

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES MÉTALLOCÈNES

XXIV*. POLAROGRAPHIE DES IONS FERROCÉNYLCARBONIUM

J. TIROUFLET, E. LAVIRON, C. MOÏSE et Y. MUGNIER

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences M.I.P.C.-Dijon 21 (France)

(Reçu le 25 juillet 1972)

SUMMARY

In acid solution ferrocenylcarbinols are in equilibrium with the corresponding ferrocenylcarbonium ions $\text{Fc-C}^+-\text{R}-\text{R}'$. The $\text{p}K_{\text{R}}^+$ of these ions have been determined by spectroscopy.

These ions are reduced on the dropping mercury electrode. The mechanism of the electrode process has been established by electrolysis with controlled potential. It corresponds to an electro-dimerisation of a free radical which is generated in a one electron process.

RÉSUMÉ

En solution acide les ferrocénylcarbinols sont en équilibre avec les ions ferrocénylcarbonium correspondants $\text{Fc-C}^+-\text{R}-\text{R}'$. Les $\text{p}K_{\text{R}}^+$ de ces ions ont été mesurés par spectroscopie.

Ces ions sont réductibles sur l'électrode à gouttes de mercure. Le mécanisme du processus à l'électrode a été établi par électrolyse sous potentiel contrôlé. Il correspond à une électrodimerisation d'un radical libre formé dans un processus à 1 Faraday.

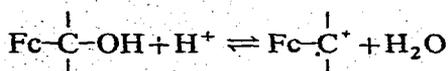
INTRODUCTION

Les études polarographiques relatives aux ions carbonium sont peu nombreuses. Elles concernent uniquement les ions du type tropylium¹⁻³ et les cations triphénylméthyle^{4,5}. Nous avons mis à profit les propriétés remarquables des alcools du type ferrocénylcarbinol pour étudier le comportement polarographique des ions qui en dérivent.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

En solution acide les ferrocénylcarbinols sont en équilibre avec les ions ferrocénylcarbonium selon :

* Pour la partie XXIII voir ref. 16.



Les pK_R^+ relatifs à cet équilibre sont accessibles par analyse spectroscopique UV⁶. Le Tableau 1 donne les valeurs trouvées pour divers monoalcools et pour le dialcool-1,2. Il apparaît que ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles relatives au cation triphénylméthyle (-6.6)⁷ et comparables, dans certains cas, à celles de l'ion tropylium (+4.7)⁸.

TABLEAU 1

Alcool précurseur	Ion carbonium	pK_R^+ , trouvé (lit. ⁶)
I	$\text{Fc}-\text{CH}_2^+$	-0.55 ^a (-1.28)
II	$\text{Fc}-\overset{\textstyle }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	-0.10 ^a (-0.66)
III	$\text{Fc}-\overset{\textstyle }{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$	(+0.4)
IV	$\text{Fc}-\overset{\textstyle }{\text{C}}\text{H}-\text{Fc}$	+3.23 ^b , +4.33 ^c
V	$\text{Fc}_2-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{Fc}$	+4.67 ^b , +5.77 ^c
VI	$\text{Fc} \left\{ \begin{array}{l} -\text{CH}_2^+ \\ -\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$	-0.74 ^a

^a Solvant H₂O/H₂SO₄; ^b Solvant H₂O/DMF (50/50) + H₂SO₄; ^c Valeurs rapportées au milieu aqueux par comparaison à l'ion tropylium.

Les valeurs indiquées restent toutefois approximatives pour les ions dérivés des alcools $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{OH}$ (I), $\text{Fc}-\overset{\textstyle |}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ (II) et pour le dialcool $\text{Fc} \left\{ \begin{array}{l} -\text{CH}_2\text{OH} \\ -\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$ (VI)

qui présentent les pK_R^+ les plus faibles. Les solutions de ces ions sont en effet instables et l'analyse chromatographique par CCM décèle de nombreux produits de décomposition et en particulier le ferrocènealdéhyde au départ de l'alcool $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{OH}$. Par contre, les solutions des alcools $\text{Fc}-\overset{\textstyle |}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ (III), $(\text{Fc})_2\text{CHOH}$ (IV) et $(\text{Fc})_3\text{COH}$ (V) apparaissent stables dans les conditions utilisées.

Polarographie

La morphologie des polarogrammes des solutions des composés instables dérivés de (I), (II) et (VI) ne diffère pas essentiellement de celle des composés stables mais cette morphologie dépend sensiblement des solvants utilisés.

En milieu eau/HClO₄ on observe pour (I), (II) et (VI) deux vagues cathodiques. Celle qui apparaît aux potentiels les plus négatifs présente les caractéristiques d'une vague d'adsorption. En milieu eau/dioxanne, on n'observe qu'une seule vague cathodique dont la hauteur diminue avec l'acidité. En outre il apparaît toujours une vague anodique correspondant à l'oxydation en ion ferricinium. La hauteur de cette vague diminue lorsque l'acidité croît. Les $E_{\frac{1}{2}}$ des vagues d'oxydation et de réduction sont sensiblement indépendantes du pH. Les $E_{1/2}$ des vagues de réduction vers pH 0 sont données au Tableau 2 (électrode de référence au sulfate mercurieux saturé).

Pour le dialcool VI on pourrait s'attendre, *a priori*, à observer deux vagues cathodiques. Or la vague de réduction correspondante (en milieu eau/dioxanne) est unique et sa hauteur sensiblement égale à celle de l'alcool I. Il apparaît donc que le

TABLEAU 2

Alcool précurseur	I	II	III	IV	V	VI
$E_{1/2}$	-0.85 ^a	-1.06 ^a	-0.69 ^a	-1.0 ^a	-0.7 ^b	-0.82 ^a

^a Solvant : dioxanne/eau (50/50); ^b Solvant : eau/DMF (50/50).

dication n'est pas formé dans les conditions expérimentales utilisées. L'analyse des spectres UV ne décèle d'ailleurs qu'une seule ionisation.

Pour établir le mécanisme de réduction nous avons étudié plus en détail les solutions obtenues au départ des alcools III et IV. La Fig. 1 donne des polarogrammes typiques montrant la variation de la hauteur des vagues d'oxydation et de réduction avec l'acidité.

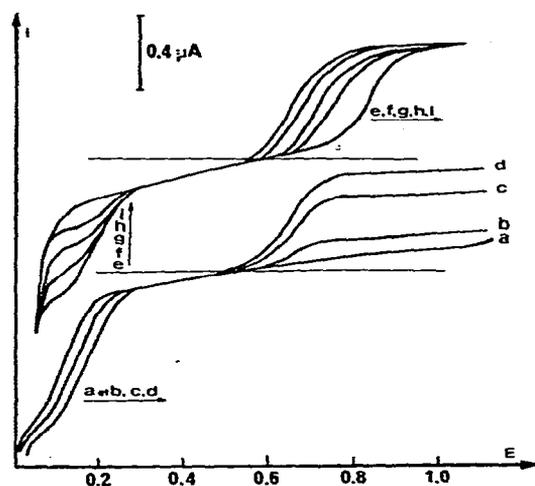
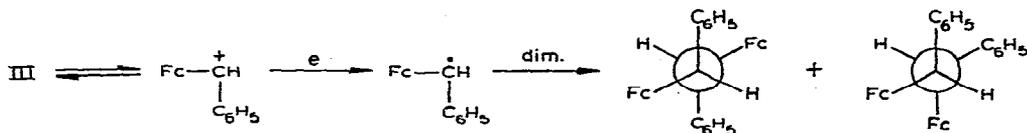


Fig. 1. Polarogrammes du ferrocénylphénylcarbinol. $c = 2 \cdot 10^{-4}$ M/l. Eau/dioxanne 50/50. Concentration finale en HClO_4 : (a) 0.05 N; (b) 0.1 N; (c) 0.25 N; (d) 0.5 N; (e) 1 N; (f) 1.5 N; (g) 2 N; (h) 2.5 N; (i) 4 N.

Electrolyse à potentiel contrôlé

L'électrolyse sous potentiel contrôlé de solutions à 10^{-3} M/l (dioxanne/ HClO_4 3 N: 50/50) du composé III à -1.1 V sur nappe de mercure donne les deux formes diastéréoisomères attendues pour une dimérisation du radical $\text{Fc}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$:



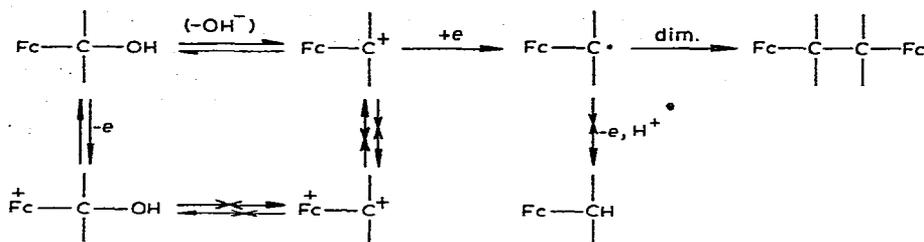
Les diferrocényl-1,2 diphénylétanes-1,2 IIIa (F 223°) et IIIb (F 278°) isolés sont identiques aux composés obtenus récemment par réduction selon Clemmensen du benzoylferrocène⁹.

Dans des conditions analogues, les solutions acides de l'alcool IV donnent le

tétraferrocényl-1,1,2,2 éthane $\text{Fc}_2\text{-CH-CH-Fc}_2$. La nature des composés isolés correspond donc à une réduction à 1 *F*. Ce mécanisme de réduction à 1 *F* a été confirmé par des mesures coulométriques effectuées en cours d'électrolyse.

Mécanisme de la réduction et interprétation des polarogrammes

L'ensemble des résultats correspond au bilan chimique et électrochimique suivant :



La vague anodique correspond à l'oxydation de l'alcool en ion ferricinium ($\text{Fc-C}^+\text{-OH}$). Dans le cas général, en milieu faiblement acide la solution contient uniquement l'alcool et on observe la seule vague d'oxydation. (Fig. 1, polarogramme a). Pour les acidités plus grandes l'ion ferrocénylcarbonium (Fc-C^+) apparaît.

La hauteur de la vague cathodique correspondante croît (Fig. 1, polarogrammes b et c) et atteint, pour les fortes acidités, une hauteur correspondant à 1 *F* (polarogrammes d-i). Parallèlement la vague anodique décroît (polarogramme e-i). Toutefois la croissance de la vague cathodique et la décroissance de la vague anodique n'ont pas lieu simultanément par suite de l'existence d'un courant cinétique relatif à la transformation réciproque alcool \rightleftharpoons ion carbonium. On n'observe pas la vague d'oxydation qui conduirait à l'entité Fc-C^+ .

De plus, et contrairement à ce que l'on observe pour l'ion triphénylméthyle et l'ion tropylium, le radical libre $\text{Fc-C} \cdot$ ne subit pas une réduction ultérieure en carbure Fc-CH mais se dimérise immédiatement.

Signalons toutefois que l'analyse chromatographique des produits obtenus après électrolyse des solutions de l'alcool I permet d'isoler de faibles quantités de méthylferrocène. La formation de ce produit peut certes s'interpréter dans l'hypothèse d'une réduction électrochimique du radical, mais il apparaît plus vraisemblable qu'elle résulte d'une transformation chimique de l'un des produits de décomposition de la solution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des alcools

L'alcool I a été obtenu au départ du diméthylaminométhylferrocène¹⁰,

les alcools II et III par réduction des cétones correspondantes^{11,12}. Les alcools IV et V dérivent de la diferrocénylcétone respectivement par réduction (KBH_4)¹³ et condensation sur le ferrocényllithium préparé au départ du bromoferrocène. L'alcool V a déjà été signalé¹⁴. Nous avons indiqué par ailleurs la préparation de l'alcool VI¹⁵.

Détermination des pK_R^+

L'alcool est dissous dans le solvant approprié (eau ou diméthylformamide). On ajoute un égal volume d'une solution tampon convenable (HClO_4 , H_2SO_4 ou tampon de Britton-Robinson) et enregistre le spectre sur un spectromètre Beckman DK2.

La détermination des pK_R^+ a été faite en suivant, en fonction de l'acidité, la variation du maximum des bandes d'absorption les plus importantes du spectre. Les caractéristiques des bandes d'absorption de la forme carbonium sont indiquées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

	I	II	III	IV	V	VI
λ_{max} (nm)	255	257, 377	327, 402	345, 603	392, 755	255, 455
$\log \epsilon$	3.93	4.03, 2.72	4.01, 3.28	4.04, 3.73	5.35, 4.99	3.95, 2.25

Analyse chromatographique des extraits étherés des solutions d'alcools

L'analyse a été faite au départ de solution acides ($\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) d'alcools dans les solvants divers: eau, eau + dioxanne ou eau + diméthylformamide.

Les solutions sont séparées en deux parties. L'une des parties est alcalinisée. Ces deux parties sont extraites séparément par l'éther. L'extrait étheré est chromatographié sur couche mince (éluant benzène).

Au départ des alcools I et VI on décèle de nombreux produits de décomposition même si l'extraction est faite à partir d'une solution préalablement alcalinisée. Une chromatographie préparative sur colonne d'alumine permet d'isoler le ferrocène carbaldéhyde à partir de l'alcool I.

Au départ de l'alcool II il est possible de récupérer des quantités notables de l'alcool de départ si l'extraction est faite immédiatement sur la solution basique mais la décomposition est complète au bout d'une heure.

Par contre, pour les alcools III et IV, on récupère quantitativement les alcools de départ.

Polarographie

Les polarogrammes ont été tracés sur un polarographe Tacussel type Tipol à trois électrodes. L'électrode de référence était une électrode au sulfate mercurieux saturé. Les mesures ont été effectuées dans un milieu tamponné (HClO_4 0.1–10 N ou tampon de Britton-Robinson).

Les différences de solubilité existant entre les divers produits nous ont amenés à utiliser différents solvants: eau (I, II, VI); eau/dioxanne (50/50) (I, II, III, IV et VI); eau/DMF (50/50) (V).

Le bain était thermostaté à 30°, le temps de chute du capillaire 2.62 s et la concentration finale 2×10^{-4} M/l.

Electrolyse sous potentiel contrôlé et coulométrie

Le potentiostat était un appareil Tacussel type ASA 4/60, l'électrode de travail une nappe de mercure agitée magnétiquement et l'électrode de référence une électrode au sulfate mercurieux saturé. La contre électrode était constituée par un panier de platine plongeant dans une solution tamponnée contenue dans un tube central dont le fond est un verre fritté.

Les potentiels sont contrôlés par un millivoltmètre Tacussel type TS 70.

Le nombre de Faradays intervenant dans le processus électrochimique a été mesuré à l'aide d'un intégrateur.

Electrolyse des solutions de l'alcool III

Les solutions de l'alcool (10^{-3} M/1 en milieu dioxanne, HClO_4 3 N 50/50) sont électrolysées à -1.1 volt. L'intensité initiale est de $22 \mu\text{A}$. En fin d'électrolyse, les produits sont extraits à l'éther. La phase organique est lavée, séchée, évaporée. Le résidu jaune est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant benzène/hexane, 2/3) et les deux isomères obtenus sont finalement séparés en utilisant leur différence de solubilité dans l'hexane. La fraction soluble dans l'hexane donne, après recristallisation, le diferrocényl-1,2 diphényléthane *méso* F 223° (lit.⁹ 220–222°). La fraction insoluble est recristallisée dans le benzène anhydre. Elle donne le composé racémique F 278° (lit.⁹ 276–280°).

Electrolyse des solutions de l'alcool IV

L'électrolyse est faite à -1.1 volt ($c 7 \times 10^{-4}$ M/1 en milieu dioxanne/ HClO_4 1.5 N, 50/50). L'extrait étheré est lavé, séché, évaporé puis purifié sur gel de silice (éluant benzène/hexane/éther 10/15/1).

Le tétraferrocényl-1,1,2,2 obtenu fond à 270°. (Trouvé: C 66.0; H 5.1; Fe 29.2. $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Fe}_4$ calc.: C 65.83; H 5.00; Fe 29.16%).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. E. Vol'pin, S. I. Zhdanov et D. N. Kursanov, *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Chem.*, 112 (1957) 33. *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 12.057.
- 2 A. M. Khopin et S. I. Zhdanov, *Electrokhimiya*, 4 (1968) 228.
- 3 R. Guilard, *Thèse*, Dijon (1971), n° d'ordre AO 6331.
- 4 P. H. Plesch et I. Sestakova, *J. Chem. Soc. B*, (1970) 87.
- 5 P. H. Plesch et I. Sestakova, *J. Chem. Soc., B*, (1971) 1337.
- 6 E. A. Hill et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 509.
- 7 N. C. Deno, J. J. Jaruzelski et A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3044.
- 8 J. D. Holmes, O. A. K. Jones et R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 324.
- 9 S. I. Goldberg, W. D. Bailey et H. L. Mc Greor, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 761.
- 10 J. K. Lindsay et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 355.
- 11 F. S. Arimoto et A. C. Haven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6295.
- 12 M. Rausch, M. Vogel et H. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 903.
- 13 K. Schlögl et A. Mohar, *Monatsh.*, 92 (1961) 219.
- 14 P. L. Pauson et W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3880.
- 15 C. Moïse et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2656.
- 16 J. Arriau, T. Marey, J. Deschamps et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 323.