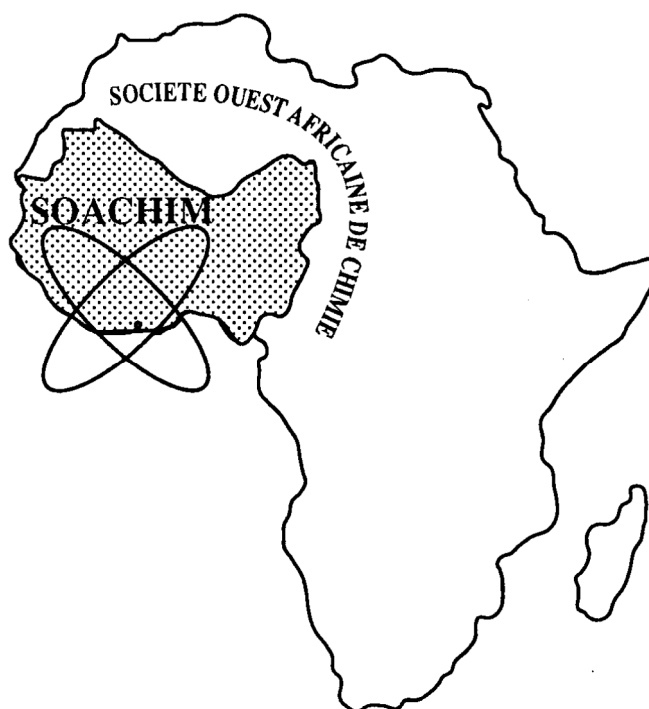


Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux thiolates.

**Ali Sanda Bawa, Mabinty Bayo-Bangoura, Seydou Ouedraogo,
Lassane Tarpaga et Karifa Bayo**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2017), 044 : 43 - 50
22^{ème} Année, Décembre 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 thiolates.

Ali Sanda Bawa, Mabinty Bayo-Bangoura, Seydou Ouedraogo, Lassane Tarpaga et Karifa Bayo*

*Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux ; équipe Chimie de Coordination, Ecole Doctorale Sciences et Technologies, Université Ouaga I, Pr Joseph Ki-Zerbo.
03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

(Reçu le 23/10/2017 – Accepté après corrections le 30/12/ 2017)

Résumé : Nous avons préparé et étudié par spectrométries vibrationnelle et électronique une série de complexes de la phtalocyanine d'or (AuPc) portant des ligands axiaux thiolates (RS^- avec $R = O_2NPh-, PhCH_2-, Ph-, CH_3CH_2-$ et CH_3-). L'analyse des spectres infrarouges dans le domaine $2000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ confirme la réaction de la phtalocyanine d'or avec les différents ligands. Les complexes obtenus sont hexacoordinés. En spectrométrie électronique, 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 \rightarrow Lax).

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

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

Summary: We have prepared and studied by vibrational and electronic spectrometries a series of goldphtalocyanine (AuPc) complexes with thiolates axial ligands (RS^- with $R = O_2NPh-, PhCH_2-, Ph-, CH_3CH_2-$ et CH_3-). The analysis of infrared spectra, in the domain $2000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, confirm the reaction between gold phtalocyanine and the different 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 \rightarrow Lax).

Key words: goldphtalocyanine (AuPc) complexes; thiolates, vibrational spectrometry of goldphtalocyanine (AuPc) complexes, electronic spectrometry of goldphtalocyanine (AuPc) complexes.

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

1. Introduction

L'assemblage de molécules organiques pour former des objets fonctionnels à l'échelle nanométrique est l'un des défis majeurs en science des matériaux. 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 molécules organiques π -conjuguées ont un caractère de semi-conducteurs et possèdent des propriétés optoélectroniques intéressantes. Ainsi, de par leur structure les molécules polycycliques telles que les phtalocyanines suscitent un intérêt grandissant.

Les métallophtalocyanines (MPcs) sont des macrocycles qui résultent de la cyclotétramérisation du phtalonitrile ou de l'anhydride phtalique en présence d'un sel de métal [1-3]. Elles possèdent une densité électronique délocalisée sur l'ensemble du macrocycle et présentent une remarquable stabilité aussi bien chimique que thermique [4]. Les MPcs et leurs homologues porphyrines ont été proposées comme modèle pour l'étude de nanomatériaux [5].

La porphyrine d'or est principalement utilisée comme photosensibilisateur dans la thérapie photodynamique du cancer et dans la catalyse. Les MPcs, quant à elles, sont étudiées aussi bien en médecine, en catalyse qu'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 [4].

Aussi, 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 dans la modélisation biologique [6, 7].

A la lumière de ce qui précède, le métal or et les phtalocyanines présentent un intérêt pour la conception de nanomatériaux. Une combinaison entre le macrocycle phtalocyanine et le métal or pourrait posséder d'intéressantes propriétés. En effet, en plus de propriétés de semi-conducteur organique propres à toute phtalocyanine, la présence de l'or en son centre représente un intérêt complémentaire du fait des propriétés catalytiques de l'or en tant qu'atome isolé. De ce fait, la phtalocyanine d'or (**figure 1**) pourrait éventuellement être un bon modèle pour l'étude de ces matériaux.

En outre, la fixation de substituants périphériques ou axiaux convenablement choisis sur la molécule de la phtalocyanine d'or peut permettre d'en moduler les propriétés électroniques. 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 thiolates. Les ligands utilisés sont $O_2NC_6H_4S^-$, $C_6H_5CH_2S^-$, $C_6H_5S^-$, $CH_3CH_2S^-$ et CH_3S^- . Les complexes obtenus sont étudiés par spectrométries vibrationnelle et électronique. Ces résultats pourraient contribuer à une meilleure connaissance de la phtalocyanine d'or et de ses dérivés substitués.

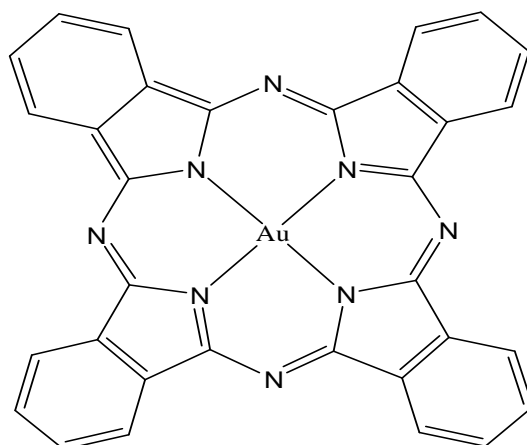


Figure 1 : phtalocyanine d'or.

2. Partie expérimentale

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Spectrométrie vibrationnelle

Les spectres infrarouges des échantillons ont été enregistrés entre 400 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} à partir de leurs poudres déposées sur le cristal de diamant d'un spectromètre de type Brucker TENSOR 27, ATR diamant.

2.1.2. Spectrométrie d'absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique des complexes ont été enregistrés sur 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, le DMSO ; ceux des complexes portant les ligands axiaux l'ont été en présence d'un excès du ligand correspondant.

2.2. Préparation des composés

2.2.1. Préparation de la phtalocyanine d'or

2.2.1.1. 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 solide bleu qui est lavé à l'éthanol.

2.2.1.2. 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 basique, acide et à l'EDTA.

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.

On reprend le lavage avec la série de solvants organiques jusqu'à obtenir la pureté souhaitée. Le processus est suivi par spectrométrie vibrationnelle. Le rendement est de 37 %.

2.2.2. Préparation des complexes portant les ligands thiolates

2.2.2.1. Réduction du pont disulfure

Nous avons essayé de faire réagir les disulfures avec AuPc sans succès ; ce qui nous a amené à procéder à la rupture des ponts disulfures pour générer les entités RS^- , Na^+ . Le schéma réactionnel est représenté par la **figure 2**.

La dissociation du pont disulfure nécessite l'intervention d'un agent réducteur de caractère nucléophile ou électrophile.

En synthèse organique, les hydrures tels que LiAlH_4 , NaBH_4 [8] et les phosphines [9] sont des réducteurs souvent utilisés. D'autres méthodes faisant intervenir des métaux sont également utilisées. On peut citer entre autres Zn/HCl , Sn/HCl , $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$, les métaux alcalins agressifs sous différentes formes tels que le sulfure de sodium (Na_2S), le sodium dans l'éthanol, le sodium ou le lithium dissous dans l'éther, le xylène ou l'ammoniac liquide [8]. L'utilisation des métaux alcalins conduit à la formation des thiolates des métaux alcalins qui, après acidification, donnent les thiols correspondants.

0,250 g de sodium finement broyés sont ajoutés à 1,67 g de disulfure [PhSSPh , $\text{PhCH}_2\text{SSCH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_3$, CH_3SSCH_3 ou $(\text{O}_2\text{NPhS})_2$] préalablement dissous dans 40 ml de dioxane. On observe alors la formation d'un produit en suspension dans le solvant ; on l'isole par filtration. Les composés ont été identifiés par spectrométrie électronique (**figure 3**).

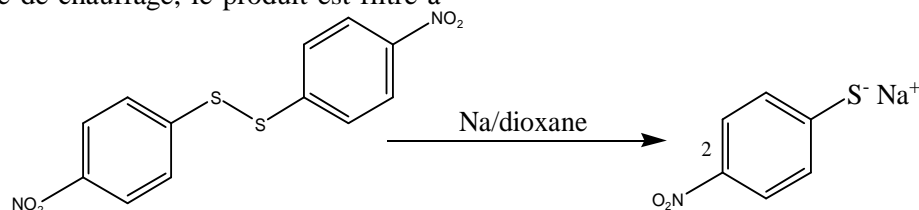


Figure 2 : schéma réactionnel de la réduction des disulfures.

2.2.2.2. Préparations des complexes thiolates de AuPc

On introduit successivement, dans un ballon de 250 mL, 20 mg de la phtalocyanine d'or (AuPc) et le ligand $RS^- Na^+$ (Avec $R = CH_3-, CH_3CH_2-, C_6H_5-, PhCH_2-,$ et O_2NPh-) en excès. Le mélange est porté au reflux dans le DMSO pendant trente minutes. Il se forme un précipité ; le solide obtenu est isolé par filtration et lavé abondamment à l'eau, à l'éthanol puis au chloroforme. On obtient 18 mg d'une poudre violette.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectrométrie d'absorption infrarouge

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

D'une manière générale, on remarque que les spectres des produits de réaction de la phtalocyanine d'or avec les thiolates diffèrent de celui de la phtalocyanine d'or par l'apparition de

nouvelles bandes, la disparition et la variation des intensités relatives de certaines bandes.

Dans les spectres des complexes thiolates, de nouvelles bandes de vibration apparaissent autour 430, 460 et 470 cm^{-1} absentes dans le spectre de AuPc.

La bande à 645 cm^{-1} dans les spectres des complexes thiolates pourrait correspondre aux vibrations de la liaison C-S des ligands. Elle apparaît dans les spectres de l'acide 2-mercaptonicotique ^[10] et le complexe dithiophènedithiolate d'or $[Au(dtpdt)_2]$ ^[11] respectivement à 640 cm^{-1} et à 625 cm^{-1} .

La bande à 851 cm^{-1} dans le spectre du complexe portant le ligand O_2NPhS^- peut être due aux mouvements de cisaillement du groupement $-NO_2$. Elle apparaît à 836 cm^{-1} dans le spectre du 2,4-dichloronitrobenzène ^[12]. Celles observées à 1570 cm^{-1} et 1696 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux vibrations symétrique et asymétrique du groupement $-NO_2$ par comparaison avec les spectres du 2,4-dichloronitrobenzène ^[12] et du paranitrophénol ^[13].

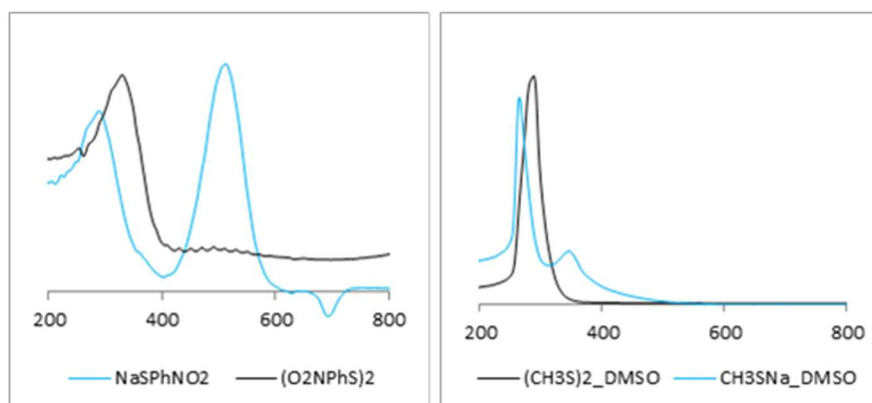


Figure 3: spectres UV-visible des disulfures $(RS)_2$ et des sulfures de sodium $(NaSR)$ dans le domaine 200 –800 nm.

Tableau I: Bandes remarquables du domaine de fréquences 2000 – 400 cm^{-1} .

AuPc	AuPc(SCH ₂ Ph) ₂	AuPc(SPh) ₂	AuPc(SPhNO ₂) ₂	AuPc(SEt) ₂	AuPc(SMe) ₂	Attributions
-	-	-	-	434 F	432 F	
-	462 f	-	466 f	-	-	
-	473 f	473 m	470 f	-	-	
511 m	510 m	509 m	511 m	491 TF	493 TF	
530 f	530 tf	530 tf	530 f	-	-	
-	-	-	-	552 F	552 F	
575 F	574 m	574 m	574 m	-	-	
-	646 tf	645 tf	645 F	701 f	700 m	vC-S
718 TF	719 TF	720 TF	720 TF	717 m	716 F	γC-H
-	-	-	-	731 F	729 F	
757 F	757 F	757 F	757 F	752 m	752 F	δ du cycle pyrrole
773 f	774 F	772 F	771 F	-	-	
-	827 m	827 m	827 m	868 m	874 m	
915 TF	915 TF	914 TF	914 TF	911 tf	916 m	v_{Au-N4}
1166F	1168 F	1167 F	1168 F	1093 m	1092 m	vC-N
-	1200 m	1200 f	1203 tf	1118 F	1119 F	
1291 F	1292 TF	1290 TF	1291 TF	1276 m	1277 f	vC-C
1330 TF	1330 TF	1330 TF	1329 TF	1320F	1322 f	vC-N
1351 F	-	-	-	-	-	
-	1467 m	1467 m	1469 m	1473 f	1468 m	

3.2. Spectrométrie d'absorption électronique

Les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont regroupées dans les **tableaux II** et **III**. Les figures 4 à 8 présentent les spectres UV-visible de la

phtalocyanine d'or et ceux des complexes en solution dans le DMF, en présence d'un excès du ligand correspondant.

Tableau II: Longueurs d'onde des bandes des complexes en solution dans le DMF

	λ_Q ou λ ($\pi \rightarrow \pi^*$) (nm)	λ_c (nm)	λ_e (nm)	λ_B (nm)
AuPc	688	616	-	351
AuPc(SCH ₂ Ph) ₂	687	615	573	363
AuPc(SPhNO ₂) ₂	687	616	566	366
AuPc(SPh) ₂	686	613	568	363
AuPc(SCH ₂ CH ₃) ₂	688	616	573	353
AuPcSCH ₃) ₂	687	615	573	363

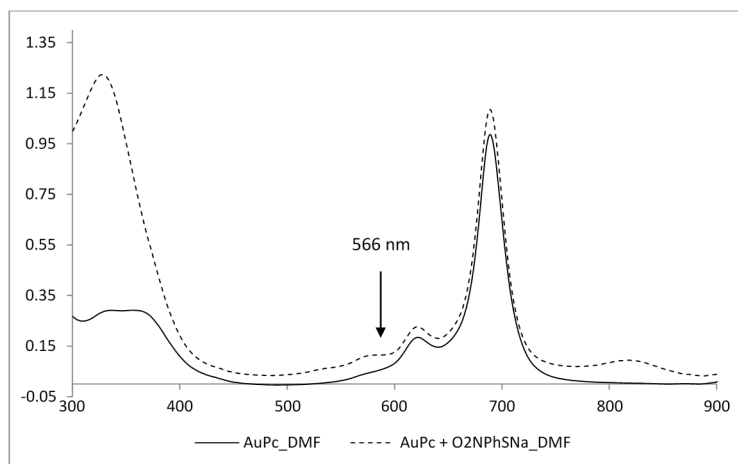


Figure 4: spectres UV-visibles de la AuPc et de AuPc + O₂NPhSNa dans le DMF.

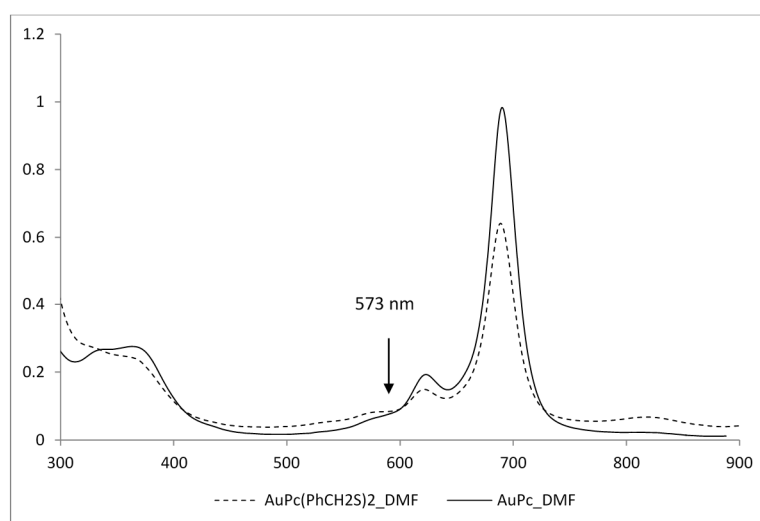


Figure 5: spectres UV-visibles de la AuPc et de AuPc + PhCH₂SNa dans le DMF.

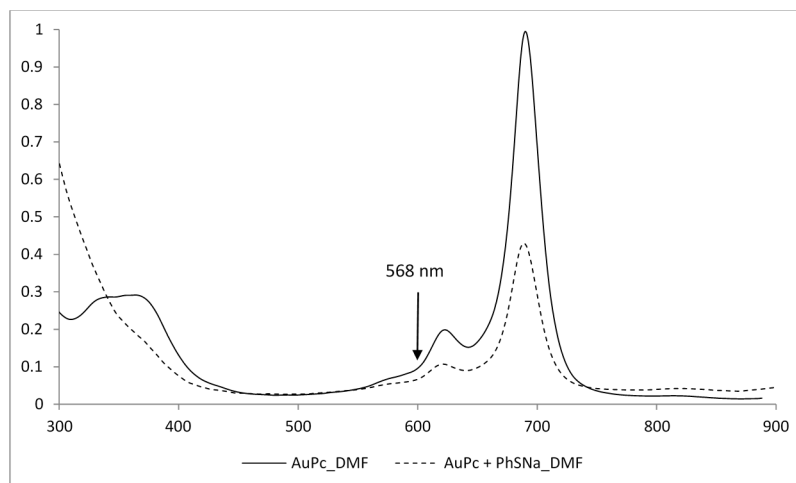


Figure 6: *spectres UV-visibles de la AuPc et de AuPc + PhSNa dans le DMF.*

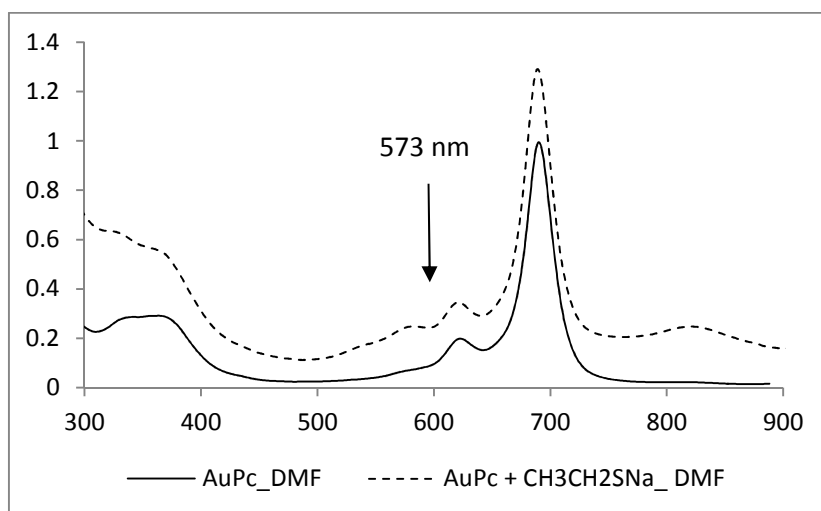


Figure 7: *spectres UV-visibles de la AuPc et de AuPc + CH₃CH₂SNa dans le DMF.*

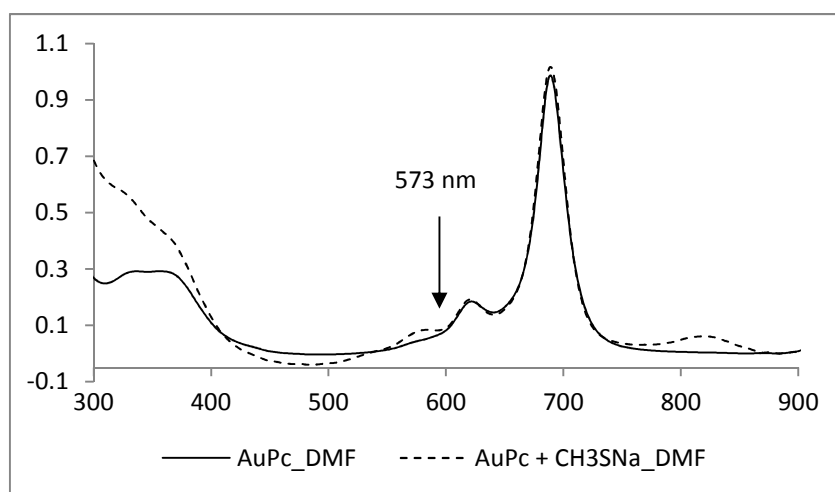


Figure 8: *spectres UV-visibles de la AuPc et de AuPc + CH₃SNa dans le DMF.*

Tableau III : Longueurs d'onde (nm) des maxima d'absorption des complexes en solution dans le DMSO.

	λ_Q ou λ ($\pi \rightarrow \pi^*$) (nm)	λ_e (nm)	λ_c (nm)	λ_B (nm)
AuPc	690	619	-	353
AuPc(SCH ₂ Ph) ₂	689	617	568	356
AuPc(SPhNO ₂) ₂	689	615	566	367
AuPc(SPh) ₂	689	617	566	356
AuPc(SCH ₂ CH ₃) ₂	689	618	577	363
AuPc(SCH ₃) ₂	689	617	576	356

Les spectres des complexes thiolates obtenus par réaction de AuPc avec les ligands RS⁻ (R = CH₃-, CH₃CH₂-, C₆H₅-, PhCH₂-, et O₂NPh-) possèdent toutes les bandes caractéristiques des MPcs. En outre, ils présentent une nouvelle bande de transition vers 570 nm. Le changement de solvant ne modifie pas ces résultats.

Le maximum autour de 353 nm dans le spectre de AuPc se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'ondes. Ce déplacement pourrait s'expliquer par des interactions entre les orbitales des ligands et celles du macrocycle AuPc. En effet, la fixation des ligands en position axiale engendre des interactions entre les orbitales 3p du soufre et celles de l'or. Ce qui pourrait occasionner une décroissance en énergie de la bande de transition B comme c'est le cas dans le complexe du benzènthiolate de zinc mononucléaire [14].

Dans des travaux déjà réalisés sur des complexes de MPc portant les ligands axiaux, la spectrométrie optique a permis de différencier les complexes hexacoordinés des pentacoordinés. Les spectres des complexes pentacoordinés (MPcL) dans le DMSO présentent une bande Q large et dédoublée. Ces caractéristiques spectrales ont été observées avec des composés tels que FePcCl [15], FePcSR [16], FePcH₂O [17] et FePcPy [18]. Ceux des complexes

hexacoordinés ne présentent qu'une seule bande Q non dédoublée [19].

En ce qui concerne les composés de réaction de AuPc avec les ligands que nous avons utilisés, il apparaît une bande Q non dédoublée dans leurs spectres. Nous en déduisons que les composés obtenus sont des complexes hexacoordinés. Ce qui est prévisible, étant donné l'affinité marquée de l'or pour le soufre [20, 21].

Les travaux sur les composés hexacoordinés obtenus par réaction de AuPc avec les ligands phosphines et phosphites, mettent en évidence une transition avec transfert de charges du métal central vers le ligand axial Au → L_{ax} [22]. Dans le présent travail, nous observons aussi une nouvelle bande de transition autour de 570 nm dans les spectres des

complexes portant les ligands axiaux. Nous l'attribuons à un transfert de charges Au → L_{ax}.

4. Conclusion

Ce travail nous a permis de préparer et d'isoler sous forme solide une série de complexes de la phthalocyanine d'or avec les ligands RS⁻ (R = CH₃-, CH₃CH₂-, C₆H₅-, PhCH₂-, et O₂NPh-). Les composés ont été étudiés par spectrométries optique et vibrationnelle ; l'analyse des résultats spectrométriques nous permet d'obtenir des résultats nouveaux et confirme des résultats de travaux antérieurs.

La bonne résolution des spectres infrarouges atteste que les composés obtenus sont suffisamment propres. Aussi, la présence de bandes de vibration attribuables aux vibrations des ligands axiaux, dans 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 disposerait pas d'orbitale « d » vide pouvant servir d'intermédiaire pour une telle transition. Ce résultat confirme que les transferts de charges entre le ligand axial et le macrocycle se fait avec l'assistance d'orbitales « d » vides du métal central. Nos résultats permettent de conclure que les composés de réaction de AuPc avec les ligands que nous avons utilisés sont des complexes hexacoordinés : (AuPc[SCH₃]₂, AuPc[SCH₂CH₃]₂, AuPc[SPh]₂, AuPc[SCH₂Ph]₂ et AuPc[SPhNO₂]₂). Deux ligands se fixeraient sur le métal central, de part et d'autre du plan du macrocycle.

5. Références

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

- [2] D. Lelièvre, L. Bosio, J. Simon, J. Andre, F. Benseba, Dimeric substituted copper phthalocyanine liquid crystals: Synthesis, characterization and magnetic properties, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 114, 4475-4479.
- [3] H. Ali, R. Langlois, J. R. Wagner, N. Brasseur, B. Paquette, J. E. van Lier, Biological activities of phthalocyanines-X. Syntheses and analyses of sulfonated phthalocyanines, *Photochem. Photobiol.* (1988) 47, 713-717.
- [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] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et nanochimie*, Edition, Belin, 2006.
- [6] M. Kanehara, H. Takahashi, T. Teranishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008) 47, 307-310.
- [7] M. E. Wieder, D. C. Hone, M. J. Cook, M. M. Handsley, J. Gavrilovic, D. A. Russell, *Photochem. Photobiol. Sci.* (2006) 5, 727- 734.
- [8] M. Soleiman-Beigi, H. Kohzadi, Na/THF- Mediated cleavage of organic disulfides/diselenides. An efficient and one-pot regioselective method to the synthesis of β -hydroxy sulfides/selenides, *Arabian Journal of Chemistry*, (2014) 10, 023.
- [9] S. Rajaram, K. P. Chary, D. S. Iyengar, Reductions using LiCl/NaBH₄: A rapid and efficient cleavage of organic disulfides to mercaptans, *Ind. J. Chem. B.* (2001) 40, 622 - 624.
- [10] G. Rabbani, A. A. Isab, Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial studies of mercury(II) complexes of thiolates, *Spectroscopy* (2009) 23, 45 - 50.
- [11] D. Belo, H. Alves, E. B. Lopes, Gold Complexes with Dithiothiophene Ligands: A Metal Based on a Neutral Molecule, *Chem. Eur. J.* (2001) 7, 511-519.
- [12] V. K. RASTOGI, laser raman and infrared absorption spectra of 2,4-dichloronitrobenzene, *Acta Physica Polonica A.* (1991) 79, 765 - 774.
- [13] A. J. Abkowicz-Bienko, Theoretical infrared spectrum and revised assignment for *para*-nitrophenol. Density functional theory studies, *Chemical Physics* (1999) 250, 123-129.
- [14] T. Thomas, Spectroscopic Studies of Zinc Benzenethiolate Complexes, *Inorganic Chemistry* (1992) 10, 1855 - 1857.
- [15] G. V. Ouédraogo, Contribution à l'étude de ferrophtalocyanines substituées, thèse d'Etat de l'Université de Provence ; 1981.
- [16] Mabinty bayo/bangoura, Préparation et étude des complexes thiolates de la phtalocyanine de fer, thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Ouagadougou ; 1997.
- [17] B. Stymne, F. X. Sauvage, G. Wettermark, A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol, *Spectrochimica Acta Part A* (1979) 35, 1195-1201.
- [18] B. Stymne, F. X. Sauvage and G. Wettermark; A spectroscopic study of complexation of phthalocyanines with pyridine, *Spectro. Chimica Acta* (1980) 36, 397.
- [19] A. Zanguina, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, G.V. Ouedraogo, IR and uv-visible spectra of iron(ii) phthalocyanine complexes with phosphine or phosphite, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* (2002) 16, 73-79.
- [20] SudpNath, Is gold really softer than silver? HSAB principle revisited, *Journal of nanoparticle research.* (2006) 08, 111-116.
- [21] S. Slavin, adsorption behavior containing polymers to gold surfaces using QCM-D, *Soft Matter.* (2012) 8, 118.
- [22] A. S. Bawa, L. Tarpaga, M. Bayo-Bangoura, S. Ouédraogo, K. Bayo, Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux phosphines et phosphites, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2017) 43, sous presse.