

ETABLISSEMENT D'UNE ECHELLE DE POTENTIELS D'OXYDATION COMMUNE AUX
CARBANIONS VRAIS ET AUX CARBANIONS AMBIDENTS (ANIONS ENOLATES)

J.M. KERN et P. FEDERLIN

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

1, rue Blaise Pascal 67008 Strasbourg Cedex

(Received in France 18 December 1976; received in UK for publication 2 February 1977)

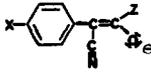
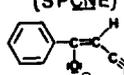
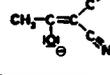
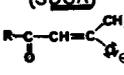
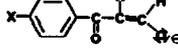
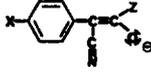
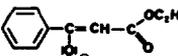
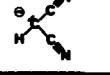
L'étude du comportement électrochimique à la microélectrode de platine tournante de carbanions dérivant d'hydrocarbures d'acidité intermédiaire entre celle de l' α H-quasiperchlorodiphénylméthane et celle du triphénylméthane (en milieu DMSO additionné de t-BuOK) a déjà permis à LOCHERT et FEDERLIN (1) d'établir une échelle de potentiels d'oxydation E_{ox} . ($E_{ox} = E_{1/2ox}$) de carbanions d'une certaine étendue. Ces carbanions, du type cyclopentadiényle, indényle et fluorényle, se situent tous par leur E_{ox} à des valeurs moins anodiques que l'anion perchlorodiphénylméthyle (PDM), anion à doublet fortement délocalisé sous l'influence du chlore et des deux noyaux benzéniques perchlorés. Plus précisément, ces carbanions se classent, au point de vue oxydo-réduction, par ordre décroissant en fonction du pK_a de l'acide conjugué dont ils dérivent (1).

En se basant sur ces constatations, il était clair que pour élargir l'échelle des E_{ox} des carbanions du côté des E plus élevés, il fallait orienter son choix vers des carbanions dérivant de composés à acidité renforcée. Le plus indiqué semblait de compléter l'étude voltammétrique en solution aprotique polaire des carbanions vrais par celle d'anions ambidents du type énolate.

Une catégorie de composés tautomères particulièrement intéressante par ses riches possibilités de variation de l'acidité de la forme énolique, donc aussi de la stabilité de l'anion en fonction de la structure, est constituée par les nitriles β -carbonylés. Ce sont eux qui ont fait l'objet, en premier lieu, d'une étude électrochimique en oxydo-réduction. Tous les carbanions énolates étudiés, dérivant de nitriles β -carbonylés du type $R(Ar)-CH(-CN)-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown Z \end{smallmatrix}$ aliphatiques ou aromatiques, avec $Z = H, CH_3, C_2H_5$ ou Ar , ont été trouvés être électrooxydables à l'électrode de platine tournante dans des conditions expérimentales de réalisation aisée (25°C, sol. 0,1 M $LiClO_4$ dans DMSO additionnée de t-BuOK (3), $C\ t-BuOK = 10^{-2}$ M/l). Leurs vagues d'oxydation sont proportionnelles à la concentration, les transformées log. correspondantes sont linéaires et présentent une pente $0,6 < \alpha_n < 0,95$, (pour le ferrocène $\alpha_n = 0,9$ dans les mêmes conditions).

En série aliphatique, l'étendue du domaine des E_{ox} des énolates est faible, les écarts entre les E_{ox} sont à peine supérieurs à l'incertitude expérimentale (cf. tableau I). Par contre dans les cas où le système énolique est rattaché à un groupe aromatique substitué, les effets de substituant sur E_{ox} sont généralement très nets, ce qui confirme la tendance générale observée par VOLZ et LOTSCH (2) puis par LOCHERT et FEDERLIN (1) de manière

TABLEAU I : Potentiels d'oxydation de carbanions en milieu DMSO rapportés au $E_{1/2ox}$ du ferrocène pris comme origine.

Composé	E_{ox}	Système énolique	Composé	E_{ox}	Système énolique
1 $CH_3-CH-CHO$ CN	- 0,06	(SQNE)	25 pCl- $\phi-CH-CO_2C_2H_5$ CN	- 0,105	(SQNPE)
2 $CH_3-CH_2-CH-CHO$ CN	- 0,075		26 $\phi-CH-CO_2C_2H_5$ CN	- 0,20	
3 $CH_3(CH_2)_2-CH-CHO$ CN	- 0,07		27 pMe- $\phi-CH-CO_2C_2H_5$ CN	- 0,265	
4 $CH_3(CH_2)_3-CH-CHO$ CN	- 0,085	(SQNEC)	28 pMeO- $\phi-CH-CO_2C_2H_5$ CN	- 0,35	(SPQNE)
5 $(CH_3)_2CH-CH_2-CH-CHO$ CN	- 0,015		29 $\phi-C-CH_2-CN$ O	+ 0,06	
6 	- 0,23		30 $\phi-C-CH-CN$ O	+ 0,80	(SPQNE)
7 	- 0,26	(SCNEBC)	31 pNO ₂ - $\phi-C-CH-CN$ O	+ 0,90	(SQNE)
8 pCl- $\phi-CH-CHO$ CN	+ 0,02		32 $CH_3-C-CH-CN$ O	+ 0,76	
9 $\phi-CH-CHO$ CN	- 0,02		33 	+ 0,14	(SDCAC)
10 $\phi-Me-CH-CHO$ CN	- 0,03		34 	+ 0,03	
11 pMe- $\phi-CH-CHO$ CN	- 0,11		35 $CH_3-C-CH_2-C-CH_3$ O O	+ 0,49	(SDCA)
12 pMeO- $\phi-CH-CHO$ CN	- 0,20		36 	+ 0,23	
13 α -naphthyl- $CH-CHO$ CN	- 0,03		37 	+ 0,18	
14 β -naphthyl- $CH-CHO$ CN	- 0,05		38 	+ 0,025	(SPDCA)(A)
15 $HC-CH_2-\phi-CH-CHO$ CN CN	- 0,01	(SQNPE)	39 	+ 0,26	
16 $HC-CH-\phi-CH-CHO$ CN CN CN	- 0,5 - 0,225		40 	+ 0,68	
17 pCl- $\phi-CH-C-CH_3$ CN O	- 0,06		41 	+ 0,08	
18 $\phi-CH-C-CH_3$ CN O	- 0,115		42 $CH_3-C-CH_2-C-OC_2H_5$ O O	+ 0,38	(SPDCA)(B)
19 pMe- $\phi-CH-C-CH_3$ CN O	- 0,15		43 	+ 0,46	
20 pMeO- $\phi-CH-C-CH_3$ CN O	- 0,26		44 $CH_2(CO_2Et)_2$	+ 0,39	
21 pCl- $\phi-CH-C-\phi$ CN O	+ 0,025		45 $CH_3CH(CO_2Et)_2$	+ 0,03	
22 $\phi-CH-C-\phi$ CN O	- 0,045		54 $CH_3O-\phi-CH_2CN$	- 1,10	(SPCN)
23 pMe- $\phi-CH-C-\phi$ CN O	- 0,135		55 $O_2N-\phi-CH_2CN$	- 0,37	(SDCN)
24 pMeO- $\phi-CH-C-\phi$ CN O	- 0,23		56 $CH_2(CN)_2$	+ 0,035	

46, 47, 48, 49, 50 : cétones saturées du type $\phi-CH_2-C-R(Ar)$

51, 52, 53 : cétones aromatiques saturées du type $\phi-C-CH_2-R$

complémentaire : si la délocalisation de la charge d'un carbocation s'accompagne d'un déplacement du E de réduction vers des valeurs plus négatives, la stabilisation d'un carbanion se traduit par une élévation du potentiel d'oxydation E_{ox} .

L'extension de cette étude voltammétrique à des anions de nature différente mais cependant encore assez proche de celle des précédents a permis de constater que tous les anions ambidents dérivant de composés carbonylés dicyanés, de composés dicyanés du type arylacétonitrile et de composés phénylcarbonylés sont bien électro-oxydables dans les mêmes conditions que les énolates dérivant des nitriles β -carbonylés (cf. tableau I).

Nous avons regroupé les caractéristiques électrochimiques de tous les composés étudiés et ayant fourni un anion électro-oxydable en une échelle des E_{ox} (cf. fig. I) ayant pour origine E_{ox} du ferrocène. (E_{ox} correspondant à un carbanion donné y est figuré par un tiret vertical accompagné du numéro d'ordre de l'acide conjugué inscrit au tableau I. Nous y avons représenté en outre les espèces anioniques d'un même type par leur système énolique commun. Pour la brièveté de la désignation de celui-ci, nous avons adopté un sigle résumant son environnement immédiat, p. ex. : SCNPE pour système cyano-phényléthylénique, SDCA pour système di-carbonylé, SDCAC = SDCA cyclique).

La présence d'un substituant X attracteur ou donneur d'électrons sur le noyau benzénique constitue un facteur conditionnant de manière sensible la stabilité et par voie de conséquence E_{ox} d'un certain nombre des anions étudiés. Aussi les valeurs du paramètre σ de HAMMETT de ces substituants ont-elles été portées perpendiculairement à l'axe des E_{ox} des carbanions sur le graphique I ainsi rendu bidimensionnel. Il apparaît alors nettement que les substituants à valeur négative de σ (donneurs d'électrons), rendent les anions plus faciles à oxyder (valeurs de E_{ox} plus négatives, points figuratifs de E_{ox} de ces carbanions situés plus à droite sur le graphique).

Par ailleurs, des carbanions ambidents dérivant de substrats très peu acides s'oxydent, comme les carbanions vrais, avec une très grande facilité : - 0,74 V/Fc pour le carbanion de la benzylméthylcétone 46, - 1,1 V/Fc pour l'anion du p-méthoxy-phénylacétonitrile 54; leurs E_{ox} sont analogues ou même encore bien plus négatifs que celui du carbanion PDM. Ceci montre bien qu'il y a recouvrement de l'échelle des E_{ox} des carbanions ambidents et de celle des carbanions vrais, donc que les E_{ox} des carbanions, vrais ou ambidents, peuvent tous être regroupés en une seule et même échelle.

En fonction des substrats utilisés pour cette étude, l'étendue de l'échelle générale des E_{ox} des carbanions en milieu DMSO ainsi établie est pour le moment d'environ 2,4 V : *Ce domaine est presque aussi vaste que celui des E_{ox} des anions minéraux en milieu H_2O ($\Delta E_{ox} = 2,74$ V entre Te^{2-} et SO_4^{2-}).*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) P. LOCHERT et P. FEDERLIN, Tetrahedron Lett. 1973, p. 1109-1112.
- (2) H. VOLZ et W. LOTSCH, Tetrahedron Lett. 1969, p. 2275-2278, voir aussi R. BRESLOW et W. CHU, J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, p. 411-418 et réf. citées.
- (3) Les anions énolates, préparés au préalable puis mis en solution dans du DMSO seulement additionné de sel de fond, fournissent des vagues d'oxydation sensiblement identiques à celles obtenues pour les énols correspondants en milieu DMSO basique.