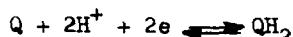


PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU COUPLE QUINONE-HYDROQUINONE  
EN MILIEU ORGANIQUE. INTERVENTION DE LA QUINONE PROTONEE

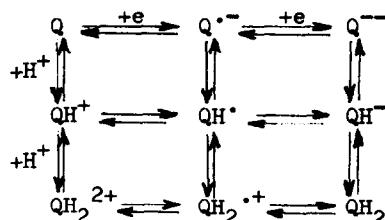
par Janine BESSARD, Georges CAUQUIS et Denis SERVE  
Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,  
Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble (France)

(Received in France 13 June 1970; received in UK for publication 25 June 1970)

Le système oxydoréducteur constitué par une quinone Q et l'hydroquinone correspondante  $QH_2$  a fréquemment été cité comme l'exemple typique de système réversible et rapide mettant en jeu deux électrons (<sup>1</sup>) (<sup>2</sup>) :



En fait, le passage de l'un à l'autre de ces deux composés peut s'effectuer selon un ou plusieurs processus complexes puisqu'ils s'incluent dans un ensemble de neuf espèces liées les unes aux autres par des réactions d'oxydoréduction ou d'échange de proton que l'on peut représenter schématiquement de la façon suivante :



Si, en particulier grâce aux travaux de VETTER (<sup>2</sup>), le chemin réactionnel selon lequel la réduction de la p-benzoquinone s'effectue en milieu aqueux semble assez bien précisé, la nature exacte des réactions permettant de passer de l'un à l'autre des deux composés extrêmes de ce tableau en milieu organique est encore incertaine.

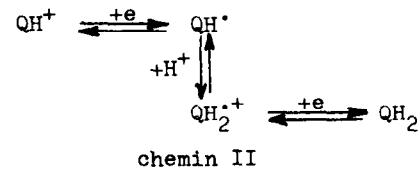
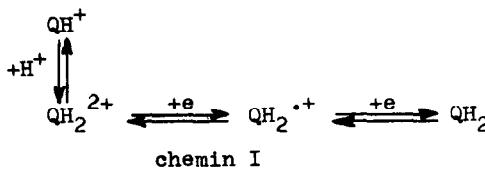
Très récemment, EGGINS et CHAMBERS (<sup>3</sup>) puis PARKER (<sup>4</sup>) ont suggéré que dans l'acétonitrile, l'oxydation de l'hydroquinone et la réduction de la p-benzoquinone mettait en jeu la forme protonée  $QH^+$  de la quinone. Mais en fait, il semble que la participation de cette espèce protonée n'ait pas reçu de leur part la démonstration souhaitable. Une étude que nous avions entreprise indépendamment à propos des propriétés électrochimiques de certaines quinones et hydroquinones dont la basicité a été accrue par la présence sur leur noyau de groupes

donneurs d'électrons nous a permis d'établir cette intervention de la forme  $\text{QH}^+$ . En outre, une modification de chemin réactionnel en fonction de la concentration en acide a pu être mise en évidence.

Au sein de l'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium, la diméthoxy-2,6 p-benzoquinone (DMQ) et la tétraméthoxy-3,3',5,5' p-biphénoquinone (coerulignone, TMBQ) sont assez basiques pour se protoner lors de l'addition d'une solution anhydre (<sup>5</sup>) d'acide perchlorique M. Les spectres d'absorption ultraviolette et visible qui sont alors enregistrés ( $\lambda_{\max}$  respectivement égaux à 488 nm, d'une part, et à 358 et 605 nm, d'autre part) doivent être attribués (<sup>6</sup>) aux formes monoprotonées  $\text{QH}^+$  et non pas aux formes diprotonées  $\text{QH}_2^{2+}$  dont la formation a été envisagée à propos de la DMQ (<sup>7</sup>).

Dans le même milieu constitué d'acétonitrile 0,1 M en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , les deux quinones précédentes et la parabenzoquinone (BQ) se réduisent sur électrode de platine poli en deux étapes monoélectroniques réversibles correspondant successivement à la formation de  $\text{Q}^{\cdot-}$  et de  $\text{Q}^{\cdot-}$ . Ce résultat est confirmé par un enregistrement de voltammetrie cyclique ( $v = 2 \text{ V. mn}^{-1}$ ) qui présente deux pics cathodiques  $P'_3$  et  $P''_3$  et deux pics anodiques  $P'_4$  et  $P''_4$  (<sup>8</sup>) dont les potentiels sont donnés dans le tableau I. Il a été vérifié à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) qu'une réduction effectuée à un potentiel contrôlé correspondant à la première étape fournit bien le radical  $\text{Q}^{\cdot-}$  (<sup>9</sup>).

L'addition d'acide perchlorique anhydre aux solutions 10<sup>-3</sup> M en quinones se traduit par l'apparition d'un nouveau couple oxydoréducteur présentant un pic cathodique  $P_2$  beaucoup plus positif que le premier pic  $P'_3$  observé en milieu neutre (voir tableau I). La courbe voltampérométrique montre qu'il s'agit d'un couple mettant en jeu le transfert de deux électrons. En outre, dans le cas de la TMBQ, la plus basique des quinones considérées, la transformée logarithmique de cette courbe a une pente de 30 mV par unité de logarithme et son potentiel de demi-vague augmente de 30 mV par décade de concentration de l'acide. Ces résultats excluent que la forme protonée qui est alors, naturellement, le produit électroactif, puisse être  $\text{QH}_2^{2+}$  mais confirme qu'il s'agit bien de  $\text{QH}^+$  subissant une réduction biélectronique. L'étude du pic  $P_2$  à vitesse de balayage variable ( $v$  compris entre 2 et 25 V.  $\text{mn}^{-1}$ ) montre que le rapport  $i_{P_2}/v^{1/2}$  diminue lorsque  $v$  augmente (<sup>6</sup>). Ces observations permettent de conclure à l'existence d'une réaction chimique antérieure au premier ou au second transfert de charge (<sup>10</sup>), de sorte que le chemin réactionnel est du type CEE (I) ou ECE (II) :



Il est vraisemblable, en fait (<sup>6</sup>), que les deux mécanismes coexistent. Lorsque la quinone Q n'est pas assez basique pour que la forme  $\text{QH}^+$  préexiste dans la solution, les mêmes mécanismes peuvent être invoqués (<sup>6</sup>).

Dans l'acétonitrile 0,1 M  $\text{Et}_4\text{NCIO}_4$ , les hydroquinones correspondant aux quinones précédentes nous ont fourni des voltammétries cycliques ( $v = 2 \text{ V.mn}^{-1}$ ) semblables à celles de PARKER (4) et de CHAMBERS (3) et dont les potentiels de pics sont consignés dans le tableau II (11). Dans tous les cas, l'addition d'acide perchlorique augmente la rapidité du système formé par l'hydroquinone et son produit d'oxydation. On constate en outre que cette rapidité croît avec le pouvoir donneur d'électrons des groupements présents sur le noyau, à tel point que la conclusion de PARKER et de CHAMBERS sur l'irréversibilité de l'oxydation de la benzohydroquinone dans l'acétonitrile ne nous semble pas généralisable.

Dans le cas de la DMHQ et de la TMBHQ, la formation de la quinone protonnée  $\text{QH}^+$  au cours de l'oxydation réalisée en milieu neutre peut être confirmée à l'aide des spectres d'absorption ultraviolette et visible. Dans le cas particulier de la TMBHQ, la courbe voltampérométrique enregistrée en milieu acide ( $c_{\text{HCIO}_4} > 2.10^{-3} \text{ M}$ ) possède une transformée logarithmique dont la pente est de 30 mV par unité de logarithme. On constate en outre que l'influence de la concentration en acide sur son potentiel de demi-vague est identique à celle qui a été observée avec la TMBQ.

De plus, si le courant limite de la courbe voltampérométrique n'est pas modifié par l'addition d'acide, on observe par contre en voltammetrie cyclique que le rapport  $i_{P_1}/v^{1/2}$  est augmenté par cette addition dans un rapport voisin de 1,4. L'ensemble de ces résultats permet de montrer (6) que l'hydrocoerulignone s'oxyde en milieu neutre selon le chemin ECE (II) mais que celui-ci est peu à peu remplacé par le chemin EEC (I) lors de l'acidification du milieu. Il est vraisemblable (6) que ces faits restent vrais dans le cas des hydroquinones peu basiques mais la forme  $\text{QH}^+$  se déprotone alors spontanément de sorte que les mécanismes sont du type ECEC et EECC.

Les mécanismes envisagés ici font intervenir le radical cation  $\text{QH}_2^{\cdot+}$  de l'hydroquinone. Cette espèce n'est pas mise en évidence sur les enregistrements de voltammetrie cyclique aux vitesses que nous utilisons mais il a été possible, dans certaines conditions (6), d'en observer le spectre de R.P.E..

TABLEAU I : Voltammetrie cyclique des quinones<sup>a</sup>.

QUINONES $10^{-3} \text{ M}$	Milieu neutre				Milieu acide <sup>b</sup>			$E_{P_2} - E_{P_1,3}$
	$P'_3$	$P'_4$	$P''_3$	$P''_4$	$P_2$	$P_1$	$\Delta E_P$	
p-benzoquinone	-0,54	-0,47	-1,35	-1,21	0,54	1,13	0,59	1,08
DMQ	-0,74	-0,67	-1,48	-1,39	0,72	0,85	0,13	1,46
TMBQ	-0,51	-0,39	c	c	0,92	0,95	0,03	1,43

a Potentiels de pics en volts rapportés à l'électrode au calomel saturé aqueuse en considérant que l'électrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^{+} 10^{-2} \text{ M}$  utilisée est à +0,29 V par rapport à celle-ci (12).  $v = 2 \text{ V.mn}^{-1}$ .

b  $\text{HCIO}_4 10^{-2} \text{ M}$  (5).

c Pics mal définis du fait de la faible solubilité de la TMBQ.

TABLEAU II : Voltammetrie cyclique des hydroquinones<sup>a</sup>.

HYDROQUINONES $10^{-3}$ M	Milieu neutre			Milieu acide <sup>b</sup>		
	P1	P2	$\Delta E_p$	P'1	P'2	$\Delta E_p$
p-benzohydroquinone	1,11	0,39	0,72	1,13	0,54	0,59
DMHQ	0,83	0,39	0,44	0,85	0,72	0,13
TMBHQ	0,90	0,82	0,08	0,95	0,92	0,03

a, b Voir tableau I

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) a - J.M. HALE et R. PARSONS, Trans. Faraday Soc., 59, 1429, (1963).  
b - R.N. ADAMS, Electrochemistry at solid electrodes, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 365.
- (2) K.J. VETTER, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, 1967, p. 483.
- (3) B.R. EGGINNS et J.Q. CHAMBERS, J. Electrochem. Soc., 117, 186, (1970).
- (4) V.D. PARKER, Chem. Comm., 716, (1969).
- (5) La solution déshydratée d'acide perchlorique 1 M dans l'acide acétique a été préparée selon J.F. COETZEE et I.M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc., 79, 6110, (1957).
- (6) J. BESSARD, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS et D. SERVE, Bull. Soc. Chim. Fr., en préparation.
- (7) H.A.E. MACKENZIE et E.R.S. WINTER, Trans. Faraday Soc., 44, 159, (1948).
- (8) La notation des pics P1 à P4 est identique à celle utilisée par PARKER (<sup>4</sup>), à la seule différence que les indices P' et P'' se rapportent aux deux étapes monoélectroniques que nous avons observées en milieu Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> en accord avec B.R. EGGINNS [Chem. Comm., 1267, (1969)] et que PARKER n'a pas observées du fait de l'emploi de LiClO<sub>4</sub> comme électrolyte indifférent.
- (9) G.P. RABOLD, R.T. OGATA, M. OKAMURA, L.H. PIETTE, R.E. MOORE et P.J. SCHEUER, J. Chem. Phys., 46, 1161, (1967) et Y. MATSUNAGA et C.A. McDONNELL, Canad. J. Chem., 38, 1158, (1960).
- (10) R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., 36, 706, (1964) ; 37, 170, (1965).
- (11) La valeur du potentiel du pic P2 de la benzohydroquinone (0,39 V), plus positive que celle observée par PARKER et CHAMBERS (0 à 0,2 V), s'explique sans doute par des différences dans les concentrations en eau résiduelle et dans le prétraitement de l'électrode.
- (12) R.C. LARSON, R.T. IWAMOTO et R.N. ADAMS, Anal. Chim. Acta, 25, 371, (1961).