

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MENTOURI
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire
Présenté devant

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Spécialité : analyse, synthèse et environnement

Option : électrochimie organique

Par :

Mme : Hammoud Thauraya née Benmechri

PREPARATION DES AMINES PAR ELECTROREDUCTION DES
ALDHYDES ET CETONES

Soutenu le : 10 juillet 2008

Devant le jury constitué de :

Mr. A. BELATTAR

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. A. CHIBANI

Rapporteur

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. C. MOUATS

Examineur

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Mr. K. DJEBBAR

Examineur

Professeur à l'université Mentouri de Constantine.

Président

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail colossal et voluptueux.

A mes mères ABIDA et DJAMILA ; qu'avec leurs sacrifices incessant. Que dieu vous protège, et vous garde pour nous.

A la mémoire de mes pères AISSA et BOUZID, vous vous resterez toujours dans nos cœurs.

A mon marie, pour son soutien qui m'a été très précieux. Qu'il trouve dans ce mémoire le témoignage de ma profonde gratitude. Que dieu te protège et t'accorde les titres les plus honorables.

A mes chers enfants YASSER et CHAKIB.

A mes frères et sœurs, à ma belle mère NAFISSA et mes belles sœurs.

A mes amies intimes, qui ont été plus que des sœurs, MOUNA, MOUNIA, ZAHARA, a qui j'éprouve une grande amitié.

A mes collègues de la promotion, et les membres de nos laboratoire.

En revanche, toutes les efforts déployés à mon égard, ne sont que des fruits recueillies à la suite des efforts fournis par tous mes enseignants.

REMERCIEMENTS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et de Mesures physico-chimiques du département de chimie, sous la direction de monsieur A. CHIBANI.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail et pour la bienveillance dont il m'a constamment fait preuve à mon égard.

Je tiens également à remercier Monsieur A. BELATTER, professeur à l'université de CONSTANTINE en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

Monsieur C. MOUATS, professeur à l'université de CONSTANTINE, m'a fait un grand honneur en acceptant de juger ce travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur K. DJEBBAR, professeur à l'université de CONSTANTINE qui m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à M^{elle} Boulakroune Mina et M^{elle} Fadhila pour leurs soutien moral.

En fin, je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à mes copines, et mes collègues qui m'ont encouragé par leurs réconforts dans mes moments les plus difficiles, pour la gentillesse qu'ils m'ont témoignée et pour l'ambiance qu'ils ont su créer.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse de magister.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I	
BIBLIOGRAPHIE	
Introduction	12
I- Les techniques instrumentales d'électrochimie	
I-1- La polarographie	13
I-1-1- Description et définition	13
A- Electrode de référence	14
B- Micro-électrode	14
C- Lois régissant la polarographie classique	15
D- Appareillage de mesure	17
I-2- L'électrolyse ou coulométrie	20
I-2-1- Principe de la méthode	20
I-2-2- La cellule d'électrolyse	21
II- Les techniques instrumentales d'identification	
II-1- Introduction	24
II-2- Infra rouge	24
II-3- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	24
III- L'application d'électroreduction en chimie organique	27
IV- La synthèse des amines (secondaires)	
IV-1- Introduction	29
IV-2- La synthèse des amines par voie chimique	29
IV-3- La synthèse des amines par voie électrochimique	31
A- L'électroreduction des cétones et des aldéhydes	31
B- Procédures	31
C- Interprétation	36
IV-4- Conclusion	37

CHAPITRE II

ESSAIS D'OBTENTION DES AMINES SECONDAIR

Introduction	39
I- Conditions opératoires	39
II- Polarogramme d'électrolyte support	41
III- L'obtention des amines	42
III-1- A partir des imines	42
A- Synthèse du Benzalaniline	42
B- Réduction du Benzalaniline	43
B1- Etude polarographique	43
B2- Electrolyse en milieu acide	46
III-2- A partir des aldéhydes	48
A- Réduction de la Benzaldéhyde	48
III-3- A partir des cétones	51
A- Réduction du benzophénone	51
A-1- Etude polarographique	53
A-2- Réduction préparative	57
- En milieu tampon ammoniacal	57
- En milieu tampon éthylamine	59
B- Réduction del'acétophénone	62
B-1- Etude polarographique	62
C- Réduction du P- methylacétophénone	65
C-1- Etude polarographique	65
III-4- Influence de la concentration de l'amine primaire	
A- Etude polarographique	70
C- Etude d'influence	70

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DES PRODUITS

I- Techniques utilisées	
I-1- Spectrométrie IR	80
I-2- Spectrométrie RMN	80
I-3- Chromatographie	80
I-4- Point de fusion	80
II- Caractéristique des produits	81
CONCLUSION GENERALE	96
REFERENCES	98
RESUMES	102

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les amines secondaires sont d'une grande importance dans le domaine organique. En effet elles peuvent être utilisées soit:

- ∅ Comme intermédiaire pour la préparation des substances biologiquement actives.
- ∅ Comme auxiliaires chiraux pour la synthèse asymétrique.

La synthèse d'une amine secondaire peut être obtenue à partir d'une imine correspondante ; on accède généralement aux imines par condensation des amines premières avec des aldéhydes ou des cétones [Ridha ; 2000].

En général l'amination réductrice est effectuée avec des produits coûteux comme "le cyanoborohydrure de sodium" ou "l'hydrogène" en présence de catalyseurs comme le platine, le palladium et le nickel.

L'électrosynthèse permet de préparer les amines secondaires avec un bon rendement en appliquant un potentiel de travail correspondant à la vague de l'imine plus facilement réductrice que celle d'une fonction carbonyle, en présence d'une solution d'amine primaire sur cathode de mercure [Pienemann ; 1987].

Notre étude consiste à déterminer les conditions opératoires par polarographie sur des solutions de concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹. En effet, l'étude polarographique a montré la présence d'une vague d'imine.

- Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, nous donnerons dans la première partie (chapitre I) une présentation des méthodes électrochimiques et d'identifications utilisées. Nous présenterons ensuite l'application de l'électroreduction en chimie organique et la synthèse des amines secondaires par voie chimique et électrochimique (étude bibliographique).

- La deuxième partie (chapitre II) est consacrée à des essais d'obtention des amines aromatiques issues de la réduction des imines formées par réaction chimique des aldéhydes ou des cétones aromatiques sur les amines primaires, en milieu basique.
- Troisième partie (chapitre III) est consacrée à l'identification des produits obtenus par l'électrosynthèse en utilisant les différentes méthodes spectroscopiques.
- Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

L'**électrochimie** est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend bien entendu toutes technologies et techniques issues de ces travaux scientifiques.

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, dégagement de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). L'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydo- réduction et de corrosion.

Parmi les applications industrielles de l'électrochimie c'est bien l'électrosynthèse.

L'électrosynthèse est parfois utilisée dans l'industrie chimique lourde au détriment d'une synthèse par voie chimique, les procédés d'électrosynthèse étant généralement plus facilement contrôlables et sélectifs.

I- Les techniques instrumentales d'électrochimie :

I-1- Polarographie :

La méthode électrochimique connue sous le nom de « polarographie » a son origine dans un travail publié en 1922 par JAROSLOV HEROVSKY, sous le titre « électrolyse avec une cathode à goutte de mercure ». Le nom de polarographie proposé par HEROVESKY fait allusion à l'importance fondamentale des forces électromotrices de polarisation qui se développent à l'électrode. Dans l'analyse complète du phénomène, elles apparaissent liées à la nature des réactions et à la diffusion de la matière électro-réactive vers l'électrode.

La polarographie est avant tout utilisée en tant que méthode d'analyse. Son succès dans ce domaine se justifie par la grande étendue des applications, une assez grande simplicité d'emploi, une excellente rentabilité d'exploitation dans le cas où les mesures portent sur des séries d'échantillons qualitativement identiques, une sensibilité élevée [Pointteau ; 1970].

La polarographie consiste à tracer la courbe de polarisation (courbe intensité-potentiel) d'une substance sur une électrode à gouttes de mercure. Il s'agit d'une microélectrolyse (i est de l'ordre de la dizaine de μA), indicatrice de l'électroactivité de produits en solution diluée [Tallec ; 1985].

I-1-1- Description et Définition :

La solution électrolysée doit contenir :

- Ø Un ou plusieurs composés électro-réductibles ou électro-oxydables dont la concentration est comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mol /l. Ces composés peuvent être sous forme ionique ou moléculaire.
- Ø Un électrolyte indifférent, c'est-à-dire non électroréactif à la microélectrode et dont la concentration est environ 100 fois plus grande que celle du substrat à électrolyser [Pointteau ; 1970].

A- Electrode de référence :

Elle est toujours choisie de manière à satisfaire à la condition de l'équilibre thermique. Le propre de cette électrode est d'être impolarisable, donc avoir un potentiel indépendant de l'intensité du courant qui la traverse.

Elle est constituée soit par une large surface de mercure surmontée de la solution qu'on étudie, soit par une électrode de calomel saturé en KCL. Dans ce dernier cas, la seule particularité de l'électrode est sa grande section afin de n'introduire dans le circuit qu'une résistance négligeable [Pointeau ; 1970].

B- Micro-électrode :

L'électrode de travail utilisée est l'électrode à goutte de mercure. Elle est constituée par des gouttes de mercure délivrées par un tube capillaire de quelque 1/100 de mm de diamètre, alimenté sous une pression telle que la cadence des gouttes soit comprise entre 3 et 5 secondes.

L'électrode doit avoir une petite surface pour limiter l'intensité du courant. De l'analyse des phénomènes intervenant en polarographie découlent l'énoncé des conditions auxquelles doit satisfaire l'électrode de travail :

- Ø Elle doit être inactive dans un domaine de potentiel aussi étendu que possible.
- Ø Le courant n'y doit être transporté que par diffusion.
- Ø Sa mesure doit être bien définie et suffisamment rapide.

L'intérêt de l'électrode à goutte de mercure apparaît facilement ; cela est dû à la nature du métal et à la forme de l'électrode qui a l'avantage de présenter une grande surtension par rapport à la réduction des ions H^+ . L'utilisation d'une électrode sous forme d'une goutte renouvelée présente deux avantages :

- Ø On peut définir avec précision une intensité moyenne rapidement mesurable.
- Ø La chute de la goutte entraîne les produits de l'électrolyse, ce qui supprime certaines complications électrochimiques possibles.

L'emploi de cette électrode ne présente pas de difficultés. Le mercure doit être aussi pur que possible, étant donné la facilité avec laquelle il s'amalgame.

Lorsque l'électrode n'est pas utilisée, elle doit être plongée dans de l'eau distillée. Le réservoir est abaissé de manière à ralentir considérablement l'écoulement [Pointteau ; 1970].

C- Lois régissant la polarographie classique :

Partant de la loi de Fick relative à la diffusion plane et de la variation de la surface de la goutte en fonction du temps, ILKOVIC a établi l'expression mathématique du courant de diffusion $i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C = K C$

- Ø i_d = intensité du courant de diffusion (mA).
- Ø n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.
- Ø D = coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- Ø m = débit du capillaire ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$).
- Ø t = durée de vie de la goutte de mercure (s).
- Ø C = concentration de l'espèce ($\text{millimole} \cdot \text{l}^{-1}$).

Le schéma général d'un polarogramme est indiqué sur la (figure I-1). Les oscillations du courant qu'on remarque sur l'étendue du polarogramme sont dues à la variation périodique de la surface des gouttes de mercure [Pointteau; 1970].

- Ø En pied de vague, le courant est limité par la cinétique du transfert électrochimique (surtension de transfert de charge).
- Ø Au fur et à mesure que la valeur absolue du potentiel augmente, c'est la vitesse de transfert de la substance électroactive à l'électrode qui devient limitante. Le fait d'utiliser un électrolyte-support permet d'obtenir un régime de diffusion pure. Le courant tend vers une limite ; on obtient un palier de diffusion dont l'intensité i_d est proportionnelle à la concentration C de la substance électroactive au sein de la solution.
- Ø Le polarogramme se prolonge jusqu'à un potentiel pour lequel une autre substance (qui peut être le solvant, l'électrolyte support) devient à son tour électroactive.
- Ø Le potentiel pour lequel l'intensité est égale à la moitié de l'intensité de diffusion est appelé potentiel de demi-vague et noté $E_{1/2}$.

Ø En résumé, les deux caractéristiques d'une vague polarographique sont $E_{1/2}$ et i_d donc la polarographie une méthode d'analyse rapide permettant d'analyser plusieurs espèces dans une même solution [Tallec ; 1985].

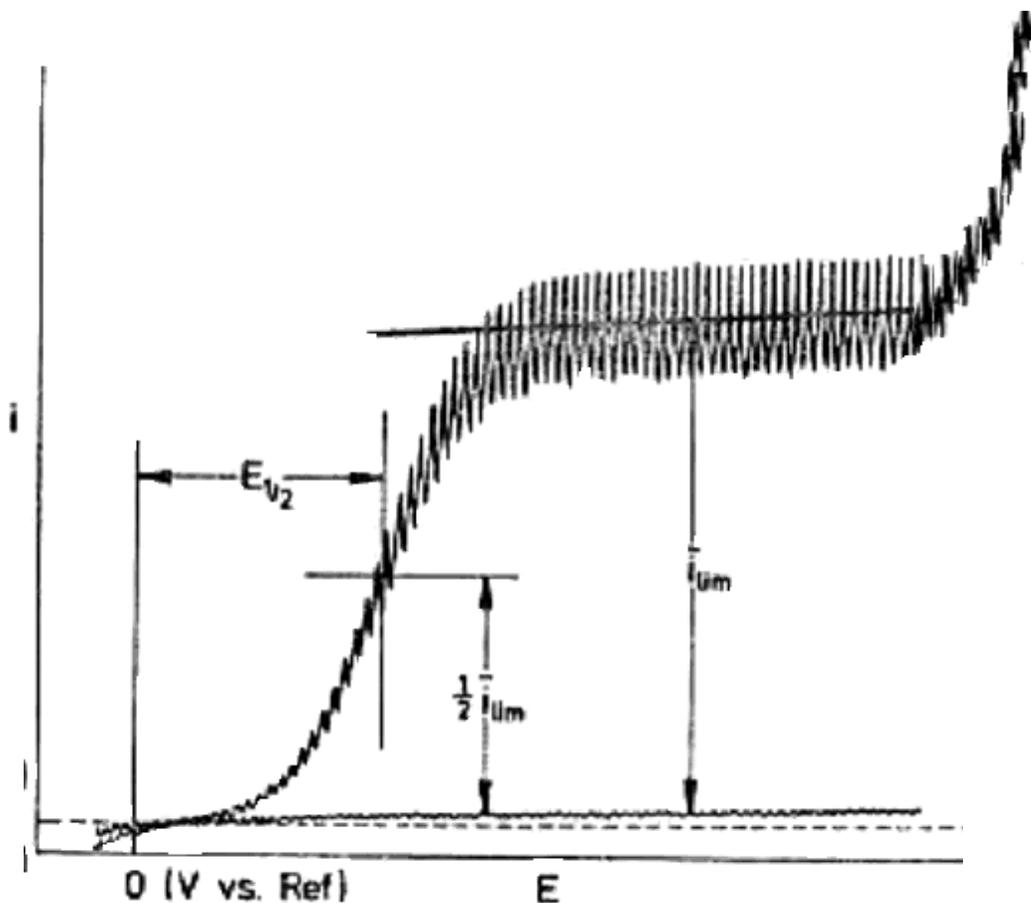


Figure I-1 : Schéma général d'un polarogramme

D- Appareillage de mesure:

Le premier polarographe à été construit par HYROVSKY en 1925 ; depuis, de nombreux appareils ont été mis à la disposition des utilisateurs de la méthode.

Si l'on considère la technique instrumentale dans son ensemble, il est assez Remarquable de constater qu'elle peut se satisfaire de moyens très simples comme Elle peut mettre en œuvre des montages très élaborés avec un principe très simple.

Une tension appliquée aux électrodes varie lentement et linéairement en Fonction du temps. Le déroulement du papier est lié mécaniquement à cette variation de sorte que les tensions s'inscrivent en abscisses (cas de polarographes enregistreurs). L'intensité du courant qui traverse la cellule est continuellement mesurée, on obtient directement la courbe $I=f(E)$. Pour rester dans les conditions théoriques, l'accroissement de la tension doit être assez lente pour que le courant ait à chaque instant la valeur qu'il aurait si la tension était constante. Ce résultat est en général obtenu avec une variation inférieure à 0.25 volt par minute [Pointteau ; 1970].

D.1- Cellules pour polarographie :

Les réalisations sont guidées par les conditions suivantes :

- Ø Les solutions contiennent normalement une importante quantité d'oxygène dont les vagues sont très gênantes. De plus le mercure qu'on introduit dans ces solutions donne avec l'oxygène des complexes réductibles ; il est donc nécessaire de désoxygéner soigneusement les solutions avant toute introduction de mercure. On peut le faire au moyen d'un barbotage d'azote de grande pureté.
- Ø Les solvants organiques dissolvent plus aisément que l'eau. La désoxygénation est plus difficile et le barbotage, assez long, doit être fait avec de l'azote saturé de solvant pour ne pas modifier la concentration de la solution
- Ø La microélectrode employée est pratiquement toujours une électrode à goutte de mercure. On peut utiliser comme électrode de référence une électrode de calomel. Les trois doivent coexister dans le cas de la polarographie à trois électrodes.

- Ø Il est possible de n'employer que quelques cm³ de solution ou même moins. Cependant afin d'éviter des perturbations dans le voisinage de la goutte : agitation, proximité des produits d'électrolyse, il est bon que la distance de la goutte à la paroi ou au fond ne soit pas trop inférieure au cm.

- Ø La température agit sur la hauteur des vagues par l'intermédiaire du coefficient de la diffusion, il est utile de pouvoir thermo- stater la cellule.

- Ø La commodité des nettoyages et des diverses manipulations doit être prise en compte.

Nous donnons d'après Tacussel le schéma simplifié d'un montage de polarographie (**figure I-2**) [Pointteau ; 1970].

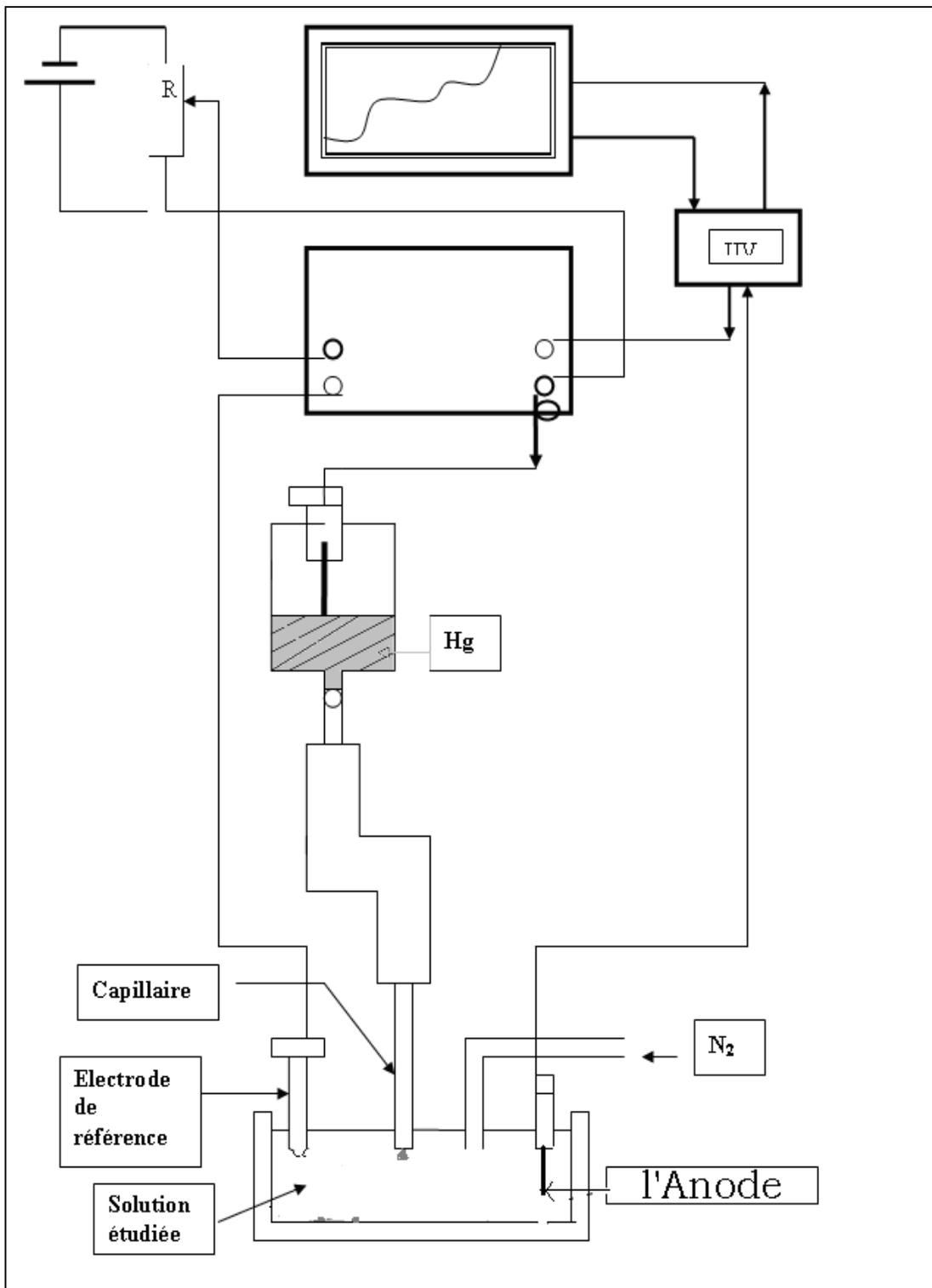


Figure I-2 : schéma simplifié d'un montage de polarographie.

I-2- L'électrolyse ou coulométrie :

Les méthodes de polarographie et voltampérométrie ont un caractère analytique de microélectrolyse ; elles sont effectuées sur des solutions diluées (inférieur à 10^{-3} mol.L⁻¹). Pour déterminer les conditions optimales d'obtention d'un produit d'oxydation ou de réduction d'une substance électroactive, il faut passer à l'échelle préparative en opérant sur des quantités plus importantes du substrat, isoler puis caractériser le produit obtenu, la quantité du réactif mise en œuvre est variable (elle peut atteindre le gramme) selon la solubilité du produit et la dimension de la cellule. L'électrolyse constitue l'application essentielle de l'électrochimie organique. Les électrolyses sont souvent contrôlées par coulométrie, on mesure la quantité d'électricité passée :

Pour une masse m la quantité du courant est donnée par : $Q = n F$

La coulométrie peut être aussi utilisée pour déterminer m ou n si l'une des deux est connue ; dans les deux cas il est indispensable que l'électrolyse soit totale et le courant complètement efficient. Les coulométries actuelles donnent la lecture directe de la quantité d'électricité consommée [Tremillon ; 1993].

I-2-1- Principe de la méthode :

Dans le compartiment cathodique, on met une substance donnant un stade de réduction ; dans le compartiment anodique une substance non (électro- active) l'électrolyte support.

- Ø Le potentiel de travail est fixé à une valeur correspondant au palier de la vague étudiée.
- Ø Le courant d'électrolyse diminue au cours de l'opération ; on effectue alors une électrolyse par épuisement total du produit de départ (**figure I-3**) [Lund ; 1963].

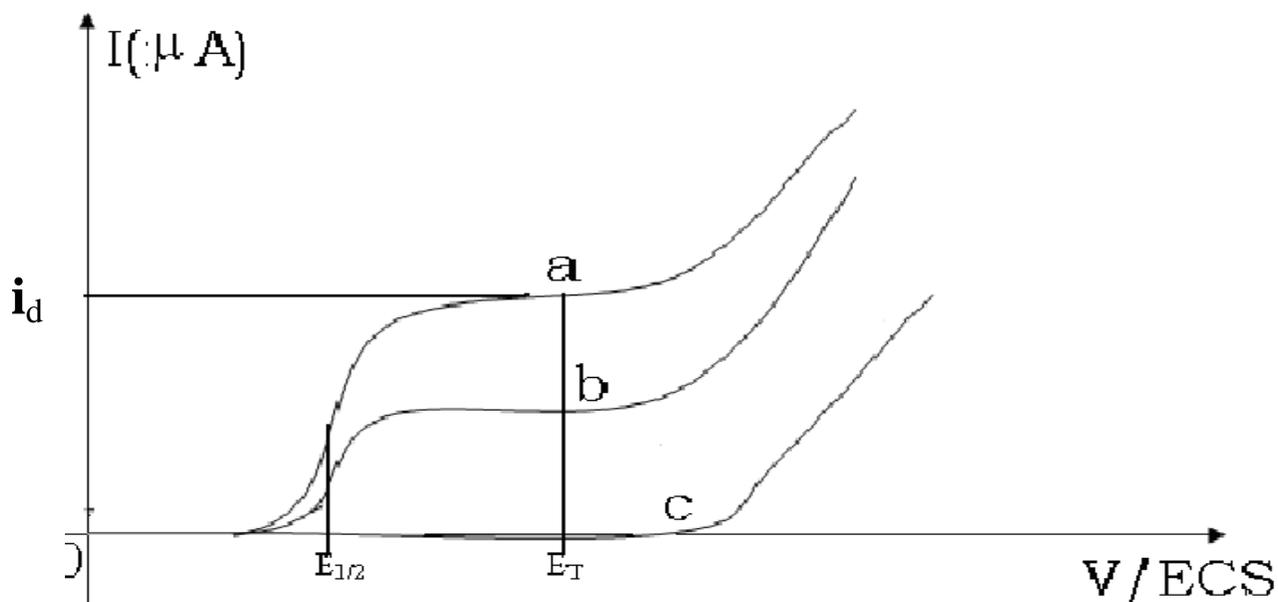


Figure I-3 : polarogramme lors d'une électrolyse : « a » début d'électrolyse, « b » pendant l'électrolyse, « c » fin d'électrolyse.

I-2-2- La cellule d'électrolyse :

Afin de travailler sur un potentiel constant sur toute la surface de la cathode (un potentiel de travail uniforme), il est indispensable de donner à la cellule une forme symétrique idéale ; dans le cas d'une cathode de mercure ce ne peut être qu'un conducteur linéaire. L'électrolyse se faisant dans un tube cylindrique, les deux électrodes horizontales ferment les extrémités (l'électrode de référence et l'auxiliaire). Deux impératifs supplémentaires sont essentiels à la réalisation d'une telle cellule :

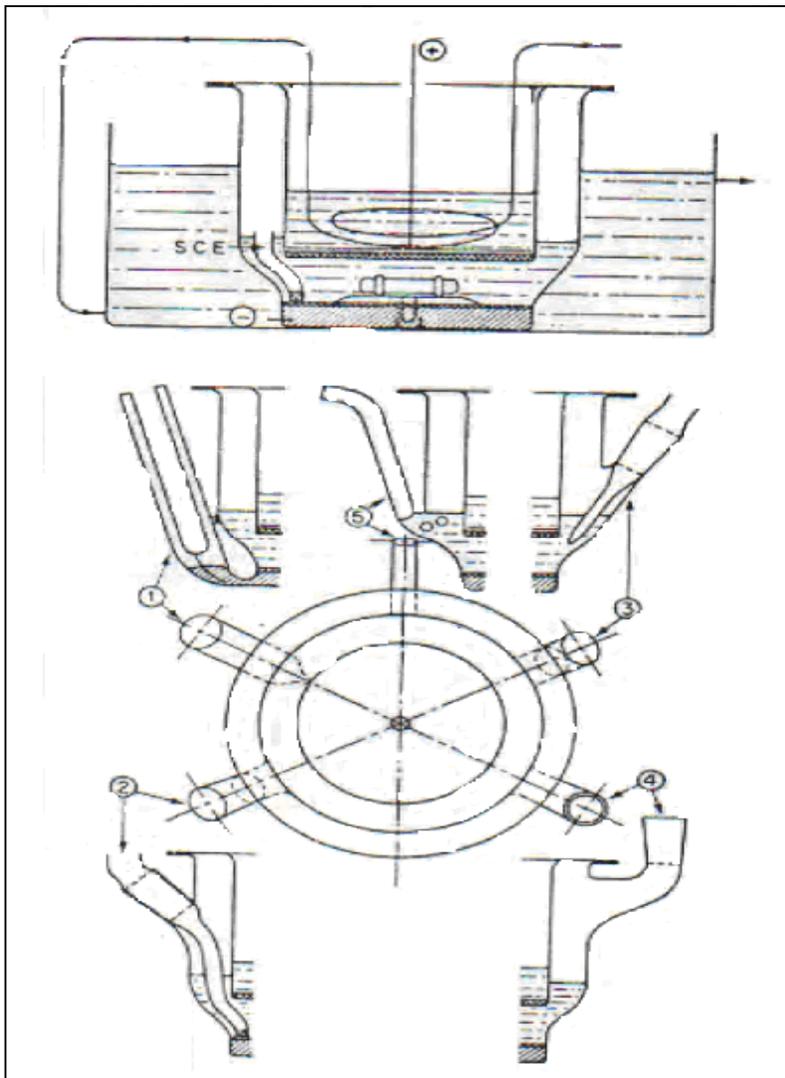
1. Afin d'éviter l'oxydation à l'anode des composés réduits à la cathode, les deux compartiments anodique et cathodique doivent être séparés par une paroi conductrice, interdisant toute diffusion, le plus souvent on utilise des diaphragmes en verre fritté ou une membrane échangeuse d'ions.

2. La surface de la nappe de mercure doit être continuellement renouvelée par une agitation efficace, régulière et uniforme.

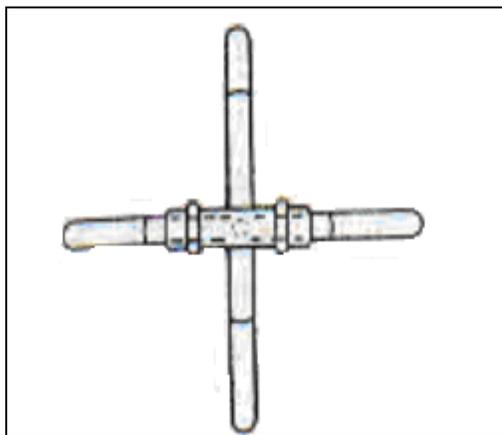
La figure (I-4) représente les divers aspects de la cellule et la disposition des

Différentes tubulures :

- Ø L'anode et la cathode sont horizontales de même diamètre ($\theta = 605\text{mm}$, $s=33\text{cm}^2$ en général et distantes de 2.5cm environ).
- Ø Un disque de verre fritté sépare les deux compartiments et constitue le fond du puit anodique démontable.
- Ø Le volume d'électrolyte nécessaire est d'environ 140cm^3 .
- Ø L'anode également démontable, est un fil de platine de 0.2 cm de diamètre, sous forme d'une spirale sur un support en téflon ; le support repose directement sur le verre fritté du puit anodique.
- Ø La cathode est une nappe de mercure de 1cm d'épaisseur compte tenu de l'agitation [Moinet ; 1969].



- 1. contact de cathode.
- 2. ESC.
- 3. Thermomètre.
- 4. Gaz de désaération.



Agitateur magnétique

Figure I- 4: la cellule d'électrolyse.

II- les techniques instrumentales d'identification :

II-1- Introduction :

Les produits obtenus, soit par la synthèse organique ou par électrolyse, sont séparés puis purifiés et identifiés à l'aide :

Ø D'une technique basée sur les mesures du point de fusion obtenu par la mesure directe sur un appareil à point de fusion électrothermique, on compare par la suite les résultats à ceux de la littérature.

Ø Par les techniques spectroscopiques :

Les techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus, généralement dans une molécule l'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se trouve alors dans un état excité selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés.

II-2- L'infra rouge :

Le domaine spectral qui est exploitée s'étend de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La principale application de l'IR est l'analyse fonctionnelle ; c'est-à-dire la recherche des différents groupes de fonction appartenant à la substance.

On présente dans le tableau [I-1] quelques fréquences caractéristiques des groupements organiques [Silverstein ; 1996].

II-3- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :

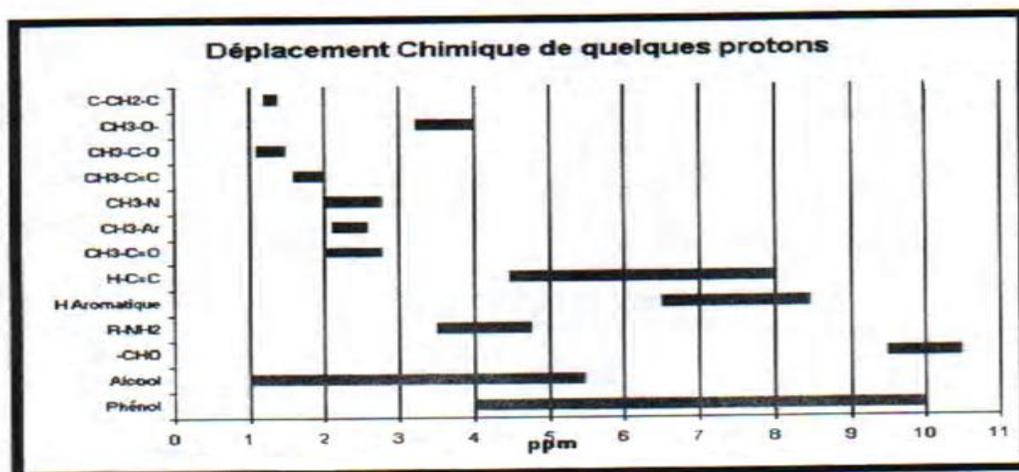
La résonance magnétique nucléaire (RMN) est également une technique fondée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière, mais la transition provoquée concerne le noyau de certains atomes présents dans la molécule (^{13}C , ^1H , ^{31}F ...) et le phénomène observé se produit dans le domaine spectrale des ondes hertziennes. Pour obtenir un spectre de résonance nucléaire, on place un échantillon du composé à étudier dans un champ magnétique H, produit par un aimant ou un électroaimant puissant, et on le soumet simultanément à un rayonnement hertzien dont la fréquence varie dans un intervalle convenablement choisi (en fonction de la valeur du champ H). Pour un noyau déterminé

présent dans la molécule, une partie de l'énergie du rayonnement est absorbée et cette absorption détectée par un dispositif approprié se traduit par un pic sur un diagramme.

Les spectres de RMN sont enregistrés sur des diagrammes dont l'abscisse correspond à la fréquence γ du rayonnement croissant de gauche à droite. Dans la pratique on mélange à l'échantillon étudié une petite quantité d'un composé de référence produisant un pic unique à une fréquence γ_0 servant d'origine pour définir la position relative des autres pics du spectre (le composé de référence habituel est TMS $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [Canet ; 1991]).

On cite quelques déplacements chimiques (en ppm) du proton et du carbone 13 de quelques groupements caractéristiques [Sanders ; 1997].

Spectre de proton :



Spectre de carbone-13:

C-C aromatique 130-150 ppm.

C-N aromatique 140-160 ppm.

C=N-O 150-180 ppm.

CH₂-CO 30-50 ppm

CH₂-N 40-60 ppm.

Tableau I- 1 : quelques modes de vibration infrarouge.

Nature du groupement vibrant	Position de la bande (cm⁻¹)
O-H	3590-3650
C-H	2850-3300
C-O	900-1200
C=C	1600-1680
C=O	1700-1750
-CH ₂	1300-1600
C-N	1280-1350
C=N	1690-1640
N-H	3400-3500
N=O (RNO ₂)	1350 et 1550

III- L'application d'électroreduction en chimie organique:

Il est bien connu que l'électroreduction est parfaitement adaptée à la préparation des substances organiques [Chibani et al; 2000]. Les résultats de nombreux travaux confirment la sélectivité de la méthode électrochimique pour l'obtention des substrats voulus, nous citons ici quelques études concernant l'électroreduction.

Ø **Marie**, son travail concerne les réductions du 4, 4'-dinitrodibenzyle et de l'acide 4,4'-dinitrostilbéne-2, 2'-disulfonique dans différentes conditions expérimentales. D'une part, il a été envisagé, sur plusieurs matériaux d'électrode (étain, monel, mercure). Les meilleures conditions d'obtention de di- et de monoamines sont précises, elles correspondent respectivement des rendements de l'ordre de 90% pour les diamines, de 70% pour le 4-amino-4'-nitrodibenzyle et de 50% pour l'acide 4-amino-4'-nitrostilbéne-2,2'-disulfonique. Une étude analytique préliminaire, sur électrode de mercure et dans les milieux des synthèses (H_2SO_4 5 N - EtOH 50/50, H_2SO_4 2,5 N et HCl à 10%), a permis de préciser et de comparer les caractéristiques électrochimiques des dérivés dinitrés et de chacun des composés $TiOSO_4$, $TiCl_4$, $SnCl_2$, promoteurs des couples redox utilisés [Martre et al ; 1996, a et b].

Ø Une étude a été faite par **Chibani** et **Hamdouche** sur le comportement électrochimique de l'o-nitrobenzylidène de l'acide de Melderum en milieu protique sur cathode de mercure. La réduction à potentiel contrôlé égal à -0,25V/ECS conduit à la quinoléine -N-oxyde correspondante, elle-même réductible à potentiel plus négatif en quinoléine correspondante. Cette dernière peut être aussi obtenue directement lorsque la réaction de l'o-nitrobenzylidène est effectuée à -0,60V/ECS [Chibani et al; 2000; a, b, c et d].

- Ø **Chibani** et **Bendaoud** ont utilisé l'électroreduction pour la possibilité de protection de la fonction amine par le groupement ortho-nitrobenzoyl dans le cas des aminoacétophénone et quelques aminoacides ou esters. La deprotection peut être effectuée par électroreduction et l'avantage de la méthode réside dans le fait qu'un potentiel faiblement cathodique suffit pour la mise en œuvre de l'électrolyse. En milieu acide, l'ortho-hydroxylaminobenzamide intermédiaire se cyclise quantitativement en benzisoxazolone en libérant le dérivé aminé [**Chibani et al ; 2001, a, b et c**].
- Ø L'électrocatalytique réduction du furfural (2 furancarboxaldehyde) sur l'électrode de cuivre a été étudié par **G. Chamoulaud** et **D. Floner** utilisant la voltamétrie cyclique, le pic est caractérisé par un courant cathodique environ -0,80 V/ECS. Le processus est irréversible et dépend de la concentration du furfural, la solution d'électrolyte support a été préparée de Merck pure DMF avec 0,1% d'eau et 0,10 mol.l⁻¹ de tétraéthylammonium chloride (TEAC), l'électrode de référence c'était le calomel saturé [**Ghamoulaud et al ; 2003**].
- Ø **C. Martin** et **Huser** ont fait l'électroreduction sélective de l'acide pyruvique qui contient un groupe carbonyle plus réductible que son entité carboxylique sur le plan dans la solution d'acide sulfurique. Dans ce travail, ils ont également démontré que l'acide pyruvique était essentiellement réduit à l'acide lactique lorsque la concentration initiale était inférieure à 0,1M la sélectivité éteint au – 1,4V (MSE) [**Martin et al ; 2005**].

IV- La Synthèse Des Amines (Secondaires) :

IV-1- Introduction :

Les amines et leurs dérivés sont des fonctions importantes dans divers produits naturels et cibles synthétiques artificielles. En raison de ses propriétés biologiques uniques, la partie d'amine a joué un rôle central dans la chimiothérapie de nombreuses maladies. Les amines les plus légères (Aliphatiques) sont employées en tant qu'intermédiaires organiques pour la synthèse des drogues, bactéricides, herbicides, accélérateurs en caoutchouc, inhibiteurs de corrosion et des agents tensio-actif, considérant leurs applications significatives dans les domaines de la chimie organique médicinale, bio-organique, industrielle et synthétique, là ; l'intérêt a été énorme en développant des méthodes efficaces pour la synthèse des amines.

L'amination réductrice directe (ARD) des aldéhydes et des cétones est l'une des méthodes les plus extrêmement utiles pour la synthèse des amines secondaires [Mayur et al; 2007, a, b]. Elle a été réalisée par deux voies ; chimique et électrochimique.

Une partie de ce travail courant est concerné par la comparaison [Gutierrez et al ; 2005] entre ces deux voies qui est basée sur une étude théorique d'après les résultats rapportés dans la littérature.

IV-2- Synthèse des amines par voie chimique :

L'amination réductrice directe des aldéhydes et des cétones est une réaction importante qui est employée intensivement dans la synthèse organique [Gutierrez et al ; 2005].

L'importance des procédures d'amination réductrice est exemplifiée par l'énorme nombre de ses synthèses, ou le composé carbonyle est traité d'une mode one- pot avec de l'amine et un agent réducteur.

Les deux processus généralement utilisés de l'ARD sont basés sur un réactif d'hydrure ou une hydrogénation catalytique. Réactifs d'hydrure tels que (NaBH₄) la borane pyridine, résine d'échange de borohydrure (REB), zinc-acide acétique, ZnBH₄-ZnCL₂, borohydrure de sodium-perchlorate de magnésium, NaBH (OAc)₃, gel de silice-ZnBH₄, le cyano-

borohydrure de sodium ont été développés pour cette conversion. Ce pendant, la plupart de ces réactifs ont un ou plusieurs inconvénients [Mayur et al ; 2007, a, b].

Les processus basés sur de tels agents réducteurs ont beaucoup de limitations. NaBH_3CN est cher et fortement toxique et lui peut souiller le produit avec NaCN et produire du HCN toxique lors de travaillez vers le haut. En outre, il est nécessaire d'employer la quantité excessive des amines afin de limiter la réduction concurrentielle des carbonyles.

Clairement, l'utilisation de NaBH_3CN n'est pas aimable et n'est pas acceptée dans l'industrie. $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ est inflammable, alors que la pyridine-borane est instable thermiquement et doit être manipulé avec soin extrême, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ n'est pas approprié à la réduction d'imines.

L'hydrogénation catalytique est attrayante des points de vue économiques et écologiques, en dépit de son incompatibilité avec des composés contenant d'autres groupes fonctionnels réductibles tels que les doubles ou triples liaisons et cyano [Heydari et al ;2007, a, b, c, d].

Par conséquent, les recherches des systèmes plus doux et plus efficaces pour effectuer l'ARD ont été le sujet des travaux récents [Mayur et al ; 2007, a, b].

- Ø Daisuk et ses collaborateurs ont présenté une autre possibilité pour l'ARD sélective des composés carbonyles avec de l'hydrogène gazeux catalysé par un complexe d'iridium [$\text{Ir}(\text{cod})_2$] BF_4 sans aucune addition d'acide. [Daisuk et al ; 2005].
- Ø L'ARD a été utilisé pour la synthèse de conception dirigé contre une variété de cibles anticancéreuses par Corey D. Gutierrez , en utilisant une combinaison efficace de réactif c'est le $\text{TiCl}(\text{OiPr})_3$ et $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ et des aldéhydes avec une variété d'amines électro-déficientes [Gutierrez et al ; 2005].
- Ø Dans un effort de développer un système commode pour la réaction de l'ARD ; J. Mayur a concentré leur attention sur l'utilisation des hydrures complexes. Un exemple d'un tel réactif est le tétrahydroborate de cuivre de di (triphenylphosphine) [$\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{BH}_4$] en présence de l'acide sulfamique dans le méthanol [Mayur et al ; 2007].

Ø Si on veut effectuer l'ARD des composés carbonyles en air et en présence de l'humidité et précisément en chimie vert, Akbar Heydari nous conseille d'employer le NaBH₄ en présence de chlorhydrate de guanidine (Gu. HCl 5mol %) dans l'eau. [Heydari et al ; 2007].

IV-3- Synthèse des amines par voie électrochimique :

A- L'électroreduction des cétones et des aldéhydes :

Les amines secondaires peuvent être préparées par amination réductrice de composés carbonylés. En milieu aqueux, la base de Schiff peut être réduite sélectivement pour donner une amine secondaire [Pienemann ; 1987].

T. Pienemann et J. Schäfer ont réalisé une électrosynthèse qui consiste en l'électroréduction de quelques aldéhydes et cétones en présence d'amines primaires ; ceci a permis l'obtention d'amines secondaires.

Les principes de la méthode se présentent comme suit :

B- procédure :

Une solution d'aldéhyde ou cétone [10 mmol] dans un électrolyte contenant 70% d'amine primaire aqueux [100 ml, 150mmol], HCL [2N, 37,5ml] et l'éthanol [50ml] comme solvant, est purgée avec N₂ et électrolysée à 10°C à potentiel contrôlé dans une cellule d'électrolyse.

L'électrolyte a été acidifié par addition de HCL 2N à (pH = 1). L'éthanol est donc éliminé sous pression réduite, la solution aqueuse est extraite par l'éther et l'alcanisation du milieu par addition de NaOH à (pH = 14) ; la solution alcaline est extraite avec l'éther alors que la phase organique est séchée avec MgSO₄ [Pienemann ; 1987].

L'électroreduction se fait selon la réaction suivante :

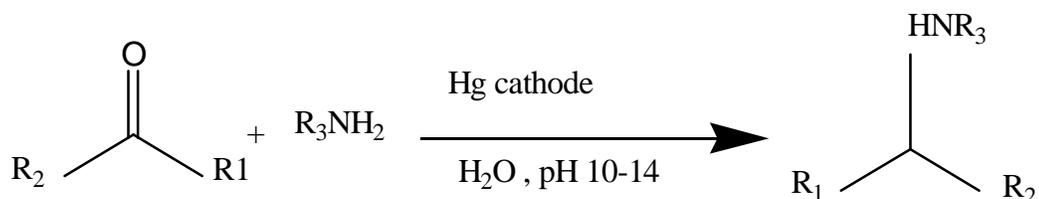
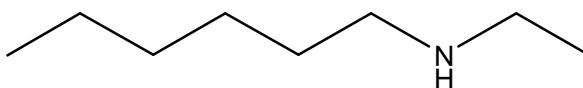


Tableau I- 2 : rassemble les électrosynthèses de certaines amines secondaires
[Pienemann ; 1987].

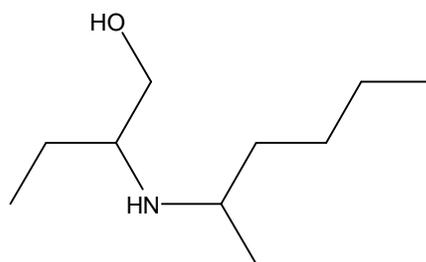
Aldéhyde ou cétone	Amine	Potentiel de la Réduction [-]	Produits	Rendement %
Hexanal	Ethylamine	1,57 v	1	69
2-Hexanone	(R)-2-Amino-1-butanol	1,80 v	2	72
3-Cyclohexene-1-carboxaldéhyde	Méthylamine	1,55 v	3	90
2-Decalone	Ethylamine	1,65 v	4	83
1-[3-(Trifluorométhyl)-phényl]-2-propanone	Ethylamine	1,75 v	5	87
2-Méthylcyclohexanone	Méthylamine	1,72 v	6	80
4-t-Butylcyclohexanone	ethylamine	1,65 v	7	73
4-t-Butylcyclohexanone	I-Propylamine	1,68 v	8	81
Bicyclo [2,2,1]heptan-2-one	méthylamine	1,66 v	9	80
Bicyclo [2,2,1]heptan-2-one	I-Propylamine	1,90 v	10	76

Les formules chimiques des produits obtenus sont :



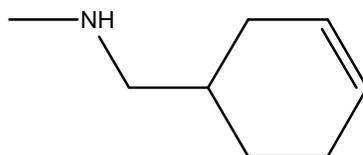
n-ethylhexylamine

-1-



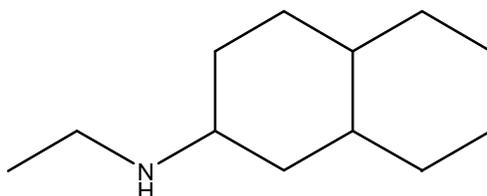
2-(1-methylpentylamino)-1-butanol

-2-



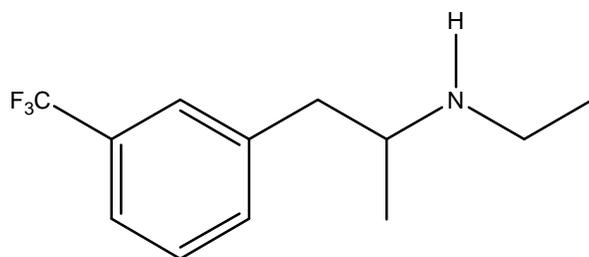
N-Methyl-(3-cyclohexenylmethyl)amine

-3-



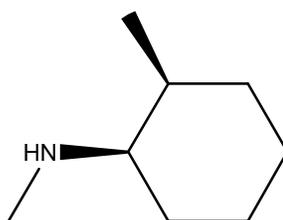
N-Ethyl-3-bicyclo[4,4,0]decylamine

-4-



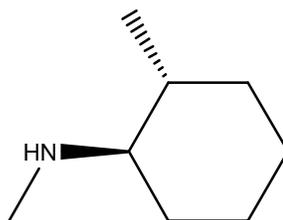
N-ethyl-1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)propan-2-amine

-5-



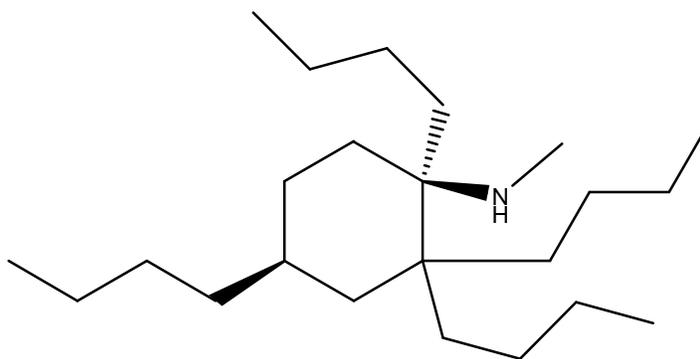
N-Methyl-(2-methylcyclohexyl)amine cis

-6-



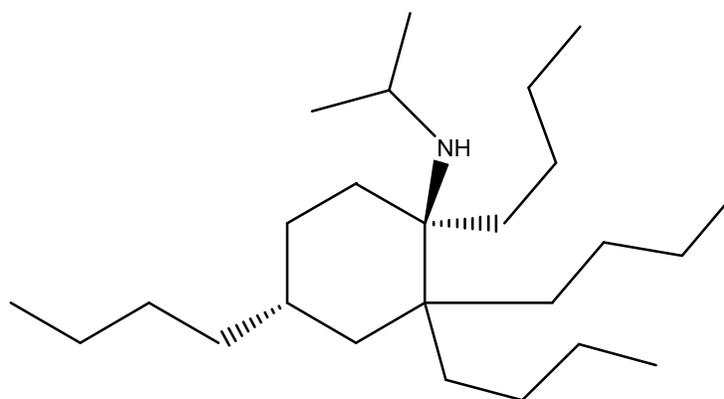
N-Methyl-(2-methylcyclohexyl)amine trans

-6-



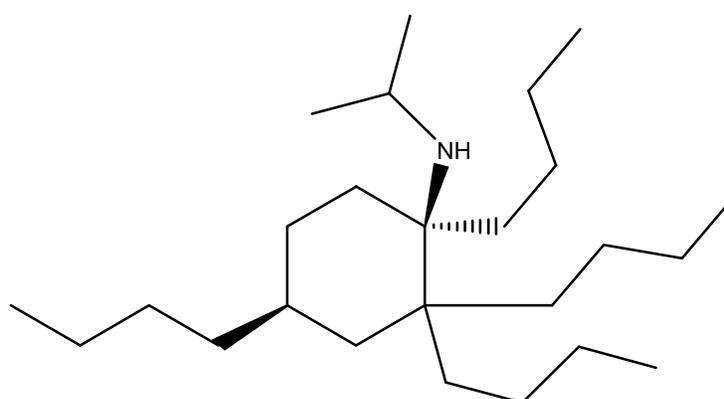
N-Methyl-(4-tetr-butylcyclohexyl)amine cis

-7-



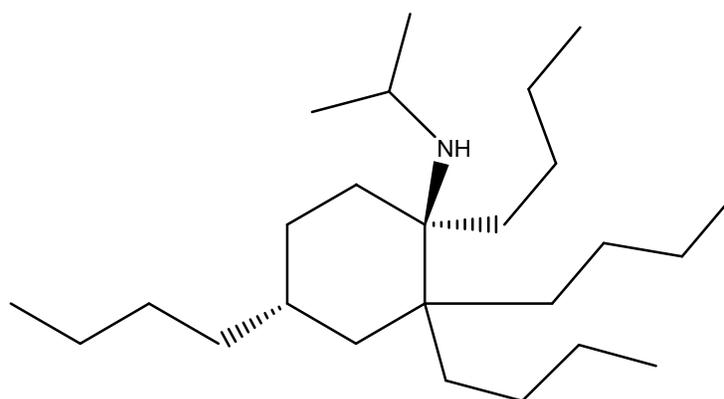
N-Isopropyl-(4-tetr-butylcyclohexyl)amine trans

-7-



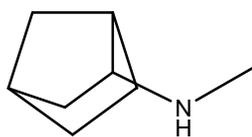
N-Isopropyl-(4-tetr-butylcyclohexyl)amine cis

-8-



N-Isopropyl-(4-tetr-butylcyclohexyl)amine trans

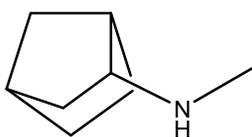
-8-



N-Methyl-2-bicyclo[2,2,1]heptylamine exo

Caution: Stereochemical terms discarded: exo

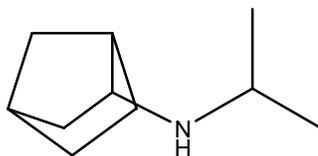
-9-



N-Methyl-2-bicyclo[2,2,1]heptylamine endo

Caution: Stereochemical terms discarded: endo

-9-



N-Isopropyl-2-bicyclo[2,2,1]heptylamine endo

Caution: Stereochemical terms discarded: endo

-10-

C- Interprétations:

- Ø Après une simple manipulation, des produits purs ont été obtenus avec de bons rendements.
- Ø Pour les cétones cycliques on obtient des diastéréosélectivités dans certains cas, l'amination réductive des cyclohexanones monosubstitués et des bicyclo [2, 2,1] heptan-2-one résultent en un mélange d'isomère cis / trans. et endo / exo.
- Ø Les doubles liaisons et les cycles aromatiques ne sont pas attaqués dans les conditions d'application du potentiel contrôlé.
- Ø La capacité de la réaction reportée et limitée par la solubilité de l'aldéhyde ou cétone dans l'électrolyte support [Pienemann ; 1987].

IV-4- CONCLUSION :

L'étude comparative entre la voie électrochimique et la méthode chimique pour la préparation des amines à partir des aldéhydes ou cétones aromatiques a montré les avantages suivants :

Les méthodes chimiques utilisent souvent des réducteurs coûteux, elles conduisent souvent à des mélanges difficilement séparables et nécessitent d'utiliser les méthodes chromatographiques pour séparer les mélanges, et donnent des réactions d'hydrogénation sur d'autres fonctions telles que les liaisons insaturées et les cycles aromatiques, en plus, quelques articles citent encore des problèmes pour l'obtention des amines, comme la repture de la liaison carbone- azote[Micaux ;2001], qu'on peut éviter si la réduction s'effectue par voie électrochimique.

La méthode électrochimique est une méthode sélective permettant d'obtenir des produits très purs en faisant la réduction à potentiel contrôlé correspondant à la vague de l'imine plus facilement réductible que la vague de la fonction carbonyle.

La détermination des conditions opératoires par les différentes méthodes électrochimiques d'analyse permet de procéder à l'électrolyse préparative dans les mêmes conditions.

CHAPITRE II

ESSAIS D'OBTENTION

DES AMINES

SECONDAIRES

Introduction :

La polarographie est la méthode la plus utilisée pour la détermination préalable des conditions opératoires des électrolyses préparatives ; il s'agit d'une microélectrolyse du substrat sur une goutte tombante de mercure, dont on fait varier progressivement le potentiel par rapport à une électrode de référence.

L'électrolyse à potentiel contrôlé est parfaitement adaptée à la préparation des amines secondaires [Chibani ; 1985].

A la lumière de ces résultats, nous avons envisagé l'électrosynthèse des amines à partir des cétones et des aldéhydes aromatiques en milieu basique.

I- Conditions opératoires :

- Tout d'abord il est nécessaire d'effectuer, à l'aide d'un courant d'azote, un dégazage bien soigné de la solution à polarographier. En effet, l'oxygène dissous est lui même électroactif et sa présence dans la solution donnerait lieu à des vagues parasites, gênantes pour l'observation de la réduction du substrat [Chibani ; 1985].

- La solution à polarographier est préparée en mélangeant volume à volume, l'électrolyte support contient l'amine primaire et une solution à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ du substrat dans le méthanol (solvant).

- Les électrolytes- supports sont les suivants :

§ H_2SO_4 0, 25 mol.L^{-1} .

§ Tampon BR $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 10,08$.

§ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ à Ph [8-10].

- Les solutions utilisées sont:

§ L'acétophénone $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

§ Benzophénone $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

§ P- methylactophénone $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- § Benzaldéhyde $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- § P-anizaldéhyde $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- § Tampon ammoniacal à différentes concentrations.
- § Aniline $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- § Ethyl-2-aminobenzoate 2.10^{-2} et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- § M-chloroaniline $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- § Tampon éthylamine $1,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- La procédure des préélectrolyses a été réalisé à l'aide d'un polarographe TACUSSEL de type PRT muni d'un potentiostat du type PRG5, d'un enregistreur EPL3 et d'un stand de mesure type CPRA se compose des éléments suivants, figure (II-1) page (68), [ISPAE] :

- 1-Réservoir de mercure.
- 2-Tube de liaison.
- 3-Robinet d'alimentation en mercure du capillaire.
- 4-Capillaire.
- 5-Electrode de référence (ECS) $E_0 = 0.224\text{V} / \text{ENH}$.
- 6-Electrode de platine.
- 7-Couvercle de cellule à cinq tubulures rodées.
- 8-Réceptacle de mesure simple.
- 9-Règle graduée.
- 10-Marteau.
- 11-Robinet à deux voies pour l'arrivée du gaz de désoxygénation.
- 12-Barboteur de gaz de désoxygénation.

II- Polarogramme d'électrolyte support :

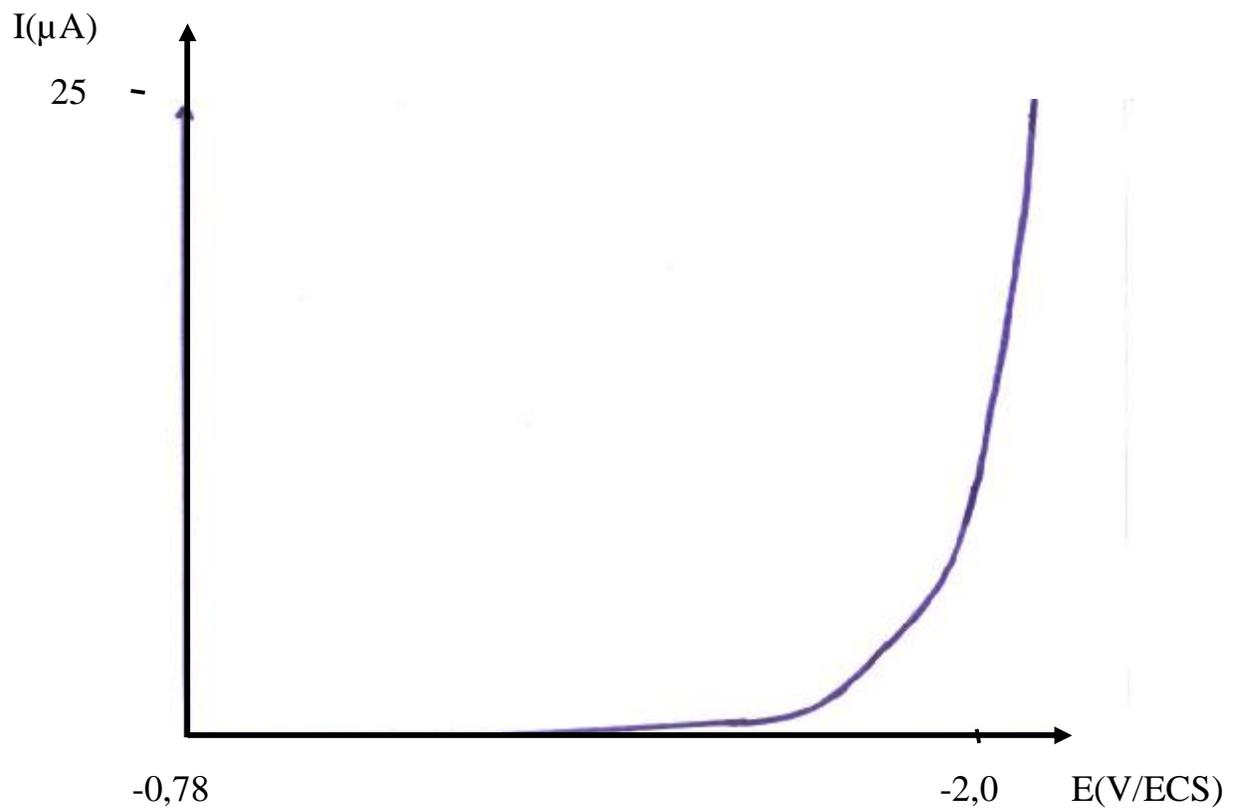


Figure II- 2

Polarogramme de l'acétate de lithium (CH_3CO_2) 10^{-1}mol.L^{-1} dans le méthanol.

III- L'obtention des amines

III-1- A partir des imines :

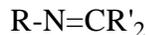
Les amines primaires s'additionnent aisément et de façon réversible au carbonyle de la plupart des aldéhydes et des cétones pour donner une α -hydroxylamine au carbinolamine [Ahmed ; 1996].



Les carbinolamines dérivant d'amines primaires se déshydratent spontanément, surtout en présence de catalyseur acide, pour des imines substituées souvent appelées bases de Schiffe.



ALDIMINE



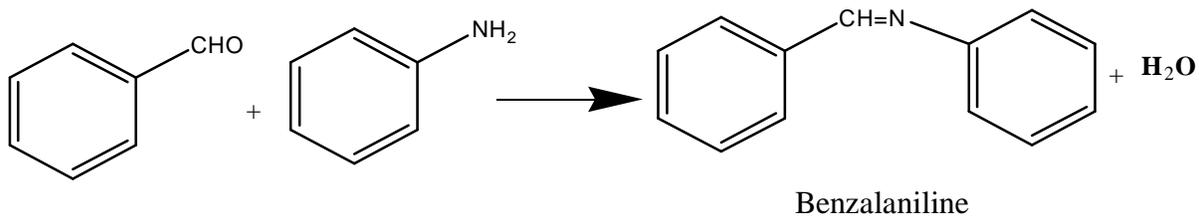
CETIMINE

Les imines provenant d'amines aromatiques primaires et d'aldéhydes aromatiques sont les termes les mieux connus de ce groupe car elles sont faciles d'accès et cristallisent généralement bien.

A- Synthèse du Benzalaniline :

On place dans un ballon mono col (20 mmol) de Benzaldehyde et (25 mmol) d'aniline, ainsi que (0,5 mmol) d'acide p-toluènesulfonique. On ajoute ensuite (100 ml) de Toluène, puis on adapte sur ce ballon l'appareil de Dean Stark et un réfrigérant. On chauffe au reflux (pendant 5 à 8 h), jusqu'à ce que la quantité théorique d'eau soit recueillie dans le piège (ou jusqu'à disparition des réactifs par CCM). On laisse refroidir, puis on chasse le toluène à l'évaporation rotatif [Ridha; 2000].

Schéma réactionnel



B- Réduction du Benzalaniline :

B-1- Etude polarographique :

Les polarogrammes du composé (**I**), enregistrés dans deux milieux d'acidité différentes, présentent une seule vague de réduction à deux électrons (**figure II-3 et II-4**).

Les valeurs de demi vagues $E_{1/2}$ sont rassemblés dans le tableau [**II-1**].

Tableau II-1 : Potentiel de demi vague $E_{1/2}$ (V ECS) du composé (**I**)
en milieu éthanol + électrolyte- support (1/1).

Electrolyte + Ethanol (1 / 1).	$-E_{1/2}$ (V/ ECS)
H ₂ SO ₄ à 0, 25 mol /L ⁻¹ .	1,03
Tampon BR 0, 02 mol /L ⁻¹ pH=10, 08.	1,75

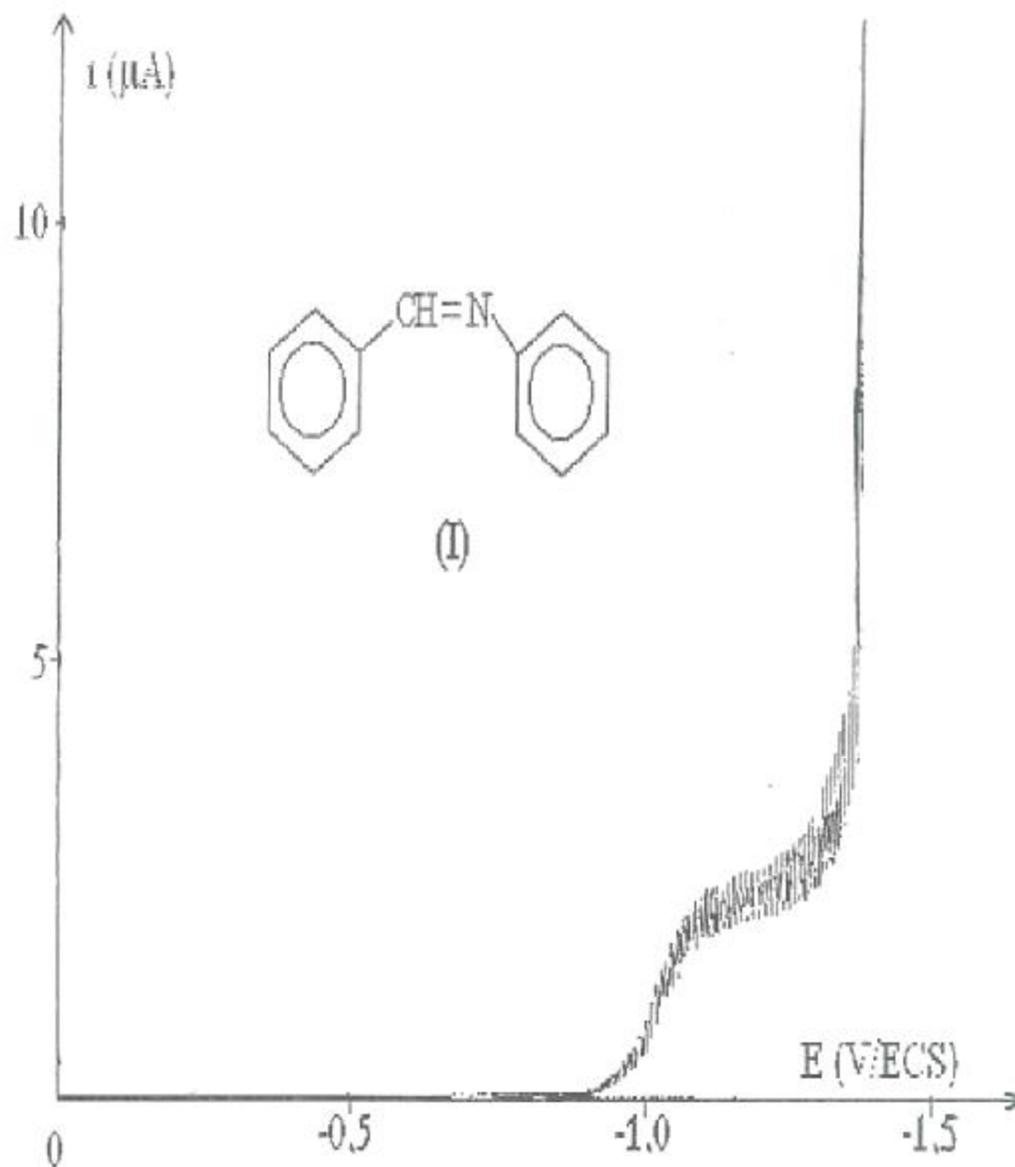


Figure II-3

Polarogramme du composé (I) 10^{-3} mol.L $^{-1}$ en milieu H_2SO_4 0,25 mol.L $^{-1}$ + éthanol (1/1).

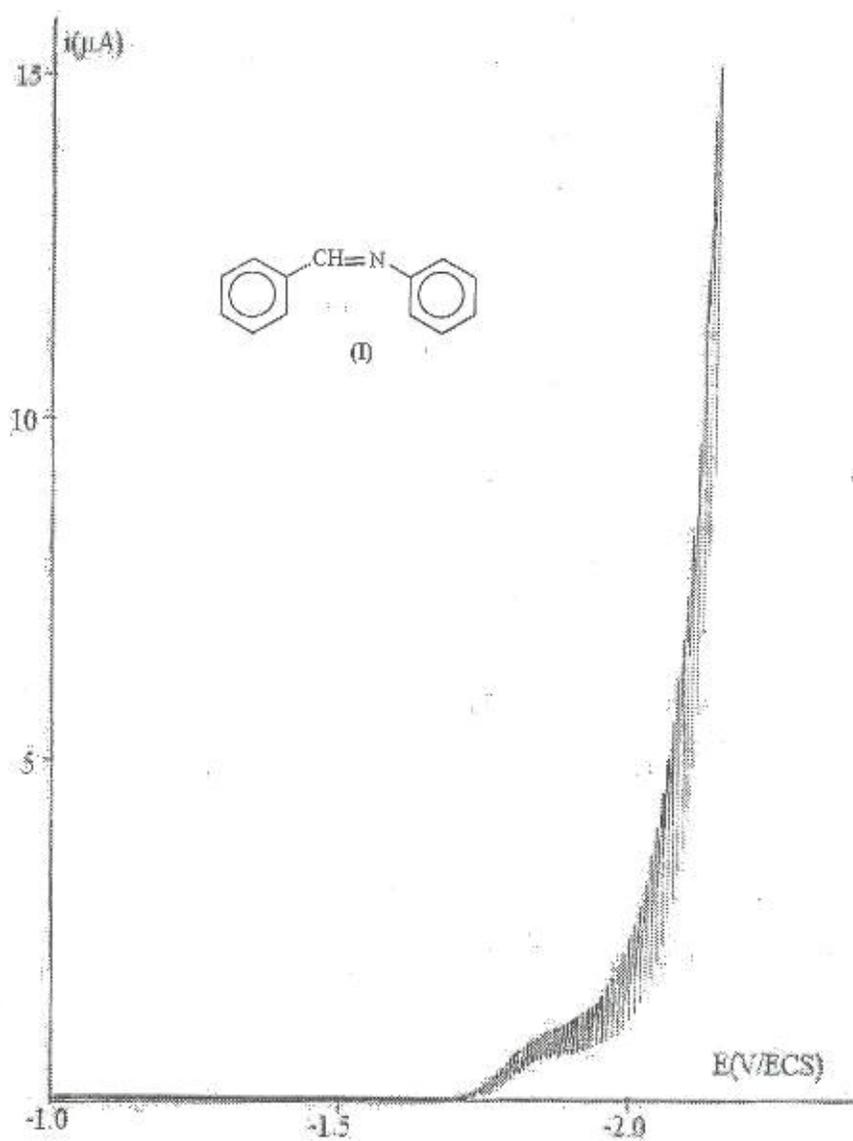


Figure II-4

Polarogramme du composé (I) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu BR $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
à pH = 10,08 + éthanol (1/1).

B-2- Electrolyse en milieu acide :

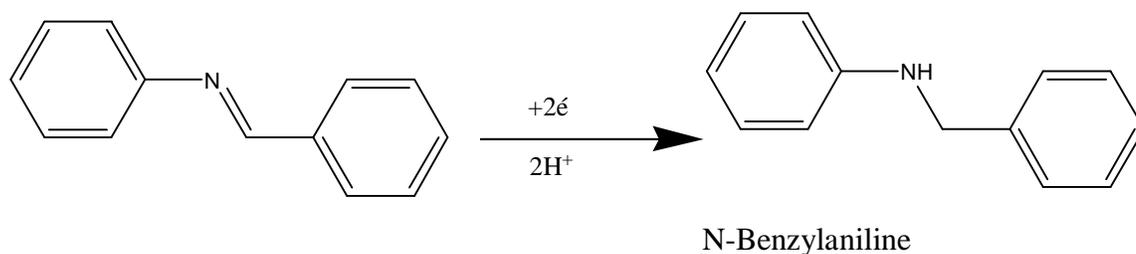
Une électrolyse, effectuée dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + éthanol (1/1), au potentiel. $E_T = -1,1\text{V ECS}$ consomme environ deux moles d'électrons par mole de substrat de départ. Un polarogramme, enregistré sur la solution en fin d'électrolyse, montre l'absence des Vagues de réduction (**figure II-5**).

L'éthanol est éliminé sous pression réduite, ensuite la solution aqueuse est extraite à l'éther.

Augmentation du pH de la solution par addition de NaOH 1N jusqu'à pH = 14.

La solution basique est extraite avec l'éther, puis séchée sur sulfate de magnésium.

L'élimination du solvant sous pression réduite donne un produit dont l'analyse montre qu'il s'agit de l'amine N-Benzylaniline.



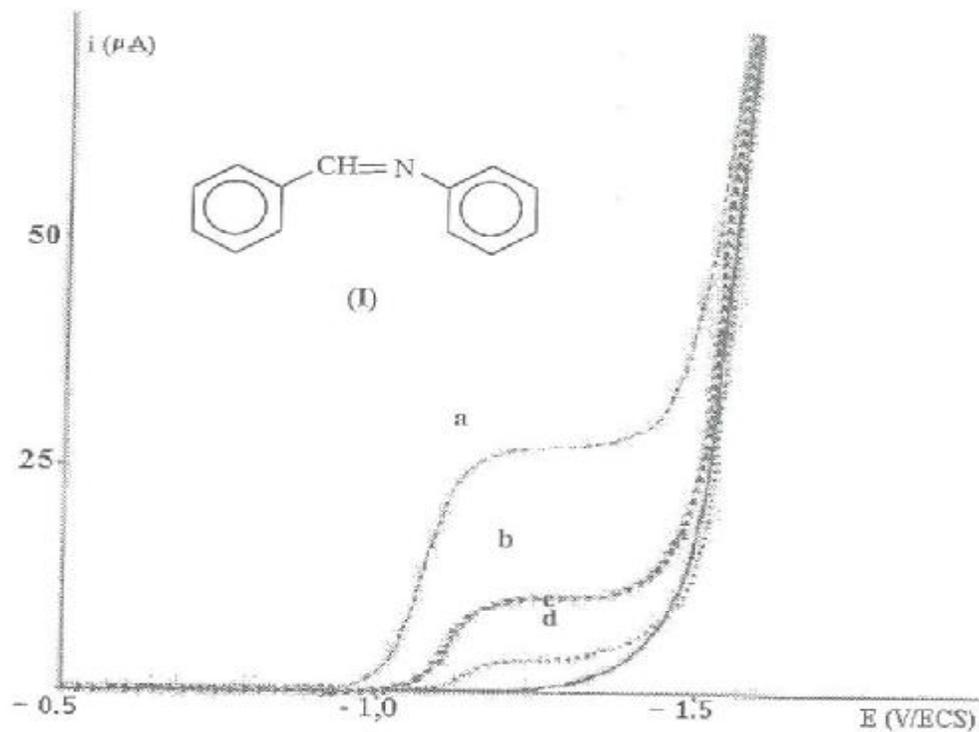


Figure II-5

Réduction du benzalaniline (**I**) en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + éthanol (1/1)
 $E_T = -1,1 \text{ V / ECS}$

- a- Avant réduction.
- b- Après passage de 1,2 moles d'électrons par mole de composé (**I**).
- c- Après passage de 1,5 moles d'électrons par mole de composé (**I**).
- d- Après passage de 1,9 moles d'électrons par mole de composé (**I**).

III-2- A Partir des aldéhydes :

A- Réduction de la benzaldéhyde :

A-1- Etude polarographique:

Une solution fraîche de ce composé présente en polarographie deux vagues successives de réduction à deux électrons par mole de substrat de départ dont les $E_{1/2}$ sont indiqués ci-dessous :

Tableau II-2 : potentiel de demi- vague du produit (II)

En milieu électrolyte support + méthanol

Electrolyte support + methanol	- $E_{1/2}$ (V/ ECS)	
	1 ^{ere} vague	2 ^{eme} vague
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{aniline } 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1,52	1,80

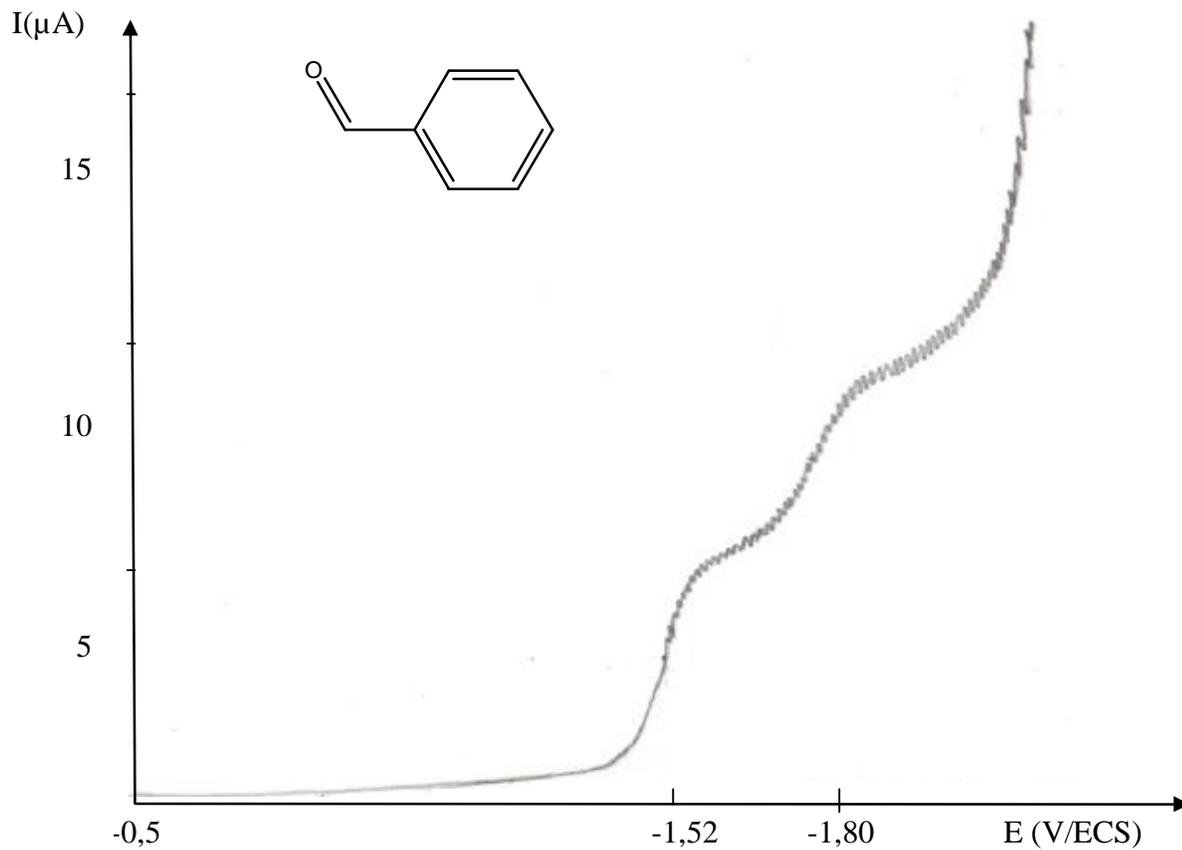


Figure II-6

Polarogramme du composé **(II)** $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acétate de lithium $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 + aniline $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le méthanol (1/1).

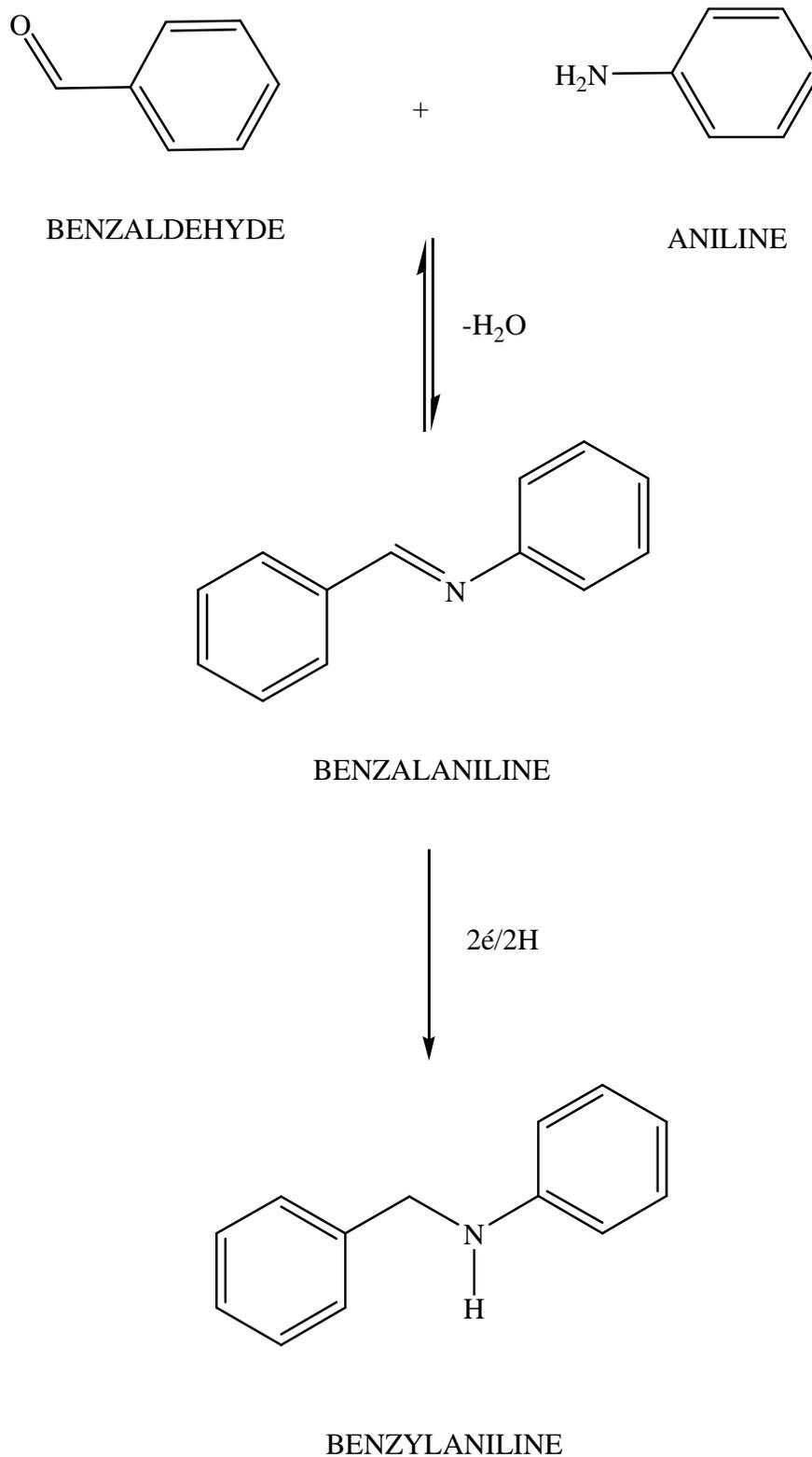
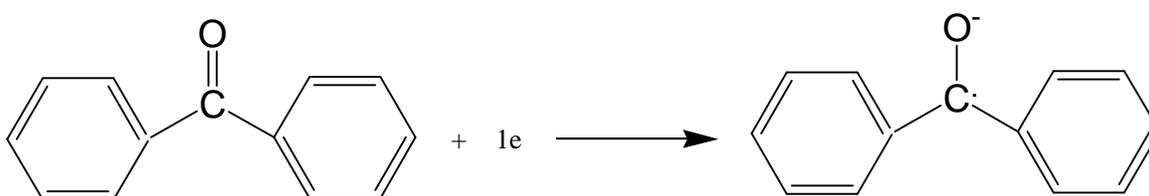


Schéma récapitulatif de l'électroréduction du benzaldéhyde

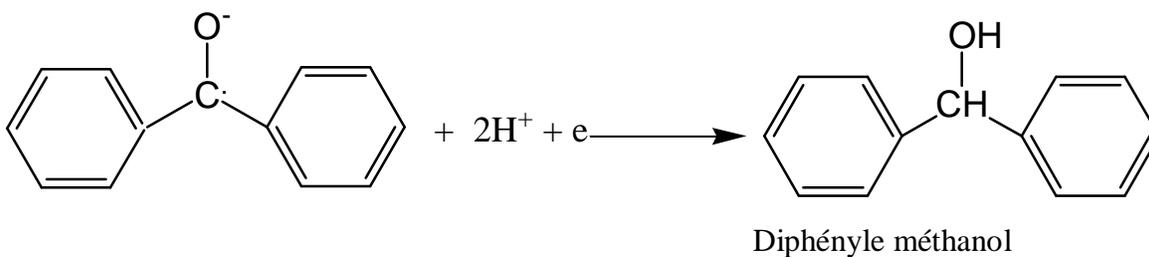
III-3- A partir des cétones :

A- Réduction du benzophénone :

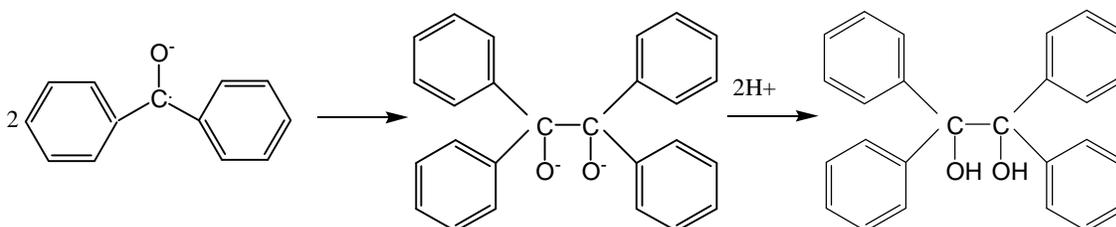
Bien que les méthodes analytiques, comme la polarographie, laissent prévoir une réduction quantitative de cétone ou aldéhyde en alcool (réduction à 2é) en milieu basique, la formation d'un radical-anion constitue la première étape de la réaction [Tallec ; 1985].



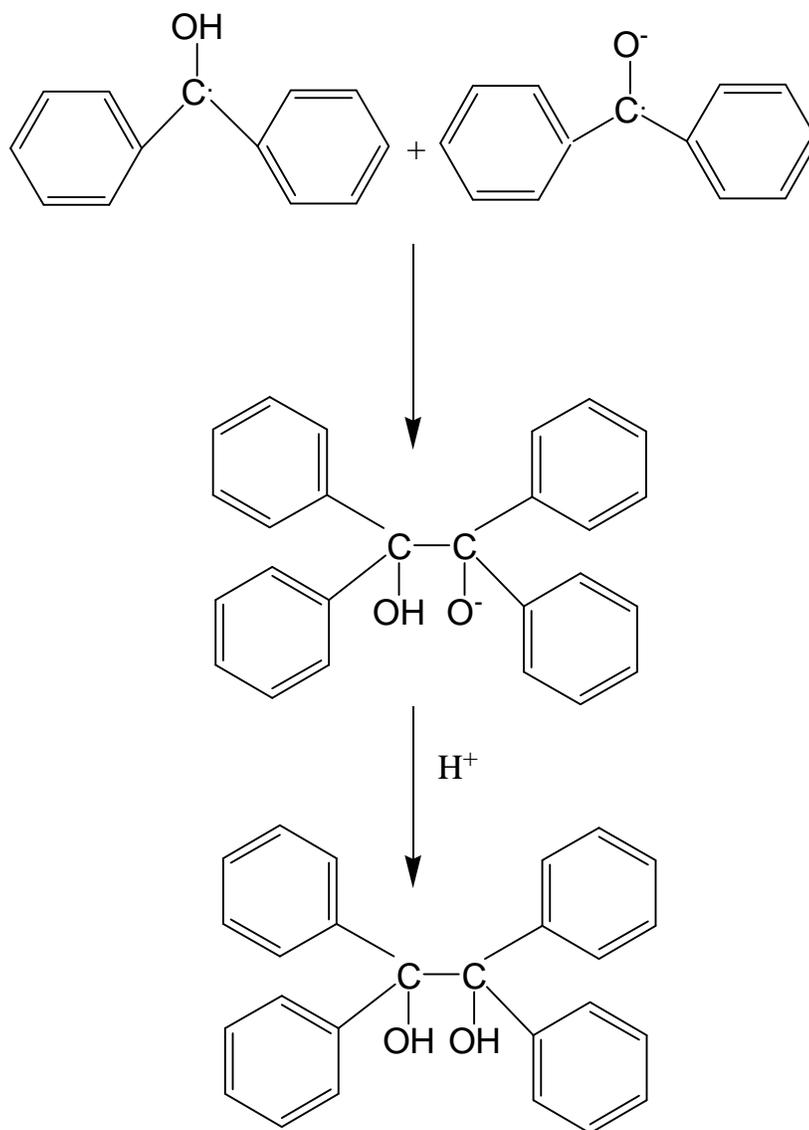
Celui – ci peut ensuite fixer un proton à l'électrode; le radical est alors immédiatement réduit et l'on obtient l'alcool [Tallec ; 1985].



Il se forme également le pinacol, par dimerisation du radical-anion :



Bien que des raisons électrostatiques, celle – ci soit défavorisée, et la dimérisation s'effectue par couplage entre le radical-anion et le radical résultant d'une protonation en solution:



1, 1, 2,2 tétraphényl éthan-1, 2-diol

La dernière réaction est d'autant plus importante que l'on opère en solution plus concentrée. La proportion du pinacol formé augmente donc avec la concentration en cétone ou en aldéhyde .

A-1- Etude polarographique :

Une étude polarographique préliminaire, réalisée dans trois milieux d'acidité différente à savoir le tampon **BR**, le tampon ammoniacal et le tampon éthylamine. Les polarogrammes enregistrés montrent que la benzophénone présente une première vague à deux électrons, correspondant à la réduction du groupement imine suivie d'une deuxième vague biélectronique correspondant à la réduction du groupement carbonyle à un potentiel plus négatif aussi bien en milieu tampon ammoniacal qu'en milieu tampon éthylamine ; par contre le composé en milieu tampon **BR** présente une seule vague de réduction à deux électrons correspondant à la réduction du groupement cétone.

Les potentiels de demi – vague, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3 : Potentiel de demi – vague du composé (**III**)
en milieu électrolyte support + éthanol

Electrolyte-support + éthanol (1/1)	-E _{1/2} V/ECS	
	1 ^{ère} vague	2 ^{ème} vague
- Tampon BR 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹ à pH = 10.08.	-	1,72
- Tampon ammoniacal 1.5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ .	1,34	1,85
- Tampon éthylamine 1.5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ .	1,42	1,52

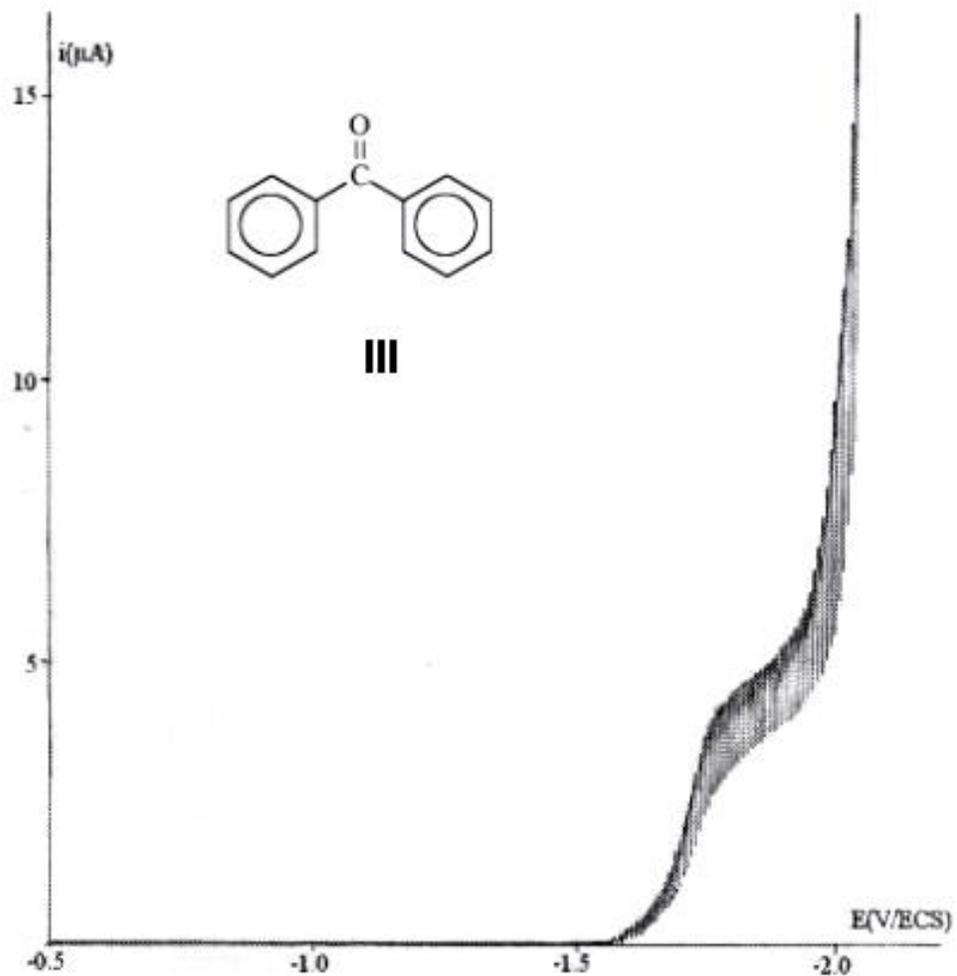


Figure II-7

Polarogramme du composé (III) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu tampon BR $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 10,08$ + éthanol (1/1).

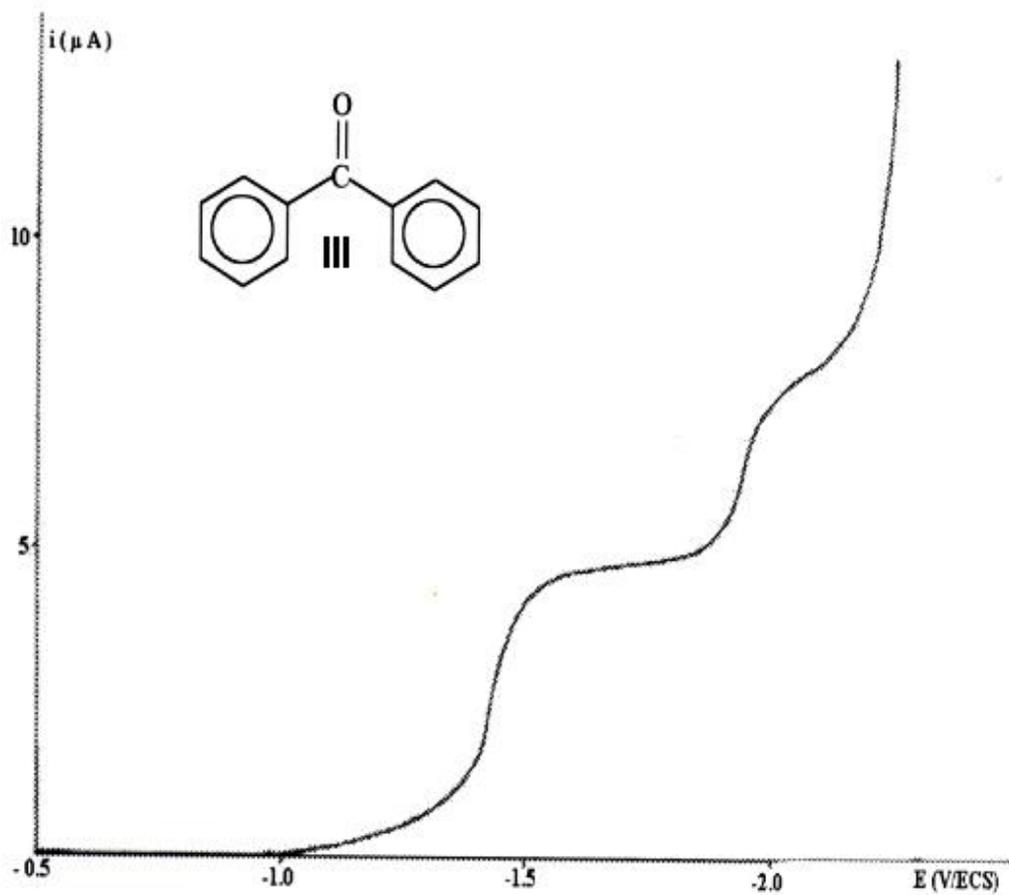


Figure II-8

Polarogramme du composé (III) 10^{-3} mol.L⁻¹ en milieu tampon ammoniacal de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ + éthanol (1/1).

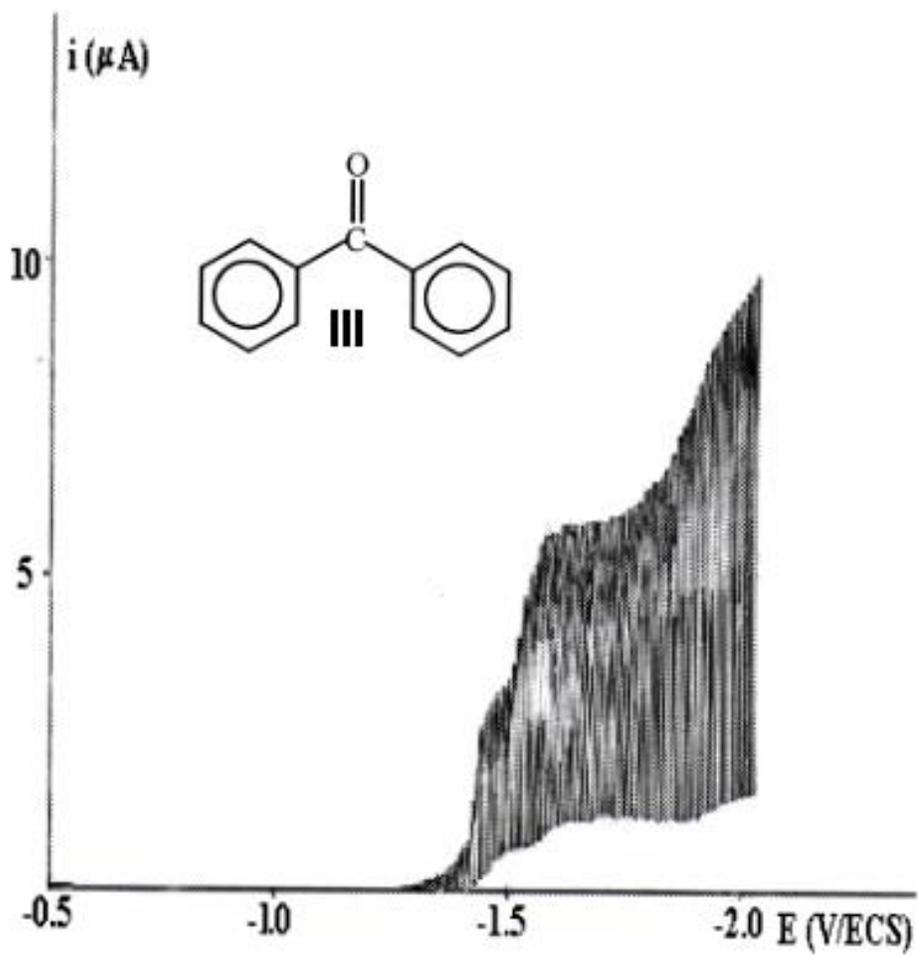


Figure II-9

Polarogramme du composé (III) 10^{-3} mol.L $^{-1}$ en tampon éthylamine $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ + éthanol (1/1).

A-2- Réductions préparatives :

Les électrolyses à l'échelle préparative conduisent à potentiel contrôlé en se plaçant sur la première vague à des amines ou à des alcools si le potentiel est placé sur le palier de la seconde.

A-2-1- Réduction du Benzophénone à potentiel de travail $E_T = -1,5$ V/ECS :

- En milieu tampon ammoniacal :

La réduction du benzophénone, en milieu tampon ammoniacal à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ + éthanol (1/1), effectuée à un potentiel correspondant au palier de la deuxième vague polarographique, consomme 1,8 moles d'électrons par mole de substrat.

Le traitement de la solution permet d'isoler deux produits dont l'analyse spectroscopique montre qu'il s'agit de deux alcools qui sont :

Le 1, 1, 2, 2-tétraphényléthan-1, 2-diol et le diphenyle méthanol.

A-2-2- Réduction du benzophénone à potentiel de travail $E_T = -1,4$ V/ECS :

- En milieu tampon ammoniacal :

Une électrolyse effectuée à un potentiel correspondant au palier de la première vague polarographique consomme sensiblement deux moles d'électrons par mole de substrat. Un polarogramme, enregistré sur la solution en fin d'électrolyse montre l'absence de vagues de réduction figure (II-10).

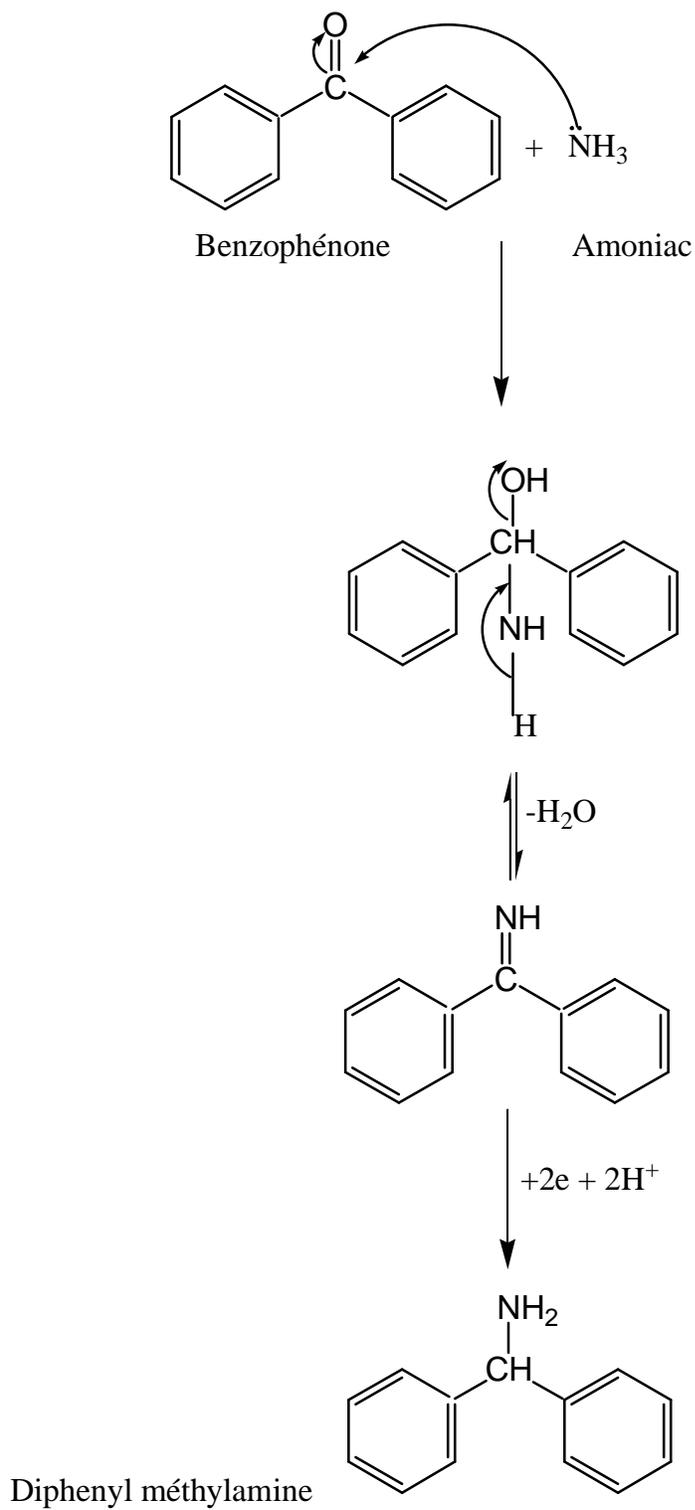
Nous avons traité comme suit :

L'acidification par addition de HCl 2N jusqu'à pH = 1, l'éthanol est alors évaporé, ensuite la solution aqueuse est extraite à l'éther, puis augmentation du pH avec une solution de NaOH 1N jusqu'à pH = 14.

Après extraction à l'éther, la phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, l'évaporation de celui-ci donne :

Le diphenylméthylamine sous forme d'une huile jaune.

Le produit obtenu a été purifié par chromatographie sur des plaques préparatives en utilisant comme éluant un mélange éther éthylique / hexane avec des proportions (1/9).



- En milieu tampon éthylamine :

La réduction réalisée à un potentiel correspondant au palier de la première vague $E = -1,4 \text{ V/ECS}$, consomme deux moles d'électrons par mole de substrat.

L'acidification de la solution mère par l'ajout de l'acide chlorhydrique 2N jusqu'à $\text{pH} = 0$, puis évaporation d'éthanol ensuite extraction de la solution à l'éther.

Augmentation du pH de la liqueur mère avec une solution de NaOH 1N jusqu'à $\text{pH} = 14$, la solution basique extraite à l'éther, enfin la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, l'évaporation de l'éther donne une huile dont l'analyse spectoscopique montre qu'il s'agit de : N- éthylidiphényl méthylamine.

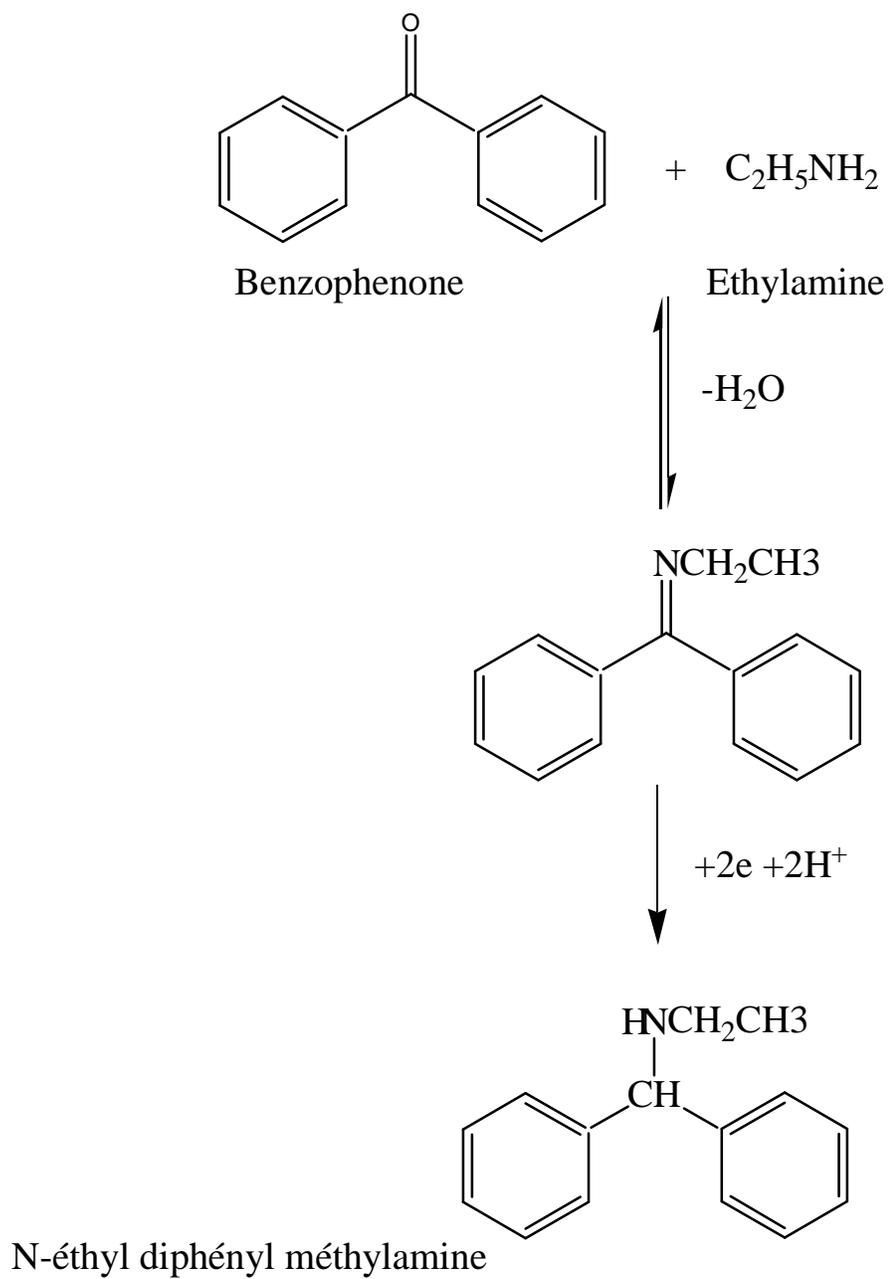


Schéma récapitulatif de l'électroréduction du benzophénone

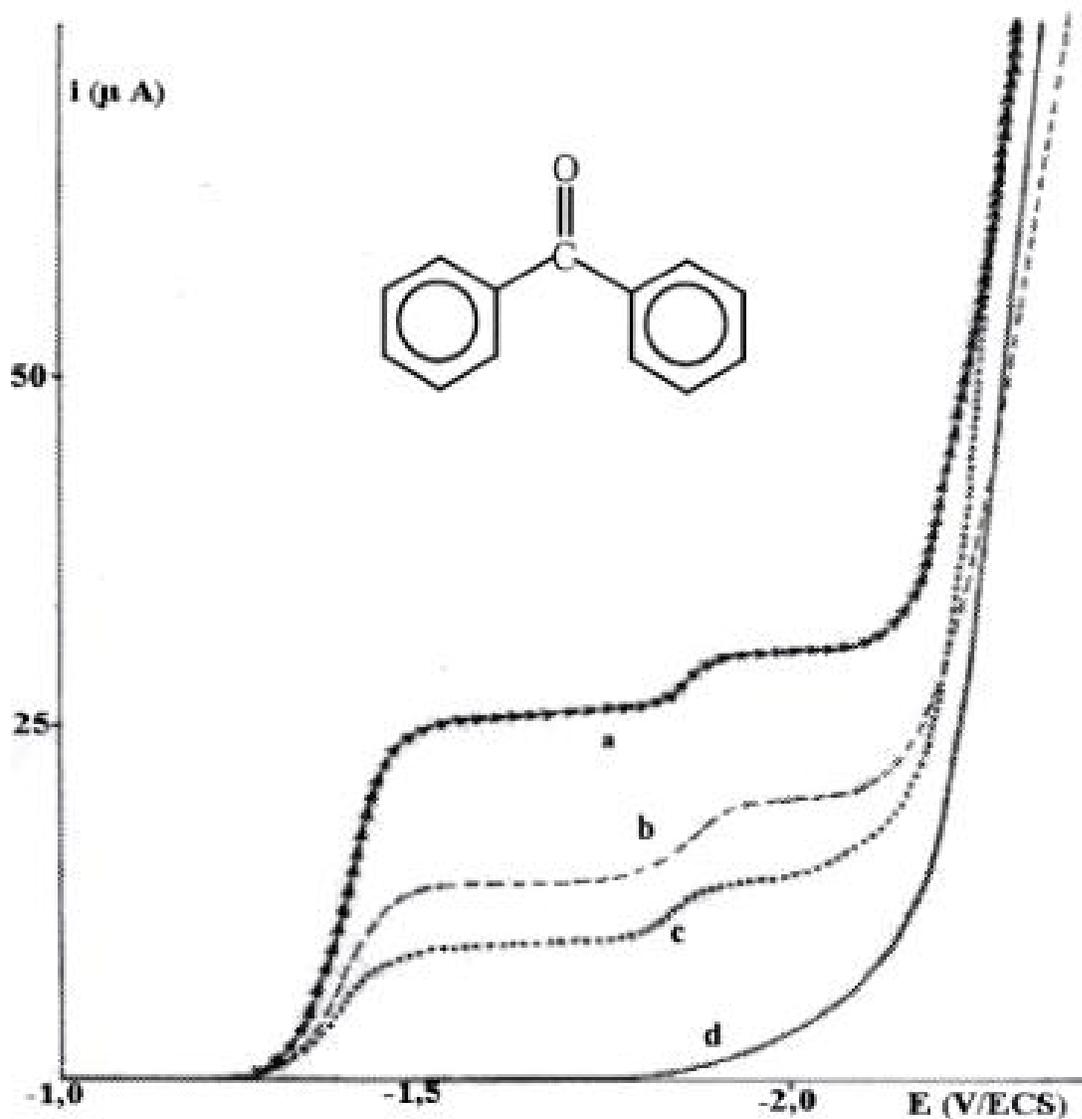


Figure II-10

Réduction du benzophénone (**III**) (300mg) en milieu tampon ammoniacal $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ + éthanol (2/1) à $E = -1,4$ V/ECS

- a- Avant réduction.
- b- Après passage d'une mole d'électron par mole de composé (**III**).
- c- Après passage de 1,6 moles d'électrons par mole de composé (**III**).
- d- En fin d'électrolyse et après passage de 2 moles d'électrons par mole de composé (**III**).

B- Réduction de l'acétophénone :

B-1- Etude polarographique :

L'allure de polarogramme du composé (IV), enregistré en solution à 2.10^{-3} mole.L⁻¹ dans un milieu basique pH (8-10), est représenté sur la figure (II-11).

Les valeurs des potentiels de demi vagues sont rassemblées dans le tableau [II-4].

Tableau II-4 : potentiels de demi vague du composé (IV)

En milieu électrolyte support + méthanol (1/1).

Elyctrolyte support + méthanol (1/1)	-E _{1/2} (V/ ECS)	
	1 ^{ere} vague	2 ^{eme} vague
CH ₃ CO ₂ Li 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + ethyl-2-amino-Benzoate 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹ pH (8-10).	1,66	1,87

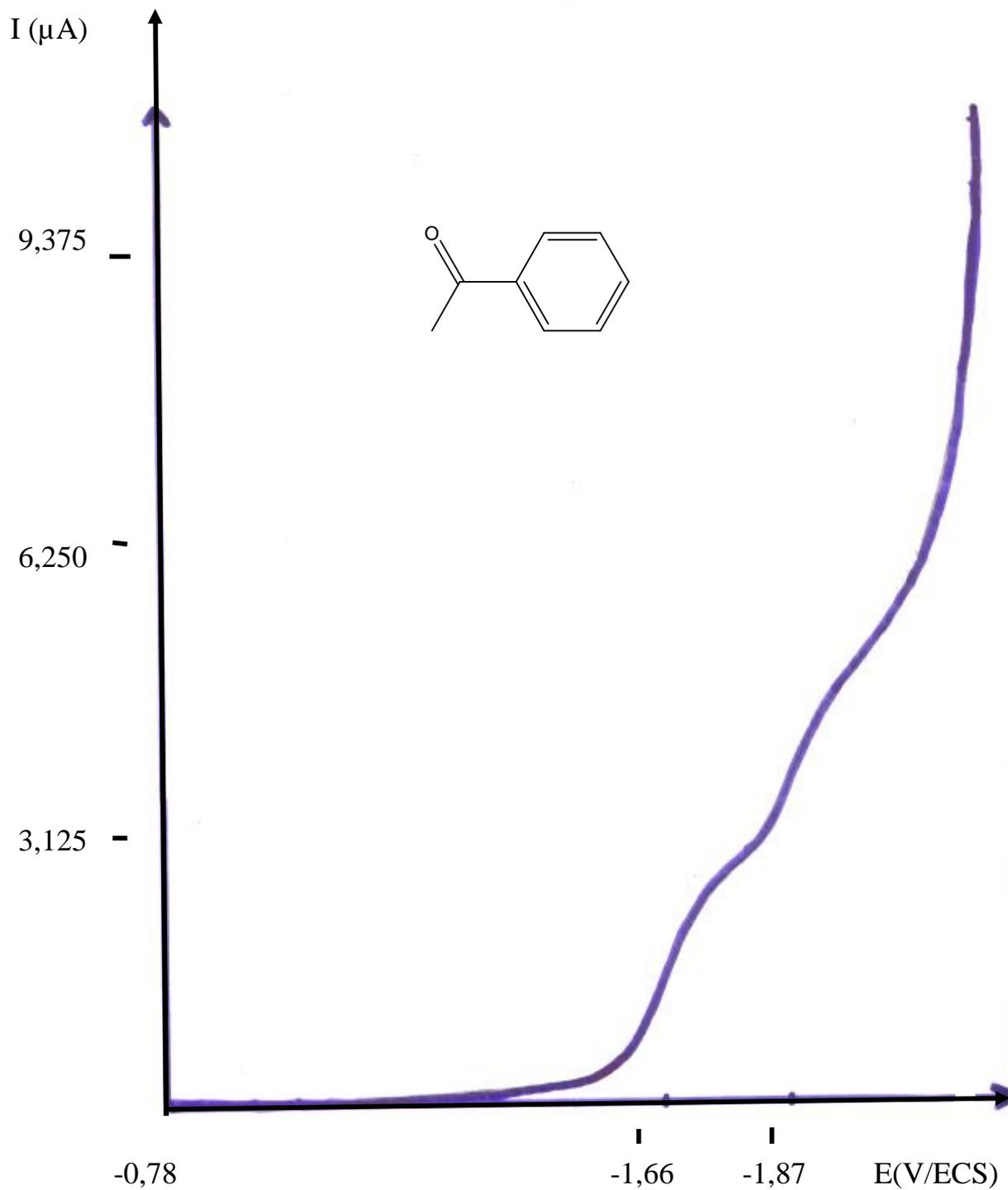
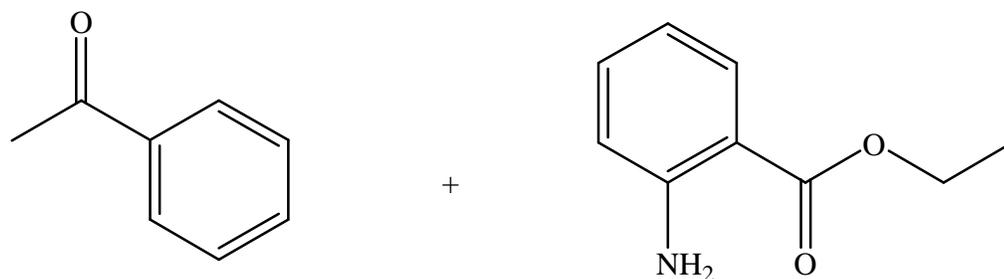


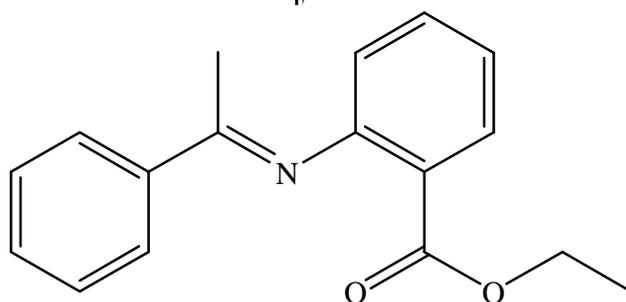
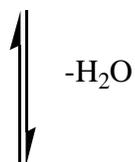
Figure II-11

Polarogramme de l'acétophénone (IV) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 + éthyl-2-aminobenzoate $2 \cdot 10^{-2}$ + méthanol (1/1).

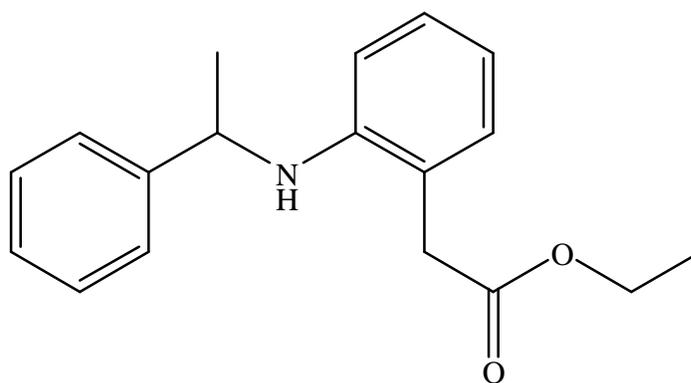
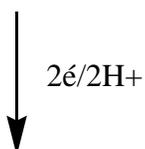


ACETOPHENONE

ETHYL-2-AMINOBENZOATE



ETHYL-2(1-PHENYLETHYLIDENEAMINO)BENZOATE



ETHYL-2(1-PHENYLETHYLAMINO)BENZOATE

Schéma récapitulatif de l'électroréduction d'acétophénone

C- Réduction du p-méthylacétophénone :

C-1- Etude polarographique :

Nous avons enregistré les polarogramme du composé (V) 2.10^{-3} mol.L⁻³ en milieu électrolyte support avec deux différentes amines de concentration 2.10^{-3} mol.L⁻¹ qu'ils ont montré une seule vague à deux électrons figure (II-12 et II-13). Les potentiels de demi- vague sont rassemblés dans le tableau [II-5].

Tableau II-5 : potentiels de demi- vague $E_{1/2}$ en milieu
Électrolyte- support+ méthanol (1/1).

<i>Electrolyte- support + methanol (1/1)</i>	-$E_{1/2}$ (V/ECS)
CH ₃ CO ₂ Li 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + ethyl-2-aminobenzoate 2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .	1,70
CH ₃ CO ₂ Li 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + m-chloroaniline 2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ .	1,65

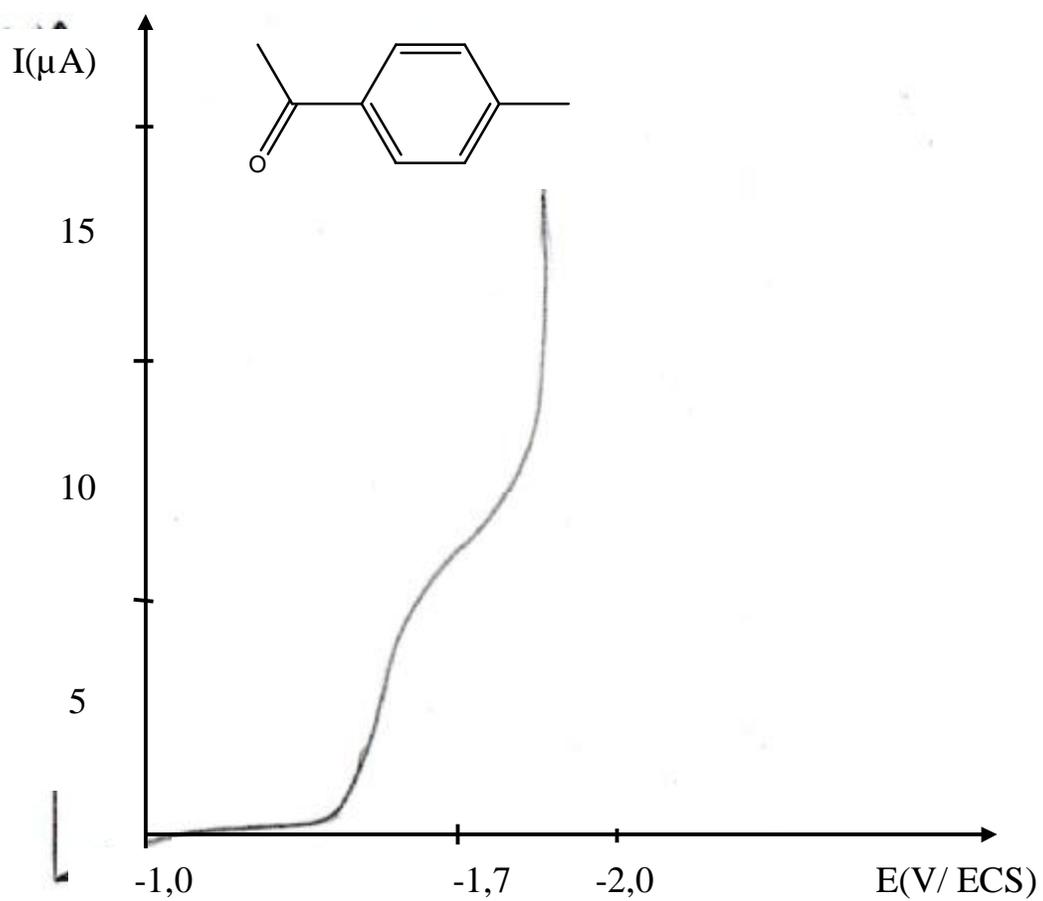


Figure II-12

Polarogramme du composé (V) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu électrolyte support $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + méthanol (1/1) + ethyl-2-aminobenzoate $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

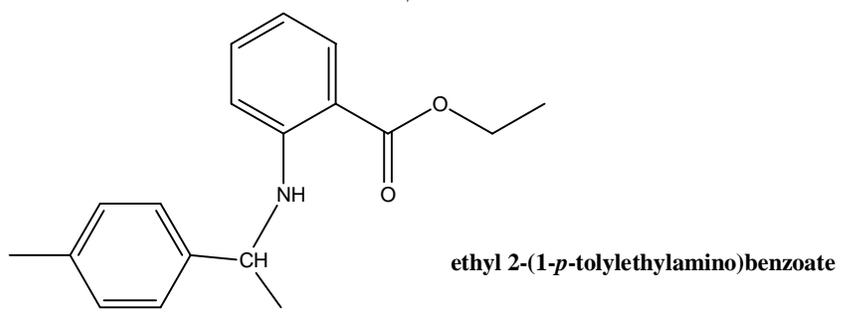
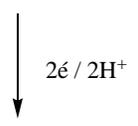
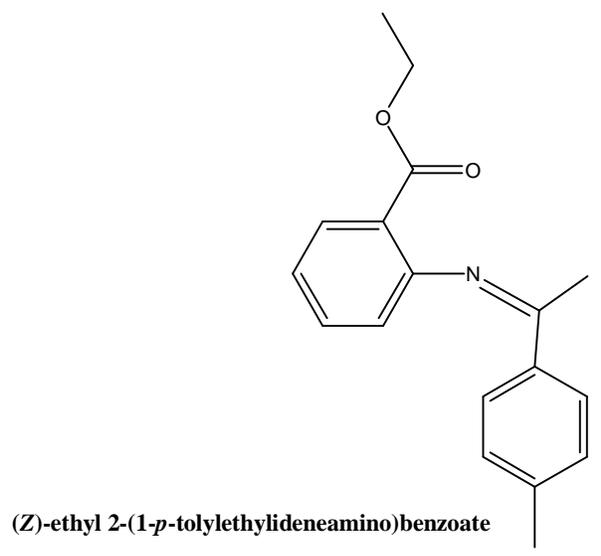
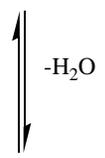
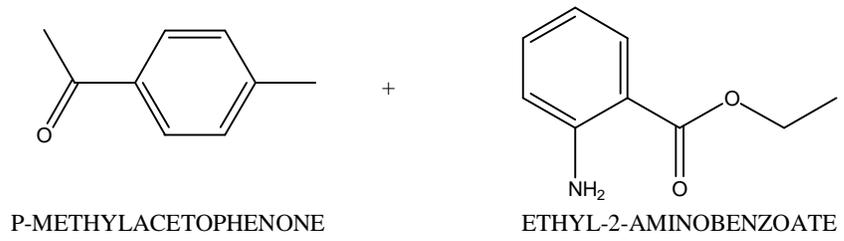


Schéma récapitulatif de l'électroréduction du p- methylacétophénone

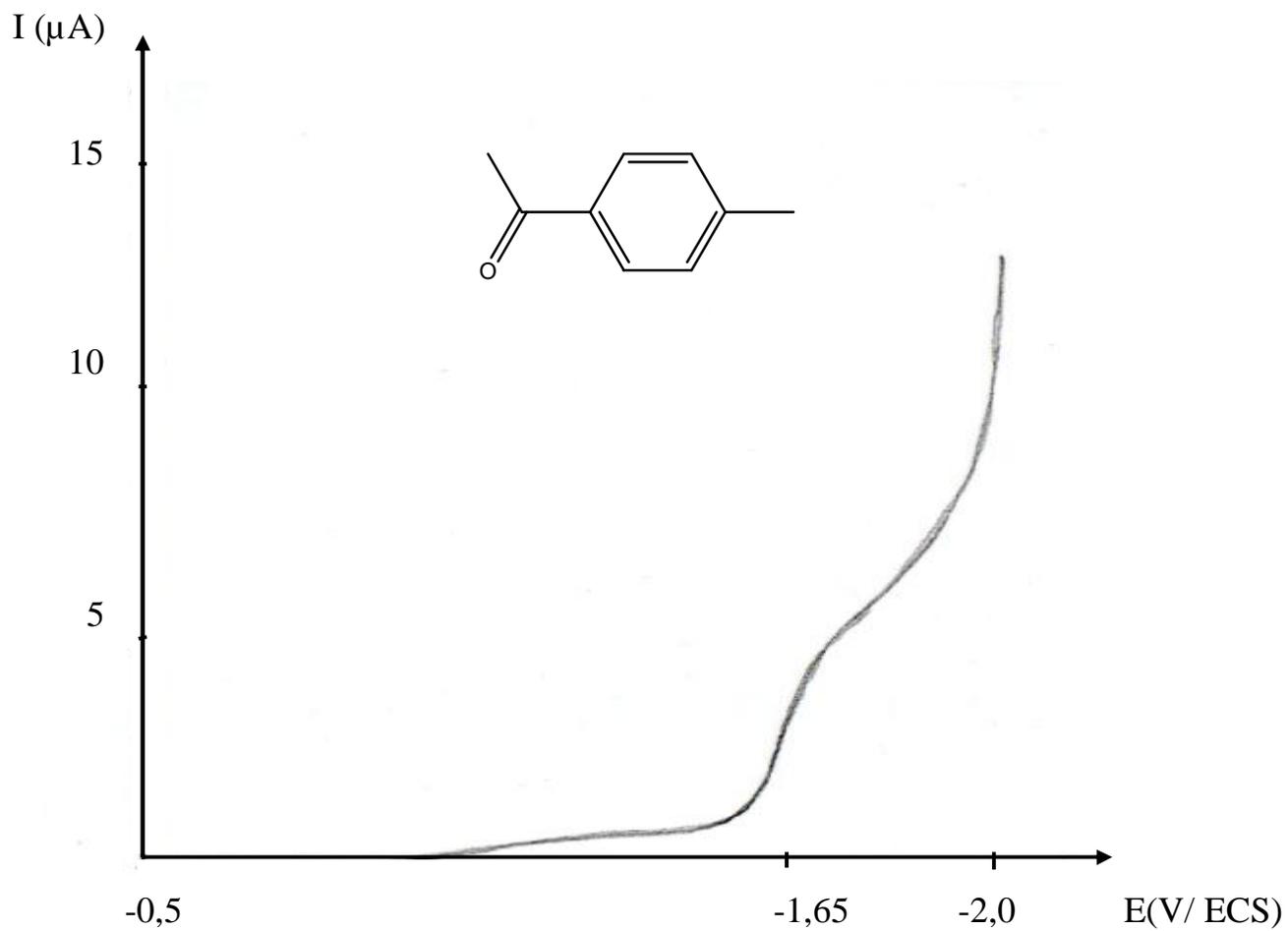


Figure II-13

Polarogramme du composé (V) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu électrolyte support $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

+ methanol (1/1) + m-chloroaniline $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

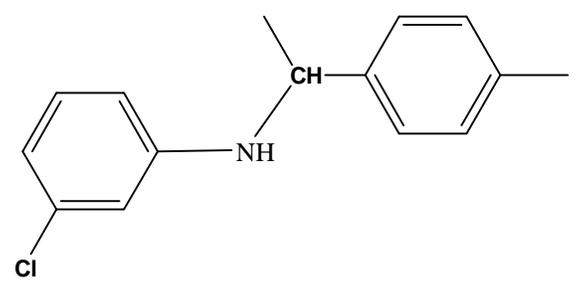
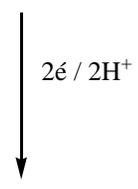
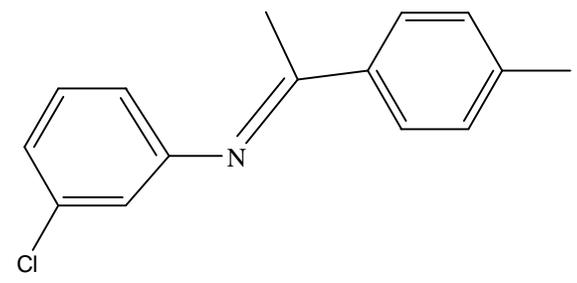
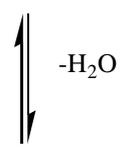


Schéma récapitulatif de l'électroréduction du p- methylacétophénone.

III- 4- L'influence de la concentration de l'amine primaire:

A- Etude polarographique:

Une solution fraîche de p-anisaldehyde (produit **VI**) présente en polarographie deux vagues successives de réduction à deux électrons par mole de substrat de départ dont les $E_{1/2}$ sont indiqués ci-dessous.

Tableau II-6: potentiel de demi- vague du produit (**VI**) en milieu Electrolyte-support + méthanol (1/1).

Electrolyte-support + méthanol (1/1)	- $E_{1/2}$ (V/ECS)	
	1 ^{ère} vague	2 ^{ème} vague
Tampon ammoniacal à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	1,34	1,65

B- Etude d'influence:

Nous avons étudié l'influence de la concentration d'amine primaire sur le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'imine.

Les polarogrammes enregistrés à différentes concentrations en tampon ammoniacal à pH = 9,25, montrent l'augmentation de la hauteur de la vague d'imine par rapport à celle de la fonction carbonyle en fonction de la quantité d'amine ajoutée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-7: Variation des intensités de courant en fonction de la concentration d'amine ajoutée.

Concentration du Tampon ammoniacal à pH = 9,25 (mol.L⁻¹)		0,5.10⁻²	10⁻²	1,5.10⁻²	2.10⁻²	3.10⁻²
Intensité (μA)	1^{ère} vague	2,5	2,5	2,5	2,75	2,75
	2^{ème} vague	4,0	4,0	4,0	3,0	3,0

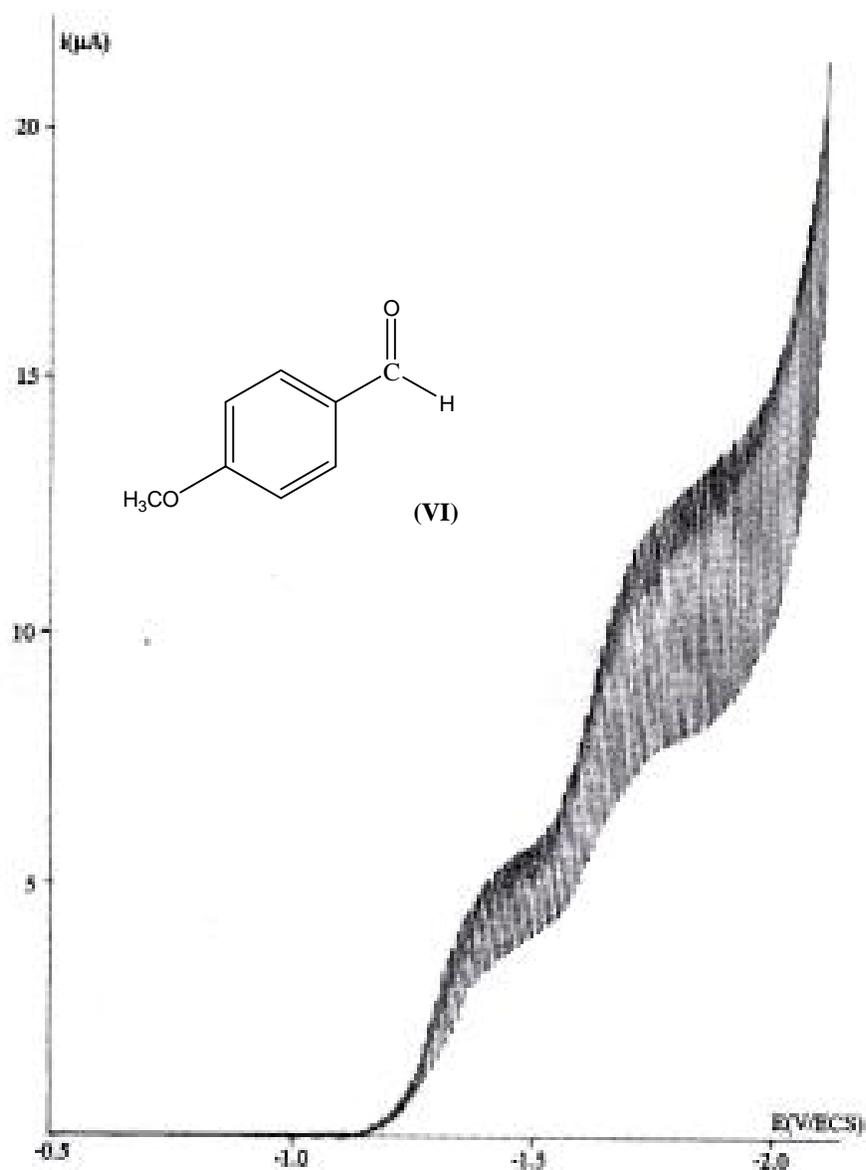


Figure II-14

Polarogramme du composé (VI) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en tampon ammoniacal $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
+ éthanol (1/1).

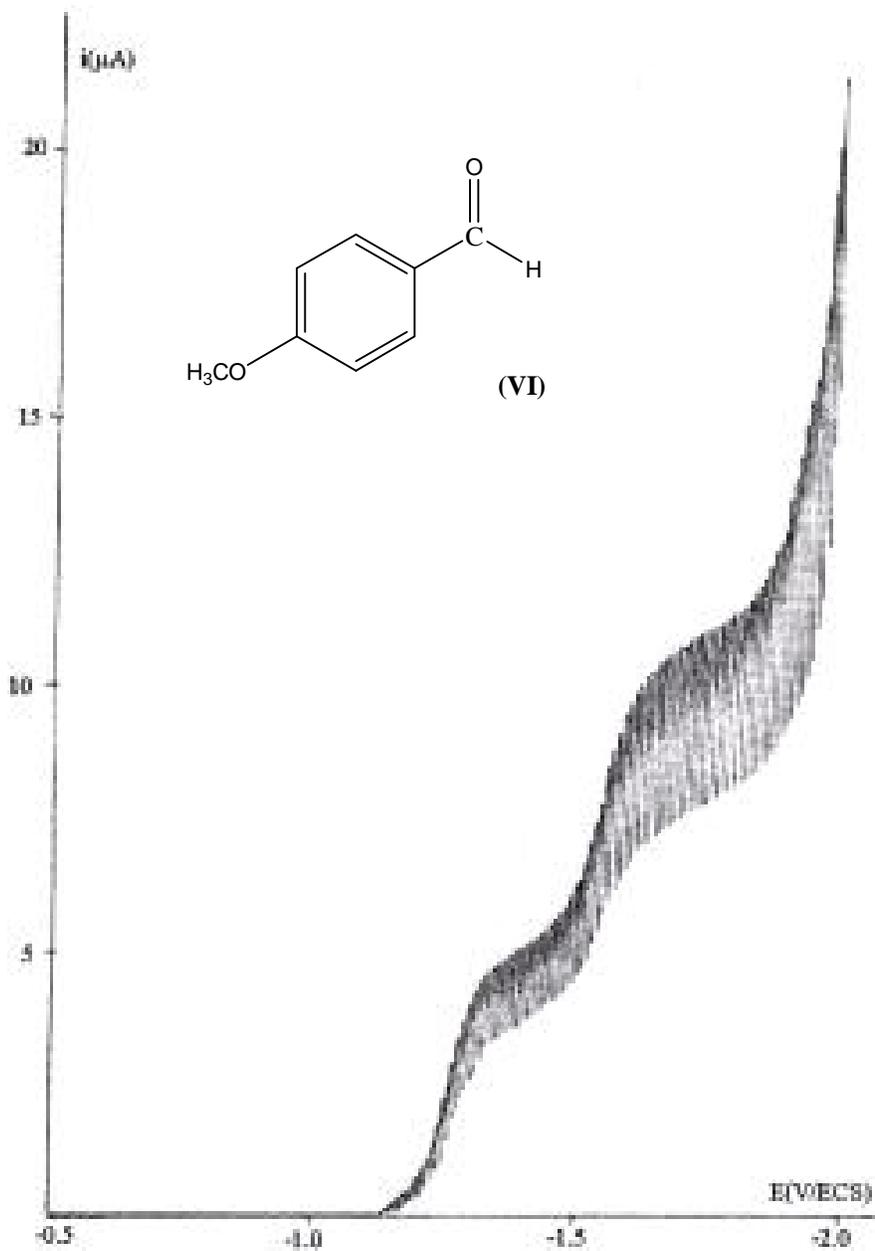


Figure II-15

Polarogramme du composé (VI) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en tampon ammoniacal $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
+ éthanol (1/1).

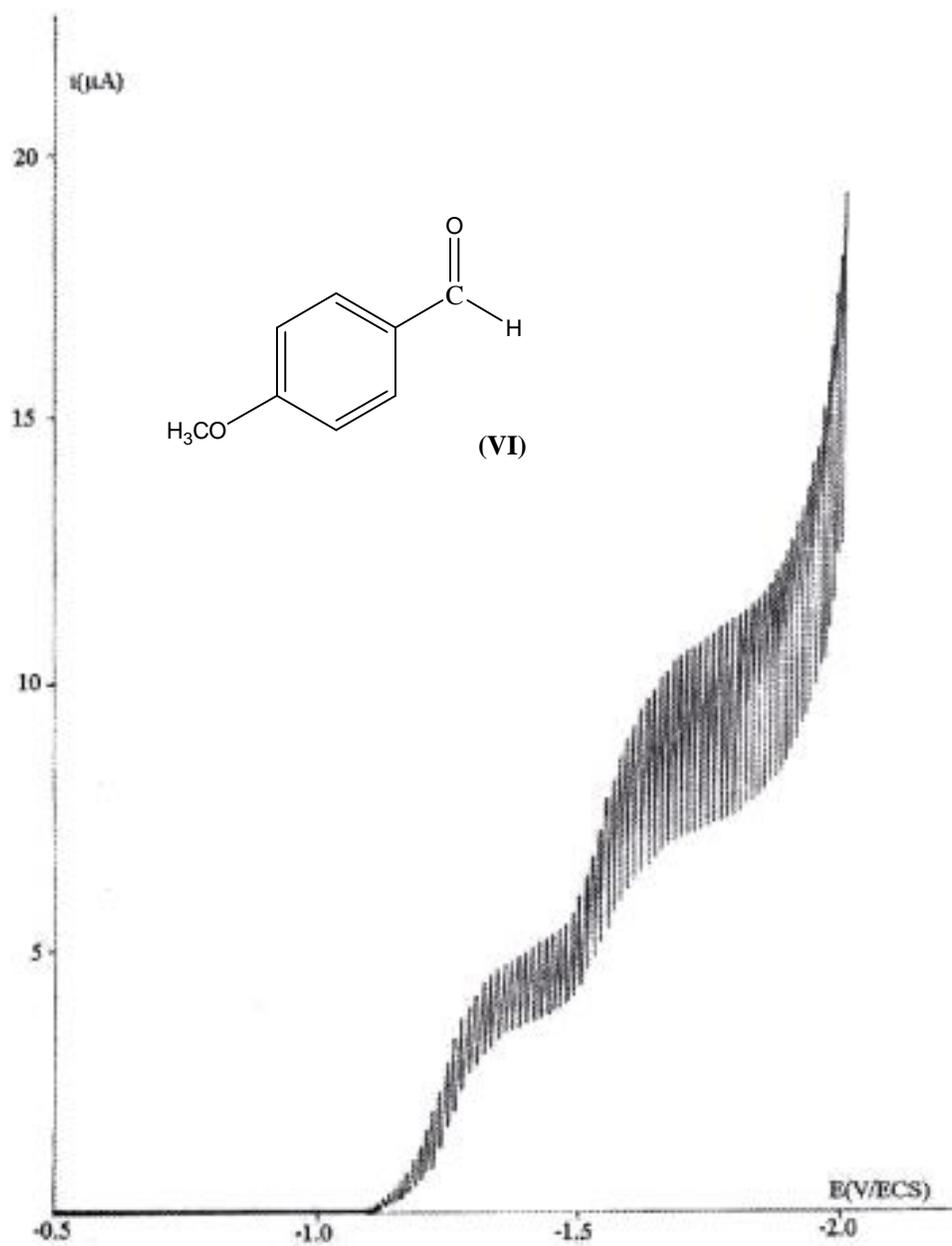


Figure II-16

Polarogramme du composé (VI) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu ammoniacal $1, 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
+ éthanol (1/1).

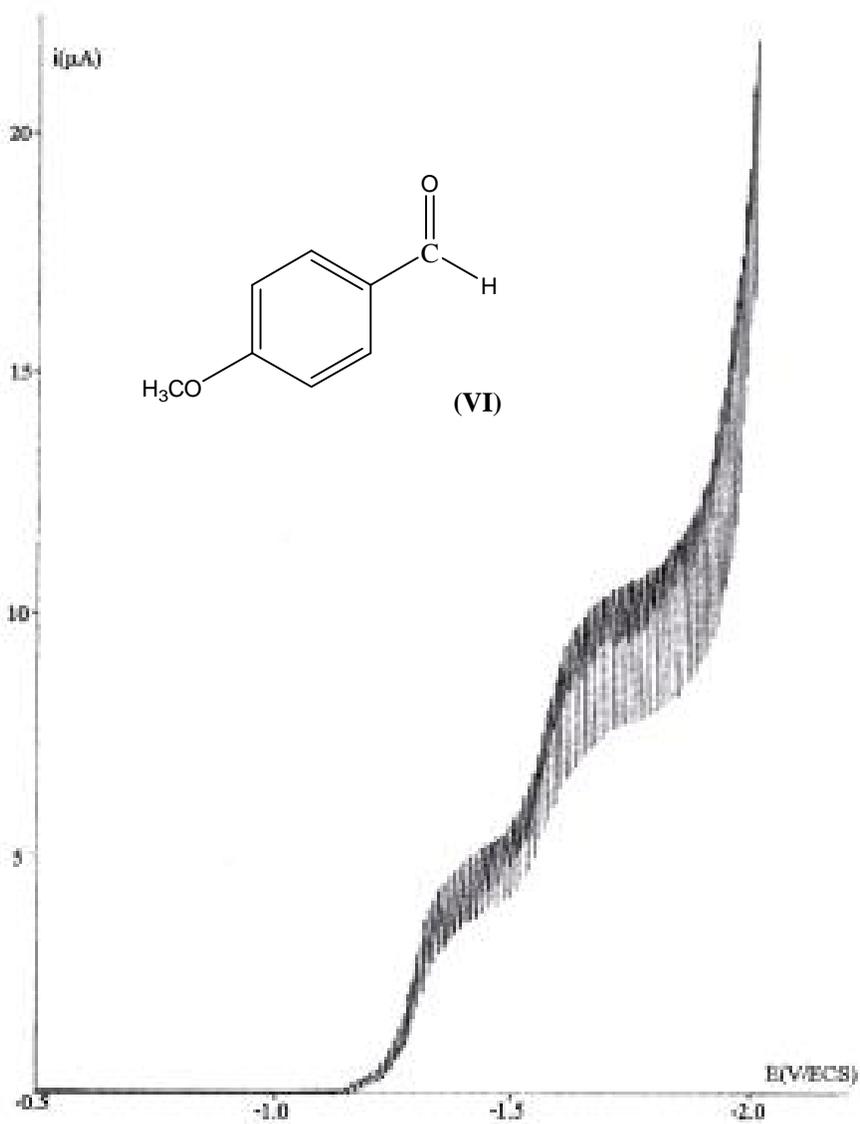


Figure II-17

Polarogramme du composé (VI) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en tampon ammoniacal $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
+ éthanol (1/1).

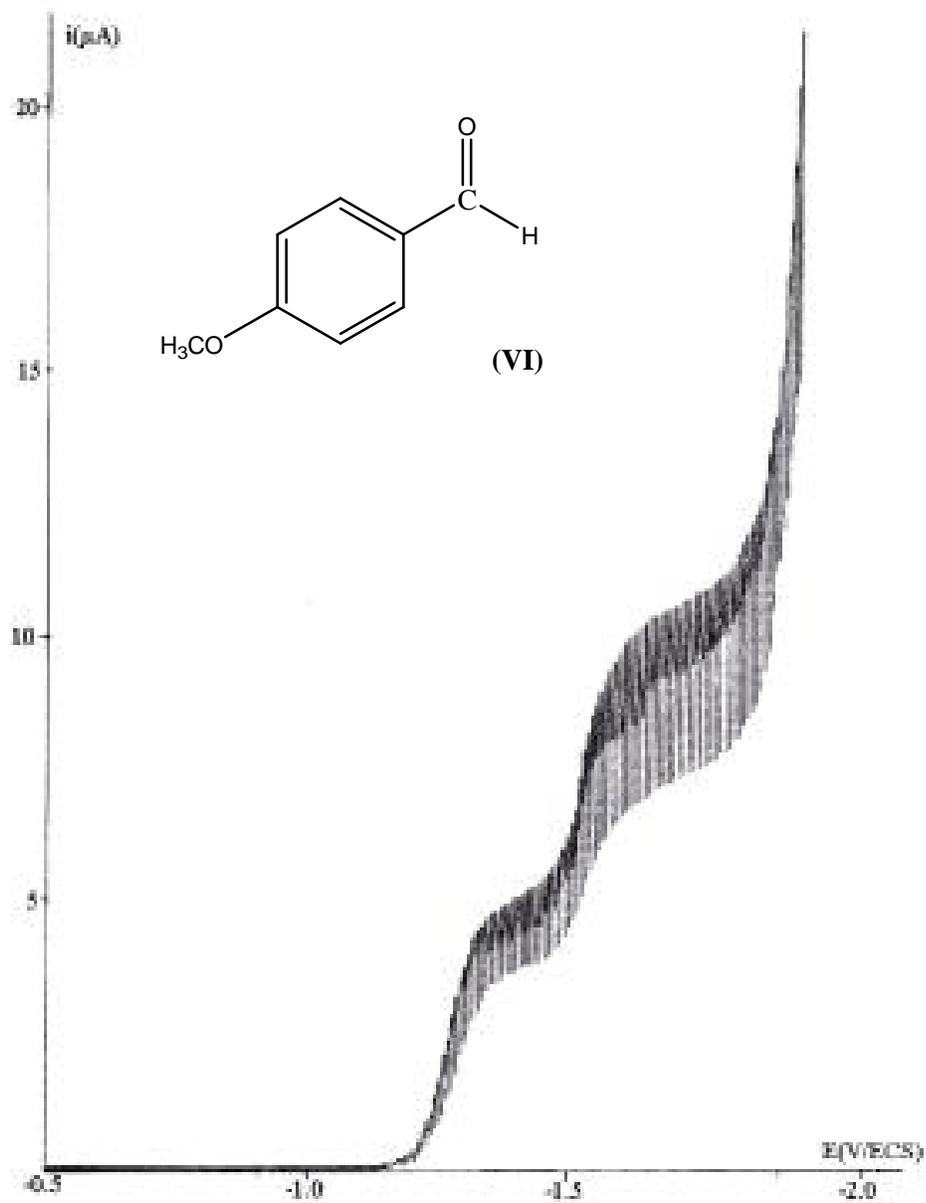
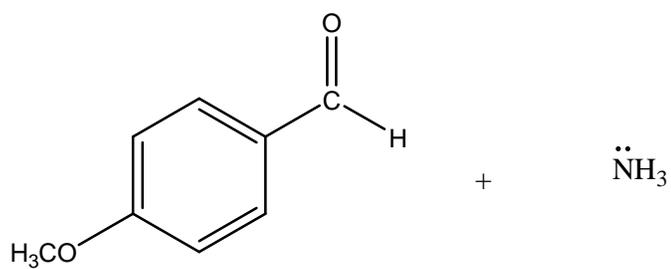
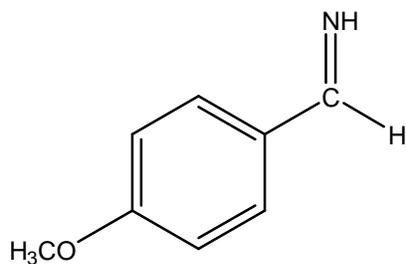
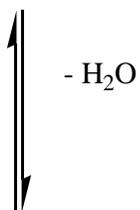


Figure II-18

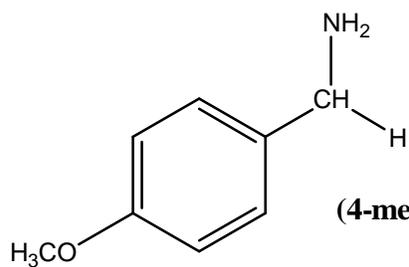
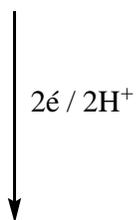
Polarogramme du composé (VI) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en tampon ammoniacal $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
+ éthanol (1/1).



4-methoxybenzaldehyde (V)



(4-methoxyphenyl)methanimine



(4-methoxyphenyl)methanamine

Schema recapitulatif de l'électroreduction du p-anizaldéhyde

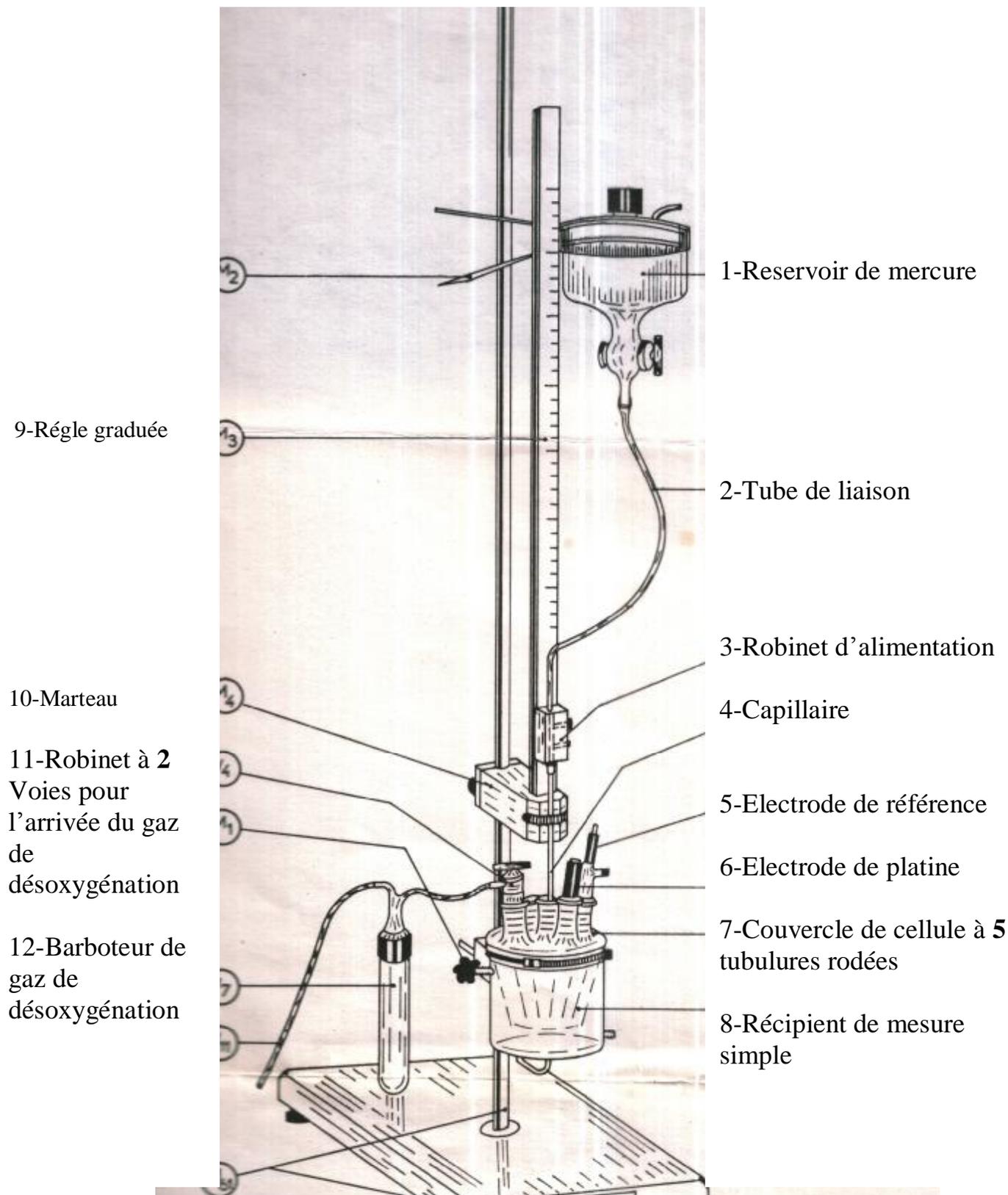


Figure II-1

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DES PRODUITS

I- Techniques utilisées :

Dans la plupart des cas, l'identification d'un composé inconnu peut s'effectuer à l'aide des seuls spectres d'absorption infra rouge, d'absorption ultraviolette, de résonance magnétique nucléaire et de spectroscopie de masse, ce qui nécessite au total qu'un échantillon de l'ordre de quelques milligrammes. Les données ainsi cumulées étendent considérablement le champ d'investigation et peuvent fournir des renseignements particulièrement importants en matière d'identification de composés inconnus.

I-1- Spectrométrie infrarouge :

Le spectromètre FTIR-8201 Pc SHIMADZU a été utilisé pour l'identification de nos produits.

Les échantillons ont été examinés après pastillage dans le bromure de potassium (pour les solides). Les fréquences d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

I-2- Spectrophotométrie de RMN :

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé : à transformée de Fourier AVANCE. DPX 250 BURKER (250MHz pour le proton, 62,90 MHz pour C13) du département de chimie de l'université Mentouri (Constantine).

Le solvant deutéré est utilisé en référence interne.

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm), les constantes de couplages J sont exprimées en Hertz (Hz).

Les notations suivantes sont utilisées : s (singulier), m (multiplet).

I-3- Chromatographie :

La chromatographie analytique sur couche mince (C.C.M) est effectuée avec des plaques MERCK en aluminium recouvertes de gel de silice 60F₂₅₄ (épaisseur 0,2mm).

I-4- Point de fusion :

Les points de fusions ont été déterminés avec un appareil à capillaire de type BARNSTEAD/ ELECTROTHERMAL.

II- Caractéristique des produits obtenus :

Ø Benzalaniline $C_{13}H_{11}N$:

Solide jaunâtre

Pf = 49,6°C (éther de pétrole)

RMN H^1 ($CDCl_3$, δ ppm) :

δ = 8,50(s, 1H, CH) ; 7,96-7,93(m, 2H_{2,6}) ; 7,53-7,51(m, 3H_{3,4,5})
7,47-7,40(m, 2H_{2,6}) ; 7,30-7,24(m, 3H_{3,4,5}).

RMN C13 ($CDCl_3$, δ ppm) :

δ = 160,5(CH) ; 152,1(C) ; 136,2(C) ; 131,4(CH) ; 129,2(2CH) ;
128,8(2CH) ; 128,7(2H) ; 125,9(CH) ; 120,9(2CH).

Spectre IR (KBr, ν cm^{-1}) :

$\nu_{C=N}$ = 1658,7 ; ν_{CH} = 2866,0 ; ν_{CH} aromatique = 2927,7.

Ø Diphényle méthanol $C_{13}H_{12}O$:

Solide blanc.

Pf = 57- 60 °C.

RMN H^1 ($CDCl_3$, δ ppm) : δ = 7,4 (m, 10H, arom) ; 5,8 (s, 1H, CH) ;
3,1 (s, 1H, OH).

Spectre IR (KBr) : ν_{C-O} = 1041,5 cm^{-1} ; ν_{O-H} = 3413,8 cm^{-1} .

Ø 1, 1,2 ,2 tetraphényl éthane-1,2-diol $C_{26}H_{22}O$

Solide blanc.

Pf = 164 -170 °C.

RMN H^1 ($CDCl_3$, δ ppm) :

δ = 7,3 (m, 20 CH, arom) ; 3,1 (s, 2H, OH).

Spectre IR (KBr) : ν_{C-O} = 1026,1 cm^{-1} ; ν_{O-H} = 3398,3 cm^{-1} .

Ø Diphényle méthyle amine $C_{13}H_{13}N$

Huile jaune.

RMN H^1 ($CDCl_3$, δ ppm) :

$\delta = 7,3$ (m, 10H, arom) ; 5,8 (s, 1H, CH) ; 2,4 (s, 2H, NH_2).

RMN C^{13} ($CDCl_3$, δ ppm) :

$\delta = 143,797$ (s, C_O) ; 128,512 (s, $2C_{3,7}$) ; 127,580 (s, C_5) ; 126,566 (s, $2C_{6,4}$).

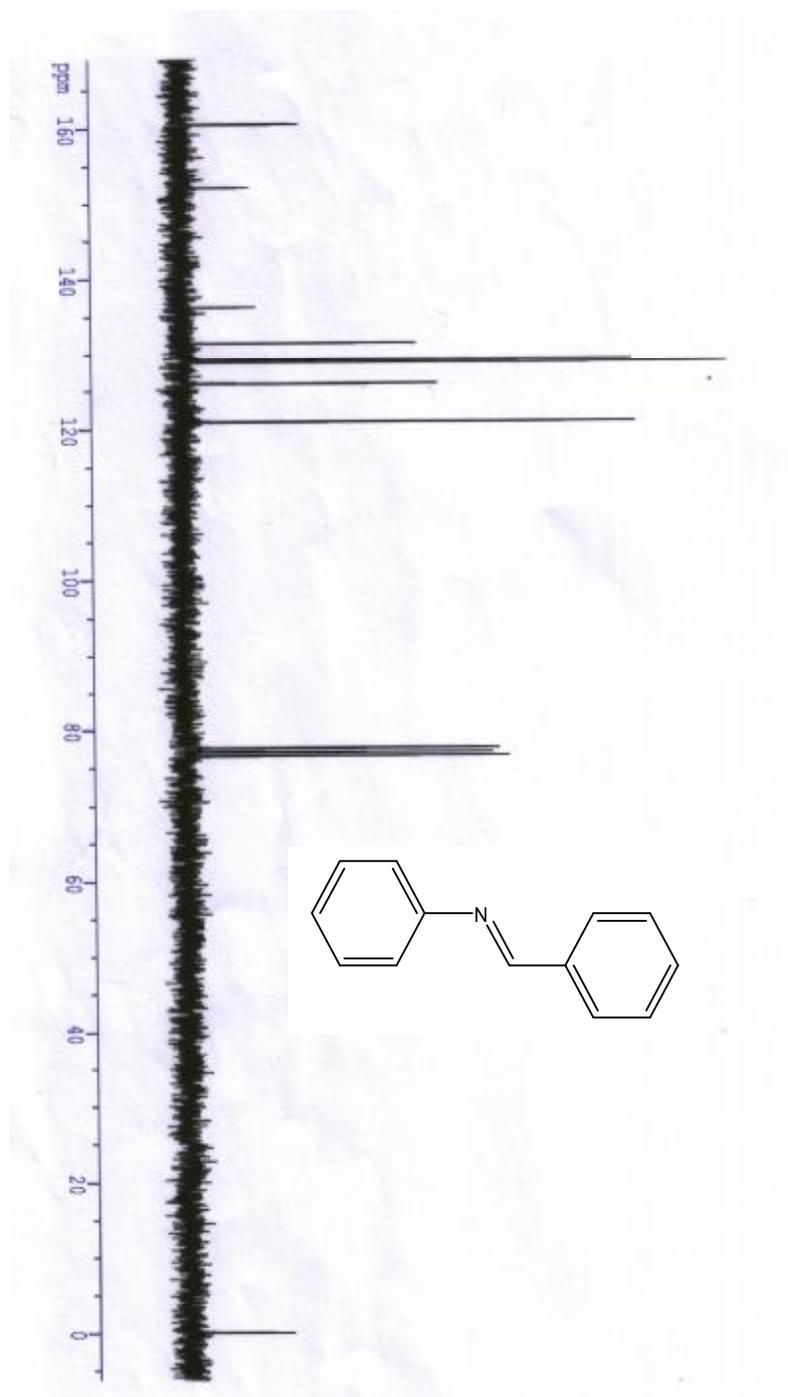
Spectre IR (KBr) : $\nu_{C-N} = 1018,3 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{N-H} = 3406,1 \text{ cm}^{-1}$.

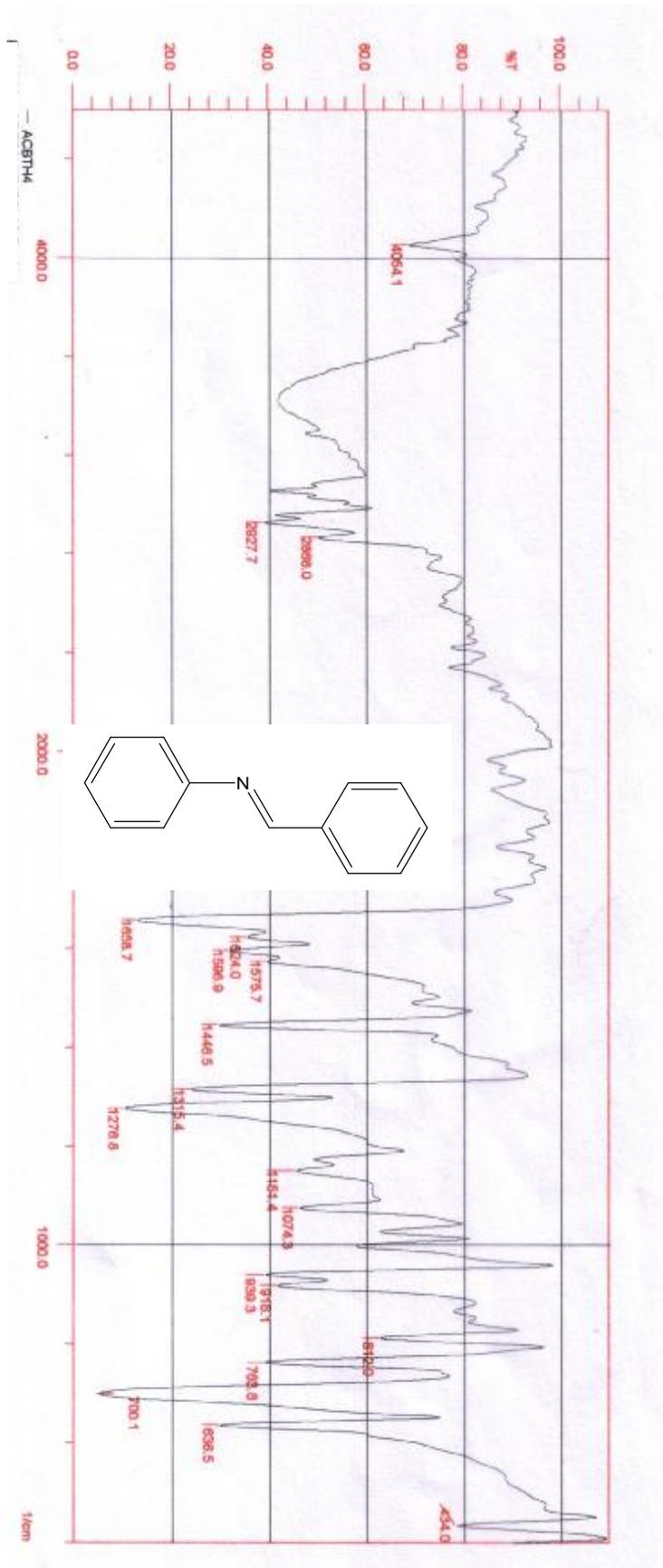
Ø N-éthyle diphényle méthyle amine $C_{15}H_{17}N$.

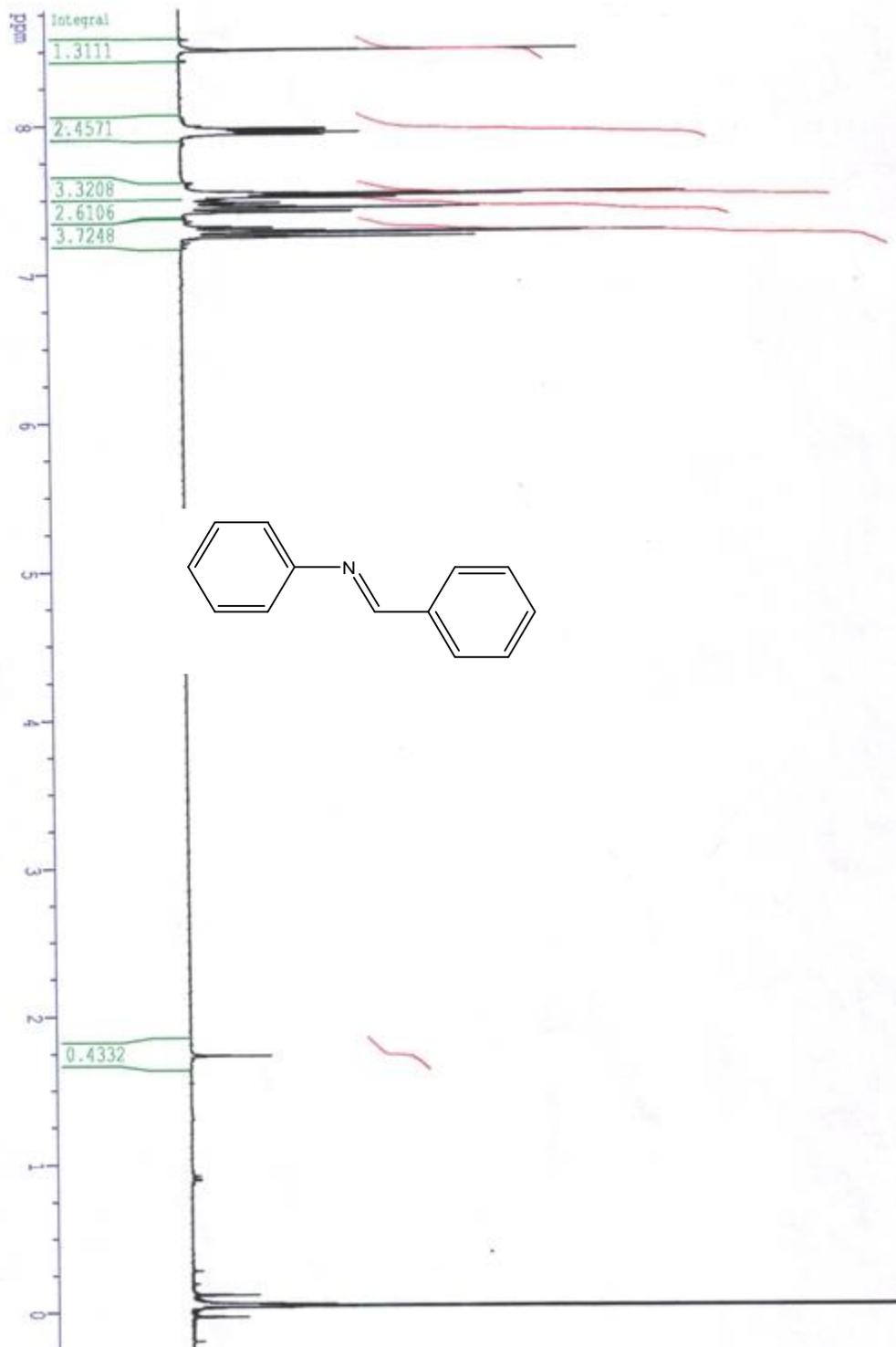
Huile jaune.

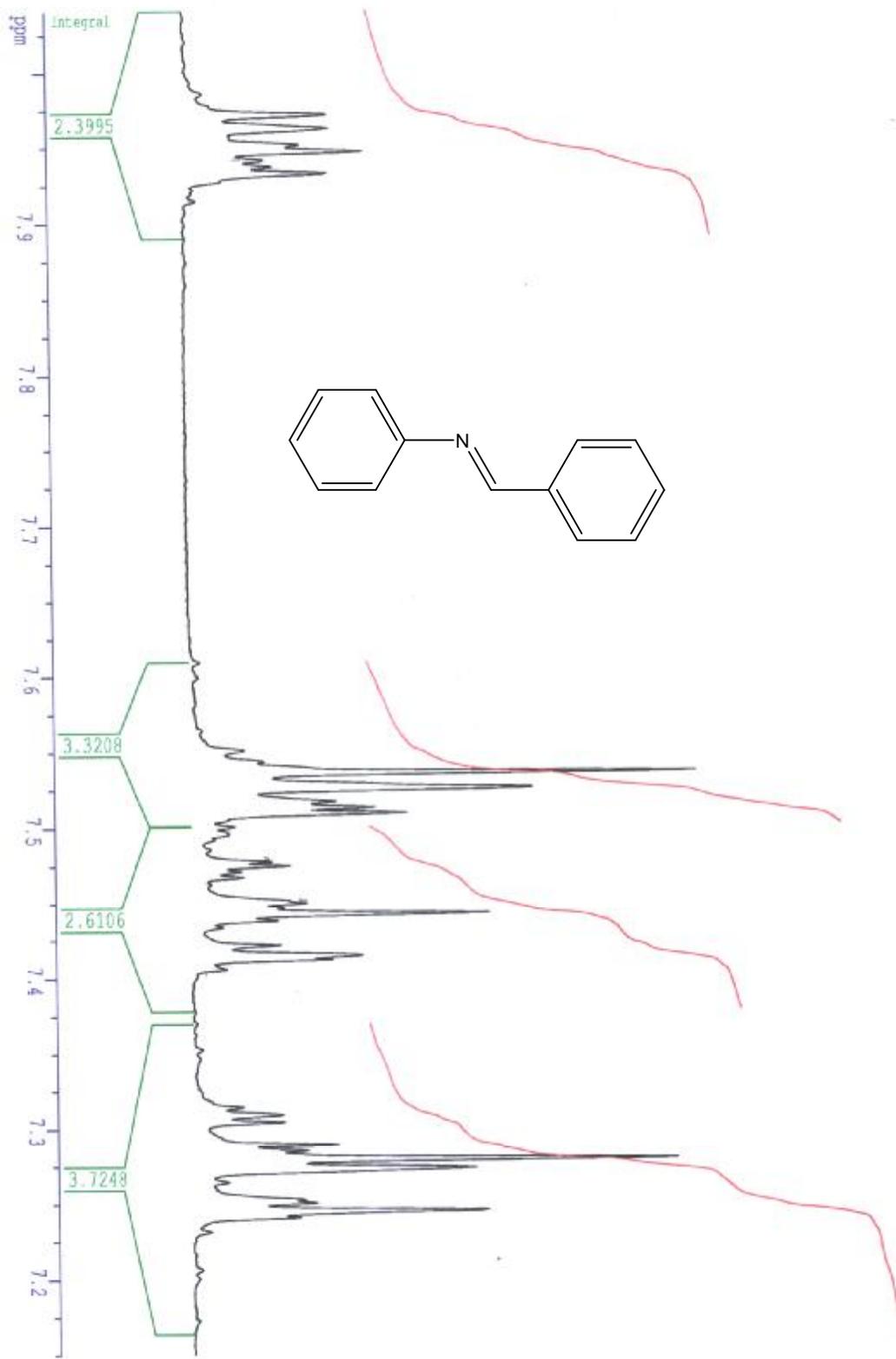
RMN H^1 ($CDCl_3$, δ ppm) :

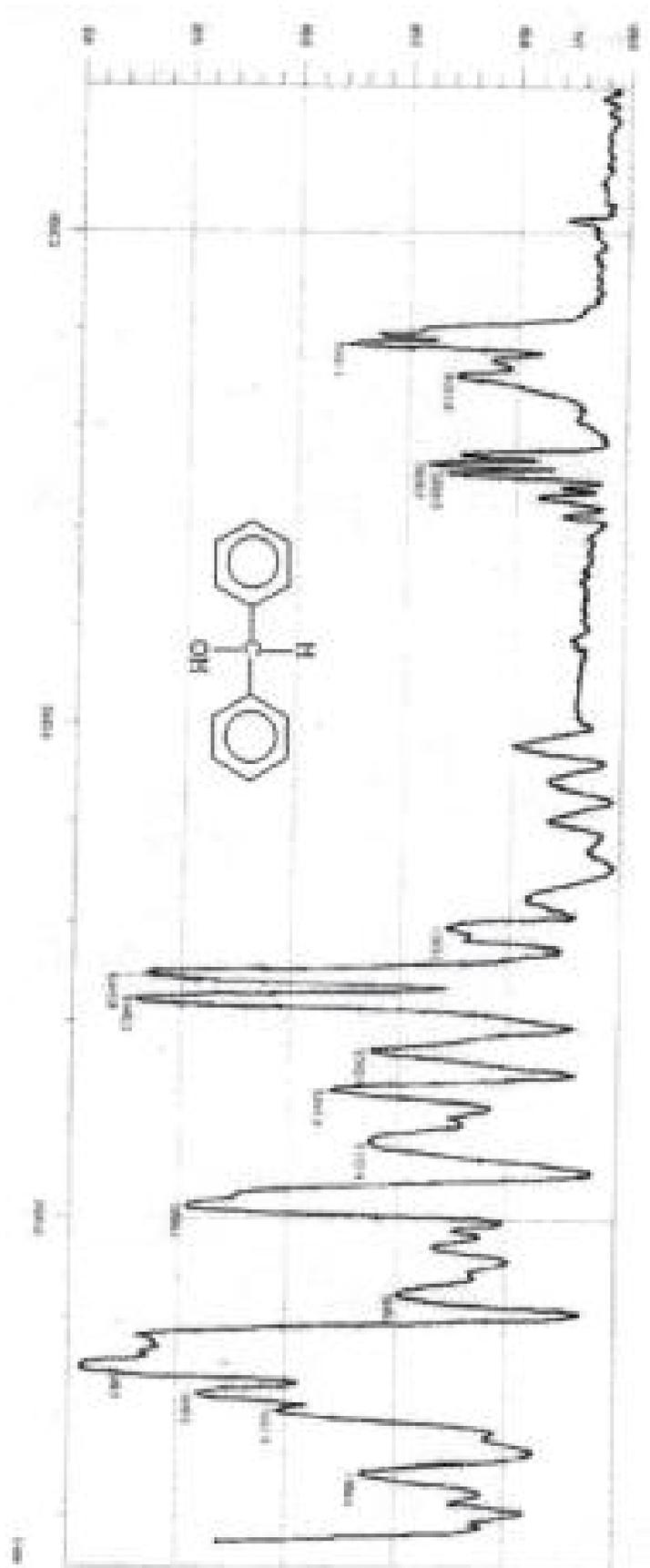
$\delta = 7,45$ (m, 10H, arom) ; 5,8 (s, 1 H, CH) ; 3,6 (q, 2H, CH_2) ; 2,9 (s large, 1H, NH) ; 1,3 (t, 3H, CH_3).

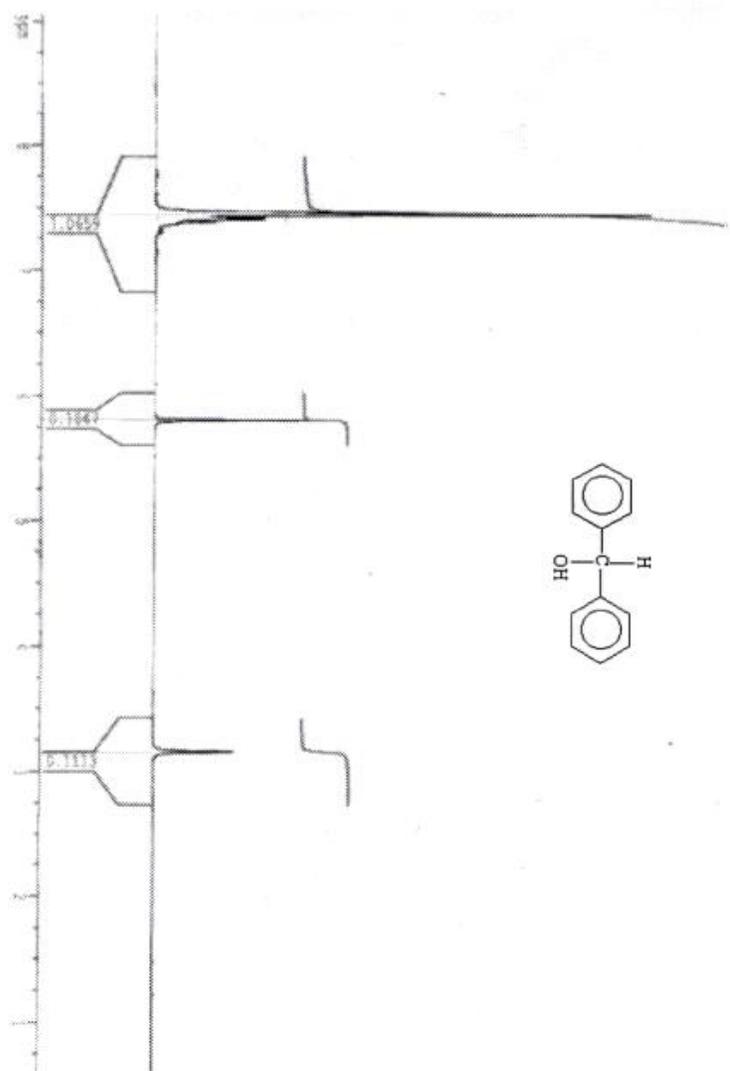


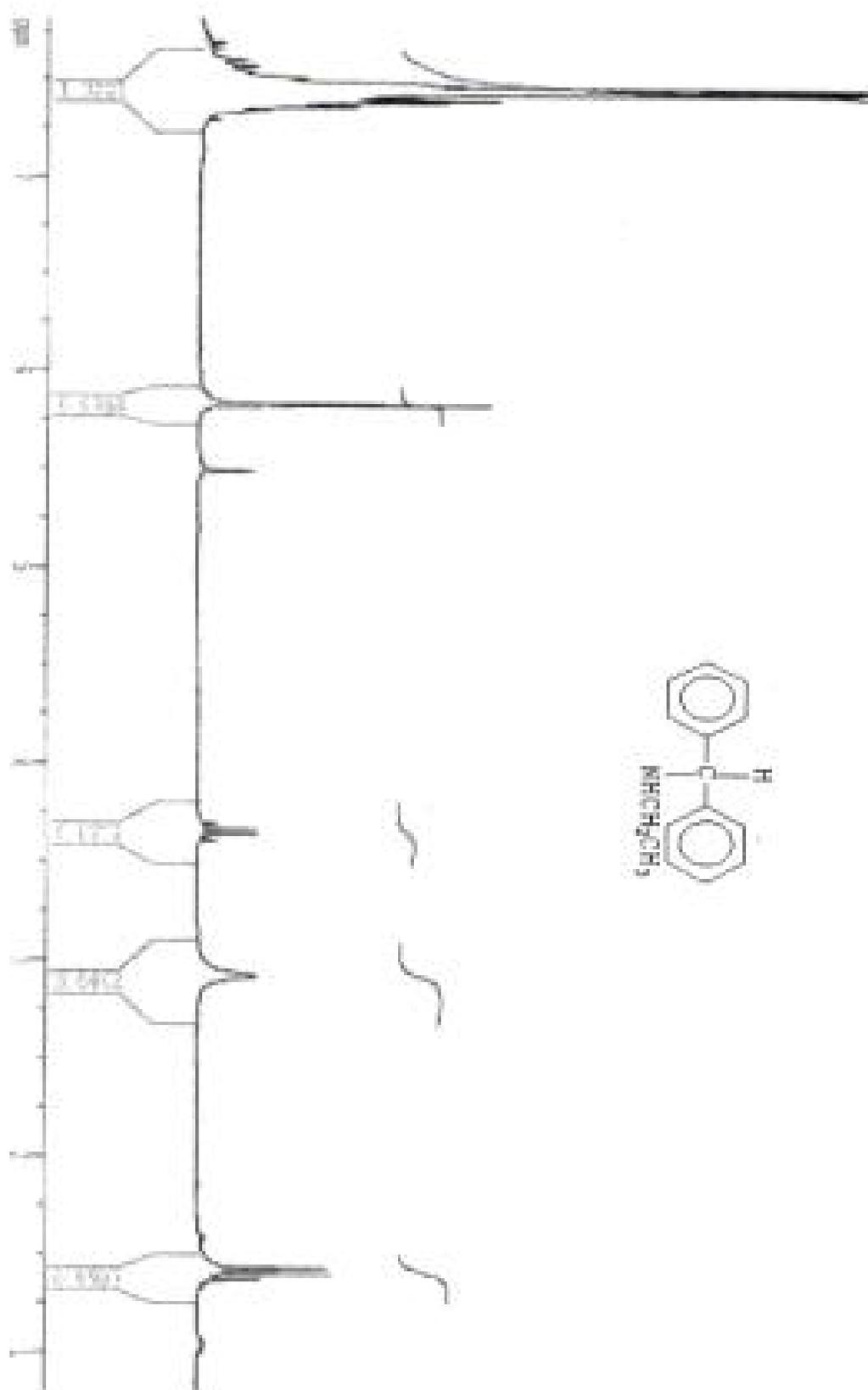


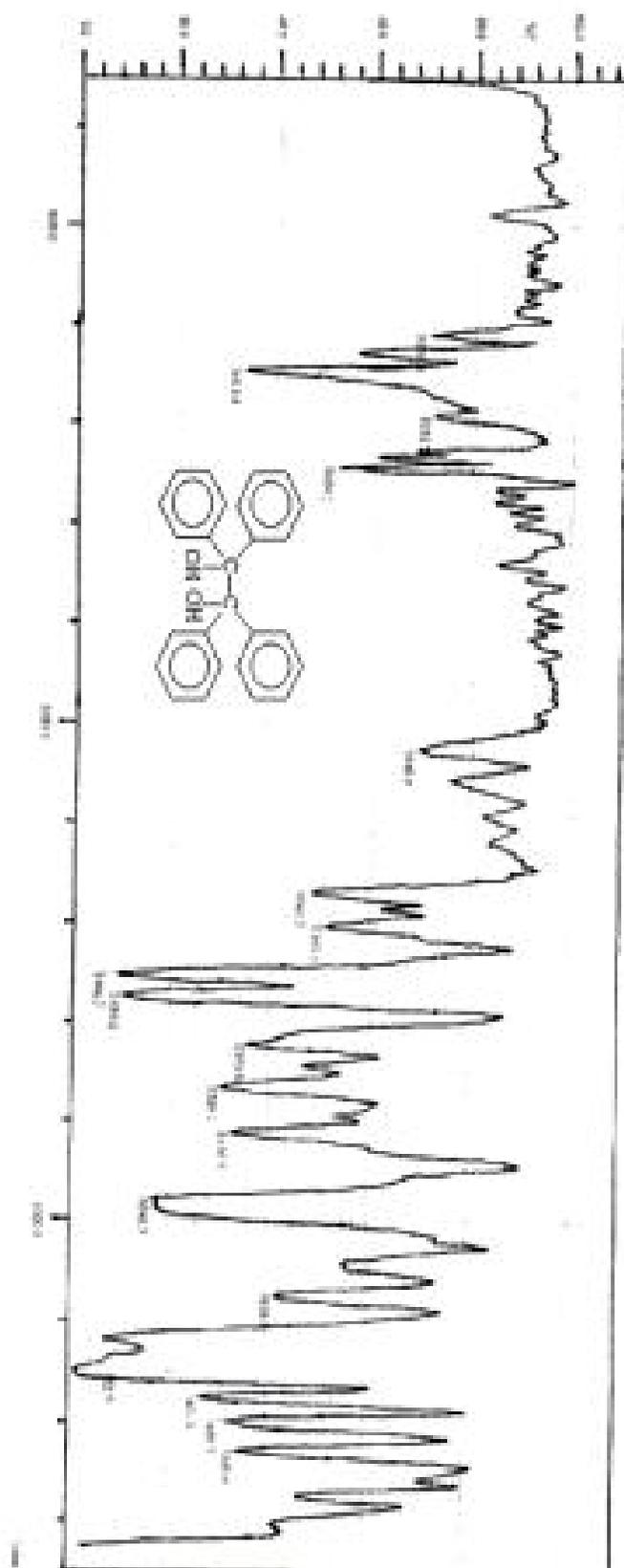


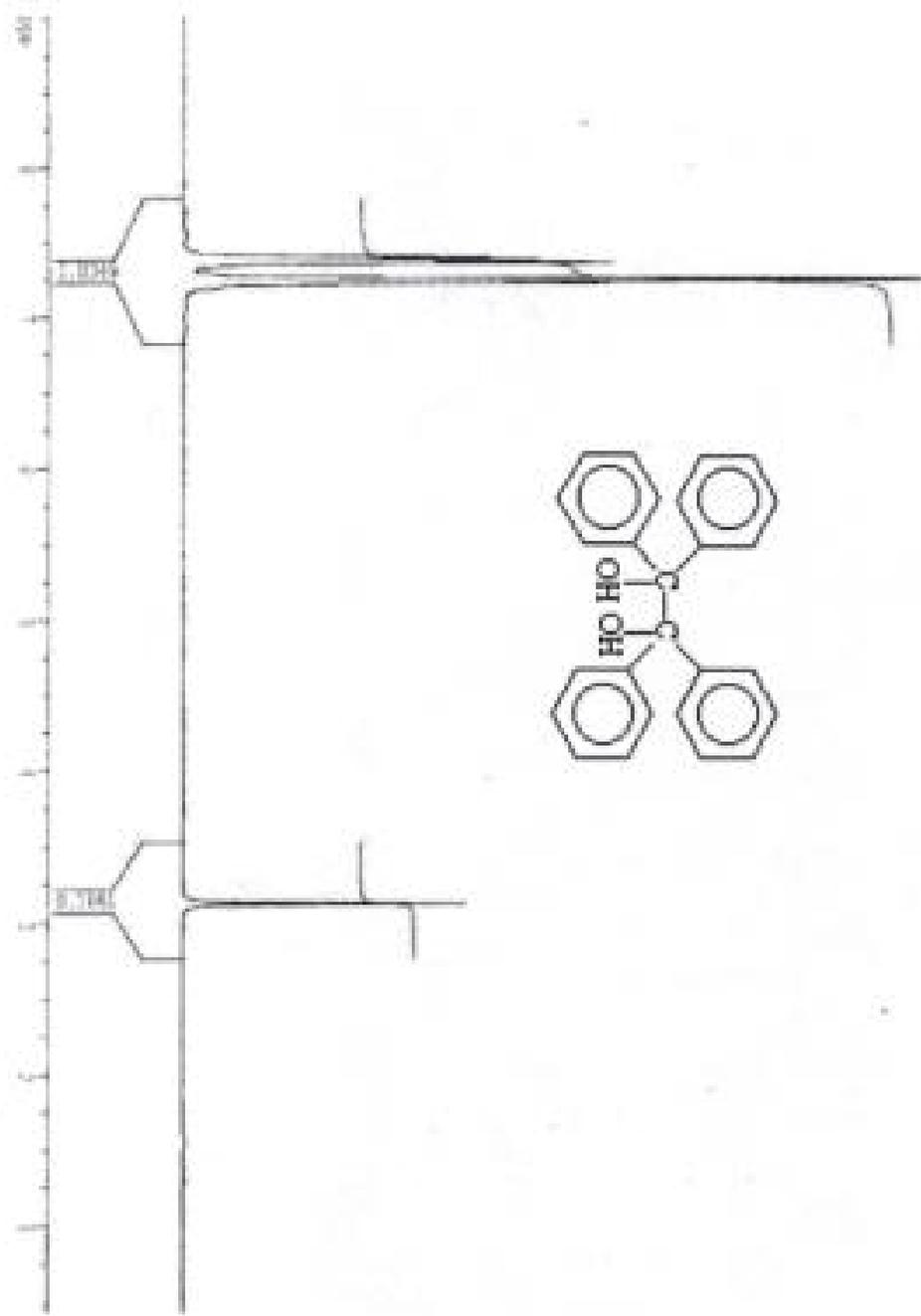


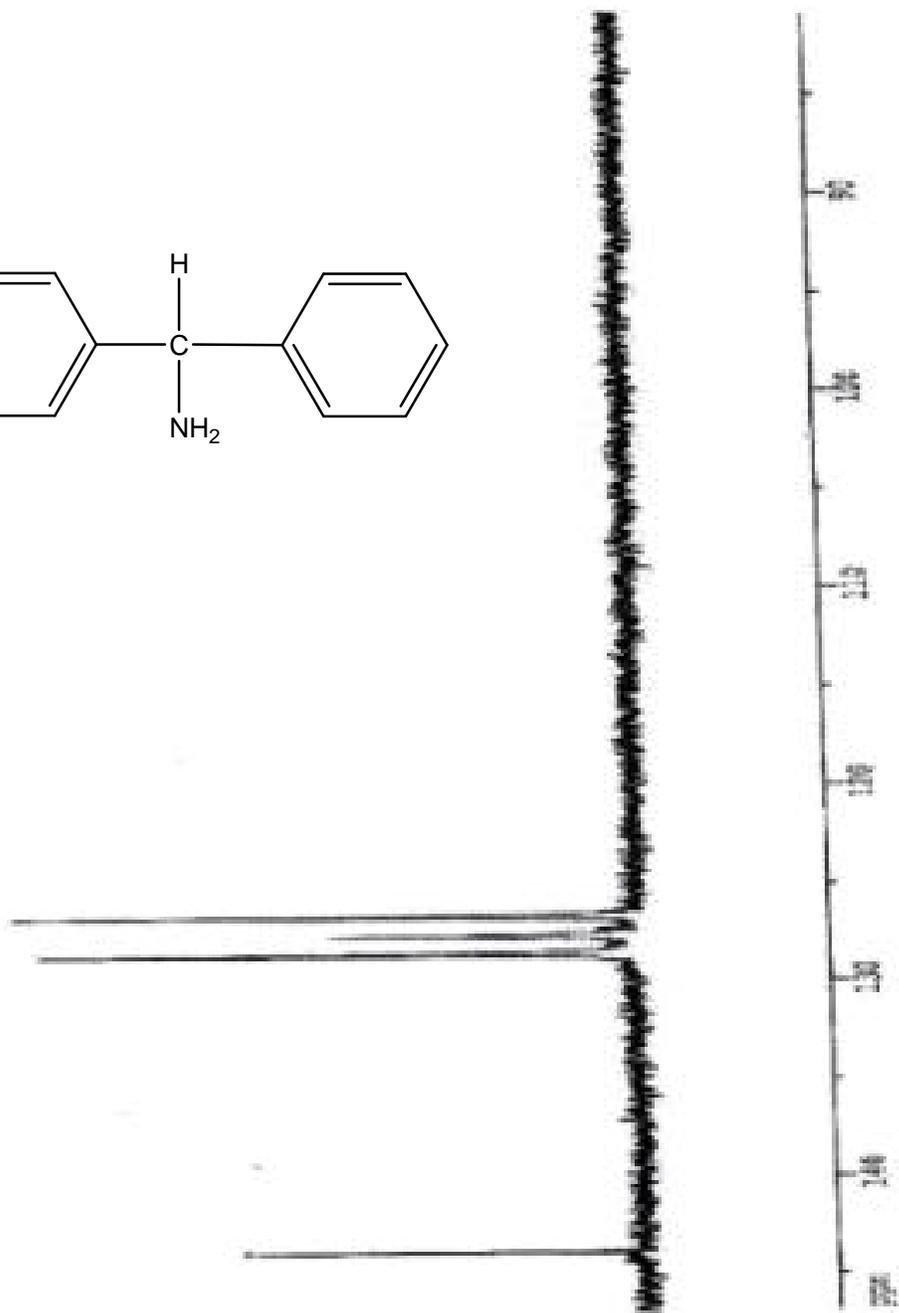
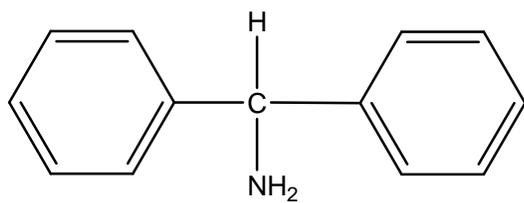


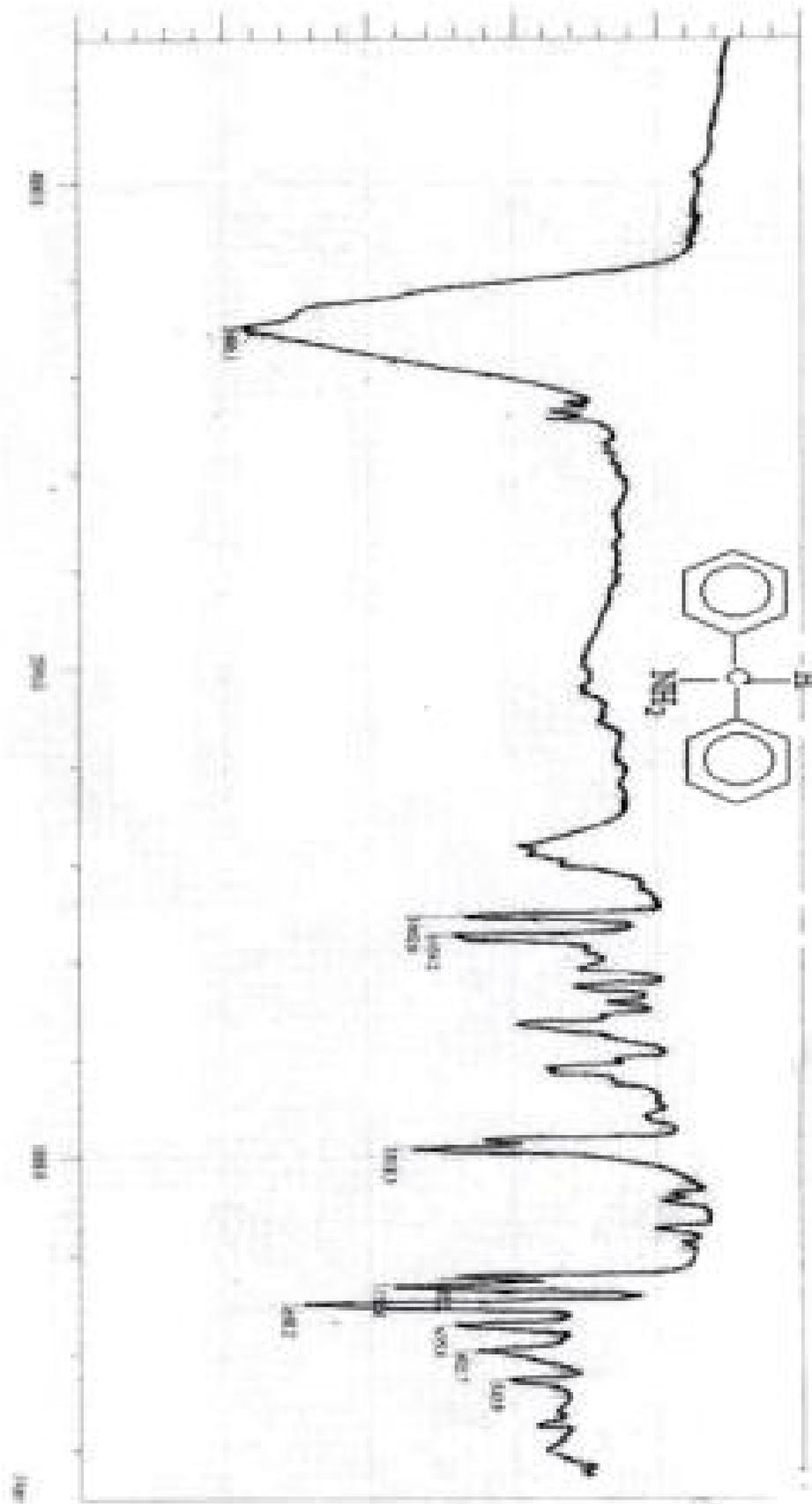


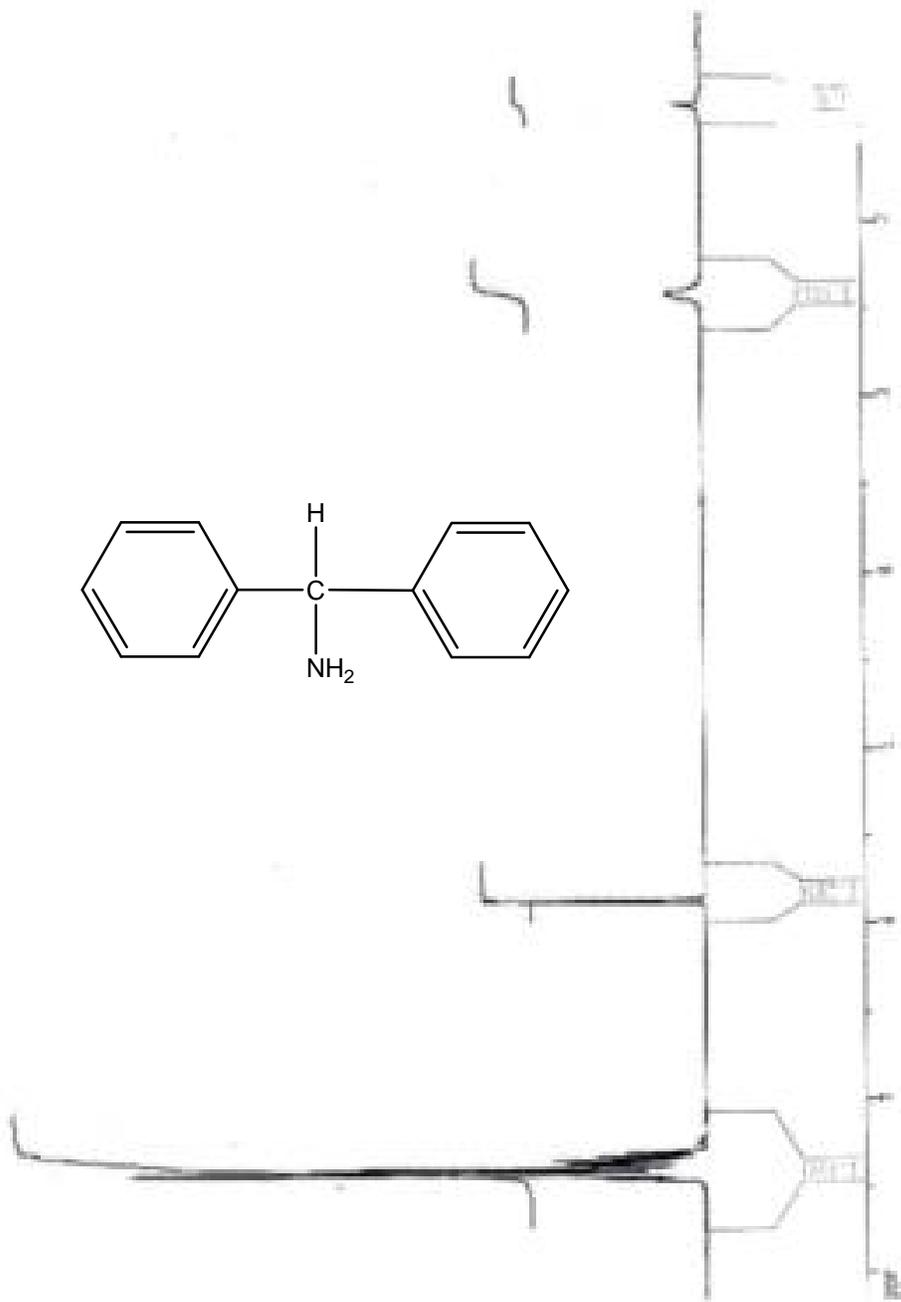
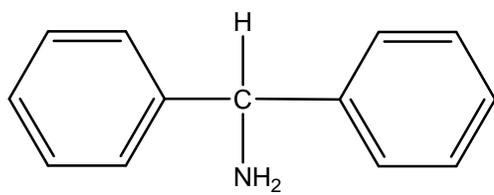












CONCLUSION GENERALE

La préparation des amines à partir des aldéhydes et des cétones, est une réduction à potentiel contrôlé sur la vague correspondant à l'imine formé par condensation de la fonction aldéhyde ou cétone sur les amines primaires.

Les bases de Schiff donnent une seule vague de réduction correspondant à deux électrons et conduisent à des amines primaires.

La fonction imine est plus facilement réductible que les cétones et aldéhydes.

L'étude de l'effet de la concentration sur l'évolution de la vague de l'imine, montre que lorsque la concentration de l'amine augmente la réaction se déplace vers la formation de la base de Schiff et par conséquent la hauteur de la vague de l'imine augmente.

Au plan préparatif, l'électrolyse à potentiel contrôlé est la méthode de choix pour la préparation des amines aromatiques.

En conclusion, l'amination réductrice cathodique peut être considérée comme une bonne alternative aux méthodes existants, pour la préparation des amines secondaires, à cause de sa haute chimiosélectivité, de ses bons rendements, de sa manipulation simple et du faible coût de réactifs.

REFERENCE

-A-

Ahmed. F. A-M, Kenneth G. C, Bruce. D. H, Cynthia. A. M, Rekha. D. S, J. Org. Chem 61, 3849-3862, (1996).

-C-

Canet. D, (RMN. Concepts et METHODES) Inter. Editions, Paris, 86 (1991).

Chibani A., Thèse de Magister ; (Essais d'obtention de dérivés de la quinoléine par électroréduction d'o- nitrobenzylidènes substitués) ; 4, 6, (1985).

Chibani. A., Hamdouche. S, J. Soc. Alger. Chim, 10, 233-239, (2000).

(a) - Hund. H., dans Organic Electrochemistry, ed M.M. Baizer, Marcel Dekker Inc., 533 (1984).

(b) - Hund. H., Feoktistov. G., Acta. Chim. Scand , 23, 3482, (1969).

(c) - Hazard. R., A. Tallec, Bull. Soc. Chim.Fr, 121. (1974).

(d) - Chibani. A., Hazard. R., Jubault. M., Tallec. A., Bull. Soc. Chim. Fr., 795, (1987).

Chibani. A, Bendaoud. Y., J. Soc. Alger. Chim11, 17-23, (2001).

(a) – Greene. Th. W., (Protective groups in organic synthesis), Wiley Intersciences, New York, (1981).

(b) – Semmelhack. H. F et Heinsohn. G. E., J. Am. Soc., 94, 5139. (1972),

(c) – Guyader. M., Bull. Soc. Chim. Fr., 1867, (1966),

Chamoulaud. G., Floner. D., Moinet. C., Lamy. C., Belgsir. E. M , Catalysis Communications, 4 ; Issue 12, 641-645, (2003).

-D-

Daisuke. I, Shoichiro. F, Takeshi. Y, Tetsuo. O, Yoshihiko I, Tetrahedron 61 ; 6988–6992, (2005).

-G-

Gutierrez. C. D., Vassilios. B, Edward. McDonald, Tetrahedron Letters 46, 3595–3597, (2005).

-I-

[ISPAE] : Instrumentation Scientifique Pour Les Mesures Electrochimiques.

-H-

Heydari. A, Afsaneh. A, Maryam. E, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 274 169–172 ; (2007).

(a) - Chen. B. C, Sundeen. J. E, Guo. P, Bednarz. M. S, Znao. R, Tetrahedron. Lett 42 ; 1245, (2001).

(b) - Suwa. T, Sugiyama. E, Shibata. I, Baba. A, Synthesis 6 ; 789, (2000).

(c) - Rylabder. P. N., Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, (1985).

(d) - Cho. B. T, Kang. S. K, Tetrahedron Lett. 61 ; 5725, (2005).

-L-

Lund. H, (Organique Electrochemistry), édité par Marcel Dekker. M. .M., New York, 3^{ème} édition, 162, (1963).

-M-

Moinet. C, Peltier. D, Bull.Soc.Chim.Fr, 690 (1969).

Micaux. F; Travail de diplôme (Développement d'un procédé de fabrication d'un dérivé de la p-phenyléndiamine) ; 2 ; (2001).

Martre. A.M, Mousset. G, Gosoveanu. V et Danciu. V., Can.J.Chem 74 ; 1409-1417, (1996).

(a) - Martre. A. M., Mousset. G., Gosoveanu. V et Danciu. V., New.J. Chem. 18 ; 1221, (1994).

(b) – Martre. A. M., Mousset. G., Gosoveanu. V., Can.J. 71 ; 1136, (1993).

Martin. C., Huser. H., Serva. K. t, Kokoha. K. B., Electrochimica Acta 50 ; 2431-2435, (2005).

Mayur. J. B, Nitin. S. N, Malhari. D. B, Bhalchandra M. B, Tetrahedron Letters 48 ; 1273–1276, (2007).

(a) – Merla. B; Risch. N ; (Synthesis), 1365, (2002).

(b) - Gordon. E. M., Barrett. R. W, Dower. W. J, Fodor. S. P. A,
Gallop, M. A. J. Med, Chem, 37, 1385 ; (1994).

-P-

Pienemann. T; Schafer. H. j; J.Acta chem. Scand; 1005-1007, (1987).

Pointteau. R., Bonastre. J, (Eléments de polarographie), Masson et Cie, Paris, (1970).

-R-

Ridha.T. et al. / C. R. Acad. Sci. Paris, Série Iic, Chimie / Chemistry 3, 35-42, (2000).

-S-

Silverstein. R. M, Webster. F.X, MARRILL. S. B., (Spectrometric Identification of Organic Compounds), 6th edition, Willy.J et Sons Inc. Paris, (1996).

Sanders. J. K .M, Hunter. B. K, (Modern NRM Spectroscopy), oxford University Press, 80
(1997).

-T-

Tremillon. B, (Electrochimie Analytique et Réactions en Solution), Tome 2, Masson, Paris Milan
Barcelone, 130 (1993).

Tallec. A, (Electrochimie Organique- Synthèse Et Mécanismes), Masson , Paris, 37, 40-43, 182,
(1985).

RESUME

RESUME

Ce travail présente une étude électrochimique sur la préparation des amines aromatiques plus facilement réductibles que les amines aliphatiques à partir des aldéhydes et des cétones. L'action d'une amine primaire sur un aldéhyde ou une cétone (condensation) conduit en milieu basique à la formation partielle d'une imine en équilibre avec l'aldéhyde ou cétone de départ. Au fur et à mesure que les imines se réduisent, l'équilibre se déplace vers la formation de l'imine et par conséquent la formation totale des amines secondaires attendues.

Les amines secondaires sont formées par la réduction des imines à potentiel contrôlé sur la vague correspondant à l'imine en utilisant une cathode de mercure.

Les polarogramme de réduction des cétones et des aldéhydes, en présence des amines primaires, enregistrés en milieu basique donnent deux vagues, pour identifier la vague correspondante à l'imine, nous avons enregistré un polarogramme de réduction d'un groupement carbonyle en milieu tampon BRITHON ROBINSON, celui-ci présente une seule vague, correspondant à la réduction d'un carbonyle, permettant ainsi la caractérisation de la fonction imine.

Toutes les réductions des composés étudiés ont été effectuées avec un excès d'amine, neutralisée par HCl pour donner une solution tamponnée de pH compris entre 9 et 11. L'éthanol ou le méthanol ont été ajouté dans certains cas afin d'améliorer la solubilité de l'aldéhyde ou la cétone.

La sélectivité de la méthode électrochimique a permis l'obtention des composés purs.

ABSTRACT

This work presents a survey on the preparation of amines from aldehydes and ketones, by reduction to controlled potential on the wave corresponding to the imine form obtained from the reaction of the aldehyde and ketone function of the primary amines.

Secondary amines are prepared by reduction of aldehydes and ketones in presence of an organic solution of primary amines to controlled potential using a mercury cathode.

Polarogramme, reduction of ketones and aldehydes, in presence of primary amine, recorded in basic medium give two waves, to identify the corresponding wave to the imine, we have recorded the reduction polarogramme of a carbonyl group in the BRINTON ROBINSON buffered medium, which presents only one wave, corresponding to the reduction of the carbonyl, this permitting the characterization of imine function.

In any case, the studied compound reduction is achieved in the presence of an excess of amine (pH understood between 9 and 11).

المخلص

يرتكز هذا العمل على تحضير الأمينات بواسطة الإرجاع عند كمون ثابت للألدهيدات أو الكيتونات على الموجة الخاصة بالإمين الناتج إثر تكاثف الأمين الأولي مع الألدريد أو الكيتون .

تحضر الأمينات الثانوية عن طريق إرجاع الألدهيدات و الكيتونات عند كمون ثابت في وجود محلول عضوي لأمين أولي و هذا بإستعمال كاتود من الزئبق.

إثبات موجة الإرجاع للوظيفة الكيتونية أو الألدهيدية في وسط موقى ROBINSON يسمح بتمييز موجة الإمين الناتج إثر مزج محلول الأمين مع الكيتون أو الألدريد في نفس الشروط.

لقد تمت كل تفاعلات الإرجاع بواسطة تركيز زائد من الأمين، هذا الأخير الذي يتم تعديله إلى النصف بإضافة حمض الكلور ذو تركيز 2N لإعطاء محلول موقى ذو PH يتراوح ما بين 9 و 11 حسب نوع الأمين.

إن النتائج التي حصلنا عليها تبين مدى أهمية الطريقة الكهروكيميائية كطريقة إنتقائية .