

## **Monomères dipyrroliques à caractère hydrophobe : étude électrochimique et polymérisation en milieu aqueux *via* des molécules cages**

K.I. Chane-Ching\*, J.C. Lacroix, R. Baudry, M. Jouini, S. Aeiyaich,  
C. Lion et P.C. Lacaze

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7 Denis Diderot,  
URA 34 du CNRS, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France*

---

\* Correspondance et tirés-à-part.

### **RÉSUMÉ**

L'étude du mode de polymérisation de monomères constitués de deux entités electropolymérisables espacées par des liens de taille et de rigidité différentes a été réalisée. Nous montrons que les deux entités polymérisables sont impliquées dans le processus de formation de films organiques. L'utilisation de tels monomères peut donc être proposée pour l'obtention de polymères bidimensionnels à interactions interchaînes contrôlées. Par ailleurs la formation de complexes d'inclusion entre de tels monomères et la cyclodextrine permet de réaliser l'électrosynthèse de ces matériaux, en milieu aqueux.

**Mots clés :** monomères dipyrroliques, electropolymérisation, organisation interchaîne, cyclodextrine.

### **ABSTRACT**

The electrochemical oxidation of dipyrrolyl monomers with more or less flexible and bulky spacers has been studied. We show that both pyrrolyl units are involved in film formation. The use of such monomers may thus lead to bidimensional conductive materials with control of the interchain organization. Moreover, solubilization of such monomers, achieved by the use of inclusion complexes with cyclodextrin, makes it possible to grow these materials from aqueous media

**Key words :** dipyrrolyl compounds, electropolymerization, interchain organization, cyclodextrin.

## INTRODUCTION

Les polymères organiques conducteurs sont des matériaux unidimensionnels dont l'organisation intermoléculaire reste mal contrôlée. L'utilisation de molécules contenant deux ou plusieurs groupes polymérisables peut induire un certain degré d'organisation interchaîne et conduire à des matériaux 2D. Pour cela, deux conditions doivent être simultanément réalisées : (i) le pont reliant ces groupes polymérisables doit posséder des propriétés d'auto-organisation, (ii) le nombre de têtes participant à la polymérisation doit être contrôlé. En effet, ce type de molécule peut conduire aux différentes structures polymères présentées dans le schéma 1. Afin de tester la validité de cette approche, plusieurs molécules modèles (Schéma 2) contenant deux entités pyrroliques séparées par un lien flexible ou rigide ont été synthétisées. Ces ponts n'induisent aucune différence sur les têtes électropolymérisables, si bien que toute différence de comportement peut être attribuée à la nature du pont et au type de polymère généré. Dans ce travail, le mode de polymérisation de ces molécules en milieu organique a été étudié et cette étude a été élargie à l'utilisation de l'une d'entre elles en milieu aqueux contenant l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HP $\beta$ CD) qui permet l'obtention de complexes d'inclusion avec la molécule électropolymérisable et qui est susceptible d'induire des effets d'auto-organisation.

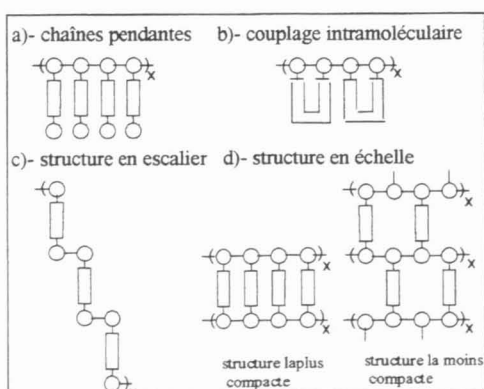


Schéma 1 : différentes structures obtenues avec les monomères dipyrroliques

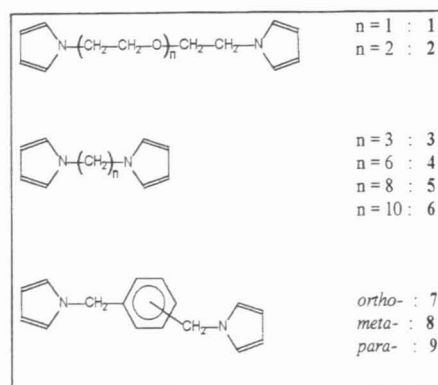


Schéma 2 : structures des monomères dipyrroliques synthétisés

## PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les détails concernant la synthèse des monomères ainsi que les appareillages utilisés ont été donnés dans un précédent article [1]. L'HP $\beta$ CD ainsi que la  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ CD) sont fournis par la société Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

**Étude en milieu organique :** Les 9 monomères décrits ont été étudiés dans l'acétonitrile + LiClO<sub>4</sub> 0.1 M. Tous ces monomères présentent deux vagues d'oxydation entre 1.1 et 1.6 V/ECS; la première correspond à l'oxydation du monomère menant à la formation d'oligomères, la seconde à la suroxydation des oligomères. Tous les monomères présentent un potentiel d'oxydation voisin de 1.250 V/ECS, caractéristique du pyrrole N-substitué, excepté les monomères **3** et **7** dont le potentiel d'oxydation est anormalement bas par rapport aux autres (1.085 et 1.130V/ECS respectivement). Ce comportement traduit une singularité pour ces deux monomères. Elle n'est pas due à un effet électronique intramoléculaire, mais plutôt à une stabilisation du radical cation probablement liée à l'interaction intramoléculaire des deux radicaux cations pyrrole. Elle est particulièrement favorisée par la structure de ces deux monomères, qui conduisent probablement à une structure polymère de type b (Schéma 1). La détermination par ailleurs des coefficients de diffusion, des coefficients de transfert, du nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation de chaque monomère ainsi que des masses de polymère formé en fonction de la charge électrique consommée montrent clairement que dans tous les cas, les deux têtes pyrroliques sont impliquées dans le processus de polymérisation ce qui exclut les structures a et c pour les matériaux générés. L'utilisation de liens rigides (monomères **8** et **9**) assurant l'éloignement des têtes électropolymérisables exclut toute réaction intramoléculaire et conduit à des polymères bidimensionnels de type d (Schéma 1). Par ailleurs, l'analogie de comportement électrochimique entre les composés **8** et **9**,

et les molécules à lien flexible (**1**, **2**, **4**, **5** et **6**) suggère l'obtention de structure analogue (type d).

**Etude en milieu aqueux :** L'utilisation d'HP $\beta$ CD permet de solubiliser une molécule hydrophobe en milieu aqueux par formation de complexes d'inclusion. Ainsi, le monomère **2** a pu être solubilisé à des concentrations suffisantes ( $10^{-2}$  M) pour permettre sa polymérisation dans l'eau. Par caractérisation en RMN du proton, il a été mis en évidence une stœchiométrie 2:1 (HP $\beta$ CD:monomère), suggérant que seuls les deux cycles pyrroliques sont encapsulés, le lien restant libre. Alors qu'en l'absence d'HP $\beta$ CD, l'oxydation du monomère **2**, peu soluble dans l'eau ( $<10^{-3}$  M), conduit à des films hétérogènes dont l'électroactivité semble limitée par un phénomène diffusionnel, l'électropolymérisation en milieu aqueux de ce complexe mène à la formation de films d'épaisseur modulable, dont l'électroactivité dans l'eau n'est pas limitée par un processus diffusionnel et dont l'analyse ESCA révèle l'absence d'HP $\beta$ CD. Par ailleurs, de même qu'en milieu organique, les mesures de masse de polymère formé en mode galvanostatique montrent que les deux têtes pyrroliques participent à la formation du polymère.

## CONCLUSION

L'utilisation de molécules contenant deux têtes électropolymérisables conduit dans la plupart des cas à des matériaux bidimensionnels de type d et permet d'induire un certain contrôle des interactions interchaînes. Par ailleurs, l'utilisation de complexes d'inclusion hydrosolubles pour l'électropolymérisation en milieu aqueux de monomères à caractère hydrophobe permet de réaliser, en milieu aqueux, la croissance régulière de films polymères.

## REFERENCES

1 Chane-Ching K.I., Lacroix J.C., Baudry R., Jouini M., Aeiyaç S., Lion C., Lacaze P.C., soumis à *J. Electroanal. Chem.*