

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.01.91.

30 Priorité : 08.01.90 JP 40990.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 12.07.91 Bulletin 91/28.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : NIPPON OIL CO., LTD — JP.

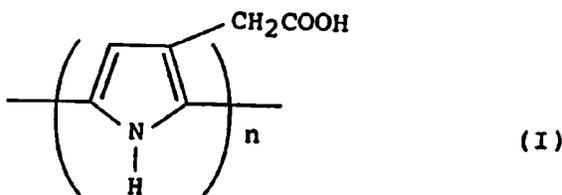
72 Inventeur(s) : Delabougliise Didier et Garnier Francis.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Cabinet Plasseraud.

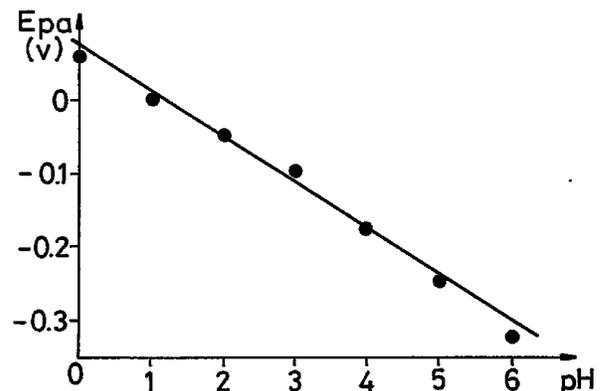
54 Poly[acide (3-pyrrolyl) acétique] et son procédé de fabrication.

57 L'invention concerne le poly[acide (3 -pyrrolyl) acétique de formule (I)



dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, ainsi qu'un procédé pour le préparer selon lequel on soumet l'acide (3-pyrrolyl)acétique à une polymérisation par oxydation électrolytique en présence ou en l'absence d'un sel

Le polymère obtenu peut être utilisé comme capteur de pH dont les propriétés électriques varient en fonction du pH et aussi pour les électrodes d'une batterie secondaire dans laquelle on utilise un électrolyte transporteur de cations.



1

POLY[ACIDE (3-PYRROLYL)ACETIQUE] ET SON PROCÉDE DE
PREPARATION

5 La présente invention concerne le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] et un procédé pour le préparer.

 On sait que le polypyrrole devient électriquement conducteur par oxydation. Le brevet US N°.3574072 décrit également que la polymérisation d'un tel polymère peut être
10 mise en oeuvre par voie électrochimique. De plus, le potentiel d'oxydation du polymère ci-dessus est extrêmement faible ($E_{Ox} = - 0,1$ V par rapport à une électrode au calomel saturée), et à l'état dopé le polymère présente aussi une conductivité électrique et une excellente stabilité vis-à-
15 vis de l'environnement. Pour ces raisons, on s'attend à ce que ce polymère puisse être appliqué à de nombreux domaines ce qui explique que ce polymère soit très étudié.

 Concernant la modification des propriétés physiques de ce polymère, on a essayé de modifier les dopants et les
20 substituants du pyrrole. En ce qui concerne les substituants, on a principalement étudié la substitution sur l'atome d'azote. Cependant, cette substitution sur l'atome

d'azote dans le polypyrrole a pour inconvénient d'entraîner une forte diminution de la conductivité ($< 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et une augmentation notable du potentiel d'oxydation du polymère qui en résulte ($E_{\text{Ox}} > 0,6 \text{ V}$ par rapport à une électrode au calomel saturée).

A la suite de travaux récents on a pu obtenir la fonctionnalisation du polymère en liant des groupes ferrocényle à l'atome de carbone 3 d'un pyrrole monomère par l'intermédiaire d'un groupe d'espacement alkyle. On a décrit également qu'une substitution en position 3 ou 3,4 du pyrrole monomère a moins d'influence sur la conductivité du polymère résultant qu'une substitution sur l'atome d'azote.

Concernant un monomère ferrocénylpyrrole, l'encombrement stérique d'un substituant ne permet pas la formation d'un film continu homogène. Cependant, on sait que le problème ci-dessus a été surmonté en copolymérisant un pyrrole substitué et un pyrrole non substitué afin de diluer le groupe ferrocényle dans le polymère.

D'autre part, on a pu déterminer par différents moyens que le processus redox électrochimique du polypyrrole comprend des transports des deux espèces électrolytiques, à savoir un cation et un anion, dans des sens opposés à l'intérieur du polymère. Ces deux transports ioniques peuvent être séparés en deux systèmes redox différents à l'aide d'un anion électrolytique de grande taille, et les présents inventeurs poursuivent des recherches sur la séparation d'un processus ionique concernant un pyrrole hydrophobe.

Dans le cadre des recherches précitées, les présents inventeurs ont étudié le polymère d'un pyrrole dans lequel l'atome de carbone 3 porte comme substituant un groupe carboxyméthyle, et ils ont trouvé que ce polymère peut être obtenu par une polymérisation par oxydation électrolytique connue conventionnelle.

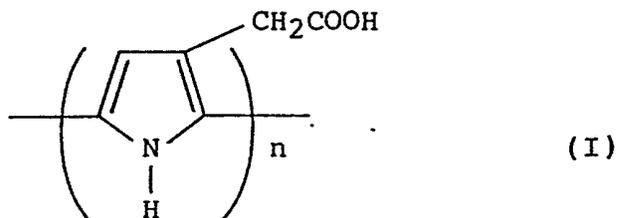
Un objet de la présente invention consiste à proposer un polymère électroconducteur qui soit sensible au pH et dont les propriétés électriques changent en fonction du pH.

Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un polymère électroconducteur qui soit utile comme électrode d'une batterie secondaire utilisant un électrolyte transportant des cations.

Un autre objet encore de la présente invention consiste à proposer un procédé de préparation d'un poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] permettant d'atteindre les objets ci-dessus.

Ainsi, le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention est un polymère représenté par la formule

15



20

dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

De plus, le procédé de préparation du poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention comprend une étape consistant à soumettre l'acide (3-pyrrolyl)acétique à une polymérisation par oxydation électrolytique en présence ou en l'absence d'un sel afin d'obtenir le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] représenté par la formule (I).

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit et se réfère aux dessins annexés, dans lesquels:

la figure 1 représente un voltammogramme du poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention, et

la figure 2 est une représentation graphique qui illustre le fait que le potentiel de crête anodique (E_{pa}) du

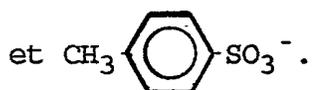
poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] de la présente invention dépend du pH.

On peut préparer l'acide (3-pyrrolyl)acétique qui constitue le monomère de base du poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention en soumettant par exemple le groupe acyle du 3-acétyl-1-tosylpyrrole à une réaction de transition oxydante suivie par une hydrolyse du groupe protecteur de l'atome d'azote.

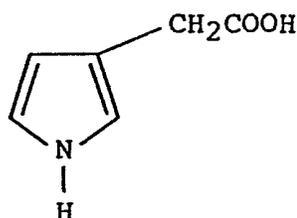
On peut préparer le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] représenté par la formule (I) ci-dessus en soumettant l'acide (3-pyrrolyl)acétique obtenu par exemple grâce au procédé mentionné ci-dessus à une polymérisation par oxydation électrolytique en présence ou en l'absence d'un sel. Un exemple typique de sel qui peut être utilisé dans la polymérisation par oxydation électrolytique est un sel de

(a) un ou plusieurs cations choisis dans le groupe formé par H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $R^1_4N^+$ et $R^1_4P^+$ (chaque R^1 représentant indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle) et

(b) un ou plusieurs anions choisis dans le groupe formé par BF_4^- , AsF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, PF_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}



Dans le procédé qui utilise un sel, le sel mentionné ci-dessus est utilisé comme électrolyte sous forme d'une solution de concentration comprise entre 0,001 et 1 mole/litre, et l'acide (3-pyrrolyl)acétique représenté par la formule



30

est ajouté à l'électrolyte de sorte que la concentration de l'acide (3-pyrrolyl)acétique soit comprise entre 0,001 et 1 mole/litre. Ensuite, un courant continu est appliqué à l'électrolyte si bien que le poly[acide (3-pyrrolyl)-acétique] représenté par la formule (I) ci-dessus se dépose puis se développe sur la surface de l'anode et peut être obtenu sous forme de film. L'indice n qui apparaît dans la formule (I) et qui représente un nombre entier supérieur ou égal à 2 est de préférence supérieur ou égal à 10 et sa limite supérieure est d'environ 1000.

On peut utiliser comme solvant pour l'électrolyte un solvant quelconque à condition qu'il dissolve l'acide (3-pyrrolyl)acétique. Des exemples de solvants sont les solvants organiques tels que le benzonitrile, l'acétonitrile, le propylène carbonate le diméthylformamide, le tétrahydrofurane et le nitrobenzène, ainsi que l'eau, et leurs mélanges.

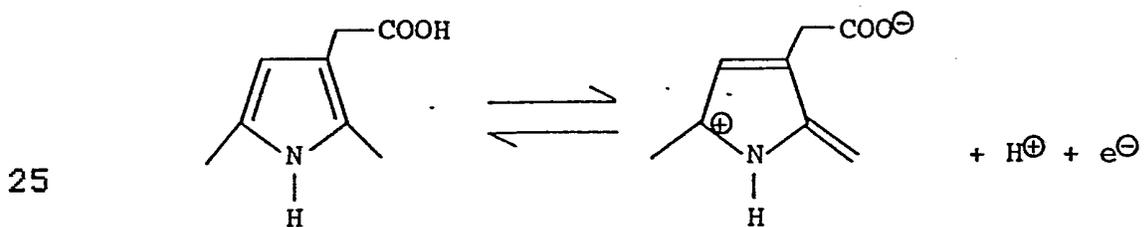
Outre le procédé mentionné ci-dessus, on peut préparer le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention par oxydation chimique du produit de départ, à savoir l'acide (3-pyrrolyl)acétique au moyen d'un oxydant ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'acide (3-pyrrolyl)acétique, par exemple un composé de Fe^{3+} , comme dans le cas de la préparation de polymères d'autres pyrroles.

Dans ce procédé d'oxydation chimique, on peut effectuer la réaction dans un système avec ou sans solvant, et on peut obtenir directement le polymère sous forme d'une poudre insoluble dans le solvant ou d'un solide analogue à un film. On peut utiliser pour la réaction un solvant quelconque sans limitation particulière à condition qu'il ne réagisse pas avec l'oxydant. Les solvants que l'on préfère sont l'eau, les alcools inférieurs, l'acétone, l'acétonitrile et leurs mélanges.

Dans la réaction du système avec solvant, il n'existe pas de limitation particulière concernant les concentrations du produit de départ, à savoir l'acide (3-pyrrolyl)acétique, et de l'oxydant, et leurs concentrations respectives sont situées entre 0,001 mole/litre et le niveau de saturation.

Dans la présente invention, le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] obtenu par le procédé mentionné ci-dessus revêt la structure représentée par la formule (I), mais lorsque l'on utilise un sel ou un oxydant dans la réaction de polymérisation, le polymère est dopé avec le sel utilisé ou l'anion de l'oxydant.

Concernant le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention, le potentiel de crête anodique (E_{pa}) et le potentiel de crête cathodique (E_{pc}) varient linéairement avec le pH dans le domaine des pH acides (pH de 0 à 6) comme le montre la figure 1. Cependant, dans le cas où le pH est situé au-delà du domaine mentionné ci-dessus, ces potentiels ne varient plus de façon linéaire. Ce fait observé est en accord avec un système redox représenté de la façon suivante



qui comprend l'équilibre de dissociation du substituant carboxyle.

On comprend donc d'après ce qui précède que l'état électroconducteur du polymère électroconducteur de la présente invention peut être obtenu sans qu'un dopage d'une espèce électrolytique extérieure soit nécessaire. C'est-à-dire que, dans le polymère selon la présente invention, le groupe carboxyle latéral compense la charge positive qui

apparaît dans la chaîne aromatique principale au cours de la réaction d'oxydation.

Dans un solvant neutre et un solvant basique, le groupe carboxyle est totalement dissocié de sorte qu'il se
5 forme une substance polyanionique. Dans ce cas, le système redox est constitué par un transport de cations plutôt que par l'échange d'anions classique que l'on observe entre l'état oxydé et l'état neutre du polymère électroconducteur. Le polymère selon la présente invention contient un groupe
10 méthylène formant un groupe d'espacement entre le groupe carboxyle et le noyau pyrrole, de sorte qu'il a des propriétés d'autocompensation et que son électroconductivité est améliorée par rapport au poly(3-carboxylpyrrole) déjà connu.

15 Dans le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] de la présente invention, les potentiels E_{pa} et E_{pc} varient linéairement en fonction du pH, de sorte que ce polymère peut être utilisé comme capteur de pH.

20 En outre, le poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la présente invention peut être utilisé pour les électrodes d'une batterie secondaire dans laquelle un électrolyte de transport de cations est utilisé.

Exemple de synthèse 1

Préparation du [3-(1-tosylpyrrole)acétate de méthyle

25 Dans un ballon tricol de 250 cm³ équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un tube à chlorure de calcium, on introduit 5,26 g de 3-acétyl-1-tosylpyrrole (20 mmoles) en même temps que 100 cm³ de méthanol, 10 g de nitrate de titane (III) trihydraté et 1 cm³ d'acide
30 perchlorique à 70%. Puis on agite la solution pendant 24 heures à la température ambiante. La température de la solution croît lentement puis se stabilise tandis qu'un précipité blanc de nitrate de titane (I) apparaît. On filtre la suspension, on la sèche et on la laisse au repos.

- Ensuite, on ajoute de l'éther diéthylique au produit ainsi séché, puis on filtre de nouveau la solution. On lave la phase organique à l'eau, avec une solution aqueuse de NaHCO_3 à 10% et de nouveau à l'eau, dans cet ordre, puis on sèche
- 5 et on évapore. On sépare le produit souhaité des impuretés oxydées en éluant sur gel de silice (250 g; 60-200 μm ; heptane/acétate d'éthyle 60/40), pour obtenir 3,08 g de cristaux jaunâtres (poids moléculaire = 293; rendement = 52,5%).
- 10 Point de fusion: sensiblement température ambiante.
 RMN (CDCl_3) ppm 7,85d, 2H; 7,4d 2H; 7,2 2H; 6,36 1H; 3,8 s 3H; 3,54 s 2H; 2,5, s 3H
 IR (cm^{-1}) 3138, 2954, 1737, 1595, 1436, 1367, 1171, 1100, 1061
- 15 Préparation de l'acide (3-pyrrolyl)acétique
 Dans un ballon de 100 cm^3 équipé d'un réfrigérant, on introduit le produit mentionné ci-dessus (10,5 mmoles) en même temps que 30 cm^3 de méthanol. Puis, on ajoute 30 cm^3 d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 5N et on
- 20 effectue la réaction à reflux pendant 2,5 heures. Ensuite, on élimine le solvant par évaporation et on lave la phase aqueuse à l'acétate d'éthyle, on l'acidifie jusqu'à pH 3 avec de l'acide chlorhydrique concentré (10 cm^3) puis on l'extrait à l'éther diéthylique. On élimine de la phase
- 25 organique le solvant utilisé par évaporation sous pression réduite pour obtenir 0,93 g de cristaux bruns (poids moléculaire = 125; rendement = 70%).
 Point de fusion = 90°C
 RMN (DMSO-d_6) ppm 12,0 1H; 10,6 1H; 6,7 2H; 6,0 1H; 3,36 s 2H
- 30 IR (cm^{-1}) 3383, 1696, 1416, 1399, 1340, 1279, 1212, 1071

Exemple

Préparation du poly[acide (3-pyrrolyl)acétique]:

(1) Polymérisation électrochimique:

On introduit dans une cellule électrochimique à trois électrodes 5 cm³ d'une solution contenant 0,064 g d'acide (3-pyrrolyl)acétique (0,5 mmole, 0,1M) et 2,65 g de perchlorate de lithium (1M) dans du propylène carbonate distillé. Puis on dégaze la solution par un barbotage d'argon pendant 15 minutes. On utilise une électrode de référence contenant une solution de Ag/AgNO₃ 0,1M dans l'acétonitrile qui est fixée à tube contenant une solution de perchlorate de lithium 0,1M dans l'acétonitrile. On réalise la polymérisation électrochimique sur une électrode de platine d'une surface de 0,07 cm², avec une contre-électrode constituée par un fil de platine et à un potentiel constant de 0,5 V.

(2) Analyse voltammétrique:

On introduit dans la cellule électrochimique mentionnée ci-dessus en (1) 10 cm³ d'une solution de chlorure de potassium 0,2M dans l'eau déminéralisée. L'électrode active est couverte d'un film de poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] (0,1 C/cm²). On utilise une électrode au calomel saturée comme électrode de référence. Puis, on dégaze l'électrolyte. On obtient un voltammogramme cyclique à une vitesse de balayage de 10 à 100 mV/s, qui est représenté à la figure 1.

L'utilisation de différentes solutions tampon de pH standard conduit à des voltammogrammes de même forme décalés sur l'échelle des potentiels de 60 mV par unité de pH. Ceci est illustré à la figure 2.

(3) Conductivité:

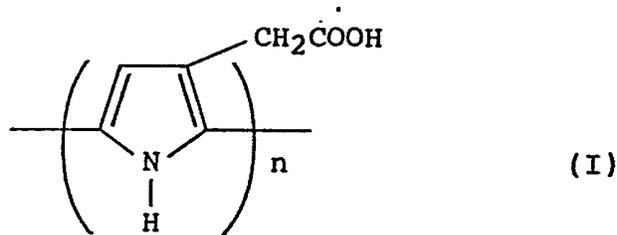
On réalise la synthèse du polymère dans une cellule électrochimique de plus grande taille (10 cm³) qu'en (1) ci-dessus. Dans cette cellule électrochimique on utilise une électrode de platine plane, dont la surface est limitée à 4 cm² avec un film de paraffine, comme électrode active et une feuille d'aluminium comme contre-électrode. Un film de

poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] est électrodéposé (1 C/cm²), détaché de l'électrode, lavé à l'acétone puis séché à la température ambiante. Le film obtenu est fragile et noir. L'épaisseur du film est de 3,4 μm et sa conductivité mesurée par une technique à deux sondes est de 0,3 S/cm.

REVENDICATIONS

1. Poly[acide (3-pyrrolyl)acétique caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule (I)

5



10

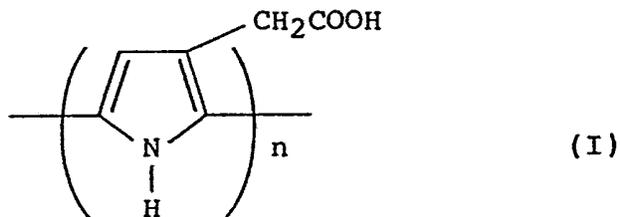
dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

2. Poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] selon la revendication 1 caractérisé en ce que n dans la formule (I) est un nombre entier supérieur ou égal à 10.

15

3. Procédé de préparation du poly[acide (3-pyrrolyl)acétique] représenté par la formule (I)

20



25 dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape qui consiste à soumettre l'acide (3-pyrrolyl)acétique à une polymérisation par oxydation électrolytique en présence ou en l'absence d'un sel.

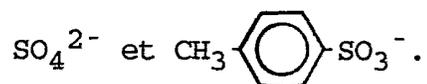
30

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit sel est un sel d'un ou plusieurs cations choisis dans le groupe (a) suivant et d'un ou plusieurs anions choisis dans le groupe (b) suivant:

(a) H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $R^1_4N^+$ et $R^1_4P^+$, chaque R^1 représentant indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle, et

(b) BF_4^- , AsF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, PF_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- ,

5



5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite polymérisation par oxydation électrolytique est
10 réalisée par addition à un électrolyte de 0,001 à 10 moles/litre dudit sel et de 0,001 à 1 mole/litre d'acide (3-pyrrolyl)acétique.

FIG.1

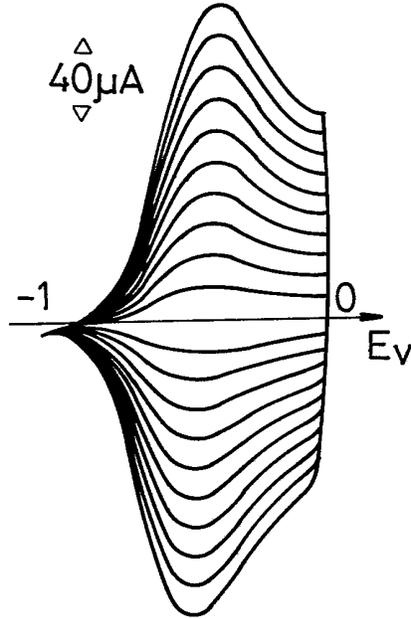


FIG.2

