

OXYDATION ANODIQUE A LA MICROELECTRODE DE PLATINE TOURNANTE
DE CARBANIONS EN MILIEU DMSO FORTEMENT BASIQUE

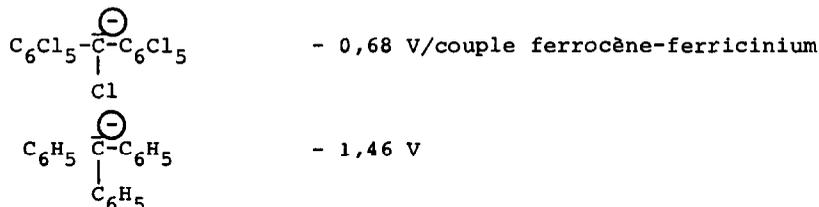
P. LOCHERT et P. FEDERLIN

Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur de STRASBOURG (FRANCE)

(Received in France 13 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

L'électroréduction de carbocations stables et de radicaux du type triphénylméthyle en milieu aprotique polaire à l'électrode de platine (1) et à celle à gouttes de mercure (2) a été décrite récemment. H. VOLZ et W. LOTSCH (2) ont signalé qu'à une stabilisation croissante du carbocation correspond une réduction électrochimique de plus en plus difficile.

Mais il ne semble pas que les troisièmes des principaux intermédiaires des réactions organiques, les carbanions, dont le rôle dans les réactions de substitution électrophile sur un carbone saturé a été souligné par CRAM (3), aient fait l'objet d'investigations électrochimiques directes autres que la détermination potentiométrique du pK_{app} des systèmes carbanion/carboacide (4) en milieu THF. La réversibilité électrochimique du couple redox assez particulier carbanion perchlorodiphénylméthyle / radical perchlorodiphénylméthyle (acide conjugué du carbanion relativement fort, radical non sujet à dimérisation (5)) dans plusieurs milieux organiques a déjà été établie par l'un de nous (6). L'étude du comportement électrochimique à la microélectrode de platine tournante a pu être étendue, en milieu DMSO additionné de $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$, à des carbanions dérivant d'hydrocarbures d'acidité intermédiaire entre celle de l' αH -quasiperchlorodiphénylméthane $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{CClH}$ et celle du triphénylméthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$. Les 2 carbanions correspondants, du type polyphénylméthyle, présentent d'ailleurs les valeurs la plus élevée et la plus basse de potentiel de demi-vague d'oxydation observées au cours de ce travail :

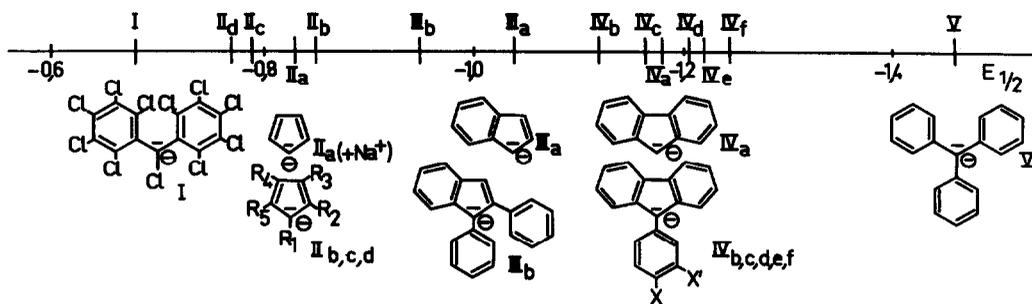


(On peut remarquer que l'anion triphénylméthyle $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ est isoélectro-
nique avec la triphénylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$: or, il s'oxyde à un potentiel beau-
coup plus négatif que cette dernière (+ 0,57 V/ferrocène). L'excédent de 1
charge négative par rapport à la charge nucléaire et l'électronégativité plus
faible du carbone (2,5) que celle de l'azote (3,0) rendent les carbanions

éminemment oxydables ; ils s'oxydent dans un tout autre domaine de potentiels ($E_{1/2}$ mesurés plus négatifs de 1,25 à 2 V/ $E_{1/2}$ de la triphénylamine).

Les carbanions étudiés sont du type polyphénylméthyle (I, V), cyclopentadiényle (IIa), benzocyclopentadiényle (IIIa, IVa), polyphénylcyclopentadiényle (IIb, IIc, IId) (7) (8) (*) (9) ou encore du type phényl-9 fluorényle substitué (IVb à IVf) (10) (*). Ils ont été obtenus à différentes concentrations in situ dans la cellule d'électrolyse par addition de quantités croissantes de l'hydrocarbure acide conjugué correspondant à une solution 0,1 M $\text{ClO}_4^- \text{Li}^+$ et 0,05 M $\text{t-BuO}^- \text{K}^+$ (11) suivie d'un temps d'attente de l'ordre de la demi-heure (avec barbotage d'azote pur et sec et agitation avec des grains de tamis moléculaires). Ce n'est que dans le cas du cyclopentadiène que le sel de sodium du carbanion a été préparé préalablement et mis en solution.

Tous les carbanions (dont la formation dans le milieu DMSO basique est perceptible à l'apparition d'une coloration plus ou moins caractéristique) examinés donnent à l'électrode de platine tournante une vague d'oxydation anodique bien définie, de hauteur proportionnelle à la concentration ($10^{-3} \leq c \leq 10^{-2}$) et à pente de la transformée logarithmique α n peu inférieure à l'unité. Les résultats des mesures voltampérométriques sont représentés sur le graphique ci-dessous et consignés dans le tableau I. (Toutes les valeurs de potentiel sont rapportées à $E_{1/2}$ du couple ferrocène-ferricinium).



On constate que par leur $E_{1/2}$ d'oxydation anodique les anions indényle (IIIa, - 1,04), fluorényle (IVa, - 1,18) et triphénylméthyle (V, - 1,46) se classent dans le même ordre que celui des pK_a des hydrocarbures dont ils dérivent, que l'on se réfère à l'échelle d'acidité de Mc EWEN (12) (solvant = éther : 21 ; 25 ; 33), à celle de STEINER et GILBERT (13) (solvant = DMSO : 18,2 ; 20,5 ; 27,2) ou à celle de CHEVROT et PERICHON (4) (solvant = THF : 26,5 ; 27,5 ; 30). L'oxydation anodique d'un carbanion est donc trouvée être d'autant plus facile que celui-ci est électroniquement moins stabilisé. Dans

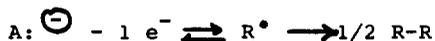
la série des anions (IIa, IIIa et IVa), c'est l'annellation qui abaisse fortement la stabilité en atténuant l'intégration du doublet libéré par la déprotonation de l'hydrocarbure dans le système pentagonal aromatique anionique. A l'intérieur de chaque groupe de carbanions substitués, on observe un effet moindre mais significatif des substituants phényle sur $E_{1/2}$. Leur effet attracteur d'électrons rend l'oxydation plus difficile (IIId, IIc/IIa ; IIb/IIIa ; IVc/IVa) en favorisant la délocalisation du doublet anionique, à moins que le substituant phényle ne porte en para un groupement donneur d'électrons (IVa/IVd , IVe, IVf). (Dans le cas de l'anion IVb à substituant Cl attracteur d'électrons sur le phényle, on retrouve un net effet contraire).

TABLEAU I : Caractéristiques de la vague d'oxydation anodique des carbanions examinés.

Carbanion		$E_{1/2}$	$\frac{I_D}{c}$	α_n
perchlorodiphénylméthyle	I	-0,68	0,67	0,86
triphénylméthyle	V	-1,46	0,5	0,86
cyclopentadiényle	IIa	-0,83	1,9	0,79
indényle	IIIa	-1,04	2,4	0,87
fluorényle	IVa	-1,18	2,1	0,89
diphényl-2,5 cyclopentadiényle	IIb	-0,85	2,7	0,99
triphényl-1,3,4 cyclopentadiényle	IIc	-0,79	1,6	0,92
tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentad.	IIId	-0,77	1,6	0,91
diphényl-1,2 indényle	IIIb	-0,95	1,16	0,90
p-chlorophényle-9 fluorényle	IVb	-1,12	1,6	0,91
phényl-9 fluorényle	IVc	-1,165	1,94	0,92
p-méthylphényl-9 fluorényle	IVd	-1,205	1,76	0,89
m,p-dioxolanéphényl-9 fluorén.	IVe	-1,22	1,4	0,90
p-méthoxyphényl-9 fluorényle	IVf	-1,245	1,4	0,84

Si la vague d'oxydation correspond bien, comme cela a été établi pour I (5), à l'enlèvement de 1 électron, pour tout carbanion autre que l'anion I (duquel dérive un radical stable non sujet à dimérisation) la formation du radical neutre doit être suivie du couplage de radicaux à raison de 2

donnant le carbure de dimérisation :



La réduction à potentiel contrôlé à $-0,1$ V/Ag/AgCl₂⁻ DMSO en cellule à dia-phragme et à anode constituée par un disque de platine de 5 cm de diamètre d'une solution $7,35 \cdot 10^{-3}$ M d'anion p-méthoxyphényl-9 fluorényle (IVf) pendant 23 h a fait complètement disparaître la vague de IVf. Alors que le spectre RMN du p-méthoxyphényl-9 fluorène comporte en plus des signaux des protons aromatiques un signal (1H, s) de H benzylique en position 9 à 4,95 ppm à côté du signal (3H, s) du groupe méthoxy à 3,4 ppm, pour le produit fourni par l'oxydation anodique on n'observe en RMN plus de signal aux alentours de 5 ppm, alors que le signal (3H, s) se retrouve à 3,25 ppm. En outre, dans le spectre de masse de ce produit on observe des pics à 542 (M), 511 (M - OCH₃) et 437 (M - C₆H₄OCH₃), celui-ci peut donc être considéré comme étant le carbure de dimérisation de IVf - 1e⁻.

NOTES ET REFERENCES

- (1) G. KOTHE, W. SUMMERMAN, H. BAUMGÄRTEL et H. ZIMMERMANN
Tetrahedron Lett. 1969, 2185-88.
- (2) H. VOLZ et W. LOSCH, Tetrahedron Lett. 1969, 2275-8.
- (3) D.J. CRAM, Chem. and Eng. News, Chem. Sc. Ser. 1963, 92-103
- (4) Cl. CHEVROT et J. PERICHON, J. Electroanal. Chem. 32 (1971), 69-87
- (5) M. BALLESTER, J. RIERA, J. CASTANER, C. BADIA et J.M. MONSO
J. amer. chem. Soc. 1971, 93, 2215-25.
- (6) G. de LA FUENTE et P. FEDERLIN, Tetrahedron Lett. 1972, 1497-1500
- (7) N.L. DRAKE et J.R. ADAMS Jr., J. amer. chem. Soc. 1939, 61, 1326-9.
- (8) F.H. NEWMANN, Ann. Chem. 302 (1898), 236-44.
- (9) M.P. CAVA et K. NARASIMHAN, J. Org. Chem. 34 (1969), 3641-2.
- (10) B. MUCKENSTURM, Tetrahedron Lett. 1968, 6139-42.
- (11) Pour l'obtention de l'anion triphénylméthyle, cette valeur de concentration en t-BuO⁻K⁺ s'est révélée insuffisante. Ce n'est qu'à partir de [t-BuO⁻K⁺] = 0,13 que la vague de l'anion triphénylméthyle a pu être observée, sa hauteur augmente en fonction de la concentration en base jusqu'à [t-BuO⁻K⁺] = 0,20 puis reste sensiblement constante.
- (12) W.K. Mc EWEN, J. amer. chem. Soc. 1936, 58, 1124-9.
- (13) E.C. STEINER et J.M. GILBERT, J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 382-4.
- (*) (Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à M. B. MUCKENSTURM pour l'aimable mise à disposition d'échantillons des 9 carboacides desquels dérivent les carbanions I Ib, I Ic, I Id, III b et IV b à IV f (10)).