

## Molécules amphiphiles électroréductibles. Etude de la réduction en milieux aqueux de sulfates d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyle

Laurence Dolenski, Guy Mousset, Christine Mousty\*

Laboratoire d'électrochimie organique, URA 434, 'Thermodynamique et électrochimie en solution',  
Université Blaise-Pascal, 24, avenue des Landais, 63177 Aubière cedex, France

(Reçu le 25 septembre 1995; accepté le 15 janvier 1996)

**Résumé** — Le comportement électrochimique des sulfates d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyle de longueur de chaîne variable ( $3 \leq n \leq 10$ ) a été étudié en solutions aqueuses (pH = 3, 8 et 10). Lors des électrolyses préparatives, les alcools et les pinacols diastéréoisomères sont formés dans des rapports différents en fonction du pH de la solution. Outre ces produits de réduction attendus, on observe en milieu acide la formation d'un autre composé issu d'une réaction de transposition pinacolique. Les quantités relatives des produits de réduction sont comparées à celles obtenues, dans les mêmes conditions, avec les sels d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyl triméthylammonium.

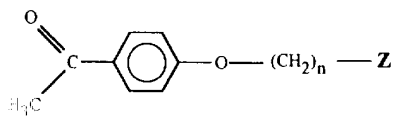
sulfate d'alkyle / molécule amphiphile / cétone aromatique / réduction électrochimique

**Summary** — **Electroreducible amphiphilic molecules: electrochemical reduction of  $\omega$ -(4-acetylphenoxy)alkyl sulfates in aqueous solutions.** The electrochemical behavior of  $\omega$ -(4-acetylphenoxy)alkyl sulfates with different alkyl chain lengths ( $3 \leq n \leq 10$ ) was studied in various aqueous media (pH = 3, 8 and 10). Preparative electrolyses gave alcohols and diastereomeric pinacols in a ratio depending on the pH conditions. Moreover we observed, besides the expected reduction products, the formation in acidic medium of a new compound arising from a pinacolic transposition reaction. The relative quantities of the reduction products were compared to those obtained, under the same conditions, with the corresponding  $\omega$ -(4-acetylphenoxy)alkyl trimethylammonium salts.

alkyl sulfate / amphiphilic molecule / aromatic ketone / electrochemical reduction

### Introduction

Les tensioactifs, molécules possédant un caractère amphiphile lié à la présence d'une partie polaire hydrophile et d'une longue chaîne hydrophobe, sont utilisés depuis longtemps pour solubiliser des composés organiques peu solubles dans l'eau. En électrochimie, ces molécules peuvent avoir une grande influence sur la cinétique et la stéréochimie des réactions du fait de leurs propriétés d'adsorption à l'électrode et/ou de leur possibilité de micellisation [1, 2]. Depuis plusieurs années, nous étudions l'influence des milieux micellaires sur la stéréochimie des produits de réduction de cétones aromatiques. Nous avons en particulier synthétisé et étudié le comportement électrochimique de molécules modèles qui possèdent un groupement électroréductible jouant le rôle de sonde électrochimique, une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue et une tête polaire hydrophile :



Parmi celles-ci nous avons réalisé la synthèse de sulfates d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyle (**Z** =  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  : **1** ( $n = 3$ ) ; **2** ( $n = 8$ ) et **3** ( $n = 10$ )) [3] afin de comparer leur comportement électrochimique avec celui de leurs analogues portant un groupement triméthylammonium (**Z** =  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Br}^-$  : **4** ( $n = 3$ ) et **5** ( $n = 10$ )) [4-6].

Pour ces derniers composés, nous avons montré que le groupement ammonium, chargé positivement, joue un rôle important aussi bien au niveau de l'adsorption à l'électrode de mercure qu'au niveau de la stabilisation des intermédiaires réactionnels [4-6]. En particulier, lors d'électrolyses préparatives réalisées à différents pH et éventuellement en présence d'un autre tensioactif cationique (le bromure de cetyltriméthylammonium), nous avons montré le rôle joué par la micellisation et l'adsorption lors du processus de dimérisation. En milieu basique, lorsque la cétone participe à la formation d'une structure organisée (composé à longue chaîne **5**), la dimérisation a lieu selon un processus radicalaire, tandis que les pinacols sont formés par addition nucléophile si la réduction a lieu à travers un film adsorbé (composé à chaîne courte **4**). Les rapports alcool/pinacols et la stéréochimie de ces derniers varient de manière importante d'un modèle à l'autre [6].

\* Correspondance et tirés à part

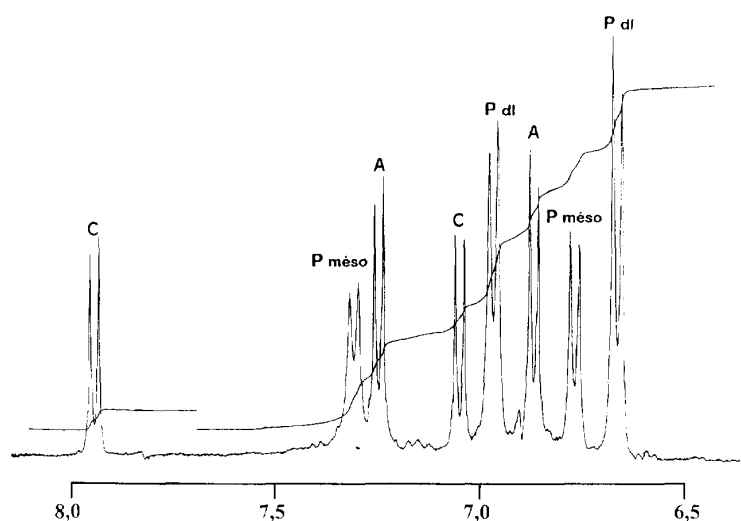
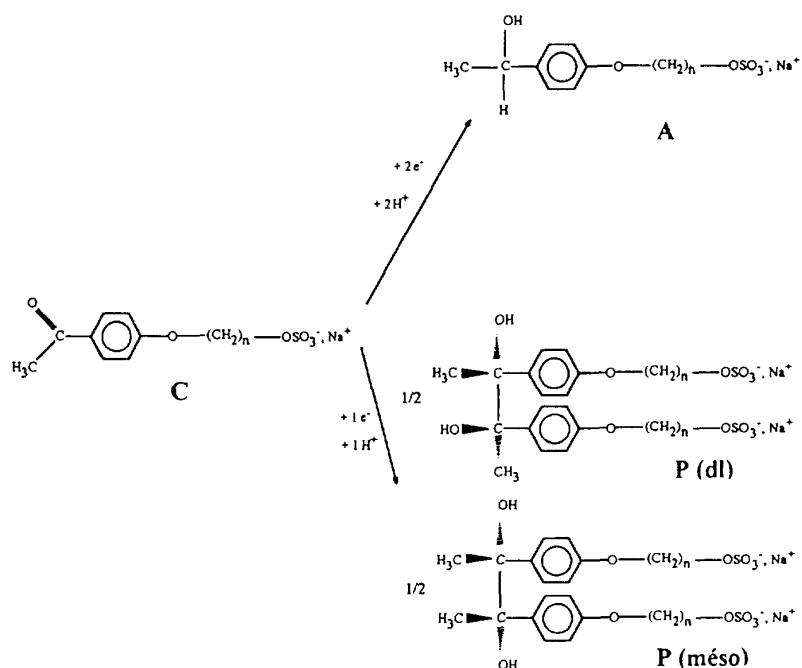


Fig 1. Spectres de RMN  $^1\text{H}$  des produits de réduction de **2** à pH = 10,5 (solvant DMSO- $d_6$ ,  $\delta/\text{TMS}$ ).



## Résultats et discussion

La réduction électrochimique de la fonction cétone des molécules modèles portant un groupement sulfate a été réalisée dans plusieurs solutions tampons afin d'étudier l'influence du pH sur les mécanismes de réaction. En effet, comme pour l'acétophénone, les quantités relatives de pinacols et d'alcool obtenues dépendent du milieu utilisé [7, 8].

Une étude polarographique préliminaire a été réalisée dans les trois solutions tampons à pH = 2,5; 8 et 10,5, pour chaque cétone étudiée **1**, **2** et **3** ( $c = 1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ). Les potentiels de demi-vague ( $E_{1/2}$ ) et les courants limites de diffusion ( $i_d$ ) sont repris dans le tableau I. Les potentiels de réduction sont voisins

quelle que soit la longueur de la chaîne et ils se déplacent vers des valeurs plus négatives en fonction de l'accroissement du pH. Par contre, les courants limites  $i_d$  sont d'autant plus faibles que la chaîne est plus longue. Pour les composés **2** et **3**, qui sont micellissables (leur concentration micellaire critique (CMC) est respectivement  $3 \times 10^{-3}$  et  $4 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ), il faut rappeler que le coefficient de diffusion des micelles est de l'ordre de  $7-8 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  alors que celui des monomères se situe autour de  $5-6 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  [1, 9].

La réduction électrochimique des cétones aromatiques substituées (**C**) peut donner deux types de produits : un alcool (**A**) et des pinacols (**P**), ces derniers comportant deux diastéréoisomères *dl* et *méso*.

**Tableau I.** Données polarographiques des sulfates **1**, **2** et **3** ( $c = 1 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ; NaCl 0,5 mol dm $^{-3}$ ; 45 °C).

pH	Composé	E <sub>1/2</sub> (V)	i <sub>d</sub> (μA)
2,5	<b>1</b>	-1,23	2,84
	<b>2</b>	-1,22	2,48
	<b>3</b>	-1,18	2,24
8,0	<b>1</b>	-1,67	3,04
	<b>2</b>	-1,66	2,80
	<b>3</b>	-1,68	1,84
10,5	<b>1</b>	-1,70	2,44
	<b>2</b>	-1,71	2,04
	<b>3</b>	-1,69	1,24

Les caractéristiques de ces produits purs, obtenues en spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  et en spectrométrie de masse sont données dans le tableau II. L'attribution des diastéréoisomères *dl* et *méso* est réalisée par comparaison avec les spectres de RMN des pinacols de la trifluorométhylacétophénone (TFMA). En effet dans le cas de la réduction de la TFMA, la séparation des produits de réduction sur colonne de silice a permis de les caractériser par chromatographie en phase gazeuse sur colonne chirale (LIPODEX E) et par RMN du proton (solvant DMSO). Les pics correspondant aux hydrogènes aromatiques du pinacol *méso* se situent à champ plus faible que ceux du diastéréoisomère *dl*, cette séquence est inversée pour les protons des fonctions alcool [10]. A l'issue des électrolyses, la bonne résolution des spectres de RMN combinée à des déplacements chimiques distincts pour les hydrogènes aromatiques, nous a permis de doser la quantité de cétone qui n'a pas été réduite, ainsi que celles de l'alcool et des pinacols *dl* et *méso* formés (fig 1).

L'ensemble des résultats des électrolyses pour les trois composés figure dans le tableau III, avec le potentiel d'électrolyse, les pourcentages de cétone (C), d'alcool (A) et de pinacols (P) formés au cours de la réduction électrochimique. La quantité d'électricité consommée au cours des électrolyses ne peut être déterminée de manière précise compte tenu de la proximité de la décharge de l'électrolyte, elle est proche

de 1 F mol $^{-1}$  en milieu acide (pH = 2,5) et basique (pH = 10,5) et de 1,4 F mol $^{-1}$  en milieu neutre (pH = 8). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour la réduction de l'acétophénone (AC) [11] et des sels d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyltriméthylammonium **4** ( $n = 3$ ) et **5** ( $n = 10$ ) [6].

**Tableau III.** Electrolyses préparatives à différents pH.

Composé	pH	Potentiel	% C	% A	% P	P/A	dl/méso
		d'électrolyse (V)					
AC*	2,7	-1,30	15	2	83	41	1,1
	8,0	-1,55	0	77	21	0,3	1,1
	10,8	-1,65	2	19	70	3,6	1,1
1	2,5	-1,23	49	0	51	-	1,0
	8,0	-1,67	0	57	43	0,8	1,0
	10,5	-1,70	14	25	61	2,4	1,3
2	2,5	-1,22	51	12	37	3,1	2,1
	8,0	-1,67	0	62	38	0,6	1,3
	10,5	-1,70	20	34	46	1,3	1,4
3	2,5	-1,20	44	13	43	3,3	2,3
	8,0	-1,68	0	42	58	1,4	2,0
	10,5	-1,70	41	19	40	2,1	2,1
4 <sup>#</sup>	2,7	-1,30	15	23	62	2,7	2,0
	8,0	-1,62	0	80	20	0,3	1,1
	10,3	-1,65	0	25	75	3,0	◆
5 <sup>#</sup>	2,7	-1,35	10	0	90	-	2,0
	8,0	-1,60	0	76	24	0,3	1,3
	10,3	-1,65	0	74	26	0,3	1,4

\* : résultats d'électrolyses de l'acétophénone en milieu aqueux, présence de sous-produits à pH 8 (2 %) et pH 10 (9 %) [11].

<sup>#</sup> : résultats d'électrolyses des  $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyltriméthylammonium **4** ( $n = 3$ ) et **5** ( $n = 10$ ) [6].

◆ : *méso* non observé.

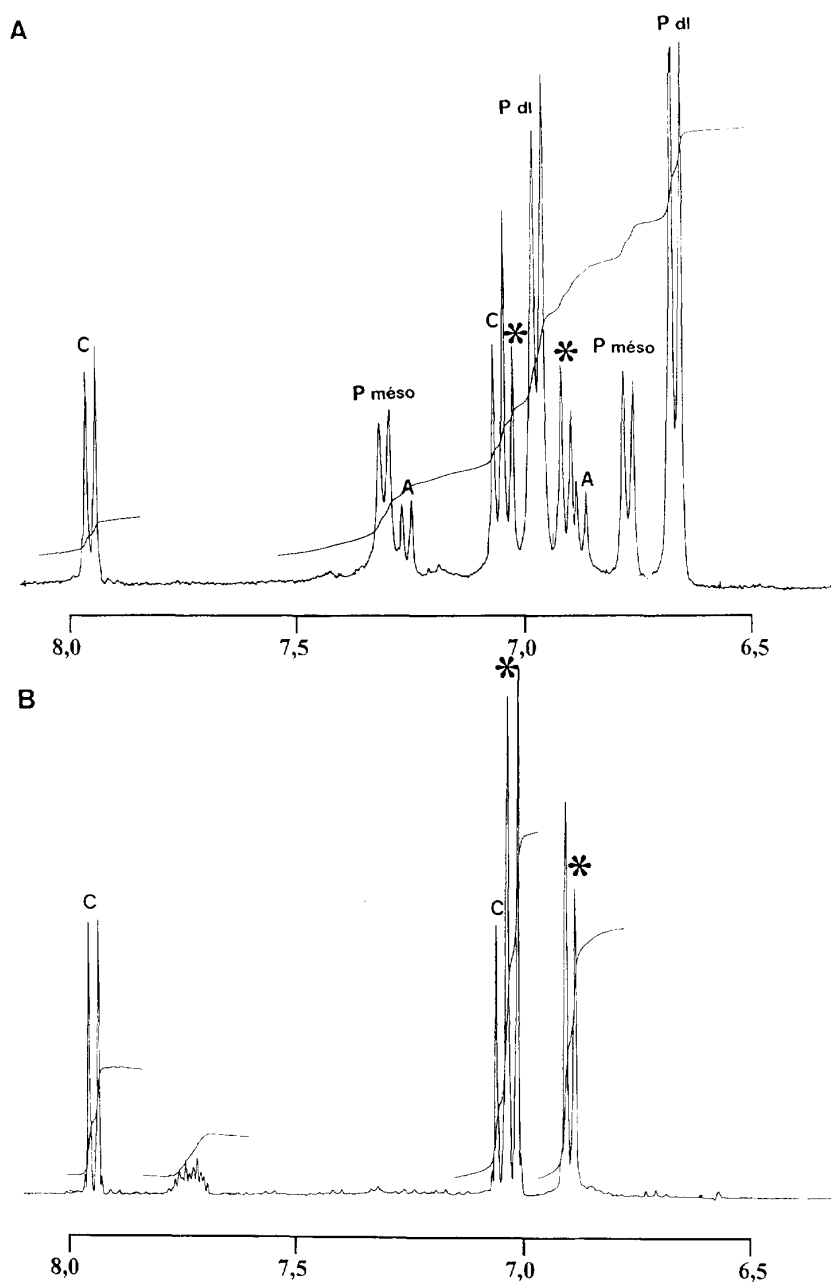
#### Milieu acide

La formation préférentielle du pinacol à pH acide est conforme aux mécanismes décrits pour l'acétophénone [8]. Dans ces conditions, c'est la forme protonée de la cétone qui est réduite et le transfert électronique

**Tableau II.** Caractéristiques de RMN  $^1\text{H}$  et de masse des cétones **1**, **2** et **3** et de leurs produits de réduction.

Composé	H <sub>arom</sub>	OH	CHOH	$\Phi\text{OCH}_2$	$\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-2</sub>	Masse*
<b>1</b>	7,95-7,05	-	-	4,15	3,95	2,55	2,05	273
A1	7,21-6,85	5,02	4,62	3,95	3,85	1,25	1,95	275
P1 <sub>dl</sub>	6,94-6,65	4,84	-	3,95	3,85	1,36	1,95	274
P1 <sub>méso</sub>	7,30-6,75	4,70	-	3,95	3,85	1,21	1,95	
<b>2</b>	7,95-7,05	-	-	4,10	3,75	2,55	1,75 1,55 1,45 1,35	343
A2	7,20-6,83	5,03	4,64	3,90	3,65	1,25	"	345
P2 <sub>dl</sub>	6,92-6,62	4,84	-	3,90	3,70	1,37	"	344
P2 <sub>méso</sub>	7,26-6,73	4,71	-	3,90	3,70	1,23	"	
<b>3</b>	7,95-7,05	-	-	4,10	3,75	2,55	1,75 1,55 1,45 1,35	371
A3	7,20-6,83	5,00	4,63	3,90	3,65	1,25	"	373
P3 <sub>dl</sub>	6,92-6,62	4,84	-	3,90	6,65	1,37	"	372
P3 <sub>méso</sub>	7,27-6,73	4,71	-	3,90	3,65	1,23	"	

\* Masse déterminée pour la forme R-OSO $_3^-$  en ionisation électrospray, Pinacols :  $m/2Z$ .



**Fig 2.** Spectres de RMN  $^1\text{H}$  des produits de réduction de **3** à pH = 2,5 (solvant  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta/\text{TMS}$ ).

a) avant traitement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$

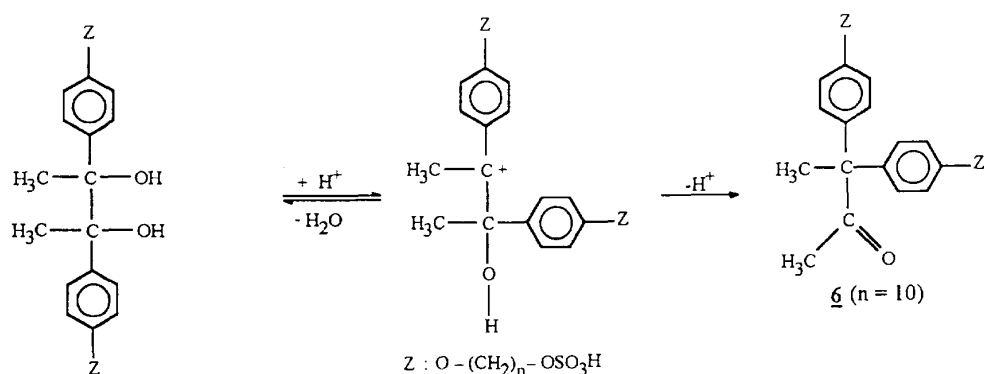
b) après traitement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

\* : signaux correspondants à **6**.

conduit à un radical neutre. Celui-ci peut difficilement capter un deuxième électron au potentiel appliqué précédemment qui n'est pas suffisamment négatif pour permettre sa réduction en anion. La duplication de deux radicaux neutres est alors prépondérante et conduit, en milieu acide, à la formation des pinacols diastéréoisomères.

L'analyse des spectres de RMN  $^1\text{H}$  pour les réductions en milieu acide révèle cependant l'existence de pics supplémentaires au niveau des hydrogènes aromatiques

pour les dérivés **2** et **3**. Ainsi, trois pics situés à 6,97, 6,86 et 6,84 ppm sont très nets pour **3** (fig 2) et constituent un motif AA'BB' dont la partie à champ faible est partiellement superposée avec le motif similaire de la cétone de départ. Ce signal correspond, en milieu acide, à la présence d'un produit différent des composés normalement attendus pour la réduction. Pour l'expliquer, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une transposition pinacolique intervenant en milieu acide, dont le mécanisme est le suivant :



Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des électrolyses du dérivé **3** à pH 2,5 pour différentes concentrations ( $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  M) dans le but de déterminer l'évolution de la quantité de dérivé cétonique **6** en fonction de celle des pinacols formés lors de la réduction électrochimique. Les pourcentages des produits de réduction déterminés par RMN  $^1\text{H}$  sont regroupés dans le tableau IV.

**Tableau IV.** Electrolyses en milieu acide du dérivé **3** à différentes concentrations.

<i>m</i> (mg) <i>c</i> (mol dm <sup>-3</sup> )	200 $5 \times 10^{-3}$	400 $1 \times 10^{-2}$
Durée de l'électrolyse (h)	6	8
Electricité consommée (F mol <sup>-1</sup> )	1	1,1
% cétone	<b>21</b>	<b>39</b>
% alcool	13	11
% pinacol	54	43
% <b>6</b> ( <i>n</i> = 10)	<b>12</b>	<b>6</b>
dl/méso	2,4	2,3

Le pourcentage en produit **6** permet d'évaluer l'importance de la réaction secondaire en milieu acide en fonction de la concentration initiale en cétone. Nous constatons que la proportion en **6** augmente avec le pourcentage de pinacols formés. En effet, pour la plus faible concentration en cétone de départ ( $5 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>), on obtient un plus fort pourcentage de pinacols du fait que l'inhibition de la réduction électrochimique est plus faible (vide infra). Dans ce cas, le pourcentage en produit **6** est multiplié par deux par rapport à celui obtenu pour la concentration  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>.

D'autre part, pour apporter une preuve supplémentaire en faveur de la réaction de transposition, nous avons traité par de l'acide sulfurique (1 mol dm<sup>-3</sup>), les produits de réduction issus de l'électrolyse du composé **3** en milieu acide (voir partie expérimentale). Après trois heures de contact à 50 °C, le mélange réactionnel est analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (*J* mod). Les signaux correspondant aux pinacols ont totalement disparus et la proportion de composé **6** par rapport à la cétone de départ non réduite a nettement augmenté (fig 2). En effet, on observe sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$ , en plus des signaux caractéristiques de la cétone, les pics déjà cités précédemment et situés dans la zone des hydrogènes

aromatiques à 6,97, 6,86 et 6,84 ppm ainsi qu'un signal singulet à 2,05 ppm attribué au groupement CH<sub>3</sub>-CO-C du composé **6**. Sur le spectre de  $^{13}\text{C}$  obtenu après traitement, on voit apparaître un pic à 209,0 ppm correspondant au groupement CH<sub>3</sub>-CO-C et deux pics à 26,0 et 27,2 ppm correspondant respectivement aux

groupes méthyle de  $\text{CH}_3-\text{C}(\phi)_2$  et CH<sub>3</sub>-CO-C.

L'hypothèse d'une transposition pinacolique en milieu acide semble donc confirmée par ces résultats, l'importance de cette réaction secondaire augmentant avec le pourcentage de pinacol présent dans les produits de réduction.

#### Milieu basique

En milieu faiblement basique (pH = 8), la différence entre les quantités d'alcool et de pinacols est moins importante que pour l'acétophénone [11]. On observe malgré tout une formation prépondérante de l'alcool pour **1** et **2**. Pour une valeur de pH faiblement basique, la cétone est réduite à un potentiel plus négatif qu'en milieu acide avec formation du radical anion qui, après protonation, conduit au radical neutre. Celui-ci peut alors être facilement réduit au potentiel appliqué et conduire au carbanion qui, une fois protoné, donne l'alcool. Pour le composé **3** micellisable, le résultat est différent : il se forme plus de pinacols que d'alcool. Ce résultat implique qu'à l'issue du premier transfert d'électron, la réaction de duplication soit favorisée aux dépens d'un second transfert intervenant après protonation. Cette évolution est à l'opposé de celle observée avec le sel d'ammonium quaternaire correspondant **5** pour lequel 74 % d'alcool sont obtenus à ce pH [6].

Ces deux sels porteurs de charges de signes opposés possèdent une longue chaîne alkyle de dix carbones et une partie hydrophile anionique ou cationique et ont tous les deux la particularité de former des micelles. Cependant, dans le cas des ammoniums quaternaires, un repliement de la chaîne hydrocarbonée permet une interaction entre le groupement cationique situé dans la couche de Stern de la micelle et le radical cétyle (schéma 1a). La paire d'ions ainsi formée peut être plus facilement réduite pour conduire à l'alcool. Dans le cas des sulfates, ce retournement n'est pas envisageable en raison des répulsions électrostatiques entre l'oxygène du

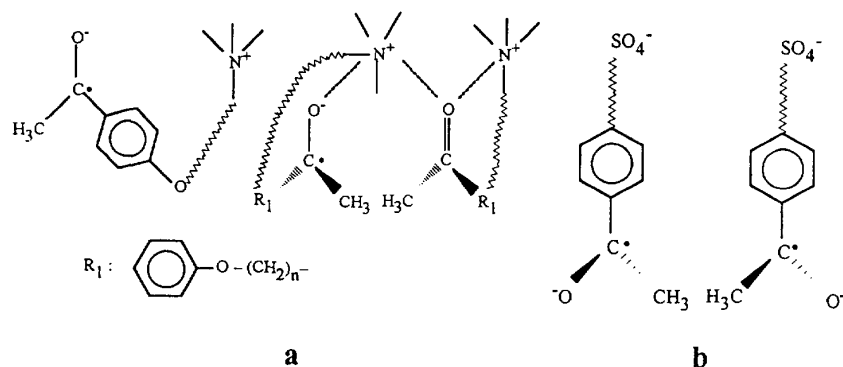


Schéma 1

radical anion chargé négativement et le groupement sulfate (schéma 1b). Le radical est de ce fait localisé plus profondément dans le cœur hydrophobe de la micelle, ce qui défavorise la protonation et par conséquent le deuxième transfert électronique. Un mécanisme de duplication radicalaire peut alors intervenir comme celui observé en milieu non aqueux [3].

Bien que le dérivé **2** forme également des micelles, la quantité d'alcool formé reste majoritaire. En effet la (CMC) de ce composé est élevée ( $3 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ) et son caractère amphiphile est dès lors moins prononcé que pour le composé **3** (CMC =  $5 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ ) d'où un résultat intermédiaire entre le sel d'ammonium **4** et le sulfate **3**.

En milieu plus fortement basique (pH = 10), le rapport P/A est supérieur à 1, mais reste toujours inférieur à la valeur obtenue pour l'acétophénone [11], les répulsions électrostatiques entre les charges négatives défavorisant la réaction de dimérisation. A ces valeurs de pH, la protonation du carbanion intermédiaire reste cependant minoritaire par rapport à la réaction de dimérisation.

#### Rapport *dl*/mésos

Dans le cas des sels d'ammonium quaternaires [6], une dimérisation diastéréosélective était observée. Pour le dérivé **5**, le rapport *dl*/mésos était compris entre 1,3 et 2 suivant le pH. Pour le dérivé à chaîne courte **4**, la formation exclusive du diastéréoisomère *dl* était observée en milieu basique. L'interprétation de ces résultats repose sur les travaux de Stocker et Jenevein [12] qui postulent que les interactions stériques entre deux groupements méthyle sont plus importantes qu'entre un méthyle et un noyau aromatique. La présence de groupements ammonium quaternaire entraîne la formation d'associations sous forme de paires d'ions avec le radical ou l'anion cétyle (schéma 1a), dans lesquelles les interactions stériques sont minimisées lorsque les deux méthyles sont en position *anti*. Cette orientation préférentielle conduit au diastéréoisomère *dl* du pinacol.

Dans le cas des sulfates, il ne peut y avoir formation de paires d'ions car les deux groupements ioniques sont tous les deux chargés négativement. Cela se vérifie avec le rapport *dl*/mésos pour le dérivé **1** : il y a pratiquement autant des deux diastéréoisomères et ce

quel que soit le pH. Les formes monomères en solution aqueuse présentent une orientation plus aléatoire des molécules dont la dimérisation conduit aux deux diastéréoisomères *dl* et *mésos* avec une probabilité semblable. Par contre, le rapport *dl*/mésos augmente avec la longueur de chaîne. Nous observons une dimérisation diastéréosélective d'autant plus marquée que le nombre de CH $_2$  est élevé. Pour le composé **3**, les rapports *dl*/mésos sont compris entre 2,0 et 2,3 selon le pH.

La formation de micelles avec le dérivé à longue chaîne donne une orientation préférentielle à ces dernières. En raison des répulsions électrostatiques entre les groupements sulfate et alcoolate, la longue chaîne alkyle et le radical fixé à son extrémité sont situés dans le cœur de la micelle (schéma 1b). Il y a restriction de la rotation des chaînes et les radicaux se placent de façon à limiter les interactions stériques entre les deux méthyles. Le diastéréoisomère *dl* se forme alors majoritairement.

#### Phénomènes d'autoinhibition

Toutes les cétones étudiées (**1**, **2** et **3**) ont présenté un comportement particulier au cours des électrolyses réalisées en milieu acide (pH = 2,5) ou basique (pH = 10,5). Celles-ci ne peuvent être menées à leur terme et une quantité importante de dérivé carbonyle est présente dans les produits de réduction (jusqu'à 51 %) (tableaux III et IV). Ces caractéristiques peuvent être reliées à un phénomène d'autoinhibition résultant des propriétés tensioactives de ces molécules.

Cette hypothèse a pu être vérifiée par polarographie (fig 3), en comparant les courbes obtenues avec la cétone

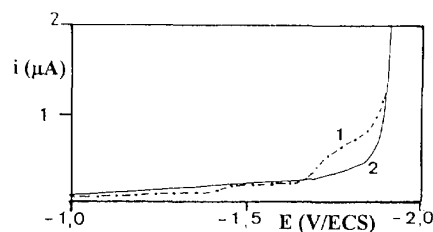


Fig 3. Étude polarographique en milieu basique de **3** ( $2 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ )

- 1) en absence de produits de réduction
- 2) en présence de pinacols et d'alcool.

**3** pour une concentration identique à celle correspondant aux 40 % de cétone restant à la fin d'une électrolyse (courbe 1) avec celle obtenue en présence des produits de réduction (courbe 2). La hauteur de la vague polarographique correspondant à la réduction de la cétone diminue fortement lorsque celle-ci est en présence de ses produits de réduction.

Par ailleurs nous avons montré qu'au potentiel de réduction en milieu acide ( $E_{\text{appl}} = -1,20 \text{ V}$ ), les cétones mais aussi les pinacols sont toujours adsorbés à l'électrode de mercure [13]. Si l'inhibition de la réduction électrochimique de la cétone en milieu acide résulte de son adsorption à la surface de l'électrode de mercure, des électrolyses réalisées à des concentrations variables en dérivé électroréductible devraient donner un pourcentage de cétone restant en fin d'électrolyse d'autant plus élevé que la concentration initiale en produit est importante. Reprenant les résultats présentés dans le tableau IV, on remarque que la quantité de cétone restant en fin d'électrolyse augmente avec la concentration initiale en dérivé électroréductible ( $5 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Le pourcentage élevé de cétone dans les produits de réduction traduit donc bien une inhibition de la réaction électrochimique, probablement due à des phénomènes d'adsorption à l'électrode de mercure.

## Conclusion

La synthèse de tensioactifs électroréductibles anioniques a permis de compléter l'étude du comportement de molécules modèles comportant une partie hydrophobe cationique. La formation de micelles pour les dérivés à longue chaîne hydrocarbonée a une influence sur le taux de pinacols et d'alcool formés et permet une dimérisation diastéréosélective. En effet, la formation de micelles avec le groupement sulfate situé dans la couche de Stern fixe la localisation du groupement électroréductible dans le cœur de la micelle. La protonation et le deuxième transfert électronique conduisant à l'alcool sont alors défavorisés aux dépens de la formation des pinacols. De même, la formation de micelles favorise l'orientation des chaînes où les interactions stériques sont minimisées conduisant majoritairement aux diastéréoisomère *dl* des pinacols.

Outre les phénomènes d'autoinhibition observés spécialement avec les composés à longue chaîne **2** et **3**, il faut souligner leur comportement particulier en milieu acide. En effet les pinacols subissent à ce pH une réaction secondaire de transposition pinacolique que nous n'avons jamais observée auparavant.

## Partie expérimentale

Les sulfates d' $\omega$ -(4-acétylphénoxy)alkyle ont été synthétisés suivant le mode opératoire publié précédemment [3]. En électrochimie, nous avons utilisé des solutions tampons phosphate (pH = 2,5 et 10,5) et carbonate pour le pH = 8. La force ionique du milieu est maintenue constante à  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  par l'addition de NaCl.

Les CMC des deux composés à longue chaîne hydrocarbonée **2** ( $n = 8$ ) et **3** ( $n = 10$ ) ont été déterminées comme décrit précédemment [13] par mesure de tension interfaciale dans les solutions d'électrolyte utilisées en électrochimie ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  en NaCl) et à  $47^\circ\text{C}$ , en raison du point de

Krafft élevé de ces deux derniers tensioactifs. Les valeurs de la CMC pour les dérivés **2** et **3** sont respectivement  $3 \times 10^{-3}$  et  $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Les études polarographiques ont été réalisées sur un appareil PRG5 de Tacussel. Le tube capillaire a, en circuit ouvert, un débit de  $0,64 \text{ mg s}^{-1}$ , pour une hauteur de colonne de mercure de 50 cm, la période imposée est de 1 s. Tous les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Toutes les macroélectrolyses ont été effectuées avec un potentiostat Tacussel PRT100-1X associé à un intégrateur Tacussel IG5-N. Pour éviter la migration des ions sulfate vers l'anode, nous avons utilisé une cellule à trois compartiments en H équipée de membranes semi-perméables aux ions, une anionique et une cationique (IONAX), l'électrode de travail étant une nappe de mercure de  $9,6 \text{ cm}^2$  et la contre-électrode en carbone. Les électrolyses ont été réalisées sous atmosphère d'argon à température constante ( $45^\circ\text{C}$  pour **1** et **2** et  $50^\circ\text{C}$  pour **3**) sur 400 mg de produit dissous dans  $100 \text{ cm}^3$  de solution tampon.

Une analyse polarographique sur un prélèvement de  $1 \text{ cm}^3$  de solution en début et en fin d'électrolyse permet de contrôler l'avancement de la réaction. En fin d'électrolyse, le milieu réactionnel est neutralisé, puis l'eau est évaporée au lyophilisateur. Le solide blanc recueilli est extrait avec de l'éthanol à reflux. La filtration des sels inorganiques insolubles et l'évaporation du solvant nous permettent de récupérer les produits de réaction. La présence d'un groupement sulfate ne permettant pas la séparation sur colonne de silice, nous avons séparé l'alcool des pinacols en jouant sur leur différence de solubilité dans le butan-1-ol. Une extraction à température ambiante pendant une nuit avec du butan-1-ol nous a permis de récupérer l'alcool pur car lui seul est soluble à froid dans ce solvant. Le résidu solide est ensuite repris par du butan-1-ol et chauffé à reflux ( $120^\circ\text{C}$ ) pendant une nuit. La filtration puis l'évaporation du solvant du filtrat nous ont permis de recueillir les pinacols. Ces produits purs ont été caractérisés par RMN ( $^1\text{H}$ , solvant DMSO  $d_6$ , Bruker AC400) et par spectrométrie de masse (ionisation électrospray) au Service Central d'Analyse du CNRS. Compte tenu du caractère très hygroscopique des alcools et pinacols, nous n'avons pas pu faire d'analyses élémentaires sur ces composés.

L'hypothèse de la transposition pinacolique a été vérifiée grâce à l'expérience suivante : 100 mg des produits de réduction issus de l'électrolyse du composé **3** en milieu acide sont mis en solution dans  $20 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). La solution est agitée et chauffée 3 h à  $50^\circ\text{C}$  (température de l'électrolyse). Après neutralisation, l'eau est évaporée au lyophilisateur. Le résidu solide est ensuite extrait à l'éthanol dans les mêmes conditions que pour les électrolyses. Après filtration et évaporation du solvant, on récupère 60 mg de produit que nous avons analysés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (*J* mod).

## Références

- Mackay RA, *Colloids and surface A : Physicochem Eng Aspects* (1994) 82, 1-28
- Thomalla M, *Electrochemistry in Colloids and Dispersion*, Mackay RA, Texter J Eds, VCH, New York, 1992, pp 273-289
- Besombes JL, Cheminat B, Mousset G, Mousty C, *Bull Soc Chim Fr* (1992) 129, 513-522
- Mousty C, Pouillen P, Mousset G, *J Electroanal Chem* (1987) 236, 253-265
- Mousty C, Mousset G, *J Colloid Interface Sci* (1989) 128, 427-436
- Mousty C, Cheminat B, Mousset G, *J Org Chem* (1989) 54, 5377-5380

- 7 Laviron E, *Coll Czech Chem Commun* (1965) 30, 4219-4236
- 8 Honorat A, Martinet P, *Electrochim Acta* (1983) 128, 1703-1711
- 9 Zana R, Mackay RA, *Langmuir* (1986) 2, 109-113
- 10 Liotier E, Mousset G, Mousty C, *Can J Chem* (1995) 73, 1488-1496
- 11 Prime R, Mémoire du CNAM (1990)
- 12 Stocker JH, Jenevein RM, *J Org Chem* (1968) 33, 294-297
- 13 Besombes JL, Mousset G, Mousty C, *J Electroanal Chem* (1993) 349, 127-139