

L'OXYDATION ANODIQUE DE QUELQUES N-PHENYL p. PHENYLENEDIAMINES  
EN MILIEU ACETONITRILE

par Georges CAUQUIS, Henri DELHOMME et Denis SERVE,

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

(Received in France 28 March 1972; received in UK for publication 5 April 1972)

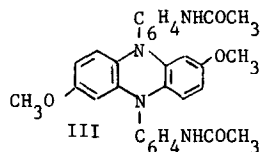
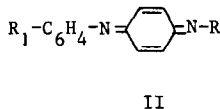
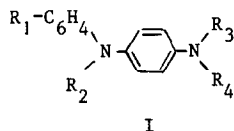
Le présent travail qui fait suite à une étude de l'oxydation électrochimique de la di-phénylamine<sup>1</sup> et de celle de diverses diphénylamines p. p'-disubstituées<sup>2</sup> est consacré au cas de quelques diphénylamines substituées par un groupe amino en position para de l'un des phényles. On peut donc assimiler à des p. phénylènediamines les composés considérés I, à savoir (tableau I) la N-phényl p-phénylènediamine (PPD) et son dérivé acétylé (AcPPD), la N-(p-méthoxyphényl) p-phénylènediamine (MPPD) et son dérivé acétylé (AcMPPD), la N,N'-diphényl p-phénylènediamine (DPPD) et son isomère asymétrique, l'amino-4 triphénylamine (ATPA), la N,N'-diméthyl N,N'-diphényl p-phénylènediamine (DMPP), la N,N,N'-triphényl p-phénylènediamine (TrPPD) et le dérivé tétraphénylé (TPPD).

A notre connaissance, seule l'oxydation électrochimique d'un petit nombre de ces amines a déjà donné lieu à des observations, d'ailleurs fragmentaires, relatives soit aux milieux aqueux<sup>3</sup> soit au milieu acétonitrile<sup>4</sup>. Les spectres RPE des radicaux observés au cours de l'oxydation chimique de la MPPD et de son dérivé AcMPPD ont également été discutés<sup>5</sup> et l'on verra que nous avons été amenés à proposer une nouvelle interprétation du spectre du radical issu du dérivé acétylé.

A la concentration  $5.10^{-4}$  M dans l'acétonitrile  $Et_4NC10_4 10^{-1}$  M, toutes les amines considérées donnent à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique comportant au moins deux vagues d'oxydation bien définies dont les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau I. La première vague correspond toujours à un transfert monoélectronique simple réversible et rapide. Quant à la seconde vague, son courant limite  $(i_1)_2$  est d'autant plus inférieur à celui,  $(i_1)_1$ , de la première vague que le radical cation et le dication sont moins stables. Le rapport  $(i_1)_2/(i_1)_1$  varie ainsi entre 1,00 pour la TPPD et 0,80 pour les composés PPD et AcPPD<sup>6</sup>.

Une électrolyse effectuée en milieu neutre non tamponné à un potentiel contrôlé correspondant au palier de la première vague conduit dans tous les cas à un radical cation suffisamment stable pour que son spectre d'absorption visible (tableau I) et son spectre RPE<sup>6</sup> puissent être enregistrés. Dans le cas de la DPPD, l'enregistrement de ce dernier spectre à des températures variées met en évidence<sup>6</sup> une dimérisation partielle du radical cation dès la température de 0°C, alors que le radical bleu de WURSTER, par exemple, ne présente ce phénomène<sup>7</sup> qu'à des températures inférieures à -80°C.

Pour la DPPD et ses homologues tri et tétraphénylés (TrPPD et TPPD), une coulométrie inverse qui régénère l'amine initiale montre que le radical cation est formé quantitativement.



D'ailleurs, les solutions  $5.10^{-4}$  M des radicaux  $\text{TrPPD}^{\cdot+}$  et  $\text{TPPD}^{\cdot+}$  sont stables plusieurs heures, même en présence d'une concentration d'eau résiduelle voisine de  $5.10^{-3}$  M. Ces solutions donnent des courbes voltampérométriques dont la vague anodique et la vague cathodique ont des courants limites égaux, même si le rapport  $(i_1)_2/(i_1)_1$  de l'amine correspondante est inférieur à l'unité<sup>6</sup>. Certaines des amines I ne fournissent que des radicaux cations beaucoup moins stables. C'est ainsi que les espèces  $\text{PPD}^{\cdot+}$ ,  $\text{MPPD}^{\cdot+}$  et  $\text{ATPA}^{\cdot+}$  sont obtenues, à partir de solutions  $10^{-3}$  M des amines correspondantes, avec des rendements qui ne sont, respectivement, que de 50, 70 et 82 pour cent<sup>8, 9</sup>. Les radicaux cations  $\text{MPPD}^{\cdot+}$  et  $\text{ATPA}^{\cdot+}$  sont préparés avec un meilleur rendement en réalisant l'électrolyse directement au niveau de la seconde vague mais en l'arrêtant après le passage d'un seul faraday.

Une oxydation complète effectuée à un potentiel contrôlé correspondant à la seconde vague de la courbe voltampérométrique ne fournit un dication de façon quantitative que dans le cas de l'amine TPPD. L'espèce  $\text{TPPD}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 258, 303$  et  $606$  nm) a également une durée de vie de plusieurs heures dans les conditions de milieu précisées à propos du radical cation  $\text{TPPD}^{\cdot+}$ . A ce sujet, il faut souligner que la TPPD, qui ne possède pas d'hydrogène mobile et dont le radical cation ne subit pratiquement pas la dismutation (la constante  $K_{\text{eq}}$  calculée à l'aide des valeurs des deux potentiels de demi-vague est de l'ordre de  $2,5.10^7$ ), apparaît comme étant l'un des rares composés qui donnent naissance quantitativement à un radical cation et à un dication tous deux stables.

A l'opposé de l'amine précédente, les autres composés I présentent des réactions chimiques couplées au transfert biélectronique correspondant à la seconde vague de leur courbe voltampérométrique. C'est ainsi, par exemple, que l'oxydation de la DPPD conduit à un mélange contenant en majorité le dication  $\text{DPPD}^{2+}$  mais aussi son produit de déprotonation, c'est-à-dire la forme monoprotinée de la N,N'-diphényl p. benzoquinone diimine II ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) ( $\lambda_{\text{max}} = 277, 384$  et  $531$  nm). Le cation  $\text{DPPD}^{2+}$  n'est obtenu pur ( $\lambda_{\text{max}} = 287$  et  $502$  nm) que si l'on oxyde la DPPD en présence de deux équivalents d'acide perchlorique. Dans ces conditions, cette amine présente deux vagues très proches et son oxydation à 0,70 V met bien en jeu deux faradays par mole<sup>10</sup>. La MPPD présente des phénomènes identiques.

Les réactions chimiques accompagnant le transfert biélectronique peuvent être plus complexes qu'une simple déprotonation. C'est ainsi qu'une voltammétrie cyclique effectuée à  $2 \text{ V.cm}^{-1}$  entre  $-0,30$  V et  $1,0$  V sur une solution neutre  $10^{-3}$  M en dérivé AcMPPD et qui englobe par conséquent ses deux premières étapes d'oxydation montre qu'une réaction chimique consécutive au second transfert libère une espèce légèrement plus oxydable que l'amine initiale. On peut montrer qu'il s'agit d'une réaction d'hydrolyse du groupe méthoxyle semblable à celle qui a déjà été observée sur d'autres amines p. méthoxylées<sup>11</sup>. Une coulométrie à  $1,05$  V met en jeu deux faradays par mole et conduit à la quinone imine monoprotinée  $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCCH}_3$  caractérisée par son spectre d'absorption<sup>12</sup> et dont la réduction à 0 V fournit l'anilinophénol I

TABLEAU I : Potentiels de demi-vague des N-Phényl p. phénylènediamines et caractéristiques spectrales ( $\lambda_{\max}$  en nm) des radicaux cations correspondants. Electrode tournante à disque de platine poli. Référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M.

Amine I	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	E <sub>1/2</sub>	$\lambda_{\max}$ du radical cation
PPD	H	H	H	H	0,06 0,64	285, 345, 569
AcPPD	H	H	H	CH <sub>3</sub> CO	0,46 0,92	356, 462, 734
MPPD	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	-0,015 0,49	239, 279, 360, 606, 660, 750
AcMPPD	CH <sub>3</sub> O	H	H	CH <sub>3</sub> CO	0,32 0,88	250, 368, 792
DPPD	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0,14 0,58	247, 387, 700
ATPA	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	0,14 0,61	308, 367, 650
DMDPPD	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	0,07 0,57	252, 315, 351, 611
TrPPD	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,195 0,63	251, 340 (ép.), 393, 766
TTPD	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,240 0,675	255, 342, 402, 825

portant les substituants R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>CO.

Diverses observations ayant montré qu'au cours de leur oxydation, certaines amines I peuvent jouer le rôle de base vis-à-vis des espèces I<sup>•+</sup> ou I<sup>2+</sup>, il était intéressant d'oxyder ces amines en présence de bases plus fortes qu'elles. Nous nous limiterons ici au cas où la base est présente en concentration au moins égale au double de celle de l'amine. Dans ces conditions, on observe directement une oxydation biélectronique à un potentiel inférieur au premier potentiel de demi-vague noté en milieu neutre. Pour une amine donnée, la variation du potentiel de demi-vague dépend non seulement de la base et de sa concentration mais aussi de la nature de l'électrode<sup>13</sup>. Par contre, la nature des produits formés au cours d'une électrolyse ne dépend pas de l'électrode. Lorsque R<sub>2</sub> = H et R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> = H, il s'agit des quinones diimines de type II qui sont caractérisées par leur réduction régénérant le produit initial, leur spectre d'absorption et celui de leurs formes mono et, éventuellement, diprotonées formées par acidification du milieu après l'électrolyse. Par exemple, l'addition d'acide HClO<sub>4</sub> à une solution de II (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>O, R = H) ( $\lambda_{\max}$  = 265, 290 (ép.), 450 nm) donne successivement la forme monoprotonée ( $\lambda_{\max}$  = 273, 360 et 575 nm) puis le dication MPPD<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\max}$  = 233, 278, 293 et 580 nm). On note que dans le cas des amines MPPD et AcMPPD, il n'y a pas de réaction d'hydrolyse du groupe méthoxyle au cours des électrolyses effectuées en milieu acétate.

Du fait de l'existence du groupe N-acétyle dans sa molécule, le dérivé AcMPPD peut offrir en présence de certaines bases un comportement qui l'assimile plutôt à une diphenylamine p. p'-disubstituée qu'à une p. phénylènediamine. C'est ainsi qu'une solution 10<sup>-3</sup> M de AcMPPD contenant de l'eau à la concentration 7.10<sup>-2</sup> M et du carbonate de sodium en suspension<sup>14</sup> fournit en majorité (65%), par oxydation à 0,36 V, une espèce qui présente une vague anodique (E<sub>1/2</sub> = 0,40 V) et une vague cathodique (E<sub>1/2</sub> = -0,26 V) d'égales intensités. Son spectre d'absorption caractéristique ( $\lambda_{\max}$  = 253, 273, 391, 493, 530 et 718 nm) et son spectre RPE qui s'interprète en considérant deux atomes d'azote équivalents (a<sub>N</sub> = 6,10 G) et deux protons équiva-

lents ( $a_H = 2,60$  G) permettent de l'identifier au radical cation de la diméthoxy-2,7 di (p. acétamidophényl)-5,10 dihydro-5,10 phénazine III. Le dérivé AcMPPD fournit donc dans ces conditions une espèce radicalaire semblable à celle qui constitue l'un des produits d'évolution des radicaux cations des diphenylamines p. p'-disubstituées<sup>2</sup>. Ainsi que nous l'avons déjà signalé<sup>2b</sup>, le spectre RPE du radical cation de III a été attribué à tort, semble-t-il, au radical cation de la quinone diimine II<sub>5</sub> ( $R_1 = CH_3O$ ,  $R = CH_3CO$ ) au cours d'une étude de l'oxydation chimique de l'amine correspondante.

#### NOTES ET REFERENCES

- 1 - G. CAUQUIS, J. COGNARD et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4645 (1971).
- 2 - G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, a : 4113 (1971) ; b : ibid, 4649 (1971).
- 3 - J. BACON et R.N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 90, 6596 (1968) ; D.W. LEEDY et R.N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 92, 1646, (1970).
- 4 - a : M. BREITENBACH et K.H. HECKNER, J. Electroanal. Chem., 29, 309 (1971) ; b : V. DVORAK, I. NEMEC et J. ZYKA, Microchem. J., 12, 324 (1967) ; c : W. WINOGRAD et T. KUWANA, J. Am. Chem. Soc., 93, 4343 (1971).
- 5 - L. ERDEY, T. MEISEL, B. MOHOS et T. TUDOS, Talanta, 14, 1477 (1967) ; T. MEISEL, T. CSERFALVI et L. ERDEY, Magyar Kem. Lapja, 26, 108 (1971).
- 6 - G. CAUQUIS et D. SERVE, à paraître.
- 7 - A. KAWAMORI, A. HONDA, N. JOO, K. SUZUKI et Y. OOSHIIKA, J. Chem. Phys., 44, 4363 (1966).
- 8 - Une étude de l'oxydation des amines correspondantes dans  $CHCl_3$   $Bu_4NClO_4$  0,25 M a montré<sup>9</sup> que, dans ce dernier milieu, la dégradation de ces cations est très lente.
- 9 - G. CAUQUIS et D. SERVE, soumis pour publication à Anal. Chem.
- 10 - Les potentiels de demi-vague de la DPPD conduisent à une valeur  $K_{eq} = k_f/k_b = 2,8 \cdot 10^7$  pour la réaction  $DPPD + DPPD^{2+} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} 2 DPPD^+$ . Cette valeur est supérieure à celle qui est donnée par les auteurs qui ont étudié cette réaction par spectroélectrochimie avec réflexion interne en milieu acétonitrile<sup>4c</sup>. La valeur  $k_f = 2,3 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$  déterminée expérimentalement est nettement inférieure à  $10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ , valeur calculée d'après la théorie de MARCUS des transferts de charge homogène. Cet écart résulte peut être du fait que le  $k_f$  relatif à la réaction homogène entre DPPD et  $DPPD^{2+}$  est altérée par la déprotonation partielle de ce dernier.
- 11 - G. CAUQUIS et D. SERVE, Compt. Rend. Sci. (C), 273, 1715 (1971).
- 12 - Par addition d'acétate, on obtient la forme neutre dont le spectre est différent de celui de la quinone diimine II correspondante.
- 13 - Pour une comparaison des électrodes de platine et de carbone vitreux, voir G. CAUQUIS et D. SERVE, J. Electroanal. Chem. (1972), sous presse.
- 14 - Une teneur en eau plus élevée doit être évitée. Elle provoque en effet la formation de la quinone imine issue de la déméthoxylation du dication qui se forme partiellement par suite du déplacement de la réaction de dismutation provoqué par l'addition d'eau.