

## RÉDUCTION PAR VOIE DIRECTE ET INDIRECTE DE QUELQUES p-TOLUÈNE SULFONAMIDES

L. CHIRCHI, K. BOUJLEL

Laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie, Département de chimie,  
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.

(Soumis en mars 1992, accepté en juin 1992)

### RESUME

Les radicaux anions organiques, stables dans les milieux de faible acidité, peuvent réduire indirectement certaines p-toluène-sulfonamides secondaires par coupure de la liaison azote-soufre. Afin de mieux comprendre ce comportement nous discuterons les courbes  $i = f(E)$ , obtenues par voltammétrie cyclique et nous présenterons les valeurs des constantes cinétiques calculées à partir de la mesure du courant catalytique.

### ABSTRACT

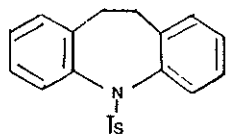
Cathodic cleavage of some tosylamides of particular interest, by electron carriers between the cathode and the solution is reported. Using a proper choice of some sulfonamides, it is shown that the chemical reaction subsequent to the electron transfer can be the rate determining step. On the other hand we have established that the catalytic peak current was divided into two peaks when the catalytic effect was strong. Standard potential is also determined for some of these compounds.

### INTRODUCTION

Les réactions de catalyse rédox en phase homogène ont été largement développées et concernent des substrats pouvant subir une désactivation rapide du radical anion soit par une réaction de coupure, de protonation ou de dimérisation (réf. 1).

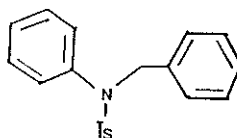
Les sulfonamides constituent ainsi d'excellents composés pouvant être réduits directement (réf. 2, 3) ou indirectement (réf. 4) dans la mesure où il a été démontré que leur réduction conduit à la coupure de la liaison azote-soufre.

Le présent travail s'intéresse à la réduction par voie indirecte des sulfonamides I dérivant d'amines secondaires, et nous a permis de mettre en



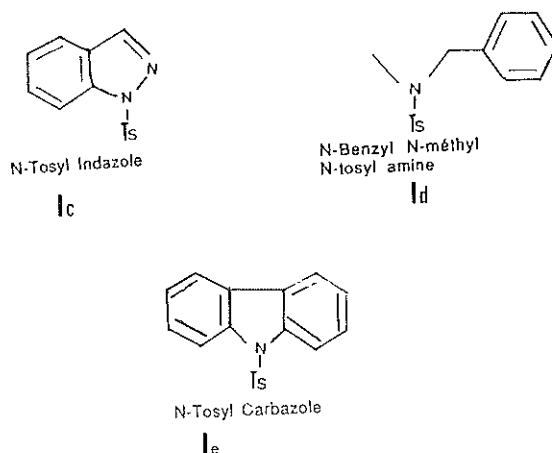
N-Tosyl Iminodibenzyl

Ia



N-Benzyl N-phényl  
N-tosyl amine

Ib



évidence, d'une part, la possibilité d'observer un dédoublement du pic catalytique et, d'autre part, de montrer que la réaction chimique de désactivation du radical anion, subséquente au transfert d'électron en phase homogène, peut dans certaines conditions, contrôler cinétiquement le processus de catalyse rédox.

Les développements récents de la théorie de la catalyse rédox (réf. 5) ont prévu ces deux aspects, mais les exemples de couple catalyseur-substrat se rapportant à ces deux points sont rares (réf. 6) malgré le nombre sans cesse croissant de publications se rapportant à la réduction et l'oxydation par voie indirecte.

## II. PARTIE EXPERIMENTALE

Le solvant utilisé est le N,N-diméthylformamide (DMF) séché sur sulfate de magnésium et purifié par distillation sous pression réduite. Il est conservé sur alumine préalablement activée à 400°C pendant huit heures. Le tétrabutylammonium perchlorate d'origine Fluka est utilisé comme électrolyte support à des concentrations de 0,1 M.

Les paratoluènesulfonamides ont été synthétisés en faisant réagir le chlorure de p-toluène sulfonyl sur l'amidure préparé par action de la pyridine sur l'amine correspondante.

Les voltammogrammes ont été enregistrés au moyen d'un potentiostat P.A.R. type MODELE 362 couplé à une table traçante du type X, Y SEFRAM. L'électrode de travail est une électrode à goutte stationnaire de mercure hémisphérique, la référence est formée par le système Ag/AgI/1<sup>-</sup>0,1 M dans le DMF et la contre-électrode est en carbone vitreux.

Les courbes  $i = f(E)$  enregistrées par voltammétrie cyclique, dans les conditions citées ci-dessus montrent, pour tous les substrats étudiés, l'existence d'un seul pic de réduction irréversible et biélectronique (les potentiels de pics

sont donnés dans le tableau 1).

Tableau 1 : Potentiels de pic de réduction de quelques p-toluènesulfonamides I, dans le DMF, TBAP 0,1 M sur électrode de mercure stationnaire par rapport à Ag/AgI<sup>-</sup> 0,1 M dans le DMF.  $v = 0,1$  V/s

Substrats	$E_p$ (V)
<u>Ia</u>	- 1,75
<u>Ib</u>	- 1,80
<u>Ic</u>	- 1,45
<u>Id</u>	- 1,87
<u>Ie</u>	- 1,48

La benzoyl-4 pyridine ( $E^\circ = -1,12$  V, Ag/AgI/I<sup>-</sup> 0,1 M dans le D.M.F. comme référence) ; la benzoyl-2 pyridine ( $E^\circ = -1,15$ ) ; la benzoyl-3 pyridine ( $E^\circ = -1,30$  V) ; la méthyl-2 naphtyl cétone ( $E^\circ = -1,48$  V) ; la phénylcyclohexyl cétone ( $E^\circ = 1,56$ ) ; le benzoate de phényle ( $E^\circ = 1,58$  V) ; la phenyl-terbutyl cétone ( $E^\circ = -1,68$  V) ; l'isoquinoléïne ( $E^\circ = -1,72$  V) et le trans-stilbène ( $E^\circ = -1,73$  V) ont été utilisés comme transporteur d'électrons en phase homogène et sont d'origine commerciale (FLUKA).

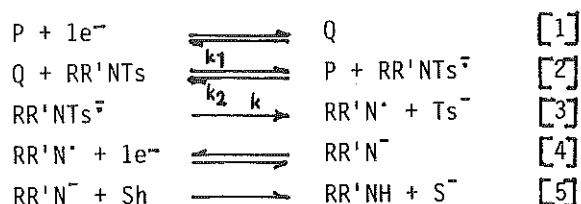
### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### A. Analyse des courbes intensités-potentiel

Les réactions de réduction par voie indirecte impliquent des intermédiaires chargés (tels que les radicaux-anions ou les dianions) qui sont stables en milieu de faible acidité.

Ainsi la courbe  $i=f(E)$  du benzoyl-4 biphenyle utilisé comme médiateur (symbolisé par P dans ce qui suit) laisse apparaître (Fig. 1) que le premier transfert d'électron relatif à ce substrat est réversible. Le radical-anion du médiateur (symbolisé par Q) est par conséquent peu réactif, soit vis-à-vis des impuretés protonantes, difficiles à éliminer, soit qu'il donne lieu à de faibles cinétiques de dismutation.

En présence de concentrations croissantes de N-Tosyl Indazole Ic, on note une augmentation du courant de pic cathodique du médiateur et une diminution voire même une disparition du pic anodique correspondant à la réoxydation du radical-anion du benzoyl-4 biphenyle. Ces observations sont donc compatibles avec un mécanisme du type "catalyse rédox" où on a une régénération continue du médiateur en solution.



SH (impureté protonnante)

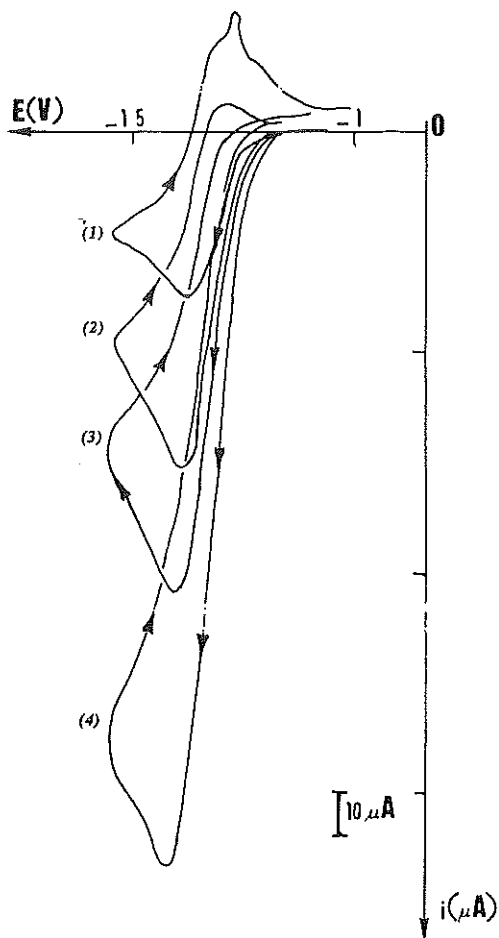


Figure 1 : Voltammétrie cyclique de la 4-benzoylbiphényl en présence de quantités croissantes de N-tosyl Indazole  $I_c$  dans le D.M.F. T.B.A.P.  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  ; référence  $\text{Ag/AgI/I}^-$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$   $v = 100 \text{ mV/s}$

$$\delta = \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Mediateur}]}$$

- (1)  $\delta = 0$       (2)  $\delta = 1$       (3)  $\delta = 2$       (4)  $\delta = 5$

En utilisant des médiateurs, dont le potentiel normal rédox est de plus en plus proche du potentiel de pic de réduction du substrat, nous avons pu vérifier que l'efficacité catalytique du médiateur défini par le rapport  $i_p/i_p^\circ$ , (où  $i_p^\circ$  représente le courant de pic du médiateur seul et  $i_p$  le courant de pic du médiateur en présence du substrat) est d'autant plus importante que  $\Delta E$  est faible ( $\Delta E = E_{p/Q}^\circ - E^{pic} \text{ substrat}$ ); cependant nous avons constaté que quand  $\Delta E$  devient trop faible la morphologie de la courbe  $i = f(E)$  change.

Ainsi le voltammogramme relatif à la réduction du N-Tosyl carbazole  $I_e$  par le radical-anion de la méthyl-2 naphtylcétone (Fig. 2) fait apparaître un dédoublement du pic de réduction du médiateur qui apparaît à des facteurs d'excès faibles ( $\delta = \frac{[\text{substrat}]}{[\text{médiateur}]}$ ) et d'une manière plus nette à de faibles vitesses de balayage.

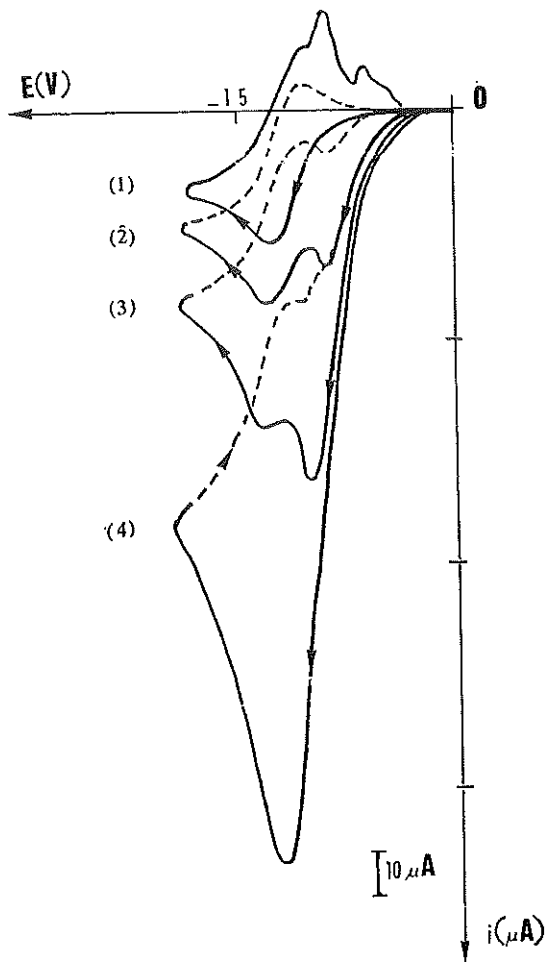


Figure 2 : Voltammétrie cyclique de la méthyl-2 naphtyl cétone en présence de quantités croissantes de N-tosyl carbazole  $I_e$  sur électrode de mercure stationnaire dans le D.M.F. T.B.A.P.  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  ; référence : Ag/AgI/ $I^-$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $v = 100 \text{ mV/s}$ .  $\alpha = [\text{substrat}] / [\text{Médiateur}]$   
(1)  $\alpha = 0$  (2)  $\alpha = 1$  (3)  $\alpha = 2$  (4)  $\alpha = 5$

Ce dédoublement de pic laisse penser que le pic catalytique se développe à des potentiels plus positifs que ceux correspondant au médiateur. En effet, si la constante de vitesse  $k_1$  est très grande ( $k_1 \gg k_2 C^o_p$ ), la réduction du médiateur à l'interface électrode-solution est facilitée par la réaction de transfert d'électron en phase homogène [2] qui consomme très rapidement la forme réduite du médiateur. Tout se passe comme si on assistait à la réduction du substrat par le médiateur (d'où l'apparition du premier pic). Quand le potentiel de l'électrode atteint des valeurs proches de  $E^o_{P/Q}$  et que l'espèce P n'est pratiquement pas consommée, puisqu'elle est rapidement régénérée, elle se réduit alors à l'électrode d'où l'apparition du deuxième pic de réduction.

Notre interprétation est corroborée par le fait que le dédoublement de pic est beaucoup plus net à faible vitesse de balayage ce qui permet un accroissement du gradient de concentration du médiateur pendant l'intervalle de temps

alloué à l'enregistrement des courbes intensité-potentiel.

### B. Détermination des paramètres cinétiques

La détermination des différentes constantes cinétiques peut se faire expérimentalement à partir de la mesure du rapport ( $i_p/i_p^0$ ) et des courbes théoriques publiées par Savent et al (réf. 5).

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour le N-Tosyliminodibenzyl **Ie** et le N,N,N benzyl phenyl tosylamine **Ib** (tableau 2 et 3) méritent d'être discutés. En effet nous avons constaté que quand  $C_p^0 < 5 \cdot 10^{-4}$  M pour **Ia** et  $C_p^0$  à  $\alpha$  constant.

Tableau 2 : Réduction du N-phényl N-tosyl benzylamine (**Ib**) par le radical anion de la cyclohexyl-phenyl-cétone sur électrode de mercure stationnaire dans le D.M.F.-T.B.A.P.  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  
référence : Ag/AgI/ $I^-$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

$C_p^0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	1	2	5	1	2	5	1	2	5
$i_p/i_p^0$	0,75	0,48	0,31	0,81	0,53	0,34	0,92	0,61	0,37
$k_1$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1660	1660	2089	1145	1145	1256	726	693	693
log $k_1$	3,22	3,22	3,31	3,05	3,05	3,09	2,86	2,84	2,81
$C_p^0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
	1	2	5	1	2	5	1	2	
$i_p/i_p^0$	0,99	0,70	0,46	0,91	0,66	0,40	0,90	0,66	
$k_1$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	501,3	575,6	501,3	208,4	198,4	18,15	9,14	9,14	
log $k_1$	2,70	2,76	2,70	2,31	2,29	1,25	0,96	0,96	

Tableau 3 : Réduction du N-tosyl iminodibenzyl (**Ia**) par le radical anion du benzoate de phenyl sur l'électrode de mercure stationnaire dans le D.M.F.-T.B.A.P.  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , référence : Ag/AgI/ $I^-$ ,  
 $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

$C_p^0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$		
	1	2	5	1	2	1	2		
$i_p/i_p^0$	0,65	0,37	0,22	0,77	0,50	0,85	0,53		
$k_1$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	776,2	812,8	870,9	891,2	891,2	870,9	870,9		
log $k_1$	2,89	2,91	2,94	2,95	2,95	2,94	2,94		
$C_p^0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	1	2	5	1	2	5	1	2	5
$i_p/i_p^0$	0,59	0,33	0,22	0,62	0,38	0,22	0,61	0,38	0,22
$k_1$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	24,54	33,88	47,86	36,23	45,61	18,24	12,62	16,63	14,43
log $k_1$	1,39	1,53	1,68	1,55	1,65	1,26	1,10	1,22	1,16

certaines particularités (Fig. 3).

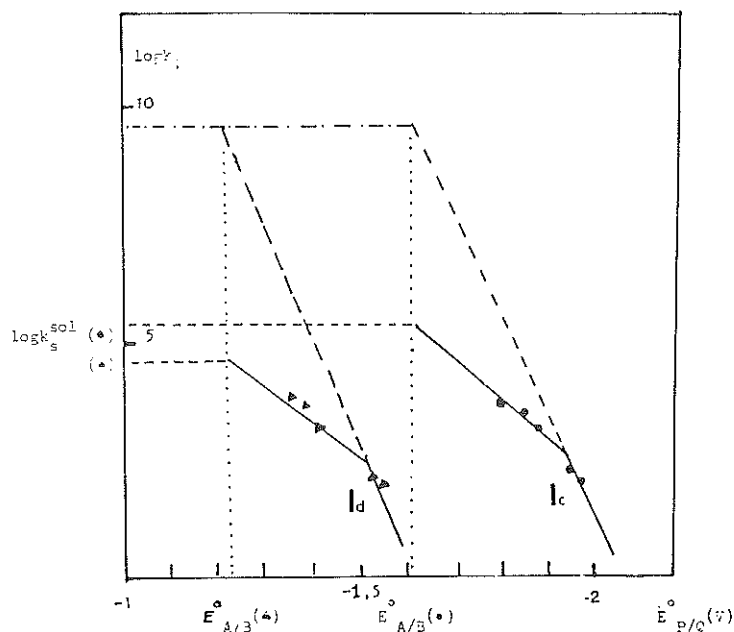


Figure 3 : Variation de la constante cinétique  $k_1$  de la réaction de transfert électronique en phase homogène (dans le sens direct) en fonction du potentiel normal  $E^\circ_{P/Q}$  du couple catalyseur pour le N-tosyl indazole **1c** et pour le N-méthyl N-tosyl benzylamine **1d**.

Milieu D.M.F., T.B.A.P. 0,1M. Réf. Ag/AgI/1<sup>-</sup> 0,1M.

Médiateur : Benzoyl 4-pyridine, Benzol 2-pyridine, Benzoyl 3-pyridine, Acénaphène, Benzoyl 4-Biphényle, ter Butyl-Phényl-Cétone trans stilbène, Isoquinoléïne, Benzoate de phényl, Cyclohexyl-phényl cétone.

Ainsi on remarque que quand  $\Delta E$  décroît, la progression de  $\log k_1$  n'est plus linéaire. Ce ralentissement relatif de  $k_1$  est provoqué par l'existence d'une processus d'activation lié au transfert d'électrons en solution. La détermination de  $E^\circ_{A/B}$  devient possible en prolongeant la droite  $\log k_1 = f(E^\circ_{P/Q})$  (transfert d'électrons sous contrôle diffusionnel) jusqu'à son intersection avec la droite  $\log k_1 = \log k_{dif}$ . Pour les grosses molécules la valeur de  $k_{dif}$  est estimée à  $5 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (réf. 7).

Les valeurs obtenues sont compatibles avec les structures des produits et confirment que le N-tosyl indazol **1c** est plus facilement réductible que le N-tosyl amine **1d** et le N-tosyl carbazole **1e** et ce en raison d'une délocalisation des électrons par conjugaison.

## REFERENCES

1. J. Simonet et G. LÉ Guillanton ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1985, 180.
2. L. Horner et H. Newman ; Chem. Ber., 1965, 98, 3462.
3. L. Horner et R. Singer ; Singer ; Chem. Ber., 1968, 101, 3329.
4. R. Kossai, G. Geminet et J. Simonet ; Tetrahedron Lett., 1979, 1059.
5. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat et J. M. Saveant ;

- J. Electroanalyt. Chem., 1978, 87, 39 et 1978, 87, 55 et 1978, 88, 43.
6. C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'halla  
et J. M. Saveant ; J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 3806.
7. H. Kojima et A. J. Bard ; J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6317.
8. C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat et J. M. Saveant -  
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 3431.