



Mémoire / Full paper

# Étude voltamétrique des sels de styryl-2 et styryl-4 pyrylium. 1<sup>re</sup> partie

Boubié Guel\*, Dihourahouni Tountian, Yvonne Bonzy-Coulibaly,  
H. Traoré, Faustin Sié Sib

UFR/SEA, département de chimie, université de Ouagadougou, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

Reçu le 25 Avril 2006 ; accepté après révision le 10 juillet 2006

Available online 6 March 2007

## Résumé

Les propriétés redox des sels de diphenyl-4,6 styryl-4 et diphenyl-2,6 styryl-2 pyrylium ont été déterminées par voltamétrie cyclique. L'étape de réduction est un processus irréversible mettant en jeu un seul pic. Le balayage retour dans la zone anodique est caractérisé par un processus irréversible, avec deux pics, dont le second disparaît lorsque le balayage aller en zone cathodique est limité à  $-0,75$  V. L'influence de l'eau sur le comportement électrochimique de ces sels ainsi que leur dégradation sur plusieurs mois, après une première série d'électrolyses, ont été étudiées. *Pour citer cet article : B. Guel et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**Voltammetric study of styryl-2 and styryl-4 pyrylium salts. Part 1.** The redox properties of diphenyl-2,6 styryl-4 and diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium salts have been studied by means of cyclic voltammetry. These salts disclose irreversible reduction and oxidation steps that are characterised by one reduction peak and two oxidation peaks, respectively. The second oxidation peak vanishes when the switching potential is  $-0.75$  V. The influence of water on the electrochemical behaviour of these salts as well as their degradation over several months has been studied. *To cite this article: B. Guel et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

*Mots-clés :* Voltamétrie cyclique ; Sels de diphenyl-4,6 styryl-4 et diphenyl-2,6 styryl-2 pyrylium ; Processus irréversible ; Propriétés redox

*Keywords:* Cyclic voltammetry; Diphenyl-2,6 styryl-4 and diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium salts; Irreversible processes; Redox properties

## 1. Introduction

Les sels de pyrylium constituent en général une vaste classe d'hétérocycles cationiques aromatiques utilisés

dans diverses synthèses organiques [1]. Leur synthèse et leurs propriétés chimiques ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, décrits dans des ouvrages de référence [1,2]. La structure générale de ces sels est indiquée sur la Fig. 1. Pour  $R_1 = C_6H_5CH=CH$  et  $R_3, R_5 = C_6H_5$  ou  $R_3 = C_6H_5CH=CH$  et  $R_1, R_5 = C_6H_5$ , on obtient les sels de diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium et de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium.

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [boubie.guel@univ-ouaga.bf](mailto:boubie.guel@univ-ouaga.bf) (B. Guel).

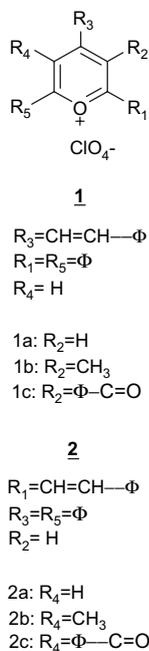


Fig. 1. Structure générale des sels de pyrylium.

Outre leur utilité dans les réactions de synthèse organique, les sels de pyrylium ont fait l'objet de recherches variées dans divers domaines de la chimie et des sciences des matériaux. Supuran et al. ont ainsi utilisé des sels de pyrylium pour la modification chimique d'enzymes ribonucléases [3]. Le caractère cationique de ces sels en fait d'excellents accepteurs d'électrons, d'où leur utilisation dans la préparation de différents sensibilisateurs. Des sensibilisateurs utilisables dans les procédés de reprographie électrophorétique basés sur les polymères de polyvinylcarbazole [4] ont ainsi été préparés, de même que des sensibilisateurs servant au transfert photo-induit d'électrons à l'intérieur de cavités de zéolites Y [5]. Les sels de pyrylium ont également été utilisés dans la préparation de colorants laser [6] et dans la mise au point de nouvelles surfaces actives dans le domaine environnemental [7,8]. Citons enfin les travaux récents de Miranda et al., portant sur l'utilisation des sels de pyrylium pour la dégradation photocatalytique des contaminants organiques dans les eaux de rejet industrielles [9,10].

Un certain nombre de travaux dans la littérature ont été consacrés à l'étude du mécanisme de réduction ou de l'oxydation par voie électrochimique des sels de pyrylium [4,11–14]. Ainsi en milieu aqueux, la réduction électrochimique conduit à la formation d'un radical (par capture d'un électron) qui réagit rapidement avec l'eau pour former des produits d'addition. En milieu

non aqueux, le radical pyranyle est lui-même réductible et conduit alors à l'anion pyranyle. La présence sur le noyau pyrylium de groupements électroattracteurs et/ou électrodonneurs devrait respectivement favoriser ou défavoriser la réduction du cation pyrylium et du radical pyranyle. Les travaux de Tripathi et al. sur les sels de pyrylium à structure bloquée ont montré que ce n'est pas toujours ce qui est observé [4].

Le présent travail est le premier d'une série qui sera consacrée à l'étude des mécanismes de réduction et d'oxydation des sels de styryl-4 et styryl-2 pyrylium **1** et **2**. Cette étude a pour objectif de contribuer à la compréhension des propriétés redox de ces sels. Dans cette première partie, une investigation systématique des propriétés électrochimiques des sels du type **1a** et **2a** a été effectuée, en prenant en compte différents paramètres additionnels, tels que la gamme de potentiels de balayage, la concentration de l'eau présente dans l'électrolyte support et la dégradation des solutions d'électrolyse.

## 2. Protocole expérimental

### 2.1. Produits, solvants et électrolyte support

Les sels de styryl-2 et styryl-4 pyrylium ont été synthétisés selon une méthode générale mise au point par Sib et al. [15]. Cette méthode consiste à faire réagir le perchlorate de triphénylméthyle (trityle) sur un mélange de cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques. Ces sels ont été identifiés, d'une part, par voie chimique (formation de pyridines et de  $\delta$ -dicétones éthyléniques) et, d'autre part, par spectroscopies IR et UV-visible.

La réduction et l'oxydation par voie électrochimique des sels de styrylpyrylium ont été conduites dans l'acétonitrile, solvant doué d'un grand pouvoir solubilisant, et inerte vis-à-vis des espèces réagissantes. Il présente l'avantage d'un domaine d'électroactivité suffisamment large pour rendre possible la réduction des sels de styrylpyrylium. Au préalable, nous avons envisagé la possibilité d'une réaction parasite des sels de styrylpyrylium, c'est-à-dire leur hydrolyse. En effet, l'acétonitrile, même soigneusement purifié et séché, contient toujours une certaine quantité d'eau sous forme de traces. Nous avons donc vérifié que, dans l'acétonitrile utilisé pour les électrolyses, il ne se produisait aucune altération des sels de styrylpyrylium, même après plusieurs jours d'abandon. Nous avons utilisé de l'acétonitrile Rectapur (Merck Darmstadt, 99,9%) ne contenant aucune impureté électroactive gênante. La teneur en eau est de 0,02%, valeur confirmée par la méthode de Karl Fischer. Avant toute expérience, la quantité d'acétonitrile devant

servir à la préparation de l'électrolyte support est séchée pendant 48 h sur  $\text{CaCl}_2$ , puis distillée deux fois sur  $\text{CaH}_2$  et, enfin, conservée au dessiccateur.

Le sel de fond utilisé est le tétrabutylammoniumhexafluorophosphate ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) à 98% (produit Aldrich). Il est d'abord séché à l'étuve, avant dissolution de la quantité correspondante dans  $50 \text{ cm}^3$  d'acétonitrile pour la préparation de l'électrolyte support, de concentration  $0,1 \text{ M}$  en  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Le sel de styrylpyrylium est dissous à une concentration de  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  dans l'électrolyte support.

## 2.2. Cellule, électrodes et potentiostat

La cellule de mesure est une cellule Tacussel CPR3B comportant une double enveloppe, dans laquelle circule l'eau servant à la thermostatisation. Dans cette cellule plongent une électrode de travail, une électrode de référence, une contre-électrode et une arrivée pour un tube adducteur d'azote.

L'électrode de travail est un disque de platine de type EDI Tacussel A35T105 (EM-EDI-Pt-D5), de diamètre  $5 \text{ mm}$ . Le disque est, en fait, la partie centrale de la face terminale d'un embout cylindrique en téflon démontable, qui s'enfile dans l'axe central de l'électrode EDI. La contre-électrode est un disque de platine (XM 160, diamètre =  $10 \text{ mm}$ ).

L'électrode de référence est une électrode Tacussel RDJ/Ag10 de type XR 830 AG (code 425 669) à deux compartiments. Le système de référence est  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , d'où le remplissage du compartiment supérieur avec une solution de  $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  dans l'acétonitrile. Le compartiment inférieur est rempli avec une solution de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  dans l'acétonitrile. La jonction est du type poreux/poreux.

Les courbes de voltamétrie cyclique ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat Solartron 1280B, qui permet d'ajuster la tension de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiostat est piloté par un ordinateur PC/Windows 2000 utilisant les logiciels CorrWare pour Windows. La vitesse de balayage utilisée pour l'obtention des courbes  $i-E$  est de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Avant chaque mesure, la cellule de mesure est nettoyée avec un mélange sulfonitrique, puis à l'eau distillée et, enfin, séchée à l'acétone. Elle subit par la suite un léger rinçage à l'acétonitrile. L'électrode de platine EDI est traitée finement par des moyens mécaniques (polissage fin au papier abrasif), électrolytiques ou chimiques, entre chaque mesure, de façon à régénérer l'état de surface initial. Enfin, chaque enregistrement est précédé d'un barbotage d'azote dans la cellule contenant la solution de mesure, ceci afin d'éliminer les traces d'oxygène dissous. Le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant la durée de l'expérience.

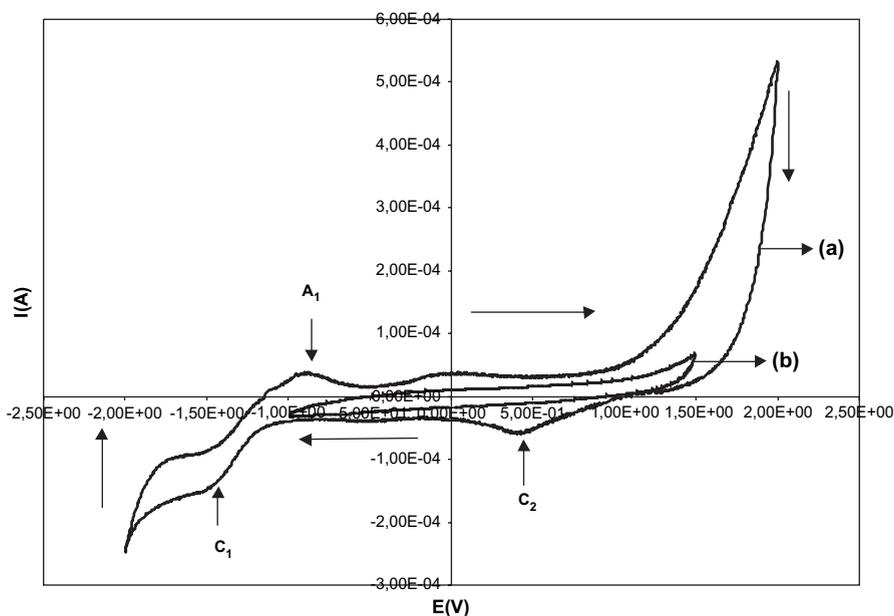


Fig. 2. Voltamogramme de l'électrolyte support  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  dans l'acétonitrile. (a) Gamme de potentiel entre  $-2 \text{ V}$  et  $+2 \text{ V}$ . (b) Gamme de potentiel entre  $-1 \text{ V}$  et  $+1 \text{ V}$ .

### 3. Résultats expérimentaux

#### 3.1. Étude de l'électrolyte support

La Fig. 2a montre le voltamogramme enregistré dans l'électrolyte support ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  dans l'acétonitrile) ne contenant aucun sel de styrylpyrylium. En partant d'un potentiel initial de 0 V et en limitant l'excursion de potentiel dans la plage  $-1 \text{ V} - +1 \text{ V}$ , on note l'absence quasi totale de courant intense dans ce domaine de potentiel, comme le montre la Fig. 2b, ce qui traduit le fait qu'aucune impureté électroactive gênante n'a pu être décelée. En dehors de cette plage de potentiel, on distingue différents pics de réduction et d'oxydation imputables aux impuretés résiduelles présentes dans l'électrolyte support. Ainsi, on note un pic de réduction  $C_1$  à  $-1,50 \text{ V}$ , suivi d'un pic d'oxydation  $A_1$  à  $-0,91 \text{ V}$  et un autre pic de réduction  $C_2$  à  $0,5 \text{ V}$ . Comme on peut le voir, en zone cathodique, les phénomènes gênants sont situés au-delà de  $-1 \text{ V}$ , puisque le courant croît jusqu'à atteindre  $C_1$ , et le mur de potentiel cathodique est situé à  $-2 \text{ V}$ . En zone anodique, au-delà de  $+1,5 \text{ V}$ , le courant croît substantiellement, sans que l'on puisse déceler un quelconque pic d'oxydation.

#### 3.2. Étude du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium

La Fig. 3 montre le voltamogramme cyclique du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium dans l'électrolyte

support. Dans la plage de potentiel comprise entre  $-1 \text{ V}$  et  $+1 \text{ V}$ , on observe un premier pic de réduction  $R_1$  à  $-0,55 \text{ V}$  environ, suivi en oxydation, lors du balayage retour, d'un pic d'oxydation  $O_1$  à  $0,17 \text{ V}$  environ. Le pic  $R_1$  ne peut être attribué qu'à la réduction du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium à l'électrode.

L'influence du potentiel de retour en zone cathodique a été étudiée. Cette influence est illustrée par la Fig. 4, qui est une superposition de voltamogrammes enregistrés correspondant à des potentiels limites de balayage ( $E_f$ ) respectivement égaux à  $-0,75 \text{ V}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $-1,25 \text{ V}$ ,  $-1,5 \text{ V}$ ,  $-1,75 \text{ V}$  et  $-2 \text{ V}$ . Cette figure rend compte de l'évolution progressive des voltamogrammes avec l'apparition de  $C_1$  et  $A_1$ , ainsi que celle d'un pic supplémentaire d'oxydation  $O_2$ , comme l'indique le deuxième voltamogramme. Ce pic  $O_2$  se situe à un potentiel de  $0,45 \text{ V}$  environ, tandis que le pic  $O_1$  devient plus fin à un potentiel compris entre  $0,14 \text{ V}$  et  $0,17 \text{ V}$ . Le pic  $O_2$  disparaît de nouveau lorsque la plage de potentiel utilisée est limitée au domaine situé entre  $-1 \text{ V}$  et  $+1 \text{ V}$ .

L'excursion de potentiel entre 0 et  $2,5 \text{ V}$  fait apparaître un premier pic d'oxydation  $O_3$  à  $1,94 \text{ V}$ , suivi d'un pic de réduction  $R_3$  à  $1,74 \text{ V}$  (Fig. 5).

Nous avons essayé d'étudier l'influence d'un ajout d'eau sur la solution du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium en cours d'électrolyse. Une solution fraîchement préparée de ce sel a été donc additionnée de  $1 \text{ ml}$  d'eau distillée. Les voltamogrammes correspondant à des

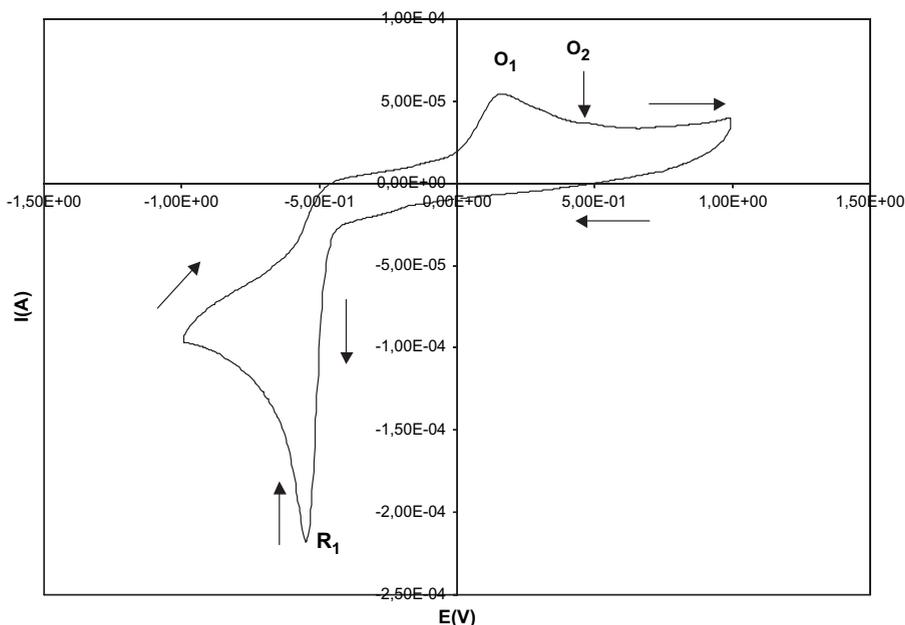


Fig. 3. Voltamétrie cyclique effectuée dans l'électrolyte support contenant le sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium.

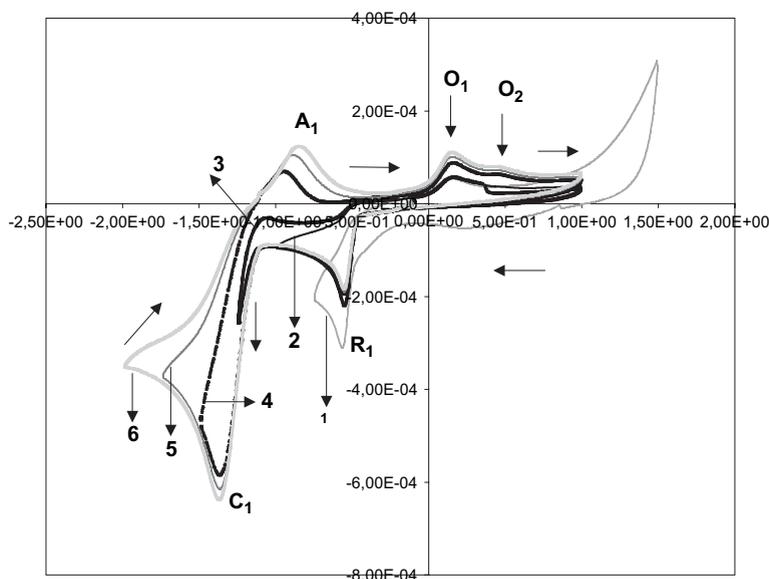


Fig. 4. Influence du potentiel limite de balayage en zone cathodique sur les voltammogrammes du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium dans l'électrolyte support. Valeurs de  $E_f$ :  $-0,75$  V (1);  $-1$  V (2);  $-1,25$  V (3);  $-1,5$  V (4);  $-1,75$  V (5);  $-2$  V (6).

valeurs différentes de  $E_f$  ( $-0,75$  V;  $-1$  V;  $-1,25$  V;  $-1,5$  V) sont regroupés sur les Fig. 6a et b. On observe, déjà pour  $E_f = -1$  V, les deux processus d'oxydation distincts dont les pics correspondants sont  $O_1$  et  $O_2$ :  $O_1$  est situé entre  $0,1$  V et  $0,17$  V,  $O_2$  entre  $0,40$  V et  $0,45$  V. Pour  $E_f$  inférieur à  $-1$  V,  $C_1$  et  $A_1$  apparaissent, mais avec une déformation pour le pic d'oxydation  $A_1$ , qui est mal défini, et un déplacement de potentiel pour le pic de réduction ( $C_1$  varie entre  $-1,10$  V et  $-1,14$  V). Pour  $E_f = -2$  V, le voltammogramme est limité par une forte élévation de la valeur absolue de l'intensité du courant (Fig. 6c). Le balayage retour fait apparaître un pic supplémentaire d'oxydation  $A_2$  à  $-1,5$  V environ.

L'influence de l'ajout d'eau sur l'oxydation du sel a également été envisagée. Comme le montre la Fig. 7, le pic d'oxydation n'est plus aussi net.

La Fig. 8 montre une série de voltammogrammes réalisés pour illustrer la dégradation de la solution du sel de styryl-4 pyrylium après une première série de microélectrolyses. Des enregistrements ont donc été effectués à un mois d'intervalle; entre chaque série, la solution a été conservée au dessiccateur. Au fil du temps, la solution ayant servi à la première série de microélectrolyses passe du jaune à une couleur plus foncée. Outre le pic  $R_1$ , dont la hauteur a fortement diminué, on observe un pic de réduction supplémentaire  $R_2$ , situé à  $-0,81$  V environ. Le voltammogramme correspondant au comportement du sel en oxydation ne révèle aucun pic caractéristique après trois mois.

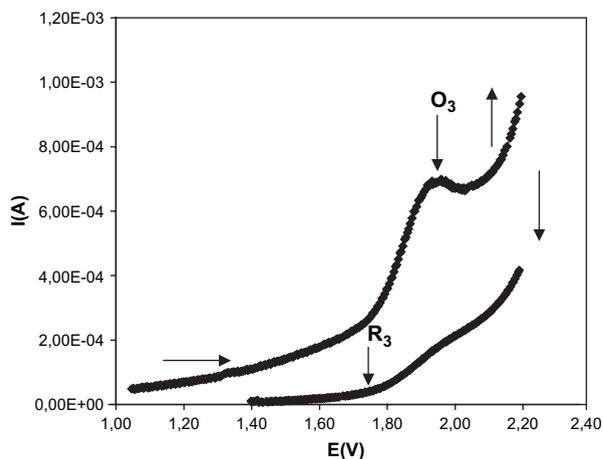


Fig. 5. Comportement électrochimique en oxydation du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium. Gamme de potentiel entre  $0$  V et  $2,5$  V.

### 3.3. Étude du sel de diphényl-4,6 styryl-2 pyrylium

Sur le voltammogramme de la Fig. 9, on distingue nettement trois pics caractéristiques:  $R_1$  à  $-0,59$  V,  $O_1$  à  $0,1$  V et  $O_2$  à  $0,30$  V. L'oxydation du sel de diphényl-4,6 styryl-2 pyrylium est représentée sur la Fig. 10. On distingue nettement les pics d'oxydation  $O_3$  ( $1,85$  V) et de réduction  $R_3$  ( $1,7$  V). Les différents paramètres suivants ont également été envisagés dans l'étude du sel de diphényl-4,6 styryl-2 pyrylium: l'influence du potentiel de retour en zone cathodique, l'influence d'un ajout d'eau et la dégradation du sel. Les résultats obtenus sont identiques à ceux du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium.

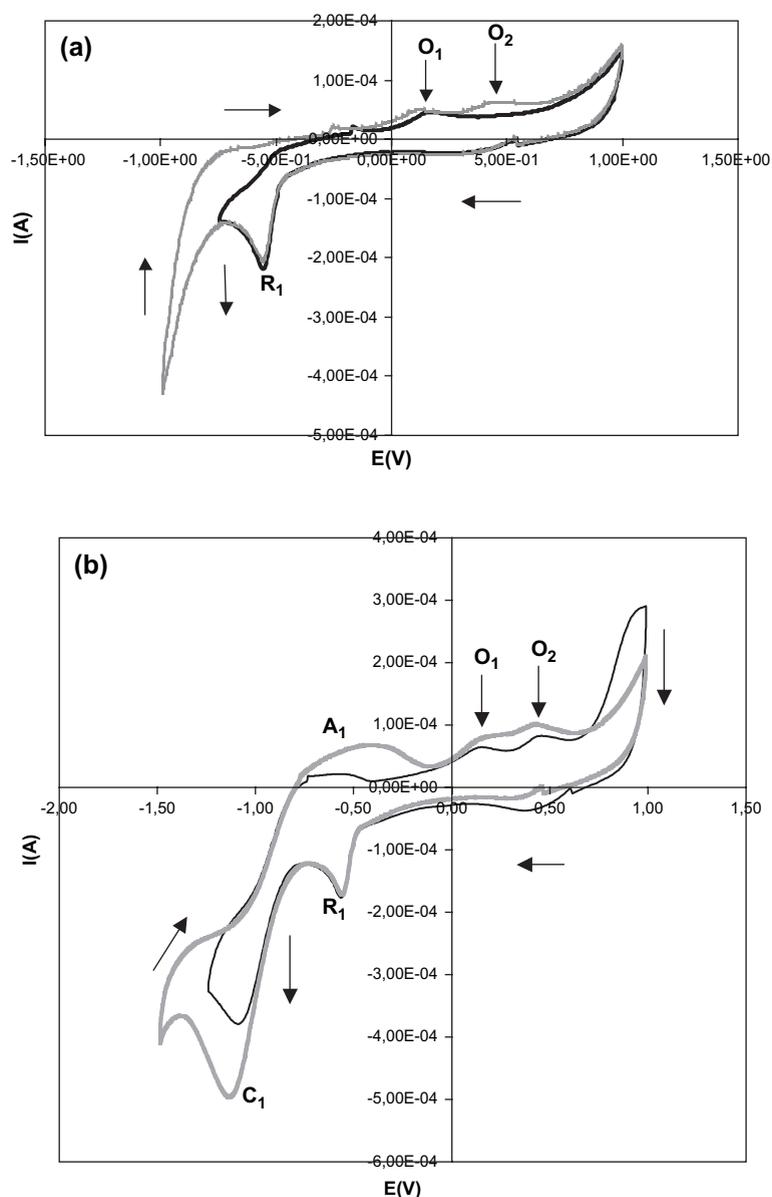


Fig. 6. (a) Influence d'un ajout d'eau sur les voltamogrammes du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium dans l'électrolyte support. Valeurs de  $E_f$ :  $-0,75$  V (série 1);  $-1$  V (série 2). (b) Influence d'un ajout d'eau sur les voltamogrammes du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium dans l'électrolyte support. Valeurs de  $E_f$ :  $-1,25$  V (série 1);  $-1,5$  V (série 2). (c) Influence d'un ajout d'eau sur les voltamogrammes du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium dans l'électrolyte support. Valeur de  $E_f$ :  $-2$  V.

## 4. Discussion

### 4.1. Étude de l'électrolyte support

Les pics  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A_1$  et  $A_2$  correspondent au comportement électrochimique de l'électrolyte support (solvant + sel de fond + traces d'eau). En admettant la présence de traces d'eau dans l'électrolyte support, elles sont probablement réduites en  $C_1$ ; l'hydrogène

adsorbé à la surface du platine serait alors oxydé en  $A_1$ . Les pics  $C_1$  et  $A_1$  sont liés, puisque, comme le montre la Fig. 2b, lorsque l'excursion de potentiel n'excède pas  $-1$  V,  $C_1$  et  $A_1$  n'existent pas. Lorsque la quantité d'eau en solution est plus importante, on observe, comme on l'a précisé ci-dessus, un mur de potentiel en zone cathodique, qui devrait correspondre à la réduction de l'eau, et donc à la formation d'hydrogène moléculaire. Ceci expliquerait l'apparition du pic  $A_2$ ,

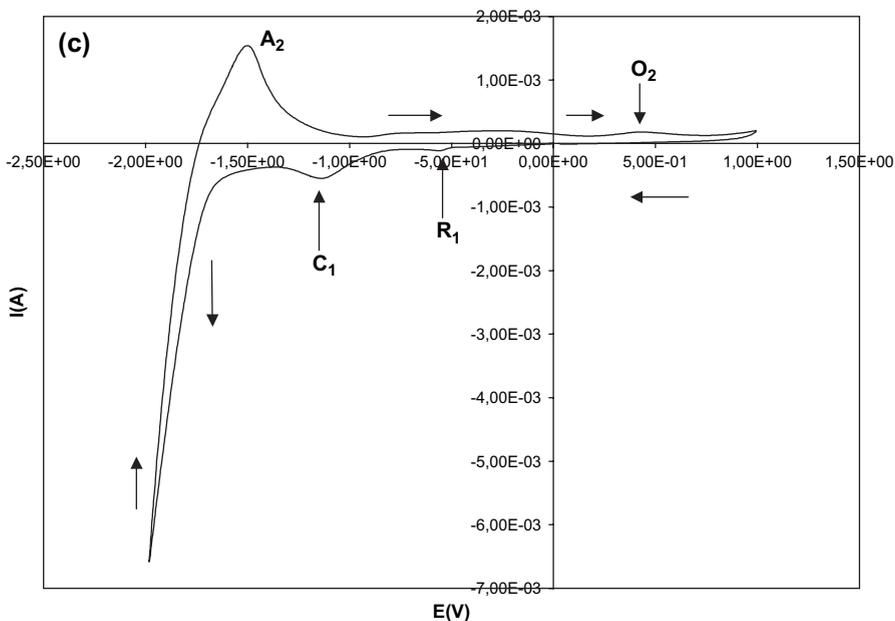


Fig. 6c (continued)

qui serait lié à l'oxydation de l'hydrogène moléculaire retenu à la surface du platine.

#### 4.2. Réduction et oxydation du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium

##### 4.2.1. Mécanisme de réduction et influence de l'eau sur le comportement du sel

Les pics  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $O_1$  et  $O_2$ , ainsi que les pics  $R_3$  et  $O_3$ , sont propres au comportement électrochimique

du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium. Les résultats expérimentaux montrent clairement que l'eau ajoutée dans le milieu n'a pas d'influence sur le pic de réduction  $R_1$ , qui se situe toujours à une valeur de potentiel presque identique. Il en est de même pour chacun des pics  $O_1$  et  $O_2$ . Ces observations tendraient donc à montrer qu'il n'y a pas d'interaction entre le sel de styrylpyrylium et les traces d'eau présente dans l'électrolyte support. Ces observations sont en bon accord avec celles de Letertre [16].

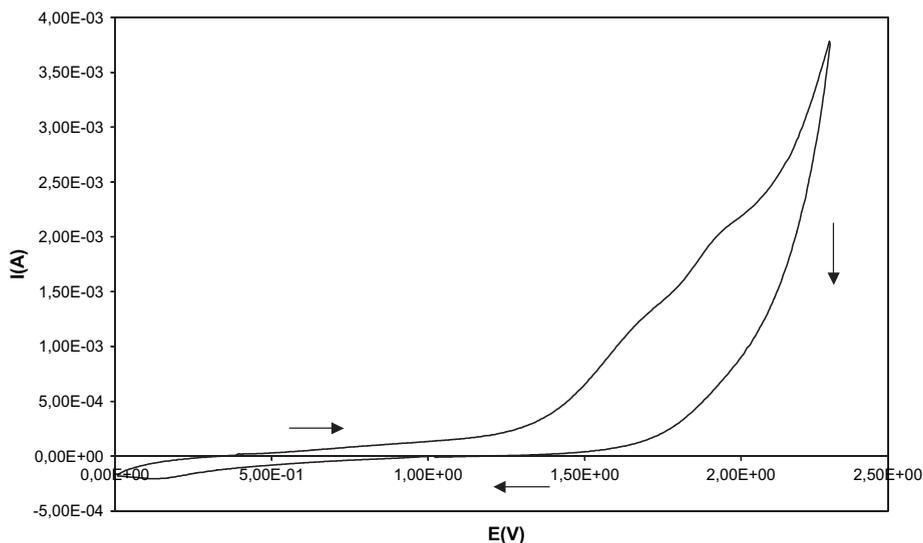


Fig. 7. Influence d'un ajout d'eau sur l'oxydation du sel de diphényl-2,6 styryl-4 pyrylium.

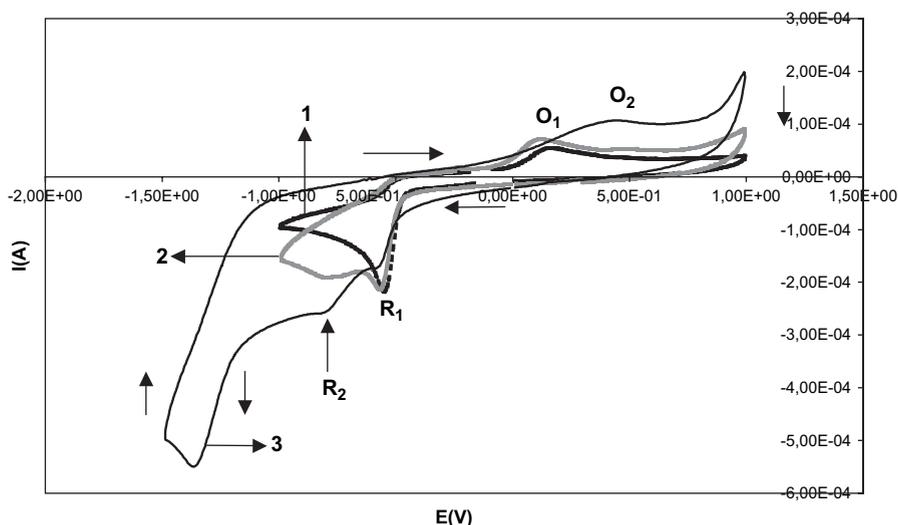


Fig. 8. Dégradation de la solution de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium sur plusieurs mois. Série 1 : premier jour. Série 2 : série 1 + un mois. Série 3 : série 1 + deux mois.

La réduction du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium **1a** aurait donc lieu en  $R_1$ , suivant un processus irréversible au cours duquel un électron est capté par la molécule, ce qui conduirait à la formation d'un radical avec un électron délocalisé représenté par les deux formes mésomères  $b_1$  et  $b_2$  (Fig. 11). Ce radical est très instable, sa durée de vie étant inférieure à  $10^{-3}$  s. Selon Hünig et al. [14],  $b_1$  réagirait soit sur le sel **1a**, soit sur lui-même pour donner le dimère **D** (Fig. 11, Schéma 1).

L'oxydation de ce dimère en  $O_1$  donnerait le composé **G**. Le composé **G** peut paraître peu probable, du fait des tensions de Baeyer importantes dans le cyclobutane. L'évolution du radical pourrait également se faire selon le schéma 2 de la Fig. 11 pour former le dimère **D'**. L'écart entre les valeurs des potentiels des pics  $O_1$  et  $R_1$  tel qu'il est donné par la littérature est  $\Delta E_{O_1,R_1} = 0,75$  V [14]. Nos résultats ont donné un écart du même ordre de grandeur ( $\Delta E_{O_1,R_1} = 0,72$  V).

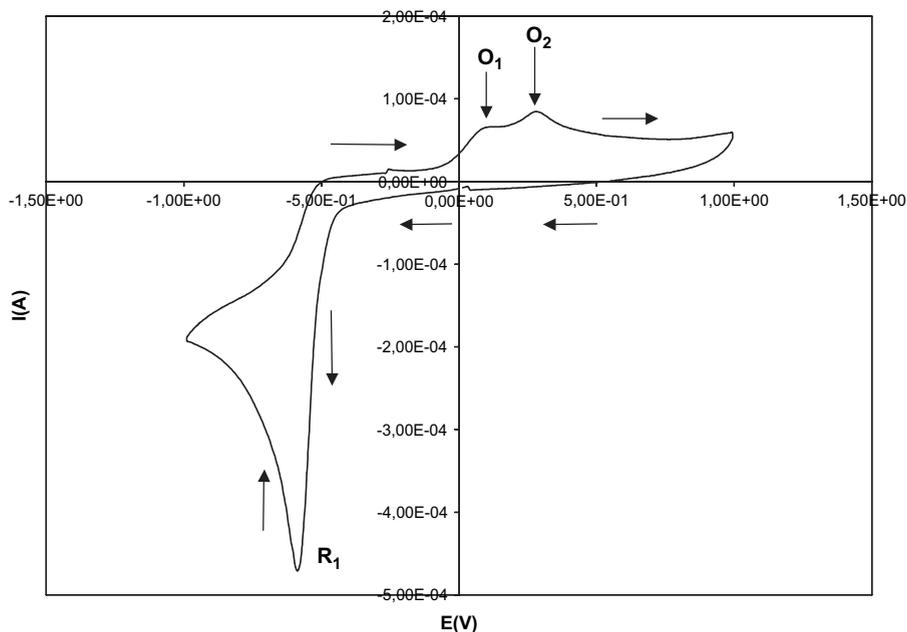


Fig. 9. Voltamétrie cyclique effectuée dans l'électrolyte support contenant le sel de diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium.

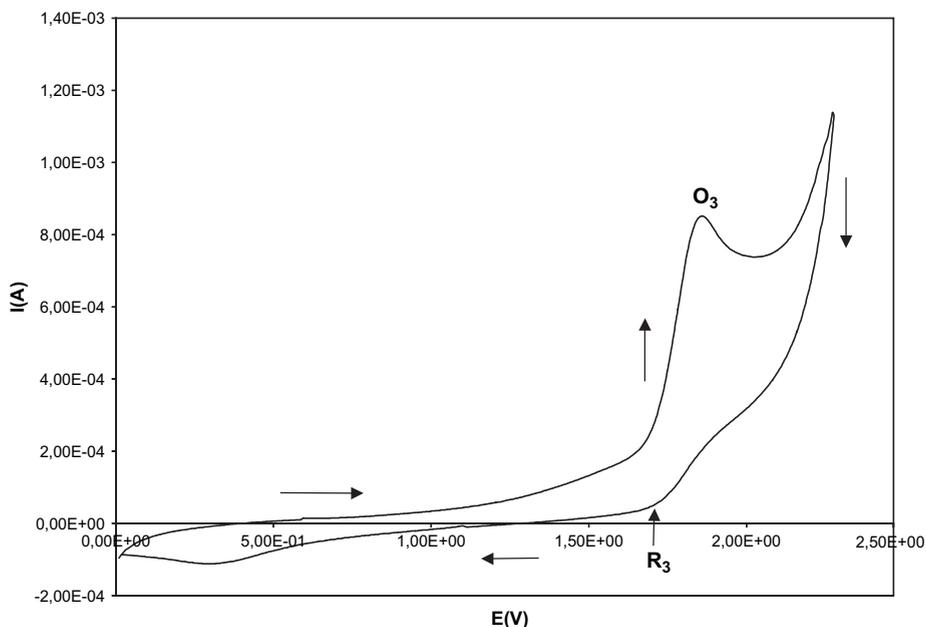


Fig. 10. Oxydation du sel de diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium dans l'électrolyte support.

Nos mesures ont montré que seul le pic  $O_1$  apparaît lorsqu'on balaye le potentiel en zone cathodique jusqu'à  $-0,75$  V. Cela nous a donc amenés à envisager le fait que l'apparition du pic  $O_2$  soit liée à l'oxydation d'une espèce que nous appelons **F**. **F** serait le résultat d'une série de transformations chimiques et électrochimiques mettant en jeu l'espèce radicalaire obtenue par réduction du sel **1a** en  $R_1$ . Le radical pourrait très bien réagir, dans une réaction parasite éventuellement avec l'eau résiduelle toujours présente dans le milieu, pour donner un composé que nous appelons **C**, dont la réduction en  $R_2$  permettrait d'obtenir **F**, ce qui expliquerait que, lorsque le balayage de potentiel en zone cathodique n'atteint pas le potentiel de  $R_2$ , l'oxydation en  $O_2$  ne peut avoir lieu. Dans l'étude électrochimique des sels de pyrylium à structure bloquée, Tripathi et al. ont mis également en évidence l'apparition d'un pic supplémentaire d'oxydation dans la zone des potentiels positifs lorsque le balayage aller en zone cathodique atteint un potentiel situé au-delà du potentiel d'apparition de l'anion pyranyle [4]. Ce nouveau pic d'oxydation suit le pic d'oxydation de l'anion pyranyle et se distingue très nettement de celui de l'oxydation de l'ion pyrylium en dication pyrylium. Toutefois, l'attribution de ce pic à une espèce définie n'a pas pu être réalisée.

L'oxydation du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium a montré que l'oxydation est un processus difficile et irréversible. L'oxydation a lieu à un potentiel très positif

et l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est de  $\Delta E_{O_3R_3} = 0,16$  V.

#### 4.2.2. Dégradation du sel

L'étude menée sur la dégradation de la solution du sel de styryl-4 pyrylium fait bien ressortir l'existence du pic de réduction  $R_2$  situé à  $-0,81$  V. La solution étant la même à chaque étude voltamétrique, il faudrait donc envisager, comme on l'a dit ci-dessus, que la microélectrolyse générant le radical soit à l'origine d'une série de transformations chimiques. La solution de **1a** se dégrade donc, puisque la concentration de **1a** diminue, comme le montrent les voltammogrammes de la Fig. 8, sur lesquels la hauteur du pic  $R_1$  est fortement atténuée. Lors de l'électrolyse d'une solution fraîche de **1a**, la position rapprochée de ce pic avec le pic  $R_2$  ( $|\Delta E_{R_2R_1}| = 0,23$  V) ne permet pas de le dissocier clairement de la réduction quantitative de **1a** en  $R_1$ , d'où le pic résultant global obtenu en  $R_1$ .

#### 4.3. Réduction et oxydation du sel de diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium

Toutes les analyses faites ci-dessus concernant la réduction du sel de diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium s'appliquent également au sel de diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium. L'écart de potentiel entre les pics  $O_1$  et  $R_1$  est de  $\Delta E_{O_1R_1} = 0,68$  V, valeur identique à celle obtenue par Hünig et al. ( $\Delta E_{O_1R_1} = 0,66$  V). [14]. L'oxydation

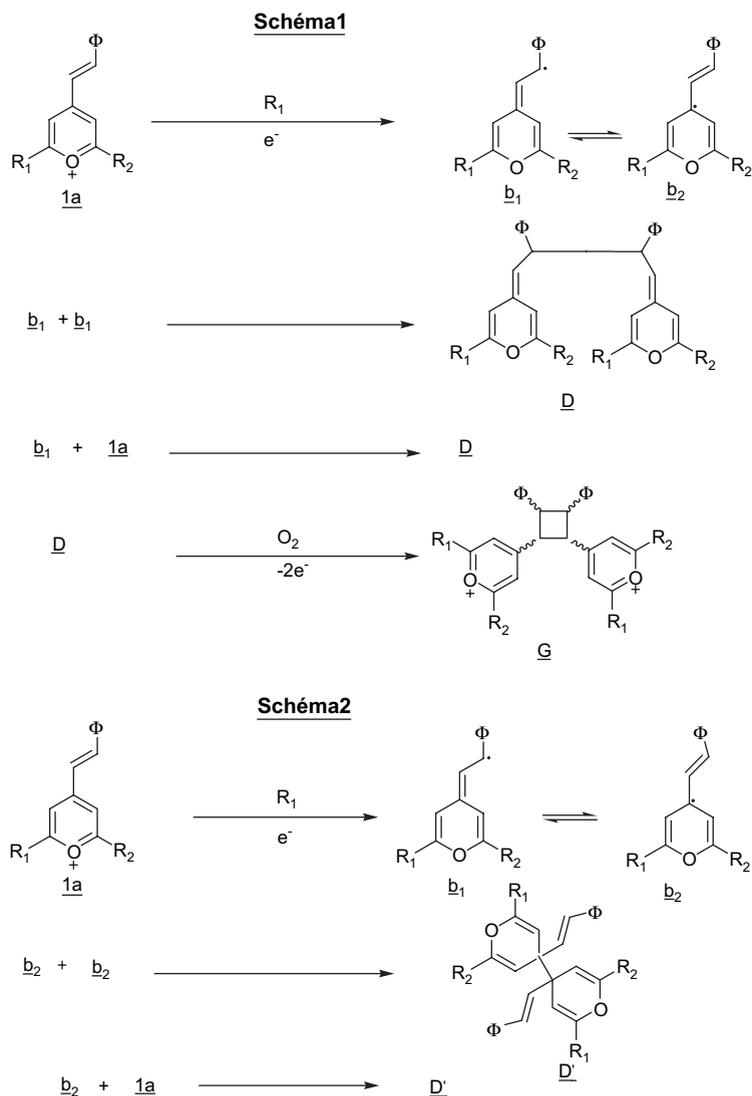


Fig. 11. Mécanisme de réduction des sels de styryl-pyrylium. Schéma 1 d'après [14].

est également un processus irréversible, avec un écart de potentiel  $\Delta E_{O_3, R_3} = 0,15$  V. En outre, l'écart de potentiel entre le pic de réduction du diphenyl-2,6 styryl-4 pyrylium et celui du diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium est identique à la valeur donnée par Hünig, à savoir  $|\Delta E| = 40$  mV.

## 5. Conclusion

Ce travail, qui est une contribution à l'étude des propriétés redox des sels de diphenyl-2,6 styryl-4 et diphenyl-4,6 styryl-2 pyrylium, a montré que la microélectrolyse de ces sels génère une espèce radicalaire dont la réactivité doit être prise en compte pour

expliquer les réactions électrochimiques à l'interface. Le présent travail a montré que la dégradation de la solution initiale de sel de styrylpyrylium ne pourrait s'expliquer que si l'on fait l'hypothèse de la formation d'une nouvelle espèce au sein de la solution initiale, espèce dont la réduction effective a lieu en  $R_2$ . Cette réduction fait suite à la réduction du sel initial de styrylpyrylium en  $R_1$  et pourrait expliquer l'apparition du pic d'oxydation supplémentaire en zone anodique. Au stade actuel de notre étude, nous ne pouvons pas attribuer des espèces définies aux pics en  $R_2$  et  $O_2$ . Notre travail va donc se poursuivre en vue de déterminer la structure de ces espèces. Par ailleurs se pose la question de la stabilité des sels de pyrylium, à savoir s'ils sont

suffisamment stables pour justifier l'utilisation qui en est faite, par exemple dans les réactions de décomposition photocatalytique.

Dans les prochains articles, les sels de styrylpyrylium présentant d'autres groupements fonctionnels  $R_2$  ou  $R_4 = CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2, COOH...$  seront envisagés. La validité des mécanismes de réaction sera établie par coulométrie, simulation et ajustement aux données expérimentales de la voltamétrie cyclique, ce qui permettra de prédire l'effet des substituants présents sur le noyau pyrylium sur les potentiels de réduction et d'oxydation des sels correspondants.

## Références

- [1] A.T. Balaban, A. Dinculescu, G.N. Dorofeenko, G.W. Fischer, A.V. Koblik, V.M. Mezheritskii, W. Schroth, *Pyrylium salts : Syntheses, Reactions and Physical Properties*, Academic Press, New York, 1982.
- [2] A.I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, John Wiley Interscience, New York, 1974.
- [3] C.T. Supuran, E. Pop, A. Dinculescu, *Heterocycles* 37 (1994) 667.
- [4] S. Tripathi, M. Simalty, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1986) 600.
- [5] A. Corma, V. Formes, H. Garcia, M.A. Miranda, J. Primo, M.J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2276.
- [6] S. Tripathi, V. Wintgens, P. Valat, V. Toscano, J. Kossanyi, *J. Lumin.* 37 (1987) 149.
- [7] A.R. Katritzky, G.P. Savage, M. Pilarska, Z. Dega-Szafran, *Chem. Scr.* 29 (1989) 235.
- [8] M. Momirlan, R. Ion, C.T. Supuran, *Rev. roum. Chim.* 41 (11–12) (1996) 1025.
- [9] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 127.
- [10] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 437.
- [11] E. Gird, A.T. Balaban, *J. Electroanal. Chem.* 4 (1962) 48.
- [12] F. Pragst, R. Ziebig, U. Seydewitz, D. Driesel, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 341.
- [13] V. Wintgens, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Nouv. J. Chim.* 10 (6) (1980) 345.
- [14] K. Hesse, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* XLIII (1985) 740.
- [15] M. Simalty, J. Carret, F.S. Sib, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 10 (1970) 3920.
- [16] G. Letertre, thèse, université de Paris, 1972.