

*Journal of Organometallic Chemistry*, 161 (1978) 139–151  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE DES MODIFICATIONS DES PROPRIETES BASIQUES D'ORGANOMAGNESIENS ET D'ORGANOALCALINS PAR L'ADDITION D'HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE OU DE CRYPTATE[2,2,2] A DU TETRAHYDROFURANNE**

CLAUDE CHEVROT, KHEMARA KHAM, JACQUES PERICHON

*Laboratoire d'Electrochimie Organique, ERA No. 469, Université Paris Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex (France)*

et JEAN FRANCOIS FAUVARQUE

*Laboratoire de Chimie Organométallique, Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris Nord, 93430 Villetaneuse (France)*

(Reçu le 8 mai 1978)

### Summary

Electrochemical measurements at a hydrogen electrode allowed us to show an increase in basicity of the following compounds in tetrahydrofuran (THF) solutions: (1) Aliphatic and aromatic Grignard reagents, when 1 or 2 mol of HMPT per mol of Grignard reagent were added. (2) Sodium compounds, such as sodium hydroxide, sodium n-butylate, sodium t-butylate, fluorenylsodium and triphenylmethylsodium, on addition of at least 2 mol of HMPT or 1 mol of cryptate[2,2,2] per mol of sodium compound.

In the first case, the increase in the basicity of the Grignard reagent is associated with a decrease of the oxidizing properties, and probably results from the formation of a complex between 1 mol of Grignard reagent and 2 mol of HMPT.

In the second case the increase in basicity of the sodium compound on addition of HMPT does not seem to be associated with the formation of any defined complex between HMPT and the sodium compound, but a complex seems to appear when 1 mol of cryptate[2,2,2] per mol of sodium compound is added. Finally, addition of HMPT as well as of cryptate[2,2,2] to the sodium compounds studied enables them to deprotonate acids that are too weak to be deprotonated by these sodium compounds without HMPT or cryptate.

---

### Résumé

Des relevés électrochimiques à une électrode à hydrogène permettent de mettre en évidence une augmentation de la basicité: (1) d'organomagnésiens

mixtes aliphatiques et aromatiques en solution dans le THF lors de l'addition de 2 mol de HMPT par mol de magnésiens; (2) de divers dérivés sodés (soude, n-butylate de sodium, t-butylate de sodium, fluorénylsodium, triphénylsodium par addition d'au moins 2 mol de HMPT ou de 1 mol de cryptate[2,2,2] par mol de dérivé sodé.

Dans le premier cas, l'accroissement de basicité des solutions d'organomagnésiens qui s'accompagne d'une diminution des propriétés oxydantes résulte vraisemblablement de la formation d'un complexe entre une mol de magnésien et deux mol de HMPT.

Dans le second cas, si l'accroissement de basicité des solutions dans le THF des dérivés sodés lors de l'addition de HMPT ne semble pas associé à la formation d'un complexe défini entre le composé sodé et le HMPT, il n'en est pas de même lorsqu'on ajoute 1 mol de cryptate[2,2,2] par mol de composé sodé. Enfin, l'addition, tant de HMPT que de cryptate, aux dérivés sodés étudiés en solution dans le THF, rend possible la déprotonation de composés peu acides non déprotonables par la base considérée en absence de HMPT ou de cryptate.

## Introduction

La réactivité des organomagnésiens mixtes dépend notablement de la nature du solvant dans lequel ils sont utilisés [1—3]. Ainsi, par exemple, lors de l'action d'un organomagnésien sur une cétone énolisable, un solvant peu basique comme l'éther diéthylique favorise la réaction d'addition alors qu'un solvant plus basique tel l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) favorise plutôt la réaction d'énolisation [2]. On explique généralement cette modification de comportement par un accroissement du caractère carbanionique de l'organomagnésien au fur et à mesure qu'augmente la basicité du solvant.

La réactivité d'un organomagnésien peut également être modifiée, dans un solvant donné, par action sur les espèces contenues dans le milieu [4—7]. A ce propos, il a été récemment mentionné [6] que la présence de 1 mol de HMPT par mol de magnésien dans l'éther ou dans le tétrahydrofur (THF) augmentait considérablement la vitesse de carbonylation des magnésiens; ces réactions qui durent normalement plusieurs heures en absence de HMPT sont souvent complètes en quelques minutes en sa présence.

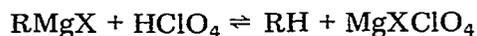
De même, la présence de composés macrocycliques tels des cryptates [8] ou des éthers couronnes [9] peut également accroître la réactivité de certains organométalliques, en particulier organosodés ou organolithiés, dans un solvant donné. Ces modifications semblent résulter de la diminution des interactions anion—cation par complexation du cation métallique par l'agent cryptant provoquant une augmentation de la réactivité de l'anion [8].

Si on considère que la réactivité des organométalliques cités ci-dessus est liée en grande partie à leurs propriétés basiques, on peut supposer que les variations mises en évidence peuvent résulter d'une modification de ces propriétés. Nous nous sommes donc proposés de mettre en évidence par des relevés de potentiel à courant nul à une électrode à hydrogène [10] les modifications de propriétés basiques de divers organométalliques en solution dans le THF provoquées par l'addition de HMPT ou du cryptate[2,2,2].

## Résultats expérimentaux

### *Modifications des propriétés basiques et oxydantes des solutions d'organomagnésiens mixtes dans le THF par adjonction de HMPT*

*Variations de propriétés basiques d'organomagnésiens résultant de la présence de HMPT dans le THF.* Nous nous proposons d'étudier la basicité des organomagnésiens, définie par la valeur de la constante d'équilibre théorique:



base            acide

Le pH de la solution est mesuré par le potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène plongeant dans le milieu.

Nous avons effectivement montré [10] que des relevés de potentiel à courant nul à une électrode à hydrogène plongeant dans des solutions dans le THF [10a,b] ou de 1,2-diméthoxyéthane (DME) [10c] d'un organomagnésien

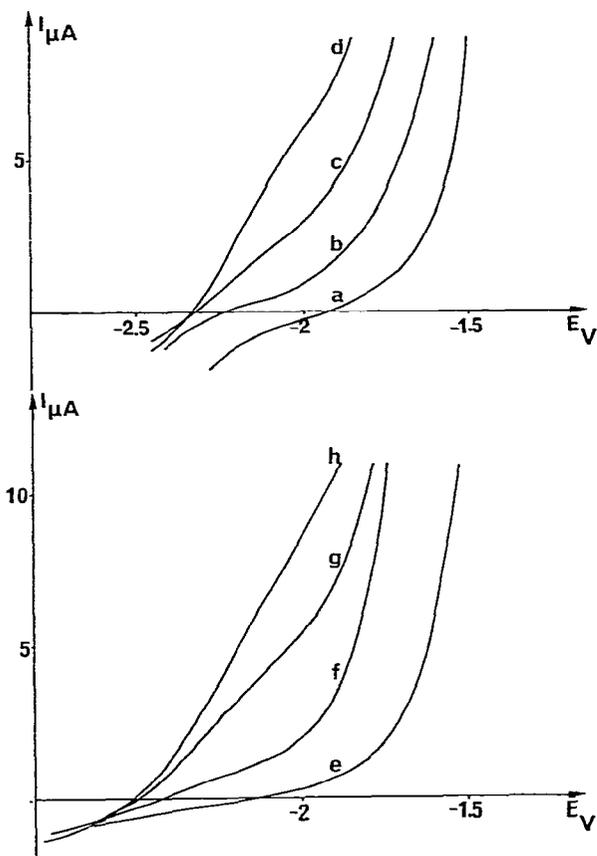


Fig. 1. Courbes intensité potentiel à une électrode de platine platiné d'une solution de  $\text{CH}_3\text{MgCl}$   $4 \times 10^{-1}$  M dans le THF (a, b, c, d) ou en présence de 2 mol de HMPT par mol de  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  dans le THF (e, f, g, h). (a et e) en absence d'hydrogène, (b et f) pour une pression partielle d'hydrogène fixée à  $5 \times 10^{-2}$  atm., (c et g) pour une pression partielle d'hydrogène fixée à  $10^{-1}$  atm., (d et h) pour une pression partielle d'hydrogène fixée à  $1.5 \times 10^{-1}$  atm.

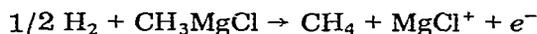
RMgX et de l'hydrocarbure correspondant RH permettaient de déterminer le pK apparent d'acido basicité du système RMgX/RH.

Ces mesures ont montré, entre autres, qu'en règle générale, pour un groupe-ment R donné, le magnésien chloré est toujours sensiblement plus basique que le magnésien bromé correspondant.

Pour étudier les modifications des propriétés basiques des organomagnésiens en solution dans le THF en fonction de la teneur en HMPT, nous avons effectué le même type de mesure. Nous avons d'abord vérifié le bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène en présence de systèmes échangeurs de proton RMgX/RH dans les mélanges THF—HMPT à teneurs variables en ce dernier solvant.

A ce propos, la Fig. 1 rassemble les résultats obtenus en ce qui concerne le couple CH<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>MgCl. Les courbes a, b, c et d représentent les courbes intensité—potentiel à une électrode de platine platiné d'une solution de CH<sub>3</sub>MgCl et CH<sub>4</sub> dans le THF surmonté d'hydrogène à des pressions partielles différentes.

La vague d'oxydation, dont la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la pression d'hydrogène correspond à la réaction:

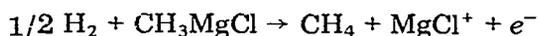


(en solution dans le THF)

Bien que le processus électrochimique inverse reste limité et cinétiquement lent, le potentiel à courant nul pris par l'électrode est bien défini et diminue lorsque la pression d'hydrogène maintenue au dessus de la solution augmente [10a].

L'addition de 1 mol de HMPT par mol de CH<sub>3</sub>MgCl ne modifie quasiment ni l'allure générale des courbes précédemment décrites, ni leur position relative, ni enfin les valeurs des potentiels à courant nul. Par contre, après addition de 2 mol de HMPT par mol de CH<sub>3</sub>MgCl, on obtient le réseau de courbes e, f, g et h.

La vague d'oxydation observée est toujours limitée par l'hydrogène et correspond donc à la réaction:



(en solution dans un mélange THF—HMPT)

Cette vague et le processus cathodique inverse définissent un potentiel à courant nul qui, pour une pression partielle donnée d'hydrogène, est nettement plus négatif que celui mesuré dans les mêmes conditions en absence de HMPT ou en présence d'un équivalent de HMPT par équivalent de CH<sub>3</sub>MgCl.

Enfin, comme en l'absence de HMPT, le potentiel à courant nul diminue lorsque la pression d'hydrogène maintenue au dessus de la solution augmente. On observe donc une augmentation brutale de la basicité de la solution de CH<sub>3</sub>MgCl dans le THF lors de l'addition de 2 mol de HMPT par mol de magnésien.

L'addition ultérieure de HMPT, jusqu'à 10 mol de HMPT par mol de CH<sub>3</sub>MgCl n'entraîne pratiquement plus d'autre modification de la basicité du milieu.

En remplaçant CH<sub>3</sub>MgCl par d'autres organomagnésiens mixtes tels C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl,

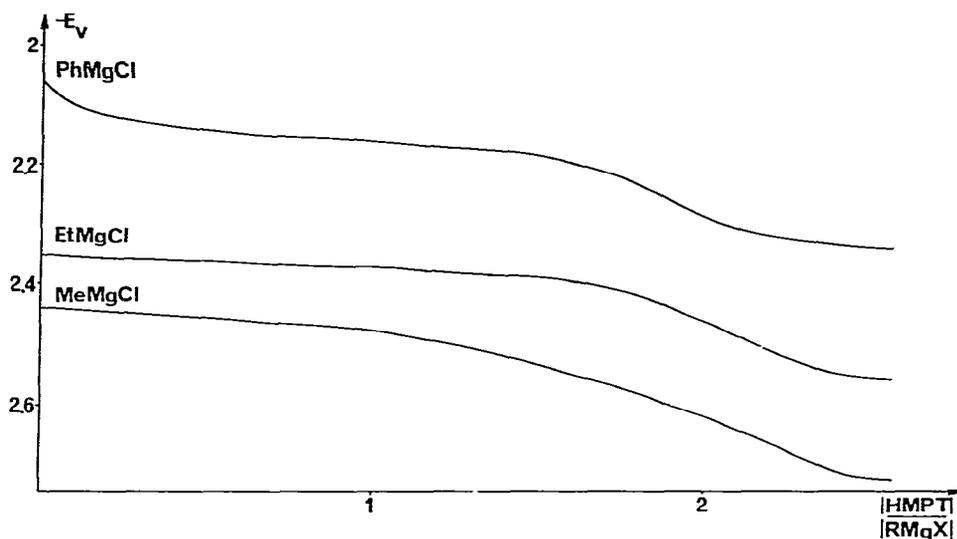


Fig. 2. Dosages potentiométriques à une électrode indicatrice à hydrogène de divers organomagnésiens en solution dans le THF par le HMPT.

$CH_3MgBr$ , etc. on observe les mêmes phénomènes. On peut donc conclure que l'addition de 2 mol de HMPT par mol de magnésien mixte en solution dans le THF a pour effet d'accroître notablement la basicité de la solution.

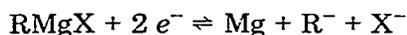
Nous avons représenté sur la Fig. 2 les courbes donnant les variations du potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène en fonction du nombre de moles de HMPT ajoutées de manière continue à des solutions dans le THF de divers organomagnésiens. Ces courbes présentent l'allure de courbes de titrages; elles sont caractérisées par un point équivalent correspondant à l'addition de 2 mol (à  $\pm 0.2$  mol près) de HMPT par mol de  $RMgX$ .

Pour tous les magnésiens étudiés  $RMgX$  où  $R = \text{alkyl ou aryl}$ , les relevés potentiométriques traduisent une augmentation significative de la basicité de la solution lorsque la quantité de HMPT ajoutée est toujours très voisine de 2 mol de HMPT par mol de magnésien.

Par contre, avec les anions  $C_4H_9O^-$ ,  $(C_6H_5)_2N^-$  et  $C_6H_5NH^-$  associés à  $MgX^+$ , bien que les courbes donnant le potentiel en fonction du nombre de mole de HMPT aient encore l'allure d'une courbe de titrage (Fig. 3 et 4), le point équivalent mis en évidence n'intervient que pour une quantité de HMPT comprise entre 1 et 1.5 mol de HMPT par mol de magnésien traduisant vraisemblablement l'existence d'espèces associées [11].

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les accroissements de basicité exprimée par la différence de pH entre la solution de l'organomagnésien dans le THF en présence de HMPT et celle du même magnésien dans le THF pur.

*Modification du domaine d'électroactivité par addition de HMPT à une solution concentrée d'organomagnésiens mixtes dans le THF.* La réduction électrochimique des magnésiens selon:



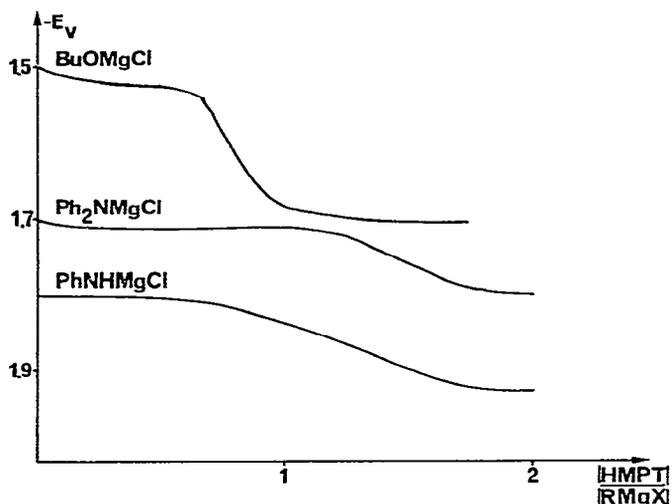


Fig. 3. Dosages potentiométriques à une électrode indicatrice à hydrogène de divers organomagnésiens en solution dans le THF par le HMPT.

permet de définir un potentiel redox du couple  $RMgX/Mg$ ,  $RMgX$  étant considéré comme un oxydant.

La présence de HMPT entraîne également une modification des propriétés oxydantes des solutions d'organomagnésiens se traduisant par une extension du domaine d'électroactivité accessible en réduction à une électrode de platine poli.

Le domaine d'électroactivité à une électrode de platine poli d'une solution à  $0.4 \text{ mol l}^{-1}$  de  $CH_3MgCl$  dans le THF est de l'ordre de 2 V [10a, b]. Le domaine accessible en oxydation est limitée par l'oxydation anodique, vers  $-1 \text{ V}$ , de

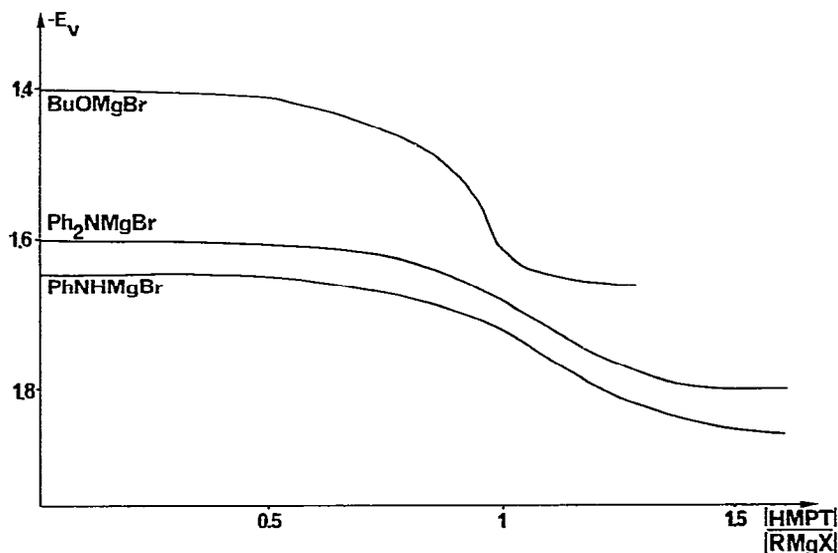


Fig. 4. Dosages potentiométriques à une électrode indicatrice à hydrogène de divers organomagnésiens en solution dans le THF par le HMPT.

TABLEAU 1

RMgX	$\Delta pH \pm 1$ (pour 2 mol de HMPT par mol de RMgX)
CH <sub>3</sub> MgCl	4.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl	4.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgCl	4.2
CH <sub>3</sub> MgBr	3.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	3.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr	3.8

RMgX	$\Delta pH \pm 1$ (pour 1 à 1.5 mol de HMPT par mol de RMgX)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OMgCl	3.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OMgBr	4.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMgCl	2.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMgBr	2.0
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NMgCl	3.2
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NMgBr	2.7

CH<sub>3</sub>MgCl vraisemblablement en éthane, tandis que la réduction électrochimique de CH<sub>3</sub>MgCl avec dépôt de magnésium sur l'électrode, dépôt mis en évidence par redissolution anodique, intervient à partir d'environ  $-3.1$  V.

L'addition progressive de HMPT à une solution de CH<sub>3</sub>MgCl dans le THF ne modifie pratiquement pas la position de la barrière d'oxydation; par contre, le mur de réduction intervient à des potentiels de plus en plus négatifs au fur et à mesure de l'addition de HMPT. Ainsi, lorsque le rapport molaire [HMPT]/[CH<sub>3</sub>MgCl] est égal à 1 la barrière est située vers  $-3.2$  V, elle intervient vers  $-3.4$  V si [HMPT]/[CH<sub>3</sub>MgCl] est égal à 1.5. Enfin, le mur de réduction se situe à  $-3.9$  V ou  $-4$  V à partir du moment où le milieu contient au moins 2 mol de HMPT par mol de CH<sub>3</sub>MgCl.

Le gain d'environ 1 V en réduction du domaine d'électroactivité obtenu dans ces conditions, permet d'observer la réduction électrochimique de composés très difficilement électroréductibles tels le naphthalène ou le biphenyle; ces composés ne sont pas réductibles électrochimiquement en absence de HMPT dans le THF contenant un organomagnésien mixte.

La réaction cathodique observée correspond globalement, quelle que soit la quantité de HMPT ajoutée, à un dépôt de magnésium sur l'électrode indicatrice.

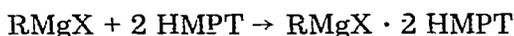
Une étude similaire a été effectuée en remplaçant CH<sub>3</sub>MgCl par C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl, par (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHMgCl ou par n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OMgCl. Dans le cas de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl, le décalage vers les potentiels plus négatifs du mur cathodique est également le plus important lorsque 2 mol de HMPT ont été introduites par mol de magnésien. Toutefois, l'écart de potentiel entre le mur cathodique en absence de HMPT et celui observé après au moins addition de 2 mol de HMPT n'est que de 0.5 à 0.6 V.

Dans le cas de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHMgCl, l'écart de potentiel est également d'environ 0.5 à 0.6 V entre la solution de magnésien dans le THF renfermant 3 mol de

HMPT par mol de magnésien et la solution de chlorure d'isopropylmagnésium dans le THF pur.

Enfin, en ce qui concerne  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OMgCl}$ , l'addition de HMPT à la solution de ce composé dans le THF n'apporte aucune modification à la position du mur de réduction qui intervient, quelle que soit la quantité de HMPT, aux environs de  $-3.9$  V.

*Conclusions.* Cette étude qui rend compte quantitativement d'un accroissement de la basicité des solutions de plusieurs organomagnésiens aliphatiques ou aromatiques dans le THF au voisinage de l'addition de 2 mol de HMPT par mol de magnésien est compatible avec le fait que les magnésiens mixtes en solution dans le HMPT sont solvatés par 2 mol de HMPT [12]. On peut donc supposer que l'augmentation de basicité observée dans notre cas doit résulter de la formation d'une nouvelle entité chimique selon la réaction:



(en solution dans le THF)                      (en solution dans le THF)

Cette nouvelle espèce chimique possède alors une réactivité voisine dans le THF de sa réactivité dans le HMPT pur.

En ce qui concerne les alcoolates et amidures étudiés on peut encore supposer la formation d'une association complexe entre le magnésien et le HMPT. Toutefois, les résultats obtenus ne permettent pas de caractériser précisément le nombre de moles de HMPT nécessaire par mole de magnésien.

Nous avons effectué le même type d'étude en remplaçant les organomagnésiens par des dérivés sodés.

#### *Modifications des propriétés basiques de dérivés sodés en solution dans le THF lors de l'addition de HMPT*

Nous avons essentiellement réalisé cette étude par relevés de potentiel à courant nul à une électrode à hydrogène.

Lorsqu'on ajoute lentement (0.01 ml par min) du HMPT à une solution environ 0.03 M dans le THF d'un composé sodé tel NaOH en suspension,  $n\text{-BuONa}$ ,  $t\text{-BuONa}$ , le fluorénylsodium ou le triphénylsodium, le potentiel de l'électrode diminue dès l'addition de HMPT puis tend vers une valeur limite dépendant de la nature du dérivé sodé sans qu'existe un saut de potentiel pour une stoechiométrie définie. Nous avons résumé dans le Tableau 2 les écarts de basicité ( $\Delta$  pH) relevés en moyenne lorsqu'on ajoute 6 mol de HMPT par mole de dérivé sodé. Nous avons en effet observé qu'en général le potentiel à courant nul de l'électrode à l'hydrogène n'évoluait plus de façon significative au delà de cette quantité de HMPT.

L'accroissement notable de basicité observée dans ces divers cas ne semble pas lié à la formation d'un complexe entre le dérivé sodé et le HMPT comme c'était le cas pour les magnésiens. On peut penser que l'addition de 6 mol de HMPT par mol de dérivé sodé a simplement pour effet de rendre le milieu plus polaire; il doit vraisemblablement en résulter une amélioration notable de la réactivité des dérivés sodés en solution dans le THF en présence de HMPT.

TABLEAU 2

Dérivés sodés	$\Delta \text{pH} \pm 1$
NaOH	5.6
n-BuONa	3.9
t-BuONa	4.4
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CNa	4.5
Fluorényl-Na	~4

Nous avons vérifié dans quelques cas que les propriétés basiques étaient effectivement accrues dans ces conditions.

Ainsi, par exemple, la soude ou le t-butylate de sodium qui ne sont pas capables de déprotoner à température ordinaire le fluorène en solution dans le THF, réagissent rapidement sur ce composé en présence d'au moins 2 mol de HMPT par mol de dérivé sodé. En effet, les spectres électroniques des solutions résultantes sont identiques à ceux du fluorénylsodium dans le THF [13]; par ailleurs, les valeurs des longueurs d'onde des pics d'absorption sont très proches de celles relevées pour ce même carbanion dans l'oxocyclobutane [14] ou dans le HMPT pur [15].

S'il apparaît normal que le t-butylate de sodium, intrinsèquement plus basique que la soude, tant en l'absence de HMPT [10a] qu'en sa présence, puisse déprotoner le fluorène cela le semble moins pour la soude bien que l'addition de HMPT accroisse plus la basicité de ce composé que celle des autres dérivés sodés étudiés. A ce sujet, il faut signaler que la réaction de déprotonation du fluorène par la soude ou la potasse en suspension dans le HMPT ou dans un mélange THF-HMPT a déjà été décrite [16]. Les auteurs font également état de la déprotonation par la potasse en suspension dans le HMPT du diphenylméthane pourtant beaucoup moins acide que le fluorène.

Enfin, nous avons étudié l'influence sur la basicité de ces dérivés sodés en solution dans le THF de la présence d'un cryptate réputé complexer ces dérivés.

#### *Modification des propriétés basiques de composés sodés en solution dans le THF par addition de cryptate [2,2,2]*

Après avoir vérifié que l'addition de cryptate [2,2,2] à une solution d'un organomagnésien mixte dans le THF ne s'accompagnait pas d'une augmentation appréciable de la basicité de la solution, nous nous sommes attachés à l'étude de l'influence de la présence de ce composé sur la basicité de solutions de quelques composés sodés. On sait notamment que la conductivité de solution de dérivés sodés (NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, carbazylsodium, fluorénylsodium etc.) dans le THF ou le tétrahydropyranne [8] augmente en présence de ce cryptate. L'accroissement de la réactivité du carbanion qui en résulte a été notamment appliqué en polymérisation anionique.

Nous nous sommes pour notre part limités à suivre l'évolution du potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène lors de l'addition discontinue de cryptate [2,2,2] à une solution de divers composés sodés dans le THF (soude, carbazylsodium, cyclopentadiénylsodium, fluorénylsodium etc.).

Nous avons vérifié le bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène comme

TABLEAU 3

Composés sodés	$\Delta \text{pH} \pm 1$
Triphénylméthylsodium	3.6
t-Butylate de sodium	4.6
Cyclopentadiénylsodium	3.7
n-Butylate de sodium	4.5
Soude	6.5
Carbazylsodium	3.4
Fluorénylsodium	~4

indicatrice de la basicité des solutions dans le THF en présence de cryptate pour le t-butylate de sodium, le milieu étant rendu conducteur par  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  0.1 M. Nous avons mis en évidence dans ce cas que la vague d'oxydation de l'hydrogène en présence de t-BuONa se déplaçait d'environ 0.3 V après addition d'au moins un équivalent de cryptate par équivalent total d'ions  $\text{Na}^+$  présents en solution sous forme t-BuONa et  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Nous avons admis que l'électrode à hydrogène fonctionnait de façon aussi satisfaisante en présence des autres systèmes dérivés sodés—cryptate [2,2,2] étudiés.

Les relevés de potentiel à courant nul à une électrode à hydrogène effectués lors de l'addition discontinue de cryptate [2,2,2] sous forme solide à une solution d'un dérivé sodé ne font apparaître un accroissement important de basicité de la solution que lorsqu'a été ajouté de l'ordre d'un équivalent de cryptate par équivalent de dérivé sodé.

Le Tableau 3 indique les accroissements de basicité observés exprimés en différence de pH résultant de l'addition d'un équivalent de cryptate par équivalent du dérivé sodé.

On peut remarquer que la présence de cryptate augmente notablement la basicité des composés étudiés et plus particulièrement celle de la soude. Dans ce dernier cas, la complexation de  $\text{Na}^+$  de NaOH par le cryptate entraîne la solubilisation de la soude très peu soluble dans le THF pur.

Nous avons vérifié que, du fait de l'accroissement de la basicité par complexation de  $\text{Na}^+$  par le cryptate, certains complexes  $\text{RNa}$ —cryptate étaient capables de déprotoner des composés peu acides qui ne réagissent pas avec  $\text{RNa}$  seul.

C'est ainsi, par exemple, que le carbazole et le fluorène sont quantitativement transformés dans le THF en dérivé sodé correspondant par action de la soude cryptée. Ainsi, la Fig. 5 représente le dosage potentiométrique à une électrode à hydrogène d'un mélange équimoléculaire de soude et de cryptate [2,2,2] par une solution molaire de fluorène dans le THF. Cette courbe montre que la neutralisation selon la réaction:



est complète lorsqu'on a ajouté un équivalent de fluorène par équivalent de base cryptée initiale.

Les spectres électroniques effectués sur des échantillons de la solution à

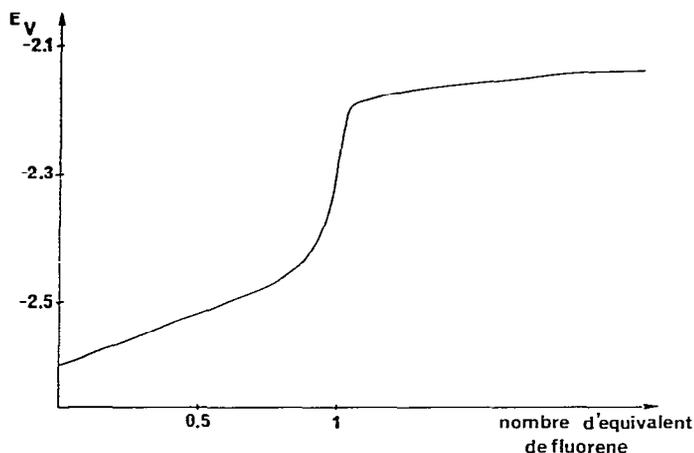


Fig. 5. Dosage potentiométrique à une électrode à hydrogène de 25 ml d'un mélange de  $5 \times 10^{-2}$  M de soude et de  $5 \times 10^{-2}$  M de cryptate[2,2,2] dans le THF par une solution molaire de fluorène dans le THF.

divers moments du dosage présentent des pics d'absorption situés à 456, 488 et 525 nm, c'est à dire sont très proches de ceux relevés par Smid [13] et confirment bien notre interprétation.

En outre, la hauteur relative de ces pics apparente le spectre obtenu dans nos conditions à celui relevé par Smid à la température de  $-50^\circ\text{C}$ , c'est à dire dans le cas où le fluorénysodium est le moins associé en paire d'ions.

Contrairement à ce qui était prévisible, un mélange équimolaire de *t*-BuONa et de cryptate dans le THF ne permet pas, à température ambiante, et pour un temps de contact d'environ 2 h, la déprotonation du triphénylméthane.

Par contre, si à 25 ml de *t*-BuONa  $5 \times 10^{-2}$  M dans le THF on ajoute successivement  $1.5 \times 10^{-2}$  mol de HMPT puis, la quantité équimoléculaire par rapport à *t*-BuONa initial de cryptate, il devient possible de déprotoner le triphénylméthane. La solution résultante, immédiatement rouge foncée, se caractérise par un spectre électronique d'absorption présentant deux pics très étalés situés respectivement à environ 433 nm et à 492 nm. Ces valeurs sont compatibles avec celles relevées tant dans le THF que dans le HMPT [17].

## Conclusions

Nous pensons avoir mis en évidence, à l'aide essentiellement de relevés électrochimiques, la formation de complexes entre certains organomagnésiens aliphatiques ou aromatiques  $\text{RMgX}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) et le HMPT en solution dans le THF. Ces complexes seraient constitués de 2 mol de HMPT par mol de magnésien et leur formation conduirait à une augmentation de la basicité des solutions dans le THF. Cet accroissement de basicité semble traduire que le magnésien complexé par le HMPT au sein du THF rend plus libre le carbanion  $\text{R}^-$  correspondant par rapport au même magnésien au sein du THF pur.

Par contre, bien que la basicité de dérivés sodés dans le THF soit également accrue par la présence de HMPT, il n'a pas été possible de mettre en évidence une stoechiométrie précise entre le dérivé sodé et le HMPT dans le THF. Il n'est pas exclu à ce propos que l'addition de HMPT même en faible quantité dans le

THF rende le milieu plus dissociant ce qui expliquerait en partie l'augmentation de basicité des composés sodés.

L'addition de cryptate[2,2,2] à une solution de composé sodé dans le THF entraîne également une augmentation notable de la basicité des solutions par complexation de  $\text{Na}^+$  par le cryptate et permet à certaines bases cryptées de déprotoner des composés peu acides non déprotonables par la base seule.

## Partie expérimentale

### *Produits utilisés*

*Solvants.* Le THF a été purifié par distillation sous azote sur hydrure double de lithium et aluminium après avoir été conservé pendant plusieurs jours sur naphthalènesodium.

Le HMPT, conservé sur hydrure de lithium et aluminium est distillé sous pression réduite immédiatement avant usage.

*Electrolytes indifférents.* Pour effectuer les relevés de courbes intensité—potentiel des dérivés sodés dans le THF, le tétraphénylborure de sodium  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (Fluka) a été séché sous vide de  $10^{-4}$  Torr à  $60^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours avant usage.

*Autres produits.* Le butanol-1, l'aniline, la diphenylamine, les divers organomagnésiens (produits alfa), le phénylsodium en suspension dans l'heptane, le triphénylméthylsodium en solution dans le THF (Orgmet), le t-butylate de sodium (Fluka), le fluorène et le carbazole (Fluka) ont été utilisés sans purification préalable. La soude et le butanolate de sodium ont été formés directement dans le THF par action du phénylsodium sur l'eau ou sur le butanol-1.

### *Mesures électrochimiques*

Tous les potentiels ont été repérés par rapport à une électrode de référence de type  $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgClO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$ , 1 N  $\text{Bu}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$  dans le THF.

*Mesures voltampérométriques.* Le tracé des courbes intensité—potentiel a été réalisé à une microélectrode de platine ou de platine platiné tournant à 600 tours par minute.

Les solutions étaient surmontées soit d'une atmosphère d'argon sec, soit d'un mélange argon—hydrogène permettant de faire varier la pression partielle d'hydrogène de 0 à 1 atm.

L'appareillage électronique utilisé (Solea-Tacussel) a déjà été décrit [10].

*Relevés potentiométriques.* Les titrages potentiométriques ont été effectués à l'aide d'un ensemble de titrimétrie automatique de type Electroburap (Solea-Tacussel). Les variations du potentiel à courant nul de l'électrode à hydrogène ont été suivies à l'aide d'un enregistreur EP L2 muni d'un tiroir TAT 4 (Solea-Tacussel). La vitesse d'addition des différents réactifs titrant, continuellement maintenus sous atmosphère d'argon sec, était généralement comprise entre 0.01 et 0.1 ml  $\text{min}^{-1}$ .

### *Relevés spectrophotométriques*

Pour tous ces relevés, nous avons employé un spectrophotomètre Pye Unicam SP 1800.

## Bibliographie

- 1 C. Blomberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2143.
- 2 J. Fauvarque et J.F. Fauvarque, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 263 (1966) 488; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 160. J. Fauvarque, Thèse, Paris, 1969, no. CNRS AO 3788.
- 3 J. Ducom, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 83.
- 4 M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4348.
- 5 C. Chevrot, J.C. Folest, M. Troupel et J. Périchon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 1388.
- 6 W.J.J. Sprangers et R. Louw, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1976) 1895.
- 7 V. Pallin, H. Qoova et A. Tuulmets, *Organic Reactivity, React. Sposob. Org. Soedin (Tartu)*, 14 (1977) 88 et références citées.
- 8 S. Boileau et P. Hemery, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 647.  
S. Boileau, communication privée.
- 9 E. Buncl et B. Menon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 649.
- 10 (a) C. Chevrot, Thèse, Paris, 1975, no. CNRS AO 10982; (b) C. Chevrot, J.C. Folest, M. Troupel, C. Cachelou et J. Périchon, *J. Electroanal. Chem.*, 55 (1974) 263; (c) C. Chevrot et J. Périchon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 421.
- 11 E.C. Ashby, J. Mackashi et G.E. Parris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3162.
- 12 J. Ducom, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3523.
- 13 T.E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 307.
- 14 L.L. Chan et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4654.
- 15 J.P. Pascault et J. Gole, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 442.
- 16 J.P. Roth, D. Decker, E. Franta et P. Rempp, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1823.
- 17 S. Boileau et P. Sigwalt, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 262 (1966) 1165.