

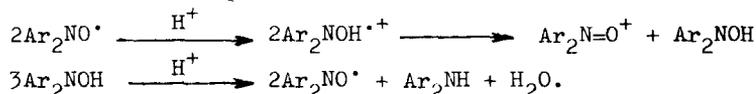
L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA DI p-ANISYLAMINE
ET LA NATURE DES SOLUTIONS ACIDES DE DI p-ANISYLNITROXYDE

par Georges CAUQUIS et Denis SERVE

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,
Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble (France)

(Received in France 28 October 1969; received in UK for publication 4 December 1969)

La dissolution d'un radical nitroxyde dans un milieu acide entraîne en général la destruction du centre paramagnétique. Celle-ci a été attribuée (1) à une dismutation de la forme protonée du radical qui peut conduire selon MEYER et REPPE (2), dans le cas des nitroxydes aromatiques, à un cation oxoammonium et à l'amine correspondante :



A notre connaissance, les deux seuls radicaux nitroxydes pour lesquels on ait décrit une forme protonée stable sont le di p-anisylnitroxyde (3) et le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine N-oxyle (4). En fait, on relève une certaine contradiction entre ces deux publications. En effet, si l'on admet avec leurs auteurs que la protonation a lieu sur l'atome d'oxygène du groupe N-oxyle, on doit observer une augmentation de la constante de couplage de l'atome d'azote lors du passage à la forme protonée. Or, s'il en est bien ainsi pour le radical pipéridinique (a_N est égal respectivement à 15,87 G et à 21,8 G pour la forme neutre et pour l'acide conjugué) (4), le radical aromatique présenterait la variation inverse, la constante a_N passant de 9,75 G (5) à 8,06 G (3) lors de la fixation du proton. D'autre part, la valeur de 9,56 G qui a été attribuée au proton fixé sur le radical di p-anisylnitroxyde semble élevée par rapport à celle du proton fixé sur le radical pipéridinique qui est de 3,3 G.

Une étude des propriétés électrochimiques de la di p-anisylamine (DPAA) qui est en cours (6) nous a donné l'occasion de montrer que l'espèce radicalaire identifiée à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) dans les solutions de di p-anisylnitroxyde dans l'acide trifluoroacétique (3) est en fait, très vraisemblablement, le radical cation de cette amine, c'est-à-dire $\text{Ar}_2\text{NH}^{\bullet+}$ ($\text{Ar} = \text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$), et non pas le radical protoné $\text{Ar}_2\text{NOH}^{\bullet+}$, comme cela avait été avancé.

Dans le nitrométhane 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium, la DPAA présente sur électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique ⁽⁷⁾ comportant en oxydation trois vagues dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de 0,91, 1,50 et 2,25 V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/AgCl ⁽⁸⁾. La première de ces vagues qui sera seule envisagée ici correspond au transfert rapide d'un électron contrôlé par la diffusion ⁽⁷⁾. Ce dernier résultat est confirmé par un enregistrement de voltamétrie cyclique ⁽⁷⁾ qui montre en outre que le radical cation $Ar_2NH^{\cdot+}$ issu de ce transfert est stable dans ce milieu, même pour des teneurs en eau résiduelle de l'ordre de 5.10^{-3} M. Une oxydation sur cette première vague au potentiel contrôlé de 1,20 V présente une coulométrie d'un faraday par mole de DPAA initiale et le tracé de la courbe voltampérométrique de la solution verte ainsi obtenue met en évidence la présence d'une espèce constituant avec l'amine un système oxydoréducteur rapide. Cette production quantitative du cation radical de la DPAA est confirmée par la spectrophotométrie d'absorption ultraviolette et visible réalisée au cours d'une électrolyse menée dans l'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium. On note la présence d'un point isobestique à 316 nm et l'apparition des maxima à 762, 356 et 272 nm qui ont déjà été attribués ⁽⁹⁾ au tétrachloroantimonate du même radical cation dispersé dans le bromure de potassium.

Le spectre R.P.E. obtenu au cours d'une électrolyse réalisée dans le nitrométhane à l'aide d'une cellule d'électrolyse traversant la cavité résonnante du spectromètre ⁽⁷⁾ ne se distingue de celui qui fut attribué au nitroxyde protoné ⁽³⁾ que par une résolution légèrement atténuée. Il s'analyse néanmoins avec les mêmes constantes de couplage bien qu'il ait été obtenu dans un milieu différent. La modification que subit ce spectre lors de l'addition d'eau lourde à la solution montre la présence d'un proton aisément échangeable.

La déformation que subit la courbe voltampérométrique d'une solution de DPAA dans le nitrométhane lors de l'addition d'un acide tel que l'acide trifluoroacétique montre ⁽⁶⁾ que, dans le milieu ainsi réalisé, l'oxydation de l'amine est précédée par une déprotonation dont la cinétique contrôle l'ensemble du processus d'oxydation. Une oxydation à potentiel contrôlé sur la première vague n'en fournit pas moins, de nouveau, le radical cation $Ar_2NH^{\cdot+}$ qui est également stable dans ces conditions. Le spectre R.P.E. de la solution est identique à celui qui est observé en milieu neutre mais sa résolution qui est meilleure dans ce milieu acide devient alors semblable à celle qui a été obtenue par ⁽³⁾.

En fait, cette oxydation de la DPAA dans les mélanges de nitrométhane et d'acide trifluoroacétique débute avant même qu'aucune électrolyse ne soit entamée. En effet, une solution 10^{-3} M de cette amine dans le mélange CH_3NO_2 - CF_3COOH 80/20 désoxygéné à l'argon développe lentement un paramagnétisme qui se traduit par un spectre identique à celui du radical cation. Ce résultat est évidemment à rapprocher de l'obtention du radical cation du thianthrène en milieu acide tri-

fluoroacétique pur (¹⁰) ou de celui de divers hydrocarbures aromatiques dans le mélange équimoléculaire $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ (¹¹) que l'on observe même lorsque des précautions ont été prises pour éliminer l'oxygène de la solution. Il est à distinguer, par contre, du mode d'obtention du même radical cation lors de la dissolution du di p-anisylnitroxyde dans l'acide trifluoroacétique ou dans le mélange $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ désoxygénés car, dans ce cas, l'apparition du nouveau spectre R.P.E. est instantanée.

La nature de l'espèce oxydante responsable de ce passage rapide au radical cation de l'amine peut être, éventuellement, le cation oxoammonium qui est issu avec l'amine de la dismutation du nitroxyde. Cette question fait l'objet d'un travail en cours. Notons seulement ici que la spectroscopie d'absorption et le tracé des courbes voltampérométriques permettent bien de mettre en évidence la présence de ce cation oxoammonium et de l'amine protonée dans les solutions acides de di p-anisylnitroxyde.

L'ensemble de ces résultats semble lever la contradiction que nous signalions plus haut et il s'accorde en outre avec la remarque de HOFFMAN et de EAMES (⁴) qui notent que le radical tétraméthyl-2,2,6,6 piperidine N-oxyle dont ils ont pu observer la protonation dans les solutions de chlorure d'aluminium dans le chlorure de méthylène est immédiatement détruit au contact de l'acide trifluoroacétique dans lequel le di p-anisylnitroxyde aurait simplement été protoné. Il n'est pas exclu que la forme protonée du di p-anisylnitroxyde puisse être mise en évidence dans ces solutions d'acides de LEWIS dans les solvants organiques.

Il faut noter enfin que la valeur de 8,06 G qui est en définitive la constante de couplage de l'azote dans le radical cation de la DPAA et la valeur de 2,0031 de la constante gyromagnétique se placent convenablement par rapport aux mêmes constantes du radical neutre $\text{Ar}_2\text{N}^\bullet$ de la DPAA et du nitroxyde $\text{Ar}_2\text{NO}^\bullet$ correspondant. C'est ce que fait ressortir le tableau ci-joint qui présente les mêmes données pour les dérivés de la phénothiazine qui ont été choisis à titre de comparaison.

Composé	Radical cation		Radical neutre		Nitroxyde*	
	a_N	g	a_N	g	a_N	g
di p-anisyl amine	8,06(¹²)	2,0031(¹²)	8,49(¹³)	2,0034(¹³)	10,91(⁵)	2,0054(⁵)
Phénothiazine	6,52(¹⁴)	2,0051(¹⁴)	7,06(¹⁴)	2,0053(¹⁴)	9,63(¹⁵)	2,0057(¹⁶)

* Valeurs de a_N déterminées sur une solution éthanolique.

REMERCIEMENTS : Nous remercions Monsieur H. LEMAIRE qui a attiré notre attention sur les anomalies présentées par les constantes de couplage attribuées au di p-anisylnitroxyde protoné.

BIBLIOGRAPHIE ET REFERENCES :

- (1) A.D. FORRESTER, J.M. HAY et R.H. THOMSON, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, Londres, 1968, p. 225.
- (2) K.H. MEYER et W. REPPE, *Ber.*, 54B, 327, (1921).
- (3) H. HOGEVEEN, H.R. GERSMAN et A.P. PRAAT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1063, (1967). L'intervention du radical di p-anisylnitroxyde protoné dans certaines réactions d'oxydation avait déjà été postulée par A.A. MEDZHIDOV, A.L. BUCHACHENKO et M.B. NEIMAN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 161, 878, (1965) ; Trad. angl. p. 292.
- (4) B.M. HOFFMAN et T.B. EAMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2169, (1969).
- (5) K. UMEMOTO, Y. DEGUCHI et H. TAKAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 560, (1963). La constante de couplage a_N du di p-anisylnitroxyde varie de 9,75 G dans le cyclohexane à 11,60 G dans l'eau.
- (6) G. CAUQUIS et D. SERVE, résultats non publiés.
- (7) Pour ces déterminations voir, par exemple, R.N. ADAMS, *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
- (8) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 302, (1966).
- (9) K. KAINER et K.H. HAUSSENER, *Chem. Ber.*, 86, 1563, (1953).
- (10) a - A. FAVA, P.R. SOGO et M. CALVIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1078, (1957).
b - H.J. SHINE et L. PIETTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4798, (1962).
- (11) A. REYMOND et G.K. FRAENKEL, *J. Phys. Chem.*, 71, 4570, (1967).
- (12) Le présent travail.
- (13) F.A. NEUGEBAUER et P.H.H. FISCHER, *Chem. Ber.*, 98, 844, (1965).
- (14) B.C. GILBERT, P. HANSON, R.O.C. NORMAN et B.T. SUTCLIFFE, *Chem. Comm.*, 161, (1966).
- (15) C. JACKSON et N.K.D. PATEL, *Tetrahedron Letters*, 2255, (1967).
- (16) H.J. SHINE, C. VENEZIANI et E.B. MACH, *J. Org. Chem.*, 31, 3395, (1966). Le radical ayant $g = 2,0057$ que ces auteurs avaient identifié au radical neutre de la phénothiazine est en fait le radical nitroxyde, ainsi qu'il l'est montré dans (15).