

PREPARATION ET CARACTERISATION PAR DIFFRACTION
DES RAYONS X, SPECTROMETRIES UV-VISIBLE,
I.R., MÖSSBAUER ET RPE DE COMPOSES THIOLATES
DE LA PHTALOCYANINE DE FER

M. BAYO-BANGOURA¹, K. BAYO^{1*}, G. V. OUEDRAOGO¹,

J. C. MOSSOYAN², G. TERZIAN², D. BENLIAN³.

¹Laboratoire de Chimie de Coordination, UFR/SEA, Université de Ouagadougou,
03 BP 7021 (Burkina Faso).

²Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence, UMR 6137, Université
de Provence, Av. Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Cedex 20 (France).

³Laboratoire de Chimie de Coordination, Université de Provence, D 22 Av.
Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Cedex 20 (France).

(Reçu le 10/04/2003 – Accepté le 18/06/2003)

Summary: Iron(II) phthalocyanine complexes with SR axial ligands (R = CH₃, CH₂C₆H₅, C₆H₅, C₆H₄-pNO₂) have been prepared and isolated in solid form. These complexes have been characterised by X-Ray diffraction, infrared, electronic, Mössbauer and EPR spectrometries.

The X-Ray diffraction of powder spectra show the characteristic lines of Fe-S entity. In infrared spectra, the complexation induces the apparition of ν_{Fe-S} band around 345 cm⁻¹ and some ligand bands in the 2000 – 400 cm⁻¹ domain.

The analysis of electronic spectra lead to a pentacoordinated structure [FePc(SR)]. Mössbauer and EPR measurements permit to propose a state of mixture spin S = 5/2 and S = 1/2 for these compounds

Keywords: Iron(II) phthalocyanine, Thiolate complexes, characterisation, spectrometry.

I - INTRODUCTION

Les phthalocyanines sont des macrocycles qui résultent de la cyclotétramérisation de phthalonitrile ou d'anhydride phthalique en présence d'un métal [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

*Adresse de correspondance : E-mail : bayo@univ-ouaga.bf

La nature des ions métalliques dans les métallophthalocyanines (MPc) influe sur leurs propriétés physico-chimiques. Par fonctionnalisation à la périphérie du cycle, les propriétés des MPc peuvent être modulées [8, 9].

De nos jours, leurs domaines d'applications touchent plusieurs secteurs d'activité [10]. On peut citer entre autres, les thérapies du cancer par des réactions photodynamiques [11,12,13,14], la nanotechnologie [15, 16,17,18,19], les transistors à effet de champ [20], les oxydations biomimétiques de polluants aromatiques polychlorés [21], les biocapteurs ampérométriques à glucose [22], etc.

La forte ressemblance entre la structure des métallophthalocyanines (MPc) et celle des centres actifs de certaines molécules biologiques (chlorophylle, coenzyme B₁₂, hémoprotéine...) a motivé des études de cinétique, d'équilibre et des essais de réactions chimiques (oxygénation réversible) sur les MPc [23].

La phtalocyanine de fer a été proposée comme modèle de centres actifs des hémoprotéines notamment des monooxygénases[24]. La phtalocyanine de zinc a été étudiée en vue d'obtenir des informations sur le fonctionnement biologique de photosensibilisateurs [25].

Les propriétés structurales, électroniques et la réactivité des porphyrines de fer (II ou III) naturelles ou synthétiques, complexes homologues de la phtalocyanine de fer, dépendent de façon importante de l'interaction entre le métal et les ligands axiaux. Les ligands axiaux influencent les propriétés telles que le potentiel d'oxydo-réduction du métal et/ou du macrocycle en modulant la structure électronique des métalloporphyrines. Leur coordination entraîne une perturbation des niveaux d'énergie des orbitales « d » du métal dans les porphyrines de métaux de transition. Le champ de ligand ainsi créé détermine l'état de spin du métal [26,27].

L'étude des propriétés magnétiques des hémoprotéines a montré que leurs centres actifs présentent des niveaux fondamentaux de différentes multiplicités de spin dues aux changements d'état qui se produisent à chaque étape de la réaction sur le fer du centre actif de ces oxydo-réducteurs enzymatiques en fonction du ligand axial [28].

Les cytochromes P₄₅₀ ont été beaucoup étudiés afin de déterminer la nature des ligands axiaux qui interviennent dans les fonctions de transport d'oxygène, d'électrons et d'oxydation catalytique [29]. Dans le cycle enzymatique du cytochrome P₄₅₀, quatre intermédiaires de réaction dans des états d'oxydation différents ont été isolés et caractérisés.

Il correspond à chaque état d'oxydation un état de spin particulier. Ce phénomène proviendrait de la liaison Fe-S résultant de la coordination du ligand cystéinato à la porphyrine du cytochrome P₄₅₀. Afin d'obtenir de plus amples informations sur cette liaison, de nombreux chercheurs ont étudié les composés de réaction entre des métalloporphyrines et des ligands thiolates. Les résultats obtenus montrent que la formation de la liaison métal-S (Thiolato) entraîne une modification structurale du centre actif des métalloprotéines qui sont le siège des réactions d'oxydo-réduction [30, 31]. Cependant, la difficulté d'obtenir des complexes thiolates de porphyrines sous forme solide limite les investigations. Quelques complexes de thiolates stables de porphyrines ont été obtenus en fonction de la nature de la porphyrine et du substituant R du ligand SR. Les phtalocyanines étant plus stables que les porphyrines, on peut penser que leurs complexes axialement substitués avec des ligands thiolates soient plus stables que leurs homologues des porphyrines. Il existe très peu de travaux sur les composés de réaction des métallophtalocyanines et des ligands thiolates. Dans la littérature, des complexes de métallophtalocyanines avec des thiolates ont été cités et caractérisés [32, 33], mais à notre connaissance, aucun composé solide n'a été isolé et étudié.

Dans cet article, nous présentons les résultats de préparation et de caractérisation par spectrométries vibrationnelle, électronique, RPE, Mössbauer et par diffraction de RX d'une série de complexes [FePc(SR)] (R = CH₃, CH₂C₆H₅, C₆H₅ et C₆H₄-pNO₂) isolés sous forme solide. Ces résultats permettent de proposer une structure pentacoordinée [FePc(SR)] pour les composés.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 - Préparation des composés

2.1.1 - FePc : La phthalocyanine de fer a été obtenue selon une méthode mise au point dans notre laboratoire [6]. Le produit est obtenu avec un rendement de 85 %.

La préparation se fait sous atmosphère d'azote avec des produits préalablement dégazés et conservés sous azote. A 18 g (140,6 mmol) de O-phthalonitrile sont ajoutés sous courant d'azote 100 ml de chloro-naphtalène. Le mélange est porté à reflux. On y introduit 6,1 g (35,1 mmol) d'acétate ferreux anhydre, préalablement préparé en atmosphère inerte. On observe aussitôt la formation de cristaux violets. Le reflux est maintenu pendant 2 h après la fin de l'addition de l'acétate ferreux. Le mélange est filtré à la température ambiante. Après lavage au benzène et à l'éthanol, le solide est chauffé dans une solution concentrée de soude, puis lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition complète de la soude. On traite ensuite le solide avec une solution aqueuse de HCl à 1 %. Le produit filtré est lavé abondamment à l'eau. Les cristaux sont agités dans une solution de EDTA (10⁻² M) pendant 30 mn, lavés à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séchés à l'étuve à 100° C.

Analyse élémentaire : Calculé %, Fe 9,83 ; N 19,86 ; C 67,62 ; observé %, Fe 9,66 ; N 19,59 ; C 67,40.

2.1.2 -Les complexes thiolates de la phthalocyanine de fer : Les complexes thiolates de la phthalocyanine de fer ont été obtenus en adaptant une méthode décrite dans la littérature [34].

On fait réagir 1g (1,760 mmol) de FePc et 0,9 mmol du ligand disulfure RSSR (R = CH₃, C₆H₅, CH₂C₆H₅, C₆H₄-pNO₂) dans 50 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de diméthylformamide (DMF) (séchés sur tamis moléculaire). Le mélange est agité dans un bain thermostaté à 100°C pendant trois heures. Après refroidissement, le solide est isolé, lavé à l'éthanol puis séché sous vide sur P₂O₅. On obtient une poudre avec un rendement de l'ordre de 75 %.

Tous les complexes obtenus ont été identifiés par spectrométries UV-visible, infra-rouge, RPE, Mössbauer et par diffraction aux rayons X des poudres.

2.2 - Appareillages et réactifs

Les réactifs sont de pureté commerciale (Acros, Merck, Labosi), ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Les spectres de diffraction aux rayons X des poudres ont été enregistrés sur un spectromètre PHILIPS PW 1729 utilisant une anticathode de cuivre.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre IR à transformée de Fourier Nicolet 20 SX pour le domaine 1800 – 400 cm⁻¹ et sur un spectromètre 20 F pour le domaine 650 – 50 cm⁻¹. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles des composés dispersés dans du KBr à une concentration de 1 % pour le domaine des hautes fréquences et dans le polyéthylène à une concentration de 10 % pour le domaine des basses fréquences.

Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectromètre PHILIPS PU 8800 à partir de solutions des composés dans le DMSO, le chloronaphtalène et le chloronaphtalène en présence de la pyridine.

Les mesures de Mössbauer ont été effectuées sur un spectromètre ELSCINT fonctionnant en mode accélération constante avec une source constitué de ^{57}Co dans une matrice de Pt à 77 K (échantillon : 20 à 30 mg Fe/cm²).

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER VARIAN E 12 à partir de poudres et de solutions des composés dans le chloronaphtalène à une température comprise entre 10 et 11K. Le tenseur g est calculé selon la formule :

$$g = 0,71144775 \times \nu_{(\text{MHz})} \times \frac{1}{B(\text{Gauss})}$$

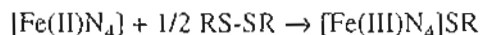
ν = fréquence de la microonde = 9,3 GHz,

B = variation du champ magnétique exprimée en Gauss.

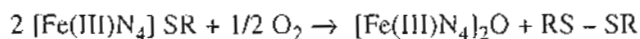
III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Diffraction des rayons X des poudres

TANG et al. proposent pour la formation des complexes thiolates de porphyrine de fer la réaction suivante [34] :



Ils montrent également que certains composés $[\text{Fe(III)N}_4]\text{SR}$ de porphyrine en solution réagissent avec l'oxygène de l'air pour donner le dimère μ - oxo [28] :



Les spectres de nos composés ont été comparés à ceux de la phthalocyanine de fer(II) $[\text{Fe(II)Pc}]$ et du μ - oxo bis phthalocyanine de fer $[(\text{FePc})_2\text{O}]$. Ces spectres contiennent les principales raies de $[\text{Fe(II)Pc}]$ et des raies supplémentaires. Ils sont différents du spectre de $[(\text{FePc})_2\text{O}]$; ce qui confirme la stabilité de nos complexes à l'air. De nouvelles raies caractéristiques de l'entité Fe-S apparaissent à 2,4415

Å dans le spectre de $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ et à 2,4492 Å dans celui de $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2)]$. Nous les avons identifiées dans les spectres des composés comportant des entités Fe-S ou $\text{Fe}_{1-x}\text{-S}$ à partir des fiches JCPDS*

3.2 - Spectrométrie d'absorption infra - rouge

3.2.1 - Domaine $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$

Dans ce domaine de fréquences attribué aux déformations des cycles benzéniques de la phtalocyanine [20, 21, 22, 23, 24], les spectres des complexes $[\text{FePc}(\text{SR})]$ diffèrent de celui de FePc. On note une variation des intensités relatives, une modification de l'aspect de certaines bandes de vibration et l'apparition de nouvelles bandes de vibration ; ces changements sont très importants lorsque le ligand utilisé est le paranitrobenzène thiolate. Ainsi on observe :

- i) entre 1800 et 1400 cm^{-1} , une variation des intensités relatives des bandes caractéristiques de la phtalocyanine. Dans le spectre du complexe préparé avec le paranitrobenzène, de nouvelles bandes de vibration apparaissent entre $1370 - 1320\text{ cm}^{-1}$ et $1845 - 1570\text{ cm}^{-1}$. Les données de la littérature permettent de les attribuer à des vibrations ν_{sNO_2} et ν_{aNO_2} [40].
- ii) entre $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$, dans le spectre du même composé, des bandes supplémentaires apparaissent à 1176 cm^{-1} et 1107 cm^{-1} . Celles-ci, par analogie avec les spectres des composés du paranitrobenzène [40], sont attribuables aux déformations C-H dans le plan du noyau benzénique du groupement $\text{C}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2$.
- iii) entre $1000 - 700\text{ cm}^{-1}$, une exaltation des intensités des bandes de vibration due à l'introduction des ligands axiaux. Il y apparaît aussi des bandes de vibration de la liaison C-N de $\text{C}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2$.

* JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard.

3.2.2 - Domaine 650 – 50 cm^{-1}

Ce domaine de fréquences est sensible au changement de la géométrie locale autour du métal et à l'état d'oxydation du complexe [41].

Dans les spectres des composés préparés, on observe une diminution des intensités relatives des bandes de vibration du cycle isoindole à 366 cm^{-1} , de FeN_4 à 308 cm^{-1} et de $\delta_{\text{N-Fe-N}}$ à 160 cm^{-1} . Cariati et al. ont déjà observé une forte diminution de l'intensité de la bande $\delta_{\text{N-Co-N}}$ dans les spectres des complexes CoPcX [42]. Il l'ont attribuée au déplacement du métal hors du plan du macrocycle dans ces complexes. Par analogie, nous pouvons penser que nos composés sont de la forme FePcX , avec $\text{X} = \text{SR}$.

Dans les spectres de tous les complexes préparés, il apparaît une nouvelle bande de vibration à 345 cm^{-1} ; nous l'attribuons à une bande de vibration $\nu_{\text{Pc-S}}$. Cette bande apparaît dans les spectres des complexes thiolates de la porphyrine de fer pentacoordinés à 351 cm^{-1} [35, 43,44,45] ; ce qui renforce la proposition que nos composés sont de la forme $[\text{FePc}(\text{SR})]$.

3.3- Spectrométrie d'absorption électronique

3.3.1-Spectres des complexes thiolates de FePc en solution dans le DMSO

Les spectres des complexes thiolates de FePc que nous avons préparés sont semblables à celui de Fe(II)Pc dans le DMSO, (tableau I). La bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ou bande Q apparaît à 652 nm sauf pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2$ où elle est à 648 nm et la bande de soret (bande B) autour de 300 nm .

TABLEAU I : Longueurs d'onde des bandes des complexes en solutions dans le DMSO

COMPOSES	λ Q (nm)	λ (e) (nm)	λ (e) (nm)
FePc	652	622	590
[FePc(SCl ₃)]	652	618	588
[FePc(SCH ₂ C ₆ H ₅)]	652	620	590
[FePc(SC ₆ H ₅)]	652	620	590
[FePc(SC ₆ H ₄ -pNO ₂)]	648	616	586

ϵ = épaulement

3.3.2 - Spectres des complexes thiolates de FePc en solution dans le chloronaphtalène

Dans le chloronaphtalène, le spectre de FePc est toujours caractérisé par deux bandes principales ; la bande de transition Q à 710 nm et la bande de soret autour de 300 nm. Par contre dans les spectres des complexes thiolates dans le même solvant, la bande de transition Q présente deux maxima à 712 nm et à 685 nm (tableau II).

TABLEAU II : Longueurs d'onde des bandes des complexes en solutions dans le chloronaphtalène

COMPOSES	λ Q(nm)		λ (e) (nm)	λ (e) (nm)
FePc	710		652	592
[FePc(SCB ₃)]	712	684	656	580
[FePc(SCH ₂ C ₆ H ₅)]	712	685	656	592
[FePc(SC ₆ H ₅)]	712	685	656	592
[FePc(SC ₆ H ₄ -pNO ₂)]	712	685	658	580

3.3.3 - Spectres des complexes thiolates de FePc en solution dans le chloronaphtalène en présence de pyridine

Si on ajoute une goutte de pyridine à la solution d'un complexe thiolate de FePc dans le chloronaphtalène, on observe :

- i) sur le spectre enregistré immédiatement après l'ajout de la pyridine, l'apparition d'une bande intense à 624 nm et d'un épaulement à 658 nm ; les bandes à 685 nm et à 712 nm deviennent des épaulements.
- ii) sur le spectre enregistré 20 mn après l'ajout de la pyridine, un accroissement important de l'intensité de la bande à 658 nm, un abaissement appréciable de l'intensité de celle à 624 nm, l'apparition d'une nouvelle bande de transition à 416 nm et l'atténuation des épaulements à 685 nm et 712 nm.
- iii) sur le spectre enregistré 24 heures après l'ajout de la pyridine, les bandes caractéristiques de $[\text{FePc}(\text{Py})_2]$ dans le chloronaphtalène en présence d'un excès de pyridine ^[46].

Dans les solvants complexants tels que le DMSO, le THF, etc., les spectres de FePc, des complexes FePcL_2 et FePcX sont semblables. Ces spectres correspondent à ceux des espèces $[\text{FePc}(\text{solvant})_2]$, FePcL_2 ou $[\text{FePcX}(\text{solvant})]$ ^[46, 47].

Dans les solvants non complexants tels que le benzène, le chloronaphtalène, etc., la structure des complexes FePc, FePcL_2 et FePcX n'est pas perturbée par les molécules de solvant et les spectres correspondant traduisent les propriétés des espèces respectives. Il est donc possible de distinguer qualitativement les complexes hexacoordinés FePcL_2 des complexes pentacoordinés FePcX .

Dans le chloronaphtalène, les spectres des complexes thiolates de FePc sont caractérisés par un dédoublement de la bande de transition Q (712 nm et 685 nm). Ce phénomène a déjà été observé dans les spectres des composés tels que FePcCl ^[48, 49], $[(\text{FePc})_2\text{O}]$ ^[48, 50, 51] et

de nombreux complexes pentacoordinés de porphyrines de fer [34, 50]. L'évolution des spectres de nos composés en présence de la pyridine pourrait traduire le passage progressif de l'espèce [FePc(SR)] à [FePc(Py)₂] en passant par [FePc(SR)Py]. L'analyse de ces résultats permet de conclure que les composés de réaction de FePc avec les ligands thiolates que nous avons utilisés sont des complexes pentacoordinés de structure [FePc(SR)].

3.4 - Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer de [FePc(SCH₃)] et de [FePc(SC₆H₅)] ne présente qu'un seul doublet quadrupôle attestant de la présence d'une seule espèce de cation. Les valeurs de D et d sont respectivement de 0,42 et 0,20 pour [FePc(SCH₃)] et de 0,40 et 0,20 pour [FePc(SC₆H₅)]. Ces valeurs correspondent à celles de complexes pentacoordinés de fer (III) spin fort $S = 5/2$ [47].

3.5 - Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique

3.5.1 - Spectres de poudres des complexes [FePc(SR)]

On observe dans les spectres des poudres polycristallines de tous les complexes [FePc(SR)] trois raies centrées à $g = 3,9$, 4 et 5,9. Les intensités relatives de ces raies sont à peu près les mêmes dans les spectres de [FePc(SCH₃)] et [FePc(SC₆H₅)] (fig. 1 et tableau III).

Dans le domaine autour de $g = 2$ les spectres de [FePc(SCH₃)], [FePc(SC₆H₅)] et [FePc(SCH₂C₆H₅)] montrent une même structure caractérisée par une raie de faible intensité centrée à $g = 2,1$ et une raie fine, très intense centrée à $g = 1,99$. Dans ce domaine, le spectre de [FePc(SC₆H₄-pNO₂)] est mieux résolu ; en plus de la raie $g = 1,99$, il apparaît des raies à plusieurs valeurs de g (tableau III).

TABLEAU III : Valeur du tenseur g des complexes de la phthalocyanine de fer solides et en solution dans le chloronaphtalène

	Valeur du tenseur g							
	Spin fort S = 5/2				Spin faible S = 1/2			
					g ₁	g ₂	g ₃	
[FePc(CH ₃) ₂]	6,013 5,924	4,318 4,296	3,923	1,992 1,995		2,196 2,174		Solide solution
[FePc(SC ₆ H ₅) ₂]	6,107 5,922	4,295 4,295	3,908	1,994 1,994	2,312 2,285	2,171 2,191	1,954	Solide solution
[FePc(SC ₆ H ₄ -pNO ₂) ₂]	6,013 5,924	4,295 4,296	3,908	1,994 1,995	2,322 2,300	2,193 2,260	1,934 1,9588	Solide solution
[FePc(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂]	5,926 5,924	4,251 4,250	3,911	1,995 1,995		2,184 2,102	1,955	Solide Solution

3.5.2 - Spectres de solutions des complexes [FePc(SR)] dans le chloronaphtalène

Dans le domaine de g compris entre 3 et 6, il n'existe plus dans tous les spectres que deux raies centrées à g = 4 et g = 5,9 avec des intensités sensiblement égales pour [FePc(SCH₃)₂], [FePc(SC₆H₅)₂] et [FePc(SCH₂C₆H₅)₂], tandis qu'elles sont toutes de très faible intensité dans le spectre de [FePc(SC₆H₄-pNO₂)₂] (fig. 2).

La raie centrée à 3,9 n'apparaît plus. Dans la région de g = 2, les spectres de [FePc(SC₆H₅)₂], [FePc(SCH₂C₆H₅)₂] et [FePc(SCH₂C₆H₄-pNO₂)₂] montrent une structure résolue comportant plusieurs signaux. La qualité du spectre de la solution de [FePc(SCH₃)₂] ne permet pas d'observer une structure détaillée dans ce domaine, mais les raies notées dans le spectre du solide restent observables.

Dans les composés thiolates de porphyrine de fer, de leurs homologues macrocycles et dans les hémoprotéines, des états de spin faible S = 1/2, de spin intermédiaire S = 3/2, de mélange de spin S = 5/2, 3/2, S = 5/2, 1/2 ont été décrits à partir de données de magnétisme, de mesures de spectrométries Mössbauer et RPE [43,51,52].

FIGURE 1 : Spectre RPE des complexes [FePc(SR)] solides

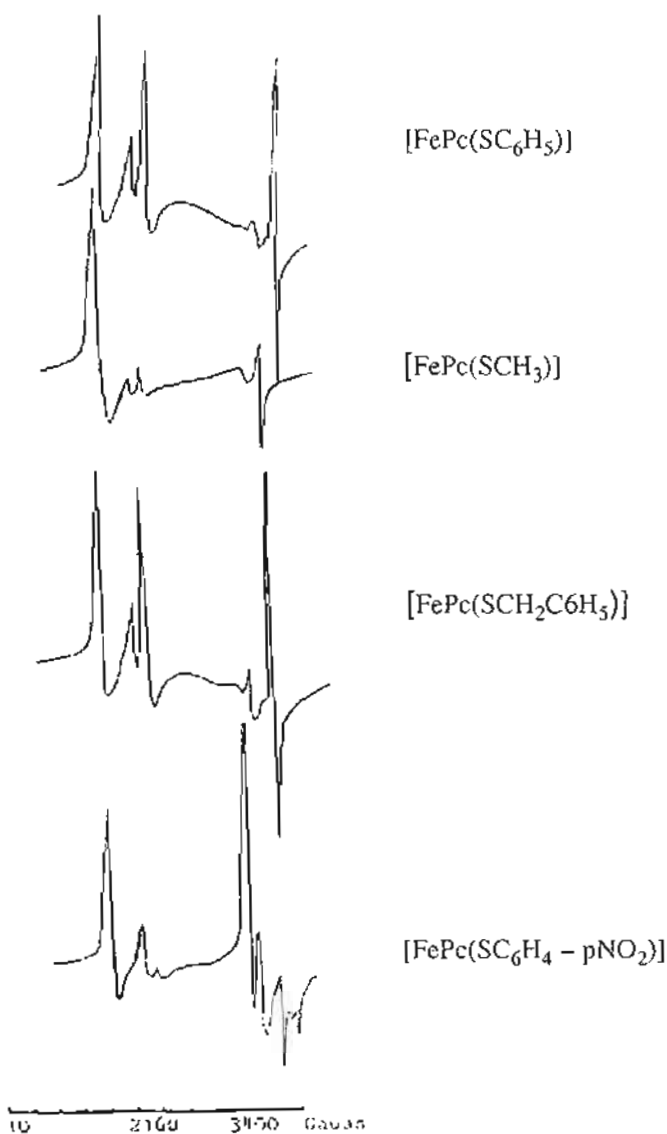
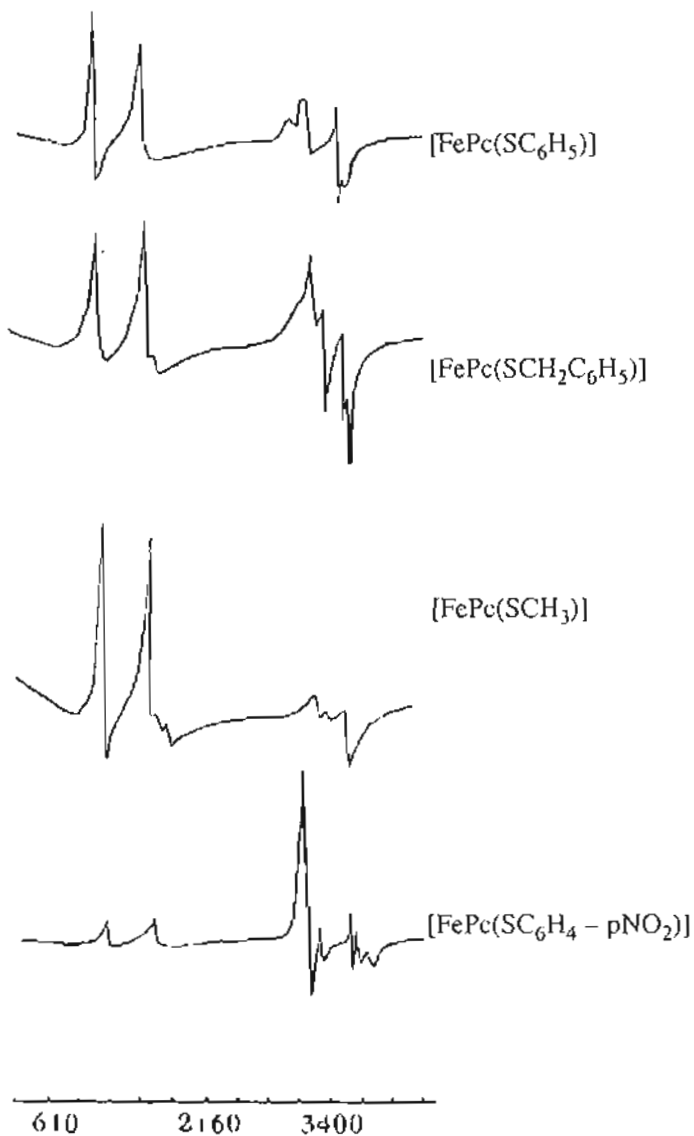


FIGURE 2 : Spectres RPE des complexes [FePc(SR)] en solution dans le chloronaphtalène



L'état de spin du fer généralement rencontré dans les complexes thiolates de porphyrine autre que l'état $S = 5/2$ est l'état de mélange de spin $S = 5/2, 1/2$. Tsaï et al.^[53] ont rapporté des valeurs de $g = 2,41, 2,26, 1,9$ et $g = 8,4, 1,8$ relevées du spectre RPE du cytochrome P_{450} de *Pseudomonas Putida* ; ces valeurs ont été interprétées comme indiquant la présence d'espèces comportant des états de spin $S = 5/2$ et $S = 1/2$. Des résultats analogues ont été obtenus par Sato et al sur le cytochrome P_{450} ^[54].

A la lumière de ce qui précède les spectres RPE des composés thiolates de la phthalocyanine de fer que nous avons préparés révèlent un mélange d'états de spin $S = 5/2$, caractérisé par les raies à $g = 5,9, 4$ et $S = 1/2$ caractérisé par les raies à $g_1 = 2,2, g_2 = 2,1$ et $g_3 = 1,95$ (figures 4 et 5, et tableau III). En observant les intensités relatives des raies, on peut voir que les spectres des poudres polycristallines présentent principalement les caractéristiques des spectres des composés d'état de spin $S = 5/2$ pour $[\text{FePc}(\text{SCH}_3)]$, $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ et $[\text{FePc}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ avec une distorsion rhombique plus accentuée dans les deux premiers et d'état de spin $S = 1/2$ pour $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2)]$ (figure 1). La raie à $g = 3,9$ observée dans les solides microcristallins provient d'un dédoublement de la raie à $g = 4$ dû à une distorsion rhombique dans le solide cristallin. Sato et al. ont déjà montré que l'empilement cristallin peut favoriser une telle distorsion ^[53].

Les spectres des solutions des $[\text{FePc}(\text{SR})]$ dans le chloronaphtalène confirment la présence des deux états de spin dans ces composés, l'état $S = 5/2$ étant majoritaire dans $[\text{FePc}(\text{SCH}_3)]$, et $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ et l'état $S = 1/2$ dans $[\text{FePc}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2)]$, tandis que dans le complexe $[\text{FePc}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ les deux états existent en quantité à peu près égale (figure 2). La distorsion rhombique est moins importante dans les solutions que dans les solides, ce qui est confirmée par la disparition de la raie à $g = 3,9$. Les composés $[\text{FePc}(\text{SR})]$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-pNO}_2$) sont des complexes pentacoordinés dans lesquels le fer est dans un état de mélange de spin $S = 5/2, 1/2$.

IV - CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons préparé et isolé sous forme solide [FePc(SCH₃)], [FePc(SCH₂C₆H₅)], [FePc(C₆H₄-pNO₂)] et [FePc(SC₆H₅)]. Ces composés sont stables à l'air.

La diffraction des rayons X de poudre nous a permis de mettre en évidence l'entité Fe-S ; l'existence de cette entité est confirmée par l'apparition de la bande de vibration $\nu_{\text{Fe-S}}$ à 345 cm⁻¹ dans le spectre infra-rouge.

L'analyse des résultats de spectrométrie électronique permet de justifier la structure [FePc(SR)] pour ces composés; ce sont des complexes pentacoordinés.

Les résultats de spectrométries Mössbauer et de résonance paramagnétique électronique amènent à proposer un mélange d'états de spin $S = 5/2$ et $S = 1/2$ pour le fer dans ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - DENT C. E., LINSTED R. P., LOWE A. R., *J. Chem. Soc. (1984)* 1033
- [2] - BARRET P. A., DENT C. E., LINSTED R. P., *J. Chem. Soc. (1936)* 1719-1738.
- [3] - ROBERTSON J. M., *J. Chem. Soc. (1940)* 36.
- [4] - KASUGA K., TSU TSUI M., *Coordination Chemistry Review (1980)* 32, 67-95.
- [5] - LEVER A. B. P., *Adv. Inorg. Radiochem. (1965)* 7, 28.
- [6] - OUÉDRAOGO G. V., MOSSOYAN-DÉNEUX M., BENLIAN D., *C. R Acad. Sc. Paris (1978)* t. 286 serie C, 517-520.
- [7] - TOMODA H., SAITO S., SHIRAISHI S., *Chem. Lett. (1983)* 313-316.

[8] - SCHÖLLORN B., GERMAIN J. P., PAULY A., MALEYSSON C., BLANC J. P., *Thin Solid Films* (1998) 326, 245-250.

[9] - GERMAIN J. P., PAULY A., MALEYSSON C., BLANC J. P., SCHÖLLORN B., *Thin Solid Films* (1998) 333, 235-239.

[10] - LEZNOFF C. C., LEVER A. B. P., *Phthalocyanines. Properties and Applications*, VCH publisher, Inc. (1993) vol. 2, (UK), Ltd.

[11] - KNÖR G., *Inorg. Chem.* (1996) 35, 7916-7918.

[12] - WAGNER R. W., SETH J., YANG S. I. KIM D., BOCIAN D. F., HOLTEN D., LINDSEY J. S., *J. Org. Chem.* (1998) 63, 5042-5049.

[13] - YANG S. I., LI J., CHO H. S., KIM D., BOCIAN D. F., HOLTEN D., LINDSEY J. S., *J. Mater. Chem.* (2000) 10, 283-296.

[14] - DÉCRÉEAU R., VIOLA A., HADJUR C., RICHARD M. J., JEUNET A., FAVIER A., JUILLARD M., *C. R. Soc. Biol.* (1997) 191, 639-657.

[15] - BAO Z., LOVINGER A. J., DODABALAPUR A., *Advanced Materials* (1997) 9, 42-44.

[16] - SHÖN J. H., KLOC C., BAO Z., BATLOGG B., *Advanced Materials* (2000) 20, 1539-1542.

[17] - PIETRO W. J., *Advanced Materials* (1994) 6, 239-242.

[18] - HONEYBOURNE C. L., *J. Chem. Education* (2000) 77, 338-343.

[19] - CRONE B., DODABALAPUR A., LIN Y. Y., FILAS R. W., BAO Z., LADUCA A., SARPESHKAR R., KATZ H. E. LI W., *Nature (London) Layer-Scale complementary integrated circuits based on organic transistors* (2000) 403, 521-523.

[20] - GUILLAUD G. BEN CHAABANE R., GAMOUDI M., *L'onde Electrique* (juillet- août 1994) 74, N° 4.

[21] - HADASCH A., *Oxydation biomimétique, Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 24 Février 1999.*

[22] - TURDEAN G. POPESCU I., ONICIU L., *Revue Roumaine de Chimie* (1998) 43, 203-208.

[23] - JONES J. G., TWIGG M. V., *Inorg. Chem.* (1969) 8, 2120.

[24] - STYNES D.V., JAMES B. R., *J. Am. Chem. Soc.* (1974) 96, 2733.

[25] - LEXA D., REIX M., *J. Chem. Phys.* (1974) 71, 511-516.

[26] - GOUTERMAN M., in *Porphyrins*, vol. 3, Ed. Dolphin D., Academic, 1978, New York.

[27] - HOARD J. L., in *Porphyrins and metalloporphyrins*, Ed. K. M. Smith, Elsevier North Holland, 1975, New York.

[28] - AXE F. U., FLOWERS C., LOEW C. H., WALEH A., *J. Am. Chem. Soc.* (1989) 111, 7333-7339.

[29] - CHANG C. H., DOLPHIN D., *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, 5948-5950.

[30] - DANCE I. G., *Polyhédron*, (1986) 5, 1037.

[31] - BLOWER P. G., Dilworth J. R., *Coord. Chem. Rev.* (1987) 76, 121.

[32] - CULLIS C. F., TRIMM D. L., *Disc. Farad. Soc.* (1968) 46, 144.

[33] - KUNDO N. N., KEIER N. P., *Russ. J. Phys. Chem.* (1968) 42, 707.

[34] - TANG S. C., KOCH S., PAPAETHYMIU G. C., FONER S., *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 98, 2414-2433.

[35] - KOBAYASHI T., KURSKAWA F., UYEDA N., SUITO E., *Spectrochim. Acta* (1970) 26 A, 1305-1311.

[36] - KALZ W., HOMBORG H., *Z. Naturforsch* (1983) 38 b, 470-484.

[37] - SIDOROV A. N., KOLLYAR F. P., *Opt. Spectr.* (1961) 11, 92-96.

[38] - KROENKE W. J., KENNEY M. E., *Inorg. Chem.* (1964) 3, 696-698.

- [39] - NALWA H. S., VASUDEVAN P., *J. Mater Sci Lett.* (1985) 4, 943-947.
- [40] - SOCRATES C., *Infrared Characteristic Group Frequences*, 2nd Ed. Wiley, Interscience Publication, 1980.
- [41] - TERZIAN G., MOUBARAKI B., MOSSOYAN-DENEUX M., BENLIAN D., *Spectrochim. Acta* (1989) 45a, 675 – 677.
- [42] - MORAZZONI F., CARIATI F., MICERA G., *Spectrochim. Acta*, (1980) 36 A, 867.
- [43] - COLLMAN J. P., SORRELL T. N., HOFFMAN B. M., *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, 613-614.
- [44] - KOCH S., TANG S. C., HOLM R. H., FRANKEL R. B., *J. Am. Chem. Soc.* (1975), 915-916.
- [45] - KOCH S., TANG S. C., HOLM R. H., FRANKEL R. B., *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, 916-918.
- [46] - BAYO K., SABA A., OUÉDRAOGO G. V., TERZIAN G, BENLIAN D., *J. Mol. Struct.* (1992) 271, 19-26.
- [47] - OUÉDRAOGO G. V., MORE C., RICHARD Y., BENLIAN D., *Inorg. Chem.* (1981) 20, 4387- 4393.
- [48] - MATHUR S. C., SINGH J., *Inter J. of Quantum Chem.* (1978) 4, 57-82.
- [49] - OUÉDRAOGO G. V., *Thèse d'Etat, Université de Marseille*, 1981.
- [50] - CALDERAZZO F., PAMPALONI G., VITALI D., COLLAMATI I., DESSY G., FARES V., *J. Chem. Soc. Dalton* (1965) 1990.
- [51] - MOUBARAKI B., *Thèse de Doctorat, Université de Marseille*, 1989.
- [52] - MC CANN S. W., WELLS F. V., WICHMAN H., SORRELL T. N., COLLMAN J. P., *Inorg. Chem.* (1980) 19,, 621-628.

[53]- TSAI R., YU C. A., GUNSALUS, PEISACH J., BLUMBERG W., ORME-JOHNSON W. H., BEINERT H., *Proc, N. A. S.*, (1970) 66,, 1157-1163.

[54] - SATO M., KON H., KUMAKI K., NEBERT D. W., *Bioch. et Biophys. Acta* (1977) 498, 403-421.