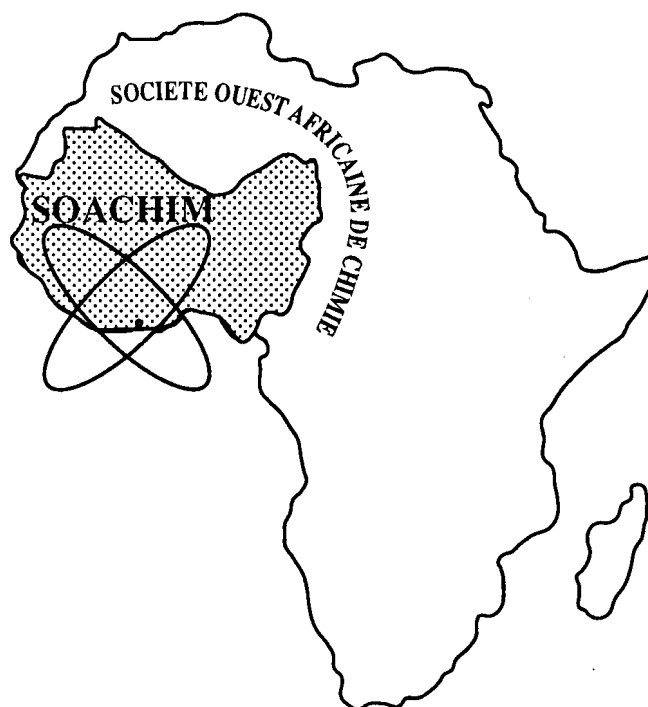


Préparation, études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or octasubstituée et leurs dérivés portant des ligands axiaux pyridine et pyridines substituées

Wend-Kuny Guy Aristide Nitiema, Lassané Tarpaga, Bertrand Ouemega, Mabinty Bayo-Bangoura, Yaovi Holade, Karifa Bayo

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie
J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2024), 053 : 74 - 84
29^{ème} Année, 2024



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

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

<http://www.soachim.info>

Préparation, études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or octasubstituée et leurs dérivés portant des ligands axiaux pyridine et pyridines substituées

**Wend-Kuny Guy Aristide Nitiema^{1,2}, Lassané Tarpaga¹, Bertrand Ouemega¹,
Mabinty Bayo-Bangoura¹, Yaovi Holade², Karifa Bayo^{1*}**

1. *Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux ; Équipe Chimie de Coordination, École Doctorale Sciences et Technologies, Université Joseph KI-ZERBO. 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*
2. *Institut Européen des Membranes, IEM, UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France*

(Reçu le 10/10/2023– Accepté après corrections le 31/12/2024)

Résumé : La phtalocyanine d'or octacyanée [AuPc(CN)₈], la phtalocyanine d'or octacarboxylée [AuPc(COOH)₈] et leurs dérivés portant des ligands axiaux pyridine (Py) et pyridines substituées (R-Py) ont été préparées et étudiées par spectrométries vibrationnelle et électronique. Les ligands utilisés sont : Py, 3MePy, 4MePy, 3HOPy, 4HOPy, 3CIPy, 4CIPy, 3CNPy, 4CNPy. L'analyse des spectres infrarouges a permis de mettre en évidence, dans les spectres des complexes octasubstitués, de nouvelles bandes de vibration attribuables aux substituants ; il en est de même pour leurs dérivés portant des ligands axiaux. En spectrométrie optique, l'introduction des substituants équatoriaux se traduit par un déplacement bathochrome de la bande de transition Q ; une bande de transition apparaît entre 560 et 590 nm dans les spectres des complexes axialement substitués. Elle est attribuable à une transition avec transfert de charges du métal central vers le ligand axial (TC Au→Lax) ; ces complexes sont hexacoordinés.

Mots clés : phtalocyanine d'or octacyanée, phtalocyanine d'or octacarboxylée, pyridine, pyridine substituée, IR, UV-visible.

Preparation, vibrational and electronic studies of octasubstituted gold phthalocyanine complexes and their derivatives bearing axial pyridine and substituted pyridine ligands

Abstract : Gold phthalocyanines octo-substituted by CN groups [AuPc(CN)₈], octo-substituted by COOH groups [AuPc(COOH)₈] and their derivatives bearing axial pyridine (Py) and substituted pyridine (R-Py) ligands were prepared and studied by vibrational and electronic spectrometry. The ligands used are : 3MePy, 4MePy, 3HOPy, 4HOPy, 3CIPy, 4CIPy, 3CNPy, 4CNPy. Analysis of the infrared spectra revealed new vibrational bands attributable to the substituents in the spectra of the octasubstituted complexes ; the same applies to their derivatives bearing axial ligands. In optical spectrometry, the introduction of equatorial substituents results in a bathochromic shift of the Q transition band ; a transition band appears between 560 and 590 nm in the spectra of axially substituted complexes. It is attributable to a charge-transfer transition from the central metal to the axial ligand (TC Au→Lax); these complexes are hexacoordinated.

Keywords : octacylated gold phthalocyanine, octacarboxylated gold phthalocyanine, pyridine, substituted pyridine, IR, UV-visible.

* Auteurs correspondants : karifabayo@yahoo.fr

1. Introduction

Les métallophthalocyanines (MPcs) sont des macrocycles qui résultent de la cyclotétramérisation du phthalonitrile ou de l'anhydride phthalique en présence d'un sel de métal. Leur système π conjugué bidimensionnel de 18 électrons induit une grande capacité à effectuer des transferts d'électrons. À cette forte densité électronique s'ajoute une remarquable stabilité thermique et chimique^[1]. Ces propriétés sont à l'origine de l'utilisation de ces complexes dans l'électronique, la biologie et en médecine^[2, 3], dans la catalyse et la conversion de l'énergie solaire^[4, 5]. Les travaux actuels portent sur l'étude des MPcs dont certains hydrogènes périphériques ont été remplacés par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs pour des applications en électrocatalyse, en photocatalyse^[4 - 8] et dans la thérapie photodynamique du cancer^[9 - 11].

Au stade actuel de la recherche, les complexes des MPcs d'un grand nombre d'éléments du tableau périodique ont été étudiés. Toutefois, il existe peu d'informations sur les complexes phthalocyanines de certains métaux tels que ceux de l'or. L'or longtemps considéré comme un matériau inerte, est de plus en plus utilisé dans la conception de nanomatériaux en raison des propriétés optiques, électroniques, photoniques, magnétiques et catalytiques intrinsèques qu'il révèle à l'échelle nanométrique^[12, 13].

À la lumière de ce qui précède, l'association du métal or à la phthalocyanine pourrait présenter un intérêt supplémentaire à cause de l'originalité de leurs propriétés. En effet il pourrait y avoir des effets additifs et synergiques entre les propriétés du semi-conducteur organique phthalocyanine et les propriétés optiques et catalytiques du métal or. En sciences des matériaux, la phthalocyanine d'or pourrait être un bon modèle pour la conception et l'étude de nanomatériaux car la phthalocyanine présente une plus grande stabilité que la porphyrine.

Les complexes de la phthalocyanine d'or portant des ligands axiaux, ont fait l'objet de peu d'études. Les ligands utilisés sont des thiols, des phosphines, des phosphites, la pyridine et des pyridines substituées^[14 - 16]. Jusqu'au début de ce travail et à notre connaissance, il n'existe pratiquement pas de travaux sur les complexes de la phthalocyanine d'or substituée en périphérie et portant les ligands axiaux.

Dans le présent travail, nous introduisons à la fois deux facteurs pouvant moduler la structure électronique de AuPc ; le premier facteur étant la substitution partielle des hydrogènes périphériques et le second étant la fixation de ligands axiaux. En effet, nous savons que la possibilité de changer le métal central, de procéder à des substitutions équatoriales

ou axiales permet de moduler les propriétés électroniques du macrocycle^[14]. Nous nous sommes donc proposés de préparer et d'étudier par spectrométries vibrationnelle et électronique des complexes octasubstitués à la périphérie de la phthalocyanine d'or par des groupements CN et COOH et portant en position axiale, la pyridine et ses dérivées [3-Rpyridine (avec R= CH₃, OH, Cl, CN), 4-Rpyridine (avec R= CH₃, OH, Cl, CN)]. L'exploitation de nos résultats pourrait constituer une importante contribution à l'élucidation de la structure électronique de ces complexes.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

L'acide tétrachloroaurate (III) trihydraté [HAuCl₄·3H₂O, ACS, 99,99 % (base métal), Au 49,0 % min], le 1,2-dicyanobenzène (phthalonitrile), le toluène, le méthanol et l'acétone ont été reçus d'Alfa Aesar. Le nitrobenzène, l'Éthylènediaminetétraacétique EDTA (>98,5 %), l'hydroxyde de sodium NaOH (≥ 98 %), l'acide chlorhydrique (37 %) ont été obtenus chez Sigma Aldrich. Quant au 1, 2, 4, 5-tétracyanobenzène [>98,0 % (HPLC)(N)], il a été obtenu auprès de TCI Chemicals. Le diméthylsulfoxyde DMSO (grade HPLC 99,9 %), le diméthylformamide (DMF, 99 %), les ligands pyridine, 3-picoline (3MePy, 99 %), 4-picoline (3MePy, 99 %), 3-Chloropyridine (3ClPy, 99 %), 4-Chloropyridine (3ClPy, 98+ %), 3-Hydroxypyridine (3OHPy, 98 %), 4-Hydroxypyridine (4OHPy, 95 %), 3-Cyanopyridine (3CNPy, 98 %) et 4-Cyanopyridine (4CNPy, 98 %) ont été reçus de ThermoFisher Scientific. La membrane de filtration (0,2 μ m) provient de Whatman.

2.2. Méthodes

2.2.1. Méthodes de préparation des composés

2.2.1.1. Préparation de la phthalocyanine d'or (AuPc) .

Nous avons préparé et purifié AuPc comme décrit dans des travaux déjà effectués^[16].

2.2.1.2. Préparation de la phthalocyanine d'or octacyanée

2.2.1.2.1. Mode opératoire

On mélange 0,862 g ($4,84 \times 10^{-3}$ mol) de 1, 2, 4, 5-tétracyanobenzène et 0,5 g ($1,25 \times 10^{-3}$ mol) d'acide tétrachloroaurate trihydraté dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange réactionnel est porté au reflux dans du nitrobenzène à 225 °C pendant quarante-cinq minutes. Après 15 minutes de chauffage, Le milieu réactionnel initialement de couleur jaune devient vert. Cette coloration s'intensifie et un précipité apparaît. Après le reflux et

le refroidissement à la température ambiante, le produit est filtré sur du papier whatman, lavé à l'éthanol pour éliminer le nitrobenzène puis séché à l'étuve à 70 °C.

2.2.1.2.2. Purification

Le produit brut ainsi obtenu est lavé au soxhlet successivement avec le toluène (130 °C), le méthanol (90 °C), l'éthanol (100 °C), en raison de 48 h par solvant.

2.2.1.3. Préparation de la phtalocyanine d'or octacarboxylée

2.2.1.3.1. Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 mL contenant 20 mL de HCl 4 N (8×10^{-2} mol), nous avons introduit 0,5 g ($5,5 \times 10^{-4}$ mol) de AuPc(CN)₈. Le composé est porté au reflux à 150 °C pendant 48 heures. Après l'hydrolyse, le produit est filtré sur du papier whatman, rincé avec l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acide et séché à l'étuve à 40 °C.

2.2.1.4. Préparation des complexes de la phtalocyanine d'or octacyanée portant les ligands axiaux pyridine et pyridine substituée.

- Les complexes portant les ligands Py, 3MePy, 4MePy

Les complexes portant les ligands pyridine Py et pyridine substituée (3MePy, 4MePy) sont obtenus après avoir porté au reflux dans 10 mL d'acétonitrile, 25 mg ($2,75 \times 10^{-5}$ mol) de AuPc(CN)₈ et un excès (4×10^{-4} mol) du ligand correspondant dans un ballon monocol de 100 cm³. Après trois heures, on isole un produit vert noir qu'on lave à l'éthanol.

- Les complexes portant les ligands 3CIPy et 4CIPy

On porte au reflux le mélange de 25 mg ($2,75 \times 10^{-5}$ mol) de AuPc(CN)₈ et un excès (4×10^{-4} mol) de ligand correspondant dans 10 mL d'acétonitrile pendant quinze heures. Après filtration, le solide isolé est lavé à l'eau distillée et à l'éthanol.

- Les complexes portant les ligands 3CNPy et 4CNPy

Pour les complexes où AuPc(CN)₈ est lié aux ligands 3CNPy et 4CNPy, 25 mg ($2,75 \times 10^{-5}$ mol) de AuPc(CN)₈ et un excès (4×10^{-4} mol) de ligand correspondant dans 10 mL de benzène sont portés au reflux. Le reflux dure cinq heures pour le ligand 4CNPy et une semaine lorsque le ligand est le 3CNPy. Le solide isolé est lavé à l'éthanol puis séché.

2.2.1.5. Préparation des complexes de la phtalocyanine d'or octacarboxylée portant les ligands axiaux pyridine et pyridine substituée.

Dans un ballon monocol de 100 cm³, on introduit successivement 10 mg ($9,5 \times 10^{-6}$ mol) de AuPc(COOH)₈ et un excès ($1,1 \times 10^{-4}$ mol) du ligand correspondant. Le mélange est porté au reflux dans le solvant adéquat; Pour les complexes où AuPc(COOH)₈ est lié aux ligands axiaux pyridine, 3MePy, 4MePy, 3CIPy, 3OHPy et 4OHPy le solvant est l'acétonitrile. Pour les ligands 3CNPy et 4CNPy le solvant est le benzène. Dans le cas des ligands toutes les synthèses se font dans les mêmes conditions que précédemment et les produits ont tous été obtenus sous forme solide.

2.2.2. Méthodes d'analyses spectrométriques

2.2.2.1. Spectrométrie vibrationnelle

Les spectres IR de tous les composés ont été enregistrés entre 600 - 4000 cm⁻¹ en utilisant la technique ATR. Les poudres des échantillons sont déposées sur le cristal de diamant d'un spectromètre de type Bruker TENSOR 27, ATR diamant.

2.2.2.2. Spectrométrie d'absorption électronique

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type 190 (DES) Double Energie Système entre 300 et 900 nm à partir de composés dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et dans le diméthylformamide (DMF) en présence d'un excès de ligand pour les composés portant les ligands axiaux.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectrométrie d'absorption infrarouge.

3.1.1. Les complexes de la phtalocyanine d'or octacyanée portant les ligands axiaux pyridine et pyridines substituées.

D'une manière générale, le spectre du complexe octacyané AuPc(CN)₈ se différencie de celui de AuPc. On note la disparition, l'apparition, le déplacement ainsi que la variation de l'intensité de certaines bandes de vibration.

Les spectres des complexes octacyanés portant des ligands axiaux L₂AuPc(CN)₈ quant à eux se différencient de celui de AuPc(CN)₈ par la disparition de bandes de vibration, le déplacement de certaines d'entre elles, la variation des intensités relatives et la présence de nouvelles bandes. Les fréquences de vibrations des bandes remarquables sont regroupées dans le tableau I.

Les modifications des domaines des vibrations de déformation des liaisons C-H hors du plan et dans le plan du macrocycle phtalocyanine, dans le spectre de AuPc(CN)₈ montre que la nature des liaisons en périphérie du macrocycle est différente de celle de AuPc. Ainsi l'absence de la bande ν_{C-H} autour de 775 cm⁻¹ dans le spectre de AuPc(CN)₈, la diminution

d'intensité de la bande à 720 cm^{-1} prouve la substitution partielle des hydrogènes périphériques. L'obtention du complexe $\text{AuPc}(\text{CN})_8$ est confirmée par la présence de la nouvelle bande à 2220 cm^{-1} ; cette bande est attribuable aux vibrations des groupements nitriles (CN) par analogie avec les résultats de la littérature [17].

Les fréquences des bandes caractéristiques du macrocycle phtalocyanine (Pc) sont peu modifiées en dépit de la fixation des ligands pyridine ou pyridine substituée. Ceci montre la grande stabilité des liaisons C-C, C-N et C=N du macrocycle phtalocyanine [18]. La fixation des ligands provoque néanmoins une variation des intensités relatives qui peut s'expliquer par la superposition de différents modes de vibration du macrocycle et des ligands, au fort couplage possible entre les différents mouvements dans le plan du macrocycle. L'exaltation de certaines bandes de vibrations peut être liée au phénomène de dilution [19]; ce qui peut expliquer la bonne résolution des spectres obtenus avec les ligands axiaux. En effet, Bayo K en étudiant une série de phtalocyanine de fer axialement substituée $(\text{CH}_3)_8\text{PcFeL}_2$, $\text{X}_{16}\text{Pc}_8\text{PcFeL}_2$ (X= Cl, Br), $(\text{CO}_2\text{Na})_4\text{PcFeL}_2$ (L = Py, 3OHPy, 4OHPy, 4ClPy, 4CNPy, 4CHOPy) a mis en évidence ce phénomène [19]. Les molécules devenant relativement plus isolées, les interactions intermoléculaires diminuent avec la fixation des ligands en position axiale. Les nouvelles bandes apparues dans les spectres des composés de réaction de $\text{AuPc}(\text{CN})_8$ avec les ligands proviennent essentiellement des vibrations des ligands axiaux et/ou de changement de structure. Ainsi donc, l'augmentation de l'intensité des bandes vers 670 cm^{-1} dans les spectres des complexes $\text{L}_2\text{AuPc}(\text{CN})_8$ est attribuable à des bandes de vibration des ligands pyridines. La nouvelle bande observée à 1060 cm^{-1} est aussi attribuée à la vibration des ligands pyridine car elle est absente du spectre de $\text{AuPc}(\text{CN})_8$ (tableau I). L'invariance de la bande associée aux différents mouvements du métal dans le plan du macrocycle phtalocyanine malgré la substitution en position axiale, permet de voir que la symétrie autour du métal n'a pas changée. Ces constats militent en faveur de la formation de complexes hexacoordinés.

3.1.2. Les complexes de la phtalocyanine d'or octacarboxylée portant les ligands axiaux pyridine et pyridines substituées.

D'une manière générale, on note aussi que le spectre du complexe octacarboxylé $\text{AuPc}(\text{COOH})_8$ se différencie de celui de AuPc . On observe des phénomènes similaires à ceux déjà observés dans les spectres des complexes de $\text{AuPc}(\text{CN})_8$. Les

fréquences des bandes remarquables sont regroupées dans le tableau II.

L'absence de la bande $\nu_{\text{C-H}}$ autour de 757 cm^{-1} dans le spectre de $\text{AuPc}(\text{COOH})_8$, la diminution d'intensité de la bande à 720 cm^{-1} prouve la substitution partielle des hydrogènes périphériques. L'obtention de $\text{AuPc}(\text{COOH})_8$, est confirmée par la présence de deux nouvelles bandes à 1703 cm^{-1} et 1233 cm^{-1} ; ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$ [20, 21]. La présence de la large bande entre 2300 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} corrobore d'avantage l'obtention du complexe $\text{AuPc}(\text{COOH})_8$. Cette bande peut être attribuée à la vibration d'élongation ($\nu_{\text{O-H}}$), notamment à celle de groupements O-H impliqués dans des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

L'augmentation de l'intensité de la bande à 642 cm^{-1} et l'apparition de la nouvelle bande entre 665 et 690 cm^{-1} dans les spectres des complexes $\text{L}_2\text{AuPc}(\text{COOH})_8$ sont attribuables à des bandes de vibration des ligands pyridines. Les travaux de Ali S et col. [15], Tarpaga L et col. [22] ont rapporté des résultats similaires. L'invariance de la bande associée aux différents mouvements du métal dans le plan du macrocycle phtalocyanine malgré la substitution en position axiale, permet de voir que la symétrie autour du métal n'a pas changée. La réaction des ligands pyridines avec la phtalocyanine d'or octacarboxylée entraîne la formation de complexes hexacoordinés $(\text{COOH})_8\text{AuPc}(\text{RPy})_2$.

3.2. Spectrométrie d'absorption électronique

3.2.1. La phtalocyanine d'or et de ses dérivés octasubstitués

Les spectres UV-visible de AuPc et des phtalocyanines octasubstituées dans le DMSO et le DMF présentent les bandes caractéristiques des métallophtalocyanines : la bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ou bande Q et la bande B ou bande de Soret (figures 1 et 2).

Dans les spectres des composés substitués à la périphérie, la bande de transition principale Q est déplacée vers les faibles énergies. Cette bande de transition qui met en jeu un transfert de charges des carbones pyrroliques vers les autres atomes du macrocycle est plus sensible aux modifications sur le macrocycle.

Pour $\text{AuPc}(\text{COOH})_8$, l'effet bathochrome peut s'expliquer par le fait que les interactions inter et intramoléculaires de nature dipolaire ou résultant de la formation de liaisons hydrogènes dues à la présence des groupements acides carboxyliques stabilisent la densité électronique autour du macrocycle affaiblissant ainsi l'énergie nécessaire

Tableau I : Fréquences des bandes de vibrations remarquables de AuPc, AuPc(CN)₈, des complexes formés par les réactions entre la pyridine ou une pyridine substituée et AuPc(CN)₈ entre 600 et 2500 cm⁻¹.

AuPc	AuPc(CN) ₈	L ₂ AuPc(CN) ₈							Attributio
		L= Py	L=4CNPy	L=3CNPy	L=3CIPy	L=4CIPy	L=3MePy	L=4MePy	
-	672 f	668 m	670 m	665 m	670 m	667 m	667 m	664 m	
720 TF	718 F	717 F	719 F	720 F	720 F	717 F	714 F	714 F	ν _{C-H}
757 F	737 F	738 f	735 f	-	-	725 m	737 f	726 e	
775 F	-	-	-	-	-	-	-	-	γ _{C-H}
-	802 f	802 m	803 f	800 m	799 f	803 F	802 m	804 m	γ _{C-H}
-	882 m	-	-	-	-	-	-	-	
916 F	904 F	905 m	904 m	917 m	910 m	915 m	903 m	907 m	M-N
-	1030 F	1030 F	1028 F	1023 F	1025 F	1030 f	1030 f	1030 f	
-	-	1060 F	-	-	1060 f	-	1060 f	-	
1106 F	1100 TF	-	1088 TF	1090 TF	1088 TF	1100 F	1100 m	1100 F	β _{C-H}
1126 F	1160 m	1160 m	1160 m	-	-	1160 m	1160 m	1170 m	
1170 F	1190 f	-	-	1190 m	1188 m	1190 m	1190 e	-	β _{C-H}
-	1210 m	1212 m	1205 f	1219 m	1204 m	1212 m	1218 m	1215 m	
1295 F	1300 TF	1300 m	1290 m	1295 F	1280 TF	1300 TF	1280 F	1290 m	ν _{C-C}
1333 F	1360 m	-	-	-	1355 m	1350 f	-	-	ν _{C-N}
1426 F	1410 F	1410 m	1405 F	1408 f	1403 f	1410 m	1410 m	1410 f	
-	1440 m	1440 f	1450 m	1453 m	1448 m	1440 m	1440 f	1440 f	Vibration
1517 m	1510 F	1520 f	1512 m	1517 m	1516 F	1500 F	1540 f	1510 f	C=N du
1613 m	1610 F	1610 m	1610 m	1615 m	1613 m	1620 F	1600 F	1610 f	cycle
-	1720 F	1720 F	1720 F	1720 F	1721 F	1720 F	1720 F	1720 F	phtalocyani
-	1770 m	1760 f	1760 m	1760 m	1764 m	1760 f	1760 f	1770 f	ne
-	2220 TF	2220 TF	2220 TF	2220 TF	2220 TF	2220 TF	2220 TF	2220 TF	ν _{C≡N}

TF= très fort F = fort m = moyen f = faible

Tableau II : Fréquences des bandes de vibrations remarquables de AuPc, AuPc(COOH)₈ et des composés de réaction entre la pyridine ou une pyridine substituée et AuPc(COOH)₈ entre 600 et 4000 cm⁻¹.

AuPc	AuPc(COOH) ₈	L ₂ AuPc(COOH) ₈								Attributions
		L= Py	L=4CNPy	L=3ClPy	L=3CNPy	L=3MePy	L=4MePy	L=3HOPy	L=4HOPy	
-	642f	629 m	632 m	638 m	639 m	640 m	631 m	633 m	635 m	
-	-	665 m	685 e	690 e	670 m	687 m	697 e	670 m	686 e	
720 TF	732 TF	731 TF	732 TF	725 F	730 TF	731 TF	728 TF	730 F	728 TF	ν _{C-H}
757 F										
775 F	790 m	810 f	809 f	805 f	808 f	815 m	790 f	802 f	805 m	γ _{C-H}
916 F	915 m	920 m	918 m	919 m	926 m	917 f	921 m	930 m	935 m	M-N
-	1008 m	1003 m	1000 m	1005 F	1010 F	1012 m	1000 F	1000 m	-	
1098 m	1092 TF	1089 F	1095 F	1090 TF	1085 F	1090 TF	1087 TF	1083 F	1085 F	β _{C-H}
1106 F	1107 m	1105 m	1109 m	1110 f	1108 m	1004 m	1109 m	1110 m	1108 m	C-C
1126 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	β _{C-H}
1170 F	1141 m	-	-	-	-	-	-	-	-	ν _{C-N}
-	-	1154 e	1155 e	1150 e	1145 f	1161 f	1161 f	-	-	β _{C-H}
-	1233 F	1236 F	1240 m	1235 e	1230 F	1236 F	1241 F	1232 m	1220 m	ν _{C-O}
1295 F	1265 F	1262 TF	1270 F	1273 F	1269 TF	1263 F	1267 TF	1278 TF	1272 m	ν _{C-C}
1333 F	1320 m	1319 F	1316 m	1326 e	1318 F	1320 m	1319 e	1317 m	1311 F	ν _{C-N}
-	1372 f	1362 m	1367 m	1375 f	1360 e	1365 e	1363 m	1358 m	1373 f	
1426 F	-									
-	1440 m	1460 m	1452 m	1450 f	1445 m	1449 f	1459 m	1438 f	1432 m	
1517 m	1516 m	1512 f	1519 m	1520 m	1518 m	1515 f	1519 m	1517 f	1520 m	
1613 m	1590 F	1580 m	1584 m	1587 m	1580 m	1581 m	1585 F	1572 m	-	
-	1645 m	1648 f	1650 f	1644 e	1650 f	1647 e	1650 e	1651e	1635 m	
-	1703 TF	1700 TF	1704 TF	1710 TF	1708 TF	1700 TF	1703 F	1705 TF	1695 TF	ν _{C=O}
-	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	(2300-3600)	ν _{O-H}

TF = très fort F = fort m = moyen f = faible e = épaulement

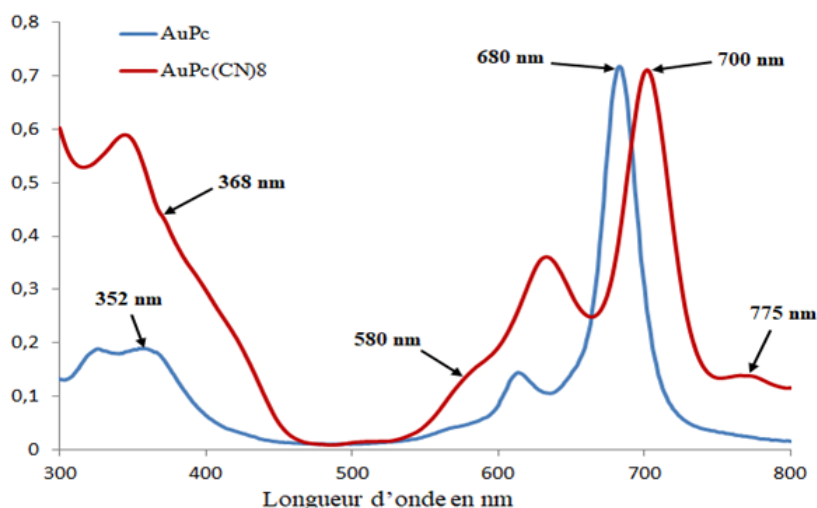


Figure 1 : Spectres UV-visible de AuPc et de AuPc(CN)₈ dans le DMSO.

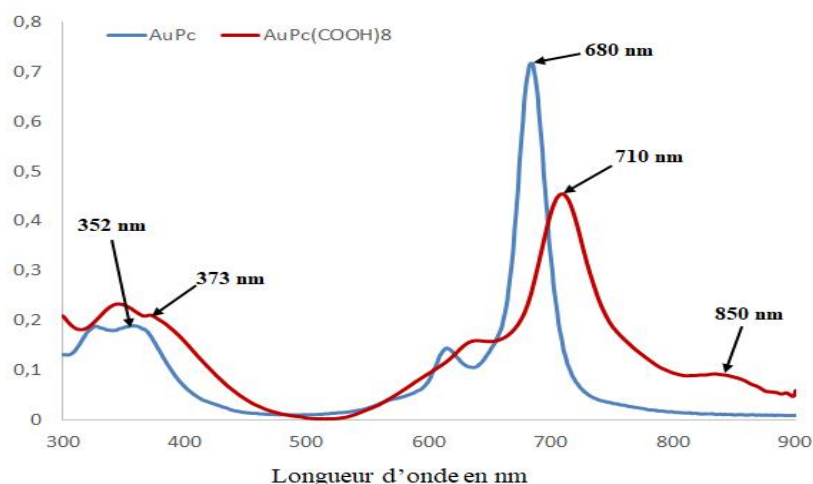


Figure 2 : Spectres UV-visible de AuPc et de AuPc(COOH)₈ dans le DMSO.

aux transitions électroniques [20, 21, 23]. Tarpaga L [24] a obtenu des résultats similaires en étudiant d'autres MPc(COOH)₈ (M = Zn, Co, Cu, Ni, Fe).

Pour le complexe AuPc(CN)₈, l'effet bathochrome pourrait s'expliquer par le fait qu'il se produit en solution des interactions entre les groupements nitriles, favorisant la formation d'agrégats de type J qui prennent le dessus sur l'effet électroattracteur des groupements nitriles et déplacent les bandes de transition vers les grandes longueurs d'onde [25, 26].

La bande observée sous forme d'épaule entre 570 et 590 nm dans les spectres de AuPc(CN)₈ et AuPc(COOH)₈ pourrait s'expliquer par les fortes interactions entre les substituants à la périphérie et les métaux des molécules voisines ; ce qui induirait un transfert de charges entre ce métal et les molécules voisines. Les groupements nitriles, par exemple, sont connus pour être fortement électroattracteurs par l'intermédiaire de leurs orbitales π ; les phénomènes de transfert de charges

sont donc envisageables.

3.2.2. Les complexes de la phtalocyanine d'or octacyanée et octacarboxylée portant les ligands axiaux pyridine et pyridines substituées.

Les figures 3 et 4 illustrent les spectres UV-visible de la phtalocyanine d'or octacyanée et octacarboxylée et ceux des complexes dans le DMSO en présence des ligands axiaux correspondants.

Les longueurs d'ondes des maxima d'absorption entre 300 et 900 nm sont regroupées dans les tableaux V à VIII.

D'une manière générale, Les spectres des complexes AuPc(CN)₈ et AuPc(COOH)₈ portant des ligands axiaux pyridine ou pyridine substituées diffèrent de ceux de AuPc(CN)₈ et AuPc(COOH)₈ par le déplacement des bandes Q et B et l'apparition d'une nouvelle bande entre 560 et 590 nm.

Tableau V : Longueurs d’onde des maxima d’absorption des spectres UV-visible des solutions de AuPc(CN)₈ et les composés de réaction de AuPc(CN)₈ avec la pyridine et ses dérivées dans le DMSO en présence des ligands correspondants.

Complexes	λ_Q (nm)	λ_c (nm)	λ_e (nm)	λ_B (nm)
(CN) ₈ AuPc	700	625	580	368
(CN) ₈ PcAu(Py) ₂	690	623	-	379
(CN) ₈ PcAu(4CNPy) ₂	695	627	579	375
(CN) ₈ PcAu(3CNPy) ₂	695	627	574	370
(CN) ₈ PcAu(3MePy) ₂	689	620	-	370
(CN) ₈ PcAu(4MePy) ₂	690	621	-	371
(CN) ₈ PcAu(3ClPy) ₂	695	625	565	375
(CN) ₈ PcAu(4ClPy) ₂	695	625	562	370

Tableau VI : Longueurs d’onde des maxima d’absorption des spectres UV-visible des solutions de AuPc(CN)₈ et les composés de réaction de AuPc(CN)₈ avec la pyridine et ses dérivées dans le DMF en présence des ligands correspondants.

Complexes	λ_Q (nm)	λ_c (nm)	λ_e (nm)	λ_B (nm)
(CN) ₈ AuPc	700	625	580	371
(CN) ₈ PcAu(Py) ₂	696	629	580	376
(CN) ₈ PcAu(4CNPy) ₂	690	625	-	375
(CN) ₈ PcAu(3CNPy) ₂	695	628	570	374
(CN) ₈ PcAu(3MePy) ₂	696	625	-	373
(CN) ₈ PcAu(4MePy) ₂	695	621	-	371
(CN) ₈ PcAu(3ClPy) ₂	695	627	-	376
(CN) ₈ PcAu(4ClPy) ₂	693	631	-	375

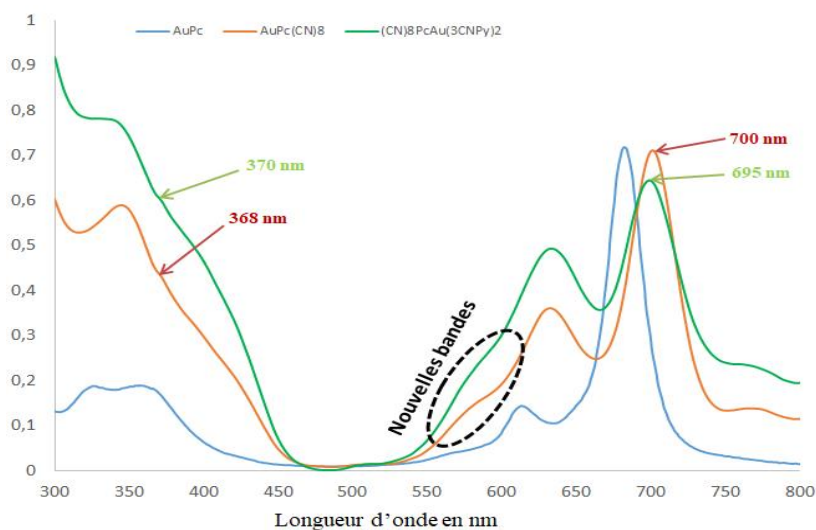


Figure 3 : Spectres UV-visible de AuPc, AuPc(CN)₈ et (3CNPy)₂AuPc(CN)₈ en solution dans le DMSO en présence des ligands correspondants.

Tableau VII : Longueurs d’onde des maxima d’absorption des spectres UV-visible des solutions de AuPc(COOH)₈ et les composés de réaction de AuPc(COOH)₈ avec la pyridine et ses dérivées dans le DMSO, en présence des ligands axiaux correspondants.

Complexes	λ_Q (nm)	λ_c (nm)	λ_e (nm)	λ_B (nm)
(COOH) ₈ AuPc	710	640	-	373
(COOH) ₈ PcAu(Py) ₂	703	638	590	371
(COOH) ₈ PcAu(4CNPy) ₂	701	636	589	373
(COOH) ₈ PcAu(3CNPy) ₂	700	633	-	373
(COOH) ₈ PcAu(3MePy) ₂	705	639	-	371
(COOH) ₈ PcAu(4MePy) ₂	705	639	591	371
(COOH) ₈ PcAu(3OHPy) ₂	706	637	590	372
(COOH) ₈ PcAu(4OHPy) ₂	705	636	-	372
(COOH) ₈ PcAu(3ClPy) ₂	704	637	590	374

Tableau VIII : Longueurs d’onde des maxima d’absorption des spectres UV-visible des solutions de AuPc(COOH)₈ et les composés de réaction de AuPc(COOH)₈ avec la pyridine et ses dérivées dans le DMF, en présence des ligands axiaux correspondants.

Complexes	λ_Q (nm)	λ_c (nm)	λ_e (nm)	λ_B (nm)
(COOH) ₈ AuPc	713	640	-	373
(COOH) ₈ PcAu(Py) ₂	708	638	-	371
(COOH) ₈ PcAu(4CNPy) ₂	702	636	590	373
(COOH) ₈ PcAu(3MePy) ₂	710	639	590	371
(COOH) ₈ PcAu(4MePy) ₂	710	639	-	371
(COOH) ₈ PcAu(3CIPy) ₂	696	638	-	374
(COOH) ₈ PcAu(3OHPy) ₂	703	635	589	371
(COOH) ₈ PcAu(4OHPy) ₂	705	633	590	374

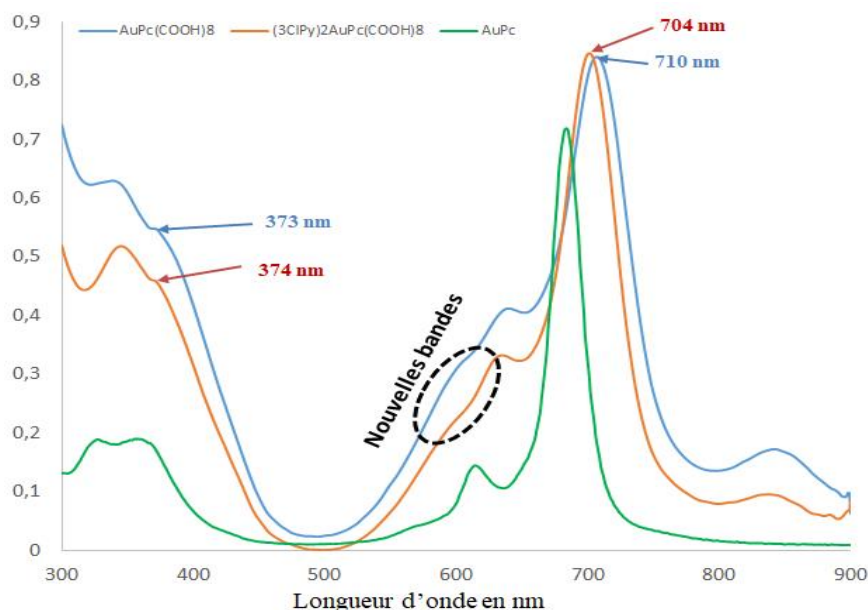


Figure 4 : Spectres UV-visible de AuPc, AuPc(COOH)₈ et (3CIPy)₂AuPc(COOH)₈ en solution dans le DMSO, en présence des ligands axiaux correspondants.

La bande entre 560 et 590 nm a déjà été observée par Ali S et col. [15], Ouemega B et col. [16]. En effet ils ont mis en évidence cette bande dans les spectres de la phtalocyanine d’or portant les ligands pyridine et pyridine substituée quel que soit la nature du substituant fixé sur la pyridine (électrodonneur ou électroattracteur). L’or ne disposant pas d’orbitales d vides pouvant faciliter le transfert de charges du ligand axial vers le macrocycle, ils l’ont attribuée à un transfert de charges du métal vers le ligand (Au → RPy). Par analogie, nous attribuons cette nouvelle bande entre 560 et 590 nm à un transfert de charges du métal or vers le ligand axial (Au → RPy).

Le déplacement vers les courtes longueurs d’onde ou l’augmentation des énergies de la bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$, dans les spectres des composés (CN)₈PcAuL₂ et (COOH)₈PcAuL₂ peut s’expliquer dans les complexes de (CN)₈PcAuL₂ par le fait que la fixation des ligands axiaux atténue la formation des agrégats de type J et les phénomènes d’interaction de nature dipolaire résultant de l’introduction des groupements –CN. Dans le cas des

complexes de (COOH)₈PcAuL₂, il est fort possible que les phénomènes qui sont à l’origine de l’effet électrodonneur résultant de l’introduction des groupements –COOH soient fortement atténués par la fixation des ligands axiaux.

4. Conclusion

Ce travail nous a permis de préparer et d’isoler sous forme solide, en adaptant les méthodes de la littérature la phtalocyanine d’or octacyanée et octacarboxylée et pour la première fois leurs complexes avec les ligands pyridine et ses dérivées 3-Rpyridine (avec R= CH₃, OH, Cl et CN), 4-Rpyridine (avec R= CH₃, OH, CN et Cl). Les composés ont été étudiés par les spectrométries électronique et vibrationnelle ; l’analyse des résultats spectrométriques nous a permis d’obtenir des résultats nouveaux et confirme certains des travaux antérieurs. La spectrométrie infrarouge présente les principales bandes de vibrations des phtalocyanines ainsi que les bandes de vibration des substituants périphériques. Pour les complexes portant les ligands

axiaux, la présence dans les spectres de nouvelles bandes de vibration attribuables aux vibrations des ligands axiaux confirme que les réactions attendues se sont réalisées. En spectrométrie UV-visible, la substitution partielle des hydrogènes périphériques se traduit par un déplacement bathochrome des bandes B et Q. La coordination des différents types de ligands axiaux est confirmée par la spectrométrie UV-visible à travers l'apparition d'une nouvelle bande de transition avec transfert de charges Au → Lax entre 560 et 590 nm. Ces complexes sont hexacoordinés. En outre, ce travail a permis de mettre en évidence un autre type d'influence des ligands axiaux sur la bande Q dans la série (CN)₈AuPc et (COOH)₈AuPc. Dans les spectres des complexes axialement substitués, la bande Q subit un déplacement hypsochrome. Cette perturbation peut s'expliquer par le fait que la fixation des ligands axiaux modifie le mode d'association des molécules en solution. Il confirme ainsi ce phénomène déjà observé dans des travaux déjà effectués par notre équipe. L'adjonction de nos résultats à ceux déjà publiés pourrait constituer un progrès notable sur la connaissance de la structure électronique de ces composés.

5. Remerciements : Ce travail a été réalisé avec le soutien de Campus France sous forme d'appui financier pour le séjour à l'IEM de Montpellier dans le cadre du programme SCAC Ambassade de France au Burkina Faso.

6. Références bibliographiques

[1] Hacivelioglu F, Durmus M, Yesilot S, Gürek GA, Kiliç A, Ahsen V. The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazeny substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments* (2008) 79, 14-23.
 [2] Gregory P. Industrial applications of phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines* (2000) 4, 368-373.
 [3] Moldovan C, Franti E, Hinescu L, Hinescu M, Voicu V. Integrated Sensor for Gas Detection Based on Phtalocyanines Derivatives Proceedings of the 4th WSEAS/IASME Int. Conf. on System Science and Simulation in Engineering Tenerife Spain, (2005) 16-18, 172-176.
 [4] Lane PA, Rostalski J, Giebel C, Martin SJ, Bradley DDC, Meissner D. Electroabsorption studies of phthalocyanine/perylene solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2000) 63, 3-13.
 [5] Nunzi JM. Organic photovoltaic materials and devices, *Comptes Rendus Physique* (2002) 3, 523-542.
 [6] Nyokong T, Bedioui F. Self-assembled monolayers and electropolymerized thin films of phthalocyanines as molecular materials for electroanalysis, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2006) 10, 1101-1115.

[7] Seelan S, Agashe MS, Srinivas D, Sivasanker S. Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes, *Journal of Molecular Catalysis* (2001) 168, 61-68.
 [8] 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.
 [9] Qiu T, Xu X, Liu J, Qian X. Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: synthesis and photodynamic activities, *Dyes and Pigments* (2009) 83, 127-133.
 [10] Oda K, Ogura S, Okura I. Preparation of a water-soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy, *Journal of Photochemistry and photobiology* (2000) 59, 20-25.
 [11] Shibata N, Das B, Hayashi M, Nakamura S, Toru T. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perfluoroisopropyl substituted binuclear phthalocyanine conjugated with a butadiyne linker, *Journal of Fluorine Chemistry* (2009) 130, 1164-1170.
 [12] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C, *Chemistry Letters* (1987) 16, 405 – 408.
 [13] Calvete M. Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterisation and Optical Limiting Properties, *Dissertation Universität Tübingen* (2004).
 [14] Sanda-Bawa A, Tarpaga L, Bayo-Bangoura M, Ouédraogo S, Bayo K. Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux phosphines et phosphites, *Journal of Ouest-African Chemistry* (2017) 43, 11-16.
 [15] Sanda-Bawa A, Bayo-Bangoura M, Ouemega B, Bayo K. Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux pyridine et pyridine substituées, *International Journal of biological and chemical sciences* (2018) 12, 1516-1527.
 [16] Ouemega B, Bayo-Bangoura M, Bayo K. Préparation et étude de la phtalocyanine d'or, *Journal of the Ouest-African Chemistry Society* (2011) 31, 42-48.
 [17] Soo JK, Michiko M, Kiyotaka S. Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M=Fe, Co) polymers, *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines* (2000) 4, 136-144.
 [18] Bayo-Bangoura M, Bayo K, Ouédraogo GV, Mossayan JC, Terzian G, Benlian D. Préparation et caractérisation par Rayons X, par spectrométries UV-visible, IR, Mössbauer et RPE de composés thiolates de la phtalocyanine de fer, *Journal of the Ouest African Chemistry Society* (2003) 16, 77-96.
 [19] Bayo K. Contribution à l'étude des transferts de charge dans les composés de la ferrophtalocyanine, Thèse 3^{ème} Cycle Université de OUAGADOUGOU (1989), 123p.
 [20] Samba-Fouala CC. Matériaux hybrides silice-phtalocyanine, silices-phosphate, Thèse de doctorat de l'université de Provence (Aix marseille I) (1998), 143 p.

- [21] Bayo-Bangoura M. Synthèse de molécules aromatiques permettant la formation d'assemblages moléculaires, auto-organisés, de dimensions nanométriques, parfaitement ordonnés sur des surfaces orientées : complexes de phtalocyanine et dérivés pérylènes, Thèse de Doctorat unique de l'Université de Ouagadougou (2012), 80 p.
- [22] Tarpaga L, Bayo-Bangoura M, Ouédraogo S, Bayo K. Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes hexacoordinés de la phtalocyanine de fer octacarboxylée avec des ligands axiaux pyridine et pyridines substituées, phosphine et phosphites, *Asian Journal of Science and Technology* (2018) 9, 8185-8192.
- [23] Diacon A, Rusen E, Boscornea C, Zaharia C, Cincu C. Hybrid dye sensitized solar cells, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* (2010) 12, 199-204.
- [24] Tarpaga L. Préparation et étude d'une série de complexes de métallophthalocyanine et des espèces hybrides métallophthalocyanine-nanoparticules d'argent, Thèse de l'Université Joseph KI-ZERBO (2019), 178 p.
- [25] Soo JK, Michiko M, Kiyotaka S. Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanométallophthalocyanine (M=Fe, Co) polymers, *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines* (2000) 4, 136-144.
- [26] Bian Y, Chen J, Xue S, Zou Y, Zhu L, Xiang Y, Xia D. The effect of a hydrogen bond on the supramolecular self-aggregation mode and the extent of metal-free benzoxadole-substitued phtalocyanines, *New Journal of Chemistry* (2015) 39, 5750-5758.