

9. Application de la réduction polarographique des sulfones aromatiques et des p-toluènesulfonates d'alkyle à des problèmes de structure

par **Raymond Gerdil**

Département de chimie organique de l'Université,
30, Quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4

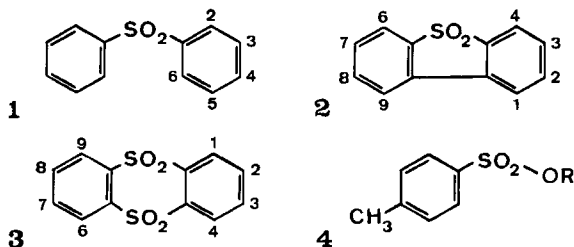
(25 IX 72)

Summary. The polarographic reduction potentials of a series of aromatic sulfones and homologous alkyl tosylates in anhydrous NN-dimethylformamide have been measured. The relation between reduction potential and structure is discussed on the basis of HMO. calculations, under the assumption that compounds PhSO_2X ($\text{X} = \text{NR}^1\text{R}^2, \text{OR}, \text{halogens}$) are sulfone derivatives. A critical approach is made of the use of the *Taft-Hammett* relation for correlating half-wave potentials. The different reduction mechanisms at the electrode observed in aprotic and protic media for the above compounds are satisfactorily accounted for by simple MO. calculations.

Dans une précédente étude par résonance paramagnétique électronique (RPE.) des radicaux-anions de diverses sulfones aromatiques [1] nous avons utilisé les variations des potentiels de réduction polarographique des sulfones méthylées, pour corroborer le choix des paramètres moléculaires compatibles avec les couplages hyperfins observés. Dans le présent mémoire les résultats de l'examen polarographique des sulfones, brièvement évoqués dans [1], sont exposés en détail avec ceux obtenus avec une série de tosylates d'alkyle. Cette dernière classe de composés, structurellement voisins des sulfones, ouvre la porte à une synthèse électrochimique du cycle époxydique [2]. Nous abordons également, dans le cadre élémentaire de la théorie des HMO., le problème plus général de la relation entre structure et comportement polarographique des composés du type PhSO_2X .

Résultats polarographiques. - La réduction polarographique de composés à fonction sulfonyle a déjà été étudiée en milieu de haute disponibilité protonique (pour la bibliographie cf. [3] [4]). *Bowers & Russel* [3] ont montré que la réduction électrolytique de la diphenylsulfone conduit à un mélange d'acide benzènesulfinique et de benzène. Dans l'éthanol à 50% cette réaction se traduit par une seule vague polarographique avec addition irréversible de 2 électrons.

Dans un solvant aprotique on observe généralement un dédoublement des vagues: ce qui facilite la corrélation entre les potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) et la structure



des dépolarisants. Dans le N,N-diméthylformamide anhydre nous avons enregistré au moins deux vagues polarographiques avec les composés¹⁾ **1**, **2**, **3** et leurs dérivés méthylés (voir tableau 1). La première vague ($E_{1/2}^{(1)}$) correspond au transfert d'un

Tableau 1. Potentiels de réduction polarographique de sulfones aromatiques dans le milieu diméthylformamide- Bu_4NI (0,15 M)

	$-E_{1/2}^{(1) a)}$	$I_d^{(1) b)}$	$-E_{1/2}^{(2) a)}$	$I_d^{(2) b)}$
Diphénylsulfone (1)	2,063	1,99	2,498	1,64
diméthyl-2, 2'-	2,099	3,40	-	-
diméthyl-3, 3'-	2,097	2,04	2,517	1,79
diméthyl-4, 4'-	2,181	2,46	2,612	1,39
Dibenzothiophènedioxyde (2)	1,732	1,90	2,308	2,06
diméthyl-2, 8-	1,810	1,80	2,360	1,95
diméthyl-3, 7-	1,814	1,85	2,334	2,00
diméthyl-4, 6-	1,779	2,07	2,360	2,17
Thianthrènetétroxyde (3)	1,311	1,77	1,878	1,78
diméthyl-2, 7-	1,400	1,67	1,952	1,61
	$-E_{1/2}^{(3)}$	$I_d^{(3)}$	$-E_{1/2}^{(3) c)}$	$I_d^{(3)}$
2	2,7 ^{d)}	4 ^{d)}	2,509	1,96
3	2,25	0,4		
diméthyl-2, 7-	2,32	0,9		

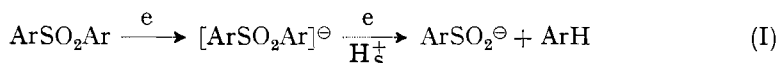
a) en V par rapport au couple Ag/Ag^+ , KCl sat.

b) [$mA \cdot l \cdot mole^{-1} mg^{-2/3} s^{-1/6}$]

c) dans $(CH_3)_2NCHO:H_2O$ (9:1)

d) valeurs approximatives dues à la proximité de la vague de décharge de l'électrolyte indifférent

électron et formation d'un radical-anion identifié par RPE. après électrolyse à potentiel fixe dans la cavité du spectromètre. Une seconde vague de même hauteur apparaît à un potentiel plus négatif ($E_{1/2}^{(2)}$) et correspond probablement à la formation d'un dianion instable qui réagit en empruntant un proton H_S^+ au milieu pour donner les produits d'hydrogénolyse du corps initial.



Les valeurs des constantes de courant de diffusion I_d de chaque vague sont également en accord avec celles observées pour un transfert monoélectronique sur un corps de structure voisine [5]. Seule la diméthyl-2,2'-sulfone présente une vague unique de hauteur double. Les sulfones **2** et **3** présentent chacune une troisième vague dont la nature est vraisemblablement liée à la réduction de l'acide sulfonique, formé selon le schéma 1 et qui comporte encore, dans les deux cas, un système aromatique réductible.

1) Le numérotage des atomes est celui utilisé dans [1] pour la spécification des OM.

Dans le diméthylformamide anhydre la réduction polarographique des *p*-toluènesulfonates d'alkyle (**4j**; tableau 2) se traduit, dans la majorité des cas, par une seule

Tableau 2. Potentiels de réduction polarographique des *p*-toluènesulfonates d'alkyle TsOR dans le milieu diméthylformamide-Bu₄NI (0,15 M)

TsOR (4j); R =	$-E_{1/2}^a)$	$I_d^{b)}$
a CH ₃	2,134	3,50
b C ₂ H ₅	2,159	3,23
c <i>i</i> -C ₃ H ₇	2,179	3,32
d <i>n</i> -C ₁₅ H ₃₃	2,176	2,70
e CH ₂ —CH=CH ₂	2,126	3,18
f CH ₂ COOC ₂ H ₅	2,042	2,09
g CH ₂ CN	1,940	3,02
h Ph	1,977	3,32
i CH ₂ Ph	2,114	2,79
j CH ₂ COOH	2,0 ^{c)}	1,36

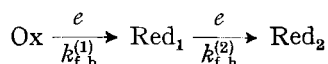
a) et b) voir tableau 1.

c) Le potentiel dépend de la concentration: voir texte.

vague irréversible avec transfert global de deux électrons. Le courant limite au plateau de la vague est contrôlé par la diffusion du dépolarisant, comme le montre une analyse logarithmique en fonction du temps de goutte²⁾. La réduction de l'acide tosyloxyacétique (**4j**) se traduit par deux vagues successives assez mal définies, avec apparition d'un maximum sur le plateau de la première vague. Au pied de cette vague on observe une exaltation inusitée du courant cathodique. Le potentiel de demi-vague de la première vague ($E_{1/2}^{(1)}$) dépend de la concentration et varie de $-2,03$ à $-1,97$ V lorsque la concentration de l'acide passe de 1,14 m M et 0,76 m M (le domaine de variation est reproduit sur le diagramme de la fig. 3) alors que $E_{1/2}^{(2)} = 2,48$ V reste sensiblement constant. La constante $I_d^{(1)} \simeq 1,36$, ce qui correspondrait à l'addition d'un seul électron, comme c'est le cas pour la réduction du sulfure isologue PhSCH₂COOH [5]. La deuxième vague est de hauteur sensiblement égale à la première ($I_d^{(2)} \simeq 1,6$). La faible valeur de $I_d = 2,09$ du tosyloxyacétate d'éthyle (**4f**) suggère également l'addition d'un seul électron sur le corps de départ. Ceci semble confirmé par l'effet produit sur le courant de diffusion par l'addition d'un donneur de protons (phénol): la valeur de I_d augmente avec la concentration du phénol pour prendre la valeur limite $I_d = 3,2$ lorsque le rapport molaire phénol/dépolarisant = 1 est atteint; ensuite la hauteur de la vague reste constante. Soulignons qu'un phénomène identique a déjà été observé dans la réduction polarographique du sulfure correspondant: PhSCH₂COOC₂H₅, alors qu'en règle générale les sulfures aromatiques sont réduits par addition de deux électrons [5]. La variation de I_d de **4f** est accompagnée d'un léger déplacement de $E_{1/2}$ vers les potentiels négatifs ($-2,058$ V). Dans les mêmes conditions les paramètres polarographiques du tosyloxyacétonitrile (**4g**), par exemple, n'accusent pas de variations notables.

²⁾ La technique utilisée est décrite dans [5].

L'existence de deux réactions électrochimiques irréversibles consécutives



ne se traduit pas nécessairement par deux vagues distinctes si les vitesses des deux réductions sont voisines. Pour tenter de préciser la nature du transfert électronique les paramètres cinétiques $k_{t,h}$ de quelques composés caractéristiques ont été calculés selon la méthode de Koutecky [6] et l'allure des courbes $\log k_{t,h}$ vs E est représentée sur la fig. 1. A partir de la droite associée à la formation du radical-anion $[\text{PhSO}_2\text{Ph}]^-$

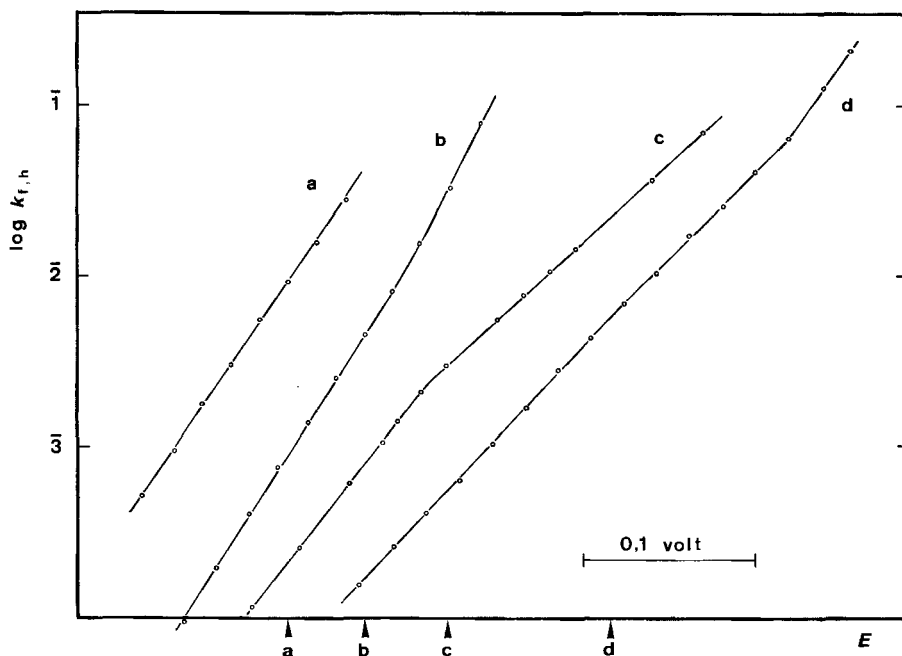
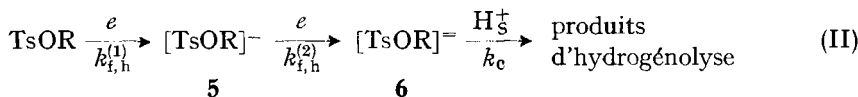


Fig. 1. $\log k_{t,h}$ vs $E(V)$ pour

a) diphénylsulfone (1re vague); b) *o,o'*-diméthyl-diphénylsulfone; c) tosylate de méthyle; d) tosylate d'éthyle. La distribution le long de l'échelle des potentiels est arbitraire: les repères indiquent la position des $E_{1/2}$ par rapport aux courbes respectives.

on obtient $\alpha n = 0,86$ et $\log k_{t,h}^0 \simeq -32$, ce qui démontre la nature irréversible du premier transfert électronique. L'allure des autres courbes, qui se composent toutes trois de deux segments droits de pentes inégales, démontre le transfert consécutif de deux électrons à des vitesses différentes [7]. On peut donc postuler la formation d'un intermédiaire radicalaire **5** pendant la réduction polarographique des tosylates.



Dans le schéma II, la formation du dianion **6** suivie d'une décomposition par un processus chimique (k_c) distinct est arbitraire: les résultats polarographiques ne per-

mettent pas de préciser dans quelle mesure des protons H_S^+ , arrachés au milieu, sont impliqués dans l'état de transition du second transfert électronique ($k_{i,h}^{(2)}$). Il se peut cependant que le dianion **6** ait une existence indépendante transitoire dans un milieu de faible disponibilité protonique puisque l'addition d'un donneur de protons (phénol) n'a pas d'effet notable.

En appliquant qualitativement les critères développés par *Delahay* [7] à l'interprétation de la fig. 1 on peut admettre que $k_i^{(1)} > k_i^{(2)}$ dans la réduction du tosylate de méthyle. Les pentes respectives des segments droits indiquent des valeurs de αn variant entre 0,75 et 0,54 pour les différentes étapes de la réduction.

Structure et comportement polarographique des dérivés $PhSO_2X$. – Les dialkylsulfones ne sont pas réductibles polarographiquement et la présence d'un groupe phényle lié au soufre est nécessaire pour entraîner l'apparition d'une vague polarographique. Les propriétés polarographiques des composés $PhSO_2X$ ($X =$ aryle ou alkyle, halogène, $-OR$, $-NR_1R_2$) dépendent d'une manière marquée de la nature du groupement X , comme le démontrent, entre autres, les résultats de *Horner & Nickel* [8].

L'équation de *Taft-Hammett*, sous la forme III³⁾ permet en général une corrélation

$$E_{1/2} - E_{1/2}^0 = \rho^* \sigma_X^* \quad \text{(III)}$$

des résultats polarographiques pour une série d'homologues lorsque les substituants X ne sont pas trop diversifiés. Deux critères principaux conditionnent la validité de la relation III: a) le mécanisme de la réaction électrochimique est partout le même; b) la perturbation du «site» de la réaction électrochimique, provoquée par le substituant X , est de nature inductive seulement. L'usage de la notion de «site réactionnel» dans la condition b (et implicitement dans a) appelle quelques commentaires.

Dans une réaction électrochimique la connaissance d'un site réactionnel est beaucoup plus conjecturale que dans une réaction chimique. En effet, s'il existe sur la molécule un site privilégié et bien défini pour accepter le transfert d'un électron, ce lieu n'est pas nécessairement le substituant dit «électroactif» (electroactive group; reactive group [9]) ou la partie du dépolarisant qui subira la plus grande transformation (par exemple: rupture d'une liaison) à l'issue de la réaction. La théorie des orbitales moléculaires permet d'établir une relation entre le potentiel de demi-vague et l'énergie de la plus basse orbitale libre que viennent occuper les électrons responsables de la réduction. Dans un composé non saturé la plus basse orbitale libre sera en général une OM. anti-liante π^* , et dans une molécule saturée, une orbitale σ^* . On voit donc que lorsqu'un électron passe de l'électrode sur une OM. π^* recouvrant une large partie de la molécule le concept de site réactionnel devient vague⁴⁾. Il s'ensuit que l'usage, en polarographie, de constantes σ_X^* ayant été originellement définies [11] par rapport à un centre réactionnel localisé et connu, n'est peut-être pas toujours fondé (voir plus bas); en particulier dans le domaine des réactions irréversibles couvrant une large échelle de $E_{1/2}$ ⁵⁾. Dans une perspective moins rigoureuse on

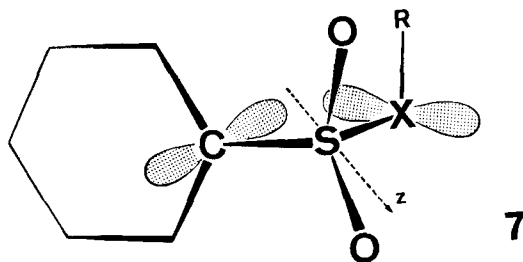
3) $E_{1/2}^0$ est la valeur de $E_{1/2}$ pour laquelle $\sigma_X^* = 0$; habituellement on a $\sigma_X^* = 0$ pour $X = CH_3$. D'autres constantes de substituants ont été utilisées pour des corrélations similaires [9].

4) La situation est moins ambiguë avec les molécules saturées, pour lesquelles la notion de site réactionnel trouve apparemment un support expérimental [10].

5) Notamment dans les cas où des déviations importantes par rapport à la régression linéaire $\rho\sigma$ attendue «nécessitent» le recours à des paramètres structuraux spéciaux. Voir par exemple [12b].

peut cependant concéder à l'utilisation de la relation III une aptitude à dégager certaines tendances à travers une série de composés apparentés. Les types de structure considérés dans ce travail vont nous permettre d'illustrer ces quelques commentaires.

L'interaction des orbitales du groupe SO_2 avec des systèmes conjugués adjacents a été décrite dans [1], les auteurs se fondant sur les considérations théoriques de *Koch & Moffit* [13]. La configuration la plus favorable dans laquelle les plans nodaux du groupe phényle et du groupe X (réduit ici à un atome) sont perpendiculaires au plan C-S-X est reproduite ci-dessous. Dans cette position les orbitales atomiques



$\text{C}(2p_z)$ et $\text{X}(2p_z)$ sont couplées à l'orbitale $\text{S}(3d_{z^2})$. L'orientation relative du cycle benzénique par rapport au plan O-S-O dans le modèle 7 est confirmée expérimentalement par plusieurs études radio-cristallographiques, soit pour les sulfones symétriques [14], soit pour les esters [15a] et amides [15c] de l'acide benzenesulfonique. Dans ces deux dernières classes de composés l'hétéroatome X doit être hybridé en sp^2 afin que le doublet électronique puisse se conjuguer avec le système insaturé. Cette interaction est confirmée par la valeur expérimentale significative de la longueur de la liaison S-X, qui est plus courte que prévu pour une liaison simple [15], ainsi que par la coordination quasi plane autour de l'atome d'azote [15b, d].

La distribution générale des $E_{1/2}$ des composés PhSO_2X en fonction de la constante d'induction polaire σ'_X ⁶⁾ se traduit par un déplacement des potentiels vers les valeurs positives lorsque le groupe X devient plus électro-attracteur (voir fig. 2). *Zuman* [9] a exprimé cette tendance par une relation linéaire du type III en ne retenant que certains composés de la série⁷⁾ (fig. 2a; droite A: $|r| = 0,981$). On pourrait tout aussi

⁶⁾ σ' est le type de constante originellement définie par *Roberts & Moreland* [16]; *Zuman* en donne une liste sous le symbole σ^I [9].

⁷⁾ Les $E_{1/2}$ proviennent de [8]. On peut raisonnablement écarter de la corrélation les composés avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br , car dans ces cas le transfert électronique peut éventuellement se faire sur une orbitale $\sigma_{\text{S-X}}^*$ de basse énergie [17]. Notons que la différence entre les potentiels de réduction du méthanesulfochlorure ($E_{1/2} = -0,29$ V) et du benzenesulfochlorure est seulement de 0,16 V.

La position particulière de l'acide benzenesulfonique ($\text{X} = \text{OH}$) dans la fig. 2a est associée à la décharge de l'ion hydrogène du groupe sulfonique [8], ce qui modifie la nature de la vague polarographique. Le recours à la constante σ'_{OH} est donc inadéquat. La réduction du sulfonate de sodium ne permet d'observer que l'onde de décharge du cation Na^+ . Une étude radiocristallographique montre que le groupe sulfonate porteur d'une charge nette négative se caractérise par une configuration trigonale-pyramidale des atomes d'oxygène autour du soufre [18]. La présence de 3 atomes d'oxygène équivalents est incompatible avec le modèle 7; l'acide benzenesulfonique peut donc être écarté de la corrélation.

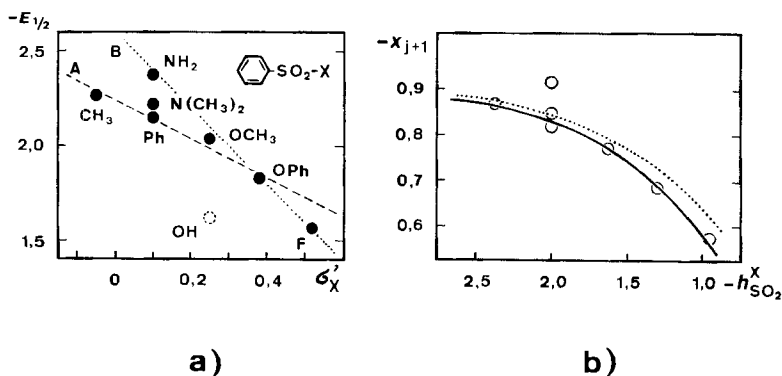


Fig. 2. a) Distribution des potentiels de réduction polarographique des composés $PhSO_2X$ en fonction de la constante inductive σ'_X .

Les droites de régression sont associées aux points suivants: A à (CH₃, Ph, OCH₃, OPh; B à NH₂, OCH₃, OPh, F. b) Evolution du coefficient de l'énergie de la première OM. vacante en fonction de la perturbation inductive de l'intégrale coulombienne sur le groupe SO₂

La courbe en trait plein implique $\beta_{X-SO_2} = 0$. La courbe en trait pointillé est calculée avec $\beta_{X-SO_2} = 0,64\beta$ et $\alpha_X = \alpha + 2\beta$.

bien choisir l'ensemble B qui donne une «meilleure» corrélation avec $|r| = 0,998$. Cette ambiguïté peut être levée si on aborde le problème par le biais de la théorie des OM. En effet, l'interaction entre le groupement $PhSO_2^-$ et le centre X est conditionnée par deux facteurs: l'un, géométrique, associé à la torsion autour de la liaison S-X et affectant l'intégrale de résonance β_{X-SO_2} ; l'autre, d'origine coulombienne, lié à la nature de l'hétéroatome X et à la perturbation inductive $h_{SO_2}^X\beta$ qu'il exerce sur l'orbitale vide du soufre. Dans les limites imposées par les modèles utilisés dans le calcul, l'énergie $E_{j+1} = \alpha + x_{j+1}\beta$ de la première OM. vacante dépend principalement de la valeur attribuée à l'intégrale de Coulomb $\alpha_{SO_2} = \alpha + h_{SO_2}^X\beta$, alors que l'intervention des intégrales β_{X-SO_2} et α_X a un effet secondaire sur l'énergie. La courbe pointillée de la fig. 2b illustre l'importance relative de cet effet (déstabilisant) associé à une délocalisation partielle du doublet électronique de X sur le système insaturé. Pour simplifier la discussion, la perturbation $h_{SO_2}^X\beta$ sera considérée comme seule responsable des variations expérimentales; ce qui équivaut à poser $\beta_{X-SO_2} = 0$.

La valeur $\alpha_{SO_2} = \alpha - 2\beta$ a été utilisée précédemment [1] pour un groupe de sulfones aromatiques, ce qui situe le domaine des valeurs de $h_{SO_2}^X$ compatibles avec l'expérience. Les variations de x_{j+1} en fonction de $h_{SO_2}^X$ sont représentées dans la fig. 2b. Afin de préciser les valeurs limites de $h_{SO_2}^X$ on considère les deux composés de la série, porteurs du substituant respectivement le plus et le moins électro-attracteur; soit $PhSO_2F$ et $PhSO_2CH_3$ pour lesquels $\Delta E_{1/2}$ (différence entre les potentiels de réduction) = 0,8 V. A partir de la relation connue $E_{1/2} = bx_{j+1} + a$ (où $b \simeq 2,4$ V semble largement indépendant du substrat [19]) on peut exprimer la différence $\Delta E_{1/2} = 0,8$ V entre les deux composés ci-dessus par une différence dans l'échelle des énergies en posant: $\Delta x_{j+1} = \Delta E_{1/2}/b \simeq 0,33$. En prenant pour guide l'approximation $\Delta x_{j+1} \simeq 0,3$, on tire de la fig. 2b les valeurs: $h_{SO_2}^F = -1$ pour le fluor, et $h_{SO_2}^{CH_3} = -2,5$ pour un groupe méthyle. En traduisant sur l'échelle des énergies de la fig. 2b les potentiels de la fig. 2a

on constate que la distribution des résultats expérimentaux reste étroitement liée aux variations de l'énergie orbitale si on admet une *relation linéaire entre la constante inductive σ'_X et la perturbation de l'intégrale coulombienne du groupe SO_2* .

Lorsque les perturbations inductives restent petites par suite de l'interposition d'un groupe méthylène on peut s'attendre à observer, dans un domaine de potentiel restreint, une régression linéaire des $E_{1/2}$ en fonction de la constante polaire de Taft σ^* (voir fig. 3). Néanmoins lorsque les conditions structurales ne sont pas strictement les mêmes pour tous les composés de la série, des « déviations » importantes peuvent apparaître (ex.: TsOPh dans le diagramme de la fig. 3).

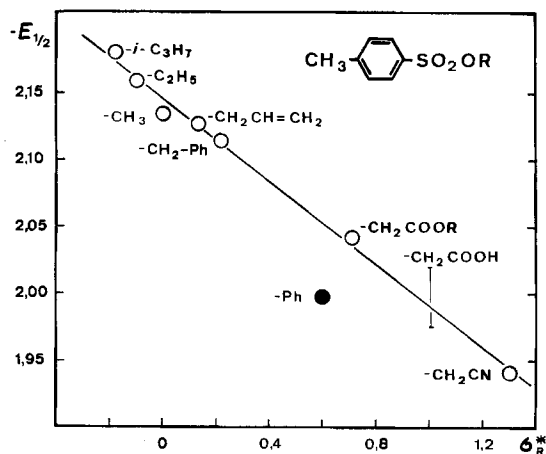
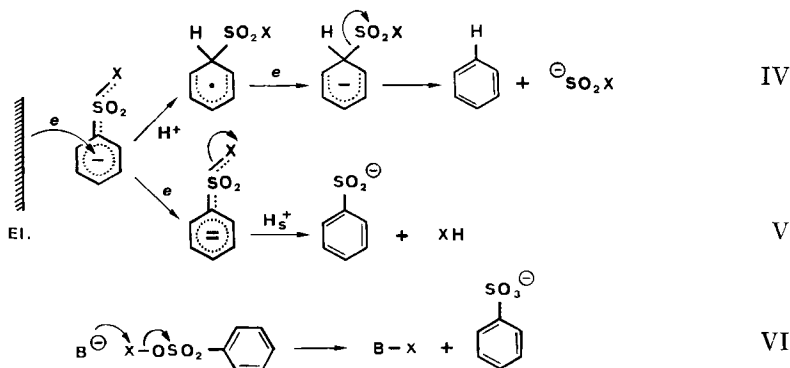


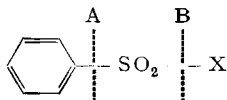
Fig. 3. Dépendance des potentiels de réduction polarographique (en V par rapport au couple Ag/AgCl) des tosylates d'alkyle en fonction de la constante polaire de Taft.

La droite de régression se traduit par la relation: $E_{1/2}$ (en volt) = $(0,154 \pm 0,013) \sigma_R^* - (2,145 \pm 0,007)$. Le composé TsOPh n'est pas inclus dans le calcul. La dépendance de $E_{1/2}$ en fonction de la concentration de TsOCH₂COOH est représentée par un segment droit vertical proportionnel au domaine de variation observé.

Discussion des mécanismes réactionnels à l'électrode. – Si, indépendamment du milieu, la première étape de la réduction peut être considérée comme la formation d'un radical-anion, l'issue de la réaction, par contre, semble dépendre fortement de la



disponibilité protonique de l'électrolyte. Il ressort de nos résultats⁸⁾ [2] que la réduction électrolytique des tosylates en milieu *aprotique* (diméthylformamide anhydre) se traduit globalement par la rupture d'une liaison $\text{SO}_2\text{-O}$ au niveau B (voir formule ci-dessous), selon le schéma V ($\text{X} = \text{OR}$) où H_3^+ symbolise un proton arraché au milieu. Toutefois nos observations n'excluent pas qu'une fraction mineure du corps



de départ soit scindée au niveau A. En milieu de faible disponibilité protonique *Horner & Singer* [20] on aussi observé une rupture réductrice au niveau B sur divers amides et esters de l'acide benzènesulfonique.

En milieu *aqueux tamponné* la réaction électrochimique suit un cours différent (quoique indépendant du pH), caractérisé par la rupture d'une liaison C-SO_2 au niveau A (voir formule ci-dessus), selon le schéma IV ($\text{X} = \text{CH}_3; \text{NH}_2$) [4].

L'assimilation d'une réduction électrochimique à une substitution nucléophile [9] [12] de «type SN_2 » n'explique pas, dans le cas présent, la rupture de l'une des liaisons plutôt que l'autre, même en considérant «formellement» l'intervention globale de deux électrons et d'un proton comme une attaque par un hydrogène anionique. On peut néanmoins dégager une manière d'explication en ayant recours à la théorie élémentaire des HMO.

Si le radical-anion est formé en milieu protique (schéma IV) on peut admettre qu'un proton se fixe sur le centre de plus haute densité électronique. Un examen des

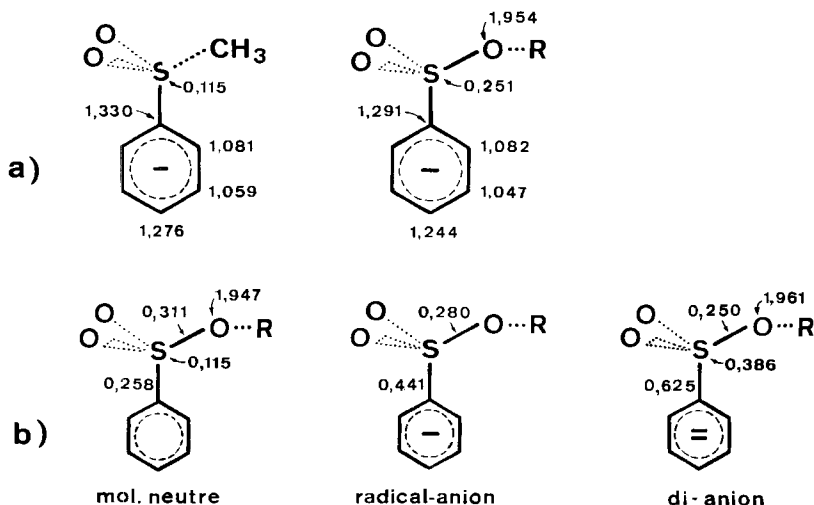


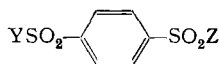
Fig. 4. a) Indices de charge. b) Indices de liaisons intéressants le mécanisme réactionnel.

Paramètres moléculaires pour PhSO_2CH_3 : $\beta_{\text{CH}_3\text{-SO}_2} = 0$, $\alpha_{\text{SO}_2} = \alpha - 2,5\beta$; pour PhSO_2OR :
 $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$, $\beta_{\text{O-SO}_2} = 0,64\beta$, $\alpha_{\text{SO}_2} = \alpha - 1,75\beta$.

⁸⁾ Soulignons également que l'électrolyse du tosylate de méthyle a produit principalement du méthanol et l'acide sulfonique correspondant.

indices de charge du radical-anion (fig. 4 a) montre que l'addition aura lieu sur l'atome de carbone du cycle benzénique lié au groupe sulfonyle: ce qui réduit à 5 centres le système conjugué dans le complexe formé. Ce système (radical pentadiényle), disposant d'une OM. non-liante occupée par un électron célibataire, a une «affinité électronique» plus grande que le corps de départ et pourra encore accepter un électron pour donner un «complexe de *Meisenheimer*» qui se décomposera en expulsant l'ion XSO_2^- .

Lorsque le cycle benzénique est *para*-substitué asymétriquement:



on peut admettre que la réduction électrochimique affectera en premier lieu le substituant adjacent au carbone protoné préférentiellement après la formation du radical-anion. L'approximation HMO, prédit que l'atome de carbone lié au substituant porteur du groupe Y ou Z le plus électro-attracteur aura la densité électronique la plus faible⁹⁾. La réduction polarographique du composé bifonctionnel *p*- $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{CH}_3$ devrait donc conduire à l'élimination du groupe CH_3SO_2^- : ce qui est effectivement confirmé par l'expérience [4b].

En milieu aprotique (schéma V) la décomposition du dianion déterminera l'issue de la réaction. L'intervention de protons H_3^+ arrachés au milieu peut avoir lieu soit dans l'état de transition, soit ultérieurement; elle n'est certainement pas déterminante quant au type de liaison qui subira la fission. Un examen des indices de liaison permet une remarque intéressante lorsqu'on suit l'évolution de ces valeurs en passant de la molécule neutre au dianion (fig. 4 b): la contribution électronique π à la liaison $\text{SO}_2\text{-OR}$ diminue progressivement, alors qu'elle augmente pour la liaison Ph-SO_2 . L'indice de liaison étant fonction inverse de la longueur de la liaison on peut interpréter les variations de la fig. 4 b comme une diminution parallèle de l'énergie π de la liaison $\text{SO}_2\text{-OR}$ dans le dianion relativement à la molécule neutre, en accord avec la rupture ultérieure de la liaison.

Par souci de comparaison nous avons reproduit dans le schéma VI le déplacement des charges électroniques dans une réaction *chimique* SN_2 faisant intervenir un dérivé tosylé.

Partie expérimentale. – *Préparation des dérivés.* Les tosylates ont été préparés par l'action soit du toluènesulfochlorure-4 sur un alcool en présence de pyridine [21], soit d'un halogénure d'alkyle sur le *p*-toluènesulfonate d'argent dans l'acétonitrile [21].

Dérivés du Tableau 4 préparés selon [21]: a) Eb. $120^\circ/0,05$ Torr, b) F. $31\text{--}32^\circ$, c) Eb. $105^\circ/0,03$ Torr, h) F. $96,5^\circ$; selon [22]: d) F. $51,5^\circ$, e) Eb. $\sim 130^\circ/0,01$ Torr, f) F. $46,5\text{--}47,2^\circ$, g) F. $51,5\text{--}52^\circ$, i) F. 59° , j) F. $140,5\text{--}142^\circ$.

La préparation des sulfones a été décrite dans [1].

Les analyses ont été effectuées par le Dr K. Eder au laboratoire microchimique de la Section de Chimie, Université de Genève.

Polarographie: selon la technique et les conditions décrites dans [5].

⁹⁾ Une augmentation du pouvoir électro-attracteur de ce groupe se traduit par une stabilisation du terme coulombien du centre SO_2 ; dans les limites imposées par les paramètres moléculaires utilisés les effets calculés restent faibles et on doit plutôt considérer la tendance générale lorsque l'électronégativité de Y et/ou Z varie.

Calculs par la méthode des HMO (Hückel Molecular Orbitals): l'approximation habituelle sans recouvrement a été appliquée.

Les paramètres relatifs aux intégrales coulombiennes des hétéroatomes ($\alpha_X = \alpha + h_X\beta$) sont ceux recommandés habituellement [19], soit $h_X = 1,5; 2,0$ et $3,0$ pour $X = N; O$ et F respectivement.

Les intégrales d'échange β_{X-SO_2} entre le centre X et l'orbitale vacante sur le groupe SO_2 ont été évaluées compte tenu du recouvrement S en fonction de la nature des orbitales atomiques, soit $\beta_{X-SO_2} = (S_{CX}/S_{CC}) \cdot \beta_{C-SO_2}$. Avec $\beta_{C-SO_2} = 0,8\beta$ [1] et à la distance moyenne de $1,5 \text{ \AA}$ on obtient: $\beta_{N-SO_2} = 0,64\beta$; $\beta_{O-SO_2} = 0,38\beta$; $\beta_{F-SO_2} = 0,26\beta$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Gerdil & E. A. C. Lucken, *Molcc. Physics* 9, 529 (1965).
 [2] R. Gerdil, *Helv.* 53, 2097 (1970).
 [3] R. C. Bowers & H. D. Russel, *Analyt. Chemistry* 32, 405 (1960).
 [4] O. Manoušek, O. Exner & P. Zuman, a) *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 33, 3988 (1968);
 b) *ibid.*, 33, 4000 (1968).
 [5] R. Gerdil, *J. chem. Soc. (B)* 1966, 1071.
 [6] J. Kouřecký, *Chem. Listy* 47, 323 (1953).
 [7] T. Berzins & P. Delahay, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5716 (1953).
 [8] L. Horner & H. Nickel, *Chem. Ber.* 89, 1681 (1956).
 [9] P. Zuman, «Substituent Effects in Organic Polarography», Plenum Press, New York 1967.
 [10] Z. R. Grabowski, B. Czochralska, A. Vincenz-Chodkowska & M. S. Balastewicz, *Discussions Farad. Soc.* 45, 145 (1968).
 [11] R. W. Taft, dans «Steric Effects in Organic Chemistry», éd. M. S. Newman, J. Wiley, New York 1956.
 [12] a) P. J. Elwing & B. Pullman, *Adv. chem. Physics* 3, 1 (1960); b) A. Streitwieser & C. Perrin, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4938 (1964).
 [13] H. P. Koch & W. E. Moffit, *Trans. Farad. Soc.* 47, 7 (1951).
 [14] C. Dickinson, J. M. Stewart & H. L. Ammon, *Chem. Commun.* 1970, 920.
 [15] a) A. C. Macdonald & J. Trotter, *Acta cryst.* 18, 243 (1965); b) F. A. Cotton & P. F. Stokely, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 294 (1970); c) M. Alléaume & J. Decap, *Acta cryst. B* 24, 214 (1968);
 d) H. P. Klug, *ibid. B* 26, 1268 (1970).
 [16] J. O. Roberts & W. T. Moreland, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2167 (1953).
 [17] K. Fukui, K. Morokuma, H. Kato & T. Yonezawa, *Bull. chem. Soc. Japan* 36, 217 (1963).
 [18] C. S. Huber, *Acta cryst. B* 25, 1140 (1969).
 [19] A. Streitwieser, «Molecular Orbital Theory», J. Wiley, New York 1961.
 [20] L. Horner & R. J. Singer, *Liebigs Ann. Chem.* 723, 1 (1969).
 [21] F. Drahowzal & D. Klamann, *Mh. Chem.* 82, 460 (1951).
 [22] W. D. Emmons & A. F. Ferris, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2257 (1953).