

Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux phosphines et phosphites

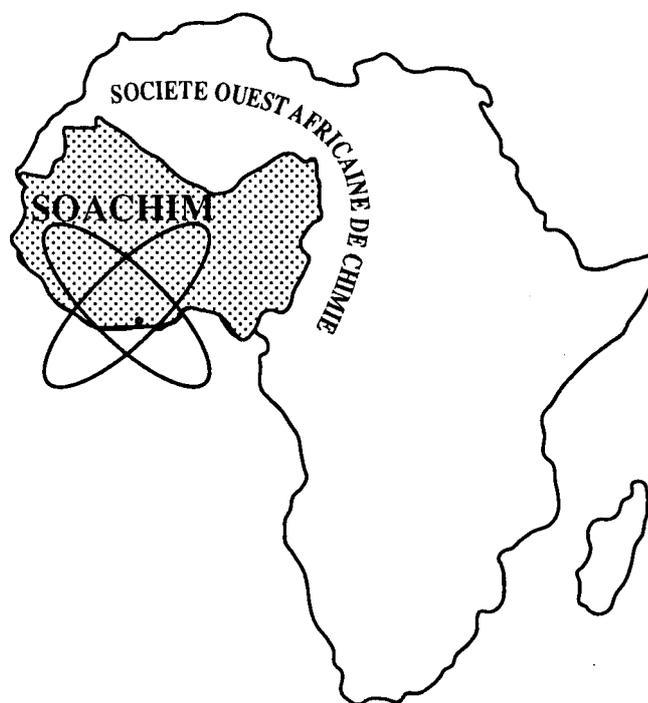
Ali Sanda Bawa, Lassane Tarpaga, Mabinty Bayo-Bangoura,

Seydou Ouédraogo, Karifa Bayo

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2017), 043 : 11 - 16

22^{ème} Année, Juin 2017



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

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

Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux phosphines et phosphites

Ali Sanda Bawa, Lassane Tarpaga, Mabinty Bayo-Bangoura, Seydou Ouédraogo,

Karifa Bayo*

*Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux ; Equipe Chimie de Coordination, Ecole Doctorale Sciences et Technologies, Université de Ouagadougou.
03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

(Reçu le 14/12/2016 – Accepté après corrections le 27/07/ 2017)

Résumé: Nous avons préparé et étudié par spectrométries optique et vibrationnelle une série de complexe de la phtalocyanine d'or (AuPc) portant des ligands axiaux [PPh₃, P(OMe)₃, POH(OEt)₂, P(OPh)₃]. L'analyse des spectres infrarouges dans le domaine 2000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ confirme la réaction de la phtalocyanine d'or avec les différents ligands. Les complexes obtenus sont hexacoordinés. En spectrométrie optique, une bande de transfert de charge, absente du spectre de AuPc, apparaît autour de 560 nm; nous l'attribuons à un transfert de charge du métal central vers le ligand axial (TC Au→Lax).

Mots clés: phtalocyanine d'or (AuPc), phosphine, phosphite, spectrométrie vibrationnelle, spectrométrie optique.

Preparation and study by vibrational and electronic spectrometries of a series of goldphtalocyanine (AuPc) complexes with phosphine or phosphite axial ligands.

Abstract : We have prepared and studied by vibrational and electronic spectrometries a serie of goldphtalocyanine (AuPc) complexes with phosphine or phosphite axial ligands [PPh₃, P(OMe)₃, POH(OEt)₂, P(OPh)₃]. The analysis of infrared spectra, in the domain 2000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹, confirms the reaction between gold phtalocyanine and differents ligands. The complexes are hexacoordinated. In the electronic spectra, a new band appears around 560 nm; we attribute it to charge-transfer from metal to axial ligand (CT Au → Lax).

Key words: Goldphtalocyanine (AuPc) complexes, Phosphine, Phosphite, Vibrational spectrometry of goldphtalocyanine (AuPc) complexes, Electronic spectrometry of goldphtalocyanine (AuPc) complexes.

* **Auteur correspondant:** Karifa Bayo ; karifabayo@yahoo.fr.

1. Introduction

Les nanosciences étudient la matière à l'échelle de quelques centaines de molécules où apparaissent des propriétés particulières différentes de celles de l'échelle macroscopique. Les métalloporphyrines et leurs homologues phtalocyanines ont été proposées comme modèles pour l'étude de nanomatériaux [1]. La porphyrine d'or est principalement utilisée comme photosensibilisateur dans la thérapie photodynamique du cancer et dans la catalyse. Les métallophtalocyanines, quant à elles, sont étudiées aussi bien en médecine, en catalyse, en photovoltaïque, en nanoélectronique et en optoélectronique. Ces macrocycles figurent en bonne place dans la chimie supramoléculaire qui devient progressivement la science de l'information; elle s'intéresse au stockage de l'information au niveau moléculaire, sa relecture, son transfert et sa transcription au niveau supramoléculaire.

Dans tous les domaines de la recherche contemporaine suscités, on retrouve les nanoparticules d'or. Ils jouent un rôle important dans l'optique non linéaire et la modélisation biologique [2, 3].

A la lumière de ce qui précède, le métal or et les phtalocyanines présentent un intérêt pour la conception de nanomatériaux. La phtalocyanine d'or unit ces deux entités (figure 1); de plus, la phtalocyanine présente une stabilité, en général supérieure à celle des porphyrines [4].

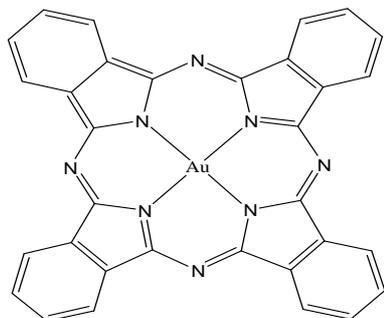


Figure 1 : phtalocyanine d'or.

De ce fait, la phtalocyanine d'or pourrait éventuellement être un bon modèle pour l'étude de ces matériaux. 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, à notre connaissance, peu de travaux ont été effectués sur la phtalocyanine d'or [5, 6, 7]. Dans cet article, nous présentons et analysons les résultats de l'étude des composés de réaction de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux phosphines ou phosphites. Les

ligands utilisés sont PPh₃, P(OMe)₃, POH(OEt)₂ et P(OPh)₃. Les complexes obtenus sont étudiés par spectrométries vibrationnelle et optique. Ces résultats pourraient contribuer à une meilleure connaissance de la phtalocyanine d'or.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des complexes

2.1.1. Préparation de la phtalocyanine d'or

2.1.1.1. Mode opératoire

On introduit successivement dans un ballon monocol 1 g d'acide tétrachloroaurate, 1,3 g de phtalonitrile et 10 mL de nitrobenzène. Le mélange est porté au reflux pendant trois heures. Initialement, de couleur jaune, le milieu réactionnel vire progressivement au rouge brique, au vert et au bleu qui s'intensifie tout au long du reflux. Après refroidissement à la température ambiante et filtration, on obtient un produit bleu qu'on lave à l'éthanol.

2.1.1.2. Purification de la phtalocyanine d'or

Le produit obtenu est lavé par une série de solvants organiques (toluène, éthanol, méthanol et acétone) puis soumis aux traitements basiques, acide et à l'EDTA. On reprend le lavage par la série de solvants organiques jusqu'à obtenir la pureté souhaitée. Le processus est suivi par spectrométrie vibrationnelle. Le rendement est de 37 %.

Le traitement basique consiste à porter le produit brut au reflux d'une solution aqueuse de NaOH 10 % et permet d'éliminer les impuretés organiques. Après une demi-heure de chauffage, le produit est filtré à chaud et lavé abondamment à l'eau jusqu'à élimination totale de la base. Le solide bleu récupéré est rincé à l'éthanol puis séché. Il est ensuite porté au reflux d'une solution aqueuse de HCl 10 %. Ce traitement permet d'éliminer les cations métalliques non complexés. Enfin le produit est agité pendant 30 mn dans une solution d'EDTA 10⁻² M pour consolider l'élimination des cations libres.

2.1.2. Préparation des complexes portant les ligands phosphines et phosphites

Un mélange de 150 mg de AuPc et de 120 mg de PPh₃, de P(OMe)₃ ou de [POH(OEt)₂] dans 5 mL de

DMSO est porté au reflux, sous agitation, pendant 48 heures. Quant au ligand P(OPh₃), on fait réagir AuPc avec 1mL de ligand dans le DMSO. Après refroidissement et filtration, les produits obtenus, sont abondamment lavés à l'éthanol puis séchés. Ils se présentent sous forme de poudre de couleur violette.

2.2. Spectrométries vibrationnelle et d'absorption électronique

2.2.1. Spectrométrie vibrationnelle

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles des composés dans le KBr à une concentration de 1 %. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine de 2000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ par un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 20 SX.

2.2.2. Spectrométrie d'absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique des complexes ont été enregistrés par un spectrophotomètre SAFAS DOUBLE ENERGIE SYSTEM dans le domaine de 800 à 300 nm. Ils ont été réalisés à partir de solutions des complexes dans le DMF ou dans le DMSO ; ceux des complexes portant les ligands axiaux l'ont été en présence d'un excès du ligand correspondant.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectrométrie d'absorption infrarouge

Les bandes les plus remarquables sont regroupées dans le **tableau I**.

Tableau I: bandes remarquables du domaine de fréquences 2000-400 cm⁻¹.

AuPc	AuPc + P(Ph) ₃	AuPc + P(OPh) ₃	AuPc + P(OMe) ₃	AuPc + OP(OEt) ₂
420 tf	420 tf	-	426 tf	418 m
435 tf	435 tf	434 f	434 tf	441-445 tf
-	-	-	-	459 m
-	-	-	-	472 m
513 tf	509 f	513 tf	507 f	507 m
576 m	576 m	576 m	576 m	578 m
	653 m	-	653 m	655 m
669 f	667 f	667 tf	667 m	669 m
	702 TF	-	698 TF	702 F
721 TF	721 F	727 TF	721 F	725 TF
758 F	-	758 F	754 F	-
-	767 F	785 F	-	769 m
775 F	815 f			783 m
	875 f		814 f	817 tf
		877 e	864 e	881 tf
916 F	918 m	916 F	914 F	916 F
1078 F	1078 F	1078 F	1078 F	1078 f
1105 TF	1105 F	1107 TF	1105 f	1107 F
1126 TF	1126 TF	1126 TF	1128 F	1126 TF
1168 TF	1170 TF	1172 TF	1170 TF	1170 F
1294 TF	1296 TF	1292 F	1296 F	1292 F
1332 TF	1330 TF	1332 TF	1332 F	1330 F
1352 TF	-	1356 F	-	-
	1384 F	1384 F	1384 f	1384 F
-	-	-	-	1396 m
1425 TF	1423 TF	1423 TF	1421 F	1421 F
	1469 F		1458 m	1458 F
1483 F	1473 F	1485 m	1473 F	1473 f
	1508 m	-	1508 m	1508 F
1518 F		1516 F		
1541f	1541 f		1541 m	1541 F
	1558 F	-	1558 m	1558 F
1575 f	1577 e	-		1575 m
1610 m		1610 m	1608 m	-
	1635 m	-	1637 f	1635 m
	1653 m		1653 f	1653 m
				1583 m

Légende : tf= très faible; f= faible; e = épaulement; m = moyenne; F= forte; TF= très forte.

La fixation des ligands phosphines et phosphites sur AuPc se traduit par l'apparition de nouvelles bandes de vibration, la variation des intensités relatives et la disparition de certaines bandes de vibration de AuPc.

Dans ce domaine de fréquences, on remarque que la fixation de ligands axiaux provoque des changements notables des fréquences de vibration. Ces changements varient en fonction du ligand axial et traduisent probablement une réorganisation de la structure cristalline due à la coordination des ligands [8].

Les nouvelles bandes apparues dans les spectres des composés de réaction de AuPc avec les ligands proviennent essentiellement des vibrations des ligands axiaux et/ou de changement de structure. La bande de vibration qui apparaît à 702 cm⁻¹ dans le spectre du complexe portant le ligand axial P(Ph)₃ est attribuée à une déformation P-Ph [9], et celle à 767 cm⁻¹ dans le spectre du même complexe est attribuée à une vibration de la liaison C-P. Quant aux vibrations symétriques de la liaison C-O-P dans les complexes de P(OMe)₃ et HOP(OEt)₃, elles apparaissent autour de 785 cm⁻¹. Dans les spectres des ligands libres, ces vibrations apparaissent respectivement dans les intervalles 699-833 cm⁻¹ [10] et 750-830 cm⁻¹ [11]. Les nouvelles bandes à 1384 cm⁻¹, 1508 cm⁻¹, 1558 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, et 1653 cm⁻¹ dans les spectres des composés de réaction de AuPc avec les ligands sont aussi attribuables aux ligands axiaux.

3.2. Spectrométrie d'absorption électronique

Les longueurs d'onde λ des maxima d'absorption sont regroupées dans les tableaux II et III. Les figures 2, 3, 4 et 5 présentent les spectres UV-visible de la phtalocyanine d'or dans le DMF et ceux des complexes dans le DMF en présence des ligands axiaux correspondants.

Le spectre de AuPc est similaire à ceux déjà publiés dans la littérature avec deux principales bandes de transition autour de 690 nm (bande Q) et de 352 nm (bande B ou bande de Soret) [7]. Le changement de solvant ne modifie pratiquement pas les longueurs d'onde d'absorption et les intensités relatives.

D'une manière générale, les spectres des complexes obtenus par réaction de AuPc avec les ligands PPh₃, P(OMe)₃, POH(OEt)₂ et P(OPh)₃ présentent les bandes caractéristiques de AuPc et une bande supplémentaire autour de 560 nm.

Des travaux déjà effectués sur des complexes de FePc portant les ligands phosphines et phosphites ont

permis de différencier les complexes hexacoordinés des complexes pentacoordinés en spectrométrie optique. Les spectres des complexes pentacoordinés (FePcPX₃) dans le DMSO présentent une bande Q dédoublée. Ces mêmes caractéristiques spectrales ont été observées avec des composés tels que FePcCl [12], FePcSR [13], FePcH₂O [14] et FePcPy [15]. Ceux des complexes hexacoordinés ne présentent qu'une bande Q non dédoublée. Les spectres des composés de réaction de AuPc avec les ligands phosphines et phosphites ne présentent pas une bande Q dédoublée. Nous pouvons en déduire que les composés obtenus sont des complexes hexacoordinés.

Les travaux antérieurs sur les composés hexacoordinés obtenus par réaction de FePc avec les mêmes ligands, mettent en évidence deux bandes de transition avec transfert de charges [9]. L'une autour de 375 nm attribuée à un transfert de charges L_{ax} → Pc et l'autre autour de 420 nm attribuée à une transition avec transfert de charges Fe → L_{ax}. Les ligands phosphines étant des bases de Lewis possédant des orbitales d-π vides, le pouvoir accepteur des ligands reste dominant. Ce qui favoriserait les transferts de charges Fe → L_{ax} [8; 16-18]. Dans le présent travail, nous n'observons qu'une seule nouvelle bande autour de 560 nm; nous l'attribuons à un transfert de charges Au → L_{ax}. L'absence d'une seconde transition attribuable à une transition avec transfert de charges L_{ax} → Pc pourrait être liée au fait que l'or ne dispose probablement pas d'orbitale d favorisant une telle transition. Aussi, la nature des ligands favoriserait la transition Au → L_{ax}. En effet, le caractère accepteur a été attribué aux orbitales d vides sur l'atome de phosphore; mais on considère qu'il est dû principalement aux orbitales σ* associées aux liaisons P-X. Lorsque l'élément lié au phosphore est plus électro-négatif, l'énergie de l'orbitale σ* de la liaison diminue et cette orbitale devient plus accessible.

Tableau II : longueurs d'onde λ (en nm) des bandes des complexes en solution dans le DMSO.

	λ _{Bande Q}	λ _{Equillement}	λ _{Au → L_{ax}}	λ _{Bande B}	
AuPc	690	619	-	353	325
AuPc + PPh ₃	690	617	560	365	326
AuPc + P(OPh) ₃	690	618	-	351	326
AuPc + P(OMe) ₃	695	618	-	355	333
AuPc + HOP(OEt) ₂	690	617	560	365	326

Tableau III : longueurs d'onde λ (en nm) des bandes des complexes en solution dans le DMF

	λ _{Bande Q}	λ _{Equillement}	λ _{Au → L_{ax}}	λ _{Bande B}	
AuPc	688	616	-	351	325
AuPc + PPh ₃	689	614	557	353	315
AuPc + P(OPh) ₃	689	615	556	358	324
AuPc + P(OMe) ₃	689	615	560	358	324
AuPc + HOP(OEt) ₂	689	615	560	346	313

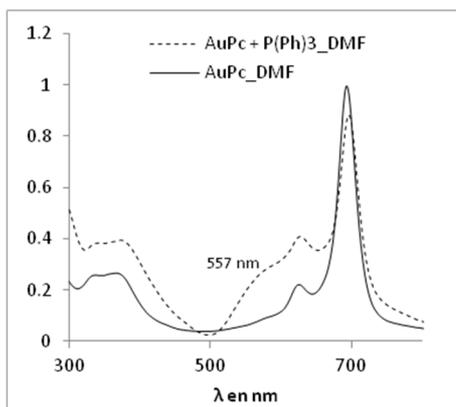


Figure 2 : spectres UV-visibles de la AuPc dans le DMF, et du produit de réaction de AuPc avec P(Ph)₃ dans le DMF en présence d'un excès de P(Ph)₃.

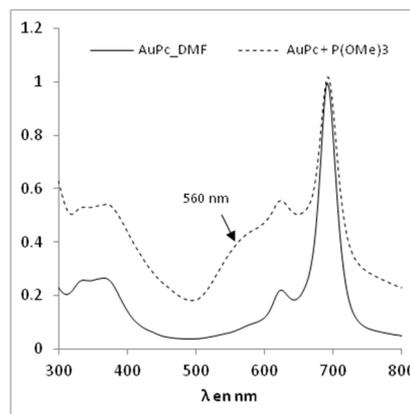


Figure 5 : spectres UV-visibles de AuPc dans le DMF, et du produit de réaction de AuPc avec P(OMe)₃ dans le DMF en présence d'un excès de P(OMe)₃.

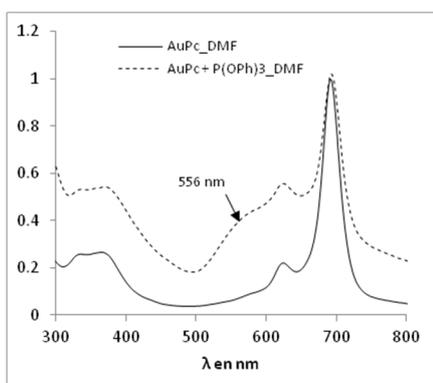


Figure 3 : spectres UV-visibles de la AuPc dans le DMF, et du produit de réaction de AuPc avec P(OPh)₃ dans le DMF en présence de P(OPh)₃ en excès.

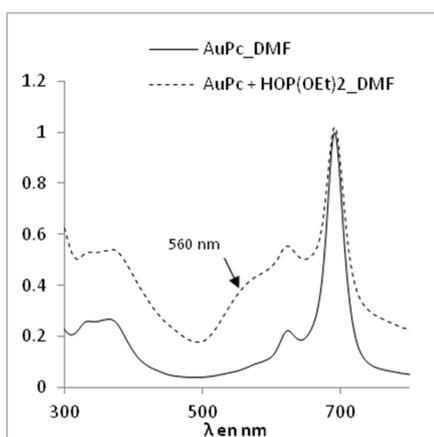


Figure 4 : spectres UV-visibles de AuPc dans le DMF, et du produit de réaction de AuPc avec HOP(OEt)₂ dans le DMF en présence de HOP(OEt)₂.

4. Conclusion

Ce travail nous a permis de préparer et d'isoler sous forme solide une série de complexes de la phtalocyanine d'or avec les ligands PPh₃, P(OMe)₃, POH(OEt)₂ et P(OPh)₃. Les composés ont été étudiés par spectrométries optique et vibrationnelle ; l'analyse des résultats spectrométriques nous permet d'obtenir des résultats nouveaux qui contribuent à une meilleure connaissance de la phtalocyanine d'or.

La qualité des spectres infrarouges atteste que les composés isolés sont assez purs. Aussi, la présence de bandes de vibration attribuables aux vibrations des ligands, sur les spectres des complexes, confirme que les réactions attendues ont été réalisées.

L'analyse des spectres optiques a permis de mettre en évidence une bande de transition avec transfert de charges Au → L_{ax} ; aucune bande de transition L_{ax} → Pc n'a pu être observée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le métal central ne dispose pas d'orbitale d pouvant autoriser une telle transition. Par contre, les ligands phosphites et phosphines disposent d'orbitales d-π vides qui favorisent les transitions avec transfert de charges Au → L_{ax}. L'existence de cette transition et le fait que la bande Q apparaisse sous une forme non dédoublée permettent de conclure que les complexes formés sont des complexes hexacoordinés (AuPc[PPh₃]₂, AuPc[P(OMe)₃]₂, AuPc[POH(OEt)₂]₂ et AuPc[P(OPh)₃]₂). Deux ligands se fixeraient sur le métal central, de part et d'autre du plan du macrocycle. Ce qui milite en faveur de l'or à l'état d'oxydation + II dans le complexe AuPc.

Bibliographie

- [1]. M. Lahmani, C. Bréchnac, P. Houdy, *Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie/ Edition Belin, (2006).*
- [2]. M.E. Wieder, D.C. Hone, M.J. Cook, M.M. Handsley, J. Gavrilovic and D.A. Russell, *Intracellular photodynamic therapy with photosensitizer-nanoparticle conjugates: cancer therapy using a 'Trojan horse', Photochem. Photobiol. Sci. (2006) 5, 727.*
- [3]. M. Kanehara, H. Takahashi, and T. Teranishi, *Gold(0) Porphyrins on Gold Nanoparticles, Angew. Chem. Int. Ed. (2008) 47, 307-310.*
- [4]. T. Abe, K. Nagai, *Novel photofunctions of bilayer composed of p-type phthalocyanine and n-type organic semiconductor as photoelectrodes in the water phase, Organic Electronics (2007) 8, 262-271.*
- [5] A. MacCragh, W. S. Koski, *The phtalocyanine of gold, J. Am. Chem. Soc. (1965) 87, (11), 2496-2497.*
- [6]. E. W. Wong, A. Miura, M. D. Wright, Q. He, C. J. Walsby, S. Shimizu, N. Kobayashi, D. B. Leznoff, *Gold(II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold(III) Phthalocyanine and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue, Chem. Eur. J. (2012) 18, 12404 – 12410.*
- [7] B. Ouemega, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, *Préparation et étude de la phtalocyanine d'or, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2011) 031 ; 42-48.*
- [8]. G. V Ouédraogo.; *Préparations et études spectrométriques de complexes de la ferrophtalocyanine. Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle de l'Université de Provence (Marseille) ; 1977.*
- [9]. A. Zanguina, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo and G.V. Ouedraogo, *IR and UV-visible spectra of iron(ii) phthalocyanine complexes with phosphine or phosphite, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2002, 16(1), 73-79.*
- [10]. Richard Nyquist, *Interpreting infrared, raman, and nuclear magnetic resonance spectra volume 1, Elsevier 2001.*
- [11]. Barbara H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, England 2004.*
- [12]. Ouédraogo G. V.; *Contribution à l'étude de ferrophtalocyanines substituées. Thèse d'Etat de l'Université de Provence ; 1981. S.C. Mathur, et J. Singh, Inter. J. of Quantum, Chem, (1978) 4, 57-82.*
- [13]. M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, G.V. Ouédraogo, J.C. Mossoyan, G. Terzian, D. Benlian, *Préparation et caractérisation par Rayons X, par spectrométries UV-visible, IR, Mössbauer et RPE de composés thiolates de la phtalocyanine de fer, J.Soc.Ouest-Afr. Chim., (2003) 016, 77-96.*
- [14]. B. Stymne, F. X. Sauvage and G. Wettermark; *A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol, spectr Acta, (1980) 35, 1195*
- [15]. B. Stymne, F. X. Sauvage and G. Wettermark; *A spectroscopic study of complexation of phthalocyanines with pyridine, spectr Acta, (1980) 36, 397.*
- [16]. C. A. Tolman, *Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity J. Am. Chem. Soc., (1970)92, 2953-2956.*
- [17]. G. Simonneau and P. Sodano, *Synthesis and proton NMR studies of the electronic structure of ferric phosphine porphyrin complexes, inorg. Chem., (1988)27, 3956.*
- [18]. F. Mao, D. R. Tyler and R. Keszler, *Mechanism of the substitution reactions of the nineteen-electron cobalt carbonyl complex $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2[\text{L}_2 = 2, 3\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{maleic anhydride}]$, J. Am. Chem. Soc., (1989). 111, 130*