

OBTENTION DE RADICAUX NITROXYDES PYRROLIQUES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

Georges CAUQUIS\*, Pierre-Jean GROSSI\*\*, André RASSAT\*\*\* et Denis SERVE\*

Laboratoires d'Electrochimie Organique et Analytique\* et de Chimie Organique Physique\*\* du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes N. 1aires de Grenoble, BP 85, 38041 Grenoble Cedex, France.

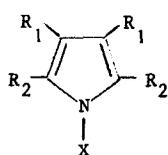
(Received in France 4 April 1973; received in UK for publication 10 April 1973)

Très peu de radicaux nitroxydes pyrroliques libres sont actuellement connus. Le ditiobutyl-2,5 dicarbétoxy-3,4 pyrrole oxyle 2b et son analogue tétraphénylé 1b ont tous deux été isolés et identifiés lors de l'oxydation des solutions benzéniques des N-hydroxypyrrroles correspondants par PbO<sub>2</sub>. Mais seul 1b existe à l'état de monomère libre<sup>1</sup>, le second étant partiellement dimérisé<sup>2</sup>. L'analogue 3b n'apparaît que de façon transitoire<sup>1</sup> lors de l'oxydation du dérivé N-hydroxylé 3a, de sorte que le spectre de résonance paramagnétique électronique d'un radical secondaire plus stable lui a initialement été attribué de façon erronée<sup>3</sup>.

Nous nous proposons dans le présent travail de préciser le comportement que possèdent les radicaux 1b à 8b lorsqu'ils sont obtenus à partir des N-hydroxypyrrroles 1a à 8a par oxydation électrochimique. A priori, celle-ci présentait sur les oxydations chimiques l'avantage d'éviter le passage à des états d'oxydation supérieurs.

L'étude est réalisée en milieu acétonitrile 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium dans lequel les dérivés hydroxylés sont dissous à la concentration 10<sup>-3</sup> M. Les courbes voltampérométriques<sup>4</sup> sont enregistrées à l'aide d'une électrode tournante à disque de carbone vitreux, matériau qui a donné précédemment des vagues anodiques mieux définies que le platine poli lors de l'oxydation de diverses hydroxylamines<sup>5</sup>. Les potentiels sont repérés par rapport au couple Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M fonctionnant dans l'acétonitrile.

En milieu neutre non tamponné, tous les N-hydroxypyrrroles considérés présentent au moins deux vagues anodiques dont les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau. Le passage des dérivés N-hydroxylés aux radicaux nitroxydes comportant la perte d'un proton et d'un électron, l'oxydation des premiers a été étudiée en présence d'une concentration au moins égale d'une base telle que la lutidine-2,6 ou l'acétate de tétra n-butylammonium. Dans ces conditions, les potentiels de demi-vague se trouvent abaissés (tableau) et le courant limite i<sub>1</sub> de la première vague correspond bien à un échange monoélectronique.



Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<u>1</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>5</u>	CO <sub>2</sub> Et	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<u>2</u>	CO <sub>2</sub> Et	tert-Bu	<u>6</u>	CO <sub>2</sub> Et	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe.p.
<u>3</u>	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	<u>7</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<u>4</u>	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Me	<u>8</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe.p.

a X = OH

b X = O'

La voltammétrie cyclique, l'électrolyse à potentiel contrôlé sur la première vague et l'enregistrement en cours d'électrolyse<sup>4</sup> des spectres d'absorption ultraviolette et de résonance paramagnétique électronique permettent de distinguer en fait quatre types de comportement différents.

1. Le radical 2b est obtenu à l'état de monomère stable. La voltammétrie cyclique enregistrée à  $1 \text{ V.cm}^{-1}$  présente en effet des courants de pics anodique et cathodique égaux, ce qui est l'indice d'un système réversible. Les pics sont distants de  $\Delta E_p = 0,12 \text{ V}$ , ce qui est caractéristique d'un système lent. Une électrolyse à  $0,80 \text{ V}$  consomme un faraday par mole et les spectres UV et RPE (tableau) ont des intensités proportionnelles à la quantité d'électricité mise en jeu. Après l'électrolyse, on enregistre une vague cathodique unique ( $E_{1/2} = -0,12 \text{ V}$  en milieu acétate) dont le courant limite est sensiblement égal à celui de la première vague anodique initiale. Une réduction à  $-0,80 \text{ V}$  régénère le composé 2a avec un rendement voisin de 95%.
2. Les radicaux 3b et 4b sont pratiquement obtenus sous la seule forme de leurs dimères. Ceci est suggéré par le fait que la transformée logarithmique de la première vague de 3a, c'est-à-dire la courbe  $E = f \log [i/(i_1 - i)^2]$  est une droite dont la pente est de  $42 \text{ mV}$  par unité de logarithme. Cette dernière valeur indique en outre un processus électrochimique moyennement rapide suivi d'une dimérisation rapide et pratiquement complète<sup>6</sup>. En milieu lutidine-2,6, un tracé de voltammétrie cyclique présente un pic anodique normal à  $0,32 \text{ V}$  mais son pic cathodique plus large se situe au potentiel beaucoup plus négatif de  $-0,53 \text{ V}$ . Après une électrolyse à  $0,80 \text{ V}$  consommant un faraday par mole, l'unique vague cathodique de la courbe voltampérométrique est également très négative ( $E_{1/2} = -0,55 \text{ V}$ ). Une réduction à  $-0,90 \text{ V}$  régénère cependant 90% du composé initial 3a. Ce dernier résultat confirme que l'on a effectivement obtenu le radical 3b bien que l'intensité du spectre RPE suivie pendant l'oxydation tende vers une valeur constante très inférieure à celle qui est attendue pour une solution  $10^{-3} \text{ M}$  de ce radical. Cette anomalie du spectre RPE est à mettre, elle aussi, au compte de la dimérisation du radical.
3. Les radicaux 1b, 5b et 6b présentent un comportement qui est intermédiaire entre ceux des groupes précédents. Les solutions issues des oxydations à potentiel contrôlé des hydroxypyrrroles à la concentration  $10^{-3} \text{ M}$  présentent deux vagues cathodiques qui correspondent respectivement à la réduction du monomère et du dimère et dont les courants limites permettent d'estimer le pourcentage de monomère (tableau). Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec les intensités relatives des spectres RPE enregistrés après oxydation des pyrroles 1a à 6a. Les dérivés hydroxylés 1a, 5a et 6a peuvent être régénérés avec des rendements compris entre 70 et 95% par des réductions à  $-1 \text{ V}$  des solutions de nitroxydes. De nouveau, ce résultat confirme que les oxydations ont bien conduit aux radicaux nitroxydes primaires.
- Le dimère du radical 6b a pu être isolé<sup>7</sup> et les propriétés de ses solutions sont en bon accord avec ces conclusions issues de l'étude électrochimique.
4. Les radicaux 7b et 8b ont un comportement particulier qui traduit en fait leur instabilité. La voltammétrie cyclique des solutions basiques des pyrroles 7a et 8a présente des pics anodique et cathodique d'intensités sensiblement égales et un écart  $\Delta E_p$  de l'ordre de  $0,10 \text{ V}$ , ce qui suggère que les radicaux 7b et 8b sont obtenus à l'état de monomères. Mais après une oxydation partielle ou complète à potentiel contrôlé, la courbe voltampérométrique ne possède pas de vague cathodique antagoniste de la première vague anodique des pyrroles. En outre, pendant l'oxydation, les spectres RPE caractéristiques des radicaux 7b et 8b croissent tout d'abord pendant quelques minutes

**TABEAU** : Potentiels de demi-vague des N-hydroxypyrrroles à l'électrode tournante à disque de carbone vitreux et caractéristiques spectrales des radicaux nitroxydes correspondants ( $a_N$  en Gauss).

Hydroxy-pyrrole	$E_{1/2}$ en volts vs $Ag/Ag^+ 10^{-2} M$		Pourcentage de radical monomère	Caractéristiques spectrales du nitroxyde		
	Milieu neutre	$(E_{1/2})_1$ Milieu $AcO^-$		$\lambda_{max}$ en nm	g	$a_N$ (e)
1	0,58 0,70(a)	-0,23	15	258, 275(ép.), 375 475(ép.)	2,0057	4,90
2	0,97 1,26	-0,13	> 95	215(ép.), 260, 372	2,0063	4,60
3	0,82 1,17	-0,02	< 1	258, 375	2,0063	4,08(f)
4	1,02 1,6(a)	0,53 (b)	< 1	(b) 366	2,0068	2,63
5	1,00 1,12	0,06	~ 5	275, 391	2,0066	3,90
6	0,88 1,08	-0,03	~ 5	232, 284, 405	2,0066	4,10
7	0,525 0,75	-0,37	(c)	(d)	2,0058	5,7 (f)
8	0,35 0,83	-0,42	(c)	(d)	2,0058	5,65(f)

(a) Vagues mal formées en milieu neutre non tamponné

(b) Mesure réalisée en présence d'un équivalent de lutidine-2,6 qui n'autorise pas l'obtention du spectre d'absorption au-dessous de 270 nm.

(c) Valeur qui ne peut être estimée par suite de la dégradation du nitroxyde.

(d) Malgré l'apparition d'une légère coloration jaune, aucune bande définie n'est relevée au-dessus de 330 nm.

(e) Lors des oxydations chimiques en milieu benzénique<sup>7</sup>, les valeurs de  $a_N$  diffèrent peu des résultats relevés ici en milieu acétonitrile.

(f) Le couplage  $a_H$  des groupes  $CH_3$  n'est pas observé pour 3b. Il est égal respectivement à 5,35 et à 5,15G pour les radicaux 7b et 8b.

pour ensuite décroître rapidement. Ces divers résultats correspondent vraisemblablement à une dégradation de ces radicaux qui serait spécifique de la présence des groupes méthyles en positions 3 et 4. En effet, chez le radical 3b, les groupes méthyles en positions 2 et 5 n'entraînent qu'une instabilité beaucoup moins accusée. Mais il est également possible que la dimérisation soit responsable de cette relative stabilité<sup>8</sup>.

Notons pour terminer que l'intérêt de l'obtention par voie électrochimique est particulièrement net dans le cas du radical 3b. En effet, le radical secondaire ( $a_N = 7,2 G$ ) qui, pratiquement, n'est que la seule espèce détectable quelques minutes<sup>1</sup> après une oxydation chimique du pyrrole 3a ne devient prépondérant qu'après plusieurs dizaines d'heures dans le cas des solutions de nitroxydes obtenues par oxydation anodique.

REFERENCES ET NOTES

1. R. RAMASSEUL et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 4330 (1970).
2. R. RAMASSEUL, A. RASSAT, G. RIO et M.-J. SCHOLL, Bull. Soc. Chim. Fr., 215 (1971)
3. E.G. ROZANTSEV, A.A. MEDZHIDOV et M.B. NEIMAN, Bull. Acad. Sci., USSR, Div. Chem. Sci., 1729 (1963).
4. Organic electrochemistry, an introduction and a guide, M.M. BAIZER, éd., Marcel Dekker New York (1972).
5. G. CAUQUIS et D. SERVE, J. Electroanal. Chem., 34, App. 1 (1972).
6. R. BONNATERRE et G. CAUQUIS, J. Electroanal. Chem., 32, 199 (1971).
7. P.-J. GROSSI, Thèse de doctorat, Grenoble (1972), N° CNRS AO 7658.
8. Une étude de l'influence des groupes méthyles dans le radical ditertiobutyl-2,5 diméthyl-3,4 pyrrole oxyle n'a pu être réalisée par suite de l'échec d'une première tentative de synthèse de l'hydroxypyrrole correspondant?