



LES PROPRIETES REDOX DE VIOLOGENS SYMETRIQUES♦

Marinela Irimia¹, Ecaterina Avram², Neculai Aelenei³

¹Université Technique "Gh. Asachi", Faculté de Chimie Industrielle,
Département de Chimie Physique, D. Mangeron, no. 71, 700050 Iasi,
Roumanie; irimia_marinela@yahoo.com

²"Petru Poni" Institut de Chimie Macromoléculaire, Aleea Grigore Ghica
Voda, no.41A, 700487 Iasi, Roumanie; eavram@mail.icmpp.ro

³Université Technique "Gh. Asachi", Faculté de Chimie Industrielle,
Département de Chimie Physique ; D. Mangeron, no. 71, 700050 Iasi,
Roumanie ; naelenei@ch.tuiasi.ro

Abstract: The symmetric viologenes are bi-quaternary salts of 4,4'-bipyridil which may be obtained through nucleophile substitution (SN2) at nitrogen atoms with reactive halogenated derivates, such as α -halogeno-esters and α -halogeno-ketones [1]. It is known that the viologenes present three oxidation states: Viologen⁺², Viologen⁺ and Viologen⁰ [2], each of them having a certain color, and specific magnetic, electrical, vibrational and spectral properties. The bipyridinium cation (Viologen²⁺) is a stable state that may be transformed into Viologen⁺ or Viologen⁰ through a redox reactions activated by visible radiation. These redox processes could be reversible or not, depending on the nature of the viologen, of the electrolytic support, of the solvent and of the operating conditions. The complexity of these transformations may be clearly evidenced through cyclic voltammetry (CV) [3]. Our studies have been performed in 0.1M KCl aqueous solutions, with glassy carbon electrode. We have concluded that the CV signals given

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

by viologenes synthesized starting from α -halogéno-esters are the most important. We can affirm that the electrochemical processes corresponding to these types of viologenes take place at a higher rate than other viologenes. The study of the redox properties allowed us to explain the behavior of different viologenes under irradiation. The viologenes have been introduced in a poly (vinyl alcohol) matrix, and the electronic absorption spectra modifications under UV radiations have been recorded. The specific behavior of each type of viologen has been studied.

Keywords: *viologen, cyclic voltametry, UV radiation*

INTRODUCTION

Les sels biquaternaires de 4,4'-bipyridyl connues comme viologens sont des composés organiques obtenus par une réaction de substitution nucléophile SN_2 à l'atome d'azote tertiaires de 4,4'-bipyridil avec de dérivés halogénés réactifs [1-3] et ils présentent la structure suivante :

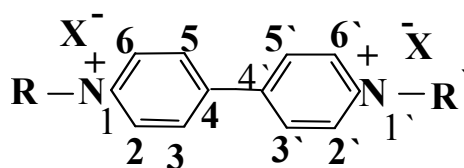


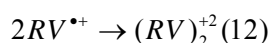
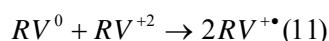
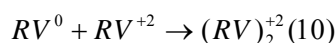
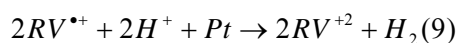
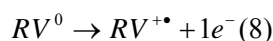
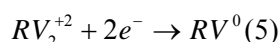
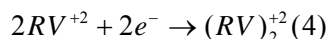
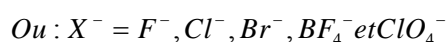
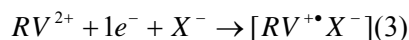
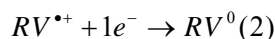
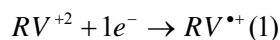
Schéma 1.

où R est le radical alkyl ou aryle et X^- peut être l'ion halogénure ou un autre anion. Viologens peuvent fonctionner comme indicateurs redox dans les systèmes biologiques dans les équipements électrochromiques [4, 5] et ils présentent des propriétés herbicides. Leurs applications sont basées sur l'existence de la paire MV^{2+}/MV^+ qui a le plus bas potentiel redox réversible connu pour une espèce organique dans l'eau ; $E_{MV^{2+}/MV^+} = -0,689$ V [6, 7]. Leur comportement redox a été beaucoup étudié, les processus qui peuvent être déroulés étant multiples et diversifiés. Notant avec RV^{2+} le sel biquaternaire de bipyridyl de lequel on part pour préparer la solution, les suivantes processus peuvent se dérouler (Schéma 2) [8].

Parce qu'il s'agit d'un système redox, une méthode qui permettrait l'évaluation de la complexité de processus qui se déroulent serait la voltamétrie cyclique (CV).

Le comportement redox peut expliquer les propriétés optiques des composés viologens et c'est pour ça que diverses études de photo réduction des allylviologens inclus dans une matrice de poly(alcool vinylique) ont été faites. Les propriétés optiques ont été étudiées dans la région de longueur d'onde 200 – 800 nm et en fonction de la nature de substituant à l'atome d'azote, on a observé des comportements différents des pellicules formées de mélange viologen et poly (alcool vinylique), des comportements mis en

évidence par les modification apparues dans le spectre d'absorption obtenu après irradiation.

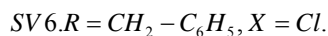
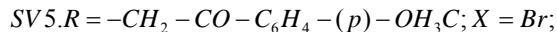
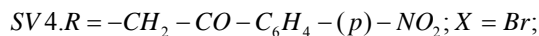
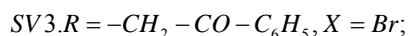
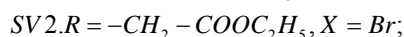
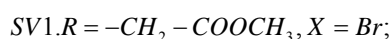


Schema 2.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Déterminations de cyclovoltamétrie

On a pris en étude les viologens symétriques conforme à la *Schéma 1* dans lequel R = R' où :



On a préparé des solutions aqueuses de concentration 1 mM de chaque viologen utilisant comme fond électrolytique le KCl (0,1 mM).

Les études de voltamétrie cyclique ont été faites avec l'aide d'une combine électrochimique Volta Lab 32 de la compagnie *Radiometer Copenhagen* qui a dans sa construction un potentiostat de type DEA 332 ; une interface électrochimique de type IMT, une cellule électrochimique avec thermostat. Les déterminations ont été effectuées à la température de 20 °C. Comme électrodes de travail, on a été utilisé l'électrode disque de platine et l'électrode de charbon vitreux ($\phi = 2\text{mm}$), antiélectrode de platine

(baguette ; $\phi = 1\text{ mm}$ et 10 mm longueur) et comme électrode de référence un électrode au calomel saturé (ECS).

Irradiation en UV

Les pellicules qui ont été soumises à l'irradiation ont été préparées de poly(alcool vinylique) avec un taux d'hydrolyse de 90 % et une solution aqueuse de 10% de viologens prises en étude. Cette composition a été déposée uniforme sur une lamelle en verre pour microscopie. Le séchage a été fait dans un dessiccateur pour 48 heures utilisant CaCl_2 sicc. et de ce manière on a été créé une humidité relative de 18%.

L'irradiation en UV des films obtenus a été faite utilisant la radiation polychromique d'une lampe à vapeurs de mercure de pression relative. Les spectres UV-VIS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SPECORD MY 2.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Voltamétrie Cyclique

On a été fait des études de voltamétrie cyclique pour les viologens symétriques SV1-6 dans une solution aqueuse de KCl (0,1 M) sur une électrode de platine et à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Pour les viologens SV1, SV2 et SV6 le pic d'oxydation est claire mis en évidence tandis que le pic de réduction est raplati.

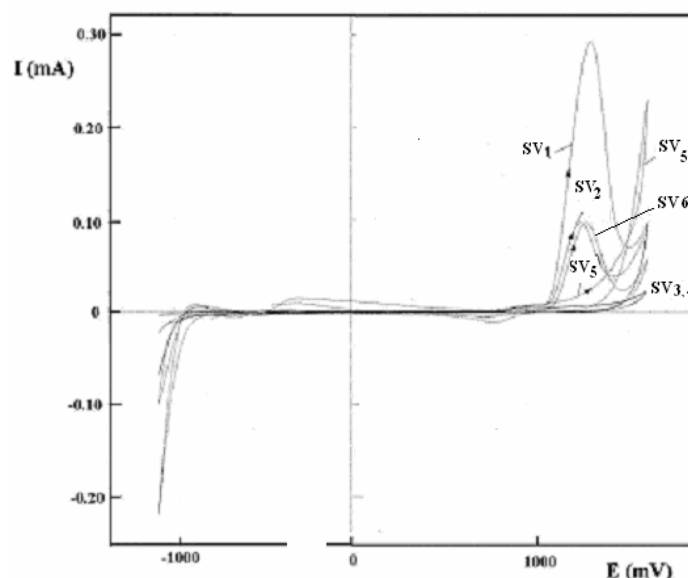


Figure 1. Les cyclovoltagrammes pour les viologens SV 1-6 dans solution aqueuse 0,1 M de KCl sur un électrode de platine à une vitesse de balayage de 5 mV/s

Dans la figure 2 pour le cas des composés SV1 et SV2 deux pics de réduction sont aussi claire mises en évidence à une vitesse de balayage grande (200 mV/s). Dans la figure on peut constater que pour les viologens SV3, SV4 et SV5 les pics sont moins prononcés

comparatif avec SV1, SV2 et SV6, prouve que les derniers viologens sont plus électro-actives.

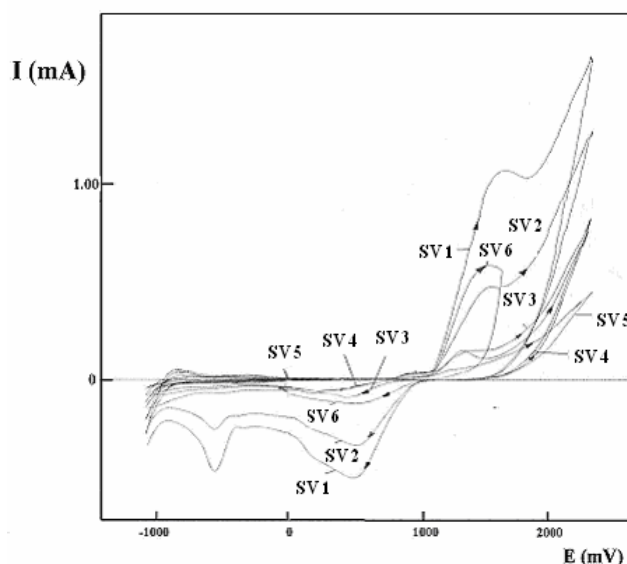


Figure 2. Les cyclovoltammogrammes pour les viologens SV 1-6 à une vitesse de balayage de 200 mV/s dans une solution aqueuse 0,1 M de KCl sur une électrode de platine

Le potentielle d'un circuit ouvert (PCD) enregistré avant de tracer les cyclovoltammogrammes et les caractéristiques des pics obtenus aux vitesses différents de balayage sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Le potentielle d'un circuit ouvert et les caractéristiques des pics des solutions aqueuses 0,1 M de KCl de viologens SV 1-6 sur l'électrode de platine

Echantillons	PCD (mV)	E_{pc1} (mV)	I_{pc1} (μ A)	E_{pc2} (mV)	I_{pc2} (μ A)	E_{pa1} (mV)	I_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (mV)	I_{pa2} (μ A)	E_{pa3} (mV)	I_{pc} (μ A)
V = 5 mV/s											
S1	543	—	—	80 - 10.5	—	—	—	—	—	—	—
S1	504	—	—	786 - 4.67	—	-884	7.4	-308	14.6	1370	29.2
S3	305	—	—	—	—	-854	6.61	-416	9.45	1320	98.3
S4	251	—	—	—	—	-860	4.39	—	—	1300	6.61
S5	562	—	—	751 - 4.76	—	—	—	-368	1.54	—	—
S7	682	—	—	—	—	—	—	—	—	1340	97.5
V = 50 mV/s											
S1	623	-468	-106	649	-179	-851	43.3	-274	43.3	1430	339
S2	301	—	—	803	-63.7	-903	32.5	953	19.1	1400	289
S3	259	-666	-9.68	620	-8.2	-516	2.63	—	—	1270	18.8
S4	359	—	—	647	-21.5	—	—	989	12.8	1410	73.1
S5	560	-752	-23.5	721	-60.1	-379	5.76	1060	29.4	—	—
S7	212	—	—	600	-38.1	—	—	—	—	1430	267
V = 200 mV/s											
S1	406	-566	-462	538	-498	-824	34.4	—	—	1730	1070
S2	296	—	—	785	-149	-441	8.52	977	32.4	1520	567
S3	259	-736	-18.4	573	-18.1	-668	12.2	—	—	1270	36.3
S4	341	-818	-19.7	599	-49.7	-344	16.3	1070	31.3	1460	150
S5	229	—	—	356	-9.67	—	—	—	—	1310	36.1
S7	451	—	—	550	-184	-637	13.5	541	13.5	1580	583

La modification des potentielle d'un circuit ouvert (PCD) pour chaque échantillon de viologen mets en évidence phénomènes d'adsorption qui se déroules sur l'électrode de platine.

Dans le tableau 1 on peut constater que pour les échantillons SV3, SV4 et SV5 les pics sont moins intense, preuve que les processus électrochimiques sont plus lents que pour le cas de viologens SV1, SV2 et SV6. Le même comportement a été constaté sur l'électrode de charbon vitreux mis en évidence dans la figure 3.

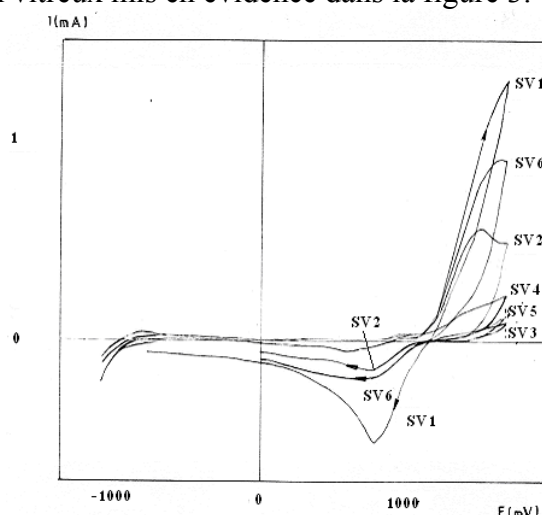


Figure 3. Cyclovoltagrammes pour les viologens SV 1-6 dans les solutions aqueuses 0,1 M de KCl sur l'électrode de charbon vitreux à une vitesse de balayage de 200 mV/s

Irradiation en UV

Les pellicules de viologens SV1, SV3, SV4 si SV5 ont été soumis d'une irradiation et les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Les conditions d'irradiation pour les viologens symétriques

Echantillon	Concentration de viologen (mmoles/g APV)	λ_r (nm)	Temps d'irradiation (min)
SV1	0,066	595; 520; 400;	90
SV3	0,051	595; 503; 400;	164
SV4	0,038	633; 590;	32
SV5	0,034	610; 570; 398;	48

On observe qu'au même temps avec l'effet de conjugaison de SV1 à SV5 il y a un déplacement de la longueur d'onde maximale vers longueurs d'ondes grandes (vers le domaine visible). La plus grande longueur d'onde maximale est présenté par le composé SV4 parce que la conjugaison englobe l'effet de conjugaison du group nitro. Après irradiation la coloration du film se change, c'est le cas de deux premiers composés quand on observe que la longueur d'onde maximale est 400 nm qui correspond à la couleur violette implicite correspondant au cation radical de viologen. Les autres composées présentent λ maximale 620 nm environ, valeur correspondante à la région bleue quand le cation radical se forme et pas le dimère.

La présence de group nitro dans le viologen SV5 n'influence pas significatif le tableau spectral résulté après irradiation alors quand on compare avec les spectres de produit SV3.

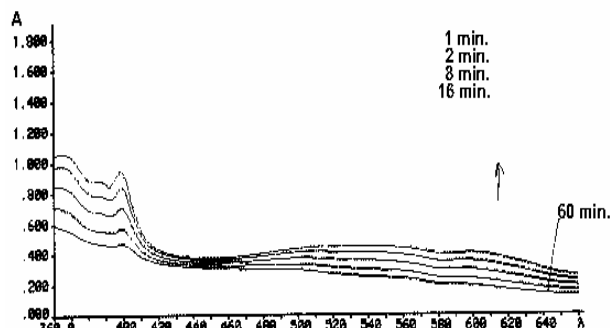


Figure 4. Les changements dans les spectres d'absorption de viologen SV3 à une irradiation UV

On observe un pic d'absorption dans l'intervalle compris entre 300 et 400 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ de noyau aromatique.

Un comportement distinct est présenté par le produit SV1 où on constate une augmentation prononcée d'intensité de la bande de 500 nm et celle de 400 nm. Ce comportement peut être dû à l'effet de conjugaison assigné entre les cycles bipyridyl et le radical N-carboxyméthyl, le maximum des bandes d'absorption étant déplacé vers longueurs d'ondes plus grandes (vers visible). Parce que la molécule qui contient des électrons π et des électrons non-participés de type n (les électrons d'oxygène du group carbonyle) deux type de transitions se déroulent : transitions $n \rightarrow \pi^*$ dans lesquelles un électron d'atome d'oxygène passe dans l'orbital d'antiliaison π^* d'atome de carbone ainsi que transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, la transition d'un électron π dans l'orbital d'antiliaison π^* . L'énergie nécessaire de la transition $n \rightarrow \pi^*$ est plus basse et elle est donnée aux longueurs d'ondes plus grandes donc on peut considérer qu'elle est donnée à la 500 nm, par contre la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se déroule à la 400 nm. Après l'arrêt de l'irradiation le processus de relaxation est réversible pour le viologen SV1.

La structure de 4,4'-bipyridil est influencé par la nature de radical de l'azote quaternaire présentant un comportement rigide dans les composés SV3, SV4 et SV5 à cause des empêchements stériques de radicaux N-phenacyl, N-(*p*-NO₂) phenacyl et -(*p*-OCH₃) phenacyl auprès du viologen SV1 qui possédant le radical N-carboxyméthyl devient plus flexible.

Par l'analyse des cyclovoltagrammes on observe que dans la molécule des composés il y a trois pics, un d'oxydation et deux de réduction, les derniers étant plus accentués pour le cas des composés SV1 et moins accentués pour les autres, preuve du caractère électroréducteur plus accentué de ce composé auprès des autres viologens.

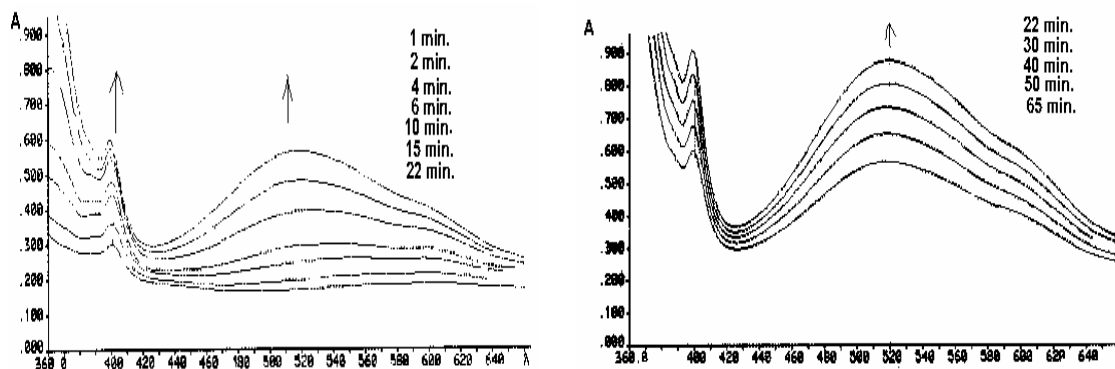


Figure 5. Les changements d'absorption dans le spectre de SVI

CONCLUSIONS

On a été étudié la propriété d'oxydoréduction de quelques solutions aqueuses 0,1 M de KCl pour une série de viologens symétriques SV 1-6 utilisant la méthode de voltamétrie cyclique qui est influencé par le domaine électroactif ainsi par la vitesse de balayage de potentielle sur les processus redox possibles.

REMERCIEMENTS

Remercier à Le Ministère de l'Enseignement qui a soutenu la recherche par le Grant Td-2005, code 132, thème 70.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Druta, I., Smau, L., Dinica, R.: *An. St. Univ. Al. I. Cuza Iasi*, **1995**, III, 117-121
2. Menshutkin, N.Z.: *Phys.Chem.*, **1890**, 5, 589-593
3. Rosseinsky, D.R., Monk, P.M.S.: *Solar energy materials and solar cells*, **1992**, 25, 201-210
4. Monk, P.M.S., Delage, F., Costa Vieira, S.M.: *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 2195-2202
5. Bird, C.L., Kuhn, A.T.: *Chem.Soc.Rev.*, **1981**, 10, 81-89
6. Monk, P.M.S.: *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley, Chichester, **1998**;
7. Monk, P.M.S., Fairweather, R.D., Ingram, M.D., Duffy, J.A.: *J.Chem.Soc. Perkin Trans*, **1992**, 2, 2039-2041
8. Sharma, G.D., Sangodkar, S.G., Roy, M.S.: Study on electrical and photoelectrical behaviour of thin films of allyl viologen (AV) in PVA matrix *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, **1997**, 8, 47-55