

OXYDATION PAR VOIE DIRECTE ET PAR VOIE INDIRECTE D'ÉPOXYDES SUBSTITUÉS

H. Medini, I. Tapsoba, M. L. Benkhoud, K. Boujlel*

Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1060 Tunis, TUNISIE

(Reçu le 10 Janvier 2005, accepté le 20 Mai 2005)

RESUME : L'oxydation électrochimique de quelques époxydes substitués **I** a été réalisée sur électrode de platine par voie directe et par voie indirecte en utilisant le radical cation de la [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phenyl] bis(2,4-dibromophenyl)-amine comme transporteur d'électrons en solution. Le processus d'oxydation élaboré par voltammétrie cyclique est du type ECE où la réaction chimique qui suit le transfert de charge est une coupure de la liaison carbone-oxygène. L'oxydation par voie indirecte selon un mécanisme du type catalyse redox nous a permis de déterminer la constante de transfert d'électron en solution k_1 et le rapport des constantes de vitesse kk_1/k_2 .

Mots clés : Epoxyde, catalyse redox homogène.

ABSTRACT: The electrochemical oxidation of a serie of substituted epoxydes **I** was investigated in acetonitrile by cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis. The anodic process obeys an ECE type mechanism where the chemical reaction is a cleavage of the carbon-oxygen bond. For all the investigated compounds, the values of the rate constant of the electron transfer in solution k_1 and the ratio kk_1/k_2 are calculated since the determination of the current catalytic values from redox catalysis experiments.

Key words: Epoxydes, homogeneous redox catalysis.

INTRODUCTION

Les réactions d'ouverture des cycles à trois chaînons du type époxyde ou cyclopropane ont été largement développées par voie chimique en utilisant les métaux dissous dans l'ammoniac liquide [1], les hydrures alcalins [2] et les bases fortes qui peuvent entraîner une coupure de la liaison carbone-oxygène après déprotonation du substrat et réarrangement [3].

La réduction électrochimique de ces mêmes substrats a été également rapportée par voie directe et par voie indirecte au moyen des radicaux anions de quelques hydrocarbures polyaromatiques [4-6] comme agents réducteurs. De ces études, il se dégage que ces substrats constituent une classe particulière de composés car la coupure de la liaison carbone-oxygène entraîne seulement l'ouverture du cycle et non l'élimination d'un groupement partant comme c'est le cas pour les dérivés halogénés [7] par exemple. Toutefois, le comportement anodique de ces substrats n'a jamais été abordé et aucune détermination cinétique concernant le radical cation n'a été rapporté. Pour cela nous nous proposons d'examiner l'oxydation par voie directe et par voie indirecte de quelques époxydes substitués **I** (Schéma 1) et de calculer les constantes cinétiques de transfert d'électron en solution à partir de la mesure des accroissements catalytiques.

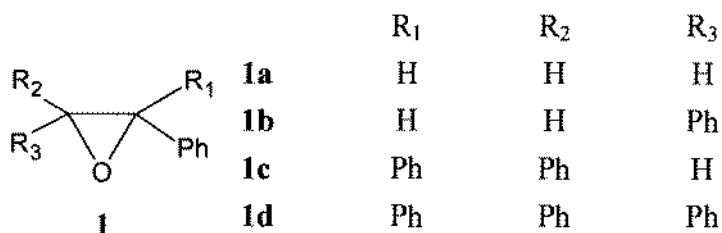


Schéma 1

* correspondant, e-mail : khaled.boujlel@fst.rnu.tn



RESULTATS ET DISCUSSION

A) Oxydation directe à l'électrode de platine

Le voltammogramme du triphényléthylène époxyde **1c** enregistré dans l'acétonitrile sur électrode de platine (Figure 1) présente un seul pic d'oxydation irréversible situé vers 1,7 V par rapport au système Ag/Ag⁺ 0,1 M utilisé comme référence. L'irréversibilité de ce pic s'explique par l'instabilité du radical cation formé après le transfert électronique.

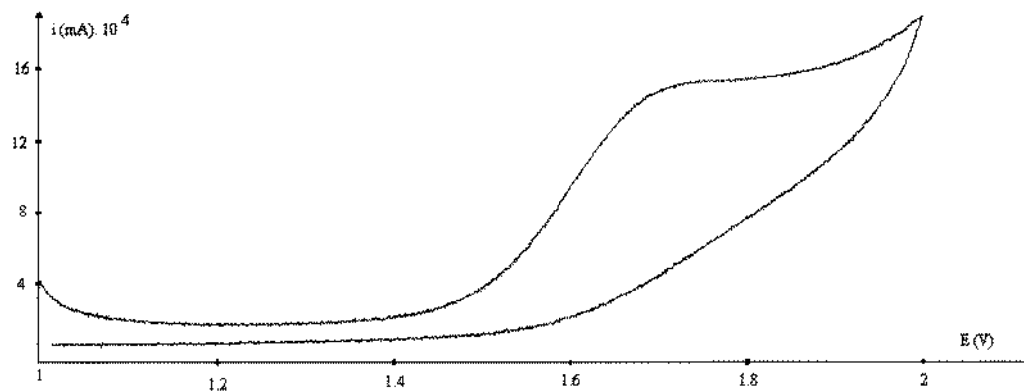


Figure 1: Voltammogramme du composé **1c** dans l'acétonitrile en présence de TBABF₄ 0,1 M sur électrode de Platine ($\phi = 500 \mu\text{m}$). Référence Ag/Ag⁺ 0,1M. Vitesse de balayage $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration $c = 5\cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Les caractéristiques des courbes intensité-potential présentées dans le tableau I montrent que la valeur du potentiel de pic est étroitement liée à la nature des groupements R₁, R₂ et R₃ et que le substrat **1a** n'est pas électroactif dans le domaine de potentiel accessible car le radical cation électrogénéré n'est pas suffisamment stable. En effet la présence des groupements phenyl entraîne une augmentation de la stabilité des radicaux cations électrogénérés et une diminution du potentiel d'oxydation.

Tableau I: Caractéristiques voltampérométriques de quelques époxydes substitués. Acétonitrile-TBABF₄ 0,1 M. Electrode de platine poli ($\phi = 500 \mu\text{m}$). Référence Ag/Ag⁺ 0,1 M. Vitesse de balayage $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration $c = 5\cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Substrat	E_p/V	$i_p/\mu\text{A}$
 1a	--	--
 1b	1.75	1.9
 1c	1.71	1.6
 1d	1.62	1.5

Les valeurs élevées du potentiel de pic (Tableau I) confirment que les époxydes sont difficilement oxydables et ce en accord avec les travaux rapportés ultérieurement sur l'oxydation électrochimique des éthers aliphatiques et cycliques [8] et pour lesquels peu de caractéristiques voltampérométriques sont rapportées car ces composés sont pour la plupart non électroactifs.

L'étude de la variation du courant de pic montre que ce dernier croît avec la vitesse de balayage. La valeur de la pente de la représentation $\log i_p = f(\log v)$ égal à 0.5 environ est en faveur d'un processus de transport de matière sous contrôle diffusionnel.

Par ailleurs le potentiel de pic se déplace vers des valeurs de plus en plus positives quand la vitesse de balayage augmente. Pour des vitesses comprises entre 0,05 et 5 $V.s^{-1}$, la pente de la droite $E_p = f(\log v)$ est égal à 30 mV par décade (Figure 2a); ce qui confirme que la réaction chimique qui suit le transfert de charge est l'étape cinétiquement déterminante. Cette réaction est selon toute vraisemblance une coupure de la liaison carbone-oxygène du radical cation formé après le premier transfert de charge favorisée par la tension du cycle.

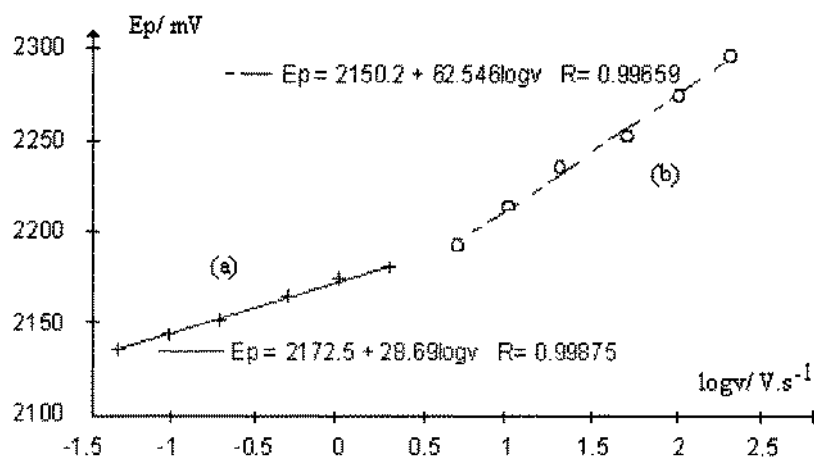


Figure 2: Variation du potentiel de pic du composé **1d** en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Acétonitrile-TBABF₄ 0.1 M. Electrode de platine ($\phi = 500 \mu m$). Référence: Ag/AgCl/Cl⁻ 3 M. Concentration $c = 2 \cdot 10^{-3}$ M.

Pour des vitesses de balayage supérieures à 5 $V.s^{-1}$ (Fig 2b), la pente de la représentation $E_p = f(\log v)$ augmente et devient voisine de 60 mV par décade uniquement pour le substrat **1d**; ce qui prouve que le transfert de charge devient l'étape cinétiquement déterminante. Dans ces conditions il est possible de calculer le coefficient de transfert de charge α pour le composé **1d** car la pente de la droite $E_p = f(\log v)$ est égale à $30/n\alpha$ (n est pris égal à 1 car il s'agit du premier transfert d'électron), on trouve: $\alpha = 0,48$. Pour les composés **1b** et **1c** le calcul du coefficient de transfert de charge α n'a pu être réalisé car la voltamétrie cyclique à grande vitesse de balayage ne nous a pas permis de mettre en évidence une modification du processus cinétiquement déterminant.

D'autre part, l'addition d'eau entraîne en voltammétrie cyclique une augmentation du courant de pic d'oxydation et un léger déplacement du potentiel vers les valeurs négatives (Figure 3). Dans ces conditions, l'eau agit en tant que nucléophile vis à vis du substrat provoquant, par ouverture du cycle, la formation d'un anion plus facilement oxydable que le substrat de départ; ce qui explique l'augmentation de l'intensité du courant de pic. L'augmentation du courant de pic pourrait être expliqué par un transfert d'électron qui passe de 1 Faraday (en absence d'eau) à 2 Faraday (en présence d'eau) à l'interface électrode solution.

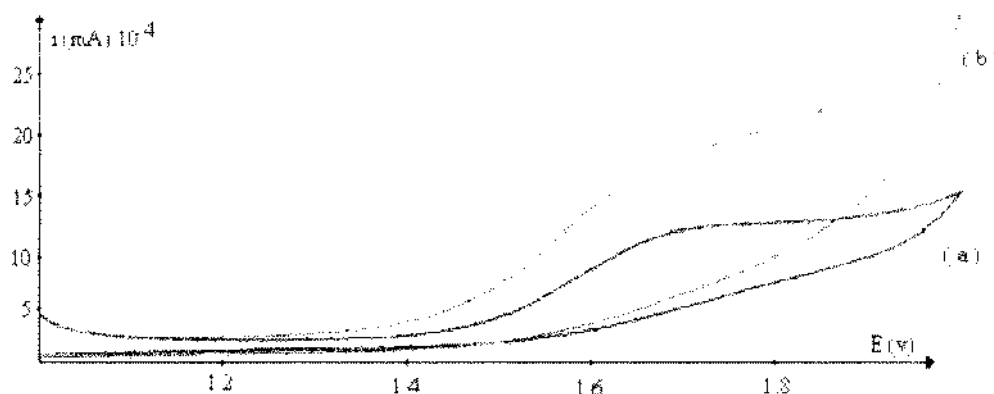


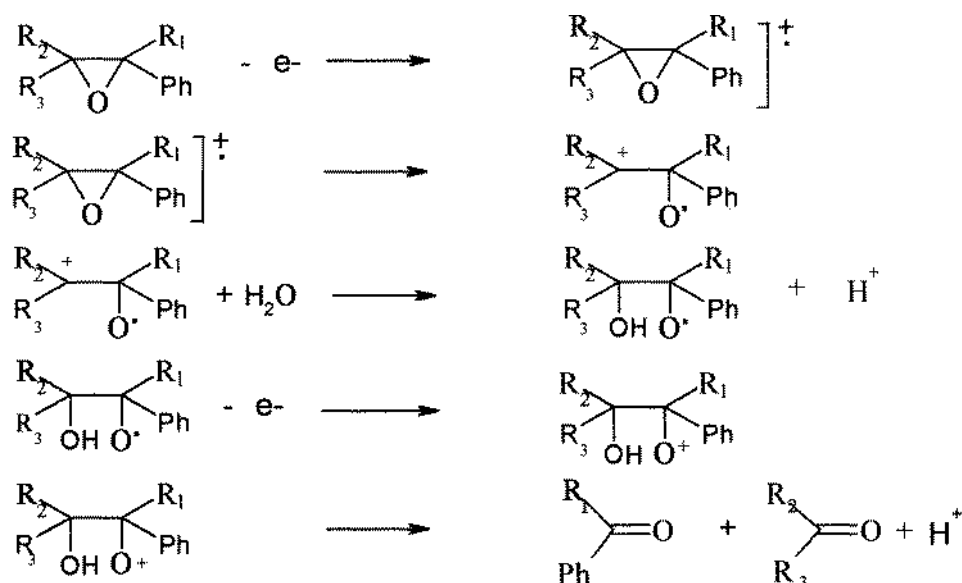
Figure 3: Voltammogrammes réalisés dans l'acétonitrile en présence de TBABF₄ 0,1M. Electrode de platine ($\phi = 500 \mu\text{m}$). Référence: Ag/Ag⁺ 0,1 M. Vitesse de balayage $v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
 (a): Tétraphényléthylène époxyde **1d** à la concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
 (b): composé **1d** + 5 gouttes d'eau.

Les électrolyses préparatives (Tableau II) menées à potentiel contrôlé dans l'acétonitrile en présence d'eau à 5 % (en volume) ont permis d'isoler les aldéhydes et les cétones correspondantes après un transfert de 2 Faraday par mole. L'acide benzoïque mis en évidence dans le cas de l'oxydation du 1,2-diphényléthylène époxyde **1b** provient selon toute vraisemblance de l'oxydation partielle du benzaldéhyde par l'oxygène de l'air.

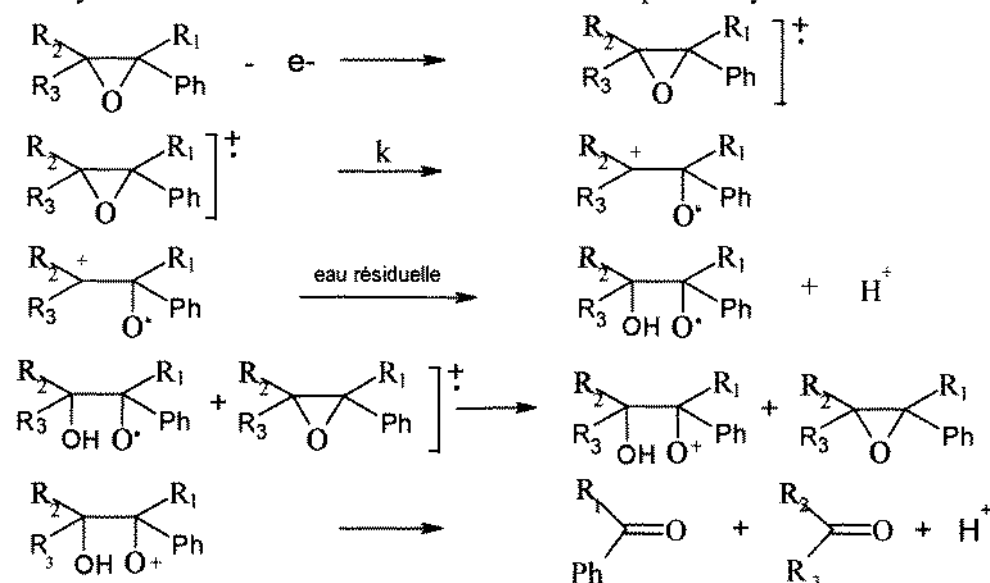
Tableau II: Résultats de l'oxydation à potentiel contrôlé de quelques époxydes substitués. Acétonitrile-eau à 5% en volume-LiClO₄ 0,1 M. Electrode de platine ($S = 6 \text{ cm}^2$). Référence: Ag/Ag⁺ 0,1 M.

Substrats	Potentiel imposé (V)	Quantité d'électricité (F.mol ⁻¹)	Produits (%)
	1.75	1.9	PhCHO 70 PhCO ₂ H 24
	1.71	2.2	PhCHO 32 PhCOPh 65
	1.62	2	PhCOPh 95

L'ensemble de ces résultats est en faveur d'un mécanisme du type ECE, où la réaction chimique est une coupure de la liaison carbone-oxygène favorisée par la grande tension du cycle. Les résultats de l'étude cinétique ainsi que la nature des produits isolés permettent de proposer comme mécanisme d'oxydation le schéma réactionnel suivant:



En absence d'eau les électrolyses préparatives conduisent aux mêmes produits après consommation de 2 Faraday par mole de substrat selon un mécanisme ECE où le radical cation issu du premier transfert d'électron subit une protonation par l'eau résiduelle. Le radical formé est à son tour oxydé directement à l'électrode ou en solution par catalyse rédox.



B) Oxydation par catalyse rédox homogène

Les époxydes peuvent être oxydés par voie indirecte car la réaction chimique qui suit le premier transfert d'électrons est très rapide. Leur oxydation à un potentiel plus faible par le radical cation de la [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phenyl]bis(2,4-dibromophenyl) amine permet non seulement un gain d'énergie mais aussi le calcul des constantes cinétiques des réactions de transfert d'électron en solution.

La figure 4 présente l'évolution des courbes $i = f(E)$ du [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phenyl]bis(2,4-dibromophenyl) amine utilisé comme médiateur (symbolisé par P dans ce qui suit) en présence de concentrations croissantes de l'époxyde **1d**.

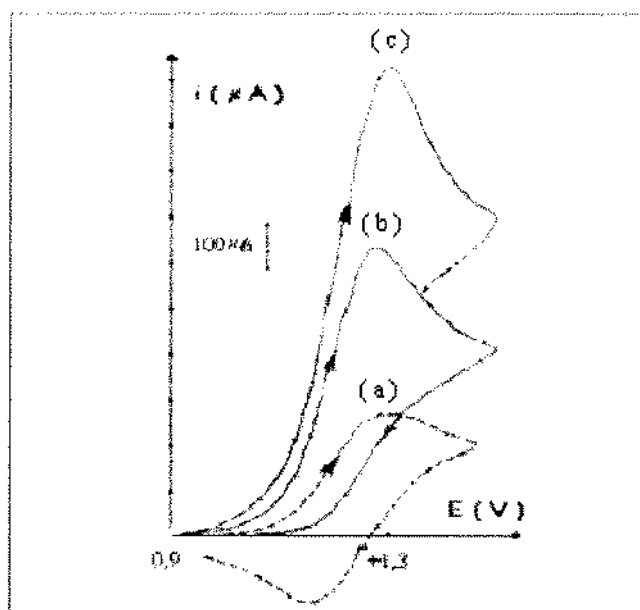
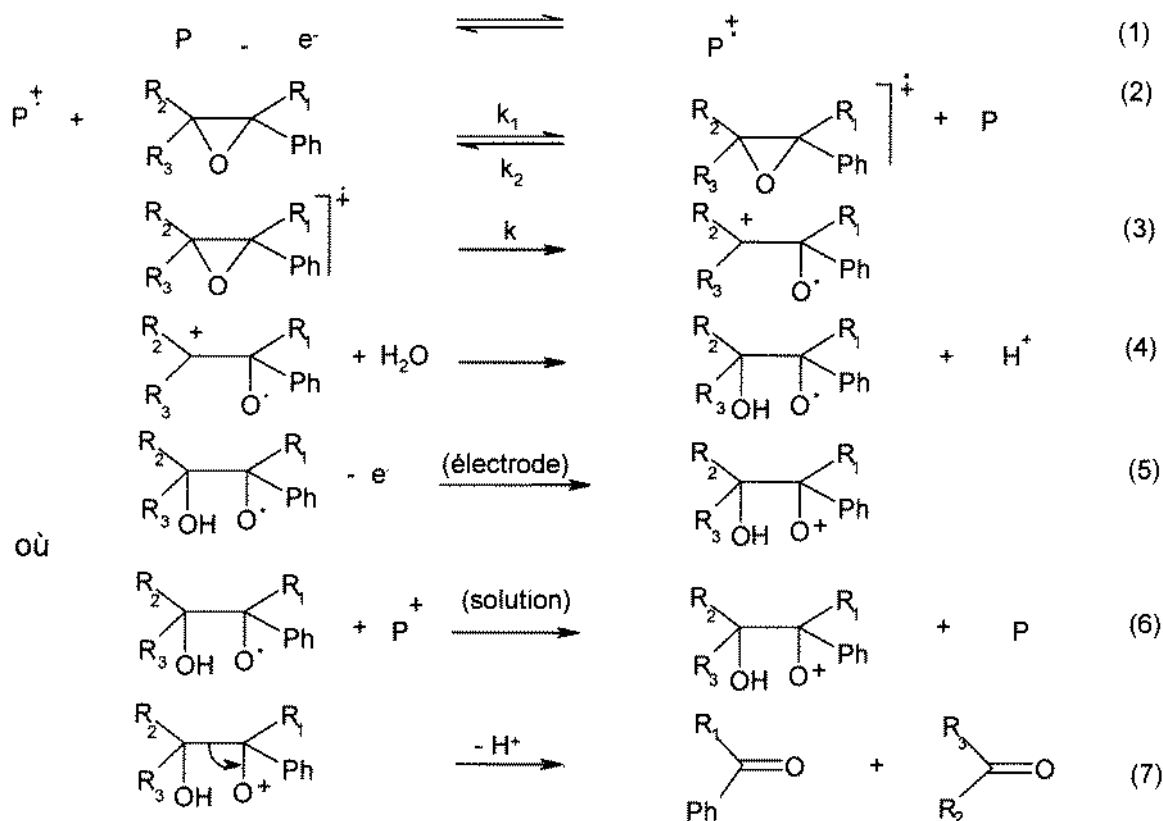


Figure 4: Voltammogrammes du médiateur en présence de quantités croissantes du composé **1d**. Acétonitrile- LiClO_4 0,1 M. Electrode de platine ($\phi = 1$ mm). Référence: Ag/Ag^+ 0,1 M. Vitesse de balayage $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
 (a): [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phényl] bis (2,4-dibromophényl) amine seul. Concentration $c = 7,5 \cdot 10^{-4}$ M.
 (b): Après addition du composé **1d**. Concentration $c = 7,5 \cdot 10^{-4}$ M.
 (c): Après addition du composé **1d**. Concentration $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

L'augmentation importante du courant du pic d'oxydation du médiateur et la perte de sa réversibilité sont compatibles avec un mécanisme du type catalyse rédox où on a une régénération continue du médiateur P.

Le mécanisme suivant peut alors être envisagé:





Signalons que les époxydes **1b** et **1c** ne sont pas oxydables indirectement car la différence entre leurs potentiels d'oxydation et celui du médiateur est supérieure à 0,5 V environ.

Par ailleurs pour déterminer l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique, nous avons étudié l'influence de la concentration du médiateur C_p^0 à vitesse de balayage constante sur la valeur de l'efficacité catalytique i_p/i_p^0 où i_p et i_p^0 sont respectivement le courant de pic du médiateur en présence et en absence du substrat **1d**.

Ainsi, nous avons remarqué qu'à facteur d'excès γ constant, l'accroissement catalytique i_p/i_p^0 augmente pour des concentrations du médiateur inférieures à 2.10^{-3} mol.L⁻¹ (Tableau III).

Dans ce domaine de concentration, le transfert d'électrons en solution (2) est l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique comme le prévoit la théorie [9-10].

Les valeurs de la constante de transfert d'électron en solution k_1 sont calculées (Tableau III) à partir des abaques théoriques [11] donnant la variation de $i_p/\gamma i_p^0$ en fonction de $\log \lambda_1$ et en tenant compte du fait que les époxydes subissent un transfert biélectronique selon un mécanisme du type ECE et non EC. Les paramètres λ , λ_1 et λ_2 sont des constantes de vitesse adimensionnelle données par les relations:

$$\lambda = k \left(\frac{RT}{Fv} \right), \lambda_1 = k_1 \left(\frac{RT}{Fv} \right) C_p^0 \text{ et } \lambda_2 = k_2 \left(\frac{RT}{Fv} \right) C_p^0$$

où v représente la vitesse de balayage et C_p^0 la concentration du médiateur.

Tableau III: Oxydation par catalyse redox homogène du composé **1d** dans l'acétonitrile-TBAF₄ 0,1 M en utilisant la [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phényl] bis (2,4-dibromophényl) amine comme médiateur. Vitesse de balayage: $v = 50$ mV.s⁻¹.

V (mV.s ⁻¹)	C_p^0 (mol. L ⁻¹)	γ	i_p/i_p^0	$\log \lambda_1$	k_1 (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)	$\log k_1$	($\log k_1$)moyen		
50	5.10^{-4}	1	1.25	-0.92	468	2.67	2.69		
		2	1.47	-1.06	336	2.53			
		5	2.14	-1.02	370	2.57			
	1.10^{-3}	1	1.44	-1.06	339	2.53			
		2	2.38	-0.4	775	2.89			
		5	3.98	-0.3	975	2.99			
		1	1.52	-0.6	489	2.69			
		2.10^{-3}	2	2.54	-0.3	487		2.69	
			5	4.13	-0.28	510		2.71	
	100	5.10^{-4}	1	1.18	-1.11	603		2.78	2.88
			2	1.37	-1	776		2.89	
			5	1.85	-1.12	589		2.77	
1.10^{-3}		1	1.30	-0.94	891	2.95			
		2	2.02	-0.58	1024	3.01			
		5	3.41	-0.46	1349	3.13			
2.10^{-3}		1	1.36	-0.86	537	2.73			
		2	2.15	-0.52	589	2.77			
		5	3.60	-0.4	776	2.89			



Les valeurs obtenues pour $\log k_1$ sont pratiquement les mêmes pour les trois valeurs du facteur d'excès γ et de la vitesse de balayage explorée.

Pour des concentrations supérieures à 2.10^{-3} M, la réaction de coupure (3) de l'époxyde **1d** devient l'étape cinétiquement déterminante car l'efficacité catalytique est indépendante de la concentration du médiateur (Tableau IV). L'exploitation des abaques donnant la variation de $ip/2\gamma ip^0$ en fonction de $\log(\lambda\lambda_1/\lambda_2)$ permet la détermination du quotient $k.k_1/k_2$.

Tableau IV: Oxydation par catalyse redox homogène du composé **1d** dans l'acétonitrile-TBAF₄ 0,1 M en utilisant la [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phényl] bis(2,4-dibromophényl) amine comme médiateur. Vitesse de balayage: $v = 100$ mV. s⁻¹.

C_p^0 (mol.L ⁻¹)	γ	ip/ip^0	$ip/2ip^0$	$\lambda\lambda_1/\lambda_2$	kk_1/k_2	$\log[kk_1/k_2]$	($\log[kk_1/k_2]$) moyen
2.10^{-3}	1	1.36	0.68	0.055	0.093	-1.03	-0.85
	2	2.15	0.53	0.087	0.147	-0.83	
	5	3.60	0.36	0.12	0.203	-0.70	
5.10^{-3}	1	1.34	0.67	0.055	0.093	-1.03	-0.81
	2	2.16	0.54	0.091	0.154	-0.81	
	5	3.56	0.35	0.11	0.186	-0.73	

A partir des valeurs trouvées pour k_1 et pour le rapport $k.k_1/k_2$, il est possible d'estimer la valeur de la constante k de la réaction chimique de coupure de la liaison carbone-oxygène (3) du radical cation issu du composé **1d** en admettant que la réaction de transfert d'électron homogène (2) dans le sens inverse possède une constante de vitesse k_2 voisine de la constante limite de vitesse de diffusion k_{diff} . On obtient les valeurs moyennes suivantes:

$$k_1 = 792.7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$kk_1/k_2 = 0.14 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{coupure} = k = 1.76 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

CONCLUSION

Les époxydes substitués sont oxydables directement à l'électrode de platine. Le mécanisme d'ouverture de ces substrats est selon toute vraisemblance du type ECEC où la réaction chimique est une attaque nucléophile par l'eau résiduelle sur le radical cation issu du premier transfert électronique. Les produits d'oxydation ont été identifiés comme faisant partie des dérivés carbonylés.

L'ouverture de ces composés est également possible par transfert d'électrons en solution à partir du radical cation de la [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phényl] bis(2,4-dibromophényl) amine. La «force motrice» de la catalyse est la coupure de la liaison carbone-oxygène favorisée par la tension élevée du cycle, et par la présence dans le milieu réactionnel d'un nucléophile (tel que l'eau).

Par voltammétrie cyclique à grande vitesse, nous avons pu déterminer pour le composé **1d** la constante cinétique de la réaction de transfert d'électron en solution k_1 pour des concentrations du médiateur inférieures à 2.10^{-3} mol.L⁻¹, dans ce domaine de concentration, le transfert d'électrons en solution est l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique.

Nous avons pu également déterminer la constante k de la réaction chimique de coupure de la liaison carbone-oxygène du radical cation pour des concentrations supérieures à 2.10^{-3} M, dans ce domaine de concentration, la réaction de coupure de l'époxyde **1d** devient l'étape cinétiquement déterminante.



PARTIE EXPERIMENTALE:

Substrats

La [2-Bromo-4-(trifluoroacetyl)phenyl] bis(2,4-dibromophenyl) amine a été préparé selon la méthode décrite par S. Dapperheld [12].

Les époxydes ont été préparés par action de l'acide m-chloroperbenzoïque sur l'éthylénique correspondant selon le mode opératoire donné dans la littérature [13].

Solvant

Les oxydations sont réalisées dans l'acétonitrile. Ce solvant d'origine Fluka est séché sur le chlorure de calcium et purifié par distillation. Il est conservé sur alumine préalablement activée à 400 °C pendant quatre heures.

Le perchlorate de lithium et le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (TBABF₄) d'origine Fluka sont utilisés comme électrolyte support sans purification préalable.

Voltammétrie cyclique :

Les voltammogrammes ont été enregistré au moyen d'un potentiostat PAR type MODELE 362 couplé à une table traçante du type X,Y SEFRAM et d'un potentiostat type PST 050 équipé d'un booster HSB (Radiometer). L'électrode de travail est une électrode en platine poli, la référence est constituée par le système Ag/Ag⁺ 0,1 M dans l'acétonitrile et la contre électrode est en carbone vitreux.

Macro électrolyses à potentiel contrôlé

On utilise un montage galvanostatique à trois électrodes et une cellule d'électrolyse à trois compartiments séparés en forme de U avec un compartiment central.

L'électrode de travail est une grille en platine d'environ 6 cm² de surface, l'électrode auxiliaire est une grille de platine ou une plaque de carbone vitreux. On place dans le circuit de l'électrode auxiliaire un intégrateur de courant IG5 N type Tacussel pour déterminer la quantité d'électricité consommée au cours de l'électrolyse. Les électroroxydations à potentiel contrôlé sont réalisées à l'aide d'un potentiostat Radiometer Tacussel type PJT 35-2. A la fin de l'électrolyse, le catholyte est traité à l'eau et extrait trois fois à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Sheart w. Staley dans selective organic transformations volume 2 p 309 et références citées. B.S Thyagarajan editor. Wiley-interscience 1972.
- [2] R. E.Parker et B. W. Rockett; *J. Chem. Soc.*, 1965, 569.
- [3] A. C. Copc, P. A. Trumbull et E. R. Trumbull; *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2840.
- [4] K. Boujlél et J. Simonet; *Electrochim. Acta*; 1979, 24, 481.
- [5] K. Boujlél, P. Martigny et J. Simonet; *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 144, 437.
- [6] K. Boujlél, J. Simonet, J. P. Barnier, C. Girard et J. M. Conia; *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 117, 151.
- [7] M. R. Rifi; *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4442.
- [8] T. Shono et Y. Matsumara; *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2803.
- [9] a- C. P. Andrieux, J. M. Dumas, J. M. Saveant; *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 87, 39.
b- C. P. Andrieux, J. M. Dumas, J. M. Saveant; *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 87, 55.
c- C. P. Andrieux, J. M. Dumas, J. M. Saviant; *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 88, 27.
- [10] C. P. Andrieux, C. Blockman, J. M. Saveant; *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 79, 413.
- [11] J. M. Saveant, K.B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 171, 341.
- [12] S. Dapperheld, E. Steckhan, K. G. Brinkhaus, et T. Esch; *Chem. Berg.*, 1991, 124, 2557.
- [13] N. N. Schwartz et J. H. Blumbergs; *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 97