

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES AROMATIQUES AZOTES AU SEIN DES SOLVANTS ORGANIQUES

GEORGES CAUQUIS

Faculté des Sciences de Grenoble, Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Cedex 85, 38—Grenoble, France

ABSTRACT

General views are given on the electrochemical properties of aromatic nitrogen compounds with the object of showing some aspects of organic electrochemistry in non aqueous media.

Chacune des étapes qui marquent le développement d'un domaine particulier de la chimie organique s'accompagne souvent de l'étude systématique d'une famille de composés.

L'électrochimie des composés organiques n'a pas échappé à cette règle. Ainsi, le puissant développement de la polarographie organique qui a rapidement fait suite à la découverte de Heyrovsky a-t-il été marqué par une étude systématique de la réduction des composés contenant le groupe carbonyle. On est frappé, en effet, en parcourant la littérature, par le nombre de travaux consacrés à la réduction, sur goutte de mercure, de cétones diversement substituées.

Depuis un peu plus d'une décennie, l'électrochimie des composés organiques connaît un nouveau type de développement qui a ses fondements dans l'utilisation des solvants organiques que l'on baptise parfois de milieux non aqueux et dans celle des électrodes solides de métaux nobles tels que l'or ou le platine qui ont permis d'atteindre des potentiels plus positifs que ceux qu'autorisait la classique électrode de mercure.

Cette nouvelle étape, qui est naturellement plus volontiers orientée vers l'oxydation et non pas la réduction des composés organiques grâce à cette ouverture vers des potentiels plus élevés, a sans aucun doute été particulièrement marquée par une étude substantielle de l'oxydation des composés azotés. Il suffit, pour s'en convaincre de constater la place qu'occupent ces composés dans l'excellente mise au point qu'ont publié Weinberg et Weinberg en 1968¹ à propos de l'oxydation des composés organiques par voie électrochimique.

Je voudrais pour ma part évoquer quelques travaux qui ont été consacrés à l'oxydation des composés azotés aromatiques en mettant l'accent sur ce qui a été apporté dans ce domaine par l'utilisation des milieux organiques.

On voudra bien m'excuser de choisir fréquemment mes exemples dans les travaux issues de mon propre laboratoire, exemples que j'ai choisis non pas nécessairement pour leur nouveauté mais pour leur intérêt général.

Mais essayons en premier lieu de comprendre l'origine de cet intérêt tout spécial que présentent ces composés azotés aromatiques. Leur étude offre un certain nombre de caractéristiques séduisantes.

En premier lieu, la présence d'une paire d'électrons libres sur l'atome d'azote hybridé et trilié leur confère en général une grande oxydabilité qui se traduit quantitativement par un potentiel d'ionisation relativement faible. Par voie de conséquence, les potentiels à mettre en oeuvre pour réaliser leur oxydation au sein d'un solvant organique sont généralement faibles. C'est ainsi qu'un grand nombre d'amines aromatiques, d'hydrazines ou d'hétérocycles azotés aromatiques s'oxydent au-dessous d'un potentiel de 1 volt par rapport au système de ferrocène.

C'est là un avantage considérable. Les études pourront en effet être menées sans que les phénomènes ne soient perturbés par l'oxydation propre du solvant ou celle de l'électrolyte support. De même, l'eau résiduelle, qui demeure toujours dans les solvants les plus soigneusement deshydratés ne sera, elle-même, pas oxydée. On sera également affranchi de la formation des films d'oxydes superficiels de platine qui ne manquent pas de se former sur une électrode que l'on porte au-delà d'environ 1, 2 volt par rapport au système du ferrocène, toujours en raison de cette eau résiduelle. Et il suffit d'avoir tenté d'interpréter des enregistrements de voltammétrie cyclique lorsqu'ils se trouvent compliqués par la formation ou la réduction de ces films d'oxydes pour mesurer toute la valeur de ce détail.

Mais il y a plus: du fait de la conjugaison existant dans ces composés, il existe en général une délocalisation des électrons π de leur molécule qui a pour effet de stabiliser les divers intermédiaires se formant dans leur oxydation. C'est ainsi que le cation radical qui résulte d'une première étape monoélectronique de l'oxydation est assez souvent suffisamment stable pour être observé soit par des méthodes électrochimiques, soit par des méthodes spectroscopiques telles que la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Naturellement, cela est particulièrement vrai dans un solvant organique dans lequel ce réactif très nucléophile qu'est l'eau se trouve à faible concentration. Cette possibilité d'observer les intermédiaires issus des étapes primaires d'un processus électrochimique est des plus intéressantes lorsqu'il s'agit d'élucider les mécanismes des réactions chimiques qui accompagnent le ou les transferts d'électrons. C'est évidemment dans ce domaine de l'élucidation des mécanismes réactionnels que l'emploi des solvants organiques a offert le plus de possibilités nouvelles puisque, dans ces milieux, les réactions associées aux transferts d'électrons ne sont pas dominées soit par des attaques nucléophiles de l'eau, soit par ses propriétés acido-basiques.

Pour terminer cette liste d'avantage présentés par les composés azotés aromatiques, il faut noter que leur électrochimie est généralement peu sujette à des complications relevant de phénomènes d'adsorption. Là encore, c'est sans doute en grande partie à l'emploi des solvants organiques que nous devons d'éviter ce type de complications mais il semble aussi que ce soit un fait général que ces composés soient peu enclins à donner lieu à ces phéno-

mènes d'adsorption qui rendent très délicate, par exemple, l'étude des propriétés électrochimiques des composés phosphorés analogues.

Pour résumer toutes ces remarques générales, on pourrait donc dire que les composés aromatiques présentent au sein des solvants organiques un ensemble de propriétés dont il résulte que l'application des méthodes électrochimiques d'analyse à l'étude de leur oxydation sur électrode solide fournit en général des résultats expérimentaux dont l'interprétation est relativement aisée.

Par conséquent, cette étude contribue à coup sûr à augmenter notre connaissance des lois générales de l'électrochimie des substances organiques. Et cela à un niveau directement utilisable dans la réalisation de synthèses par voie électrochimique; je veux parler de synthèses logiquement menées grâce à une démarche intellectuelle qui se place à mi-chemin entre, d'une part, une certaine électrochimie organique qui se contente de déterminer avec plus ou moins de bonheur la nature des produits formés après un électrolyse effectuée simplement à l'aide de deux électrodes plongées dans un milieu dont le comportement est plus ou moins bien défini et, d'autre part, une électrochimie plus physicochimique, plus axée sur l'aspect théorique des phénomènes d'électrode et qui rebute généralement l'utilisateur éventuel qu'est le chimiste organicien. A mon sens, si l'électrochimie organique a un avenir, c'est en majeure partie grâce au développement de ce type de recherches se plaçant sur ce plan intermédiaire qu'elle pourra l'atteindre.

Je voudrais maintenant entrer un peu plus dans le détail du comportement électrochimique des composés azotés aromatiques en milieu solvant. A ce propos, ceux de mes lecteurs qui sont spécialisés dans le domaine de l'électrochimie organique voudront bien excuser quelques rappels plus ou moins élémentaires que je serai parfois tenté de présenter à l'intention de nos collègues non spécialistes, rappels qui me semblent d'ailleurs trouver leur place dans cette conférence qui constitue une introduction à cette partie du colloque centrée sur l'électrochimie organique.

Il est maintenant admis que l'oxydation de ces composés azotés aromatiques débute en général dans les solvants non aqueux par un transfert monoélectronique qui conduit à un radical cation plus ou moins stable.

Un bon exemple de ce type de transformation simple est fourni par la di-*p*-anisylamine (DPAA) oxydée sur platine dans le solvant nitrométhane².

La courbe voltampérométrique correspondante (*Figure 1*) a été obtenue avec une solution 2.10^{-3} molaire de DPAA dans le nitrométhane contenant, comme électrolyte indifférent, du perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} molaire. L'électrode est une électrode tournante à disque de platine poli et les potentiels sont repérés par rapport au système Ag/AgCl fonctionnant dans le solvant lui-même³. L'étude mathématique de cette courbe montre qu'il s'agit d'une oxydation monoélectronique contrôlée par la seule diffusion de l'amine. Ce résultat est confirmé par diverses méthodes électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, une technique sur laquelle je reviendrai, et qui montre également que le radical cation de cette oxydation est stable dans le milieu. En outre, un spectre de résonance paramagnétique électronique de ce radical cation peut être facilement obtenu² au cours d'une électrolyse effectuée directement dans la cavité résonante du spectromètre RPE selon une technique qui est décrite par ailleurs par le Dr Kastening.

En relation avec la formation du cation radical de la di *p*-anisylamine par oxydation au sein du nitrométhane, je voudrais discuter brièvement une application de ce résultat qui illustrera les possibilités qu'offre l'électrochimie en milieux non aqueux en matière d'analyse des processus réactionnels.

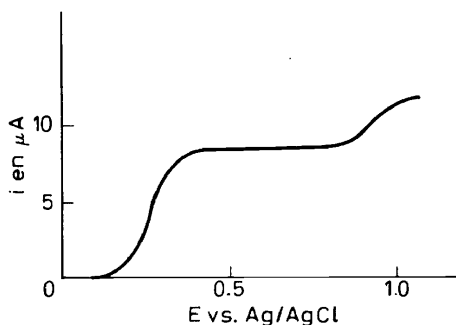
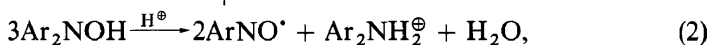
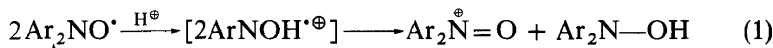


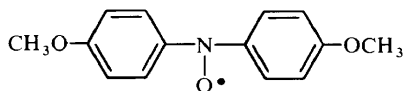
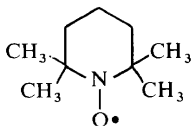
Figure 1. Courbe voltampérométrique de la di *p*-anisylamine 2.10^{-3} M dans le nitrométhane 10^{-1} M en perchlorate de tétraéthylammonium. Electrode tournante à disque de platine poli. Electrode de référence Ag/AgCl.

Il est bien connu que les radicaux nitroxydes qui sont des radicaux contenant le groupement fonctionnel $>N-O^{\bullet}$ sont très stables sauf en milieu acide. Selon Meyer et Reppe⁴, les nitroxydes aromatiques perdent leur paramagnétisme en milieu acide parce qu'ils sont transformés en cation oxoammonium et en l'amine correspondante selon l'ensemble de réactions qui s'écrit :



les seules espèces stables étant le cation oxoammonium $Ar_2N=O$ et l'amine protonée $Ar_2NH_2^{\oplus}$.

Néanmoins, récemment, deux formes protonées stables de radicaux nitroxydes ont été décrites, à savoir celle du tétraméthyl-2, 2, 6, 6 piperidine N-oxyle⁵ et celle du di *p*-anisylnitroxyde⁶.



Le second exemple était spécialement douteux car, selon les auteurs, la constante de couplage de l'atome d'azote était diminuée par la protonation. Ils donnent en effet 9,75 0e pour la forme neutre et 8,06 0e pour la forme protonée. Ce résultat est surprenant puisque, selon les auteurs eux-mêmes, le proton devait être fixé sur l'atome d'oxygène, ce qui devrait avoir pour effet d'augmenter la constante de l'azote et non pas de la diminuer :



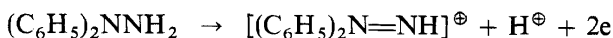
Une étude électrochimique de ce problème^{2,7} nous a permis de montrer que le radical observé lors de la dissolution du di *p*-anisylnitroxyde en milieu acide est le radical cation de la di *p*-anisylamine $\text{Ar}_2\text{NH}^{\oplus}$ et non pas le radical nitroxyde protoné $\text{Ar}_2\text{NOH}^{\oplus}$. Les spectres de RPE observés sur ces solutions acides et pendant l'oxydation électrochimique de l'amine ont en effet la même structure hyperfine et, de plus, la même constante gyromagnétique *g* égale à 2,0031†. Mais on peut alors se demander pourquoi l'on observe le radical cation de la di *p*-anisylamine dans les solutions acide de *p*-anisylnitroxyde. Il semble que l'on puisse dire, sur la base des résultats électrochimiques, que l'amine produite au cours des réactions de dégradation (1) et (2) pourrait être oxydée par le cation oxoammonium².

Nous venons de voir un exemple de composé azoté aromatique fournissant par oxydation un radical cation stable. Très souvent, cette espèce initiale n'est pas stable et sa formation transitoire ne peut être détectée, plus ou moins aisément, que par la RPE ou des méthodes électrochimiques variées telles que la voltammétrie cyclique. En ce qui concerne le bilan de l'oxydation électrochimique, on observe en général un ensemble complexe de réactions électrochimiques et chimiques successives qui peut se traduire par la mise en jeu de plusieurs électrons par molécule oxydée. Le détail de ce genre de processus complexes est discuté en particulier dans la conférence du Dr Jacq.

Je vais pour ma part présenter un cas dans lequel on observe le départ de deux électrons et d'un proton et la formation d'une espèce très réactive qui, évidemment, n'aurait pu être observée si l'oxydation avait été menée en milieu aqueux. Il s'agit de l'oxydation de la diphénylhydrazine (C_6H_5)₂NNH₂ dans l'acétonitrile qui donne naissance au cation diphényldiazénium [(C₆H₅)₂N=NH][⊕]. L'intervention de ce type de cation très instable avait déjà été postulée à propos des oxydations chimiques (et non pas électrochimiques) de certaines hydrazines disubstituées asymétriques^{8,9}.

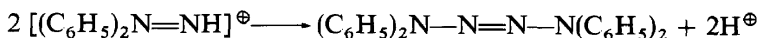
Mais, en fait, le seul sel de ce type de cations qui ait été observé à ce jour est le perchlorate de diméthylidiazénium [(CH₃)₂N=NH][⊕]ClO₄[⊖]. En général, on observe seulement les produits de dégradation de ces cations, c'est-à-dire les tétrazènes R₂N—N=N—NR₂ qui sont fréquemment obtenus avec de bons rendements à l'aide des réactions chimiques que j'ai citées précédemment.

D'une façon assez surprenante, il semble que l'oxydation des diarylhydrazines par voie électrochimique n'ait pas été étudiée jusqu'au travail que je vais brièvement décrire. Nous avons observé que dans l'acétonitrile, la diphényl-1, 1 hydrazine est oxydée en cation diphényldiazénium selon le bilan



† Au cours du colloque, le Dr H. R. Gersman a eu l'amabilité de nous indiquer qu'il était maintenant en accord avec notre conclusion.

Mais, en raison des propriétés basiques de la diphénylhydrazine elle-même, on observe en milieu non tamponné la dégradation du cation diazénium en tétraphényltétrazène selon la réaction



et en les produits résultant des transformations ultérieures de celui-ci¹⁰.

En milieu acide, au contraire, la diphénylhydrazine est préalablement protonée et son oxydation qui est encore possible donne naissance à une solution relativement stable du cation diphényldiazénium. Sur la *Figure 2*, on peut voir en 1 la courbe voltampérométrique que présente la diphényl-1, 1 hydrazine dans l'acétonitrile neutre non tamponné. La très faible vague

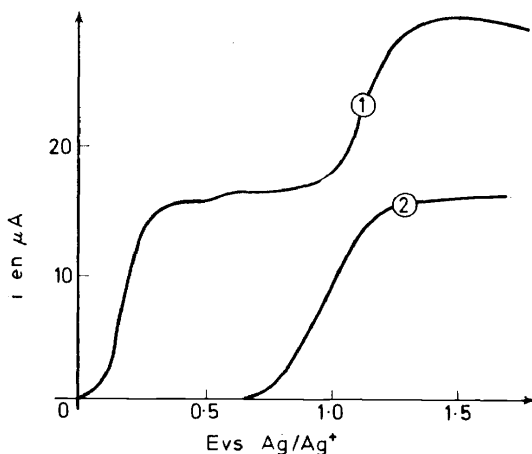


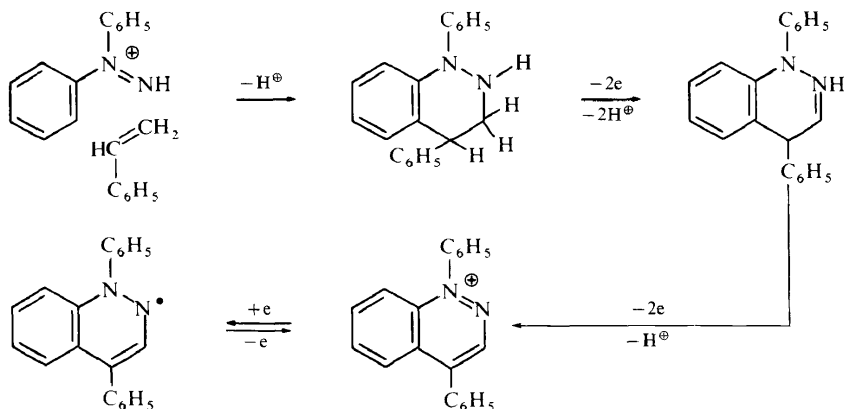
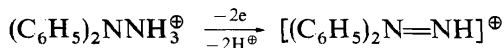
Figure 2. Courbes voltampérométriques de la diphénylhydrazine sur électrode de platine tournante. Solvant acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium. *Courbe 1:* Milieu neutre non tamponné. *Courbe 2:* Milieu $HClO_4$ environ 10^{-2} M.

apparaissant vers 0,5 volt est sans doute due à l'oxydation d'une association se produisant entre l'hydrazine et sa forme protonée¹¹. La courbe 2 correspond à la diphénylhydrazine en milieu acide. Dans ce milieu, une oxydation à potentiel contrôle sur le palier de la courbe voltampérométrique fournit la solution du cation diphényldiazénium.

Cette obtention du cation diphényldiazénium va donner l'occasion de montrer que l'électrochimie des composés azotés aromatiques ne permet pas seulement d'étudier ou de comprendre des processus réactionnels mais aussi de réaliser de véritables synthèses pouvant présenter un réel intérêt pour le chimiste organicien.

Sur le schéma ci-dessous, on voit, de nouveau, l'oxydation de la diphényl-1, 1 hydrazine protonée en cation diazénium. Celui-ci est un réactif très intéressant susceptible de réagir, par exemple, avec des dérivés éthyléniques. On a représenté ici la réaction avec le styrène qui conduit à la diphényl-1, 4 tétrahydro-1,2,3,4 cinnoline. Ce dernier composé qui peut lui-même être considéré comme une hydrazine peut être oxydé en deux étapes en un nouveau cation diazénium qui, cette fois-ci, est particulièrement stable puisqu'il s'agit

en fait d'un cation diphenyl-1,4 cinnolium possédant le caractère aromatique. Les trois composés ainsi



obtenus peuvent être isolés, analysés et leur structure peut être démontrée par les méthodes physiques habituelles de la chimie organique. C'est dire que l'on est bien en présence d'une méthode de synthèse^{1,2}.

Le cation cinnolinium, qui peut être isolé sous la forme de son perchlorate ou de son tétrafluoroborate, présente une intéressante réduction électrochimique en milieu solvant non aqueux. Il forme en effet avec son produit de réduction à un électron un système réversible et rapide. Ce produit de réduction est un radical neutre relativement stable en raison de son caractère de radical hydrazyle aromatique qui ne peut, certes, être isolé mais dont les propriétés en solution peuvent être étudiées à loisir.

Ainsi que je l'ai dit précédemment, chacun des trois dérivés de la cinnoline issus de la séquence de réactions représentée sur le schéma précédent peut être isolé et étudié séparément. Mais il est parfois intéressant d'étudier un tel ensemble de réactions sur une même solution, sans isolement de produits. Un tel procédé a l'avantage de permettre d'accumuler très rapidement un grand nombre d'informations. La *Figure 3*¹¹ illustre cette méthode de travail à propos des réactions que je viens de décrire. La courbe 1 est la courbe voltampéramétrique d'une solution acide de diphenyl-1,1 hydrazine. La courbe 2 est obtenue après l'oxydation complète en cation diphenyldiazénium, addition de styrène et neutralisation du milieu par un excès de base insoluble, c'est-à-dire une base qui ne risque pas d'intervenir dans les réactions d'électrode ultérieures. Ce peut être, par exemple, le carbonate de sodium anhydre. Cette courbe 2 représente donc l'oxydation de la tétrahydrocinnoline. Nous voyons qu'elle est formée d'une première vague dont le potentiel de demi-vague est d'environ 0,1 volt suivie de deux autres vagues. Celles-ci correspondent respectivement à l'oxydation du produit d'oxydation de la tétrahydrocinnoline, c'est-à-dire de la dihydrocinnoline, et à l'oxydation de la forme protonée de la tétrahydrocinnoline qui se forme

dans la couche de diffusion de l'électrode grâce aux protons libérés lors de la formation de cette dihydrocinnoline. Après une oxydation au potentiel contrôlé de 0,4 volt, la base insoluble étant toujours présente, on obtient une solution de la dihydrocinnoline et la courbe 3 qui est alors enregistrée correspond à l'oxydation de ce dérivé dihydro. Si une nouvelle oxydation est effectuée au potentiel contrôlé d'environ 1 volt, nous obtenons le cation cinnolinium et la courbe 4 représente sa réduction en le radical neutre correspondant. Les courbes 4 et 5 sont bien caractéristiques d'un système réversible et rapide.

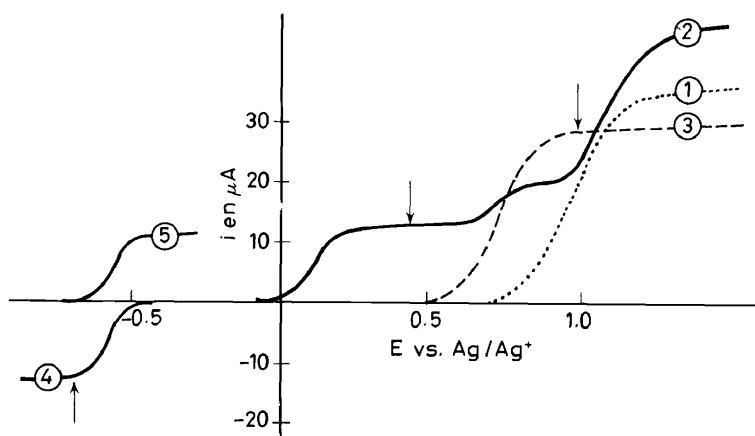


Figure 3. Courbes voltampérométriques sur électrode de platine tournante. Solvant acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium. Courbe 1: Diphényl-1,1 hydrazine en milieu acide. Courbe 2: Diphényl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 cinnoline. Courbe 3: Diphényl-1,2 dihydro-1,2 cinnoline. Courbe 4: Cation cinnolinium. Courbe 5: Radical correspondant. Les flèches verticales indiquent les potentiels contrôlés auxquels sont effectuées les électrolyses.

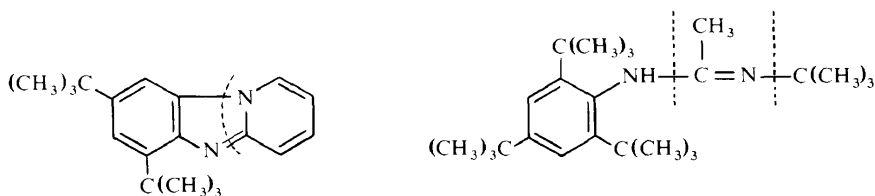
Je pense que cet ensemble de courbes voltampérométriques enregistrées, je le répète, sur une même solution illustre bien les possibilités d'études qu'offrent les dérivés azotés aromatiques.

Le dernier sujet que je voudrais aborder nous donnera un exemple de ces mécanismes réactionnels relativement complexes formés d'un ensemble de réactions chimiques et de réactions électrochimiques et qui sont assez caractéristiques de l'électrochimie organique. En outre, ceux de mes lecteurs qui ne sont pas spécialistes de l'électrochimie des substances organiques auront ainsi l'occasion de voir certaines des méthodes expérimentales et des modes de raisonnement qui sont actuellement utilisés pour élucider ces mécanismes.

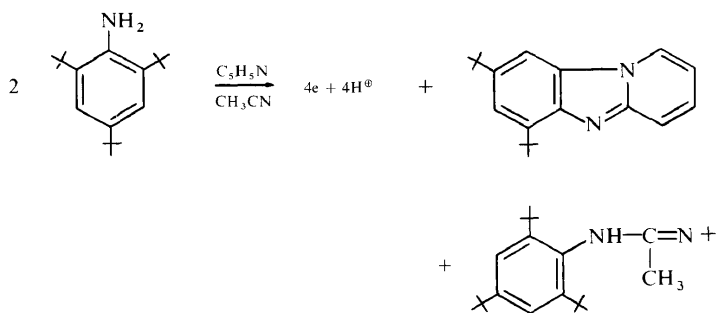
Ce sujet est relatif à l'oxydation de la tritertiobutyl-2,4,6 aniline que nous appellerons plus simplement TTBA dans la suite de cette conférence. Nous avons travaillé pendant assez longtemps sur cette amine car elle constitue un bon exemple de ces composés pour lesquels il est possible d'observer les intermédiaires de réactions et d'interpréter aisément les résultats fournis par les méthodes électroanalytiques. Les propriétés un peu spéciales de cette aniline trisubstituée résultent principalement de l'encombrement stérique

qui existe autour du groupe amino en raison de la présence des deux groupes tertibutyles en ortho. Mais nous avons également les propriétés particulières du groupe tertibutyle qui est, comme vous le savez, facilement éliminé sous forme de cation tertibutyle.

Nous avons déjà eu l'occasion, en plusieurs circonstances, de discuter de l'oxydation de cette amine^{13, 14} et je ne parlerai ici que de son oxydation dans l'acétonitrile en présence de pyridine. Cette oxydation conduit d'une façon assez hétérocyclique, le pyrido [1,2-a]benzimidazole, dans lequel on reconnaît la molécule de pyridine et celle de TTBA ayant perdu un groupe tertibutyle et, d'autre part, une amidine dans laquelle on retrouve la molécule de TTBA, un groupe tertibutyle et une molécule du solvant acétonitrile¹⁵.



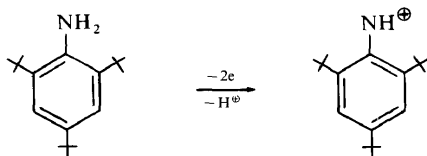
Nous pouvons supposer, naturellement, que le groupe tertibutyle figurant dans la molécule d'amidine est celui qui a été perdu par la molécule de TTBA lors de la formation du pyridobenzimidazole. Le bilan de la réaction peut alors s'écrire :



En réalité, la coulométrie d'une oxydation préparative conduisant à ces composés n'a pas la valeur théorique de deux faradays par mole de TTBA. On trouve en fait des chiffres voisins de 2,6 faradays par mole. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait suivant : le rendement en composé hétérocyclique est supérieur à la théorie (60% et non pas 50%), tandis que celui en amidine est trop faible (25% au lieu de 50%). Ce désaccord a sans doute pour origine une certaine perte de cation tertibutyle par sa réaction avec l'eau résiduelle du milieu ou sa déprotonation en isobutylène.

Le principal problème qui se pose revient à expliquer la formation du composé hétérocyclique. Je procéderai en deux étapes. Je montrerai tout

d'abord qu'il se forme dans un premier temps un cation résultant de la perte de deux électrons et d'un proton selon le schéma :



et, ensuite, que c'est la réaction de ce cation avec la pyridine qui conduit au composé hétérocyclique.

Parlons tout d'abord de la formation de ce cation. Dans l'acétonitrile neutre, non tamponné, et en absence de pyridine, la TTBA fournit sur électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique caractéristique d'une oxydation monoélectronique. Mais, par addition de pyridine, le courant limite de cette courbe voltampérométrique augmente et le nombre apparent d'électrons perdus par la molécule défini par le rapport

$$n_{\text{app}} = \frac{I_{\text{lim}} \leftarrow (\text{avec pyridine})}{I_{\text{lim}} \leftarrow (\text{sans pyridine})}$$

s'accroît et tend vers deux¹⁶.

Cette observation est caractéristique d'un nouveau mécanisme d'oxydation dans lequel il n'y a plus échange d'un seul mais de deux électrons. Il nous faut répondre maintenant à la question suivante: s'agit-il de deux transferts monoélectroniques successifs, c'est-à-dire d'un mécanisme que nous symbolisons par l'ensemble des lettres EE, ou bien de deux transferts monoélectroniques entre lesquels se place une transformation chimique, c'est-à-dire d'un mécanisme ECE? Résoudre ce type de problème revient fréquemment dans l'étude d'une réaction d'électrochimie organique.

Il est possible de montrer qu'il s'agit ici d'un mécanisme ECE en étudiant l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur le rapport n_{app} . On sait en effet que dans le cas d'un mécanisme EE, cette vitesse de rotation est sans influence sur n_{app} tandis que dans le cas d'un mécanisme ECE, si la vitesse de l'électrode augmente, l'espèce qui résulte du premier transfert monoélectronique et de la transformation chimique est de plus en plus éjectée hors de la surface de l'électrode. L'intensité du courant correspondant au second transfert électronique diminue donc et n_{app} tend vers l'unité¹⁷.

Nous avons observé en fait ce dernier comportement. Mais il nous faut maintenant élucider la nature de cette réaction chimique qui s'intercale entre les deux transferts électroniques de ce mécanisme ECE. La pyridine peut en effet intervenir selon deux modes de réactions: elle peut agir en tant que base de Brønstedt ou en tant que réactif nucléophile.

Nous avons plusieurs raisons de penser que la pyridine se comporte ici en tant que base et que la réaction C est simplement une réaction acide-base entre le radical cation issu du premier transfert d'électron et la pyridine à laquelle il cède un proton¹⁶.

Un premier argument en faveur de cette hypothèse est fourni par le résultat d'un enregistrement de voltamétrie cyclique, c'est-à-dire, je vous le rappelle,

d'un enregistrement qui représente la variation du courant traversant une électrode indicatrice immobile, cette fois-ci, et non plus tournante, tandis que son potentiel est modifié linéairement en fonction du temps tout d'abord vers les potentiels positifs puis vers les potentiels négatifs.

Sur la *Figure 4*¹⁶, la courbe 1 est relative à la TTBA seule en solution. On voit en réduction le pic relatif à la réduction du radical cation TTBA^{•⊕} formé pendant la première partie du balayage. La courbe 2 est obtenue avec la même solution après addition de pyridine. On n'observe plus la réduction

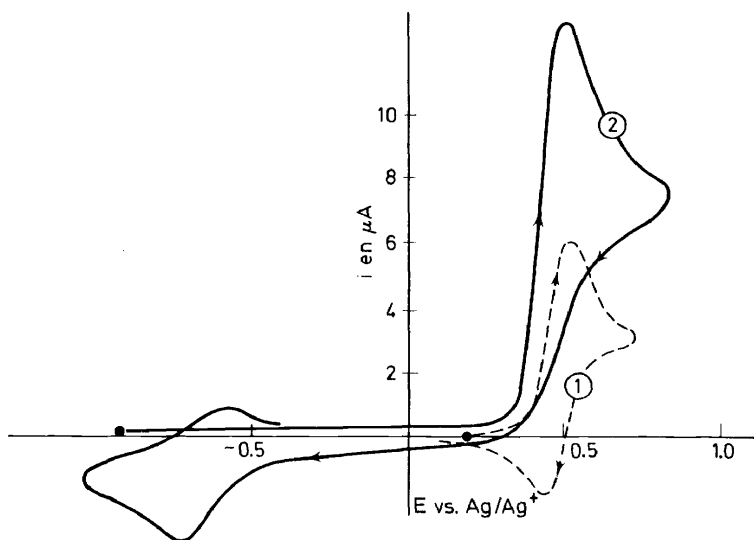


Figure 4. Voltammétrie cyclique d'une solution 2.10^{-3} M de tritertiobutyl-2,4,6 aniline sur électrode de platine. Solvant: acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium. *Courbe 1:* Milieu neutre (vitesse de balayage: $6,5 \text{ V.mn}^{-1}$), *Courbe 2:* En présence de pyridine 6.10^{-3} M (balayage triangulaire asymétrique; vitesses de 6,5 et $13,0 \text{ V.mn}^{-1}$).

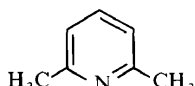
du radical cation et le pic anodique a augmenté d'intensité, ce qui traduit l'augmentation de n_{app} que nous avons déjà signalée à propos des courbes voltampérométriques ordinaires. A un potentiel plus négatif, apparaît un système réversible que l'on a pu identifier au système formé par la réduction du cation pyridinium issu de la fixation par la pyridine du proton perdu par le radical cation formé au cours de la première partie du balayage de potentiel.

Une autre méthode permettant de distinguer entre une réaction acide-base et une attaque nucléophile de la molécule de pyridine sur le radical cation issu du premier transfert électronique est basée sur le principe suivant¹⁸. Une réaction acide-base est généralement peu sensible à l'encombrement stérique; au contraire, une attaque nucléophile y est très sensible. Par conséquent, si nous ajoutons à la solution de TTBA avant le tracé de la courbe de voltammétrie cyclique l'un ou l'autre de deux dérivés de la pyridine qui ont sensiblement le même pK mais qui présentent des

encombrements très différents au voisinage de l'atome d'azote, la disparition du pic cathodique nécessitera la même quantité de réactif dans les deux cas s'il s'agit d'une réaction acide-base tandis qu'il faudra une concentration beaucoup plus élevée du dérivé encombré s'il s'agit d'une attaque nucléophile sur le radical cation. L'essai a été réalisé avec la pyridine elle-même et la lutidine-2,6 :



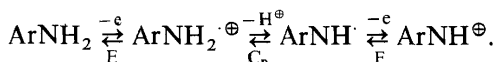
pK = 5,17



pK = 6,75

Les pK de ces deux bases sont assez voisins et nous avons constaté qu'il faut la même concentration des deux réactifs pour obtenir la disparition du pic cathodique du radical cation.

Il s'agit donc bien d'une réaction acide-base, de sorte qu'en reprenant le symbolisme proposé par Ebersson et Parker¹⁸, nous dirons qu'il s'agit d'un mécanisme EC_BE et non pas d'un mécanisme EC_NE. Le résultat de ce mécanisme est évidemment la formation d'un cation monovalent :



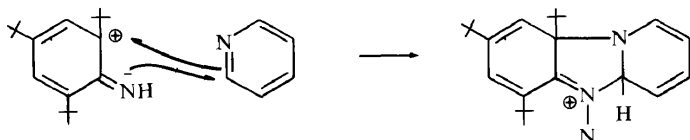
Il nous faut maintenant décrire les transformations que subit ultérieurement ce cation. Je ne donnerai à ce propos que les idées générales et les résultats¹⁶. Nous sommes aidés dans cette tâche par diverses observations expérimentales. Par exemple, aucun pic de réduction correspondant au cation ArNH[⊕] ne peut être observé en présence de pyridine quel que soit le domaine de potentiels dans lequel est effectuée la voltammétrie cyclique. Cela signifie que ce cation ArNH[⊕] réagit lui-même très rapidement avec la pyridine au voisinage de l'électrode pour donner une ou plusieurs espèces non électroactives. En outre, si, après son isolement et sa purification, on étudie les propriétés électrochimiques du pyrido [1,2-a]benzimidazole, on constate que ce composé est oxydable. C'est ainsi que sa courbe voltampérométrique enregistrée sur électrode de platine tournante présente une vague anodique ayant un potentiel de demi-vague de 0,84 V. Or, au cours d'un enregistrement de voltammétrie cyclique de la TTBA en présence de pyridine, on n'observe aucun pic anodique correspondant à cette oxydation quel que soit le domaine de potentiel exploré. C'est donc que ce pyrido [1,2-a]benzimidazole se forme au sein de la solution par une réaction relativement lente et non pas à la surface de l'électrode comme se faisait, par exemple, la déprotonation du radical cation issu du premier transfert électronique.

Une autre observation importante est la suivante : si nous remplaçons la pyridine par la lutidine-2,6 ou même simplement par la méthyl-2 pyridine, une électrolyse préparative ne fournit pas les pyridobenzimidazoles correspondants bien que, comme nous l'avons vu, le cation ArNH[⊕] soit encore formé à l'anode. On peut donc en conclure que si la pyridine intervient bien

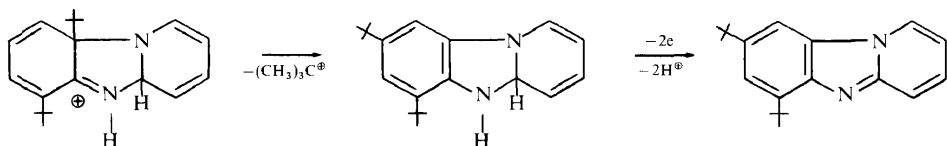
DES COMPOSES AROMATIQUES AZOTES

en tant que base dans les premières étapes de la réaction, elle agit par contre en tant que nucléophile dans la suite du processus réactionnel puisque l'encombrement stérique que l'on crée sur sa molécule s'oppose à l'obtention du pyridobenzimidazole.

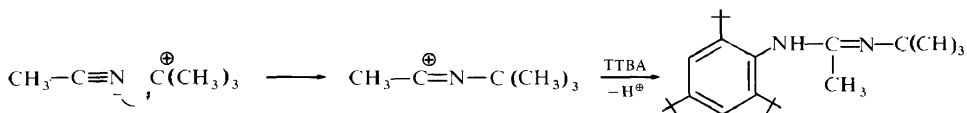
Sur la base de ces observations et de quelques autres qu'il serait trop long de développer ici, on peut proposer le mécanisme suivant :



Le cation ArNH^{\oplus} qui est écrit ici sous sa forme mésomère subit une attaque nucléophile de la part de la molécule de pyridine. Mais il s'agit d'une attaque particulière que nous devons écrire sous la forme d'une réaction concertée faisant intervenir un état intermédiaire cyclique. Nous sommes contraints de faire appel à ce type de réaction pour expliquer qu'avec la pyridine, nous n'obtenions aucun produit de réaction correspondant à une attaque en para sur la molécule du cation ArNH^{\oplus} alors que des nucléophiles comme l'eau ou le méthanol ne fournissent que ces seuls produits de substitution en para¹³. Cette attaque nucléophile concertée conduit à une espèce chargée. Celle-ci perd un cation tertiobutyle pour conduire au dérivé dihydro qui, finalement, subit à son tour une oxydation biélectronique accompagnée de la perte de deux protons que facilite une aromatisation concomitante en pyridobenzimidazole :



Quant au mécanisme conduisant à l'amidine qui est obtenue à côté du composé hétérocyclique, il s'agit d'une réaction du type réaction de Ritter dans laquelle le cation tertiobutyle perdu par l'espèce chargée intermédiaire réagit avec le solvant acétonitrile. Mais cette réaction de Ritter se termine ici par une intervention de cet agent nucléophile qu'est la TTBA elle-même :



Nous avons naturellement un certain nombre d'autres résultats en faveur de ces mécanismes mais je ne voudrais pas prolonger plus avant cet exposé. J'espère néanmoins avoir donné dans cette conférence d'introduction quelques aperçus sur les problèmes et les démarches actuels de l'électro-

chimie organique et avoir fait sentir combien l'utilisation des solvants non aqueux a modifié cette discipline par la possibilité qu'ils offrent de mieux connaître les intermédiaires et espèces instables qui peuvent intervenir dans les mécanismes réactionnels.

Bibliographie

- ¹ N. L. Weinberg et H. R. Weinberg. *Chem. Rev.* **68**, 449 (1968).
- ² G. Cauquis, H. Delhomme et D. Serve, résultats non publiés.
- ³ G. Cauquis et D. Serve. *Bull. Soc. Chim. France* 302 (1966).
- ⁴ Voir, par exemple, A. D. Forrester, J. M. Hay et R. H. Thomson. *Organic Chemistry of Stable Free Radicals* p. 225 Academic Press, Londres (1968).
- ⁵ B. M. Hoffman et T. B. Eames. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2169 (1969).
- ⁶ H. Hogeveen, H. R. Gersman et A. P. Praat. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1063 (1967).
- ⁷ G. Cauquis et D. Serye. *Tetrahedron Letters*, 17 (1970).
- ⁸ S. Hunig et coll. *Angew. Chem.* **74**, 818 (1962).
- ⁹ W. R. McBride et E. M. Bens. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5546 (1959).
- ¹⁰ G. Cauquis et M. Genies. *Tetrahedron Letters*, 2903 (1970).
- ¹¹ G. Cauquis et M. Genies, résultats non publiés.
- ¹² G. Cauquis et M. Genies. *Tetrahedron Letters*, 3403 (1970).
- ¹³ G. Cauquis, G. Fauvelot et J. Rigaudy. *Bull. Soc. Chim. France* 4928 (1968).
- ¹⁴ Voir, en particulier, les comptes rendus du symposium on the Synthetic and Mechanistic Aspects of Electroorganic Chemistry, Durham, North Carolina, 14-16 Octobre 1968.
- ¹⁵ J. -J. Basselier, J. -L. Cros et G. Cauquis. *Chem. Comm.* 1171 (1969).
- ¹⁶ G. Cauquis et J. -L. Cros. *Bull. Soc. Chim. France*, à paraître.
- ¹⁷ Voir, par exemple, R. N. Adams. *Electrochemistry at Solid Electrodes* M. Dekker, Inc., New York, 1969.
- ¹⁸ V. D. Parker et L. Ebersson. *Tetrahedron Letters* 2839 (1969).