

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE THIOUREES ALIPHATIQUES*

A.ASTRUC^a, M.ASTRUC^a, D.GONBEAU^b et G.PFISTER-GUILLOUZO^b^a *Laboratoire de Chimie Analytique, et*^b *Laboratoire de Chimie Organique Physique,**Institute Universitaire de Recherche Scientifique, 640 10 Pau-Université, France*

Manuscrit reçu le 26. Février 1976

Une étude expérimentale de l'oxydation électrochimique de la thiourée a été réalisée en milieu non aqueux. Le mécanisme d'oxydation est proposé compte tenu d'une approche théorique effectuée parallèlement dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2.

L'oxydation chimique des thiourées a fait l'objet de nombreux travaux¹⁻¹⁰. La formation d'un sel de dithioformamidine est envisagée comme intermédiaire réactionnel lors de l'oxydation des aryl-thiourées^{1,2,4-10} ou comme produit final lors de l'oxydation des alkyl-thiourées³. La structure même de ces composés n'a été proposée que compte tenu de leur évolution dans divers milieux réactionnels. Pour préciser la première étape du mécanisme d'oxydation nous avons abordé cette étude par les méthodes électrochimiques, le milieu réactionnel choisi étant un milieu aprotique, ce qui permettait le contrôle des protonations tout en facilitant l'étude des transferts électroniques^{11,12}. Les difficultés rencontrées lors des tentatives d'isolement des produits d'oxydation nous ont conduit à tenter de confirmer par une étude théorique les structures supposées.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude électrochimique a été menée par tracé de courbes voltampérométriques sur électrode de platine tournante, en solution dans l'acétonitrile anhydre, en présence de LiClO₄ 0,05 F comme électrolyte support. L'électrode de référence employée est Ag/Ag⁺ (0,05 M) dans l'acétonitrile¹³.

L'oxydation des thiourées aliphatiques étudiées se traduit par deux vagues. La première est de hauteur peu reproductible et semble pouvoir être attribuée à un phénomène d'adsorption. La hauteur totale de vague (h_T , fig. 1), varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et la concentration de la thiourée, ce qui prouve que la réaction est alors contrôlée uniquement par la diffusion des espèces à l'électrode, sans complications cinétiques¹⁴.

Des expériences de coulométrie à potentiel contrôlé ont été effectuées à + 1,5 V correspondant au plateau de diffusion de la vague d'oxydation, et ont permis de déterminer le nombre de faradays par mole mis en jeu lors de chaque étape électrochimique: 1) L'oxydation sur électrode de platine

* Partie II de la série Electrochimie de composés organiques sulfurés; Partie I: Ce journal 39, 861 (1974).

des thiourées *I* donne une entité *II* en consommant environ 1 faraday mol⁻¹ (tableau I). Une vague de réduction mal définie, car très déformée par l'adsorption, apparaît sur la courbe voltampérométrique (fig. 1b). 2) La réduction cathodique, toujours sur électrode de platine, de *II* redonne *I* avec un rendement légèrement inférieur à celui de l'oxydation (fig. 1c). Un très faible dégagement de H₂S est mis en évidence. On peut en conclure que l'oxydation des thiourées aliphatiques se fait de manière réversible et que les produits d'oxydation sont stables dans les conditions de l'expérience (tableau I).

La réalisation d'électrolyses dans la cavité d'un spectromètre de R. P. E. n'a pas permis de mettre en évidence d'espèces radicalaires, ce qui laisse supposer que le radical cation *II* vraisemblablement formé est peu stable et se dimérise très rapidement *III* (fig. 2).

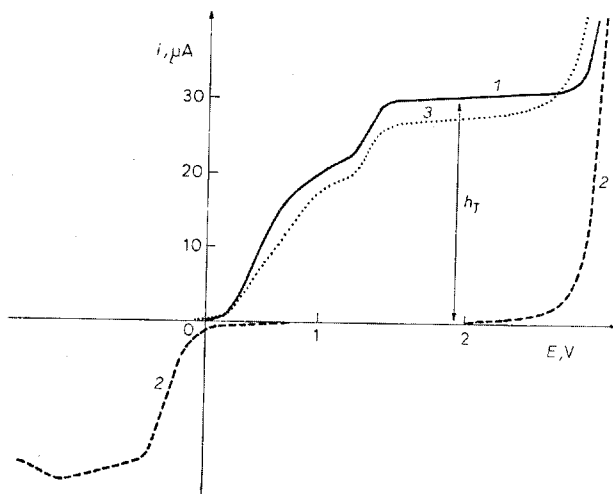
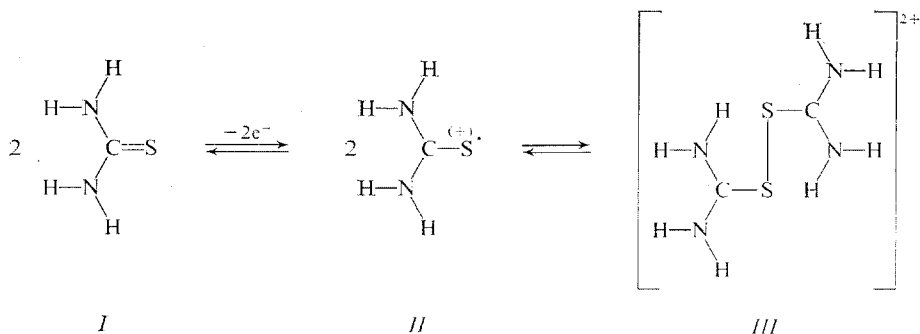


FIG. 1

Voltampérométries dans CH₃CN en présence de LiClO₄ 0,05 F

1 Thiourée (entité *I*) 4,5 · 10⁻³ mol l⁻¹; 2 entité *II* (produit résultant de l'oxydation totale l'entité *I*); 3 produit obtenu par réduction de l'entité *II*.

TABLEAU I

L'Oxydation et la réduction électrochimique

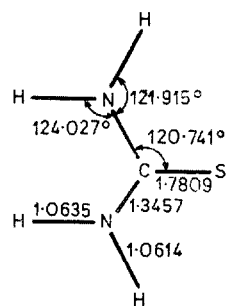
Paramètre	Thiourée	Diméthyl thiourée	Tétraméthyl thiourée
$E_{1/2}^{ads}$	+0,33	+0,30	+0,35
$E_{1/2}^{ox}$	+1,09	+0,99	+0,875
$E_{1/2}^{red}$	-0,2 à -0,5 selon les conditions		
$F(ox.)$	0,95	0,97	1,03
$F(réd.)$	0,88	0,91	0,98

Ces composés *III* n'ont pu être séparés du $LiClL_4$ contenu en grand excès dans le milieu électrolytique, sans subir de transformations. Par contre, nous avons vérifié que les solutions du produit d'oxydation *III* et de $LiClO_4$ présentaient les mêmes spectres électroniques de vibration et de masse que le produit d'oxydation des mêmes thiourées obtenu par voie chimique selon³.

RÉSULTATS

Afin d'expliciter le mécanisme d'oxydation mis en jeu, nous avons envisagé une approche théorique du phénomène. Les calculs ont été menés dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2, en minimisant l'énergie totale de chaque dérivé examiné par rapport à l'ensemble des paramètres géométriques (longueurs et angles). La paramétrisation est celle proposée lors d'études antérieures^{15,16}. L'étude expérimentale étant réalisée en milieu aprotique, nous avons simulé les effets de solvation pour les espèces étudiées selon le formalisme de Born. Le coefficient de solvation est exprimé d'après la relation:

$$E_{SOLV} = - \left(1 - \frac{1}{D_S} \right) \left[\frac{1}{2} \sum Q_A^2 \gamma_{AA} + \sum \sum Q_A Q_B \gamma_{AB} \right].$$



Thiourée I

FIG. 2
Processus électrochimique d'oxydation envisageable

Cette relation fait intervenir, outre la constante diélectrique du solvant D_s , la répartition des charges électroniques (Q_A étant la charge nette de l'atome A) et la structure géométrique de la molécule (par les intégrales coulombiennes mono et bi-électroniques γ_{AA} et γ_{AB}). Nous avons envisagé parallèlement la formation d'un radical cation à partir de la thiourée et de sa forme tautomère, la structure généralement supposée du produit final d'oxydation semblant mieux s'interpréter à partir de la forme isothiourée.

TABLEAU II

Energies calculées pour les différents intermédiaires possibles

Valeur	Thiourée	Isothiourée	Radical		Dimère
			thiourée	isothiourée	
$E_{\text{électronique}}$	-107,2232	-106,6428	-106,9411	-105,9509	-291,4087
$E_{\text{répulsion}}$	+ 62,9478	+ 62,4815	+ 62,9872	+ 62,1831	+202,8155
E_{totale}	- 44,2754	- 44,1603	- 43,9539	- 43,7678	- 88,5932

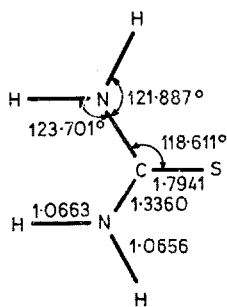
TABLEAU III

Population des différentes orbitales de la thiourée et du radical thiourée

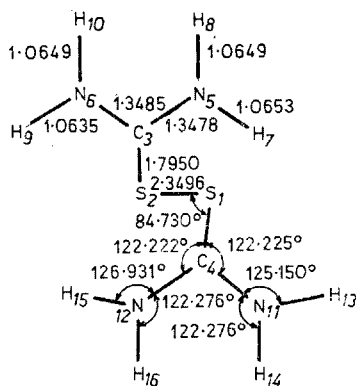
Atom	s	$p_x + p_y$	d_σ	σ	p_z	d_π	π	Total	Densités de spin
Thiourée									
S	1,9114	2,6330	0,0556	4,6000	1,8434	0,0131	1,8565	6,4565	0,9831
C	1,1370	1,9347	—	3,0717	0,6279	—	0,6279	3,6996	-0,0051
N	1,2410	2,1814	—	3,4224	1,7578	—	—	5,1802	0,0086
H	0,8545	—	—	—	—	—	—	0,8545	-0,0005
H	0,8873	—	—	—	—	—	—	0,8873	0,0028
Radical thiourée									
S	1,9021	1,9079	0,0602	3,8702	1,9347	0,0119	1,9466	5,8168	
C	1,0837	1,9093	—	2,9930	0,6733	—	0,6733	3,6663	
N	1,2374	2,2315	—	3,4689	1,6900	—	1,6900	5,1589	
H	0,7982	—	—	—	—	—	—	0,7982	
H	0,8012	—	—	—	—	—	—	0,8012	

Comme on peut le constater d'après les valeurs énergétiques reportées dans le tableau II, le seul mécanisme envisageable est celui de la formation du radical cation de la thiourée. La forte localisation observée sur l'atome de soufre dans la dernière orbitale moléculaire occupée de la thiourée (de type σ) laissait pressentir une oxydation mettant en jeu les paires libres de cet atome, ce que confirme la structure électronique calculée pour le radical cation formé (tableau III). On note par ailleurs que si les charges des atomes de carbone et d'azote ne sont que légèrement perturbées, les atomes d'hydrogène acquièrent une forte charge nette positive dans le radical cation. Les modifications des paramètres géométriques sont minimes et correspondent uniquement à un allongement de la longueur C—S et à une diminution de l'angle NCS (fig. 3).

Etant donné les conclusions précédentes et les résultats expérimentaux, la formation d'un dimère paraît devoir être invoquée; l'aptitude d'un radical à se dimériser pouvant être reliée aux densités de spin, la seule structure envisageable correspond à une dimérisation par les atomes de soufre, avec formation d'un pont disulfure. Nous avons donc effectué un calcul sur une telle entité en minimisant l'énergie totale par rapport à l'ensemble des paramètres géométriques. On note bien une stabilisation énergétique très nette du dimère par rapport à deux radicaux isolés, comme le laissent prévoir les observations expérimentales. Si l'on examine les paramètres géométriques obtenus par minimisation pour ce dimère, on remarque que la disposition spatiale énergétiquement favorisée correspond à une structure plane *trans* (fig. 4). Par contre, bien que les liaisons $N_{(3)}-H_{(7)}$ et $N_{(12)}-H_{(15)}$ aient tendance à s'allonger, la



Radical thiourée II



Dimere III

FIG. 3

Paramètres géométriques minimisés pour la thiourée et son radical cation

FIG. 4

Paramètres géométriques du produit d'oxydation

structure ne présente pas un caractère de sel de dithioformamidine comme souvent proposé. La planéité du système entraîne au contraire une délocalisation électronique notable, puisqu'il apparaît, compte tenu des distances $S_{(1)}-H_{(7)}$ et $S_{(2)}-H_{(15)}$, existence de liaison hydrogène entre ces atomes.

Afin de compléter l'étude précédente et étant donné les documents expérimentaux, nous avons envisagé un examen théorique des spectres électroniques de la thiourée et du dimère. Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide d'une paramétrisation dérivée de celle de Jaffe¹⁷ sur les structures établies précédemment avec interaction de configurations. L'ensemble des résultats ainsi que les bandes expérimentales observées dans l'acétonitrile ont été reportés dans le tableau IV. Etant donné les conditions expérimentales les ϵ_{\max} apparents n'ont pu être déterminés. Dans le cas de la thiourée, on constate ainsi que la bande la plus intense du spectre aux environs de 250 nm (4.9 eV) correspond à une transition de type $\pi^* \leftarrow \pi$ qui met en jeu essentiellement dans l'orbitale occupée l'atome de soufre, l'orbitale virtuelle étant essentiellement localisée sur l'atome de carbone du groupement thiocarbonyle. A côté de cette bande intense, on note un épaulement attribué à une transition de type $\sigma^* \leftarrow n$ qui fait intervenir les paires n de l'atome de soufre. Vers les plus faibles longueurs d'ondes on observe également une bande attribuée à une transition $\pi^* \leftarrow \pi$. En ce qui concerne le dimère, la bande la plus intense est expérimentalement observée comme pour la thiourée aux environs de 250 nm. De fait, on constate bien que les transitions calculées associées aux plus importantes forces d'oscillateur sont très voisines pour les deux composés.

TABLEAU IV
Spectres électroniques de la thiourée

Nature de la transition	Transitions calculées		
	ΔE eV	<i>F. O.</i> c.g.s.	$E_{\text{expérimental}}^a$
$\pi^* \leftarrow n$	3,06		~ 4,15
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,15	0,140	4,9
$\sigma^* \leftarrow n$	4,49	$0,4 \cdot 10^{-4}$	~ 5,8
$\pi^* \leftarrow n$	6,42	0,003	~ 6,2
Dimère			
$\pi^* \leftarrow \sigma$	2,94	0,090	—
$\pi^* \leftarrow \sigma$	3,35	0,030	—
$\pi^* \leftarrow \pi$	4,50	0,120	4,4

^a Les valeurs soulignées désignent les bandes de plus forte intensité.

Dans le cas du dimère, cette transition de type $\pi^* \leftarrow \pi$ met en jeu essentiellement la combinaison antiliante des paires π des atomes de soufre en ce qui concerne l'orbitale occupée, les deux atomes de carbone intervenant essentiellement au niveau de l'orbitale virtuelle.

Nous avons, ainsi, mis en évidence que l'oxydation des thiourées aliphatiques, en milieu aprotique, se fait de manière réversible. Le radical cation formé se dimérise rapidement. La structure énergétiquement privilégiée de l'entité formée, déterminée par une approche théorique présente une forte délocalisation électronique qui ne correspond pas à la structure localisée généralement proposée de sel de dithioformidine.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fichter F., Wenk W.: *Chem. Ber.* **45**, 1373 (1912).
2. Fichter F., Braun F.: *Chem. Ber.* **47**, 1529 (1914).
3. Kurzer F., Sanderson P. M.: *J. Chem. Soc.* **1957**, 4461.
4. Kurzer F., Sanderson P. M.: *J. Chem. Soc.* **1959**, 1058.
5. Kurzer F., Sanderson P. M.: *J. Chem. Soc.* **1963**, 3333.
6. Kurzer F., Sanderson P. M.: *J. Chem. Soc.* **1963**, 3336.
7. Suresh K. S.: *J. Indian Chem. Soc.* **37**, 483 (1960).
8. Joshua C. P., Kesava Nambisan P. N.: *Indian J. Chem.* **11**, 1272 (1973).
9. Kesavan Nambisan P. N.: *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2907.
10. Christophersen C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 5237 (1975).
11. Parker V. D.: *Organic Electrochemistry*, p. 552. Baizer, Paris 1973.
12. Adams R. N.: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, p. 4. Dekker, New York 1969.
13. Billon J. P.: *J. Electroanal. Chem.* **1960**, 486.
14. Réf. 12, p. 92.
15. Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.: *J. Mol. Struct.* **16**, 271 (1973).
16. Astruc A., Astruc M., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.: *Ce Journal* **39**, 861 (1974).
17. Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.: *Tetrahedron* **29**, 3399 (1973).