

oxidation of methyl-bipyrrole gives informations about the acido-basic properties of this compound.

Key words : Oxidation, oligopyrroles, cyclic voltammetry, pulse radiolysis, flash photolysis.

INTRODUCTION

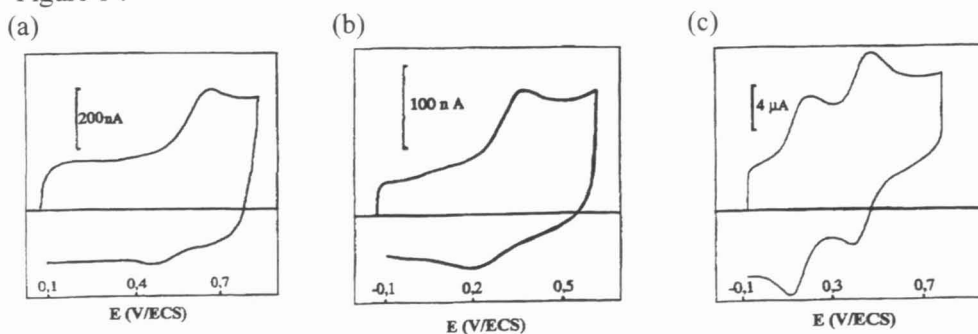
Les travaux réalisés sur la polymérisation de pyrroles substitués sur les positions β ou N-substitués sont nombreux [1,2]. Par contre l'oxydation de pyrroles α et/ou α' substitués a été beaucoup moins étudiée.

Récemment des études électrochimiques ont été entreprises sur des oligomères α -substitués [3] et sur des oligomères mixtes [4]. La présence du substituant semble stabiliser le radical cation électrogénéré en bloquant la position α très réactive. En effet, cette dernière est le site réactif privilégié lors de la polymérisation. D'autres travaux ont été réalisés sur des oligopyrroles substitués en α par des phényles. La stabilisation du radical cation et du dication a été aussi observée [5,6].

RÉSULTATS

Oxydation des oligomères de longueurs variable ($n = 2 \text{ à } 4$) [7]

Figure 1 :



Voltamétrie cyclique du (a) bipyrrrole, (b) terpyrrrole, (c) quaterpyrrrole dans l'acétonitrile ($C^\circ = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} + 0,2 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$) sur ultramicroélectrode de Pt de $10 \mu\text{m}$ pour (a) et (b), sur électrode d'or de 1 mm pour (c). (a) $v=10000 \text{ V.s}^{-1}$, (b) $v=13000 \text{ V.s}^{-1}$, (c) $v=0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

D'après les voltamogrammes (Figure 1), on remarque que la 1^{ère} et la 2^{ème} vague d'oxydoréduction du quaterpyrrole sont réversibles à très faible vitesse de balayage ($0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) indiquant que le radical cation généré au cours de l'oxydation a une durée de vie supérieure à 10 secondes. Au contraire, pour le bipyrrrole et le terpyrrole, il est nécessaire de travailler à haute vitesse de balayage pour observer la réversibilité de la vague d'oxydoréduction. Une discontinuité nette au niveau de la stabilité intervient donc pour les espèces oxydées, entre 3 et 4 cycles en série pyrrolique.

D'après les études des potentiels standards d'oxydoréduction, nous avons pu confirmer qu'ils varient linéairement en fonction de $1/n$ (n = nombre d'unité pyrrole). Grâce à cette droite, la valeur de E° pour un oligomère infini a pu être déterminé : $E^\circ = -0.21 \text{ V/ECS}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le potentiel d'oxydation du polypyrrole.

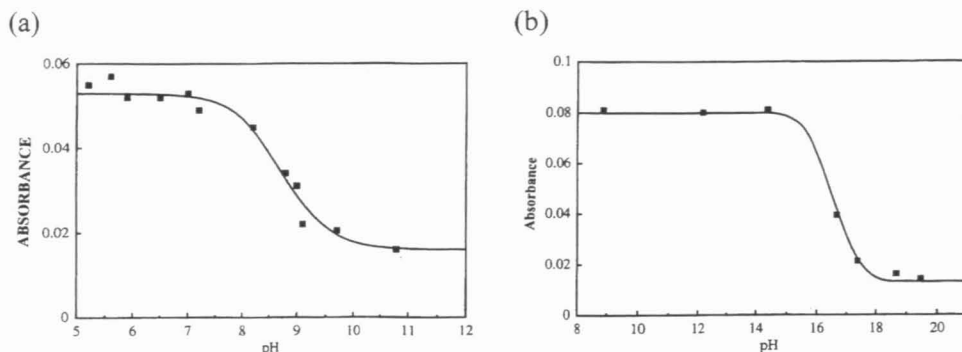
Oxydation des oligomères α, α' -substitués [7]

D'après les voltamogrammes obtenus après oxydation des composés, il est apparu que les substituants *tert*-butyles en α et α' stabilisent considérablement le radical cation alors que la présence de 2 méthyles en α et α' n'apporte qu'une très légère stabilisation. En effet, il faut travailler à très haute vitesse de balayage ($\approx 13000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) pour obtenir un début de réversibilité de la vague d'oxydoréduction.

Propriétés acido-basiques des radicaux cations des bipyrrroles [8]

L'oxydation du méthylbipyrrrole grâce à deux techniques différentes de l'électrochimie (Radiolyse pulsée et Flash photolyse) permet de déterminer les valeurs de son pKa dans l'eau et dans l'acétonitrile (Figure 2). Ce résultat a permis de conclure que le radical cation du 5-méthyl-bipyrrrole est un acide faible.

Figure 2 :



Variation de l'absorbance à 600 nm en fonction du pH pour le radical cation du 5-méthyl-2,2'-bipyrrole ($C^{\circ} = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). (a) Radiolyse pulsée dans l'eau. (b) Flash photolyse dans l'acétonitrile.

Ces résultats excluent donc une déprotonation rapide du radical cation.

CONCLUSION

Les études réalisées dans ce travail et les travaux déjà publiés sur le sujet montrent que l'oxydation du pyrrole et des oligomères conduit à la formation de radicaux cations qui se couplent entre eux. Nous n'avons jamais observé de couplage radical-radical ou de couplage radical cation-substrat de départ. Le mécanisme semble général.

REFERENCES

- ¹ Rokach J, Hamel P, Kakushima M, Smith GM (1981) *Tetrahedron Lett.*, 22, 4901.
- ² Collard DM, Fox MA (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9414.
- ³ Bäuerle P, Segelbacher U, Mehring M (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10217.
- ⁴ Audebert P, Catel J-M, Le Coustumer G, Duchenet V, Hapiot P, (1995) *J. Phys. Chem.*, 99, 11923.
- ⁵ Van Haare JAEH, Groenenedaal L, Havinga EE, Janssen RAJ, Meijer EW (1996) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 638.
- ⁶ Van Haare JAEH, Groenenedaal L, Peerlings HWI, Havinga EE, Vekemans JAJM, Janssen RAJ, Meijer EW (1995) *Chem. Mater.*, 7, 1984.
- ⁷ Andrieux CP, Hapiot P, Audebert P, Guyard L, Nguyen Dinh An M, Groenenedaal L, Meijer EW (1997) *Chem Mater.*, 9, 723.
- ⁸ Guyard L, Hapiot P, Neta P (1997) *J. Phys. Chem.B*, 101, 5698.