

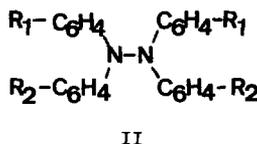
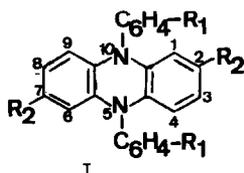
LES CARACTERISTIQUES DES RADICAUX CATIONS DE QUELQUES
DIARYL-5,10 DIHYDRO-5,10 PHENAZINES ET DES TETRAARYLHYDRAZINES
CORRESPONDANTES. LA DEGRADATION DE CES DERNIERES PAR LES ACIDES.

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 25 October 1971; received in UK for publication 27 October 1971)

Nous avons montré récemment¹ que lors de l'oxydation électrochimique de diverses di-phénylamines p.p'.disubstituées symétriques au sein de l'acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M, la dégradation des radicaux cations $(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}^+$ qui constituent les produits primaires de la réaction conduit finalement aux radicaux cations des diaryl-5,10 dihydro-5,10 phénazines I ($\text{R}_1 = \text{R}_2$) et aux tétraarylhya-zines correspondantes II ($\text{R}_1 = \text{R}_2$).



Nous avons déjà donné les potentiels d'oxydation de certaines de ces dihydro-5,10 phénazines ($\text{R}_1 = \text{R}_2$) et les caractéristiques spectrales de leurs radicaux cations¹. On trouvera dans les tableaux 1 et 2 des informations supplémentaires sur tous les radicaux cations qui ont été observés au cours de l'ensemble de ce travail, ainsi que les caractéristiques de quelques autres qui se forment au cours de l'oxydation de diphénylamines dissymétriques². Ainsi que nous l'avons déjà signalé¹, la nature de ces diverses espèces radicalaires a été établie, pour certaines d'entre elles³, par une étude indépendante de l'oxydation électrochimique des composés I et II correspondants. Les résultats ainsi obtenus ont permis de préparer^{1, 2} de façon non ambiguë les radicaux correspondant aux composés I et II dont nous ne disposions pas⁴. On remarquera dans les tableaux 1 et 2 qu'en plus des potentiels d'oxydoréduction qui sont nettement différents, les données spectrales et, en particulier, les valeurs des constantes a_{N} permettent de distinguer sans aucune confusion possible les radicaux $\text{I}^{\cdot+}$ et $\text{II}^{\cdot+}$. Les N,N'-diarylbenzidines, qui constituent un troisième type de composés susceptibles de se former lors de l'oxydation des diarylamines², se distinguent également des espèces précédentes par leurs propriétés spectrales et, de nouveau, par la valeur des constantes a_{N} de leurs radicaux cations⁵, généralement inférieures à 5G.

L'obtention de solutions des radicaux cations des tétraarylhya-zines II nous a donné l'occasion d'examiner la dégradation de ces radicaux et de revenir brièvement sur les transformations que subissent elles-mêmes les hydrazines II sous l'action des acides⁶. La tétra p.tolylhydra-zine (TTH), II ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) qui a fait l'objet, en particulier, des travaux d'ABAKUMOV⁷, sera prise comme composé modèle. Le comportement de la tétraphénylhya-zine (TPH), II ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$) qui est

spécial en raison de l'absence de substituants sur les noyaux phényles sera envisagé par ailleurs⁵.

Tableau I : Caractéristiques des spectres RPE des radicaux cations des diaryl-5,10 dihydro-5,10 phénazines I.

R_1	R_2	a_N	a_H	g	Composition des raies du quintuplet 1 : 2 : 3 : 2 : 1
H	H	6,55	1,75	2,00285	(a)
CH ₃ O	H	6,08	2,65	2,0029	triplet 1 : 2 : 1 (e)
CH ₃ O	CH ₃ O	6,13	2,68	2,0029	triplet 1 : 2 : 1
CH ₃ O	NHCOCH ₃	6,10	2,60	2,0030	triplet 1 : 2 : 1 (b)
CH ₃	H	6,4	2,1 (c)	2,00285	9 raies (e)
CH ₃	CH ₃	6,40	2,1 (c)	2,0028	9 raies
Cl	Cl	6,45	-	2,0032	non résolues (d)

- a) ADAMS et coll.¹¹ signalent que ce radical ne fournit qu'un spectre mal résolu. Dans le spectre, complexe, d'une solution $5 \cdot 10^{-4}$ M de ce radical obtenu par oxydation électrochimique de I ($R_1 = R_2 = H$) enregistré à $-25^\circ C$, on distingue cependant une structure en quintuplet de quintuplets qui traduisent le couplage des quatre protons en positions β . La valeur de ce couplage (1,75 G) est proche de celle (1,77 G) qui a été donnée par¹² pour les mêmes protons de la dihydro-5,10 phénazine non substituée.
- b) Ce spectre à 11 raies a été obtenu après l'oxydation électrochimique de la méthoxy-4 acétamido-4' diphénylamine dans l'acétonitrile en présence d'eau et de Na_2CO_3 . Il est très voisin de celui des spectres des deux autres radicaux cations portant des groupes OCH_3 . Il avait été attribué antérieurement¹³ au radical cation de la quinone imine $CH_3O-C_6H_4-N=C_6H_4-NCOCH_3$ supposée se former lors de l'oxydation chimique de la diphénylamine en milieu aqueux. Les auteurs avaient envisagé que les deux raies extrêmes du quintuplet de quintuplets 1 : 4 : 6 : 4 : 1 n'étaient pas vues. L'obtention du radical à une concentration plus élevée nous a permis de vérifier que le spectre ne comporte bien que 11 raies et, en outre, que le spectre d'absorption ($\lambda_{max} = 253, 273, 391, 495, 532, 718$ nm) est semblable à celui des autres radicaux cations de dihydro-5,10 phénazines¹.
- c) Au total, huit protons équivalents, les $a_H^{CH_3}$ étant égaux aux a_H des protons situés en 3 et en 8.
- d) A température ambiante.
- e) La structure du spectre indique que les substituants se trouvent en positions 2 et 7.

En ce qui concerne la dégradation du radical cation $TTH^{+\cdot}$, la spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible et la RPE montrent qu'en solution 10^{-3} M dans l'acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M, il disparaît spontanément avec une durée de demi-vie de l'ordre de l'heure. Environ 50 pour cent du radical sont transformés en di p. tolylamine (DPTA) et environ 25 pour cent se retrouvent sous la forme du radical cation de la dihydrophénazine I ($R_1 = R_2 = CH_3$). Transitoirement, on observe la formation de petites quantités du radical cation $DPTA^{+\cdot}$. Etant donné que ce dernier est susceptible de donner naissance au radical $I^{+\cdot}$ ($R_1 = R_2 = CH_3$), plus stable que lui¹, il n'est pas impossible qu'il constitue le produit initial de la dégradation de l'espèce $TTH^{+\cdot}$ résultant, par exemple, d'une réaction avec l'eau résiduelle du solvant.

Tableau 2 : Potentiels de demi-vague (en V vs Ag/Ag⁺ 10⁻² M) des tétraarylhydrazines II et caractéristiques spectrales (nm et G) des radicaux cations correspondants.

R ₁	R ₂	E _{1/2}	λ _{max} II	λ _{max} II ^{•+}	g	a _N
H	H	0,49 1,33	258, 293	253, 273, 344, 355, 462, 555, 910	2,0030	8,0
H	CH ₃ O	0,325 0,97	260, 296	262, 281, 370, 518, 600(ép.), 1040	2,0030	7,5
CH ₃ O	CH ₃ O	0,145 0,78	262, 298	268, 380, 550, 640, 1080	2,0029	7,3
H	CH ₃	0,43 1,15	260, 295	260, 277, 354, 360, 480, 570(ép.), 960	2,0029	(a)
CH ₃	CH ₃	0,34 1,15	263, 298	259, 280, 365, 430, 580, 990	2,0029	(a)
Cl	Cl	0,665 1,43	267, 300	267, 283, 362, 373, 510, 590, 990	2,0039	7,8
Cl	NO ₂	0,95 (b)	382	300, 362, 506, 600(ép.), 1006	2,0037	7,7
H	NO ₂	0,89 (b)	387	352, 385, 530, 950	2,0031	7,95
NO ₂	NO ₂	1,21 (b)	395	390, 495, 570, 925	2,0034	7,9

a) Les a_N n'ont pas été déterminés en raison de la complexité des spectres. Dans le cas de TTH^{•+}, on relève plus de 110 raies d'intensité voisines.

b) Deuxième vague lente très mal définie apparaissant à des potentiels supérieurs à 1,6 V.

La suite de phénomènes que l'on met en évidence à l'aide des diverses spectroscopies lorsque l'on ajoute un acide à une solution de TTH dans l'acétonitrile n'est pas fondamentalement différente de celle que l'on observe au cours de la dégradation spontanée du radical TTH^{•+}. On note d'ailleurs, en premier lieu, la formation de ce radical cation. Celui-ci se dégrade ensuite avec une cinétique qui dépend de la nature et de la concentration de l'acide et la solution contient finalement le radical cation I^{•+} correspondant. Il est donc compréhensible que le spectre RPE de ce dernier enregistré au cours d'une étude de l'action des acides sur la TTH, ait été attribué⁷ à tort au radical TTH^{•+}. Dans certains cas, la transformation du radical TTH^{•+} en radical I^{•+} correspondant a le caractère d'une réaction simple donnant lieu à l'observation de points isobestiques dans les enregistrements de spectroscopie d'absorption ultraviolette. Il en est ainsi lors de l'addition d'acide trifluoroacétique 3,3.10⁻² M à une solution 10⁻³ M de TTH. Mais, par contre, en milieu plus acide (CF₃COOH 2,3.10⁻¹ M ou ClO₄H), on détecte la formation transitoire du radical cation DPTA^{•+}. En outre, dans ce dernier cas, la dihydrophénazine se retrouve finalement sous la forme de son dication I²⁺ (λ_{max} = 275 et 440 nm). Celui-ci résulte peut être de l'oxydation du radical I^{•+} par le radical DPTA^{•+}, ce qui est nullement improbable étant donné les valeurs des potentiels d'oxydoréduction de ces deux espèces¹ et le fait que les concentrations de DPTA^{•+} qui apparaissent dans ces conditions sont relativement élevées.

La caractérisation de ces diverses espèces radicalaires qui interviennent dans la dégradation que subit la TTH sous l'action des acides ne résoud nullement le sujet de controverses que constitue la nature de la première étape réactionnelle de cette dégradation depuis les premiers travaux de WIELAND⁶. Sans doute, l'identification du radical TTH^{•+} confirme-t-elle la proposition de WEITZ⁸ réfutée trop hâtivement par LEWIS⁹. Mais le mode de formation de TTH^{•+} reste

à élucider ainsi, d'ailleurs, que la nature du processus par lequel il donne naissance aux radicaux $\text{DPTA}^{\cdot+}$ et $\text{I}^{\cdot+}$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$). La protonation initiale des hydrazines qui a été considérée⁶ comme l'étape précédant leur dégradation n'a, à notre connaissance, jamais été confirmée. Notons à ce sujet que la tétrakis-[nitro-4 phényl] hydrazine qui ne semble pas se protoner sous l'action de l'acide perchlorique, ainsi que le montre la spectroscopie d'absorption, ne subit également aucune dégradation.

Il faut signaler, enfin, que l'erreur qui consiste à attribuer au radical $\text{TTH}^{\cdot+}$ un spectre qui est en fait celui de $\text{I}^{\cdot+}$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) a également été commise lors de l'étude de l'oxydation de la TTH par l'iode¹⁰. On observe, là encore, la lente évolution du radical $\text{TTH}^{\cdot+}$.

NOTES ET REFERENCES

- 1 G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, sous presse.
- 2 G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, à paraître.
- 3 La dihydrophénazine I ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$) a été préparée selon H. GILMAN et J.J. DIETRICH, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6178 (1957). Les composés I et II ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$) et II ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{NO}_2$) ont été préparés selon F.A. NEUGEBAUER et H. FISCHER, Chem. Ber., **104**, 886 (1971). Nous remercions les mêmes auteurs de nous avoir fourni les composés I ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) et I ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$). Les composés II ($\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$) et II ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$) ont été obtenus selon H. WIELAND, Ber. dtsh. Chem. Ges., **39**, 1499 (1906) et H. WIELAND et A. SÜSSER, Liebigs. Ann. chem., **392**, 169 (1912).
- 4 Dans le cas des radicaux $\text{I}^{\cdot+}$, il importe que le potentiel de l'électrode soit suffisamment bas de façon que les cations I^{2+} ne puissent se former. Ces derniers sont en effet susceptibles de réagir sur les bases présentes pour donner des produits substitués en position 3 et 8 dont les spectres RPE ont été enregistrés dans certains cas⁵.
- 5 D. SERVE, travail en cours.
- 6 Pour une discussion générale de cette question, voir A.R. FORRESTER, J.M. HAY et R.H. THOMSON, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, Londres, 1968, p. 122.
- 7 G.A. ABAKUMOV et L.L. POMERANTSEVA, Zhurn. Obsch. Khim., **36**, 1921 (1966), trad. angl., p. 1913.
- 8 E. WEITZ et H.W. SCHWECHTEN, Ber. dtsh. chem. Ges., **60**, 1203 (1927).
- 9 G.N. LEWIS et J. BIGELEISEN, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2808 (1942). Ces auteurs étudiaient le cas de la TPH et, effectivement, lorsque nous avons soumis celle-ci à l'action des acides, il ne nous a pas été possible de détecter le radical $\text{TPH}^{\cdot+}$.
- 10 G.A. ABAKUMOV et G.A. RAZUVAEV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, ser. Khim., 1744 (1966), trad. angl., p. 1686.
- 11 R.F. NELSON, D.W. LEEDY, E.T. SEO et R.N. ADAMS, Zeit. für Anal. Chem., **224**, 184 (1967).
- 12 J.R. BOLTON, A. CARRINGTON et J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys., **5**, 465 (1962).
- 13 L. ERDEY, T. MEISEL, B. MOHOS et F. TUDOS, Talanta, **14**, 1477 (1967).