

ETUDE PAR VOLTAMMETRIE A L'ELECTRODE DE PLATINE TOURNANTE DE L'OXYDOREDUCTION DU RADICAL STABLE PERCHLORODIPHENYLMETHYLE (PDM), DU CARBANION ET DU CARBOCATION CORRESPONDANTS

G. de la Fuente* et P. Federlin**

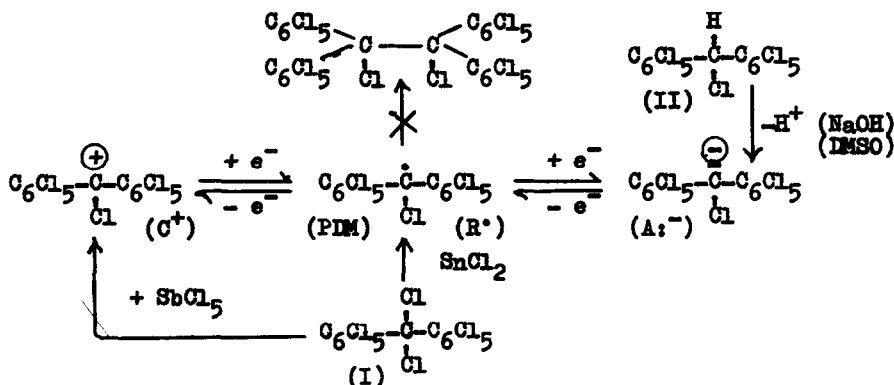
*Instituto de Quimica Organica, Patronato "Juan de la Cierva", Barcelone, Espagne

**Institut de Chimie de l'Université L. Pasteur, 2, rue Bl. Pascal

67-Strasbourg, France

(Received in France 1 March 1972; received in UK for publication 3 March 1972)

BALLESTER et ses collaborateurs (1,2,3,4) ont montré que le radical perchlorodiphénylméthyle (PDM = R[•]) obtenu par action de SnCl₂ sur le perchlorocarbure I est entièrement dissocié, tant à l'état solide qu'en solution. Mais ils ont aussi constaté que ce radical, stable et inerte vis à vis d'un certain nombre de réactifs, peut être oxydé chimiquement en carbocation correspondant



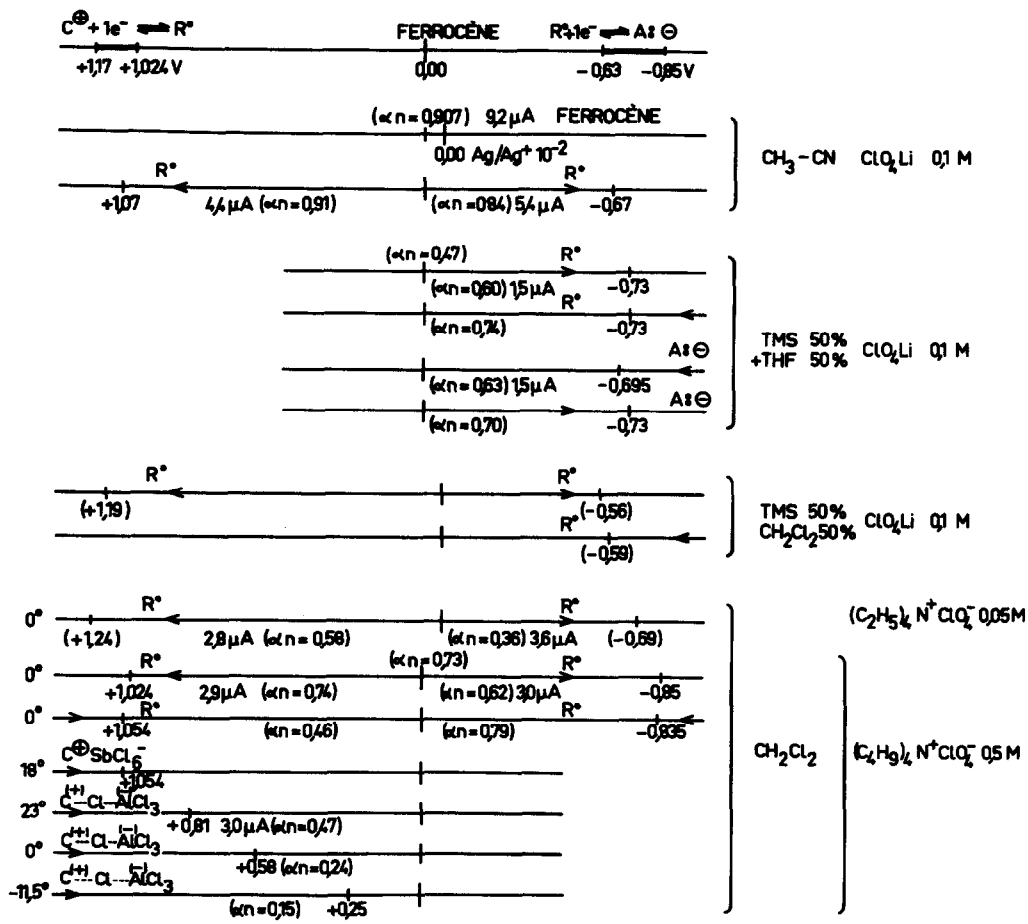
C⁺ ou réduit en carbanion perchlorodiphénylméthyle A:⁻. Inversement, ce dernier peut être oxydé en radical R[•] par I₂, et c'est par son intermédiaire que la préparation du PDM se fait le plus avantageusement, l' α H-quasiperchlorodiphénylméthane II donnant quantitativement le carbanion A:⁻ par déprotonation quand on le traite par NaOH solide en milieu ether-DMSO. La réduction chimique des ions perchlorocarbonium en radicaux étant également réalisable (5), deux systèmes redox sont manifestement constitués par les entités R[•], C⁺ et A:⁻ dont les transformations réciproques ne consistent qu'en des transferts d'électrons.

Il était donc tentant d'essayer de réaliser les oxydoréductions



par voie électrochimique, d'autant plus que par polarographie d'ions carbonium et de radicaux de la série du triphénylméthane (6,7) la réduction de carbocations en radicaux et celle de ceux-ci en carbanions ont déjà été

étudiées. Cependant, en série perchlorodiphénylméthyle, non seulement les 3 degrés d'oxydation sont disponibles, mais le radical R[•] intermédiaire entre C⁺ et A: ⁻ n'est pas sujet à dimérisation, ainsi les deux équilibres d'oxydoréduction successifs ont pu être étudiés sans complications chacun dans les deux sens par voltammétrie à l'électrode de platine tournante dans plusieurs solvants aprotiques plus ou moins polaires. Les enregistrements des polarogrammes ont en général été effectués dans les 2 sens, indiqués par des flèches sur les axes de potentiels, et ont fourni des vagues à concordance satisfaisante tant au point de vue potentiel qu'intensité. Les mesures ont été réalisées dans 4 milieux différents: acétonitrile, mélange tetraméthylènesulfone (TMS)



50% + tétrahydrofuranne (THF) 50% (milieu favorable à la production in situ de $A:^-$ à partir de II), mélange TMS 50% + CH_2Cl_2 50% et enfin CH_2Cl_2 pur (milieu dans lequel on peut escompter la formation de C^+ à partir de I). Comme électrode de référence l'électrode selon PLESKOV $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ dans CH_3CN a généralement été utilisée, mais dans la majorité des cas le ferrocène a servi d'étalon interne au potentiel d'oxydation duquel les $E_{1/2}$ ont été rapportés. L'électrode de platine, d'un diamètre de 0,9 mm, a fonctionné à un régime de 1.600 à 1.700 tours/minute.

L'essentiel des résultats est représenté graphiquement sur la figure 1. Les potentiels d'oxydation et de réduction y sont repérés sur des axes de potentiel à origine alignée sur le potentiel d'oxydation du ferrocène. (Lorsque le potentiel n'a pas été mesuré par rapport au ferrocène mais à l'électrode $Ag/Ag^+ 10^{-2}$, sa valeur figure entre crochets). Au dessus de chaque axe se trouve indiqué l'espèce électroactive mise ou préparée en solution, en dessous l'intensité de la vague d'oxydation ou de réduction (dont la proportionnalité à la concentration a été vérifiée pour 3 valeurs différentes de celle-ci) en microampères (μA) pour une concentration millimoléculaire, ainsi que la pente α_n de la transformée logarithmique exprimant la plus ou moins bonne réversibilité électrochimique de la vague. Pour l'oxydation du ferrocène dans les différents milieux, la valeur de α_n figure au dessus du repère 0,00 de l'échelle des potentiels par rapport à cette substance étalon.

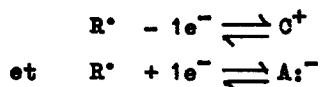
De l'examen du graphique il ressort que dans les milieux aprotiques utilisés, le radical R^* s'oxyde à l'électrode de platine tournante en carbocation C^+ et qu'inversement ce dernier se réduit dans un domaine de potentiel situé entre + 1,024 et + 1,17 V/ferrocène. L'électroréduction du radical R^* fournit le carbanion $A:^-$ dont l'oxydation se produit sensiblement au même potentiel (voir notamment en milieu TMS + THF). Là encore, malgré la diversité des milieux polarographiques, les $E_{1/2}$ relatifs à $R^* + 1e^- \rightleftharpoons A:^-$ ont des valeurs du même ordre, comprises entre -0,63 et - 0,85 V/ferrocène.

Les intensités des vagues sont comparables pour les couples $R^* - 1e^- \rightleftharpoons C^+$ et $R^* + 1e^- \rightleftharpoons A:^-$, leur degré de réversibilité électrochimique α_n étant analogue à celui du couple ferrocène - $1e^- \rightleftharpoons$ ion ferri-cinium.

Le perchlore carbure I traité par $SbCl_5$ donne bien le carbocation C^+ libre, mais l'action de $AlCl_3$ en solution saturée dans CH_2Cl_2 sur I semble n'engendrer qu'une paire d'ions, dont la réduction en radical se fait d'autant plus difficilement que la température est basse. Un comportement analogue a été observé pour l' αH -quasi-perchlorodiphénylméthane II en solution avec du sel de fond dans CH_2Cl_2 saturé d' $AlCl_3$. Le carbocation $C_6Cl_5-\overset{\oplus}{C}-C_6Cl_5$ ne

doit pas s'y trouver à l'état libre mais associé à AlCl_4^- (8). A température ordinaire, sa réduction, plus aisée que celle de l'analogue perchloré, se produit à + 0,98 V/ferrocène avec une intensité de $3,3 \mu\text{A}/10^{-3} \text{ M}$, puis seulement à + 0,83 V à 0° et à + 0,55 V à -9°C.

Les entités R^\cdot , C^+ et A_1^- constituent donc bien 2 couples redox



à comportement électrochimique pratiquement réversible à l'électrode de platine tournante. La différence entre leurs potentiels de demi-vague (1,7 à 1,9 V) est supérieure à celle observée par ZIMMERMANN et coll. (7) (1,545 V) pour les 2 systèmes redox dérivés du triphénylméthyle.

Références

- (1) M. BALLESTER et J. RIERA-FIGUERAS, J. amer. chem. Soc. 1964, 86, 4505
- (2) M. BALLESTER, Pure and Appl. Chem. 1967, 15, 123
- (3) M. BALLESTER, Bull. Soc. chim. 1966, 7
- (4) M. BALLESTER, J. RIERA, J. CASTAÑER, C. RADIA et J. M. MONSO
J. amer. chem. Soc. 1971, 93, 2215
- (5) M. BALLESTER, J. RIERA-FIGUERAS et A. RODRIGUEZ-SIURANA
Tetrahedron Lett. 1970, 3615
- (6) H. VOLZ et W. LOTSCH, Tetrahedron Lett. 1969, 2275
- (7) G. KOTHE, W. SÜMMERMANN, H. BAUMGÄRTEL et H. ZIMMERMANN
Tetrahedron Lett. 1969, 2185
- (8) L'association du carbocation avec AlCl_4^- par pont de chlore quand AlCl_3 est utilisé comme acide de Lewis lors de sa préparation à partir du perchlorocarbure a déjà été mise en évidence par voie chimique, M. BALLESTER et G. de la FUENTE, travaux non publiés.

(Les auteurs et tout particulièrement G. de la FUENTE tiennent à exprimer leur reconnaissance au Ministère des Affaires Étrangères français pour l'attribution d'une bourse qui a permis la réalisation de ce travail).