Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

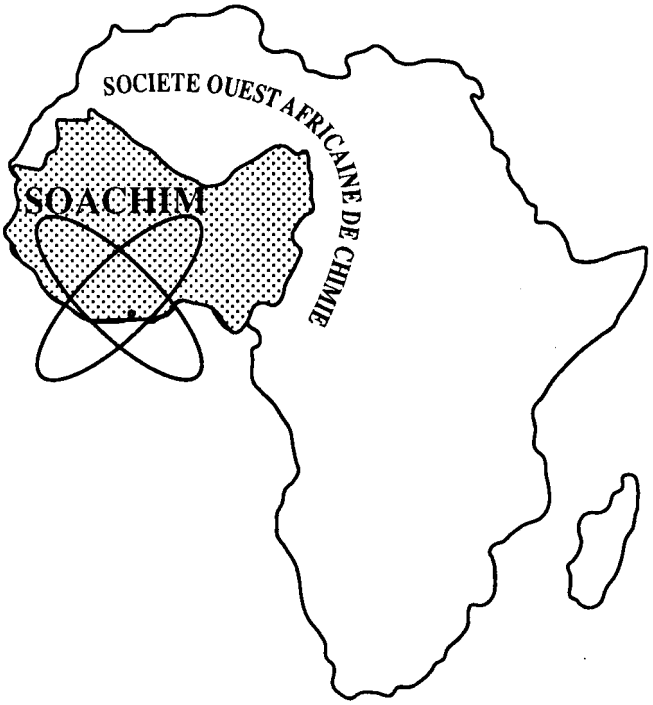
J. Soc. Ouest-Afr. Chim.

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

16è Année, Juin 2011, N° 031



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

Étude d'une série de phtalocyanines de cobalt et de zinc par électrochimie

Seydou Ouedraogo[1], Mabinty Bayo-Bangoura[1], Karifa Bayo[1*], Boubié Guel[2]

et Paul-Louis FABRE[3]

1 : Laboratoire de Chimie de Coordination, URF/SEA, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso,

2 : Laboratoire de Chimie Physique et d'Électrochimie, URF/SEA, Université de Ouagadougou,

03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso,

3: Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS 5503, Bât. 2 R 1118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09, France

(Reçu le 14/02/2011 – Accepté après corrections le 27/06/2011)

Résumé : Nous avons préparé une série de complexes de la phtalocyanine (Pc) : CoPc, $CoPcF_8$, biCoPc, F_{12}biCoPc, ZnPc, $ZnPcF_8$, biZnPc et F_{12}biZnPc. Ces composés ont été étudiés par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux dans le DMSO. Cette étude a permis de proposer des mécanismes au cours des processus de réduction. Les résultats mettent en évidence une corrélation entre la nature des substituants à la périphérie des composés, la nature du métal et les processus de réduction.

Mots-clés : cobalt, zinc, phtalocyanine, mononucléaire, binucléaire, voltammétrie cyclique**.**

Study of a series of zinc and cobalt phthalocyanines by electrochemistry

Summary: We have prepared a series of phthalocyanine (Pc): CoPc, $CoPcF_8$, biCoPc, F_{12}biCoPc, ZnPc, $ZnPcF_8$, biZnPc and F_{12}biZnPc. These compounds have been studied by cyclic voltammetry at a glassy carbon electrode in DMSO. This study allowed proposing mechanisms for reduction processes. The results highlight a correlation between the nature of substituents at the periphery of the compounds, the nature of the metal and reduction processes.

Keywords: cobalt, zinc, phthalocyanine, mononuclear, binuclear, cyclic voltammetry.

[*] Auteur de correspondance : Karifa Bayo

E-mail: karifabayo@yahoo.fr

1. Introduction

Les métallophtalocyanines (MPcs) sont des macrocycles organométalliques qui résultent de la cyclotétramérisation du phtalonitrile ou de l'anhydride phtalique en présence d'un métal [1, 2]. Elles ont une structure proche de celle des porphyrines naturelles où des ponts méthènes remplacent les ponts aza (**Figure 1**).

Ces complexes ont une structure plane et un système π étendu qui leurs confèrent de nombreuses propriétés caractéristiques. On peut citer leur couleur intense, leurs activités oxydoréductrices, leur conductivité [3,4]. De plus, ils sont non-toxiques et stables à haute température. Les métallophtalocyanines sont généralement peu solubles dans les solvants ordinaires ; ce qui rend leur étude difficile. Pour remédier à cela, de nombreuses études ont proposé la variation du métal, la substitution des hydrogènes à la périphérie par d'autres éléments ou par des groupements d'éléments. Ces modifications structurales permettent d'une part, une amélioration notable de la solubilité et d'autre part d'importantes modulations de leurs propriétés physico-chimiques [5-7]. De nos jours, elles font l'objet de nombreux travaux dans les domaines de l'électronique moléculaire [8, 9], des nanosciences [10], de la thérapie du cancer [11, 12], de l'électrocatalyse [13] et de la conversion de l'énergie solaire [14].

De nombreuses applications, telle que la conception d'électrocatalyseurs et de supports à coloration électrochimique, nécessitent une meilleure compréhension des processus d'oxydoréduction de ces complexes. C'est ce qui justifie les nombreuses études électrochimiques et spectroélectrochimiques sur les complexes de métallophtalocyanines [15- 18].

Les bimétallophtalocyanines, que nous étudions dans ce travail, sont constituées d'un système aromatique formé de deux cycles plans, reliés latéralement par un noyau benzénique (**Figure 2**).

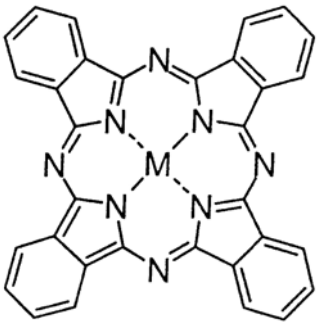


Figure 1 : la métallophtalocyanine

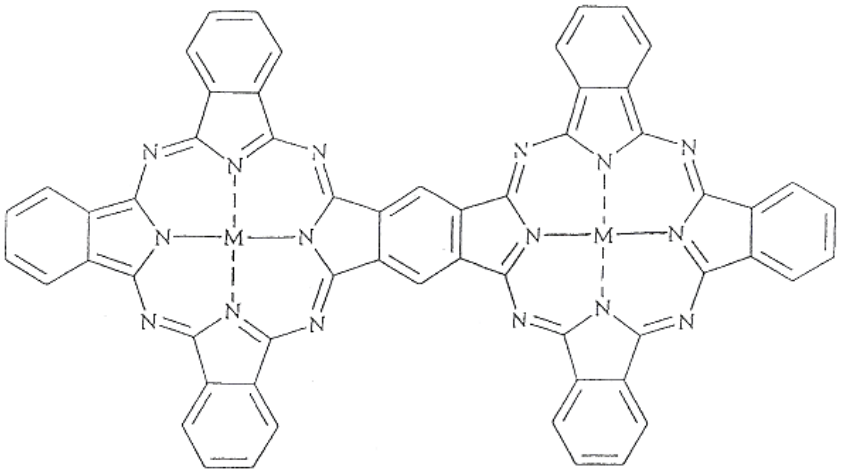


Figure 2 : la bimétallophtalocyanine (M = métal)

Les travaux publiés à ce jour sur ces complexes n'ont pas encore définitivement élucidé le comportement de ces composés lors des transferts et des transitions électroniques. En effet KOBAYASHI et coll [19] en étudiant des bimétallophtalocyanines de zinc et de cobalt substituées à la périphérie par des groupements trinéopentoxy ont monté qu'il existe une forte interaction des deux macrocycles du binucléaire se traduisant par la formation de complexes à valences mixtes lors des transferts électroniques. Par ailleurs, BAYO et coll [6, 20] à travers une étude comparée de bimétallophtalocyanine de zinc, biZnPc et sa dérivée substituée, F_{12}biZnPc propose une corrélation entre la nature des substituants et les interactions des deux cycles du binucléaire. En somme, la question de savoir, si les deux cycles se comportent indépendamment l'un de l'autre lors des transferts et des transitions électroniques ou s'ils fonctionnent comme un seul système, reste posée. Le présent travail vise à apporter une contribution à la résolution du problème sus cité. La démarche consistera à préparer les complexes CoPc, $CoPcF_8$, biCoPc, F_{12}biCoPc, ZnPc, $ZnPcF_8$, biZnPc, F_{12}biZnPc et à faire une étude comparée des résultats de la voltammétrie cyclique sur ces composés.

2. Partie expérimentale

Les réactifs, de pureté commerciale, ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants sont de grade spectrométrique.

2.1. Préparation des échantillons

Les métallophtalocyanines (MPcs) sont généralement obtenues par réaction entre une mole de métal ou de sel de métal et quatre moles de phtalonitrile ou d'anhydride phtalique. La réaction peut se faire par voie sèche dans un four (mélange réactionnel chauffé dans un four tubulaire) ou par voie humide (mélange réactionnel chauffé au reflux d'un solvant à point d'ébullition élevé) [1, 2].

Les bimétallophtalocyanines (biMPcs) sont obtenues par réaction entre deux moles de métal ou sel de métal, six moles d'anhydride phtalique et une mole d'anhydride 1,2,4,5-tétracarboxybenzène .

Pour les synthèses, nous avons utilisé la voie humide ; cette voie a été beaucoup affinée dans notre laboratoire [6, 20]. Toutes les espèces préparées ont été caractérisées par leurs spectres UV-visible et IR ; nos résultats sont conformes à ceux de la littérature [6, 20, 21].

2.2. Électrochimie

Les voltammogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat Autolab (Eco chemie B.V Utrecht, The Netherlands) contrôlé par un ordinateur utilisant le logiciel GPES version 4.9. La cellule électrochimique est une cellule (10 cm^3) à trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux (disque de diamètre 1 mm), une contre électrode en fil de platine et une pseudo-référence en fil d'argent. Le couple ferrocenium/ferrocène (Fc^+/Fc) est utilisé comme référence interne. Son potentiel est de 0,574 V par rapport à la pseudo-référence. Sachant que le potentiel du couple Fc^+/Fc dans le DMSO est de 0,50V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), la pseudo-référence utilisée est donc calibrée à - 0,074V/ECS.

Les mesures sur les complexes ont été réalisées dans le DMSO à une concentration de 5.10^{-4} M en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) utilisé comme sel de fond à une concentration de 10^{-1} M. Les mesures sont faites après un barbotage d'argon pendant 15 minutes afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le courant d'argon est maintenu au dessus de la solution pendant la mesure.

3. Résultats et discussion

Les **figures 3, 4 et 5** indiquent des exemples de voltammogrammes représentatifs du comportement électrochimique des complexes de la série du cobalt et de la série du zinc dans le DMSO.

L'analyse qualitative de ces voltammogrammes enregistrés a révélé, pour tous les complexes étudiés dans le DMSO, la présence de trois pics successifs de réduction R_i (i = 1, 2, 3) auxquels correspondent les pics d'oxydation O_i (i = 1, 2, 3). Il est aisé de noter l'augmentation de la hauteur des pics de réduction avec la vitesse de balayage. La **figure 6** qui est la représentation graphique de cette hauteur en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, présente une bonne corrélation linéaire dans le cas du complexe ZnPc. On obtient des résultats similaires avec l'ensemble des complexes étudiés.

Les potentiels d'oxydoréduction $E_{1/2}$ correspondant à chaque couple O_i/R_i sont indiqués dans les **tableaux I et II**. Par ailleurs, pour chacun de ces couples, une étude quantitative a permis d'évaluer les paramètres suivants : ΔE_P la différence de potentiels entre le pic cathodique (Epc) et le pic anodique (Epa), $\Delta E_{1/2}$ la différence de potentiels entre la première et la deuxième réduction ou entre la deuxième et la troisième réduction. Le rapport des intensités des pics anodique et cathodique est noté Ipa/Ipc. Ces paramètres sont consignés dans les **tableaux I et II**.

Ces tableaux révèlent que les différences de potentiels ΔEp entre le pic anodique et le pic cathodique varient de 39 mV à 160 mV avec des vitesses de balayage allant de 100 mV à 1 V. Quant aux rapports I_{pa}/I_{pc}, ils varient entre 0,40 et 1,22. En ce qui concerne les potentiels de réductions leurs valeurs augmentent dans les espèces substituées par du fluor par rapport à celles des espèces non substituées dans la série du cobalt. Dans la série du zinc l'introduction des atomes de fluor diminue considérablement le premier potentiel de réduction, augmente ceux de la deuxième et de la troisième réduction.

L'analyse des résultats, effectuée en se basant sur certaines données de la littérature, apporte une contribution significative à l'étude des transferts électrochimiques sur ces complexes. D'une manière générale, la littérature rapporte que les voltammogrammes de la phtalocyanine de zinc, ZnPc et de ses dérivées substituées, enregistrés sur une électrode de platine présentent deux pics de réduction bien résolus [20, 22, 23]. Cependant, quelques études effectuées sur des complexes mononucléaires de zinc substitués sur une électrode de platine ont révélé trois pics de réduction [15, 24] ; mais la proximité entre le deuxième et le troisième pic et leur mauvaise résolution amène les auteurs à conclure que l'un des deux derniers pics correspond à la réduction de l'espèce, l'autre correspondant à la même réduction de l'espèce qui est cette fois-ci sous forme d'agrégat. Une étude des complexes ZnPc et $ZnPcF_8$, effectuée dans notre laboratoire sur une électrode de platine, a mis en évidence deux processus de réductions successives [20]. L'utilisation du carbone vitreux comme électrode de travail, dans les mêmes conditions expérimentales, nous a permis de mettre en évidence un troisième pic de réduction bien séparé et bien résolu autour de -1,984 V/ECS pour ZnPc et -1,934 V/ECS pour $ZnPcF_8$. Ce troisième pic de réduction est observable dans les voltammogrammes de tous les complexes étudiés dans ce travail. Des travaux antérieurs il ressort que, pour des complexes à métal non électroactrif, la valeur $\Delta E_{1/2}$ entre la première et la deuxième réduction est d'environ 0,4 V tandis qu'elle est de l'ordre de 0,80 V pour des phtalocyanines à centre métallique électroactif [22, 25].

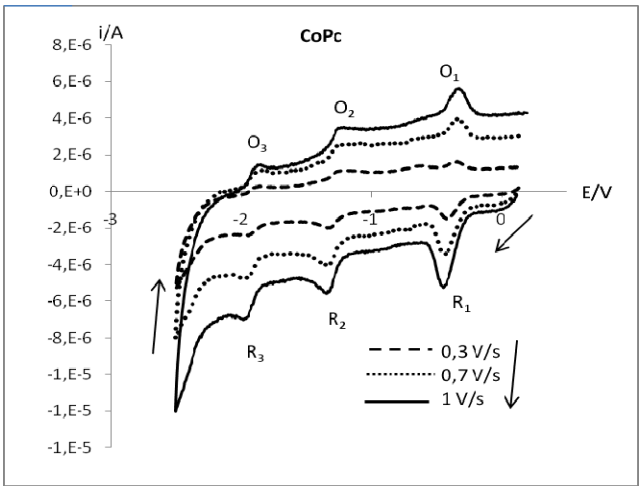


Figure 3 : voltammogrammes de CoPc dans l'électrolyte l'électrolyte support (DMSO 5.10^{-4} M + Bu_4NPF_6 10^{-1} M). (Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : pseudo-référence en fil d'argent, vitesses de balayage : 0,3 V/s ; 0,7 V/s et 1 V/s)

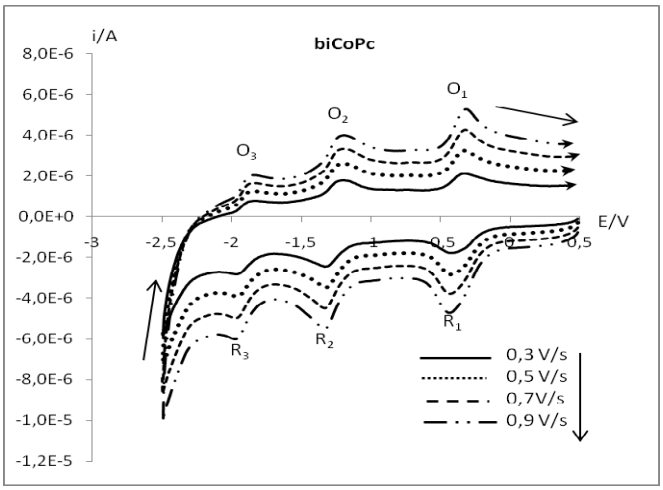


Figure 4 : voltammogrammes de biCoPc dans l'électrolyte support (DMSO 5.10^{-4} M + Bu_4NPF_6 10^{-1} M). (Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : pseudo-référence en fil d'argent, vitesses de balayage : 0,3V/s ; 0,5 V/s ; 0,7 V/s et 0,9 V/s)

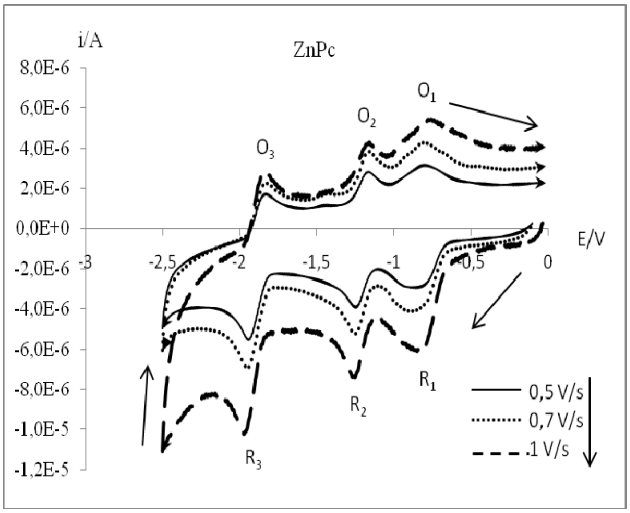


Figure 5 : voltammogrammes de ZnPc dans l'électrolyte support (DMSO 5.10^{-4} M + Bu_4NPF_6 10^{-1} M). (Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : pseudo-référence en fil d'argent, vitesses de balayage : 0,5 V/s ; 0,7 V/s et 1 V/s).

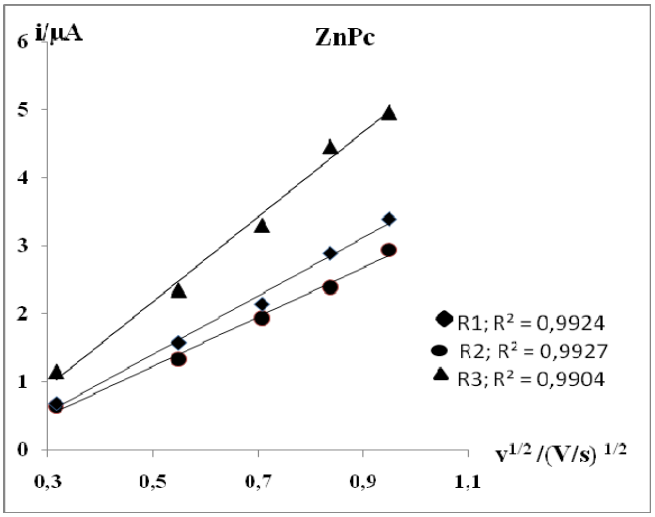


Figure 6 : courbes de corrélation entre l'intensité des pics cathodiques des trois réductions successives R_1, R_2, R_3 de ZnPc et la racine carrée de la vitesse de balayage (R^2 coefficient de corrélation linéaire).

Dans la série du cobalt, la différence de potentiels $\Delta E_{1/2}$ (0,9 V) entre la première et la deuxième réduction de chaque complexe montre, en nous appuyant sur ce qui précède, que la première réduction a lieu sur le cobalt. La deuxième et la troisième réduction, dont les vagues sont séparées par $\Delta E_{1/2}$ variant entre 0,572 V et 0,653 V (**Tableau I**), montrent que ces réductions s'effectuent sur le macrocycle. En ce qui concerne la série du zinc, métal « d^{10} », la différence de potentiels $\Delta E_{1/2}$ entre la première et la deuxième réduction varie entre 0,18 V et 0,42 V. Ces valeurs montrent que la première réduction s'effectue sur le macrocycle[22]. La deuxième et la troisième réduction se font également sur le

macrocycle, en témoigne la valeur de $\Delta E_{1/2}$ variant de 0,61 V à 0,84 V. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [22, 24] et apportent des données nouvelles, notamment le troisième potentiel de réduction des espèces ZnPc et $ZnPcF_8$. Pour apprécier le mécanisme de transfert électronique, nous avons procédé à l'analyse des paramètres quantitatifs.

Les différences de potentiels ΔEp entre le pic anodique et le pic cathodique consignées dans les deux tableaux, varient de 39 mV à 160 mV avec des vitesses de balayage allant de 100 mV à 1 V. Quant aux rapports I_{pa}/I_{pc}, ils varient entre 0,40 et 1,22. Pour élucider le caractère réversible des différents couples, nous avons enregistré le voltammogramme du couple Fc^+/Fc connu pour sa réversibilité, à une vitesse de balayage de 1 V/s.

Tableau I : données électrochimiques des complexes de cobalt

Complexes	Vitesse (V/s)	Couples	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	I_{pa}/I_{pc}
CoPc	1,0	O_1/R_1	-0,461	0,125	-	**0,40**
		O_2/R_2	-1,353	0,137	0,892	0,79
		O_3/R_3	-1,990	0,137	0,637	0,83
CoPc	0,5	O_1/R_1	-0,460	0,060	-	0,77
		O_2/R_2	-1,352	0,067	0,892	0,89
		O_3/R_3	-1,990	0,137	0,638	0,83
CoPc	0,1	O_1/R_1	-0,460	0,097	-	0,48
		O_2/R_2	-1,351	0,107	0,890	0,79
		O_3/R_3	-1,990	0,137	0,638	0,85
biCoPc	1,0	O_1/R_1	-0,452	0,097	-	0,85
		O_2/R_2	-1,325	**0,160**	0,873	0,97
		O_3/R_3	-1,978	0,140	0,653	0,88
$CoPcF_8$	1,0	O_1/R_1	-0,299	0,063	-	0,42
		O_2/R_2	-1,205	0,063	0,906	0,66
		O_3/R_3	-1,777	0,093	0,572	0,56
$CoPcF_8$	0,3	O_1/R_1	-0,290	0,061	-	0,94
		O_2/R_2	-1,204	0,063	0,906	0,88
		O_3/R_3	-1,776	0,073	0,572	0,93
F_{12}biCoPc	1,0	O_1/R_1	-0,321	0,049	-	**1,22**
		O_2/R_2	-1,229	**0,039**	0,908	0,68
		O_3/R_3	-1,801	0,088	0,572	1,13

ΔEp (V/ECS) = Epa – Epc, $E_{1/2}$(V/ECS) = (Epa+Epc)/2, O_i/R_i (i = 1, 2, 3) : couple oxydant/réducteur, vitesses de balayage : 0,1 V/s ; 0,3 V/s ; 0,5 V/s et 1 V/s, électrode de travail : carbone vitreux.

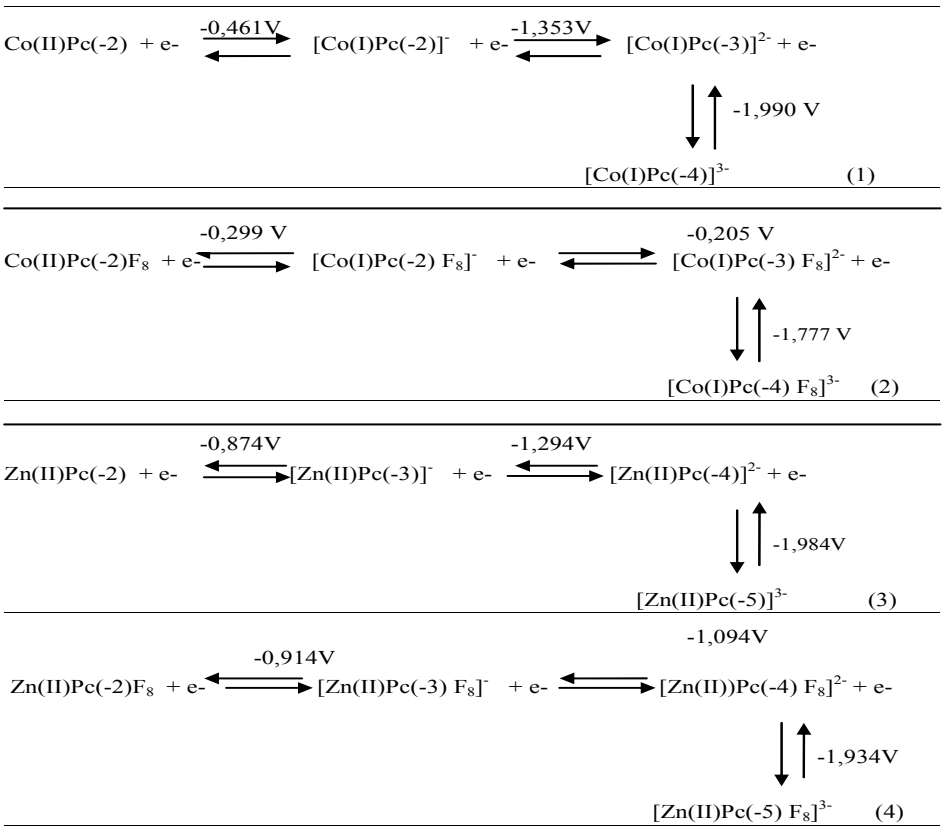
Nous obtenons une différence de potentiels ΔEp moyen de 171 mV. Cette valeur, en vertu de la réversibilité parfaite du couple Fc^+/Fc, suggère des transferts électroniques réversibles pour les complexes étudiés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la courbe de corrélation entre l'intensité du pic cathodique et la racine carrée de la vitesse de balayage. La **Figure 6** montre un exemple d'une telle courbe dans le cas du complexe ZnPc. Avec tous les complexes des deux séries étudiées, nous avons obtenu des courbes similaires. La linéarité de la courbe conforte l'hypothèse de la réversibilité. Elle montre aussi que les transferts électroniques sont rapides, sans réaction secondaire couplée et sans adsorption ; les réactions sont sous le contrôle de la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode de travail [22, 25]. Il faut préciser cependant qu'avec les mononucléaires, le rapport I_{pa}/I_{pc} du couple O_1/R_1, reste faible à certaines vitesses de balayage. C'est le cas par exemple de la vitesse 1 V/s.

Tableau II : données électrochimiques des complexes de zinc

Complexes	Vitesse (V/s)	Couples	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	I_{pa}/I_{pc}
ZnPc	1,0	O_1/R_1	-0,874	0,050	-	**0,45**
		O_2/R_2	-1,294	0,102	0,42	0,63
		O_3/R_3	-1,984	0,127	0,69	0,67
ZnPc	0,5	O_1/R_1	-0,874	0,057	-	0,47
		O_2/R_2	-1,292	0,100	0,42	0,73
		O_3/R_3	-1,983	0,120	0,69	0,62
ZnPc	0,1	O_1/R_1	-0,874	0,059	-	0,79
		O_2/R_2	-1,293	0,099	0,42	0,83
		O_3/R_3	-1,984	0,107	0,69	0,88
biZnPc	1,0	O_1/R_1	-0,744	0,078	-	0,86
		O_2/R_2	-1,344	0,063	0,40	0,81
		O_3/R_3	-1,954	**0,048**	0,61	0,68
$ZnPcF_8$	1,0	O_1/R_1	-0,914	**0,136**	-	0,42
		O_2/R_2	-1,094	0,056	0,18	0,69
		O_3/R_3	-1,934	0,102	0,84	0,80
$ZnPcF_8$	0,7	O_1/R_1	-0,913	**0,136**	-	0,77
		O_2/R_2	-1,094	0,066	0,18	0,89
		O_3/R_3	-1,935	0,082	0,84	0,80
F_{12}biZnPc	1,0	O_1/R_1	-0,944	0,080	-	**1,06**
		O_2/R_2	-1,164	0,063	0,22	0,97
		O_3/R_3	-1,934	0,063	0,77	0,93

ΔEp (V/ECS) = Epa – Epc, $E_{1/2}$(V/ECS) = (Epa+Epc)/2, O_i/R_i (i = 1, 2, 3) : couple oxydant/réducteur, vitesse de balayage : 0,1 V/s ; 0,5 V/s ; 0,7 V/s et 1 V/s, électrode de travail : carbone vitreux.

Dans les deux séries, nous avons examiné l'influence des atomes de fluor par une approche comparative des paramètres électrochimiques à la vitesse de balayage de 1 V/s. L'effet de la substitution sur les complexes $CoPcF_8$, $F_{12}biCoPc$, $ZnPcF_8$, et $F_{12}biZnPc$ a été exploré par le biais de l'étude comparée avec leur homologues non substitués CoPc, biCoPc, ZnPc et biZnPc. De cette étude, il ressort que les potentiels de réduction de $CoPcF_8$ (-0,299 V, -1,205 V et -1,777 V) sont supérieurs à ceux de CoPc (-0,461 V, -1,353 V et -1,990 V). Ces valeurs montrent que l'introduction des atomes de fluor facilite les réductions successives du complexe. Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction du complexe $F_{12}biCoPc$ comparativement à ceux de biCoPc traduisent les mêmes conclusions. Ce phénomène est attribué à l'effet électroattracteur du fluor, qui en diminuant de façon notable la densité électronique du macrocycle les rendent plus accepteurs d'électrons [20, 23, 26]. En ce qui concerne la série du zinc, les espèces ZnPc et $ZnPcF_8$ se réduisent respectivement aux trois potentiels -0,874V, -1,294V, -1,984V et -0,914V, -1,094V, -1,934V. Ces valeurs montrent que les atomes de fluor rendent plutôt la première réduction difficile et facilitent les deux autres. Ces constats ont été également observés avec le binucléaire substitué $F_{12}biZnPc$ (**Tableau II**). Ce phénomène peut être lié à la nature du métal ou plutôt à une contribution des atomes de fluor par effet mésomérique électrodonneur lors de la première réduction. La deuxième et la troisième réduction sont plus faciles (**Tableau II**) et s'expliqueraient par un effet électroattracteur des atomes de fluor. Les travaux antérieurs sur les métallophtalocyanines mononucléaires ont montré que leurs processus d'oxydoréduction sont toujours monoélectroniques [22-25, 27, 28], ce qui nous permet de proposer pour les trois réductions successives, les mécanismes monoélectroniques suivants :



Dans le but d'apprécier l'ampleur de la délocalisation de la densité électronique sur le macrocycle binucléaire, nous avons procédé à une analyse qualitative des voltammogrammes des mononucléaires comparativement à ceux des binucléaires. La **Figure 7** est un exemple de superposition du voltammogramme du mononucléaire à celui du binucléaire.

La biphtalocyanine de cobalt, biCoPc, présente un voltammogramme quasi-superposable à celui du mononucléaire CoPc (**Figure 7**). Elle se réduit successivement au cours de trois processus réversibles aux potentiels respectifs : -0,452 V, -1,325 V et -1,978 V. Les similitudes, notamment les différences de potentiels $\Delta E_{1/2}$ (0,892 V et 0,637 V pour CoPc ; 0,873 V et 0,653 V pour biCoPc), font penser que les deux métaux du binucléaire se réduisent simultanément au cours de la première réduction tandis que la deuxième et la troisième auraient lieu simultanément sur les deux macrocycles. Les potentiels d'oxydoréduction de l'espèce biCoPc (-0,452 V, -1,325 V et -1,978 V) sont légèrement supérieurs à ceux du mononucléaire CoPc (-0,461 V, -1,353 V et -1,990 V) et traduisent des réductions plus faciles du binucléaire. Ce constat s'expliquerait par une délocalisation significative de la densité électronique sur l'ensemble de la molécule entrainant ainsi un abaissement des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires [19, 29]. En ce qui concerne les dérivés substitués du cobalt, les différences de potentiels $\Delta E_{1/2}$ (0,906 V et 0,572 V pour $CoPcF_8$, 0,908 V et 0,572 V pour F_{12}biCoPc) sont quasi-identiques, ce qui milite en faveur des transferts diélectroniques à chaque réduction de l'espèce F_{12}biCoPc. Lorsque nous comparons les potentiels de réduction de $CoPcF_8$ (-0,299 V, -1,205 V et -1,777 V) à ceux du binucléaire F_{12}biCoPc (-0,321V, -1,229V et -1,801V), c'est le mononucléaire qui se réduit plus facilement. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une atténuation de la délocalisation de la densité électronique sur la molécule binucléaire due à la substitution. Ces observations présagent que les atomes de fluor induisent un fonctionnement quasi-indépendant des deux cycles du binucléaire.

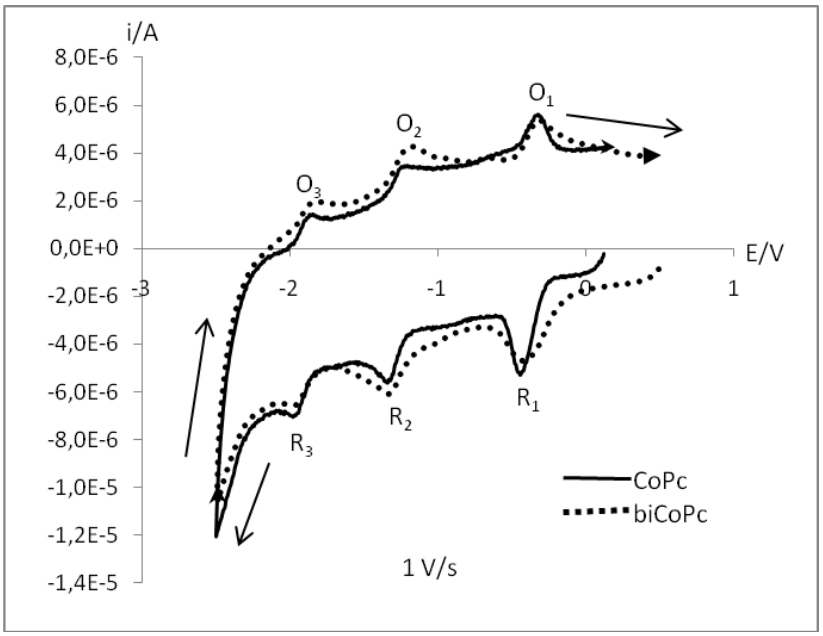


Figure 7 : voltammogrammes de CoPc et de biCoPc, chacune dans l'électrolyte support (DMSO 5.10^{-4} M + Bu_4NPF_6 10^{-1} M).

(Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : pseudo-référence en fil d'argent, vitesse de balayage : 1 V/s

Aux transferts diélectroniques suggérés, nous proposons les mécanismes ci-dessous.

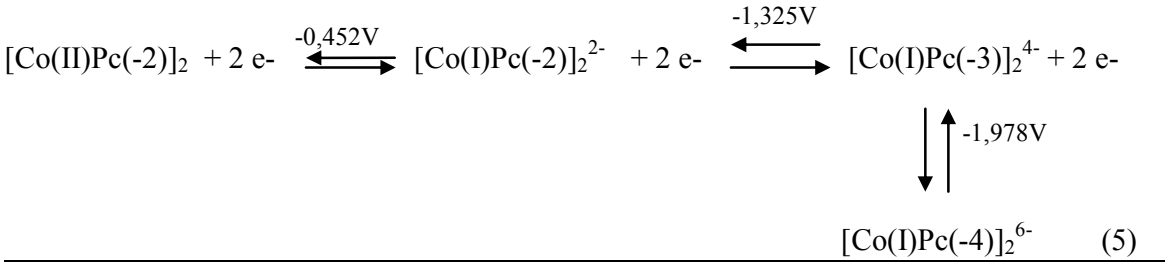
En ce qui concerne la série du zinc, la biphtalocyanine de zinc, biZnPc, présente un voltammogramme peu exploitable. Les valeurs exactes des différents paramètres ont été déterminées à partir des données numériques ayant servi au tracé. Elle se réduit successivement au cours de trois processus réversibles aux potentiels -0,944V ; -1,344V et -1,954V, le macrocycle étant le siège de toutes les réductions. A la différence de biCoPc, seul le premier potentiel de réduction de biZnPc est supérieur à celui de ZnPc. La comparaison des premiers potentiels de réductions de $ZnPcF_8$ (-0,914V) et de F_{12}biZnPc (-0,944V) montre que contrairement aux composés non substitués, c'est plutôt le premier potentiel de F_{12}biZnPc qui est inférieur de 30 mV à celui de $ZnPcF_8$. L'inversion du phénomène à l'instar de la série du cobalt montre une influence plus importante des atomes de fluor. Ces résultats confirment ceux obtenus en UV-visible. Des études spectroélectrochimiques sur la série du zinc ont abouti à des conclusions similaires [20].

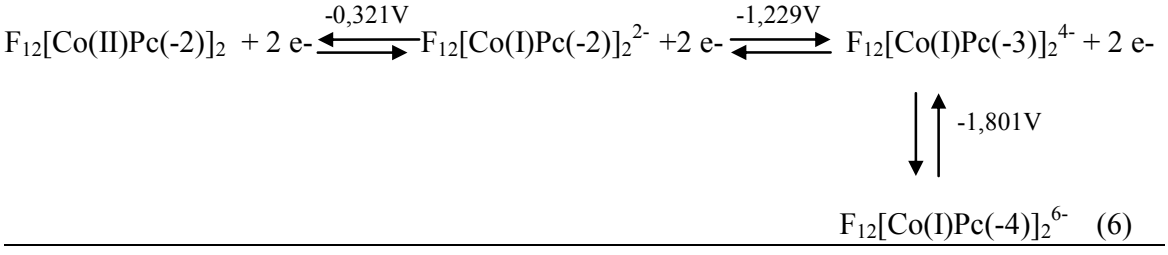
4. Conclusion

La voie de synthèse que nous avons choisi nous a permis d'obtenir et d'isoler sous forme solide les complexes CoPc, $CoPcF_8$, biCoPc, F_{12}biCoPc, ZnPc, $ZnPcF_8$, biZnPc et F_{12}biZnPc. Ils ont tous été identifiés par leurs spectres IR et UV-visibles.

Le choix de l'électrode de carbone vitreux, comme électrode de travail, nous a permis de confirmer les résultats de travaux antérieurs et d'apporter des données nouvelles. En travaillant dans les mêmes conditions expérimentales que K. Bayo, l'électrode de carbone a permis de mettre en évidence un troisième potentiel de réduction non observable avec l'électrode de platine. Nous obtenons le même résultat dans tous les complexes que nous avons étudiés. Tous les transferts électroniques sont réversibles avec un courant de réduction sous contrôle difusionnel.

Si l'analyse de nos résultats confirme la nature monoélectronique des transferts dans la série des complexes du zinc, elle met en évidence une situation





différente dans les complexes du cobalt. Les transferts sont monoélectroniques dans CoPc et CoPcF8 tandis que nos résultats militent en faveur de transferts biélectroniques pour biCoPc et F12biCoPc. Le fait que le métal soit le siège des premières réductions pourrait être à l'origine de ce phénomène que nous étudions pour la première fois. L'analyse de nos résultats actuels associés à ceux de la littérature nous permet de proposer que la délocalisation du système π sur l'ensemble de la molécule, dans les espèces binucléaires, n'est pas systématique. Elle serait contrôlée par la nature du métal et des substituants à la périphérie. Ces deux facteurs contrôleraient aussi les processus d'oxydoréduction au niveau de celles-ci.

Remerciements *: ce travail a été réalisé avec le soutien du projet ISP/IPICS/BUF:02 Uppsala (Suède) et du réseau FRI-Or (Réseau de Formation et de Recherche International-Or) entre l'université Paul Sabatier (Toulouse III) et les universités de Ouagadougou (Burkina Faso) et de Bamako (Mali) sous forme d'appuis matériel et financier.*

Bibliographie

[1] K. Bayo, A. Saba, G. V. Ouédraogo, G. Terzian, D. Benlian, *J. Mol. Struct. (1992) 271, 19-26.*

[2] D. Lelièvre, L. Bosio, J. Simon, J.J. André, F. Bensebaa, *J. Am. Chem. Soc. (1994) 144, 4475-4479.*

[3] A. Koca, A. R. Özkaya, M. Selçukoglu, E. Hamuryudan, *Electrochimica Acta (2007) 52, 2683-2690.*

[4] M. Canlica, A. Altindal, A. R. Özkaya, B. salih, Ö. Bekarglu, *Polyhedron (2008) 27, 1883-1890.*

[5] K. Bayo, Contribution à l'étude des transferts de charge dans les composés de la ferrophtalocyanine, *Thèse de 3ème cycle, Université de Ouagadougou (1989).*

[6] K. Bayo, Préparation et étude physico-chimique de complexes mononucléaires et binucléaires de la phtalocyanine de cobalt et de zinc, *Thèse d'État, Université de Ouagadougou (2002).*

[7] M. Bayo-Bangoura, Préparation et étude des complexes thiolates de la phtalocyanine de fer, *Thèse de 3ème cycle Université de Ouagadougou (1997).*

[8] J. Fortage, J. Boixel, E. Blart, H.C Becker, F. Odobel, *Inorg. Chem. (2009) 48, (2), 518-526.*

[9] C. Kelting, W. Michaelis, A. Hirth, D. Wöhrle, D.Schlettwein, *J. Porphyrins and Phthalocyanines (2006) 10, 1179-1189.*

[10] M. Lahmani, C. Bréchignac, P. Houdy, *Les Nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie/ Belin Edition2006, France.*

[11] K. Oda, S. Ogura, I. Okura, *journal of photochemistry and photobiology (2000) 59, 20-25.*

[12] T. Qiu, X. Xu, J. Liu, X. Qian, *Dyes and Pigments (2009) 83, 127-133.*

[13] X. Jiang, L. Guo, X. Du, *Talanta (2003) 61, 247-256.*

[14] W. Xi, W. Zhang, B. K. An, P. L. Burn, J. Davis, *J. Mater. Chem., (2008) 18, 3109-3120.*

[15] M. N. Yaraşir, M. Kandaz, B. F. Senkal, A. Koka, B. Salih, *Dyes and Pigments (2008) 77, 7-15.*

[16] Z. Biyilioglu, E. Tugba, S. Topçu, H. Kantekin, *Polyhedron (2008) 27, 1707-1713.*

[17] N. Nombona, T. Nyokong, *Dyes and Pigments (2009) 80, 130-135.*

[18] Z. Odabaş, A. Altindal, A. R. Özkaya, M. Bulut, B. Salih, Ö. Bekaroglu, *Polyhedron (2007) 26, 695-707.*

[19] N. Kobayashi, H. Lam, W. A. Nevin, P. Janda, C. C. Leznof, T. Koyama, A. Monden, H. Shirai, *J. Am. Chem. Soc. (1994) 116, 879-890.*

[20] K. Bayo, M. Bayo-Bangoura, M. Mossoyan-Deneux, D. Lexa, G. V. Ouédraogo, *C. R. Chimie (2007) 10, 482-488.*

[21] K. Bayo, G.V. Ouédraogo, K. Benihya, G. Terzian, J.C. Mossoyan, *J. Soc., Ouest. Afr., Chim, (2003) 015, 1-21*.

[22] M. N. Yaraşir, M. Kandaz, A. Koka, B. Salih, *Polyhedron (2007) 26, 1139-1147.*

[23] A. Koca, A. R. Özkaya, M. Selçukoglu, E. Hamuryudan, *Electrochica Acta (2007) 52, 2683-2690.*

[24] A. Koca, Ş. Bayar, H. A. Dinçer, E. Gonca, *Electrochimica Acta (2009) 54, 2684-2692.*

[25] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie : Des concepts aux applications/DUNOD Edition 2005, France, 206-209.*

[26] W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem. (1987) 26, 570-577.*

[27] A. Koca, M. K. Şener, M. B. Koçak, A. Gül, *Transition Metal Chemistry (2005) 30, 399-403.*

[28] B. Agboola, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochimica acta (2006) 51, 4379-4387.*

[29] K. Ishii, N. Kobayaki, Y. Higashi, T. Osa, D. Lelièvre, J. Simon, S. Yamauchi, *Chem Commun. (1999) 969.*