

RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PULÉGONE

F. MATOUSSI MHALLA, S. HARRAZI

Laboratoire d'électrochimie organique, Département de chimie, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, TUNISIE.

(Soumis en septembre 1996, accepté en septembre 1997)

Résumé: La réduction électrochimique de la pulégone a été étudiée dans différents solvants. Il ressort de l'étude voltamétrique et coulométrique que la dimérisation est la voie de réduction principale. La présence d'eau facilite la réduction dans le diméthylsulfoxyde et l'acétonitrile et favorise la dimérisation aux dépens de la réduction biélectronique en menthone. Ce dernier composé apparaît souvent comme un produit secondaire dans les électrolyses préparatives. Il se forme parallèlement, et en proportions variables, trois types de dimères : la ϵ -dicétone et deux produits résultant de la déshydratation d'hydrodimères.

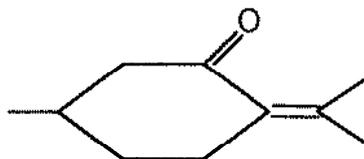
Mots clés : pulégone, menthone, transfert d'électron, électrohydrodimérisation

Abstract : The electrochemical reduction of pulegone has been studied in different solvents. It appears from voltametric and coulometric studies that dimerization is the main reduction way. Water facilitates the reduction in dimethylsulfoxide and acetonitrile and increases dimerization oppositely to the bielectronic reduction which leads to menthone. The last product appears often as a secondary product in exhaustive electrolysis. Three types of dimers are also formed in variable amounts : the ϵ -dicetone and two products resulting from dehydration of hydrodimers.

Keys words : pulegone, menthone, electron exchange, electrohydrodimerisation

INTRODUCTION

La pulégone est le principal produit présent dans l'extrait de la mentha pulégium, plante répandue dans le nord tunisien et autour du bassin méditerranéen en général. C'est une cétone α - β insaturée ayant la structure suivante :



La réduction complète de cette molécule peut conduire au menthol aux propriétés médicinales bien connues. Sa réduction électrochimique n'a cependant pas donné lieu à des études approfondies malgré le grand nombre de travaux consacrés dans ce domaine à cette classe de molécules ⁽¹⁻¹³⁾.

Dans le présent travail nous nous sommes d'abord intéressés au comportement voltamétrique de la pulégone en milieu aprotique (diméthylsulfoxyde et acétonitrile) et protique (éthanol et mélange eau-éthanol) sur électrode de mercure. Ensuite, des mesures coulométriques et l'analyse des produits en fin d'électrolyses viendront compléter l'étude. Des mécanismes seront proposés pour interpréter les résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSION

a) Etude voltamétrique dans le diméthylsulfoxyde.

Le comportement électrochimique de la pulégone est présenté sur la figure 1. Il montre un pic de réduction irréversible situé à un potentiel assez négatif. Un pic de réoxydation réversible apparaît à un potentiel beaucoup plus positif dont le courant est d'autant plus important que la vitesse de balayage et la concentration sont plus élevées. A 200 mV/s le rapport du courant anodique à celui du premier pic de réduction est d'environ 1/3. La largeur du pic de réduction ($E_{p/2}-E_p$) est voisine de 50 mV (tableau 1).

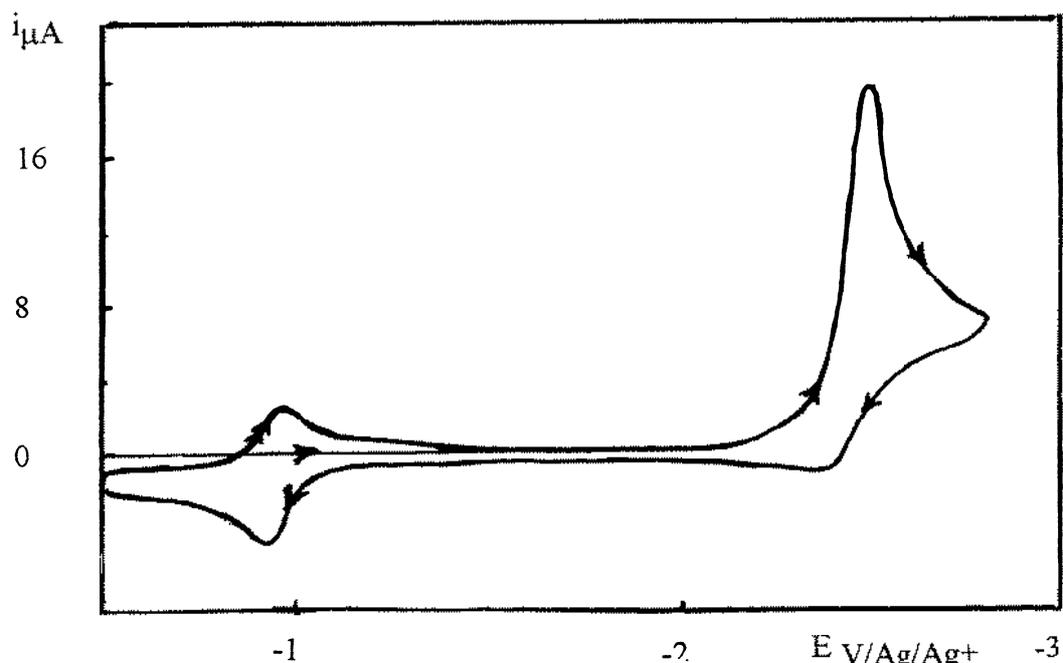


Fig.1: voltammogramme de réduction de la pulégone dans le diméthylsulfoxyde en présence de TEAP(Et_4NClO_4) $0,1M$. $C = 3 \cdot 10^{-3}M$, $v = 500mV/s$

Tableau 1. Réduction de la pulégone dans différents solvants.

$C = 3 \cdot 10^{-3}M$ et $v = 100mV/s$

* E_p (potentiel de pic)/ E.C.S.(électrode de calomel saturée)

SOLVANT	DMSO	ACN	EtOH	EtOH-EAU
$E_p(V)/Ag/Ag^+$	-2,47	-2,54	-1,96*	-1,85*
$E_{p/2}-E_p(mV)$	50	55	120	100

D'autre part la comparaison, dans les mêmes conditions, du courant du pic de réduction à celui du premier pic de réduction de la benzophénone qui est monoélectronique conduit à un nombre d'électrons échangés légèrement supérieur à 1. Ce qui laisse supposer que la dimérisation est la voie de réduction prépondérante par rapport à la voie de réduction biélectronique conduisant à la menthone.

La variation de la concentration modifie nettement le comportement électrochimique de la pulégone. Aux faibles concentrations ($2 \cdot 10^{-4} \text{M}$), on observe un pic unique réversible situé vers $-2,38 \text{V/Ag/Ag}^+$ ($0,01 \text{M}$). Aux concentrations plus élevées ce pic diminue jusqu'à disparaître au profit d'un second pic irréversible plus négatif. Le potentiel de ce dernier varie avec la concentration. La pente de sa variation en fonction de $\log C$ est estimée à environ 20mV .

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le potentiel du même pic donne un déplacement d'environ -20mV par décade de la vitesse.

Effet de l'addition d'eau et de phénol

En présence d'eau le potentiel du pic de réduction se décale vers des valeurs plus positives. La pente de la variation de E_p en fonction de $\log[\text{H}_2\text{O}]$ est de 120mV (Fig.2). Le pic de réduction réversible obtenu à des concentrations de pulégone faibles subit également un déplacement vers des valeurs plus anodiques mais ici de moindre importance. Parallèlement, la variation de la concentration de la pulégone n'a pratiquement plus d'effet sur le potentiel du pic irréversible. Le courant de pic montre, quant à lui, une tendance à la diminution.

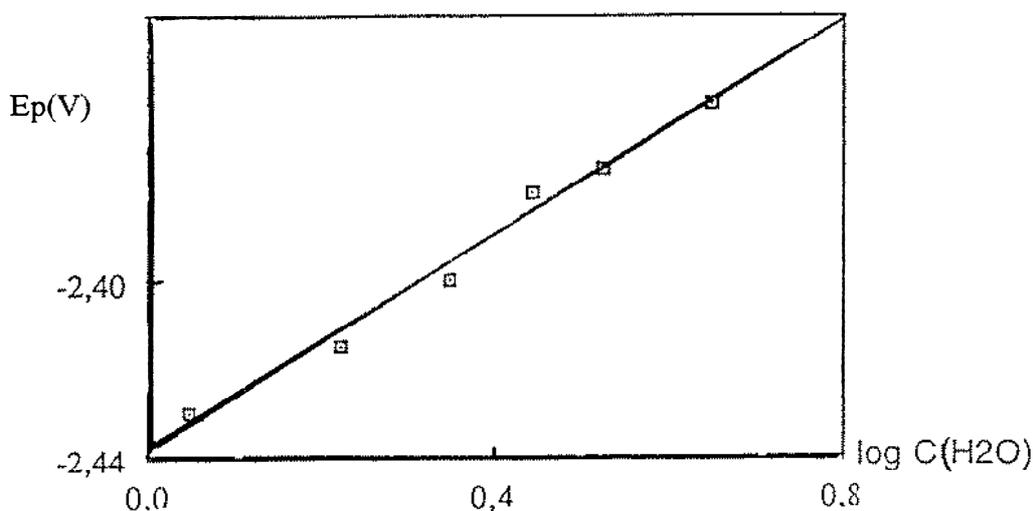


Fig.2 : Effet de l'eau sur le potentiel du pic de réduction de la pulégone dans le DMSO. TEAP $0,1 \text{M}$, $C = 3 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $v = 200 \text{mV/s}$

A partir d'une teneur en eau égale à 2% , il apparaît un pic très cathodique de même hauteur que le premier pic de réduction (Fig.3). Son potentiel est voisin de celui du pic de réduction de la menthone tracé dans les mêmes conditions. Ce pic peut être attribué soit à la réduction de la pulégone en menthone avec échange de deux électrons, soit à la réduction du dimère de la menthone : la ϵ -dicétone qui se serait formée sur la première vague de la pulégone et qui n'aurait pas eu le temps de diffuser loin de l'électrode. En effet les deux fonctions carbonyles réductibles dans la ϵ -dicétone sont suffisamment éloignées pour donner une vague unique située à un potentiel très proche de celui de la vague de la menthone. De plus, la réduction de la pulégone en menthone devrait avoir lieu à un potentiel moins négatif que celui de la réduction de la menthone du fait de la présence dans la première molécule d'une double liaison conjuguée avec la fonction carbonyle. Par

conséquent le deuxième pic cathodique de la pulégone observé en présence d'eau serait plutôt à attribuer à la réduction de la ϵ -dicétone formée sur la première vague.

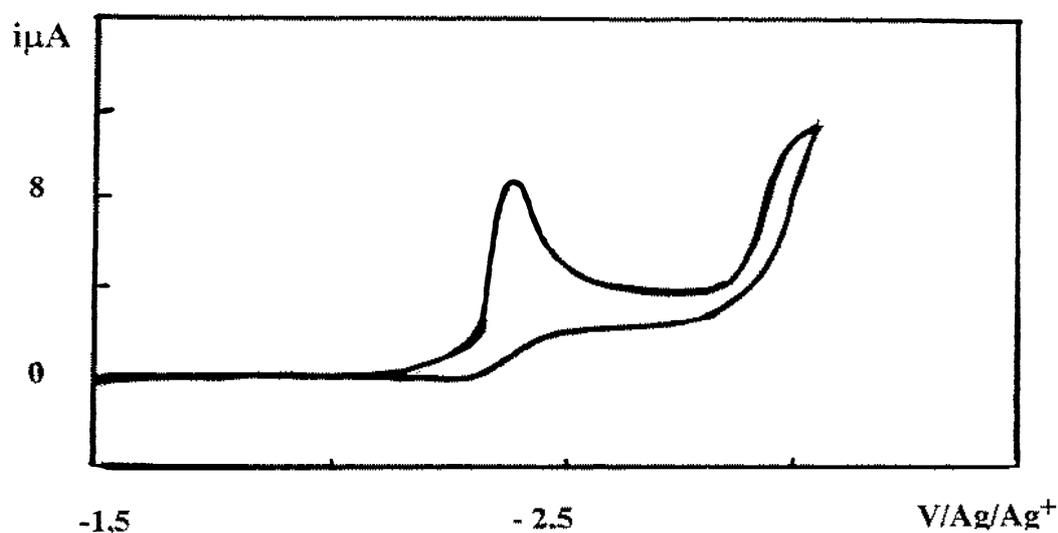


Fig.3 : Voltammogramme de réduction de la pulégone dans le DMSO , 3% H₂O , TEAP (0,1M),
C = 3. 10⁻³M , v = 100mV/s

L'addition de phénol a un effet différent de celui observé avec l'eau. La réduction de la pulégone en présence de phénol se fait en deux étapes assez proches de point de vue du potentiel : -2,39V et -2,50V /Ag/Ag⁺0,01M. Lorsque l'excès en phénol par rapport à la pulégone augmente, le courant du premier pic diminue contrairement à celui du second pic.

b) Etude voltamétrique dans l'acétonitrile.

Les résultats sont analogues à ceux obtenus dans le diméthylesulfoxyde. On remarque cependant quelques différences :

- On obtient un pic de réduction unique quelle que soit la concentration.
- Le pic de réoxydation apparaît à des vitesses de balayage plus élevées, ce qui dénote d'une instabilité plus grande de l'espèce qui donne le pic de réoxydation. A 200 mV/s le rapport des courants de deux pics est d'environ 1 pour 10.
- La variation de la concentration de la pulégone donne une diminution du rapport I/C (courant de pic/ concentration) d'environ 30% lorsque la concentration augmente de 5.10⁻⁴ M à 10⁻² M.
- L'effet de la vitesse sur le potentiel de pic varie suivant le domaine de concentration : pratiquement nul aux faibles concentrations (2.10⁻⁴M) et d'environ- 20mV par décade pour des concentrations plus élevées (≈2.10⁻³M).

Effet de l'addition d'eau et de phénol

L'ajout de l'eau déplace le potentiel de réduction vers des valeurs beaucoup plus positives. La pente de E_p en fonction de log[H₂O] est d'environ 215mV (Fig.4). Le courant de pic diminue d'environ 15% lorsque le pourcentage en eau dans le milieu passe de 1 à 8% .

Quant au phénol, il a comme dans le DMSO, un effet différent de celui de l'eau. On constate en sa présence un dédoublement du pic de réduction en deux pics cathodiques très proches. Pour les faibles facteurs d'excès μ ($\mu = [\text{phénol}]/[\text{pul}]$) le pic le plus positif est le plus important du point de vue hauteur mais tend à diminuer au profit du second pour des valeurs de μ plus élevées (Fig.5). Le

courant correspondant diminue de 30% lorsque μ passe de 0 à 8. La somme des courants des deux pics reste néanmoins constante et égale au courant en absence de phénol. Parallèlement le potentiel du premier pic devient de plus en plus positif lorsque l'excès de phénol augmente. La courbe représentant E_p en fonction de $\log \mu$ est une droite de pente voisine de 100mV. De plus la largeur du pic augmente ($E_{p/2} - E_p \approx 100\text{mV}$).

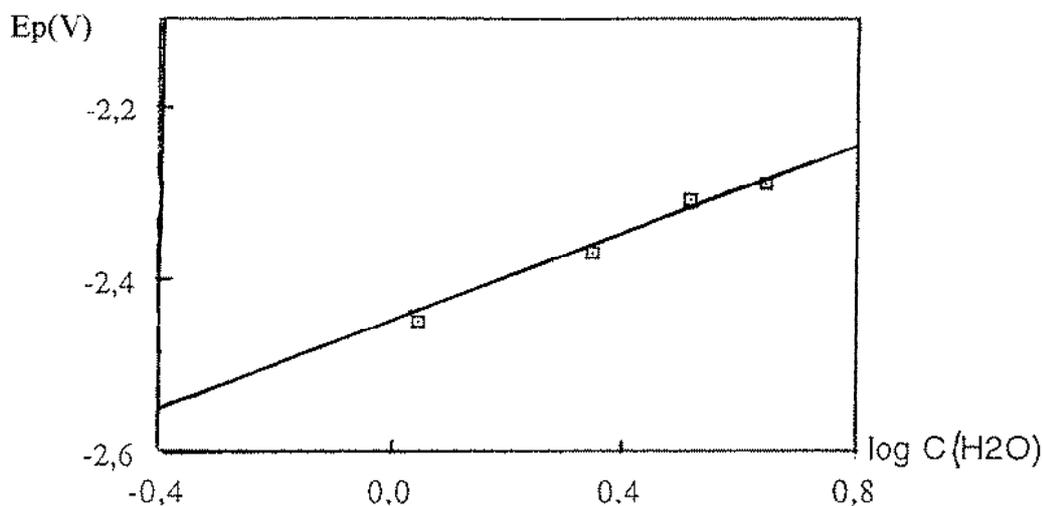


Fig.4 : Variation du potentiel de pic de réduction de la pulégone dans l'acétonitrile en présence d'eau. TEAP (0,1M), $C = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $v = 200\text{mV/s}$

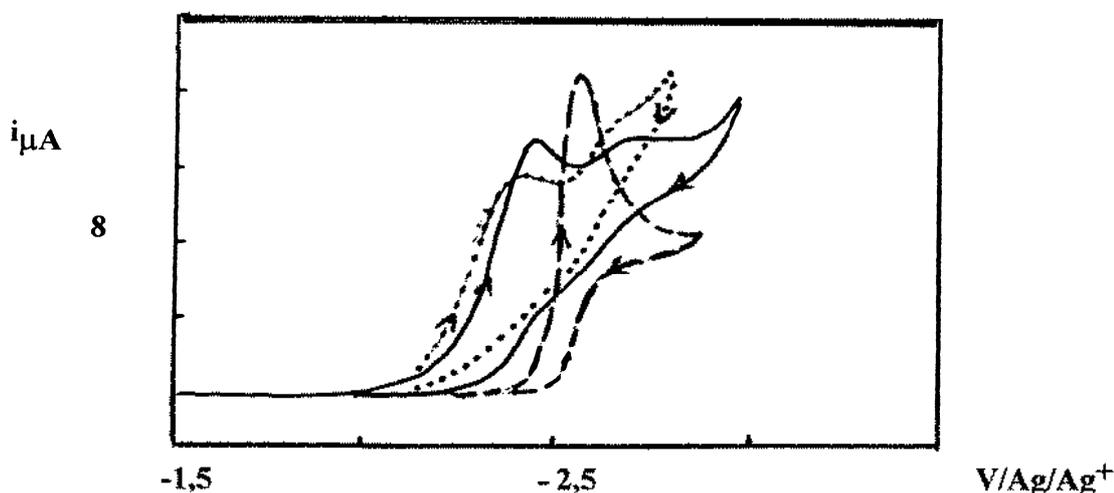
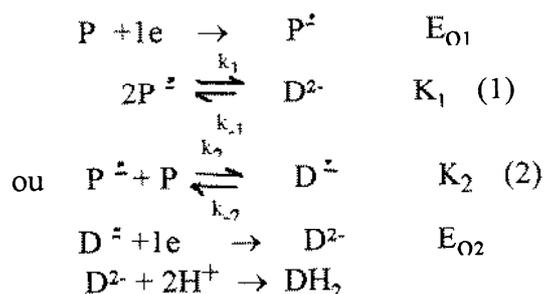


Fig.5 : Voltammogrammes de réduction de la pulégone dans l'acétonitrile en présence de phénol. $C = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $v = 100\text{mV}$, - - - en absence de phénol, — $\mu = 2$, $\mu = 6$

c) Discussion

Dans le dimethylsulfoxyde, en absence d'eau ajoutée et pour les concentrations pas trop faibles, la dimérisation semble être la voie de réduction principale. elle peut se produire par le mécanisme suivant :



k_1 , k_{-1} , k_2 et k_{-2} sont les constantes de vitesse des réactions directes et inverses des réactions de dimérisation (1) et (2), avec $K_1 = k_1/k_{-1}$ et $K_2 = k_2/k_{-2}$.

DH_2 désigne une molécule d'hydrodimère.

Le pic de réoxydation est très probablement dû à la réoxydation du dianion du dimère D^{2-} avant sa protonation par les impuretés acides présentes. Cette protonation serait plus rapide dans l'acétonitrile que dans le diméthylsulfoxyde.

La thermodynamique permet de prévoir le rapport des constantes de dimérisation K_1 et K_2 en fonction de la différence des potentiels standards des systèmes $P/P^{\cdot-}$ et $D^{\cdot-}/D^{2-}$:

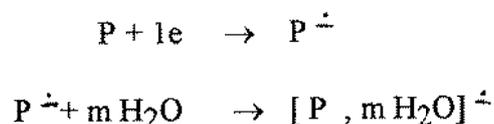
$$E_{O1} - E_{O2} = 0,06 \log K_2/K_1$$

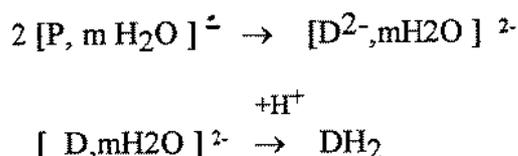
Dans le cas où $E_{O1} \ll E_{O2}$, la dimérisation radical radical (1) est thermodynamiquement favorisée. Dans le cas contraire, la dimérisation radical substrat (2) l'emporterait. Si le pic anodique observé après la réduction de la pulégone correspond bien à la réoxydation du dianion D^{2-} en le radical anion $D^{\cdot-}$, comme nous l'avons supposé précédemment, c'est la première proposition qu'il faudrait retenir. De plus dans l'hypothèse d'un contrôle cinétique par la réaction (1), l'étude du déplacement du pic de réduction irréversible en fonction de la vitesse de balayage permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 ⁽¹⁴⁾. Cette constante peut être estimée dans le DMSO à environ $510^3 M^{-1} s^{-1}$.

En présence d'eau le pic de réduction de la pulégone est avancé vers des potentiels moins réducteurs. Cet effet est beaucoup plus important que celui prévu par une augmentation de la constante apparente de vitesse de la réaction de protonation du radical anion. Celle-ci devrait être de l'ordre de 30 mV par décade de la concentration d'eau lorsque la cinétique globale est contrôlée par la réaction de protonation succédant au transfert électronique⁽¹⁶⁾. Il est connu par ailleurs que, dans les solvants aprotiques, les radicaux anions ont tendance à se solvater préférentiellement par l'eau⁽⁷⁾. Ce phénomène explique en partie seulement le déplacement du potentiel du pic irréversible puisque nous avons trouvé que son effet est limité pour la réduction de la pulégone aux faibles concentrations lorsque le transfert électronique devient réversible.

La solvatation peut avoir un autre effet qui est celui de modifier la cinétique de la réaction de couplage. Il a été démontré en effet dans des travaux antérieurs que la solvatation par l'eau accélère l'électrodimerisation des oléfines activées^(7-9,12,13). Ceci expliquerait la diminution du nombre d'électrons échangés au niveau du pic de réduction en présence de quantités croissantes d'eau en favorisant la dimérisation aux dépens de la réduction biélectronique en menthone.

Le mécanisme de réduction le plus prépondérant en présence d'eau serait le suivant :





En présence de phénol, le déplacement du premier pic de réduction vers des potentiels plus positifs est plus important que celui résultant de la protonation. En plus de son caractère acide, le phénol semble jouer un autre rôle. L'apparition d'un pic plus négatif correspond probablement à la réduction d'un nouveau produit formé sur la première vague. Une fraction seulement donnerait ce produit, mais elle augmente avec l'excès de phénol par rapport à la pulégone.

c) Etude voltamétrique dans l'éthanol et le mélange eau-éthanol (50/50).

Dans l'éthanol et dans le mélange eau-éthanol (50/50), la pulégone apparaît être électroactive à un potentiel moins réducteur que dans les solvants aprotiques (tableau 1), mais les voltammogrammes obtenus sont plus penchés à cause d'une chute ohmique importante et ne se prêtent pas à une étude quantitative en fonction de la vitesse de balayage.

Nous avons étudié l'influence du pH dans le mélange eau-éthanol (tableau 2). En milieu suffisamment acide ($pH < 3$) un seul pic de réduction est obtenu mais sa position est fonction du pH. La variation est linéaire et a une pente d'environ 70mV par unité de pH. A partir de $pH = 3$, il apparaît un second pic plus négatif dont le potentiel est indépendant du pH. Celui-ci augmente aux dépens du premier lorsque le pH augmente. La somme des courants des deux pics reste pratiquement constante. A pH basique, le premier pic disparaît complètement.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus dans les premiers travaux sur les carbonyles insaturés par Zuman, Simonet et d'autres auteurs et dans des travaux plus récents concernant la réduction en milieu hydroalcoolique de la 3-butène-2-one, la 2-cyclopentène-1-one et la 2-cyclohexène-1-one¹⁻³. L'interprétation donnée semble s'appliquer à la pulégone : le premier pic correspond à la réduction de la forme protonnée alors que le second correspond à la réduction duplicative de la forme non protonnée.

Tableau 2 Effet du pH sur la réduction de la pulégone en milieu eau-éthanol(50/50)

(Me)₄NClO₄ : 0,1M, $v = 50\text{mV/s}$ et $C = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$

Electrode de référence : électrode de calomel saturée.

pH	1,95	2,4	3,0	4,0	7,9
Ep/2(V)	-1,13	-1,16	-1,18	-1,20	
i1(uA)	4,2	4,0	2,7	0,6	0
Ep/2(V)			-1,74	-1,73	-1,74
i2(uA)	0	0	1,2	2,6	3,6

d)Electrolyses préparatives

Les électrolyses préparatives ont été réalisées à un potentiel constant fixé sur le palier de la vague de réduction. Le taux de conversion de la pulégone est supérieur à 94%. Le nombre de faradays échangés par mole transformée(tableau3) est compris entre 1 et 1,5 dans les différents solvants.

Tableau3 Electrolyses dans différents milieux à un potentiel fixé sur le palier de la vague.

n_e : nombre d'électrons échangés par mole transformée , $R_M\%$: Nombre de moles de menthone formées par mole de pulégone transformée

Solvant	EtOH	EtOH-H ₂ O	DMSO-1%H ₂ O	ACN-1%H ₂ O
n_e	1,2	1,1	1,1	1,4
$R_M\%$	7	5	18	18

Les principaux produits obtenus sont les suivants : la ϵ -dicétone I de masse molaire égale à 306 et deux composés de masse molaire égale à 288 qui sont des isomères correspondant à la perte d'une molécule d'eau par les produits de couplage . On constate l'absence de la γ hydroxycétone et du α diol qui probablement se déshydratent in situ. La déshydratation du premier devrait conduire par cyclisation intramoléculaire à un dérivé furannique II. La menthone III apparaît souvent comme un produit minoritaire dans les différents solvants étudiés.

L'effet de l'eau sur le nombre d'électrons échangés (n_e) et sur le rendement en menthone ($R_M\%$) a été étudié dans l'acétonitrile et le diméthylsulfoxyde (tableaux 4 et 5 et fig.6). On constate, comme attendu, un parallélisme dans la variation de n_e et de R_M dans chaque solvant. Dans l'acétonitrile l'augmentation de la teneur en eau diminue le nombre de faradays consommés et le rendement en menthone. Ces résultats sont à rapprocher de l'effet de l'eau sur le courant de pic de réduction. Tandis que dans le diméthylsulfoxyde, un effet différent est obtenu puisque n_e et R_M passent par un maximum pour une teneur en eau située entre 5 et 6%.

Ces résultats montrent que la pulégone comporte en fait, en plus de la voie de réduction duplicative, une autre voie qui correspond à la saturation de la double liaison. Cette dernière voie est plus ou moins importante suivant le milieu. Dans le DMSO en présence de 5% d'eau elle atteint 35 %.

Tableau 4 Effet de l'eau sur le rendement en menthone($R_M\%$) et sur le nombre d'électrons échangés (n_e) dans l'acétonitrile.

%H ₂ O (en volume)	1	2	4	10
$R_M\%$	18	15	12	5
n_e	1,4	1,3	1,3	1,25

Tableau5 Effet de l'eau sur le rendement en menthone ($R_M\%$) dans le DMSO

%H ₂ O(en volume)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$R_M\%$	18	14	17	27	35	19	17	15	10

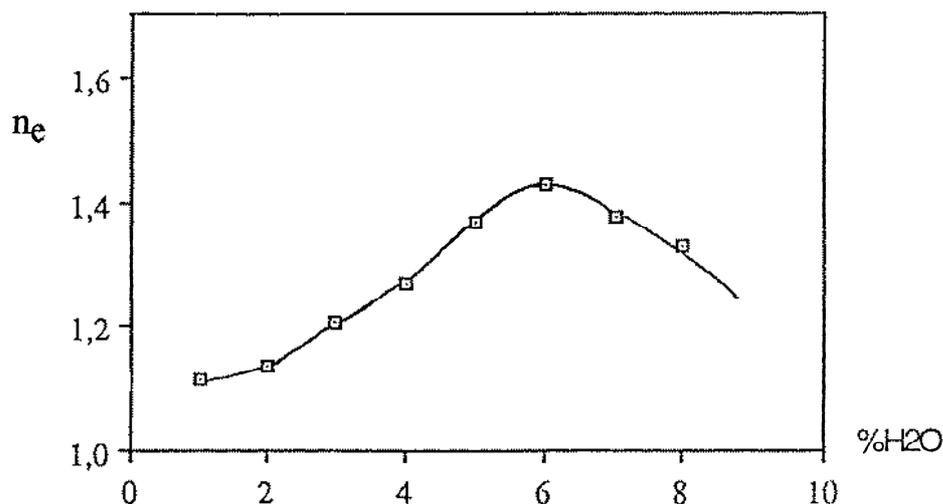


Fig.6 : Effet de l'eau sur le nombre d'électrons échangés dans le DMSO en présence de $(\text{Me})_4\text{NBF}_4$ 0,1M, $C_{\text{pulégone}}=10^{-2}\text{M}$, potentiel fixé sur le palier de la vague.

L'addition d'eau modifie la distribution des produits de duplication.

CONCLUSION

La réduction de la pulégone dans les solvants aprotiques acétonitrile et diméthylsulfoxyde est monoélectronique. Le mécanisme le plus probable comporte une dimérisation de type radical-radical. En présence d'eau, la solvation préférentielle du radical anion issu du premier transfert par les molécules d'eau joue un rôle important en accélérant en particulier le processus de dimérisation aux dépens de la voie de réduction biélectronique.

L'analyse des produits formés en fin d'électrolyses préparatives confirme la prédominance de la voie de réduction duplicative. La menthone, produit de réduction biélectronique, est souvent minoritaire sauf dans le DMSO en présence de 5% d'eau où un rendement de 35% en ce produit a été trouvé. Dans le mélange eau-éthanol(50/50), à pH acide, la pulégone se réduit sous sa forme protonnée avec échange de 1 électron.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits chimiques

L'acétonitrile (Fluka) et le diméthylsulfoxyde (Merck) utilisés sont de qualité spectroscopique. L'éthanol (Fluka) est de qualité pour analyse (>99,9%).

L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de tétraéthylammonium ou de tétraméthylammonium (Fluka, >99%) et dans certains cas le tétrafluoroborate de tétraméthylammonium (Acros, 99%).

La pulégone et la menthone sont d'origine Fluka.

La menthone formée et la pulégone restante sont dosées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne OV17(3m) en présence d'un étalon interne.

Les produits de duplication ont été identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse avec une colonne HP à 5% de méthyle phényle silicone.

La ϵ -dicétone présente le spectre suivant : 306(M), 291, 273, 249, 231, 231, 207, 179, 165, 153(M/2), 139, 109, 93, 81, 69, 55.

Les deux autres produits de duplication sont des isomères présentant les mêmes fragmentations mais les abondances diffèrent : 288(M), 273, 245, 231, 203, 175, 163, 137, 121, 107, 93, 77, 67, 55.

Techniques électrochimiques

Les courbes intensité-potential ont été tracées avec un polarographe P.A.R. modèle 174. L'électrode de travail utilisée en voltamétrie cyclique est une goutte de mercure fixée sur un disque d'or.

Les électrolyses préparatives et les coulométries ont été effectuées à potentiel constant situé sur le palier de la vague, à l'aide d'un potentiostat de marque Tacussel modèle PRT 100-1X. et un intégrateur de courant de la même marque type IG5-LN. Les deux compartiments anodique et cathodique étaient séparés par un verre fritté de porosité 4. L'électrode de travail est une nappe de mercure agitée ayant une surface d'environ 4 cm². L'électrode auxiliaire est une grille de platine. L'électrode de référence utilisée dans les solvants aprotiques est une électrode Tacussel type RDJ Ag avec une solution de remplissage contenant du AgNO₃ 0,01M en présence de perchlorate de tetraethylammonium 0,1M dans le solvant d'étude et un pont utilisant le même couple solvant - électrolyte support. Dans l'éthanol et le mélange eau- ethanol l'électrode de référence utilisée est l'électrode de calomel saturée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R.M. Bastida, E. Brillas et J.M. Costa, J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 8, 2289 et 2296.
2. E. Brillas et A. Ortiz, J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1986, 1, 82, 495.
3. M.Y. Duarte, C. Malanga, L. Nucci, M.L. Foresti et R. Guidelli, J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1988, 1, 84, 97.
4. J. Simonet, Bull. Soc. Chim., 1970, 1533.
5. A. Albisson et J. Simonet, Bull. Soc. Chim., 1971, 4213.
6. K.W. Bowers, R.W. Giese, J. Grimshaw, H.O. House, N.A. Kolodny, K. Krmberger et D.K. Roes, J. Am. Chem. Soc., 1969, 2783.
7. J.M. Savéant, Act. Chim. Scand. 1983, B 37, 365 et réf. int.
8. -a) E. Lamy, L. Nadjo et J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 1973, 42, 189 et 44, 327,
-b) E. Lamy, L. Nadjo et J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 1974, 50, 141
9. C. Amatore, J. Pinson et J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem. 1982, 139, 193
10. H.O. House, L.E. Huber et M.J. Umen, J. Am. Chem. Soc., 1972, 8471
11. P. Margaretha et P. Tissot, N. J. Chim., 1979, 13
12. P. Tissot, J. Pseubeck, F.O. Culaçon et P. Margaretha, Helv. Chim. Act., 1981, 148, 1570
13. J.M. Savéant et D. Tessier, J. Electroanal. Chem., 1975, 61, 251
14. C. Andrieux, Thèse de doctorat, Paris, 1971.
15. J. Wiemann, Bull. Soc. Chim., 1964, 2545
16. H. Lund et M.M. Baizer, Organic Electrochemistry, third edition, Marcel Dekker, 1991
p. 133 et réf. int.