

ELECTROPOLYMERISATION DU N-PHENYLPYRROLE DANS DIFFERENTS MILIEUX: CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE

Abdou Karim Diagne Diaw, Diariatou Gningue Sall*, Abdoulaye Koné et Mor Maréme Dieng.

Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Instrumentale (LCPOAI), Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar ; BP 5005, Dakar-Fann, Sénégal

(Reçu le 26/07/2006 – Accepté après corrections le 03/04/2007)

Summary: Electropolymerization of N-phenylpyrrole was performed on a platinum (Pt) electrode by cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry in organic medium (10^{-1} M LiClO₄ acetonitrile), in acid micellar medium containing sodium dodecyl sulphate (SDS) and in inverse micellar medium containing bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). The effect of medium was demonstrated by a significant decrease of N-phenylpyrrole oxidation potential in acid micellar medium relative to inverse micellar and organic media. Poly-N-phenylpyrrole was characterized electrochemically and spectroscopically (Maldi-Tof, UV-visible, IR, X-ray photoelectron spectroscopy...).

Keywords: micellar medium, poly-N-phenylpyrrole, electropolymerization

Résumé: L'électropolymérisation du N-phenylpyrrole est faite sur une électrode de platine par différentes méthodes : voltamétrie cyclique, chronoampérométrie et chronopotentiométrie. Cette polymérisation électrochimique est réalisée en milieu organique (acétonitrile, 10^{-1} M LiClO₄), en milieu micellaire acide contenant le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et en milieu micellaire inverse contenant le bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate (AOT). L'effet du milieu s'est traduit par une nette diminution du potentiel d'oxydation en milieu micellaire acide comparativement au milieu micellaire inverse et au milieu organique. Le film de Poly-N-phenylpyrrole est caractérisé électrochimiquement, par spectroscopie Maldi-Tof, UV-visible, IR, et (XPS).

Mots clés : milieu micellaire, poly-N-phenylpyrrole, électropolymérisation

* Auteur de correspondance ; diariag@ucad.sn

I. INTRODUCTION

De nombreuses études ont montré que les films de polypyrrole peuvent être électrosynthétisés facilement par oxydation électrochimique du monomère correspondant dissout en solution [1-3]. Par contre, l'électropolymérisation du pyrrole N-substitué, dans les mêmes conditions que précédemment est beaucoup plus problématique que celui du pyrrole. Ceci est dû à de multiples raisons:

- (i) la faible solubilité des dérivés N du pyrrole dans l'eau ;
- (ii) la substitution de l'hydrogène lié au N du pyrrole par un autre
- (iii) groupement alkyle ou phényle, qui augmente la réactivité des radicaux cations avec les solvants à caractère nucléophile ;
- (iv) l'augmentation du potentiel d'oxydation du pyrrole substitué en position N par rapport à celui du pyrrole.

Dans le domaine industriel, l'usage des solvants organiques dans le procédé de polymérisation du pyrrole et de ses dérivés représente un inconvénient majeur pour des applications pratiques du fait de l'apparition de problèmes toxicologiques et environnementaux. L'augmentation de la conjugaison induite par la présence du phényle en position N du pyrrole et l'importance des propriétés optiques et photophysiques du substituant phényle sont autant de raisons qui justifient l'intérêt d'étudier l'électrosynthèse du poly-N-phénylpyrrole. Cette étude n'a, jusqu'à présent, été effectuée qu'en milieu organique [4-7]. L'électropolymérisation de certains composés insolubles dans l'eau en milieu micellaire a conduit à des polymères plus conducteurs avec une structure plus régulière [8-9]. Récemment l'importance du milieu aqueux micellaire, contenant un tensio-actif avec un long

groupement alkyl, dans la formation des polymères solubles et électroactifs a été démontrée [10-11].

Dans ce travail nous décrivons l'électropolymérisation du N-phénylpyrrole dans différents milieux: l'acétonitrile en milieu organique, le milieu micellaire direct contenant le dodécyl sulfate de sodium (SDS), et le milieu micellaire inverse avec comme surfactant le bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des solutions d'électrosynthèse

Le butanol, l'acide perchlorique, le dodécyl sulfate de sodium (SDS), le bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) et l'acétonitrile ont été fournis par Aldrich et employés comme reçus (10^{-1} M).

L'électropolymérisation en milieu organique est effectuée dans 20 mL d'acétonitrile contenant du LiClO_4 (10^{-1} M) et du N-phénylpyrrole (10^{-2} M).

Le milieu aqueux micellaire direct acidifié, utilisé pour l'électropolymérisation du N-phénylpyrrole, est constitué en volume de 86% d'eau distillée et de 16% de butanol et contient du N-phénylpyrrole 10^{-2} M et de l'acide perchlorique (1,93 M). Ce mélange soumis aux ultrasons pendant 2 heures permet d'obtenir une solution homogène acidifiée pour l'électrosynthèse.

Le milieu micellaire inverse est obtenu en mélangeant 10 mL d'une solution d'octane contenant du AOT (0,7 M) et 10 mL d'acide perchlorique (6 M). Ce mélange, soumis aux ultrasons pendant 1 heure donne deux phases: une phase organisée par la micelle et une phase aqueuse contenant un dépôt de NaClO_4 . A l'aide d'une ampoule à décanter, la phase organisée par la micelle est récupérée et

sera utilisée comme milieu électrolytique. L'étude de l'électropolymérisation est effectuée dans 10 mL de cette phase contenant du N-phénylpyrrole (10^{-1} M).

2.2 Mesures expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule simple où seront logées trois électrodes : l'électrode de travail (disque de platine $d = 5$ mm), l'électrode de référence au calomel saturée (protégée par une garde de type «Luggin » en milieu organique) ^[12-a,12-b] et la contre électrode en grille d'acier inoxydable. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat-pilote de type EGG PRINCETON APPLIED RESEARCH MODEL 362 qui est couplé avec une table traçante de type KIPP and ZONEN X-Y-t. L'électropolymérisation du N-phénylpyrrole a été réalisée par voltammétrie cyclique, par méthode de courant imposé entre 0,125 et 2 mA/cm² et par méthode de potentiel imposé à des valeurs de potentiel égales à 0,7 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,3 et 1,5 V/ECS. La polarisation de l'électrode de Pt, recouverte d'une couche de polymère, au potentiel de -0,2 V/ECS permet de réaliser la réduction des films de polymère adhérents et électroactifs. Le poly-N-phénylpyrrole formé dans le milieu aqueux micellaire acidifié s'est avéré soluble dans beaucoup de solvants tels que l'acetonitrile (CH₃CN), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF)...

Les spectres IR-FR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 60 SX FT-IR. Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus avec un spectromètre de Perkin Elmer lambda 2 à la température ambiante (298 K). Les mesures par spectroscopie de photoélectron X (XPS) ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre de type VG

Instruments ESCALAB MK1 photoelectron spectrometer.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Propriétés électrochimiques du monomère

Nous avons étudié l'effet du milieu sur la réaction d'électro-oxydation du N-phénylpyrrole en solution diluée (10^{-3} M). Avec cette concentration de (10^{-3} M), il n'y a pas de dépôt de films sur l'électrode de travail, ce qui permet la détermination du potentiel d'oxydation du N-phenylpyrrole. Les voltammogrammes enregistrés, en milieu organique (figure 1-a) et en milieu aqueux micellaire acidifié (figure 1-b), à différentes vitesses de balayage 10, 20, 50, 100 mV/s ont permis de mettre en évidence un pic anodique irréversible vers 1,06 et vers 0,7 V/ECS respectivement. Ce pic, attribué à l'oxydation du N-phénylpyrrole en radical cation, subit un déplacement vers les bas potentiels du fait de la présence de la micelle ^[13-14]. Le tableau I donne les valeurs du potentiel d'oxydation du N-phénylpyrrole dans les différents milieux.

Tableau I: effet du milieu électrolytique sur le potentiel d'oxydation du N-phénylpyrrole.

Milieu électrolytique	Valeur du potentiel d'oxydation (V/ECS)
Milieu Organique: LiClO ₄ 10 ⁻¹ M dans CH ₃ CN	1,06 volt
Milieu micellaire direct acidifié	0,70 volt
milieu micellaire inverse	0,95 volt

Conformément aux valeurs consignées dans le Tableau I, le potentiel d'oxydation du monomère diminue significativement de 1,06 V/ECS en milieu organique à 0,70 V/ECS en milieu micellaire direct acidifié en passant par 0,95 V/ECS en milieu micellaire inverse. L'utilisation de milieux

micellaires abaisse le potentiel d'oxydation des monomères qui se trouvent piégées dans la micelle ^[13]; d'autre part la présence d'acide fort diminue le potentiel d'oxydation du monomère en milieu aqueux et favorise ainsi son électropolymérisation ^[9]. L'abaissement du potentiel d'oxydation et l'augmentation de l'intensité de ce pic anodique en milieu micellaire direct acidifié sont donc directement liés à la présence de la micelle qui piège les monomères et au caractère acide du milieu. L'effet d'adsorption à la surface de l'électrode, en milieu micellaire direct acidifié, affecte les propriétés de l'interface électrode-solution ainsi que les réactions électrochimiques ^[13-c]. Dans ces milieux, l'intensité des pics anodiques relatifs à la formation de radical cation varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 1-a-insert et 1-b-insert) ce qui est caractéristique d'un processus électrochimique contrôlé par la diffusion des espèces électroactives dans la solution ^[13-14].

3.2 Electropolymérisation du N-phénylpyrrole dans divers milieux

Des films de poly-N-phénylpyrrole peuvent être obtenus, sur des électrodes de platine, par voltammétrie cyclique entre 0 et 1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage $v = 100$ mV/s.

En milieu organique (figure 2-a) comme en milieu micellaire inverse (figure 2-b), les voltammogrammes obtenus font apparaître un pic anodique et cathodique qui augmentent en fonction du nombre de cycles et traduisent rigoureusement les phénomènes de dopage et de dédopage et la croissance régulière des films sur l'électrode de platine. Pour les films formés en milieu aqueux micellaire direct acidifié (figure 2-c), les voltammogrammes mettent en évidence une très grande dissymétrie en amplitude et en position entre les pics d'oxydation et de réduction

du film. Au premier balayage on observe l'apparition d'un pic anodique très intense suivi d'un pic moins intense au second cycle et le phénomène de croissance ne reprend qu'à partir du quatrième cycle. Ce pic intense enregistré au premier balayage pourrait être attribué à une oxydation massive d'oligomères de courtes chaînes du fait de l'apparition de couleur verdâtre aux alentours de l'électrode. Cette dissymétrie entre les pics d'oxydation et de réduction pourrait être liée à la résistivité de la solution qui donne naissance à des chutes ohmiques. On observe l'apparition de pics plus définis et mieux résolus dans les voltammogrammes obtenus en milieu organique : ceci traduit une plus grande mobilité des ions dopants dans ce milieu ^[13-15].

Les courbes chronoampérométriques obtenues en milieu organique (figure 3-a) mettent en évidence les trois phases généralement décrites dans la littérature ^[13a]:

- la phase de nucléation qui correspond à une diminution de l'intensité du courant ;
- la phase de couplage des radicaux cations qui marque une augmentation du courant ;
- la phase de dépôt ou de croissance du film et probablement de dopage qui se matérialise par l'apparition d'un pallier.

Dans les milieux micellaires étudiés, la phase de nucléation apparaît presque instantanément avec des courbes sous forme de pallier traduisant un courant d'électrosynthèse constant correspondant à la déposition d'un film électroactif (figure 3-b). Des résultats similaires ont été déjà trouvés dans le cas du polypyrrole et du polythiophène ^[15-16].

De plus la valeur minimale de potentiel (E) qui permet la formation des films est plus

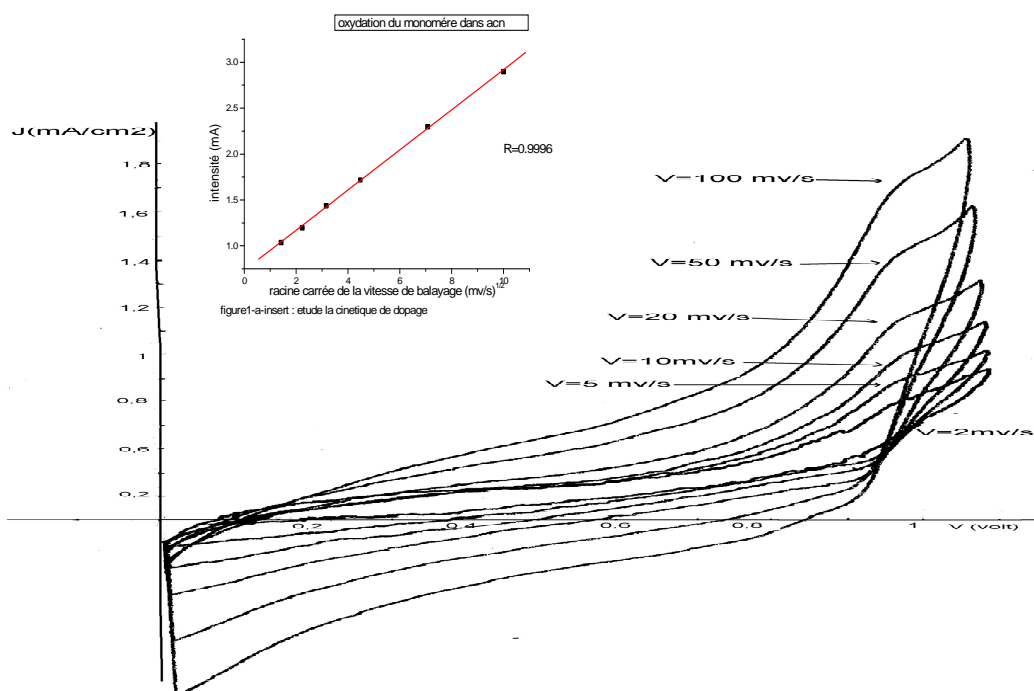


Figure 1-a : Voltammogrammes de l'étude de l'oxydation de 10^{-3} M de N-phénylpyrrole dans $\text{CH}_3\text{CN} + 10^{-1}$ M LiClO_4 à $v = 100, 50, 20, 10, 5$ et 2 mV/s

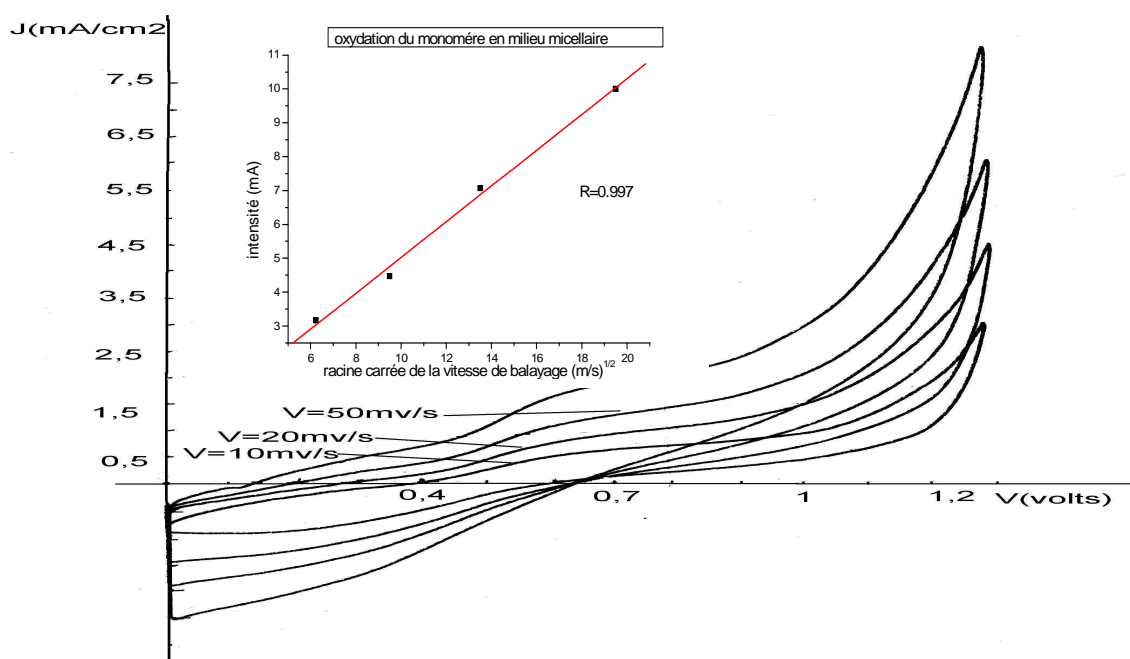


Figure 1-b: Voltammogrammes de l'étude de l'oxydation de 10^{-3} M de N-phénylpyrrole en milieu micellaire constitué de SDS 10^{-1} M, H_2O 84%, HClO_4 1,93 M et n-butanol 16% à $v = 100 ; 50 ; 20$ et 10 mV/s

élevée en milieu organique (1,1 V/ECS) qu'en milieu micellaire (0,9 V/ECS et 0,7 V/ECS respectivement en micelle inverse et directe) [14b].

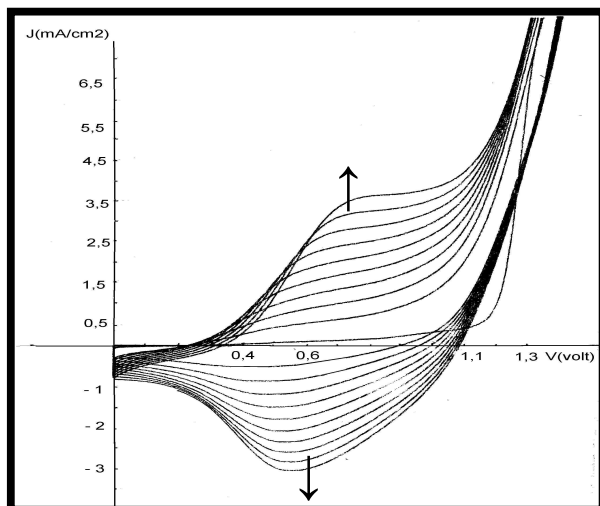


Figure 2-a: Voltammogrammes de l'électropolymérisation de 10^{-2} M de N-phénylpyrrole dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{LiClO}_4 10^{-1}$ M à $v = 100$ mV/s

En mode galvanostatique, le processus d'électropolymérisation du N-phénylpyrrole commence à des densités de courant très faible de l'ordre de $0,125 \text{ mA/cm}^2$ et donne des films homogènes et adhérents sur l'électrode de platine (figure 3-c). En présence du dodecyl sulfate de sodium nous avons observé, pour des courants compris entre $0,125$ et $0,5 \text{ mA/cm}^2$, une brusque variation (au bout de $t < 30$ s) du potentiel de la polarisation initiale vers un second palier de potentiel plus élevé. En milieu organique la variation du potentiel de l'électrode est significative, pour des densités de courant $J > 1 \text{ mA/cm}^2$ les courbes chronopotentiométriques se caractérisent par l'apparition de deux paliers (figure 3-d). Ce second palier est très intense ($E > 2,5$ V/ECS en milieu micellaire inverse à $t > 4$ min et $E > 2$ V/ECS en milieu

organique à $t > 4,5$ min) ; les films obtenus sont très dégradés et ne présentent aucune électroactivité. Cette dégradation peut être attribuée à un phénomène de suroxydation du polymère, les potentiels étant très élevés [13].

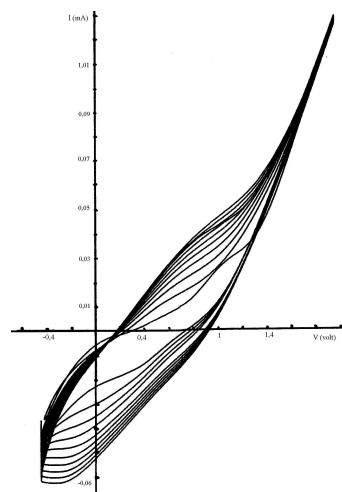


Figure 2-b: Voltammogrammes de l'électropolymérisation de 10^{-1} M de N-phénylpyrrole dans une solution micellaire inverse à $v = 100$ mV/s

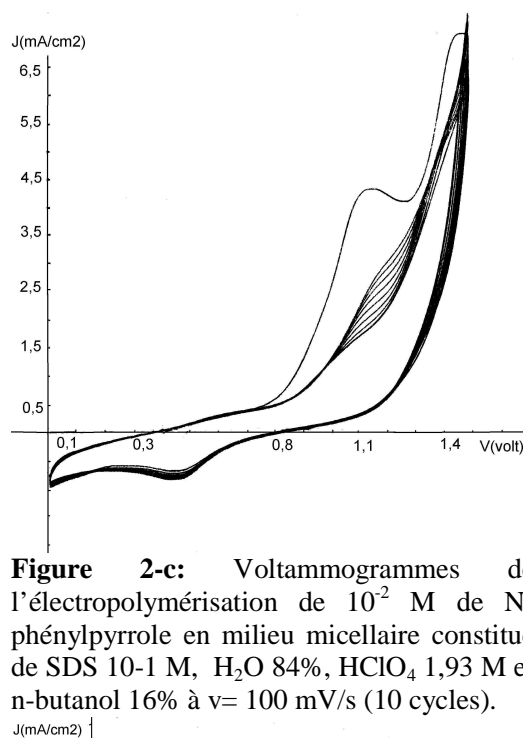


Figure 2-c: Voltammogrammes de l'électropolymérisation de 10^{-2} M de N-phénylpyrrole en milieu micellaire constitué de SDS 10^{-1} M, H_2O 84%, HClO_4 1,93 M et n-butanol 16% à $v = 100$ mV/s (10 cycles).

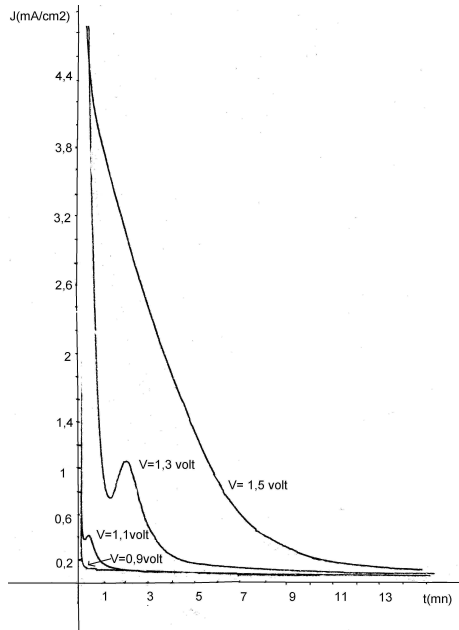


Figure 3-a: courbes chronoampérométriques ($0,7 < E < 1,5 \text{ V/ECS}$) de l'électropolymérisation de 10^{-2} M de N-phénylpyrrole dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{LiClO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$ à $v = 100 \text{ mV/s}$

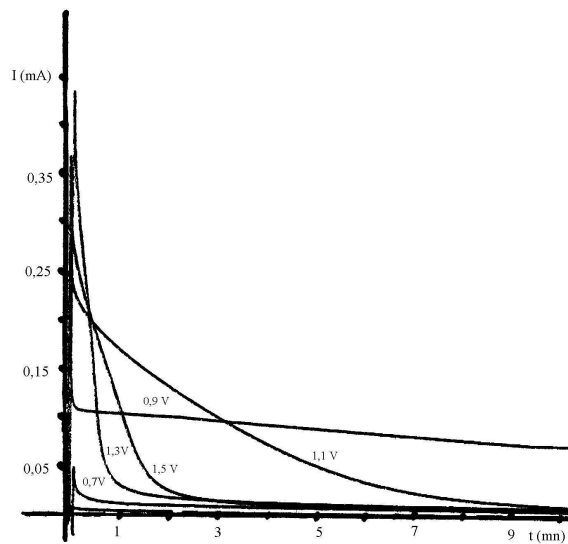


Figure 3-b: courbes chronoampérométriques ($0,7 < E < 1,5 \text{ V/ECS}$) de l'électropolymérisation de 10^{-2} M de N-phénylpyrrole en micelle inverse à $v = 100 \text{ mV/s}$

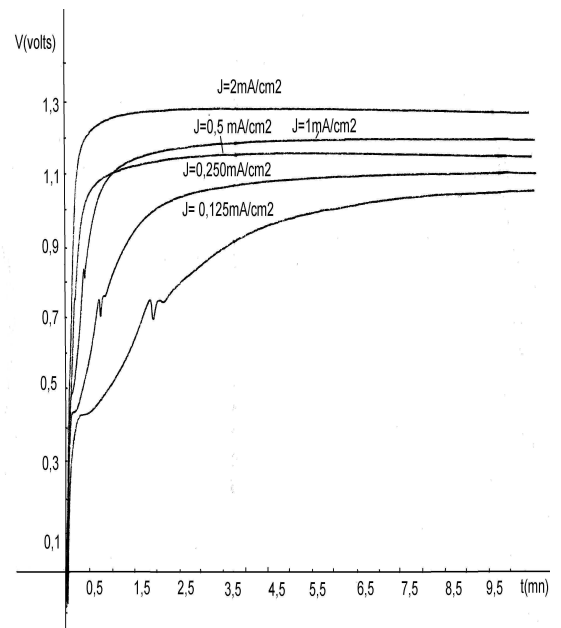


Figure 3-c : courbes chronopotentiométriques de l'électropolymérisation de 10^{-2} M de

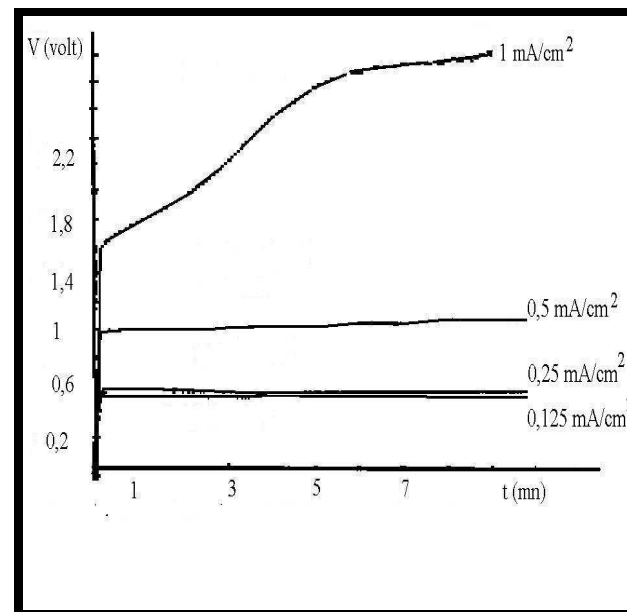


Figure 3-d : courbes chronopotentiométriques de l'électropolymérisation de 10^{-1} M de N-phénylpyrrole sur platine en micelle inverse

Caractérisations électrochimique et spectroscopique

Nous avons étudié l'électroactivité des films de poly-N-phénylpyrrole formés dans les différents milieux par voltammétrie cyclique (10 cycles) en faisant varier le potentiel (E) entre 0 et 1,5 V/ECS à une vitesse de balayage $v = 100$ mV/s dans un milieu ne contenant pas le monomère. Cette étude nous a permis d'établir la perte d'électroactivité des films en fonction du nombre de cycles. Les résultats consignés dans le tableau 2 nous fournissent des informations sur les pertes d'électroactivité et la réversibilité des films par le rapport $I_p(\text{ox})/I_p(\text{red})$ dans les différents milieux.

Dans un second temps, nous avons effectué, après la stabilisation des films, l'étude de l'électroactivité en fonction de la vitesse de balayage (Figure 4) en vue de nous renseigner sur le mécanisme de transfert des charges lors du processus de dopage des films. Les résultats consignés dans le tableau II nous fournissent des informations sur les pertes d'électroactivité et la réversibilité des films par le rapport $I_p(\text{ox})/I_p(\text{red})$ dans les différents milieux.

Tableau II: Etude de l'électroactivité et de la stabilité du poly-N-phénylpyrrole en fonction du milieu d'électrosynthèse :

milieu	perte d'électroactivité $\Delta I/I$	$k(\text{ox})/k(\text{red})$
organique	13 %	1.4
Micellaire inverse	11 %	1.13
Micellaire direct	8 %	1.23

ΔI : baisse d'intensité (en oxydation ou en réduction) lors du processus de stabilisation des films

I : intensité du courant (en oxydation ou en réduction) lors du premier balayage

$K(\text{ox})$: pente de la courbe $I_{\text{ox}} = f(v)$; $K(\text{red})$: pente de la courbe $I_{\text{red}} = f(v)$.

Nous observons dans ce tableau que les films obtenus en milieu micellaire direct acidifié sont plus stables que ceux obtenus en micelle inverse et en milieu organique. De plus les films formés en milieu micellaire inverse présentent une plus grande réversibilité dans leurs processus de dopage et dédopage ($k(\text{ox})/k(\text{red})$) plus proche de l'unité que ceux synthétisés en milieu micellaire direct acidifié et en milieu organique. Ces films obtenus en micelle inverse se singularisent par leur cinétique de dopage contrôlée par des réactions de transfert de charges à la surface de l'électrode (figure 4-insert).

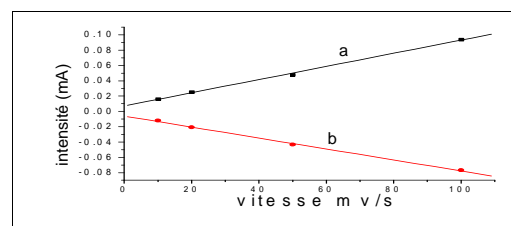


Figure 4-insert : étude de la cinétique de : a) dopage et de b) dédopage des films obtenus en micelle inverse entre 0 et 1,3 V/ECS pendant 10 cycles.

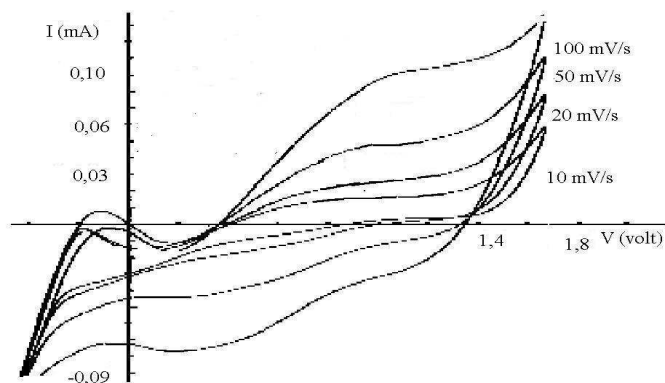


Figure 4 : étude par voltammétrie cyclique de l'électroactivité en fonction de la vitesse de balayage du poly-N-phénylpyrrole obtenu en micelle inverse sur platine.

La structure des films de poly-N-phénylpyrrole préparés dans différents milieux a été caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-visible, spectroscopie IR-

TF et par spectroscopie XPS. Les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés sur films électrodéposés sur des plaques couvert d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). La figure 5-a montre le spectre UV-visible du film directement déposé sur la plaque d'ITO dans un milieu micellaire inverse.

Le tableau III donne les valeurs des longueurs d'onde d'absorption du poly-N-phénylpyrrole obtenu dans différents milieux.

Tableau III: valeurs de longueur d'onde d'absorption du poly-N-phénylpyrrole obtenu dans différents milieux sur plaque ITO

Milieu	Longueur d'onde de la transition π - π^* délocalisée (nm)	Longueur d'onde de la transition π - π^* conjuguée avec le sel (nm)
organique	386	507-575
Micelle directe	364	437-495
Micelle inverse	352	457-505

La bande intense vers 386 nm (352 en micelle inverse et 364 nm en micelle directe) est attribuée à la transition délocalisée π - π^* dans le polymère. La deuxième large transition qui diminue considérablement dans le spectre de la forme réduite est assignée aux transitions π - π^* des segments cationiques du polymère conjugué avec le sel dans le cas des films obtenus en milieu organique (figure 5-b). Ces valeurs de longueur d'onde sont très proches de celles trouvées dans le cas de poly-méthyl-Naphtylpyrrole et du polypyrrole^[14]. La deuxième bande d'absorption très faible, obtenue avec les films formés en micelle directe et inverse (figure 5-a), pourrait être attribuée à l'augmentation de la conjugaison dans le film^[17]. Les valeurs de longueurs d'onde très proches décrites en milieu micellaire direct acidifié et en milieu micellaire

inverse pourraient expliquer la formation de films ayant des longueurs de chaînes identiques, donc un même degré de polymérisation dans ces deux milieux. Les films formés dans le milieu organique sont plus longs, c'est pourquoi nous avons trouvé les valeurs de longueur d'onde plus importantes^[13c].

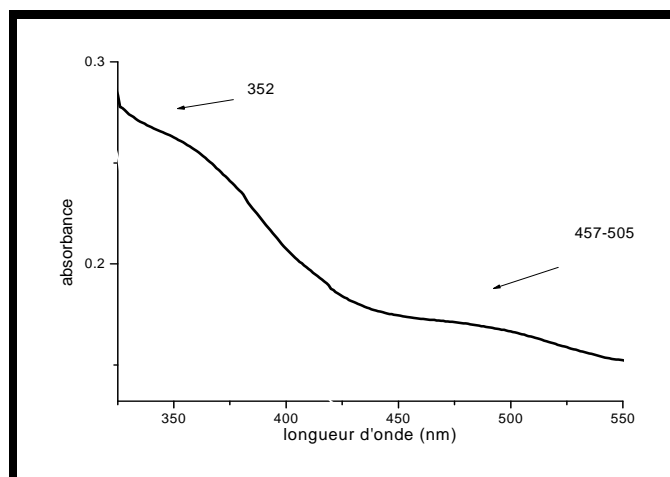


Figure 5-a: spectre d'absorption uv-visible du poly-N-phénylpyrrole obtenu en micelle inverse à E = 1,2 volt pendant 3 min sur plaque d'ITO

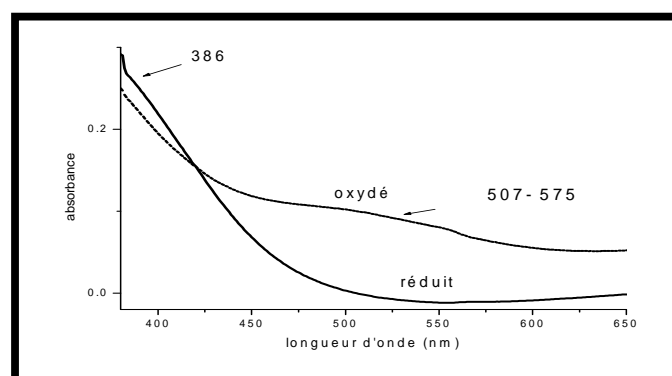


Figure 5-b: spectre d'absorption UV-Visible du poly-N-phénylpyrrole obtenu en milieu organique à v= 1,2 volt pendant 3 min sur ITO

Les bandes de vibrations IR obtenues dans les spectres du N-phénylpyrrole et du poly-N-phénylpyrrole formé dans divers

milieux ont été attribuées en se basant sur les études déjà réalisées dans le cas du poly-N-phénylpyrrole et du poly-N-méthyl-Naphtyl-pyrrole^[4-7,14,18]. Ces différentes vibrations décelées, sont listées dans le Tableau IV.

La bande vers 1028 cm^{-1} dans le spectre obtenu en milieu organique (980 cm^{-1} en milieu micellaire aqueux acide) est attribuée aux vibrations C-H de 2 hydrogènes adjacents du pyrrole, sa disparition dans le spectre de monomère indique un couplage sur le pyrrole en position 2 et 5. De plus les vibrations situées à 1016 et 720 cm^{-1} relativement à 4 H adjacents dans le spectre du N-phénylpyrrole disparaissent dans ceux de poly-N-phénylpyrrole. Cette absence confirme l'allongement de la chaîne du poly-N-phénylpyrrole suite à un couplage en position 2 et 5 du pyrrole. Les bandes vers 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation C=C dans le phényle ; ces bandes sont localisées dans la même région sur les spectres du monomère. Les fréquences observées près de 1071 ; 896 ; 868 ; 759 ; 688 , respectivement, sur les spectres du monomère que ceux des polymères sont assignées aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H. Les bandes $\nu\text{C-N}$ et $\nu\text{C=C}$ du pyrrole apparaissent à 1553 ; 1456 ; 1379 cm^{-1} dans des spectres de polymères (figure 6) et dans le spectre de monomère. Les vibrations $\delta\text{C-H}$ aromatiques hors du plan aux environs de 1073 ; 696 ; 909 ; 896 ; 867 ; 764 et 687 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de déformation de C-H hors du plan du phényle, ces vibrations existent dans les spectres du polymère et du monomère [16, 18]. Le pic aux environs de 1498 cm^{-1} (1512 dans le monomère) est attribué à la déformation des liaisons $\delta\text{C} = \text{C}$ du phényle, tandis que le pic qui sort vers 1594 cm^{-1} (1604 ; 1591 dans le monomère) est dû à l'élongation du cycle^[4-7] et enfin les

vibrations d'élongation harmonique des liaisons C-H aromatiques sont situées entre 3020 et 3102 cm^{-1} (3102 ; 3063 ; 3046 et 3020 cm^{-1} dans le monomère). Ces pics relatifs au phényle confirment la non participation du benzène monosubstitué par le pyrrole dans le processus de polymérisation.

On note la présence de vibrations $\nu\text{C=O}$ vers 1700 cm^{-1} et de $\nu\text{C-H}$, élongations harmoniques du pyrrolidinone aux environs de 2921 cm^{-1} ^[18] qui indiquent la présence de pyrrole oxydé par l'oxygène donc une certaine dégradation du film.

La présence d'AOT est confirmée par la deuxième bande C=O obtenue seulement en micelle inverse vers 1733 cm^{-1} . L'absence des bandes caractéristique du LiClO_4 en milieu micellaire inverse confirme un dopage de film avec AOT. C'est pourquoi le processus redox n'est pas commandé par la diffusion comme dans les deux autres cas (milieu micellaire direct et milieu organique). Cette différence dans la cinétique de dopage est probablement due à la taille du dopant qui s'insère dans le film.

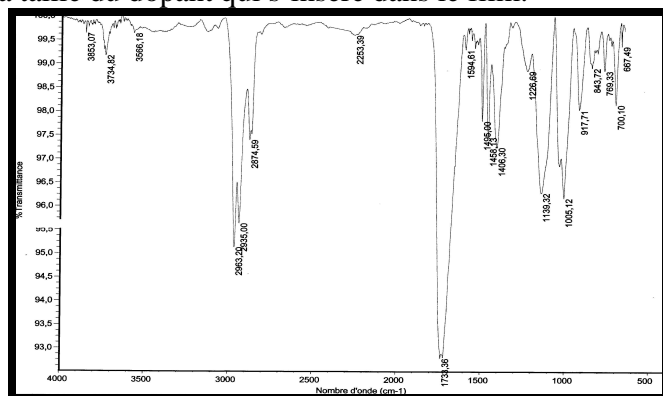


Figure 6 : Spectre IR-TF du poly-N-phénylpyrrole obtenu sur platine par voltammétrie cyclique (10cycles) en micelle inverse

L'analyse par XPS réalisée sur le poly-N-phénylpyrrole obtenu par voltammétrie cyclique (10 cycles) en milieu organique entre 0 et 1,5 V/ECS décèle un film formé

Tableau IV: vibrations du N-phénylpyrrole et du poly-N-phénylpyrrole obtenu dans divers milieux

Monomère	Film réduit en micelle inverse	Film réduit en milieu organique	Film réduit en micelle directe	Attributions des bandes
3151 ; 3141 ; 3113; 3102	3128	-----	-----	ν =C-H ar (cm^{-1}) harmonique pyrrole
-----	-----	1102	1105	Vibration of LiClO_4
3062.65 ; 3046.13 ; 3019.79		3061.47	3065,55	ν =C-H pyrrole (cm^{-1}) harmonique
-----	2963 ; 2935 ; 2875	2921	2854 ; 2928 ; 2957	ν C-H(cm^{-1}) pyrrolidinone harmoniques
1694	1733; 1699	1718	1719	ν C=O (cm^{-1})
1604 ; 1591	1595	1598	1598	ν C=C ar (cm^{-1})
1513	1495	1499	1500	ν C=C ar (cm^{-1})
1557; 1470 ; 1460; 1401	1406 ; 1458	1540 ; 1455 ; 1381 ; 1328	1553; 1456 ; 1379	ν C=C ; ν C-N pyr (cm^{-1})
1255; 1189; 1164	1139 ; 1227	1172	1173 ; 1204	δ C-H ar dans le plan de vibration (cm^{-1})
-----	-----	1029	980	ν C-H pyrrole (cm^{-1}) 1,2,5tri-substitué
1016 ; 720	-----	-----	-----	ν C-H pyr (cm^{-1}) 4 H adjacent
1071 ; 896 ; 868; 759; 688	844 ; 769 ; 700; 667	1073 ; 697; 909 ; 763	1076 ; 843 ; 693 ; 765	δ C-H ar hors du plan (cm^{-1})
609; 511	-----	-----	-----	δ C-H ar dans le plan (cm^{-1})

de C, N, Cl et O. Alors que les spectres XPS des films obtenus en milieu micellaire mettent en évidence en plus de ces pics décrits précédemment un pic relatif au Soufre, notifiant ainsi l'insertion de l'anion DS^- du SDS (ou de AOT en milieu micellaire inverse) dans le film. Dans le milieu organique, le rapport du Cl 2p/N 1s donne un taux de dopage de l'ordre de 35 %. Dans le milieu micellaire direct (figure 7) et inverse, une valeur de 26% et de 31% respectueusement est obtenue en ajoutant la contribution de l'anion ClO_4^- (Cl 2p/N 1s) et du surfactant SDS ou d'AOT (S 2p/N 1s). Le tableau V nous permet de confirmer l'insertion du surfactant dans le film obtenu du fait des valeurs plus importantes du rapport $I(C_{285})/I(C_T)$ dans les milieux micellaires. Ces valeurs de taux de dopages sont très proches de ceux décrits dans le cas du polypyrrole et de ses dérivés ^[14-a].

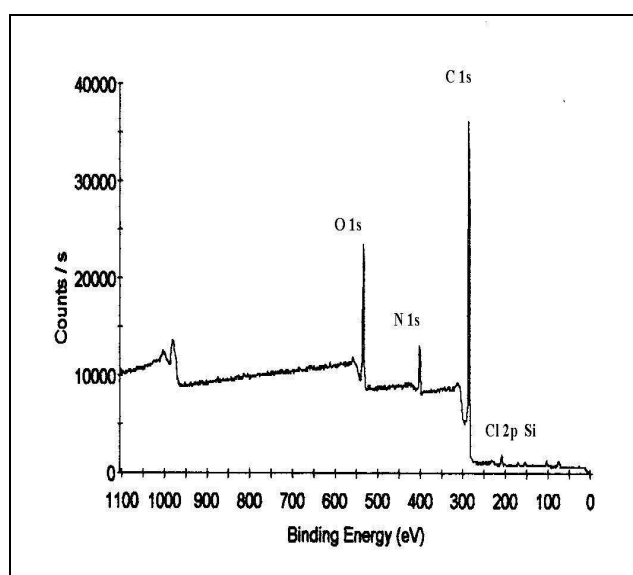


Figure 7 : Spectre XPS du poly-N-phénylpyrrole obtenu en micelle directe acidifié sur plaque de platine

Tableau V : Etude du taux de dopage selon le milieu à partir de la spectroscopie XPS

Milieu	S/N	Cl/N	Taux de dopage	$\frac{I(C_{285})}{I(C_T)}$
Organique	-----	0,35	35 %	0,54
Micelle directe	0,09	0,17	26 %	0,72
Micelle inverse	0,21	0,10	31 %	0,75

IV. CONCLUSION

L'électropolymérisation du N-phénylpyrrole dans ces différents milieux conduit à la formation de polymères très conducteurs, ayant une bonne stabilité et présentant une bonne adhérence. Seuls les polymères obtenus en milieu micellaire direct sont solubles dans les solvants usuels et présentent des taux de dopages très voisins de celui des polypyrroles substitués en position N. Les analyses IR et XPS indiquent qu'une chaîne régulière de polypyrrole avec des couplages en position 2,5 se forme et que le motif phényle est conservé dans la structure du polymère. Les films obtenus en milieu organique ont une chaîne plus longue alors que ceux formés en milieux micellaires ont des longueurs de chaînes comparables.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]-A. J. Denny, *Principle and Prevents of Corrosion*; Macmillan, New York (1992)
- [2]- J. Homes, *Met. Finish.*, 87 -11- (1989) 65.
- [3]- R.C.D. Peres, J. M. Pernault, M. A. De Paoli, *Synth. Met.*, 28 (1989) 59.
- [4]-C. Mangeney, J. C. Lacroix, K. I. Chane ching, S. Aeiyaach, M. Jouini, A. Adenier, P. C. Lacaze., *Synth. Met.*, 108 (2000) 237-243.

- [5]- C. Mangeney, P- E. Just, J. C. Lacroix, K. I. Chane ching, M. Jouini, S. Aeiyaach , P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, 102 (1999) 1313-1316.
- [6] - N. N. Chipanina, Z. V. Stepanova, G. A. Gavrilova, L. N. Sobenina and A. I. Mikhaleva, *Russian Chemical Bulletin*, 49 (2000) 1914-1916.
- [7]- C. Mangeney, J. C. Lacroix, S. Aeiyaach, M. Jouni, K. I. Chane-ching, P. C Lacaze, *J.Chim.Phys.*, 95 (1998), 1535-1538.
- [8]- G. E. Barr, C. N. Sayre, D. M. Connor et D. M. Collard, *Langmuir*, 12 (1996) 1395.
- [9]- E. A. Bazzaoui, S. Aeiyaach, P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, 83 (1996) 159.
- [10]- . J. Oh, K. S. Jang, S.S Han et A. G. Macdiarmid, *Synth. Met.*, 125 (2002) 267-272.
- [11]- a) D. M. Collard and M. S. Stoakes., *Chem. Mater.*, 6 (1994) 850.
b) J. Y. Lee, D.Y. Kim and C.Y. Kim, *Synth. Met.*, 74 (1995) 103.
- [12]- a) D. Gningue, G.Horowitz and F.Garnier, *Ber.Bunsensgs.Phys.Chem.*, 91 (1987) 402.
b) J. Roncali and F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 833.
- [13]-a) N. Sackmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaach, M. Jouini, J. J. Aaron, P. C Lacaze., *Synth. Met.*, 84 (1997) 191-192.
b) N. Sackmeche, S. Aeiyaach, J.J Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Langmuir*, 15 (1999) 2566.
- c) D. Gningue Sall, M. Fall, M. M. Dieng, J. J. Aaron and P. C. Lacaze, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 1 (1999) 1731 – 1734.
- [14]- a) D. Gningue–Sall, A. Koné, J.J. Aaron, S. Aeiyaach, M. Hedayatullah, P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, 82 (1996) 119 –127.
b) A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, A. Kone, M. M. Dieng *J. Soachim* 0.21 (2006) 77-85
- [15]- a) A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986) 139-147.
b) F. Li, W. J. Albery, *J. Eletrochim. Acta* 37 (1992) 393.
- [16]- a) M. F. Fleischman, H. R. Thirsk., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay ed, Wiley-Interscience New York, 3(1963) 127.
b) H. R. Thirsk, J. A. Harrison *A Guide of the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press New York (1972) 115.
- [17]- C. Johans, J. Clohessy, S. Fantini, K. Kantturi, V. J. Cunnane, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 227-230.
- [18]- a) G. Socrate *Wiley-Interscience Publication* by JOHN WILEY & SONS New York (1980).
b) C.A.Ferreira, S. Aeiyaach, M. Delamar and P.C Lacaze. *J. Electroanal.Chem.* 284 (1990) 351-369.