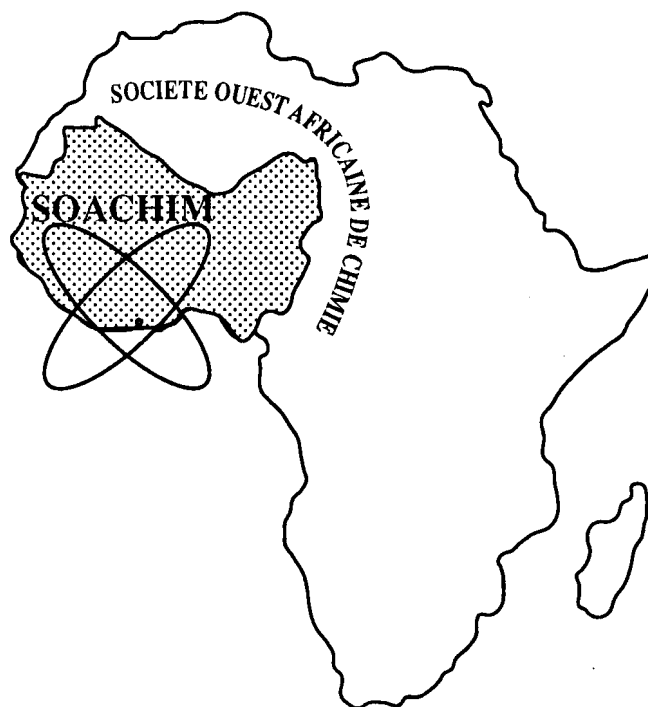


*Synthèse et étude des propriétés physicochimiques
d'un nouveau complexe de la phtalocyanine de zinc
substitué à la périphérie : [ZnPc(CO₂H)₄(COATP)₄]*

**Lassané Tarpaga, Seydou Ouédraogo, Wend-kuny Guy Aristide Nitiema,
Bintou Sessouma, Mabinty Bayo-Bangoura,
Catherine Amiens, Jérôme Esvan,
Karifa Bayo**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie
J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2023), 052 : 44 - 55
28^{ème} Année, 2023



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

<http://www.soachim.info>

Synthèse et étude des propriétés physicochimiques d'un nouveau complexe de la phtalocyanine de zinc substitué à la périphérie : $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$

Lassané Tarpaga^{a,b,*}, Seydou Ouédraogo^a, Wend-kuny Guy Aristide Nitiema^a, Bintou Sessouma^a, Mabinty Bayo-Bangoura^a, Catherine Amiens^{b,c}, Jérôme Esvan^d, Karifa Bayo^a

^aLaboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

^bCNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 Route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

^cUniversité de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

^dCIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS-INPT-UPS, 4 Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse, France

(Reçu le 04/09/2023– Accepté après corrections le 20/11/2023)

Resumé : Nous présentons dans ce travail, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe β -octa-substitué de la phtalocyanine de zinc à partir du complexe $[ZnPc(CO_2H)_8]$. L'analyse élémentaire confirme l'obtention d'un composé de formule $C_{64}H_{36}N_{12}O_{12}S_4Zn$ avec une bonne pureté. Les spectres de spectrométries vibrationnelles (IR et Raman) mettent en évidence non seulement les bandes de vibrations caractéristiques des phtalocyanines, mais également celles des groupements fonctionnels situés à la périphérie du complexe. En spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS), les valeurs des énergies de liaison traduisent la présence du soufre des groupements R-SH ; ce qui confirme la présence de la liaison S-H dans le composé de réaction. La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire ^{13}C à l'état solide (RMN ^{13}C) permet de faire une bonne corrélation entre les différents carbones et la structure que nous proposons.

Mots clés : Phtalocyanine de zinc octa-substituée, acide carboxylique, 4-aminothiophénol, spectrométrie vibrationnelle, RMN ^{13}C , XPS.

Synthesis and study of the physicochemical properties of a periphery substituted zinc phthalocyanine complex: $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$

ABSTRACT: Synthesis and characterization of a new β -octa-substituted zinc phthalocyanine complex from the $[ZnPc(CO_2H)_8]$ complex are reported in this work. Compound of general formula $C_{64}H_{36}N_{12}O_{12}S_4Zn$ with good purity is obtained and confirmed by elemental analysis. The vibrational spectrometry spectra (IR and Raman) attest not only the characteristic vibration bands of phthalocyanines, but also those of functional groups located at the complex periphery. In X-ray photoelectron spectrometry (XPS), the values of the binding energies prove the presence of the sulfur of R-SH groups; which confirms the presence of the S-H bond in the reaction compound. Solid-state ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{13}C NMR) makes possible establishment of a good correlation between the various carbons and the proposed structure.

Keywords: Octa-substituted zinc phthalocyanine, carboxylic acid, 4-aminothiophenol, vibrational spectrometry, ^{13}C NMR, XPS.

* **Auteur correspondant :** lassanetarpaga@yahoo.com ; lassane.tarpaga@ujkz.bf

1. Introduction

Les complexes de phtalocyanines (Figure 1) sont des composés synthétiques qui ressemblent aux porphyrines naturelles telles que l'hémoglobine, les chlorophylles, les coenzymes, les cytochromes, etc. Leur stabilité chimique et thermique élevée, leur flexibilité structurelle exceptionnelle et leurs propriétés physico-chimiques les rendent particulièrement attractifs dans divers domaines applications comme la nanotechnologie [1, 2], la thérapie du cancer [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], la conversion de l'énergie solaire [10, 11, 12] et surtout la photocatalyse [13, 14, 15, 16, 17].

Cependant, l'un des problèmes inhérents à l'étude des métallophtalocyanines (MPcs) est leur faible solubilité dans la plupart des solvants courants. Cela est dû à la forme de ces molécules qui permet, à l'état solide, la formation d'empilements moléculaires très stables et imperméables aux solvants.

L'ingénierie chimique a permis, à travers la substitution des hydrogènes périphériques par des groupements chimiques (-COOH, -SO₃H...), de moduler certaines de leurs propriétés comme la solubilité; ce qui a pour conséquence l'élargissement de leur champ d'application dans des domaines tels que le domaine biomédical [14-16].

Des travaux récents sur l'association de MPcs avec des nanoparticules métalliques, où le MPc agit comme un collecteur de lumière grâce à son coefficient d'absorption molaire élevé ($\epsilon > 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans la région rouge du spectre) ont créé un nouvel intérêt pour la synthèse de complexes possédant des groupements fonctionnels capables de se lier à la surface de nanoparticules [18-19]. L'enjeu majeur pour les chercheurs est donc de synthétiser

des complexes suffisamment solubles présentant en même temps un groupement fonctionnel servant de point d'attache sur une nanoparticule. Parmi eux, ceux de la phtalocyanine avec le zinc comme métal central occupent une place de choix, notamment pour les applications biologiques du fait de leur propriété (grande stabilité, bonne absorption dans le proche IR où la pénétration tissulaire de la lumière est la meilleure) [20-22]. La présence du zinc permet également l'utilisation de la spectrométrie RMN comme technique de caractérisation grâce à ses propriétés diamagnétiques.

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé un nouveau complexe de la phtalocyanine de zinc [ZnPc] possédant deux types de fonctions différentes à la périphérie du macrocycle, plus précisément : quatre fonctions acides carboxyliques qui peuvent servir à améliorer la solubilité dans les phases aqueuses [13, 16] et quatre fonctions thiols non seulement pour leurs propriétés biologiques intéressantes mais aussi comme points d'attache potentiels sur d'autres entités [23-25]. Ces deux types de substituants sont en position β à la périphérie du macrocycle. Il est à noter que jusqu'au début de ce travail, à notre connaissance, il n'existait pas de phtalocyanine de zinc qui réunissait à la fois ces deux groupements fonctionnels à sa périphérie.

Dans cet article, nous rapportons la synthèse et de l'étude par des techniques telles que l'analyse élémentaire, les spectrométries vibrationnelles (IR et RAMAN), XPS, la spectrométrie UV-Visible et la RMN ¹³C à l'état solide de ce nouveau complexe. L'ensemble des résultats obtenus permettent une meilleure connaissance de ce complexe pour de futures applications.

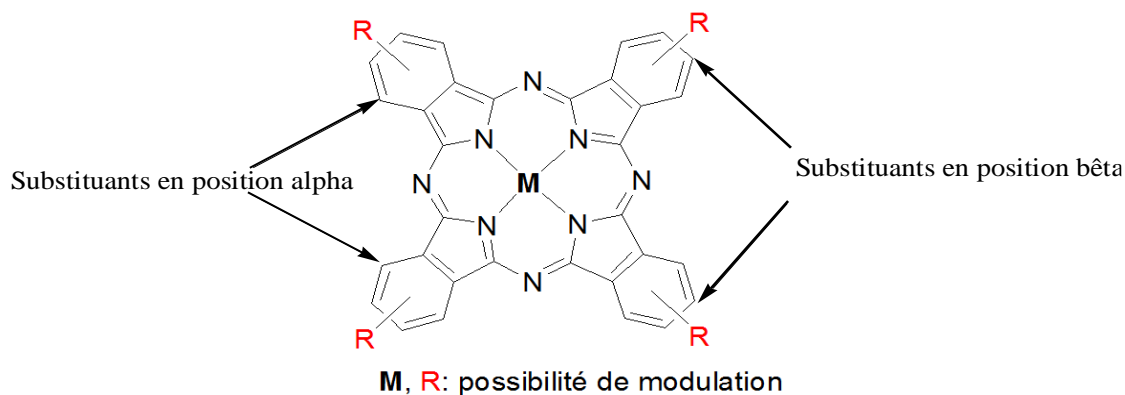


Figure 1 : Structure de base des complexes de phtalocyanine où M et R sont respectivement le métal central et le substituant périphérique

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

Le dianhydride pyromellitique (97%), l'acétate de zinc (II) tétrahydraté (>99%), l'urée (>99%), l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (>99%), l'éthanol (>99,8%), le méthanol (>99,8%), l'acétone (>99,8%), l'acide chlorhydrique (>99%), l'hydroxyde de sodium (>98%), le nitrobenzène (>99%), l'anhydride acétique (>99,5%), le dichlorométhane (>99,8%), l'acide chlorhydrique (>99%), le diméthylformamide (DMF) (>99,9%) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) (>99,9%) ont été obtenus auprès d'Aldrich tandis que le 4-aminothiophénol (ATP) (>97%) et le tamis moléculaire 4 Å (99%) ont été reçus d'Alfa Aesar. Sauf indication contraire, tous les réactifs et solvants ont été utilisés sans purification supplémentaire.

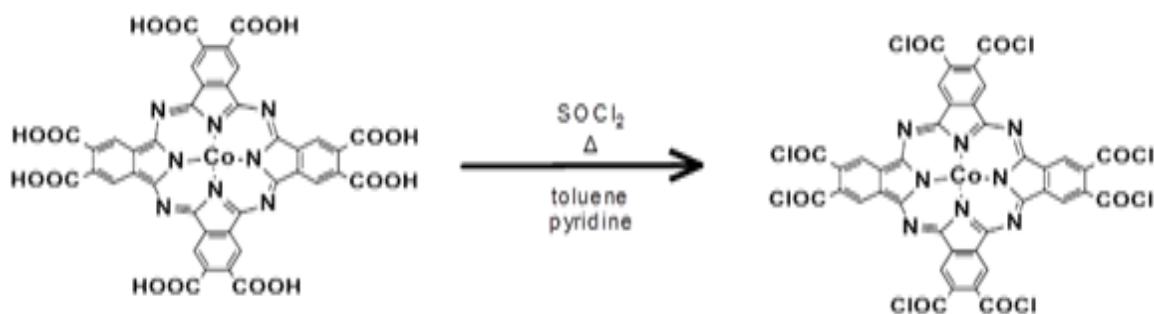
2.2. Synthèses

2.2.1. Stratégie de synthèse

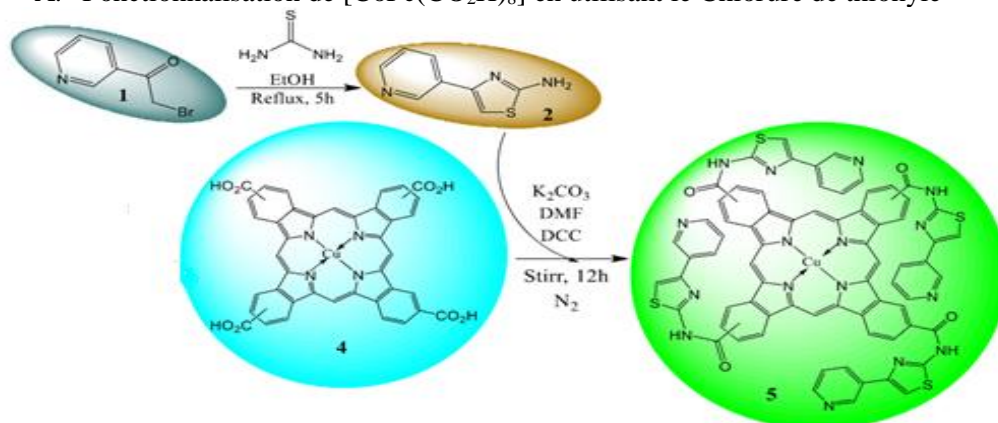
Diverses stratégies de synthèse de MPcs

fonctionnalisées par des amides à partir des phthalocyanines carboxylées [MPc(CO₂H)_n] existent dans la littérature [26-29]. Cette fonctionnalisation des [MPc(CO₂H)_n] passe par une activation de la fonction acide carboxylique en utilisant par exemple le chlorure de thionyle [27], le dicyclohexylcarbodiimide ou DCC [28], etc. Ce type de réaction est difficile à contrôler car tous les groupements périphériques COOH vont réagir (Figure 2).

La fonctionnalisation périphérique du ZnPc avec des fonctions soufrées a été développée pour des applications en milieu biologique et pour la conception de nanomatériaux hybrides [23-34]; mais seuls quelques-uns de ces travaux rapportent la synthèse de complexes avec des fonctions thiols libres accessibles [35-41]. La plupart du temps la fonction thiol est déjà engagée dans une nouvelle liaison. Pourtant, ces fonctions présentent un bon potentiel pour la synthèse de matériaux hybrides.



A. Fonctionnalisation de [CoPc(CO₂H)₈] en utilisant le Chlorure de thionyle [27]



B. Fonctionnalisation de [CuPc(CO₂H)₄] en utilisant le DCC [28]

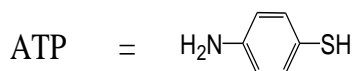
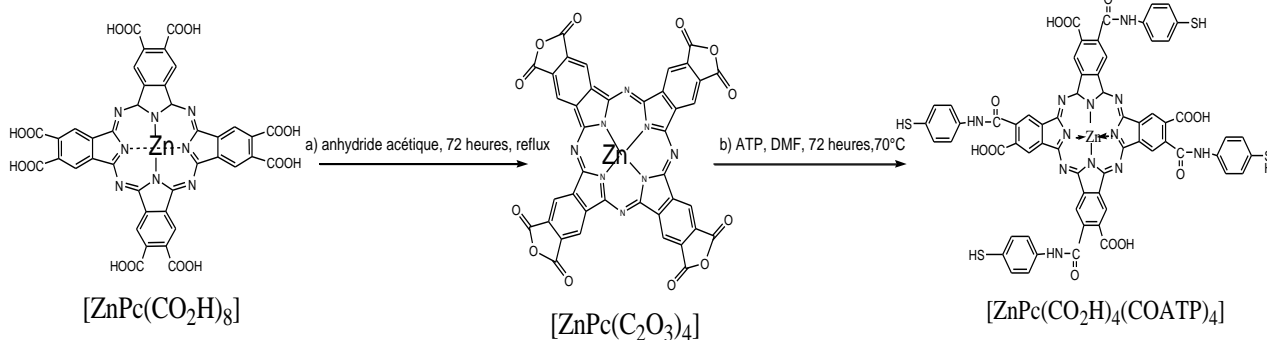
Figure 2: Exemples de voies de synthèse de complexes amidiques dans la littérature

Dans le but obtenir en même temps les fonctions thiols et acides carboxyliques sur un même noyau, nous avons choisi de préparer en amont l'anhydride $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ du complexe acide $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$. Ce complexe anhydride est mis en réaction avec le 4-aminothiophénol (ATP) pour obtenir le complexe amide $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ (Figure 3).

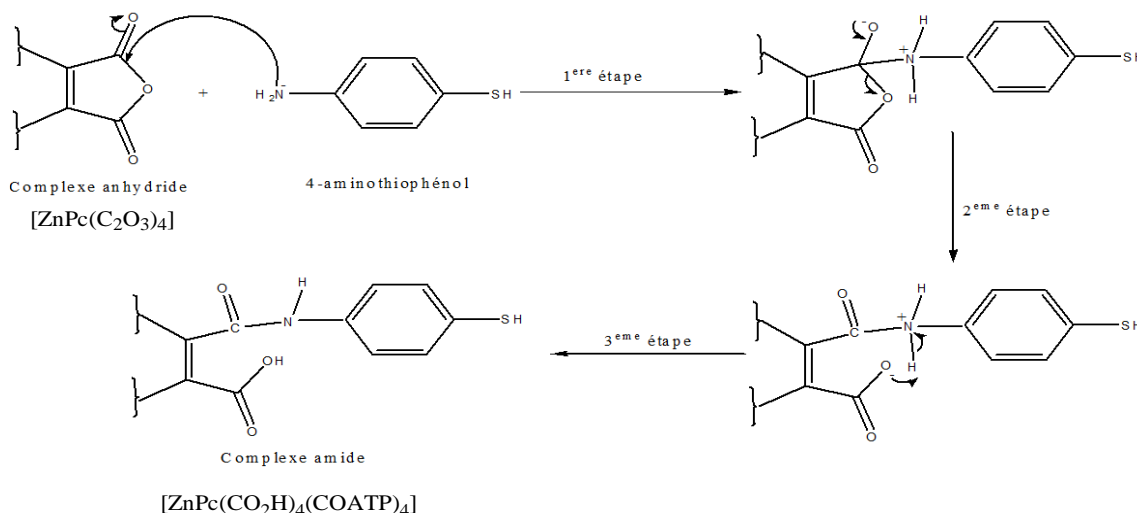
Cette stratégie de synthèse garantit que la fonctionnalisation du complexe n'est pas aléatoire car chaque fonction anhydride doit réagir avec un groupe amino de l'ATP. Le mécanisme réactionnel adapté de la littérature ^[42] est présenté ci-dessous.

2.2.2. Préparation de la phtalocyanine de zinc octaacide $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$

Nous avons préparé et purifié $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$



A. Schéma global de synthèse du complexe amide de zinc $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$



B. Schéma du mécanisme réactionnel de synthèse du complexe amide de zinc $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$

Figure 3: Voie de synthèse du complexe amide de zinc $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ et mécanisme

Le précipité noir isolé après filtration est rincé à l'anhydride acétique puis lavé abondamment à l'acétone sèche. Rendement env. 65 % (≈ 300 mg) $M_{acide} = 930,01 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{anhydride} = 857,93 \text{ g.mol}^{-1}$.

Synthèse de la forme amidique [ZnPc(CO₂H)₄(COATP)₄]

Un mélange de 0,1 g (10^{-4} mol) de [ZnPc(C₂O₃)₄] et de 4-aminothiophénol 0,2 g (10^{-3} mol) en excès est introduit dans 10 mL de DMF sec et chauffé à 70°C pendant 72 heures. Au début du chauffage, le milieu réactionnel est de couleur vert foncé. En fin de synthèse, le mélange obtenu est refroidi à température ambiante ; le produit est précipité dans 20 mL de dichlorométhane puis récupéré par filtration. Le solide isolé est abondamment lavé au dichlorométhane puis à l'acétone et séché à l'air. Nous obtenons une poudre noire avec un rendement de 55% (≈ 87 mg) $M_{amide} = 136,73 \text{ g.mol}^{-1}$. [Anal. Calculée pour C₆₄H₃₆N₁₂O₁₂S₄Zn: C/H, 21; C/N, 4,5; N/H, 4,6; Trouvée: C/H, 19,1; C/N, 4,7; N/H, 4,1; FT-IR (ATR) ν_{max}/cm^{-1} : 727 (C-H), 1570 (N-H amide), 1715 (C=O amide) ; Raman ν_{max}/cm^{-1} : 645 (C-S aryl), 682 (β_{C-H}), 745 (δ_{C-H} pyrrole), 1500 (C=N) ; RMN ¹³C (état solide) δ/ppm : 165,2 (-CONH), 149,5 (C_B), 117,5 (C_{ATP}); UV-Visible λ/nm : DMF (710, Q ; 368, B); DMSO (711, Q ; 375, B).]

2.3. Appareillages

2.3.1. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire ont été obtenus en utilisant un analyseur de combustion éclair Perkin Elmer 2400 série II. La combustion de l'échantillon a été réalisée sous-alimentation en oxygène suivie d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse sous courant d'hélium en gaz simples CO₂, H₂O et N₂ pour une détection catharométrique.

2.3.2. Spectrométries vibrationnelles Infrarouge et Raman

Les spectres IR ont été enregistrés à partir des poudres échantillons à l'aide d'un spectromètre de type Bruker TENSOR 27, diamant ATR. Les spectres RAMAN ont été obtenus avec les mêmes poudres des échantillons. Le spectromètre Raman (HoribaJobin Yvon HR800) avec un laser de longueur d'onde de 638 nm a été utilisé pour l'acquisition spectrale.

2.3.3. Spectrométrie d'absorption optique

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type 190 DES (Double Energy System) à partir des composés dissous dans le DMF et dans le DMSO.

2.3.4. La résonance magnétique nucléaire ¹³C à l'état solide (¹³C RMN)

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 III HD fonctionnant à des champs magnétiques de 9,4 T. Les échantillons ont été incorporés dans des rotors en zircone de 3,2 mm et ont été centrifugés à 10 kHz à 298 K. Les spectres RMN CP ¹³C (Cross-Polarisation) MAS (Magic Angle Spinning) ont été enregistrés avec un délai de recyclage de 2 s et un temps de contact de 2 ms. Les déplacements chimiques ont été référencés au TMS. Les attributions des déplacements chimiques ¹³C de nos échantillons ont été faites par analogie avec des travaux antérieurs publiés dans la littérature sur des complexes similaires (en solution) et notamment en estimant les déplacements chimiques ¹³C avec le logiciel ChemDraw Ultra (Chemical Structure Drawing Standard).

2.3.5. Spectrométrie photoélectronique à rayons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS)

Les spectres d'émission de photoélectrons ont été enregistrés à l'aide d'une source monochromatique Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) sur un système ThermoScientific K-Alpha. La taille du spot radiographique était d'environ 400 μm . L'énergie de passage a été fixée à 30 eV avec un pas de 0,1 eV pour les niveaux de cœur et de 160 eV pour le spectre de survol (pas de 1 eV). L'étalonnage de l'énergie du spectromètre a été effectué à l'aide des raies photoélectroniques Au 4f_{7/2} ($83,9 \pm 0,1 \text{ eV}$) et Cu 2p_{3/2} ($932,8 \pm 0,1 \text{ eV}$). Les spectres XPS ont été enregistrés en mode direct N (Ec) et le signal de fond a été supprimé en utilisant la méthode de Shirley.

Le pistolet d'inondation a été utilisé pour neutraliser les effets de charge sur la surface supérieure.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectrométries vibrationnelles Infrarouge et Raman

Le passage de la forme acide, à la forme anhydride puis à la forme amide du complexe de zinc se traduit dans le spectre infrarouge par l'apparition de nouvelles bandes de vibration, la disparition de certaines bandes de vibrations du produit de départ (Figure 4), et la modulation des intensités relatives.

Le domaine 700 à 1300 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformations des liaisons C-H hors et dans le plan du macrocycle, est peu perturbé par les réactions à la périphérie du macrocycle. L'intensité de la bande $\gamma\text{C-H}$ à 727 cm^{-1} sur le spectre de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$ diminue avec les réactions à la périphérie de ce complexe acide. Elle est même observée à 735 cm^{-1} sur le spectre du produit final, le complexe amide $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$. Ce domaine est surtout marqué par une meilleure résolution des bandes de $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ et de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ par rapport à celles du complexe acide. Ceci est probablement dû à une diminution des interactions hydrogène précédemment causées par les groupes acides carboxyliques [43-47].

Les vibrations des liaisons C-C et C-N apparaissent dans l'intervalle 1300 à 2000 cm^{-1} . Dans ce domaine, nous avons principalement observé la perturbation de la bande de vibration $\nu\text{C=O}$. Elle a d'abord été observée à 1696 cm^{-1} sur le spectre de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$, puis dédoublée à 1848 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} sur le spectre de $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$, et enfin elle apparaît sous la forme d'une seule bande à 1715 cm^{-1} dans le spectre du complexe amidique [17].

Sur le spectre du complexe amide $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$, une nouvelle bande apparaît à 1570 cm^{-1} . Elle est attribuable à une vibration de déformation de la fonction N-H amide par analogie à celle donnée dans la littérature [44, 45]. Ces résultats militent en faveur de la formation du complexe recherché $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ (Figure 4).

Nous avons effectué une caractérisation complémentaire par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence certaines vibrations non actives en spectroscopie infrarouge.

Le spectre Raman de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$ en comparaison avec celui de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ (Figure 5) montre la présence de bandes caractéristiques du squelette phthalocyanine. La bande intense à 1500 cm^{-1} observée dans tous les spectres correspond à la bande de vibration d'élongation du groupement pyrrole du macrocycle phthalocyanine [25, 45]. L'intensité de la bande de vibration à 1320 cm^{-1} , correspondant à une bande de vibration d'élongation du noyau isoindole [45, 46], diminue dans le spectre de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$. Le pic à 1110 cm^{-1} a été attribué à une superposition des bandes $\nu\text{C=C}$ et $\delta\text{C-H}$ [27, 28]. La bande observée à 672 cm^{-1} a été attribuée à la vibration $\beta\text{C-H}$ du macrocycle par analogie à celle observée à 670 cm^{-1} par Imadadulla M et al. dans le spectre Raman d'une phthalocyanine de cobalt [48]. Cette bande s'est déplacée à 682 cm^{-1} avec la formation du complexe amide. Les bandes à 720 cm^{-1} et 745 cm^{-1} sont respectivement attribuées à des vibrations de déformation hors du plan de la fraction $\delta\text{C-H}$ pyrrole du macrocycle phthalocyanine [41, 43]. La nouvelle bande de vibration qui apparaît autour de 645 cm^{-1} dans le spectre du complexe amide a été attribuée à la vibration de la liaison aryle $\nu\text{C-S}$ [41, 43]. Ces résultats confirment ceux de la spectroscopie infrarouge et mettent en évidence la présence du groupement ATP dans le complexe obtenu $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$. Cependant, nous n'avons pas pu observer la bande de vibration $-\text{SH}$.

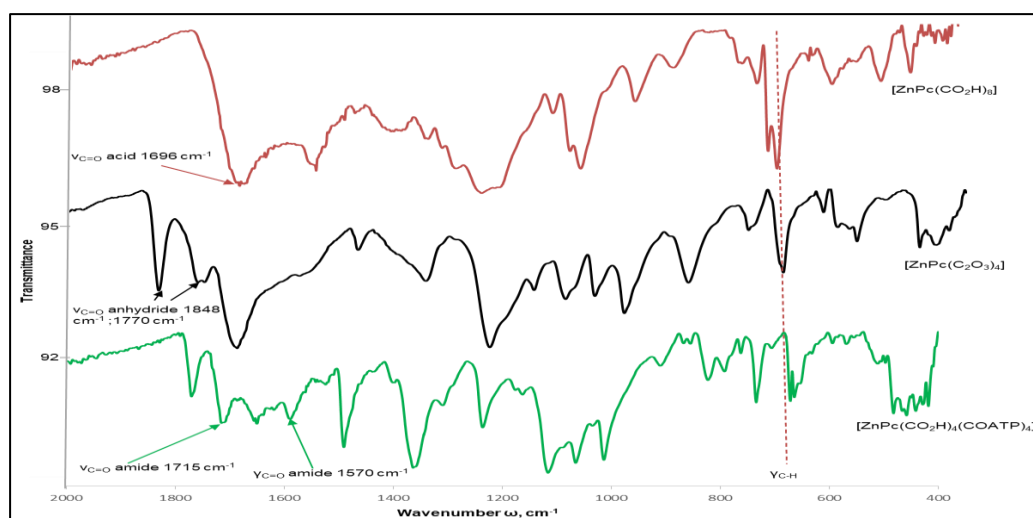


Figure 4 : Spectres Infrarouge des complexes $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$, $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ et $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$

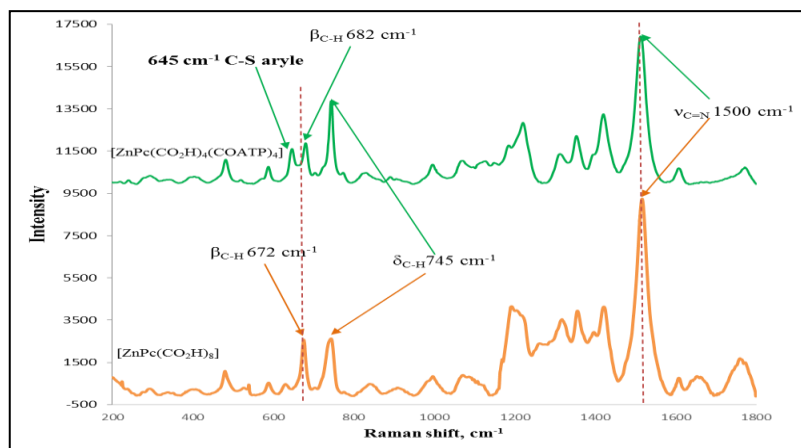


Figure 5 : Spectres Raman des complexes $[ZnPc(CO_2H)_8]$ et $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$

3.3. Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)

Nous avons réalisé un spectre haute résolution dans la région S_{2p} (Figure 6). Les valeurs des énergies de liaison à 163,3 eV et 164,6 eV sont attribuées respectivement aux orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du soufre (S) dans les groupes R-SH [49, 50]. Ce résultat qui traduit la présence de la liaison S-H dans le composé de réaction renforce ceux déjà en notre possession. Les énergies à 164,3 eV ($2p_{3/2}$) et 165,5 eV ($2p_{1/2}$) correspondent à une très faible contribution d'une liaison disulfure [49, 50]. Ceci peut s'expliquer par une oxydation fortuite du complexe lors de son introduction dans la chambre XPS.

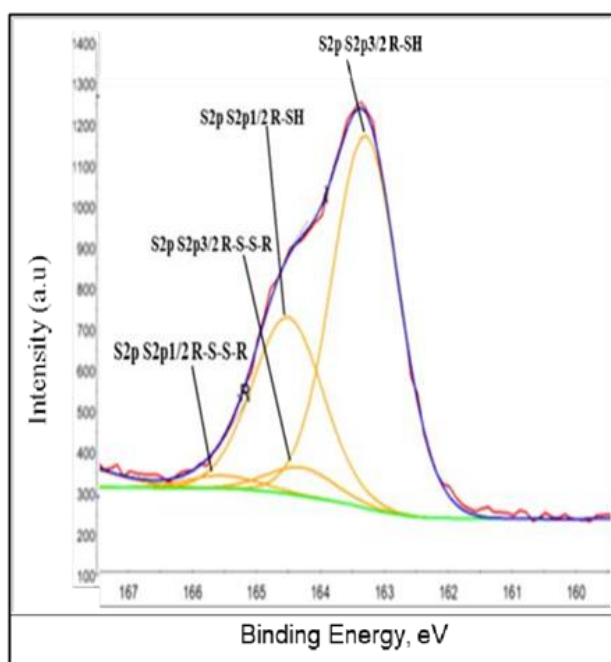


Figure 6 : Spectre XPS haute resolution S_{2p} $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$

3.4. La résonance magnétique nucléaire ^{13}C à l'état solide (^{13}C RMN)

La caractérisation des matériaux par RMN permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des éléments cibles à une échelle très locale (atomes ou groupements chimiques voisins). Pour les systèmes complexes, la RMN ^{13}C est généralement plus informative que la RMN 1H , mais son applicabilité peut être entravée par sa faible sensibilité.

En ce qui concerne les complexes de phtalocyanines, leur faible solubilité dans la plupart des solvants limite leur étude en solution. C'est ce qui explique la rareté des données RMN ^{13}C dans la littérature sur ces composés.

Dans une telle situation, la RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide peut être un outil particulièrement adapté, car elle est généralement utilisée pour une meilleure compréhension de la structure des poudres polycristallines, des cristaux ou des composés insolubles. Nous l'avons utilisée ici pour étudier les complexes de phtalocyanines synthétisés (Figure 7). Les déplacements chimiques déterminés et leurs attributions sont reportés dans le tableau I.

Le spectre du complexe acide $[ZnPc(CO_2H)_8]$ montre le déplacement chimique ^{13}C du carbone de la fonction acide carboxylique à 168,5 ppm, qui est remplacé par un pic à 165,5 ppm dans le spectre de l'amide $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$ et attribué au carbone de la fonction amide.

Ces résultats, qui sont cohérents avec ceux de la littérature [51, 52] et les estimations faites sur ChemDraw Ultra, constituent une preuve concluante de la formation du complexe $[ZnPc(CO_2H)_4(COATP)_4]$.

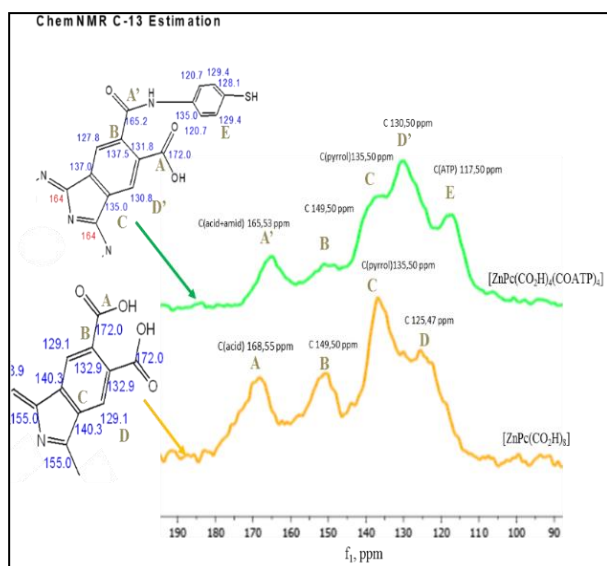


Figure 7: Spectres RMN CP-MAS ¹³C des complexes [ZnPc(CO₂H)₈] et [ZnPc(CO₂H)₄(COATP)₄]

Tableau I: Déplacements chimiques ¹³C des complexes. Les atomes de carbone sont identifiés par les lettres A à E selon la Figure 7.

Complexes	Déplacements chimiques (ppm)			Attributions
	Carbone	Estimations	Obtenus	
[ZnPc(CO ₂ H) ₈]	A	172	168.5	C _{acid}
	B	132.9	149.5	C _B
	C	140.3	135.5	C _{pyrrol}
	D	129.1	125.4	C _D
	E	-	-	-
[ZnPc(CO ₂ H) ₄ (COATP) ₄]	A	172	-	C _{acid}
	A'	165.2	165.5	C _{amide}
	B	137.5	149.5	C _B
	C	135	135.5	C _{pyrrol}
	D'	130.8	130.5	C _{D'}
E	129.4	117.5	C _{ATP}	

Les déplacements chimiques ¹³C des carbones C_(C) (135,5 ppm), C_(D) (125,47 ppm) et C_(D') (130,5 ppm) obtenus pour chaque complexe sont également en accord avec les résultats des estimations effectuées avec le logiciel ChemDraw Ultra. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Pushkarev VE et al. [53] lorsqu'ils ont étudié un dérivé de la phtalocyanine de magnésium (MgPc) par RMN ¹³C en solution dans du tétrahydrofurane deutéré. En effet, le C_(C) et le C_(D),

D') dans le complexe MgPc résonnent respectivement à 139,5 ppm et 124,8 ppm. Quant au déplacement chimique du carbone C_(B), l'estimation avec le logiciel nous donne une valeur de 137,5 ppm alors que Pushkarev VE et al. ont montré que ce carbone résonne à 144 ppm ce qui nous a amené à attribuer le pic observé à 149,5 ppm au C_(B). Le pic à 117,5 ppm, observé uniquement sur le spectre du complexe amide, a été attribué au déplacement chimique des carbones aromatiques (E) des substituants 4-aminothiophénol.

3.5. UV-Visible

Les spectres UV-visible des complexes enregistrés à partir des solutions du composé dissous dans le DMF et dans le DMSO montrent : la bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ou bande Q et la bande B ou bande de Soret avec des coefficients d'absorption molaires élevés qui sont tous caractéristiques des métallophtalocyanines [25]. Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption des bandes de transition enregistrées au maxima d'absorption sont regroupés dans le tableau II.

Lorsque nous effectuons une étude comparative des spectres des complexes dans le DMSO (Figure 9), les bandes caractéristiques (B et Q) des complexes de phtalocyanine sont toujours présentes. La bande Q apparaît à 711 nm dans tous les spectres des complexes préparés ; ce qui traduit une faible influence des modifications à la périphérie sur celle-ci. Quant à la bande B, elle est observée à 375 nm dans les spectres des complexes [ZnPc(CO₂H)₈] et [ZnPc(CO₂H)₄(COATP)₄] et à 365 nm dans le spectre du complexe [ZnPc(C₂O₃)₄].

Dans le DMF, les spectres UV-Visible des complexes (Figure 8) montrent une bande B à 368 nm et une bande Q observée autour de 710 nm. La position et l'intensité des maxima d'absorption de ces spectres sont peu influencées par les modifications à la périphérie des complexes. Mais, dans le spectre du complexe [ZnPc(CO₂H)₄(COATP)₄], l'intensité de la bande B augmente considérablement tandis que la bande Q s'élargit ; cela pourrait s'expliquer par la présence de fonctions thiol qui favoriseraient la formation de ponts disulfures en solution (les spectres ont été enregistrés en milieu ambiant) [13], augmentant ainsi les interactions intermoléculaires.

Nous pouvons conclure après exploitation de ces résultats que nous avons dans ces solutions des complexes de la métallophtalocyanine et que la structure macrocyclique de ces complexes s'est

maintenue pendant les différentes étapes de la synthèse de $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$.

Tableau II : Longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaires (ϵ) aux maxima d'absorption des spectres UV-visible des solutions des complexes dans le DMF et dans le DMSO

Solvants	$\lambda(\text{nm})$	Complexes		
		$[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$	$[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$	$[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$
DMF	λ_Q	710	710	710
	λ_B	368	368	368
	$\epsilon (10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	3.7	4.1	2.8
DMSO	λ_Q	711	711	711
	λ_B	375	365	375
	$\epsilon (10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	4.1	4.3	3.6

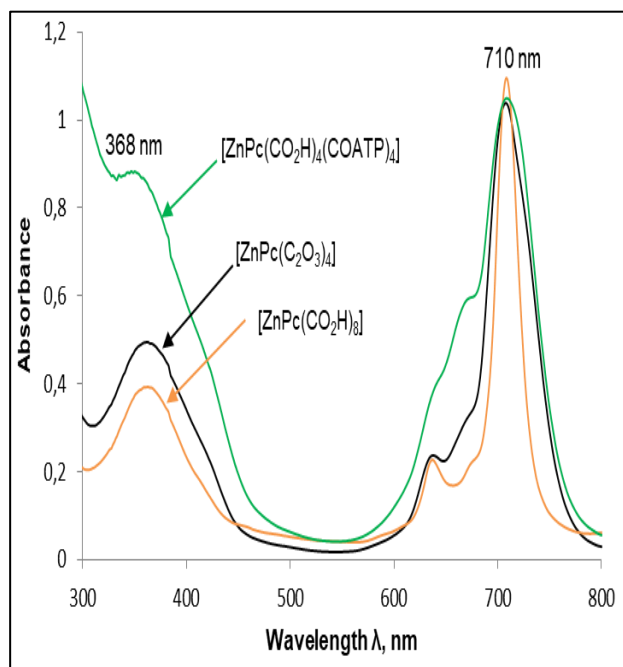


Figure 8: Spectres UV-Visible des complexes $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$, $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ et $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ en solution dans le DMF

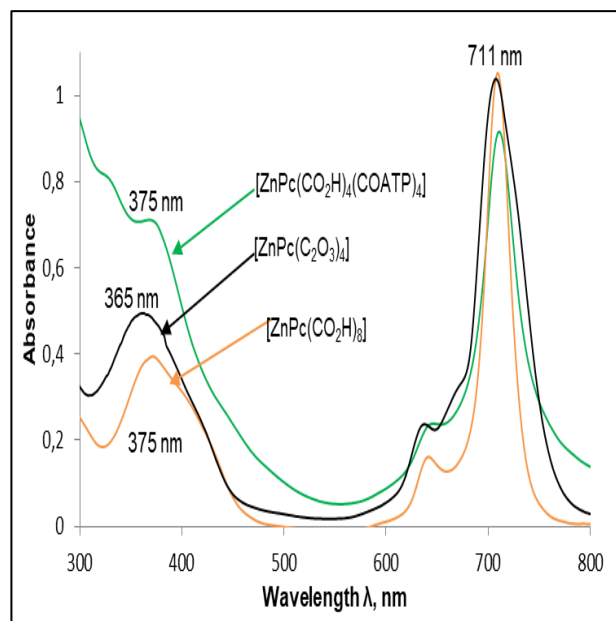


Figure 9: Spectres UV-Visible des complexes $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_8]$, $[\text{ZnPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ et $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$ en solution dans le DMSO

4. Conclusion

Nous avons préparé et isolé pour la première fois, une phthalocyanine amidique de zinc portant quatre fonctions acides carboxyliques et quatre fonctions thiols $[\text{ZnPc}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{COATP})_4]$; la voie de synthèse choisie nous a permis d'obtenir un composé suffisamment pur confirmé par la bonne corrélation entre les résultats de l'analyse élémentaires et les valeurs calculées.

Le spectre d'absorption électronique montre les bandes d'absorption caractéristiques des MPcs, avec des coefficients d'absorption molaire élevés (dans la gamme $3\text{-}4.10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

En spectrométrie vibrationnelle infrarouge, la présence de la bande caractéristique de la fonction amide à 1570 cm^{-1} atteste que le couplage amidique a eu lieu et que le composé attendu s'est formé. Les résultats de la spectrométrie Raman mettent en évidence la fonction C-S et confirme les résultats de la spectrométrie vibrationnelle IR. Les résultats XPS mettent en exergue les fonctions thiols dans le nouveau complexe et renforcent les conclusions précédentes. Enfin, la RMN ^{13}C CP MAS à l'état solide a mis également en évidence les carbones des fonctions acide et amide.

L'adjonction de tous ces résultats nous permet de conclure que le composé recherché a été bien obtenu. En perspective, la caractérisation par d'autres

techniques va se poursuivre pour description plus approfondie de la structure du composé.

5. Remerciements

Les auteurs remercient Marine TASSE pour son aide lors de l'enregistrement des spectres Raman et Yanick COPPEL pour la RMN. Ils tiennent à remercier l'Université Joseph KI ZERBO, l'Université Paul-Sabatier, le CNRS et particulièrement le SCAC-Ambassade de France à Ouagadougou, Burkina Faso, pour leur soutien dans la réalisation de ce travail.

6. Références bibliographiques

- [1] Gaffo L, Zucolotto V, Cordeiro MR, Moreira WC, Oliveira ON, Cerdeira F, Brasil MJS. Structural aspects of Langmuir-Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine, *Thin Solid Film* (2007) 515, 7307-7312.
- [2] Tolbin AY, Pushkarev VE, Tomilova LG, Zefirov NS. Development of direct methods to produce nanosize structures using phthalocyanine-based building blocks, *J. Porphyrins and Phthalocyanine* (2008) 12,1187-1193.
- [3] Kulu I, Mantareva V, Kussovski V, Angelov I, Durmuş M. Effects of metal ion in cationic Pd(II) and Ni(II) phthalocyanines on physicochemical and photodynamic inactivation properties, *Journal of Molecular Structure* (2022) 1247, 131288.
- [4] Amitha GS, Vasudevan S. Optical and electrochemical properties of peripherally substituted chromium and manganese phthalocyanines, *Polyhedron* (2022) 212, 115591.
- [5] Farajzadeh N, Özdemir S, Tollu G, Altuntaş BZ, Koçak MB. Biological properties of hexadeca-substituted metal phthalocyanines bearing different functional groups, *Journal of Inorganic Biochemistry* (2022) 234, 111888. doi:10.1016/j.jinorgbio.2022.111888. PMID: 35691264.
- [6] Ogunsipe A, Nyokong T. Effects of substituents and solvents on the photochemical properties of zinc phthalocyanine complexes and their protonated derivatives, *Journal of Molecular Structure* (2004) 689, 89–97.
- [7] Güzel E, Koçyiğit ÜM, Taslimi P, Erkan S, Taskin OS. Biologically active phthalocyanine metal complexes: Preparation, evaluation of α -glycosidase and anticholinesterase enzyme inhibition activities, and molecular docking studies, *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology* (2021) 35, 1-9.
- [8] Ahmetli E, Atmaca GY, Karaoğlu HP, Erdoğan A, Koçak MB. Photophysical and photochemical properties of newly synthesized zinc (II) and chloroindium(III)phthalocyanines substituted with 3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy groups, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2019) 23, 960–968.
- [9] Martins TJ, Negri LB, Pernomian L, Faial KCF, Xue C, Akhimie RN, VHamblin MR, Turro C, da Silva RS. The Influence of Some Axial Ligands on Ruthenium–Phthalocyanine Complexes: Chemical, Photochemical, and Photobiological Properties, *Frontiers in Molecular Biosciences* (2021) 7, 1-12.
- [10] Lane PA, Rostalski J, Giebeler C, Martin SJ, Bradley DDC, Meissner D. Electroabsorption studies of phthalocyanine/perylene solar cells; *Solar Energy Mat. & Solar Cell* 63 (2000) 3-13.
- [11] Rawat SS, Rana AAK, Sanjay KS, Srivastava R, Suman CK. Magneto-Electrical Properties of Nickel Phthalocyanine Thin Film and Its Application in Organic Solar Cells, *Solar Energy* (2022) 231, 623–629 <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.008>.
- [12] Karaoğlu GK, Arif H, Yaren EM, Mucella ÖK, Atif K. Synthesis, characterization, electrochemical, spectroelectrochemical and dye-sensitized solar cell properties of Phthalocyanines Containing Carboxylic Acid Anchoring Groups as photosensitizer, *Dyes and Pigments* (2022) 204, 110390 <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110390>>.
- [13] Tarpaga L, Bayo-Bangoura M, Ouédraogo S, Bayo K. Preparation, vibrational and electronic studies of hexacoordinated complexes of iron octacarboxyphthalocyanine with pyridine axial ligands and substituted pyridines, phosphine and phosphites, *Asian Journal of Science and Technology* (2018) 09, 8185-8192.
- [14] Seelan S, Agashe MS, Srinivas D, Sivasanker D. Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes, *Journal of Molecular Catalysis* 168 (2001) 61-68.
- [15] Pan Y, Chen W, Lu S, Zhang Y. Novel aqueous soluble cobalt phthalocyanine: synthesis and catalytic activity on of 2-mercaptoethanol, *Dyes and Pigments* (2005) 66, 115-121.
- [16] Gadenne V, Bayo-Bangoura M, Porte L, Patrone L. Solvent induced aggregation of protoporphyrin and octacarboxylphthalocyanine of zinc deposited on gold surface, *Journal of Colloid and Interface Science* (2011) 1, 47–55 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.073>.
- [17] Pavaskar PA, Sushama SVP, Irene F, Arun VS. Synthesis and antimicrobial activity on Manganese tetra (n-carboxylacrylic) Aminephthalocyanine, *Biointerface research in applied chemistry* (2011) 4, 374-379.
- [18] Centane S, Mgidlana S, Openda Y, Nyokong T. Electrochemical detection of human epidermal growth factor receptor 2 using an aptamer on cobalt phthalocyanines–Cerium oxide nanoparticle conjugate, *Bioelectrochemistry* (2022) 146 108146, ISSN 1567-5394, <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108146>.

- [19] Mgidlana S, Sen P, Nyokong T. Photodegradation of tetracycline by asymmetrical zinc (II) phthalocyanines conjugated to cobalt tungstate nanoparticles, *Journal of Molecular Structure* (2022) 1261, 132938-132947
- [20] Cynthia MA, Wesley MS, Johan EVL. Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2001) 05, 161-169.
- [21] De Rosa MC, Crutchley RJ. Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Dermatology* (2002) 8, 42-49.
- [22] Şahal H. Zinc(II) phthalocyanine substituted by sulfonamide derivative: Photophysical and photochemical properties, *Journal of Molecular Structure* (2023) 1273, 134275, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134275>.
- [23] Porcaro F, Carlini L, Ugolini A, Visaggio D, Visca P, Fratoddi I, Battocchio C. Synthesis and Structural Characterization of Silver Nanoparticles Stabilized with 3-Mercapto-1-Propanesulfonate and 1-Thiogluco Mixed Thiols for Antibacterial Applications, *Materials* (2016) 9, 1028. <https://doi.org/10.3390/ma9121028>.
- [24] Rapulenyane N, Antunes E, Nyokong T. A study of the photophysicochemical and antimicrobial properties of two zinc phthalocyanine–silver nanoparticle conjugates, *New Journal of Chemistry* (2013) 4, 1216 <<https://doi.org/10.1039/c3nj41107a>>.
- [25] Tarpaga L, Sessouma B, Ouédraogo S, Colliere V, Bayo-Bangoura M, Amiens C, Bayo K. Synthesis and Study of the Physicochemical Properties of a Hybrid Species: Iron Phthalocyanine–Silver Nanoparticles, *Chemistry Africa* (2022) 1-10. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00400-w>.
- [26] a) Lacey JA, Phillips D. The photosensitisation of *Escherichia coli* using disulphonated aluminium phthalocyanine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2001) 142, 145-150. b) Atilla D, Saydan N, Durmus M, Gürek AG, Khan T, Rück A, Walt H, Nyokong T, Ahsen V. Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2007) 186, 298–307.
- [27] a) Mugadza T, Nyokong T. Covalent linking of ethylene amine functionalized single-walled carbon nanotubes to cobalt (II) tetracarboxyl-phthalocyanines for use in electrocatalysis, *Synthetic Metals* (2010) 160, 2089–2098. b) Moyo I, Mwanza D, Mashazi P. Novel covalent immobilization of cobalt (II) octa acyl chloride phthalocyanines onto phenylethylamine pre-grafted gold via spontaneous amidation, *Electrochimica Acta* (2022) 422, 140550-140558.
- [28] Nemakal M, Giddaerappa, Shantharaja, Sajjan VA, Sannegowda L. K. Novel amide coupled phthalocyanines: Synthesis and structure-property relationship for electrocatalysis and sensing of hydroquinone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume (2021) 898, 1572-6657, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115657>.
- [29] a) Masilela N, Nyokong T. The synthesis and photophysical properties of water soluble tetrasulfonated, octacarboxylated and quaternised 2,(3)-tetra-(2 pyridiloxy) Ga phthalocyanines, *Dyes and Pigments* (2010) 8, 4 242–248. b) Malinga N, Dolotova O, Bulgakov R, Antunes E, Nyokong T. Synthesis and physicochemical behaviour of aluminium triakis and tetrakis (diaquaplutonium) octacarboxyphthalocynine, *Dyes and Pigments* (2012) 95, 572-579.
- [30] Rapulenyane N, Antunes E, Masilela N, Nyokong T. Synthesis and photophysicochemical properties of novel zinc phthalocyanines mono substituted with carboxyl containing functional groups, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2012) 250, 18–24.
- [31] Masilela N, Idow M, Nyokong T. Photophysical, photochemical and electrochemical properties of water soluble silicon, titanium and zinc phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2009) 201, 91–97.
- [32] Mthethwa T, Tuncel S, Durmuş M, Nyokong T. Photophysical and photochemical properties of a novel thiol terminated low symmetry zinc phthalocyanine complex and its gold nanoparticles conjugate, *Dalton Transactions* (2013) 42, 4922-4930.
- [33] Mthethwa T, Antunes E, Nyokong T. Photophysical properties of a new water soluble tetra thiamine substituted zinc phthalocyanine conjugated to gold nanorods of different aspect ratios, *Dalton Transactions* (2014) 43, 8230-8240.
- [34] Vior MCG, Cobice D, Lelia E, Dixelio LE, Awruch JJ. Novel thiol-derivatized zinc (II) phthalocyanines, *Tetrahedron Letters* (2009) 50, 2467-2469. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.02.201>
- [35] Baldovi HG, Blas-Ferrando VM, Ortiz J, Garcia H, Fernández-Lázaro F, Sastre-Santos A. Phthalocyanine–Gold Nanoparticle Hybrids: Modulating Quenching with a Silica Matrix Shell, *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* (2016) 17, 1579-1585. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600136>.
- [36] Dube E, Oluwole DO, Nyokong T. Improved Photophysical and Photochemical Properties of Thiopheneethoxy Substituted Metallophthalocyanines on Immobilization onto Gold-speckled Silica Nanoparticles, *Photochemistry Photobiology* (2018) 94, 521-531. <https://doi.org/10.1111/php.12879>.
- [37] Majeed SA, Sekhosana KE, Tuhl A. Progress on phthalocyanine-conjugated Ag and Au nanoparticles: Synthesis, characterization, and photo-physicochemical properties, *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 8848-8887. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.014>.

- [38] Nombona N, Antunes E, Litwinski C, Nyokong T. Synthesis and photophysical studies of phthalocyanine–gold nanoparticle conjugates, *Dalton Transactions* 2011; 40: 11876-11884.
- [39] Moeno S, Antunes E, Nyokong T. Synthesis and photophysical properties of a novel zinc photosensitizer and its gold nanoparticle conjugate, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2011) 222, 343-350.
- [40] Magadla A, Openda YI, Nyokong T. The implications of ortho-, meta- and para- directors on the *in-vitro* photodynamic antimicrobial chemotherapy activity of cationic pyridyl-dihydrothiazole phthalocyanines, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* (2022) 39, 103029.
- [41] Aroca R, Clavijo RE, Jennings CA, Kovacs GJ, Duff JM, Loutfy R.O. Vibrational spectra of lutetium and ytterbium bis-phthalocyanine in thin solid films and SER (R) S on silver island films, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1989) 62, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80154-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80154-0).
- [42] Spanedda MV, Bourel-Bonnet L. Cyclic Anhydrides as Powerful Tools for Bioconjugation and Smart Delivery, *Bioconjugate Chem.* (2021) 32, 482–496.
- [43] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3rd ed 2001 (Chichester ; New York: Wiley).
- [44] Stuart B.H. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons 2004, England.
- [45] Bao M, Yongzhong B, Llew R, Rongming W, Dennis PA, Changqin M, Jianzhuang J. Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: (Part 10) The infrared and Raman characteristics of phthalocyanine in heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes with decreased molecular symmetry, *Vibrational Spectroscopy* (2004) 34, 283-291 <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.01.002>.
- [46] Lokesh KS, Narayanan V, Sampath S. Phthalocyanine macrocycle as stabilizer for gold and silver nanoparticles, *Microchimica Acta* (2009) 167, 97-102.
- [47] Zhang X, Weihua L, Haofei Z, Rongming W. Raman spectra study of p-tert-butylphenoxy-substituted phthalocyanines with different central metal and substitution positions, *Vibrational Spectroscopy* (2018) 96, 26-31 <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.02.009>.
- [48] Imadadulla M, Nemakal M, Sannegowd LK. Solvent dependent dispersion behaviour of macrocycle stabilized cobalt nanoparticles and their applications, *New Journal of Chemistry* (2018) 42, 11364-11372.
- [49] Bensebaa F, Zhou Y, Deslandes Y, Kruus E, Ellis T. H. XPS study of metal–sulfur bonds in metal–alkanethiolate, *Surface Science Letters* (1998) 405, 472–476.
- [50] Schmid M, Kaftan A, Steinrück HP, Gottfried J.M. The electronic structure of cobalt (II) phthalocyanine adsorbed on Ag (111), *Surface Science* (2012) 606, 945-949.
- [51] Knecht S, Polley R, Hanack M. Synthesis of Oligomeric Axially Bridged Ruthenium Phthalocyanines and 2, 3Naphthalocyanines, *Applied organometallic chemistry* (1996) 10, 649-660.
- [52] Nishiyama Y, Fukushima T, Fukuchi M, Fujimura S, Kaji H. Sensitivity boosting in solid-state NMR of thin organic semiconductors by a paramagnetic dopant of copper phthalocyanine, *Chemical Physics Letters* (2013) 556, 195-199. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.043>.
- [53] Pushkarev VE, Shulishov EV, Tomilov YV, Tomilova L.G. The first example of a carbon label for interpreting the ¹³C NMR spectra of phthalocyanine metal complexes, *Mendeleev Commun* (2007) 17, 218–219.