

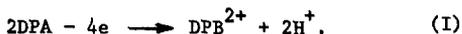
L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE
LA DIPHENYLAMINE EN MILIEU ORGANIQUE

Georges CAUQUIS, Jacques COGNARD et Denis SERVE,

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

(Received in France 25 October 1971; received in UK for publication 27 October 1971)

L'oxydation électrochimique de la diphenylamine (DPA) en milieu organique, tout comme son oxydation chimique^{1,2}, a déjà été étudiée par divers auteurs^{3,4}. Cependant, un certain nombre de points demeurent obscurs à son sujet^{4b}. C'est ainsi que le radical cation $DPA^{\cdot+}$ qui doit être considéré comme l'espèce intermédiaire issue d'une première étape de l'oxydation n'a jamais été décelé⁵ alors que nous avons constaté que le même type de radical pouvait être aisément caractérisé au cours de l'oxydation des diphenylamines p.p'-disubstituées⁶ ou p-mono-substituées⁷. Par ailleurs, dans son étude limitée au milieu neutre non tamponné, NELSON^{4a} signale que l'oxydation de la DPA s'accompagne de la formation transitoire d'une espèce restée non identifiée ($\lambda_{max} \approx 550$ nm) mais qui ne saurait être un produit d'oxydation de la tétraphénylhydrazine (TPH) ou du carbazole⁸, deux composés pouvant éventuellement résulter de l'oxydation de la DPA. Enfin, on s'accorde à considérer que l'oxydation de la DPA conduit finalement à la N,N'-diphénylbenzidine (DPB) qui se retrouve sous la forme de son dication puisque ses potentiels d'oxydations successives ($E_{1/2} = 0,350 \pm 0,005$ V et $0,47 \pm 0,02$ V vs $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M) sont inférieurs à celui de la DPA. Mais il nous a été donné d'observer que la concentration en DPB^{2+} effectivement présente après une oxydation de la DPA au potentiel contrôlé de 0,80 V ayant mis en jeu deux faradays par mole d'amine est toujours inférieure à celle que prévoit le bilan

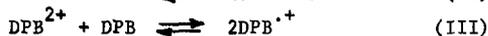


Dans l'acétonitrile $Et_4NClO_4 10^{-1}$ M non tamponné, la courbe voltampérométrique de la DPA tracée à l'électrode tournante à disque de platine poli comporte une vague d'oxydation complexe dont la morphologie dépend beaucoup des concentrations relatives d'amine et d'eau. Pour une solution 10^{-3} M en DPA et une teneur en eau résiduelle de $5 \cdot 10^{-3}$ M, le potentiel de demi-vague est égal à 0,60 V mais un épaulement se superpose à la vague principale, à son sommet, vers 0,75 - 0,80 V. Par addition d'eau, cet épaulement croît et se déplace vers des potentiels plus faibles, de telle sorte que pour des teneurs en eau de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ M, on observe deux vagues consécutives très proches. Lorsque la concentration en eau atteint 0,12 M, il ne subsiste qu'une vague unique dont le courant limite correspond au transfert de deux électrons⁹.

Ces phénomènes se retrouvent sur les enregistrements de voltammétrie cyclique effectués entre 0 et 1,1 V. Il apparaît deux pics anodiques à 0,62 et 0,77 V lors du premier balayage. Lorsque la vitesse de balayage croît, le rapport $i_{pa}/v^{1/2}$ relatif au premier de ces pics diminue. Ce pic possède donc un caractère cinétique. Un balayage répétitif met en évidence la formation de la DPB dont on observe les deux transferts monoélectroniques successifs à un potentiel inférieur à celui que nécessite l'oxydation de la DPA. C'est d'ailleurs la réaction

donnant naissance à la DPB qui confère son caractère cinétique au premier pic de l'enregistrement¹⁰. Le second pic anodique apparaissant vers 0,77 V présente lui aussi le caractère cinétique. Il correspond en effet à l'oxydation de la DPA libérée par la déprotonation de l'ion DPAH^+ qui s'est lui-même formé en raison de la production de protons qui accompagne l'apparition de DPB^{2+} (bilan I). Cette déprotonation de DPAH^+ est accélérée par l'addition d'eau¹⁰, ce qui provoque une augmentation du courant de ce pic. L'aspect complexe de la courbe voltampérométrique et de la voltammétrie cyclique résulte donc de la superposition de deux processus comportant l'un et l'autre des réactions chimiques couplées aux transferts électroniques.

Tout comme les auteurs précédemment cités, il ne nous a pas été possible d'observer le radical cation $\text{DPA}^{\cdot+}$ même au cours d'électrolyses effectuées à des potentiels correspondant à la première vague de la courbe voltampérométrique¹¹. Au cours d'une électrolyse à 0,90 V, on observe par contre l'apparition du radical cation $\text{DPB}^{\cdot+}$ caractérisé par ses spectres de résonance paramagnétique électronique et d'absorption visible ($\lambda_{\text{max}} = 448, 482 \text{ et } 1100 \text{ nm}$). Etant données les valeurs des potentiels d'oxydation de la DPB, ce résultat s'explique par la suite de réactions



qui ont effectivement été observées en milieu homogène¹⁰.

Si l'électrolyse est arrêtée lorsque l'on a fait passer de un demi à un faraday par mole de DPA, ce radical cation continue de se former. Ce fait doit être attribué à la lente déprotonation du cation DPAH^+ présent dans la solution. Cette dernière réaction explique aussi la prolongation anormale des électrolyses correspondant à la consommation de deux faradays par mole de DPA.

A la fin de telles électrolyses, le spectre d'absorption de la solution montre que le cation DPB^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,38$) ne s'y trouve qu'à une concentration voisine des 80 pour cent de celle qui correspondrait au bilan (I). Une augmentation de la concentration en eau diminue encore ce rendement mais, par contre, si le milieu contient également de l'acide perchlorique de telle façon que le rapport $[\text{eau}]/[\text{acide}]$ soit voisin de six, le rendement en courant en DPB^{2+} est théorique. Il est donc vraisemblable que l'eau, responsable de la disparition de DPB^{2+} , est suffisamment complexée par l'acide pour que son action soit supprimée¹².

Comme dans le cas de l'oxydation de l'aniline en milieu aqueux¹³, la modification du pH du milieu par l'addition d'une base oriente de façon totalement différente l'oxydation de la DPA. Les phénomènes observés dépendent de la nature de la base et du rapport $R = [\text{base}]/[\text{DPA}]$.

Ainsi, dans le cas de la lutidine-2,6, lorsque $R > 1$, la voltammétrie cyclique met en évidence un nouveau couple redox dont les potentiels de pics ($E_{\text{pc}} = 0,090 \text{ V}$ et $E_{\text{pa}} = 0,185 \text{ V}$) sont voisins de ceux de la DPB dans le même milieu mais qui, en fait, doit être identifié à celui de la N,N,N'-triphényl p-phénylènediamine⁷. Une oxydation au potentiel contrôlé de 0,50 V fournit d'ailleurs l'espèce qui correspond à l'oxydation biélectronique de cette diamine et dont le spectre d'absorption présente une bande principale à 555 nm. Il est donc possible que ce soit elle que NELSON a observé transitoirement au cours de ses électrolyses effectuées en milieu non tamponné. Cette espèce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été identifiée parmi les produits d'oxydation de la DPA, peut être formée avec un rendement de l'ordre de 60 pour cent lorsque $R = 1,5$. Dans ces conditions, le rapport entre les cinétiques de sa formation et de sa

- 5 La formation du radical cation $\text{DPA}^{\cdot+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$) a été observée lors de la photooxydation de la DPA à 90° K par G.N. LEWIS et D. LIPKIN, J. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942). Un spectre de RPE a été obtenu dans des conditions voisines par V.E. KHOLMOGOROV et E.V. BARANOV, Optika i Spekr., 14, 827 (1963). (Trad. anglaise p. 440). L'oxydation de la DPA par le tétraacétate de plomb en milieu CF_3COOH permet également l'enregistrement d'un spectre correspondant à la structure $\text{DPA}^{\cdot+}$ [F.A. NEUGEBAUER et S. BAMBERGER, Angew. Chem. Intern. Ed., 10, 71 (1971)].
- 6 a) G. CAUQUIS et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 17 (1970).
b) G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, soumis pour publication.
- 7 G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, à paraître.
- 8 La photocyclisation de diverses diphenylamines conduit aux carbazoles correspondants. Voir H. SHIZUKA, Y. TAKAYAMA, I. TANAKA et T. MORITA, J. Am. Chem. Soc., 92, 7270 (1970).
- 9 Les auteurs de³ indiquent que l'addition d'eau jusqu'à la concentration de 0,1 % ne modifie pas le courant limite de la vague de la DPA. Cela résulte probablement du fait que l'eau était initialement présente dans leur solvant en large excès par rapport à la DPA dont la concentration variait entre $5,0 \cdot 10^{-6}$ et $6,4 \cdot 10^{-4}$ M.
- 10 J. COGNARD, Thèse, Grenoble, 1971.
- 11 Des essais à l'aide d'une électrode à disque et à anneau ont mis en évidence une espèce intermédiaire qui, sans être identifiée d'une façon absolue, peut sans doute être considéré comme étant $\text{DPA}^{\cdot+}$. La vitesse de disparition de cette espèce est nettement supérieure à celle du radical cation de la triphénylamine ($k = 3 \cdot 10^3 \text{ l.M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) déterminée par L.S. MARCOUX, R.N. ADAMS et S.W. FELDBERG, J. Phys. Chem., 73, 2611 (1969) .
- 12 Pour une étude des complexes formés entre l'eau et l'acide perchlorique dans l'acétonitrile, voir M.K. CHANTOONI et I.M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc., 92, 2236 (1970).
- 13 J. BACON et R.N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 90, 6596 (1968).