

L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES DIPHENYLAMINES p.p'-DISUBSTITUEES  
EN MILIEU ORGANIQUE ET LES DIVERS MODES D'EVOLUTION DU RADICAL CATION PRIMAIRE

Georges Cauquis, Henri Delhomme et Denis Serve

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

(Received in France 27 September 1971; received in UK for publication 30 September 1971)

L'oxydation électrochimique de la diphénylamine (DPA) en milieu organique non tamponné fournit principalement de la N,N'-diphénylbenzidine mais le radical cation primaire, intermédiaire présumé issu d'une première étape de l'oxydation<sup>1</sup> n'a jamais été détecté<sup>2</sup>. Un travail antérieur qui nous a montré la facilité avec laquelle peut être observé le radical cation de la di p-anisylamine<sup>3</sup> nous a incités à étudier également l'oxydation d'autres diphénylamines p.p'-disubstituées puis à revenir sur le cas de la diphénylamine elle-même<sup>4</sup>.

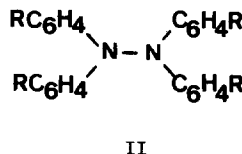
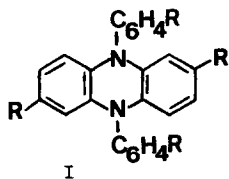
Le présent travail est plus spécialement consacré à l'oxydation de la di p-anisylamine (DPAA), de la di p-tolylamine (DPTA) et de la bis [p-chlorophényl] amine (DPCA)<sup>5</sup> et à l'évolution des radicaux cations DPAA<sup>•+</sup>, DPTA<sup>•+</sup> et DPCA<sup>•+</sup>.

En solution 10<sup>-3</sup> M dans l'acétonitrile Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 10<sup>-1</sup> M, ces diarylamines donnent à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique formée de deux vagues dont les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau I et dont les hauteurs relatives varient d'un composé à l'autre. Les premières vagues qui, seules, nous intéressent ici<sup>6</sup> correspondent à un transfert monoélectronique rapide donnant naissance au radical cation. Mais tandis que celui-ci est stable dans le cas de la DPAA<sup>3</sup>, sa disparition spontanée est mise en évidence dans le cas de la DPTA par la voltammétrie cyclique ( $i_{pc}/i_{pa} = 0,7$  à  $2 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) et même par le simple tracé de la courbe voltampérométrique dans le cas de la DPCA : la valeur anormalement élevée du courant limite de la première vague ( $i_1/c = 6,45 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1}$  au lieu de  $5,75 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1}$  pour la DPAA) suggère en effet que le radical cation se dégrade en donnant naissance à un composé plus facilement oxydable que l'amine.

L'oxydation à potentiel contrôlé en milieu neutre non tamponné permet d'obtenir des solutions des radicaux cations dont les spectres d'absorption ultraviolette et visible (Tableau I) et de résonance paramagnétique électronique (RPE) sont aisément enregistrés<sup>7</sup>. Les spectres de DPAA<sup>•+</sup> ont déjà été décrits<sup>3</sup>. Le spectre RPE de DPTA<sup>•+</sup>, également très bien résolu, s'interprète en adoptant les constantes de couplage  $a_N^H = 8,70 \text{ G}$ ,  $a_{NH}^H = 10,45 \text{ G}$ ,  $a_{CH_3}^H = 6,10 \text{ G}$ ,  $a_O^H = 3,27 \text{ G}$  et  $a_m^H = 1,05 \text{ G}$ .

Quant aux spectres de DPCA<sup>•+</sup>, ils peuvent être obtenus au début d'une électrolyse menée à 1,0 V mais l'évolution des courbes voltampérométriques périodiquement enregistrées au cours de l'opération montre que ce radical cation est effectivement remplacé peu à peu par deux composés plus oxydables que la DPCA elle-même. On constate tout d'abord qu'aux spectres de DPCA<sup>•+</sup> se superposent ceux du radical cation de la dihydrophénazine<sup>8</sup> I (R = Cl) dont l'oxydation électrochimique a été étudiée indépendamment (Tableau I)<sup>9</sup>. Puis l'apparition d'une

seconde espèce, non identifiée mais qui ne semble pas radicalaire, est observée grâce au spectre d'absorption visible ( $\lambda_{\max} = 580$  nm). Cette dernière espèce demeure dans la solution jusqu'à la fin de l'électrolyse. Elle peut alors être caractérisée par sa courbe voltampérométrique en réduction ( $E_{1/2} = 0,41$  V), qui s'intercale entre les deux vagues qui correspondent aux deux étapes de réduction du dication ( $\lambda_{\max} = 460$  nm) qui est la forme sous laquelle se retrouve finalement la dihydrophénazine I ( $R = Cl$ ), compte tenu du potentiel auquel a été effectuée l'électrolyse.



Cette dégradation de  $DPCA^{\cdot+}$  résulte vraisemblablement de sa réaction avec l'eau résiduelle<sup>9</sup> qui se comporte comme une base faible dans le milieu considéré. Un mode de dégradation de  $DPCA^{\cdot+}$  différent peut être observé si l'oxydation de l'amine est réalisée en présence d'une base plus forte que l'eau telle que la lutidine-2,6. Sous l'effet de celle-ci, en solution  $2 \cdot 10^{-3}$  M, la première vague de la courbe voltampérométrique de l'amine est fortement déplacée vers les potentiels négatifs ( $E_{1/2} = 0,51$  V). Dans ces conditions, une oxydation menée au potentiel contrôlé de 0,70 V fournit après le passage d'un faraday par mole de DPCA une solution de la tétraarylhiazine II ( $R = Cl$ ) qui a été identifiée par sa propre courbe voltampérométrique et son spectre d'absorption ultraviolette. Le passage supplémentaire de 0,5 faraday par mole de DPCA achève l'électrolyse en donnant naissance au radical cation de cette hydrazine qui a lui-même été caractérisé à l'aide de ses spectres obtenus par ailleurs sans ambiguïté au cours d'une étude de l'oxydation des tétraarylhiazines II<sup>9</sup>.

Tableau I : Potentiels de demi-vague (vs  $Ag/Ag^+$   $10^{-2}$  M) des diphenylamines ( $p-RC_6H_4$ )<sub>2</sub>NH et des dihydrophénazines I et caractéristiques spectrales (nm et G) des radicaux cations correspondants.

R	$E_{1/2}$ de $(RC_6H_4)_2NH$	$\lambda_{\max}$ de $(RC_6H_4)_2NH^{\cdot+}$	$E_{1/2}$ de I	$\lambda_{\max}$ de $I^{\cdot+}$	$a_N$ de $I^{\cdot+}$	
H	0,60	*	690 <sup>2</sup>	-0,11 0,64	260, 375, 442, 470 677, 750	6,55
OCH <sub>3</sub>	0,295	0,85	272, 356, 762	-0,28 0,37	273, 318, 385, 487, 523, 650, 709	6,13
CH <sub>3</sub>	0,49	1,30	290, 347, 705	-0,23 0,51	263, 315, 375, 452, 489, 665, 730	6,40
Cl	0,74	1,46	349, 713	0,09 0,75	267, 331, 385, 460, 495, 615, 675, 745.	6,45

\* Seconde vague mal définie<sup>4</sup>.

Les radicaux DPAA<sup>•+</sup> et DPTA<sup>•+</sup> présentent également deux modes de dégradation mais ceux-ci ne possèdent une cinétique importante que dans des milieux plus basiques que ceux qui conviennent pour le radical DPCA<sup>•+</sup>. Ainsi, le radical DPAA<sup>•+</sup>  $2 \cdot 10^{-3}$  M, dont la durée de demi-vie est de plusieurs heures en présence de l'eau résiduelle du milieu<sup>3</sup>, fournit plus rapidement le radical cation de la dihydrophénazine I (R = OCH<sub>3</sub>) si la concentration en eau est portée à 0,3 M<sup>9</sup>. L'addition de lutidine-2,6  $2 \cdot 10^{-3}$  M à une solution de DPAA ou de DPTA ne déplace la première vague de la courbe voltampérométrique vers les potentiels négatifs que d'environ 40 mV mais le courant limite est multiplié par deux lorsque la concentration en base est supérieure de 50% à celle de l'amine et un enregistrement de voltammétrie cyclique en balayage répétitif présente alors les pics caractéristiques des couples oxydoréducteurs propres aux dihydrophénazines I (R = OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>) (Tableau I)<sup>9</sup>. Des électrolyses à des potentiels contrôlés respectivement égaux à 0,30 V et à 0,40 V fournissent effectivement les radicaux cations de ces dihydrophénazines caractérisés par leurs spectres (Tableau I)<sup>10</sup>. Mais, sur la base de ces spectres et des courbes voltampérométriques correspondantes, ces radicaux ne semblent être obtenus qu'avec des rendements voisins de 55% sans que l'on puisse pour autant caractériser d'autres composés en concentration notable. De faibles quantités de tétraarylhydrazines II (R = OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>) apparaissent à côté des dihydrophénazines lorsque la lutidine-2,6 est environ deux fois plus concentrée que l'amine.

La formation des tétraarylhydrazines ne devient la réaction prépondérante qu'en présence de bases fortes telles que CN<sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Par exemple, l'addition de cyanure de tétraéthylammonium  $2 \cdot 10^{-3}$  M à une solution de DPTA  $10^{-3}$  M puis une oxydation à 0,30 V transforment l'amine en l'hydrazine correspondante avec un rendement supérieur à 90%. Etant donnée la facilité d'oxydation des hydrazines, si l'on poursuit alors l'électrolyse à 0,45 V, on obtient finalement le radical cation correspondant qui a été caractérisé grâce à une étude indépendante de l'oxydation des hydrazines II<sup>9</sup>.

En résumé, si les sommets 4 et 4' de la diphenylamine sont symétriquement occupés par les restes CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ou Cl, il est possible de montrer que l'oxydation électrochimique débute effectivement par la formation du radical cation correspondant Ar<sub>2</sub>NH<sup>•+</sup>. L'évolution de celui-ci dépend à la fois du substituant et de la basicité du milieu. La nature des produits formés est vraisemblablement fonction de la cinétique de déprotonation du radical cation en radical neutre Ar<sub>2</sub>N<sup>•</sup>. Si cette déprotonation est suffisamment rapide, c'est en définitive la dimérisation du radical neutre en tétraarylhydrazine II qui domine mais, dans le cas contraire, la formation de la dihydrophénazine I peut devenir la réaction prépondérante. Tout comme la formation de la triphényl-N,N,N' p-phénylènediamine qui est observée au cours de certaines oxydations de la diphenylamine<sup>4</sup>, cette réaction peut faire intervenir soit l'oxydation du radical Ar<sub>2</sub>N<sup>•</sup> en cation Ar<sub>2</sub>NH<sup>•+</sup> attaquant ensuite une molécule de Ar<sub>2</sub>NH non encore oxydée, soit une dimérisation radicalaire entre les espèces Ar<sub>2</sub>NH<sup>•+</sup> et Ar<sub>2</sub>N<sup>•</sup>. L'orthosémidine ainsi formée subirait finalement une cyclisation oxydante en dihydrophénazine. Ces divers modes de dégradation du radical Ar<sub>2</sub>NH<sup>•+</sup> se trouvent enfin compliqués du fait que les espèces I et II sont elles-mêmes oxydées au cours des électrolyses.

#### NOTES ET REFERENCES

- (1) R.N. ADAMS, Accounts of Chem. Research, 2, 175 (1969).

- (2) A notre connaissance, le spectre RPE de ce radical cation n'a été obtenu de façon non ambiguë qu'au cours d'une oxydation de la diphénylamine par le tétraacétate de plomb dans l'acide trifluoroacétique [F.A. NEUGEBAUER et S. BAMBERGER, Angew. Chem. internat. Ed., 10, 71 (1971)]. Ce radical cation a également été identifié à une espèce formée par voie photochimique [V.E. KHOLMOGOROV et E.V. BARANOV, Optika i Spektros., 14, 827 (1963)].
- (3) G. CAUQUIS et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 17 (1970).
- (4) G. CAUQUIS, J. COGNARD et D. SERVE, à paraître.
- (5) L'oxydation de ces diarylamines en milieu neutre a déjà fait l'objet d'un travail de R.F. NELSON (Thèse, Université du Kansas, 1967, University Microfilms Order n° 68.612) et, pour la DPTA, d'un travail de V. DVORAK, I. NEMEC et J. ZYKA [Microchem. J. 12, 99 (1967)].
- (6) La seconde vague de la DPAA présente une anomalie qui semble commune à plusieurs amines aromatiques portant un groupe méthoxyle et qui fera l'objet d'une publication ultérieure (G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, à paraître).
- (7) Voir les techniques utilisées dans G. BRIERE, G. CAUQUIS, B. ROSE et D. SERVE, J. Chim. Phys., 66, 44 (1969).
- (8) Diverses dihydrophénazines ont été obtenues par H. WIELAND par oxydation chimique des diarylamines correspondantes. Pour un résumé de ces travaux, voir A.R. FORRESTER, J.M. HAY et R.H. THOMSON, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, Londres, 1968, ch. 3.
- (9) G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, à paraître.
- (10) Le spectre d'absorption visible du radical cation de la dihydrophénazine I (R = CH<sub>3</sub>) est en accord avec les données récentes de F.A. NEUGEBAUER et H. FISCHER, Chem. Ber., 104, 886 (1971).