

50376
1978
225

50376
1978
225

N° 736

Thèse présentée par
François—Xavier SAUVAGE
Ing. Chim. H.E.I

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE 3ème CYCLE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COMPLEXATION DES PHTHALOCYANINES



M. DELHAYE, Président
M. BRIDOUX, Rapporteur
F. WALLART, Examineur
G. LEPOUTRE,
G. WETTERMARK, Membres invités

Lille, le 9 décembre 1978

A mes Parents,

A Monique, ma Fiancée,

Monsieur l'Abbé Gérard LEPOUTRE m'a accueilli au Laboratoire des Surfaces et Interfaces, L.A. 253 (C.N.R.S.) et donné la possibilité d'effectuer ce travail.

Monsieur le Professeur DELHAYE a accepté de présider le jury, Monsieur BRIDOUX a accepté d'en être le rapporteur, Monsieur WALLART a accepté de juger ce travail.

Une grande partie de ce travail résulte de l'ATP internationale Franco-Suédoise "Stockage Chimique de l'Energie" établie entre le C.N.R.S. (France) et le N.F.R. (Suède). Cet échange m'a permis de travailler à l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, Kungliga Tekniska Högskolan (Stockholm, Suède), que dirige Monsieur le Professeur Gunnar WETTERMARK. Il m'a chaleureusement accueilli et s'est toujours intéressé de très près à l'état d'avancement du projet.

J'ai avant tout travaillé en permanence en équipe avec Madame Birgitta STYMNE. Son amitié, ses conseils et son expérience m'ont permis de m'adapter rapidement au laboratoire et à faire avancer notre travail.

Les membres de l'équipe m'ont tout de suite accueilli comme l'un des leurs. Certains m'ont ouvert leur maison. Bo CARLSSON, Hans STYMNE, Henrik BJURSTROM, m'ont spécialement témoigné leur amitié et souvent apporté aide et conseils.

Dick LIPPMAN est devenu pour moi un vrai ami.

En France, Monsieur Marc DEBACKER m'a aidé dans le traitement des résultats sur ordinateur.

Dans les deux pays, le personnel technique m'a toujours apporté une aide efficace.

Madame SAUVAGE a effectué la réalisation matérielle de cet ouvrage. Personne d'autre que ma mère ne pouvait y apporter plus de soin.

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont été mes proches dans ce travail ou, plus simplement, dans la vie quotidienne, je voudrais dire : Merci beaucoup, Tack så mycket, Thank you very much.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA
COMPLEXATION DES PHTHALOCYANINES

- RÉSUMÉ -

Le but de ce travail est la mise en évidence d'interactions entre l'eau et des molécules de phthalocyanines en vue de les utiliser comme photosensibilisateurs pour la photolyse de l'eau.

La première partie présente les phthalocyanines, ainsi que certaines de leurs propriétés physiques et physico-chimiques.

La spectroscopie infra-rouge de films de phthalocyanines de magnésium, de fer, de zinc, de manganèse et de cuivre, ainsi que de phthalocyanine démétallée a été réalisée. L'influence sur les spectres obtenus de divers agents complexants (eau, éthanol, phénol, pyridine, ammoniac et acide formique) a été mesurée. Les effets obtenus dépendent fortement de la nature de l'ion métallique central. Ils sont interprétés en termes de la structure électronique de cet ion.

Les solutions de phthalocyanine de fer dans le tétrachlorure de carbone ont été étudiées dans le domaine du spectre visible. L'addition d'eau ou de pyridine modifie fortement le spectre. Les modifications sont dues à la formation d'un complexe 1-1 avec l'eau, ainsi que de deux complexes successifs 1-1 et 1-2 avec la pyridine. La cinétique de formation de ces complexes a été étudiée. Les constantes d'équilibre ont été déterminées pour les complexes formés avec la pyridine.

SOMMAIRE
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - LES PHTHALOCYANINES	
I - 1. Généralités	4
I - 2. Structure électronique et spectre	8
I - 3. Structure et spectre vibrationnels	13
I - 3 - 1. Spectre vibrationnel	13
I - 3 - 2. Attribution des pics	16
a) Phthalocyanines métallées	16
b) Phthalocyanine démétallée	19
CHAPITRE II - PARTIE EXPÉRIMENTALE	
II - 1. Introduction	22
II - 2. Méthode expérimentale	22
II - 2 - 1. Infra-rouge	22
II - 2 - 2. Spectroscopie visible	24
II - 3. Matériel et réactifs	26
II - 4. Résultats	27
II - 4 - 1. Etude de films solides par spectroscopie infra-rouge	27
a) Complexation avec l'eau	28
b) Complexation avec l'éthanol	33
c) Complexation avec l'ammoniac	36
d) Complexation avec le phénol	37
e) Complexation avec la Pyridine	45
f) Complexation avec l'acide formique	52
II - 4 - 2. Etude de phthalocyanines en solution par spectroscopie visible	61
a) Complexation avec l'eau	61
b) Complexation avec la pyridine	70
CHAPITRE III - DISCUSSION	
III - 1. Etude de films solides	87
III - 1 - 1. Molécules à groupement hydroxyle: Eau, Ethanol, Phénol	87
III - 1 - 2. Molécules à fonction amine: Pyridine et Ammoniac	89

III - 1 - 3.	Molécule à fonction acide: Acide Formique	93
III - 2.	Etudes en solution	96
III - 3.	Généralisation	105
III - 3 - 1.	MgPhc	106
III - 3 - 2.	ZnPhc	107
III - 3 - 3.	FePhc	109
III - 3 - 4.	CuPhc - MnPhc - H ₂ Phc	110
CONCLUSION		112

LISTE DES FIGURES

I - 1.	Phthalocyanine	5
I - 2.	Phthalocyanine métallée	6
I - 3.	Phthalocyanines: formes α et β	7
I - 4.	(a) Spectre visible de H_2Phc	10
I - 4.	(b) Spectre visible de $FePhc$	11
I - 5.	Spectre infra-rouge type d'une $MePhc$	15
I - 6.	Spectre infra-rouge de H_2Phc	20
II - 1.	Spectre infra-rouge de $MnPhc$	32
II - 2.	Spectre infra-rouge du phénol	38
II - 3.	Spectre infra-rouge de $ZnPhc$ avant et après traitement par le phénol	42
II - 4.	Spectre infra-rouge de la Pyridine	49
II - 5.	Spectre infra-rouge de (a) $FePhc$, (b) $ZnPhc$ et (c) $MgPhc$ avant et après traitement par la pyridine	50
II - 6.	Spectre infra-rouge de (a) $FePhc$ et (b) $ZnPhc$ avant et après traitement par l'acide formique	56
II - 7.	Action de l'eau sur le spectre visible de $FePhc$	62
II - 8.	Action d'un agent desséchant	64
II - 9.	$FePhc + H_2O$: absorbance à 643 nm = $f(\text{temps})^2$	66
II - 10.	$FePhc + H_2O$: $\log_{10} A^{643} = f(\text{temps})$	68
II - 11.	$FePhc$: action de la pyridine	71
II - 12.	$FePhc + \text{pyridine}$: absorbance à 680 nm = $f(\text{temps})$	74
II - 13.	$FePhc + \text{pyridine}$: détermination de K_1	77
II - 14.	$FePhc + \text{pyridine}$: détermination de $A_{\infty \text{lim}}$	80
II - 15.	$FePhc + \text{pyridine}$: détermination de K_2	82
II - 16.	$FePhc + \text{pyridine}$: détermination de k_2	84
III - 1.	$FePhc + \text{pyridine}$: complexe 1-1	99
III - 2.	$FePhc + \text{pyridine}$: complexe 1-2	100
III - 3.	$FePhc + \text{eau}$: complexe 1-1	104

LISTE DES TABLEAUX

I - 1.	Transition α - β	14
II - 1.	Interaction entre α -MgPhc et H_2O	28
II - 2.	Interaction entre α -MnPhc et H_2O	31
II - 3.	Interaction entre α -MgPhc et C_2H_5OH	34
II - 4.	Interaction entre α -ZnPhc et C_2H_5OH	35
II - 5.	Interaction entre β -MgPhc et le phénol	39
II - 6.	Interaction entre α -ZnPhc et le phénol	41
II - 7.	Interaction entre α -FePhc et le phénol	43
II - 8.	Interaction entre β -MnPhc et le phénol	44
II - 9.	Interaction entre α -FePhc, β -ZnPhc, α -MgPhc et la pyridine	46
II - 10.	Interaction entre α -FePhc, β -ZnPhc, α -MgPhc et l'acide formique	53
II - 11.	Détermination de K_2	81

INTRODUCTION

Dans le processus de la photosynthèse, la lumière visible est utilisée pour décomposer l'eau. L'oxygène se dégage, contribuant ainsi à renouveler l'atmosphère que nous respirons. Bien que n'apparaissant pas explicitement dans la chaîne de réaction, l'hydrogène est utilisé pour réduire le gaz carbonique en carbohydrates. La chaleur dégagée lors de la combustion du bois ou de tout combustible fossile est en fait la restitution sous une forme différente d'une partie de l'énergie lumineuse stockée par les plantes. La nature utilise donc la photochimie pour emmagasiner l'énergie solaire.

Lepoutre et DeBacker ont décrit (1) les principes du fonctionnement d'une pile photoélectrochimique qui décomposerait l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant de la lumière visible. Ces deux gaz pourraient être stockés et brûlés plus tard ensemble et constitueraient ainsi une source d'énergie d'origine solaire, convertie, stockée, et non polluante. Comme l'eau est transparente, c'est-à-dire qu'elle n'absorbe pas de lumière dans le spectre visible, le procédé utilise des catalyseurs, absorbant tous deux dans le spectre visible, et capables, l'un d'oxyder, l'autre de réduire l'eau lorsqu'ils sont éclairés. De telles substances sont utilisées par la nature dans la photosynthèse. Ce sont les chlorophylles. Mais il ne serait pas réaliste, ni pratique, de vouloir les utiliser "in vitro", car ces molécules sont très fragiles et leur extraction à partir des plantes est délicate et coûteuse.

Les molécules de phthalocyanines sont une classe de composés dont les propriétés remarquables les rendent utilisables dans plusieurs domaines. Leur couleur intense, leur grande stabilité et leur faible solubilité les rendent très adaptées à la teinture des fibres textiles. Leur système d'électrons délocalisés leur confère des propriétés semi-conductrices. La similitude de leur structure avec celle de la chlorophylle et celle de l'hémoglobine permet de penser que leur comportement chimique pourrait être intéressant en biologie et en biochimie. Les phthalocyanines ont donc été envisagées pour devenir catalyseurs (photosensibilisateurs) de la pile dont nous avons parlé plus haut.

Pour obtenir une réaction entre la phthalocyanine et l'eau, il faut que plusieurs conditions soient réunies. Il faut avant tout qu'il puisse exister un contact étroit entre la molécule d'eau et celle de colorant. Ceci est indispensable pour que l'énergie absorbée par la phthalocyanine puisse ensuite être transmise à la molécule d'eau, provoquant finalement sa décomposition. La mise en évidence de l'existence d'interactions entre une molécule de phthalocyanine et l'eau sera donc un critère pour le choix des catalyseurs que nous retiendrons pour la pile.

Ce travail est une étude systématique des propriétés de complexation de diverses phthalocyanines non substituées avec l'eau. L'étude des interactions entre les mêmes phthalocyanines et divers agents complexants, donneurs ou accepteurs

d'électrons, a également été réalisée pour faciliter l'interprétation de nos résultats. Après une première partie présentant les phthalocyanines et certaines de leurs propriétés, nous exposerons les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les résultats obtenus. Nous discuterons les résultats dans une troisième partie. Nous concluerons enfin en suggérant certaines extensions à donner à ce travail.

CHAPITRE I

LES PHTHALOCYANINES

I - 1. Généralités

Le nom de cette classe de composés organiques comporte les mots "phta" et "cyan", le premier se rapportant à la phthalimide, dont la synthèse fut l'une des occasions accidentelles de la découverte des phthalocyanines, ou à l'acide phthalique, réactif de base de leur synthèse, le second se rapportant à une couleur bleu foncé.

Les phthalocyanines furent découvertes par hasard en 1907 par Braun et Tcherniac (2) à l'état de traces bleues parmi les produits de la réaction de la phthalimide sur l'anhydride acétique. En 1927, De Diesbach et Von der Weid isolèrent la phthalocyanine de cuivre à la suite d'une synthèse de phthalonitrile non réussie (3). En 1928, Dunworth et Drescher examinèrent une impureté obtenue lors de la synthèse de la phthalimide à partir d'anhydride phthalique à l'usine de Grangemouth de Scottish Dyes Ltd. Cette impureté, la phthalocyanine de fer avait été produite par la réaction de la phthalimide sur le revêtement en fer du réacteur de verre qui avait été accidentellement fissuré. En 1929, Dandridge, Drescher et Thomas prirent un brevet (4). De 1929 à 1934, Linstead et son équipe travaillèrent à la détermination de la structure des phthalocyanines (5-11).

A cause de leur faible coût de production, de leur grande stabilité, et de leur bonnes propriétés de teinture, les phthalocyanines sont devenues la première classe de colorants et de pigments. Les renseignements rassemblés plus haut sont tirés du livre de F.H. Moser et A.L. Thomas, "Phthalocyanine

Compounds", revue écrite en 1963 et constituant un résumé de l'étendue des connaissances sur le sujet à cette date, y compris les applications industrielles (12). Une revue détaillée des propriétés physiques et physico-chimiques des phthalocyanines a été publiée par A.B.P. Lever en 1965 (13).

La phthalocyanine a la formule suivante:

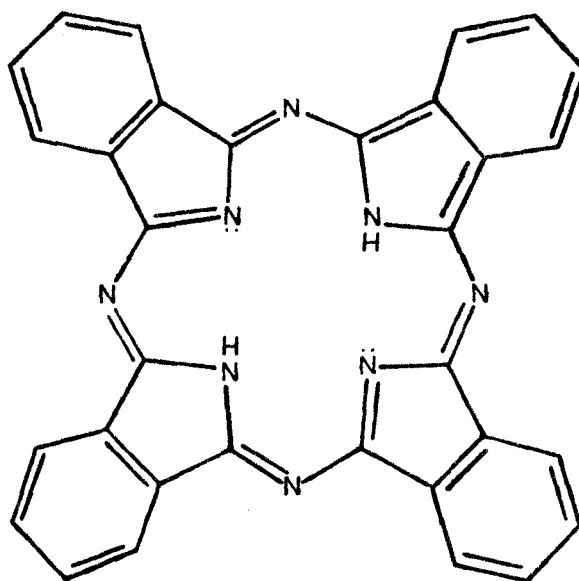


Figure I.1. Phthalocyanine

La figure I.2. représente la structure générale des phthalocyanines métallées.

Il s'agit donc de quatre noyaux isoindole (noyau tétrapyrrolique) reliés par quatre atomes d'azote. Cette structure est voisine de celle de la porphyrine. Dans le cas de la phthalocyanine sans atome central ou démétallée (H_2Phc), deux atomes d'hydrogène sont reliés de manière covalente à deux atomes d'azote de deux noyaux isoindole se faisant face. La

molécule est plane, tandis que les deux atomes d'hydrogène dont nous venons de parler sont situés de part et d'autre du plan de la molécule.

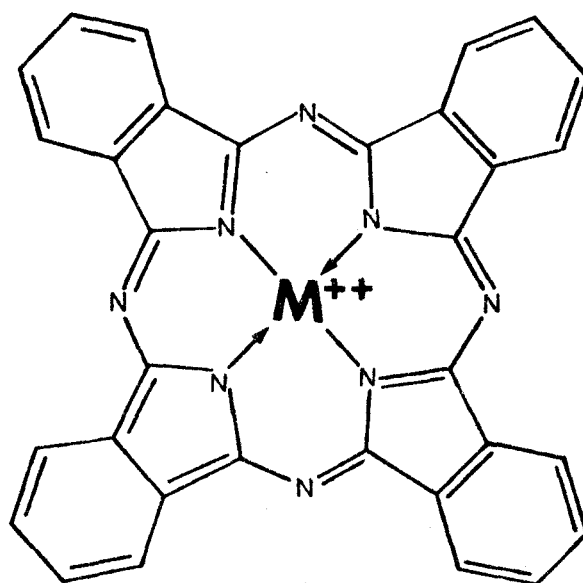


Figure I.2. Phthalocyanine métallée

Les métaux contenus au centre des molécules de phthalocyanines métallées peuvent être des métaux de transition ainsi que du magnésium et du béryllium. Comme indiqué sur la figure I.2., l'atome métallique est ionisé et porte deux charges positives. Il est lié au reste de la molécule par deux liaisons datives et par deux liaisons de coordinance. L'ensemble de la molécule est électriquement neutre.

Les phthalocyanines existent à l'état solide sous deux formes polymorphes α et β . Ces deux formes sont assez bien caractérisées par leur spectre infra-rouge (14-21) ainsi que

par leurs figures de diffraction aux rayons X (22). La figure I.3 montre la différence de structure cristalline entre la forme α et la forme β . Dans la forme β , l'atome métallique a en plus une coordination en positions 5 et 6 par deux atomes d'azote appartenant à des molécules situées de part et d'autre du plan. la forme β est la plus compacte, et les forces intermoléculaires plus grandes de sa structure cristalline lui confèrent la stabilité la plus grande des deux formes. La forme α se transforme en forme β par chauffage à 300°C, tandis qu'on peut retourner à la forme α par recristallisation dans H_2SO_4 . Il existe peut-être également une forme γ , mais qui ne semble différer de la forme α que par la taille des cristaux (12, 13).

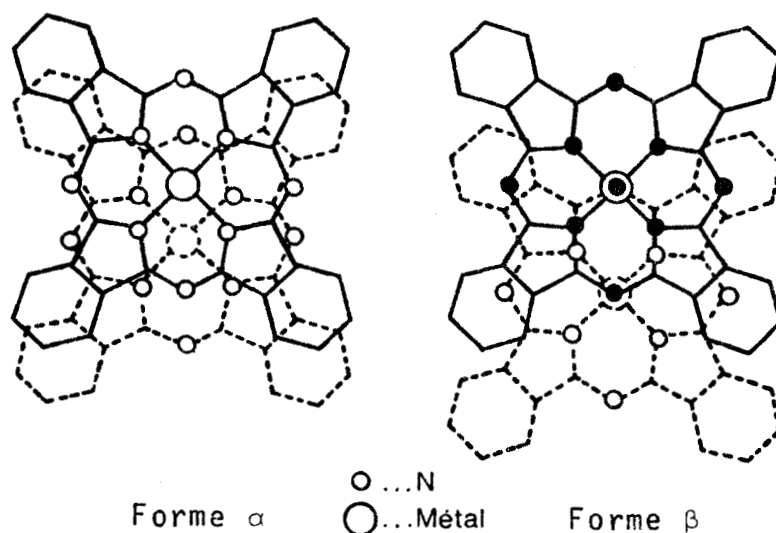


Figure I.3. Phthalocyanines:
formes α et β

I - 2. Structure électronique et spectre

Des études par diffraction de rayons X (12,23), et de neutrons (24) ont montré que la molécule (voir figures I.1. et I.2.) constitue un système presque parfaitement plan possédant un squelette rigide de liaisons σ ainsi que des liaisons π délocalisées. Dans les phthalocyanines métallées (que nous désignerons sous la forme abrégée MePhc), l'atome métallique central est situé au centre et dans le plan de la molécule. Il est lié par deux liaisons datives et deux liaisons de coordinance aux azotes des noyaux isoindole. La configuration électronique des orbitales atomiques des différents métaux contenus dans les phthalocyanines que nous avons étudiées est la suivante:

Mg ²⁺	1s, 2s, 2p
Mn ²⁺	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d ⁵
Fe ²⁺	-id- , 3d ⁶
Cu ²⁺	-id- , 3d ⁹
Zn ²⁺	-id- , 3d ¹⁰

Cette structure donne plusieurs possibilités d'hybridation avec le ligand. Kobayashi (25) a proposé des hybridations possibles pour quelques ions métalliques qui, dans la molécule, doivent nécessairement prendre une symétrie plan-carré à quatre coordinations. Pour Fe²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺, ceci peut être réalisé par une hybridation dsp². Pour Cu²⁺, ceci est également possible, mais avec un électron célibataire dans l'orbitale 4p, tandis que pour Zn²⁺, dont la sous-couche 3d est remplie, l'hybridation pourrait être sp²d et utiliserait également l'orbitale 4d.

La symétrie des MePhc est D_{4h} , tandis que celle de la H_2Phc est proche de D_{2h} . Plusieurs calculs théoriques ont été réalisés dans la littérature dans le but d'expliquer le spectre électronique des phthalocyanines. Parmi ceux-ci, citons ceux de Basu (26) en 1954, de Taube (27), de Henriksson (28), qui présente aussi une récapitulation des travaux théoriques jusqu'en 1970. Notons aussi l'étude de Schaffer (29,30), celle de Mc Hugh (31), et une deuxième étude de Henriksson (32). Ces approches théoriques utilisent diverses variantes de la méthode de Hückel. Le problème principal qui se pose dans ces études est l'inclusion des 18 électrons π du ligand et leur interaction avec les niveaux de l'ion métallique central. Les transitions électroniques pouvant se produire dans les molécules de phthalocyanines peuvent être de plusieurs types. Les électrons π du ligand peuvent donner lieu à des transitions avec les niveaux anti-liants correspondants (transition $\pi \longrightarrow \pi^*$). On peut également observer des transitions des électrons non partagés des azotes non pyrroliques vers les niveaux anti-liants des électrons π du ligand (transition $n \longrightarrow \pi^*$). Les électrons d de l'atome métallique central peuvent également donner lieu à des transitions vers les niveaux anti-liants des électrons π du ligand (transition $d \longrightarrow \pi^*$).

La figure I.4. montre le spectre électronique de H_2Phc (a) et celui d'une MePhc, ici FePhc, (b), dans la région des longueurs d'onde visibles (400-750 nm). Les phthalocyanines dont nous avons relevé le spectre visible étaient en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres des différentes MePhc sont assez semblables dans cette région. Pour FePhc, la

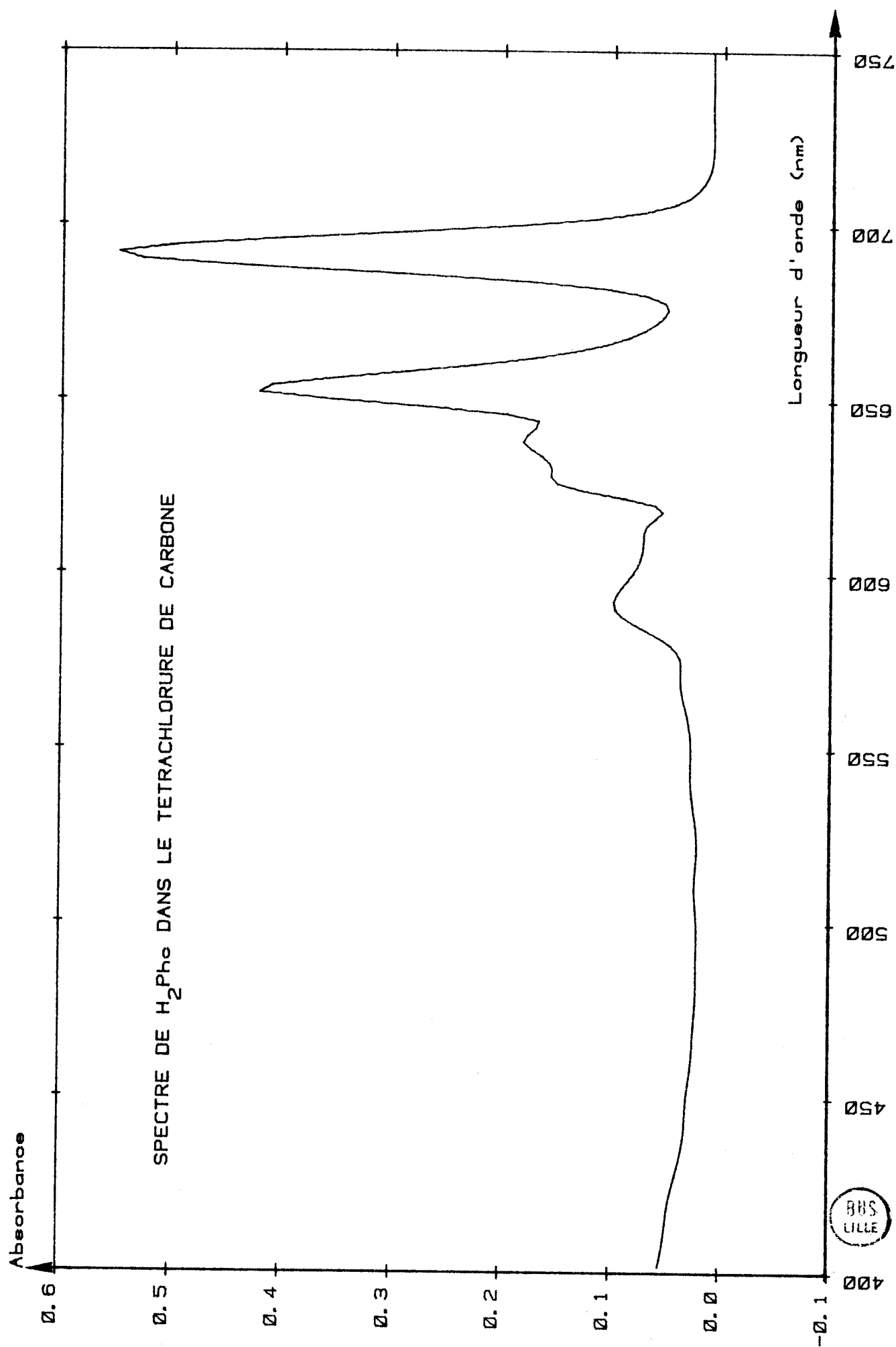


Figure I.4.(a) Spectre visible de H_2Phc

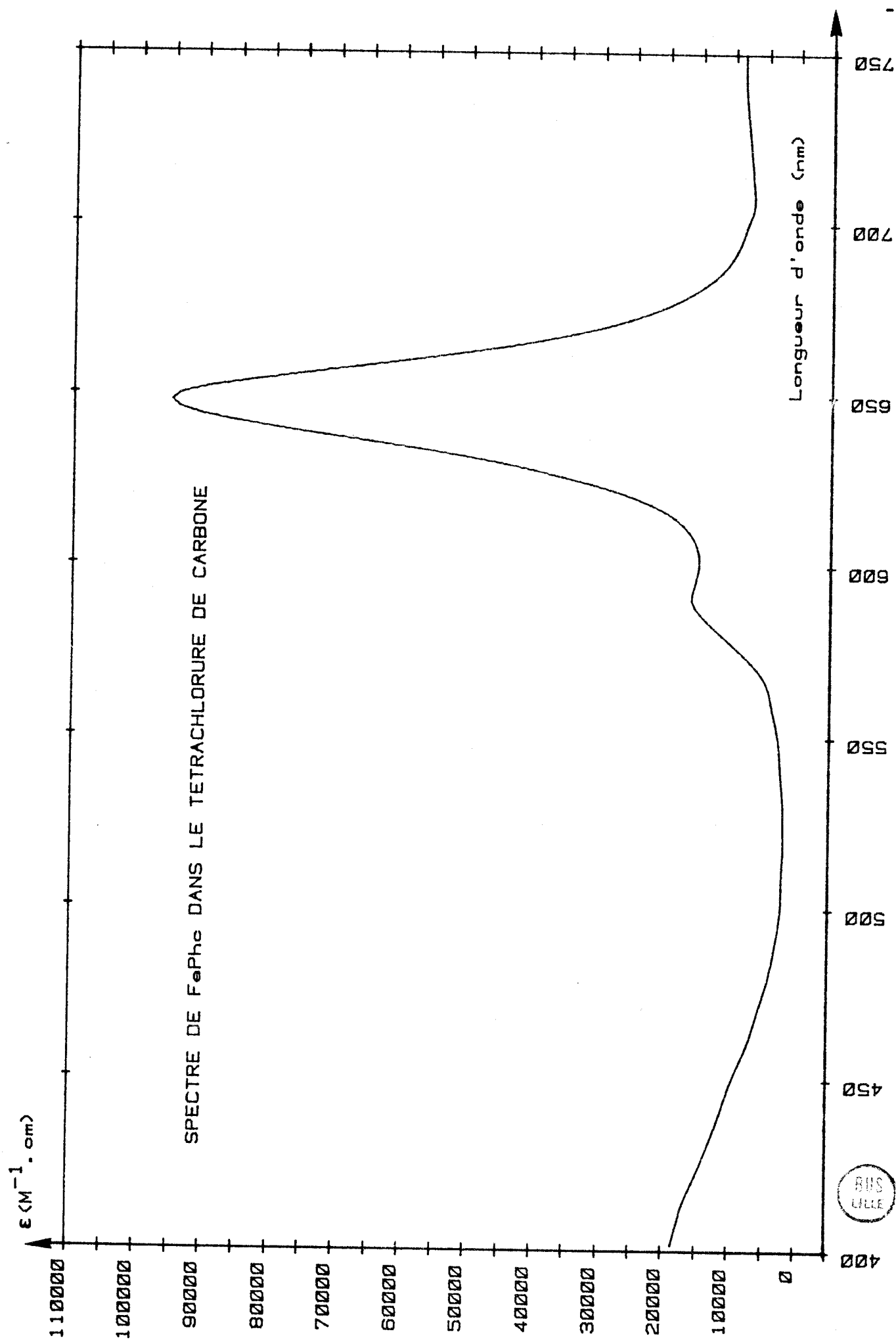


Figure I.4.(b) Spectre visible de FePhc

bande intense à 643 nm est attribuée à une transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ (à cause de sa faible énergie et de sa forte intensité), la bande "Q", qui est séparée en deux composantes à 652 et 692 nm pour H_2Phc . Cette séparation en deux composantes est due à une levée de dégénérescence de la transition par suite du passage de la symétrie D_{4h} ($FePhc$) à D_{2h} (H_2Phc). Le pic à 592 nm du spectre de la $FePhc$ a été attribué à une harmonique vibrationnelle, "Q (1-0)" (33), mais d'après les calculs de Henriksson (32) sur $CuPhc$, ce pic semblait être dû à la fois à une transition $n \longrightarrow \pi^*$ et à une transition $\pi \longrightarrow \pi^*$. Du côté des énergies plus grandes du spectre, on voit la queue d'un pic très intense dont le maximum se situe entre 300 et 400 nm. Ce pic est également dû à une transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ et est appelé bande "B" ou bande de Soret (33). Tous les pics situés dans des régions d'énergies plus grandes (ultra-violet) sont également attribués à des transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$, bien que des transitions $n \longrightarrow \pi^*$, $d \longrightarrow \pi^*$ et de transfert de charge puissent également se trouver dans cette région (32).

On peut s'attendre à ce que les interactions entre l'atome métallique central et le reste de la molécule soient différentes selon le métal. Cependant, les calculs théoriques mettant en jeu le métal sont peu nombreux (27,30) ceux qui prennent en compte explicitement les électrons du métal n'existent que pour $CuPhc$ (32).

Une étude expérimentale systématique a été faite sur les spectres électroniques de diverses phthalocyanines

(33,34). Dans cette étude le spectre de FePhc a un aspect différent et présente de nombreux pics supplémentaires. Une étude par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (35) a montré que les électrons d du métal ont une influence sur la position et sur l'intensité du pic de la bande de valence. Toutefois, pour CuPhc, PtPhc et NiPhc, il y a peu d'influence de ces électrons d, tandis que leur influence est plus grande dans CoPhc et encore plus grande dans FePhc. Ce comportement de FePhc est en accord avec les calculs théoriques de Taube (27). Les orbitales d de FePhc se trouvant au même niveau d'énergie que les orbitales occupées les plus élevées du ligand, il est logique que ces électrons d interagissent avec le reste des électrons dont les transitions donnent naissance au spectre électronique.

I - 3. Structure et spectre vibrationnels

I - 3 - 1. Spectre vibrationnel

Le spectre infra-rouge des phthalocyanines reflète leur structure moléculaire. Toutefois, vue la grande complexité de la molécule, il n'est pas possible d'attribuer chaque raie à telle ou telle vibration. Le spectre infra-rouge est cependant un outil précieux dans les études structurales et la littérature contient de nombreuses études dont le support expérimental est la spectroscopie infra-rouge. Dans l'ouvrage de Lever (13), on trouve les références de travaux effectués avant 1964. L'étude la plus complète est celle de Sidorov et Kotlyar (16) et comporte les spectres des formes α et β de H_2Phc et de six $MePhc$. Les substances étaient sublimées sur des lamelles de KBr. A part de petites différences dans la position et l'intensité des pics,

les spectres des diverses MePhc sont très semblables entre eux.

La figure I.5. représente le spectre-type d'une MePhc entre 400 et 1700 cm^{-1} . Le système de numérotation employé est celui de Sidorov (16). Le spectre de la forme β présente plus de raies que celui de la forme α . Ceci a été expliqué (16) par le fait que la forme β est plus compacte et qu'il existe par conséquent plus de forces intermoléculaires qui ont tendance à rendre la molécule élémentaire moins symétrique. Les différences les plus remarquables ont été regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1.

Raie No.	Nombre d'onde (cm^{-1})	modification si $\alpha \rightarrow \beta$
5	725	glissement d'environ 5 cm^{-1} vers le proche infra-rouge
8	770	disparaît
9	780	nouveau pic
11	860-865	disparaît
12	877	nouveau pic
14	940-950	disparaît en partie
15	957	nouveau pic
19	1100	nouveau pic
22	1173	nouveau pic

D'après Sidorov et Kotlyar (16), les raies 13, 17, 23 et 27-31 sont influencées par la nature du métal central.

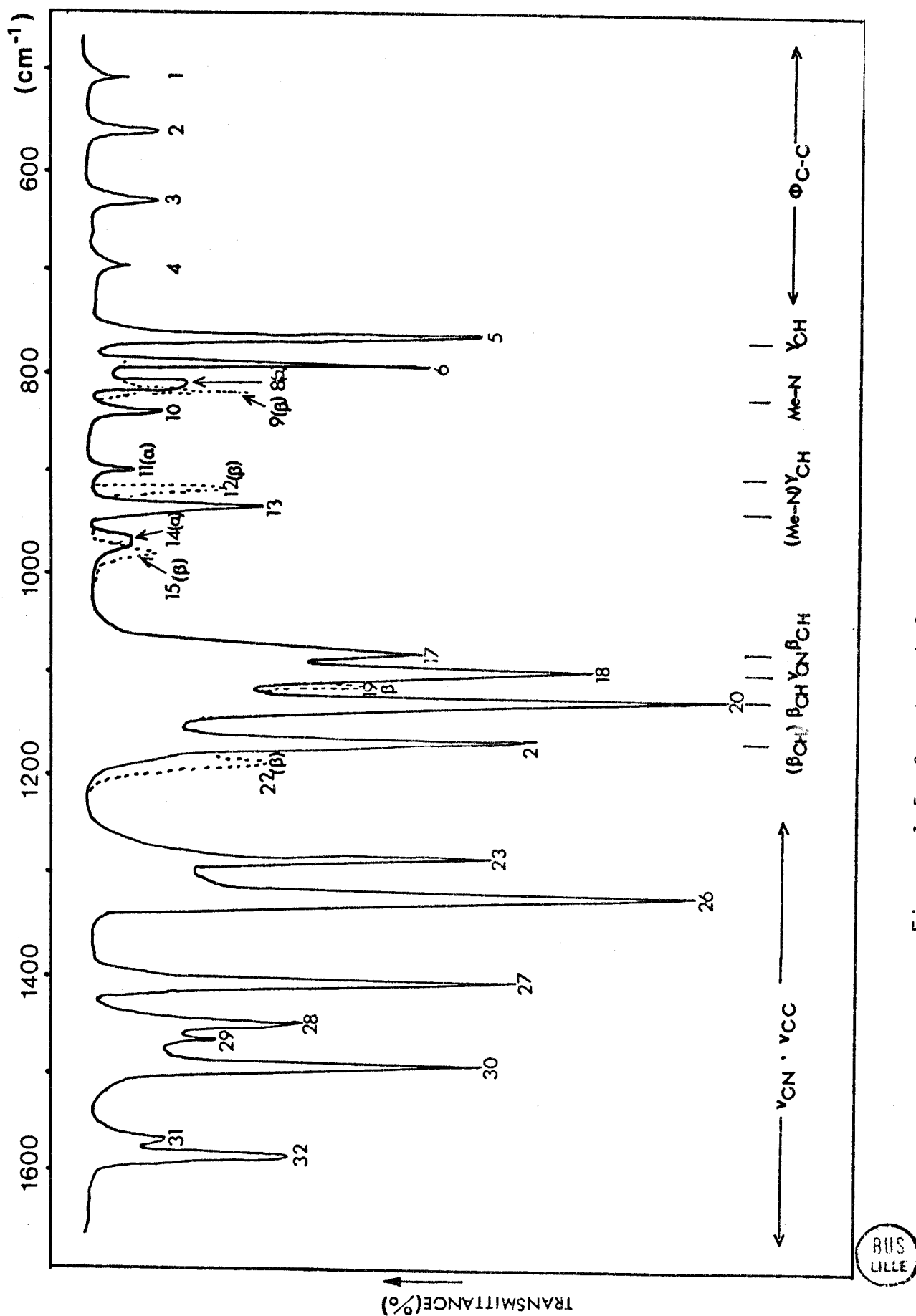


Figure I.5. Spectre infra-rouge type
d'une MePhc

I - 3 - 2. Attribution des pics

a) Phthalocyanines métallées

L'attribution des pics est résumée sur la figure I.5.

Entre 3000 et 3100 cm^{-1} , des raies d'absorption d'intensité assez faible sont présentes pour toutes les phthalocyanines. Ces raies correspondent à des vibrations C-H (16). Elles ne sont pas caractéristiques et n'ont donc pas été représentées sur la figure.

Entre 1600 et 1400 cm^{-1} , on remarque la présence de 5 ou 6 raies d'absorption. Ces raies sont dues aux vibrations C-C des noyaux aromatiques. En effet, pour la molécule de benzène, on trouve deux raies à 1600 et 1500 cm^{-1} environ. Ces raies sont doublement dégénérées et chacune d'entre elles devient un doublet lors d'une substitution (36). On peut donc attribuer les raies 31 et 32 à l'un des doublets du benzène substitué (16,37).

Le pyrrole présente 3 raies d'absorption entre 1385 et 1550 cm^{-1} . Elles sont sensibles à une substitution. Shurvell (37) a attribué les raies 27 et 30 à des vibrations C-C des noyaux pyrroliques.

On trouve deux pics entre 1400 et 1250 cm^{-1} (No. 23 et No.26). La raie 26 correspondrait à un couplage entre les noyaux pyrroliques et les azotes non pyrroliques. La raie 23 serait encore une vibration C-C pyrrolique (37).

Bien qu'il ne soit pas possible d'identifier individuellement chacun des pics situés entre 1600 et 1250 cm^{-1} , il est probable qu'ils soient tous dus à des vibrations C-C ou C-N.

Entre 1250 et 1000 cm^{-1} , on trouve quatre raies d'absorption plus intense. Pour les dérivés benzéniques, on trouve dans cette région des raies dues à des déformations dans le plan de C-H. Pour vérifier l'appartenance des quatre raies produites par les phthalocyanines dans cette région à ce type de déformation, Starke et Wagner (38) ont relevé les spectres infra-rouge de phthalocyanines de cuivre dans lesquelles les hydrogènes étaient progressivement remplacés par des atomes de chlore. Ceci leur permis d'attribuer les raies 17, 20 et 21 à des déformations de C-H dans le plan. Ceci concorde avec les conclusions de Shurvell et Pinzuti (37), concernant les raies 17 et 20. D'après des résultats obtenus pour d'autres dérivés benzéniques ortho-substitués, ces auteurs attribuèrent un petit pic à 1260 cm^{-1} à une déformation C-H dans le plan. Le pic 21 était alors attribué au noyau pyrrolique couplé aux azotes non pyrroliques. Une étude comparée des spectres infra-rouge de H_2Phc et D_2Phc (39) a montré un glissement en fréquence du pic No. 18 qui fut alors attribué à une vibration C-N.

La région comprise entre 1000 et 800 cm^{-1} contient les pics 11, 12, 14 et 15 qui dépendent de la structure polymorphique α - β . Le pic 11 n'existe pas dans le spectre de la phthalocyanine substituée par le chlore et fut donc attribué par Shurvell (37) à une déformation C-H en dehors du plan.

Le pic 13 a été associé à des vibrations métal-ligand à cause de la dépendance de sa fréquence de position d'après la nature de l'ion métallique central (25,38). Cette attribution semble inexacte, étant donné que ce pic disparaît lors d'une chloration (37,38).

Le pic 10 s'avère intéressant, même si sa faible intensité ne facilite pas son attribution. Shurvell (37) remarqua qu'il était insensible à la chloration, bien que Starke et Wagner (38) l'aient attribué à une déformation C-H en dehors du plan. Ce pic était encore visible dans leurs spectres après chloration. Le pic est absent dans le spectre de H_2Phc . Tout ceci laisse penser qu'il pourrait être dû à des vibrations métal-ligand.

La région comprise entre 800 et 700 cm^{-1} contient trois pics d'intensité plus grande, dont le pic 8 qui se déplace lors d'une transition $\alpha \longrightarrow \beta$. Il n'est toutefois pas affecté par la chloration (37,38), et Shurvell l'attribue aux liaisons entre les noyaux pyrrole et les azotes non pyrroliques. Le pic 5 est attribué à une déformation C-H en dehors du plan (37,38). Aucune suggestion n'a été faite quant à l'attribution du pic 6. Ce pic se déplace légèrement lors de la chloration. Dans la H_2Phc , ce pic apparaît comme un doublet à une fréquence environ 20 cm^{-1} plus basse.

La région comprise entre 700 et 400 cm^{-1} est très semblable pour toutes les phthalocyanines. Les pics proviennent

sans doute de vibrations des C-C des noyaux benzéniques en interaction avec les noyaux pyrrole.

Des études ont été faites dans le lointain infrarouge (41). Un pic à 150 cm^{-1} a été attribué à une vibration métal-ligand.

b) Phthalocyanine non métallée

La figure I.6. montre le spectre de la forme α de la H_2Phc . Les différences entre ce spectre et celui de la MePhc sont dues aux vibrations N-H supplémentaires ainsi qu'aux différences de symétrie. L'attribution des pics a été principalement faite en utilisant le spectre de D_2Phc (16, 39, 42).

On trouve la vibration N-H à 3290 cm^{-1} (forme α) ou à 3273 cm^{-1} (forme β).

Les déformations N-H dans le plan ont été suggérées à 1006 (37) ou à 999 cm^{-1} (25). Cependant, des résultats plus surs, basés sur des études comparées avec les spectres de D_2Phc , ont permis d'attribuer le pic à 1539 cm^{-1} aux déformations de N-H dans le plan (39).

Les déformations N-H en dehors du plan doivent se trouver entre 700 et 800 cm^{-1} , mais on trouve de nombreux désaccords quant à leur position précise (16, 20, 21, 25, 37, 39). L'étude de Hanke (20) semble la plus correcte. La déformation N-H en dehors du plan est attribuée au pic à 753 cm^{-1} (forme β) qui se déplace à 743 cm^{-1} dans la forme α ,

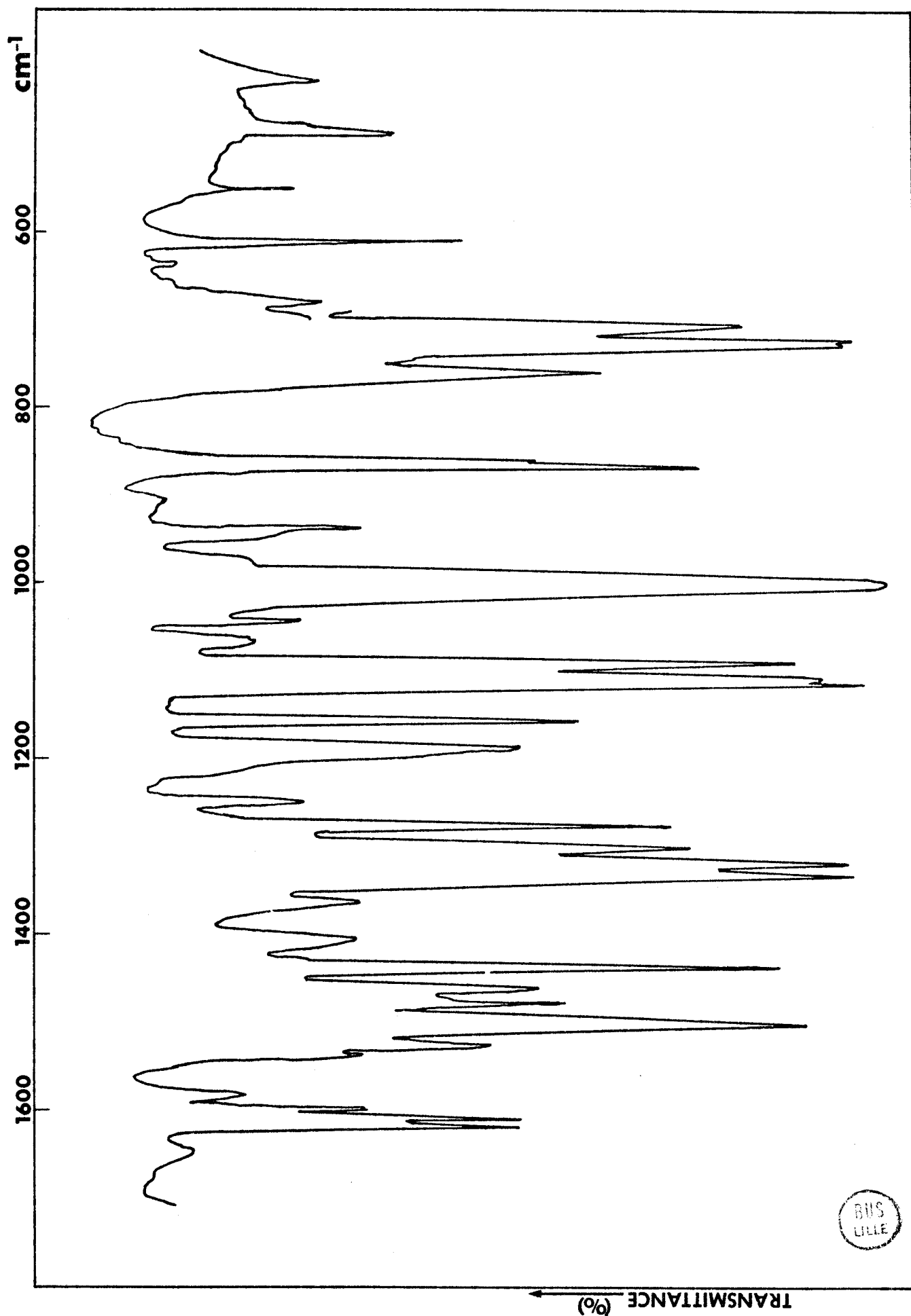


Figure I.6. Spectre infra-rouge de
 H_2Phc

où il n'apparaît plus que comme un épaulement. Le glissement est attribué à une modification dans les forces intermoléculaires. On a montré que ce pic disparaissait lors d'une deutération (16,39). Ogorodnik (21) a montré que la présence du pic à 753 cm^{-1} dans la forme β de H_2Phc dépendait de l'orientation des cristaux. Ce pic n'apparaissait pas dans les spectres de Sidorov (16) qui, comme nous dans cette étude, avait utilisé des films préparés par sublimation.

Les vibrations des C-N couplées aux N-H ont été trouvées à 1250 et 1098 cm^{-1} (39).

Les pics simples 30,31, 26, 23, 20 et 6 des MePhc sont devenus des doublets. On trouve des pics supplémentaires dans le spectre de H_2Phc et qui n'ont pas été attribués aux vibrations N-H. Ces pics se trouvent à 1525 , 1405 , 1367 , 1188 , 1065 , 1043 et 1005 cm^{-1} . On peut penser que certains de ces pics sont dus à un passage de la symétrie D_{4h} (MePhc) à la symétrie D_{2h} (H_2Phc).

Il ressort de ce rapide survol des travaux précédents que dans le cas de ces molécules à la structure très complexe, il est difficile de donner une signification précise à telle ou telle propriété observée. Seules des études comparées par plusieurs techniques expérimentales permettent de mieux cerner la réalité du phénomène observé.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II - 1. Introduction

La stabilité remarquable des molécules de phthalocyanines permet de les sublimer pour former un film. Cette technique est très largement utilisée et c'est celle que nous avons employée pour les études en infra-rouge. Cet outil spectroscopique est bien adapté à la détermination des sites réactionnels.

La faible solubilité des phthalocyanines a limité jusqu'à présent leur étude dans les solvants inertes. Nous avons réussi à solubiliser FePhc et H_2Phc dans le tétrachlorure de carbone, en atteignant des concentrations suffisantes pour une étude par spectroscopie visible.

La comparaison entre les propriétés de complexation des phthalocyanines à l'état solide et sous forme solubilisée nous semblait intéressante, mais leur faible solubilité ne rend cette comparaison possible que dans quelques rares cas.

II - 2. Méthode expérimentale

II - 2 - 1. Infra-rouge

Nous avons réalisé des études sur des films solides de phthalocyanine démétaillée (H_2Phc), de phthalocyanines de magnésium, de fer, de cuivre, de manganèse et de zinc (MgPhc, FePhc, CuPhc, MnPhc, ZnPhc). Toutes ont d'abord été séchées à l'étuve sous vide (pression de l'ordre de 1 mm de mercure - température de $150^{\circ}C$). Puis elles ont été sublimées sur des lamelles de silice (pour étude entre 700 et 200 cm^{-1}) et d'IRTRAN-2 (pour étude entre 4000 et 700 cm^{-1}). L'IRTRAN-2 est

une forme monocristalline de sulfure de zinc. La sublimation se faisait à une pression de 10^{-4} mm de mercure et à une température de 250°C (début de sublimation) à 450°C (fin de sublimation). L'épaisseur des films ainsi obtenus a été évaluée par les pics d'interférence observés entre 4000 et 3500 cm^{-1} . Elle était comprise entre 1 et 10 μm .

Les films solides étaient alors exposés aux vapeurs d'eau, d'éthanol et d'ammoniac de la manière suivante: les échantillons étaient placés dans une étuve dans laquelle on faisait le vide et que l'on chauffait jusqu'à 150-160°C. Pour l'ammoniac, on ne chauffait pas l'étuve. Le liquide était alors introduit dans l'étuve à travers une vanne-aiguille, jusqu'à ce que le four soit saturé en vapeur. Les lamelles restaient dans cette atmosphère pendant environ 24 heures. Le traitement des échantillons par la pyridine, le phénol et l'acide formique a été réalisé dans un dessiccateur saturé par les vapeurs de la substance. Les plaques restaient alors au moins 48 heures dans cette atmosphère.

Les spectres infra-rouge étaient relevés avant et après le traitement. Les substances éventuellement adsorbées sur le film solide étaient alors ôtées par séjour prolongé (de 15 à 24 heures) dans l'étuve sous vide à 150°C. Parfois même, le séjour à l'étuve était prolongé jusqu'à ce que le spectre infra-rouge du film redevienne semblable au tout premier spectre tracé (film non traité). Dans certains cas, celà était impossible, ou bien le film se dégradait fortement, et nous disions alors que l'adsorption était "irréversible".

La sensibilité de la spectroscopie infra-rouge ne permet pas de faire d'étude sur les phthalocyanines en solution, les concentrations obtenues étant trop faibles.

II - 2 - 2. Spectroscopie visible

Les coefficients d'extinction molaire élevés des phthalocyanines permet de les étudier en solutions très diluées dans le spectre visible. On peut également étudier par cette technique des films très minces. Nous verrons plus loin que cette dernière méthode est peu intéressante.

Le problème de solubilité a limité notre étude à FePhc et H_2Phc qui ont été traitées par l'eau et la pyridine. Le solvant utilisé était le tétrachlorure de carbone, qui est inerte, non polaire, et qui n'absorbe pas dans le visible.

La préparation des solutions de phthalocyanines dans le CCl_4 a été réalisée dans une boîte à gants dans une atmosphère d'air anhydre. L'entrée et la sortie des échantillons se faisait par un sas. L'atmosphère était maintenue sèche à l'aide de tamis moléculaire fréquemment renouvelé (Linde 4 Å) et l'air était brassé continuellement par un ventilateur. L'atmosphère de la boîte à gants était aussi saturée de vapeurs de CCl_4 .

Les phthalocyanines étaient d'abord sublimées sur des plaques de verre selon la technique exposée plus haut. On introduisait alors une plaque dans un erlenmeyer contenant du tétrachlorure de carbone très sec et un barreau magnétique. Le récipient était ensuite fermé par une colonne desséchante contenant du tamis moléculaire.

L'erlenmeyer muni de sa colonne desséchante était sorti de la boîte à gants et placé pendant quelques instants dans un bac nettoyeur à ultra-sons. Cette opération avait pour but de détacher la phthalocyanine de la plaque de verre. L'erlenmeyer était ensuite placé sur un agitateur magnétique pendant environ une demi-heure. On réintroduisait alors l'erlenmeyer dans la boîte à gants, on en filtrait le contenu qui était prêt à être dilué par du CCl_4 humide ou sec pour la suite de l'étude.

La pyridine était ajoutée directement à la solution de phthalocyanine diluée par du CCl_4 sec. Les spectres ont été relevés à $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$ en utilisant des cellules de 5 ou de 10 cm de longueur, en quartz "infrasil". La concentration en eau des solutions pouvait ainsi être obtenue directement en relevant le spectre infra-rouge de la solution contenue dans la cellule dans la région de 3700 cm^{-1} . L'eau présente un pic caractéristique à 3707 cm^{-1} , dont le coefficient d'extinction molaire est égale à $31.0\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (43).

Le coefficient d'extinction molaire de la phthalocyanine de fer a été déterminé de la manière suivante : nous avons relevé le spectre visible d'une solution de FePhc dans le tétrachlorure de carbone sec. Puis, nous avons fait évaporer le solvant d'un échantillon de 50 ml de cette solution. Le résidu solide obtenu a été ensuite redissous dans 50 ml de pyridine, et le spectre de la solution ainsi obtenue a été tracé. Ce spectre est bien connu dans la littérature: Whalley a déterminé (44) les coefficients d'extinction molaire des principaux pics. A 593 nm, $\epsilon = 2.95 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, à 654 nm, $\epsilon = 1.07 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. De cette

manière, nous avons obtenu le coefficient d'extinction molaire de FePhc à 643 nm (dans CCl_4) qui est égal à $(1.00 \pm 0.02) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II - 3. Matériel et réactifs

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre modèle 180 Perkin Elmer. Comme nous l'avons déjà précisé plus haut, le support utilisé était de l'IRTRAN-2 entre 4000 et 700 cm^{-1} , et de la silice entre 700 et 200 cm^{-1} . La calibration de ce spectrophotomètre a été vérifiée et la résolution est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-visible modèle MPS 60 Shimadzu.

Les phthalocyanines provenaient de Eastman Kodak Co. et ont été séchées puis sublimées pour purification. Le tétrachlorure de carbone provenait de Fischer Co. ou de Merck. (qualité pour la spectroscopie). Il a été purifié selon une méthode dérivée de celle suggérée par Karyakin (45): après séchage prolongé sur tamis moléculaire (Linde 4 Å), on le distillait en ne retenant que la moitié comprise entre le premier et le dernier quart de distillat. L'appareil à distillation, dont l'étanchéité des rodages était assurée par des "manchettes" de téflon, était séché, entièrement monté, dans une étuve à 160°C . Toute la verrerie utilisée était également séchée de cette manière. Le tétrachlorure de carbone utilisé était toujours fraîchement séché et distillé. Pour certaines dilutions de solutions-mères de FePhc, nous avons également utilisé du tétrachlorure de carbone saturé en eau par ébullition à reflux

avec de l'eau, puis refroidissement lent. Les deux phases obtenues étaient séparées sur papier Whattman séparateur de phases.

Les autres produits chimiques, pyridine (Merck), acide formique (98-100 % Merck), phénol (Merck) et éthanol (AB Kemyt-produkter Vin- & Spritcentralen) étaient de qualité "pro analysi" et ont été utilisés sans autre purification. L'ammoniac (Matheson Gas Products) était de qualité anhydre. L'eau lourde, enrichie à 99.8 %, provenait de Aldrich Co.

II - 4. Résultats

II - 4 - 1. Etude de films solides par spectroscopie infra-rouge

Dans la présentation qui va suivre, nous utiliserons les abréviations suivantes : pour les intensité des pics, "s" voudra dire "fort", "m" voudra dire "moyen", "w" voudra dire "faible" et "sh" se référera à un épaulement. Cette nomenclature, dérivée de l'Anglais, est couramment utilisée. L'intensité des pics ne sera indiquée que lorsque la complexation entraîne une modification de l'intensité.

Nous avons traité avec plusieurs agents complexants les phthalocyanines de magnésium, de fer, de cuivre, de manganèse et de zinc, ainsi que la phthalocyanine démétaillée. Nous avons tout d'abord choisi l'eau, car le projet de photolyse de l'eau demande une meilleure connaissance des interactions de cette molécule avec les phthalocyanines. Il semblait également intéressant de faire un traitement à l'eau lourde. Nous avons aussi choisi l'éthanol et le phénol à cause de la présence de groupe-

ments hydroxyles dans ces deux molécules. L'ammoniac et la pyridine sont deux molécules dont les propriétés complexantes sur les phthalocyanines ont déjà été étudiées. Nous souhaitons les reproduire. Il en est de même pour l'acide formique.

Nous allons maintenant préciser pour chaque agent complexant choisi les résultats que nous avons obtenus pour chaque phthalocyanine. Nous donnerons à chaque fois une amorce d'interprétation qui sera reprise et développée dans la discussion au chapitre suivant.

II - 4 - 1.(a) Complexation avec l'eau

On obtient des différences entre les spectres tracés avant et après traitement par la vapeur d'eau pour MgPhc, H₂Phc et MnPhc.

MgPhc

Le tableau II.1 indique les numéros de raies présentant une modification après traitement par l'eau. Nous avons également indiqué les fréquences de ces raies avant et après traitement.

Tableau II.1 - interaction entre α -MgPhc et H₂O

RAIE No.	FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant traitement	après traitement
		3380
30	1480	1471 et 1483
20	1114	1113 et 1120
18	1084	1078 et 1095
13	-	893 (sh)
2	502	502 et 504

Un nouveau pic apparaît à 3380 cm^{-1} . Il est large et se trouve dans la région de vibration des groupements -OH engagés dans des liaisons hydrogène. Ceci montre que l'eau est attachée à MgPhc par un de ses hydrogènes.

Les pics à 1480 , 1114 , 1084 et 502 cm^{-1} se séparent chacun en deux composantes, tandis qu'un épaulement (sh) à 893 cm^{-1} apparaît sur le pic à 883 cm^{-1} . D'après des résultats précédents (16), les pics notés 20 et 30 sont modifiés par des changements dans la structure cristalline de MgPhc. Cet effet semble cependant davantage marqué lors du traitement par l'eau que lors d'une transition α - β . Lorsqu'on remplace H_2O par D_2O , les mêmes pics se dédoublent. Dans les deux cas cet effet est réversible. Le spectre obtenu après élimination de l'eau est identique à celui que l'on obtenait avant traitement.

D'après l'observation de spectres de phthalocyanines faite par Sidorov et Kotlyar (16), les pics dépendant de la nature du métal central apparaissent à 1586 , 1481 , 1454 , 1408 , 1283 , 1060 et 890 cm^{-1} pour MgPhc. Une interaction mettant en jeu l'atome de Mg devrait se traduire par une modification très nette de ces pics. La présence d'un pic large à 3380 cm^{-1} pourrait être le signe d'une liaison hydrogène entre l'eau et l'un des azotes non pyrroliques. Un transfert de proton à l'un des azotes produirait des modifications beaucoup plus profondes dans tout le spectre, comme nous le verrons lors de l'étude des interactions de l'acide formique avec les phthalocyanines métallées.

Dans la molécule d'eau, les déformations dans le plan de $-O-H$ se produisent à 1595 cm^{-1} (46). Lorsque l'eau est engagée dans des liaisons hydrogène, la même raie se déplace vers les fréquences (nombres d'onde) plus élevées. Pour MgPhc, après traitement par l'eau, il n'y a pas de pic que l'on puisse attribuer avec certitude à des déformations dans le plan des $-O-H$ de l'eau. On considère cependant (46) que ces modes de déformation sont peu utiles dans les études de liaisons hydrogène, car on trouve les raies correspondantes au même endroit que d'autres raies de vibration, ici des vibrations C-C. Sidorov (47) a mis précédemment en évidence une interaction entre H_2O et MgPhc et a proposé l'existence d'une liaison hydrogène entre H_2O et un atome d'azote. Sidorov et Terenin (48) ont trouvé le pic correspondant à 3400 cm^{-1} lors du traitement de la chlorophylle par l'eau et ont aussi proposé une liaison hydrogène du type $-N...H-O-$.

D'après les modifications du spectre nous pouvons conclure que l'eau est absorbée sur la forme α de MgPhc, en produisant un glissement vers les nombres d'onde plus bas des raies dues aux vibrations de $-O-H$. L'eau adsorbée semble modifier également la structure cristalline de la phthalocyanine. Ces changements ne peuvent toutefois pas être attribués à un passage de la forme α à la forme β .

H_2Phc et $MnPhc$

Pour la phthalocyanine démétallée et celle de manganèse, on observe que de très faibles modifications dans le spectre après traitement par l'eau.

Pour la phthalocyanine démétaillée, le pic à 1725 cm^{-1} se dédouble en deux composantes à 1725 et 1750 cm^{-1} . Cette transformation est cependant irréversible. Le doublet n'est pas modifié par un traitement à l'eau lourde, qui produit toutefois deux pics à 1080 et 965 cm^{-1} . Ceci correspond à des travaux précédents (16, 39, 42) et peut être attribué à ces vibrations de la phthalocyanine deutériée, $D_2\text{Phc}$ ou HDPHc .

Le spectre de MnPhc ne se trouve pas dans la littérature et nous l'avons représenté sur la figure II.1. Le tableau II.2 donne les modifications des pics.

Tableau II.2 - interaction entre $\alpha\text{-MnPhc}$ et H_2O

RAIE No.	FREQUENCES (cm^{-1})	
	avant traitement	après traitement
		1550 - 1675 (large)
29	1479	1480
28	1469	1463
21	1163	1167 (sh)
		1182 (w) ^x
18	1082 (m)	1079 (s)
17		1062
14	940 - 950 ^x raie large	948 ^x
9		780 ^x
8	761 - 770 (m) ^x	761 - 770 (w) ^x
	727 (sh) ^x	727 (s) ^x
5	718 (s) ^x	718 (sh) ^x

N.B.- Le signe ^x indique une raie provenant d'une transition $\alpha\text{-}\beta$.

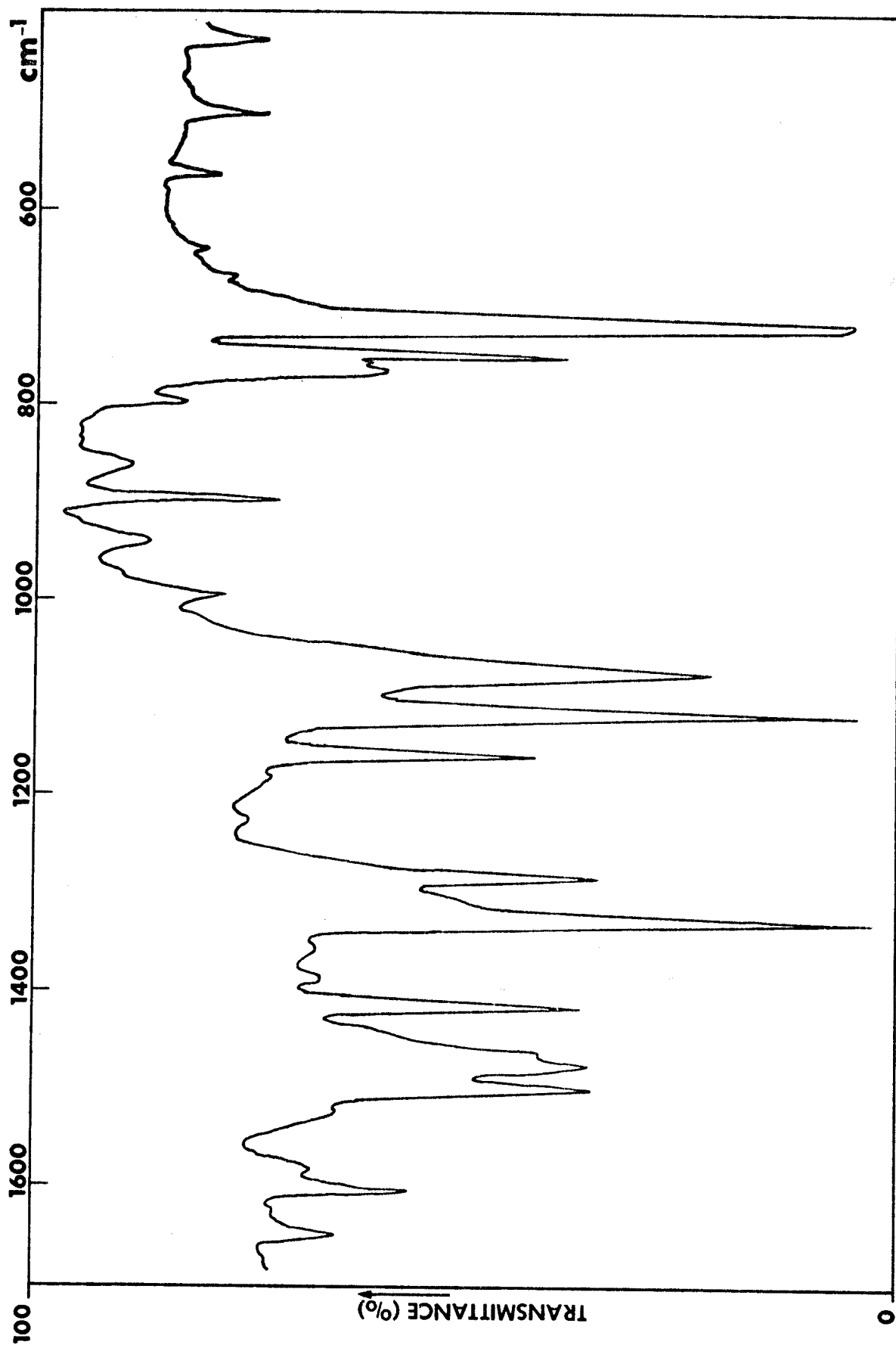


Figure II.1. Spectre infra-rouge de
MnPhc

BUS
LILLE

Les modifications du spectre ne sont pas réversibles. Un séjour prolongé du film de MnPhc dans l'étuve sous vide à 150°C a accentué le glissement du pic à 1163 cm^{-1} vers 1167 cm^{-1} ainsi que celui des pics à 761-770 cm^{-1} vers 780 cm^{-1} .

La présence avant le traitement par l'eau des pics 5 (718 cm^{-1}), 8 (761-770 cm^{-1}) et 14 (940-950 cm^{-1}) montre que l'on avait alors la forme α de MnPhc. Le glissement de ces pics, respectivement vers 727, 780 et 948 cm^{-1} , ainsi que l'apparition d'un pic à 1182 cm^{-1} (bien qu'il soit faible) indique la mise en jeu d'une transition α - β . Les nouveaux pics à 1062 et 1650 cm^{-1} proviennent sans doute de la molécule de phthalocyanine elle-même. Bien qu'absent dans le spectre de départ, le pic à 1062 cm^{-1} pourrait être le pic No. 17 du spectre-modèle (voir section I - 3 - 1, figure I.4). D'autre part, pour d'autres films de MnPhc, nous avons obtenu le pic à 1650 cm^{-1} avant tout traitement.

De ce qui précède nous pouvons conclure que ni H_2Phc ni MnPhc, n'adsorbent l'eau dans les conditions de traitement choisies. Le passage prolongé de MnPhc à l'étuve provoque une transformation de la forme α à la forme β .

De toutes les phthalocyanines étudiées, seule la phthalocyanine de magnésium présente une interaction avec l'eau.

II - 4 - 1.(b) Complexation avec l'éthanol

On obtient des différences entre les spectres tracés

avant et après traitement par l'éthanol pour MgPhc, ZnPhc et H₂Phc.

MgPhc

Le tableau II.3 indique les numéros de raies présentant une modification après traitement par l'éthanol. Nous avons également indiqué les fréquences de ces raies avant et après traitement.

Tableau II.3 - interaction entre α -MgPhc et C₂H₅OH

RAIE No.	FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant traitement	après traitement
		1385 (w)
21	1163	1158 et 1163
20	1113	1113 et 1120
		1096
		1039
13	888	888 et 895
5	728	728 et 720

Les nouveaux pics peuvent être attribués aux déformations dans le plan des -O-H (1385 cm⁻¹) ainsi qu'aux vibrations C-O (1096 et 1039 cm⁻¹) de la molécule d'éthanol (36). Ces pics sont très intenses dans le spectre de l'éthanol pur. La mauvaise qualité du spectre obtenu entre 4000 et 2000 cm⁻¹ ne nous a pas permis d'observation dans la région de vibration des -O-H. Comme pour le traitement par l'eau, des pics se dédoublent. C'est le cas des pics à 1113 et 888 cm⁻¹. Tous les changements du spectre

après traitement sont réversibles.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que l'éthanol s'adsorbe sur MgPhc en provoquant une légère modification de la structure cristalline.

ZnPhc

Nous avons rassemblé dans le tableau II.4 les principales modifications du spectre de la phthalocyanine de zinc après traitement par l'éthanol.

Tableau II.4 - interaction entre α -ZnPhc et C_2H_5OH

RAIE No.	FREQUENCES (cm^{-1})	
	avant traitement	après traitement
30, 29	1487 et 1476	1483 et 1488 (sh)
27	1413	1410
	1187	
22		1175
21	1165 (s)	1165 (w)
19	1094 (sh)	1100
15, 14	945, 950, 955 (sh)	945 (sh), 951 (sh), 957
12, 11	870 (w) et 865	877 (m) et 875 (sh)
9, 8	780 (m) et 770	781 (s) et 778
	723	726
	680	
4	638 (w)	638 (m)
	436 (w) et 428	432 (m)
		348
		260

D'après les résultats publiés précédemment (16), nous pouvons expliquer ces modifications par une transition α - β (voir tableau I.1). La raie à 1187 cm^{-1} ne se trouve pas dans le tableau de résultats de Sidorov et Kotlyar (16), mais se trouve sur leur spectre de la forme α . Les changements observés ne sont pas réversibles.

H₂Phc

Dans le spectre de la phthalocyanine non métallée, on trouvait après le traitement par l'eau une seule modification sur le pic à 1725 cm^{-1} , qui se dédoublait en deux composantes à 1725 et 1750 cm^{-1} . Cette transformation n'était pas réversible. Le même film, après traitement par l'éthanol, ne présente plus qu'un seul pic à 1725 cm^{-1} . Cette modification est réversible, c'est-à-dire qu'on retrouve les deux composantes à 1725 et 1750 cm^{-1} après un séjour prolongé à l'étuve sous vide. Toutefois, comme on n'observe aucun nouveau pic caractéristique de la molécule d'éthanol, nous devons conclure qu'il n'existe aucune interaction entre H₂Phc et C₂H₅OH.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que seule la phthalocyanine de magnésium adsorbe l'éthanol. La phthalocyanine de zinc présente des modifications dues à une transition α - β après traitement par l'éthanol, tandis que la phthalocyanine non métallée demeure inchangée.

II - 4 - 1.(c) Complexation avec l'ammoniac

Aucune des phthalocyanines étudiées n'a montré

d'adsorption d'ammoniac. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

II - 4 - 1.(d) Complexation avec le phénol

Nous avons observé des modifications importantes dans les spectres de MgPhc et de ZnPhc, tandis que les changements sont plus faibles pour FePhc et MnPhc, après le traitement par les vapeurs de phénol. La figure II.2 représente le spectre infra-rouge du phénol. Les pics de ce spectre ont été attribués en détail par Green (49).

MgPhc

Nous avons rassemblé les modifications du spectre de la phthalocyanine de magnésium dans le tableau II.5.

Les changements dans le spectre indiquent clairement une transition de la forme β à la forme α .

D'après les pics que l'on peut attribuer à la molécule de phénol, nous pouvons conclure que le phénol s'adsorbe sur la MgPhc. D'après l'attribution des pics du spectre du phénol par Green (49), les nouveaux pics à 1590, 1498 et 1467 cm^{-1} doivent provenir des vibrations C-C du phénol. Le pic à 1377 cm^{-1} correspondrait au pic à 1384 cm^{-1} dans le spectre du phénol. Ce pic est dû à une vibration combinée de O-H et de C-H. Le pic à 747 cm^{-1} peut être attribué à des déformations en dehors du plan des C-H de la molécule de phénol. Le pic à 705 (ou celui à 672) cm^{-1} pourrait provenir d'une déformation du noyau benzénique que l'on trouve à 688 cm^{-1} dans le spectre du phénol.

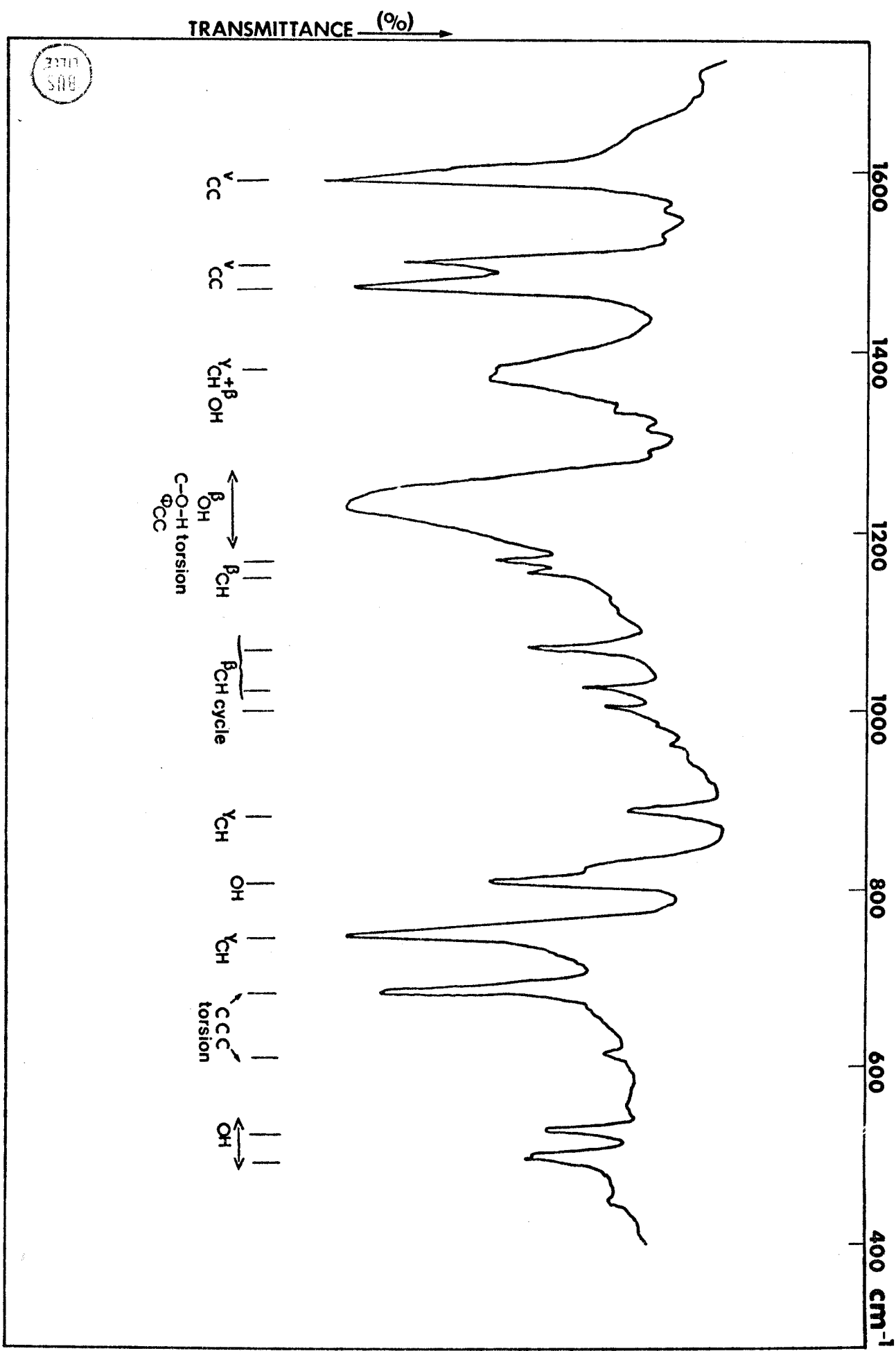


Figure II.2. Spectre infra-rouge du
Phénol

Tableau II.5 - interaction entre β -MgPhc et le phénol

RAIE No.	FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant traitement	après traitement
		2800 -3200 (large) ⁺
		1590 (s) ⁺
		1498 ⁺
30	1480, 1475 ^x	1482 ^x
		1467 ⁺
28	1447 ^x	1452 ^x
		1435 (w)
		1377 (w) ⁺
	1332	1327
		1305 (w)
		1265 (sh) ⁺
		1215 (w) ⁺
22	1171 ^x	
	1161	1165, 1156 (sh) ⁺
18	1083, 1074 ^x	1077 ^x
	1005	1005, 998 ⁺
15	956 ^x	
	889	885, 890 (sh) ⁺
12	876 ^x	
		812 (w) ⁺
9	781 (m) ^x	775 (w) ^x
6	752	759
		747 ⁺
		705 (m) ⁺
		672 (w) ⁺
	640	635 (large) ⁺
	500 (m)	500 (w)
1	436	428



N.B.- Le signe ^x indique une raie provenant d'une transition β - α
 Le signe ⁺ indique une raie provenant de la molécule de phénol

Le large pic à $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une vibration de -O-H engagé dans une liaison hydrogène. Il est probable que dans ce cas il y ait interaction entre le O-H du phénol et un des azotes du noyau tétrapyrrolique de la phthalocyanine. Dans le spectre du phénol, on trouve un large pic de forte intensité entre 1275 et 1175 cm^{-1} . Green attribue ce pic à un mélange de vibration C-O et de déformation dans le plan de O-H. Dans le spectre de MgPhc traitée par le phénol, ce pic a presque entièrement disparu. Ceci constitue une indication supplémentaire de l'existence d'une liaison chimique entre le O-H du phénol et la MgPhc.

ZnPhc

Nous avons réalisé plusieurs traitements de phthalocyanine de zinc par le phénol. Dans l'un des cas, la phthalocyanine était sous sa forme α , tandis que dans un autre elle était essentiellement constituée de forme β . Nous n'avons observé des changements dans le spectre après traitement par les vapeurs de phénol que pour le film de α -ZnPhc. Les changements sont rassemblés dans le tableau II.6.

A part la séparation en deux composantes du pic à 1089 cm^{-1} , tous les nouveaux pics se retrouvent à la même position dans le spectre du phénol. Nous avons représenté sur la figure II.3. l'aspect du spectre ZnPhc avant et après traitement par les vapeurs de phénol, et ce dans deux intervalles où MgPhc et ZnPhc présentent un comportement différent. MgPhc ne présentent pas de changements particuliers dans ces intervalles.

Tableau II.6 - interaction entre α -ZnPhc et le phénol

RAIE No.	FREQUENCES (cm^{-1})	
	avant traitement	après traitement
32		1630 (sh sur raie 32) 1593
30		1497 (sh sur raie 30) 1370 1265 1235, 1225 (doublet)
18	1089	1085 et 1092 (sh) 1025 (w) 998 810 et 825 (sh)

N.B.- Le spectre en dessous de 700 cm^{-1} n'a pas été enregistré

Comme nous l'avons vu plus haut, les pics autour de 1250 cm^{-1} proviennent du groupement O-H du phénol qui crée également le pic à 810 cm^{-1} dans le spectre du phénol. Il ne semble donc pas que dans le cas présent le groupement O-H soit engagé dans une liaison chimique avec ZnPhc, et les modifications observées dans le spectre proviennent sans doute de phénol physisorbé et non chimisorbé sur la phthalocyanine.

Il ne nous a pas été possible d'interpréter le spectre entre 4000 et 3000 cm^{-1} car des pics d'interférence le compliquaient fortement.

FePhc

Les changements observés dans le spectre de la phthalocyanine de fer après traitement par les vapeurs de phénol sont

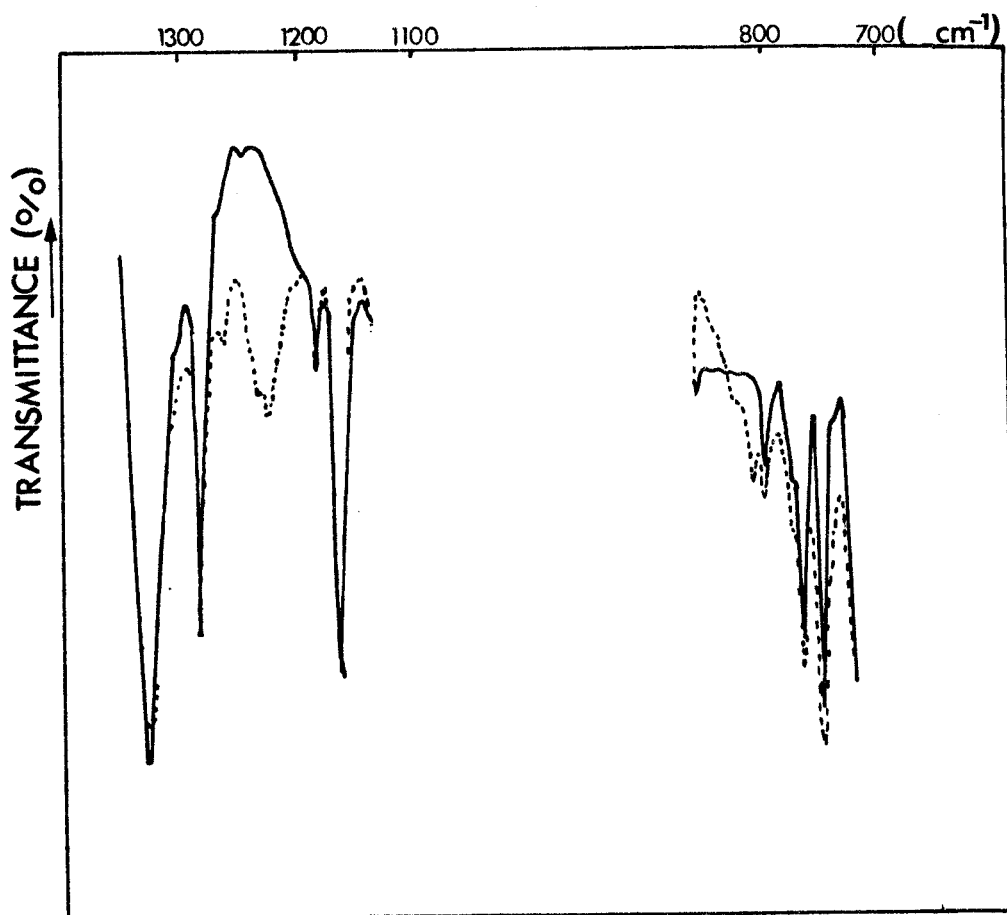


Figure II.3. Spectre infra-rouge
de ZnPhc avant et après
traitement par le phénol

— avant traitement
..... après traitement

rassemblés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 - interaction entre α -FePhc et le phénol

RAIE No.	FREQUENCES (cm^{-1})	
	avant traitement	après traitement
32		1603 (sh)
31	1590 (w)	1590 (m) 1215 (w)
9	779 (w)	779 (m)
5		736

Les modifications intervenant à 736 et 779 cm^{-1} permettent de dire qu'il y a une transition partielle de la forme α à la forme β . Cette transition provoque également une modification des vibrations C-C de la phthalocyanine autour de 1600 cm^{-1} . Nous devons en conclure qu'il n'y a pas adsorption de phénol sur la phthalocyanine de fer.

MnPhc

Nous avons rassemblé dans le tableau II.8 les modifications dans le spectre après traitement de la phthalocyanine de manganèse par les vapeurs de phénol.

La raie large située entre 1550 et 1700 cm^{-1} et comportant les deux pics à 1640 et 1587 cm^{-1} n'est pas réversible.

elle disparaît toutefois après traitement de la couche de phthalocyanine par une solution aqueuse de Fe^{3+} . Notons que le traitement par l'eau (voir paragraphe II - 4 - 1.(a), section MnPhc) provoquait l'apparition du même type de raie large autour de 1600 cm^{-1} . Il semblerait qu'il existe une relation entre les deux traitements pour la phthalocyanine de manganèse. Comme il n'apparaît pas de nouveaux pics que l'on puisse attribuer au phénol, nous devons exclure l'existence d'une adsorption de phénol sur MnPhc. Les changements dans le spectre sont trop peu nombreux pour nous permettre de préciser davantage la nature de la transformation de la phthalocyanine après traitement par les vapeurs de phénol.

Tableau II.8 - interaction entre β -MnPhc et le phénol

RAIE No.	FREQUENCES (cm^{-1})	
	avant traitement	après traitement
		3150-3300
		1725-1735
		1550-1700 (raie large avec pics à 1640 et 1587 cm^{-1})

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure qu'il y a chimisorption du phénol sur la MgPhc. Cette adsorption se traduit par une liaison hydrogène sur l'un des azotes de la phthalocyanine. Il y a également adsorption sur ZnPhc, mais les liaisons sont plus faibles (physisorption). Le traitement de MnPhc ne provoque que de petites modifications, probablement

dans la structure cristalline.

II - 4 - 1.(e) Complexation avec la pyridine

Nous avons observé des modifications après traitement par les vapeurs de pyridine dans les spectres de MgPhc, ZnPhc et FePhc. Nous avons rassemblé les changements observés pour les trois phthalocyanines dans le tableau II.9. La figure II.4 représente le spectre de la pyridine, dont l'attribution des pics a été faite par Corrsin (50).

Le spectre de la phthalocyanine de zinc semble montrer une transition de la forme β à la forme α lors du traitement par les vapeurs de pyridine. Les fréquences des pics concernés sont repérées par un signe $\times$. La figure II.5 représente les régions du spectre où les effets du traitement sont les plus marqués.

Entre 1600 et 1400 cm^{-1} , les phthalocyanines et la pyridine présentent des pics attribués à des vibrations C-C et C-N. Les changements d'intensité et les glissements en fréquence des pics de cette région sont les plus marqués pour FePhc et ZnPhc. Ceci semble prouver que l'interaction modifie la structure électronique des molécules. On observe de fortes modifications dans le spectre de FePhc. Deux pics intenses apparaissent à 1486 et 1435 cm^{-1} . On retrouve ces mêmes pics dans le spectre de la pyridine.

Entre 1000 et 1250 cm^{-1} , on trouve 4 pics dans le spectre de la pyridine, dus à des déformations de C-H dans le

Tableau II.9 - interaction entre α -FePhc, β -ZnPhc, α -MgPhc et la pyridine

RAIE No.	α - FePhc		β - ZnPhc		α - MgPhc	
	FREQUENCES (cm ⁻¹) avant	après	FREQUENCES (cm ⁻¹) avant	après	FREQUENCES (cm ⁻¹) avant	après
32, 31	2000-1700 (raies w)		2000-1700 (raies w)			
	1697	1685				
	1610 (m)	1610 (w)	1608 (m)	1608 (w)	1607, 1597	1603
		1595 ⁺		1600 ⁺		1590 ⁺
		1578 ⁺				
30		1568 ⁺		1570 ⁺		
				1484 ⁺		
			1483, 1488 (sh)			
29	1482 (w)	1486 (m) ⁺				
28			1457	1452, 1447		1442 ⁺
		1435 (sh), 1440 ⁺				
22		1355 ⁺	1370	1357 ⁺		1213 ⁺
		1215 ⁺		1219 ⁺		
		1151 ⁺	1174 ^x			1158 (sh) ⁺
20	1120	1116, 1122				
19		1104	1104 ^x			



Tableau II.9 - Suite

RAIE No.	α -FePhc		β -ZnPhc		α -MgPhc	
	FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant	après	avant	après	avant	après
18	1087	1087, 1095 (sh)	1090	1087, 1096		
17	1072 (w)	1072 (m) ⁺		1077 ⁺	1058	1055 (large)
		1045 ⁺		1037 ⁺		1031 ⁺
		1028 ⁺		1007, 1011 ⁺		990 (sh) ⁺
14, 15	945-950	932, 936, 946	944, 950, 956 ^x	990, 948 ^x		
13	910	914				
12	880		874-877 ^x	870 ^x		
11	862, 867	860, 869				
10	805		800			798
9	771, 775, 778	775 (sh)	778, 781 ^x	778 ^x		
		778 ⁺		774 ⁺		780 ⁺
8				765 ^x	776 (sh)	773
		762 ⁺				
6	756	753				
5	723, 726	728	726 ^x	721 ^x		723 (sh)
				715		
		693 ⁺		705 ⁺		703 ⁺
		651 ⁺		650 ⁺		

Tableau II.9 - Suite

RAIE No.	α -FePhc		β -ZnPhc		α -MgPhc	
	FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant	après	avant	après	avant	après
1	434	441 405 ⁺ 330	xxx	xxx	434	615 ⁺ 440 406 ⁺

N.B.- Le signe ^x indique une raie provenant d'une transition β - α

Le signe ⁺ indique une raie provenant de la molécule de pyridine.

Le signe ^{xxx} indique une très mauvaise qualité du spectre.



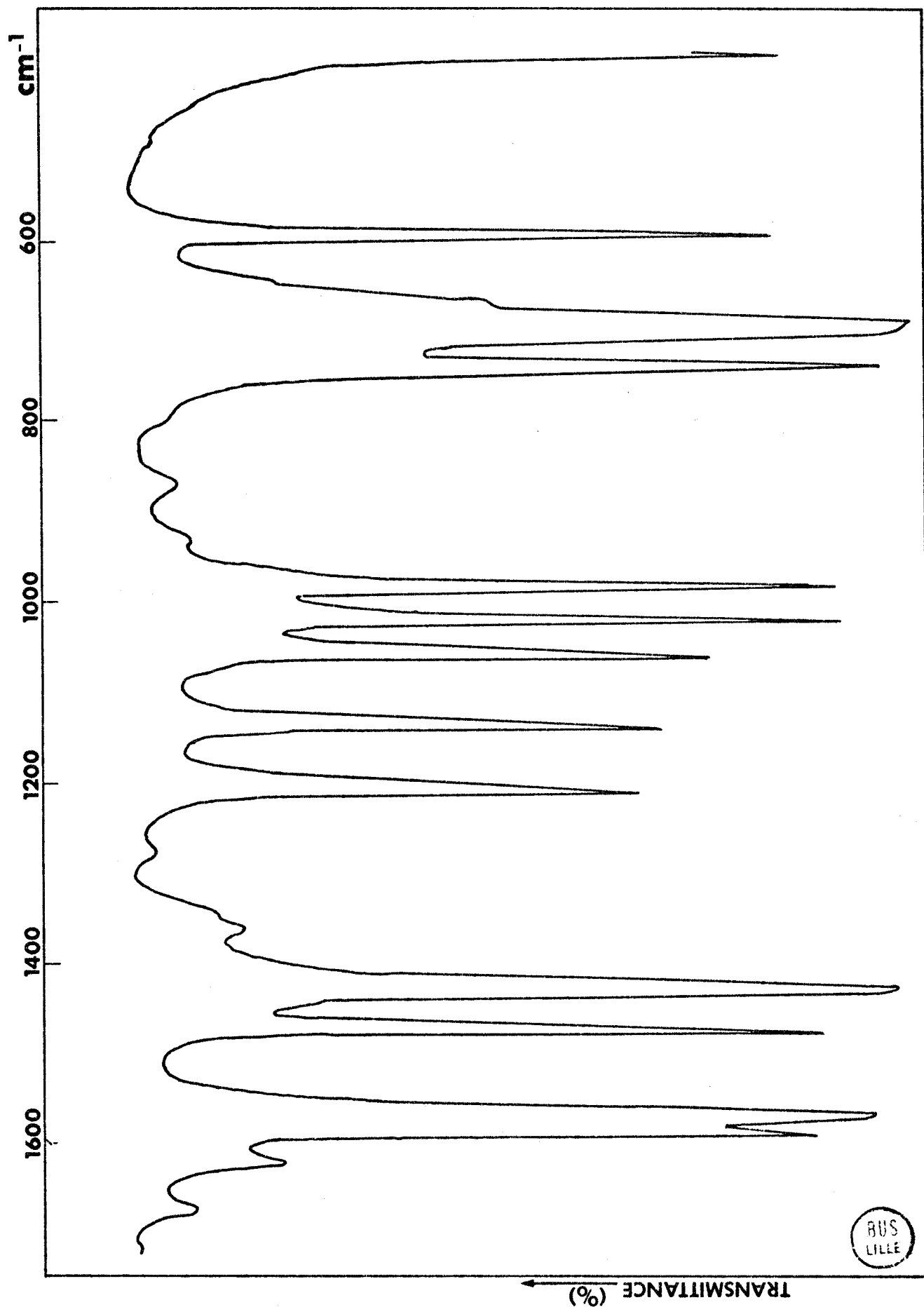


Figure II.4. Spectre infra-rouge de
la pyridine

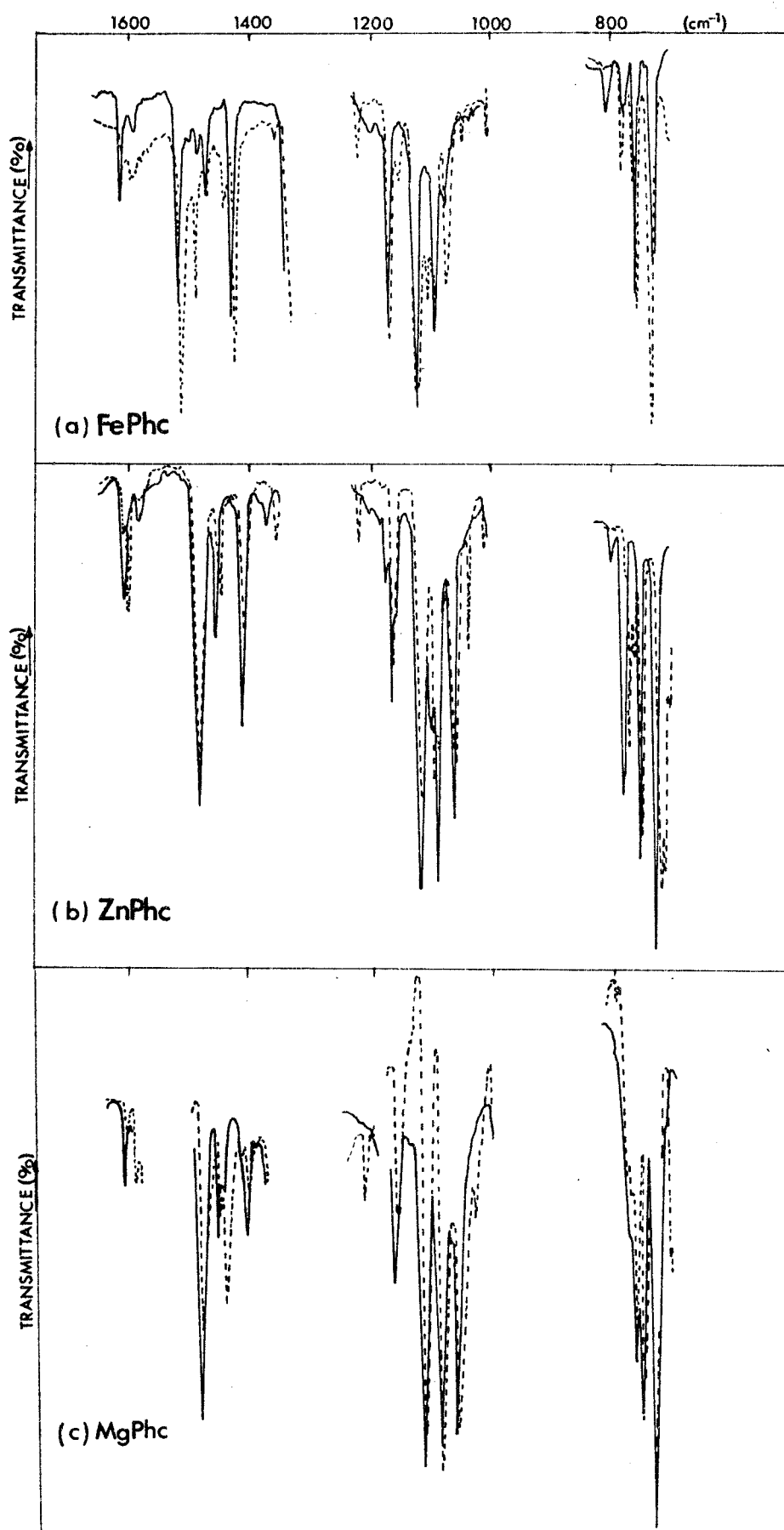


Figure II.5. Spectre infra-rouge de
(a) FePhc, (b) ZnPhc et
(c) MgPhc avant et après
traitement par la pyridine

— avant traitement
..... après traitement



plan et à la déformation du cycle. Les trois phthalocyanines présentent des pics très nets autour de 1215 et 1040 cm^{-1} . Ils peuvent être attribués à la molécule de pyridine. Pour FePhc et ZnPhc, on observe également dans cette région spectrale des modifications de pics attribuées à la phthalocyanine.

Entre 800 et 700 cm^{-1} , on trouve deux pics dans le spectre de la pyridine. Ils sont dus à des déformations de C-H en dehors du plan. On trouve dans cette région deux nouveaux pics dans le spectre de MgPhc. On trouve plusieurs nouveaux pics ainsi que des modifications des pics existant avant le traitement dans les spectres de FePhc et ZnPhc.

Remarquons également que le pic de ZnPhc à 800 cm^{-1} disparaît après le traitement, de même que le pic de FePhc à 805 cm^{-1} . Nous avons vu au paragraphe I - 3 - 2.(a) que ce pic était probablement dû à des vibrations métal-ligand, et qu'il dépendait donc de l'atome métallique central. Dans le spectre de MgPhc avant traitement, ce pic est très peu intense. Cela peut se comprendre en considérant la petite taille de l'ion Mg^{2+} .

En dessous de 700 cm^{-1} , la pyridine présente deux pics à 604 et 405 cm^{-1} . On retrouve ces deux pics dans le spectre de MgPhc.

Des observations précédentes, nous pouvons conclure que la pyridine s'adsorbe sur la forme α de FePhc, ZnPhc et MgPhc.

pour ZnPhc, c'est la pyridine qui transforme la β -ZnPhc en α -ZnPhc. Pour FePhc et ZnPhc, les modifications permettent de penser qu'il y a adsorption de la pyridine sur la phthalocyanine et que cette adsorption met en jeu l'ion métallique central. L'adsorption se fait par l'azote de la pyridine. Pour MgPhc, il y a une adsorption plus faible du type physisorption.

II - 4 - 1.(f) Complexation avec l'acide formique

Parmi les phthalocyanines étudiées, nous n'avons observé les effets du traitement par l'acide formique que pour FePhc, ZnPhc et MgPhc. Le tableau II.10 regroupe nos observations pour les trois phthalocyanines et la figure II.6 montre les principales modifications dans les spectres. L'interprétation de nos résultats s'avère difficile du fait que le spectre de l'acide formique n'a pas été complètement interprété. D'autre part, le spectre du film de MgPhc que nous avons utilisé pour ce traitement présentait dès le début (avant traitement) des pics supplémentaires probablement dus à une impureté qu'il n'a pas été possible d'identifier, ni d'éliminer. Il existe cependant dans la littérature (51, 52) des résultats précédents que nous pouvons utiliser en partie pour aider notre interprétation dans ce cas.

Comme le montrent le tableau II.10 et la figure II.6, des changements importants se produisent dans les spectres de ZnPhc et MgPhc, tandis que pour FePhc, les changements sont beaucoup moins importants. Le spectre de ZnPhc présente de plus

Tableau II.10 - Interaction entre α -FePhc, β -ZnPhc, α -MgPhc et l'acide formique

RAIE No.	α -FePhc		β -ZnPhc		α -MgPhc	
	avant	après	avant	après	avant	après
	FREQUENCES (cm^{-1})		FREQUENCES (cm^{-1})		FREQUENCES (cm^{-1})	
	1697	1725		3190-3230		3390
		1640, 1655				3180-3190
				1725		1723
				1645, 1650		
32	1611	1608	1608 (m)	1606 (s)		1617
31	1590 (w)	1580-1590 (m)		1598		
				1519		
				1500		1503
30			1475 (sh)		1480	
	1495			1467		1459 (w)
28	1468 (m)	1465 (w)	1453	1457, 1453 (sh)	1452	
				1438		1438
27	1423	1420	1409 (m)	1412 (w)	1405 (m)	1401 (w)
		1367		1360-1363		
26	1308		1333	1330	1330	1319, 1334
			1313 (w)	1305 (m)	1293	1295, 1300

BUS
LILLE

Tableau II.10 - Suite

RAIE No.	α - FePhc		β - ZnPhc		α - MgPhc	
	avant	après	avant	après	avant	après
23			1285	1286 (large)	1281	1276
22	1262, 1267	1250, 1260	1265 (w)	1260 (m)		1248
			1173 ^x			
21	1165 (m)	1167, 1163 (w)	1164 (m)	1158, 1168 (w)	1162 (m)	1158 (w)
20	1119	1117	1118	1115, 1123 (sh)	1112	1116, 1109
19			1103	1100		
18	1087		1088	1082	1085	1090
17	1070	1079	1060	1057	1058	
15, 14	1000		1003		1003 (w)	1043
			957, 949, 940 ^x	950 ^x	950	1003 (s)
13	910 (w)	903 (m)	887	893		944
12			878 ^x	885	887	
10	804	798	800		876 (w)	870 (m)
9	778-770 (w)	780 (m)	780 (m) ^x	777 (w) ^x	774-781	



Tableau II.10 - Suite

	α -FePhc		β -ZnPhc		α -MgPhc	
RAIE No.	FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)		FREQUENCES (cm ⁻¹)	
	avant	après	avant	après	avant	après
6	754	752	751	755 749	750	
5	726 (sh), 722	726 717	726, 719	734 723 702		710 684 616
					572	

N.B.- Le signe ^x indique une raie provenant d'une transition β - α



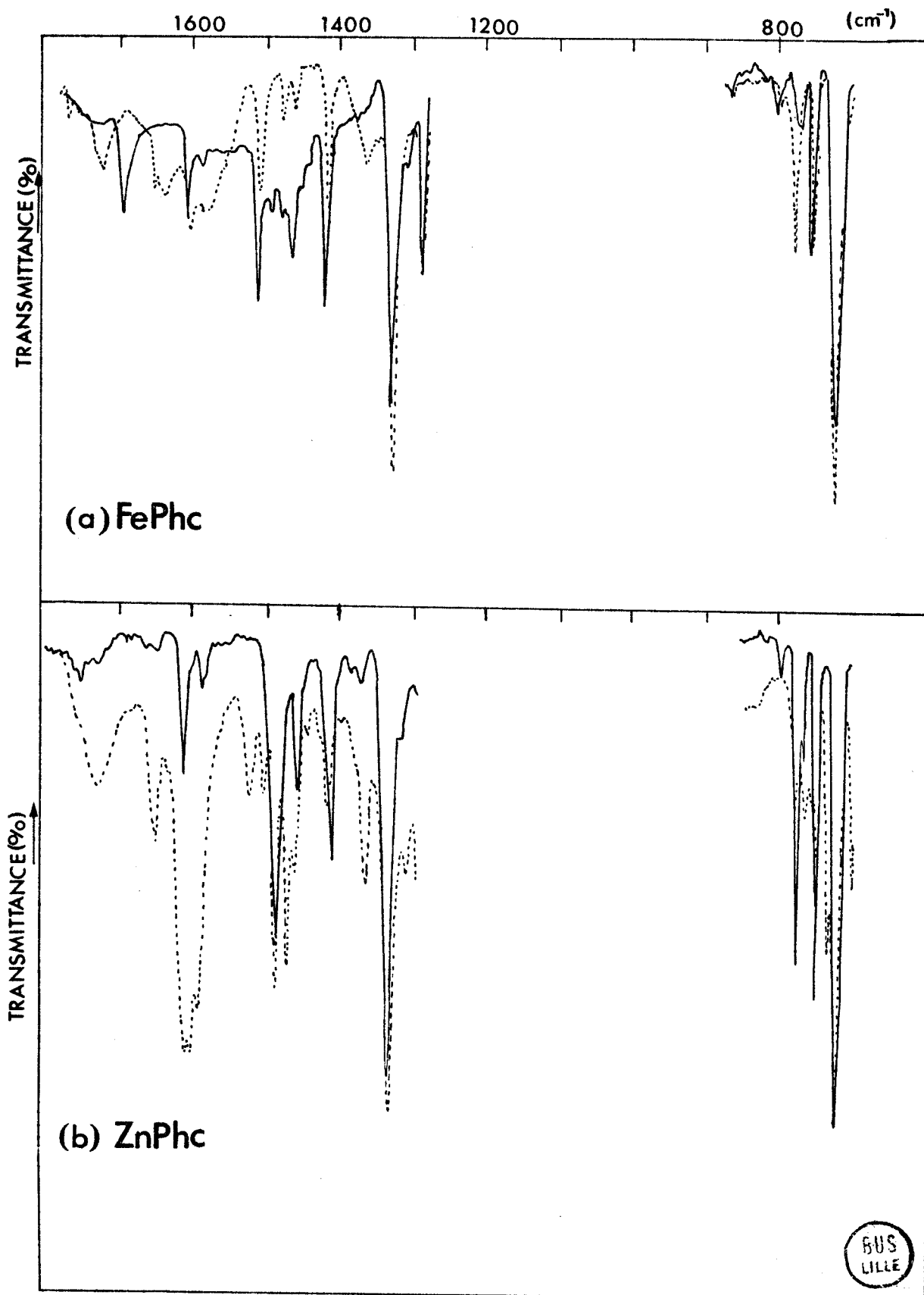


Figure II.6. Spectre infra-rouge de
(a) FePhc et (b) ZnPhc
avant et après traitement
par l'acide formique

— avant traitement
..... après traitement

après traitement une transition de la forme β à la forme α . Les pics concernés par cette transition sont marqués d'un signe $\times$ dans le tableau II.10.

Entre 3100 et 3300 cm^{-1} , les spectres de ZnPhc et MgPhc présentent de nouveaux pics. Ces pics sont probablement dus à des vibrations de N-H. Cela signifie que l'acide formique s'associerait aux molécules de ZnPhc et MgPhc sous une forme dissociée: le proton s'attacherait à l'un des atomes d'azote de la molécule de phthalocyanine et l'ion formate restant serait attaché à l'ion métallique central. Ceci est en accord avec les travaux de Sidorov et Terenin (52).

L'ion formate: $[\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$ présente une raie intense de vibration antisymétrique entre 1550 et 1610 cm^{-1} et vers 1400 cm^{-1} une raie de vibration symétrique dont l'intensité est plus faible. Entre 1700 et 1400 cm^{-1} , on trouve à 1598 cm^{-1} dans le spectre de ZnPhc une raie qui peut être attribuée à une vibration antisymétrique de COO^- . Dans le spectre de MgPhc, cette même vibration pourrait créer le pic à 1617 cm^{-1} , ou bien être masquée par l'un des autres pics. Dans le spectre de FePhc, le pic à 1580-1590 cm^{-1} pourrait être du à la même vibration de COO^- , mais comme on ne trouve pas de pic pouvant être attribué à N-H, nous devons supposer que la quantité d'acide formique adsorbée sous forme dissociée sur FePhc est très faible. Sidorov et Terenin (52) ont identifié précédemment le pic à 1440 cm^{-1} dans le spectre de MgPhc comme étant du à la vibration symétrique de COO^- . Nous trouvons ce pic à 1438 cm^{-1} dans le spectre

de ZePhc. On trouve également dans cette région un pic nouveau à 1725 cm^{-1} dans les spectres des trois phthalocyanines. D'après le spectre de l'acide formique, nous pouvons attribuer ce pic à la vibration C=O de l'acide formique non dissocié. Nous reviendrons plus loin sur d'autres modifications dans cette région.

Entre 1400 et 1200 cm^{-1} , on trouve un nouveau pic vers 1365 cm^{-1} pour ZnPhc et FePhc. Ce pic se retrouve dans le spectre de l'acide formique. Il correspond à une combinaison de la vibration C-O et de la déformation dans le plan de O-H. Cela signifierait que pour ces deux phthalocyanines on a adsorption d'acide formique non dissocié. Le fait que le pic à 1365 cm^{-1} de l'acide formique ne soit pas beaucoup déplacé dans les spectres de ZnPhc et FePhc indique que les forces liant l'acide adsorbé à la phthalocyanine sont faibles.

Entre 1200 et 1000 cm^{-1} , région caractérisée par les déformations dans le plan de C-H de la molécule de phthalocyanine, on ne trouve que peu de changements. Les quelques modifications observées peuvent être attribuées à des changements dans la structure cristalline ou bien à une réduction du degré de symétrie de la molécule de phthalocyanine à la suite de l'adsorption d'acide formique.

Entre 1000 et 700 cm^{-1} , on observe plusieurs modifications pour ZnPhc et MgPhc, tandis que le spectre de FePhc ne change pas. Le pic à 800 cm^{-1} qui est du, comme nous l'avons vu plus haut (voir paragraphe I - 3 - 2.(a)), à une vibration métal-

ligand, disparaît du spectre de ZnPhc. Pour FePhc, ce pic glisse vers 798 cm^{-1} . Il n'existe pas de pic à 800 cm^{-1} dans le spectre de MgPhc (voir paragraphe II - 4 - 1.(e)), ni avant, ni après traitement. Ceci nous permet de penser que la liaison Zn-N s'affaiblit par suite de l'établissement d'une liaison entre l'ion Zn^{2+} et l'ion formate, tandis qu'il ne se produit qu'une petite modification des forces pour FePhc.

Entre 700 et 800 cm^{-1} , on observe trois nouveaux pics dans le spectre de ZnPhc. On les trouve à 755 , 734 et 702 cm^{-1} . Les pics observés dans cette région proviennent de déformations de C-H en dehors du plan. L'un des nouveaux pics pourrait être toutefois du au glissement du pic de vibration métal-ligand à 800 cm^{-1} avant traitement. Les autres nouveaux pics proviendraient de modifications du réseau cristallin ou d'une réduction du degré de symétrie de la molécule, par suite de l'adsorption d'acide formique, tout comme nous l'avons noté plus haut pour de nouveaux pics entre 1200 et 1000 cm^{-1} .

En dessous de 700 cm^{-1} , nous avons observé des modifications dans le spectre de MgPhc, mais pas dans celui de FePhc. Le spectre de ZnPhc était de trop mauvaise qualité pour permettre une analyse. Le film, déposé sur une plaque de silice, s'était fortement dégradé et tombait en poussière. Notons ici que dans l'ensemble les films de phthalocyanines déposés sur silice (pour études entre 700 et 250 cm^{-1}) se sont beaucoup moins bien comportés que les films correspondants déposés sur IRTRAN-2.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que sur ZnPhc et MgPhc, l'acide formique s'adsorbe en majeure partie sous forme dissociée. Le proton s'attache sur l'un des atomes d'azote, tandis que l'ion formate restant s'attache à l'ion métallique central. Sur FePhc, l'acide formique s'adsorbe sous forme non dissociée, et les liaisons qui l'attache à cette phthalocyanine sont plus faibles.

Il reste cependant de nombreux changements inexpliqués, en particulier pour ZnPhc et MgPhc. On trouve des pics intéressants à 1467, 1305 et 702 cm^{-1} dans le spectre de ZnPhc et à 1459, 1300 et 710 cm^{-1} dans celui de MgPhc. Sidorov et Terenin ont trouvé de tels pics (52) dans le spectre de MgPhc après traitement par l'acide acétique et aussi après traitement par HCl gazeux. Ils interprète ce résultat par la liaison de protons aux azotes non pyroliques de la phthalocyanine. Ceci confirmerait notre hypothèse de réduction du degré de symétrie de la molécule de phthalocyanine lors d'une telle adsorption, et qui donnerait donc naissance à ces pics. D'autre part, dans le spectre de ZnPhc, on trouve, après traitement par l'acide formique, deux pics, à 1500 et 1519 cm^{-1} , qui pourraient être des raies de vibrations combinées (par exemple: 734 + 768 cm^{-1} et 755 + 768 cm^{-1}). de plus, on trouve dans les spectres de FePhc et ZnPhc un nouveau pic autour de 1650 cm^{-1} se présentant sous la forme d'un doublet. L'attribution de ce pic n'est pas facile. Pour FePhc, on pourrait associer son apparition à la disparition du pic à 1697 cm^{-1} . D'autre part, dans cette partie du spectre, on peut s'attendre à trouver des raies harmoniques, ainsi

que des raies de vibrations combinées. Le pic à 1650 cm^{-1} provient peut-être d'une telle combinaison qu'il n'est pas possible de préciser davantage.

II - 4 - 2. Etude de Phthalocyanines en solution par spectroscopie visible

Seules les phthalocyanines de fer et démétaillée ont une solubilité suffisante dans le tétrachlorure de carbone pour permettre une étude par spectrophotométrie visible.

II - 4 - 2.(a) Complexation avec l'eau

Lorsqu'on ajoute de l'eau à une solution de FePhc dans le tétrachlorure de carbone sec, son spectre visible se modifie de manière importante. Entre 400 et 800 nm, on observe les changements suivants: l'intensité du petit pic à 592 nm diminue légèrement, tandis que le pic à 643 nm décroît fortement et voit son maximum se déplacer à 650 nm. En même temps, on voit une série de nouveaux pics (deux ou trois maxima émergeant d'une large bande) apparaître autour de 680 nm. On trouve un point isobestique à 665 nm, ce qui signifie que la réaction produisant les changements dans le spectre est très probablement une réaction mettant en jeu une molécule de phthalocyanine de fer et une molécule d'eau. En d'autres termes, il se forme un complexe 1-1 entre FePhc et H_2O .

La figure II.7 montre les modifications du spectre en fonction du temps. La courbe marquée (a) est le spectre de départ de la phthalocyanine. Les courbes (b) et (c) montrent d'autres aspects du même spectre à des temps différents. Après

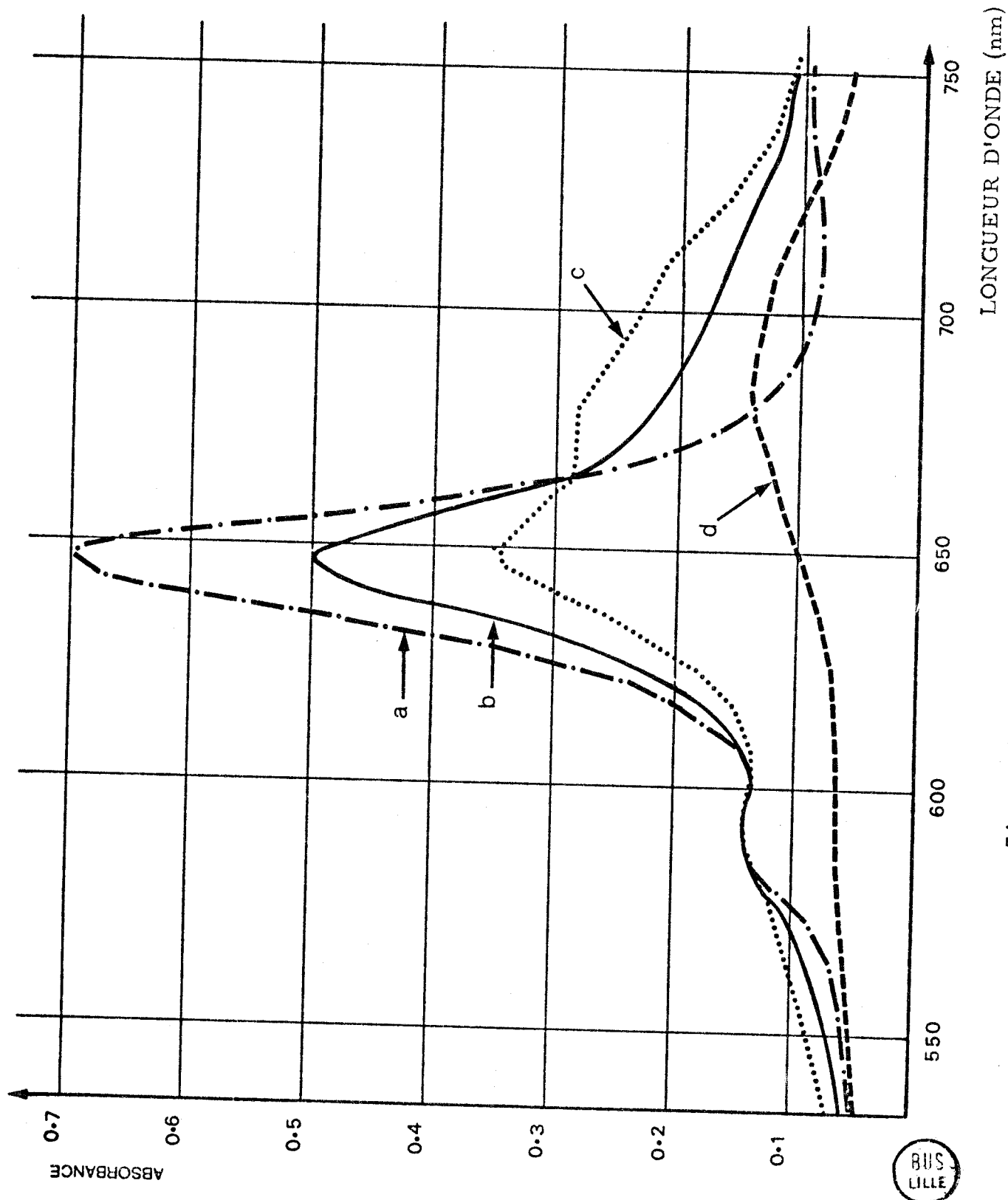
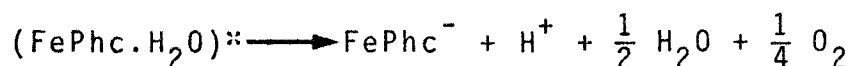


Figure II.7. Action de l'eau sur le spectre visible de FePhc

un temps très long (24 ou 48 heures), le spectre a un aspect complètement différent (courbe (d)). Il apparaît donc qu'au bout d'un temps assez long les solutions de FePhc dans CCl_4 se dégradent. Ceci semble montrer que le complexe formé est plus réactif que la phthalocyanine seule, car les solutions de FePhc dans CCl_4 ne subissent pratiquement aucune modification dans le temps. Ajoutons que la nature du ou des produits formés après un long délai nous est inconnue, et qu'il nous est difficile d'attribuer un mécanisme à leur formation. Il nous semble toutefois difficile d'éviter de lentes réactions parasites aux concentrations que la faible solubilité de la phthalocyanine nous permettait d'étudier. La dégradation ne met probablement pas en jeu une réaction photochimique du type:



car la dégradation s'est faite à l'obscurité, dans le compartiment de mesure de notre spectrophotomètre.

La complexation entre la phthalocyanine de fer et l'eau est réversible. Si on ajoute du chlorure de calcium sec à une solution présentant le spectre de la figure II.7 (c), le spectre reprend son aspect initial avant addition d'eau. La figure II.8 représente l'effet de l'addition d'un agent desséchant dans la solution. Avant addition de CaCl_2 , on obtenait le spectre (a) (spectre (c) de la figure II.7). Après addition, on obtient le spectre (b). Ce dernier spectre est le même, à l'intensité des pics près, que le spectre de la solution avant l'addition d'eau. La différence d'intensité peut s'expliquer par

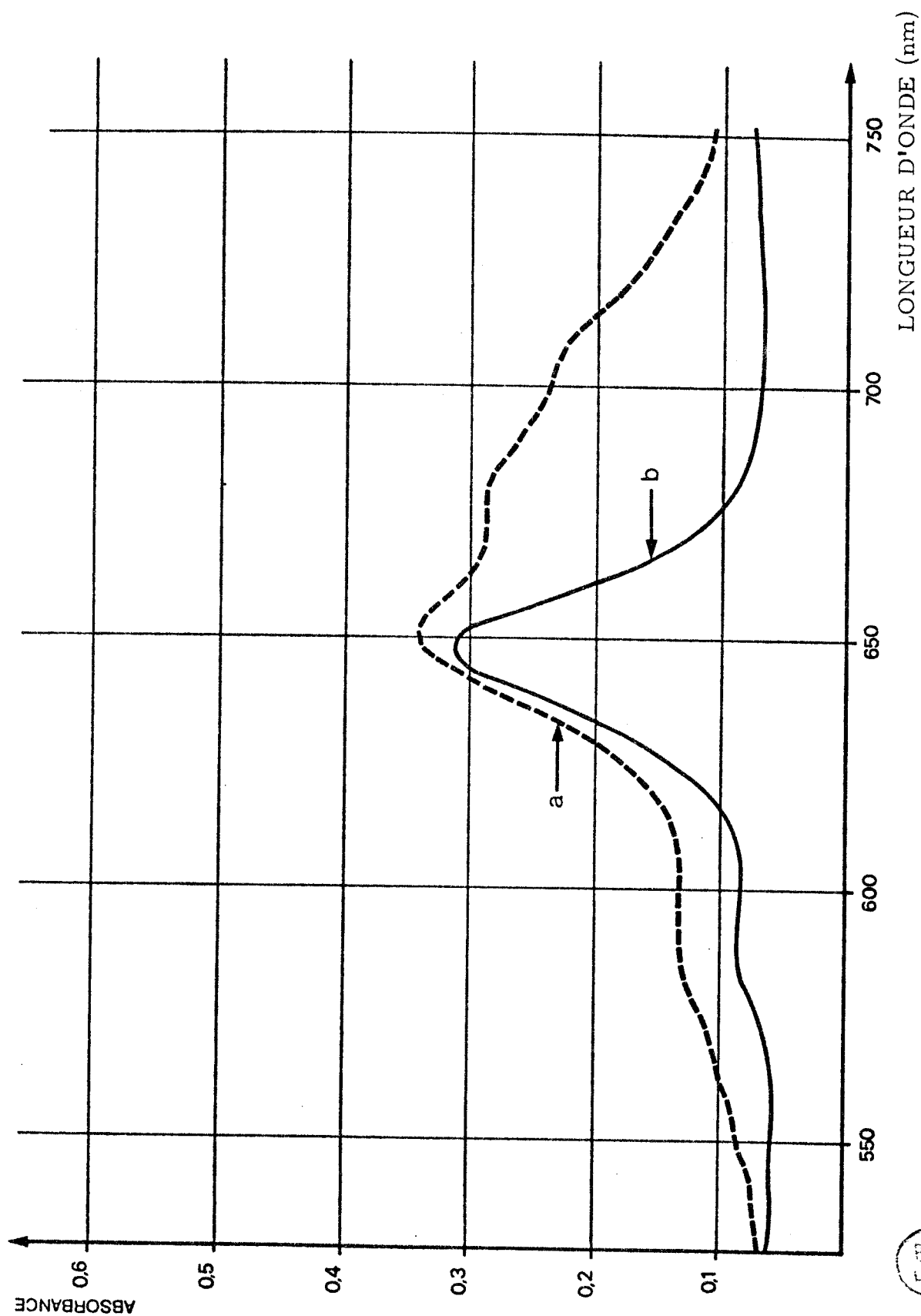
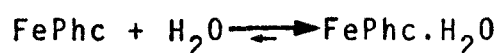


Figure II.8 Action d'un agent desséchant



adsorption inévitable de la phthalocyanine sur la poudre de chlorure de calcium.

Au cours de notre étude, nous avons essayé d'obtenir des données cinétiques sur la formation du complexe. Pour cela, nous avons relevé à intervalles réguliers le spectre d'une solution de FePhc dans laquelle nous avons ajouté un excès d'eau. Puis nous avons tracé les intensités du pic à 643 nm en fonction du temps. Cette courbe se trouve représentée sur la figure II.9. Nous avons ensuite supposé que la réaction mise en jeu était d'ordre un par rapport à chacun des constituants du système (ordre global = 2). L'équation de disparition de la phthalocyanine s'écrit donc:



dont l'équation de vitesse est:

$$- \frac{d[\text{FePhc}]}{dt} = k \cdot [\text{FePhc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

La solubilité de l'eau dans le tétrachlorure de carbone étant de $8.7 \cdot 10^{-3}$ M (43), et la concentration en FePhc étant de l'ordre de 10^{-6} M, nous pouvons écrire:

$$K = k \cdot [\text{FePhc}]$$

et:
$$- \frac{d[\text{FePhc}]}{dt} = K \cdot [\text{FePhc}]$$

où K est la pseudo-constante de vitesse de la réaction d'ordre deux dégénérée en ordre un. Cette expression intégrée

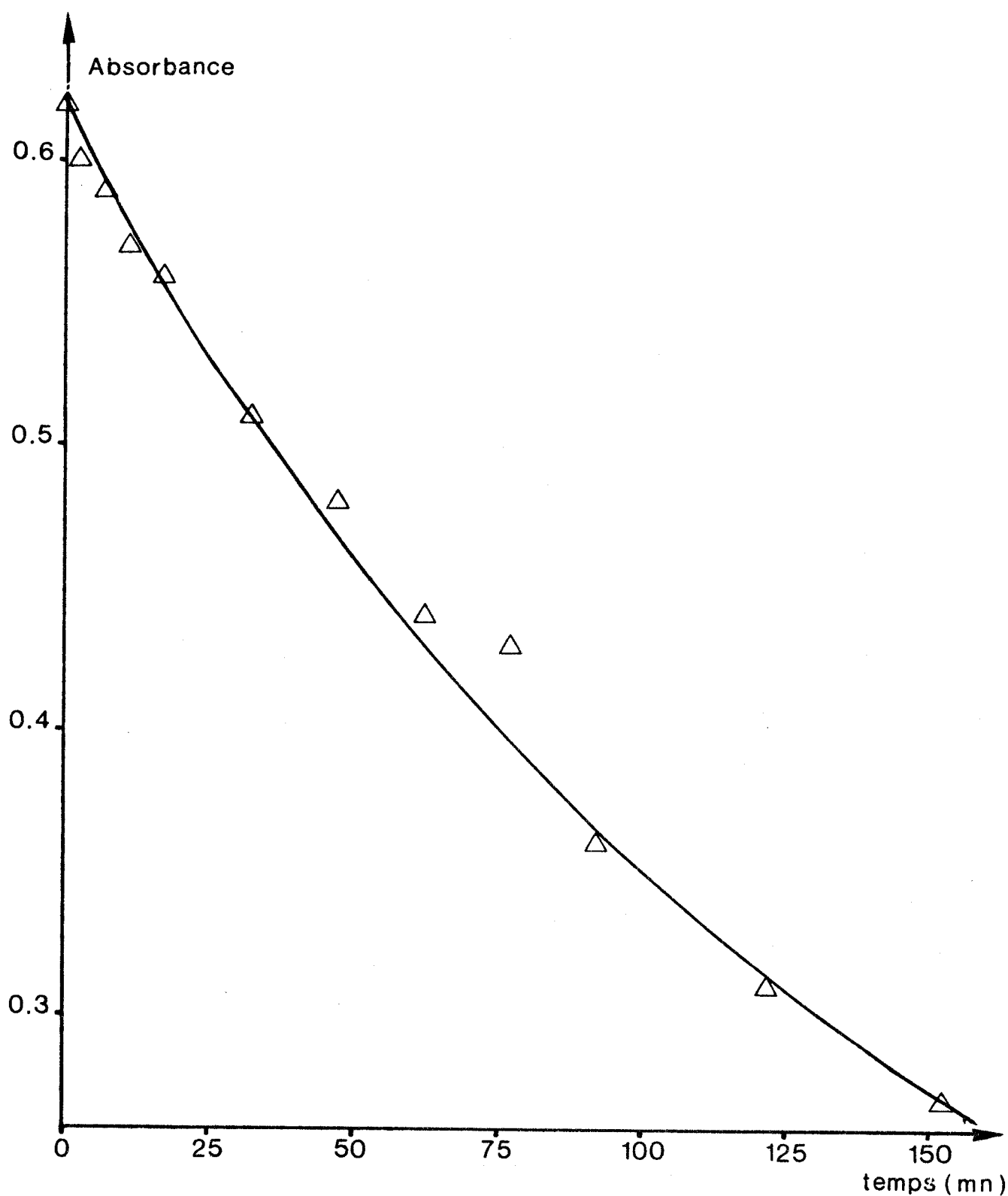


Figure II.9. FePhc + H₂O: Absorbance
à 643 nm = f (temps)



donne:

$$\log_{10}[\text{FePhc}] = - \frac{K}{2.3} \cdot t + \log_{10}[\text{FePhc}]_0$$

Après avoir vérifié que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour le pic à 643 nm, c'est-à-dire que son absorbance est proportionnelle à la concentration de FePhc dans la solution, nous avons tracé le logarithme décimal de l'absorbance de ce pic en fonction du temps (figure II.10). Cela revenait à supposer que le complexe 1-1 formé n'absorbait pas de lumière à 643 nm. De fait, nous avons essayé de corriger les valeurs d'intensité obtenues pour diverses lignes de base (absorbance du produit final à temps infini), et nous avons obtenu la meilleure corrélation linéaire pour les valeurs non corrigées. La pente de la droite obtenue est: $-(2.33 \pm 0.07)10^{-3}$. Multipliée par - 2.3, cette valeur nous donne: $K = 5.37 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$. Pour obtenir la valeur de k, vraie constante de vitesse de la réaction de complexation, il nous faut diviser K par la concentration en eau de la solution étudiée. La quantité d'eau ajoutée dans la solution était en fait supérieure à celle que pouvait dissoudre le volume contenu dans la cellule. Ceci nous permet de dire que la concentration en eau dans la solution est peu différente de la solubilité de l'eau dans CCl_4 à 25°C, soit $8.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Ceci nous donne donc:

$$k = (1.03 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans une deuxième série de mesures, nous avons essayé d'obtenir une valeur de la constante d'équilibre de la formation

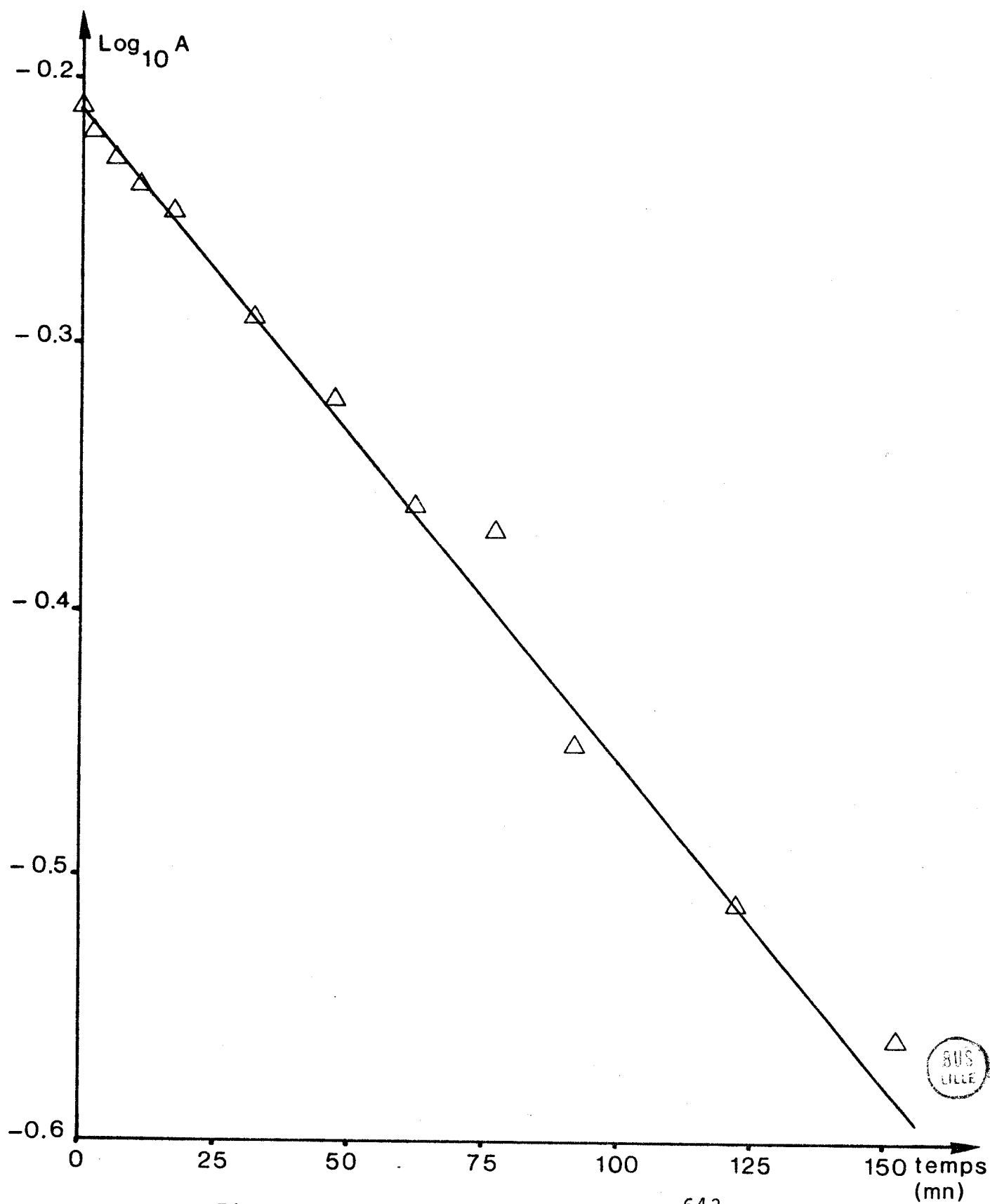


Figure II.10. FePhc + H₂O: $\text{Log}_{10} A^{643}$
= f (temps)

BUS
LILLE

du complexe. Pour cela, nous avons préparé des solutions de FePhc dans CCl_4 contenant des quantités croissantes d'eau. Malgré une bonne cohérence qualitative des spectres tracés (la transformation du spectre était d'autant plus grande que la quantité d'eau ajoutée était plus importante), il ne nous a pas été possible d'obtenir de valeur de la constante d'équilibre cherchée. La méthode numérique de traitement des résultats était celle suggérée par Carlsson et Wettermark (53, 54), et traitée sur ordinateur par un programme de régression non linéaire (55). Cette méthode requiert toutefois une grande précision dans les données expérimentales (concentrations, absorbances) pour obtenir une convergence satisfaisante.

Parallèlement, nous avons ajouté un excès d'eau à une solution de H_2Phc dans CCl_4 . Nous n'avons observé aucune modification du spectre visible. La solution ne présentait pas non plus de signes de dégradation dans le temps. Ceci semble en bon accord avec les observations faites en spectroscopie infra-rouge sur le film solide de H_2Phc .

Nous avons ainsi mis en évidence la formation d'un complexe entre FePhc et H_2O dans un solvant inerte. Il nous a été possible de déterminer une constante de vitesse pour la formation de ce complexe dont nous préciserons davantage la nature dans la discussion. Nous pensons qu'il serait possible de déterminer une constante d'équilibre dans des conditions expérimentales plus rigoureuses (préparation des solutions sur lignes à vide, meilleure précision de la température, etc.).

Cependant, il semble que la faible concentration des solutions étudiées soit un facteur limitatif, et que les nombreuses manipulations qu'elles subissent augmentent les possibilités d'erreur.

II - 4 - 2.(b) Complexation avec la pyridine

Dans le but d'interpréter les résultats obtenus avec l'eau et FePhc, nous avons limité notre étude à cette seule phthalocyanine.

Lorsqu'on ajoute de la pyridine à une solution de FePhc dans le tétrachlorure de carbone sec, son spectre visible se modifie considérablement. La figure II.11 montre l'effet d'une telle addition. La courbe (a) est le spectre de départ de la phthalocyanine seule. La courbe (b) est le spectre obtenu immédiatement après addition d'un excès de pyridine. La courbe (c) est le spectre de la même solution après quelques heures.

Nous avons effectué deux séries de mesures. Dans la première, nous avons ajouté des quantités croissantes de pyridine à une solution contenue dans la cellule. Le spectre de la solution était alors tracé immédiatement après chaque addition. Cette méthode ne nous a pas permis d'atteindre les constantes d'équilibre de la formation de complexes FePhc-pyridine, car un facteur cinétique intervient dans la formation de ces complexes.

Nous avons alors réalisé une deuxième série de mesures. Nous avons préparé six solutions de FePhc à partir de la même solution-mère (les six solutions avaient donc toutes la même concentration en colorant: $8.03 \cdot 10^{-7}$ M). Nous avons ajouté respec-

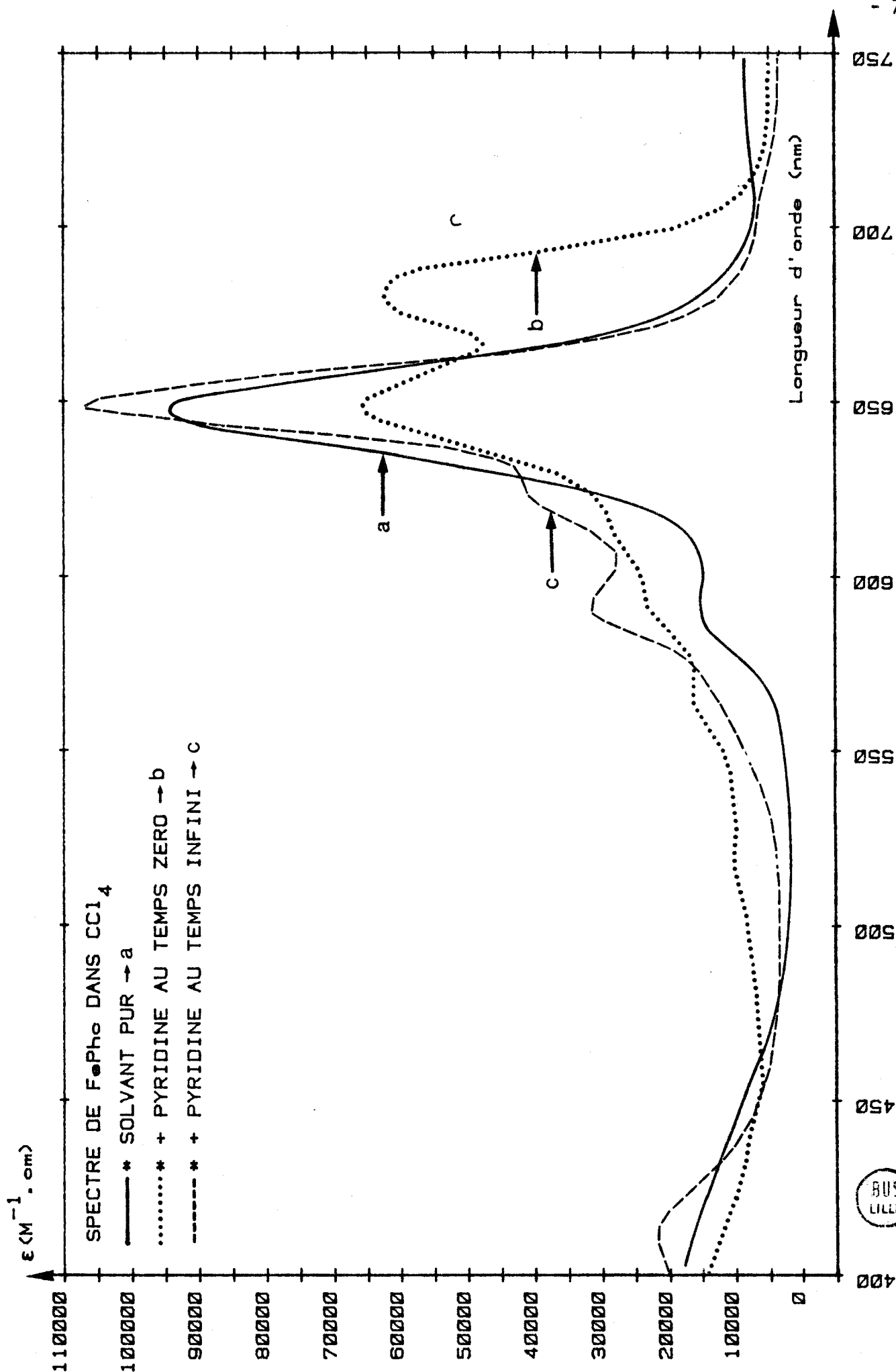


Figure II.11. FePhc : action de la
Pyridine

tivement 10, 20, 50, 100, 200 et 500 μ l de pyridine (mesurés avec une seringue Hamilton de 100 μ l pour chromatographie) à chacune de ces solutions. Chaque solution ayant un volume de 50 ml, l'augmentation de volume due à l'addition de pyridine était donc négligeable. Nous avons également préparé une solution-témoin, à laquelle nous n'avons rien ajouté. Nous avons relevé le spectre de ces solutions de manière régulière pendant 18 heures, puis tracé un dernier spectre de chaque solution après 72 heures. Le but de cette expérience était double: (1) de mettre en évidence l'augmentation de la transformation du spectre sous l'effet de quantités croissantes de pyridine dans des solutions de même concentration en FePhc, et (2) de déterminer quantitativement l'aspect cinétique de la deuxième étape de la modification du spectre.

Les spectres de la figure II.11 indiquent clairement que la complexation de la FePhc par la pyridine se fait en deux étapes distinctes. La première est rapide, tandis que la seconde est lente. Nous allons maintenant supposer que ces deux étapes correspondent à la formation successive de deux complexes entre la pyridine et FePhc. Le premier serait un complexe 1-1 (FePhc.Py) et le second, un complexe 1-2 (FePhc.Py₂). Cette supposition se justifie par le fait que le spectre (c) de la figure II.11 est peu différent du spectre de FePhc dans la pyridine pure. Dans ce solvant, FePhc se trouve sous forme de complexe FePhc.Py₂ (44, 56, 57). Le spectre intermédiaire (b) serait donc celui du complexe 1-1, c'est-à-dire de FePhc.Py. D'autre part, Kobayashi (58) a également observé la formation successive de deux complexes de FePhc avec la pyridine et a

proposé les deux formules que nous venons d'indiquer.

Lors de la première étape de complexation, on voit apparaître un pic autour de 680 nm. Ce pic disparaît ensuite lentement, tandis que se forme le complexe 1-2. Ce pic semble donc caractéristique de la forme 1-1. La figure II.12 représente les valeurs des absorbances du pic à 680 nm en fonction du temps pour les six solutions préparées. Nous allons maintenant exploiter ces valeurs pour calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de formation des deux complexes, ainsi que la constante de vitesse k_2 de la deuxième étape de complexation. La constante de vitesse k_1 de formation du complexe 1-1 est trop grande pour pouvoir être déterminée par notre méthode expérimentale.

* Constantes d'équilibre

La réaction de première complexation peut s'écrire:

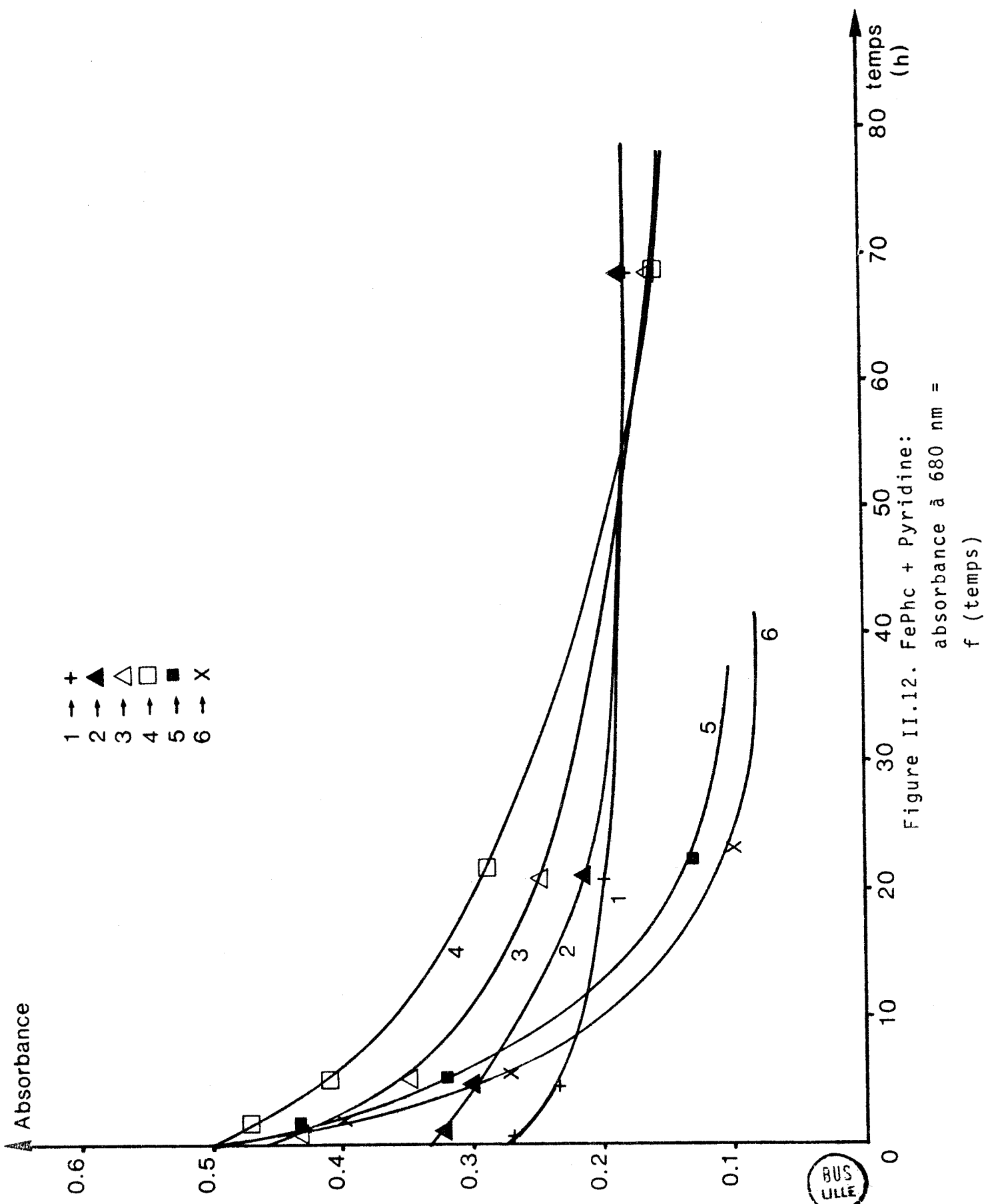


avec la constante d'équilibre $K_1 = \frac{[\text{FePhc.Py}]}{[\text{FePhc}].[\text{Py}]}$ (1)

Posons: $P_c = [\text{FePhc}]$; $P_y = [\text{Py}]$; $P_cP_y = [\text{FePhc.Py}]$

L'expression de K_1 devient:

$$K_1 = \frac{P_cP_y}{P_c \cdot P_y} \quad (2)$$



BUS
LILLE

La concentration totale en phthalocyanine de fer peut s'écrire:

$$c_{\text{tot}} = \text{PcPy} + \text{Pc} \quad (3)$$

d'où:

$$\frac{1}{\text{PcPy}} = \frac{1}{K_1 \cdot \text{Py} \cdot c_{\text{tot}}} + \frac{1}{c_{\text{tot}}} \quad (4)$$

Il nous faut donc tracer:

$$1/\text{PcPy} = f(1/\text{Py})$$

Nous avons observé plus haut que la formation du complexe 1-1 était très rapide, ce qui signifie que le complexe 1-1 se forme immédiatement au temps zéro. La figure II.12 montre deux séries de courbes: les courbes 4, 5 et 6 s'extrapolent toutes à une même absorbance à temps nul. Cela signifie que cette absorbance (0.5) correspond à la transformation complète de FePhc en complexe 1-1. Nous utiliserons donc cette valeur pour calculer le coefficient d'extinction molaire de FePhc.Py à 680 nm à partir de la loi de Beer-Lambert:

$$\epsilon_{\text{PcPy}}^{680} = \frac{A}{l \cdot c}, \text{ avec } \begin{array}{l} A = \text{absorbance} \\ l = \text{longueur de la cellule} \\ c = \text{concentration} \end{array}$$

$$\epsilon_{\text{PcPy}}^{680} = \frac{0.5}{10 \cdot 8.03 \cdot 10^{-7}} = 6.23 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Cet ϵ_{PcPy}^{680} nous permet de calculer les valeurs de $PcPy$ à partir des courbes 1, 2 et 3 de la figure II.12, pour lesquelles la concentration en pyridine n'est pas suffisante pour transformer toute la $FePhc$ en complexe 1-1. Ceci nous donne alors le tableau suivant:

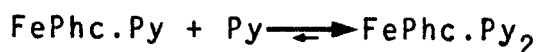
μl	Py (M)	$1/PcPy$ (M^{-1})	$1/Py$ (M^{-1})
10	$2.48 \cdot 10^{-3}$	$3.33 \cdot 10^6$	$40.3 \cdot 10^1$
20	$4.97 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^6$	$20.1 \cdot 10^1$
50	$12.4 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^6$	$8.06 \cdot 10^1$

A ces valeurs, nous pouvons ajouter le point correspondant à l'ordonnée à l'origine $1/c_{tot}$ (cf. équation (4)), correspondant physiquement à une transformation hypothétique totale de la $FePhc$ en complexe 1-1.

La figure II.13 représente les variations de $1/PcPy = f(1/Py)$. C'est une droite dont la pente est: $(5.39 \pm 0.44) \cdot 10^3$. Cette pente doit être égale (équation (4)) à $1/K_1 \cdot c_{tot}$, d'où:

$$K_1 = 231 \pm 19 \text{ M}^{-1}$$

La réaction de deuxième complexation peut s'écrire:



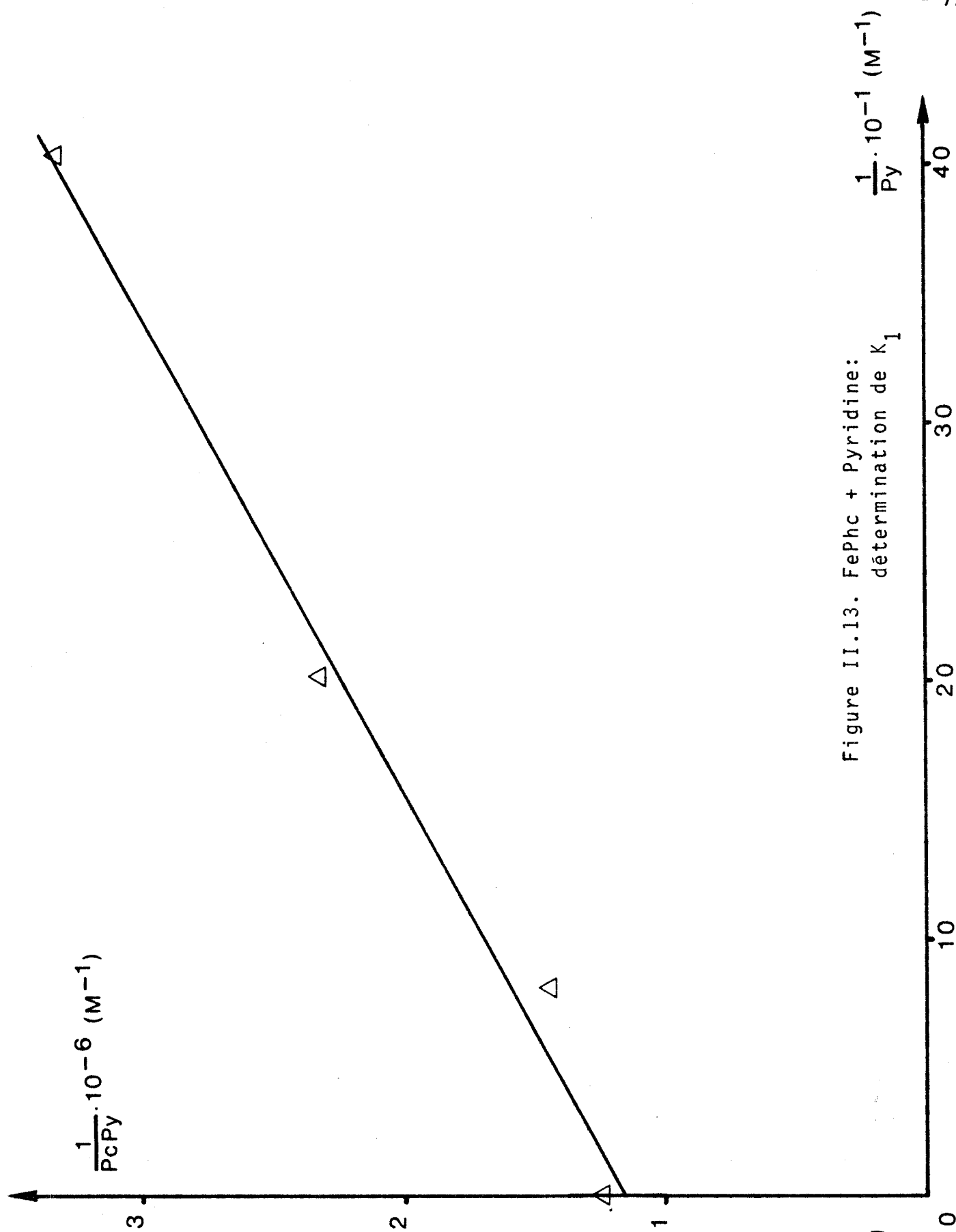


Figure II.13. FePhc + Pyridine:
détermination de K_1

avec la constante d'équilibre $K_2 = \frac{[\text{FePhc.Py}_2]}{[\text{FePhc.Py}]^2 \cdot [\text{Py}]}$ (5)

Soit, avec les notations utilisées plus haut:

$$K_2 = \frac{\text{PcPy}_2}{\text{PcPy}^2 \cdot \text{Py}} \quad (6)$$

$$\text{Ici, } c_{\text{tot}} = \text{PcPy}_2 + \text{PcPy} + \text{Pc} \quad (7)$$

Mais, nous pouvons supposer que la concentration en FePhc libre résiduelle est négligeable pour les trois concentrations les plus élevées en pyridine. Alors:

$$c_{\text{tot}} = \text{PcPy}_2 + \text{PcPy} \quad (8)$$

L'équation (6) combinée à l'équation (8) donne:

$$c_{\text{tot}} = K_2 \cdot \text{PcPy} \cdot \text{Py} + \text{PcPy} \quad (9)$$

D'où l'on tire:

$$\frac{1}{\text{PcPy}} = \frac{K_2}{c_{\text{tot}}} \cdot \text{Py} + \frac{1}{c_{\text{tot}}} \quad (10)$$

Il nous faut donc tracer:

$$1/\text{PcPy} = f(\text{Py})$$

L'équilibre de seconde complexation est atteint lentement. Les valeurs de PcPy doivent être ici prises à temps

infini. Il nous faut donc extrapoler à droite les courbes de la figure II.12. Pour obtenir les valeurs des absorbances A_{∞} à temps infini pour chaque solution, nous allons utiliser une méthode graphique. Nous pouvons supposer que la loi cinétique de formation du complexe 1-2 est du second ordre et que l'excès de pyridine transforme cet ordre deux en pseudo-ordre un. Il nous faut alors tracer pour chaque courbe de la figure II.12 les courbes $\log_e (A - A_{\infty}) = f(t)$ pour différentes valeurs de A_{∞} et retenir pour chaque concentration en pyridine la valeur de A_{∞} qui linéarise au mieux le tracé.

Chaque valeur de A_{∞} ainsi obtenue comporte deux contributions. La première provient de FePhc.Py encore présent dans la solution au temps infini. La seconde est due à FePhc.Py_2 formé. Pour connaître la concentration en FePhc.Py , il nous faut évaluer la contribution d'absorbance due à FePhc.Py_2 . Cette dernière valeur, que nous soustraierons à chaque valeur de A précédemment obtenue, nous sera donnée par l'extrapolation à gauche de la courbe $A_{\infty} = f(1/\text{Py})$. Cette extrapolation correspond à la valeur de A_{∞} dans un milieu infiniment concentré en pyridine, et donc à la contribution d'absorbance due à FePhc.Py_2 . La figure II.14 représente la courbe $A_{\infty} = f(1/\text{Py})$. La valeur extrapolée est $A_{\infty}^{\text{PCPy}_2} = 0.07$.

Le tableau II.11 récapitule les résultats obtenus.

Pour les trois concentrations les plus fortes en pyridine, la concentration résiduelle en FePhc libre est

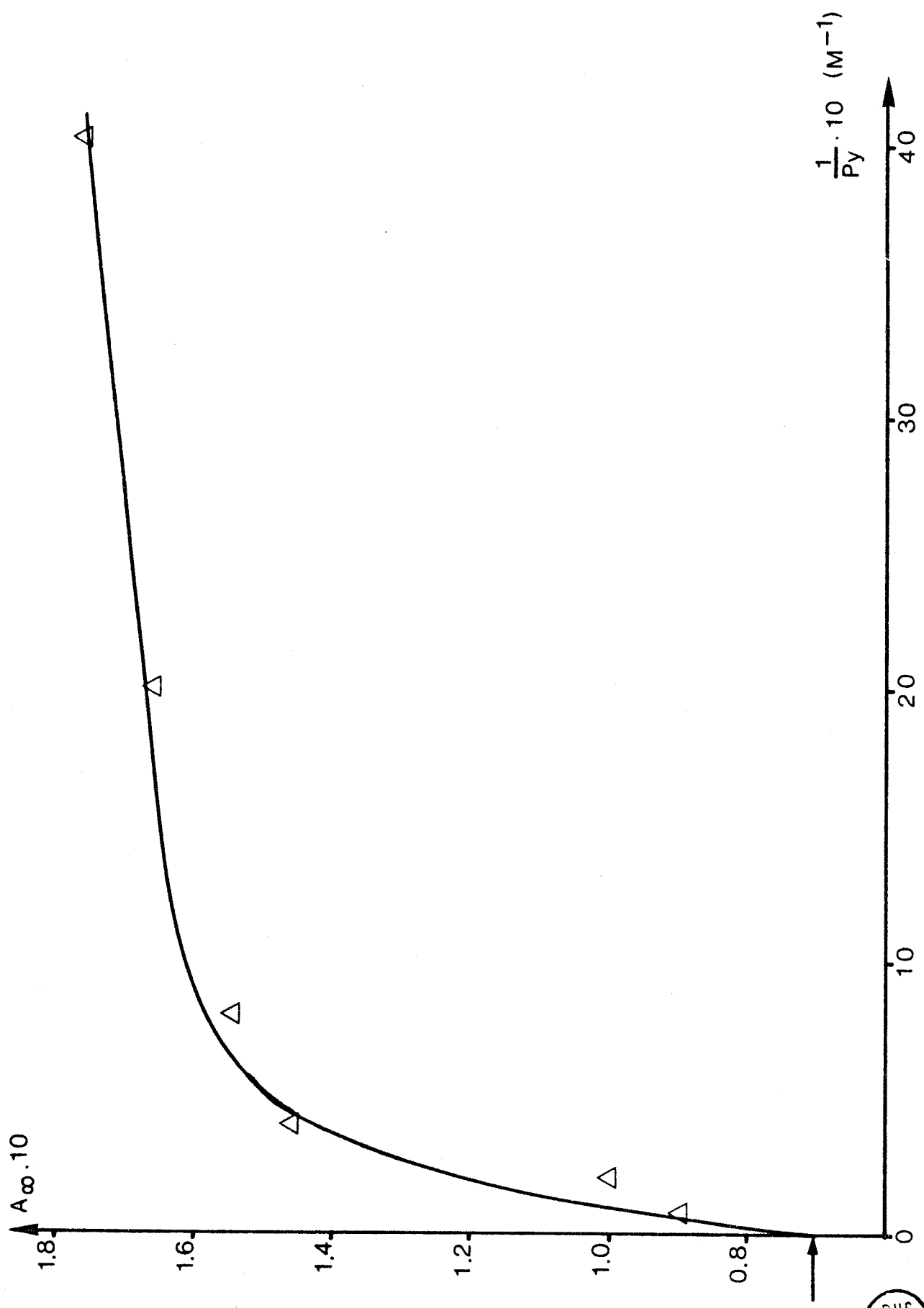


Figure II.14. FePhc + Pyridine :
détermination de $A_{\infty} \text{ lim}$

négligeable et l'équation (7) se transforme en (8). Pour ces trois concentrations en pyridine, nous pouvons utiliser le tracé $1/PcPy = f(Py)$, provenant de l'équation (10). Ici encore, nous pouvons ajouter à ces trois points expérimentaux le point d'ordonnée à l'origine, qui doit être égale à $1/c_{tot}$ (cf. équation (10)), soit le point d'abscisse zéro et d'ordonnée $1.25 \cdot 10^6$.

Tableau II.11 - détermination de K_2

Py (M)	A_{∞}	$A_{\infty}-0.07$	PcPy (M)	$1/PcPy$ (M^{-1})
$2.48 \cdot 10^{-3}$	0.177	0.107	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$5.82 \cdot 10^6$
$4.97 \cdot 10^{-3}$	0.165	0.095	$1.52 \cdot 10^{-7}$	$6.56 \cdot 10^6$
$12.4 \cdot 10^{-3}$	0.155	0.085	$1.36 \cdot 10^{-7}$	$7.33 \cdot 10^6$
$24.8 \cdot 10^{-3}$	0.145	0.075	$1.20 \cdot 10^{-7}$	$8.31 \cdot 10^6$
$49.7 \cdot 10^{-3}$	0.100	0.030	$4.82 \cdot 10^{-8}$	$20.8 \cdot 10^6$
$124. \cdot 10^{-3}$	0.090	0.020	$3.21 \cdot 10^{-8}$	$31.2 \cdot 10^6$

La pente de la meilleure droite obtenue (figure II.15) est: $(2.38 \pm 0.47) \cdot 10^8$. Cette pente doit être égale (cf. équation (10)) à K_2/c_{tot} , et donc:

$$K_2 = 191 \pm 38 M^{-1}$$

En ne négligeant pas la concentration en FePhc libre dans l'équation (7), on obtient:

$$c_{tot} = PcPy \cdot (K_2 \cdot Py + 1 + \frac{1}{K_1 \cdot Py}) \quad (11)$$

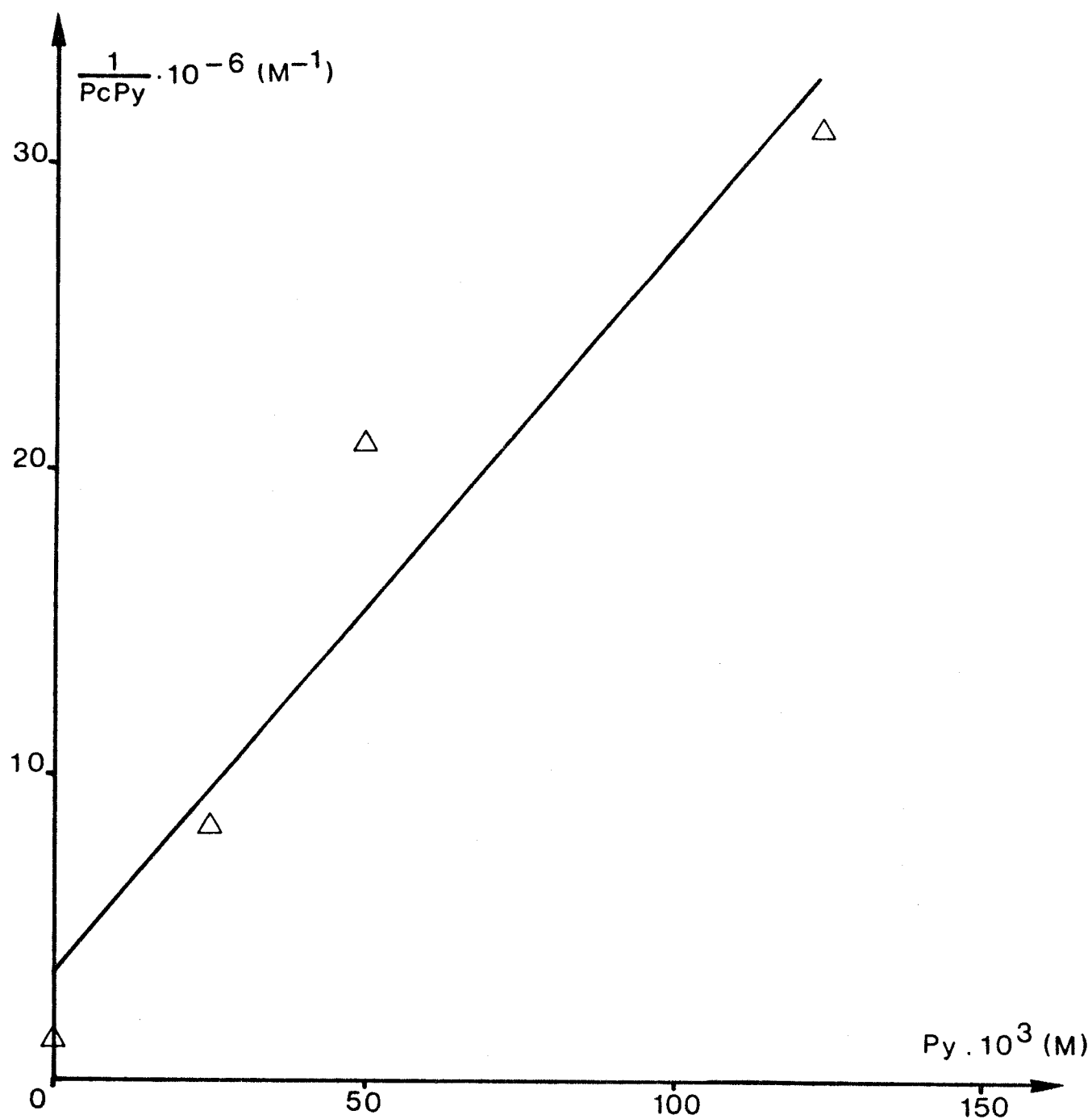


Figure II.15. FePhc + Pyridine :
détermination de K_2



Dans cette équation, K_2 est l'inconnue et peut être calculée par un programme de régression non linéaire (55) à partir des six couples de valeurs (Py, PcPy) du tableau précédent (II.11). On obtient alors:

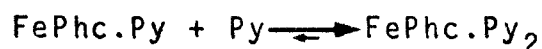
$$K_2 = 224 \pm 32 \text{ M}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle que nous avons obtenue plus haut.

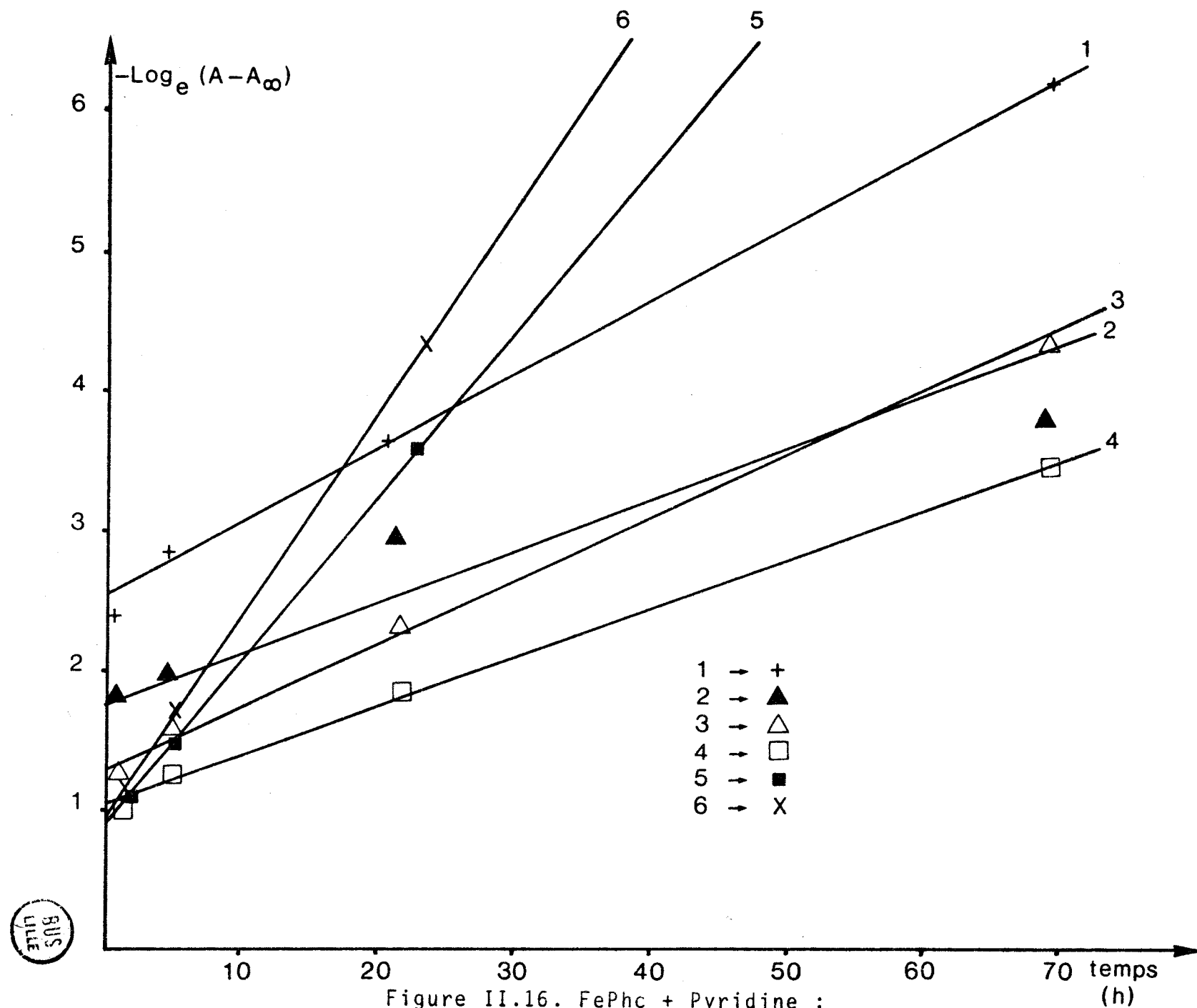
* Constante de vitesse

La réaction de première complexation est très rapide à l'échelle de temps où nous avons travaillé. Seule la constante de vitesse k_2 de la seconde complexation peut être calculée.

Nous avons supposé que la stoechiométrie de la réaction de complexation correspondait à:



Nous avons supposé également que la cinétique de cette réaction est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs (ordre global deux). Comme la pyridine est en excès, nous avons donc un pseudo-ordre un par rapport au complexe 1-1. Nous avons donc tracé $-\log_e (A-A_\infty) = f(\text{temps})$ pour chaque concentration en pyridine. Les courbes obtenues sont des droites (figure II.16). La pente de ces droites donne la valeur de la pseudo-constante de vitesse qui doit être divisée par la concentration correspon-



dante en pyridine pour donner la vraie constante de vitesse k_2 . Le tableau suivant donne les valeurs des pentes obtenues.

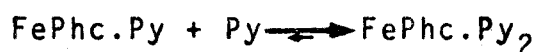
Py (M)	Pente
$2.48 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-2}$
$4.97 \cdot 10^{-3}$	$3.70 \cdot 10^{-2}$
$12.4 \cdot 10^{-3}$	$4.56 \cdot 10^{-2}$
$24.8 \cdot 10^{-3}$	$3.53 \cdot 10^{-2}$
$49.7 \cdot 10^{-3}$	$11.7 \cdot 10^{-2}$
$124. \cdot 10^{-3}$	$14.6 \cdot 10^{-2}$

Si notre supposition d'ordre un par rapport à la pyridine était exacte, les pentes obtenues devraient être proportionnelles aux concentrations en pyridine. Or, pour une variation de concentration en pyridine d'un facteur environ 50, on n'observe qu'une variation d'un facteur environ 3 sur les pentes. Nous devons donc admettre que la réaction est bien d'ordre un par rapport au complexe 1-1 (la cinétique observée suit bien une variation exponentielle), mais que la concentration en pyridine n'intervient pas dans la détermination de la constante de vitesse.

Dans ce cas, la constante de vitesse k_2 est donc donnée par la pente des droites que nous venons de tracer, et:

$$k_2 = (1.19 \pm 0.24) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Cette conclusion implique que le mécanisme de la réaction de seconde complexation n'est pas celui indiqué par la réaction:



Nous reviendrons sur ce point dans la discussion. Précisons cependant que tout ceci ne change rien à la méthode de calcul que nous avons utilisée plus haut pour calculer K_1 et K_2 .

Nous avons également ajouté de la pyridine à une solution de H_2Phc dans le tétrachlorure de carbone. Nous n'avons observé aucune modification de son spectre visible.

Nous avons ainsi étudié les propriétés de complexation de diverses phthalocyanines, à l'état solide et en solution, avec divers agents complexants. Nous avons voulu insister surtout sur la présentation de nos résultats, tout en y ajoutant des éléments d'interprétation. Nous allons maintenant reprendre nos principaux résultats dans le chapitre suivant, consacré à la discussion.

CHAPITRE III

DISCUSSION

Nous allons reprendre et développer dans ce chapitre les observations que nous avons exposées dans le chapitre précédent. Nous les interpréterons plus complètement en prenant appui sur des résultats précédemment publiés dans la littérature et auxquels nous les comparerons.

Nous élargirons ensuite la discussion en présentant une systématisation de la possibilité de complexation des phthalocyanines en fonction de l'ion métallique central.

III - 1. Etude de films solides

Seules les phthalocyanines de magnésium, de fer et de zinc ont présenté des interactions avec les molécules avec lesquelles nous les avons traitées.

III - 1 - 1. Molécules à groupement hydroxyle: eau, éthanol, phénol

Nous avons mis en évidence une adsorption d'eau sur la MgPhc. Ceci est en accord avec les travaux de Sidorov (47), qui avait montré une interaction entre H_2O et les phthalocyanines de magnésium et de béryllium. De ses observations, il avait conclu que l'eau s'attache par liaison hydrogène à l'un des atomes d'azote de la phthalocyanine. Nous avons remarqué que c'est la forme α de MgPhc qui adsorbe l'eau, ainsi que l'éthanol et le phénol. Les complexes formés ont une structure voisine de α -MgPhc. Il ressort de nos résultats que l'adsorption se fait par liaison hydrogène entre le groupement -O-H de l'eau ou du phénol et un atome d'azote de la phthalocyanine. Nous

n'avons pas mis en évidence le transfert d'un proton à l'un des azotes, ni une liaison entre l'atome métallique central et le doublet libre de l'oxygène. En ce qui concerne l'éthanol, les modifications spectrales montrent une adsorption, mais il ne nous est pas possible d'en déterminer le mécanisme, étant donnée la mauvaise qualité du spectre obtenu entre 4000 et 2000 cm^{-1} . Le complexe formé avec le phénol semble plus stable que celui formé avec l'eau. Ceci peut se comprendre d'après les glissements en fréquence des vibrations dues aux -O-H. Située à 3657 cm^{-1} dans la vapeur d'eau libre, cette vibration se trouve à 3380 cm^{-1} dans le complexe $\text{MgPhc.H}_2\text{O}$, tandis que de 3623 cm^{-1} dans la vapeur de phénol, on observe un glissement de cette même vibration à 3000 cm^{-1} pour le complexe MgPhc.Phénol . Cet ordre de grandeur coïncide avec une étude du complexe phénol-N propylamine (59).

La forme α de la phthalocyanine de zinc adsorbe le phénol. Cette adsorption, qui semble faible (physisorption), ne se produit pas avec la forme β de la même phthalocyanine, les forces intermoléculaires étant dans ce cas trop grandes. L'adsorption se manifeste par les pics dus aux vibrations C-O-H de la molécule de phénol, contrairement au cas de MgPhc , où les interactions modifiaient la position des vibrations O-H.

Nous n'avons observé aucune interaction pour la phthalocyanine de manganèse, bien que l'on connaisse (60) des dérivés, dont la polyoxymanganèse phthalocyanine, $(\text{MnOPhc})_n$, dans laquelle Mn est sous son degré d'oxydation IV, et la phthalocyanine de manganèse dihydroxyde de sodium, $\text{Na}^+[\text{Mn}(\text{OH})_2\text{Phc}]^-$,

dans laquelle Mn est sous son degré d'oxydation III. Dans la phthalocyanine que nous avons utilisée, Mn est seulement oxydé deux fois et la comparaison avec d'autres degrés d'oxydation n'est pas possible à faire à priori. Les phthalocyanines de manganèse (III) ou (IV) pourraient peut-être servir de catalyseurs dans le compartiment d'oxydation de la pile évoquée dans l'introduction.

III - 1 - 2. Molécules à fonction amine: pyridine et ammoniac

Nous avons observé de fortes modifications dans les spectres de MgPhc, FePhc et ZnPhc après leur traitement par les vapeurs de pyridine. Pour MgPhc, les nouveaux pics proviennent tous de la molécule de pyridine. On observe les mêmes pics dans le spectre de ZnPhc, ainsi que des nouveaux pics dus à une transition $\beta \longrightarrow \alpha$. Il existe toutefois de nouveaux pics qui sont spécifiques à l'interaction pyridine-ZnPhc. Il en est de même pour FePhc, mais ce dernier effet est ici davantage marqué.

Il semble donc que le type et la force d'adsorption de la pyridine ne soient pas les mêmes pour les trois phthalocyanines. La disparition du pic autour de 800 cm^{-1} (attribué à une vibration métal-ligand) des spectres de FePhc et ZnPhc est très significative d'une adsorption mettant en jeu l'atome métallique central. On ne trouve pas ce pic dans le spectre de MgPhc avant traitement. On ne retrouve pas tous les pics de la pyridine dans les spectres de MgPhc, FePhc et ZnPhc après traitement, et les pics que l'on retrouve ne sont pas les mêmes pour les trois phthalocyanines.

Les nouveaux pics observés à 1486, 1440-1435 et 1151 cm^{-1} dans le spectre de FePhc ont été attribués par Corrsin (50) à des vibrations C-C et à des déformations dans le plan de C-H dans la molécule de pyridine. On ne trouve pas ces pics dans le spectre de ZnPhc. Les pics intenses à 1030, 991, 749 et 703 cm^{-1} de la molécule de pyridine, dus à des déformations dans le plan et à des vibrations du noyau, ainsi qu'à des déformations de C-H en dehors du plan, subissent un glissement vers les grands nombres d'onde et cet effet est plus marqué pour FePhc. La déformation du noyau pyridine en dehors du plan fait apparaître un nouveau pic à 604 cm^{-1} dans les spectres de FePhc et ZnPhc.

On observe de nombreux changements dans le spectre de FePhc dans la région des faibles nombres d'onde. L'apparition de nouveaux pics à 1095 et 778 cm^{-1} pourrait faire penser à une transition de la forme α à la forme β , mais d'autre part, les nouveaux pics à 1173, 948 et 880 cm^{-1} ne sont pas typiques de la forme β . Le nouveau pic à 778 cm^{-1} pourrait d'ailleurs n'être du qu'à un simple glissement du pic à 805 cm^{-1} .

Pour ZnPhc, on observe des pics dus à une transition $\beta \longrightarrow \alpha$, ainsi que de petites modifications peu marquées.

Nous pouvons conclure que pour ces deux phthalocyanines FePhc et ZnPhc, il y a adsorption de la pyridine par son azote sur l'atome métallique. Il semblerait que le complexe formé avec la FePhc soit pentacoordiné, et que celui formé avec la ZnPhc soit hexacoordiné. La symétrie plus grande du second complexe

expliquerait le nombre plus faible de modifications dans le spectre de ZnPhc, ceci étant dû à un plus grand degré de dégénérescence des vibrations mises en jeu. Nous suggérons donc les deux complexes α -FePhc.Py et α -ZnPhc.Py₂ résultant du traitement de FePhc et ZnPhc par la pyridine.

Ceci semble en bon accord avec la littérature. Lever (13) cite l'existence d'un complexe entre FePhc et la pyridine, qui a été étudié par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (61). Kobayashi a observé la formation en solution de deux complexes successifs 1-1 et 1-2 entre FePhc et la pyridine (58). ZnPhc, qui peut agir comme donneur d'électrons (62), peut aussi se complexer avec les amines, agissant ainsi en accepteur d'électrons. Kobayashi a fait l'étude de ces complexes dans l'infrarouge lointain (63) et a montré par cristallographie aux rayons X que le complexe formé avec la N-hexylamine était pentacoordiné avec l'ion Zn^{2+} situé en dehors du plan de la molécule (64).

Pour la phthalocyanine de magnésium, on retrouve tous les pics les plus intenses de la pyridine dans le spectre après traitement, et ce sans glissements importants en fréquence de ces pics. Seul le pic à 749 cm^{-1} du spectre de la pyridine (du à une déformation de C-H en dehors du plan) ne se retrouve pas dans le spectre après traitement. Il pourrait être caché par un autre pic, ou avoir glissé à 780 cm^{-1} . Ceci nous conduit à penser que la pyridine n'est que physisorbée sur la MgPhc. Ceci est en accord avec Lever (13) qui signale la possibilité d'adsorber la pyridine sur MgPhc, sans toutefois préciser la nature de

l'adsorption.

La similitude que nous avons notée entre les complexes formés et la forme α des phthalocyanines mérite d'être développée. Ceci est très net pour la ZnPhc qui se combine à deux molécules de pyridine, et pour laquelle toutes les coordinations sont occupées. Pour FePhc, qui n'est que pentacoordinée dans son complexe avec la pyridine, le sixième site de coordination (axialement opposé à la molécule de pyridine) peut s'engager dans une interaction avec une autre molécule de FePhc. Ceci pourrait expliquer la présence de pics caractéristiques de la forme β dont la présence pourrait permettre la détermination du nombre de coordination.

En ce qui concerne les autres phthalocyanines, nous n'avons observé aucune interaction avec la pyridine, bien que Vogt (65) ait isolé un complexe double avec une forme oxydée de MnPhc, $(\text{MnPhc.Py})_2\text{O}$, dans lequel Mn est sous son degré d'oxydation III. Il semble donc que la phthalocyanine de manganèse ne soit pas capable de former un complexe avec la pyridine lorsque le degré d'oxydation de Mn est II.

Nous n'avons pas étudié la phthalocyanine de cobalt (CoPhc). Celle-ci forme des complexes en solution (66). Cariati (67) a isolé les complexes stables penta- et hexacoordinés. Cette étude montre que, contrairement à FePhc et ZnPhc, le complexe 1-1 est semblable à la forme α , tandis que le complexe 1-2 se rapproche de la forme β . Ceci pourrait s'expliquer par un mode

différent d'empilement des molécules, mais cette conclusion ne provient que d'observations faites entre 600 et 850 cm^{-1} .

La liaison de la molécule de pyridine par son azote à l'atome métallique central a été proposée par Terenin et Sidorov (68). Vogt a confirmé (65) cette conclusion pour $(\text{MnPhc.Py})_2\text{O}$, de même que Kobayashi (69) pour le complexe de FePhc avec la 4-méthylpyridine, et que Cariaty pour les complexes de CoPhc avec la pyridine. Kobayashi a essayé de confirmer cette liaison par spectroscopie dans l'infra-rouge lointain (63), mais n'a pas obtenu de résultats probants par cette méthode.

Comme Terenin et Sidorov (68) nous avons remarqué que l'ammoniac ne se complexe pas avec les phthalocyanines, bien que d'autres amines, comme la pyridine présentent des interactions marquées. Prahov et Andreev (70) ont repris cette étude pour les phthalocyanines de nickel, de cobalt et de cuivre, dont le spectre infra-rouge a été relevé sous pression d'ammoniac. Ils ont montré que dans ces conditions NH_3 , tout comme la pyridine, se lie par son azote à l'ion métallique central. A pression atmosphérique, l'ammoniac ne s'attache que faiblement, et ceci explique notre résultat.

III - 1 - 3. Molécule à fonction acide: acide formique

Nous avons observé au chapitre précédent que l'acide formique ne s'adsorbait pas de la même manière sur les trois phthalocyanines dont le spectre s'est trouvé modifié après traitement. Les phthalocyanines de magnésium et de zinc adsorbent l'acide formique sous forme dissociée, tandis que cette

substance est non dissociée sur FePhc.

On retrouve en effet dans les spectres de MgPhc et de ZnPhc après traitement les raies caractéristiques de la vibration N-H, indiquant le transfert d'un proton à l'un des azotes de la phthalocyanine. On observe d'autre part, la vibration asymétrique à 1600 cm^{-1} , due à l'ion formate, ainsi que le déplacement du pic à 800 cm^{-1} (pour ZnPhc). Ceci semble indiquer une liaison de l'ion formate au métal central. Il ne nous est pas possible de déterminer à quel azote est transféré le proton de l'acide formique.

Nous avons également montré que l'adsorption se fait sur les formes α de MgPhc et de ZnPhc. Pour cette dernière, l'adsorption provoque une transition $\beta \longrightarrow \alpha$, qui donne naissance à de nouveaux pics.

En ce qui concerne FePhc, les pics de vibration C=O (1725 cm^{-1}) et de déformation dans le plan de -O-H combinée à une vibration C=O (1367 cm^{-1}), ainsi que l'absence de vibration N-H montrent que l'acide formique s'adsorbe sous forme non dissociée. Millikan et Pitzer (71) ont montré l'existence d'un pic à 1205 cm^{-1} dans le spectre de l'acide formique. Ils ont attribué ce pic à un dimère de l'acide formique. On ne trouve pas ce pic dans le spectre de FePhc après traitement. Ceci semble indiquer l'adsorption de la forme monomère de l'acide formique sur la phthalocyanine de fer.

Nos observations semblent en bon accord avec des résultats précédents, bien que ceux-ci soient parfois contradictoires entre eux. Hanke (72) et Rosswurm (73) avaient conclu que le mécanisme d'adsorption ne dépendait pas du métal central. Hanke avait ensuite infirmé ce résultat en montrant la différence entre MnPhc (74), pour laquelle on obtient $\text{Mn}(\text{HCOO}.\text{Phc}.\text{HCOOH})$, et ZnPhc (75), pour laquelle on obtient $\text{ZnPhc}.\text{HCOOH}$. Selon cet auteur, la différence serait basée sur l'influence de l'électro-négativité de l'ion métallique central sur l'énergie d'activation de la réaction de complexation. Reprenant cette théorie, Tanaka (51) conclut que l'adsorption d'acide formique se fait sous forme dissociée sur MgPhc et sous forme non dissociée sur FePhc, la différence de comportement étendue à une énergie d'activation plus élevée pour FePhc. Sidorov a observé (52) le même mécanisme pour MgPhc traitée par les vapeurs d'acide acétique.

L'étude la plus récente, due à Kawai (61) en 1976, montre que l'adsorption se fait indistinctement sous forme dissociée sur FePhc, MgPhc et CoPhc. Cette conclusion provient en grande partie de résultats expérimentaux relevés dans la littérature, et une référence à Tanaka (51) est interprétée à l'envers du sens voulu par cet auteur. Il semble donc que la valeur de cette étude soit peu importante.

D'autres acides peuvent être adsorbés sur les phthalocyanines. L'acide acétique se complexe à MgPhc et FePhc (52). L'acide bromhydrique gazeux s'adsorbe sur MgPhc, ZnPhc, CuPhc et H_2Phc (52), tandis que HCl ne s'adsorbe que sur MgPhc

et ZnPhc (52), ainsi que sur FePhc (76) avec laquelle il forme le composé $\text{FePhc} \cdot 4\text{HCl}$. Ce composé comporte trois molécules de HCl faiblement liées à FePhc et le composé stable est $\text{FePhc} \cdot \text{HCl}$.

Dans les études précédentes, diverses propositions ont été faites quant à l'atome d'azote auquel est transféré le proton. Sidorov (52) propose une adsorption sur les azotes pyrroliques et non pyrroliques pour HCl. Selon cet auteur, seuls les azotes non pyrroliques seraient concernées par la complexation avec l'acide acétique. Il semblerait toutefois (76) que l'acide acétique puisse également transférer un proton aux azotes pyrroliques, mais que la cinétique en serait beaucoup plus lente.

Nous n'avons observé aucune adsorption d'acide formique sur MnPhc. Ceci est en contradiction apparente avec les travaux de Hanke (74), mais ici encore, l'état d'oxydation de Mn était différent et la comparaison n'est donc pas possible.

Nous rejoignons donc les conclusions de Hanke (75) concernant ZnPhc, ainsi que celles de Tanaka (51) pour MgPhc et FePhc.

III - 2. Etudes en solution

Avant l'addition d'un agent complexant, les spectres de nos solutions révélaient la présence d'une forme monomère de FePhc. Ceci peut s'établir par comparaison de nos spectres avec ceux de Monahan (78) et avec ceux obtenus plus tard par

Abkowitz (77) pour une phthalocyanine de cuivre substituée, en solution dans le tétrachlorure de carbone (la substitution permettant d'atteindre des concentrations plus élevées). Pour des concentrations faibles, du même ordre de grandeur que celles que nous avons (10^{-7} - 10^{-6} M), leurs spectres avaient le même aspect que les nôtres. En augmentant la concentration de la phthalocyanine, ils voyaient apparaître de nouveaux pics, assez larges, dans la région des longueurs d'onde inférieures à 650 nm, tandis que le pic à 650 nm (à 643 nm dans nos spectres) diminuait en intensité. Ils attribuèrent la transformation du spectre à une dimérisation du colorant, et même à la formation d'oligomères dans des solutions encore plus concentrées. Ils remarquèrent aussi la similitude entre les spectres d'une solution de phthalocyanine de cuivre concentrée et celui de la même phthalocyanine déposée en film mince sur une lame de quartz. Dans une phthalocyanine à l'état solide, les interactions entre les molécules du réseau cristallin se traduisent par un élargissement des bandes du spectre électronique ainsi que par l'apparition de nouveaux pics larges et le spectre résultant se présente comme une large bande entre 400 et 750 nm.

L'étude de la dimérisation de la phthalocyanine de fer (III) tétrasulfonée, en solution dans l'eau a été faite par Sigel (79). Ses observations sont les mêmes que celles de Monahan et Abkowitz pour la phthalocyanine de cuivre.

Lors de l'addition d'eau à une solution de FePhc dans CCl_4 , il ne se produit aucun signe de dimérisation de la phthalocyanine.

cyanine. En effet, aucun changement spectral ne survient dans la région des longueurs d'onde inférieures à 643 nm. Tout au plus observe-t-on une légère décroissance du pic à 592 nm.

Lors de l'addition de Pyridine à une solution de FePhc dans CCl_4 , il se produit des changements importants dans le spectre. La complexation s'effectue en deux étapes distinctes. Cette complexation a été étudiée par Whalley (44), Dale (56) et Jones (57). Ce dernier a déterminé les constantes d'équilibre des deux étapes de complexation. Kobayashi (58) a observé la complexation en deux étapes et proposé également la formation rapide d'un complexe 1-1, FePhc.Py , puis la formation lente d'un complexe 1-2, FePhc.Py_2 . Ces deux complexes ont la structure indiquée par les figures III.1 et III.2. Cette supposition est raisonnable en considérant la symétrie des deux molécules ainsi que celle de FePhc pure. La symétrie de FePhc pure en solution est D_{4h} . Si l'on suppose la libre rotation de la molécule de pyridine autour de l'axe de rotation C_4 , la symétrie des deux complexes 1-1 et 1-2 devient respectivement C_{4v} et D_{4h} . Les modes dégénérés dans la symétrie D_{4h} se décomposent dans le groupe de symétrie C_{4v} , et cela explique l'apparition de nouveaux pics dans le spectre du complexe 1-1. Lors de la seconde complexation, il y a retour à une symétrie D_{4h} et le spectre obtenu est alors assez semblable au spectre de départ avant addition de pyridine. L'épaule observée à 628 nm dans le spectre de FePhc.Py_2 serait due à un degré moindre de libre rotation des molécules de pyridine autour de l'axe de rotation C_4 .

Nous avons calculé les valeurs des constantes d'association K_1 et K_2 . Elles se comparent assez bien avec les valeurs

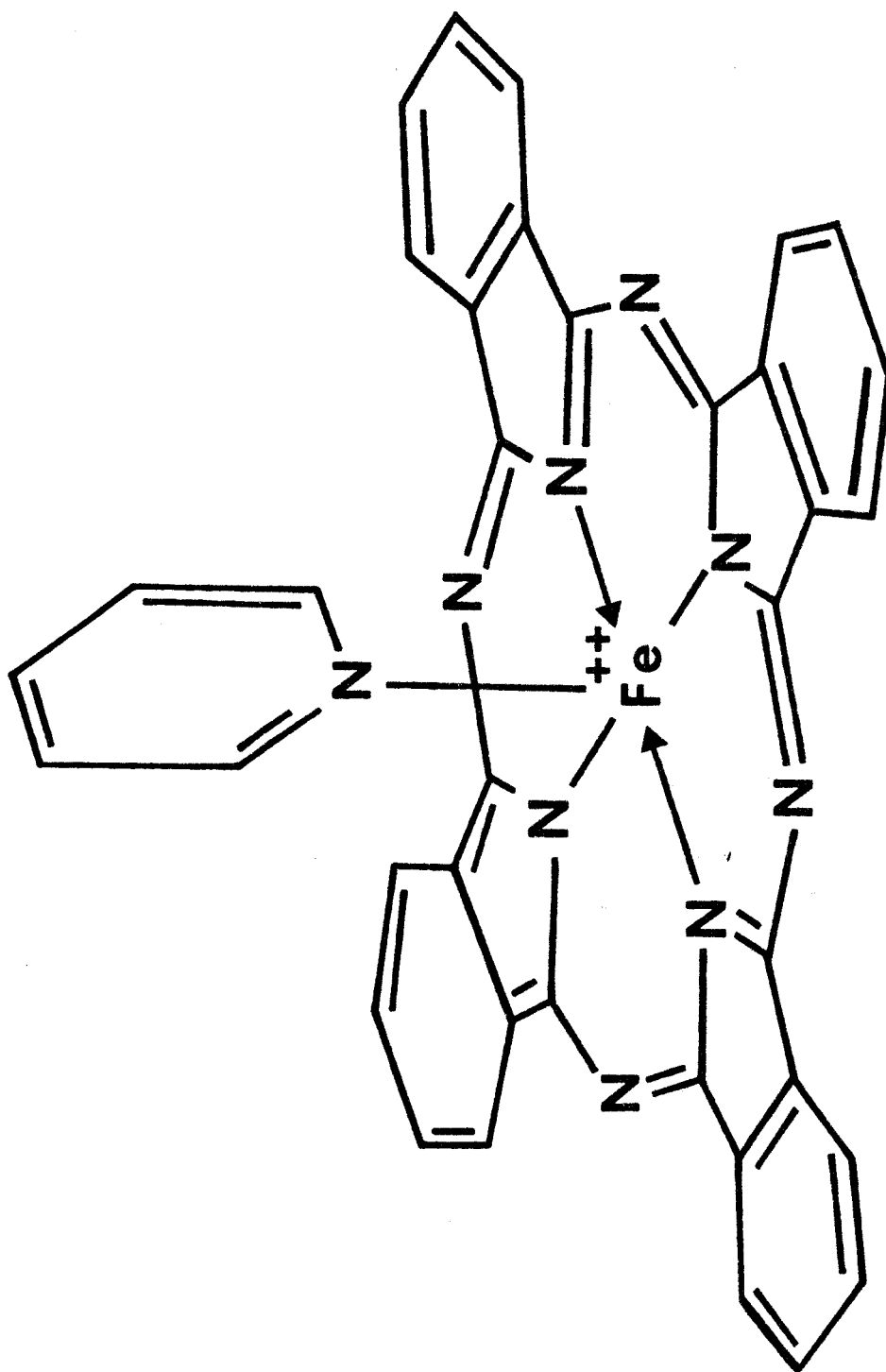


Figure III.1. FePhc + Pyridine:
complex 1-1

BUS
LILLE

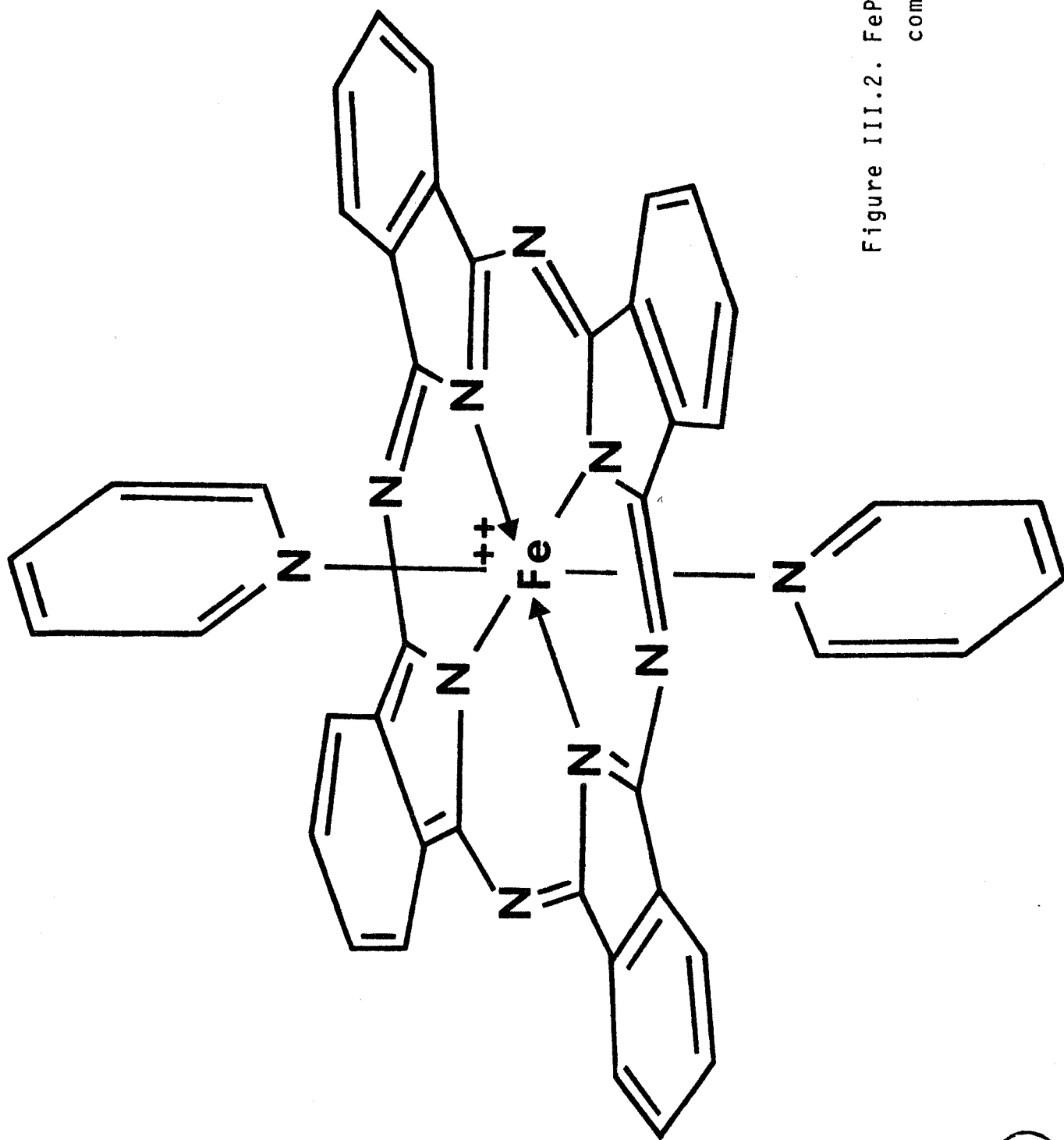
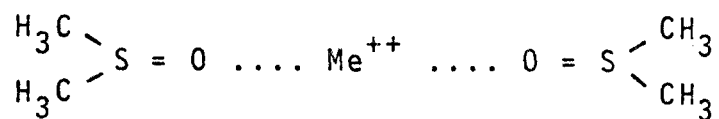


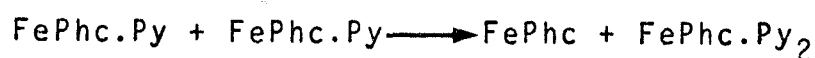
Figure III.2. FePhc + Pyridine
complexe 1-2

correspondantes de Jones et Twigg (57). Ceux-ci obtenaient $K_1 = 100 \pm 18 \text{ M}^{-1}$ et $K_2 = 2.5 \pm 0.16 \text{ M}^{-1}$. Nos valeurs sont un peu plus élevées ($K_1 = 231 \pm 19 \text{ M}^{-1}$, $K_2 = 191 \pm 38 \text{ M}^{-1}$), mais on sait que (57, 63) le diméthyl sulfoxyde (DMSO), solvant utilisé par Jones et Twigg, forme avec les phthalocyanines un complexe 1-2 dont la structure est semblable à celle de FePhc.Py_2 . Les molécules de DMSO s'attachent de part et d'autre du plan de la molécule à l'atome métallique central par leur atome d'oxygène:

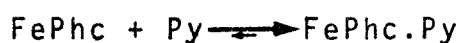


Le spectre de la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée (80) a de plus le même aspect que notre spectre de FePhc.Py_2 . La complexation de FePhc.DMSO_2 par la pyridine demande donc l'élimination successive des deux molécules de DMSO. Ceci pourrait justifier le fait que nos valeurs sont un peu plus élevées que celles de Jones et Twigg.

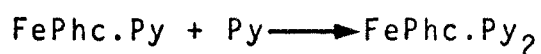
Nous avons remarqué plus haut que la cinétique de la deuxième complexation est bien d'ordre un par rapport au complexe 1-1, mais qu'elle est indépendante de la concentration en pyridine. Nous devons donc admettre que le mécanisme de la deuxième réaction de complexation doit s'écrire:



et, comme il y a excès de pyridine:

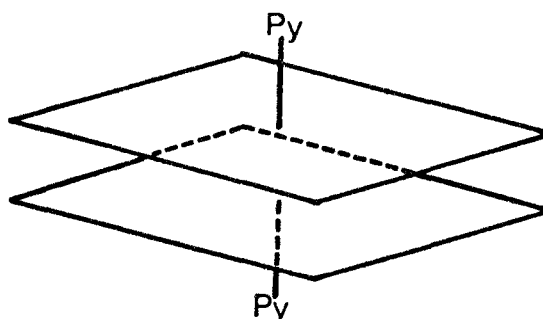


soit globalement:

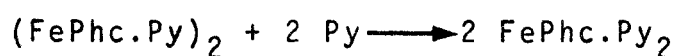


réaction dont la constante d'équilibre est bien K_2 .

La cinétique de la deuxième complexation peut donc s'expliquer par le réarrangement d'un complexe $(\text{FePhc.Py})_2$, dimère de FePhc.Py . La présence de nouveaux pics autour de 590 nm semblerait justifier l'existence de ce dimère (77, 78, 79). La structure du complexe 1-1 serait donc:



Ceci justifie l'impossibilité d'une attaque directe de la sixième coordination du composé par la pyridine. Nous comprenons ainsi mieux la cinétique plus lente de la deuxième complexation, qu'il faut donc écrire globalement:



La complexation de FePhc par l'eau est semblable, mais à un degré moindre, à la réaction de première complexation du même colorant par la pyridine. L'absence de modifications autour de 590 nm semble toutefois indiquer que dans ce cas, il n'y a pas de dimérisation du complexe 1-1 formé. Par analogie entre les spectres obtenus, nous pouvons admettre la formation d'un complexe $\text{FePhc.H}_2\text{O}$, dont la structure pourrait être celle de la figure III.3. L'absence de réaction avec la phthalocyanine démétaillée est un argument en faveur d'une liaison entre l'atome de fer et l'oxygène de l'eau. Ce modèle n'est pas le seul envisageable, et l'on peut penser également à un composé dans lequel l'eau s'attacherait par liaison hydrogène à l'un des atomes d'azote de FePhc, comme c'était le cas pour la MgPhc à l'état solide.

La seconde complexation avec H_2O peut sans doute se produire, mais la solubilité de l'eau dans le tétrachlorure de carbone est probablement trop faible pour que nous puissions détecter expérimentalement la formation du complexe 1-2.

Pour l'utilisation des phthalocyanines dans la photolyse de l'eau, il serait intéressant de mettre en évidence la formation de complexes "sandwich" dans lesquels la molécule d'eau serait emprisonnée entre deux molécules de colorant. Ballschmitter et Katz (81) ont mis en évidence de tels composés dans une étude de solutions de chlorophylle traitées par l'eau. Le solvant était CCl_4 et l'observation avait été faite par spectroscopie infra-rouge. De tels complexes permettraient le trans-

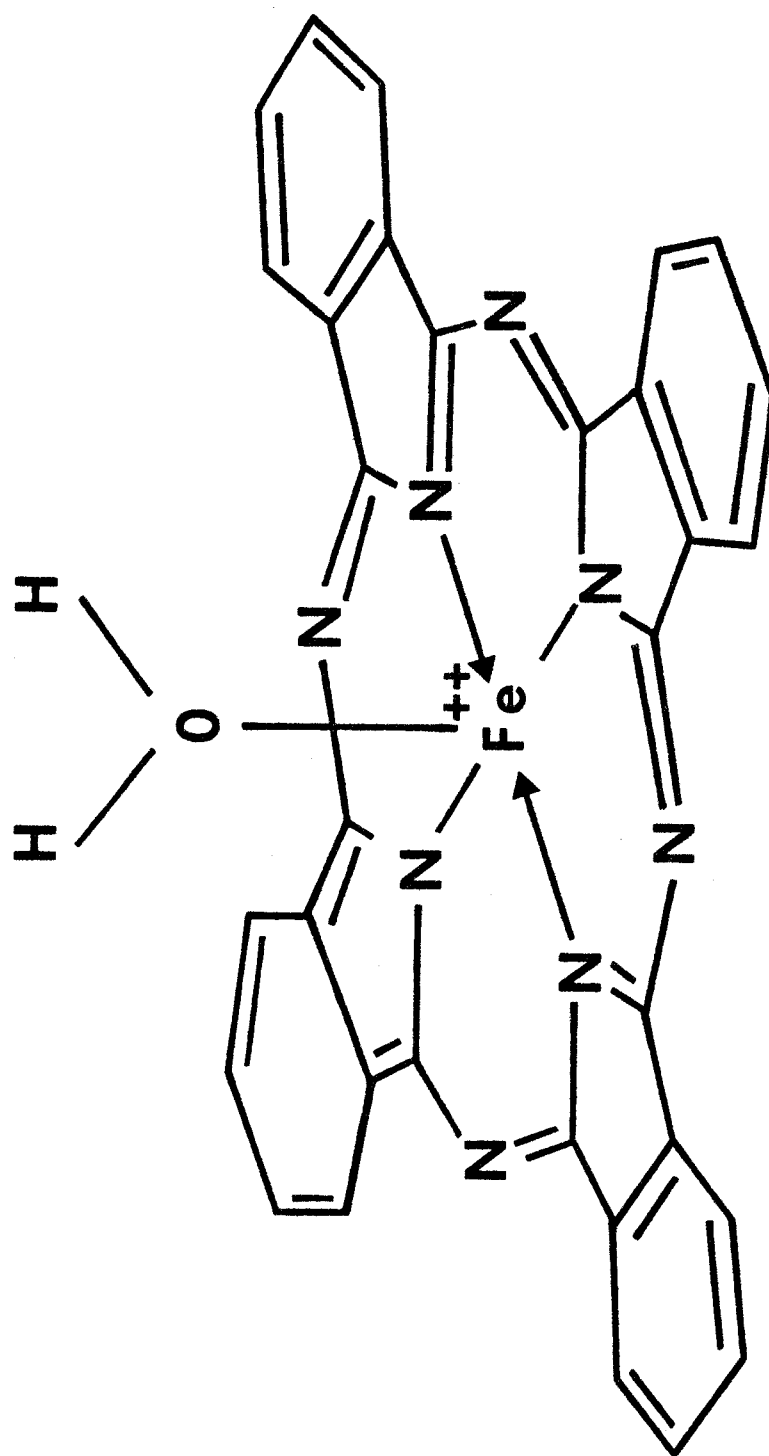


Figure III.3. FePhe + Eau:
complexe 1-1

fert simultané de l'énergie de deux photons visibles, absorbés par les molécules de colorant, à la même molécule d'eau. L'énergie transmise serait alors sans doute suffisante pour décomposer la molécule d'eau. Toutefois, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence de tels complexes.

III - 3. Généralisation

Des six phthalocyanines choisies, seules MgPhc, ZnPhc et FePhc ont montré des possibilités de complexation. Pour des raisons expérimentales, NH_3 n'a donné aucune interaction avec les phthalocyanines.

Le tableau ci-dessous résume nos observations

	MgPhc	ZnPhc	FePhc
H_2O	adsorption	---	---
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \dots \text{H-O} \end{array}$	---	---
Phénol		physisorption	---
Acide formique	adsorption forme ionisée	adsorption forme ionisée	physisorption
Pyridine	physisorption	adsorption $\text{N} \dots \text{Zn} \dots \text{N}$	adsorption $\text{Fe} \dots \text{N}$ solide $\text{Fe} \dots \text{N}$ solution $\text{N} \dots \text{Fe} \dots \text{N}$

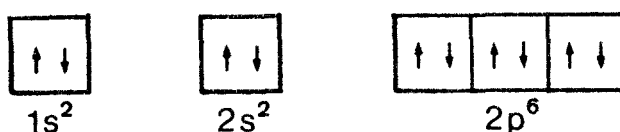
La diversité de nos résultats montre l'importance de la nature de l'ion métallique central. La présence d'adsorption sur les films solides sous forme α et non sous forme β indique

le rôle joué par les interactions entre molécules de phthalocyanine. Le comportement différent de FePhc en solution et à l'état solide est significatif à ce sujet. La nature de l'agent complexant est un troisième facteur pouvant influencer sur la formation des complexes.

Nous allons reprendre ici pour chaque phthalocyanine une justification qualitative des résultats obtenus, en nous appuyant à chaque fois sur des considérations de valence, d'orbitales moléculaires et de symétrie, certains de ces éléments provenant de la littérature (13, 82).

III - 3 - 1. MgPhc

La structure électronique de Mg^{2+} est: $1s^2, 2s^2, 2p^6$.



Cette configuration montre que cet ion métallique ne peut être accepteur d'électrons. Ceci explique la très faible adsorption de la pyridine, qui ne peut pas former de complexes de transfert de charges avec MgPhc.

La coordination qui maintient Mg^{2+} au centre de la phthalocyanine doit mettre en jeu les orbitales 3s, 3p et 3d, la symétrie plan-carré impliquant par exemple une hybridation sp^2d de ces orbitales. La petite taille de l'ion Mg^{2+} explique la labilité de MgPhc, car les interactions (liaisons) Mg-N pyrroliques sont ici plus faibles. Ces faibles liaisons confè-

rent aux quatre atomes d'azote pyrroliques un caractère plus indépendant, qui leur permet d'établir des liaisons hydrogène avec un groupement -OH, mais il est aussi possible que ce soit un des azotes non pyrroliques qui réalise cette liaison.

Dans le cas de la complexation avec l'acide formique, on a transfert d'un proton à l'un des quatre azotes pyrroliques qui reprend ainsi un caractère ionique plus faible. La liaison de l'ion formate à l'ion Mg^{2+} se fait par liaison dative. Les électrons de l'ion formate venant combler les lacunes des couches 3s, 3p ou 3d qui s'étaient formées par le transfert du proton à l'azote pyrrolique. Ce mécanisme peut justifier l'affaiblissement des liaisons Mg-N qui conduit à la démétallation de cette phthalocyanine en milieu acide.

III - 3 - 2. ZnPhc

La structure électronique de Zn^{2+} est: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$.

A priori, d'après cette structure, Zn ne peut pas être un accepteur fort d'électrons. Sa liaison au centre de la molécule de phthalocyanine implique une hybridation sp^2d de la quatrième couche électronique.



Les orbitales libres de 4p et 4d permettent la formation de complexes dans lesquels Zn^{2+} est bien accepteur d'électrons. On peut ici former les complexes 1-1 et 1-2 avec la pyridine ou le DMSO. Ceci n'était pas possible avec la phthalocyanine de magnésium, car dans ce cas le recouvrement des orbitales n'était probablement pas énergétiquement favorable.

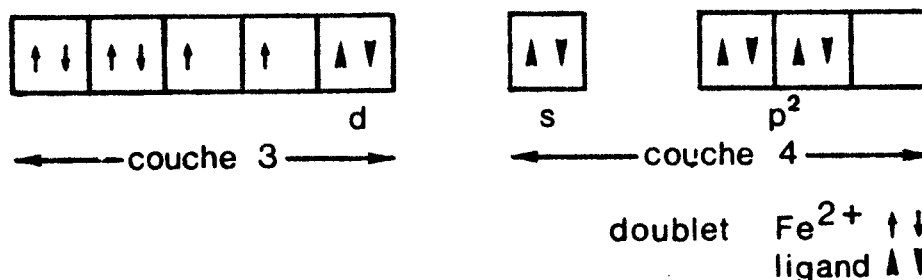
Les azotes pyrroliques sont ici fortement liés à l'ion métallique, et ils ne sont pas disponibles pour s'engager dans des adsorptions avec l'eau ou l'éthanol par liaison hydrogène.

L'adsorption du phénol se fait partiellement par physisorption sur la forme α de ZnPhc , et cette interaction met sans doute en jeu les doublets libres de l'oxygène du phénol qui sont partiellement transférés à la valence libre de l'orbitale 4p.

Dans le cas de l'acide formique, l'adsorption n'est possible qu'avec la forme α . Si on est en présence de β , celle-ci est transformée en α . L'adsorption met en jeu le partage du doublet de 4d avec un proton par l'intermédiaire d'un atome d'azote. La valence restée libre, ou l'orbitale $4p_z$ permet la fixation de l'ion formate à l'ion Zn^{2+} . Cette adsorption n'est possible que parce que l'acide formique est un agent complexant fort et que Zn^{2+} n'est pas lié trop solidement à son ligand.

III - 3 - 3. FePhc

La structure électronique de Fe^{2+} est: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$. Dans la phthalocyanine de fer, la structure est:



L'orbitale 4p comporte une valence libre (p_z) qui peut accepter le doublet d'un donneur d'électrons. Ceci explique la formation du complexe 1-1 avec la pyridine. Ici encore, seule la forme α est susceptible de réagir. La formation d'un complexe 1-2 est possible, mais elle suppose un réarrangement des électrons non appariés de la couche 3d qui sont peut-être d'ailleurs partagés avec une autre molécule de phthalocyanine de fer. A l'état solide, ce réarrangement est impossible. En solution, la mobilité des espèces permet le réarrangement du complexe 1-1 en complexe 1-2. On obtient alors l'hybridation tétragonale d^2sp^3 du complexe FePhc.Py_2 :



L'eau ne peut pas réagir sur les films solides par liaison hydrogène à l'un des azotes pyrroliques, la liaison Fe-N étant trop solide. Elle peut toutefois interagir par les doublets de son oxygène avec l'ion Fe^{2+} . Cet effet est sans doute

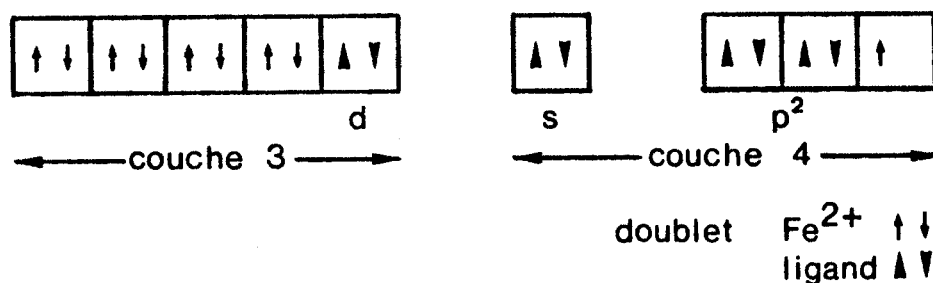
beaucoup trop faible pour être observé à l'état solide. En solution nous avons observé une interaction, mais beaucoup moins marquée toutefois qu'avec la pyridine.

Avec l'acide formique, la solidité des liaisons métal-azotes pyrroliques empêche le transfert d'un proton à l'un de ces azotes. Il y a seulement physisorption de l'acide formique par les doublets libres de l'oxygène de son C=O. Ces doublets sont sans doute transférés partiellement à l'orbitale $4p_z$ de l'ion Fe^{2+} .

III - 3 - 4. CuPhc - MnPhc - H₂Phc

La structure électronique de Cu^{2+} est: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^9$.

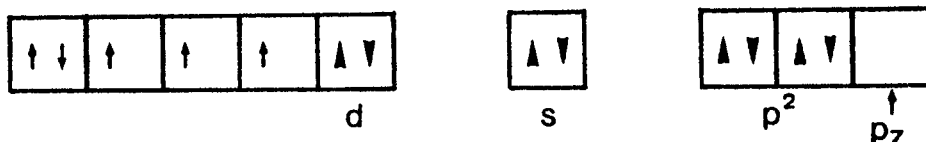
Dans une symétrie plan-carré (hybridation dsp^2), on obtient:



On voit qu'il y a un électron non apparié en $4p_z$. Cet électron peut être partagé avec une autre molécule de CuPhc. Mais il n'est pas possible d'envisager une interaction de CuPhc avec un agent complexant. Notons que la phthalocyanine de cuivre est la plus stable de toutes les phthalocyanines: on peut, par

exemple, la faire bouillir dans de l'acide sulfurique concentré pendant plusieurs heures sans la dégrader.

En ce qui concerne MnPhc, on a la structure électronique hybridée suivante:



La fixation d'un ligand à cette phthalocyanine n'est pas possible, car celle-ci devrait mettre en jeu l'orbitale $4p_z$. Les trois électrons d non appariés créent une densité électronique non négligeable selon l'axe z (perpendiculaire au plan de la molécule). Le MnPhc est un complexe à haut spin. L'interaction avec des ligands extérieurs n'est ici encore pas possible.

Dans le cas de Mn^{3+} ou Mn^{4+} , la disparition d'électrons non appariés élimine une partie de cette densité électronique et la complexation redevient possible.

La phthalocyanine démétallée ne possède pas d'ion métallique central. Les liaisons N-H sont covalentes et l'interaction avec un ligand extérieur est donc impossible.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence par spectroscopie infrarouge l'existence d'interactions entre l'eau et MgPhc. La spectroscopie visible nous a permis de montrer la formation d'un complexe entre H_2O et FePhc. L'étude des interactions avec d'autres agents complexants a été également réalisée pour interpréter les résultats obtenus avec l'eau.

La formation de complexes avec l'eau est importante pour le développement ultérieur de la pile photoélectrochimique en cours de réalisation au laboratoire. Le mode de complexation entre l'eau et FePhc serait plutôt favorable à une oxydation de l'eau, tandis qu'avec MgPhc, on aurait une réduction de l'eau. Des études parallèles ont montré la réactivité particulière de MgPhc dans ce sens.

Jusqu'ici, nous avons travaillé sur les molécules dans leur état fondamental. L'utilisation des phthalocyanines pour le stockage chimique de l'énergie implique une meilleure connaissance de l'action de la lumière sur les complexes formés.

Nos travaux futurs porteront sur l'étude de la formation d'états excités, sur la mesure de leur durée de vie, et de leur réactivité vis à vis d'autres molécules. Ces études feront principalement appel à des techniques de spectroscopie rapide. Il sera peut-être possible de travailler en milieu non anhydre, et même directement dans l'eau, en utilisant des phthalocyanines solubles.

Nous élargirons également le travail réalisé jusqu'ici en étudiant d'autres phthalocyanines et d'autres agents complexants. Il sera alors important d'obtenir des données quantitatives sur la thermodynamique et la cinétique des réactions de complexation que nous mettrons en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. LEPOUTRE, M. DEBACKER,
Coll. Int. Electricité solaire, Toulouse (France),
Mars 1976, p. 453.
- (2) A. BRAUN, J. TCHERNIAC,
Ber. Deut. Chem. Ges., 40, 2709 (1907)
- (3) H. DE DIESBACH, E. VON DER WEID,
Helv. Chim. Acta, 10, 886 (1927)
- (4) A.G. DANDRIDGE, H.A. DRESCHER, J. THOMAS (to scottish Dyes Ltd.)
British Patent 322 169 (Nov. 18, 1929).
- (5) G.T. BYRNE, R.P. LINSTEAD, A.R. LOWE,
J. Chem. Soc., 1017 (1934)
- (6) C.E. DENT, R.P. LINSTEAD,
J. Chem. Soc., 1027 (1934)
- (7) C.E. DENT, R.P. LINSTEAD, A.R. LOWE,
J. Chem. Soc., 1033 (1934)
- (8) R.P. LINSTEAD,
Brit. Assoc. Advance Sci., Rep., 465 (1933)
- (9) R.P. LINSTEAD,
J. Chem. Soc., 1016 (1934)
- (10) R.P. LINSTEAD, A.R. LOWE,
J. Chem. Soc., 1022 (1934)
- (11) R.P. LINSTEAD, A.R. LOWE,
J. Chem. Soc., 1031 (1934)
- (12) F.H. MOSER, A.L. THOMAS,
"Phthalocyanine Compounds", Am. Chem. Soc. Monograph
No. 157, Washington D.C. (1963)
- (13) A.B.P. LEVER,
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 7, 27 (1965)
- (14) A.A. EBERT Jr., H.B. GOTTLIEB,
J. Am. Chem. Soc., 74, 2806 (1952)
- (15) D.N. KENDALL,
Anal. Chem., 25, 382 (1953)
- (16) A.N. SIDOROV, I.P. KOTLYAR,
Opt. Spectrosc., 11, 92 (1961)
Opt. Spektrosk., 11, 175 (1961)
- (17) J.M. ASSOUR,
J. Phys. Chem., 69; 2295 (1965)
- (18) B.I. KNUDSEN,
Acta Chem. Scand., 20, 1344 (1966)

- (19) J.H. SHARP, M. LARDON,
J. Phys. Chem., 72, 3230 (1968)
- (20) W. HANKE, D. GUTSCHICK, G. MALEWSKI,
Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin, 11, 656 (1969)
- (21) K.Z. OGORODNIK,
Opt. Spectrosc., 39, 223 (1975)
Opt. Spektrosk., 39, 396 (1975)
- (22) C. HAMANN, H. WAGNER,
Z. Anorg. Allgem. Chemie, 373, 18 (1970)
- (23) C.J. BROWN,
J. Chem. Soc., 2488 (1968)
- (24) B.F. HOSKINS, S.A. MASON, J.C.B. WHITE,
J. Chem. Soc. D, 554 (1969)
- (25) T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, N. UYEDA, E. SUITO,
Spectrochim. Acta A, 26, 1305 (1970)
- (26) S. BASU,
Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci., 28
511 (1954)
- (27) R. TAUBE,
Z. Chem., 6, 8 (1966)
- (28) A. HENRIKSSON, M. SUNDBOM,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 27, 213 (1972)
- (29) A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 25 62 (1972)
- (30) A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN, E.R. DAVIDSON,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 30, 9 (1973)
- (31) A.J. Mc HUGH, M. GOUTERMAN, C. WEISS,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 24, 346 (1972)
- (32) A. HENRIKSSON, B. ROOS, M. SUNDBOM,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 27, 303 (1972)
- (33) L. EDWARDS, M. GOUTERMAN,
J. Mol. Spectr., 33, 292 (1970)
- (34) D. EASTWOOD, L. EDWARDS, M. GOUTERMAN, J. STEINFELD,
J. Mol. Spectr., 20, 381 (1966)
- (35) H. HOCHST, A. GOLDMANN, S. HUFNER, H. MALTER,
Phys. Stat. Sol. B, 76, 559 (1976)
- (36) L.J. BELLAMY,
"The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman
and Hall, London (1975)

- (37) H.F. SHURVELL, L. PINZUTI,
Can. J. Chem., 44, 125 (1966)
- (38) M. STARKE, H. WAGNER,
Z. Chem., 9, 193, (1969)
- (39) M.P. SAMMES,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 2, 160 (1972)
- (40) I.M. KEEN, B.W. MALERBI,
J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965)
- (41) T. KOBAYASHI,
Spectrochim. Acta A, 26, 1313 (1970)
- (42) T. ONISHI, T. UYEMATSU, H. WATANABE, K. TAMARU,
Spectrochim. Acta A, 23, 730 (1967)
- (43) P. Mc TIGUE, P.V. RENOWDEN,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1784 (1975)
- (44) M. WHALLEY,
J. Chem. Soc., 866 (1961)
- (45) A.V. KARYAKIN, J.V. MAISURADZE, V.L. TOKHADZE,
Russ. J. Phys. Chem., 49, 1210 (1975)
Zh. Fiz. Khim., 49, 2070 (1975)
- (46) S.N. VINOGRADOV, R.H. LINELL,
"Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Co.,
New York (1971)
- (47) A.N. SIDOROV,
Opt. Spectrosc., 13, 379 (1962)
Opt. Spektrosk., 13, 668 (1962)
- (48) A.N. SIDOROV, A.N. TERENIN,
Opt. Spectrosc., 8, 254 (1960)
Opt. Spektrosk., 8, 482 (1960)
- (49) J.H.S. GREEN,
J. Chem. Soc., 2236 (1961)
- (50) L. CORRSIN, B.J. FAX, R.C. LORD,
J. Phys. Chem., 21, 1170 (1953)
- (51) S. TANAKA, T. ONISHI, K. TAMARU,
Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2557 (1968)
- (52) A.N. SIDOROV, A.N. TERENIN,
Opt. Spectrosc., 11, 175 (1961)
Opt. Spektrosk., 11, 325 (1961)
- (53) B. CARLSSON,
Doctoral Thesis, Stockholm (1975)

- (54) B. CARLSSON, G. WETTERMARK,
J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1525 (1976)
- (55) J.L. DYE, V.A. NICELY,
J. Chem. Ed., 48, 443 (1971)
- (56) B.W. DALE,
D. Phil. Thesis, Oxford (1966)
- (57) J.G. JONES, M.V. TWIGG,
Inorg. Chim. Acta, 10, 103 (1974)
- (58) T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, N. UYEDA,
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53, 186 (1975)
- (59) T. ZEEGERS-HUYSKENS,
Spectrochim. Acta A, 21, 221 (1965)
- (60) G. ENGELSMA, A. YAMAMOTO, E. MARKHAM, M. CALVIN,
J. Phys. Chem., 66, 2517 (1962)
- (61) T. KAWAI, M. SOMA, Y. MATSUMOTO, M. ONISHI, K. TAMURO,
Chem. Phys. Lett., 37, 378 (1976)
- (62) T. KOBAYASHI, N. UYEDA, E. SUIITO,
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 47, 401 (1969)
- (63) T. KOBAYASHI, N. UYEDA, E. SUIITO,
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 52, 605 (1974)
- (64) T. KOBAYASHI, T. ASHIDA, N. UYEDA, E. SUIITO, M. KAKUDO,
Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2095 (1971)
- (65) L.H. VOGT, A. ZALKIN, D.H. TEMPLETON,
Inorg. Chem., 6, 1725 (1967)
- (66) J.M. ASSOUR,
J. Am. Chem. Soc., 87, 4701 (1965)
- (67) F. CARIATI, D. GALIZZIOLI, F. MORAZZONI,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 556 (1975)
- (68) A.N. TERENCE, A.N. SIDOROV,
Proc. Int. Coll. Spectr., London, Vol. VI, 573 (1957)
- (69) T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, T. ASHIDA, N. UYEDA, E. SUIITO,
Chem. Comm., 1631 (1971)
- (70) L. PRAHOV, A. ANDREEV,
React. Kinet. Catal. Lett., 3, 315 (1975)
- (71) R.C. MILLIKAN, K.S. PITZER,
J. Chem. Phys., 27, 1305 (1957)
- (72) W. HANKE,
Z. Anorg. Allgem. Chemie, 343, 121 (1966)

- (73) H. ROSSWURM, R. HAEVECKER, A. DOIWA,
Z. Anorg. Allgem. Chemie, 350, 1 (1967)
- (74) W. HANKE,
Z. Anorg. Allgem. Chemie, 355, 160 (1967)
- (75) W. HANKE, D. GUTSCHICK,
Z. Anorg. Allgem. Chemie, 366, 201 (1969)
- (76) L.L. DICKENS, J.C. FANNING,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12, 1 (1976)
- (77) M. ABKOWITZ, A.R. MONAHAN,
J. Chem. Phys., 58, 2281 (1973)
- (78) A.R. MONAHAN, J.A. BRADO, A.F. DELUCA,
J. Phys. Chem., 76, 446, (1972)
- (79) H. SIGEL, P. WALDMEIER, B. PRIJS,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7, 161, (1971)
- (80) M. DEBACKER, F. LECLERCQ,
Résultats non publiés
- (81) K. BALLSCHMITTER, J.J. KATZ,
J. Am. Chem. Soc., 91, 2661 (1969)
- (82) F.A. COTTON,
"Chemical Applications of Group Theory",
Interscience Pub., New-York (1963)