiBr ₂ bpy en présence de PhBr	41
2 - <u>Résultats et discussions</u>	43
3 - <u>Comportement électrochimique des solutions des complexes NiBr₂bpy dans le DMF en présence de la para-chloroacétophénone, de l'ortho-chloroacétophénone et de l'ortho-chlorobenzonitrile</u>	50

3.1 Description des voltampérogrammes	50
3.2 Cinétique de la réaction d'addition oxydante des ArX sur Ni(0)	56
3.2.1. Etude de la réaction entre la para-chloroacétophénone et Ni(0)	56
3.2. 2. Proposition de mécanisme	59
Conclusion	60
CHAPITRE IV : Carboxylation électrochimique de la para et de l'ortho-chloroacétophénone, catalysée par des complexes du nickel associé à la pyridine	61
Introduction	61
1 – <u>Carboxylation électrochimique de la para et de l'ortho-chloroacétophénone</u>	61
2 – <u>Comportement électrochimique des solutions des complexes NiBr₂.xH₂O dans le mélange DMF/pyridine en présence de l'o-CIPhCOCH₃</u>	63
Conclusion	66
CONCLUSION GENERALE	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69

Je n'aurais pu mener ce travail dans de bonnes conditions sans le soutien de ma famille et surtout celui de ma tante Madame KOITA. Je remercie et dédie ces quelques pages à mes parents, à mes frères et sœurs qui m'ont épaulé pendant cette période.

INTRODUCTION GENERALE

Les acides carboxyliques aryliques substitués sont des composés qui interviennent en tant qu'intermédiaires dans un grand nombre de synthèses.

La méthode chimique usuelle de préparation de ces composés repose essentiellement sur la réaction du dioxyde de carbone avec les organométalliques obtenus à partir d'halogénures aromatiques (ArX). Cependant, dans de nombreux cas, les inconvénients liés à la préparation de ces réactifs de Grignard (aromatiques chlorés peu réactifs, utilisation de solvants éthers, etc...), et parfois même l'impossibilité d'obtenir ces réactifs lorsque les halogénures aromatiques possèdent par ailleurs des substituants réductibles, ont amené à envisager le recours à une synthèse par voie électrochimique.

Toutefois, les moyens requis (cellule à diaphragme résistant bien en milieu organique, nécessité de systèmes catalytiques, technique d'électrolyse potentiostatique...) ne permettaient pas le développement de ce procédé à une échelle supérieure à celle du laboratoire.

Récemment, une nouvelle technique a été développée dans le domaine de l'électroréduction [1]. Cette technique est basée sur l'emploi dans une cellule non divisée, d'anodes dites solubles (ou consommables), d'où le nom de procédé à anode soluble. Le couplage électrochimique d'halogénures organiques avec le dioxyde de carbone pour la synthèse d'acides carboxyliques est dans ce cadre la première réaction mise au point. Des résultats généralement satisfaisants ont été obtenus pour une large gamme de réactifs.

Cependant, avec des réactifs aromatiques substitués, portant par exemple des groupements tels -CN, -COCH₃ ou -COOCH₃, le rendement en acide est faible. Le but de notre travail consiste à examiner si l'emploi simultané d'une catalyse par des complexes du nickel est susceptible d'apporter dans ce sens, une amélioration notable. Ce choix est guidé par les nombreux faits expérimentaux qui ont montré qu'il existe une synergie importante entre le procédé à anode soluble et la catalyse par les complexes à base de nickel : synthèse de biaryles, de cétones, d'esters arylacétiques, etc...

Dans la première partie du travail, nous recenserons les données relatives à la carboxylation chimique et électrochimique des ArX.

Au cours de la seconde partie du travail, après avoir présenté nos propres travaux relatifs aux électrosynthèses d'acides carboxyliques aryliques, nous tenterons d'expliquer le succès des électrosynthèses, notamment par des méthodes électroanalytiques.

CHAPITRE I

SYNTHESES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES D'ACIDES CARBOXYLIQUES ARYLIQUES

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I – SYNTHÈSES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES D'ACIDES CARBOXYLIQUES ARYLIQUES

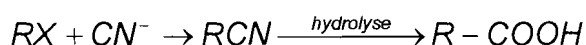
1 - Synthèses chimiques d'acides carboxyliques aryliques

1.1. Synthèses chimiques de Ar-COOH à partir de ArX

Les procédés de synthèse d'acides carboxyliques sont nombreux et variés. En ce qui concerne les acides carboxyliques aryliques qui nous intéressent dans le cadre de ce travail, nous restreindrons les rappels bibliographiques aux synthèses impliquant la création d'une liaison carbone-carbone.

Dans certains cas, la synthèse d'acides carboxyliques avec création de liaison carbone-carbone par voie chimique exige le passage préalable par un dérivé organométallique Ar-M [2] et le couplage de celui-ci avec le dioxyde de carbone, ou la cyanuration d'un substrat halogéné suivie d'une hydrolyse [3].

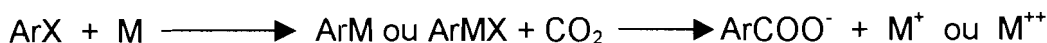
Avec la méthode de cyanuration d'un dérivé halogéné, suivie d'une hydrolyse selon la réaction :



l'inconvénient majeur est l'utilisation de réactifs à base de cyanure, qui donnent après réaction des produits ayant une redoutable toxicité. C'est pourquoi, on lui préfère de loin les méthodes alternatives qui ne libèrent pas dans le milieu réactionnel des molécules nocives pour la santé humaine, ou pour l'environnement.

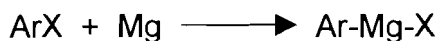
La méthode utilisant les réactifs de Grignard avec insertion du CO₂ s'est donc imposée et les résultats qui illustrent davantage cette voie sont ceux obtenus avec les organomagnésiens (R-MgX). Ils ne sont pas exclusifs et des synthèses à partir d'autres organométalliques à base de zinc, d'aluminium et des métaux alcalins ont été testées, mais leur développement est demeuré à une échelle beaucoup plus restreinte.

La synthèse d'un acide carboxylique à partir d'un halogénure donné consiste à préparer un dérivé organométallique que l'on fait ensuite réagir avec CO₂ :



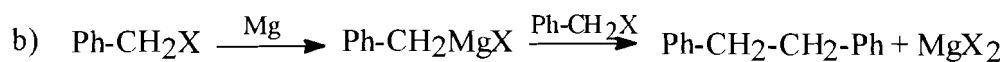
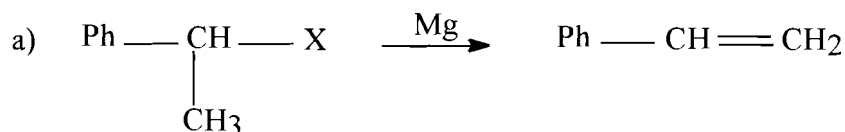
Avec certains types de réactifs, le mécanisme de la réaction n'a pas été clairement élucidé [4]. Cependant, trois critères déterminants ont été répertoriés, lesquels peuvent aller de pair avec les difficultés rencontrées lorsqu'on envisage une telle synthèse :

La première étape qui concerne la préparation du dérivé organomagnésien :



est difficile à réaliser à partir de certains dérivés aromatiques (chlorés en particuliers) et surtout dans le cas des dérivés vinyliques.

Le deuxième critère est relatif à la stabilité intrinsèque des composés organométalliques, qui peuvent subir des réactions de β-élimination (a) ou conduire à des réactions de dimérisation (b) :



La troisième étape est liée au fait que la carbonatation ne conduit pas toujours, de façon exclusive, à la synthèse d'acides carboxyliques. La méthode usuelle consiste à ajouter l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone sous forme de neige carbonique, afin de limiter les réactions compétitives conduisant à la formation de cétones [5] ou de dérivés maloniques [6].

Outre les limitations évoquées et qui sont liées à la nature du réactif initial quand il possède un noyau aromatique, l'obtention des produits ciblés peut être rendue davantage difficile, voire impossible lorsque le réactif possède par ailleurs des substituants réductibles. Dans cette catégorie de substituants, on peut citer les fonctions ester, cétone et nitrile.

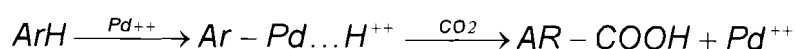
Bien entendu des problèmes tout à fait identiques sont rencontrés dans le cas où le magnésium est remplacé par le zinc, l'aluminium, ou les métaux alcalins.

1.2. Synthèses chimiques d'acides carboxyliques aryliques à partir de substrats autres que ArX

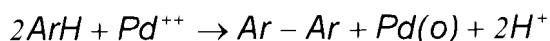
Il existe un certain nombre de procédés qui permettent la formation d'acides carboxyliques aryliques à partir de dioxyde de carbone et de substrats autres que les halogénures organiques. Ils concernent toutefois essentiellement des hydrocarbures mais nécessitent en général une activation par voie thermique ou catalytique.

En présence d'acides de Lewis, à partir de CO₂ ou mieux encore, l'un de ses dérivés (phosgène par exemple), des acides aryliques peuvent être obtenus par réaction de Friedel et Crafts [7]. On peut aussi mentionner la réaction de Kolbe-Schmitt qui permet de transformer un phénate (ArO⁻) en acide phénolique (HO-Ar-CO₂⁻), réaction qui nécessite une température et une pression de CO₂ élevées.

Par cette méthode, quelques réactions de carboxylation d'hydrocarbures aromatiques catalysées par des complexes de métaux de transition ont été décrites. En général le catalyseur est un sel de palladium (malonate, acétate ou nitrate) [8]. On aboutit à des rendements meilleurs s'il existe dans le milieu, l'acétate d'argent ou l'acide acétique. Les conditions opératoires mettent en jeu des températures comprises entre 70 et 150°C, des pressions de CO₂ de 1 à 30 bars et, inconvénient supplémentaire, les temps de réaction sont assez longs (quelques dizaines d'heures). Le mécanisme invoqué sans démonstration formelle implique la formation d'un intermédiaire organopalladié selon :



Pour permettre le recyclage du catalyseur à base de palladium (II), il est nécessaire d'ajouter un oxydant (t-BuOH) afin de contrecarrer la réduction de Pd(II) intervenant dans des réactions parasites telles :



On peut remarquer que cette méthode utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition pourrait faire l'objet d'une transposition électrochimique, au moins en ce qui concerne la génération et le maintien de l'activité de l'espèce catalytique par électrooxydation. Cependant, une telle transposition n'aurait vraiment d'intérêt qu'à la condition que, par ailleurs, elle permette d'apporter une amélioration au niveau des conditions de catalyse (P, T, t). Cette éventualité ne peut être exclue à priori, eu égard à l'avantage que peut offrir la méthode électrochimique quant à la formation d'espèces particulières au niveau des électrodes, la possibilité de modifier le degré de complexation du cation électrogénéré en fonction de la nature du contre-anion, de mettre certains réactifs chimiques avec des complexes catalytiques préparés in situ, qui sont difficiles à obtenir par d'autres procédés, en raison notamment de la difficulté de les isoler.

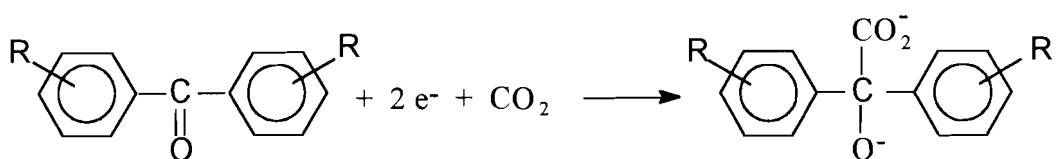
2 - Synthèses électrochimiques d'acides carboxyliques aryliques

Diverses tentatives ont été effectuées pour activer par voie électrochimique le dioxyde de carbone, l'objectif étant la création d'une liaison carbone-carbone entre CO₂ et un substrat organique afin d'aboutir à un acide carboxylique. Dans la littérature, les travaux faisant état de l'électrosynthèse d'acides carboxyliques avec des rendements satisfaisants concernent pour une large part des réactifs insaturés ou des halogénures organiques.

2.1. Electrosynthèses de Ar-COOH à partir de composés insaturés

Les résultats d'Ikeda et Manda [9] peuvent illustrer le bon comportement des réactifs insaturés au cours de la carboxylation des benzophénones par électrolyse

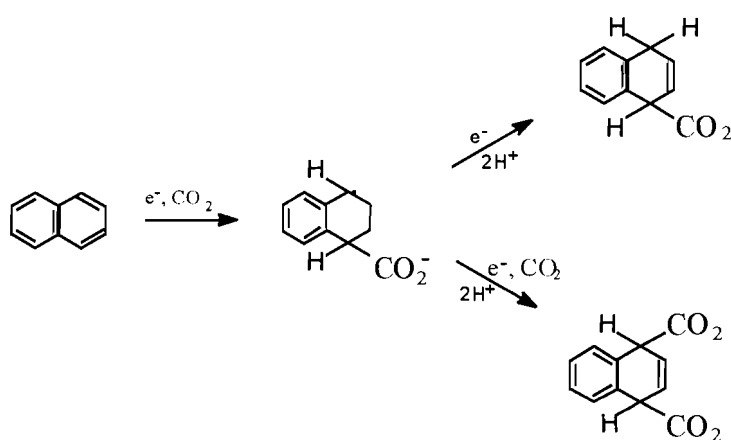
intentiostatique utilisant une cathode en mercure, en milieu DMF sous courant gazeux de CO_2 . Le produit obtenu est un acide-alcool selon :



On peut citer également des travaux relatifs à des diènes et des hydrocarbures aromatiques polynucléaires.

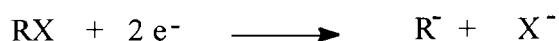
A partir du butadiène par exemple, Tilborg et Smit [10] ont obtenu des acides et des diacides insaturés en C_5 , C_6 et même C_{10} avec de bons rendements. Il est établi que dans les conditions opératoires utilisées (solvant CH_3CN , cathode Hg, mélange équimolaire de gaz carbonique et de butadiène injecté dans le compartiment cathodique à pression atmosphérique, température ambiante), la réaction procède par la réduction de CO_2 , le radical anion $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ainsi formé s'additionnant sur le butadiène pour conduire ultérieurement aux acides précités.

Les résultats obtenus pour les hydrocarbures plus facilement électroréduits, polyaromatiques [11], aryléthyléniques [12] ou arylacéthyléniques [13] sont bons voire excellents dans les mêmes conditions opératoires. On considère que le dioxyde de carbone agit sur les anions radicaux ou dianions de ces hydrocarbures pour conduire au mono ou diacide, selon le schéma qui illustre le cas du Naphtalène :

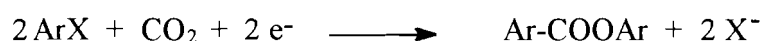


2.2. Electrosynthèses de Ar-COOH à partir de dérivés halogénés

Les premiers travaux dans le domaine de la carboxylation réductive des halogénures organiques sont ceux de Baiser et Coll [14,15] et ceux de Wawsonek et Coll [16]. Le schéma du principe de cette voie comporte une étape de réduction du dérivé halogéné en une espèce anionique:



puis une attaque électrophile de CO_2 sur R^- pour donner R-COO^- , ce qui peut être l'équivalent électrochimique de la carbonatation des organomagnésiens. Les premières électrolyses ont été conduites en fixant le potentiel d'une cathode de mercure, dans une cellule à deux compartiments, avec le DMF comme solvant et un sel d'ammonium quaternaire comme électrolyte. D'excellents rendements de transformation des réactifs ont été enregistrés dans le cas des composés réputés très actifs tels les allyliques, benzyliques, etc...[16]. Cependant, le produit majoritaire obtenu est en fait un ester :



en raison notamment de la forte sensibilité des carboxylates d'ammonium quaternaires qui conduisent à des réactions de substitution nucléophile (S_N) avec les dérivés halogénés même modérément actifs.

Dans la série des halogénobenzènes, Il est établi que le résultat final dépend de la nature de l'halogénure. Ainsi, des acides ont été obtenus avec PhI et plus difficilement PhBr avec des rendements n'excédant pas 40% [17]. Concernant d'autres séries d'halogénures (aromatiques, aliphatiques, vinyliques etc...), la littérature ne fait état que de très peu de publications.

Le principal handicap de cette voie électrochimique avec une cellule à diaphragme est qu'elle convient essentiellement aux réactifs dont le potentiel de réduction est inférieur à celui de CO_2 . De plus, les espèces anioniques résultantes doivent être relativement stables parce que la réaction globale implique la formation

de R^- suivie de son attaque à l'électrophile CO_2 , ces deux réactions se faisant de part et d'autre du diaphragme. Il y a donc au préalable une nécessité que le R^- électrogénéré soit stable pendant le transit entre les deux compartiments de la cellule.

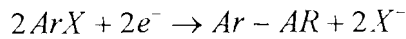
2.3. Electrocarboxylation d'halogénures organiques catalysée par des complexes de métaux de transition

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, le réactif électrophile CO_2 doit être plus difficilement électroréductible que l'halogénure organique afin que l'électrocarboxylation se déroule avec succès. Si tel n'est pas le cas, l'emploi de catalyseurs comme pour la voie chimique est nécessaire. L'objectif visé pour ces intermédiaires réactionnels est de permettre d'abaisser le niveau d'énergie des réactifs, par exemple en diminuant la surtension souvent importante au niveau des étapes électrochimiques, ce qui permettrait d'être dans les conditions de procéder aux réactions souhaitées. C'est dans ce sens que l'étude de l'activation de la liaison carbone-halogène par les complexes de métaux de transition est effectuée. L'utilisation du catalyseur pour la cellule à diaphragme, ne résout le problème pour une carboxylation avec de bons rendements qu'en partie, étant donné qu'il ne peut pas régler en même temps la partie concernant la stabilité de l'anion obtenu après la réduction du réactif initial. En effet, le temps de transit du réactif chimique d'un compartiment à l'autre du diaphragme demeure inchangé.

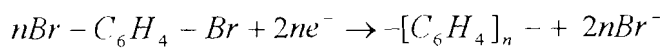
Les résultats les plus spectaculaires ont été observés avec les catalyseurs à base de complexes de nickel(II) [18] et de Palladium [19]. Ils peuvent être interprétés comme étant en relation avec l'activation de la liaison carbone-halogène observée en série aromatique par exemple, où il a été établi que certains complexes de ces métaux à bas degrés d'oxydation (mono et surtout zérovalent) peuvent interagir avec les halogénures aromatiques même dans le cas des dérivés chlorés réputés très peu actifs [20]. Les résultats obtenus avec comme catalyseur les sels de l'un de ces deux métaux étant pratiquement équivalents, nous nous sommes davantage intéressés au cas du nickel. Les ligands les plus couramment associés au cation Ni^{2+} sont essentiellement la triphénylphosphine (PPh_3), la 2,2'-bipyridine (bpy) et la 1,2-diphénylphosphinoéthane (dppe).

Ainsi, au début des années 80, des procédés d'électrosynthèses ont été mis au point dont en particulier :

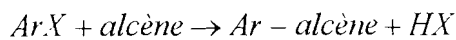
- la réduction dimérisante d'halogénures aromatiques par des complexes du nickel associé à la PPh₃ [21,22] :



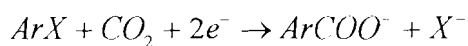
- la synthèse électrochimique de parapolyphténylène à partir de dérivés aromatiques p-dihalogénés par Ni-dppe[23] :



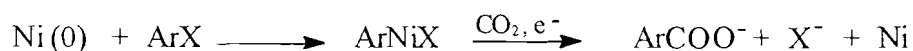
- l'arylation d'oléfines via des complexes du nickel simultanément associés à PPh₃ et à l'alcène [24] :



et pour la réaction d'électrocarboxylation des halogénures aromatiques grâce aux systèmes Ni-PPh₃ [25] :

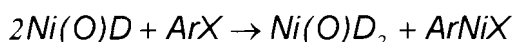


L'étude électroanalytique de la carboxylation d'halogénures organiques [25] a montré que la première étape du cycle catalytique commence par la réduction en nickel(0) ou nickel(I) du Ni (II) du catalyseur utilisé. L'entité ainsi formée est le siège d'une réaction d'addition oxydante pour former un intermédiaire de type Ar-Ni-X qui lui-même subit une attaque de l'électrophile CO₂, ce qui peut conduire au carboxylate.

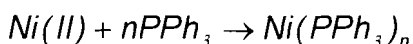


Dans le schéma devant conduire à l'obtention du catalyseur souhaité, étant donné qu'on le forme dans le milieu réactionnel, il est essentiel que le complexe entre le ligand et le nickel (II) soit relativement stable pour éviter sa dissociation en solution alors que le complexe résultant où le nickel a subi une baisse de son degré d'oxydation doit avoir une réactivité élevée, ce qui correspond à une plus faible stabilité.

Cette recherche de complexes de nickel (II) avec une stabilité qui varie avec le degré d'oxydation du cation métallique ne milite pas pour l'emploi du ligand 1,2-diphénylphosphinoéthane dont les complexes bas-valents sont très stables [26]. Ceci entraîne une désactivation du catalyseur qui ne peut plus se recycler selon l'équation :



Contrairement à ce ligand dppe, avec le ligand PPh₃ on obtient un complexe bas-valent très peu stable [25]. Cependant, il faut 4 à 10 moles de ce ligand pour une mole de Ni(II) pour obtenir l'arylcarboxylate de façon quantitative. Deux limitations majeures apparaissent dans ce système catalytique mettant en jeu les complexes NiPPh₃. D'une part, il faut un fort excès de ligand pour mener à bien l'électrocarboxylation :



D'autre part, la méthode s'est révélée inefficace dans le cas des halogénures benzyliques où, en présence de CO₂, la réduction dimérisante reste la réaction très largement prépondérante.

Les critères recherchés pour l'emploi de catalyseurs pouvant améliorer les synthèses par voie électrochimique semblent être mieux remplis par le complexe associant la bipyridine au nickel(II). En effet, l'halogénure peut subir une transformation quasi complète avec un bon rendement faradique, en présence d'une faible quantité de catalyseur, lequel est complètement récupéré en fin de manipulation. Cependant, les électrolyses ne conduisent pas de façon spécifique vers la synthèse du produit souhaité. Au cours de la carboxylation électrochimique

des halogénures organiques (RX) par exemple, il a été observé un mélange de carboxylate (R-COO⁻), de dimère (R-R) et de produit d'hydrogénation (R-H) dans des proportions pratiquement équivalentes [26].

Les résultats observés à partir des complexes du nickel associés aux ligands PPh₃, dppe et bpy quels que soient les inconvénients énoncés, ont clairement montré que l'électrocarboxylation de dérivés halogénés aromatiques est accessible. Il apparaît que le gain d'énergie apporté par la diminution de surtension grâce aux systèmes catalytiques est tel que la méthode est utilisable en présence de groupes fonctionnels (ester, carbonyle, etc...), incompatibles avec les synthèses magnésiennes usuelles. Cependant, malgré l'accroissement de la réactivité des halogénures organiques par ces systèmes catalytiques, un des inconvénients de ces procédés d'électrosynthèse réside dans l'utilisation de cellules à diaphragme. Celles-ci impliquent entre autres la chute ohmique, les problèmes de diffusion... et constitue un handicap technologique pour la mise en œuvre de procédés électrosynthétiques à une échelle supérieure à celle du laboratoire.

2.4. Procédé à anode soluble

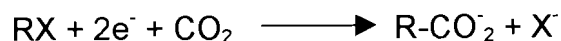
Pour tenter d'éliminer les limitations évoquées ci-dessus, entre autres, la stabilité que doit avoir R⁻ pendant son parcours de part et d'autre du diaphragme, des travaux ont été orientés vers la recherche d'une réaction anodique simple à mettre en œuvre. Les études menées ont mis en évidence que les processus cathodiques peuvent être considérablement influencés par la présence des ions métalliques issus de cette réaction anodique, et ont montré que l'électrocarboxylation d'halogénures organiques peut fournir une méthode de synthèse d'intérêt pratique, à la fois simple et efficace pour dans certains cas concurrencer avantageusement les méthodes chimiques usuelles [1].

Une amélioration significative des résultats de l'électrocarboxylation a été enregistrée quand on a tenté de résoudre les inconvénients liés aux limitations sus citées. Dans cette approche, la cellule à deux compartiments a été remplacée par une cellule sans diaphragme.

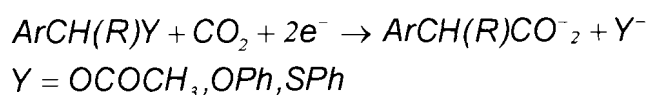
Une large gamme de molécules a pu être synthétisée par cette méthode.

Nous citerons à titre d'exemples :

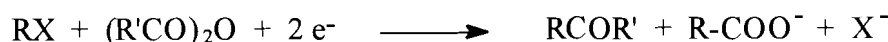
- la synthèse d'acides carboxyliques à partir d'halogénures organiques et de dioxyde de carbone [1] selon:



- la synthèse d'acides arylacétiques et 2-arylpropioniques par électrocarboxylation de composés benzyliques porteurs d'un groupe partant autre qu'un halogénure [27] :



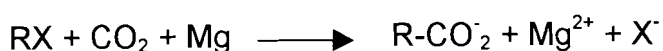
- l'électrosynthèse de cétones à partir d'halogénures organiques et d'anhydride acétique [28]:



Les premiers travaux relatifs au procédé à anode soluble ont été plus orientés vers l'électrocarboxylation de dérivés halogénés puisqu'un certain nombre d'acides de type arylacétiques ($ArCH_2COOH$) et arylpropioniques, utilisables dans les domaines pharmaceutique et phytosanitaire, constituent des cibles d'applications intéressantes et sont par ailleurs difficiles à obtenir par les méthodes de synthèses purement chimiques.

La méthode s'est révélée efficace pour une large variété de composés organiques (benzyliques, aliphatiques, allyliques, etc...) dissous dans la *N,N*-diméthylformamide (DMF) comme solvant. La cathode est en général en acier inoxydable ou en mousse de nickel et l'anode en magnésium, aluminium, zinc, inox, etc.... Les électrolyses sont effectuées à température ambiante avec une légère surpression de CO_2 et une intensité constante est imposée. L'halogénure organique

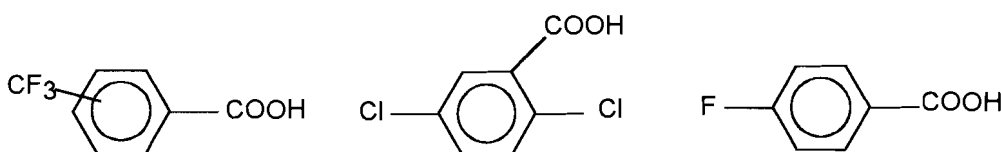
est converti avec un bon rendement en ion carboxylate selon :



A priori, la réaction est assimilable à une réaction de Grignard électroassistée.

Compte tenu des résultats encourageants obtenus au laboratoire, un développement du procédé à une échelle plus importante a été effectué, d'abord sous forme de pilote d'une productivité de quelques kg/jour [29] puis sous forme d'un atelier pilote pouvant assurer la synthèse quotidienne de 50 Kg d'acides [30].

A titre d'exemple on peut citer les acides suivants synthétisés :



à l'origine respectivement d'insecticides, d'herbicides et de produits pharmaceutiques. Les résultats démontrent que les conditions expérimentales sont appropriées pour un développement industriel.

Par rapport au procédé chimique usuel (réaction de Grignard), le processus électrolytique s'effectue en une seule étape (utilisation de cellule sans diaphragme) évitant ainsi de passer par l'intermédiaire de composés organométalliques difficiles à préparer dans certains cas ainsi que l'utilisation de solvants inflammables pour stabiliser ces composés. Enfin, le procédé permet de n'employer que des quantités faibles d'électrolytes car la réaction produit des ions assurant la conductivité du milieu au fur et à mesure que l'électrolyse se déroule.

Bien que cette modification du dispositif ait pu apporter une amélioration significative de l'électrosynthèse d'une large gamme de réactifs organiques, elle est demeurée pratiquement inopérante quand il s'agit d'halogénures aromatiques substitués ou aliphatiques chlorés non activés [31]. Les auteurs de ces études lient ces résultats à l'intervention de réactions parasites telles la réduction de fonctions

carbone-chlore dans le cas surtout des composés polychlorés, la réaction d'hydrogénation des ArX et à la dégradation anodique du solvant.

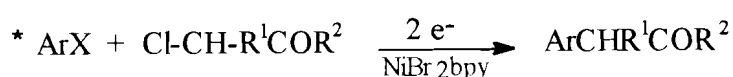
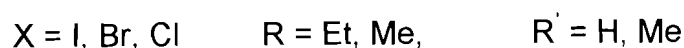
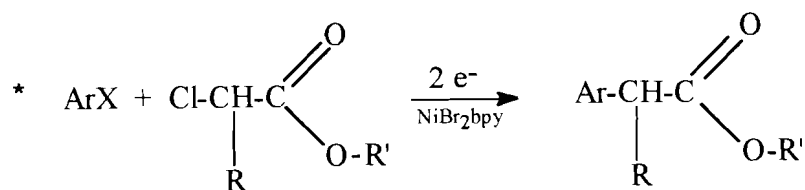
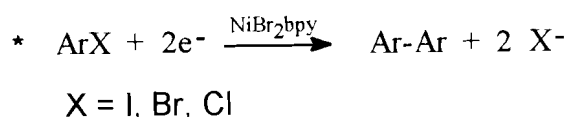
Des systèmes catalytiques basés sur les métaux de transition ont été proposés pour activer les liaisons carbone-halogène des halogénures aromatiques afin d'accroître la sélectivité et le rendement des réactions d'électrocarboxylation. Plusieurs complexes du nickel, du palladium, ont ainsi montré de bonnes dispositions catalytiques dans la carboxylation électroréductive des halogénures aromatiques et benzyliques [27,32,33].

2.5. Procédé à anode soluble associé à une catalyse par des complexes du nickel, du palladium ou du cobalt

Les résultats des synthèses par le procédé à anode soluble dans le cas de l'électrocarboxylation des halogénures organiques sont excellents pour les composés facilement électroréductibles. Dans le cas des réactifs difficilement électroréductibles, la technique à anode soluble peut être favorablement associée à une catalyse par des complexes bas valents du nickel ou du palladium comme dans le cas des électrosynthèses menées dans des cellules divisées afin d'accroître la réactivité des halogénures aromatiques.

L'espèce activante est le degré d'oxydation 1 ou 0 du précurseur catalytique. La première étape du cycle catalytique est donc la réduction du Ni(II) en Ni(I) ou Ni(0), dans le cas du palladium, du Pd(II) en Pd(0) ou Pd(I). L'espèce réduite subit une réaction d'addition oxydante avec formation d'un intermédiaire réactionnel dont la réactivité conditionne la nature du produit final de même que le rendement de l'opération.

Une catalyse au nickel ou au palladium est aussi nécessaire lorsque le réactif électrophile avec lequel on fait réagir le nucléophile électrogénéré est un halogénure aromatique ou vinylique pour lequel la substitution nucléophile ne peut avoir lieu directement. C'est le cas par exemple de l'homocouplage d'halogénures aryles [34,35,36], du couplage entre un halogénure aromatique et un α -chloroester [37,38] ou une α -chlorocétone [37,39,40] selon :

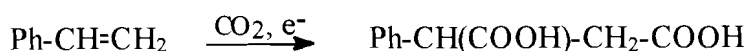


D'autres réactions mises au point, ont montré l'intérêt de l'association anode soluble et catalyse au nickel. On peut citer notamment:

- la synthèse de cétones [41]:



- l'incorporation électrochimique du dioxyde de carbone dans des substrats insaturés tels par exemple les alcènes [42-46], et diènes [47].

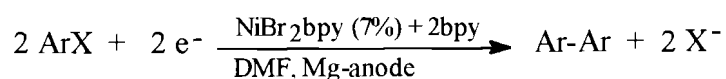


2.5.1. Homo-couplage d'halogénures organiques

La synthèse de biaryles à partir d'halogénures aryliques est une réaction très importante en chimie organique mais difficile d'accès par les méthodes chimiques usuelles. Les premières électrosynthèses ont été réalisées simultanément par trois équipes [29,48,49] qui ont utilisé NiCl₂PPh₃ (1-20%) comme précurseur catalytique

en présence d'un excès de PPh_3 . Plus tard, d'autres groupes de recherche ont mené des investigations sur l'utilisation d'autres types de ligands comme la dppe et notamment la 2,2'-bpy associés au nickel pour la synthèse d'une variété de biaryles [50].

Rollin et Périchon [30] ont utilisé quant à eux, les complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine pour catalyser la dimérisation des composés aryliques. La réaction est conduite dans une cellule sans diaphragme avec une anode sacrificielle en magnésium :

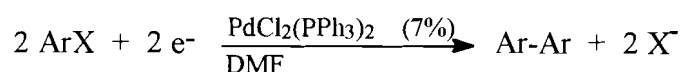


$\text{Ar} = \text{Ph}, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{naphtyl} \dots$

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$

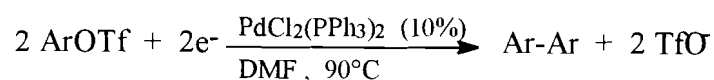
Selon les auteurs, dans le cas des halogénures aryliques orthosubstitués, l'intermédiaire arylnickel $\text{Ar}_2\text{Ni}(\text{bpy})$ est stable et évolue vers l'obtention du produit de couplage (biaryle) et en même temps on assiste à un recyclage du catalyseur NiBr_2bpy .

Le complexe $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ peut également catalyser la réaction d'homocouplage des halogénures aryliques. Les réactifs de départ peuvent aussi bien être des iodures ou bromures d'aryles [36] que des triflates [51,52] d'aryles obtenus à partir de composés phénoliques. Dans le premier cas, le rendement est alors compris entre 50 et 98 % en produit de couplage tandis que dans le second cas, il est compris entre 50 et 70 %.



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-tBuC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4 \dots$

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}$



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-CNC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4 \dots$

Le mécanisme réactionnel invoqué par les différents auteurs, indique que dans le cas général, il y a formation d'un complexe zérovalent du nickel ou du palladium à la cathode quand le ligand est mono ou bidentate comme PPh_3 , dppe, bpy. La première étape du cycle catalytique est l'addition oxydante de l'halogénure organique sur le complexe zérovalent conduisant à l'intermédiaire σ -aryl-nickel ou σ -aryl-palladium. La réactivité des espèces intermédiaires réactionnels formés $\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$ dépend de la concentration et de la nature des halogénures associés aux complexes de départ ou ajoutés au milieu.

Dans le cas du PhBr , Amatore [53,54] a effectué une investigation détaillée sur la réaction aboutissant au biphenyle. Il a proposé le cycle catalytique suivant :

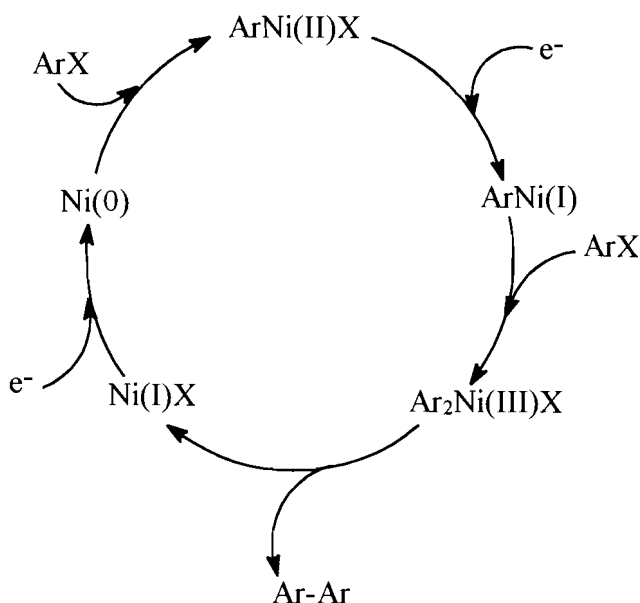


Schéma 1 : La dimérisation électroréductive des halogénures aryliques catalysée par les complexes Ni-dppe

dans lequel, l'intermédiaire σ -aryl-nickel est réduit en l'espèce correspondante ArNi^{I} , laquelle est transformée en un complexe diaryl-nickel(III). Celui-ci, par élimination réductrice conduit au produit de couplage Ar-Ar et à la régénération du système $\text{Ni}(0)$.

Dans le cas des systèmes Ni-bpy, deux cycles catalytiques basés sur l'évolution ultérieure de l'intermédiaire σ -aryl-nickel ont été proposés comme l'illustre le schéma 2. Le premier cycle (schéma 2 de gauche) montre que le complexe $\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}$ formé par élimination réductrice, donne lieu à une dismutation en Ni^0 et Ni^{II} , suivie

d'une réduction future de Ni^{II} [55]. Un mécanisme alternatif dans lequel le produit de couplage résulterait de la métathèse du complexe σ -aryl-nickel et de la régénération de Ni^{II} (schéma 2 de droite) a été aussi proposé [55,56].

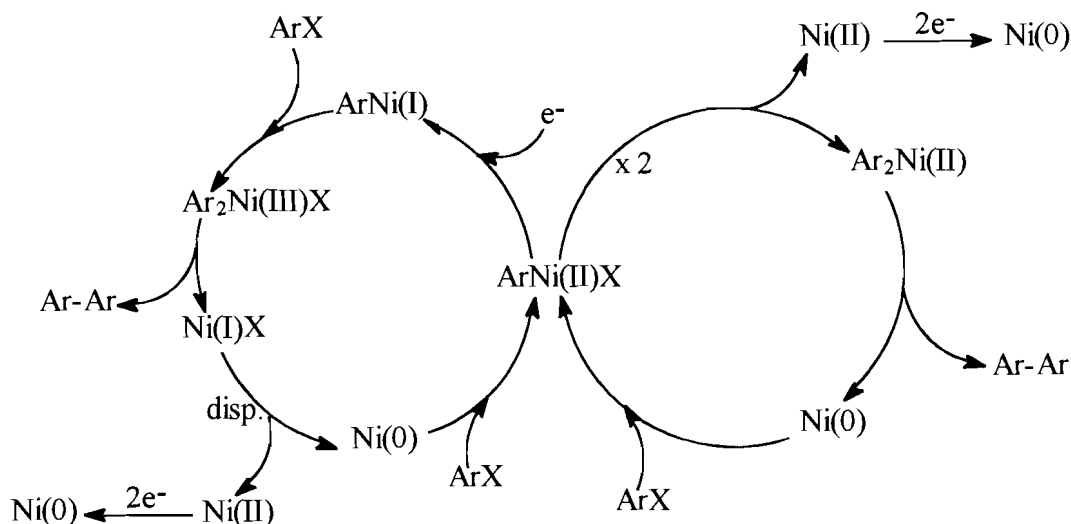


Schéma 2 : La dimérisation électroréductive des halogénures aryliques catalysée par les complexes Ni-bpy

Pour le même halogénure organique, le système Pd- PPh_3 (Schéma 3) est caractérisé par une réduction à deux électrons conduisant à l'intermédiaire σ -aryl-palladium, comme dans le cas des complexes du nickel associé à PPh_3 . La formation du biaryle procède par élimination réductrice du composé diaryl-palladium suivie de la régénération du Pd(0) [57].

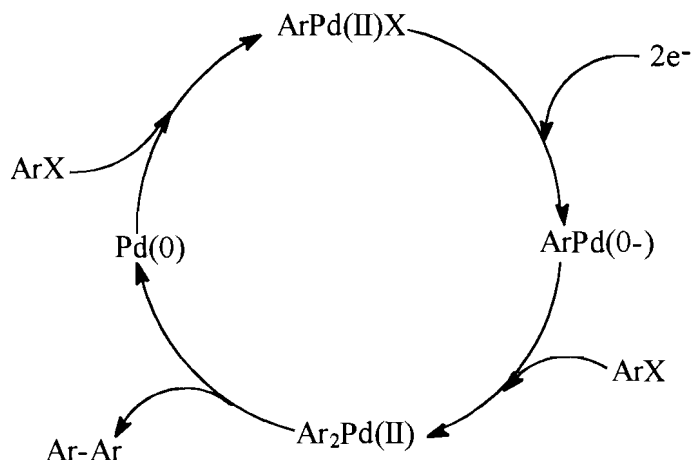


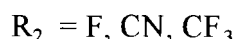
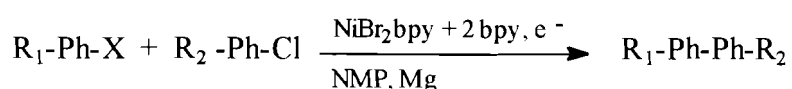
Schéma 3 : La dimérisation électroréductive des halogénures aryliques catalysée par les complexes Pd- PPh_3

2.5.2. Hétéro-couplage d'halogénures organiques

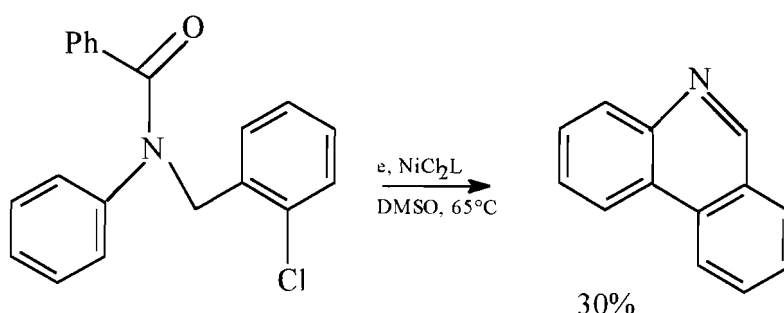
a) Hétéro-couplage d' halogénures aryliques

Les biaryles dissymétriques sont en général utilisés dans le domaine optique en raison de leur propriétés physiques.

Meyer [58] a effectué le couplage de deux halogénures aryliques ayant un groupe donneur d'électrons sur l'un et un groupe accepteur d'électrons sur l'autre. Les réactions sont conduites dans des cellules non divisées en présence d'une anode en magnésium dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) à température ambiante. Une bonne sélectivité a été obtenue dans certains cas, mais pas si importante pour que la méthode soit préparative.

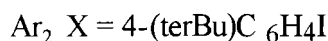
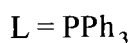


L'hétérocouplage intramoléculaire peut être effectué comme l'illustre l'exemple ci-après par catalyse au nickel associé au ligand (L=1,2-bis-diisopropylphosphinobenzène) :

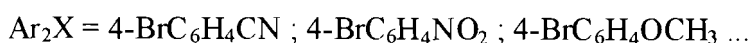
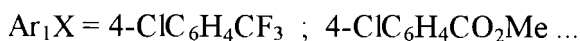


Parmi les procédés de synthèse électrochimiques conduisant aux biaryles dissymétriques, deux méthodes donnent une excellente sélectivité.

La première est relative aux complexes du palladium [57,59]. Le complexe Pd(0) électrogénéré réagit en premier lieu avec l'halogénure arylique. L'électroréduction de l'entité résultante ArPdX en présence du second halogénure conduit au biaryle dissymétrique avec un bon rendement selon:



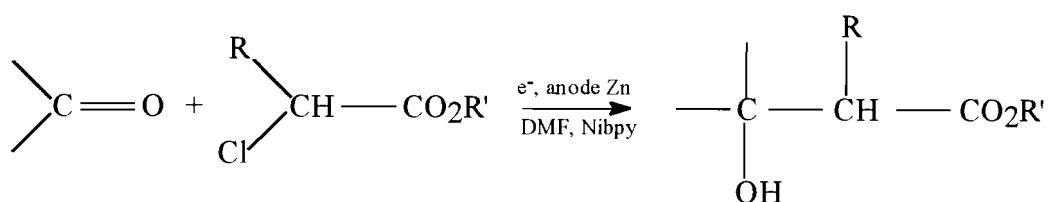
La seconde méthode porte sur l'usage d'un catalyseur Ni-bpy. Sibille S. et Périchon J. [52] ont effectué l'électroréduction d'un halogénure arylique catalysé par le complexe Ni-bpy en présence d'un excès de bpy et de Zn^{2+} , avec une anode sacrificielle de zinc. Le produit obtenu est un composé aryl-zinc, stable dans le milieu réactionnel. L'addition d'un autre halogénure arylique et d'une petite quantité de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ à la solution précédente donne rapidement un biaryle dissymétrique [60]. La méthode est valable pour le couplage entre un halogénure arylique et un chlorure d'allyle [61]. Le plus grand avantage de cette méthode est sa large tolérance fonctionnelle.



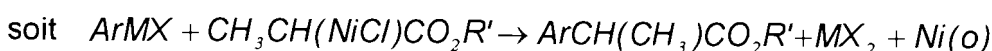
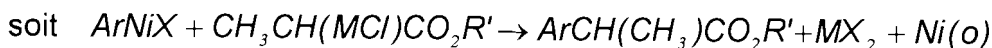
b) Hétérocouplage entre un halogénure arylique et un halogénure alkylique activé

Beaucoup de méthodes ont été explorées pour la synthèse de benzylcétones et d'acides aryliques ou propioniques. Ces composés sont des intermédiaires pour la synthèse de produits pharmaceutiques ou agrochimiques.

A. Conan et S. Sibille [62] ont tenté d'effectuer le couplage entre les halogénures aryliques et les halogénures alkyliques activés en une seule étape en présence de complexes du nickel (II) avec la 2,2'-bpy en quantité catalytique et d'anodes consommables de zinc. Le couplage de PhI avec ClCH(CH₃)CO₂Me est ainsi réalisé avec des rendements de moyens (avec Ni(BF₄)₂bpy₃) à bons (avec NiBr₂bpy) qui dépendent surtout de la quantité de bipyridine par rapport au nickel qui est utilisée. Avec PhBr, en présence de NiBr₂bpy, la réaction de couplage avec ClCH(CH₃)CO₂Me ne se produit qu'à condition que ce dernier soit ajouté lentement pendant l'électrolyse. Le remplacement du zinc par l'aluminium ainsi que l'augmentation de la température semblent améliorer les rendements de la réaction (60-80°C). A partir de ces résultats et surtout de leurs travaux relatifs aux réactions de synthèses de β-hydroxyesters selon :



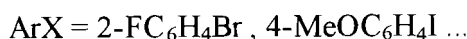
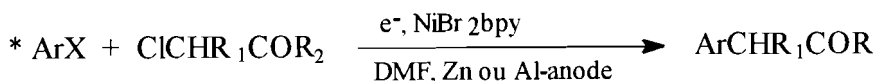
les auteurs proposent un schéma réactionnel dans lequel interviendraient deux espèces organonickelées ArNiX et CH₃CH(NiCl)CO₂R' formées par addition oxydante du complexe Ni(0) électrogénéré avec ArX et / ou CH₃CHClCO₂CH₃. L'une ou l'autre espèce organonickelée pourrait ensuite se transformer par transmétallation avec les cations fournis par l'oxydation de l'anode en respectivement ArMX et CH₃CH(MCl)CO₂R' (M=Al ouZn). La dernière réaction du cycle catalytique serait alors :



X, X' = Cl ou Br

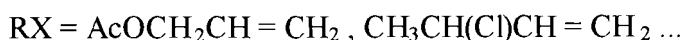
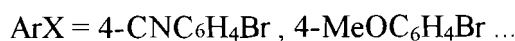
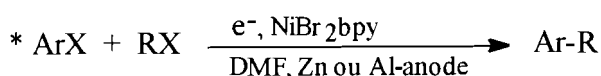
R = H ou Me

La méthode est applicable pour l'hétérocouplage entre les halogénures aryliques et les α -chlorocétones [37,39], ou les allyliques ou bien encore les dérivés vinyliques [39] avec d'excellents rendements.



avec $R_1 = \text{H}$ ou Me

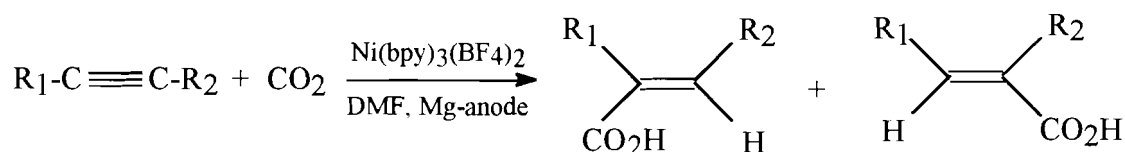
$R_2 = \text{H}, \text{Me}$ ou Ph



2.5.3 Synthèses d'acides carboxyliques

a) Carboxylation des composés alkényles et alkyntyles

Différents auteurs [42-46] ont effectué le couplage indirect entre les alcynes et CO_2 via un procédé d'hydrocarboxylation pour obtenir des acides acryliques substitués. Les réactions sont réalisées dans une cellule non divisée avec le DMF comme solvant et un catalyseur à base de nickel soit $\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$, en présence d'une anode sacrificielle en magnésium et une cathode en carbone, une pression en CO_2 de 5 atm, les électrolyses se déroulant à une température comprise entre 20 et 80°C . Cette température élevée favorise la carboxylation des alcynes facilement réductibles. Les résultats obtenus dans le cas des alcynes terminaux et disubstitués sont très intéressants :



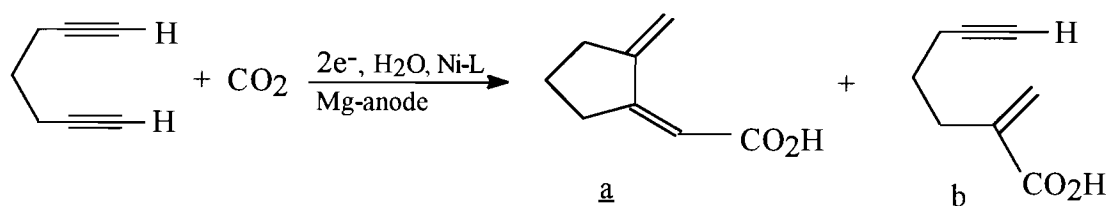
R_1 : C_6H_5 , $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

R_2 : $\text{H}, \text{CH}_3, \text{COOEt}$

La méthode peut être avantageusement comparée à celle développée par Hoberg [63,64], qui utilise une quantité stoechiométrique d'un complexe du nickel associé au ligand cyclooctadiène (Ni(COD)₂) très sensible à l'air, alors que la méthode électrochimique utilise un complexe Ni(II) prêt à l'usage.

L'avantage d'utiliser une anode en magnésium a été clairement démontré par les auteurs. En effet, en l'absence d'ions Mg²⁺ (réactions conduites dans une cellule divisée en présence d'ions ammonium), l'intermédiaire acyl-nickel ne conduit pas au carboxylate désiré et la réaction s'arrête lorsque tout le nickel initial réagit. Par addition de MgBr₂ à la solution acyl-nickel préparée électrochimiquement, le carboxylate est obtenu et Ni(II) est récupéré.

En ce qui concerne les 1,3 diynes, l'électrocarboxylation conduit aux acides monocarboxyliques correspondants [65]. Des acides monocarboxyliques linéaires ou cycliques sont obtenus à partir de ces alcynes non conjugués selon les ligands associés au nickel [66]. Ainsi, avec le complexe Ni-bpy, il se forme majoritairement un acide cyclique à une pression normale de CO₂, alors qu'en présence d'un complexe du nickel associé à la pentaméthyl-diéthylène-triamine (Ni-PMDTA) et à une pression de 5 atm de CO₂, il se forme majoritairement un acide linéaire comme l'illustre la réaction ci-dessous :

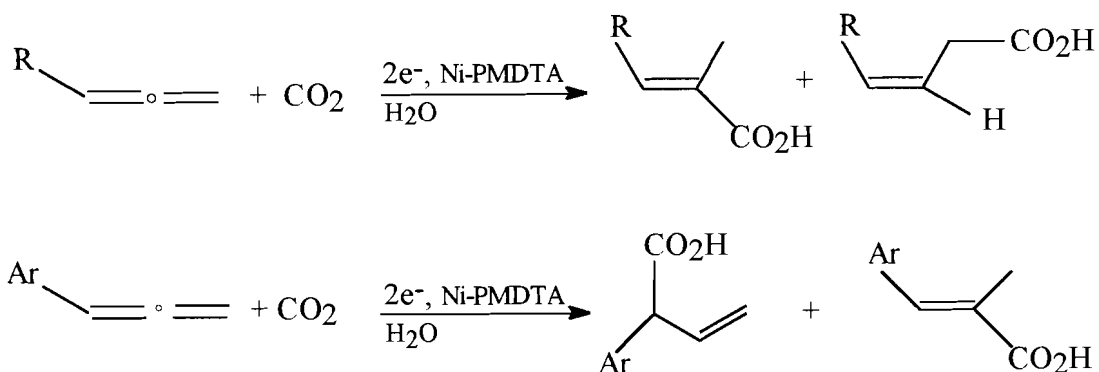


	<u>Rendement</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
L = bpy	35%	59	4,5
L = PMDTA	30%	9	45

Dans ce procédé, les liaisons doubles réagissent moins que les triples liaisons. Ainsi, on obtient un faible rendement (10 à 40%) lors de l'hydrocarboxylation du styrène [67].

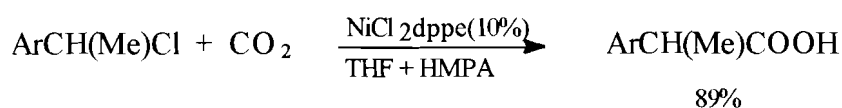
Les 1,2-diènes ont été examinés dans ce procédé [64]. Ainsi, des acides monocarboxyliques sont obtenus avec un bon rendement, avec insertion du CO₂ au

niveau du carbone C₂ quand R est un radical alkyle, cycloalkyle et au C₃ quand R est un radical aryl.

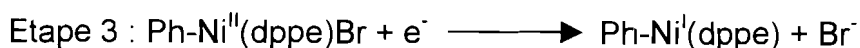
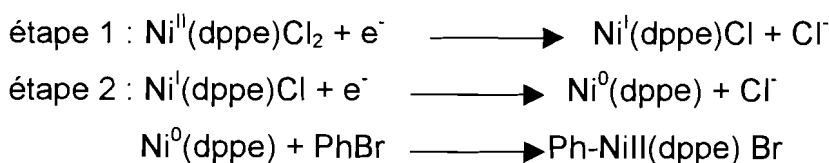


b) Carboxylation des halogénures aromatiques

La carboxylation électrochimique de quelques halogénures aromatiques substitués catalysée par NiCl₂dppe en présence du cyclooctadiène (COD) dans une cellule sans diaphragme a été examinée [27,33]. Le rendement en acide est bon comme l'illustre l'exemple ci-après :



Pour tenter d'élucider le mécanisme réactionnel en série aromatique, Amatore et Jutand [32] ont fait des études électroanalytiques sur la carboxylation électrochimique du bromure de benzène catalysée par NiCl₂dppe. Ils montrent par la technique voltampérométrique que le précurseur catalytique NiCl₂dppe est réduit en Ni(0)dppe, lequel par réaction d'addition oxydante forme avec PhBr un complexe σ-aryl-nickel (ArNiX), à partir duquel le cycle catalytique se développe.



Les auteurs des études citées pensent qu'en absence de CO₂, un cycle rapide conduisant au biphényle est initié par la réaction rapide de Ni(0)dppe avec PhBr avant que le complexe phényl-nickel (II) soit réduit à l'étape 3. Cet intermédiaire est aussi formé en présence de CO₂. Ils démontrent que l'espèce qui réagit avec CO₂ est l'intermédiaire PhNi(I) et l'acide phénylacétique est obtenu selon deux possibilités :

- soit par insertion du CO₂ dans la liaison phényl-nickel selon le schéma 4 :

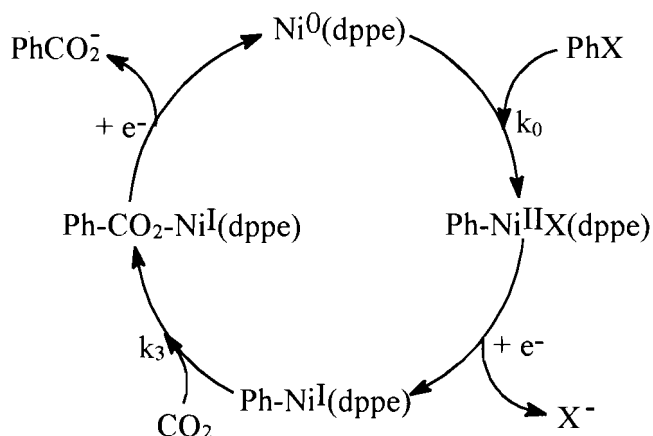
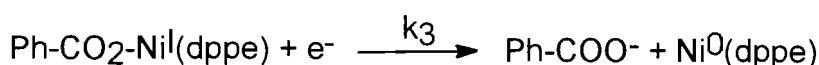
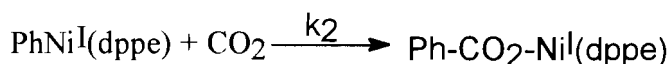
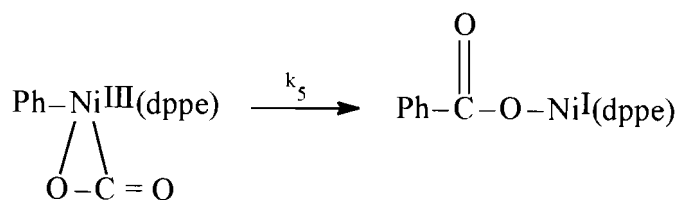
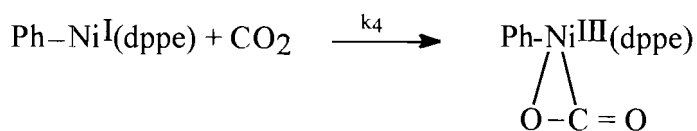


Schéma 4 : Carboxylation électrochimique de PhBr, catalysée par NiCl₂bpy

-soit par insertion du complexe Ph-Ni^I(dppe) dans la liaison π du C-O de CO₂,



suivie d'une élimination réductrice qui conduit au carboxylate. Le cycle catalytique est dans ce cas :

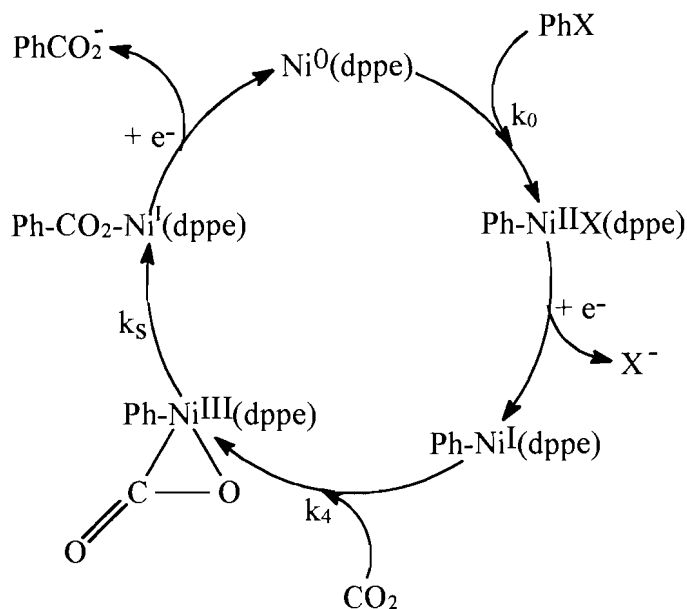
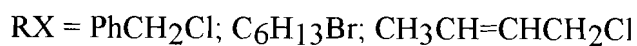
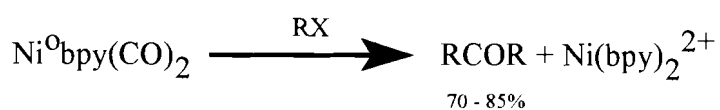
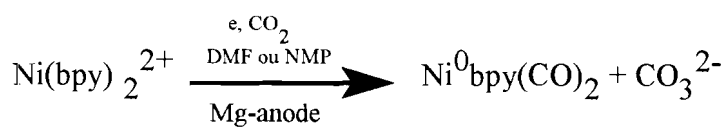


Schéma 5 : Carboxylation électrochimique de PhBr, catalysée par NiCl₂bpy

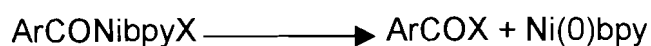
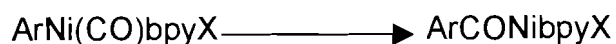
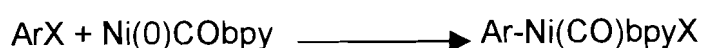
2.5.4. Synthèses de cétones

Il a été montré que le complexe Ni(0)bpy(CO) obtenu par réduction électrochimique du Ni(bpy)²⁺ dans la NMP ou le DMF en présence de CO₂, réagit par addition oxydante avec les halogénures organiques pour conduire à la cétone symétrique correspondante avec recyclage de Ni(bpy)²⁺ selon [41]:



Les électrolyses sont conduites dans une cellule sans diaphragme contenant une solution de NiBr₂bpy, de 2,2'-bipyridine et de NBU₄BF₄ comme électrolyte support dans la NMP, saturée en CO₂. La densité du courant est comprise entre 2,5 et 5A / cm² et l'halogénure organique est rajouté par petites portions après passage de deux moles d'électrons par mole de nickel.

Les auteurs évoquent que les dérivés aromatiques ne conduisent pas aux cétones souhaitées. En effet, l'addition oxydante de Ni(O) sur l'halogénure aromatique conduit à un intermédiaire ArNi(CO)bpy stable. Celui-ci évolue lentement vers un dérivé acyl-nickel par insertion du CO, lequel se décompose par élimination réductive pour former un halogénure acylique selon :



Ce composé acylique par hydrolyse conduit à l'acide carboxylique correspondant.

Les ions carbonates libérés ne présentent pas d'inconvénients, à condition d'utiliser une anode consommable en magnésium. Les ions Mg²⁺ libérés complexent les ions CO₃²⁻, évitant ainsi la désactivation du catalyseur par formation de NiCO₃.

En conclusion, nous pouvons dire que le procédé à anode soluble, associé à une catalyse par des métaux de transition, essentiellement des complexes de nickel, palladium et cobalt a montré son efficacité, et dans certains cas sa spécificité pour la transformation de molécules organiques.

Notre travail s'inscrit dans la continuité de ces recherches. Nous envisageons, par cette méthode, en présence de catalyseur à base de nickel, de provoquer la carboxylation de molécules organiques aromatiques portant sur le noyau des substituants tels des groupements nitrile, ester et cétone dont les résultats par la méthode directe sont peu satisfaisants.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II – MATERIELS ET METHODES

1 – Solvants et réactifs

1.1. Solvants

Tous les solvants utilisés sont d'origine commerciale. Le N,N'-diméthylformamide (DMF-Merck) et la pyridine (Merck) sont conditionnés et prélevés sous azote et employés en tant que tels.

1.2. Electrolytes support

Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (NBu_4BF_4) et l'iodure de tétrabutylammonium (NBu_4I) sont utilisés sans purification préalable mais en les conservant en dessiccateur sous vide et en présence de P_2O_5 .

1.3. Réactifs

Pour la préparation du NiBr_2bipy , nous avons fait précipiter le complexe dans l'éthanol absolu à partir d'un mélange équimolaire de $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et de 2,2'-bipyridine. Le mélange est agité pendant une nuit. Il est ensuite filtré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide en présence de P_2O_5 .

Nous avons employé des halogénures aromatiques commerciaux sans purification préalable. Les benzoates de méthyle dont la préparation est précisée ci-après, sont synthétisés au laboratoire.

Préparation de la 4-chlorobenzoate de méthyle et de la 2-chlorobenzoate de méthyle:

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, 6 g de l'acide o-chlorobenzoïque sont dissous dans 80 ml de méthanol. Après dissolution complète, 8 ml de H_2SO_4 concentré sont ajoutés goutte à goutte. On chauffe le mélange à reflux pendant

17 heures. Le mélange est refroidi et on procède à une hydrolyse à froid. Le produit de la réaction est extrait à l'éther deux fois et séché avec MgSO_4 . L'ester est récupéré après évaporation de l'éther.

Pour la préparation de la 4-chlorobenzoate de méthyle, le mode opératoire est identique et le réactif est l'acide P-chlorobenzoïque.

Une analyse en chromatographie en phase gazeuse et en spectrométrie de masse a confirmé la présence des esters attendus.

2 – Appareils et techniques

2.1. Chromatographie

Les analyses qualitatives et quantitatives avec étalon externe des produits sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse, le gaz vecteur est l'azote N_2 . Le chromatographe utilisé est un modèle DANI 86.10. Il est équipé :

- d'un injecteur programmé à 220°C
- d'une colonne remplie SE 30
- d'un détecteur à ionisation de flamme, programmé à 220°C et alimenté par l'air comprimé et par l'hydrogène.

Le chromatographe est couplé à un intégrateur Spectra-Physics 4270.

2.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse en impact électronique ou en ionisation chimique ont été obtenus au laboratoire, sur un spectromètre Finnigan ITD 800, couplé à un chromatographe Varian, équipé d'une colonne capillaire SIL 5CP ,25m.

2.3. Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur Bruker AC-200 (200 Mhz). Les échantillons sont en solution dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont

exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence externe.

Les spectres ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-200 (188 Mhz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à CFCl_3 , pris comme référence externe.

2.4. Cellule

C'est une cellule sans diaphragme, cylindrique munie d'un barreau d'un métal oxydable comme anode et d'une cathode en grille (schéma 6).

2.5. Electrodes

L'électrode de référence est constituée d'un fil d'argent plongeant dans un compartiment muni d'un disque fritté, contenant le solvant et l'électrolyte support.

L'anode est un barreau de métal (Mg, Inox, Al).

La cathode est une grille de mousse de nickel.

Les études électroanalytiques en régime de diffusion pure sont réalisées à partir d'une électrode tournante type CTV 101 T Tacussel. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 2000 tr.mn^{-1} .

2.6. Appareillage électrochimique

a) Electrolyses

Les électrolyses se déroulent à intensité contrôlée à l'aide d'une alimentation stabilisée Sodilec EDL 36-07. Le potentiel de la cathode a été mesuré pendant toute la durée de l'électrolyse par un appareil KEITHLEY 195 A.

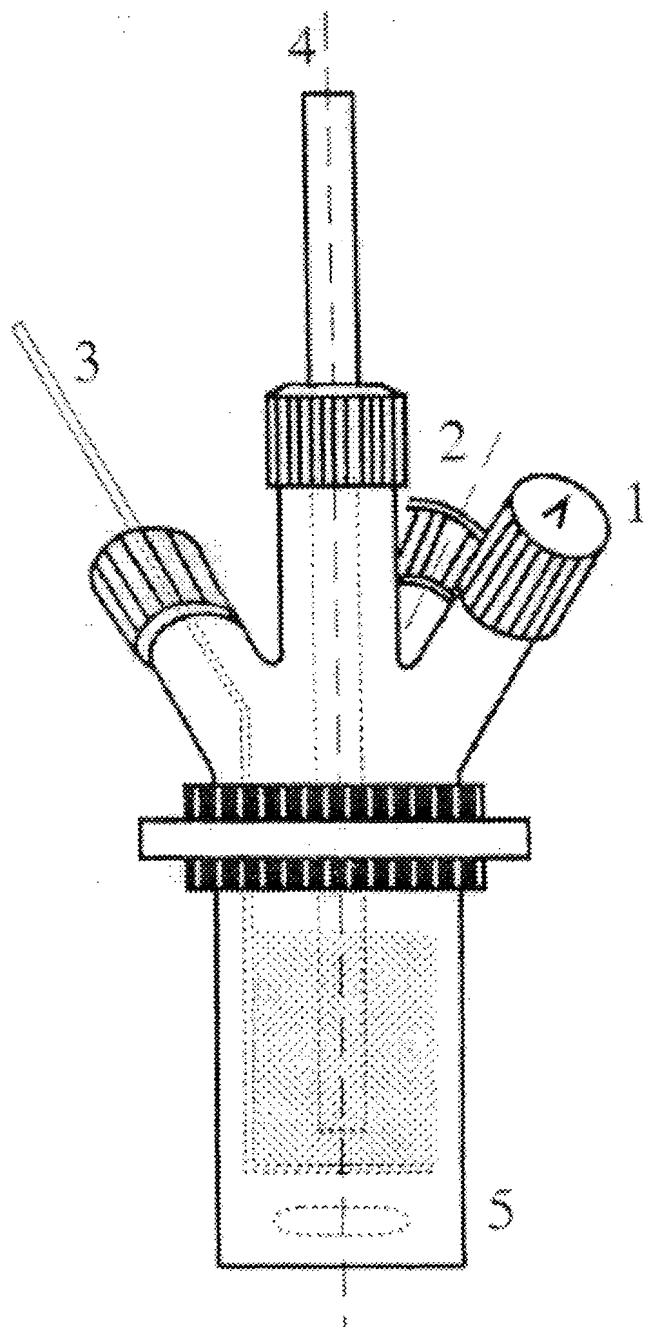


Schéma 6: Cellule électrochimique

- 1: Entrée de CO₂
- 2: Electrode de référence
- 3: Connexion de la cathode (mousse de nickel)
- 4: Anode consommable
- 5: Agitateur magnétique

b) Voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'un ensemble potentiostat-galvanostat EG&C-PAR Modèle 273A, piloté par un logiciel M 270. Les cellules utilisées, sont du même type que celles employées au cours des électrolyses (voir schéma 6) mais beaucoup plus petites. Elles sont munies :

- d'une microélectrode d'or (électrode de travail).
- d'un fil de platine (électrode auxiliaire ou contre-électrode)
- d'une électrode de référence , constituée d'un fil d'argent plongeant

dans un compartiment fritté, contenant DMF-NBu₄BF₄ (0,1 mol.L⁻¹). Tous les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

3 - Mode opératoire

Nous avons adopté les conditions expérimentales suivantes :

Les électrolyses sont menées à intensité constante (0,2 A), sous atmosphère de CO₂, dans une cellule d'électrolyse non compartimentée. Les catalyseurs utilisés ont été NiBr₂bipy (0,7 mmole) dans le solvant DMF (40 ml) en présence d'une anode de magnésium ou d'aluminium d'une part, et NiBr₂.xH₂O (0,7 mmole) dans le mélange DMF/Pyridine (50/50, 40ml) en présence d'une anode d'acier inoxydable d'autre part. L'électrolyse est effectuée à température ambiante ou à 5° C. L'halogénure aromatique (15 mmoles) et l'électrolyte support (0,7 mmole) sont mis en solution initialement.

L'évolution de la réaction est suivie par analyse CPG de prélèvements effectués à intervalles réguliers. La réaction est poursuivie jusqu'à épuisement du réactif halogéné initial.

Durée théorique de la réaction:

$$t_{\text{théo.}}(\text{heures}) = Q / I \cdot 3600 = 96500 \cdot n \text{ ArX} \cdot 2 / 0,2 \cdot 3600$$

Q : quantité d'électricité

I : Intensité du courant

n ArX : nombre de moles de ArX

Suivi de la réaction :

Deux suivis sont effectués lors de la manipulation pour vérifier si la réaction se déroule bien:

- Visualisation de l'évolution de la réaction par prélèvements d'échantillons toutes les demi-heures, et analyse par chromatographie en phase gazeuse afin de suivre la disparition des réactifs et l'apparition des produits : figure ci-après:

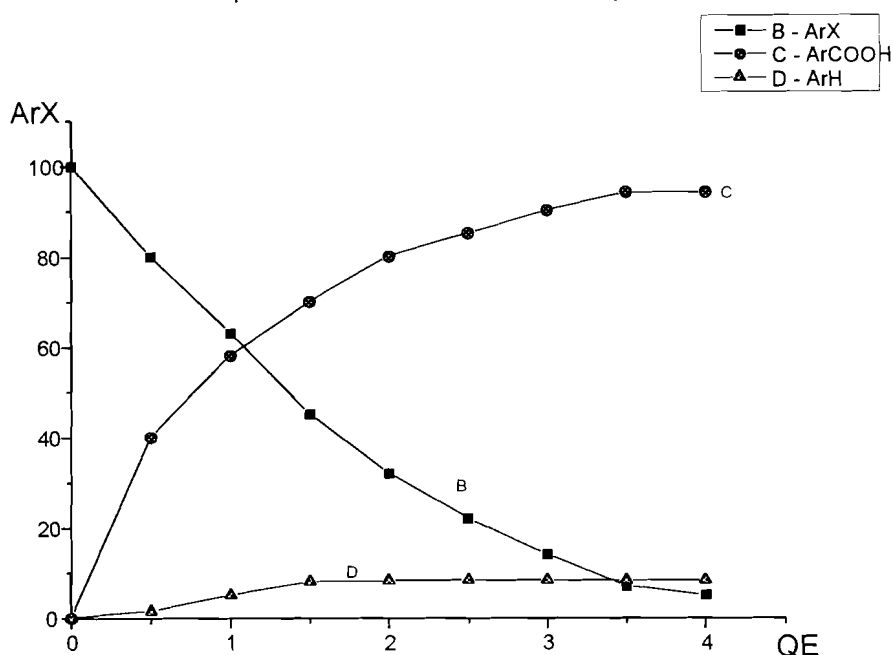


Figure 1 : Variation du nombre de moles (vs halogénure aromatique initiale) de l'halogénure aromatique, des produits synthétisés, en fonction de la quantité d'électricité engagée.

200 μ l de la solution sont prélevés, auxquels sont ajoutés 2 ml d'éther et 1 ml de HCl 6N, afin de protonner le carboxylate, lequel passe dans la phase organique. Les volumes injectés dans l'appareil de chromatographie en phase gazeuse sont de 2 μ l.

- Nous effectuons également un suivi du potentiel de la cathode afin de détecter d'éventuelles anomalies lors du déroulement de l'électrolyse. Une augmentation de la valeur absolue du potentiel pouvant traduire une passivation de l'anode ou la consommation totale du produit initial.

4 - Analyse et séparation des produits de réaction

A la fin de la réaction, les rendements en acide isolé ont été déterminés de la façon suivante: la solution d'électrolyse est d'abord évaporée sous vide, le résidu obtenu est agité avec une solution aqueuse de NaOH 1N. La solution aqueuse de R-COO⁻ est acidifiée par HCl 6N jusqu'à pH=1 puis extraite à l'éther. La phase étherée est ensuite séchée avec MgSO₄, filtrée puis évaporée sur un évaporateur rotatif.

La présence du groupement (-COOH) est vérifiée par spectre IR. L'identification du composé est confirmée par spectroscopie de masse et RMN ¹H.

Dans le cas où l'acide carboxylique est isolé avec difficulté, nous procédons systématiquement à une estérification. La solution d'électrolyse est d'abord évaporée sous vide, puis le résidu obtenu est estérifié par chauffage à reflux dans un mélange H₂SO₄-méthanol ou dans l'iodure de méthane en présence de carbonate de calcium à une température de 50°C.

La purification de l'ester obtenu est réalisée par chromatographie sur colonne de silice, avec un éluant constitué d'un mélange pentane-éther (0 à 20% d'éther). L'apparition par étape des produits de réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE III

CARBOXYLATION ELECTROCHIMIQUE DES HALOGENURES AROMATIQUES SUBSTITUES, CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL ASSOCIE A LA 2,2'-BIPYRIDINE

CHAPITRE III - CARBOXYLATION ELECTROCHIMIQUE DES HALOGENURES AROMATIQUES SUBSTITUES, CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL ASSOCIE A LA 2,2'-BIPYRIDINE

INTRODUCTION

Le couplage électrochimique d'halogénures aromatiques substitués avec le dioxyde de carbone par la méthode à anode soluble pour la synthèse d'acides carboxyliques selon:



a donné des résultats satisfaisants pour une large gamme de réactifs [1].

Cependant, avec des réactifs aromatiques substitués, portant par exemple un de ces groupements (-CN, -COOCH₃, ou -COCH₃) sur le noyau, le rendement en acide est faible comme l'illustre le tableau 1 extrait de [31].

Réactifs(ArX)	Taux de conversion à 2,1 moles e ⁻ / mole ArX (%)	Ar-COOH isolé (%)
4-Cl-Ph-COCH ₃	50	25
2-Cl-Ph-CN	60	40
4-Cl-Ph-COOCH ₃	80	0

Tableau 1 : Carboxylation électrochimique d'halogénures aromatiques substitués

Nous avons tenté d'améliorer ces résultats en utilisant les complexes du nickel associés au ligand 2,2'-bipyridine dont les propriétés ont largement été étudiées et qui ont montré une efficacité dans la synthèse de biaryles [57,62], d'acides arylacétiques [27,33], etc...

Notre travail a eu donc comme objectifs :

- d'améliorer les résultats obtenus pour la synthèse d'acides acétylbenzoïques, cyanobenzoïques et acétoxybenzoïques

- de disposer d'éléments qualitatifs sur les mécanismes de la réaction d'électrocarboxylation.

En premier lieu, nous exposerons les données disponibles dans la littérature et relatives aux complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine. Nous examinerons en second lieu, si une catalyse est susceptible d'apporter une amélioration notable de la réaction de carboxylation électrochimique des halogénures aromatiques : réactivité et sélectivité.

1 – Electrochimie de complexes du nickel associé au ligand 2,2'-bipyridine

Les systèmes électrochimiques des solutions des complexes du nickel associé à la bipyridine en présence ou en absence des halogénures aromatiques ont été largement étudiés dans divers solvants [55,68]. Nous présentons donc ici les principales caractéristiques et conclusions utiles à la compréhension des modifications observées en présence d'halogénures aromatiques substitués.

1.1. Comportement électrochimique des solutions des complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine dans le DMF

Une étude de Durandetti et Périchon [55] utilisant la voltampérométrie cyclique a permis de déterminer les différentes réactions électrochimiques et les potentiels d'oxydation et de réduction des complexes du nickel associé à la bipyridine dans le DMF.

Ces auteurs ont montré qu'en milieu organique (DMF), en présence de NiBr_2bpy , il y a libération d'un ion bromure (figure 2a) selon l'équilibre :



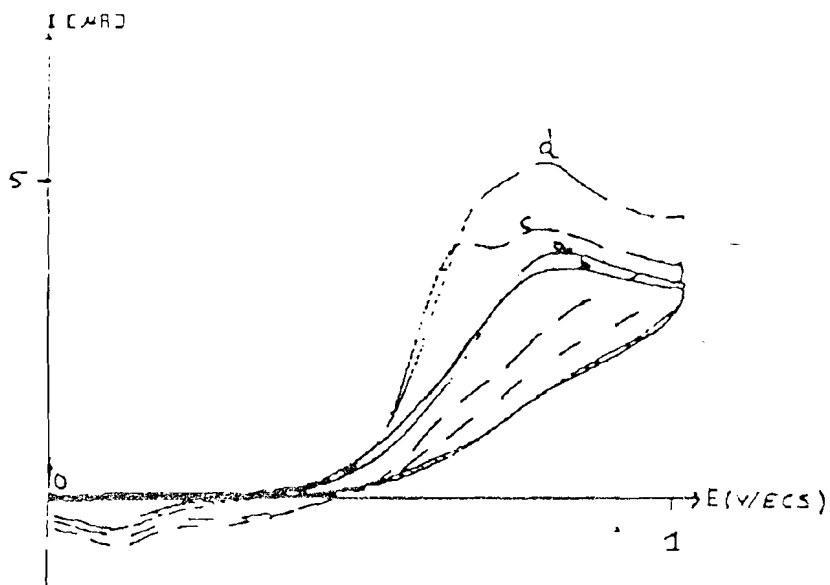


Figure 2 : Voltammétrie cyclique (0.2 V s^{-1}) à une microélectrode d'or

a - d'une solution initialement $5.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en NiBr_2bpy

b – après addition de bipyridine $5.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

c – après addition de bipyridine $8.55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

d – après addition de bipyridine $1.14 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Solvant : DMF

Electrolyte support : NBu_4BF_4

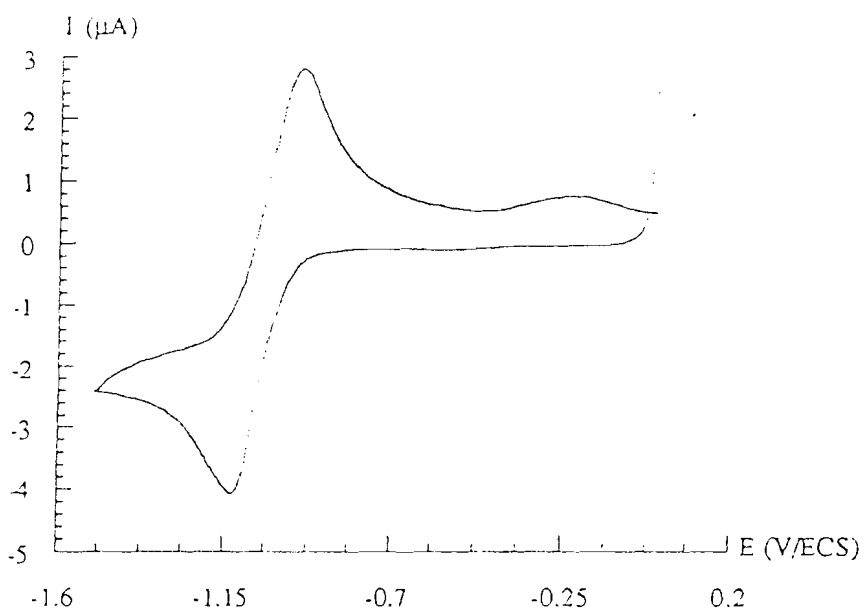


Figure 3 : Voltampérométrie cyclique (0.2 V s^{-1}) à une microélectrode d'or

d'une solution $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en NiBr_2bpy

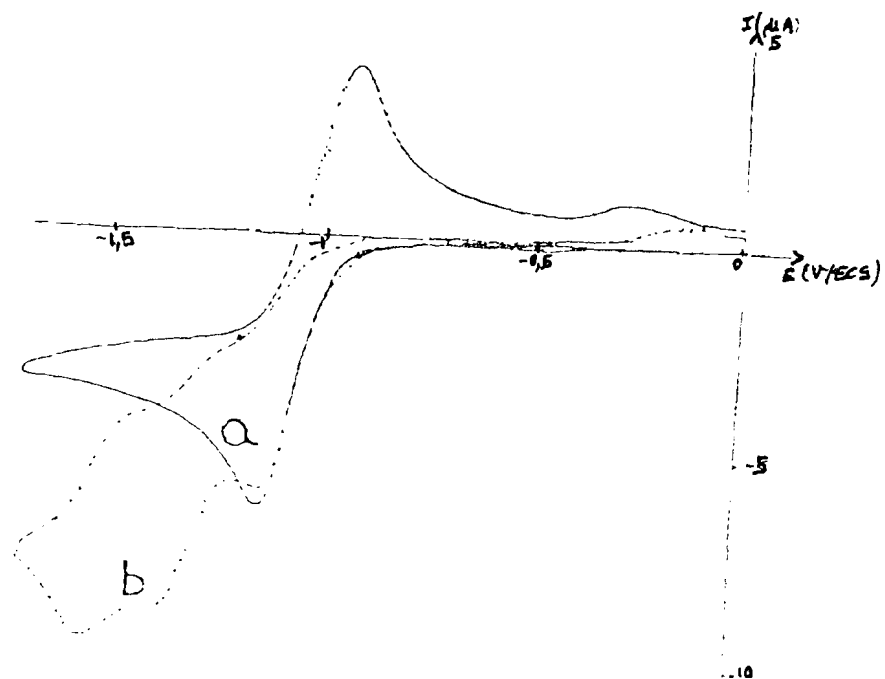
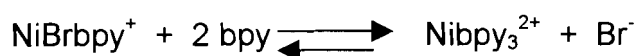


Figure 4 : Voltampérométrie cyclique (0.2 V s^{-1}) à une électrode d'or
 a – d'une solution initialement $2.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en NiBr_2bpy
 b – après addition de $\text{PhBr } 2.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

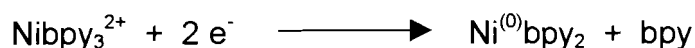
fortement déplacé vers la droite. L'espèce NiBrbpy^+ est globalement réductible, à deux électrons et à $-1,15\text{V/ECS}$ (figure 3) dans ce milieu :



Si le milieu est riche en bipyridine ($\text{bpy} / \text{Ni} \geq 3$), un deuxième ion bromure est libéré (figure 2d) et l'espèce Nibpy_3^{2+} formé selon :



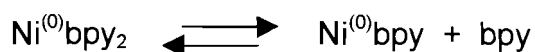
est réductible à $-1,22 \text{ V/ECS}$:



Les potentiels d'oxydation des espèces NiBrbpy^+ et Nibpy_3^{2+} sont respectivement $-0,97 \text{ V/ECS}$ et $-1,1 \text{ V/ECS}$.

Les complexes $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}_2$ et $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}$ possèdent un ou plusieurs site(s) de coordination libre(s) ou potentiellement libre(s). Ces espèces peuvent donc à priori être engagées dans une réaction d'addition oxydante avec notamment des dérivés halogénés [69].

Cependant, l'environnement électronique de la couche externe des molécules $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}$ et $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}_2$ montre que ce dernier possède une configuration stable, ce qui induit une mauvaise réactivité. Ainsi, la catalyse observée dans tous les cas de figures semble être exclusivement initiée et maintenue par l'entité $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}$. C'est pourquoi, dans le cas où la composition de la solution est plutôt compatible avec la formation de $\text{Ni}^{(0)}\text{bpy}_2$, certains auteurs [68,70] ont estimé que le processus catalytique est nécessairement précédé de la réaction :



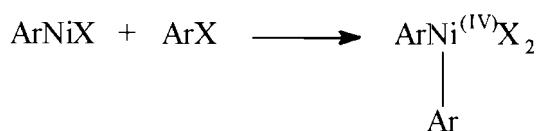
De ce qui précède, il apparaît que pour les catalyseurs à base de nickel, une concentration élevée en bipyridine constitue un facteur limitant. Ainsi, l'obtention de l'entité Ni(0)bpy peut être facilement réalisée par une réduction électrochimique simple, concernant exclusivement le cation métallique du précurseur catalytique Ni^(II)bpy. C'est pourquoi dans ce travail, pour provoquer une transformation satisfaisante des composés aromatiques que nous avons ciblés, nous avons utilisé des sels de nickel (II) à base de bipyridine comme précurseur.

1.2. Comportement électrochimique de NiX₂(bpy) en présence de PhBr

Le mode d'activation des complexes associant des sels de nickel (II) avec la bipyridine est maintenant bien établi [29,67,71].

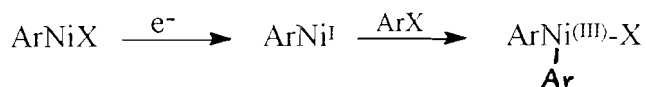
Durandetti et Périchon ont effectué une étude sur le mécanisme du couplage d'halogénures d'aryles (PhBr) électrocatalysé en milieu DMF par le complexe Ni(bipy) en utilisant les techniques de voltampérométrie cyclique, d'électrolyse et de chronocoulométrie. Il ressort de cette étude que par addition du bromobenzène à la solution de DMF contenant NiBr₂bipy, le voltampérogramme relatif au NiBr₂bpy seul est modifié(figure 4). Ainsi, après le pic C₁ correspondant à la transition Ni(II)/Ni(0), deux nouveaux pics C₂ et C₃ apparaissent en réduction, par rapport au voltampérogramme de NiBr₂bpy.

Les pics C₂ et C₃ ont été attribués au processus initié après la réaction d'addition oxydante du produit obtenu au pic C₁ (Ni(0)) électrogénéré à partir de NiBr₂bipy sur l'halogénure ArX. Au pic C₂ (-1,55 V/ECS), intervient la réduction de l'espèce σ-arylnickel PhNiBr, alors qu'au potentiel -1,35V/ECS en balayage cathodique, intervient la réduction de l'entité résultant de l'attaque de ArX par ArNiX généré à -1,2V/ECS :

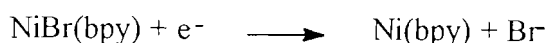
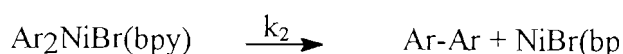
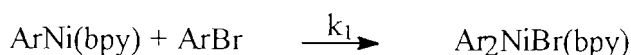
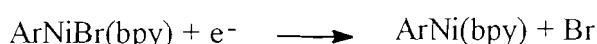
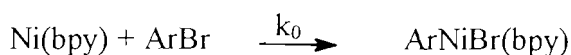
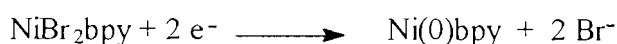


dans laquelle le nickel serait au degré IV. Cette approche n'est pas conforme aux prédictions d'Amatore [32,54] qui dans une étude antérieure, attribue ce qui se

passé à $-1,35$ V/ECS à la succession de réactions ci-dessous :



En relation avec le produit final obtenu, les résultats voltampérométriques militent pour une implication du bromobenzène dans les réactions qui suivent et qui sont une séquence de transformations chimiques ou électrochimiques pures. L'entité catalytique Ni(0)bpy est obtenue par réduction biélectronique du complexe NiBr₂bpy. Après une première addition oxydante du complexe Ni(0)bpy, l'intermédiaire arylnickel (II) est réduit par un processus monoélectronique. La seconde addition oxydante sur le complexe aryl-nickel (I) conduit à un complexe diaryl-nickel (III), lequel se décompose en un biaryle et une espèce Ni(I). La réduction de l'espèce Ni(I) à l'électrode permet le recyclage de l'espèce catalytique.



La valeur de la constante de la réaction d'addition oxydante k_0 qui est de nature purement chimique peut être accessible à partir de la méthode de Nicholson et Shain [72]. Elle serait de l'ordre de $65 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante pour l'exemple choisi.

On peut en conclure que du complexe NiBr₂bpy, se forme une entité Ni⁽⁰⁾bpy extrêmement réactive vis à vis de PhBr, beaucoup plus réactive à ce que l'on pouvait attendre au vu des résultats obtenus en milieu solvant NMP [68]. Il avait en effet été montré que les constantes de vitesses des réactions d'addition oxydante des ArX avec les complexes Ni⁽⁰⁾bpy_n étaient inversement proportionnelles à la concentration en bipyridine.

Ainsi, la réussite des électrosynthèses est intimement liée à la présence en solution de Ni(0)bpy. Or, cette entité n'est pas accessible par les méthodes purement chimiques. Par contre, son obtention peut être réalisée par une simple réduction électrochimique qui concerne sélectivement le cation du précurseur catalytique NiBr₂bpy initialement introduit dans la solution de synthèse. Ce type d'intermédiaire réactionnel qui comporte dans son mode d'activation une ou plusieurs étapes d'échange électronique pur convient spécialement à l'électrosynthèse qui associe des séquences chimiques et électrochimiques.

2 - Résultats et Discussions

Pour améliorer le résultat de la synthèse d'acides carboxyliques à partir d'halogénures aromatiques qui sont difficiles à transformer en présence de CO₂ quand ils portent sur le noyau un des groupements ester, cétone ou nitrile par la méthode à anode soluble, nous avons combiné cette technique avec l'utilisation des catalyseurs à base de nickel lié à la 2,2'-bipyridine. Dans ce cas, l'objectif visé est d'augmenter la vitesse de la réaction en formant dans le milieu d'étude l'entité Ni(0)bpy.

Ainsi, pour faire une corrélation entre une amélioration éventuelle des résultats et une activité catalytique, nous avons pris soin, au cours des manipulations de mesurer le potentiel de la cathode sur laquelle s'effectuent les réactions d'électrosynthèse.

La figure 5 reproduite ci-après est l'illustration, par la courbe B, du taux de disparition du réactif halogéné au cours du temps, pour l'électrolyse de la para-chloroacétophénone, en présence d'un précurseur NiBr₂bpy, en milieu DMF. La courbe C sur la même figure montre que la quantité d'acide formée est proportionnelle à la quantité de réactif qui disparaît alors que la quantité de ArH (courbe D) synthétisée croît progressivement jusqu'à 120 minutes pour demeurer par la suite constante jusqu'à la fin de la manipulation. Sur cette figure 5 obtenue à partir du résultat du suivi de l'électrolyse après prélèvements successifs de la solution d'électrolyse analysés par la chromatographie en phase gazeuse (CPG), il apparaît

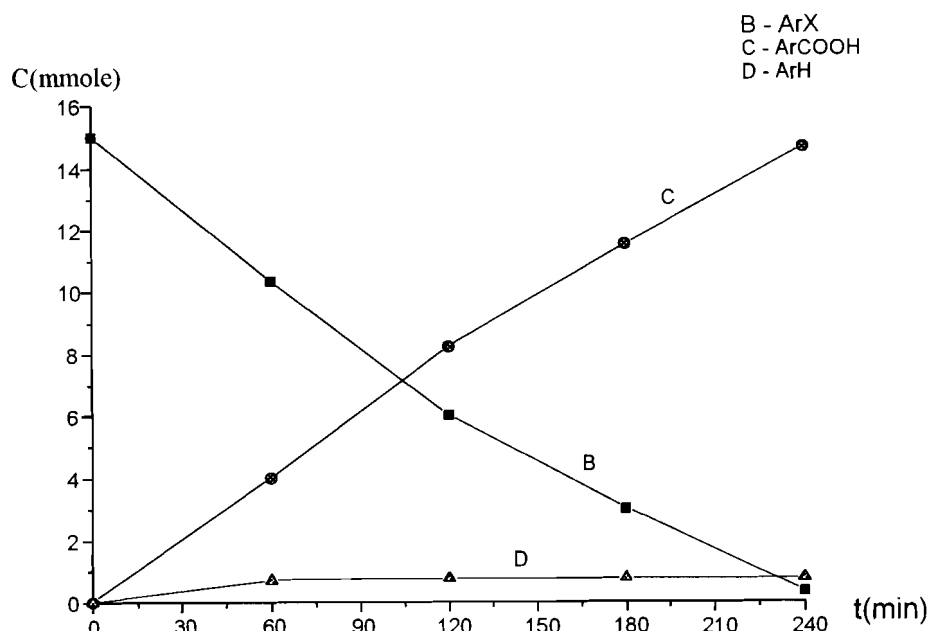


Figure 5 : Variations du nombre de moles (vs 4-ClPhCOCH₃ initial) de 4-chloroacétophénone, d'acétophénone et d'acide 4-acétylbenzoïque, en fonction du temps d'électrolyse.

Conditions expérimentales:

Cathode: mousse de nickel . Anode: Mg

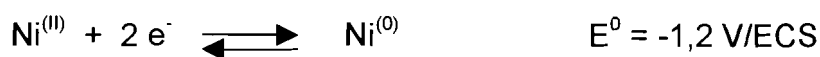
Solvant: DMF. Sel de fond: NBU₄BF₄

Dérivé halogéné: 4-chloroacétophénone. Catalyseur: NiBr₂bipy:

Barbotage de CO₂: pression atmosphérique. température: 5°C

qu'à chaque moment, dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 240 minutes, la somme des concentrations des trois composés mentionnés (ArX, Ar-COOH et ArH) est égale à la concentration initiale de ArX. Ce résultat est compatible avec une électrosynthèse qui s'effectue sans traces de dimère.

Pour une période prépondérante au cours des différentes électrolyses, le potentiel de la cathode se fixe à une valeur proche du potentiel de réduction du nickel (II) dans le milieu utilisé. Ceci indique que l'électrosynthèse se produit au potentiel d'oxydoréduction réversible du système :



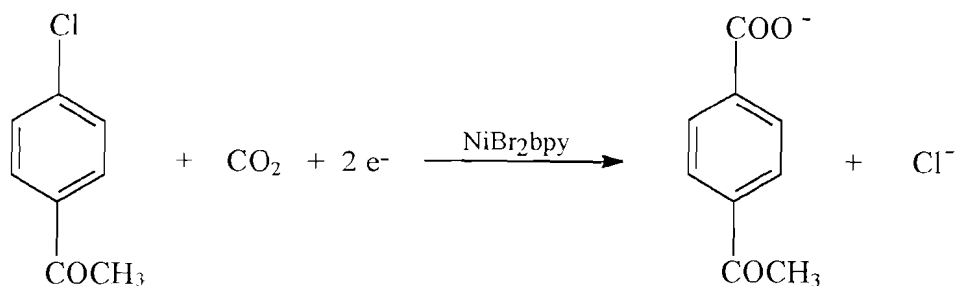
De ce fait, une relation peut être établie entre les résultats des électrolyses

(Tableau 2) et la formation au cours des électrosynthèses de $\text{Ni}^{(0)\text{bpy}}$.

Toutes les électrolyses ont été conduites sur 2g ou 2 ml de substrat, dans le DMF (40 ml) rendu conducteur par NBu_4BF_4 (200 mg soit 0,7 mmole) en présence d'une anode d'aluminium ou de magnésium, sous une intensité constante de 0,2 A. Les électrolyses se déroulent sous pression atmosphérique de CO_2 , la cathode est en mousse de nickel et le catalyseur est NiBr_2bpy (285 mg soit 0,7 mmole).

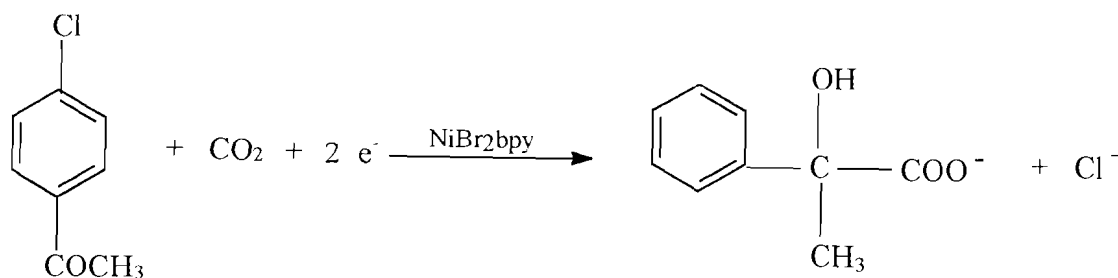
Pour l'exemple n°1 correspondant à la para-chloroacétophénone, on voit qu'à température ambiante et en présence d'une anode en Mg ou en Al, la réactivité est améliorée mais les résultats ne sont pas sélectifs. L'identification des produits de réaction par RMN révèle la présence de sous-produits résultant de l'hydrogénation, de la dimérisation du réactif initial et un mélange de deux acides en quantités approximativement équivalentes.

Le premier acide correspond à la réaction:



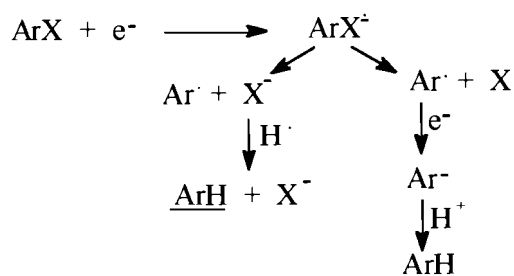
(% Ar-COOH / ArX initial = 20)

Et le second à la réaction:



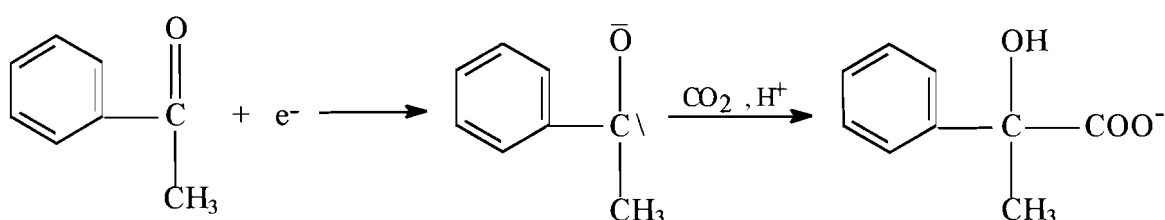
(% ArCOOH / ArX initial = 20)

Le processus de formation de ce second acide comporte deux étapes dont la première est une formation de ArH selon deux voies :



H[·] : solvant (DMF)

La deuxième étape correspond à la réduction de ArH en présence de CO₂ :



Ce mécanisme est corroboré par la diminution de la quantité de ArH au cours de l'électrolyse.

Les réactions d'hydrogénation et de dimérisation du réactif initial peuvent être liées à la solubilité du dioxyde de carbone à température ambiante d'une part et d'autre part, au potentiel de la cathode au début de l'électrolyse. Pour ce dernier point, nous avons constaté qu'au début de l'électrolyse (jusqu'à trente minutes d'électrolyse), le potentiel de la cathode varie entre $-1,3 \text{ V}$ et $-1,8 \text{ V} / \text{ECS}$, ce qui est supérieur au potentiel de la transition nickel (II)/nickel(0). Ainsi, on peut supposer que pour cette période, la réaction de carboxylation électrochimique n'est pas catalysée et par conséquent, elle peut être assimilée à une électrolyse directe (sans catalyseur). Dans cette situation, il a été montré que les halogénures aromatiques tels la para-chloroacétophénone sont peu réactifs vis-à-vis de l'électrocarboxylation en raison notamment de la nature des substituants portés par le noyau aromatique. En effet, quand un groupement attracteur ($-\text{COOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$) est présent sur le noyau aromatique, la vitesse de coupure de l'anion radical

Exemple n°	Halogénure aromatique	Anode	Catalyseur	Potentiel (V/ECS)	QE (F)	Température (°C)	% Conversion (a) CPG	% Acide formé CPG	% ArH CPG	% Ar-Ar CPG	% Acide isolé / (a)
1	p-Cl acétophénone	Mg ou Al	NiBr ₂ bpy	-1,2	2,5	ambiante	100	40*	20	35	80
2	p-Cl acétophénone	Al	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	100	90	10	-	80
3	p-Cl acétophénone	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	100	95	5	-	80
4	o-Cl acétophénone	Al	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	95	90	5	-	80
5	o-Cl acétophénone	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	100	95	5	-	80
6	o-Cl benzonitrile	Al	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	90	80	10	-	65
7	o-Cl benzonitrile	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	>99	95	4	-	65
8	o-Cl benzoate de méthyle	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	100	70	30	-	60
9	p-Cl benzoate de méthyle	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	2	5	100	80	20	-	70

* mélange de deux acides

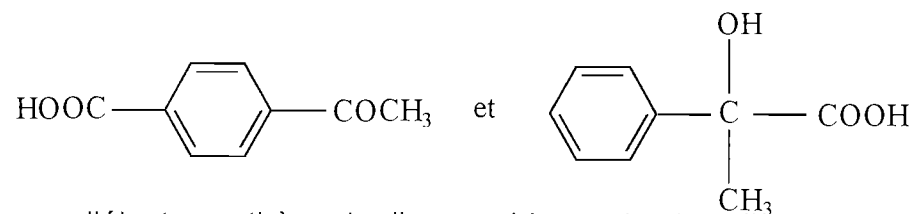
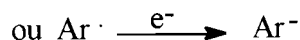
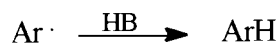
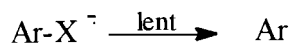


Tableau 2 : Résultats obtenus pour l'électrosynthèse de divers acides arylcarboxyliques.

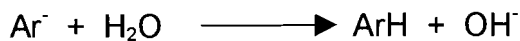
ArX^\ominus est ralentie, et peut alors contrôler la vitesse d'obtention de Ar^\ominus . Une compétition, devient alors possible entre l'attaque électrophile de Ar^\ominus par CO_2 et la capture d'atome H par Ar^\ominus [26].



Ar : Ph-COOCH₃; Ph-COCH₃ ou Ph-CN

HB: donneur de H Radicalaire (solvant)

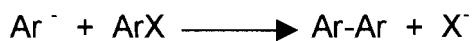
Ce radical H peut être fourni par le DMF. Ce dernier contient une concentration minimale en eau résiduelle de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ M [73], laquelle peut induire une réaction de protonation du carbanion selon :



Le dimère obtenu provient certainement de la réduction dimérisante soit par voie radicalaire :

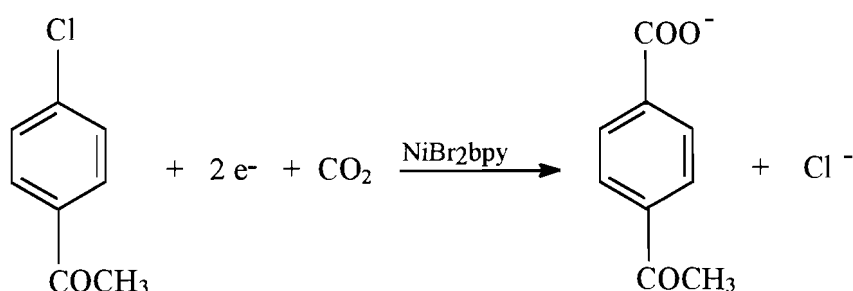


Soit par substitution nucléophile :



Pour tenter d'améliorer la sélectivité de la réaction d'électrocarboxylation nous avons joué sur la température. Il est connu que l'immersion de la cellule d'électrolyse dans un bain d'eau froide évite une élévation de la température par effet Joule, laquelle pourrait induire certains obstacles dont par exemple la diminution trop importante de la solubilité du CO_2 . Ainsi, quand l'électrolyse est menée à 5°C avec une anode en magnésium (exemple 3), les résultats obtenus sont

différents. En effet, on détecte la présence d'un seul type d'acide selon la réaction :



Dans ce cas de figure, la formation du produit d'hydrogénation ArH est minoritaire par rapport au carboxylate formé. Ceci montre bien que le couplage entre l'intermédiaire σ -aryl-nickel et le dioxyde de carbone est beaucoup plus favorisé à 5 °C qu'à température ambiante puisque le rendement en acide est supérieur.

Avec une anode en aluminium (exemple 2), toutes choses égales par ailleurs, le résultat de l'électrosynthèse est moins bon par rapport au magnésium. Donc, pour la transformation envisagée, l'utilisation de l'électrode de magnésium serait meilleure.

Au vu de ces résultats, nous avons par la suite envisagé l'extension du procédé à d'autres réactifs aromatiques substitués difficilement carboxylables comme l'ortho-chloroacétophénone, l'ortho-chlorobenzonitrile, la para et l'ortho-chlorobenzoate de méthyle (exemples 4,5,6,7,8,9). Nous avons maintenu les conditions opératoires que nous avons trouvées optimales pour la réaction de synthèse de l'acide para-acétylbenzoïque en raison d'une part du taux de transformation du ArX et , d'autre part, du rendement en acide.

Comme pour la para-chloroacétophénone, le produit secondaire issu de la réaction de carboxylation de l'ortho-chlorobenzonitrile et de l'ortho-chloroacétophénone est le produit d'hydrogénation du ArX à savoir le ArH. L'acide est synthétisé quantitativement. En ce qui concerne l'ortho-chlorobenzonitrile, compte tenu des résultats obtenus, la méthode est d'autant plus performante que par ailleurs tous les travaux relatifs à la synthèse de l'acide ortho-cyanobenzoïque sont brevetés.

Pour les exemples 8 et 9 relatifs à l'électrocarboxylation de l'ortho- et de la para-chlorobenzoate de méthyle, on forme une quantité importante de ArH (30 et

20 % respectivement). Ces résultats ne sont pas surprenants dans la mesure où la groupement $-\text{COOCH}_3$ est plus électroattracteur que les groupements $-\text{COCH}_3$ et $-\text{CN}$.

Remarques:

- Tous les acides ont été identifiés soit par leur spectre RMN, soit par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire..

- Pour les exemples 1, 6 et 7 , l'acide formé a été caractérisé après estérification selon un procédé décrit au chapitre II.

3 – Comportement électrochimique des solutions des complexes NiBr_2bpy dans le DMF en présence de la para-chloroacétophénone, de l'ortho-chlorobenzonitrile et de l'ortho-cloroacétophénone

3.1. Description des voltampérogrammes

Nous avons cherché à savoir quel est le comportement électrochimique de solutions de complexe de NiBr_2bpy en présence de quelques halogénures aromatiques substitués dans le but de corrélérer le résultat des électrolyses avec ceux de la littérature en ce qui concerne le mécanisme de la catalyse. Pour cela, nous avons tracé des courbes intensité-potentiel par voltampérométrie cyclique de solutions de NiBr_2bpy seul (figure 6), puis en présence de la para-chloroacétophénone (figure 7), de l'o-chlorobenzonitrile (figure 8) et de l'ortho-chloroacétophénone (figure 9).

L'addition de la p-chloroacétophénone modifie le comportement voltampérométrique du complexe NiBr_2bpy . La réduction de Ni(II) en Ni(0) observée au potentiel $-1,2 \text{ V/ECS}$ est suivie de deux nouveaux processus de réduction. Ceux-ci interviennent à des potentiels légèrement plus cathodiques que celui de la transition $\text{Ni(II)} / \text{Ni(o)}$ alors qu'en échange, lors du balayage retour, l'intensité du pic

de réoxydation de Ni(o) diminue. Le rapport i_{red}/i_{ox} est d'autant plus grand que la concentration en ArX est plus élevée dans la solution.

Pour une vitesse de balayage faible ($0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), on observe ainsi la présence des deux nouveaux systèmes quasi-reversibles: un à $-1,35 \text{ V/ECS}$ et l'autre à $-1,65 \text{ V/ECS}$, attribuables à la réduction du complexe aryl-nickel $\text{PhCOCH}_3\text{Ni}(\text{Cl})\text{bpy}$ et/ ou d'espèces qui en découlent .

Par addition de l'o-chlorobenzonitrile ou de l'o-chloroacétophénone aux solutions de NiBr_2bipy , les courbes voltampérométriques présentent les mêmes caractéristiques que celles en présence de la p-chloroacétophénone.

On peut penser que ces phénomènes sont liés à une réaction d'addition oxydante rapide de ArX sur Ni(o) électrogénéré à partir de NiBr_2bpy comme dans le cas du bromobenzène.

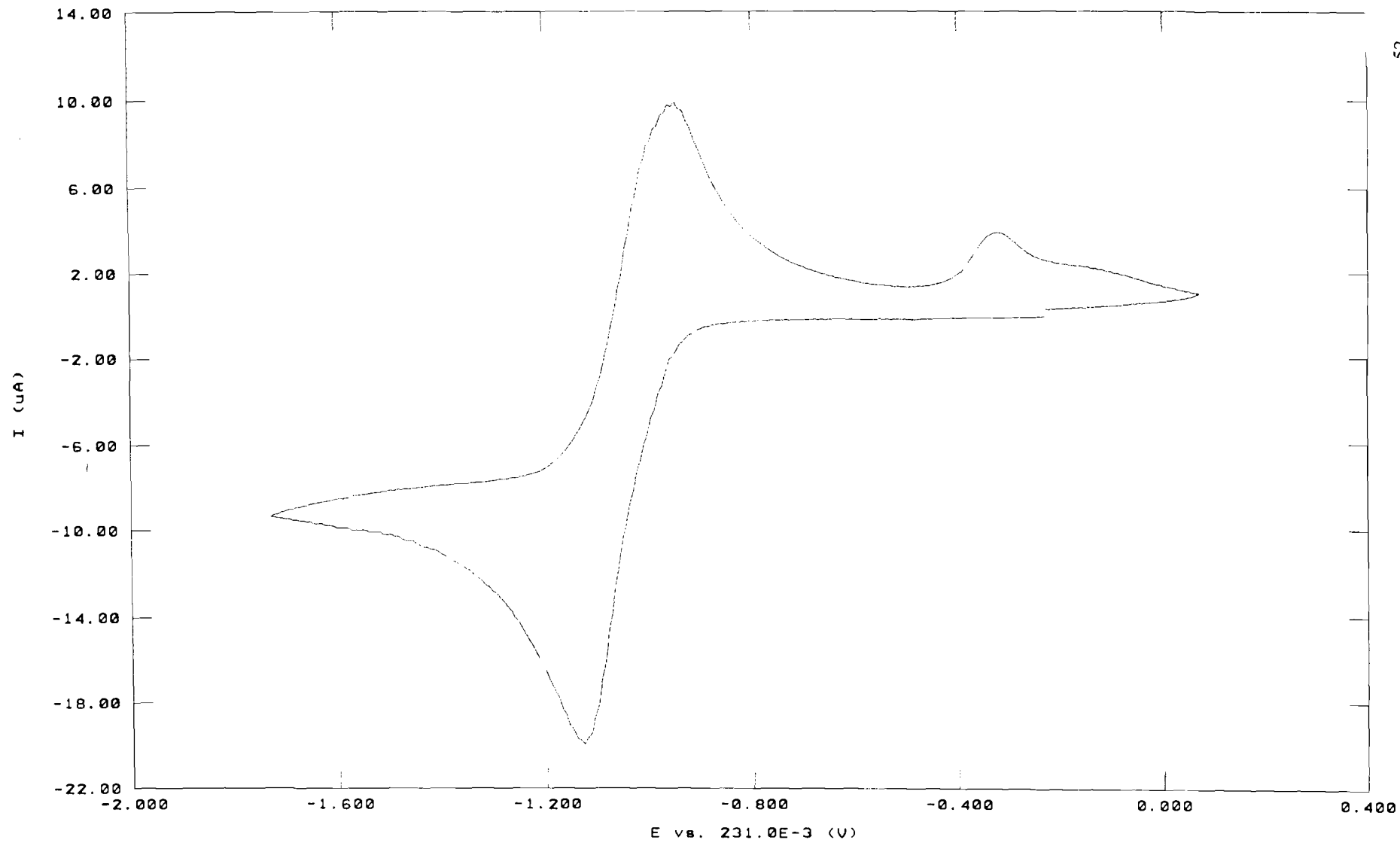


Figure 6 : Voltampérométrie cyclique (0,1 V / s) à une microélectrode d'or d'une solution 10^{-2} M en NiBr_2bpy .

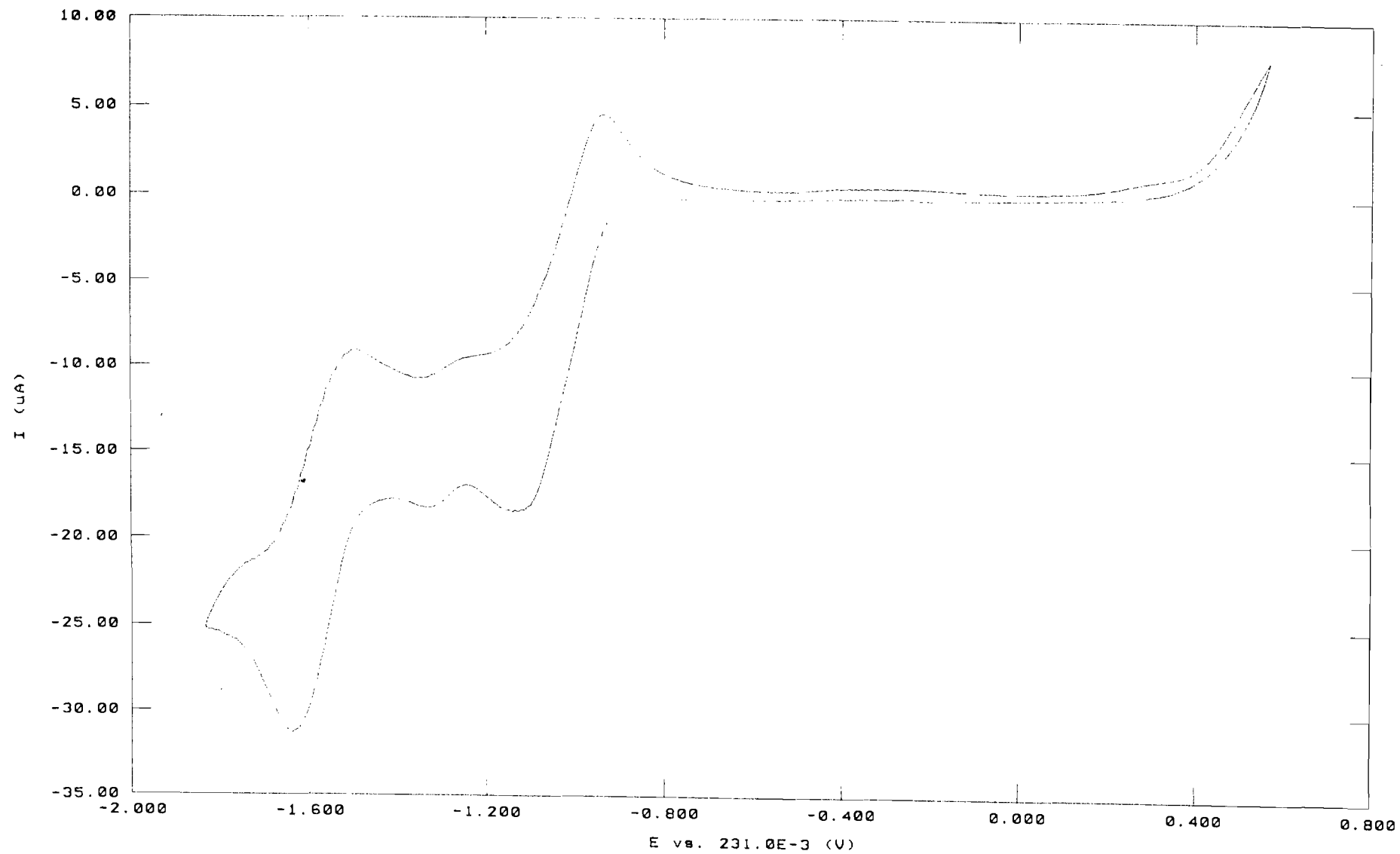


Figure 7 : Voltampérométrie cyclique ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$) à une microélectrode d'or d'une solution $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en NiBr_2bpy + $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en $p\text{-ClPhCOCH}_3$.

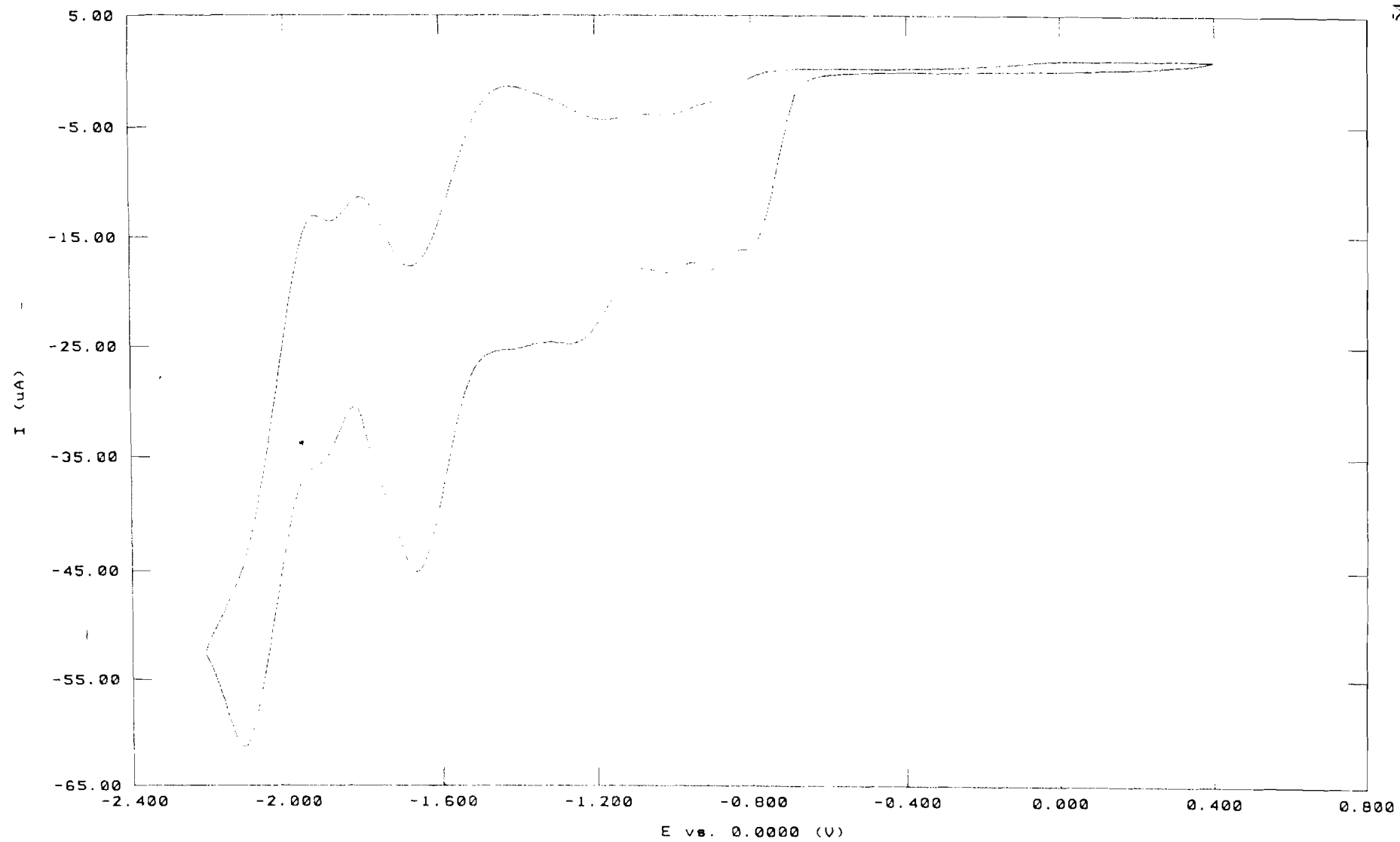


Figure 8 : Voltampérométrie cyclique (0,1 V/s) à une microélectrode d'or d'une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M en NiCl_2bpy + $4 \cdot 10^{-2}$ M en o-CIPhCN.

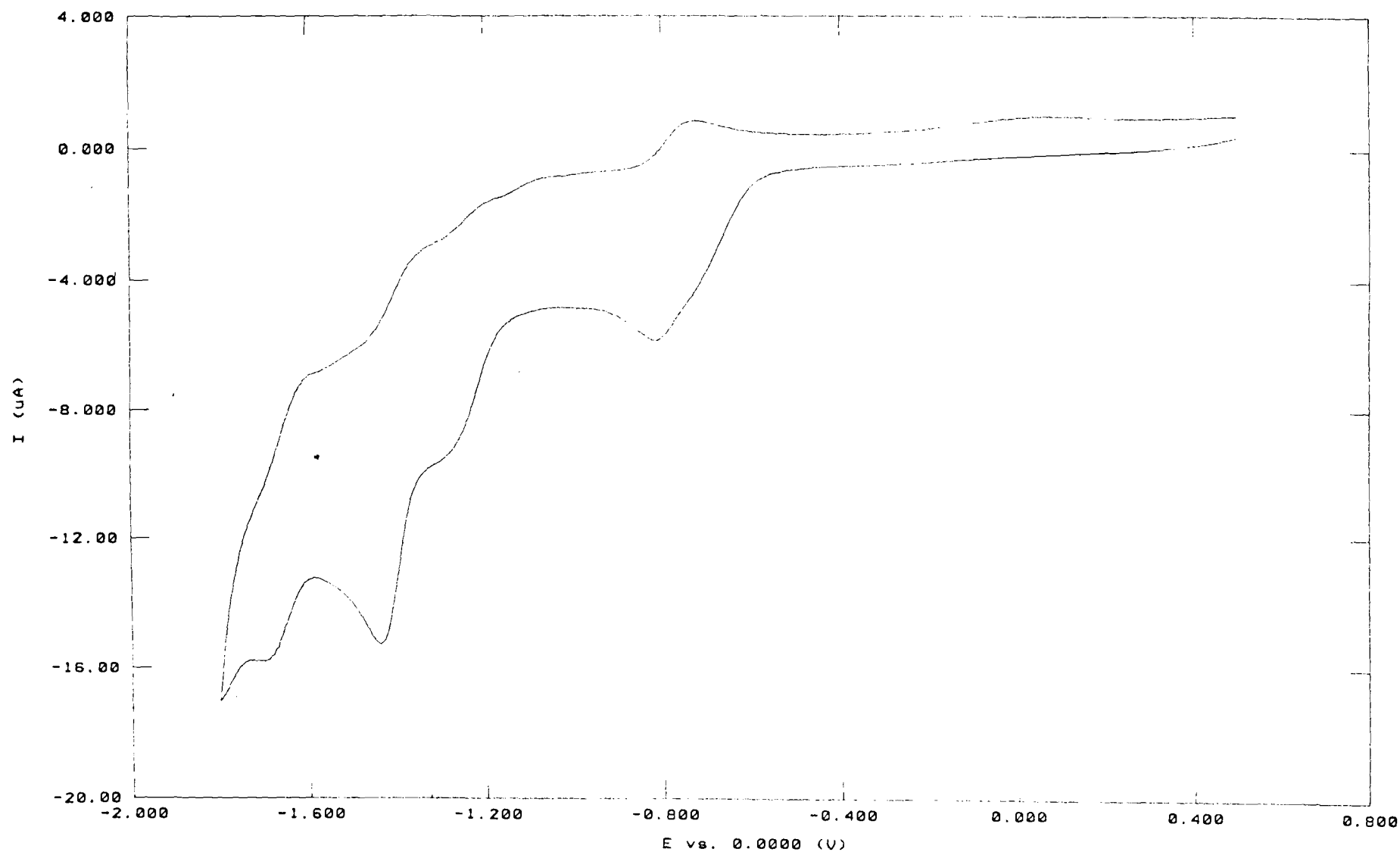


Figure 9 : Voltampérométrie cyclique (0,1 V/s) à une microélectrode d'or d'une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M en NiBr_2bpy + $5 \cdot 10^{-3}$ M en $o\text{-CIPhCOCH}_3$.

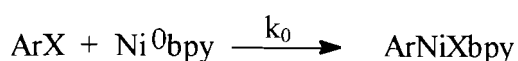
3. 2.Cinétique de la réaction d'addition oxydante des ArX sur Ni(0)

Notre objectif a été de déterminer l'ordre de grandeur des constantes de vitesse de ces réactions d'addition oxydante. La voltampérométrie cyclique peut conduire à des données cinétiques satisfaisantes (méthode de Nicholson-Shain) pour des réactions assez rapides à condition toutefois que le système Ni(II) / Ni(0) soit bien défini. L'utilisation conjointe d'ultramicroélectrodes, qui permet de travailler à grandes vitesses de balayages, permet à priori l'accès aux constantes de vitesse de réactions très rapides.

3.2.1.Etude de la réaction entre p-Cl-Ph-COCH₃ et Ni(0)

Les voltampérogrammes de solutions de NiBr₂bpy (2.10⁻² mol.L⁻¹) tracés à une vitesse de balayage des potentiels égale à 0,1 s⁻¹ en présence de p-chloroacétophénone (2.10⁻² mol.L⁻¹) présentent une vague d'oxydation du nickel zérovalent (figure 10). L'augmentation progressive de la concentration de ArX, entraîne la baisse de l'intensité du pic d'oxydation. Celui-ci disparaît presque lorsque la concentration de ArX est dix fois plus élevée que celle du catalyseur (figure 11). Le complexe Ni(o), généré à l'électrode, réagit donc très rapidement avec RX .

Nous avons donc voulu connaître la constante cinétique k₀ de la réaction d'addition oxydante :



Celle-ci peut être évaluée en utilisant la méthode de Nicholson et Shain, laquelle est basée sur la mesure du rapport $i_p(A_1) / i_p(C_1)$; ArX est en excès.

A partir de la relation qui lie ce rapport à la quantité $\log [k_0 \cdot [\text{ArX}] \cdot \tau]$, où τ est le temps effectué entre le potentiel standard du système réversible et le potentiel délimitant la vague de réduction de Ni(II) / Ni(0), nous pouvons obtenir la valeur de k₀.

Nous trouvons k₀ = 3,7 mol⁻¹.dm³.s⁻¹ pour la para-chloroacétophénone. Le fait que la valeur de k₀ soit faible alors que globalement on observe une amélioration significative réactivité de la para-chloroacétophénone, montre que l'étude

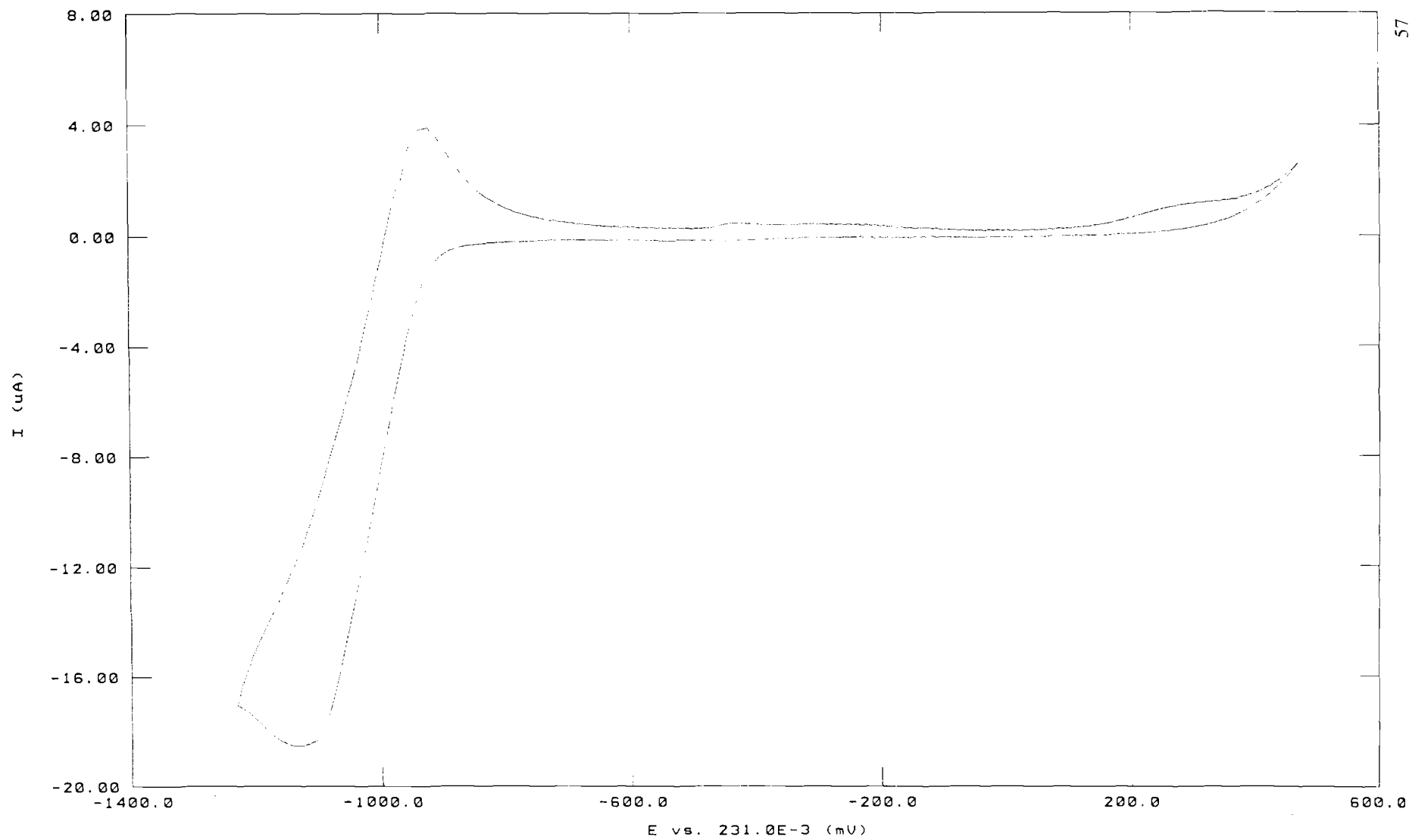


Figure10 : Voltampérométrie cyclique (0,1 V / s) à une microélectrode d'or d'une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M en NiBr_2bpy + $2 \cdot 10^{-2}$ en p-CIPhCOCH₃.

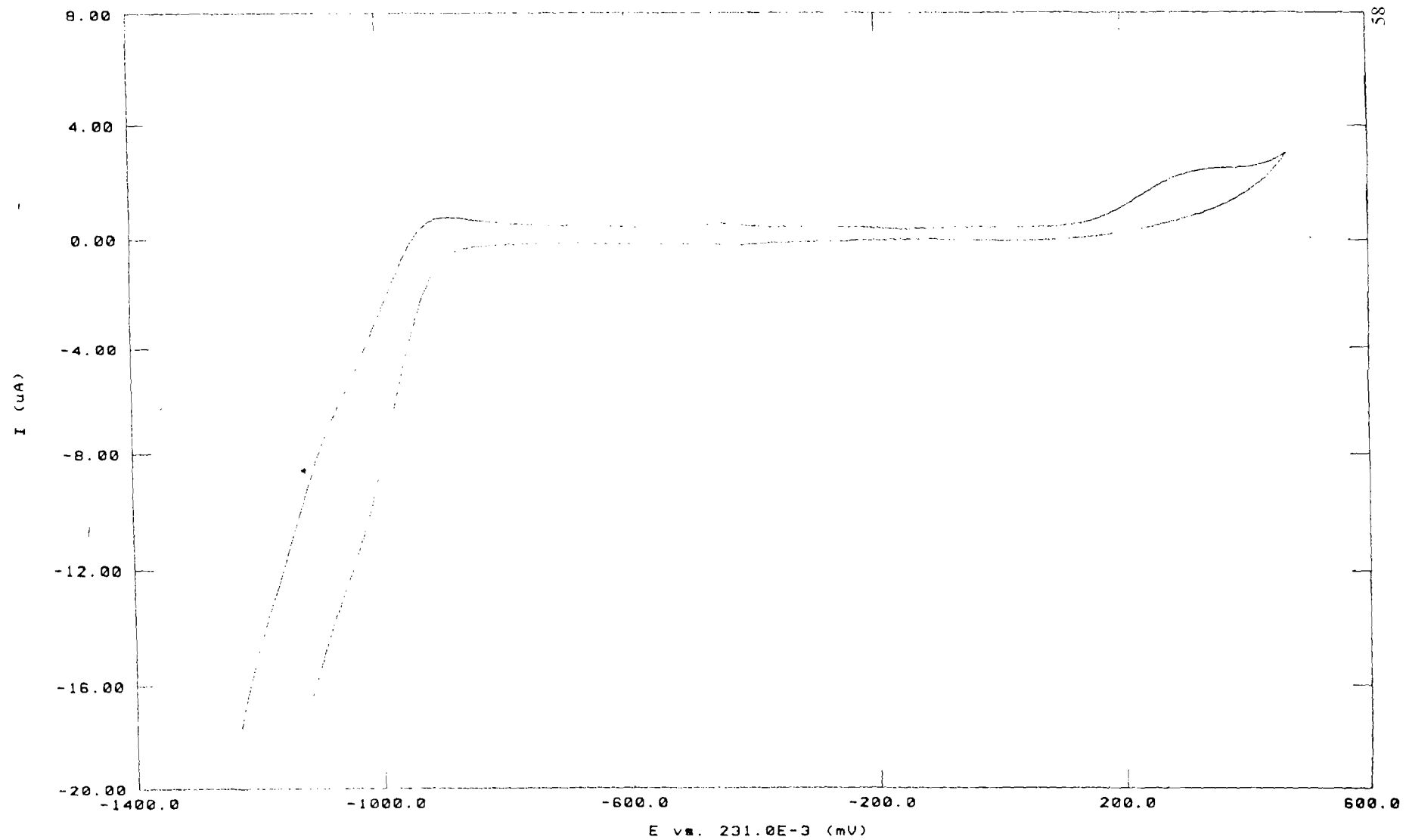
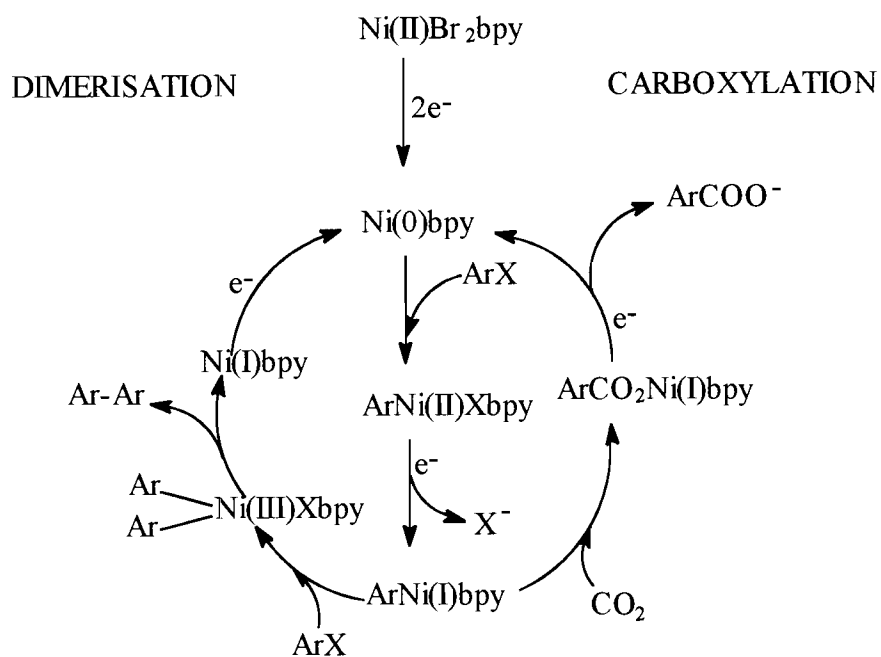


Figure 11 : Voltampérométrie cyclique ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$) à une microélectrode d'or d'une solution en NiBr_2bpy + $20 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en p-CICOCH_3

électroanalytique est incomplète quand les courbes intensité-potential ne sont pas tracées en présence de CO_2 .

3.2.2. Proposition de mécanisme

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer nous permettent de proposer le mécanisme résumé dans le schéma ci-après :



Cette suite de réactions est voisine de celle proposée par Amatore [15] aussi bien pour la réduction dimérisante que pour l'électrocarboxylation de PhBr catalysée par NiCl_2dppe en milieu tétrahydrofuranne (THF) + hexaméthylphosphorotriamide (HMPA).

CONCLUSION

Nous avons montré qu'avec le catalyseur NiBr_2bpy , il était possible d'améliorer dans des conditions douces, la réactivité des halogénures aromatiques substitués. Nos travaux présentés dans ce chapitre ont permis de préciser les conditions dans lesquelles se déroulent ces réactions de carboxylation et de proposer un mécanisme réactionnel.

Il semble que l'étape clé de la réaction de carboxylation électrochimique est la formation d'un complexe σ -arylnickel à partir duquel la réaction se développe. La possibilité d'une telle étape serait liée au fait que le nickel zérovalent soit très actif vis à vis des halogénures qui lui sont opposés. Nous avons vu qu'en abaissant la température, il était possible d'orienter la réaction vers la formation de l'acide souhaité. Dans nos conditions, en particulier de solvant, la bipyridine s'avère être un ligand du nickel très efficace pour la synthèse d'acides carboxyliques aryliques substitués par des groupements électroattracteurs. Etant donné que la combinaison de la méthode à anode soluble avec l'utilisation de complexes à base de nickel associé à la bipyridine a très bien fonctionné pour des molécules difficilement convertibles en acide par électrolyse directe, nous avons cherché à voir si une extension de la méthode est possible avec un autre ligand de structure proche de la bipyridine.

CHAPITRE IV

CARBOXYLATION ELECTROCHIMIQUE DE LA PARA ET DE L'ORTHOCHLOROACETOPHENONE, CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL ASSOCIE A LA PYRIDINE

CHAPITRE IV - CARBOXYLATION ELECTROCHIMIQUE DE LA PARA ET DE L'ORTHOCHLOROACETOPHENONE, CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL ASSOCIE A LA PYRIDINE

INTRODUCTION

La carboxylation électrochimique des halogénures aromatiques substitués par des groupements électroattracteurs, catalysée par les systèmes NiBr_2bpy a donné des résultats très satisfaisants. Afin d'éprouver l'efficacité des complexes du nickel associé à un ligand tel la pyridine pour des molécules aromatiques difficiles à carboxyler par électrolyse directe, nous les avons employés en milieu DMF / pyridine, en présence d'une anode soluble en acier inoxydable, pour convertir en acide l'ortho et la para-chloroacétophénone. Ce ligand pyridine (py), de par sa structure qui est proche de la bipyridine, peut avoir des propriétés complexantes modérées vis-à-vis du nickel zérovalent. Celles-ci seraient justes suffisantes pour former des complexes $\text{Ni}^0(\text{py})_n$ actifs vis-à-vis des halogénures aromatiques substitués comme cela a été démontré dans le cas du ligand bipyridine [67].

Les réactions qui vont être décrites ont été réalisées selon le mode opératoire général présenté au cours du chapitre II : les électrolyses sont effectuées dans une cellule sans diaphragme, sous intensité constante, en milieu DMF / Pyridine (50/50), sous atmosphère de gaz carbonique en présence d'une anode d'acier inoxydable et d'une cathode en mousse de nickel. Le catalyseur $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, l'halogénure aromatique et une faible quantité d'électrolyte support sont mis en solution dans les proportions suivantes : $\text{ArX}/\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NBu}_4\text{BF}_4 = 1/0,14/0,1$.

1 - Carboxylation électrochimique de la para et de l'ortho-chloroacétophénone

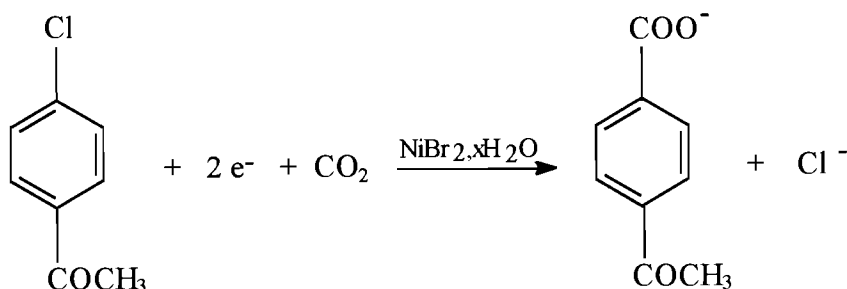
Les résultats des électrosynthèses sont présentés dans le tableau ci-après :

Exemple n°	Réactifs	Anode	Catalyseur	Potentiel (V/ECS)	QE (F)	Température	% conversion (a) CPG	% acide formé CPG	% ArH CPG	% Ar-Ar CPG	% acide isolé / (a)
1	p-Cl acétophénone	Inox	NiBr ₂ .xH ₂ O	-1,2	2	ambiante	100	60(b)	40	-	95
2	p-Cl acétophénone	Zn, Al ou Mg	NiBr ₂ .xH ₂ O	passivation	2	ambiante	-	-	-	-	-
3	o-Cl acétophénone	Inox	NiBr ₂ .xH ₂ O	-1,2	2	ambiante	100	-	-	100	95
4	o-Cl acétophénone	Zn, Al ou Mg	NiBr ₂ .xH ₂ O	passivation	2	ambiante	-	--	-	-	-

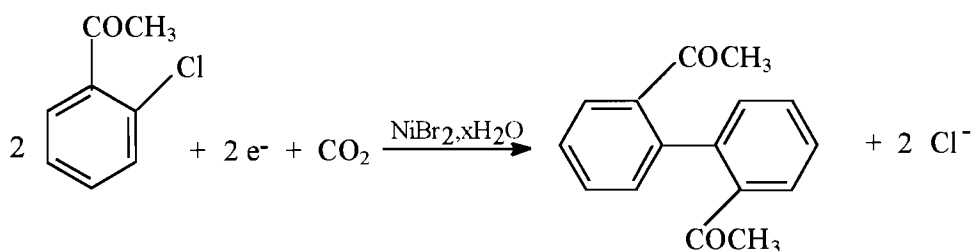
Tableau 3 : Résultats obtenus pour l'électrosynthèse d'acides acétylbenzoïques.

(b): L'acide est en fait isolé sous forme de l'ester méthylique correspondant dont l'obtention est décrite dans le chapitre II

Comme l'indique le tableau 3, le catalyseur $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans le mélange DMF / Pyridine permet une amélioration notable de la réactivité de la para-chloroacétophénone (exemple 1) en présence d'une anode d'acier inoxydable. Cependant, compte tenu du taux élevé de ArH produit (40 % du ArX initial), on peut considérer que la sélectivité pour la formation de l'acide est plutôt mauvaise. La réaction de carboxylation est :

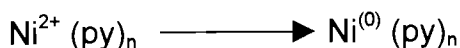


En ce qui concerne l'électrocarboxylation de l'o-chloroacétophénone (exemple 3), on note une transformation complète du ArX en Ar-Ar avec un très bon rendement faradique. Ainsi, on obtient le 2,2'-diacétylbiphényle, produit issu de la dimérisation de l'halogénure selon :



En présence d'une anode de zinc, d'aluminium ou de magnésium (exemple 2 et 4), une passivation de l'anode (dépôt à la surface de l'électrode) est observée au cours de l'électrolyse, ce qui va dans le sens d'une spécificité de l'anode d'acier inoxydable pour l'opération envisagée.

Avec cette anode d'acier inoxydable, au cours des différentes électrolyses (exemples 1 et 3), le potentiel de la cathode se fixe à $-1,2\text{V/ECS}$, potentiel auquel se déroule la réduction du nickel divalent :



Cette espèce Ni(0)(py)_n est à l'origine de l'activité catalytique observée au cours des différentes électrolyses. Nous pensons que le mécanisme réactionnel de Ni(0)(py)_n est voisin de celui qui a été décrit dans le cas de Ni(0)bipy : réaction d'addition oxydante entre ArX et Ni(o)(py)_n pour conduire à un intermédiaire σ-arylnickel, lequel se couple avec le dioxyde de carbone pour donner un acide.

Dans le cas de l'ortho-chloroacétophénone, l'intermédiaire réactionnel ArNiCl formé ne réagit pas avec le CO₂. Il réagit préférentiellement avec ArX pour donner le dimère correspondant. Ceci est à priori surprenant car la dimérisation de dérivés ArX orthosubstitués s'était révélé jusqu'à présent difficile.

Le dimère a été isolé et caractérisé par son spectre IR, son spectre de masse et son spectre RMN.

2 - Comportement électrochimique des solutions des complexes NiBr₂.xH₂O dans le mélange DMF/pyridine en présence de la para-chloroacétophénone

Nous avons décrit indépendamment le comportement de NiBr₂bipy en présence de la p-chloroacétophénone. Nous avons jugé nécessaire de faire la même étude avec NiBr₂.xH₂O dans le milieu DMF / Pyridine.

Le voltampérogramme de NiBr₂.xH₂O en présence de la p-chloroacétophénone montre (figure12) plusieurs étapes de réduction très proches de celles que nous avons précédemment décrites dans le cas de NiBr₂bipy. On observe à une vitesse de balayage de 10⁻¹ V/s, la réduction de Ni(II) à un potentiel proche de -1,2 V/ECS, suivie de deux systèmes quasi-réversibles: un à -1,5 V/ECS, et l'autre à -1,8 V/ECS. Le pic de l'oxydation du Ni(o) est presque inexistant. Lorsque la concentration en halogénure double, le pic à -1,5 V/ECS devient plus conséquent.

Nous supposons qu'il y a une réduction électrochimique du Ni(II) en Ni(0); lequel réagit par addition oxydante sur l'halogénure aromatique (para-cloroacétophénone).

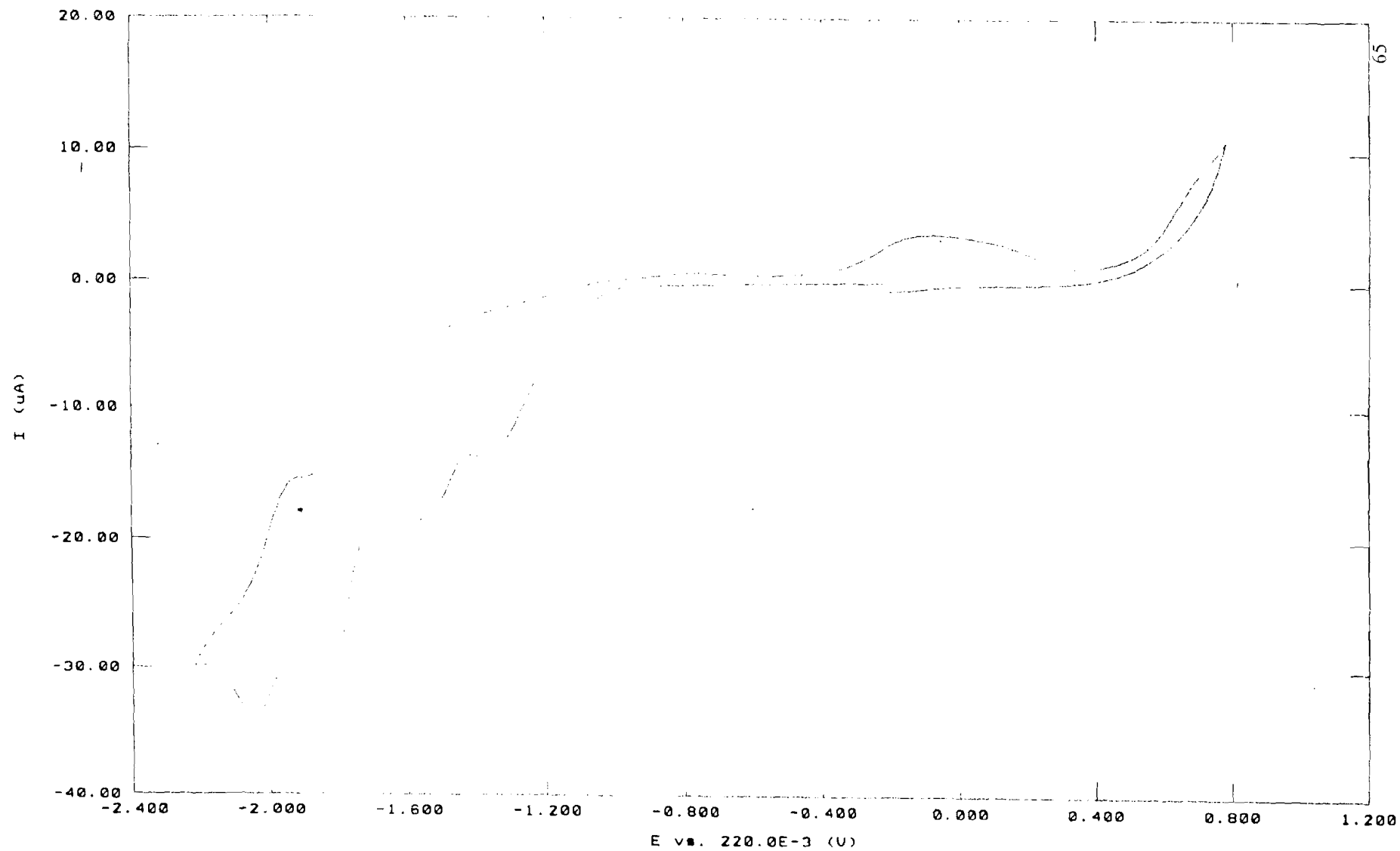


Figure 12: Voltampérométrie cyclique (0,1 V / s) à une microélectrode d'or d'une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M en $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + $2 \cdot 10^{-2}$ M en ClPhCOCH_3 .
 Solvant : DMF/Pyridine (50/50) Electrolyte : NBu_4BF_4

CONCLUSION

Au cours de cette étude, il est ressorti une nette similitude entre le comportement électrochimique de NiBr_2bpy en présence de la para-chloroacétophénone dans le solvant DMF et celui de $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en présence du même halogénure dans le solvant DMF/Pyridine (50/50). L'étude montre qu'il est possible d'améliorer la réactivité des deux halogénures aromatiques substitués examinés avec la pyridine comme ligand du nickel (II) .

CONCLUSION GENERALE

Le procédé à anode soluble, mis au point pour la première fois dans le cadre de l'électrocarboxylation de dérivés halogénés, a permis l'électrosynthèse de nombreux acides à usage pharmaceutique ou phytosanitaire. Il s'est par ailleurs révélé très efficace pour l'électrosynthèse de nombreux autres composés organiques à haute valeur ajoutée et fait actuellement l'objet d'une exploitation industrielle, en France notamment (plateforme industrielle de PITHIVIERS).

Cependant dans le cas de l'électrocarboxylation d'halogénures aromatiques substitués par des groupements électroattracteurs, l'efficacité de ce procédé s'est révélée limitée, tant du point de vue des taux de conversion de l'halogénure initial que celui de la sélectivité de la méthode. La principale raison de ces contre-performances serait, liée à la durée de vie relativement importante de l'espèce intermédiaire radical-anion $\text{ArX}^{\cdot-}$ formée lors du processus de réduction de ces composés, empêchant la formation à l'électrode du carbanion Ar^- qui, pour la grande majorité des dérivés halogénés, est formé instantanément à l'électrode et conduit, en présence de CO_2 , au carboxylate ArCOO^- .

Ainsi avons-nous envisagé, pour mener à bien l'électrocarboxylation des halogénures aromatiques substitués par des groupements cétone, nitrile ou ester, de combiner ledit procédé à anode soluble avec l'utilisation de catalyseurs à base de nickel.

De nos résultats, il ressort que la catalyse au nickel des réactions de carboxylation électrochimique des halogénures aromatiques porteurs de fonctions cétone, ester et nitrile, a apporté des améliorations sensibles. Nous avons donc atteint l'un des objectifs que nous nous étions fixés à l'origine de ce travail.

Le procédé de synthèse que nous avons mis au point s'avère simple et efficace.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé comme ligands du nickel la 2,2'-bipyridine et la pyridine.

La réactivité des halogénures aromatiques substitués examinés est considérablement accrue avec les deux types de ligands du nickel(II). Quant à la sélectivité des réactions, elle est très bonne (à l'exception de l'ortho-

chloroacétophénone) puisqu'on forme très majoritairement le produit souhaité, en l'occurrence l'acide, contrairement aux électrosynthèses directes. Dans le cas de l'ortho-Chloroacétophénone, avec le ligand pyridine, on obtient sélectivement le dimère. Il est certain que la fonction cétone et sa position sur le noyau aromatique jouent un rôle capital dans ce cas.

Le mécanisme que nous proposons permet d'envisager que l'étape clé est l'addition oxydante de l'halogénure au nickel zérovalent électrogénéré. La réduction du complexe résultant conduit à l'entité $\text{ArNi}^{\text{I}}\text{bpy}$, laquelle se couple soit avec le CO_2 pour donner par la suite un acide, soit avec ArX pour évoluer vers la formation d'un dimère.

Contrairement à ce qui avait été envisagé pour l'électrolyse directe, les cations issus de l'oxydation de l'anode en magnésium ou en aluminium ne semblent pas jouer un rôle prépondérant dans le processus réactionnel. Cependant, des études mécanistiques doivent être poursuivies pour tenter de conforter ces hypothèses. De telles études doivent aussi permettre de définir les meilleures conditions réactionnelles possibles, notamment en ce qui concerne les halogénures aromatiques porteurs de fonction ester.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Sock O, Troupel M. and Périchon J., *Tétrahedron Letters*, 26, 1509 (1985)
- (2) Patai. S., « the Chemistry of Carboxylic Acids and Esters » Interscience Publishers (1969) p.137
- (3) Friedrich et Wallenfels, « The Chemistry of the Cyano Group », Interscience Publishers (1970) p.77
- (4) Kharasch et Reinmath, « Grignard Reactions of Nonmetallic Substances », Prentice-Hall (1954) p.913
- (5) a – Grignard V., *Ann. Chim. (Paris)*, 24, 433 (1901)
b – Bodroux. F., *Bull. Soc. Chim. France*, 31, 24 (1904)
- (6) Ivanoff D. et Spassof A., *Bull. Soc. Chim. France*, 49, 19 (1931)
- (7) Levine R. et Hausser C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1768 (1944)
- (8) a – Sakakibara T., Odaira Y., *J. Org. Chem.*, 41, 2049 (1976)
b – Sagimoto H., Kawata I., Taniguchi H. et Fujiwara Y., *J. Organomet. Chem.*, 266, C44 (1984)
- (9) Ikeda Y. et Manda E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1723 (1985)
- (10) Tilborg W.J.M. et Smit C.J., *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 100, 437 (1981)
- (11) Wawzonek S. et Wearing D., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2067 (1959)
- (12) Wawzonek S., Blaka E.W., Berkey R. et Runner M.E., *J. Electrochem. Soc.*, 102, 235 (1955)
- (13) Dietz R. et Peover M.E., *Disc. Faraday. Soc.*, 51, 154(1968) Dietz R. et Peover M.E., *Disc. Faraday. Soc.*, 51, 154(1968)
- (14) a – Tyssee D. A. et Baizer M. M. , *J. Org. Chem.*, 39, 2819 (1974)
b – Tyssee D.A. et Baizer M.M., *J. Org. Chem.*, 39, 2823 (1974)
c – Gambino S., Filardo G. et Silvestri G. , *J. Appl. Electrochem.*, 12, 549 (1982)
- (15) a – Baizer M.M., U.S. Patent n°3 344 045 (1967)
b – Baizer M.M. et Chruma J.L., *J.Org.Chem.*, 37,1951 (1972)

- (16) Wawzonek S. et Schradel J.M., J. Electrochem. Soc., 126, 401 (1979) et références citées
- (17) Matsue T., Kitahara S. et Osa T., Denki Kagaku, 50, 732 (1982)
- (18) Troupel M., Rollin Y., Chevrot C., Pfluger F. et Fauvarque J. Chem. Research, (M) 601, (S) 50 (1979)
- (19) Torii S., Tanaka H., Hamatani T., Morisaki K., Jutand A., Pfluger F., Fauvarque J.F. (1986) Chem. Lett 169
- (20) Rollin Y., Meyer G., Troupel M. et Fauvarque J.F., J. Chem. Research, (M) 3801, (S) 322 (1981)
- (21) Troupel M., Rollin Y., Sibille S., Périchon J. et Fauvarque J.F. J. Organomet. Chem., 202, 435 (1980)
- (22) Troupel M., Rollin Y., Sibille S. ;, Fauvarque J.F. et Périchon J., J. Chem. ResearCh, (S) 26 (1980)
- (23) Fauvarque J.F., Petit M.A., Pfluger F., Jutand A., Chevrot C. et Troupel M., Makromol. Chem., 4,455 (1983)
- (24) Rollin Y., Meyer G., Troupel M., Fauvarque J.F. et Périchon J. , J.C.S. Chem. Comm., 794 (1983)
- (25) Troupel M., Rollin Y., Périchon J. et Fauvarque J.F., Nouv. J. Chim., 5, 621(1981)
- (26) Sock O., Doctorat d'état, Université Paris VII, 1986
- (27) Gal J., Folest J. C., Troupel M., Moingeon MO., Chaussard J. (1995) N. J. Chem. 19 :401
- (28) D'Incan E., Sibille S., Périchon J., Moingeon M.O., Chaussard J., Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4171
- (29) Sock O., Troupel M., Périchon J., SNPE French Pat., n°8409787 (1984)
- (30) Chaussard J., Troupel M., Robin Y., Jacob G., Juhasz J. P., J. Appl. Electrochem. sous presse
- (31) Heintz M., Sock O., Saboureau C., and Périchon J., Tetrahedron, 44, 1631, (1988)
- (32) Amatore C. and Jutand A., J. Electroanal. Chem. 306 (1991) 141-156

- (33) Chaussard J., Folest J. C., Nédélec J. Y., Périchon J., Sibille S., Troupel M. (1990) *Synthesis* 369
- (34) Rollin Y., Troupel M., Tuck D.G., Périchon J. (1986) *J. Org. Chem.* 303 :131
- (35) Meyer G., Rollin Y., Périchon J., (1987), *J. Org. Chem.* 333 :263
- (36) Torii S., Tanaka H., Morisaki K.T. (1985) *tetrahedron Lett.* 26 :1655
- (37) Durandetti M., Sibille S., Nédélec J. Y., Périchon J. (1995) *Novel Trends in Electroorg. Synthesis*, Kodansha, Tokyo, p 209
- (38) Conan A., Sibille S., d'Incan E., Périchon J., (1990) *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 48
- (39) Durandetti M., Nédélec J.Y., Périchon J., (1996) *J. Org. Chem.*, in press
- (40) Durandetti M., Sibille S., Nédélec J.Y., Périchon J. (1994) *Synth. Comm.* 24:145
- (41) Garnier L., Rollin Y and Périchon J., *J. Org. Chem.*, 367(1989) 347 – 358
- (42) Dunach E., Périchon J. (1988) *J. Org. Chem.* 352 :239
- (43) Labbe E., Dunach E., Périchon J. (1988) *J. Org. Chem.* 353 :C51
- (44) Dunach E., Dérien S., Périchon J. (1989) *J. Org. Chem.* 364 :C33
- (45) Dunach E., Périchon J. (1990) *Synlett* 1 :143
- (46) Dérien S., Dunach E., Périchon J. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113 :8447
- (47) Dérien S., Clinet J.C., Dunach E., Périchon J. (1990) *Synlett* 1 :8447
- (48) Mori M., Haschimoto Y., Ban Y., (1980) *Tetrahedron Lett.* 21:631
- (49) Schiavon G., Bontempelli G., Corain B. (1981) *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 1074
- (50) Sock O., Troupel M., Périchon J., Chevrot C., Jutand A. (1985) *J. Electroanal. Chem.* 183:237
- (51) Jutand A., Mosleh A., Negri S. (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1729
- (52) Jutand A., Mosleh A., Negri S. (1995) In : Torii S. (ed) *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Kodansha, Tokyo, p 217
- (53) Amatore C., Jutand A. (1988) *Organomet.* 7 :2203

- (54) Amatore C., Jutand A., Mottier L. (1991) *J. Electroanal. Chem.* 306 : 125
- (55) Durandetti M., Devaud M and Périchon J., *New J. Chem.*, 1996, 20, 659-667
- (56) Yamato T., Wakabayashi S., Osakada K., (1952) *J. Organomet. Chem* 428:223
- (57) Amatore C. (1995) In : Torii (ed) *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, Kodansha, Tokyo , p 227
- (58) Meyer G., Troupel M., Périchon J. (1990) *J. Organomet. Chem.* 393 :137
- (59) Torii S., Tanaka H., Morisaki K. (1985) *Tetrahedron Letter* 26 :1655
- (60) Sibille S., Ratovelomanana V., Nédélec J.Y., Périchon J. (1993) *Synlett* 425
- (61) Sibille S., Ratovelomanana V., Périchon J., (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 283
- (62) Conan A., Sibille S., d'Incan E., Périchon J. (1990), *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 48
- (63) Hoberg H., Schaefer D., Burkhart G., Kruger C., Romao M. (1984) *J. Organomet. Chem.* 266 :203
- (64) Hoberg H., Burhausen D. (1989) *J. Organomet. Chem.* 379 :C7
- (65) Tsuda T., Morikawa S., Hasegawa N., Saegusa T. (1990) *J. Org. Chem.* 55 :2878
- (66) Dérien S., Dunach E., Périchon J. (1991) *J. Org. Chem.* 385 :C43
- (67) Dérien S., Clinet J.C., Dunach E., Périchon J. (1990) *Synlett* 1 :361
- (68) Troupel M., Rollin Y., Sock O., Meyer G., Périchon J., *Nouv. J. Chim.* 1986, 10, 593
- (69) Uhlig E. et Walther D., *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 3
- (70) Thèse de Espanet B., Université Paris VI, Juillet 1996
- (71) Marzouk S., Pelligrini S., Folest J. C., Rollin Y., Périchon J., *J. Organomet. Chem.*, 1986, 301, 391
- (72) Nicholson R. S., Shain I., *Anal. Chem.*, 1964, 36, 706
- (73) La Perrière D. M., Carroll W. F., Willett B. C., Torp E. C. et Peters D. G. , *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7561 (1979)

JE'97
Journées d'Electrochimie 1997
2-5 Juillet, 1997, Montréal (Québec) Canada

Carboxylation électrochimique de la para-Chloroacétophénone

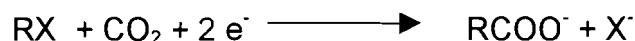
D. KOITA, M. DIAW, O. SOCK

Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires,
Ecole Supérieure Polytechnique, BP 5085 Dakar, SENEGAL

M. HEINTZ, S. CONDON, M. TROUPEL

Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique,
CNRS, 2, Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, FRANCE

L'électrolyse de solutions contenant un dérivé halogéné RX, sous atmosphère de gaz carbonique, permet la synthèse d'acide carboxylique selon:



La réaction conduite dans le DMF, dans une cellule non divisée, à intensité imposée entre une anode consommable en Mg et une cathode en mousse de Ni, a donné des résultats satisfaisants pour une grande variété de dérivés halogénés [1].

Toutefois, les halogénures aromatiques possédant une fonction cétone par exemple, sont difficilement carboxylables par cette méthode. Ainsi, dans le cas de la p-chloroacétophénone, les rendements en acide 4-acétylbenzoïque sont d'environ 20% par rapport à l'halogénure initial.

Pour améliorer les rendements en acide lors de la carboxylation de ce réactif, nous avons combiné le procédé à anode soluble ci-dessus avec l'utilisation de catalyseur à base de nickel. Les catalyseurs utilisés ont été NiBr₂bpyd'une part, et NiBr₂.xH₂O d'autre part. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus. Les électrolyses sont réalisées à température ambiante et la quantité d'électricité correspondant à 2,5F par mole de RX initial.

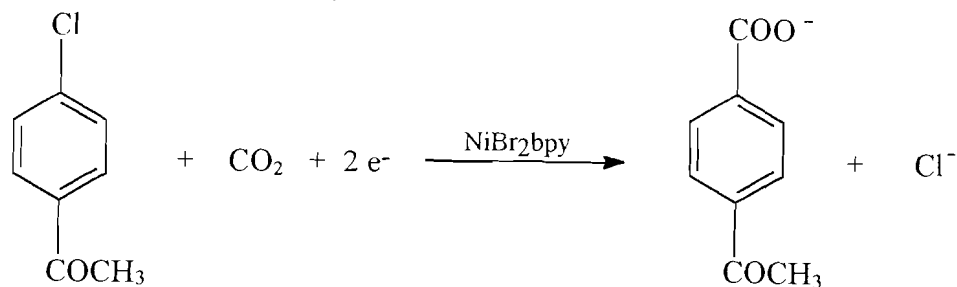
Conditions d'électrolyse			Produits de la réaction (% / ArX initial)		
Anode consommable	Solvant	Catalyseur	Ar-Ar	Ar-H	Ar-COOH
Magnésium [1]	DMF	-	5	25	20
Magnésium ou Aluminium	DMF	NiBr ₂ bpy	35	20	40(a)
Acier inoxydable	Mélange DMF/Pyridine 50/50 (v/v)	NiBr ₂ .xH ₂ O	-	40	60

(a) : mélange de deux acides

Conditions générales : Solvant : 30 ml ; p-chloroacétophénone 15,4 mmoles ; Catalyseur : 10% ; électrolyte support : NBu₄BF₄ 0,01 M.

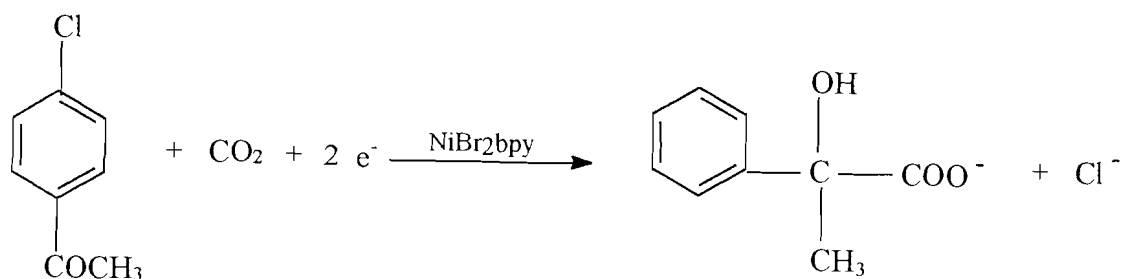
Le catalyseur NiBr₂bpy permet une amélioration notable de la réactivité de la p-Chloroacétophénone mais les résultats ne sont pas sélectifs. On obtient un mélange de produits, dont deux acides en quantités approximativement équivalentes.

Le premier acide correspond à la réaction :



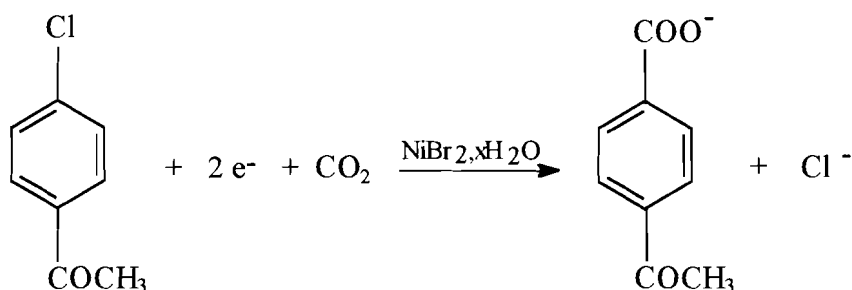
(% / ArX initial = 20)

et le second à la réaction :



(% / ArX initial = 20)

Le catalyseur $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ semble être plus indiqué pour l'électrosynthèse de l'acide recherché. Il permet d'une part d'éviter la synthèse du 4,4'- diacétylbiphényle, et, d'autre part, l'analyse RMN a permis de détecter un seul acide. Dans ce cas, la réaction de carboxylation est:



Avec les deux catalyseurs, pendant l'électrolyse, le potentiel de la cathode se fixe à une valeur proche du potentiel de Ni(II) dans les milieux utilisés. Ceci présume que l'effet catalytique recherché a fonctionné.

Les travaux se poursuivent pour déterminer les mécanismes mis en jeu.

[1] M. HEINTZ, O. SOCK, C. SABOUREAU and J. PERICHON, *Tetrahedron*, **44**, 1631, (1988).

Journées d'Electrochimie

Toulouse, 1-4 Juin 1999

Carboxylation électrochimique du 2-chlorobenzonitrile catalysée par des complexes nickel-2,2'-bipyridine.

KOITA D., DIAW M.*, SOCK O.

Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires, Ecole Supérieure
Polytechnique, BP 5085 DAKAR, SENEGAL

HEINTZ M., NEDELEC J-Y.

Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, 2, rue Henri
Dunant, 94320 THIAIS, FRANCE

L'électrolyse de solutions contenant un dérivé organique halogéné RX, sous atmosphère de gaz carbonique, permet la synthèse d'acides carboxyliques selon la réaction globale :



La réaction conduite dans le diméthylformamide (DMF), dans une cellule non divisée, à intensité imposée entre une anode consommable en magnésium et une cathode en mousse de nickel, a donné des résultats satisfaisants pour une grande variété de dérivés halogénés [1].

Cependant, pour les halogénures aromatiques substitués par une fonction cétone, ester ou nitrile, la carboxylation est difficile d'accès par cette méthode [2].

Dans une contribution récente [3], nous avons montré que cette difficulté a pu être surmontée pour la carboxylation de la parachloroacétophénone, quand nous avons combiné la méthode à anode soluble avec l'utilisation de complexes du nickel lié à la 2,2'-bipyridine (bpy) ou à la pyridine, selon la nature du solvant support.

Afin d'éprouver l'efficacité des complexes nickel-2,2'-bipyridine pour d'autres molécules aromatiques difficiles à carboxyler par électrolyse directe, nous les avons employés en milieu DMF, en présence d'anodes solubles de nature différente, pour convertir en acide l'orthochlorobenzonitrile. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats des électrosynthèses réalisées avec, d'une part le magnésium, et d'autre part l'aluminium, pour des expériences conduites à 5°C, à côté de ceux obtenus par électrolyse directe dans les mêmes conditions.

Réactif	Anode	Catalyseur	Potentiel de l'électrode V/ECS	% conversion (a) (CPG)	% Acide formé (CPG)	% ArH (CPG)	% Acide isolé /(a)
2-Chlorobenzonitrile	Mg	-	-	60	40	10	65
	Mg	NiBr ₂ bpy	-1,2	>99	95	4	65
	Al	NiBr ₂ bpy	-1,2	90	80	10	65

Tableau: Résultats obtenus pour l'électrosynthèse de l'acide 2-cyanobenzoïque.

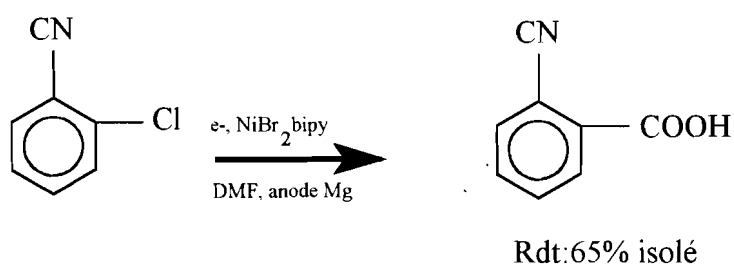
Conditions expérimentales:

Solvant (DMF): 40 ml; Electrolyte support: NBU₄BF₄: 0,6 mmole; 2-chlorobenzonitrile: 14,5 mmole; Température: 5°C; Anode: Mg ou Al; Cathode: mousse de nickel; Intensité du courant: 0,2A; Catalyseur: NiBr₂bpy (0,75 mmole); Barbotage de CO₂: P atm

Dans tous les cas, la quantité d'électricité utilisée correspond à 2 Faradays par mole de réactif initial, alors que la concentration en nickel(II)-2,2'-bipyridine utilisé représente le dixième de celle en RX.

Pour les deux types d'anode, par rapport à l'électrolyse directe, on note que l'utilisation du nickel(II)-2,2'-bipyridine permet une amélioration significative des

résultats relatifs aux taux de transformation de l'ortho-chlorobenzonitrile, et de sa conversion en acide selon :



En même temps, il ressort du tableau précédent que l'anode de magnésium, qui permet un pourcentage de disparition plus élevé du réactif ainsi que la formation d'une plus faible proportion de ArH est plus spécifique de l'opération envisagée. On notera que les deux expériences se caractérisent par une absence totale de dimère.

Par ailleurs, compte tenu de la faible teneur en complexe nickel-2,2'-bipyridine par rapport au réactif dans le milieu d'étude (1:10), et du potentiel de l'électrode au cours de l'électrolyse (-1,2V/ECS), l'effet catalytique peut être valablement évoqué. Il serait initié et maintenu par la réaction d'addition oxydante sur le 2-chlorobenzonitrile de Ni⁰bpy formé à ce potentiel par la réduction de Ni(II)bpy.

L'étude électroanalytique en cours permettra de vérifier cette hypothèse.

[1] O. Sock, M. Troupel and J. Périchon, *Tetrahedron Letters*, **26**, 1509 (1985).

[2] M. Heintz, O. Sock, C. Saboureau and J. Périchon, *Tetrahedron*, **44**, 1631, (1988).

[3] D. Koita, M. Diaw, O. Sock, M. Heintz, S. Condon, M. Troupel, CA8-2, *Journées d'Electrochimie, Montréal*, Juillet 1997.

Résumé

Le couplage électrochimique d'halogénures aromatiques avec le dioxyde de carbone par la méthode à anode soluble pour la synthèse d'acides carboxyliques a donné des résultats généralement très satisfaisants pour une large gamme de réactifs. Cependant avec des réactifs aromatiques substitués, portant par exemple des groupements tels $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$ sur le noyau, les rendements en acide sont faibles.

Deux méthodes ont été utilisées pour améliorer ces rendements en acide :

- une catalyse avec NiBr_2bpy , en milieu solvant DMF
- une catalyse avec $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange pyridine-DMF (50/50).

Par la première méthode, avec une anode de magnésium ou d'aluminium, les rendements en acide sont très bons.

Avec la deuxième méthode, en présence d'une anode d'acier inoxydable, nous avons montré que la réactivité des halogénures aromatiques substitués examinés (ortho et para-chloroacétophénone) est considérablement accrue. Quant à la sélectivité des deux réactions, elle est bonne pour la para-chloroacétophénone puisqu'on forme majoritairement l'acide correspondant, contrairement à l'ortho-chloroacétophénone qui donne le dimère.

L'étude électroanalytique a montré que l'étape clé de la synthèse serait la réaction d'addition oxydante du produit de réduction du nickel(II) sur les halogénures aromatiques substitués.

Mots clés : couplage électrochimique – méthode à anode soluble – réactivité – sélectivité – dimère – acide – addition oxydante.