

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

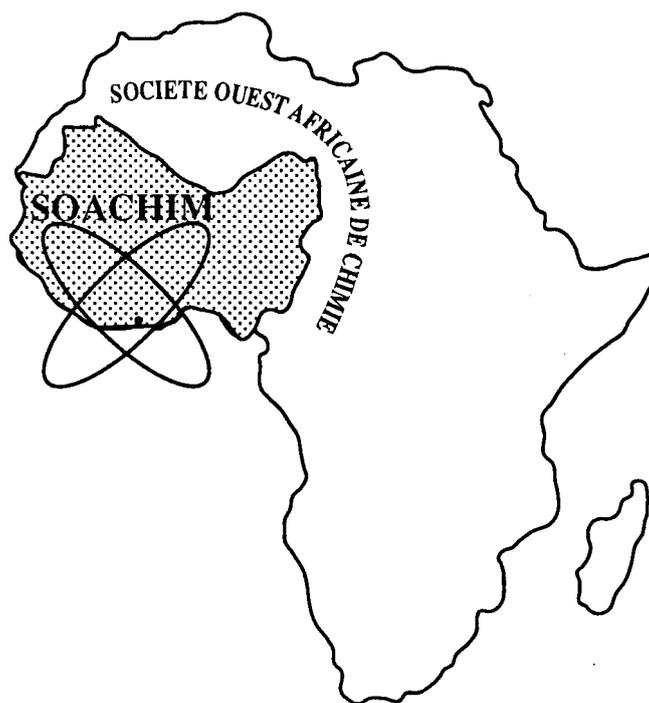
J. Soc. Ouest-Afr. Chim.

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

16^{ème} Année, Juin 2011, N° 031



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

Préparation et étude de la phtalocyanine d'or

Bertrand Ouemega¹, Mabinty Bayo-Bangoura², Karifa Bayo^{3*}

^{1,2,3} *Laboratoire de Chimie de coordination, UFR/SEA, Université de Ouagadougou,
03 BP: 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

(Reçu le 09/12/2010 – Accepté après corrections le 20/06/2011)

Résumé : Nous avons préparé par la voie humide, à partir du phtalodinitrile et de l'acide tétrachloroaurique trihydraté, la phtalocyanine d'or (AuPc). Le produit a été caractérisé par spectrométries de masse, vibrationnelle et électronique.

Mots clés: Métallophtalocyanine ; Or ; UV-visible ; Infrarouge.

Synthesis and characterization of gold phthalocyanine

Abstract: Gold phthalocyanine (AuPc) was synthesized from 1,2-Dicyanbenzol and Gold(III) chloride trihydrate, by wetted route. This compound has been characterized by FT-IR, UV-visible, and mass spectrometries.

Keywords: Phthalocyanine; Gold; UV-visible; FT-IR.

* Auteur de correspondance : Karifa Bayo

Email: karifabayo@yahoo.fr

1. Introduction

Les métallophthalocyanines (MPc) sont des complexes macrocycliques aromatiques. Le ligand Pc^{2-} ($C_{32}N_8H_{16}^{2-}$) est constitué de quatre groupes benzopyrroles assemblés par des ponts aza (figure 1).

La forte délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la molécule confère aux MPc et à leurs homologues porphyrines (P) des propriétés oxydo-réductrices, magnétiques, et de catalyse qui sont mises à profit pour leur utilisation dans divers domaines [1, 2, 3]. La possibilité de faire varier le métal central, d'effectuer des substitutions axiales ou équatoriales permet de moduler les propriétés physico-chimiques de la molécule [2, 4, 5].

Les métallophthalocyanines et leurs homologues porphyrines sont utilisées comme matériaux semiconducteurs [1] dans les cellules photovoltaïques [6], et plus récemment dans l'électronique moléculaire [7, 8]. La porphyrine d'or a été beaucoup étudiée ces dix dernières années. Elle sert de molécule de base dans la thérapie photodynamique (TPD) du cancer, dans la recherche de traitements du paludisme et du VIH [9-13] ; elle fait aussi l'objet d'études dans le cadre de recherche en nanomatériaux [14-16].

Les phtalocyanines étant des matériaux supraconducteurs pour le stockage, le traitement et la transmission

de l'information, elles ont été proposées comme modèle pour l'étude de nanomatériaux [14]. D'une manière générale, les phtalocyanines ont une stabilité relativement supérieure à celles des porphyrines [17]. Leur étude peut permettre d'élargir le champ des expériences faites sur celles-ci. Les nanoparticules d'or jouent un rôle important dans l'optique non linéaire, la modélisation biologique [16] et elles sont utilisées dans des essais cliniques [9].

A la lumière de ce qui précède, le métal or et les phtalocyanines présentent un intérêt pour les nanosciences. La phtalocyanine d'or qui unit les deux entités peut éventuellement être un bon modèle pour l'étude des nanomatériaux. Nous nous sommes donc proposés de la préparer et de la caractériser par des méthodes physico-chimiques afin d'en avoir une meilleure connaissance. Jusqu'au début de ce travail, nous n'avons trouvé qu'une seule étude sur la phtalocyanine d'or [18]. Elle a consisté à la synthèse par voie sèche de AuPc et de sa caractérisation par spectrométries UV-visible et de résonance paramagnétique électronique.

Dans le présent document, nous rapportons la préparation de la phtalocyanine d'or par une voie humide [19]. Le produit de synthèse est caractérisé par spectrométries de masse, électronique et infrarouge.

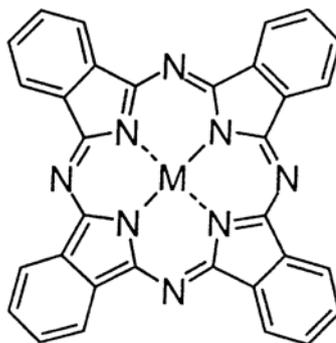


Figure 1 : La métallophthalocyanine

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation

Les réactifs utilisés pour la synthèse sont de grade commercial et les solvants sont de grade spectrométrique.

La phtalocyanine d'or est obtenue par la réaction entre un équivalent d'acide tétrachloroaurique trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (113,3 mg, 0,29 mmol) et quatre équivalents de phtalodinitrile (150,4 mg, 1,15 mmol). La réaction se fait au reflux dans le nitrobenzène (5 ml) (figure 2).

Le reflux dure environ 10 minutes pendant lesquelles, le mélange initialement jaune, vire au rouge brique puis au vert.

Le solide isolé est chauffé sous agitation dans une solution de NaOH 10%, puis filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination totale de la base. Il est ensuite lavé à l'acétone. Le traitement est poursuivi avec une solution de HCl 10%. Le traitement basique permet d'éliminer les impuretés organiques (excès de réactifs, produits de dégradation des réactifs) ; l'action de l'acide élimine les cations libres.

Le produit est ensuite lavé au soxhlet avec du toluène puis avec de l'acétone jusqu'à élimination complète du toluène. On obtient une poudre bleu vert avec un rendement de 35%.

2.2. Spectrométrie de masse

Les analyses par spectrométrie de masse, basse et haute résolution ont été effectuées avec un spectromètre de masse QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique (API) assistée pneumatiquement.

L'échantillon a été ionisé en mode electrospray positif dans les conditions suivantes : tension electrospray (ISV) : 5500 V ; tension d'orifice (OR) : 20 V ; pression du gaz de nébulisation (air) : 20 psi.

Les spectres de masse basse et haute résolution ont été obtenus avec un analyseur temps de vol (TOF).

La mesure de masse exacte (haute résolution) a été effectuée en triplicat avec un double étalonnage interne.

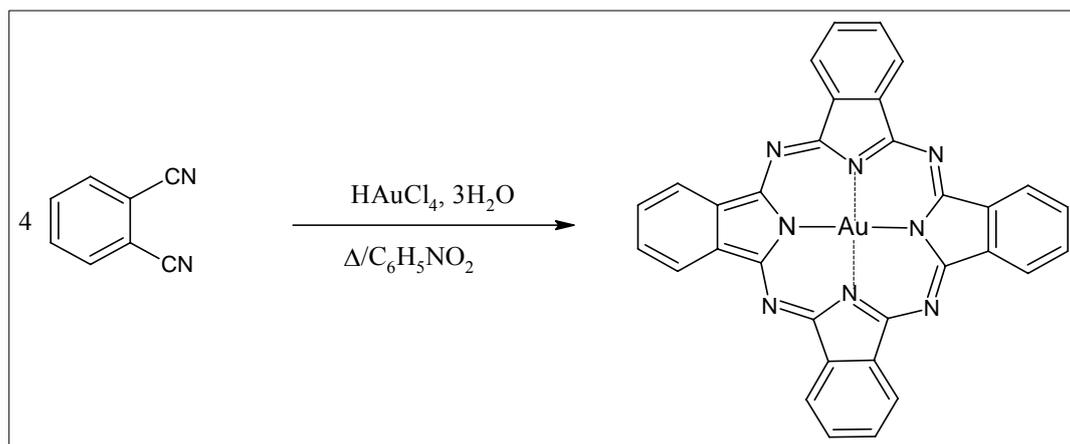


Figure 2 : Schéma réactionnel

2.3. Spectrométrie vibrationnelle

Pour le domaine de 500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} , le spectre FT-IR a été enregistré sur un appareil « BRUKER » à partir d'échantillons sous forme de pastilles du

complexe dans le KBr à une concentration de 1%.

Pour le domaine de 50 cm^{-1} à 650 cm^{-1} , le spectre FT-IR a été enregistré sur

un spectromètre « BRUKER VERTEX 70 » à partir d'échantillons sous forme de pastilles du complexe dans le polyéthylène à une concentration de 10%.

2.4. Spectrométrie électronique

Les spectres d'absorption électronique du composé ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SAFAS DOUBLE ENERGY SYSTEM dans le domaine de 800 à 300 nm.

Ils ont été réalisés à partir de solutions du composé dans le DMF, le DMSO, le DMF en présence de la pyridine et la pyridine.

3. Résultats.

3.1. Spectrométrie de masse

La formule $C_{32}H_{16}N_8Au$ est confirmée par le spectre de masse. Le calcul des rapports isotopiques donne une masse de $709,1162 \text{ g.mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la valeur calculée qui est $709,4965 \text{ g.mol}^{-1}$.

3.2. Spectrométrie vibrationnelle

AuPc présente les bandes essentielles des MPc. Les fréquences des bandes remarquables sont regroupées dans les tableaux I et II et la figure 3 présente le spectre dans le domaine des hautes fréquences.

Tableau I : Bandes remarquables du domaine de fréquences $1800 - 500 \text{ cm}^{-1}$

$500\text{cm}^{-1} < \nu < 700\text{cm}^{-1}$	$700\text{cm}^{-1} < \nu < 1000\text{cm}^{-1}$	$1000\text{cm}^{-1} < \nu < 1300\text{cm}^{-1}$	$1300\text{cm}^{-1} < \nu < 1600\text{cm}^{-1}$
		1068 f	1323 F
	717 TF	1097 TF	1343 F
573 f	751 TF	1114 TF	1416 F
	769 m	1159 TF	1472 f
	909 m	1281 F	1507 m
			1599 f

TF = très fort, F = fort, m = moyenne, f : faible

Tableau II : Bandes remarquables du domaine de fréquences $650 - 50 \text{ cm}^{-1}$

121 f	142 f	308 f	358 F	430 m	511 f	576 m
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

F = fort, m = moyenne, f : faible

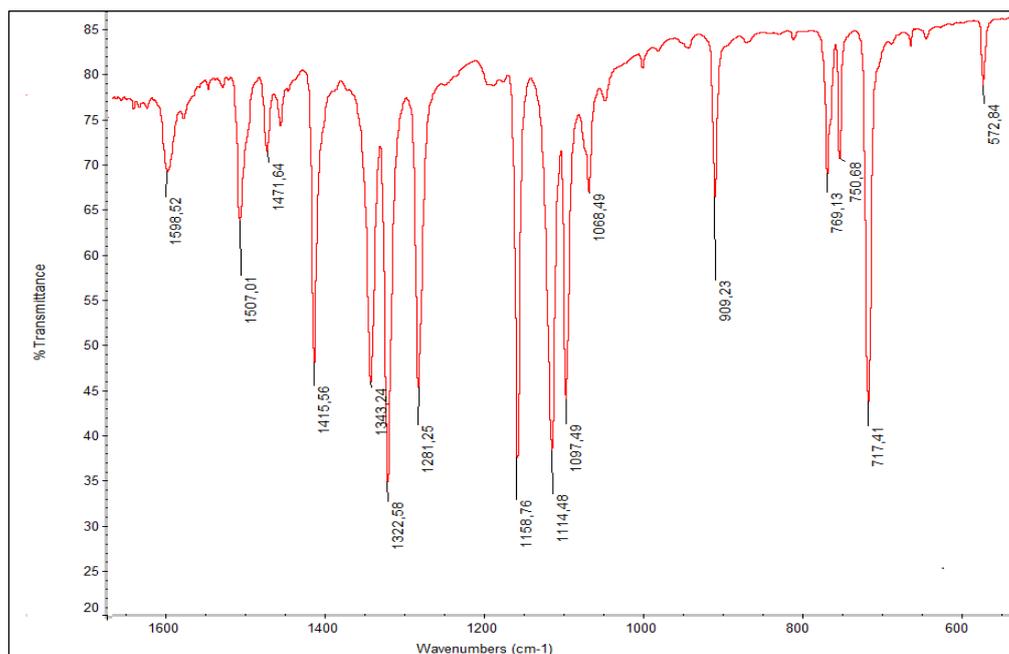


Figure 3 : Spectre IR de AuPc

3.3.Spectrométrie électronique

Les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont regroupées dans le tableau III. Les figures 4 et 5 présentent les

spectres UV-visible dans le DMSO, le DMF, le DMF en présence de la pyridine et la pyridine.

Tableau III : Longueurs d'onde des maxima d'absorption en nanomètre λ (nm).

	λ_Q	λ_{e_1}	λ_{e_2}	λ_{TC}	λ_B
DMSO	673	604	558	347	311
DMF	680	610	562	357	317
DMF+pyridine	675	601	555	352	310
Pyridine	690	619	561	374	308

Q : bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$; e : épaulement ; TC : Transfert de charge ; B : bande de Soret

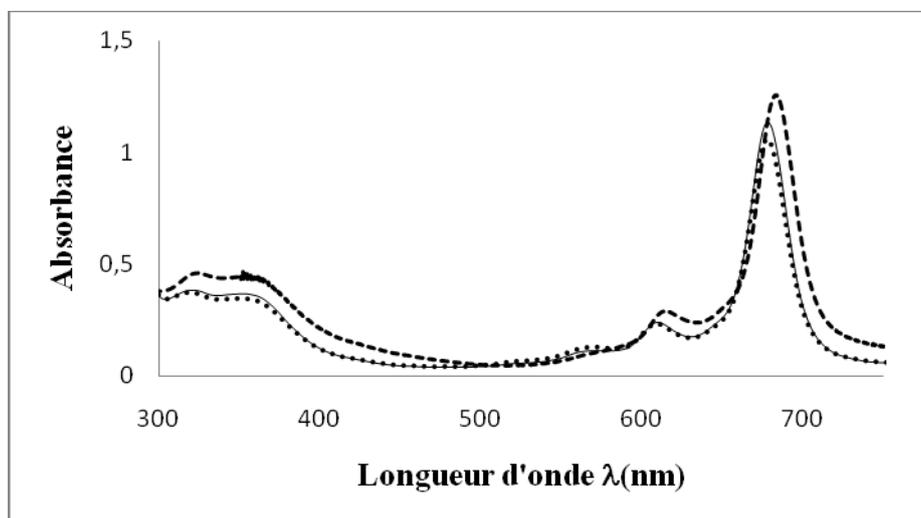


Figure 4 : Spectre de AuPc dans : — le DMF le DMF+Pyridine et - - - - le DMSO

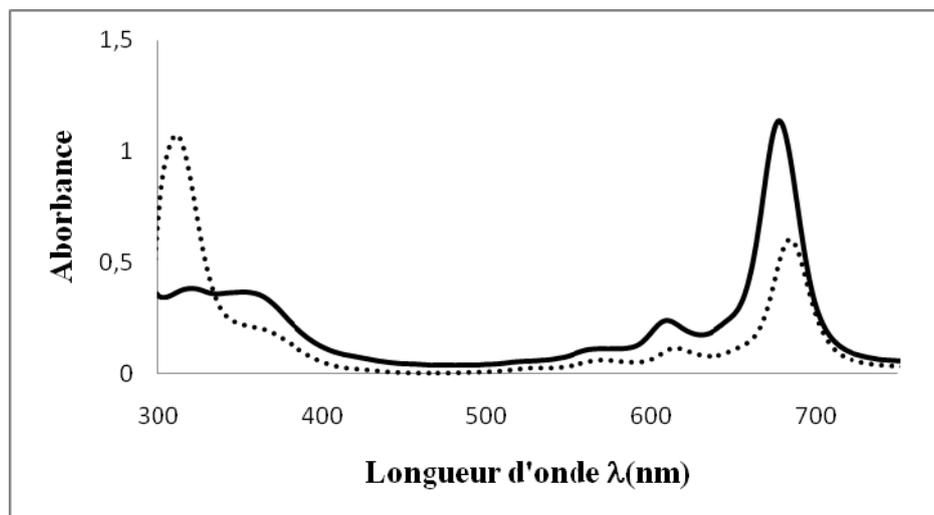


Figure 5 : Spectre de AuPc dans : — le DMF et la Pyridine

4. Discussion

La valeur de la masse molaire trouvée en spectrométrie de masse et la bonne résolution du spectre IR suggèrent que le produit obtenu est pur. Le spectre de AuPc, dans le domaine des hautes fréquences, présente les bandes principales des MPc.

Les bandes à 717, 751 et 769 cm^{-1} correspondent à des vibrations des liaisons C-H benzéniques hors du plan de la molécule tandis que les bandes de vibration des liaisons C-H dans le plan des cycles benzéniques apparaissent à 1068, 1097 et 1114 cm^{-1} [4].

Les vibrations de valences C-C donnent des bandes à 1281, 1323, 1343 cm^{-1} . La bande de vibration à 1599 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des liaisons C-N [4].

La bande de vibration à 909 cm^{-1} fait intervenir les azotes pyrroliques qui sont directement liés à l'atome de métal. Elle est de ce fait, dépendante de la nature du métal central. Son intensité est très forte par rapport à celles observées dans les spectres des phtalocyanines des métaux de la première série de transition. La masse élevée de l'atome d'or peut être à l'origine de ce phénomène.

Dans le domaine des basses fréquences, la bande de vibration de valence Au-N₄ apparaît à 308 cm^{-1} . Celle à 142 cm^{-1} est attribuable aux vibrations $\delta\text{N-Au-N}$. La bande à 358 cm^{-1} peut être attribuée à une vibration $\nu\text{Au-N}_4$ par analogie avec les résultats des travaux effectués sur les dimères BiMPc [20].

En spectrométrie électronique, on observe les bandes caractéristiques des MPc. La bande Q apparaît autour de 680 nm. Les spectres enregistrés dans le DMSO, le DMF et le DMF avec ajout de la pyridine sont quasi identiques. On n'observe qu'un léger déplacement bathochrome dans le DMF par rapport au DMSO.

Lorsque le spectre est enregistré en solution dans la pyridine, une nouvelle transition apparaît sous forme d'épaule à 374 nm et la bande Q est déplacée de 10 nm environ vers le rouge par rapport à sa valeur dans le DMF. Nos travaux antérieurs sur des complexes de la phtalocyanine de fer avec des ligands comme la pyridine, les phosphines et les phosphites nous permettent de l'attribuer à une bande de transfert de charges du ligand axial vers le macrocycle phtalocyanine avec l'assistance des orbitales «d» du métal central [2, 4]. Ce transfert de charges pourrait s'expliquer par le fait que la phtalocyanine d'or formerait des complexes hexacoordinés avec la pyridine lorsqu'elle est en solution dans ce solvant.

5. Conclusion

La méthode adoptée nous a permis de préparer et d'isoler sous forme de solide la phtalocyanine d'or. Le spectre de masse confirme la formule brute attendue et suggère une bonne pureté du produit. La bonne résolution des spectres IR que nous enregistrons pour la première fois confirme ce fait. En spectrométrie électronique, nous mettons en évidence pour la première fois la possibilité de former un complexe hexacoordiné de AuPc avec la pyridine.

Remerciements : Ce travail a été réalisé avec le soutien des projets GDRI-OR et ISP/IPICS/BUF:02 Uppsala (Suède) sous forme d'appuis matériels et d'appuis financiers.

Bibliographie

- [1] T. Abe, K. Nagai, *Organic Electronics* (2007) 8, 262-271.
- [2] M. Bayo-Bangoura, Préparation et étude des complexes thiolates de la phtalocyanine de fer. Thèse 3^e cycle Université de Ouagadougou, 1997.

- [3] Y. Pan, W. Chen, S. Lu, Y. Zhang, *Dyes and Pigments* (2005) 66, 115-121
- [4] G. V. Ouedraogo, C. More, Y. Richard, and D. Benlian, *Inorg. Chem.* (1981) 20, 4387-4393
- [5] K. Bayo, A. Saba, G. V. Ouedraogo, G. Terzian, et D. Benlian, *Journal of Molecular structure* (1992) 271, 19-26
- [6] W. Xi, W. Zhang, B.K. An, P.L. Burn, and J.J. Davis, *J. Mater. Chem.* (2008) 18, 3109-3120
- [7] J. Fortage, J. Boixel, E. Blart, H.C Becker, and F. Odobel, *Inorg. Chem.* (2009) 48, (2), 518-526.
- [8] C. Kelting, W. Michaelis, A. Hirth, D. Wöhrle and D.Schlettwein, *J. Porphyrins and Phthalocyanines* (2006) 10, 1179-1189
- [9] M.E. Wieder, D.C. Hone, M.J. Cook, M.M. Handsley, J. Gavrilovic and D.A. Russell, *Photochem. Photobiol. Sci.* (2006) 5, 727.
- [10] R. Wai-Yin Sun, Wing-Yiu Yu, Hongzhe Sun, and Chi-Ming Che, *Chem. BioChem*, (2004) 5, 1293-1298.
- [11] Ying Wang, Qing-Yu He, R. Wai-Yin Sun, Chi-Ming Che, and Jen-Fu Chiu, *Cancer res.*, (2005) 65, (24), 11553-11564.
- [12] G. Knör, *Inorg. Chem.* (1996) 35, 7916-7918
- [13] T Mentzel, PM Speight and SG Bown, *British Journal of cancer* (1996) 74, 49-58
- [14] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie/ Edition Belin*, 2006.
- [15] E. R. T. Tiekink, *Inflammopharmacology* (2008) 16, 138-142
- [16] M. Kanehara, H. Takahashi, and T. Teranishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008) 47, 307-310
- [17] G. Ferrandi et E.V. Srisankar, *Inorg. Chem.* (1978) 17,3164
- [18] A. MacCragh, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* (1965) 87, (11), 2496-2497
- [19] G. V. Ouedraogo, M. Mossoyan-Deneux, et D. Benlian, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 286, 1978.
- [20] K. Bayo, *Préparation et étude physico-chimique des complexes mononucléaires et bi nucléaires de la phtalocyanine de cobalt et de zinc. Thèse Université de Ouagadougou*, 2002.
- [21] H. F. Shurvel et L. Pinzuti, *Canadian Journal of Chemistry*, (1966) 44, 125-136