

L'IDENTIFICATION A L'AIDE DES METHODES ELECTROCHIMIQUES DES RADICAUX
ISSUS DE LA TETRAPHENYLHYDRAZINE PAR OXYDATION ET ACTION DES ACIDES.

Georges CAUQUIS, Martial GENIES et Denis SERVE,

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Centre
d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85, 38041 Grenoble-Cedex, France.

(Received in France 31 October 1972; received in UK for publication 3 November 1972)

L'action de la chaleur, des radiations ultraviolettes, des acides ou des oxydants sur la tétraphénylhydrazine (TPH) en phase liquide donne naissance à des espèces radicalaires variées à propos desquelles on relève dans la littérature la description de cinq spectres de RPE différents dont les attributions ont donné lieu à controverse. On trouvera dans le tableau les conditions d'observation de ces spectres. Les spectres A et B ont reçu récemment des attributions qui semblent justifiées^{1, 2} et nous proposons dans le présent travail celles qui paraissent convenir aux spectres C, D et E après une étude de l'oxydation électrochimique de la TPH et de composés azotés apparentés. On verra que l'attribution ainsi obtenue pour le spectre D confirme une récente proposition de NEUGEBAUER et coll.³ qui ont, pour leur part, mis en oeuvre une oxydation par le tétraacétate de plomb. Par sa rigueur, l'oxydation anodique nous semble cependant plus convaincante, d'autant plus que l'oxydation des dérivés azotés par le tétraacétate peut être singulièrement complexe⁴.

1. Le spectre C qui est un quintuplet 1 : 2 : 3 : 2 : 1 a été obtenu par DAS et coll.⁵ en oxydant la TPH par PbO₂ dans l'acide acétique et il a reçu récemment une analyse très soignée.³ Ainsi que nous l'avons déjà annoncé⁶, une étude de l'oxydation anodique de la TPH dans l'acétonitrile Et₄NClO₄ 0,1 M permet de l'attribuer au radical cation TPH^{•+}. Dans ce milieu, la TPH présente à l'électrode tournante à disque de platine poli deux vagues d'oxydation monoélectro-niques dont les potentiels de demi-vague sont de 0,49 et 1,33 V par rapport au système Ag/Ag⁺ 10⁻² M. La première de ces vagues, contrôlée par la diffusion, correspond au système réversible et rapide TPH - TPH^{•+} comme le confirment la voltammétrie cyclique et une électrolyse effectuée au potentiel contrôlé de 0,70 V. Cette opération qui consomme un faraday par mole de TPH permet d'observer le passage du spectre d'absorption de l'hydrazine à celui de son radical cation (λ_{\max} : voir tableau) avec la formation de quatre points isobestiques situés à 242, 265, 275 et 332 nm. La transformation inverse obtenue par réduction à 0,10 V régénère quantitativement la TPH en consommant de nouveau un faraday par mole. Le spectre RPE enregistré au cours de l'oxydation ne peut donc être attribué qu'à TPH^{•+}. Ce résultat rejette définitivement la conclusion de DAS et coll.⁵ selon laquelle cette dernière espèce correspondrait au spectre E.

2. Le spectre D est un sextuplet 1 : 3 : 5 : 5 : 3 : 1 qui a été observé lors de l'addition d'acides à une solution de TPH. Il a été successivement attribué au radical cation protoné (TPH)H^{•++} 5, 7, à un complexe entre TPH^{•+} et une molécule de TPH ou de diphénylamine DPA⁸ et, récemment, au radical cation de la N, N, N'-triphényl p. phénylènediamine (TrPPD) en admettant que ce dernier était également obtenu en faisant agir le tétraacétate de plomb sur la TrPPD³.

En fait, le spectre RPE obtenu par action des acides sur la TPH dépend de divers facteurs et en particulier de la concentration en acide. Ainsi, la dissolution de la TPH dans l'acide trifluoroacétique pur non désoxygéné fait apparaître tout d'abord le spectre C de l'espèce $\text{TPH}^{\cdot+}$. Le spectre d'absorption visible montre que cette espèce disparaît ensuite lentement au profit du dication DPB^{++} correspondant à l'oxydation biélectronique de la N, N'-diphénylbenzidine DPB^9 . Mais si de l'acide trifluoroacétique est ajouté en concentration inférieure à 10^{-1} M à une solution $5 \cdot 10^{-4}$ M de TPH dans l'acétonitrile, on observe directement le spectre D¹⁰. Par addition d'eau lourde, celui-ci se transforme en un quintuplet, ce qui permet de conclure qu'il appartient à une espèce présentant deux noyaux d'azote sensiblement équivalents ($a_N = 5,6$ G) et un proton ayant un couplage $a_H = 6,9$ G.

Cette espèce peut effectivement être identifiée sans ambiguïté au radical $\text{TrPPD}^{\cdot+}$ grâce à une étude indépendante de l'oxydation anodique de l'amine parente¹¹. En plus de l'analogie des spectres RPE, on note en effet que la solution présente un spectre d'absorption identique à celui du radical $\text{TrPPD}^{\cdot+}$ obtenu de façon non équivoque par oxydation anodique et que sa courbe voltampérométrique possède la vague cathodique ($E_{1/2} = 0,20$ V) correspondant à ce radical. On observe aussi des vagues anodiques à 0,55 et 0,65 V qui suggèrent la présence de la DPB et de la DPA⁹.

L'obtention de DPA lors de l'action des acides sur la TPH a déjà été signalée^{12, 13, 14}. Quant à celle du produit d'oxydation de la TrPPD, elle est à rapprocher de la caractérisation¹⁵ de cette amine parmi les produits issus du chauffage de la TPH et peut être aussi du fait que la TrPPD peut être obtenue par oxydation de la DPA⁹ puisque cette dernière existe dans les solutions acides de TPH.

Le spectre D apparaît également quand on abandonne une solution du radical $\text{TPH}^{\cdot+}$ obtenue par oxydation anodique en milieu neutre. Le spectre d'absorption montre que l'espèce DPB^{++} se forme également au cours de cette évolution.

3. Le spectre E initialement attribué⁵ à $\text{TPH}^{\cdot+}$ est un quintuplet 1 : 2 : 3 : 2 : 1 comme C mais son interprétation suppose la présence de deux noyaux d'azote équivalents dont la constante de couplage (6,4 G) est nettement inférieure à celle qui caractérise $\text{TPH}^{\cdot+}$. Il a de nouveau été obtenu par chauffage vers 100°C d'une solution 10^{-1} M de TPH dans l'acide acétique ou dans un mélange chlorobenzène-acide acétique sous atmosphère d'argon. La spectroscopie d'absorption montre que les phénomènes sont complexes. Cependant, une bande d'absorption fine très caractéristique qui semble liée à l'espèce radicalaire apparaît vers 470 nm. Cette longueur d'onde et la valeur de a_N sont voisines des caractéristiques correspondantes du radical cation de la diphényl-5, 10 dihydro-5, 10 phénazine (DPHP) que nous avons données antérieurement⁶. L'intensité du spectre RPE reste faible par rapport à la concentration initiale en TPH et sa morphologie générale ne permet pas de l'attribuer sans hésitation au radical $\text{DPHP}^{\cdot+}$. Une étude préliminaire¹⁶ de la substitution anodique des dialkyl-2,7 diaryl-5, 10 dihydro-5, 10 phénazines a montré que les spectres d'absorption et de RPE des radicaux cations correspondants sont peu sensibles à la disubstitution en 3 et 8 à l'exception naturellement de la disparition des couplages des protons correspondants. Aussi, sommes nous tentés d'attribuer le spectre E à un radical $\text{DPHP}^{\cdot+}$ tétrasubstitué sur les sommets β et pouvant résulter d'attaques radicalaires sur la DPHP ou d'attaques ioniques sur le dication DPHP^{++} .

Cette attribution est en accord avec une suggestion de WIELAND¹⁷ selon laquelle la DPHP doit figurer parmi les produits de dégradation thermique de la TPH. La faible intensité du spectre RPE correspondant à la structure dihydrophénazinique est à rapprocher du fait que, en apparemment désaccord avec cette suggestion, il n'ait pas été possible de caractériser la DPHP par voie chimique après chauffage de la TPH dans le toluène¹⁸ ou le chlorobenzène¹⁵.

TABLEAU : Caractéristiques spectrales et nature des divers radicaux issus de la tétraphénylhydrazine.

Spectre	Conditions d'obtention	g	a_N en gauss	Réf. RPE	λ_{\max} (nm) réf.	Attribution réf.
A	- Chauffage dans le xylène	2,0055	10	(1, 5)	460 (1)	Ph ₂ NO [•] (1)
B	- Photolyse dans le xylène		8,9	(2)	740 (12)	Ph ₂ N [•] (2)
C	- PbO ₂ dans CH ₃ COOH	2,0029	9,1	(5)	253, 273, 344, 355, 462, 555, 910 (a)	TPH ^{•+} (a)
	- Oxyd. anod. dans CH ₃ CN	2,0030	7,9	(a)		
	- CF ₃ COOH pur	2,0032	7,52	(3)		
D	- H ₂ SO ₄ dans CH ₃ COOH	2,0018	5,7	(5)	251, 393 766 (a)	TrPPD ^{•+} (3, a)
	- CCl ₃ COOH dans C ₆ H ₆		6,5	(7)		
	- Acides dans CH ₃ CN	2,0027	5,6	(a)		
	- Evolution de TPH ^{•+} dans CH ₃ CN neutre		5,6	(a)		
E	- Chauffage dans CH ₃ COOH	2,0028	6,1	(5)	470 ± 5 (a)	(DPHP subs) ^{•+} (a)
	- PbO ₂ sur DPA ou DPB dans CH ₃ COOH	2,0028	6,8	(5)		
	- Chauff. dans C ₆ H ₅ Cl- CH ₃ COOH 4 : 1	2,0029	6,4	(a)		

(a) : le présent travail

NOTES ET REFERENCES

- 1 F.A. NEUGEBAUER et P.H.H. FISCHER, Chem. Ber., 98, 844 (1965).
- 2 F.A. NEUGEBAUER et S. BAMBERGER, Angew. Chem., Internat. Edit., 10, 71 (1971).
- 3 F.A. NEUGEBAUER et S. BAMBERGER, Chem. Ber., 105, 2058 (1972).
- 4 J.B. AYLWARD, Quat. Reviews, 407 (1971).
- 5 R.M. DAS, A.V. PATANKAR et B. VENKATARAMAN, Proc. Indian Acad. Sci., A, 53, 273 (1961).
- 6 G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4649 (1971).
- 7 G.A. RAZUVAEV, G.A. ABAKUMOV et V.A. PESTUNOVICH, Zh. Strukt. Khim., 5, 307 (1964).
- 8 G.A. RAZUVAEV et G.A. ABAKUMOV, Doklady Akad. Nauk SSSR, 169, 847 (1966).
- 9 G. CAUQUIS, J. COGNARD et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4645 (1971).
- 10 Le spectre de la forme oxydée $DPB^{\cdot+}$ ($\lambda_{max} = 450$ et 1100 nm) est observé si la concentration en acide est supérieure à 10^{-1} M.
- 11 G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 1965 (1972).
- 12 G.N. LEWIS et J. BIGELEISEN, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2808 (1942).
- 13 G.S. HAMMOND, B. SEIDEL et R.E. PINCOCK, J. Org. Chem., 28, 3275 (1963).
- 14 S. GAMBARJAN, Ber. dtsh. chem. Ges., 41, 3507 (1909).
- 15 P. WELZEL, Chem. Ber., 103, 1318 (1970).
- 16 D. SERVE, travail en cours.
- 17 Pour un résumé des travaux de WIELAND, voir par exemple A.R. FORRESTER, J.M. HAY et R.H. THOMSON, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, Londres, 1968, Chap. 3.
- 18 H. MUSSO, Chem. Ber., 92, 2881 (1959).