

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CYCLODESHYDROGENATION PHOTOCHEMIQUE  
DU CATION TRIPHENYLDIAZENIUM

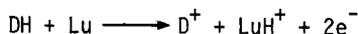
G. CAUQUIS\* et G. REVERDY\*,†

\*Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex, et Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 675. †Centre Universitaire de Savoie, Faculté des Sciences et des Techniques de Chambéry (France).

(Received in France 21 June 1977; received in UK for publication 2 August 1977)

Il a été montré antérieurement (1) que l'oxydation anodique dans l'acétonitrile des hydrazines  $R_1R_2N-NHR_3$  ( $R_1$  et  $R_2 = CH_3$  ou  $C_6H_5$ ,  $R_3 = H$  ou  $C_6H_5$ ) permet d'obtenir des solutions des cations diazenium correspondants  $[R_1R_2N=NR_3]^+$ . Le présent travail est consacré à la photolyse du cation triphényldiazenium  $D^+$ . Cette première étude s'attache plus particulièrement à la caractérisation des photoproduits neutres ou chargés sur la base de leurs propriétés électrochimiques et à l'établissement des bilans de la réaction photochimique par les méthodes électrochimiques analytiques.

L'oxydation<sup>†</sup> au potentiel contrôlé 0,50 V d'une solution, maintenue à 13°C, de triphénylhydrazine  $DH$   $2 \cdot 10^{-3}$  M dans l'acétonitrile tamponné par de la lutidine-2,6  $Lu$   $1,7 \cdot 10^{-2}$  M, fournit  $D^+$  (1a) selon le bilan :



Le cation  $D^+$  formé dans ces conditions se dégrade lentement. Il présente une vague de réduction monoélectronique ( $E_{1/2} = -0,10$  V) et une absorption maximale à 430 nm ( $\log \epsilon = 4,17$ ). L'irradiation immédiate et intense de la solution à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression à faisceau dirigé, d'une puissance de 500 W et placée à l'extérieur du réacteur électrochimique en Pyrex provoque la disparition de la vague de réduction de  $D^+$  en deux minutes.

Nous allons montrer que l'excitation lumineuse du cation  $D^+$  est à l'origine d'une série de transformations dont le bilan global apparaît comme une dismutation de deux espèces  $D^+$  en  $A^+$  et  $DH$  (schéma 1).

Une courbe voltampérométrique enregistrée dès la fin de la photolyse présente entre 0,8 et -0,8 V une vague d'oxydation ( $E_{1/2} = 0,275$  V) et une vague de réduction ( $E_{1/2} = -0,48$  V).

<sup>†</sup> Les oxydations anodiques et réductions cathodiques rapportées dans ce texte sont effectuées sur platine dans l'acétonitrile anhydre et sous atmosphère d'argon.  $LiClO_4$  0,1 M constitue l'électrolyte indifférent. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence  $Ag/Ag^+$   $10^{-2}$  M. Les tracés des courbes voltampérométriques sont réalisés à l'aide d'une électrode tournante à disque de platine poli. Les voltammétries cycliques sont enregistrées avec des vitesses de balayage de  $2 \text{ V} \cdot \text{mn}^{-1}$ .

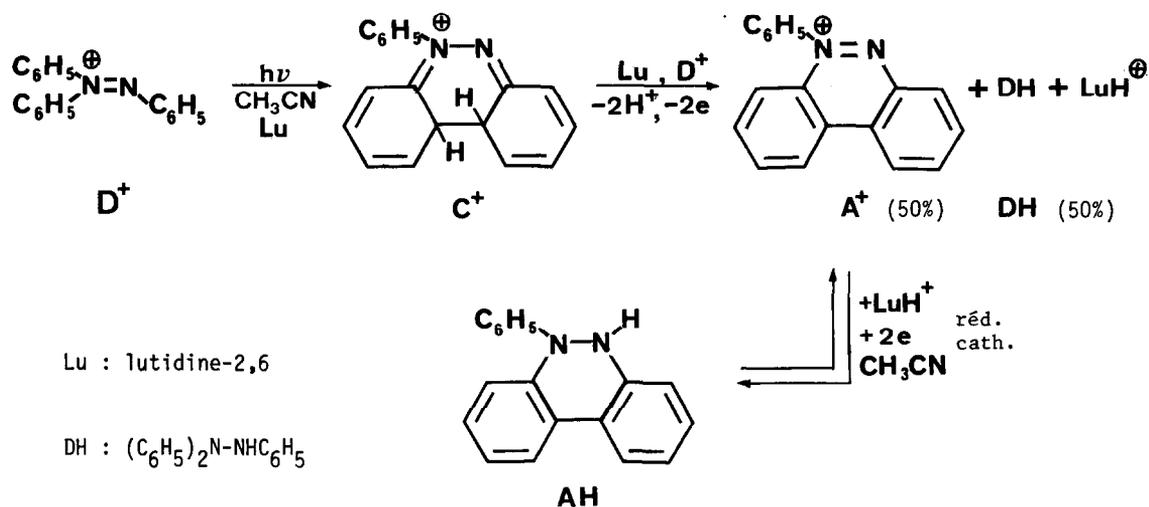


Schéma 1

La valeur du potentiel de demi-vague de la vague d'oxydation et la présence d'un pic cathodique correspondant à  $\text{D}^+$  dans l'enregistrement de voltammétrie cyclique montrent que l'irradiation a régénéré de l'hydrazine DH. L'espèce qui donne la vague de réduction s'est dégradée au cours des traitements que nous avons réalisés dans le but de l'isoler. Sa réduction au potentiel contrôlé  $-0,60$  V directement dans le milieu qui l'a vue se former donne naissance à un composé qui présente une vague d'oxydation dont la valeur du  $E_{1/2}$  est de  $-0,15$  V. Ce composé est donc facilement oxydable mais peut être isolé en opérant sous azote. Il est alors identifié à la N-phényl N,N'-dihydro benzo (c) cinnoline AH, déjà connue (2) (schéma 1). Une étude électrochimique de AH et du photoproduit qui lui a donné naissance permet alors d'attribuer à ce dernier une structure cationique, celle du N-phényl benzo (c) cinnolinium  $\text{A}^+$ . Cependant, dans un souci de clarté, nous discuterons en premier lieu de la transformation de  $\text{D}^+$  en  $\text{A}^+$  et DH en supposant acquise la structure  $\text{A}^+$ . Les résultats de l'étude électrochimique qui ont mis en évidence cette dernière seront ensuite présentés.

La photocyclisation de  $\text{D}^+$  en  $\text{A}^+$  se traduit par une élimination de deux protons et de deux électrons. Il faut remarquer que le milieu irradié se prête particulièrement bien à ces échanges par la présence d'une base, la lutidine-2,6, et d'un oxydant,  $\text{D}^+$  lui-même, capable de redonner DH par une réduction biélectronique accompagnée d'une protonation (1a). La participation de  $\text{D}^+$  aux transferts électroniques et protoniques doit avoir pour conséquence une formation équimolaire de DH et  $\text{A}^+$ . C'est ce qui est observé à partir des courbes voltampérométriques tracées avant et après la photolyse. En effet, la comparaison des valeurs des courants limites des vagues de réductions monoélectroniques de  $\text{D}^+$  et  $\text{A}^+$  et d'oxydation biélectronique de DH montre que  $\text{D}^+$  se retrouve dans le milieu irradié à 50% sous la forme DH et à 50% sous la forme  $\text{A}^+$ . Après cette observation, on est en mesure de retenir pour l'enchaînement réactionnel conduisant à DH et à  $\text{A}^+$  le schéma 1 qui comporte :

- une cyclisation photochimique du cation  $D^+$  en un cation dihydro benzo (c) cinnolinium  $C^+$ .
- une déshydrogénation qui transforme  $C^+$  en  $A^+$ . Cette réaction s'effectue par un échange protonique avec la lutidine-2,6 et par une réduction biélectronique accompagnée d'une protonation de  $D^+$  qui redonne ainsi DH.

Cette cyclodéshydrogénation photochimique de  $D^+$  est comparable à celle observée à propos de l'azobenzène irradié en milieu acide (3, 4, 5, 6). Dans ce cas, une benzo (c) cinnoline est obtenue. L'accepteur de protons et d'électrons est l'azobenzène lui-même qui est transformé en hydrazobenzène.

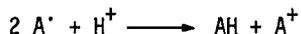
Les résultats de l'étude électrochimique qui a permis de mettre en évidence la présence de  $A^+$  à l'issue de la photolyse sont maintenant présentés. Cette étude nécessite la préparation de  $A^+$  en milieux protiques et aprotiques tamponnés ou non tamponnés. Pour préparer ces solutions de  $A^+$  de différentes natures, on oxyde la DH dans l'acétonitrile en absence de lutidine-2,6. Les protons libérés sont fixés par du carbonate de sodium qui est insoluble dans l'acétonitrile mais que l'on soumet à une violente agitation. La DH régénérée par la photolyse est réoxydée en  $D^+$ , lequel est de nouveau soumis à l'irradiation. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la DH ne soit présente qu'à l'état de traces. La solution de  $A^+$  est alors séparée de son carbonate insoluble par filtration sous azote puis le milieu est ajusté aux conditions de l'étude.

En milieu acétique  $3,5 \cdot 10^{-2}$  M, le cation  $A^+$  à la concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  iongr.l<sup>-1</sup> présente une vague de réduction monoélectronique ( $E_{1/2} = -0,45$  V) dont le courant limite est contrôlé par la diffusion. Une réduction effectuée au potentiel contrôlé de  $-0,60$  V consomme 2 F. iongr.<sup>-1</sup> et conduit quantitativement à la dihydrobenzo (c) cinnoline AH. Dans ce milieu, AH présente une vague d'oxydation biélectronique ( $E_{1/2} = -0,10$  V). L'addition d'acide perchlorique déplace la vague vers les potentiels positifs. La formation de AH est une réaction réversible en milieu acétique. En effet, une oxydation réalisée au potentiel contrôlé de  $0,20$  V régénère quantitativement  $A^+$  après une coulométrie de 2 F.mole<sup>-1</sup>.

Les résultats de la réduction de  $A^+$  en présence d'acide acétique expliquent la formation de AH au cours de la réduction du milieu issu de la photolyse (schéma 1). Les ions lutidinium formés pendant l'oxydation électrochimique de la DH en  $D^+$  et pendant l'oxydation chimique de  $C^+$  en  $A^+$  jouent le rôle de donneurs de protons.

En milieu aprotique non tamponné ou tamponné par du carbonate de sodium, le cation  $A^+$  présente toujours une vague de réduction monoélectronique ( $E_{1/2} = -0,47$  V) dont la valeur du courant limite est contrôlée par la diffusion. Sa réduction réalisée au potentiel de  $-0,60$  V fournit le radical N-phényl N,N'-dihydro benzo (c) cinnolinyle  $A'$ . Ce dernier constitue avec  $A^+$  un couple oxydoréducteur réversible et rapide, son oxydation se traduisant par une vague monoélectronique dont le potentiel de demi-vague est de  $-0,47$  V. Un enregistrement de voltamétrie cyclique est lui aussi caractéristique d'un transfert monoélectronique rapide ( $\Delta E_p = 0,060$  V). Le radical  $A'$  est stable en absence de proton et donne un spectre en RPE. Des systèmes oxydoréducteurs réversibles et rapides semblables ont déjà été observés avec des couples cation cinnolinium / radical cinnolinyle (7).

L'addition d'un excès d'acide acétique à une solution de  $A'$  régénère le cation  $A^+$  et forme la dihydrobenzocinnoline AH selon la réaction de dismutation :



Le remplacement de l'acide acétique par un équivalent d'acide perchlorique modifie l'équimolarité de AH et A<sup>+</sup> en faveur de ce dernier du fait d'une légère oxydation de A<sup>·</sup> par les protons libres.

La phényldihydrobenzocinnoline AH préparée selon Wittig (2) présente les caractéristiques électrochimiques précédemment observées. Ainsi, par exemple, l'oxydation au potentiel contrôlé de 0,0 V en présence de carbonate de sodium d'un échantillon de AH fournit bien quantitativement A<sup>+</sup> après une coulométrie de 2 F.mole<sup>-1</sup>. Une réduction au potentiel contrôlé de -0,60 V conduit au radical A<sup>·</sup> avec une coulométrie de 1 F.iongr.<sup>-1</sup>.

La photocyclisation de D<sup>+</sup> en C<sup>+</sup> et l'oxydation chimique en présence de lutidine de C<sup>+</sup> en A<sup>+</sup> par D<sup>+</sup> lui même font actuellement l'objet d'une étude plus détaillée.

Remerciements : Nous remercions M. M. GENIES pour les conseils qu'il nous a prodigués au cours de la réalisation de la partie électrochimique de ce travail.

#### REFERENCES

- (1) G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, (a) Bull. Soc. Chim. France, 3482 (1973), (b) ibid, 3487 (1973), (c) Tetrahedron Letters, 2389 (1974).
- (2) G. WITTIG et A. SCHUHMACHER, Chem. Ber., 88, 234 (1955).
- (3) P. HUGELSHOFER, J. KALVODA et K. SCHAFFNER, Helv. Chim. Acta, 43, 1322 (1960).
- (4) G.E. LEWIS, Tetrahedron Letters, 12 (1960).
- (5) G.M. BADGER, R.J. DREWER et G.E. LEWIS, Aust. J. Chem., 16, 1042 (1963) et 17, 1036 (1964) et 19, 643 (1966)
- (6) C.P. JOSHUA et V.N. RAJASEKHARAN PILLAI, Tetrahedron, 30, 3333 (1974).
- (7) G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, Bull. Soc. Chim. France, 583 (1975).