

THESE
présentée
à
l'Université des Sciences et Techniques de Lille
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES-PHYSIQUES

par
François-Xavier SAUVAGE
Ing. Chim. HEI

**PHOTOREDUCTION DE L'EAU
A L'AIDE
DE PHTHALOCYANINES**

**ETUDE SPECTROSCOPIQUE
ET
PHOTOCHIMIQUE DES MECANISMES**



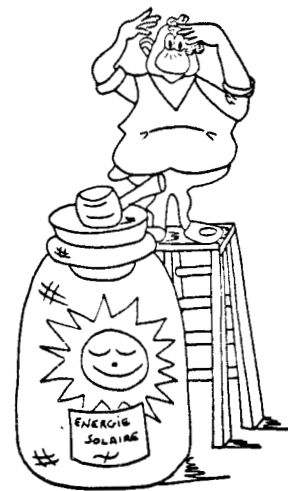
soutenue le Lundi 24 Janvier 1983, devant la commission d'examen :

Messieurs : **M. BRIDOUX
M. DE BACKER
J. KOSSANYI
G. LEPOUTRE
L. NADJO
F. WALLART**

A mon Petit Lapin,

A notre Petite Boute,

A mes Parents.



Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Chimie-Physique du Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces, LA 253 du CNRS, sous la direction de Monsieur Marc DE BACKER, Chargé de Recherche au CNRS. Sa compétence, son enthousiasme et son amitié m'ont beaucoup aidé. Tout au long de notre travail, il m'a toujours considéré comme un collaborateur, discutant avec moi les résultats obtenus, les critiquant et apportant de nombreuses suggestions pour la poursuite de l'étude. Son aide directe pour l'expérimentation a toujours été très efficace.

Monsieur le Professeur Gérard LEPOUTRE m'a accueilli en 1974 dans son laboratoire, me permettant ainsi de m'initier à la recherche, puis d'en faire mon métier et de réaliser ce travail de thèse. Il a toujours été très attentif à l'état d'avancement du travail, nous conseillant et nous guidant très régulièrement au cours de discussions très enrichissantes.

Monsieur le Professeur Michel BRIDOUX (Lille I) et Monsieur Jean KOSSANYI, Maître de Recherche au CNRS (Thiais) ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Messieurs les Professeurs Louis NADJO (Amiens) et Francis WALLART (Lille I) ont montré leur intérêt pour ce travail en acceptant de participer au Jury.

Une partie importante du travail présenté ici résulte de l'ATP franco-suédoise "Stockage chimique de l'énergie" qui m'a permis d'effectuer deux séjours de longue durée en Suède (6 mois en 1977-78, et 12 mois en 1979-80), à l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, Kungliga Tekniska Högskolan, à Stockholm. Monsieur le Professeur Gunnar WETTERMARK, qui dirigeait alors ce laboratoire, m'y a chaleureusement accueilli et a toujours montré beaucoup d'intérêt pour le travail en cours. C'est grâce à lui, ainsi qu'à Monsieur Anders LÖFVENBERG, que notre laboratoire a pu emprunter une partie du matériel nécessaire à l'assemblage de l'appareil de photolyse éclair que nous avons utilisé.

A Stockholm, Madame Brigitta STYMNE a été pour moi une excellente collègue de travail pendant mon premier séjour en Suède. Son expérience, ses conseils et son amitié m'ont permis de m'intégrer rapidement à la vie du laboratoire suédois et de faire progresser notre travail. A cours de mon second séjour en Suède, j'ai eu l'occasion de travailler pendant quelques semaines à l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, Uppsala Universitet, à Uppsala. De nombreux chercheurs de ce laboratoire m'ont beaucoup aidé à me familiariser avec la photolyse éclair et les techniques modernes de la photochimie, en particulier Messieurs Bengt FINNSTRÖM, Roland PETTERSON et Lars TEGNER.

En France comme en Suède, mes collègues de travail sont très souvent devenus des amis dont les qualités scientifiques et humaines m'ont beaucoup apporté. En particulier Monsieur Benoît RIGO, professeur à l'Ecole des H.E.I. m'a conseillé pour la synthèse du PVS^O, Monsieur Antoine DEMORTIER, Chargé de Recherche au CNRS, m'a aidé pour la caractérisation électrochimique du PVS^O. Mademoiselle Béatrice VANVLIERBERGE m'a apporté une aide efficace pour la préparation des solutions. Dans les deux pays, le personnel technique a toujours été d'une aimable efficacité.

La réalisation pratique de cet ouvrage a été effectuée par Madame Camille BIBLOT, par les ateliers de dessin de la FORPEM et grâce au crayon de Marie-Pierre BREMOND. Leur patience et leur application ont grandement contribué à en améliorer la présentation. L'impression a été réalisée par le service de reprographie de l'Ecole des H.E.I.

Tout au long de la réalisation de ce travail, mon épouse MONIQUE a été auprès de moi d'une souriante et accueillante patience. Son aide efficace pour le classement de la bibliographie et, plus récemment, pour la mise en forme du manuscrit et la relecture de la frappe, m'a été très précieuse.

... Sans oublier notre petite MARIE-JULIE, dont les joyeux gazouillements nous apportent tant de bonheur.

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à ce travail ou, plus simplement, ont été mes proches dans la vie de tous les jours, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements.

RESUME

Le but de ce travail est l'étude spectroscopique et photochimique des mécanismes mis en jeu dans la photoréduction de l'eau par les phthalocyanines en lumière visible.

On présente tout d'abord une étude spectroscopique (IR sur couches minces à l'état solide et UV-visible sur des solutions dans le CCl_4) du comportement des phthalocyanines démétallée, de cuivre, de fer, de magnésium, de manganèse et de zinc en présence d'eau, d'éthanol, de phénol, de pyridine et d'acide formique. Les résultats obtenus sont présentés, comparés entre eux et discutés. Ils justifient la nécessité d'adjoindre un accepteur-relais d'électrons à la phthalocyanine de zinc (ZnP_{hc}) pour la photoréduction de l'eau. Le système ZnP_{hc}/MV²⁺ (méthylviologène) ayant donné des résultats préliminaires encourageants, il a été retenu pour l'étude photochimique.

La seconde partie montre que l'influence de l'environnement électrostatique des réactifs (ZnP_{hc} et MV²⁺) joue un rôle prépondérant sur l'efficacité de la séparation de charges, réaction dont dépend principalement le rendement global du système. L'utilisation d'un nouveau viologène, modifié de manière à le rendre neutre, a seule permis de stabiliser les produits de la réaction. Ce résultat vérifie nos hypothèses et permettra d'améliorer le rendement de la photoréduction de l'eau.

SOMMAIRE

4. Identification et mesure de temps de vie d'espèces excitées de phthalocyanines en solution	98
a. Introduction et bibliographie	98
b. Partie expérimentale	101
c. Résultats	102
5. Etude de la séparation de charge du système ZnPhc - méthylviologène	104
a. Introduction	104
b. Présentation du travail	110
c. Partie expérimentale	112
- Photolyse éclair	112
- Spectrofluorimétrie	112
- Spectroscopie UV-visible	112
- Etudes sous éclairage prolongé	112
- Préparation des solutions	113
- Réactifs	113
d. Résultats et discussion	116
- Phthalocyanine de zinc tétrasulfonée	116
- Phthalocyanine de zinc non substituée	119
. micelles cationiques	119
. micelles anioniques	121
. solvant non aqueux : le DMSO	125
- Viologène modifié : le PVS ⁰	128
e. Conclusion	133

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	137
-------------------------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	
---------------	--

TABLE des FIGURES

1.	Schéma de principe de la pile photoélectrochimique	6
2.	Echelle de potentiels de réduction dans l'eau	7
3.	Oxydation et réduction d'un colorant excité par la lumière	8
4.	Phthalocyanine métallée	15
5.	Phthalocyanine libre ou démétallée	16
6.	Polymorphisme des phthalocyanines - formes α et β	18
7.	Mésomérie de la structure centrale des phthalocyanines métallées	20
8.	Spectres visibles de FePhc et de H_2Phc dans CCl_4	22
9.	La résonance des 18 électrons π dans une MePhc	23
10.	Spectre infrarouge d'une MePhc	24
11.	Spectre infrarouge de H_2Phc	28
12.	Structure électronique des MePhc - cases de valence	72
13.	Absorption singulet-singulet	84
14.	Désactivation non radiative	85
15.	Absorption S - S et fluorescence	86
16.	Absorption S - S et fluorescence avec mécanisme complexe	87
17.	Spectres d'absorption et de fluorescence de ZnPhc dans le DMSO	88
18.	Mécanisme de croisement intersystèmes	89
19.	Principe de la photolyse éclair	90
20.	Schéma optique du spectrofluorimètre Jobin-Yvon JY 3D	93
21.	Schéma synoptique d'un appareil de photolyse éclair	95
22.	Spectres RMN obtenus après la 1ère et la 2ème étape de synthèse de PVS^0	115
23.	Spectres d'absorption S-S et T-T de $ZnPhcTS^{4-}$ à pH 7	117
24.	Spectre différentiel d'absorption transitoire T-T de ZnPhc	123
25.	Courbes de disparition de l'absorption différentielle des espèces transitoires pour ZnPhc et MV(2+) dans le DMSO	126
26.	Comparaison des échelles de potentiels rédox dans l'eau et la DMSO	127
27.	Effet de la lumière rouge sur une solution de $ZnPhcTS^{4-}/PVS^0/TEOA$	131

Tableau 1. - Principaux résultats obtenus pour l'étude photochimique	134
--	-----

PREAMBULE

A l'automne 1973, le premier choc pétrolier a été le point de départ d'une prise de conscience mondiale de la limite des réserves de combustibles fossiles de notre planète. Des notions nouvelles ont alors fait leur apparition, comme : économies d'énergie ou indépendance énergétique, ou encore énergies renouvelables.

L'énergie libérée par la fission nucléaire ne résout pas tous les problèmes. Outre des questions épineuses de pollution, d'éthique, ou même de société, il est clair que cette forme d'énergie ne sera pas éternelle non plus, loin de là. Les surrégénérateurs ne recueillent pas l'adhésion de tous, et la fusion nucléaire contrôlée n'est pas encore domestiquée.

Le soleil nous offre d'autre part une source d'énergie surabondante ($100 \text{ W utilisables/m}^2$), inépuisable à notre échelle de temps, et distribuée à peu près équitablement à l'échelon humain. Face à ces avantages, il faut cependant remarquer que cette énergie n'est pas continue : le cycle jour/nuit, le cycle des saisons, la présence possible de nuages viennent moduler son intensité. L'ensoleillement peut également être direct ou diffus.

Tout ceci montre la nécessité absolue de stocker l'énergie solaire pour atténuer les effets de ces fluctuations. On peut envisager un stockage thermique (sous forme de chaleur latente ou de chaleur sensible) ou une conversion photovoltaïque en électricité suivie d'un stockage électrochimique.

La conversion et le stockage chimique de l'énergie solaire semblent également une voie prometteuse à long et peut-être à moyen terme. Il s'agit ici de préparer par voie photochimique un produit à haute densité énergétique (= carburant). Nous donnons ci-dessous les densités énergétiques de combustions de quelques substances courantes :

Matériau	densité énergétique	
	kcal/g	kcal/litre
Hydrogène (g)	34.19	2.39
Méthane (g)	13.30	7.32
Ethane (g)	12.43	12.93
Acétylène (g)	23.69	20.85
Propane (g)	12.06	18.83
Butane (g) *	11.82	23.64
Octane (l)	11.43	8000
Fuel domestique (l) *	7.64	6873
Bois de chêne *	3.86	2895
Anthracite *	7.91	6960

(valeurs tirées de "Handbook of Chemistry and Physics", 59th ed., R.G. WEAST, ed., CRC Press, Cleveland, Ohio (1979), sauf (*), tirées de "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., R.H. PERRY, ed., Mc Graw-Hill, New-York, N.Y. (1973), pour les conditions normales de température et de pression).

Soit la réaction $A + B \xrightarrow{h\nu} F + O_2$, où la réaction directe consomme de l'énergie lumineuse pour fabriquer un combustible F et de l'oxygène à partir de deux réactifs A et B. La réaction en retour restitue l'énergie emmagasinée. Bolton (1) a énuméré les conditions que doit remplir une telle réaction pour permettre de réaliser un stockage photochimique :

- elle doit être endoénergétique
- elle doit être réversible
- les réactions parallèles parasites dégradant les réactifs de départ doivent être négligeables

- l'énergie d'activation de la réaction inverse doit être suffisamment grande pour que sa vitesse soit faible à la température et dans les conditions de stockage

- la réaction directe doit pouvoir se faire en utilisant une grande gamme de longueur d'ondes dans le domaine du visible, du proche UV ou du proche IR

- le rendement quantique de la réaction doit être élevé

- les produits de la réaction doivent être faciles à stocker et à transporter

- les réactifs doivent être bon marché, ainsi que le réacteur. Réactifs et produits doivent être inoffensifs

- la réaction doit être insensible à la présence d'oxygène.

La seule réaction remplissant toutes ces conditions et fonctionnant de manière satisfaisante pour l'instant est la photosynthèse. On peut cependant envisager d'autres, plus simples à mettre en oeuvre in vitro. En particulier, la photolyse de l'eau en hydrogène et en oxygène présente une voie non polluante, puisque les produits de cette réaction régénèrent au cours de leur combustion l'eau décomposée en vue du stockage.

C'est dans cette direction que dès le printemps 1974, un programme de recherche a débuté sur ce thème au Laboratoire de Chimie Physique (ex ERA 126 du CNRS, aujourd'hui l'une des composantes du Laboratoire d'Étude des Surfaces et Interfaces, LA 253 du CNRS). Le but visé par ce projet était la photolyse de l'eau par la lumière visible. Très rapidement, le choix des photosensibilisateurs nécessaires à cette photolyse s'est porté sur une famille de colorants, les phthalocyanines, proches par leur structure de celle de la chlorophylle, photosensibilisateur de la photosynthèse.

En 1975, la France et la Suède entamèrent conjointement un programme de recherche fondamentale sur le stockage de l'énergie solaire. A cette occasion un contact s'établit entre notre laboratoire et l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, KTH à Stockholm qui était intéressé par des thèmes de recherche voisins des nôtres. A la suite de plusieurs visites réciproques, les deux laboratoires firent une demande conjointe d'ATP qui fut acceptée dans le cadre de l'ATP internationale franco-suédoise "Stockage chimique de l'énergie". 26 laboratoires français et 23 laboratoires suédois ont pris part à cette ATP.

La répartition des tâches scientifiques selon les compétences propres des deux laboratoires était la suivante : le laboratoire suédois se consacrerait aux études spectroscopiques (IR et UV-visible), tandis que le laboratoire français axerait ses efforts sur l'étude photoélectrochimique et la production d'hydrogène. L'étude spectroscopique permettant de comprendre le comportement des phthalocyanines dans leur état fondamental, il devint possible d'en sélectionner certaines pour des études photochimiques (fluorimétrie et photolyse éclair).

Cette thèse présente les résultats obtenus par son auteur dans l'un et l'autre laboratoires. La première partie présente l'étude spectroscopique dont la quasi totalité a été réalisée à Stockholm. La seconde partie contient, après la mesure des temps de vie des états excités triplets de diverses phthalocyanines, l'étude photochimique du comportement des espèces excitées de la phthalocyanine de zinc et son application à la séparation de charge du système phthalocyanine de zinc-méthylviologène. Ce dernier travail a été réalisé à Lille. La plupart des résultats présentés ici ont été publiés ou ont été soumis pour publication.

Ce travail entre dans le cadre plus large d'autres travaux en cours au laboratoire :

- étude de photopotentiels et application à la détermination de la cinétique de réactions photochimiques réversibles (2).

- étude du compartiment photoréducteur d'une pile décrite plus loin. Il a été ainsi possible de produire de l'hydrogène et de mesurer des photocourants (3).

- étude de la photoréduction du dioxyde de carbone. On a ainsi remonté l'échelle de réduction de CO_2 jusqu'au méthanol (4).

- étude électrochimique de la réduction du proton par le méthylviologène réduit en présence de platine colloïdal (5).

Ce travail n'est donc pas isolé, mais fait concrètement partie d'un projet plus vaste visant à la mise au point d'un procédé de photolyse de l'eau en lumière visible.

INTRODUCTION

Dans le processus de la photosynthèse, la lumière visible est utilisée pour décomposer l'eau. L'oxygène se dégage, renouvelant ainsi l'atmosphère que nous respirons. L'hydrogène est directement utilisé pour réduire le gaz carbonique en carbohydrates (sucres, cellulose, etc..). L'énergie dégagée par la combustion du bois ou de tout combustible fossile n'est que la restitution sous une forme différente d'une partie de l'énergie lumineuse absorbée par les plantes. La nature utilise donc la photochimie pour convertir et stocker l'énergie solaire.

En 1976, Lepoutre et De Backer (6) ont décrit les principes du fonctionnement d'une pile photoélectrochimique qui décomposerait l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant de la lumière visible. L'hydrogène produit peut être stocké et constitue donc une source d'énergie d'origine solaire et non polluante.

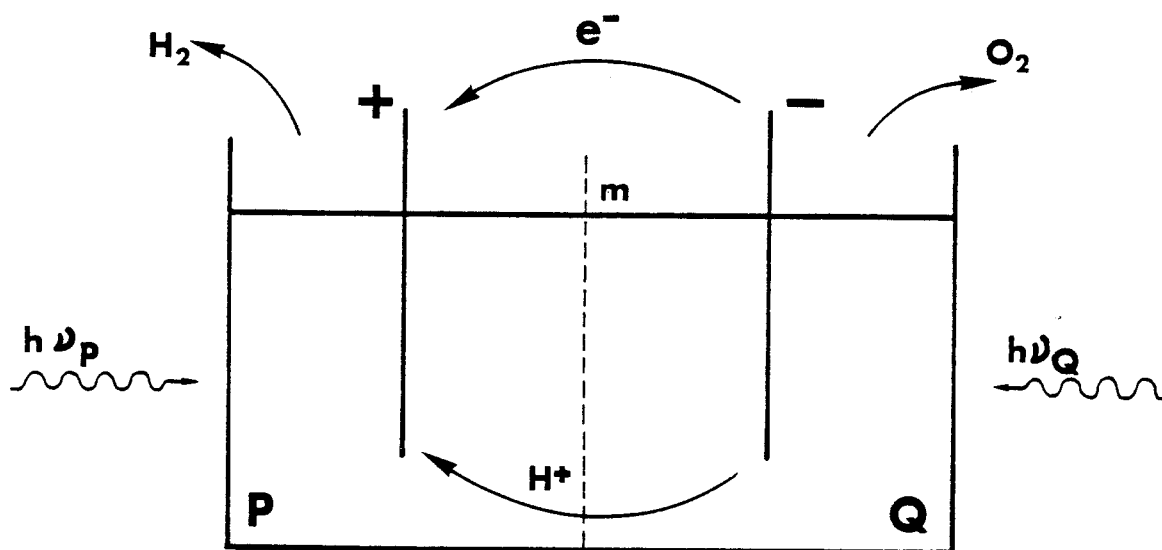
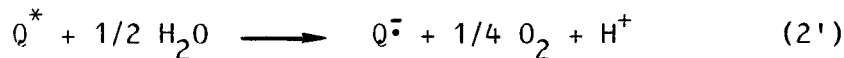
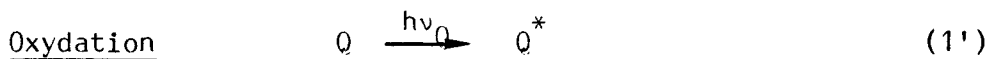
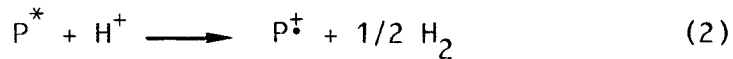


figure 1 : schéma de principe de la pile photoélectrochimique

La figure 1 montre le schéma de principe de cette pile. Celle-ci possède deux compartiments, séparés par une membrane, l'un de réduction, l'autre d'oxydation de l'eau. Comme l'eau est transparente et incolore, c'est-à-dire qu'elle n'absorbe pas de lumière dans la partie visible du spectre lumineux, le procédé requiert l'utilisation de deux colorants solubles (photosensibilisateurs), notés P et Q présentant chacun au moins une bande d'absorption dans le visible. Ces deux colorants doivent être capables de devenir l'un réducteur, l'autre oxydant de l'eau lorsqu'on les éclaire.

Le schéma réactionnel de base est le suivant :



Les e^- produits par (3') parviennent à l'électrode du compartiment photoréducteur par le circuit électrique extérieur pour faire (3). Ces deux réactions constituent la régénération des colorants. Les H^+ produits par (2') traversent la membrane pour faire (2).

Une autre manière de présenter ce système est donnée par la figure 2.

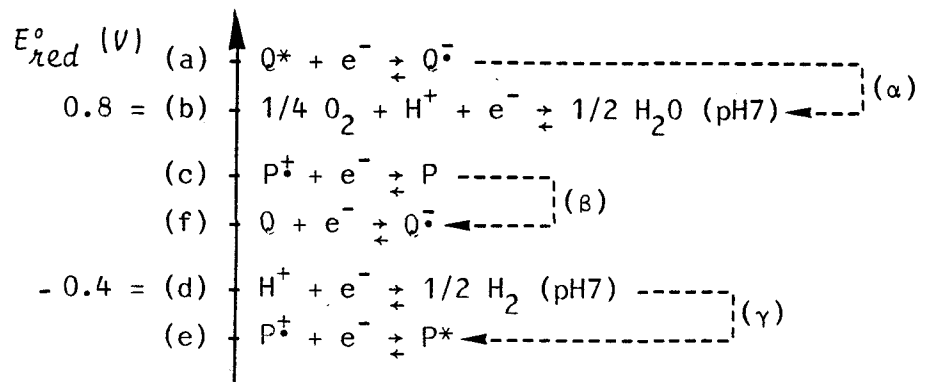


figure 2 : échelle de potentiels de réduction dans l'eau

L'énergie $h\nu_p$ déplace le potentiel de réduction $E_{P^+/P}$ de la valeur (c) à un potentiel plus réducteur (e), de manière à ce que P^* soit capable de réduire la proton. L'énergie $h\nu_0$ déplace $E_{Q/Q^{\cdot-}}$ de la valeur (f) à un potentiel moins réducteur (a) permettant à Q^* d'oxyder l'eau. Le potentiel $E_{P^+/P}$ doit être supérieur à $E_{Q/Q^{\cdot-}}$ pour que la régénération des colorants se fasse bien. L'énergie correspondant à la différence (c - f) est dissipée dans le circuit électrique extérieur de la pile. Les flèches en traits pointillés matérialisent les sens de déplacements des équilibres réalisant : (α) la photooxydation, (β) la régénération des colorants et (γ) la photoréduction.

Voyons maintenant comment les colorants P et Q peuvent devenir l'un réducteur du proton, l'autre oxydant de l'eau quand on les éclaire.

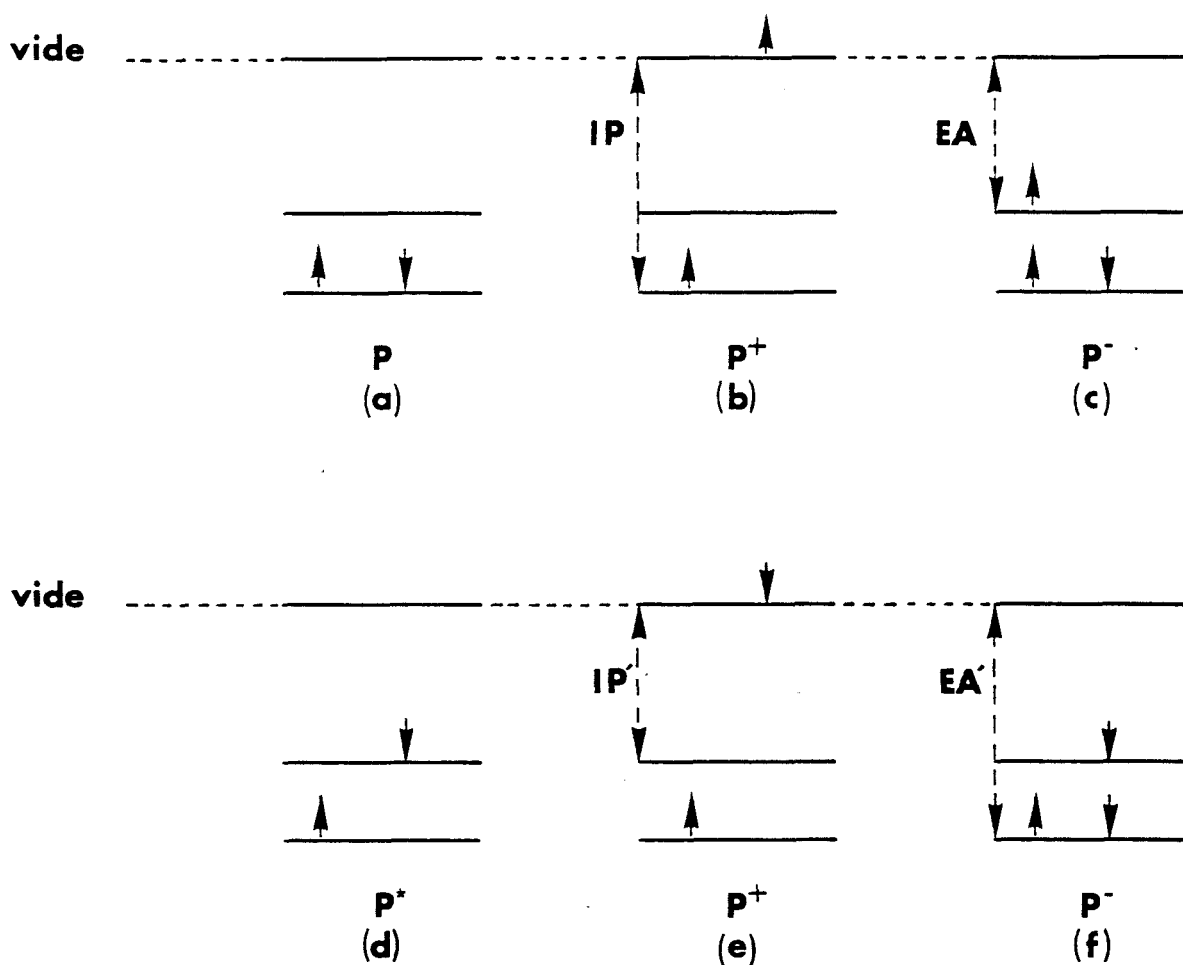
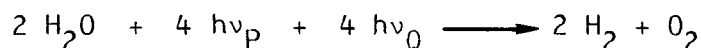


figure 3 : oxydation et réduction d'un colorant excité par la lumière

La figure 3 montre un colorant dans son état fondamental en l'absence de lumière (a). L'énergie requise pour la formation de P^+ à partir de P (b) correspond à son potentiel d'ionisation (IP). De la même façon, l'énergie correspondant à la formation de P^- à partir de P (c) est son affinité électronique (EA). Considérons maintenant un état excité P^* (d). On voit que les valeurs IP' et EA' correspondant respectivement à la formation de P^+ et de P^- à partir de P^* (e et f) sont, la première inférieure à IP et la seconde supérieure à EA. Il s'en suit que l'oxydation et la réduction de P seront énergétiquement plus favorables si P est dans un état excité.

Ce système comporte donc deux types de réactions: (1) des réactions photochimiques en phase homogène et (2) des réactions électrochimiques (rédox) mettant en jeu des interfaces électrode-solution. La réaction globale :



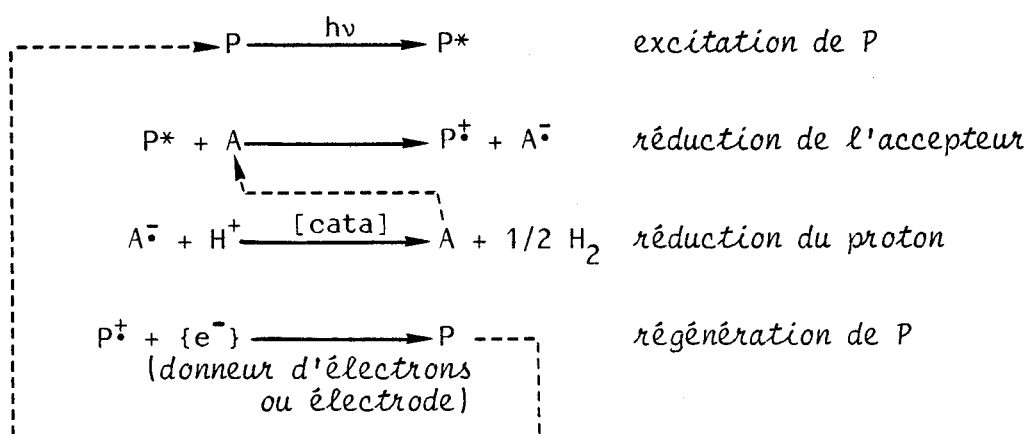
consomme quatre photons visibles par molécule d'eau photolysée. La variation minimale d'énergie libre ΔG correspondante est de 2×1.23 eV par molécule d'eau. L'énergie moyenne de chaque photon doit donc être supérieure à 0.62 eV. En utilisant des photons rouges, dont l'énergie serait de l'ordre de 2 eV, la réaction est possible avec un rendement énergétique de 30%.

Intéressons-nous maintenant à l'un des compartiments, par exemple celui de la réduction. Le bon déroulement de la réaction suppose que le colorant P absorbe un photon d'énergie $h\nu_p$, rencontre un proton et lui transfère son énergie sous la forme d'un électron avant de se désexciter (mécanisme radiatif : luminescence, ou non radiatif : échauffement du milieu réactionnel). Lorsque le transfert s'est effectué correctement, il faut alors que le colorant oxydé migre vers l'électrode, qu'il y capte un électron pour retourner à sa forme initiale et enfin qu'il retourne au sein de la solution pour réagir à nouveau. Un raisonnement semblable est à considérer pour le compartiment oxydation.

Un tel système est donc susceptible de "tourner" et les processus oxydant et réducteur sont bien isolés l'un de l'autre. Mais dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons plus qu'au compartiment réducteur de la pile. Dans un premier temps, il semblait souhaitable de nous intéresser à la fabrication du combustible H_2 plutôt qu'à celle de O_2 .

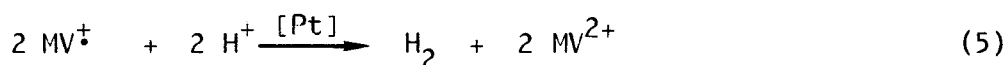
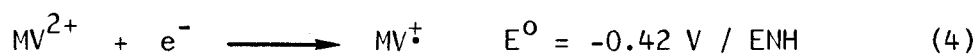
On voit clairement que l'ensemble du processus est complexe et que l'on risque rapidement d'être limité par divers problèmes de diffusion, de réversibilité, d'adsorption, de réactions en retour et également d'efficacité de transferts énergétiques.

D'autre part, la formation d'hydrogène moléculaire nécessite la réduction simultanée de deux protons dans un proche voisinage. On peut, comme dans la nature, augmenter la concentration en colorant. Mais ceci risquerait de provoquer la formation d'agrégats de molécules de colorant dont les transferts énergétiques intermoléculaires seraient difficiles à comprendre. En travaillant à faible concentration en colorant, on diminue la probabilité de réduction simultanée de deux protons dans un proche voisinage, sauf si l'on oriente la réaction de réduction vers des sites privilégiés. L'utilisation d'un catalyseur devient ici intéressante. Si le colorant n'est pas capable de fournir directement les électrons au niveau du catalyseur, il faudra utiliser un accepteur-relais d'électrons capable, une fois réduit par le colorant, de réduire à son tour le proton sur le catalyseur :

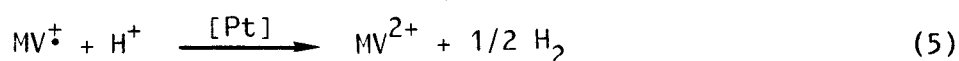
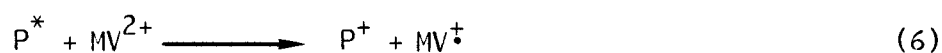


La photosynthèse utilise elle aussi un accepteur-relais d'électrons, la ferrédoxine. Il existe également un accepteur relais d'hydrogène avant réaction sur le CO_2 , la nicotinamide adénosine diphosphate (NADP).

Le méthylviologène (ou 1-1' diméthyl 4-4' bipyridinium dichlorure), MV^{2+} , est un accepteur d'électrons dont la forme réduite, $\text{MV}^{\cdot+}$ est capable de réduire le proton en présence de platine colloïdal. La chaîne de réactions est la suivante :



Le mécanisme de la réaction (5) est mal connu et fait actuellement l'objet d'une étude séparée par voie électrochimique. Cependant, il est possible d'envisager la chaîne de réaction suivante :



La réaction (6) correspond à la réduction photochimique du méthylviologène par le colorant. Elle revient donc au transfert d'un électron de P à MV^{2+} , c'est-à-dire à une réaction de "séparation de charge". C'est sous ce nom que nous désignerons désormais ce type de réactions. Le méthylviologène est très largement utilisé pour l'étude de systèmes voisins de celui-ci. D'autres auteurs utilisent divers photosensibilisateurs, comme les porphyrines (7) ou le ruthénium II tris-bipyridyl (8), là où nous utilisons les phthalocyanines.

On voit clairement que si l'on parvient à réaliser efficacement cette réaction, on aura pratiquement accompli la photoréduction du proton. Il est donc fondamental de bien connaître ses paramètres afin d'optimiser le rendement global de la chaîne de réactions. Nous avons ainsi concentré notre effort exclusivement sur le compartiment réduction de la pile, comme nous l'avions déjà annoncé plus haut. Le compartiment d'oxydation fera l'objet d'une étude séparée qui ne fait pas partie de ce travail.

Dans ce qui précède, nous avons évoqué la nécessité d'utiliser un colorant. La nature utilise également un colorant dans le processus de la photosynthèse, la chlorophylle. Cependant, il ne serait pas réaliste de fixer notre choix sur cette molécule. En effet, la chlorophylle est très fragile, c'est-à-dire qu'elle se dégrade rapidement sous éclairage. D'autre part, son extraction à partir de feuilles et sa purification par chromatographie sur colonne sont délicates, fastidieuses et coûteuses. Après quelques travaux sur la chlorophylle, nous avons ainsi orienté notre choix sur une famille de colorants, les phthalocyanines, dont la structure moléculaire centrale est voisine de celle de la chlorophylle. Les porphyrines présentent également le même type de structure. Bien que très utilisées pour la photosensibilisation dans les systèmes du même type que celui que nous venons de décrire, elles ont l'inconvénient d'être relativement fragiles et d'absorber la lumière bleue ($\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$). Les phthalocyanines sont des composés industriels de teinture et absorbent dans le rouge ($\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$).

A l'origine, ces molécules ont été utilisées principalement pour la teinture des fibres textiles. En effet, elles sont très stables chimiquement et physiquement, leur couleur est très intense et elles sont quasiment insolubles dans tous les solvants courants. Cette faible solubilité présentait un inconvénient pour l'application envisagée. Cependant, la mise en solution des phthalocyanines par sulfonation ou à l'aide de tensioactifs

ou même en solvant non aqueux est assez simple à mettre en oeuvre.

L'utilisation des phthalocyanines comme photosensibilisateurs de la pile photoélectrochimique décrite plus haut présuppose une meilleure connaissance de leurs propriétés de complexation. En effet, le comportement des phthalocyanines vis-à-vis de divers agents complexants sera l'un des critères de choix d'une phthalocyanine en particulier. Il est raisonnable de penser que pour qu'une phthalocyanine excitée transfère bien son énergie à la molécule sur laquelle on veut qu'elle réagisse, il faut qu'une affinité existe déjà entre cette dernière et le colorant en l'absence de lumière. Dans le cas contraire, on peut alors envisager l'utilisation d'un accepteur-relais d'électrons. C'est pourquoi la première partie de ce travail sera une étude détaillée des propriétés de complexation de plusieurs phthalocyanines à l'état solide (sous forme de couches minces, par spectroscopie infrarouge) et en solution dans un solvant apolaire inerte (le tétrachlorure de carbone, par spectroscopie visible). La spectroscopie IR donne des informations précises sur les sites de complexation. Elle est d'ailleurs largement utilisée dans les études de catalyse hétérogène. La spectroscopie visible renseigne sur la structure électronique des molécules et sur ses modifications après complexation. Les résultats de cette étude ont été publiés dans *Spectrochimica Acta A*. Nous résumerons et discuterons cette étude de manière plus unitaire à la fin de cette première partie.

Dans une seconde partie, nous présenterons l'étude photochimique qui vient en prolongement de l'étude spectroscopique et en complément d'autres travaux : après une description des matériels utilisés, nous exposerons les résultats des mesures de temps de vie d'espèces excitées de diverses phthalocyanines dans l' α -chloronaphtalène. Ces mesures préalables ont orienté notre étude photochimique sur la phthalocyanine de zinc mise en solution dans l'eau par sulfonation d'une part, et par dispersion sous forme de micelles cationiques,

anioniques et neutres d'autre part. Nous montrerons suivant les cas l'évolution et l'efficacité de la réaction de séparation de charge. La discussion indiquera comment une séparation de charge effectuée correctement peut permettre la production ultérieure d'hydrogène moléculaire. La conclusion apportera des suggestions sur les extensions possibles de ce sujet.

CHAPITRE I

I - LES PHTHALOCYANINES

1. Généralités

Les phthalocyanines sont une famille de colorants organiques dont la production représente à elle seule la moitié des matières colorantes et des pigments (la phthalocyanine de cuivre en représente 95%). Ceci est dû à leur faible coût de fabrication (synthèse en une étape et purification aisée), à leur grande stabilité et à leurs bonnes propriétés tinctoriales.

Moser et Thomas (9) ont publié en 1963 une monographie sur les phthalocyanines qui constitue un historique et un résumé des connaissances sur le sujet à cette date, y compris les applications industrielles. En 1965, Lever (10) a rédigé une revue détaillée des propriétés physiques et physico-chimiques des phthalocyanines. Plus récemment, Booth (11), Vollman (12) et Berezin (13) ont réalisé des articles de revues sur les phthalocyanines.

La formule générale d'une molécule de phthalocyanine dite "métallée" est la suivante :

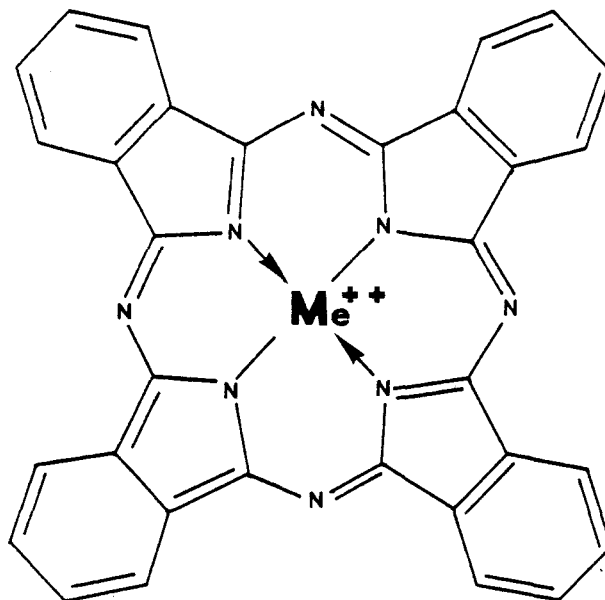


figure 4 : phthalocyanine métallée

où Me^{2+} représente un ion métallique de transition ou encore deux ions alcalins ($2Li^{+}...$) ou un ion métal-oxyde ($VO^{2+}...$). Lever donne une liste complète de toutes les phthalocyanines métallées qu'il est possible de synthétiser (10). La molécule comporte quatre noyaux isoindole constituant un cycle tétrapyrrolique. Cette structure centrale de base est proche de celle des porphyrines, de la chlorophylle, de l'hémoglobine ou de la vitamine B_{12} . Il existe une phthalocyanine "démétallée" où l'ion métallique central est remplacé par deux atomes d'hydrogène reliés de manière covalente à deux atomes d'azote diamétralement opposés :

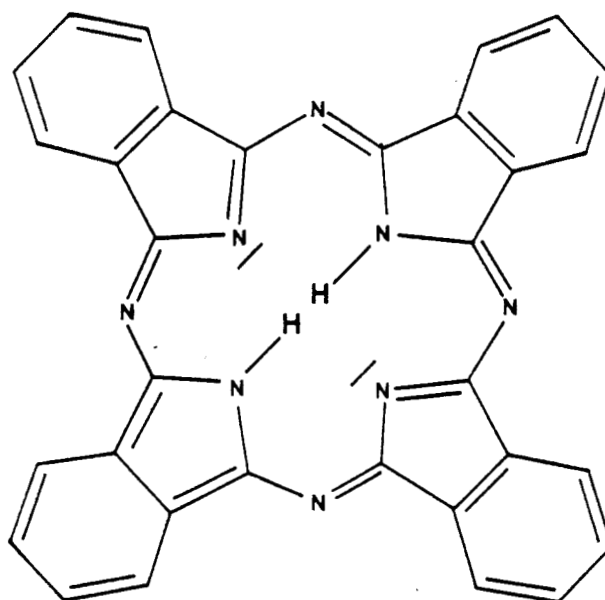


figure 5 : phthalocyanine libre ou démétallée

Les doubles liaisons des molécules de phthalocyanines sont en résonance tant dans les cycles élémentaires (benzène, pyrrole) que dans les grands cycles (tétrapyrrole). Les molécules sont en général planes, avec toutefois quelques exceptions : (1) la phthalocyanine démétaillée, où les deux liaisons N-H remplaçant les liaisons métal-azote sont situées légèrement en dehors et de part et d'autre du plan de la molécule; (2) certaines phthalocyanines dont l'ion central est volumineux (PtPhc); (3) des phthalocyanines dont l'ion central est une forme oxydée (VOPhc).

Dans ce qui suivra, "Phc" désignera le noyau phthalocyanine et, par exemple, CuPhc désignera la phthalocyanine de cuivre. La phthalocyanine démétaillée sera notée H_2Phc .

2. Polymorphisme

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 (9, 10, 14-21), ainsi que par leurs figures de diffraction aux rayons X (22).

La forme α est obtenue par sublimation de la forme β . En chauffant la forme α entre 150 et 300°C selon le métal central considéré, on obtient la forme β . On peut alors retourner à la forme α par dissolution de la forme β dans H_2SO_4 concentré et précipitation par dilution dans l'eau. Une forme dite " γ " a été également proposée, mais il semble qu'elle ne diffère de la forme α que par la taille des cristaux (10).

La figure ci-dessous donne la structure d'empilement des molécules de phthalocyanines dans leurs formes α et β .

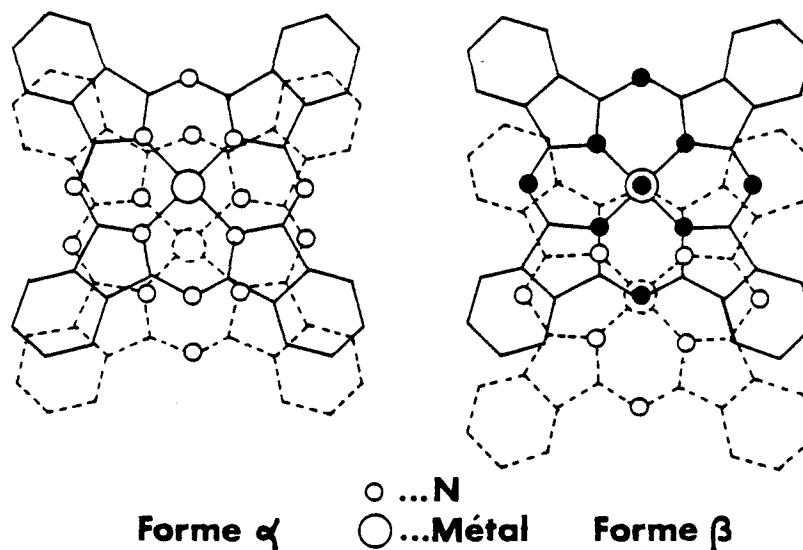


figure 6 : polymorphisme des phthalocyanines - formes α et β

On voit clairement que dans la forme β l'ion métallique a une coordination supplémentaire en positions 5 et 6 par deux atomes d'azote appartenant à des molécules situées de part et d'autre du plan. Il est évident que la forme β sera plus compacte et plus stable et que des liaisons intermoléculaires donneront naissance à des bandes d'absorption dans le spectre IR.

3. Structure et spectre électroniques

Des études par diffraction de rayons X (10, 22, 23) et de neutrons (24) ont montré que les phthalocyanines se présentent sous la forme d'un système presque parfaitement plan doté d'un squelette de liaisons σ rigidifié par des liaisons π délocalisées. Dans les phthalocyanines métallées (MePhc), l'atome métallique central est en général situé au centre et dans le plan de la molécule. Il est lié aux azotes des noyaux isoindole par deux liaisons de coordinance et deux liaisons datives.

Si l'on regarde attentivement la structure du centre de la molécule (figure 7)

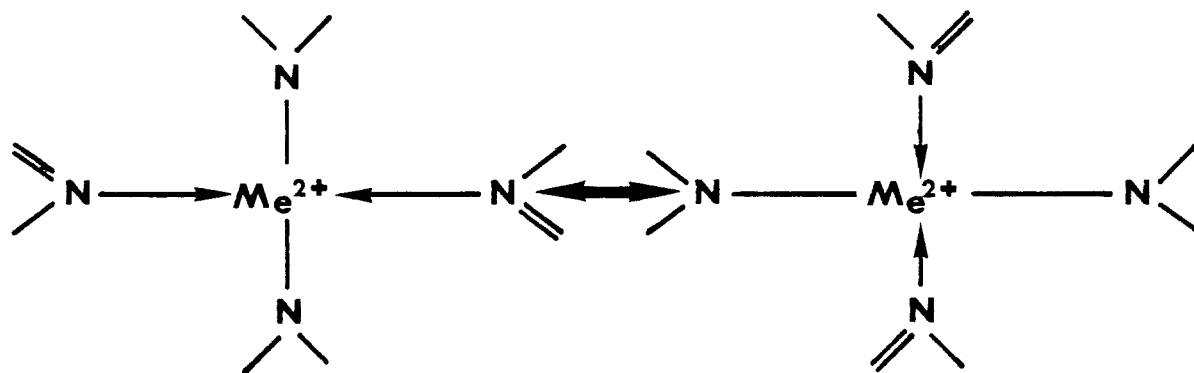


figure 7 : mésomérie de la structure centrale des phthalocyanines métallées

on constate l'existence d'une mésomérie qui permet de déterminer la symétrie de la molécule (D_{4h}).

La configuration électronique des orbitales atomiques des différents métaux contenus dans les phthalocyanines étudiées ici est la suivante :

Mg^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6$	
Mn^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$	
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 (Phc). Kobayashi (25) a proposé des hybridations possibles pour quelques ions métalliques qui dans MePhc doivent nécessairement prendre une symétrie plan carrée à quatre coordinations. Pour Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , ceci peut être réalisé par une hybridation dsp^2 . Il en est de même pour Cu^{2+} , mais avec un électron non apparié dans l'orbitale 4p. Dans le cas de Zn^{2+} , dont la sous-couche 3d est remplie, on pourrait avoir une hybridation sp^2d utilisant l'orbitale 4d.

La figure 8 présente le spectre visible (400-750 nm) de la phthalocyanine démétaillée et celui d'une phthalocyanine métaillée, ici FePhc, en solution dans un solvant non polaire, CCl_4 . Les spectres visibles de toutes les MePhc sont assez semblables dans cette région (10).

La symétrie des MePhc est D_{4h} , tandis que celle de H_2Phc est D_{2h} . Diverses études théoriques ont été effectuées dans la littérature pour expliquer le spectre électronique des phthalocyanines. Toutes étaient basées sur diverses variantes de la méthode des orbitales moléculaires de Hückel. Parmi celles-ci, citons celles de Basu (26), de Henriksson (27, 28), de Taube (29), de Schaffer (30, 31), de Mc Hugh (32) et de Mathur et Singh (33). Le principal problème posé par ces travaux est l'inclusion des 18 électrons π du ligand (voir figure 9) et de leur interaction avec les niveaux de l'ion métallique central. On peut distinguer plusieurs types de transitions électroniques. Tout d'abord, les électrons π du ligand peuvent donner des transitions avec les niveaux anti-liants correspondants (π^*). Il peut également y avoir des transitions entre les électrons non partagés des azotes non pyrroliques (électrons n) vers les mêmes niveaux π^* . Enfin, les électrons d de l'ion métallique central peuvent également passer sur les niveaux π^* .

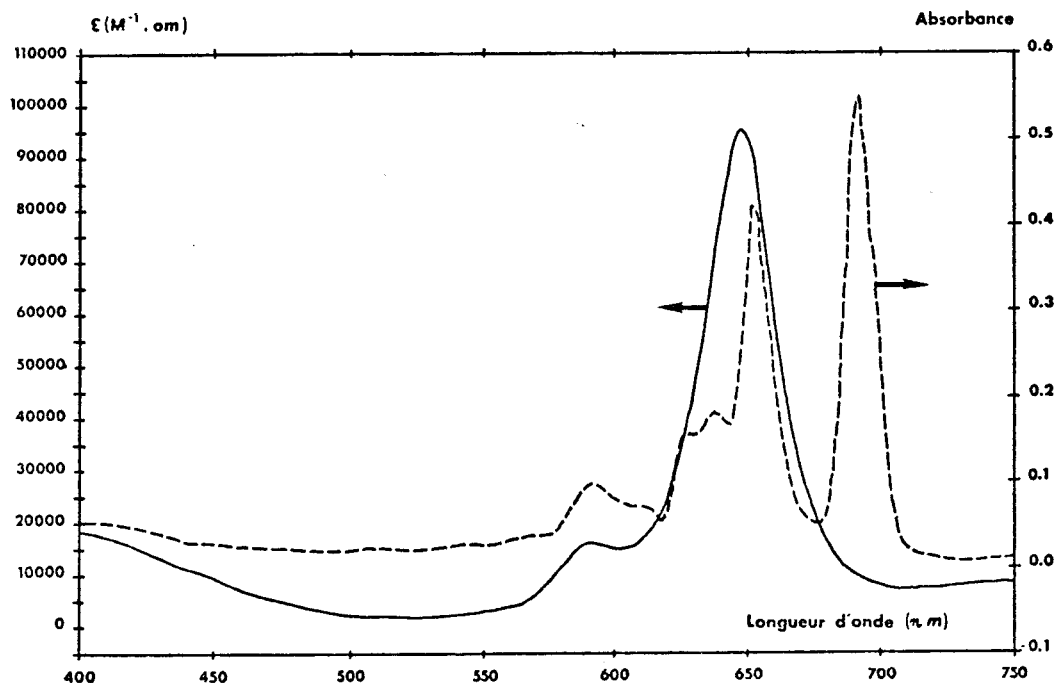


figure 8 : (a) spectre visible de FePhc dans CCl_4 (—)
 (b) spectre visible de H_2Phc dans CCl_4 (---)

Dans le cas des phthalocyanines métallées, le pic d'absorption vers 648 nm (pour FePhc) est attribué à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, principalement à cause de sa faible énergie et de sa grande intensité. Ce pic se dédouble en deux raies à 652 et 692 nm dans le spectre d'absorption visible de H_2Phc . Ceci provient d'une levée de dégénérescence lors du passage de la symétrie D_{4h} (FePhc) à D_{2h} (H_2Phc). Le pic à 592 nm du spectre de FePhc a été attribué à une harmonique vibrationnelle de la bande à 648 nm (34). Les spectres de fluorescence nous ont nettement confirmé ce point. Cependant, les calculs de Henriksson prévoient également une contribution $n \rightarrow \pi^*$ pour ce pic. Le pic très intense (maximum vers 350 nm) dont on voit la queue entre 400 et 450 nm est également attribué à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il est couramment désigné sous le terme "Bande de Soret". Au-delà, on trouve d'autres pics dus à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, mais aussi $n \rightarrow \pi^*$ et $d \rightarrow \pi^*$ (28).

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

(29, 31), ceux qui prennent en compte explicitement les électrons du métal n'existent que pour CuPhc (28). Une étude expérimentale systématique a été faite sur les spectres électroniques de diverses phthalocyanines en phase vapeur (33, 34). Dans cette étude, le spectre de FePhc a un aspect différent et présente plusieurs pics supplémentaires. Une étude par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (36) 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 (29). 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.

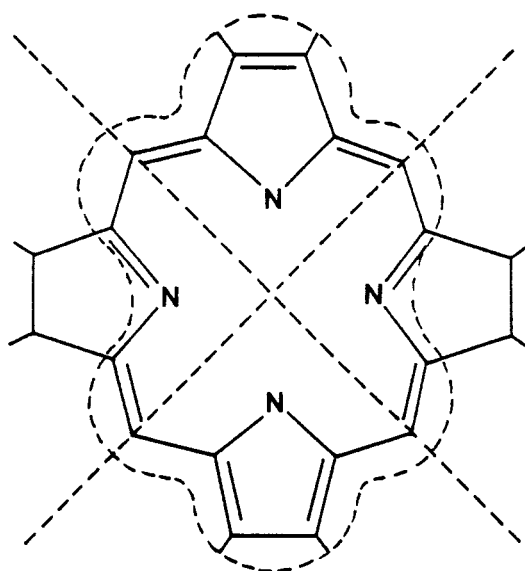


figure 9 : la résonance des 18 électrons π dans une MePhc

4. Structure et spectre vibrationnels

a. Spectre infrarouge

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 (10), 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.

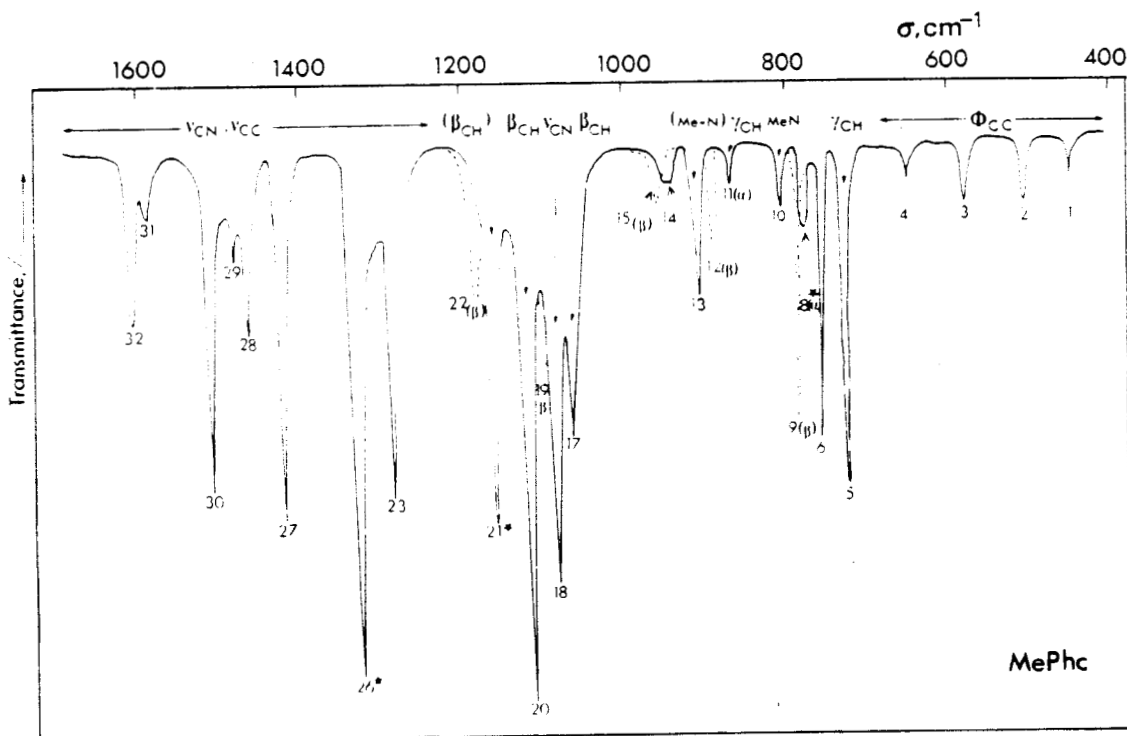


figure 9 : spectre infrarouge d'une MePhc

La figure 10 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 ci-dessous :

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.

b. Attribution des pics

- Phthalocyanines métallées

L'attribution des pics est résumée sur la figure 10.

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 (37). On peut donc attribuer les raies 31 et 32 à l'un des doublets du benzène substitué (16, 38).

Le pyrrole présente 3 raies d'absorption entre 1385 et 1550 cm^{-1} , dont la position et l'intensité varient lors d'une substitution. Shurvell (38) 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 (38).

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 (39) ont relevé les spectres infra-rouge de phthalocyanines de cuivre dans lesquelles les hydrogènes étaient progressivement remplacés par des atomes de chlore. Ceci leur permit 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 (38), 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 (40) 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 (38) 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, 41). Cette attribution semble inexacte, étant donné que ce pic disparaît lors d'une chloration (38, 39).

Le pic 10 s'avère intéressant, même si sa faible intensité ne facilite pas son attribution. Shurvell (38) remarqua qu'il était insensible à la chloration, bien que Starke et Wagner (39) 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 de forte intensité dont le pic 8 qui se déplace lors d'une transition $\alpha \rightarrow \beta$. Il n'est toutefois pas affecté par la chloration (38, 39), et Shurvell l'attribue aux liaisons entre les noyaux pyrrole et les azotes non pyrroliques (38).

Le pic 5 est attribué à une déformation C-H en dehors du plan (38, 39). 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 infra-rouge. Un pic à 150 cm^{-1} a été attribué à une vibration métal-ligand.

- Phthalocyanine non métallée

La figure 11 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, 40, 43).

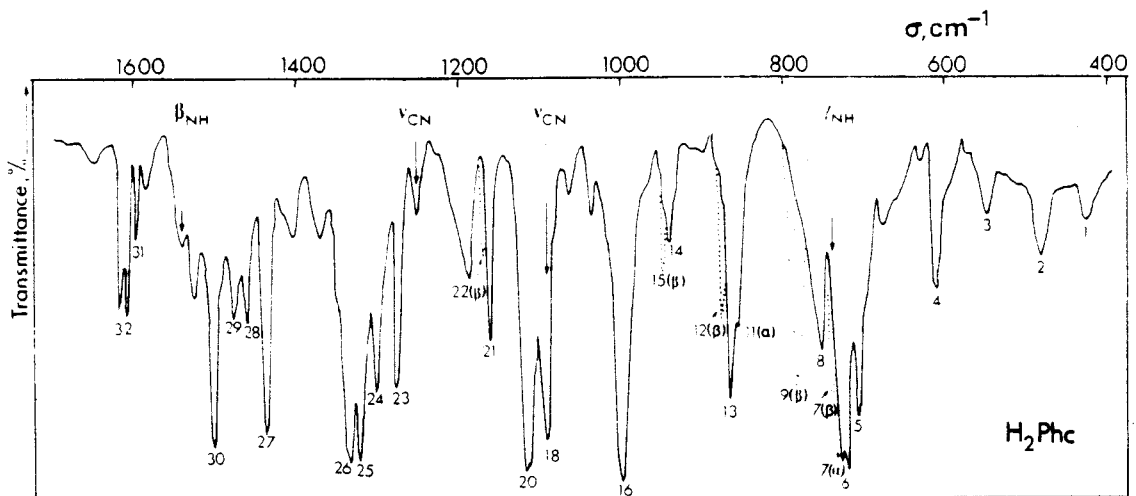


figure 11 : spectre infrarouge de H_2Phc

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 (38) ou à 999 cm^{-1} (25). Cependant, des résultats plus sûrs, 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 (40).

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, 38, 40). 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 , 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, 40). 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} (40).

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).

c. Spectre Raman

Contrairement à la spectroscopie infrarouge, il existe relativement peu d'études des phthalocyanines par spectroscopie Raman. On peut voir à cela deux raisons : (1) pour les études en phase solide, l'intensité du signal

lumineux diffusé est très faible et (2) pour les études en solution, la solubilité médiocre des phthalocyanines donne également des signaux très faibles. De plus, les raies Stokes peuvent être parfois masquées par la fluorescence très intense.

Il est intéressant de noter d'autre part que les spectres IR et Raman des phthalocyanines sont difficiles à comparer étant donné que dans les groupes de symétrie D_{2h} (H_2Phc) et D_{4h} ($MePhc$), la présence d'un centre d'inversion impose la loi dite d'exclusion mutuelle : pour toutes les phthalocyanines, les modes normaux actifs en IR sont inactifs en Raman et réciproquement.

On ne trouve aucune étude par spectroscopie Raman de solutions de phthalocyanines ou de molécules de structure voisine avant 1974. A cette date, Sunder et Bernstein (44) ont étudié la tétrapyridinoporphyrine de cuivre en solution aqueuse. En effet, ce composé présente une bonne solubilité dans l'eau. Cet article donne une tentative d'attribution des raies observées à des modes normaux de vibration. A la même époque, Aleksandrov (45) a étudié les anions de diverses phthalocyanines en solution dans le THF. Là encore, la solubilité était assez bonne pour permettre une étude significative. On trouve ensuite une étude par spectroscopie IR par Sidorov (46) des mêmes anions et une comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman. L' α -chloronaphtalène a été utilisé (47) pour étudier la phthalocyanine de platine non substituée. Une étude de phthalocyanine de cobalt tétrasulfonée a été réalisée en solution aqueuse (48).

Parallèlement la première étude en phase solide remonte à 1977 (49). Il s'agit d'une étude de la PtPhc. On trouve ensuite un article sur NiPhc (50), deux références sur FePhc déposée sur des électrodes de graphite (51) et une étude sur les phthalocyanines de fluorure d'aluminium et de fluorure de gallium (52).

Nous n'avons pas voulu détailler ici le contenu de ces articles. Nous avons présenté quelques références marquantes, mais il est clair que ce type d'études en est encore à ses débuts et trouvera de nombreuses extensions dans le futur.

La dernière publication en date est une étude, par spectroscopie Raman classique et de résonance, du polymorphisme de couches minces de phthalocyanine démétallée (53). Cette étude nous a paru particulièrement en rapport avec notre travail par spectroscopie infrarouge. Cet article présente les spectres Raman de couches minces de H_2Phc sous sa forme α , β et γ (appelée ici forme "x"). Alors qu'en infrarouge, les différences spectrales sont bien marquées, il n'existe pour ainsi dire aucune différence entre les trois spectres présentés dans l'article. Tout au plus observe-t-on des différences minimales dans l'intensité des pics. Malgré la règle d'exclusion mutuelle évoquée plus haut, ce résultat nous a paru surprenant et même anormal.

Toutefois, si l'on considère la manière de préparer les formes α et β de H_2Phc (cf chapitre I, paragraphe 2), on sait que la forme α est obtenue par sublimation de la phthalocyanine. C'est la méthode qui a été utilisée par les auteurs. Bien qu'ils ne mentionnent pas comment ils ont préparé les échantillons de forme β , on peut penser qu'ils ont utilisé la méthode classique qui consiste à chauffer la forme α vers 250-300°C pour H_2Phc . Les spectres Raman ont été obtenus par excitation en continu par la raie à 514.5 nm d'un laser à argon ionisé développant une puissance de 300 mW. On peut donc raisonnablement penser que l'échauffement local créé par le faisceau laser a été alors suffisant pour provoquer une transition $\alpha \rightarrow \beta$ et que les spectres présentés correspondent tous les trois à la forme β de H_2Phc .

Une vérification de ces résultats est actuellement en cours en utilisant la microsonde Raman et la spectroscopie Raman rapide (microsonde) sur

des échantillons de cristallinité connue (d'après les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge). La seconde méthode permettra en particulier d'éviter la transition thermique $\alpha \rightarrow \beta$ pendant l'enregistrement du spectre. Une étude des complexations par cette même technique pourrait également apporter des renseignements complémentaires à ceux obtenus par spectroscopie infrarouge et sera prochainement mise en oeuvre.

CHAPITRE II

II - ETUDE DE LA COMPLEXATION DES PHTHALOCYANINES

1. Introduction

Cette partie a fait l'objet de quatre publications présentées dans leur version originale ci-après.

Le premier article présente la complexation de cinq phthalocyanines (H_2 , Cu, Fe, Mg, Zn) avec des molécules présentant des groupements hydroxyles (H_2O , D_2O , éthanol, phénol).

Il est clair que dans un premier temps nous étions intéressés par l'action complexante de l'eau. Il nous a semblé nécessaire de retenir d'autres agents complexants plus classiques de manière à interpréter les résultats de manière plus poussée.

Le second article reprend pour les cinq mêmes phthalocyanines les propriétés de complexation avec la pyridine.

La phthalocyanine de manganèse avait fait l'objet d'une étude simultanée, mais tous les résultats s'étaient avérés négatifs. Cependant, une étude ultérieure plus poussée nous a montré que MnPhc était sous la forme β lors des premiers essais. Si la forme β ne donne aucune complexation, il n'en est pas du tout de même avec la forme α . Le troisième article présente les résultats obtenus alors avec, en plus, l'acide formique comme agent complexant.

Dans le quatrième article, les cinq phthalocyanines des articles 1 et 2 ont été à leur tour traitées par des vapeurs d'acide formique.

L'étude par spectroscopie infrarouge des phthalocyanines a été réalisée sur des couches minces préparées par évaporation sous vide. Ceci nous a permis d'obtenir des échantillons de phthalocyanines très pures. Les complexations ont été réalisées par mise en contact des couches minces avec les vapeurs de chaque agent complexant. Les études ont donc été faites sur des échantillons "secs", sans excès de complexant.

Parallèlement, nous avons étudié la phthalocyanine de fer en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les autres phthalocyanines ne sont pas assez solubles dans ce solvant inerte et non polaire pour atteindre des concentrations suffisantes pour permettre une étude par spectroscopie UV-visible.

2. Partie expérimentale

a. Etude de couches minces

Les échantillons de phthalocyanines ont été préparés par sublimation sous vide secondaire ($< 10^{-4}$ torr) sur des plaques d'Irtran II (ZnS monocristallin) pour les études entre 4000 et 700 cm^{-1} et de silicium pour les études entre 700 et 300 cm^{-1} . La poudre de phthalocyanine avait été au préalable séchée sous vide (0.1 torr) à 150°C . La sublimation était faite par chauffage de la phthalocyanine dans un creuset de porcelaine à l'aide d'un filament de tungstène à $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$. Les plaques étant maintenues à 30 cm du creuset d'évaporation, la sublimation se faisait en 15-30 mn. L'épaisseur des couches était alors de l'ordre de quelques microns (mesurés par la méthode des interférences).

Pour toutes les phthalocyanines, séchage et sublimation ont été les seules méthodes de purification, sauf pour MgPhc. Cette dernière contenait manifestement une impureté avant sublimation. La présence de cette impureté était alors visible sur le spectre IR de MgPhc. Bien qu'il n'ait pas été possible de l'identifier avec certitude, nous avons pu éliminer cette impureté en majeure partie par extraction sur Soxhlet par le benzène. Le résidu a alors été séché et sublimé comme décrit plus haut.

Toutes les couches minces préparées de cette manière présentaient l'"empreinte digitale" caractéristique de la forme α des phthalocyanines. Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four ($T_{\text{max}} = 150^{\circ}\text{C}$) sous vide ($p = 0.1$ torr). Ce four a été utilisé pour le traitement des couches solides par la vapeur d'eau et l'éthanol, la température du four étant maintenue à 100°C et l'agent complexant étant alors introduit très lentement dans le four par l'intermédiaire d'une vanne-aiguille. Les plaques étaient maintenues dans cette atmosphère pendant 24 heures. D'autres traitements thermiques ont été réalisés à température plus élevée (jusqu'à 300°C) dans

un autre four. Au delà de 300°C, les couches minces commençaient à se sublimer. Il est à noter que les échantillons déposés sur silicium se sont assez mal comportés lors des traitements thermiques, même à température assez basse.

Les traitements par le phénol, la pyridine et l'acide formique ont été réalisés de la manière suivante : les plaques de phthalocyanines étaient placées dans un dessiccateur dont le fond était garni de l'agent complexant considéré. Les plaques étaient placées dans le dessiccateur au moins pendant 12 heures.

b. Etudes en solution

La mise en solution de la FePhc a été réalisée de la manière suivante : nous avons d'abord sublimé la phthalocyanine dans les conditions décrites plus haut, sur des plaques de verre carrées de 2 cm de côté. Le tétrachlorure de carbone, séché sur tamis moléculaire (Linde, 4Å) et fraîchement distillé était placé dans un erlenmeyer à col rôdé. Une plaque de verre recouverte de phthalocyanine de fer était alors introduite dans l'erlenmeyer, ainsi qu'un barreau aimanté. Le récipient était alors hermétiquement fermé à l'aide d'un bouchon rodé garni d'une manchette de téflon. Le tout était ensuite placé dans un bac nettoyeur à ultrasons pendant environ 5 minutes. Ceci permettait de décoller la FePhc de la plaque de verre. La mise en solution proprement dite se faisait sur agitateur magnétique (30-45 mn). La solution ainsi préparée était alors filtrée, puis diluée si nécessaire à l'aide de CCl_4 sec. Toutes les manipulations mettant en jeu CCl_4 , sauf les mesures spectrophotométriques, se faisaient dans une boîte à gants possédant un sas, et dont l'atmosphère était saturée de vapeurs de CCl_4 , et maintenue très sèche à l'aide de tamis moléculaire fréquemment renouvelé.

Nous avons mesuré le coefficient d'extinction molaire de FePhc dans CCl_4 à 648 nm par évaporation de CCl_4 et redissolution du résidu dans la pyridine. La valeur d'absorbance à 652 nm de la nouvelle solution obtenue pour laquelle les coefficients d'extinctions molaires sont connus (54) nous a permis de calculer la concentration de FePhc dans CCl_4 au départ et par suite la valeur de $\epsilon_{\text{CCl}_4}^{648} = 1.0 \cdot 10^5 \cdot \text{l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La concentration en eau de CCl_4 était mesurée à partir du pic IR à 3707 cm^{-1} de l'eau libre ($\epsilon = 31.0 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, (55)).

Les spectres IR ont été relevés sur un appareil Perkin-Elmer 180. La résolution était de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ entre 2000 et 500 cm^{-1} . Au-delà, elle augmentait progressivement, pour atteindre $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ à 4000 cm^{-1} et $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ à 300 cm^{-1} .

Les spectres UV-visible ont été relevés sur un appareil Shimadzu MPS.50 sur des solutions dont la densité optique était toujours inférieure à 1.5. Les cellules, en quartz infrasil de 5 ou 10 cm de passage optique, étaient thermostatées à $25^\circ \text{ C} \pm 0.1^\circ \text{ C}$.

Les agents complexants chimiques utilisés : phénol (Merck), pyridine (Merck), éthanol (AB Kemetyl producter) et acide formique (98% Merck) étaient tous de qualité pour analyse et utilisés sans autre purification. L'eau était déminéralisée et distillée.

Les phthalocyanines provenaient de Eastman Kodak Co. et le tétrachlorure de carbone de Merck (pour spectroscopie) ou de Fischer Co. (id.).

3. Publications

- a. Article 1 : A Spectroscopic Study of the Complexation of Phthalocyanines with Water, Ethanol and Phenol, Spectrochim. Acta A, 35, 1195 (1979).

Cet article donne une description des spectres infrarouge de films solides de phthalocyanines dans leurs formes α et β . On présente ensuite les propriétés de complexation de MgPhc, FePhc, ZnPhc, CuPhc et H_2Phc en fonction des modifications de leurs spectres IR après traitement des couches minces par l'eau, l'éthanol et le phénol. H_2Phc et CuPhc n'ont présenté aucun signe de complexation. Il en sera de même dans les articles 2 et 4, aussi nous ne mentionnerons plus ces deux phthalocyanines avant la discussion qui suit.

MgPhc adsorbe l'eau, le phénol et l'éthanol. Avec cette dernière molécule, les spectres ne permettent pas d'interpréter le mécanisme mis en jeu. ZnPhc adsorbe faiblement (physisorption) le phénol. Dans tous les autres cas, les résultats sont négatifs.

Parallèlement, nous avons mis en évidence une interaction $H_2O/FePhc$ en solution dans CCl_4 . Rien ne se passe avec l'éthanol.

Ces résultats sont discutés par comparaison entre eux et avec la littérature.

A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol

BIRGITTA STYMNE*, FRANCOIS X. SAUVAGE† and GUNNAR WETTERMARK*

*Department of Physical Chemistry, The Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm 70, Sweden

†Laboratoire des Surfaces et Interfaces, C.N.R.S. L.A. 253, 13 Rue de Toul, 590 46 Lille Cédex, France

(Received 13 January, 1979)

Abstract—Assignments are collected for the i.r. spectra of solid films of phthalocyanines in their α and β modifications. On the basis of changes in these spectra the ability to form complexes with vapours of water, ethanol and phenol was investigated. All these species were found to be able to form hydrogen bonds to a nitrogen atom in the magnesium phthalocyanine molecule. Only phenol was found to adhere to zinc phthalocyanine but presenting a case of physisorption. There was, however, also signs of an interaction taking place between the zinc compound and water vapour. None of the vapours showed ability to interact with the iron, copper or metal-free phthalocyanine. The iron but not the metal-free compound proved capable of forming a complex, 1:1, with water in a CCl_4 solution.

INTRODUCTION

Phthalocyanines have many unique properties which make them useable in different fields. Strong colour, high stability and very low solubility are properties that make them very suitable as colouring agents. The mobile π electrons of the phthalocyanines can serve as current carriers and provide the basis for semiconductor properties and photo-voltaic effects.

Their similarity in structure with the chlorophyll and hemin molecules has created particular interest in the phthalocyanines in connection with biological reactions. With photosynthesis in mind, a very attractive goal for the photochemical storage of solar energy is the decomposition of water [1, 2] into oxygen and hydrogen. As the electronic spectrum of water does not overlap the emission spectrum of the sun this can not be done unless the reaction is sensitized with dyes. According to LÉPOUTRE [3] it should be possible to use one kind of phthalocyanine as a sensitizer for photochemical reduction and another kind of phthalocyanine as a sensitizer for the photochemical oxidation process. The energy transfer from the phthalocyanine to the reaction site is closely related to the type of bonding. The goal of this study is to obtain information about the ability of different phthalocyanines to form complexes with molecules having an OH group. This study treats unsubstituted phthalocyanines as sublimated films and in solution and examines their complexing behaviour with water, ethanol and phenol.

For convenience the following notation is used throughout. Phc is used to denote the phthalocyanine ring ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$), H_2Phc stands for the metal-free form and MePhc for the metal derivatives of phthalocyanine.

The following symbols are used for the vibrational modes: ν_{AB} = A—B stretching; β_{AB} = A—B

in-plane bending; γ_{AB} = A—B out-of-plane bending; ϕ_{CC} = ring deformation.

The vibrational spectra of phthalocyanines

Phthalocyanine consists of four isoindole units linked by four nitrogen atoms. The two central hydrogen atoms can be replaced by a wide range of metals, which commonly have the oxidation state of 2. The phthalocyanines can exist in several polymorphic forms of which the α and β polymorphs, Fig. 1, are fairly well characterized by their i.r. spectra [4–13] and X-ray powder diffraction [14]. In the β form the metal atom is coordinated also in position 5 and 6 by nitrogen atoms originating from adjacent Phc molecules. Due to stronger intermolecular forces the β form is the more stable form.

Figure 2 shows spectra of H_2Phc and MePhc in the range of 1700–400 cm^{-1} . For MePhc a model spectrum is given with the approximate positions of the most intense absorption lines. The numbering system used by Sidorov *et al.* [8] is adopted. The spectrum of the β form contains more peaks than the spectrum of the α form due to its greater compactness, involving stronger intermolecular forces and decreased symmetry. The most typical differences can be seen in Table 1. The assignments are summarized in the spectra in Fig. 2.

The differences between the H_2Phc and the MePhc spectrum are due to the N—H vibration modes and the symmetry change from D_{2h} to D_{4h} . NH vibrations occur at 1539 (α and β) and at 753 (β) and 743 (α) cm^{-1} . In H_2Phc doublets have been formed from the single peaks No. 32, 31, 26, 23, 20 and 6 in MePhc. Other peaks which do not occur in the spectrum of MePhc and which have not been assigned as NH vibrations are observed at 1525, 1405, 1367, 1188, 1065, 1043 and 1005 cm^{-1} .

Table 1. Predominant differences between the i.r. spectra of phthalocyanines in α and β form

Line no.	approx. σ (cm^{-1})	changes at the $\alpha \rightarrow \beta$ transition
5	725	shifts about 5 cm^{-1} to a higher wave-number
7	743	753
8	770	disappears
9	780	new peak
11	860, 865	disappear
12	877	new peak
14	940, 950	disappear partly
15	957	new peak
19	1100	new peak
22	1173	new peak

assigned as a ν_{CN} peak. In H_2Pbc a second ν_{CN} peak is found at 1250 cm^{-1} [15].

The range of $1000\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ involves the peaks 15, 14, 12, and 11 which are dependent on the crystal structure. Peak No. 11 has been assigned as a γ_{CH} peak as it disappears upon chlorination [17]. Peak No. 13 has, due to its metal-sensitive frequency, been associated with the Me—N vibration [18, 19]. However, this assignment is doubtful as it is found to disappear upon chlorination [16, 17].

The low intensity of peak 10 complicates its assignment. It is known not to be affected by chlorination [17] but has nevertheless been assigned as γ_{CH} in the literature [16]. This peak also being absent in the spectrum of H_2Pbc , we suggest it to be associated with the Me—N vibrations.

In the range of $800\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ peak No. 5 is assigned as a γ_{CH} , while peaks No. 8 (α) and 9 (β) are thought to be involved in the bonds between the pyrrole ring and the aza nitrogens [17]. In the β form of H_2Pbc there exists a peak No. 7 which is specific for the metal-free Pbc. Peak No. 7 has been assigned as γ_{NH} [12]. It is always present in the β form (at 753 cm^{-1}) but its appearance or non appearance in the α form at 743 cm^{-1} has been shown to be dependent on the orientation of the crystallites relative to the substrate plane [13].

The peaks in the $700\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ interval originate most probably from vibrations in the benzene ring ($\phi_{\text{c-c}}$) in interaction with the pyrrole ring.

In the far i.r. a band that is suggested to be due to a Me—N vibration occurs in the vicinity of 150 cm^{-1} [20].

EXPERIMENTAL

The studies were carried out with metal-free phthalocyanine (H_2Pbc) and magnesium, iron, copper and zinc phthalocyanine (MgPbc , FePbc , CuPbc and ZnPbc) all obtained from Eastman Kodak and sublimated before use.

Our approach was to measure the i.r.-spectrum of Pbc both as a sublimated film and while exposed to various

vapours. This technique provides a good way of determining which part of the molecule is involved in the reaction. Studies of the complexing behaviour in solution should ideally take place in an inert solvent. The low solubility of Pbc restricted us to studying H_2Pbc and FePbc with carbon tetrachloride as the solvent. Carbon tetrachloride (spectroscopic grade) was obtained from Fischer Co. It was dried carefully using Linde 4A molecular sieves and purified through distillation. Only freshly dried and distilled carbon tetrachloride was used and the vessels employed were carefully dried.

Complexation agents were bidistilled water, phenol (Merck, pro analysi) and ethanol (AB Kemetylprodukt, pro analysi) which were used without further purification.

The measuring procedure in solid phase

The phthalocyanines were sublimed onto plates for spectrometry using the vacuum sublimation technique ($<10^{-4} \text{ mm Hg}$). The thickness of the Pbc layers was estimated by the interference fringe technique to be $1\text{--}10 \mu\text{m}$.

Exposures to water or ethanol were carried out at $100\text{--}150^\circ\text{C}$, keeping the samples for 24 h in an atmosphere saturated with the vapour. In the case of phenol, exposure was carried out at room temperature in a phenol saturated atmosphere for at least 48 h.

The i.r. spectrum was run before and after treatment using a Perkin-Elmer 180 instrument. In the region of $4000\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ IRTRAN-2 plates were employed and in the $700\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ interval silica plates were used. The wavenumber accuracy was estimated to be $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Removal of the absorbed substance was carried out in a vacuum at 150°C for 15 h or until the i.r. spectrum was identical to that before treatment.

The measuring procedure in solution

Sublimed samples were placed in very dry CCl_4 and brought into solution using ultrasound. Undissolved substance was filtered off. All preparations were carried out in a drybox saturated with carbon tetrachloride in order to minimize the water content. In one set of experiments the addition of water was made by mixing the stock solution with different volumes of a CCl_4 solution saturated with water. In another set of experiments water was added directly to the solution of phthalocyanine in CCl_4 .

Ethanol was added directly to the stock solution, which was diluted by dry CCl_4 . The visible spectra were recorded using 5 or 10 cm quartz infrasil cells, thermostated at 25° and using a Shimadzu MPS-50L spectrophotometer. The water content was checked using the peak at 3707 cm^{-1} ($\epsilon = 31.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; reference [21]).

The absorption coefficient of FePbc in CCl_4 was determined by evaporation of the solvent from a sample where the spectrum had been recorded. The solid residue was thereafter redissolved in pyridine for which the absorption coefficient is known [22] and the visible spectrum was again registered. This led to an absorption coefficient for FePbc in CCl_4 for the peak at 648 nm to $\epsilon = 1.0 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

RESULTS

Solid phase

When sublimed all Pbc are present in their α -modifications. During heat treatment at the temperatures involved, spectral changes occur for MgPbc and ZnPbc , which clearly is an $\alpha \rightarrow \beta$ transformation.

There is no clear evidence of interaction between the vapour and the Pbc in the cases of H_2Pbc ,

FePhc and CuPhc. Pronounced changes occur in the MgPhc spectrum upon exposure to water, ethanol or phenol vapours. In ZnPhc spectral changes are observed only for phenol exposures and only for the α -modification. There is, however, indirect information suggesting an interaction between ZnPhc and water vapour, since with water vapour present the $\alpha \rightarrow \beta$ transition never occurred (as was the case with heat only). The results for MgPhc and ZnPhc are interpreted below.

In the presentation of the spectral data the following abbreviations will be used: 's' strong, 'm' medium and 'w' weak intensity, 'sh' shoulder. This notation gives a rough indication of the absorption intensity and will only be used when the complex formation involves an intensity change.

Complexation of MgPhc with water

Table 2 shows the wave numbers with changes registered after the treatment of the MgPhc with water.

We can observe the formation of a broad band at 3380 cm^{-1} and the splitting of some peaks into two components. Treatment with D_2O resulted in the splitting of the same peaks into doublets as after the H_2O treatment. All changes were found to be reversible, i.e. the spectrum recorded after water removal was identical to that recorded before water treatment.

The new broad band at 3380 cm^{-1} is located in the region of the stretching vibration of O—H bonds, which have been disturbed by hydrogen bonds. This indicates that the water is bound to the MgPhc with an H bond. There is no indication that this bonding involves the Mg atom as the metal dependent peaks at 1586, 1481, 1454, 1408, 1283, 1060 and 890 cm^{-1} [8] remain unaffected.

The H bonding is most likely directed to the free electron pair of a nitrogen atom, as was previously concluded by SIDOROV [23]. A full protonization of the N atom should lead to more drastic changes in the whole spectrum. SIDOROV and TERENIN [24] found a similar peak in the 3400 cm^{-1} region for chlorophyll treated with water. Also in this case there was assumed to be a $-\text{N}\cdots\text{H}-$ type hydrogen bond.

The fact that no peak is found in the spectrum of water-treated MgPhc that with certainty can be

Table 2. Spectral changes from interaction between α -MgPhc and H_2O

Line no.	$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	unexposed	exposed
		3380 [ν_{OH} (H-bonded)]
30	1480	1471 and 1483
20	1114	1113 and 1120
18	1084	1078 and 1095
13	888	888 and 893 (sh)
2	502	502 and 504

Table 3. Spectral changes from interaction between α -MgPhc and ethanol

Line no.	$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	unexposed	exposed
		1385 (w) [β_{OH}] ⁺
21	1163	1158 and 1163
20	1113	1113 and 1120
		1096 [ν_{CO}] ⁺
		1039 [ν_{CO}] ⁺
13	888	888 and 895
5	728	728 and 720

⁺New peaks originating from the ethanol molecule

assigned as a β_{OH} mode is quite understandable. The deformation modes are generally considered to be of rather limited use in H bond studies, because they often occur in the same spectral range as many other vibration modes, in this case the CC-stretching modes, and because they often show strong coupling with other vibrations [25].

Earlier data [8] indicate peaks No. 30 and 20 in the MgPhc spectrum to be sensitive to changes in the crystalline structure. The splitting effect observed here from the water treatment is stronger and quite different from an α - β transition.

One might thus conclude that water is absorbed in the α form of MgPhc and that the absorbed water molecules also cause a disturbance in the crystalline structure of the MgPhc layer which is not related to an α - β transformation.

Complexation of MgPhc with ethanol

Table 3 shows the wave numbers where changes are registered after treatment of the α -MgPhc with ethanol. All the spectral changes which are shown in Table 3 are reversible.

The new peaks can be related to the in-plane bending OH mode (1385 cm^{-1}) and the C—O stretch (1096 and 1039 cm^{-1}) in the ethanol molecule [26]. These peaks have very high intensity in the spectrum of pure ethanol.

The quality of the recorded spectra in the range of 4000 – 2000 cm^{-1} was too poor to give any information on the expected O—H stretching vibration.

The observations made above indicate that ethanol is absorbed by the MgPhc molecule causing a slight disturbance in the crystalline structure.

Complexation of MgPhc with phenol

The spectral changes that occurred after exposure to phenol vapour are summarized in Table 4. All changes were reversible.

Clearly, the spectral changes show that the phenol treatment involves a transition from the β to the α form and that phenol is absorbed. Assignments of peaks characteristic for an $\alpha \rightarrow \beta$ transformation and for phenol are given in the table. The assignment of the phenol peaks are based on

Table 4. Spectral changes from interaction between β -MgPbc and phenol

Line no.	σ (cm^{-1})	
	unexposed	exposed ^d
		3200 – 2800 (broad) [ν_{OH} (H bonded)] [†]
		1590 (s) [ν_{CC}] [†]
		1498 [ν_{CC}] [†]
30	1480, 1475*	1482*
		1467 [ν_{CC}] [†]
28	1447*	1432*
		1435 (w)
		1377 (w) [γ_{CH} , OH sens.] [†]
		1332
		1327
		1305 (w)
		1265 (sh) [OH sens.] [†]
		1215 (w) [ν_{CC} , OH sens.] [†]
22	1171*	—*
		1165, 1156 (sh) [β_{CH}] [†]
18	1083*	1077*
		1074 ^d
		1005, 998 [ν_{CC}] [†]
15	956*	—*
		885, 890 (sh) [γ_{CH}] [†]
12	876*	—*
		812 (w) [OH sens.] [†]
9	781 (m)*	775 (w)*
6	752	759
		747 [γ_{CH}] [†]
		705 m [ν_{CC}] [†]
		672 (w) [ν_{CC}] [†]
		640, 635 (broad)
		500 (m)
1	436	500 (w)
		428
		405 (w)

* peaks originating from $\beta \rightarrow \alpha$ transition[†] new peaks originating from the phenol molecule [26].

the notation OH sens. implies that the peak is related to the vibration of the OH group.

data for the free phenol molecule given by GREEN [27].

The broad peak at 3200–2800 cm^{-1} is characteristic of the O—H stretching vibration, which is affected by a hydrogen bond, in this case most probably to a nitrogen atom in the Phc ring.

In the phenol spectrum one broad peak with high intensity occurs between 1275–1175 cm^{-1} . According to Green [27] this peak obtains contributions from the C—O—H vibrations. Noticeable is that when phenol is absorbed in MgPbc this peak almost disappears. This further indicates that a chemical bond involving the OH group exists between the MgPbc and the phenol molecules.

Complexation of ZnPbc with phenol

The α form as well as the β form of ZnPbc was treated with phenol. Changes were obtained only for the case when ZnPbc was in its α form. These are listed in Table 5. The spectrum in the range of 4000–3000 cm^{-1} could not be interpreted because of interference phenomena.

With the exception of the split peak at 1089 cm^{-1} , all the new peaks have counterparts in the phenol spectrum. Figure 3 shows the recorded

Table 5. Spectral changes from interaction between α -ZnPbc and phenol

Line no.	σ (cm^{-1})	
	unexposed	exposed
32	1610	1610, 1603 (sh) [ν_{CC}] [†]
		1593 [ν_{CC}] [†]
30	1486	1486, 1497 (sh) [ν_{CC}] [†]
		1370 [γ_{CH} , OH sens.] [†]
		1265 [OH sens.] [†]
		1225, 1235 (doublet) [OH sens.] [†]
18	1089	1085, 1092 (sh)
		1025 (w) [β_{CH}] [†]
		998 [ring] [†]
		810, 825 (sh) [γ_{CH} , OH sens.] [†]
		(the spectrum below 700 cm^{-1} was not recorded)

[†] see footnote to Table 4.

spectrum of ZnPbc, before and after phenol treatment, in the two intervals where marked changes occur.

According to the discussion above the peak in the vicinity of 1250 cm^{-1} originates from the OH group, to which the peak at 810 cm^{-1} in the phenol spectrum is also attributed. In view of this the OH group does not seem to be involved in a chemical bond, and the phenol may be regarded as being only physically absorbed by ZnPbc.

Solution

The visible spectrum of FePbc in CCl_4 solution is depicted in Fig. 4. As can be seen it is dominated by a peak at 648 nm. Addition of large amounts of ethanol or methanol shifts this band to the red giving rise to the appearance of two new peaks (667–706 nm), but additions of species such as acetone, acetonitrile and N,N-dimethylacetamide cause no change in the spectrum.

Also, addition of water influenced the spectrum in a way similar to ethanol and methanol.

Starting with a solution of FePbc in dry CCl_4 the

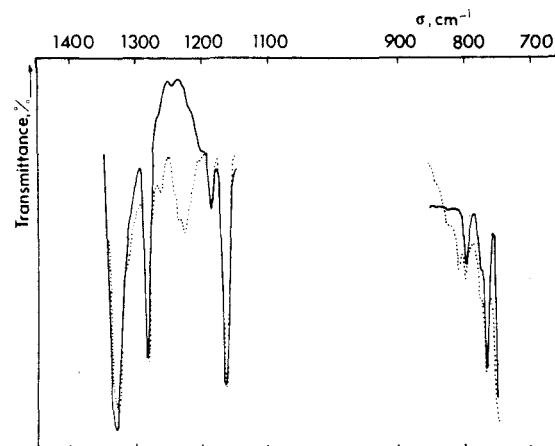


Fig. 3. The i.r. spectra of ZnPbc before (—) and after (-----) exposure to phenol vapour in the regions where the most predominant changes occur.

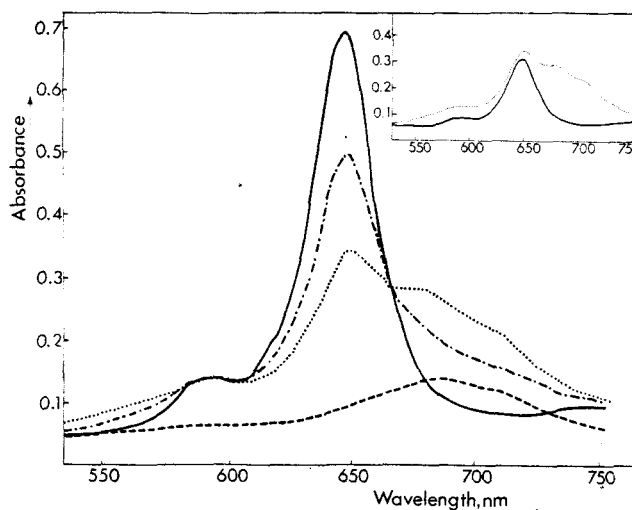


Fig. 4. Spectra of FePbc in CCl_4 before (—) and after shaking the solution with a water phase for the times indicated: (---) 1.3 h; (····) 2.5 h; (-----) 60 h. The insert shows the effect of adding CaCl_2 to a solution shaken in the way described above for 2.5 h: (····) before and (—) after.

visible spectrum was recorded after shaking the solution together with a water phase. New peaks appear in the regions of 680 and 710 nm while the peak at 648 nm decreases. The appearance of two isobestic points at 667 and 583 nm indicates that the reaction product is most certainly a 1-1 complex between FePbc and H_2O . In Fig. 4 the water addition was 0.05 ml H_2O to a 25 ml CCl_4 solution, but even smaller additions of water—but exceeding the solubility of water in CCl_4 —produced similar effects. Only very small changes in the spectrum were recorded when a solution of FePbc in dry CCl_4 was mixed with wet CCl_4 . Having water present as a separate phase is thus important for the reaction. As can be seen in Fig. 4 the complex formed is not stable but decomposes when kept for longer times; this is probably due to an oxidation process.

The complexation between iron phthalocyanine and water is reversible. The insert shows that the original FePbc spectrum reappears after the addition of dry CaCl_2 to the solution of the 1-1 complex. The lower absorbance is caused by the partial adsorption of the dye on the CaCl_2 . With water present as a separate phase in an emulsion it is reasonable to assume a constant water concentration and thus a pseudo first-order reaction for the formation of the water complex. A rate constant of 0.4 h^{-1} is obtained in this way.

A solution of metal-free phthalocyanine was treated with water in the same way as FePbc, but no changes in the spectrum were observed. Clearly, we can conclude that H_2Pbc does not form complexes with water.

DISCUSSION

Our data confirm the ability of solid films of α -MgPbc to absorb water and show moreover that phenol and ethanol form complexes with MgPbc,

which are structurally similar to the α conformation. Earlier work [24] with solid films show that MgPbc and BePbc are able to absorb water, while the phthalocyanines with Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Ni^{2+} as central atoms are unaffected. As was pointed out above there is spectral evidence for hydrogen bonding between a nitrogen atom and the OH group in both water and phenol. In the case of ethanol, spectral data clearly reveal absorption but unfortunately there is not enough data to interpret the absorption mechanism. Upon hydrogen bonding the free O—H vibration stretching mode (3657 cm^{-1} for water vapour and 3623 cm^{-1} for phenol vapour) shifts more for the phenol molecules (to about 3000 cm^{-1}) than for water (to 3380 cm^{-1}). The ν_{OH} shift for the phenol is of the same magnitude as is reported for the complexation between *n*-propylamine and phenol [28].

A common feature for the bonding to MgPbc is that the β -structure is transformed to an α -structure, which may be interpreted as a disruption of the strong intermolecular forces of the β -structure when the chemical bonding to the complexing agent takes place.

There is no evidence that the other phthalocyanine films absorb water or ethanol, but phenol can become attached to ZnPbc. The spectral evidence shows that the interaction is a physisorption rather than a chemical bonding. Noteworthy is that absorption only occurs when ZnPbc is in its α form. This indicates that the forces between the Pbc molecule in the β form are too strong to be broken by the phenol, but that the phenol is able to get in between the Pbc molecule if the interacting bonds are weaker, as in the α form. The absence of an $\alpha \rightarrow \beta$ transformation when water is present suggests that water is bonded to the α structure in some way but that when a complex is formed it is not stable under the prevailing conditions.

It is noteworthy that FePbc, when present as a sublimed film, shows no indication of complexation with water whereas in CCl_4 solution clear complexation takes place. In view of the fact that complexation occurs in the solid state it would indeed be interesting to obtain information about how other metal phthalocyanines, in particular MgPbc and ZnPbc behave in CCl_4 solution. However, due to poor solubility we could not obtain such data.

The absorption spectrum in the visible region for FePbc in CCl_4 consists of an intense absorption at 648 nm, called the Q band, which is assigned as a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. It has been suggested [29] that the peak at 592 nm in the FePbc spectrum is a vibronic band, $Q(1-0)$, but according to the calculations by HENRIKSSON *et al.* [30] for CuPbc this band contains a $\pi \rightarrow \pi^*$ as well as a $n \rightarrow \pi^*$ transition.

Previous studies of phthalocyanines in solution have used less inert solvents and the literature contains some information about complex formation with solvents. Thus it is known that the electronic spectrum of a phthalocyanine can be different in different solvents [4]. EDWARDS and GOUTERMAN [29] compared the spectra in the vapour phase and in solution for several phthalocyanines. They found that it is normal for the intense absorption peak in the vicinity of 670 nm in vapour phase—the Q band—to shift to the red in solutions of DMSO and 1-chloronaphthalene. However, FePbc showed different behaviour. The Q band exhibited a large blue shift (to 656 nm) in passing from vapour to DMSO. This was interpreted as being due to strong interaction with the solvent. As the Q band is also found at 650–660 nm in solvents such as chlorobenzene, pyridine, 1-chloronaphthalene, quinoline [31, 4] and carbon tetrachloride (the present study) this would imply that similar, strong interactions occur between FePbc and each of these molecules. Our results show that the FePbc(H_2O) complex is stronger than any CCl_4 complex, but still fairly weak as is evidenced by the reversibility that occurs when a drying agent is added. Metal-free phthalocyanine did not show any ability to complex with water. This indicates that the metal atom participates in the bonding to the water molecule.

Acknowledgements—Financial support has been obtained from Centre National de la Recherche Scientifique and Naturvetenskapliga forskningsrådet through the French-Swedish joint programme on the storage of solar energy.

The help of Dr. L. E. FLORDAL in preparing the sublimed films of phthalocyanines is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] V. BALZANI, L. MOGGI, M. F. MANFRIN, F. BOLLETTA, and M. GLERIA, *Science* **189**, 852 (1975).
- [2] J. R. BALTON, *Solar Energy*, **20**, 181 (1978).
- [3] G. LEPOUTRE, and M. DEBACKER, *Coll. Int. Electricité Solaire*, p. 453. Toulouse, France (1976).
- [4] F. H. MOSER, and A. L. THOMAS, *Phthalocyanine Compounds*, Monograph No. 157, American Chemical Society, Washington, D.C. (1963).
- [5] A. B. P. LEVER, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 27 (1965).
- [6] A. A. EBERT, JR. and H. B. GOTTLIEB, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2806 (1952).
- [7] D. N. KENDALL, *Anal. Chem.* **25**, 382 (1953).
- [8] A. N. SIDOROV, and I. P. KOTLYAR, *Opt. Spectrosc.* **11**, 92 (1961); *Opt. Spektrosk.* **11**, 175 (1961).
- [9] J. M. ASSOUR, *J. Phys. Chem.* **69**, 2295 (1965).
- [10] B. I. KNUDSEN, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1344 (1966).
- [11] J. H. SHARP, and M. LARDON, *J. Phys. Chem.* **72**, 3230 (1968).
- [12] W. HANKE, D. GUTSCHICK, and G. MALEWSKI, *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin* **11**, 656 (1969).
- [13] K. Z. OGORODNIK, *Opt. Spectrosc.* **39**, 223 (1975); *Opt. Spektrosk.* **39**, 396 (1975).
- [14] C. HAMANN and H. WAGNER, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **373**, 18 (1970).
- [15] M. P. SAMMES, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **2**, 160 (1972).
- [16] M. STARKE and H. WAGNER, *Z. Chem.* **9**, 193 (1969).
- [17] H. F. SHURVELL and L. PINZUTI, *Can. J. Chem.* **44**, 125 (1966).
- [18] T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, N. UYEDA and E. SUITO, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1305 (1970).
- [19] I. M. KEEN, and B. W. MALERBI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1311 (1965).
- [20] T. KOBAYASHI, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1313 (1970).
- [21] P. MCTIQUE and P. V. RENOWDEN, *J. Chem. Soc. Faraday* **1784** (1975).
- [22] M. WHALLEY, *J. Chem. Soc.* 866 (1961).
- [23] A. N. SIDOROV, *Opt. Spectrosc.* **13**, 379 (1962); *Opt. Spektrosk.* **13**, 668 (1962).
- [24] A. N. SIDOROV and A. N. TERENIN, *Opt. Spectrosc.* **8**, 254 (1960); *Opt. Spektrosk.* **8**, 482 (1960).
- [25] S. N. VINOGRADOV and R. H. LINELL, *Hydrogen Bonding*, van Nostrand Reinhold, New York (1971).
- [26] L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, London (1975).
- [27] J. H. S. GREEN, *J. Chem. Soc.* 2236 (1961).
- [28] Th. ZEEGERS-HUYSKENS, *Spectrochim. Acta* **21**, 221 (1965).
- [29] L. EDWARDS and M. GOUTERMAN, *J. Mol. Spectr.* **33**, 292 (1970).
- [30] A. HENRIKSSON, B. ROOS and M. SUNDBOM, *Theor. Chim. Acta Berl.* **27**, 303 (1972).
- [31] G. ENGELSMA, A. YAMAMOTO, E. MARKHAM and M. CALVIN, *J. Phys. Chem.* **66**, 2517 (1962).

- b. Article 2 : A Spectroscopic Study of Complexation of Phthalocyanines with Pyridine, Spectrochim. Acta A, 36, 397 (1980).

Les cinq phthalocyanines de l'article 1 ont été traitées par la pyridine qui est un complexant bien connu. L'étude infrarouge de couches minces a montré la formation d'un complexe 1-2 avec ZnPhc, et un complexe 1-1 avec FePhc, tandis qu'avec MgPhc, on a une simple physisorption.

En solution dans CCl_4 , FePhc forme très rapidement un complexe 1-1 qui se réarrange en complexe 1-2 selon la réaction :



La vitesse et la constante d'équilibre de cette réaction ont été calculées.

A spectroscopic study of complexation of phthalocyanines with pyridine

B STYMNE,* F. X. SAUVAGE† and G. WETTERMARK*

(Received 28 June 1979)

Abstract—The ability of solid films of phthalocyanines to form complexes when exposed to pyridine vapours was investigated on the basis of assignments of i.r. spectra. Pyridine was found to form a five- and a six-coordinated complex with iron and zinc phthalocyanines, respectively, but it did not interact with the copper or metal-free compound. It was, however, physisorbed to magnesium phthalocyanine. In solution iron phthalocyanine proved capable of forming a 1-1 as well as a 1-2 complex with pyridine, both equilibrium constants being 2.10^2 M^{-1} in CCl_4 . The 1-1 complex appeared instantaneously, whereas the 1-2 complex was formed in a reaction having a rate constant of 0.1 h^{-1} at room temperature.

INTRODUCTION

The ability of metal phthalocyanines to coordinate with bases containing nitrogen, such as pyridine, is well known. The review by LEVER [1] mentions the existence of clear pyridine complexes for FePhc , MnPhc and MgPhc and a weaker interaction between CoPhc and pyridine. Subsequently CoPhc was shown to form a pyridine complex [2] and stable complexes. Five- as well as six-coordinated complexes were later isolated [3]. A six-coordinated complex between 4-methylpyridine and FePhc has been isolated [4] and the corresponding pyridine complex has been studied in solid phase by X-ray photoelectron spectroscopy [5]. In solution, 1-1 and 1-2 FePhc pyridine complexes have been observed [6]. MnPhc is able to form a stable pyridine complex only in an oxidative form; for example the double complex $(\text{Mn(III)PhcPy})_2\text{O}$ has been isolated [7]. In addition ZnPhc has been shown to form complexes with various amines [8, 9].

This investigation treats the complexing behaviour of some phthalocyanines, present as a sublimed film and in contact with pyridine vapours. Information from such studies is needed for the understanding of photosensitized processes where phthalocyanine molecules act as the photosensitizer. In this study i.r. spectroscopy is used to identify the kind of bonding and rearrangements that take place during complexation. Apart from TERENIN'S and SIDOROV'S [10] basic studies, there is very little information available in the literature about this kind of complexation [11]. The present

study also yields quantitative data for the bonding between FePhc and pyridine in the non-polar solvent CCl_4 based on measurements of the spectra in the visible region for the 1-1 and 1-2 complexes.

The following symbols are used for the vibrational modes: ν_{AB} = A-B stretching; β_{AB} = A-B in-plane-bending; γ_{AB} = A-B out-of-plane-bending; ϕ_{CC} = ring deformation.

EXPERIMENTAL

The studies were carried out with metal-free phthalocyanine and magnesium, iron, copper and zinc phthalocyanines all obtained from Eastman Kodak and sublimated before use. Pyridine was Merck p.a. quality.

The phthalocyanines were sublimated onto plates for spectrometry using vacuum sublimation ($<10^{-4}$ mmHg). The thickness of the Phc layers was estimated by the interference fringe technique to be 1-10 μm . The i.r. spectrum was run before and after treatment with pyridine vapour using a Perkin-Elmer 180 instrument. In the region of 4000-700 cm^{-1} IRTRAN-2 plates were employed and in the 700-250 cm^{-1} interval silicium plates were used. The wave-number accuracy was estimated to be $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Exposures to pyridine were carried out at room temperature keeping the sublimed samples for 48 h in an atmosphere saturated with pyridine. Removal of the absorbed substance was carried out in vacuum at 150°C for 15 h or until the i.r. spectrum was identical to that before treatment.

For studies of the complexing behaviour in solution, sublimed samples were placed in very dry CCl_4 and brought into solution using ultrasound. The undissolved substance was filtered off. Carbon tetrachloride (spectroscopic grade) was obtained from Fischer Co. It was dried carefully using Linde 4A molecular sieves and purified through distillation. All preparations were carried out in a drybox saturated with carbon tetrachloride in order to minimize the water content.

Pyridine was added directly to the stock solution, which was diluted with dry CCl_4 . The visible spectra were recorded using 5 or 10 cm quartz infrasil cells, thermostated at 25.0°C and using a Shimadzu MPS-50L spectrophotometer. The water content was checked using the peak at 3707 cm^{-1} ($\epsilon = 31.0 \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; [12]). The absorption coefficient of FePhc in CCl_4 was available from an earlier study [11].

* Department of Physical Chemistry, The Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm 70, Sweden

† Laboratoire des Surfaces et Interfaces, CNRS LA 253, 13, Rue de Toul, 59046 Lille Cedex, France

‡ Phc denotes the phthalocyanine ring system, H_2Phc the metal-free phthalocyanine and MePhc the metal derivative of phthalocyanine.

RESULTS

Complexation in the solid state

When solid films of the phthalocyanines were exposed to pyridine, vapour changes in the i.r. spectra occurred for MgPhc, ZnPhc and FePhc. Under the same conditions H₂Phc and CuPhc showed no change. A summary of the spectral differences obtained for the three phthalocyanines is given in Table 1. Figure 1 shows the spectral intervals where the most predominant changes due to the pyridine interaction occur. The identification of pyridine peaks has been based on assignments made by CORRISIN *et al.* [13]. The numbering sys-

tem of the peaks made by SIDOROV and KOTLYAR [14] is adopted.

Based on the changes marked by an asterisk in Table 1 it is concluded that ZnPhc undergoes a transition from the β to the α structure upon treatment with pyridine.

In the range of 1600–1400 cm⁻¹ (Fig. 1) the phthalocyanines as well as pyridine show strong bands due to C–C and C–N stretching modes. Changes in the positions and intensities of the bands are especially pronounced for FePhc and ZnPhc and clearly show that the interaction affects the electronic structure of both molecules. Upon complexation, particularly pronounced

Table 1. Spectral changes from interaction between pyridine and α -FePhc, β -ZnPhc and α -MgPhc, respectively

Peak no. of phthalocyanine peaks and assignment of pyridine vibrations	α -FePhc σ (cm ⁻¹)		β -ZnPhc σ (cm ⁻¹)		α -MgPhc σ (cm ⁻¹)	
	unexposed	exposed	unexposed	exposed	unexposed	exposed
	2000-1700 (weak bands)		2000-1700 (weak bands)			
	1697	1685				
32.31	1610 (m)	1610 (w)	1608 (m)	1608(w)	1607, 1597	1603
$\nu_{CC-\phi CC}$		1595 ⁺		1600 ⁺		1590 ⁺
ν_{CC}		1578 ⁺				
ν_{CC}		1568 ⁺		1570 ⁺		
30			1483, 1488 (sh)	1484 ⁺		
29	1482 (w)	1486 (m) ⁺				
28			1457	1452, 1447		
ν_{CC}		1435 (sh), 1440 ⁺	1370			1442 ⁺
$\gamma_{CH-\phi CC}$		1355 ⁺		1357 ⁺		
β_{CH}		1215 ⁺		1219 ⁺		1213 ⁺
22			1174*	*		
β_{CH}		1151 ⁺				1158 (sh) ⁺
20	1120	1116, 1122				
19		1104	1104*	*		
18	1087	1087, 1095 (sh)	1090	1087, 1096		
17	β_{CH}	1072 (w)		1077 ⁺	1058	1055 (broad)
ϕ_{CC}		1045 ⁺		1037 ⁺		1031 ⁺
ν_{CC}		1028 ⁺		1007, 1011 ⁺		990 (sh) ⁺
14.15	945-950	932, 936, 946	944, 950, 956*	940, 948*		
13	910	914				
12	880		874.7*	870*		
11	862, 867	860, 869				
10	805		800			798
9	γ_{CH}	775 (sh)	778, 781*	778*		780 ⁺
8		778		774 ⁺		773
γ_{CH}		762 ⁺		765*	776 (sh)	
6	756	753				
5	723, 726	728	726*	721*		723 (sh)
γ_{CH}		693 ⁺		715		703 ⁺
ϕ_{CC}		651 ⁺		705 ⁺		
ϕ_{CC}				650 ⁺		615 ⁺
1	434	441	**	**	434	440
ϕ_{CC}		405 ⁺				406 ⁺
		330				

* Absorption lines which originate from the transition between the β and α form.

** Bad quality of the spectrum.

+ Peaks originating from the pyridine molecule.

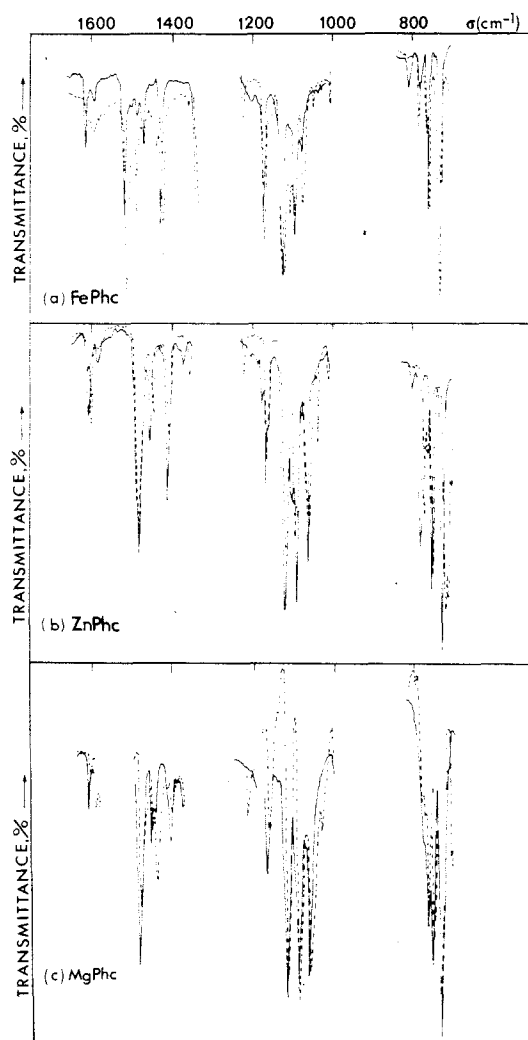


Fig. 1. Infrared spectra of (a) FePbc, (b) ZnPbc and (c) MgPbc before (—) and after (----) exposure to pyridine vapour in the regions where the most predominant changes occur.

changes in the spectrum are observed for FePbc with two intense pyridine peaks occurring at 1486 and 1440 cm^{-1} .

In the range of 1250–1000 cm^{-1} (Fig. 1) four bands appear in the pyridine spectrum due to C–H in-plane bending modes, and one peak due to ring vibration. For all three phthalocyanines marked peaks appear in the vicinity of 1215 and 1040 cm^{-1} which can be attributed to the pyridine molecule. There are also some changes in the phthalocyanine bands of FePbc and ZnPbc.

In the interval 800–700 cm^{-1} (Fig. 1) the C–H out-of-plane vibrations (2 bands) for pyridine occur. Two new peaks are recorded for MgPbc and new peaks together with a disturbance of the original Pbc bands occurring for FePbc and ZnPbc. It is also noteworthy that for FePbc as well as ZnPbc the peak at 800 cm^{-1} disappears. This peak is considered to be metal dependent [11]. In MgPbc it has a very low intensity.

Below 700 cm^{-1} pyridine shows absorption lines at 604 and 405 cm^{-1} , both of which appear in the MgPbc spectrum after treatment.

From the spectral changes one can thus conclude that films of sublimed H_2Pbc and CuPbc do not absorb pyridine under the present circumstances but that pyridine becomes bound to the α forms of FePbc, ZnPbc and MgPbc. However, more detailed analysis of the data shows that the absorption takes place in different ways.

Significant is the shift of the metal dependent peak close to 800 cm^{-1} in the spectra of FePbc and ZnPbc. As can be seen from Table 1 and Fig. 1 the MgPbc spectrum shows only additional peaks due to pyridine; in addition to these changes the ZnPbc spectrum displays minor changes in the Pbc peaks (besides the differences due to the $\beta \rightarrow \alpha$ transition) while still more changes are registered in the FePbc spectrum. All the absorption peaks of the free pyridine are not observed in the spectra after absorption and different phthalocyanines behave differently.

The dominating changes in the FePbc spectrum are the appearance of new peaks at 1486, 1440 and 1151 cm^{-1} which originate from pyridine and do not occur in the ZnPbc spectrum. According to CORRSIN *et al.* [13] these peaks are assigned as ν_{CC} and β_{CH} . The strong pyridine peaks at 1030, 991, 749 and 703 cm^{-1} are shifted to higher wave numbers after complexation with FePbc and ZnPbc. The shifts are greater for FePbc. These peaks are assigned as ring in-plane deformations, ring stretching vibrations and CH out-of-plane vibrations. The strong pyridine peak at 604 cm^{-1} due to out-of-plane ring deformation disappears in the FePbc and ZnPbc complexes.

As can be seen in Table 1 changes in the basic spectrum of FePbc occur especially at lower wave numbers. The new peaks at 1095 and 778 cm^{-1} would seem to indicate a transformation to the β form, yet there are no significant β peaks at 1173, 948 and 880 cm^{-1} . The 778 cm^{-1} peak may also be interpreted as the shifted 805 cm^{-1} peak. Besides the typical changes due to the $\beta \rightarrow \alpha$ transition only small differences can be seen in the basic spectrum of ZnPbc.

Complexation in solution

Spectral changes. When pyridine is added to a solution of FePbc in CCl_4 the visible light absorption spectrum undergoes a perceptible change in two separate steps. This has previously been interpreted [6] as the formation of the 1–1 complex $[\text{FePbc}(\text{py})]$ followed by the formation of the 1–2 complex $[\text{FePbc}(\text{py})_2]$. For the present study the spectra obtained in the visible region for FePbc and the two complexes are given in Fig. 2.

The 1–1 complex is formed immediately upon addition of pyridine, and its spectrum is obtained by extrapolating the absorbance to zero time—the

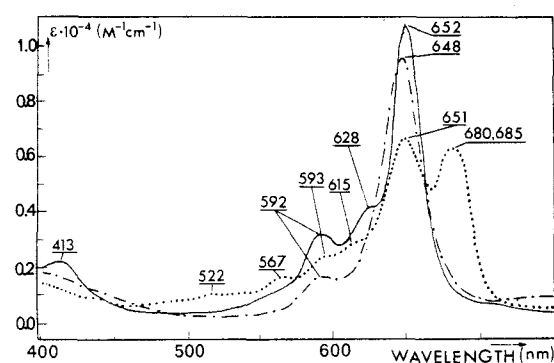


Fig. 2. Visible light absorption spectra in CCl_4 of FePhc (.....), FePhc(py) (- · - · - ·) and FePhc(py) $_2$ (—).

time when pyridine was added. The spectrum of the 1-2 complex is obtained as the final spectrum when an excess of pyridine is added to the FePhc solution and after sufficient time has elapsed to allow the formation reaction to be completed. This spectrum is essentially the same as that recorded for a solution of FePhc in pyridine.

Equilibration for the formation of FePhc(py) and FePhc(py) $_2$. A stock solution of FePhc was diluted to the concentration of $8.03 \cdot 10^{-7}$ M (determined on the basis of the known value of the absorption coefficient at 648 nm). Using a microsyringe different amounts of pyridine were added to 6 50-ml portions of this solution yielding the concentrations $2.48 \cdot 10^{-3}$, $4.97 \cdot 10^{-3}$, $12.4 \cdot 10^{-3}$, $24.8 \cdot 10^{-3}$, $49.7 \cdot 10^{-3}$ and $12.4 \cdot 10^{-2}$ M. The increase in volume from the pyridine addition was maximum $500 \mu\text{l}$ and thus negligible. The spectrum of each of the 6 solutions was recorded after 0.5, 5, 22 and 68 h, using carbon tetrachloride with addition of the corresponding amounts of pyridine as a reference. However, as a decomposition process occurred simultaneously, the last recordings of the spectra of the solutions with the two highest pyridine concentrations had to be excluded. (In order to check the stability of the FePhc solution without any additives its spectrum was recorded after the same time lapses as for the sample solutions. From these data an approximate rate constant for the decomposition of FePhc was obtained. This was $k_{\text{dec}} = 0.002 \text{ h}^{-1}$, assuming a first-order reaction.)

Figure 3 shows the time dependence of the absorbance of the peak at 680 nm for three pyridine concentrations. The absorption at this wavelength comes mainly from the FePhc(py) complex. The shape of the curves indicates that the formation of the 1-1 complex is fast within the time scale used here. Extrapolations of the curves to zero time gave the same starting value [$A_0 = 0.50$] for the absorbance for the three highest pyridine concentrations but lower values for the three lower pyridine concentrations. As all solutions contain an excess of

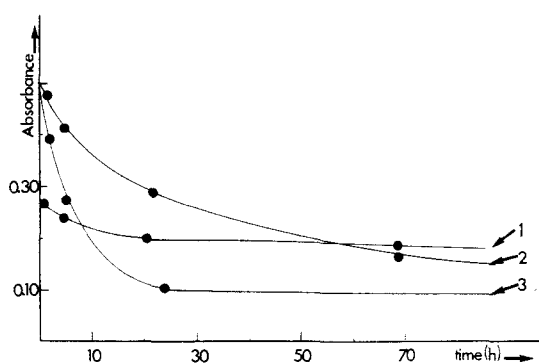
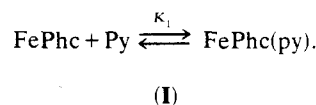


Fig. 3. Time dependence of the absorbance at 680 nm for a solution of FePhc in CCl_4 after addition of pyridine to the concentrations (1) $2.48 \cdot 10^{-3}$, (2) $24.8 \cdot 10^{-3}$ and (3) $12.4 \cdot 10^{-2}$ M.

pyridine, this indicates that the absorbances extrapolated to zero time describe the equilibrium



In the case of the three highest pyridine concentrations the reaction goes far to the right and the concentration of 1-1 complex can be set equal to the total concentration of phthalocyanine, C_{tot} .

The equilibrium constant K_1 was calculated using the equation*:

$$\frac{C_{\text{tot}}}{[\text{PcPy}]} = \frac{1}{K_1[\text{Py}]} + 1 \quad (1)$$

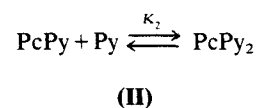
from the slope of the line $1/[\text{PcPy}]$ vs $1/[\text{Py}]$.

Data from the three solutions with the lowest pyridine concentrations can be used for the calculations. Their A_0 values are 0.274, 0.330 and 0.450, respectively, which yield the $[\text{PcPy}]$ values $2.9 \cdot 10^{-7}$, $4.2 \cdot 10^{-7}$ and $6.9 \cdot 10^{-7}$ M when applying Equation (2):

$$[\text{PcPy}] = \frac{A_0 - \epsilon_{\text{Pc}} \cdot e \cdot C_{\text{tot}}}{e(\epsilon_{\text{PcPy}} - \epsilon_{\text{Pc}})} \quad (2)$$

ϵ_{PcPy} = the absorption coefficient of FePhc(py) at 680 nm and is given by A_0 for the three highest pyridine concentrations. From (1) an equilibrium constant $K_1 = 200 \text{ M}^{-1}$ is then obtained.

Equilibrium conditions for reaction (II)



correspond to $t \rightarrow \infty$ (Fig. 3). Assuming a first-order reaction for the formation of the 1-2 complex plots of $\ln(A - A_\infty)$ vs time t were drawn. The value of the absorbance at $t \rightarrow \infty$, A_∞ , was obtained as the best value for which a straight line is obtained. For

* For simplification, Pc will be used to denote FePhc in the equations.

calculation of $[\text{PcPy}]$ the absorption coefficient of the 1-2 complex was determined by extrapolation of A_{λ} to $1/[\text{Py}] \rightarrow 0$. For the highest pyridine concentrations only 1-1 and 1-2 complexes exist and Equation (3) can be used to estimate K_2 .

$$\frac{C_{\text{tot}}}{[\text{PcPy}]} = K_2[\text{Py}] + 1. \quad (3)$$

In this way a value of 200 M^{-1} was obtained for K_2 . The rate constant for the formation of the 1-2 complex was estimated to be the same in all cases, and was equal to 0.1 h^{-1} .

DISCUSSION

The spectral observations for FePhc and ZnPhc solid films exposed to pyridine vapour can be interpreted as indicating bonding of pyridine to the metal atom. Due to the more pronounced changes in the FePhc spectrum, with more additional pyridine peaks occurring, it appears that the more asymmetric five-coordinated FePhc complex, FePhc(py), is formed, while the complexation of ZnPhc involves a higher vibration degeneracy, forming a six-coordinated complex ZnPhc(py)₂ (Fig. 4). Spectral data also show that there is a structural similarity between the phthalocyanine complexes with pyridine and its α -form. This is very obvious for ZnPhc, which is suggested to interact with two pyridine molecules. In the case of FePhc some β peaks were registered in the spectrum. These can be explained as an interaction from another FePhc molecule involving the sixth coordination site, axially opposite to the pyridine

molecule. Therefore the occurrence of β specific peaks could provide a convenient way to determine coordination numbers, though more data are needed to confirm this. It should, however, be mentioned that CARIATI *et al.* [3] have stated that the 1-1 complex of pyridine with CoPhc shows structural similarities with the α form while the 1-2 complex is similar to the β form. These conclusions were partly based on the vibrational properties but only in the interval of $850\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$.

ZnPhc was initially shown to act as an electron donor [15], but was later found to be able to add amines. Various amine complexes have been examined in the crystalline state [8, 9]. X-ray analysis of the complex with *n*-hexylamine [16], showed it to be five-coordinated with the Zn atom displaced from the square N plane. The pyridine molecule was originally suggested by TEREIN and SIDOROV [10] to be conjugated with its N atom to the central metal ion of the phthalocyanine. This was later confirmed by X-ray analysis of the (MnPhcPy)₂O complex [7] and the FePhc complex with 4-CH₃ pyridine [4], and, by ESR measurements of the pyridine complexes formed with CoPhc [3]. The molecular plane of the pyridine is found to be perpendicular to the Phc plane both for the 1-1 and 1-2 complex [4]. KOBAYASHI *et al.* [17, 18] tried to use i.r. spectra to confirm the intermolecular bond. They registered no significant changes but claimed that a weak band at 180 cm^{-1} was related to the complex [18].

In MgPhc most of the high intensity peaks of free pyridine can also be seen in the spectra after absorption and without pronounced shifts. An exception is the absence of the γ_{CH} peak at 749 cm^{-1} in pyridine, which might either be covered or shifted to 780 cm^{-1} . The observations indicate that pyridine is physisorbed to MgPhc without forming any strong bonds.

The initial complex formed upon addition of pyridine to FePhc in CCl₄ solution and interpreted to be the 1-1 complex shows a visible absorption spectrum very similar to that obtained for complexation with water [11]. In both cases the peak at 648 nm decreases and new peaks appear around 680 nm whereas the small peak at 593 nm undergoes almost no change. With pyridine the 1-2 complex is gradually formed and the new peaks at 680 nm decrease as the 648 nm peak again increases and as two new peaks at 628 and 413 nm appear (Fig. 2). The reaction mechanism between FePhc and pyridine in CCl₄ evidently involves a fast first reaction step, the formation of the 1-1 complex, followed by a slower reaction in which the 1-2 complex is formed. The formation of the 1-1 and 1-2 complexes has previously been observed in DMSO solution but the two equilibria appear to be formed very much faster in this solvent [19]. It is interesting to note that the value of the equilibrium constant K_1 for the first process appears to be

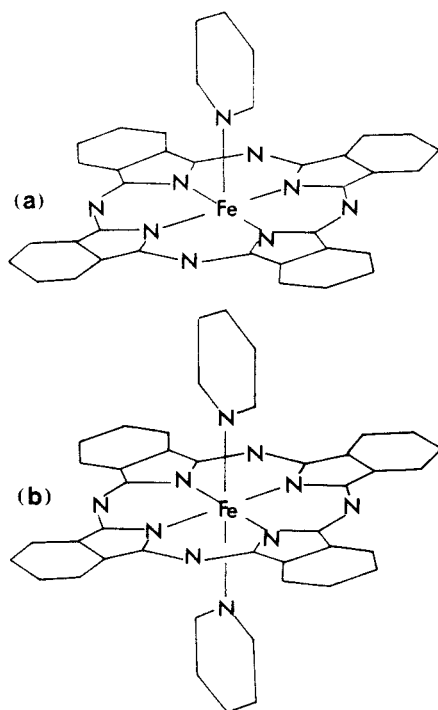


Fig. 4. Molecular structure of (a) the FePhc(py) complex and (b) the FePhc(py)₂ complex.

about the same in the two solvents, CCl_4 and DMSO (200 M^{-1}). In contrast, the second formation constant K_2 differs considerably. It is 2.5 M^{-1} in DMSO as compared to 200 M^{-1} in CCl_4 .

The spectral changes are reasonable considering the symmetries of the molecules. The symmetry of the FePhc molecule and the 1—2 complex is D_{4h} , while the 1—1 complex has a C_{4v} symmetry (assuming free rotation of the pyridine molecules). The degenerate modes of D_{4h} split in the C_{4v} group and this caused the new peaks at 680 nm to appear, both in the case of the FePhc(py) complex and the FePhc(H_2O) complex.

The possibility of dimerization of FePhc has been considered. The spectral changes of CuPhc upon dimerization in benzene have been investigated by ABKOWITZ *et al.* [20] and a tetrasulphonated CuPhc has been investigated in CCl_4 by MONAHAN *et al.* [21]. Specific dimeric peaks occur as rather broad and shapeless peaks in the range of 620 nm and the large peak around 650 nm has a decreased intensity. On the basis of this we can conclude that in the present case none of the main peaks in the spectra of the species originates from the dimeric form of FePhc.

The complexation between the FePhc and the pyridine molecules is most probably formed by an interaction between the empty d_z^2 -orbital of the Fe atom and the lone pair of the pyridine molecule. This concurs with the results given by JONES and TWIG [19] who found a good correlation between the basicity of the complexing agent (different nitrogenous bases) and K_1 , a more basic agent giving a higher K_1 value. The high reaction rate of the first step indicates that the energy levels of the interacting orbitals are very similar. After this first complexation step the molecular orbitals are distorted and the energetic situation is no longer so favourable for another complexation. TWIGG and JONES [19] found an invariant value of K_2 for five of the six nitrogenous bases used. This might also indicate that different reaction mechanisms occur in the two steps. Furthermore the value of K_2 is found to be more dependent on the solvent than K_1 .

Acknowledgements—Financial support has been obtained from Centre National de la Recherche Scientifique and Naturvetenskapliga Forskningsrådet through the French-Swedish joint programme on the storage of solar energy. The help of Dr. L. E. FLORDAL in preparing the sublimated films of phthalocyanines is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] A. B. P. LEVER, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 27 (1965).
- [2] J. M. ASSOUR, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4701 (1965).
- [3] F. CARIATI, D. GALIZZIOLI and F. MORAZZONI, *J. Chem. Soc. Dalton* **11**, 556 (1975).
- [4] T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, T. ASHIDA, N. UYEDA and E. SUIITO, *Chem. Comm.* 1631 (1971).
- [5] T. KAWAI, M. SOMA, Y. MATSUMOTO, M. ONISHI and K. TAMARU, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 378 (1976).
- [6] T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, and N. UYEDA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **53**, 186 (1975).
- [7] L. H. VOGT, A. ŽALKIN and D. H. TEMPLETON, *Inorg. Chem.* **6**, 1725 (1967).
- [8] T. KOBAYASHI, N. UYEDA and E. SUIITO, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **47**, 401 (1969).
- [9] T. KOBAYASHI, N. UYEDA and E. SUIITO, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **52**, 605 (1974).
- [10] A. N. TERENIN and A. N. SIDOROV, *Spectrochim. Acta Suppl.* 573 (1957).
- [11] B. STYMNE, F. X. SAUVAGE and G. WETTERMARK, *Spectrochim. Acta* **35A**, 1195 (1979).
- [12] P. MCTIGUE and P. V. RENOWDEN, *J. Chem. Soc. Faraday* 1784 (1975).
- [13] L. CORRSIN, B. J. FAX and R. C. LORD, *J. Phys. Chem.* **21**, 1170 (1953).
- [14] A. N. SIDOROV and I. P. KOTLYAR, *Opt. Spectrosc.* **11**, 92 (1961); *Opt. Spektrosk.* **11**, 175 (1961).
- [15] P. J. MCCARTIN, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2021 (1963).
- [16] T. KOBAYASHI, T. ASHIDA, N. UYEDA, E. SUIITO and M. KAKUDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 2095 (1971).
- [17] T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, N. UYEDA and E. SUIITO, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1305 (1970).
- [18] T. KOBAYASHI, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1313 (1970).
- [19] J. G. JONES and M. V. TWIGG, *Inorg. chim. Acta* **10**, 103 (1974).
- [20] M. ABKOWITZ and A. R. MONAHAN, *J. Chem. Phys.* **58**, 2281 (1973).
- [21] A. R. MONAHAN, J. A. BRADO, and A. F. DELUCA, *J. Phys. Chem.* **76**, 446 (1972).

c. Article 3 : An Infrared Study of the Complexing Ability of Manganese Phthalocyanine, Spectrochim. Acta A, 38, 281 (1982).

On présente tout d'abord les spectres infrarouge des formes α et β de MnPhc.

MnPhc a été traitée en couche mince par l'eau, le phénol, l'éthanol, la pyridine et l'acide formique. Avec la forme β , il n'y a pas d'adsorption. Par contre sous sa forme α , on a adsorption du phénol, de la pyridine et de l'acide formique. Ce dernier agent complexant s'ionise lors de l'adsorption. Avec l'eau et l'éthanol, il n'y a pas de modification du spectre de α -MnPhc qui permette de conclure à une adsorption. Dans la discussion, on montre pourquoi il semble raisonnable de conclure à un passage de Mn^{2+} à Mn^{3+} dans la phthalocyanine après traitement par la pyridine et l'acide formique.

An infrared study of the complexing ability of manganese phthalocyanine

FRANÇOIS-X. SAUVAGE* and MARC G. DE BACKER
 Laboratoire des Surfaces et Interfaces, CNRS L.A.253, 13, rue de Toul,
 59046 Lille Cédex, France

and

BIRGITTA STYMNE
 Department of Physical Chemistry, The Royal Institute of Technology,
 S-100 44 Stockholm, Sweden

(Received 19 August 1980)

Abstract—The complexing ability of manganese phthalocyanine (MnPhc) in the solid state has been studied in detail using i.r. spectroscopy. It has been shown that in its α modification, MnPhc readily adsorbs phenol, pyridine and formic acid. Nothing happens with the β modification. The results have been compared to previous studies and they are explained in terms of valence bond model and molecular orbital model.

INTRODUCTION

Infrared spectroscopy has been widely used in the study of the polymorphism of metal phthalocyanines as well as their interactions with various electron donors and acceptors. LEVER [1] gives, in a review article, a survey of the work performed on the subject before 1964. Much more work has been done in that field since then, and more recently, OGORODIK [2, 3], SIDOROV [4, 5], SAMMES [6], KOBAYASHI [7] and FIELDING and MCKAY [8], for instance, have studied many phthalocyanines with metals such as Zn, Co, Mg, Fe, Ni, V(IV), Cu, Pd, Cr and Mn. The latter phthalocyanine, however, has been very little investigated, and only a few papers mention it and study its properties [1, 8-10]. This is probably due to the fact that the multiple possible oxidation states of Mn, (0-4 inclusively) in this molecule make its properties more complicated to interpret. This investigation deals with the polymorphic and the complexing ability of unsubstituted MnPhc† with complexing agents such as water, ethanol, phenol, pyridine and formic acid. Such a study may in several cases elucidate the behaviour of phthalocyanines when they are used as catalysts for photochemical reactions.

In the study of the vibrational spectra, the following symbols will be used: ν_{AB} = A-B stretching, β_{AB} = A-B in plane bending, γ_{AB} = A-B out of plane bending, Φ_{AB} = ring deformation.

In the presentation of the spectral data, the following abbreviations will be used: *s* = strong,

m = medium and *w* = weak intensity, *sh* = shoulder and *br* = broad peak. This notation, which gives a rough indication of the absorption intensities will only be used when an intensity change is involved. All the values in the tables are given in cm^{-1} .

EXPERIMENTAL

Manganese(II) phthalocyanine was obtained from Eastman Kodak Co. It was sublimated on i.r. material plates (IRTRAN-2 for studies between 4000 and 700 cm^{-1} and pure silicon for studies between 700 and 250 cm^{-1}). The sublimation was carried out under vacuum (10^{-4} torr) and the phthalocyanine was heated by a tungsten coil, the plates being kept at room temperature. The whole sublimation process took 15-30 min; the thickness of the layer was estimated to be 10 μ (by comparison with layers of other MePhc).

The thermal treatments were performed in a vacuum oven. MnPhc layers were exposed for 24 h to water and ethanol vapour at 50°C in an enclosure saturated with these vapours. The exposure to phenol, pyridine and formic acid vapours lasted 12 h and were carried out at room temperature. Water was distilled. Pyridine (Merck), phenol (Merck), ethanol (AB Kemetylprodukter) and formic acid (98-100% Merck) were pro analyse quality and used without further purification.

The i.r. spectra were recorded on a model 180 Perkin Elmer grating spectrophotometer. The wavenumber resolution was $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ between 2000 and 500 cm^{-1} . It raised slowly beyond those two limits, reaching $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ at 4000 cm^{-1} and $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ at 300 cm^{-1} .

The i.r. spectrum of MnPhc

The i.r. spectrum of the two polymorphs (α and β) of metal and metal-free phthalocyanines has been previously described [11]. The i.r. spectrum of MnPhc is presented in Fig. 1. Curve (a) represents the spectrum of a newly sublimated layer and (b) represents the spectrum of the same layer after treatment at 150°C under vacuum. In Table 1 the peaks and their assignments are listed. The numbering system used by SIDOROV *et al.* [12] has been adopted. This spectrum has the typical "fingerprint"

*To whom all correspondence should be addressed.

†Phc denotes the phthalocyanine ring system, H₂Phc the metal-free phthalocyanine and MePhc the metal derivative of phthalocyanine.

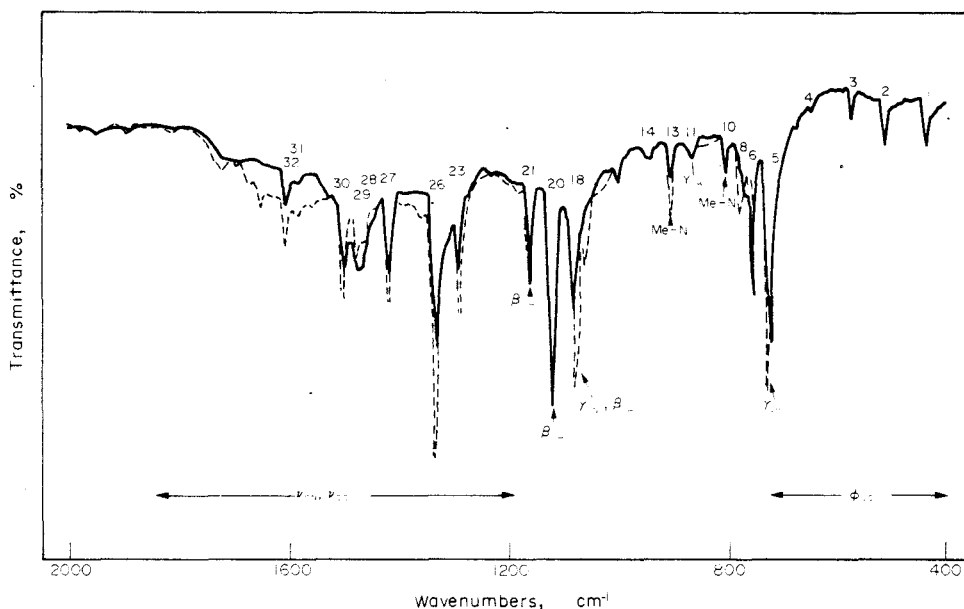


Fig. 1. Infrared spectrum of MnPhc; (—) α form, (-----) β form.

pattern of metal phthalocyanines. However, peaks 17 and 18 do not split up in the α form, as they do in the β form. This also happens for peaks 28 and 29 (peak 28 is a shoulder on peak 29). This reveals a probably more regular packing and thus a greater symmetry of the molecules for MnPhc than for other ones (e.g. CuPhc). Furthermore, all the peaks were enhanced on the spectra recorded after the vapour treatments with water, ethanol, phenol, formic acid and pyridine. This confirms the possibility of a more regular crystalline structure before treatment (thermal or chemical). Heating the layer in the oven, or exposing it to the vapour of a complexing agent thus brought a perturbation in the regular packing of the MnPhc molecule. The presence of more peaks in the β form comes from the different mode of stacking [11]. The β modification creates more intermolecular forces, therefore involving new vibration modes, due to the reduced symmetry.

Table 1. Differences between the α and β forms of MnPhc

Peak no	Frequency (cm^{-1})	
	α	β (changes only)
1	432	
2	507	
3	572	
4	642	
5	718	< 718 (sh)
6	752	727
8	< 761	761 (w)
9	770	780 (m)
10	805	
11	865	
12		870
13	905	
14	< 940	945
15	945	952
17		1062
18	> 1082	1078
19		1100 (sh)
20	1119	
21	1163	1165
22		1183 (w)
23	1288	
26	1331	
27	1421	
28	1469 (sh)	1463
29	1479	1480
30	1505	
31	1584	
32	1608	

Complexation with water and ethanol

After the treatment with water, the spectrum of MnPhc displayed only two changes: a weak peak appeared at 1654 cm^{-1} , and a shoulder at 1066 cm^{-1} . The latter change corresponds to the splitting of peak No. 18. The shoulder can thus be numbered 17. An assignment of the peak at 1654 cm^{-1} is rather doubtful. It does correspond to a strong vibration of the H_2O molecule around 1650 cm^{-1} . However, it did not disappear upon thermal treatment at 150°C . It must thus be concluded that the treatment with water brought only minor structural changes in the layer but that no actual complexation took place.

The ethanol vapour treatment brought one broad peak at 1362 cm^{-1} , enhanced the shoulder at 1066 cm^{-1} , which became an actual peak at 1060 cm^{-1} and enhanced two pre-existing peaks at 1654 and 1626 cm^{-1} . These peaks do not correspond to any vibration mode of the ethanol molecule. They are not typical of a polymorphic structural change either. It must also be concluded that there was no complexation of ethanol to MnPhc. Both treatments with water and ethanol promoted a noticeable enhancement of the intensity of the peaks (see the preceding section). This could be the sign that in its packing after H_2O and EtOH vapour treatments the MnPhc molecules vibrated "more freely", as the stacking had become looser. The new peak at 1654 cm^{-1} eventually disappeared upon heating under vacuum at 270°C , but the quality of the resulting spectrum was too poor for any conclusions to be drawn.

Complexation with phenol

The spectral changes taking place after treating the MnPhc with phenol vapour are numerous. They are reported in Table 2 with the assignments of phenol according to GREEN [13].

Here again the intensities of the peaks were enhanced after the treatment. Two different effects can be attributed to the treatment with phenol vapour: the appearance of new peaks which all originate from the vibrating modes of the phenol molecules and the more or less important shifts of MnPhc peaks. This was due to the concordance or the vicinity of a phenol and a MnPhc vibration. Thus, all the peaks in the 4th column of Table 2 belong to phenol. Their separate effects can be noticed

individually by comparison with columns 2 and 3. A few phenol peaks are, however, missing. The most important one is at 1182 cm^{-1} . It is a strong peak due to the C-O-H bending mode of the phenol molecule. It is interesting to note that this vibration should disappear or at least be greatly disturbed if phenol was bonded to MnPhc. The bond would most likely involve the oxygen atom of the phenol molecule and the Mn ion in the MnPhc.

The other peaks missing are overtones or combination peaks ($1527, 1707\text{ cm}^{-1}$) and weak or very weak peaks due to γ_{CC} (1344 cm^{-1}), β_{CH} (1313 cm^{-1}), $\gamma_{\text{C-H}}$ ($825, 978\text{ cm}^{-1}$), C-C-C deformations (617 cm^{-1}) or OH sensitive vibrations (526 cm^{-1}). The weakness of their intensities, as well as the fact that these vibrations might be forbidden or sterically impossible in the new environment of the phenol molecule may explain their absence. However, peaks at 1313 and 1344 cm^{-1} might well be hindered by the strong peak at 1331 cm^{-1} . One single change (the shoulder at 778 cm^{-1} does not find any explanation in the phenol i.r. spectrum. It looks like a peak arising when an $\alpha \rightarrow \beta$ transition takes place. However, it is the only clue of such a transition, and it cannot be assigned with certainty.

After treatment at 250°C over several hours, the MnPhc layer did not display a spectrum of a very good quality. One may, however, notice (1) that all the new peaks due to phenol have disappeared or have been reduced to a large extent, (2) that the peaks that had been shifted due to phenol peaks go back to their original position and (3) that all the new peaks that cannot be assigned to any vibration ($1674, 1570\text{--}1530, 1455, 1365, 1252, 1182$) have a weak intensity. The general bad quality of the spectrum reveals that the crystalline struc-

ture of the layer has been perhaps profoundly disturbed by the thermal treatment. As a final point to this paragraph, one might add that additional peaks that could be expected at $1100, 870, 780$ and 761 cm^{-1} , typical of the β form are also missing, thus revealing an abnormal crystalline structure. It was not possible to come to any sort of conclusion about this.

We have gathered the results obtained with phenol and β -MnPhc in Table 3. It is interesting to note that the water treatment caused the appearance of the same type of peaks around 1650 cm^{-1} . Obviously, some change in the MnPhc is connected with the two treatments. However, the lack of new peaks due to the phenol molecules eliminates any adsorption of phenol.

Complexation with pyridine

The results obtained after the treatment of α -MnPhc with pyridine are shown in Table 4. As for phenol, we have indicated the peaks that could be assigned to the pyridine molecule in a separate column. The frequencies are those recorded and assigned by CORRISIN *et al.* [14].

The changes are numerous and many of the new peaks originate from the pyridine molecule. However, some strong peaks are missing: three C-C-C bending modes ($1030, 604, 405\text{ cm}^{-1}$), and a γ_{CC} (991 cm^{-1}). As one can easily understand, the absence of the C-C-C parallel and perpendicular modes (because of steric effects), it is more doubtful for a C-C stretching mode. It should be concluded that this band is either strongly shifted or has disappeared due to symmetry reasons. Another strong band is missing at 1599 cm^{-1} , but considering the width and intensity of the neighbouring band at 1580 cm^{-1} , it might be hidden by this large peak. Many other peaks are

Table 2. Spectral changes from the treatment of α -MnPhc with phenol

Peak no	before treatment	after treatment	peak due to phenol	assignment and comment	after treatment 250°C
		3250 (3500-3100)	+		
		1770	1777		
	1750-1700	1750-1700 (m)			1740-1700 (m)
	1652 (w)	1664 (sh)			1674 (w)
		1640 (w)			1653
32	1608 (w)	1502 (m)	1604	$\gamma_{\text{C-C}}$	1606
31	1584 (w)	1588 (m)	1596	$\gamma_{\text{C-C}}$	1585
					1570-1530
30	1502 (m)	1500 (s)			1503
		1486 (sh)	1498	$\gamma_{\text{C-C}}$	
29	1479	< 1475	1472	$\gamma_{\text{C-C}}$	1478
		1472			
28	1464 (w)	1464 (sh)			1465 (sh)
					1455 (sh)
27	1418	1417			1418
		1400-1350 (m)	1384 (?)		1390 (w)
26	1330 (m)	1331 (s)			1365 (w)
23	1287	1290			1332 (s)
		1270	> 1255	OH _{sens}	1286
		1252		OH _{sens}	1252 (w)
		1241	1220		
21	1163	1166	1167	$\beta_{\text{C-H}}$	1182
		1151	1153	$\beta_{\text{C-H}}$	1162
	1119	1121			1118
		1102	1106		
18	1078	1079			1078
		1062	1071		1061
		1022 (w)	1024		1020 (sh)
		992 (w)	1000 (?)		
14	947 (w)	955 (w)	958	$\gamma_{\text{C-H}}$	950
13	903 (w)	902 (m)			901
11	870 (w)	878 (w)	884	$\gamma_{\text{C-H}}$	
		812	810	OH _{sens}	
10	801	801			800
		778 (sh)			
8	770	771			772
		764			
6	751	752	752	$\gamma_{\text{C-H}}$	752
5	721	725			723
	718 (sh)	716 (sh)			
		691 (m)	688	$\gamma_{\text{C-C}}$	692 (sh)
4	644				
3	572	573			570
2	508	509 (m)	502	OH _{sens}	509
1	433				432

not visible on the spectrum. They are either weak or very weak or they coincide with the MnPhc non-typical C-H stretching modes around 3000 cm^{-1} .

It is interesting to note that some of the new peaks did not disappear after several hours under vacuum at 150°C and that the temperature had to be raised up to 250°C for the phthalocyanine to acquire a β polymorphic structure, free of pyridine peaks. From the observations above, one may conclude that the pyridine is tightly bound to the MnPhc, probably through a chemical-like bond.

No change was observed in the spectrum of β -MnPhc after treatment with pyridine.

Complexation with formic acid

In the case of a complexation with formic acid, the evaluation of the data is complicated by the fact that no full assignment has been made of the i.r. spectrum of formic acid or of its salts. However, we have shown our results in Table 5. In the 4th column, are the frequencies of the peaks belonging to formic acid (H), to sodium formate (Na) and to calcium formate (Ca). We have chosen this latter salt as a model to exemplify the presence of several formate ions on the phthalocyanine.

In the range $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, a broad band appears together with two weak peaks at 3350 and 3250 cm^{-1} . The first one may correspond to the typical broad band of

formic acid at $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ with its maximum at 3125 cm^{-1} , as the second peak is somewhat typical of an N-H stretching vibration mode. Such a peak can be seen for H_2Phc (which has two N-H bonds replacing the N-Me²⁺ bonds), at 3290 cm^{-1} .

In the lower frequency range, there is a peak at 1772 cm^{-1} , which corresponds to a vibration of formic acid at 1754 cm^{-1} , probably a dimeric C=O deformation. Then comes a broad and intense band around 1584 cm^{-1} . The carboxylate ion has an asymmetrical vibration at 1587 cm^{-1} and a symmetrical one at 1460 cm^{-1} . This last vibration is found at 1461 cm^{-1} in the spectrum of MnPhc.

Several peaks occur at lower frequencies, in the range $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. One of them, at 1356 cm^{-1} can be found in the spectrum of formic acid (1351 cm^{-1}) and of the two considered formate salts (1361 cm^{-1}). The peak at 1393 cm^{-1} may well correspond to the peak at 1404 cm^{-1} of the calcium formate.

Other peaks can be assigned to formic acid (1168 , 1067 and 644 cm^{-1}), to the monoformate (776 cm^{-1}) and to the diformate (784 , 776 cm^{-1}).

Several remarks can be made concerning these results. First of all, the assignment of several peaks is uncertain ($1680\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, 1387 , 1371 and 882 cm^{-1}). Even though they might be combination peaks or overtones, they are

Table 3. Spectral changes from the treatment of β -MnPhc with phenol

Peak no	before treatment	after treatment
		3150-3300 (w) 1725-1735 1550-1700 (broad band with peaks at 1640 and 1587 cm^{-1})

Table 4. Spectral changes from the treatment of MnPhc with pyridine

Peak no	before treatment	after treatment	peaks due to pyridine	assignment and comment	after treatment 250°C
		1740-1700 1676 (w,br) 1651 (m) 1624	1682	¹³ C-C	1760-1700 (w) 1700-1665 (w) 1653
	1652	1608 (sh)	1633	¹³ C-C	1605 (sh)
32	1608	1580 (s)	1583 (s)	¹³ C-C	1570-1530 (w)
31	1584 (w)	1499			1500
30	1502	1480	>1482 (s)	¹³ C-C	1474
29	1478	1466 (sh)			1466 (sh)
28	1466 (sh)	1442 (w)	1441	¹³ C-C	1456 (sh) 1417 (m)
		1416	<1375 <1357		1380-1350
27	1417	1358 (br)			1330-1308 (sh)
26	1330	1331			1286, 1254
23	1286	1285			
		1219 (sh)	1217	¹³ CH	
		1183			1182
21	1162	1163			1163
		1133 (sh)	1148 (?)	¹³ CH	
20	1119	1119			1119
		1097			
18	1078	1092			
		1075	1068	¹³ C-H	1079
14	946				1060
					1020
13	902 (w)	902 (m)			902
11	866				
10	801	801			802
8	768	778			774
6	750	752	749	¹³ CH	752
5	720	722			724
		702 (w)	703	¹³ CH	
4	640	642			
3	572	571			
2	510	506			
1	435	433			

more likely due to the phthalocyanine itself which has undergone a reduction of its symmetry after the complexation. Secondly, the peak at 802 cm^{-1} , which is most likely due to a metal nitrogen vibration [11] is slightly shifted to 804 cm^{-1} . This tends to show that formate ions are probably bound to the central manganese ion. Finally, all the new peaks and shifts are reversible after several hours at 250°C under vacuum.

From these observations, it may be concluded that formic acid is bonded to MnPhc both as a dissociated and undissociated molecule. There are probably several molecules on each MnPhc molecule. In the case of dissociated formic acid, the formate ions are connected to the central manganese ion, as the corresponding protons are bonded to the peripheral nitrogens. The treatment of β -MnPhc with formic acid brought no change to its spectrum.

DISCUSSION

The spectrum of untreated α -MnPhc suggests a very regular stacking mode. The fact that one peak was missing and that another one was only a shoulder, as well as the low intensity of the peaks that were enhanced by every treatment, may lead to this conclusion. Furthermore, the conditions required for an $\alpha \rightarrow \beta$ transition were rather mild

(150°C for a few hours) and this is probably related to the regular α structure.

It is moreover obvious that the β form is a tight, compact structure, since strong complexing agents such as pyridine or formic acid did not have any effect on it, as has been shown to be the case for ZnPhc, FePhc and MgPhc [16] for which a $\beta \rightarrow \alpha$ transition took place upon treatment with pyridine or formic acid. Phenol, however, gave a slight change around 3500 cm^{-1} , a region where H-bonded OH bonds present their vibrations. However, it was not possible to conclude to an adsorption of phenol, due to the lack of complementary evidences.

The results of the various complexations are summarized in Table 6.

Both the treatment with water and with ethanol gave only minor changes in the spectrum (except an overall enhancement of the intensities). These changes are probably due to some modifications of the structure of the layer. Up to now only MgPhc and BePhc have been shown to adsorb water [17]. It has been shown [10] that MnPhc could form a

Table 5. Spectral changes from the treatment of MnPhc with formic acid

Peak no	before treatment	after treatment	peak due to (see below)	assignment and comment	after treatment 250°C
		3700-3100 +3350 + 3250 (w)	3600-2800 (H) 3125 (H) 3290	ν_{OH} , H bonded ν_{OH} , H bonded ν_{NH} $\nu_{\text{C=O}}$. dim	1750-1700 (w) 1700-1660 1653 (w)
	1768 (sh) 1750-1700 (w)	1772 1760-1690 (m) 1680-1650 (w)	1754 (H) 1754 (H)		
32	1628 (w)	1606 (sh)			1606
31	1608 (w) 1584	1584 (br, s)	1587 (Na, Ca)	COO^- asym.	1586 (w) 1570-1530 (w)
30	1502 (w)	1500 (m)			1502
29	1478	1478			1476
28	1466 (sh)	1461	1460 (Na, Ca)	COO^- sym.	1464 (sh) 1452 (sh)
27	1416	1418 1393 1387 1371 1356	1404 (Ca) 1351 (H), 1361 (Na, Ca)		1416
26	1330	1332			1380, 1350 (w)
23	1287	1288			1330 1288
21	1163	1168, 1160	1190 (H)	dim.	1252 (w), 1162 1164
20	1119	1122			1120
18	1078 1067 (sh)	1077 1067 (sh)	1064 (H)		1078 1061 (w) 1020 (w)
14	948	958 (w)			946
13	901	902			901
11	880-850	882			799
10	802	804 784	801 (Ca) 772 (Na), 782 (Ca)		778 775 (sh)
8	772	776 (sh)			
6	752	753			751
5	723 (m) 718 (sh)	725 (s)			724
4		644	667 (H)		
3	570	570			
2	508	509			
1	433	431			

(H) = peak coming from formic acid
(Na) = peak coming from sodium formate
(Ca) = peak coming from calcium formate

Table 6. Summary of the treatments

Treatment	Polymorphic form	
	α	β
Water	minor changes	-
Ethanol	new peaks due to phenol	-
Phenol	new peaks due to phenol	broad band in the H-bonded OH region
Pyridine	new peaks due to pyridine	-
Formic acid	new peaks due to formic acid formate	-

polymer (oxymanganese phthalocyanine), or a salt (sodium dihydroxymanganese phthalocyanine) or compounds such as hydroxymethanol manganese phthalocyanine or hydroxo-ethanol manganese phthalocyanine. The method of preparation of these complexes involved dissolution of MnPhc in an appropriate solvent in the presence of oxygen. These results clearly indicate that complexes with water or alcohols cannot be formed with Mn(II) but that they were stable with Mn(III). In the cases studied here, the reaction was carried on solid substrates and in milder conditions. It must be concluded that Mn(II) phthalocyanine does not oxidize in the presence of water or ethanol and that complexation occurs only in the higher oxidation levels of the phthalocyanine.

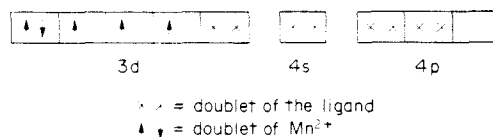
The results show clearly that there is a strong interaction between phenol and α -MnPhc. All the peaks of phenol are present in the spectrum of MnPhc after treatment except for a strong peak corresponding to a C-O-H bending mode. This indicates that phenol is bound to MnPhc through a bond involving its hydroxy group. The strength of this interaction is further confirmed by the difficulty to remove the adsorbed phenol and to recover the original spectrum. It may be noted that the shift for the H-bonded OH vibration is of the same order of magnitude as the one observed for complexation of phenol with *n*-propylamine [18]. This fact has been previously noted for MgPhc [11]. Manganese phthalocyanine has been previously reported to react with pyridine (Py) [1, 9, 10] to give the symmetrical complex Py-Mn(II)Phc-Py. This complex is readily oxidized to give Py-Mn(III)Phc-O-Mn(III)Phc-Py in which both oxygen and pyridine are connected to the Mn(III) ion, pyridine being attached by its nitrogen atom. The two phthalocyanine rings are parallel to each other. The pyridines are perpendicular to the Phc plane. In our experiments, the colour of the MnPhc layer after treatment was brown, indicating the presence of an oxidized form as described by ENGELSMA *et al.* [10]. The i.r. spectra did not exhibit the presence of a Mn-O bond, but it should be noted that such a vibration would show up at

much lower frequencies. However, the results show that pyridine is bound to MnPhc; the small number of new peaks observed indicates that the complex formed should have a symmetry close to the one of the starting molecule. This work is in good agreement with previous ones even though the method of sample preparation and handling was different.

Complexes with formic acid were formerly reported by HANKE [19]. The existence of $\text{HCOO}^- \cdot \text{Mn(III)Phc} \cdot \text{HCOOH}$ was established. In this work the presence of both dissociated and non-dissociated formic acid on MnPhc was put into evidence. However, the presence of a weak peak at 3250 cm^{-1} corresponding to a γ_{NH} seems to show that the complex would be $(\text{H}^+ \text{HCOO}^-) \text{Mn(II)Phc} \cdot \text{HCOOH}$. Thus, in our case Mn is in its +II oxidation state while it was in its +III state in the work cited above. But there are no peaks around 1000 and 750 cm^{-1} , which should correspond to the β_{NH} and γ_{NH} respectively, in the complex. These peaks may have been shifted to 958 and 784 cm^{-1} . On the other hand, the order of magnitude of these shifts would be quite large and in the absence of further evidence of the presence of an N-H bond, it should be concluded that this work confirms HANKE'S study [19].

In order to explain these results, one may consider two types of models: a valence bond theory and a molecular orbital theory.

KOBAYASHI [20] has used a VB model to explain the electronic structure of the central metal ion in phthalocyanines. According to his work, Mn^{2+} has the following structure:



The hybridization is dsp^2 . Of the three unpaired electrons, one belongs to a d_z^2 orbital and may be shared with another MnPhc molecule. This explains the readiness of the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation.

As can be seen on the diagram, the $4p_z$ orbital is vacant, thus allowing the acceptance of an electronic doublet. However, the high electronic density along the z axis, due to the unpaired $3d$ electrons has most likely a repulsive effect that prevents complexation. In the case of Mn(III), one of these electrons has disappeared and the complexation is thus made possible. This explains the formation of the MnPhc complexes that have been observed in this work. However, this approach does not allow any comparison between the complexing ability of various phthalocyanines.

In its D_{4h} symmetry group, MnPhc displays the following symmetries for its $3d$ orbitals

$$a_{1g} = 3 d_{z^2}$$

$$b_{1g} = 3 d_{x^2-y^2}$$

$$b_{2g} = 3 d_{xy}$$

$$e_g = 3 d_{xz}, 3 d_{yz}$$

TAUBE [21] has determined by LCAO-MO calculations the positions of the various electronic levels in metal phthalocyanines. The highest occupied orbital of the π -system of the phthalocyanine has the a_{1u} symmetry. Since none of the $3d$

orbitals have this type of symmetry, it is reasonable to expect that the energy levels of the electrons of the metal will be little perturbed by the π electrons of the ring. The first unoccupied anti-bonding orbital is of the e_g type and stems from the π^* orbitals. Taube has also stated that the $d_{x^2-y^2}$ is strongly anti-bonding. The relative position of the energy of the electron orbital is shown on Fig. 5 for MnPhc and FePhc in terms of Hückel-number. It is interesting to note that in the case of MnPhc the a_{1g} orbital is already anti-bonding. The electronic formula of Mn(II) Phc is $(b_{2g})^2 (2a_{1g})^1$ and for the pyridine complex $(b_{2g})^1 (6e_g)^4$. The electrons donated by the pyridine should therefore occupy the a_{1g} and $7e_g$ orbitals leading to a net des- (*)

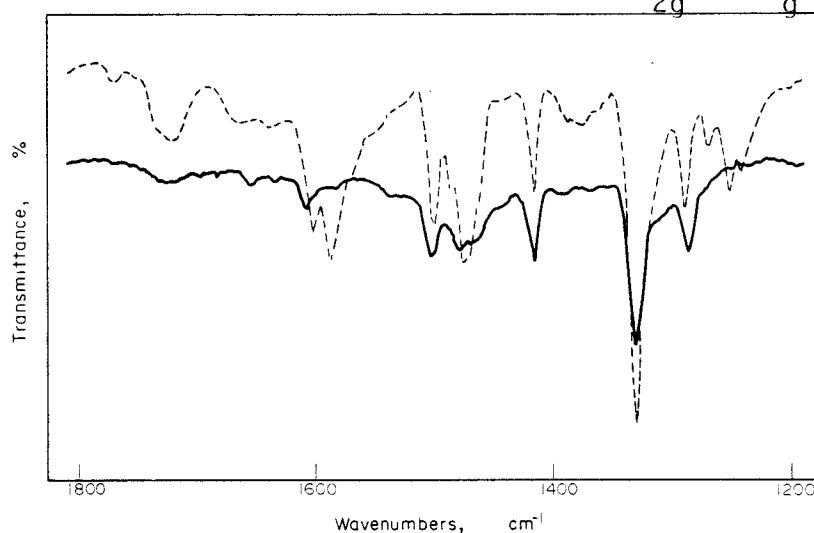
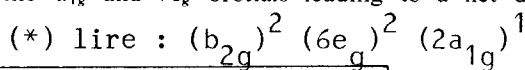


Fig. 2. Treatment with phenol; (—) before, (-----) after.

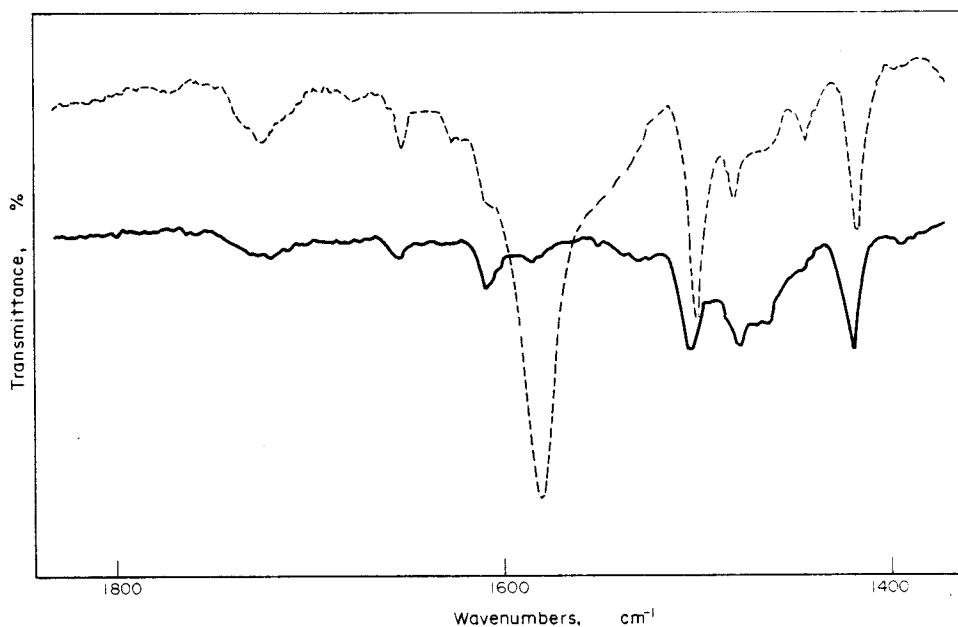


Fig. 3. Treatment with pyridine; (—) before, (-----) after.

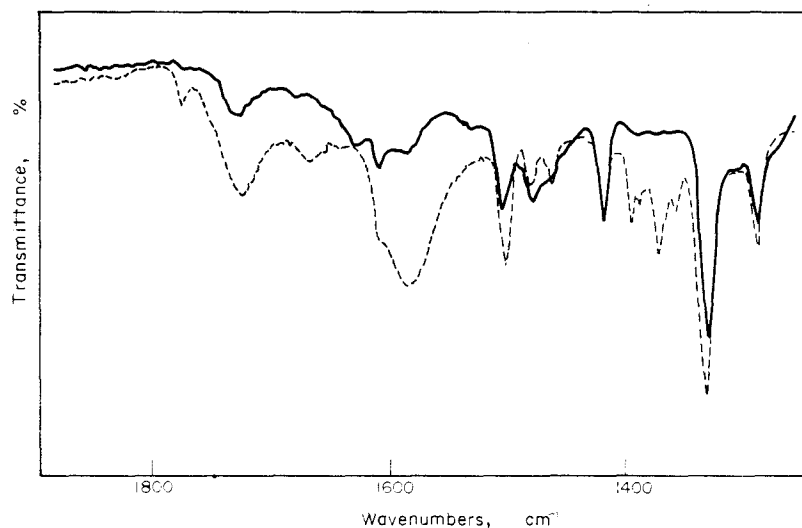


Fig. 4. Treatment with formic acid; (—) before, (-----) after.

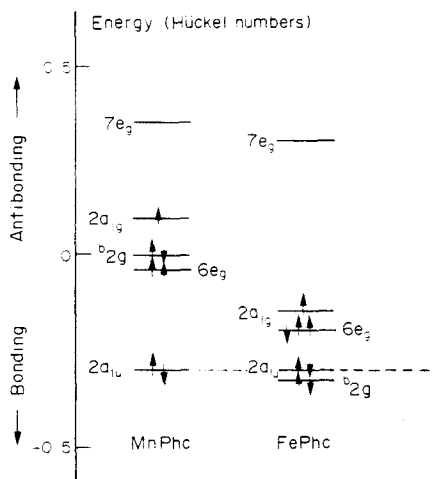


Fig. 5. Calculated orbital energies for Me(II)Phc [Ref. 21].

tabilization. In the case of Mn(III)Phc, it is easy to see that the electronic formula will be $(b_{2g})^1 (6e_g)^2 (2a_g)^1$ the structure of the complex will be $(6e_g)^4$. In this case, the electrons donated from the ligands will occupy the b_{2g} and a_{1g} orbitals. This shows clearly for energetic reasons that the complexes of Mn(III)Phc are more stable than those of Mn(II)Phc. It is worth looking at the equivalent diagram for FePhc to see that the metal orbitals are bonding. This last fact should explain why in the case of FePhc, complexation is observed for the α and β forms of the phthalocyanine, while in the case of MnPhc, there is not sufficient energy to make complexes from the β form.

Acknowledgements—This work has been financially supported by CNRS and NFR through the French-Swedish program on the storage of solar energy. The help of

Mr. SUNE MALMGREN for the thermal treatments is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] A. B. P. LEVER, *Adv. inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 27 (1965).
- [2] K. Z. OGORODNIK, *Opt. Spectrosc.* **39**, 223, 396 (1975).
- [3] K. Z. OGORODNIK, *Opt. Spectrosc.* **37**, 339, 600 (1974).
- [4] A. N. SIDOROV, *Opt. Spectrosc.* **40**, 280, 492 (1976).
- [5] A. N. SIDOROV, *Soviet Phys. Dokl.* **19**, 225 (1974); *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **215**, 1349 (1974).
- [6] M. P. SAMMES, *J. chem. Soc. Perkin Trans. II* **2**, 160 (1972).
- [7] T. KOBAYASHI, N. UYEDA and E. SUITO, *Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ.* **52**, 605 (1974).
- [8] P. E. FIELDING and G. MACKAY, *Aust. J. Chem.* **28**, 1445 (1975).
- [9] L. H. VOGT, A. ZALKIN and D. H. TEMPLETON, *Inorg. Chem.* **6**, 1725 (1967).
- [10] G. ENGELSMA, A. YAMAMOTO, E. MARKHAM and M. CALVIN, *J. phys. Chem.* **66**, 2517 (1962).
- [11] B. STYMNE, F. X. SAUVAGE and G. WETTERMARK, *Spectrochim. Acta* **35A**, 1195 (1979).
- [12] A. N. SIDOROV and I. P. KOTYLAR, *Opt. Spectrosc.* **11**, 92, 175 (1961).
- [13] J. H. S. GREEN, *J. Chem. Soc.* 2236 (1961).
- [14] L. CORRSIN, B. J. FAX and R. C. LORD, *J. chem. Phys.* **21**, 1170 (1953).
- [15] L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975).
- [16] B. STYMNE, Doctoral Thesis, Stockholm (1978) and F. X. SAUVAGE, Thèse de troisième Cycle, Lille (1978).
- [17] A. N. SIDOROV and A. N. TERENIN, *Opt. Spectrosc.* **8**, 254, 482 (1960).
- [18] T. ZEEGHERS-HUYSKENS, *Spectrochim. Acta* **21**, 221 (1965).
- [19] W. HANKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **355**, 160 (1967).
- [20] T. KOBAYASHI, F. KUROKAWA, N. UYEDA and E. SUITO, *Spectrochim. Acta A* **26**, 1305 (1970).
- [21] R. TAUBE, *Z. Chem.* **6**, 8 (1966). R. TAUBE, *Pure Appl. Chem.* **38**, 427 (1974).

- d. Article 4 : A Spectroscopic Study of the Complexing Ability of Metal Phthalocyanines with Formic Acid, Spectrochim. Acta A, 38, 803 (1982).

Les phthalocyanines de Zn, de Mg et de Fe ont été traitées en couches minces par l'acide formique. Celui-ci s'ionise sur ZnPhc et MgPhc et demeure non dissocié sur FePhc. En solution dans CCl_4 , FePhc ne réagit pas avec HCOOH . Ceci est sans doute dû à la mauvaise solubilité de l'acide formique dans CCl_4 .

Les résultats sont discutés et commentés en regard avec la littérature. On en donne une interprétation en se référant aux théories des liaisons de valence, des orbitales moléculaires et par les calculs de densités électroniques locales.

A spectroscopic study of the complexing ability of metal phthalocyanines with formic acid

FRANÇOIS X. SAUVAGE and MARC G. DE BACKER

Laboratoire des surfaces et interfaces, CNRS LA 253, 13 rue de Toul, 59046 Lille Cédex, France

and

BIRGITTA STYMNE

Department of Physical Chemistry, The Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm 70, Sweden

(Received 18 November 1981)

Abstract—The behavior of magnesium, iron and zinc phthalocyanines with formic acid has been studied in detail by i.r. spectroscopy. The results show that magnesium and zinc phthalocyanines adsorb formic acid vapors under a dissociated form, while only physisorption occurs with iron phthalocyanine. This latter phthalocyanine does not show any sign of interaction with formic acid in dilute CCl_4 solutions. The results are compared to previous studies and are discussed in terms of a valence bond model and a molecular orbital model.

INTRODUCTION

The study of the complexing ability of the phthalocyanines is of prime importance for the understanding of their catalytic behavior. The interaction of several metal phthalocyanines (Mg, Fe and Zn) with several reagents (water, ethanol, phenol and pyridine) has recently been studied [1, 2]. In the case of formic acid, the possible ionic dissociation provides complementary informations on the behavior of the phthalocyanines concerning the nature of the adducts formed. Much work has been carried out in this field [3–8]. However, some results are contradictory as will be seen in the discussion. This work deals with the complexation of copper, metal-free, magnesium, iron and zinc phthalocyanines* with formic acid. All phthalocyanines have been studied in the solid state, both in the α and in the β modifications. Iron phthalocyanine has also been studied in solution in an inert solvent—carbon tetrachloride. The experimental technique that has been used for the solid layers, i.r. spectroscopy, is well adapted to the determination of reactive sites. For the solution work, u.v.-visible spectroscopy was used, considering the very low concentrations of the solutions in CCl_4 and the high extinction coefficient of iron phthalocyanine in the range 400–800 nm.

In the description of the i.r. spectra, the following symbols will be used: ν_{AB} = AB stretching, β_{AB} = AB in-plane bending, γ_{AB} = AB out-of-plane bending, Φ_{AB} = ring deformation. The following symbols will be used to describe the intensities of the peaks: sh, shoulder; w, weak; m, medium; s, strong.

*For convenience, the following notation will be used: Phc will designate the phthalocyanine ring ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$), thus MePhc will stand for any metal phthalocyanine, and H_2Phc will be the metal-free, or demetallated phthalocyanine.

EXPERIMENTAL

The investigation was carried out on CuPhc, MgPhc, FePhc, ZnPhc and H_2Phc for the study in the solid state. The phthalocyanines were purchased from Eastman Kodak and were all sublimated under vacuum (10^{-4} torr) on i.r. material plates (IRTRAN II for the range 4000–700 cm^{-1} , silicon for the range 700–250 cm^{-1}).

The phthalocyanines were heated by a tungsten coil and each sublimation took place in 15–30 min. The layers could be estimated by the interference fringe technique to be 1–10 μm thick.

For all the considered phthalocyanines, sublimation was the only purification procedure, except for MgPhc. In fact, MgPhc obviously contained an impurity before the sublimation took place, that is to say that this impurity was not a thermal degradation product of MgPhc. This impurity, which could be seen (but not identified unfortunately) in the i.r. spectrum of unpurified MgPhc, was removed for the greatest part by extraction with benzene on a Soxhlet extractor. It was then dried and sublimated according to the technique described above. All the sublimated layers thus displayed the typical "fingerprint" of α -phthalocyanine. This polymorphic form is readily transformed into its β -modification upon heating the layers under vacuum [9]. The so-called α and β forms or modifications are different crystalline stacking modes of the MePhc molecules [1].

The thermal treatments were all carried out in an oven under vacuum. The phthalocyanine layers were exposed for 12 h to formic acid vapor at room temperature in an enclosure saturated with the vapor of the complexing agent. The formic acid (98–100% Merck) was *pro analysi* quality and used without further purification.

The i.r. spectra were recorded on a Model 180 Perkin-Elmer grating spectrophotometer. The wavenumber resolution was $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ between 2000 and 500 cm^{-1} . It increased slowly beyond these two limits, reaching $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ at 4000 cm^{-1} and $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ at 300 cm^{-1} .

The study in solution was carried out only on iron phthalocyanine in carbon tetrachloride. Only this phthalocyanine is slightly soluble in that solvent. The carbon tetrachloride (Merck for spectroscopic use) was used without further purification. However, the operations were all performed in a dry glove-box saturated with CCl_4 vapor, with the relative humidity kept under 5%. The solutions were prepared in the following way: sublimated FePhc was brought into solution using

ultrasonic agitation. The undissolved substance was then filtered off. The resulting stock solution was then diluted with pure CCl_4 . The spectra were recorded on a model MPS-50 Shimadzu spectrophotometer. The cells were of quartz infrasil, 5 or 10 cm long, maintained at $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

RESULTS IN THE SOLID PHASE

Of all the treated samples, only FePhc, ZnPhc and MgPhc presented modifications of their i.r. spectra after being exposed to formic acid vapor. CuPhc and H_2Phc did not show any sign of complexation or even physisorption.

In the case of the complexation with formic acid, the interpretation of the results is complicated by the fact that no full assignment has been made of the i.r. spectrum of formic acid and of its formate derivatives or salts. However, the wavenumbers of the i.r. peaks of formic acid, sodium formate and calcium formate are shown in Table 1. The comparison of these wavenumbers with the new peaks arising in the spectra of the MePhc after treatment with formic acid will allow a better understanding of the mechanism of the complexation.

The comparison of the frequencies of the peaks before and after exposure to formic acid vapor are shown in Table 2. Note that drastic changes take place in the case of ZnPhc and MgPhc, while the effects are less numerous for FePhc. Furthermore, in the case of ZnPhc and MgPhc, when layers of the β form of the phthalocyanines were exposed to formic acid vapors, the complexation was accompanied by a $\beta \rightarrow \alpha$ polymorphic transformation.

Between 3100 and 3300 cm^{-1} , the spectra of ZnPhc and MgPhc display new peaks. These peaks are probably due to a N-H vibration. This may mean that formic acid is attached to these phthalocyanines under a dissociated form: the proton being bound to a nitrogen atom, the remaining formate ion being attached to the central metal ion. This agrees with the work of SIDOROV and TERENIN [9].

The formate ion, HCOO^- , displays an intense

asymmetrical vibration band between 1550 and 1610 cm^{-1} and a symmetrical vibration band of a lower intensity around 1400 cm^{-1} . Between 1700 and 1400 cm^{-1} , a band can be found in the spectrum of ZnPhc at 1598 cm^{-1} , which can be assigned to an asymmetrical vibration of HCOO^- . In the spectrum of MgPhc, the same vibration could create the peak at the same wavenumber, as well as the shoulder at 1590 cm^{-1} . There is a peak at 1580 – 1590 cm^{-1} in the spectrum of FePhc, but since there is no corresponding N-H vibration band, it has to be concluded that the amount of formic acid adsorbed under a dissociated form is very small. SIDOROV and TERENIN [9] have assigned the peak at 1436 cm^{-1} in the spectrum of MgPhc to the symmetrical vibration of COO^- . This peak is found at 1439 cm^{-1} in our spectrum of ZnPhc. A new peak around 1725 cm^{-1} can be found in the spectra of the three phthalocyanines. From the spectrum of formic acid, this peak can be assigned to a C=O vibration in the undissociated formic acid molecule. Other changes in this region will be considered later in this paper.

Between 1400 and 1200 cm^{-1} , new peaks appear at 1367 and 1379 cm^{-1} in the spectra of FePhc and MgPhc, respectively. A peak appears at 1396 cm^{-1} in the spectrum of ZnPhc. The corresponding peaks exist in the spectrum of formic acid as well as for sodium formate and calcium formate. The fact that these peaks are not too much shifted for MgPhc and FePhc shows that the formic acid molecules are not too strongly bound to the phthalocyanines. The connection seems to be tighter for ZnPhc.

Between 1200 and 1000 cm^{-1} , region in which C-H in-plane bending modes can be observed, very few changes can be seen. Beside a peak around 1080 cm^{-1} which can be assigned to formic acid, only minor structural changes are found. They can be assigned to a reduction in the symmetry of the phthalocyanines upon complexation with formic acid.

Between 1000 and 700 cm^{-1} , several changes occur for ZnPhc and MgPhc. The spectrum of FePhc is nearly unmodified. The peak around 800 cm^{-1} , which has earlier been assigned to a metal-nitrogen vibration, disappears after treatment with formic acid. Noteworthy is the fact that this peak could be observed in our spectrum of MgPhc before treatment, contrary to what had been previously reported [10]. It may be believed that a proton is attached to a nitrogen atom, thus reducing its interaction with the central metal ion. A new peak arises at 717 cm^{-1} for FePhc and at 676 cm^{-1} for MgPhc. A peak at 678 cm^{-1} is shifted at 676 cm^{-1} for ZnPhc. The corresponding peak can be found as a broad band in the spectrum of formic acid around 667 cm^{-1} .

No serious changes can be found in the spectra of ZnPhc and MgPhc below 700 cm^{-1} . In the case of FePhc, the quality of the layers became so poor

Table 1. Infrared spectra of formic acid, sodium formate and calcium formate. The assignments of the peaks have been given whenever available (cm^{-1})

HCOOH	Na^+HCOO^-	$\text{Ca}^{++}(\text{HCOO}^-)_2$	assignment
3125 (br)			ν_{OH} , H-bonded
2959 (sh)	2924	2924	
	2857	2857	
	2717		
1754	1557	1557	$\nu_{\text{C=O}}$, dimer
	1460	1460	ν_{COO^-} , asym.
		1404	ν_{COO^-} , sym.
1451	1361	1361	
1190			dimer
		801	
	772	752	
667 (br)			

Table 2. Compared wavenumbers of the i.r. peaks of FePhc, ZnPhc and MgPhc in their α modification before and after treatment with formic acid vapor

N°	FePhc		ZnPhc		MgPhc	
	before	after	before	after	before	after
			--	3500-3150 (H)	--	3275 (NH)
	--	1725 (H)	--	1770-1710 (H)	--	1772 (w)
	1697	1640, 1655			1649	1724 (m, br) H
32	1611	1606	1611	1630 (sh)	1606	1644 (sh)
31	1590 (w)	1590-1590 (Na, Ca)	1554	1607 doublet		1607 doublet
30	1495	--	1495, 1476 (sh)	1595 (Ca, Na)		1598 (Ca, Na)
28	1468 (m)	1465 (w)	1455	1554 (sh)	1479	1590 (sh)
27	1423	1420	1410	1519	1451	1496
		1367 (H)	--	1498 (sh)	--	1481
26	1305	--	--	1469 (Na, Ca)	1439 (Ca)	1467 (Na, Ca)
	1262, 1267	1250, 1260	1254	1439 (Ca)	--	1454
21	1165 (m)	1167, 1163 (w)	1166 (sh), 1186	1411	--	1436 (Ca)
20	1119	1117	1115	1396 (sh) (Na, Ca)	--	1379 (sh) (Na, Ca)
18	1087	--	1089	--	1361	1371
17	1070	1079 (H)	1062	1306 (H, Na, Ca)	1327	1360 (sh)
15, 14	1000	--	1002	1254	1282	1325
13	910 (w)	903 (m)	948	1265 (sh)	1219 (w)	1302 (H, Na, Ca)
11			941	1199 (sh), 1186	--	1255
10	804	798	887	1170	--	1220 (sh)
8	775-770	750	863	1139 (sh)	--	1211 (w)
6	754	752	798	1123 (sh)	1163	1200 (sh)
5	726 (sh), 722	726	775 (sh)	1114	--	1169 doublet
	--	717	766 (s)	1102	--	1160
4			750	1058	--	1139 (w)
3			692	1053 (H)	1082	1115
2			678	1053 (H)	1058	1098, 1090
1			637	1058	1002 (w)	1079 (H)
			571	947 (br)	--	1057
			500	--	--	1004 (m)
				591	--	889
				555	--	
				570	570	871
				795	795	--
				771	771	774 (sh)
				--	--	759
				749	--	
				737	--	733 (sh)
				717	722	720
				701	--	703 (sh)
				--	--	676 (H)
				676	--	
				633	638	637
				556	--	615 (sh)
				569	571	569
				498	502	500
					431	428 (sh)

Peaks 32-23: ν_{CN} , ν_{CC} ; 21, 20 and 17: β_{CH} ; 18: ν_{CN} ; 11 and 5: γ_{CH} ; 13 and 10: ν_{Me-N} ; 4-1: Φ_{CC} .

after treatment that no measurement or conclusion could be drawn from the spectra. It may be noted that as a whole, the layers deposited on silicon plates behaved very poorly and were easily destroyed with oven treatment.

The treatments with formic acid were completely irreversible for ZnPhc and MgPhc. That is to say that heating the layers at 150°C and 0.1 torr did not remove the adsorbed formic acid. Heating the layers at a higher temperature finally destroyed them.

However, many changes remain unexplained, especially for MgPhc and ZnPhc: peaks at 1469,

1306 and 701 cm^{-1} for ZnPhc and 1469, 1436, 1302 and 720 cm^{-1} for MgPhc. SIDOROV and TERENIN [9] had found similar peaks in the spectrum of MgPhc after treatment with acetic acid vapor or gaseous HCl. They assigned the changes to an adsorption of a proton to the non-pyrrolic nitrogen atoms. This could explain a reduction of the symmetry of the phthalocyanine molecules after complexation and justify the appearance of those new peaks. Furthermore, new peaks at 1498 and 1519 cm^{-1} can be observed in the spectrum of ZnPhc which could well be due to combined vibrations or overtones of lower vibration

frequencies. Other changes cannot be explained in terms of adsorption of formic acid and it has to be assumed that they are due to profound modifications of the structure of the layer.

From the above, it may be concluded that formic acid is adsorbed mainly as a dissociated molecule on MgPbc and ZnPbc. However, it is not so tightly bound on FePbc. The fairly good reversibility of the adsorption on the latter phthalocyanine verifies this point. It may also be noted that undissociated formic acid is also present on ZnPbc and MgPbc.

RESULTS IN SOLUTION

For solubility reasons, it has only been possible to study the complexation of FePbc with formic acid in carbon tetrachloride solutions. Iron phthalocyanine is soluble in formic acid, giving a deep-purple solution which readily decomposes in the presence of oxygen [6]. In CCl_4 , small amounts of formic acid do not promote any change of the visible spectrum of FePbc. This is most likely due to the poor solubility of HCOOH in CCl_4 . However, it may be noted that water, which has an even poorer solubility in CCl_4 , does have a marked effect on FePbc. One may then think that CCl_4 has a very low dielectric constant and thus does not allow any ionic dissociation of HCOOH . HCOOH can even be present in the solution as aggregates which cannot interact with FePbc.

DISCUSSION

As was shown above, formic acid does not have the same complexing behavior on the three phthalocyanines. Zinc and magnesium phthalocyanines adsorb HCOOH mainly as a dissociated molecule, while FePbc adsorbs HCOOH as a non-dissociated molecule.

In the spectra of ZnPbc and MgPbc, the typical vibrations of N-H bonds are found, which indicates that a proton has been transferred to one of the nitrogen atoms. The asymmetric vibration of the formate ion at 1600 cm^{-1} and the shift or disappearance of the metal-ligand vibration at 800 cm^{-1} (for ZnPbc and MgPbc) are also observed and indicate the connection of a formate ion to the central metal atom. It was not possible to determine which nitrogen atom binds a proton.

It was also clear from the spectra that for the three phthalocyanines, the adsorption took place on the α modification. If the β modification was exposed to HCOOH vapor, the adsorption was accompanied by a $\beta \rightarrow \alpha$ transformation. In this case, the complexation with FePbc was much slower.

In the case of FePbc, the C=O vibration band at 1725 cm^{-1} , an O-H in-plane bending mode combined to a C=O vibration (at 1367 cm^{-1}) as well as the absence of N-H vibration bands, show that HCOOH is adsorbed as a non dissociated molecule. MILLIKAN and PITZER [11] have shown the

existence of a peak at 1205 cm^{-1} , which they assigned to a dimeric form of formic acid. Since this peak does not appear in our spectrum of FePbc after treatment with formic acid, it may be concluded that only monomeric formic acid adsorbs on FePbc. This is consistent with our results in CCl_4 solutions.

The present results seem to agree with previous studies, even though some of them were contradictory. HANKE [3] and ROSSWURM [4] have concluded that the adsorption mode did not depend on the central metal ion. Hanke published later two other papers in which he showed the difference between MnPbc and ZnPbc, for which Mn(III) ($\text{HCOO}^- \cdot \text{Pbc} \cdot \text{HCOOH}$) and $\text{Zn} \cdot (\text{HCOOH}) \cdot \text{Pbc}$ were obtained, respectively [5, 6]. According to these studies, the difference of behavior was based on the influence of the electronegativity of the central metal ion on the activation energy of the adsorption reaction. On the same basis, TANAKA *et al.* [7] concluded that formic acid adsorbs as a dissociated molecule on MgPbc and as a non-dissociated molecule on FePbc, the difference in behavior being related to a higher activation energy for FePbc. SIDOROV and TERENIN [9] had observed the same mechanism for MgPbc when treated with vapors of acetic acid. The most recent study, by KAWAI *et al.* [8] in 1976 shows that the absorption is made under a dissociated form on FePbc, MgPbc and CoPbc. However, this conclusion is drawn mainly from a literature survey, but a reference to TANAKA *et al.*'s study is misquoted and leads to a conclusion that disagrees with TANAKA *et al.*'s experimental result. KAWAI *et al.*'s study may thus be considered of a minor importance.

Other acids do adsorb on phthalocyanines. Acetic acid combines to MgPbc, ZnPbc, CuPbc and H_2Pbc [9], as HCl only adsorbs on MgPbc and ZnPbc as well as FePbc with which it forms a complex, $\text{FePbc} \cdot (\text{HCl})$. This compound has three weakly bound HCl molecules and the stable product is $\text{FePbc} \cdot \text{HCl}$.

In previous studies, several assumptions were made on which nitrogen atom the proton from HCOOH was transferred to. SIDOROV and TERENIN suggest an adsorption on both the pyrrolic and non-pyrrolic N-atoms for HCl [9]. According to that work, only the non-pyrrolic (aza-) nitrogens are involved in the case of the complexation with acetic acid. It seems however that acetic acid can also transfer a proton to a pyrrolic nitrogen, but the reaction is much slower. The present work is thus in good agreement with HANKE and GUTSCHICK's for ZnPbc (6) and TANAKA *et al.*'s [7] for FePbc and MgPbc.

An interpretation can be obtained from a study of the electronic structure of the central ions.

CuPbc

CuPbc, which does not show any interaction

with formic acid has the electronic structure: $\{\text{Ne}\} 3s^2 3p^6 3d^9$ for Cu^{2+} . The hybridization in a square-planar symmetry is dsp^2 and can be represented as shown in Fig. 4. There is one single electron on the $4p_z$ orbital and therefore no complexation is possible. The same reasoning also applies to H_2Pbc .

MgPbc, ZnPbc

Both Mg^{2+} and Zn^{2+} have a closed shell structure which explains the similarity of their ability to form complexes. The binding of these ions into

phthalocyanine rings involves the hybridization sp^2d of the third and fourth orbitals respectively (Fig. 4). Complexation with formic acid is made via a proton transfer to one of the pyrrolic nitrogens which in fact removes an electron from the proposed electronic structure. The remaining formate ion can thus share one electron with the central metal ion.

FePbc

The electronic structure is shown at the bottom

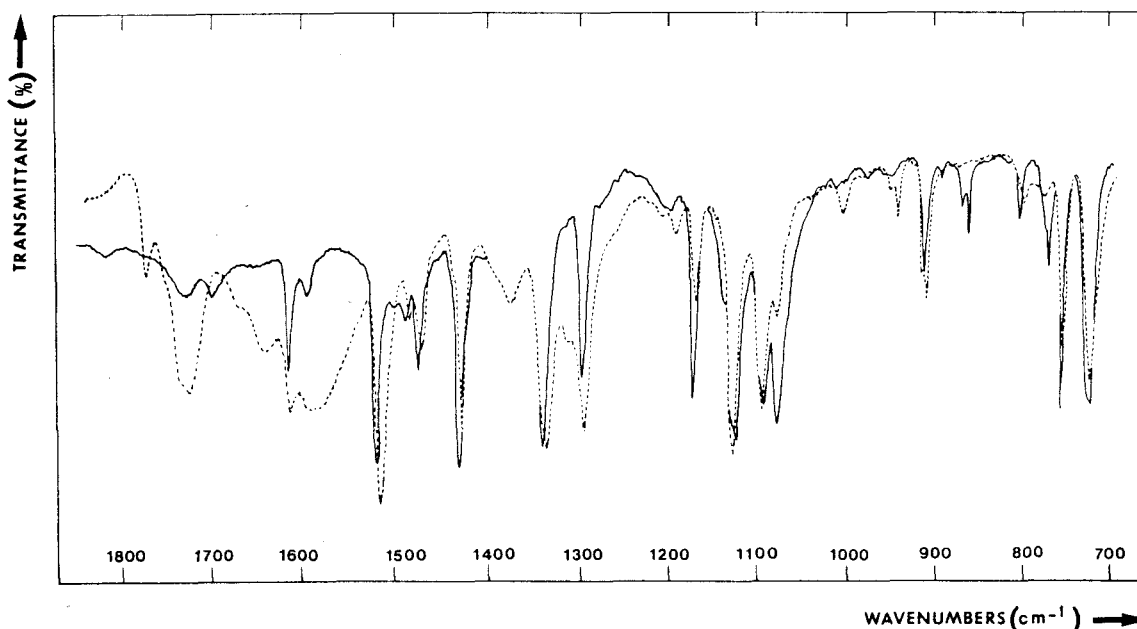


Fig. 1. Infrared spectrum of α -FePbc before (—) and after (---) treatment with formic acid vapor.

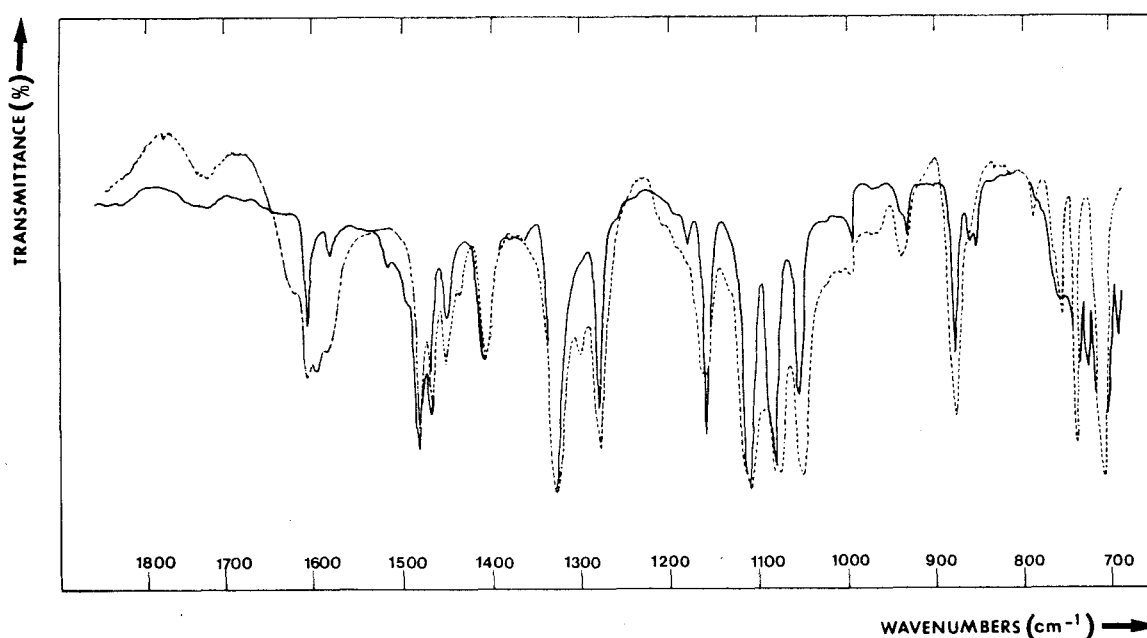


Fig. 2. Infrared spectrum of α -ZnPbc before (—) and after (---) treatment with formic acid vapor.

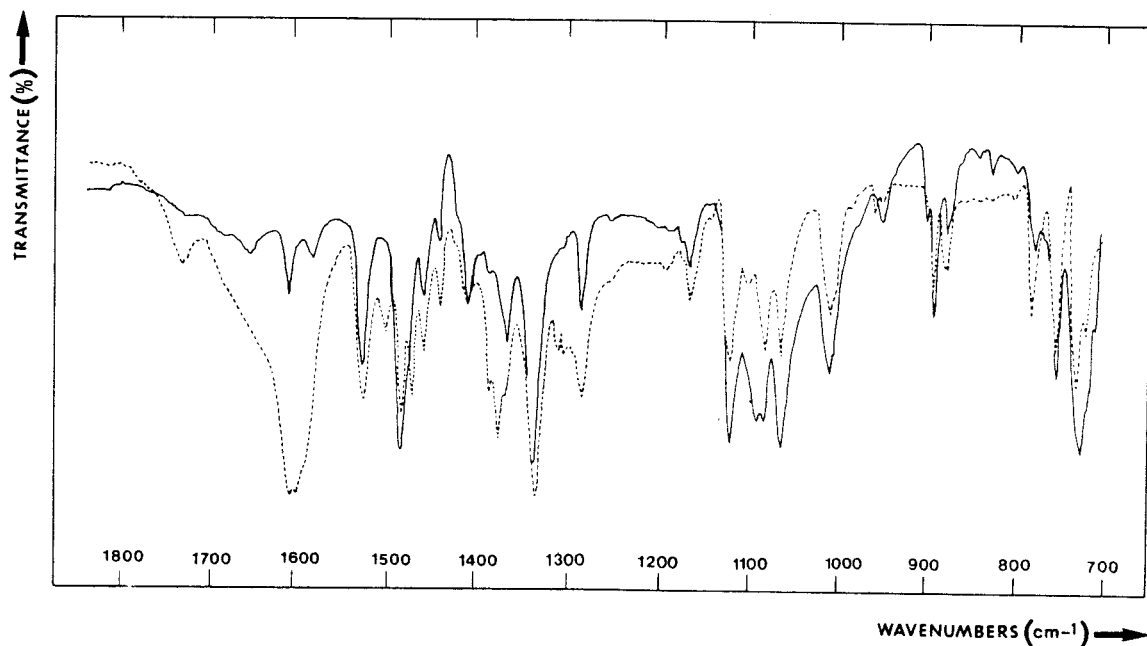


Fig. 3. Infrared spectrum of α -MgPbc before (—) and after (---) treatment with formic acid vapor.

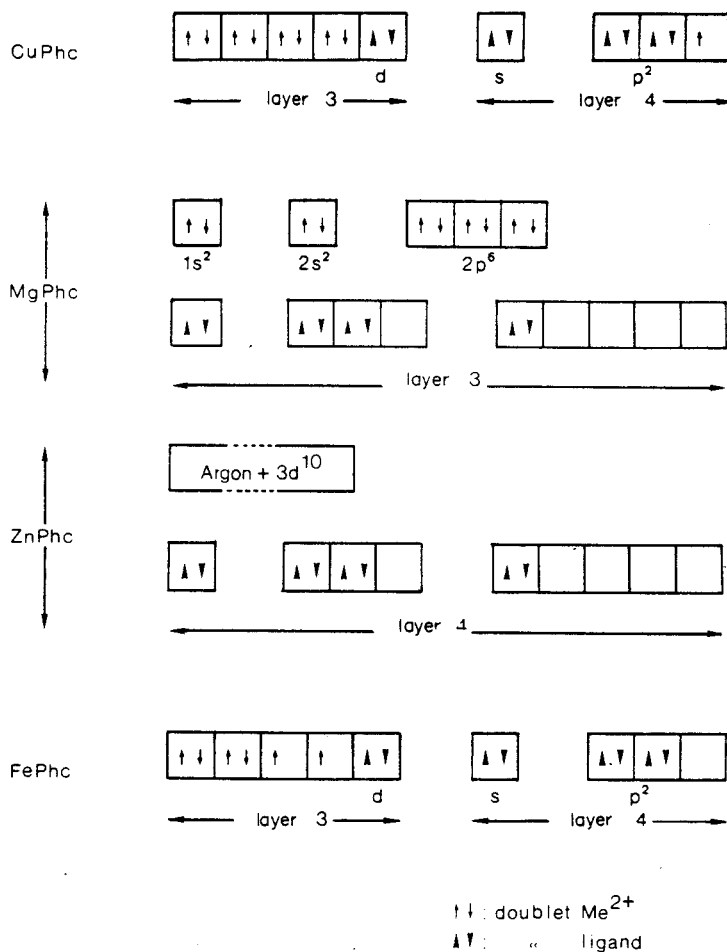


Fig. 4. Electronic structures of Cu, Mg, Zn and Fe phthalocyanines.





of Fig. 4. The $4p_z$ orbital is not hybridized and is vacant. The energies of the metal and of the ring orbitals being of the same order of magnitude [13], the metal–nitrogen bond is very strong and the transfer of a proton to a pyrrolic nitrogen is not possible. There is only physisorption of formic acid involving the lone pairs of the C=O group. These pairs are probably transferred to the $4p_z$ orbital of Fe^{2+} .

One may also consider an interpretation of the complexing ability of FePhc, MgPhc and ZnPhc based on the electronic densities. Table 3, built with data from MATHUR and SINGH [12], gives the electronic densities for the central metal ions, the pyrrolic nitrogens and the aza- or non-pyrrolic nitrogens of ZnPhc, MgPhc and CuPhc. Zn^{2+} , Fe^{2+} and Cu^{2+} have nearly the same π -electron densities on their nitrogens. The difference in their complexing ability can only be explained by the difference in π -electron density on the metal ion. Since binding on the metallic site involves donation of a lone pair from the ligand, it is clear that a high electron density on the central ion (e.g. CuPhc) will prevent the formation of a dative bond. This accounts for the complexing behavior of ZnPhc and FePhc towards nitrogenic bases like pyridine [2], as well as towards formic acid (this work), while no complexes are formed with CuPhc. The difference of complexing behavior of ZnPhc and FePhc towards formic acid can be explained by the electron density on the pyrrolic nitrogens. Obviously, a higher π -electron density (ZnPhc) will favor the formation of a N–H⁺ bond. The remaining formate ion will then attach itself to the central metal ion.

Similar data are unfortunately not available for MgPhc. However, it can reasonably be assumed that the behavior of this latter phthalocyanine towards formic acid can be directly compared to ZnPhc (Fig. 4). In the case of the complexation with a nitrogenic base, the transfer of a lone pair to the third electron shell is required. The much higher energy level of that shell compared to the second electron shell allows to predict a very small overlap of the orbitals of MgPhc and the given nitrogenic base. The complexation is not energetically favorable for MgPhc, as for ZnPhc. This is consistent with previously published results [2].

Table 3. π -Electron densities on the aza-nitrogens, on the pyrrolic nitrogens and on the central metal ions for FePhc, ZnPhc and CuPhc

	FePhc	ZnPhc	CuPhc
	1.115	1.05	1.09
	1.125	1.215	1.11
METAL	5.56	5.53	5.50

Acknowledgements—This work has been supported by CNRS (Centre national de la recherche scientifique) and NFR (Naturvetenskapliga Forsknings-Rådet) through the French–Swedish program on the storage of solar energy. The help of Mr SUNE MALMGREN for the thermal treatments is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] B. STYMNE, F. X. SAUVAGE, G. WETTERMARK, *Spectrochim. Acta* **35A**, 1195 (1979).
- [2] B. STYMNE, F. X. SAUVAGE, G. WETTERMARK, *Spectrochim. Acta* **36A**, 397 (1980).
- [3] W. HANKE, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **343**, 121 (1966).
- [4] H. ROSSWURM, R. HAEVECKER, A. DOIWA, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **350**, 1 (1967).
- [5] W. HANKE, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **355**, 160 (1967).
- [6] W. HANKE and D. GUTSCHICK, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **366**, 201 (1969).
- [7] S. TANAKA, T. ONISHI and K. TAMARU, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2557 (1968).
- [8] T. KAWAI, M. SOMA, Y. MATSUMOTO, T. ONISHI and K. TAMARU, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 378 (1976).
- [9] A. N. SIDOROV and A. N. TERENIN, *Opt. Spektrosk.* **11**, 325, 175 (1961).
- [10] A. N. SIDOROV and I. P. KOTLYAR, *Opt. Spektrosk.* **11**, 175, 92 (1961).
- [11] R. C. MILLIKAN and K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.* **27**, 1305 (1957).
- [12] S. C. MATHUR and JAI-SINGH, *Int. J. Quant. Chem.*, **6**, 57, 747 (1972).
- [13] R. TAUBE, *Z. Chem.* **6**, 8 (1966); *Pure Appl. Chem.* **38**, 427 (1974).

4. Tableau récapitulatif des résultats

	MaPhc	ZnPhc	FePhc	MnPhc	CuPhc	H ₂ Phc
EAU	adsorption		* solide :			
	liaison H	rien	rien	rien	rien	rien
	sur azote		* solution :			
	N...H-O-H		Fe...O-H			
ETHANOL	adsorption					
	liaison H	rien	rien	rien	rien	rien
	sur azote					
	N...H-O-H					
PHENOL	adsorption					
	liaison H	physiorption	rien	adsorption	rien	rien
	sur azote					
	N...H-O-H					
PYRIDINE	physiorption					
		adsorption	* solide :	adsorption		rien
			Fe...N	(voir	rien	
		N...Zn...N	Fe...N	discussion)		
ACIDE FORMIQUE	adsorption	adsorption	N...Fe...N	adsorption		
	* H-COOH	* H-COOH	Physiorption	* H-COOH	rien	rien
	* H(+) COO(-)	* H(+) COO(-)	* H-COOH	(voir		
			* H-COOH	discussion)		

5. Discussion

L'étude présentée ci-dessus montre clairement les différences de comportement entre les six phthalocyanines considérées.

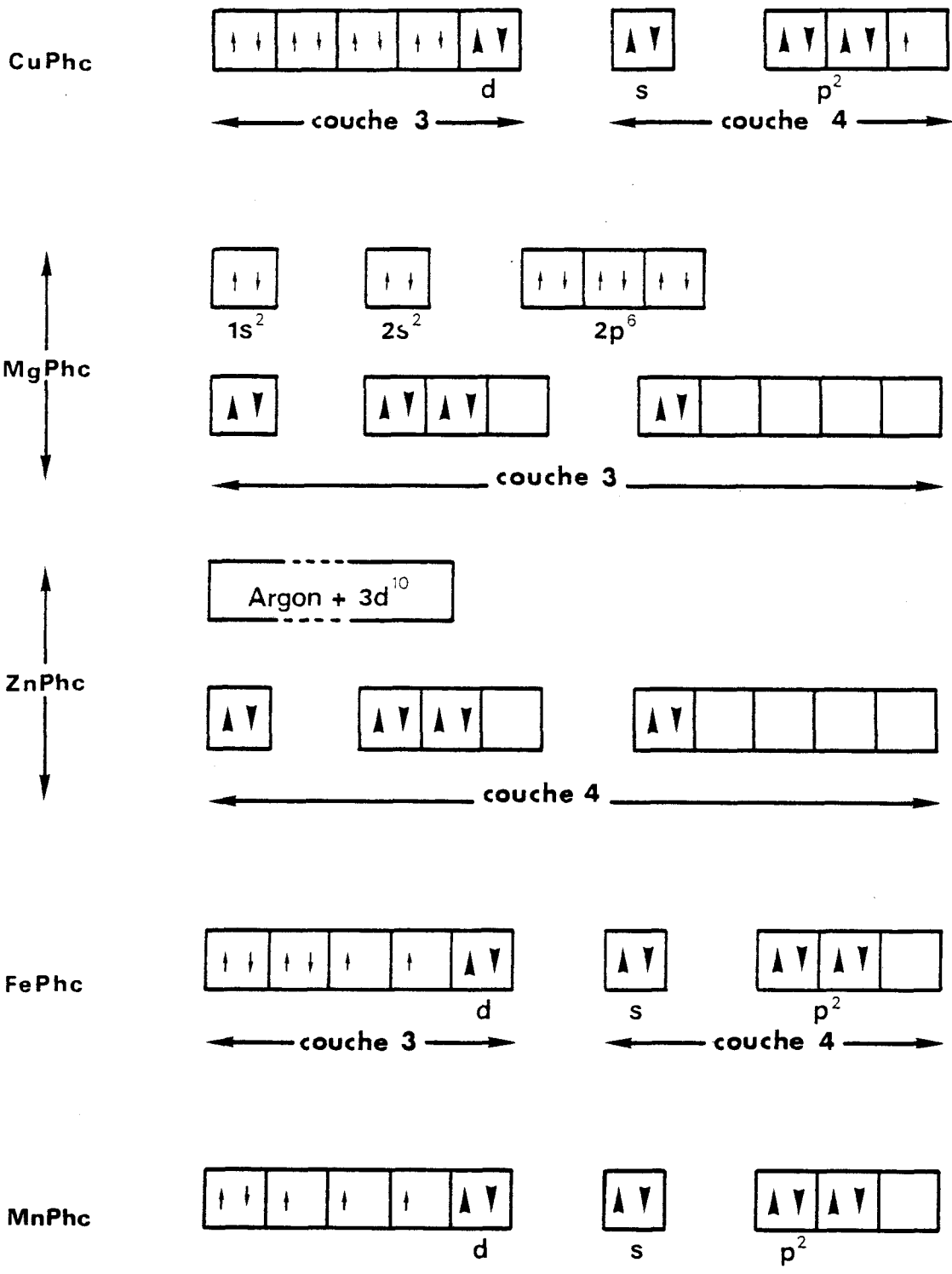
Tout d'abord, la phthalocyanine démétaillée ne présente aucune affinité avec les agents complexants retenus. Ceci confirme l'importance capitale de l'ion métallique central dans les processus d'adsorption.

L'interprétation des résultats obtenus peut être réalisée de deux manières différentes : (1) une explication basée sur la structure électronique de l'ion métallique central que nous appellerons modèle des cases de valence, et (2) une modélisation utilisant la théorie des orbitales moléculaires de Hückel pour les systèmes contenant des électrons π délocalisés. Cette dernière méthode permet de calculer les densités électroniques locales sur les divers atomes. Il est à noter tout de suite que ces deux modèles donnent des résultats cohérents entre eux.

a. Modèle de valence

Ce type de modèle est particulièrement simple, mais il permet malgré cela de justifier la plupart des résultats obtenus. La figure 12 reprend la structure électronique de toutes les phthalocyanines métallées étudiées.

On y voit tout d'abord clairement pourquoi la phthalocyanine de cuivre est inerte vis-à-vis de la complexation. L'électron célibataire de la sous-couche 4p permet par contre un appariement de CuPhc avec une autre molécule. Ceci correspond en fait à une transformation $\alpha \rightarrow \beta$, qui, dans le cas de CuPhc, est particulièrement aisée à une température relativement basse (150°C). Il est à noter pour mémoire que CuPhc peut être dissoute dans H_2SO_4 concentré chaud, en présence d'oxygène, pendant plusieurs heures,



↑↑ : doublet Me^{2+}
 ↑↓ : « ligand



figure 12 : structure électronique des MePhc - cases de valence

sans que l'on observe de dégradation de la molécule. Cette structure électronique "bloquée" de CuPhc, c'est-à-dire ne permettant pas de complexation, est à rapprocher de H_2Phc , pour laquelle on a le même comportement, parce qu'il n'y a pas non plus d'orbitales métalliques libres pour la complexation.

L'eau, l'éthanol et le phénol forment des complexes avec la phthalocyanine de magnésium. Avec l'eau et le phénol, l'adsorption se fait par liaison hydrogène avec l'un des azotes de MgPhc. Avec l'éthanol, ce mécanisme est également probable, bien que les données spectrales n'en apportent pas de preuve flagrante. L'ion magnésium (II) est de petite taille ($\varnothing = 1.30 \text{ \AA}$) et n'est par conséquent que peu solidement maintenu au centre du ligand ($\varnothing = 3.6 \text{ \AA}$). La MgPhc est d'ailleurs très facile à démétaller, par traitement acide à froid. Les liaisons $N \text{ --- } Mg^{2+}$ sont donc assez faibles et permettent à l'atome d'azote d'engager partiellement son doublet libre dans une liaison hydrogène :



Avec l'acide formique, c'est le même mécanisme qui est mis en jeu, mais avec ionisation, cette fois, le proton se liant à un azote et l'ion formate à l'ion métallique central. Il est intéressant de noter que l'adsorption d'eau peut se faire également au niveau des azotes non pyrroliques qui, eux aussi, possèdent un doublet électronique non partagé pouvant s'engager dans une liaison hydrogène. Les données spectrales ne s'y opposent pas, mais la modification d'un pic attribué à une liaison $Me^{2+} \text{ --- } N$ semble indiquer que c'est bien un azote pyrrolique qui est mis en jeu dans l'adsorption.

La similitude des types de structure électronique des couches externes de Mg et Zn permettrait de penser que le comportement des deux

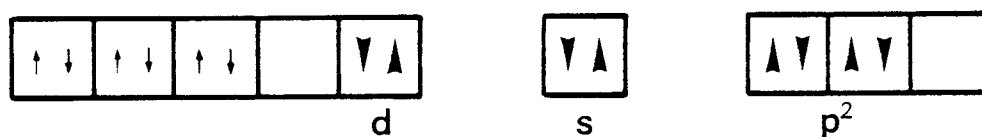
phthalocyanines correspondantes devrait être semblable vis-à-vis de la complexation. Ce n'est pas le cas. En fait, Zn^{2+} est plus solidement lié aux azotes pyrroliques (ion plus gros - $\emptyset = 1.66 \text{ \AA}$ - que Mg^{2+} , et liaison au ligand par les orbitales 4s, 4p et 4d) qui, par conséquent, ne peuvent s'engager dans des liaisons hydrogène avec des molécules à groupement hydroxyle. Seul le phénol présente une physisorption sur α -ZnPbc, mais à ce niveau, on ne peut pas parler de liaison de type chimique et les orbitales moléculaires n'ont pas de rôle marqué. On obtient le même effet, pour les mêmes raisons, avec α -MnPbc.

Par contre, avec l'acide formique, l'adsorption très forte sous forme ionisée (H^+ , $HCOO^-$) rapproche MgPbc et ZnPbc. Dans ce cas, il est clair que la force de cet agent complexant permet de fragiliser les liaisons $Zn^{2+} \text{ --- N}$, les atomes reprenant ainsi leur caractère atomique individuel propre. L'effet est le même avec α -MnPbc. Pour MgPbc, ZnPbc et MnPbc, l'adsorption de l'ion formate se fait sur l'ion métallique central par l'intermédiaire de l'orbitale libre d_z^2 , c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la phthalocyanine. FePbc adsorbe l'acide formique sous forme non dissociée. Il s'agit cependant d'une liaison assez forte pour créer des modifications importantes du spectre IR. Là encore, il semble évident que l'adsorption doit se faire par l'intermédiaire de l'orbitale libre d_z^2 .

Le mécanisme d'adsorption de la pyridine est beaucoup plus simple. Dans tous les cas, sauf avec MgPbc, il y a complexation à l'ion métallique central par cession du doublet libre de l'azote pyridinique à l'orbitale vacante d_z^2 . Avec ZnPbc, il y a de plus adsorption de deux molécules de pyridine par molécule de phthalocyanine, probablement par cession du doublet de la deuxième pyridine à l'orbitale libre p_z .

L'absence de véritable complexation de la pyridine sur MgPhc pose un problème. Nous devons reconnaître ici que le modèle de cases de valence est insuffisant pour donner une explication satisfaisante à ce sujet. De même, il n'est pas possible de prouver à priori que la complexation de MnPhc avec l'acide formique et la pyridine implique un degré d'oxydation +III du Mn après adsorption. Nous verrons plus loin que la théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer ces deux derniers points.

Pour clarifier la compréhension des effets observés en solution, il faut noter que la spectroscopie UV-visible nous a permis d'étudier la cinétique des réactions de complexation. Ceci n'était pas possible pour des raisons pratiques sur les couches minces étudiées par spectroscopie IR. Le comportement de FePhc en solution dans CCl_4 est notablement différent de celui des couches minces. La complexation en deux temps de FePhc avec la pyridine implique, pour la seconde complexation, une hybridation différente de la sous-couche 3d :



Ceci explique la lenteur de cette deuxième étape. D'autre part, en notant que ce réarrangement ne se fait pas à l'état solide, il semble raisonnable de suggérer que la formation du complexe 1-2 se fait par recombinaison de deux molécules du complexe 1-1 selon la réaction $2 \text{FePhc.Py} \longrightarrow \text{FePhc} + \text{FePhc.Py}_2$. Il est même possible que le complexe 1-1 existe en solution à l'état de dimère.

Avec H_2O , il y a par contre désaccord entre les résultats en couches minces et en solution. Les spectres UV-visible montrent clairement, par analogie avec l'effet observé avec la pyridine, que la complexation de l'eau se fait par liaison à l'ion Fe^{2+} par les doublets libres de l'oxygène de l'eau. Il est surprenant de constater que cette complexation ne se fait pas à l'état solide. Remarquons toutefois que l'effet observé avec l'eau est de faible amplitude, en particulier par comparaison avec la pyridine. Il est donc possible qu'une adsorption très faible se produise quand même à l'état solide, mais ne soit pas observable expérimentalement.

b. Théorie des orbitales moléculaires.

L'utilisation des règles de remplissage des niveaux électroniques de l'atome central nous a permis d'interpréter un bon nombre de résultats expérimentaux. La simplicité de la méthode ne permet pas cependant de distinguer les propriétés de complexation de phthalocyanines dont les ions métalliques ont des structures voisines.

Le ligand phthalocyanine contient 18 électrons π en résonance et il semble évident que la théorie des orbitales moléculaires de Hückel doit apporter des éléments intéressants en introduisant les niveaux énergétiques du ligand et ceux du complexe métallé.

Dans une première approche, Basu (26) a traité le système des 18 électrons π , mais sans tenir compte de l'influence de l'atome central. Ces premiers calculs ont permis de prédire les transitions du spectre optique et aussi de définir les valeurs des intégrales de recouvrement. Ce traitement était assez satisfaisant étant donné que les spectres optiques des diverses phthalocyanines de symétrie D_{4h} se ressemblent très fort. Ce résultat ne permet cependant pas d'expliquer les différentes propriétés de complexation.

Des calculs plus élaborés mettant en jeu les niveaux énergétiques de l'atome central ont été réalisés par Taube (29). Dans ces travaux, les propriétés expérimentales à décrire (susceptibilité magnétique et spectroscopie Mössbauer) dépendaient fortement de la nature de l'ion central. La position relative des orbitales de l'ion métallique central dans le champ plan carré du ligand aide à prédire les différences de propriétés de complexation avec des molécules qui ne peuvent s'approcher que perpendiculairement au plan de la molécule.

Taube a montré que l'énergie des orbitales de Fe^{2+} et du ligand Phc sont du même ordre de grandeur. Ceci explique la solidité des liaisons $Fe^{2+} \text{---} N$ et donc pourquoi l'acide formique ne peut s'adsorber que sous

forme non dissociée sur cette phthalocyanine, contrairement à MgPhc, MnPhc et ZnPhc.

En ce qui concerne MnPhc, les résultats expérimentaux n'ont pas permis de montrer l'état d'oxydation du manganèse dans les complexes formés. Il faut noter qu'avec Mn^{2+} au centre des complexes, les électrons de l'agent complexant (HCOOH, pyridine) doivent occuper les orbitales $2a_{1g}$ et $7e_g$ qui sont antiliantes, d'après les calculs cités plus haut (29). Par contre, avec Mn^{3+} , la structure du complexe serait beaucoup plus stable (b_{2g} , $6e_g$, $2a_{1g}$). Ceci montre clairement que l'ambiguïté expérimentale sur le degré d'oxydation de Mn est levée : Mn doit être, pour des raisons énergétiques, sous la forme +III.

Des calculs plus précis ont permis à Mathur et Singh (33) de calculer non seulement les niveaux énergétiques mais aussi la valeur des densités électroniques sur chacun des atomes de la molécule et en particulier sur les azotes pyrroliques et sur les azotes en position aza (non pyrroliques).

Ces calculs montrent que la densité d'électrons π sur le cuivre dans CuPhc est beaucoup plus élevée que pour d'autres MePhc, comme FePhc et ZnPhc. Ceci explique clairement la non-réactivité de CuPhc : dans cette phthalocyanine l'ion Cu^{2+} a un effet répulsif sur tous les donneurs d'électrons.

D'autre part, pour FePhc, la faible densité d'électrons π sur les azotes pyrroliques explique la plus grande difficulté de formation d'une liaison $N-H^+$ lors de la complexation avec l'acide formique qui s'adsorbe bien, mais sans ionisation.

Il n'existe pas de données qui permettent d'expliquer par la mécanique quantique la différence de complexation entre MgPhc et ZnPhc avec la pyridine. La structure électronique de Mg et Zn est très voisine, ce qui

semblerait impliquer la similitude de propriétés des complexes. Si l'on compare les propriétés atomiques de Mg et Zn, cette supposition est correcte, par exemple leurs énergies d'ionisation sont voisines. Par contre, les potentiels de réduction de Mg^{2+} (-2.37 V) et de Zn^{2+} (-0.76 V) sont très différents. Or, la complexation par la pyridine correspond bien à une réduction du degré d'oxydation de l'ion métallique central. Avec Mg^{2+} , cette réduction sera donc moins facile qu'avec Zn^{2+} . Ceci explique la simple physisorption de la pyridine que l'on observe avec MgPhc, alors qu'avec ZnPhc, l'adsorption est beaucoup plus forte.

Nous voyons donc que l'interprétation de la complexation des phthalocyanines est en général très simple, tout en demandant une analyse fine et cohérente des données spectrales. Par contre, la justification des résultats demande très souvent la confrontation de plusieurs modèles théoriques. Il est remarquable de noter que de simples considérations sur la structure électronique de l'ion central nous ont permis d'expliquer la grande majorité de nos données expérimentales. Il est cependant très net que certains effets de complexation sont impossibles à expliquer de cette manière. La conclusion marquante de cette discussion est sans doute qu'il est inexact de vouloir considérer les orbitales moléculaires des phthalocyanines comme une simple superposition des orbitales atomiques du métal central et du ligand. La réalité est plus complexe : tout le système d'électrons π est en résonance et les électrons du métal central perdent, dans les molécules de phthalocyanines, leur caractère propre. Ceci est sans doute à l'origine de certaines difficultés rencontrées dans quelques points de la discussion.

6. Conclusion

La sélection des phthalocyanines étudiées était relativement arbitraire. Cependant le choix de MgPhc s'imposait à cause de la chlorophylle-a dont l'ion métallique central est Mg^{2+} . Le rôle du manganèse dans le photosystème II de la photosynthèse nous avait amené à retenir MnPhc. Le choix de ZnPhc se justifiait d'une part par sa structure électronique à couches remplies et d'autre part par des études préliminaires photoélectrochimiques. Nous avons également retenu FePhc à cause de molécules d'intérêt biologique contenant du fer (l'hémoglobine, par exemple). La très grande stabilité de CuPhc, ainsi que son importance industrielle, nous ont conduit à étudier cette phthalocyanine. Enfin, H_2Phc , dont nous soupçonnions au départ l'inactivité, nous a servi de référence de non complexation.

Nous avons ainsi rendu notre sélection la plus éclectique possible tout en restant dans des limites raisonnables, compte-tenu de la vaste gamme de phthalocyanines disponibles.

En ce qui concerne les agents complexants, nous avons retenu donneurs et accepteurs potentiels d'électrons et nous avons ainsi obtenu de nombreux résultats très positifs quant à la compréhension du comportement des phthalocyanines mises à leur contact.

Cette étude nous a donc permis de clarifier un tableau un peu flou. L'étude de la bibliographie nous a en effet révélé des lacunes dans ce domaine et parfois même des incohérences entre les résultats obtenus par certains auteurs. Il est clair que notre étude nous a permis de confirmer beaucoup d'aspects marquants dans ce domaine et d'y apporter de nombreuses données nouvelles.

A ce point de notre étude, il semble intéressant d'établir une sorte de classement des phthalocyanines étudiées, et ce d'après leur compor-

tement vis-à-vis de la complexation. En effet, l'étude photochimique devra porter sur celle qui permet d'espérer à priori le meilleur résultat pour la production d'hydrogène.

Pour des raisons évidentes, CuPhc et H₂Phc sont à rejeter. Pourtant, leur grande résistance à la lumière et aux agents chimiques, même puissants, en aurait fait des photosensibilisateurs fiables, susceptibles de "tourner" un grand nombre de fois sans risque de dégradation.

Les quatre autres phthalocyanines ont de bonnes propriétés de complexation.

(1) Nous avons montré que FePhc en solution dans CCl₄ adsorbe l'eau par cession d'un doublet électronique de l'oxygène à l'ion métallique central. Ce comportement généralement accepteur d'électrons permet de penser que FePhc pourrait photooxyder l'eau. Il ne semble donc pas que FePhc soit à retenir pour la photoréduction et donc pour la production d'hydrogène.

(2) La phthalocyanine de manganèse présente la particularité d'offrir une vaste gamme d'états d'oxydation de son ion métallique central. Ceci suggère une possibilité d'utilisation pour la réduction et l'oxydation photochimiques. Cependant, la chimie de MnPhc est extrêmement complexe, comme nous l'avons vu précédemment. Il en est de même pour la photochimie de la porphyrine de Mn. Pour ces raisons, il nous semble donc peu souhaitable de retenir MnPhc, tout du moins dans un premier temps.

(3) La MgPhc est la seule phthalocyanine qui adsorbe l'eau par liaison hydrogène à un azote. Il est donc clair que cette molécule pourrait réduire directement l'eau sans l'aide d'un accepteur-relais d'électrons. Cependant, l'utilisation de MgPhc dans notre cas pose un grave problème de stabilité : la démétallation est trop facile et la sulfonation, qui permettrait de rendre cette phthalocyanine soluble dans l'eau, est impossible à réaliser.

(4) ZnPhc est proche de MgPhc par sa structure électronique. Elle ne forme cependant pas de complexe avec l'eau. Il est donc clair que si l'on souhaite utiliser ZnPhc pour photoréduire H_2O , il faudra lui adjoindre un accepteur-relais d'électrons. Une étude préliminaire par photoélectrochimie ayant montré que ZnPhc pouvait photoréduire le méthylviologène, c'est vers ce système que nous avons décidé d'orienter notre étude photochimique.

CHAPITRE III

III - ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES PHTHALOCYANINES

1. Introduction

L'étude et la compréhension de la photochimie des phthalocyanines sont essentielles pour la réalisation de la pile photoélectrochimique dont nous avons évoqué le principe dans l'introduction. Dans ce sens, la spectrofluorimétrie et la photolyse éclair sont deux outils précieux pour une analyse approfondie du comportement photochimique des phthalocyanines.

Il convenait dans un premier temps d'effectuer des mesures de temps de vie d'espèces excitées des diverses phthalocyanines étudiées précédemment. Dans le cas des porphyrines, la plupart des réactions de transfert d'énergie se font à partir de l'état triplet. Il nous a semblé probable que ceci soit également vrai pour les phthalocyanines. Nous avons effectué l'étude des états excités triplets par photolyse éclair microseconde.

D'autre part, des études parallèles nous avaient montré que la phthalocyanine de zinc est capable de photosensibiliser la réduction du proton en utilisant du méthylviologène comme accepteur-relais d'électrons et du platine colloïdal comme catalyseur (3b). Nous avons donc choisi d'étudier plus précisément le comportement photochimique de ZnPhc. La photolyse éclair microseconde et aussi la spectrofluorimétrie nous ont permis de réaliser cette étude.

Après quelques rappels sur les transitions entre niveaux énergétiques dans les molécules et leurs applications à la spectroscopie, nous présenterons successivement l'étude des états excités des phthalocyanines métallées (temps de vie et identification) et l'étude plus spécifique du transfert de charge de la phthalocyanine de Zn au méthylviologène.

2. Rappels théoriques sur les transitions électroniques

Considérons le diagramme suivant :

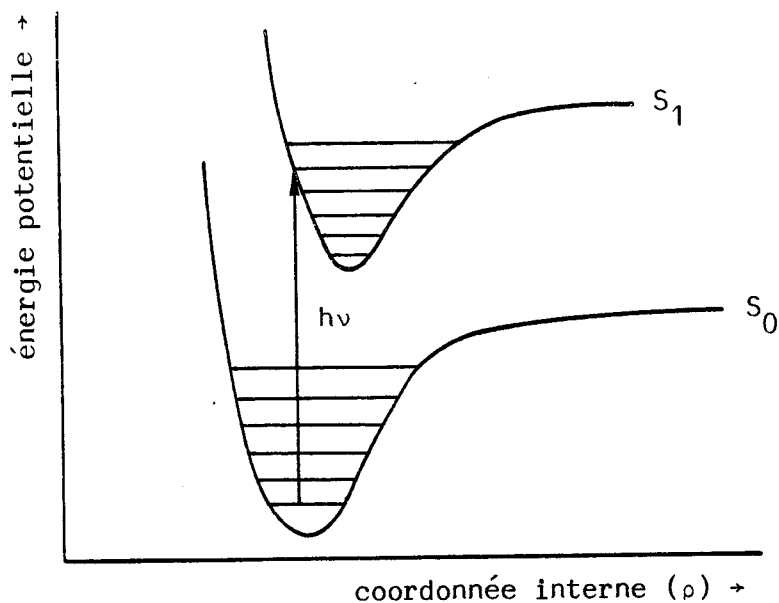


figure 13 : absorption singulet-singulet

où l'on trouve l'état fondamental de la molécule (noté S_0 si la molécule est un singulet dans son état fondamental) et son premier niveau excité (singulet S_1).

Lorsqu'on éclaire la molécule, pour certaines valeurs de l'énergie, celle-ci absorbe de la lumière. Cela correspond à une transition S_0 vers S_1 (ou l'un de ses niveaux vibrationnels associés). La quantité de lumière absorbée sera alors proportionnelle à la population du niveau S_0 (loi de

Beer-Lambert). Ceci est vrai à condition que la quantité de lumière soit faible. Dans un spectromètre UV/visible classique, on a bien :

$$I_{\text{abs}} \sim I_0 \exp ([S_0]) \sim I_0 \exp (\text{concentration})$$

L'énergie absorbée lors de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ correspond donc à des différences d'énergie entre le niveau fondamental singulet S_0 et les niveaux vibrationnels du premier niveau excité S_1 . Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de deux manières si on exclut la possibilité de réactions.

* par un mécanisme non radiatif : l'énergie emmagasinée par la molécule est cédée au milieu ambiant sous forme de chaleur (figure 14).

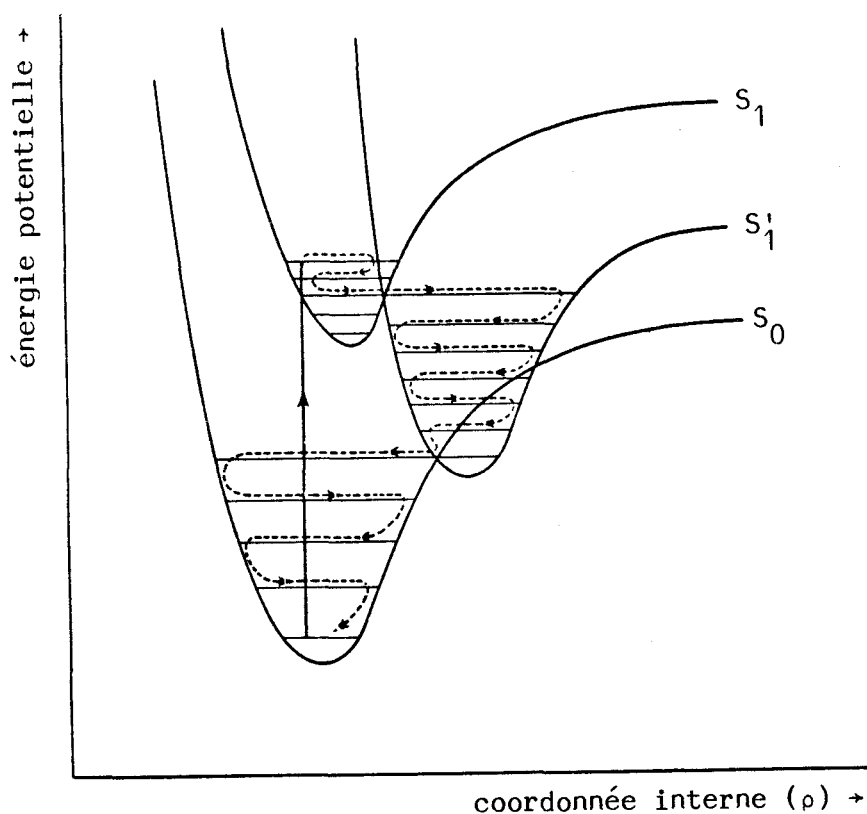


figure 14 : désactivation non radiative

* par un mécanisme radiatif : l'énergie est réémise sous forme de lumière, et ce dans toutes les directions de l'espace. C'est le phénomène de fluorescence qui se produit toujours du premier niveau excité (S_1) dans son état vibrationnel le plus bas ($v = 0$) vers les niveaux vibrationnels du niveau fondamental. Ceci implique que la fluorescence sera émise à des énergies inférieures ou égales à celles de l'absorption. La fluorescence est donc une transition singulet (S_1) - singulet (S_0) se faisant sans modification de spin (figure 15).

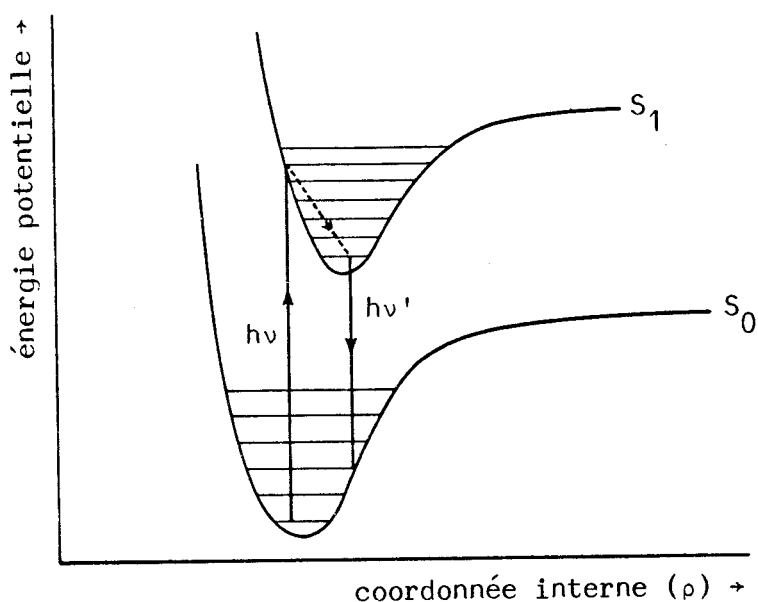


figure 15 : absorption S - S et fluorescence

Ce dernier diagramme suppose, par les positions relatives des courbes représentatives de S_0 et S_1 , que la géométrie de la molécule dans son état fondamental et dans son état excité est la même. Ceci n'est pas toujours vrai,

et l'émission de la fluorescence peut se faire de manière plus complexe (figure 16).

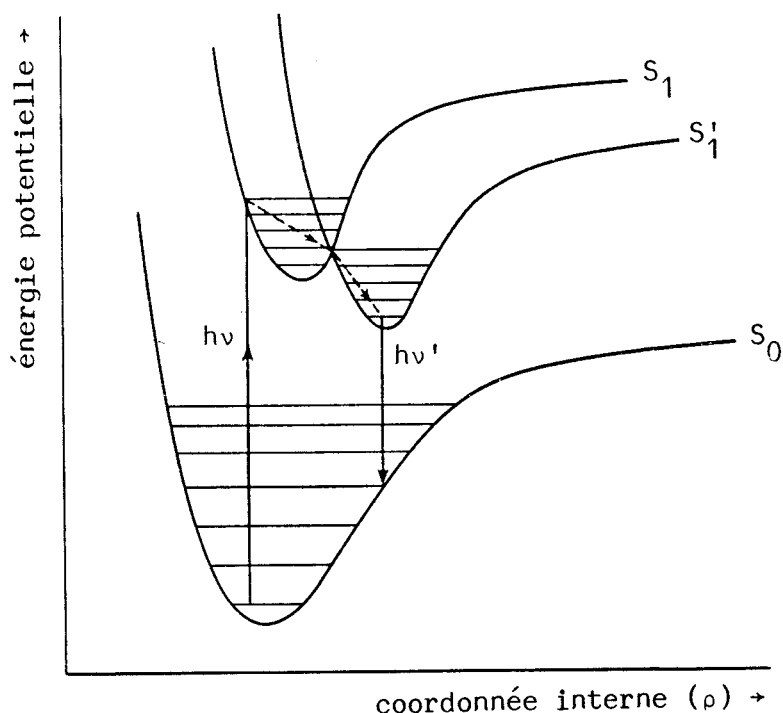


figure 16 : absorption S - S et fluorescence avec mécanisme complexe

Dans ce cas, la fréquence de la fluorescence sera beaucoup plus basse que celle de l'absorption, ce qui n'était pas le cas de la figure 15.

Remarquons que dans chaque figure, nous avons représenté les transitions électroniques par une ligne verticale. Ceci est la matérialisation du principe de Franck-Condon qui impose que la géométrie d'une molécule ne change pas lors d'une transition électronique. Une conséquence directe de ceci est que si la fréquence d'émission de la fluorescence est proche de la fréquence d'absorption, on pourra en déduire nécessairement que la géométrie

de l'état excité est proche de celle de l'état fondamental.

Notons enfin que la structure vibrationnelle fine peut ne pas exister (dans la cas de solides ou de solutions concentrées, par exemple) et que des phénomènes d'autoabsorption (la fluorescence émise par des molécules excitées est réabsorbée par d'autres molécules dans leur niveau fondamental) peuvent perturber le spectre de fluorescence.

La figure 17 montre les spectres d'absorption et de fluorescence de la phthalocyanine de zinc en solution dans le DMSO. Cette figure montre clairement que la bande d'absorption à 670 nm est due à une transition $S_0 \rightarrow S_1$ et que le pic à 605 nm est très vraisemblablement dû à une harmonique vibrationnelle. Il est manifeste d'autre part que la géométrie de la molécule dans son état S_1 est proche de celle dans son état S_0 (cf plus haut).

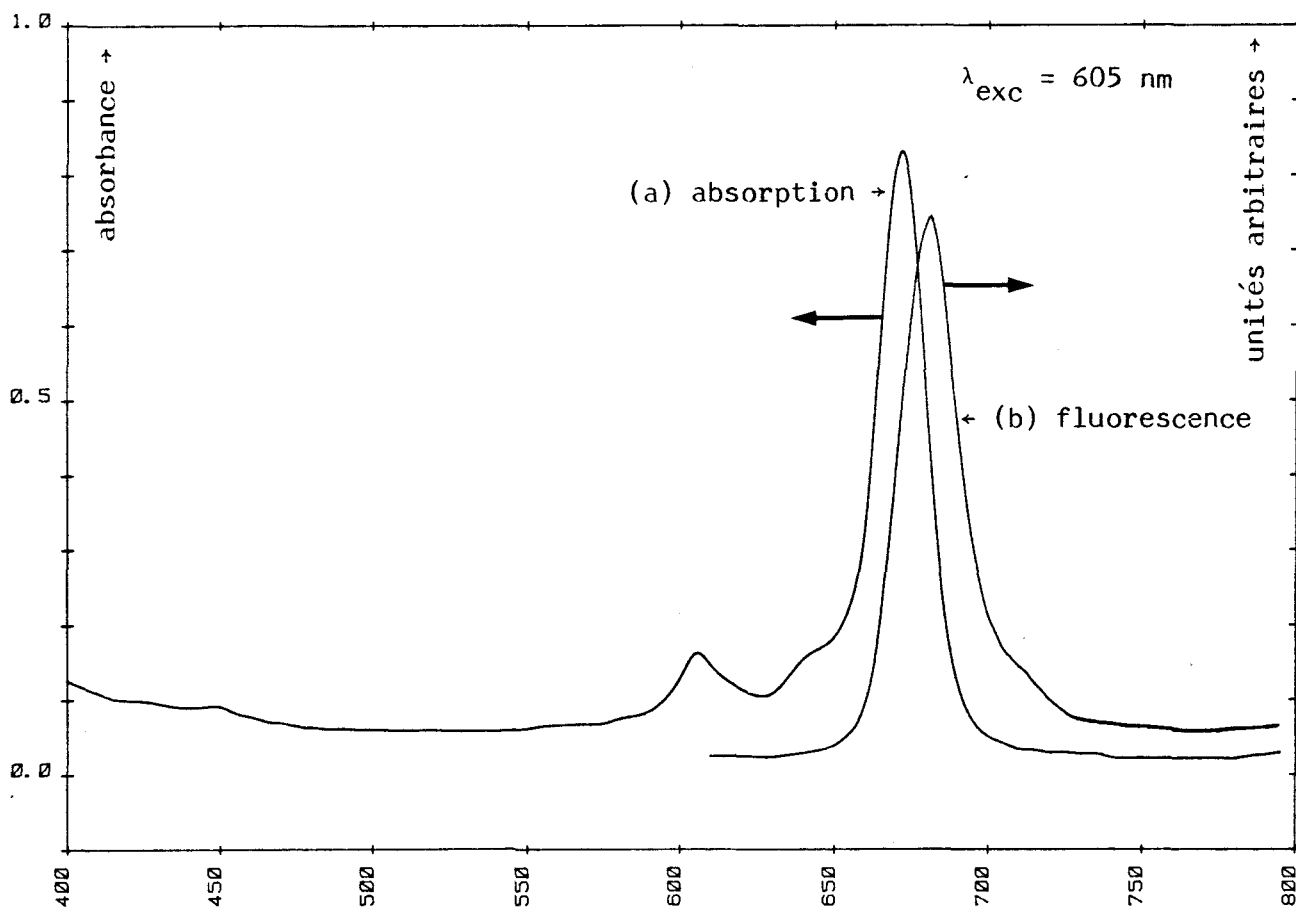


figure 17 : spectres d'absorption et de fluorescence de ZnPhc dans le DMSO

L'état singlet peut également réagir sur une autre espèce Q (accepteur ou donneur d'électrons) également en solution. Cette réaction diminuera le rendement de fluorescence ϕ_Q observé pour une concentration donnée de l'espèce Q. Si ϕ_0 est le rendement de fluorescence observé en l'absence de Q, et que la réaction chimique est simple (du 1er ordre par rapport au colorant), on a la relation simple

$$\frac{\phi}{\phi_0} = 1 + k_{SV} [Q]$$

où k_{SV} est la constante de Stern-Volmer, qui représente l'efficacité de la suppression de fluorescence. Dans ce cas, la représentation graphique de $\frac{\phi}{\phi_0}$ en fonction de [Q] est donc une droite.

Il existe une autre voie de transformation de S_1 . Par un transfert non radiatif (dégagement de chaleur), le singlet peut être converti en état triplet T_1 , de niveau énergétique nécessairement inférieur à S_1 . Le passage de l'état singlet à l'état triplet est en principe interdit. Il peut cependant se faire à condition que la courbe d'énergie potentielle correspondant à l'état triplet rencontre celle du singlet. Lorsque les deux configurations sont identiques, le passage devient possible : c'est le croisement intersystèmes (figure 18).

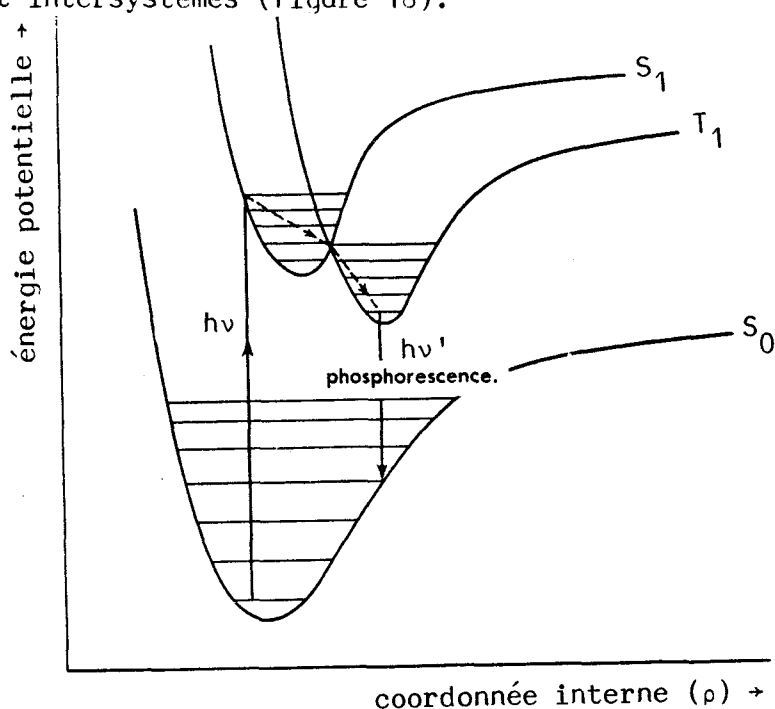


figure 18 : mécanisme de croisement intersystèmes

Le retour de T_1 à S_0 est en principe également interdit, ou, dans les cas les plus favorables, très peu probable. Ceci explique la durée de vie plus grande d'un état triplet (de quelques microsecondes à quelques millisecondes) comparée à un état singulet (quelques nanosecondes ou même moins). Le triplet peut se désexciter par une voie non radiative ou bien par une voie radiative en émettant de la lumière, c'est la phosphorescence, dont la longueur d'onde d'émission est bien sûr encore supérieure à celle de la fluorescence.

Supposons maintenant que, grâce à une impulsion lumineuse courte, mais très intense, on peuple notablement le niveau S_1 . Si la fluorescence n'est pas prépondérante, une grande partie de S_1 deviendra T_1 dont le peuplement sera alors important. Il devient alors possible de faire de la spectroscopie sur l'état T_1 en provoquant la transition $T_1 \rightarrow T_2$, par exemple (figure 19).

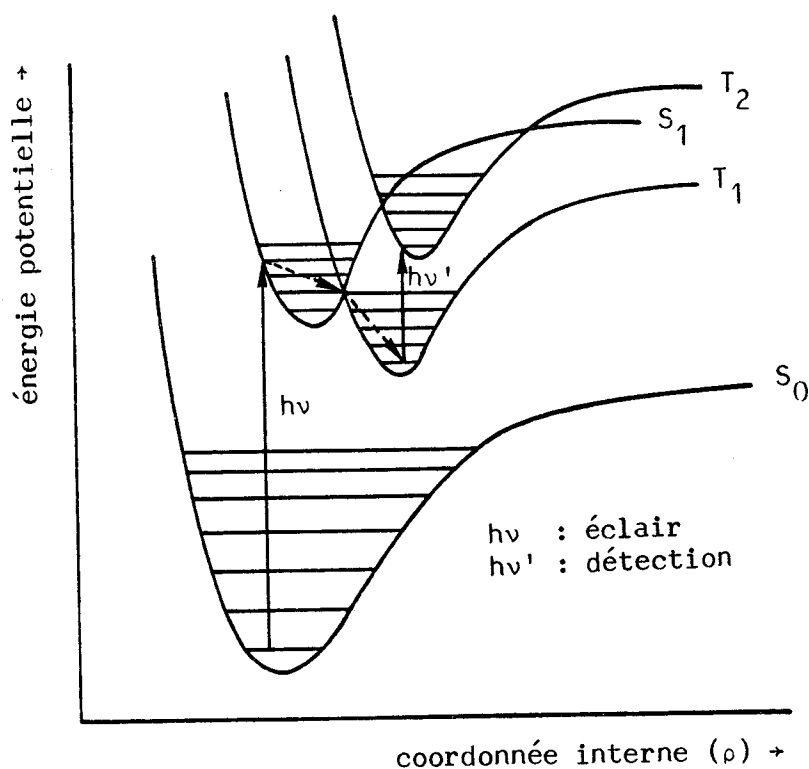


figure 19 : principe de la photolyse éclair

C'est le principe de la photolyse éclair (ou spectroscopie éclair) dans laquelle on envoie une impulsion lumineuse très brève sur la solution et on mesure les variations d'absorbance de cette solution pendant les quelques fractions de secondes suivant immédiatement l'éclair, grâce à un dispositif de spectroscopie monofaisceau classique (lampe au tungstène ou au xénon, monochromateur, détecteur) couplé à un système enregistreur rapide (oscilloscope à mémoire ou acquisateur de données).

On enregistre alors pour chaque longueur d'onde de détection les variations d'absorbance de la solution en fonction du temps. L'ensemble des courbes obtenues permet alors aisément de tracer le spectre d'absorption triplet-triplet de la molécule étudiée en fonction de la longueur d'onde. On peut également obtenir tout le spectre d'absorption triplet-triplet par utilisation d'un spectrographe ou d'un analyseur multicanaux.

Précisons maintenant la signification de ce que l'on mesure en photolyse éclair. Supposons que l'on fixe la longueur d'onde de la lumière d'analyse à une valeur λ . Deux cas peuvent se produire :

* λ ne correspond pas à une longueur d'onde d'absorption du colorant : le détecteur reçoit alors avant l'éclair la quasi totalité de la lumière émise par la lampe d'analyse (I_0). Immédiatement après l'éclair, une partie des molécules en solution a été rapidement convertie en T_1 et, si λ correspond à une transition $T_1 \rightarrow T_2$, le détecteur recevra une quantité de lumière inversement proportionnelle à la concentration de T_1 et qui croîtra en fonction du temps ($I = f(t)$). Si on appelle " I_{100} " la quantité de lumière émise par la lampe, on aura :

$$\text{absorbance avant l'éclair : } A_0 = \text{Ln } \frac{I}{I_0} 100$$

$$\text{absorbance après l'éclair : } A_t = \text{Ln } \frac{I}{I_t} 100$$

$$\text{absorbance différentielle : } A_t = A_t - A_0 = \text{Ln } \frac{I_0}{I_t}$$

La connaissance exacte de I_{100} n'est donc pas nécessaire.

* λ correspond à une longueur d'onde d'absorption du colorant : la grandeur I_0 est donc notablement différente de I_{100} . L'éclair, en faisant disparaître une grande partie de S_0 , provoquera une augmentation de l'intensité lumineuse reçue par le détecteur qui diminuera avec le temps, au fur et à mesure du retour de T_1 à S_0 . Le problème est ici le même que dans le cas précédent, bien que le phénomène observé semble très différent.

Il est donc clair que ce que l'on mesure en photolyse éclair correspond à la variation d'une différence d'absorption en fonction du temps. Pour connaître la contribution réelle de l'absorption du triplet, il faut connaître d'abord la valeur de I_0 , puisque la mesure se fait en simple faisceau. Mais, comme l'absorption du colorant varie également en fonction du temps, on est souvent amené à supposer un rendement global de conversion singulet-triplet dont on déduit aisément le spectre d'absorption triplet-triplet de l'espèce excitée formée ($\epsilon_T = f(\lambda)$).

N.B. : De nombreux éléments de cette section proviennent des références (56,57).

3. Dispositifs expérimentaux

a. Spectrofluorimétrie

La figure 20 montre le schéma du spectrofluorimètre (Jobin Yvon JY 3D) utilisé pour notre étude.

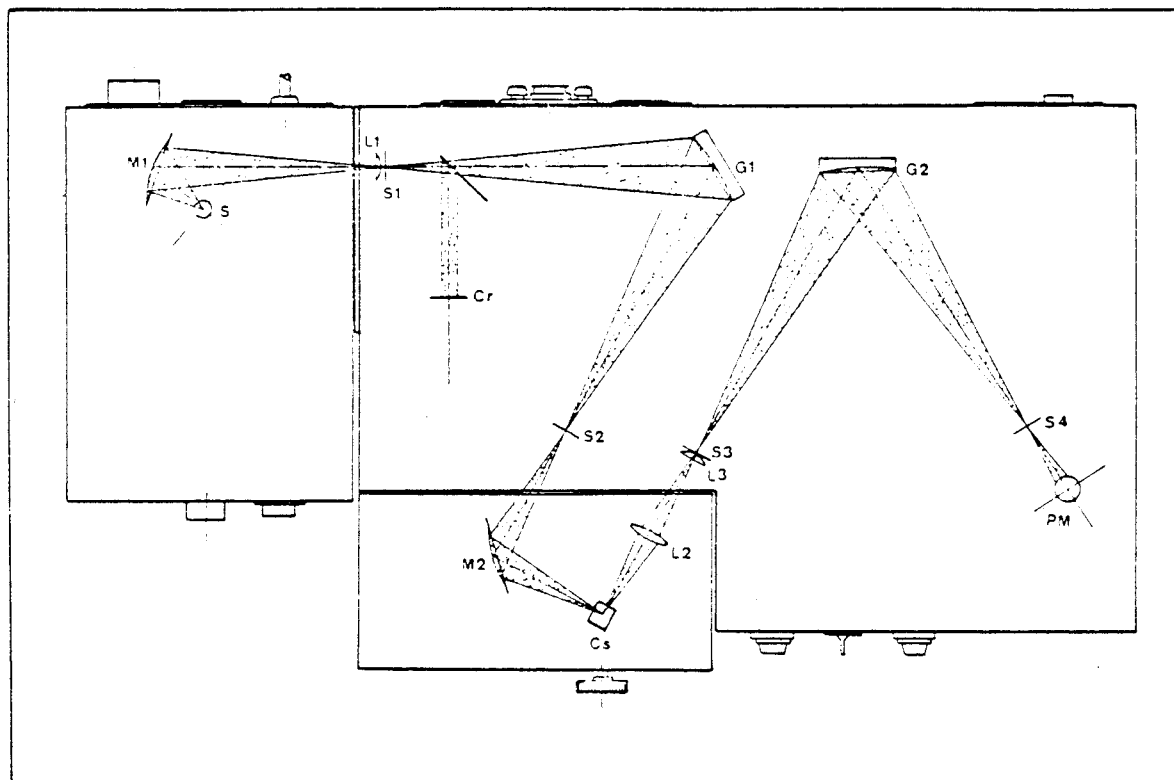


figure 20 : schéma optique du spectrofluorimètre Jobin-Yvon JY 3D

La lumière de la source (lampe à ars Xe 150 W) tombe sur le réseau holographique du monochromateur d'excitation G_1 et arrive sur la cellule contenant la substance étudiée (C_s). La fluorescence émise dans la direction perpendiculaire à la lumière excitatrice est reçue par un réseau holographique d'émission (G_2) et tombe sur le détecteur (PM), photomultiplicateur R928 Hamamatsu à sensibilité étendue vers le rouge.

L'appareil permet de mesurer les spectres d'émission (excitation à λ fixe, détection à λ variable) ou d'excitation (détection à λ fixe, excitation à λ variable).

b. Photolyse éclair

L'appareil que nous avons utilisé n'est pas commercial, aussi allons nous le décrire assez complètement. Il comporte deux parties distinctes (figure 21)

- un dispositif de génération d'impulsions lumineuses
- un système de détection et d'acquisition rapide de données.

Le générateur d'impulsions lumineuses se compose de deux condensateurs papier de $0.4 \mu\text{F}$ pouvant être chargés à 50 kV, soit une énergie maximale de 1000 J, par l'intermédiaire d'une alimentation haute tension. La décharge des condensateurs se fait à travers deux tubes parallèles en quartz contenant de l'air sous pression réduite. L'initiation de la décharge se fait grâce à une impulsion à très haute tension (100 kV) qui amorce la formation du plasma dans les tubes de quartz, permettant ainsi la décharge des condensateurs principaux.

Ce système très simple dans son principe pose un certain nombre de problèmes technologiques : par exemple, la durée de l'éclair est proportionnelle à \sqrt{CL} , C représentant la capacité du circuit de décharge et L son inductance. Comme l'énergie de l'éclair est donnée par $\frac{1}{2} CV^2$, pour obtenir un éclair très bref, mais cependant assez énergétique, on ne peut donc que diminuer L. Pratiquement, ceci est difficile à réaliser. Dans notre cas, l'utilisation simultanée de connections très courtes et de tubes linéaires à électrodes coaxiales a permis d'obtenir des éclairs d'une durée totale

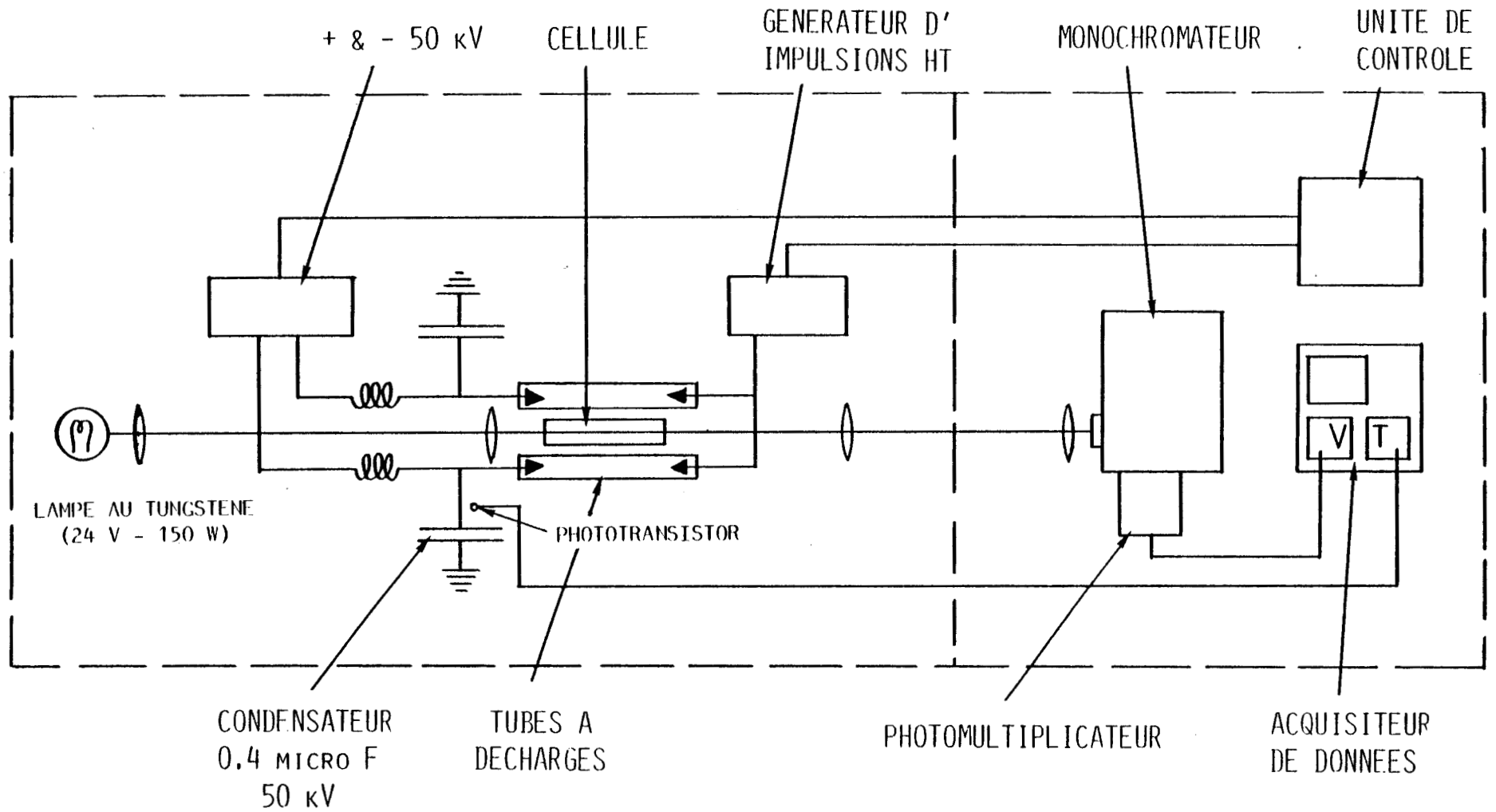


figure 21 : schéma synoptique d'un appareil de photolyse éclair

(largeur à la base) de $10 \mu\text{s}$ pour une charge à 30 kV (360 J), avec un temps de montée inférieur à $0.4 \mu\text{s}$ et une largeur à mi-hauteur de $4 \mu\text{s}$.

Le circuit de détection des signaux est composé d'une lampe quartz-halogène $24 \text{ V}/150 \text{ W}$ alimentée par des accumulateurs au plomb (pour réduire les fluctuations du signal dues aux oscillations résiduelles après redressement du courant secteur). La lumière de cette lampe, collimatée et focalisée par des lentilles en quartz suprasil, traverse la cellule contenant la solution à étudier et tombe finalement sur la fente d'entrée (1 mm) d'un monochromateur Jobin Yvon H-20 couplé à un photomultiplicateur R928 Hamamatsu. L'embase de ce photomultiplicateur est connectée à un circuit de détection rapide décrit par Porter (57). L'alimentation du PM est fournie par une source CRC modèle ALS 349. Le signal délivré par le PM est transmis par câble blindé à un acquisateur de données transitoires Biomation 805 (2048 canaux de 8 bits, intervalles possibles entre chaque canal : de $0.2 \mu\text{s}$ à 100 ms). Le contenu de la mémoire de l'acquisateur de données peut être transféré à un ordinateur Hewlett Packard HP 9825 A par l'intermédiaire d'une interface HP 98032A spécialement recablée pour cet usage. Les données peuvent donc être traitées par le ordinateur et stockées sur cartouche à ruban magnétique. Pratiquement, le ordinateur ne stocke pas les 2048 points expérimentaux, mais, après lissage sur 21 points, sélectionne et retient les 100 points les plus représentatifs de la courbe expérimentale $\Delta A = f(t)$.

La synchronisation des déclenchements de l'éclair et de l'acquisateur de données est assurée par un phototransistor à réponse rapide ($\tau \sim 1 \text{ ns}$) monté en photodiode. Placé à proximité des lampes à décharges, ce phototransistor transmet une impulsion à la gachette de déclenchement de l'acquisateur. Pour bien comprendre le rôle de cette gachette, il convient d'expliquer brièvement le fonctionnement d'un tel acquisateur. Les 2048 canaux sont "remplis" successivement et quand le 2048^e canal est rempli, l'appareil retourne au

1er canal et ainsi de suite. Il existe alors deux modes de fonctionnement de l'acquisiteur de données : (1) mode "prédéclenché", où le déclenchement provoque le "remplissage" d'un nombre de canaux fixé à l'avance, et ce immédiatement après l'impulsion transmise à la gachette. A la fin de l'enregistrement, la mémoire contient : dans les mémoires 1 à 2048-N-1, le signal du PM avant l'éclair et, dans les mémoires 2048-N à 2048, le signal délivré par le PM après le déclenchement, N étant le seuil de prédéclenchement. Ce mode de fonctionnement permet donc de garder en mémoire les événements survenus à des temps négatifs, en quelque sorte, si l'on choisit ensuite comme origine le début de l'éclair. Nos mesures expérimentales ont été réalisées de cette manière.

(2) Mode "retardé", où, après le déclenchement, l'enregistreur "attend" un temps fixé à l'avance (N fois la base de temps choisie pour la mesure) avant de commencer l'enregistrement proprement dit. A la fin de l'enregistrement, les 2048 mémoires contiennent le signal reçu passé ce délai. Ce mode de fonctionnement est très semblable à celui d'un oscillographe cathodique à mémoire.

L'acquisiteur de données était connecté à un oscilloscope X-Y de manière à visualiser en permanence le contenu de la mémoire.

Pour terminer ce chapitre, précisons que l'appareil de photolyse et les dispositifs de contrôle et d'acquisition de données étaient placés dans deux salles distinctes dont la porte de communication était équipée d'un système de sécurité très efficace permettant d'éliminer tout risque d'accident.

Le calculateur HP 9825 A est également interfacé à un ordinateur SOLAR 16-40 permettant le transfert et le traitement ultérieur des données. La rapidité de calcul du HP 9825 ne rend en effet pas envisageable l'utilisation in-situ de programmes de régression non linéaire pour l'ajustement numérique des valeurs expérimentales à un modèle cinétique.

4. Identification et mesure de temps de vie d'espèces excitées de phthalocyanines en solution

a. Introduction et bibliographie

L'étude spectroscopique de solutions de phthalocyanines non substituées a toujours été limitée par la faible solubilité de ces molécules dans la plupart des solvants. Il en est de même pour l'étude photochimique de leurs états excités. Outre des études récentes effectuées en milieu aqueux et dont nous rendrons compte plus loin (cf. ch. III § 5a), on trouve peu d'études photochimiques réalisées en solution. Kosonocki (58), puis Villar (59) ont étudié les états excités triplets de H_2Phc dans l' α -chloronaphtalène. Ce même solvant a été utilisé par Rieckhoff (60), puis par Huang (61) pour étudier les états excités singulets de $MgPhc$ et $PtPhc$, respectivement. Mc Vie (62) a repris l'étude de H_2Phc dans l' α -chloronaphtalène en la complétant par un travail identique sur $CuPhc$. Plus récemment, et toujours dans le même solvant, Brannon (63) a caractérisé les états excités de plusieurs phthalocyanines chlorométallées (Al, Ga, In), Pyatosin (64) a étudié H_2Phc , et Jacques (65) a réalisé une étude de H_2Phc et $ZnPhc$. La pyridine a également été utilisée comme solvant par Kugel (66) pour une étude de la fluorescence des phthalocyanines de Ga, Al, Mg et Zn, ainsi que le propanol par Tsvirko (67) pour $ZnPhc$ et $MgPhc$. Pyatosin (64) a étudié les phthalocyanines de Ga et VO dans le chlorobenzène et d'Al dans l'orthodichlorobenzène.

Un moyen de solubiliser les phthalocyanines est de les substituer au niveau des noyaux benzéniques externes. En greffant ainsi des chaînes hydrocarbonées, on peut atteindre des concentrations importantes dans les solvants organiques. C'est en utilisant une telle méthode que Butenin (68) a pu réaliser une étude photochimique de la H_2Phc tétratertiobutylée dans le benzène. Degtyarev (69) a utilisé le même type de substitution pour étudier $MgPhc$, ainsi que Kapinus (70) pour $ZnPhc$.

De nombreuses études ont été consacrées par ailleurs aux phthalocyanines à l'état solide (couches minces ou sous forme monocristallines) ainsi qu'en solutions solides (dans des solvants gelés à basse température ou dans des matrices à base de polymères à température ambiante). Afin de ne pas surcharger cette section de très nombreuses références ne se rapportant pas directement de la présente étude, nous ne citerons que les travaux postérieurs à 1975, chacun des articles cités présentant en général une bibliographie plus complète.

Menzel (71), puis Loutfy (72) ont réalisé une étude de la fluorescence de H_2Phc à l'état de couche mince. Roll (73) a étudié les transitions singulet-triplet sur des couches minces de phthalocyanines démétallées de Fe, de Co, de Ni, de Cu et de Zn par spectroscopie inélastique d'électrons par effet tunnel (IETS). La phthalocyanine de cuivre a été étudiée sous la même forme par Minami (74).

La phthalocyanine de platine a la particularité de former aisément des monocristaux (10). Elle a donc fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques et photochimiques dont celles de Kaneto (75, 76) sur les états triplets de cette phthalocyanine à basse température.

En ce qui concerne les solutions solides, Personov (77) a utilisé l'éthanol et le butanol pour étudier la fluorescence de H_2Phc et de $ZnPhc$ à 4.2°K. L'étude de Huang (61) sur la $PtPhc$ dans l' α -chloronaphtalène et que nous avons évoquée plus haut dans les études en solution a également été réalisée à plus basses températures, jusqu'à 4.2°K et peut donc être à nouveau mentionnée ici. Hala (78) a étudié la fluorescence de H_2Phc dans des alcanes non branchés et dans des films de polyéthylène à 77°K et 4.2°K. Menzel a repris l'étude sur la fluorescence de H_2Phc en solution solide dans l' α -chloronaphtalène à 77°K (79), puis dans l'acétate de polyvinyle (80). Le mélange



n-octane/ α -chloronaphtalène a été utilisé par Huang (47b) pour étudier le transfert singulet-triplet dans PtPhc jusqu'à 1.5°K. Plus récemment, MgPhc a été étudiée à deux reprises par Gurinovich, dans le pyrène et le pérylène gelés (81), et dans des films d'acétate et de butyrate de polyvinyle (82).

Devant le peu de données bibliographiques disponibles sur ce sujet à l'époque où nous avons commencé ce travail, il nous a semblé intéressant de faire une étude rapide préliminaire des temps de vie des états triplets de diverses phthalocyanines non substituées. Nous avons utilisé pour cela la photolyse éclair microseconde, qui permet de détecter des états excités présents en solution pendant au moins 25 μ s. L'étude a porté sur H₂Phc, MgPhc, ZnPhc et FePhc en solution dans l' α -chloronaphtalène qui est, nous l'avons vu plus haut, l'un des seuls solvants capable de dissoudre raisonnablement les phthalocyanines non substituées. Nous avons choisi de ne pas étudier CuPhc, à cause de son temps de vie trop court (62). Bien que l'étude en ait déjà été faite, nous avons repris H₂Phc, à titre de vérification de notre méthode expérimentale. MnPhc a été également éliminée à cause de son comportement surprenant dans l' α -chloronaphtalène : la solution n'avait pas la couleur verte ou bleue habituelle. Elle "tirait" sur le mauve et devenait progressivement rose. Nous avons observé un comportement semblable de MnPhc dans certaines amines mais nous n'avons pas étudié ce phénomène pour l'instant.

b. Partie expérimentale

L'étude a été réalisée à l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, Uppsala Universitet, Uppsala (Suède) sur l'appareil de photolyse éclair dit "apparat V" précédemment décrit par Claesson (83) et Tegner (84). L'énergie des éclairs était de 2000 J (25 kV dans 6.4 μ F). La détection était assurée par une lampe au Xénon à haute pression de 450 W ou par une lampe tungstène halogène de 55 W sous 12 V. Le monochromateur (à double prisme en quartz, Zeiss MM 12) était équipé d'un photomultiplicateur EMI 9552 A connecté à un acquiiseur de données Datalab DL 922. La transcription graphique des signaux transitoires était effectuée sur un enregistreur $x(t)$.

Les solutions étaient préparées de la manière suivante : l' α -chloronaphtalène était d'abord séché sur tamis moléculaire dont le séchage avait été réalisé par chauffage sous vide à 350°C jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à 10^{-5} torr. La poudre de phthalocyanine était d'autre part séchée par chauffage sous vide. L' α -chloronaphtalène était alors distillé sous vide sur la phthalocyanine. Ceci a permis de minimiser la teneur en eau, c'est-à-dire de la maintenir en deçà du seuil de détection par spectroscopie IR ($\sim < 10^{-5}$ M). La concentration des solutions était toujours inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ M en phthalocyanine. Les cellules utilisées étaient composées d'un ballon à fond rond connecté à une cellule cylindrique en quartz de 5 cm de chemin optique (pour la photolyse) et à une cellule en quartz de 1 mm de chemin optique (pour les mesures spectrophotométriques).

L'excitation des solutions était faite avec de la lumière rouge, de longueur d'onde supérieure à 600 nm.

c. Résultats

Nous avons mis en évidence des espèces transitoires, détectables à l'échelle de temps d'analyse de l'appareillage utilisé, pour MgPhc, ZnPhc et H₂Phc. Dans les trois cas, la présence d'une atmosphère d'oxygène pur au dessus de la solution a provoqué une disparition presque complète de l'espèce transitoire que nous avons alors identifiée comme étant un état triplet dont la vitesse de disparition était, pour les trois phthalocyanines, d'ordre un avec une constante de vitesse égale à 10000 s⁻¹. Dans le cas de H₂Phc, ce résultat est en bon accord avec les valeurs trouvées précédemment (62). Avec MgPhc, le comportement observé était un peu différent des autres phthalocyanines : après chaque éclair, le rendement en triplet formé diminuait légèrement. Ce phénomène a été interprété comme étant dû à une décomposition de MgPhc. Le mécanisme et les produits de cette décomposition n'ont pas été identifiés, mais il est probable que la molécule se brise selon un mécanisme radicalaire complexe. Les deux autres phthalocyanines présentent une résistance très grande aux éclairs répétés et la comparaison des spectres UV-visible avant et après photolyse ne laisse pas apparaître de différences significatives. Le spectre d'absorption différentielle triplet-triplet, relevé de 10 nm en 10 nm entre 400 et 600 nm est identique pour ces trois phthalocyanines. Il consiste en une large bande s'étendant entre 400 nm et 600 nm avec un maximum à 490 nm.

Avec FePhc, le résultat est très différent. Aucune espèce transitoire n'est détectée. Il est probable que, comme pour CuPhc, le temps de vie du triplet est trop court pour être mesuré par photolyse éclair microseconde.

Cette étude préliminaire nous a ainsi permis de vérifier que ZnPhc a un temps de vie de son triplet compatible avec la photolyse éclair microseconde. C'est donc vers l'étude de la séparation de charge du système ZnPhc/

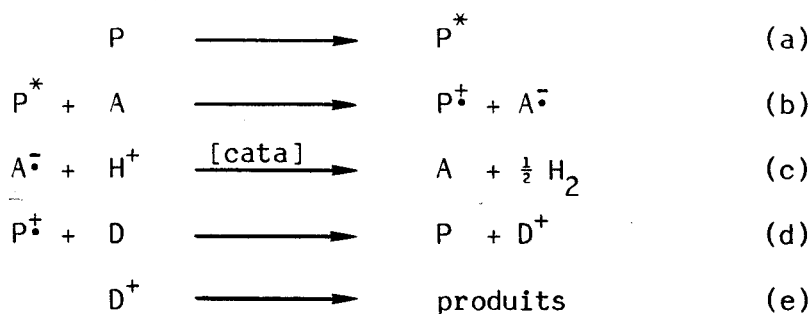
MV^{2+} par cette technique expérimentale, complétée par la spectrofluorimétrie, que nous avons orienté notre travail.

5. Etude de la séparation de charge du système ZnPhc - méthylviologène

a. Introduction

La production efficace de composés à haute densité énergétique en utilisant l'énergie solaire implique nécessairement l'utilisation de photosensibilisateurs absorbant la lumière dans le domaine du visible. Bolton (1) a montré par le calcul qu'un bon rendement pour une telle conversion nécessite des sensibilisateurs absorbant dans la partie rouge ($\lambda > 600$ nm) du spectre. Dans le même article, Bolton énumère les conditions requises pour la production et le stockage d'un "combustible solaire" : à l'heure actuelle, seul le processus de la photosynthèse remplit toutes ces conditions. Cependant, la réaction de photodécomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène semble également être un cas idéal. En 1976, Lepoutre et De Backer (6) ont décrit le principe de fonctionnement d'une pile photoélectrochimique à deux compartiments, l'un de réduction, l'autre d'oxydation de l'eau, utilisant deux colorants dont la régénération après réaction photochimique se ferait de manière purement électrochimique.

De nombreux travaux ont été récemment consacrés à l'étude de l'étape de photoréduction de l'eau. Le schéma réactionnel, dit "à trois composants", proposé par de nombreux auteurs, est le suivant :



où P est un colorant absorbant dans le visible, A un accepteur-relais d'électrons et D un donneur d'électrons dit "sacrificiel" (c'est-à-dire non régénéré après réaction). La réaction (b) est particulièrement importante. En effet, la "séparation de charges" qu'elle représente constitue le point-clef

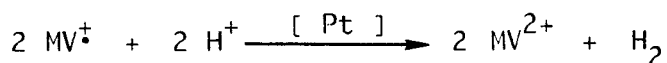
de ce type de système. De son efficacité et de sa non réversibilité dépend le bon rendement global du processus.

Le choix du colorant s'est précédemment porté sur le ruthénium (II) tris-bipyridyl (Rubipy) (85). Celui-ci présente l'inconvénient majeur d'absorber la lumière bleue et d'être relativement fragile. La chlorophylle-a a aussi été utilisée (86), mais il s'agit d'une molécule fragile et délicate à extraire des plantes et à purifier. Les porphyrines ont également été très utilisées (87-94), mais elles présentent les mêmes inconvénients que le Rubipy.

Les phthalocyanines, au contraire, absorbent dans le rouge ($\lambda_{\max} \sim 650 \text{ nm}$). Ce sont des colorants industriels, remarquablement robustes et disponibles sous un grand nombre de variétés métallées différentes. En 1977, Cappelletti (3a) a montré que la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée (ZnPcTS^{4-}) semblait prometteuse pour la production photochimique d'hydrogène.

L'étude spectroscopique simultanée nous avait permis de mieux comprendre les propriétés de complexation des phthalocyanines (cf. ch.II § 3a-d). La mise en évidence par spectroscopie infrarouge d'une forte interaction par liaison hydrogène entre H_2O et MgPc permettait donc d'envisager l'utilisation de cette phthalocyanine pour la photoréduction de l'eau. Cependant, MgPc est assez facile à démétaller (10) et il n'est donc pas raisonnable de l'utiliser pour des raisons de fiabilité. Par ailleurs, ZnPc présente de nombreuses similitudes avec MgPc , bien que ne donnant pas de signe d'interaction avec l'eau. Il semble alors logique d'utiliser ZnPc pour photoréduire l'eau, à condition de lui adjoindre un accepteur-relais d'électrons. En 1980, De Backer (3b) a produit de l'hydrogène en utilisant ZnPcTS^{4-} . Le rendement, de l'ordre de 1%, était cependant très faible et il était clair qu'une meilleure compréhension du comportement photochimique de ZnPc était nécessaire en vue d'une éventuelle amélioration du système.

L'accepteur-relais d'électrons presque universellement utilisé dans ce type d'études est le dichlorure de N,N' diméthyl 4,4' bipyridinium ou "méthylviologène" (MV^{2+}) (3b, 86, 88-102). Sa forme réduite est capable de réduire à son tour le proton en présence de platine colloïdal selon la réaction :



D'autres accepteurs ont été parfois utilisés pour élucider le mécanisme de séparation de charges. La 1,4 benzoquinone en est un exemple (87, 103). De Backer a également utilisé MV^{2+} dans son étude avec régénération électrochimique du colorant (3b).

La régénération du colorant par un donneur sacrificiel d'électrons ne semblait pas devoir poser beaucoup de problèmes. Krasna (104) a donné les activités de 80 donneurs potentiels d'électrons. Parmi ceux-ci, l'EDTA, la triéthanolamine (TEOA), la cystéine (CysH) et l'acide ascorbique (Asch) ont été plus particulièrement utilisés. Un seul auteur, De Backer, a proposé et utilisé avec succès une régénération purement électrochimique du colorant (3b).

La similitude de structure entre les phthalocyanines et les porphyrines semblerait permettre de penser que tout ce qui est vrai pour les secondes devrait nécessairement se transposer directement aux premières. Or, les données citées dans la littérature récente semblent indiquer l'existence de mécanismes différents pour les phthalocyanines, comme nous en rendrons compte plus loin. Les porphyrines ont en effet été très étudiées précédemment. Pour ne reprendre que les études publiées depuis 1979, il a été précédemment montré que la tétraphénylporphyrine de zinc réduit photochimiquement la 1,4 benzoquinone (87). La réaction sur le méthylviologène se fait assez bien en micelles neutres (88), mais n'a pas lieu en micelles cationiques (89). Par contre, le N-dodécyl, N'-méthylviologène est bien réduit par la tétraphénylporphyrine de

zinc en solution micellaire cationique (89). Ce fait a été interprété par un effet de comicellisation du viologène qui se comporte en fait comme un tensio-actif cationique. L'influence des charges portées par la porphyrine sur l'efficacité du transfert électronique a été également étudiée à deux reprises (90, 91) : une porphyrine de zinc portant quatre charges positives, la 5, 10, 15, 20 tétra-p.N.méthyl-pyridinioporphyrine de zinc est capable, en présence de MV^{2+} , de platine colloïdal et d'EDTA, de produire de l'hydrogène avec un rendement quantique de 0.3, mais la porphyrine utilisée se dégrade (91). Il a même été observé qu'avec ce colorant, la présence de MV^{2+} était facultative, mais que le rendement de production d'hydrogène était beaucoup plus faible sans MV^{2+} (92). Une étude plus systématique de l'influence des charges portées par la porphyrine de zinc sur l'efficacité de la réduction de MV^{2+} a été récemment publiée (93). La dernière étude en date présente une porphyrine qui semble prometteuse également, la tétraphénylporphyrine de rhodium (94).

Ce rapide survol bibliographique montre clairement que le problème de la séparation de charge dépend fortement de l'environnement électrostatique qu'exercent colorant et accepteur l'un sur l'autre. En ce qui concerne les phthalocyanines, les études sont moins nombreuses. Peut-être ceci est-il dû au fait que les phthalocyanines absorbent assez fortement vers 400 et 600 nm, régions spectrales où MV^{\dagger} présente des maxima d'absorption. Ceci ne simplifie évidemment pas la détection de MV^{\dagger} . Cependant, parallèlement aux études sur les porphyrines, on relève quelques études sur les phthalocyanines. Ces études viennent surtout du laboratoire de Sir G. Porter, à Londres (95-98, 100, 101). Elles y ont été commencées quand un membre de notre laboratoire, M.C. Richoux, y a été admise. La phthalocyanine de zinc, tétrasulfonée d'une part, et solubilisée en micelles cationiques ou neutres d'autre part, réduit MV^{2+} en présence de cystéine comme donneur d'électrons et pour un pH égal ou supérieur à 6.5 (95).

Un essai à pH 4.6 n'a donné aucun résultat. L'auteur conclut à un mécanisme dit "réducteur" dans lequel le colorant excité est d'abord réduit par la cystéine, puis réduit à son tour le viologène. Ceci est fondamentalement différent du mécanisme couramment admis avec les porphyrines. L'étude a été reprise sur la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée (96) : le système s'avère mauvais, principalement à cause des réactions en retour dues aux charges de signes opposées portées par les réactifs d'une part et les produits d'autre part. Cette conclusion était confirmée par une étude ultérieure plus détaillée (97). L'utilisation d'une phthalocyanine de magnésium, modifiée de manière à porter quatre charges positives, s'est avéré beaucoup moins efficace (98) que la tétraphénylporphyrine de zinc modifiée correspondante (90, 91). Là encore, l'utilisation de la cystéine comme donneur d'électrons améliore les résultats (98). Une étude systématique de plusieurs phthalocyanines modifiées de manière à porter diverses charges a montré que dans tous les cas, le rendement en MV^{\ddagger} obtenu était très faible ou nul (99). La TEOA était alors utilisée comme donneur d'électrons. Plus récemment, il a été montré (100) que la phthalocyanine d'aluminium (III) tétrasulfonée ne donnait pas de séparation de charge, tandis qu'avec les phthalocyanines de palladium et de zinc tétrasulfonées, en micelles cationiques et en présence de cystéine, la production de MV^{\ddagger} reste faible, mais non nulle (101). Reprenant alors le mécanisme "réducteur" proposé par lui quelque temps auparavant (95), l'auteur lui adjoint un second, "oxydant", semblable à celui que nous avons détaillé plus haut.

Toutes les études faites sur les phthalocyanines en solvant aqueux mènent au même résultat : la présence de cystéine est nécessaire à la production de MV^{\ddagger} . Or, au cours d'essais effectués sur des solutions contenant de la cystéine et MV^{2+} , nous avons observé que dans certains cas la réduction de MV^{2+} se faisait dans le noir. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère les potentiels rédox de la cystéine ($E^0 = +0.080$ V à pH0) et du méthylviologène ($E^0 = -0.42$ V

indépendant du pH). Dans les conditions standard, la cystéine ne réduit donc pas le méthylviologène. Cependant, en mélangeant cystéine et méthylviologène, les conditions standard ne sont pas remplies. La constante d'équilibre de la réaction :



peut se calculer d'après les valeurs de E^0 : $K = 2.15 \times 10^{-17}$.

En utilisant les concentrations de MV^{2+} (0.01 M) et de la cystéine (0.1 M), couramment utilisées, il est facile de calculer que la concentration correspondante de MV^{\dagger} atteint 8.13×10^{-4} M à pH 6.5, ce qui correspond à une absorbance de l'ordre de 10 à 600 nm (en supposant que l'on utilise une cellule de 1 cm de chemin optique). Il est donc clair que dans ce cas, la lumière ne fait que déclencher ou catalyser une réaction spontanée. Ceci explique donc le rôle prépondérant de la cystéine dans les études précédentes mettant en jeu les phthalocyanines (95, 98, 101) et cela explique pourquoi nous n'avons pas utilisé ce donneur d'électrons dans notre travail. Pour les mêmes raisons, il n'est pas étonnant que Darwent (95) n'ait pas détecté la présence de MV^{\dagger} à pH 4.5 ($[\text{MV}^{\dagger}] = 1.7 \times 10^{-5}$ M).

En l'absence de cystéine, l'annihilation de l'espèce excitée se fait plus ou moins bien, mais ne conduit pas à la formation de viologène réduit, donc à la production d'hydrogène. D'autre part, la proposition d'un mécanisme "réducteur" (95, 101) semble apporter un point de divergence avec les travaux sur les porphyrines. Il est également fait mention de la réduction de ZnPhc par l'EDTA (97), ce qui n'était pas le cas avec la tétraphénylporphyrine de zinc.

Devant ces contradictions, il est clair que l'étude systématique du comportement des phthalocyanines vis-à-vis du méthylviologène devait être refaite. C'est l'objet du présent travail.

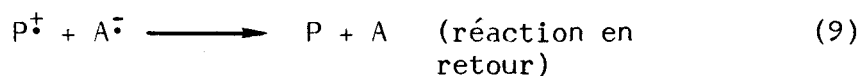
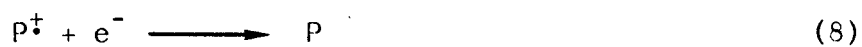
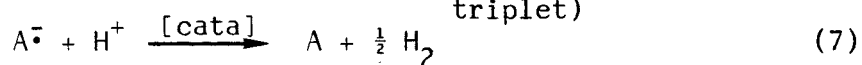
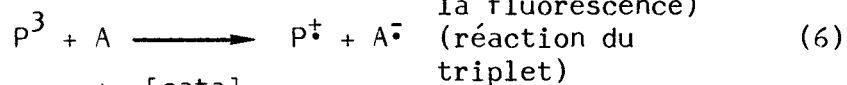
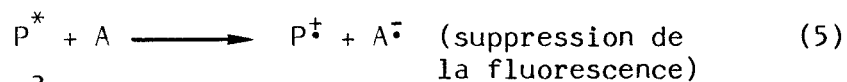
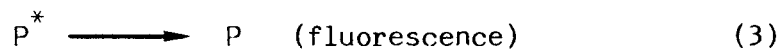
Une étude en solvant non aqueux (DMSO/eau) a cependant montré que les phthalocyanines de Mg, de Zn, de Cd et de Cu conduisaient à la réduction de MV^{2+} en présence d'EDTA (102). Les auteurs n'ont cependant pas obtenu de production d'hydrogène.

b. Présentation du travail.

Il reste donc de nombreux points obscurs dans l'étude de la photo-réduction du méthylviologène par les phthalocyanines : le mécanisme "réducteur" proposé précédemment, le rôle curieusement prépondérant de la cystéine, la définition d'un accepteur permettant une séparation de charge efficace, ainsi que d'une phthalocyanine soluble donnant un bon transfert électronique au méthylviologène.

Le présent travail est une étude systématique du transfert électronique en utilisant (1) une phthalocyanine de zinc tétrasulfonée, (2) la phthalocyanine de zinc solubilisée en micelles cationiques, anioniques et neutres, (3) une phthalocyanine de zinc en solution dans un solvant non aqueux, le DMSO, (4) une phthalocyanine de zinc tétrasulfonée avec un viologène modifié. L'étude a été menée de façon à faire varier systématiquement l'environnement électrostatique des réactifs et des produits de la réaction. Les méthodes expérimentales utilisées étaient la spectrofluorimétrie, la photolyse éclair microseconde et la spectroscopie UV-visible (pour la détection des espèces stables formées). La réduction catalytique du proton par le méthylviologène réduit fait à l'heure actuelle l'objet d'une étude séparée qui sera présentée ultérieurement (5).

Tout au long de l'exposé qui suit, nous ferons référence au schéma réactionnel général suivant, en reprenant à chaque fois le numéros des réactions correspondantes :



c. Partie expérimentale

Photolyse éclair

Le dispositif expérimental utilisé a été décrit plus haut (voir chapitre III, § 3b). Il nous faut toutefois préciser que pour éviter l'apparition d'erreurs systématiques dues à une éventuelle dégradation de la solution causée par les impulsions lumineuses répétées, la longueur d'onde d'analyse était variée de manière aléatoire. Ceci a été rendu possible grâce à l'excellente reproductibilité des éclairs.

Spectrofluorimétrie

Les mesures de fluorescence ont été réalisées sur un spectrofluorimètre Jobin-Yvon (JY3D) équipé d'un détecteur sensible dans le rouge (voir chapitre III, § 3a). La longueur d'onde d'excitation était de l'ordre de 610-620 nm.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman (modèle 5240). Les solutions étaient étudiées avant et après chaque série de mesures de photolyse éclair de manière à vérifier si le colorant s'était dégradé ou si de nouvelles espèces s'étaient formées.

Etudes sous éclairage prolongé

Les solutions étaient éclairées par un projecteur de diapositives de 250 W muni d'un filtre rouge (MTO modèle J590) ne laissant passer que la lumière de longueur d'onde supérieure à 590 nm.

Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées à partir de solutions-mères de concentrations connues. Le pH était ajusté à l'aide de tampons phosphate. Pour les études par photolyse éclair, la solution était transvasée dans une cellule constituée d'un ballon à fond rond connecté à une cellule cylindrique en quartz infrasil de 5 ou 10 cm de chemin optique. Toutes les solutions étaient alors soigneusement dégazées en pompant sur la solution gelée jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à 10^{-5} torr. Des solutions non dégazées étaient utilisées pour les mesures de fluorescence, car la présence d'oxygène ne changeait pas les résultats obtenus. Avant incorporation en solutions micellaires, la ZnPhc était dissoute dans un peu de DMSO ou d'acide sulfurique concentré. La concentration en colorant des solutions était toujours inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ M afin d'éviter toute agrégation des molécules de phthalocyanine.

Réactifs

La phthalocyanine de zinc tétrasulfonée (ZnPhcTS^{4-}) a été préparée d'après la méthode décrite par Rollman et Iwamoto (105). Les solutions micellaires ont été préparées à partir de phthalocyanine de zinc de Eastman Kodak Co. sans autre purification. Les tensio-actifs : bromure de cétyl triméthyl ammonium (CTAB, Aldrich) pour les micelles cationiques; docécylsulfate de sodium (SDS, Aldrich) pour les micelles anioniques; Triton X-100 (Koch-Light) pour les micelles neutres ont tous été utilisés directement. Le méthylviologène (MV^{2+} , Aldrich), le sel de sodium de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA, Prolabo), la 1,4 benzoquinone (BQ, Merck) et le chlorure de potassium (Merck) ont également tous été utilisés directement. L'eau utilisée était purifiée par passage sur un système Millipore (Milli-Q). Le platine colloïdal a été préparé par irradiation γ d'une solution d'acide chloroplatinique

contenant quelques pour cent d'alcool polyvinylique (PVA).

Un viologène modifié, le propylviologène sulfonate (PVS⁰) ou 4,4' bis N-sulfonate propyl pyridinium a été préparé d'après le mode opératoire décrit par Wolfbeis (106) : une quantité stoechiométrique de 4,4' bipyridyl et de propane sultone ont été dissous dans l'acétonitrile. Le mélange a été chauffé à reflux et sous agitation pendant une heure. Il se forme un précipité de N-propane sulfonate de 4,4' bipyridinium. Ce produit est alors chauffé pendant 10 heures à 110°C dans un excès de propane sultone. Le produit formé est lavé à l'acétone, puis dissout dans l'eau. Après filtration, le propylviologène sulfonate est recristallisé plusieurs fois par ajout d'acétone. La structure du produit sec a été vérifiée par RMN du proton à 60 MHz (figure 22 a et b) et par analyse centésimale.

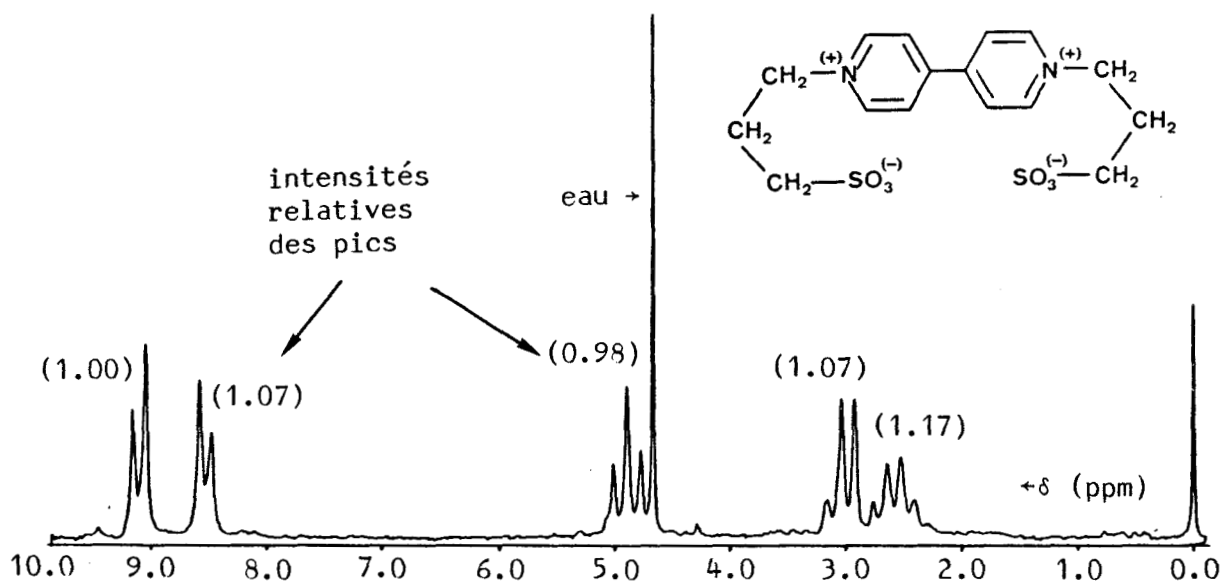
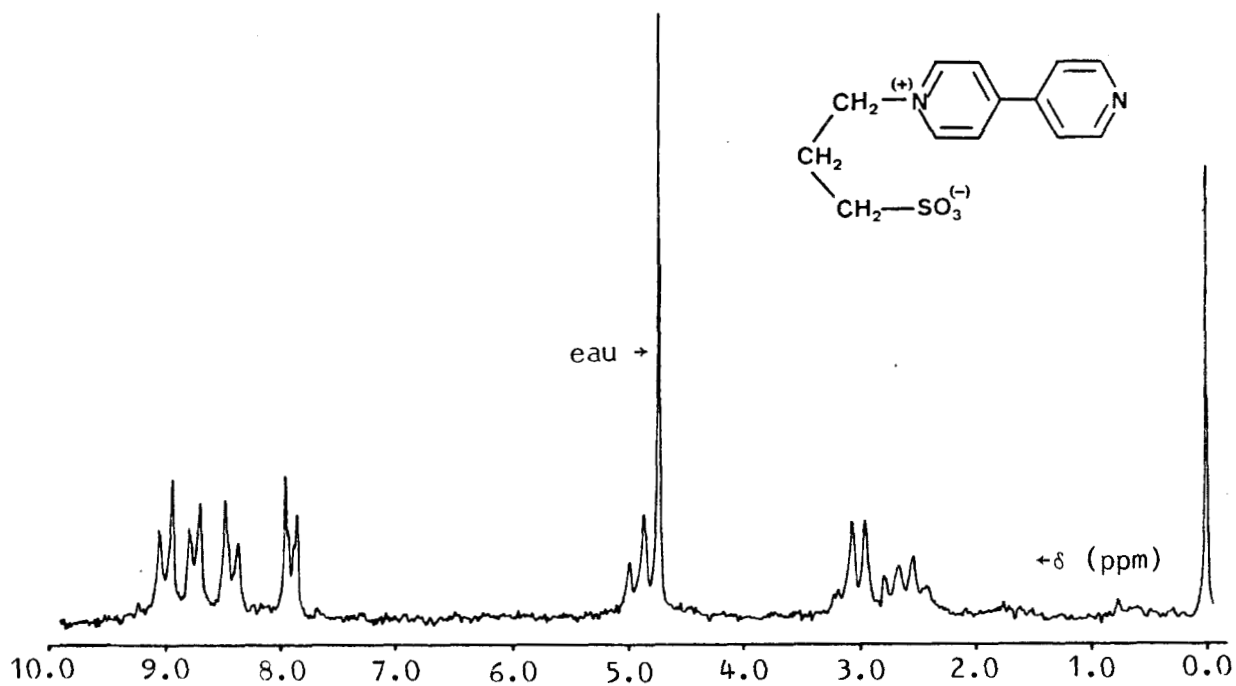


figure 22 : spectres R.M.N. obtenus (a) après la 1^{ère} étape de synthèse
(b) après la 2^{ème} étape de synthèse

d. Résultats et discussion

Remarquons tout d'abord que la détection de MV^{\ddagger} sera assez difficile à réaliser, sauf dans les cas où cette espèce reste longtemps en solution. En effet, ZnPhc absorbe fortement à 400 et 600 nm, position des deux maxima d'absorption de MV^{\ddagger} dans le visible. Dans les mesures faites par photolyse éclair, le signal transitoire enregistré à ces longueurs d'onde sera la superposition de la réapparition du colorant et de la disparition du cation radical MV^{\ddagger} . Compte tenu des incertitudes expérimentales, il est pratiquement impossible de séparer ces deux contributions. La présence d'une absorbance résiduelle (à 400 et 600 nm) à temps "infini" sera par contre la preuve de la formation de MV^{\ddagger} . L'étude cinétique doit donc être effectuée à 500 nm, région où le viologène réduit n'absorbe pas.

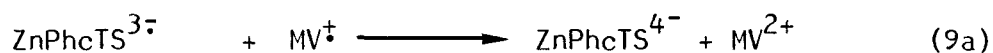
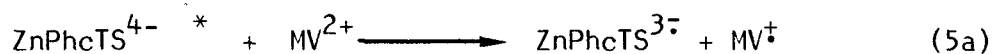
Précisons également que lors des mesures de photolyse éclair, pour toutes les solutions étudiées, le spectre transitoire a été systématiquement tracé de 10 nm en 10 nm à chaque longueur d'onde entre 350 et 700 nm. La valeur de l'absorbance immédiatement après l'impulsion lumineuse a été à chaque fois obtenue par extrapolation numérique de la courbe $\Delta A = f(t)$ pour $t = 0$.

Les solutions de phthalocyanine fluorescent et donnent naissance à des espèces transitoires ayant une longue durée de vie.

Phthalocyanine de zinc tétrasulfonée ($ZnPhcTS^{4-}$)

La $ZnPhcTS^{4-}$ est très soluble dans l'eau. En solutions neutres ou basiques, le spectre optique correspond à l'espèce monomère (= non agrégée), tandis qu'en solution acide, ou contenant un sel inerte (tampon, par exemple), une agrégation importante se produit. Les résultats présentés ci-dessous correspondent à des solutions présentant le spectre de la forme monomère.

ZnPhcTS^{4-} est un tétra-anion possédant les charges négatives des quatre groupements sulfonate. Les réactions auxquelles on peut s'attendre sont les suivantes :



A cause des signes des espèces en présence, la réaction (5a) sera très rapide et concurrencera la fluorescence (réaction 3). Mais, pour la même raison, la réaction en retour (9a) sera également très rapide. Le même raisonnement s'applique à l'état triplet, bien que la réaction (5a) diminuera fortement le rendement en triplet.

Le triplet produit par photolyse éclair décroît par un mécanisme du premier ordre avec une constante de vitesse de 4000 s^{-1} . Le spectre différentiel d'absorption obtenu immédiatement après le flash est donné sur la figure 23, ainsi que le spectre d'absorption visible de la solution de départ. L'aspect de la courbe (b) ne change pas avec le temps.

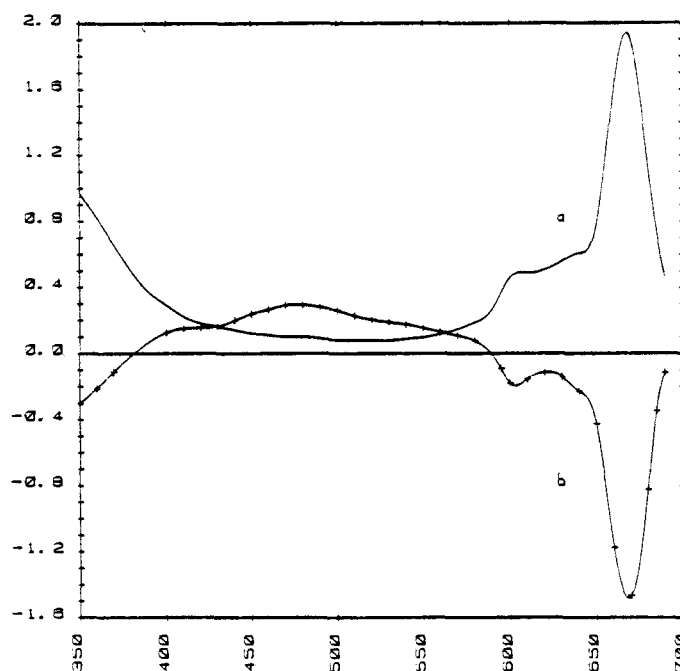


figure 23 : ZnPhcTS^{4-} à pH 7 (a : —) spectre d'absorption S-S
(b : + + +) spectre diff. d'abs. T-T

Il a été précédemment montré (97) que l'addition de méthylviologène à une telle solution modifie peu le spectre d'absorption S-S de la ZnPhcTS^{4-} . Cependant, l'effet de cette addition est très important sur l'espèce excitée : une faible quantité de MV^{2+} supprime très efficacement la fluorescence de ZnPhcTS^{4-} (réaction 5a - constante de Stern-Volmer, $k_{\text{sv}} = 3.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). Le rendement en triplet (réaction 2) est aussi fortement modifié et, pour des concentrations en MV^{2+} supérieures à $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, on n'observe plus de triplet. A l'échelle de temps de nos mesures, il n'a pas été possible de détecter la présence de $\text{MV}^{\dot{+}}$ (forme réduite de l'accepteur). Il est donc probable que la réaction en retour (9a) est très rapide.

Pour des concentrations plus faibles en MV^{2+} , on observe encore le triplet dont la constante de vitesse de disparition (premier ordre) est encore égale à 4000 s^{-1} et est indépendante de $[\text{MV}^{2+}]$. Ceci indique que dans ces conditions la réaction (6) n'est pas très efficace.

Des solutions contenant un sel inerte (comme KCl) ou ayant un pH inférieur à 7 donnent également naissance à des espèces transitoires, mais l'interprétation des résultats est fortement perturbée par la présence d'agrégats, probablement des dimères.

La forme monomère du colorant est stabilisée par l'addition de petites quantités ($\sim 1\% \text{ v/v}$) de tensio-actif non ionique (triton X-100). De telles solutions présentent beaucoup moins d'interactions avec MV^{2+} , comme le montrent les mesures de suppression de fluorescence ($k_{\text{sv}} = 2 \cdot 10 \text{ M}^{-1}$). Ceci permet de vérifier que l'environnement du colorant est d'une importance capitale pour son comportement photochimique. Dans ce cas, on observe encore du triplet pour des concentrations atteignant 10^{-2} M en MV^{2+} . Jusqu'à cette valeur, on n'observe pas de modification de la constante de disparition du triplet. La réaction est encore du premier ordre avec $k_{\text{T}} = 5000 \text{ s}^{-1}$.

La différence entre les résultats obtenus avec et sans tensio-actif se comprend par la modification des interactions entre colorant et accepteur. Bien que le mécanisme ne soit pas défini, il est clair que le triton X-100 sépare ZnPhcTS^{4-} et MV^{2+} . Ceci s'explique par l'effet beaucoup moins marqué de MV^{2+} sur l'intensité de la fluorescence. Une autre indication en est donnée par la non-dépendance de k_{sv} avec la concentration en MV^{2+} (au moins jusqu'à $2 \cdot 10^{-2}$ M).

Il est donc raisonnable de penser que dans le cas de ZnPhcTS^{4-} , le transfert de charge se fait à partir de l'état singulet du colorant excité (réaction 5). Ceci est conforme aux observations précédentes (96, 97). La présence de tensio-actif diminue la probabilité de transfert électronique en maintenant les réactifs éloignés les uns des autres. Le triplet ne semble pas réagir.

Phthalocyanine de zinc non substituée

- Micelles cationiques

Dans une étude récente, Darwent (95) a montré que ZnPhc est capable de réduire MV^{2+} en solutions micellaires cationiques, avec régénération du colorant par la cystéine, et à pH neutre. Ce résultat était en accord avec une étude antérieure sur la chlorophylle-a dans le triton X-100 (86).

Notre étude a montré les faits suivants : à pH = 6.7, le triplet décroît selon une cinétique d'ordre 1 ($k_T = 2.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, réaction 4). L'addition d'EDTA ne modifie pas le mécanisme de décroissance du triplet, mais k_T devient égal à $1.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour $[\text{EDTA}] = 0.1 \text{ M}$. Si l'on ajoute MV^{2+} à cette solution, la constante décroît encore, pour atteindre $8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour $[\text{MV}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$. Des effets du même ordre de grandeur se produisent lors de l'addition de KCl (0.1 M).

Les résultats obtenus en fluorescence sont également intéressants : l'addition de MV^{2+} ou d'un sel inerte (KCl) à une solution de ZnPhc en micelles cationiques provoque une augmentation du signal de fluorescence. Cependant, aucune apparition de MV^{\ddagger} n'a pu être détectée dans ces solutions.

On pourrait penser que le système composé d'une phthalocyanine (insoluble et neutre), placée dans une micelle chargée positivement et d'un accepteur d'électrons soluble dans l'eau et portant une charge positive empêcherait fortement la recombinaison des produits formés après la séparation de charges. Nos résultats montrent cependant clairement que dans un tel système, le transfert électronique ne se fait pas depuis le centre de la micelle vers le reste de la solution. Le puits de potentiel positif formé par la micelle cationique piège l'électron et le transfert ne se fait pas.

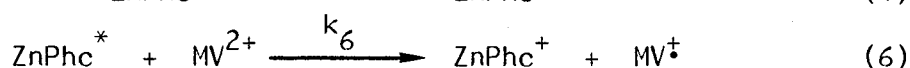
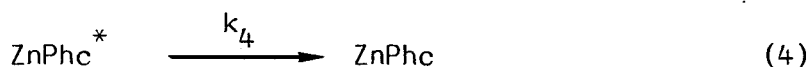
Lors d'une expérience sous éclairage prolongé d'une solution 10^{-2} M en MV^{2+} et 10^{-1} M en EDTA, nous avons observé après une heure d'éclairement la formation de MV^{\ddagger} . Après douze heures d'éclairement, la concentration atteinte était de $4 \cdot 10^{-6}$ M, ce qui correspond à une réaction moyenne unique de chaque molécule de colorant. Ceci montre clairement que le système "tourne" mal et que le transfert électronique est inefficace. Il est cependant à noter que le colorant n'avait absolument pas été dégradé par cet éclairage prolongé. Ce résultat concorde avec l'étude équivalente faite par Darwent (95).

Il n'est pas simple d'expliquer les effets observés, lors des différents ajouts d'EDTA, de MV^{2+} ou de KCl à la solution, sur la variation de k_T et sur le rendement de fluorescence. Il est cependant bien connu (107) que l'addition de faibles quantités de sel à une solution micellaire provoque une modification importante des micelles, qui a été expliquée de manière qualitative par une neutralisation partielle de la couche de Stern, par les ions introduits dans la solution. L'interprétation quantitative de cet effet n'a pas été donnée. Nous pouvons toutefois noter que cet effet de sel tend à rapprocher la valeur de k_T de celle observée pour ZnPhcTS⁴⁻.

- Micelles anioniques

Nous avons étudié le spectre d'absorption triplet-triplet et la cinétique de disparition du triplet pour des solutions de ZnPhc en micelles anioniques en présence de diverses concentrations de MV^{2+} . Dans tous les cas, la cinétique de disparition du triplet était d'ordre 1 par rapport à l'espèce transitoire. L'allure du spectre transitoire était indépendante du temps et de la concentration en MV^{2+} .

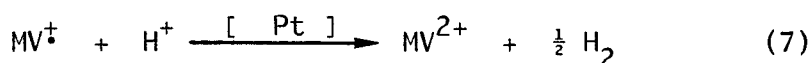
La constante de vitesse d'ordre 1 (k_{obs}) est une fonction linéaire de $[MV^{2+}]$. Ceci correspond au mécanisme suivant :



ou $k_{obs} = k_4 + k_6 \cdot [MV^{2+}]$, avec $k_4 = 5.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_6 = 8.10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces valeurs ont été obtenues pour 4 concentrations de MV^{2+} , allant de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Pour chaque concentration, les valeurs de k_{obs} ont été moyennées sur 30 valeurs expérimentales correspondant chacune à une longueur d'onde différente. La dispersion des valeurs était très faible ($\pm 5\%$). Cette expression comporte deux termes. Le premier correspond à une perte énergétique pour le système, tandis que le second en représente la partie "utile" (= séparation de charge). Il découle de ceci que pour maximiser le second terme par rapport au premier, il convient de maintenir $[MV^{2+}]$ supérieur à 10^{-2} M .

Cependant, il faut remarquer que la présence de MV^{\ddagger} n'a pu être détectée. Il faut donc admettre que la vitesse de recombinaison est très grande (réaction 9). L'addition de platine colloïdal à la solution a eu pour effet de faire complètement disparaître le triplet. Ceci a été réalisé après vérification de la non-réactivité du platine colloïdal vis-à-vis d'une solution sans MV^{2+} . Nous pensons que cet effet correspond à un déplacement rapide et efficace de la réaction (6) provoquée par l'étape catalytique :



Dans ce cas, la concentration en MV^{2+} se situe toujours au voisinage de sa valeur maximale et l'efficacité de la réaction 6 est très bonne.

L'utilisation de micelles anioniques augmente la probabilité d'un transfert électronique du colorant excité vers les accepteurs d'électrons situés dans le reste de la solution. On pourrait même s'attendre à une irréversibilité complète de cette photoionisation. Cependant, il est bien connu (108) que MV^{2+} a une forte tendance à s'adsorber sur la surface chargée négativement de la micelle anionique de SDS. Nous avons obtenu, comme indiqué plus haut, des évidences cinétiques d'un transfert électronique au méthylviologène dans ces conditions. L'absence de $MV^{\dot{+}}$ et de $ZnPhc^{\dot{+}}$ dans le spectre transitoire nous conduit cependant à conclure que la recombinaison des produits des réactions 5 et 6 est très rapide (réaction 9). La forte adsorption de MV^{2+} sur la micelle en est la cause principale. La concentration de MV^{2+} utilisée par De Backer était de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ M (3b). Il est clair que le mauvais rendement qu'il a obtenu est en partie dû à cette faible valeur, mais également à la réaction en retour de la séparation de charges. A ce point, il faut remarquer qu'une micelle n'est pas une structure figée et que la formation des micelles se refait sans cesse et très rapidement. Ceci favorise grandement la réaction (9).

D'autre part, afin de confirmer la validité du mécanisme suggéré, nous avons utilisé un autre accepteur d'électrons, la 1,4 benzoquinone (BQ). Au contraire de MV^{2+} , cette molécule n'est pas chargée positivement et n'adhère donc pas trop à la micelle. Son produit de réduction primaire, $BQ^{\dot{-}}$ sera d'ailleurs repoussé par les micelles anioniques et la réaction en retour sera peu probable. Dans ce cas, la vitesse de disparition des espèces transitoires n'est plus du premier ordre, et des espèces à longue durée de vie apparaissent. La figure 24 montre les spectres transitoires obtenus : (α) immédiatement après l'impulsion lumineuse et (β) à la fin de l'enregistrement des données (2 ms plus tard). On voit clairement apparaître les espèces $BQ^{\dot{-}}$ (a) et $ZnPhc^{\dot{+}}$ (b)

sur la courbe (β), alors que (α) est le spectre de pure absorption triplet-triplet. Cet effet peut être observé pour des concentrations en BQ supérieure à $5 \cdot 10^{-5}$ M. A titre de vérification, nous avons effectué la même expérience avec ZnPhc en solution micellaire neutre (avec le triton X-100). Pour détecter la formation de $BQ^{\cdot-}$, il a fallu utiliser des concentrations en BQ de l'ordre de 10^{-2} M. Nous avons vérifié parallèlement que l'hydroquinone n'a aucun effet sur le spectre transitoire de ZnPhc en micelles anioniques. Ceci montre clairement que les micelles anioniques favorisent grandement le transfert d'un électron vers l'extérieur de la micelle.

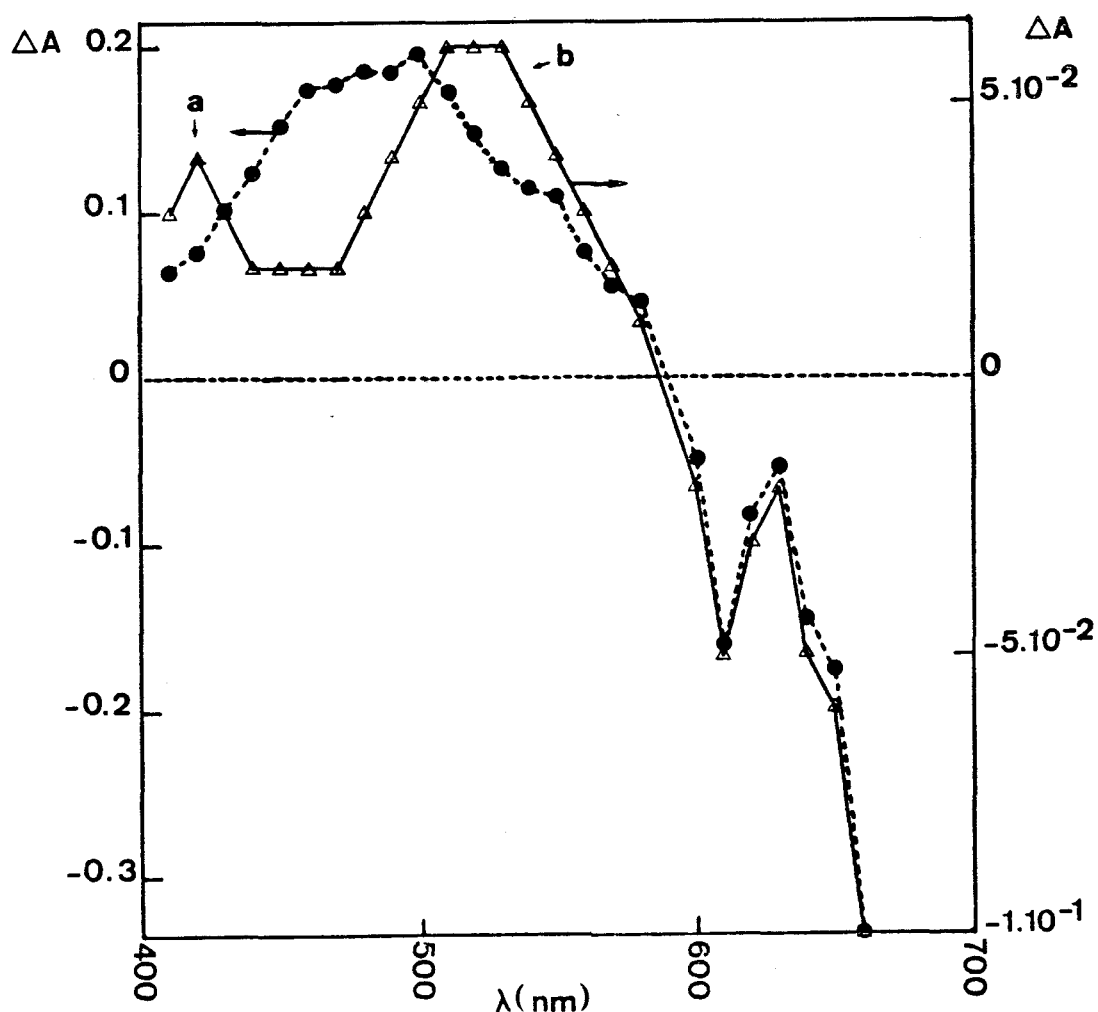


figure 24 : spectre différentiel d'absorption transitoire T-T de ZnPhc
(en micelles anioniques de SDS en présence de 1,4 benzoquinone)
(α) : (-----) au début de l'enregistrement
(β) : (—) à la fin de l'enregistrement

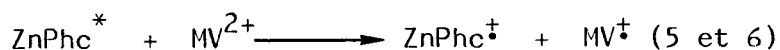
Nous pouvons conclure de ce qui précède que malgré l'excellente configuration que représentent à priori les micelles anioniques pour la séparation de charge, la trop grande attraction exercée les uns sur les autres d'une part par les réactifs, d'autre part par les produits, ne favorise pas la production d'hydrogène. Il semble cependant intéressant de noter que le recyclage du colorant par voie électrochimique semble une voie beaucoup plus "propre" que l'utilisation de donneurs "sacrificiels" utilisés à des concentrations nécessairement fortes et pour lesquelles on ne comprend pas toujours les réactions qui se produisent.

Les résultats des études précédentes montrent qu'il importe de minimiser les interactions entre colorant et accepteur dans l'état fondamental pour obtenir une bonne séparation de charges. Il faut cependant que les réactifs puissent s'approcher suffisamment les uns des autres pour qu'il y ait transfert électronique. Le compromis entre ces deux exigences contradictoires est difficile à atteindre (109). Ceci explique les résultats médiocres obtenus en solutions micellaires.

D'après ce qui précède, il est clair qu'il faut empêcher que colorant et accepteur soient trop attirés l'un par l'autre avant réaction. Il ne faut cependant pas qu'ils ne se repoussent ou qu'il existe une trop grande distance ou une barrière de potentiel infranchissable entre eux. Cette constatation ouvre deux voies possibles : (1) la solubilisation de ZnPhc dans un solvant adéquat ou (2) l'utilisation d'un viologène non chargé.

- Solvant non aqueux : le DMSO

Considérons la réaction de séparation de charges :



On peut remarquer que les produits formés auront un effet répulsif les uns sur les autres. L'insolubilité de ZnPhc dans l'eau nous avait suggéré l'utilisation d'une phthalocyanine sulfonée ou bien l'incorporation du colorant dans des micelles, avec les résultats présentés ci-dessus. Cependant, il est bien connu (110) que le DMSO dissout assez bien ZnPhc et forme même des complexes de transfert de charge avec ce colorant. Il était donc clair que le DMSO peut constituer un solvant idéal pour une séparation de charge efficace et stable pour le système ZnPhc/MV²⁺.

Une étude semblable avait déjà été réalisée (102), mais n'avait pas été menée à l'aide de la photolyse éclair, qui nous apportera des éléments sur la vitesse à laquelle ce transfert se fait.

Les solutions de ZnPhc dans le DMSO donnent des espèces transitoires à longue durée de vie ($\tau_T \sim 300 \mu\text{s}$). Cependant, la disparition de ce triplet ne suit pas exactement une cinétique du premier ordre. En présence de MV²⁺ (10^{-3} M), de nouvelles espèces transitoires apparaissent : le spectre transitoire présente deux nouvelles bandes attribuées à MV[‡] et ZnPhc[‡]. L'addition d'un réducteur faible, comme l'acide ascorbique, fait disparaître (c'est-à-dire recycle) le colorant oxydé (réaction 8) et stabilise le radical viologène formé (figure 25). Cependant, l'adjonction d'HCl ($c = 10^{-2}$ M) et de platine colloïdal n'a pas modifié le rendement en triplet, ni la cinétique de sa disparition. La réaction 7 ne se fait pas. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'activité du proton dans le DMSO est fortement diminuée par rapport à un solvant tel que l'eau. Le potentiel standard du couple H⁺/H₂ dans l'eau se situe à 0.0 V, tandis qu'il se trouve déplacé à -0.332 V dans le DMSO (111). Ceci signifie que tandis qu'une solution molaire d'un mono-

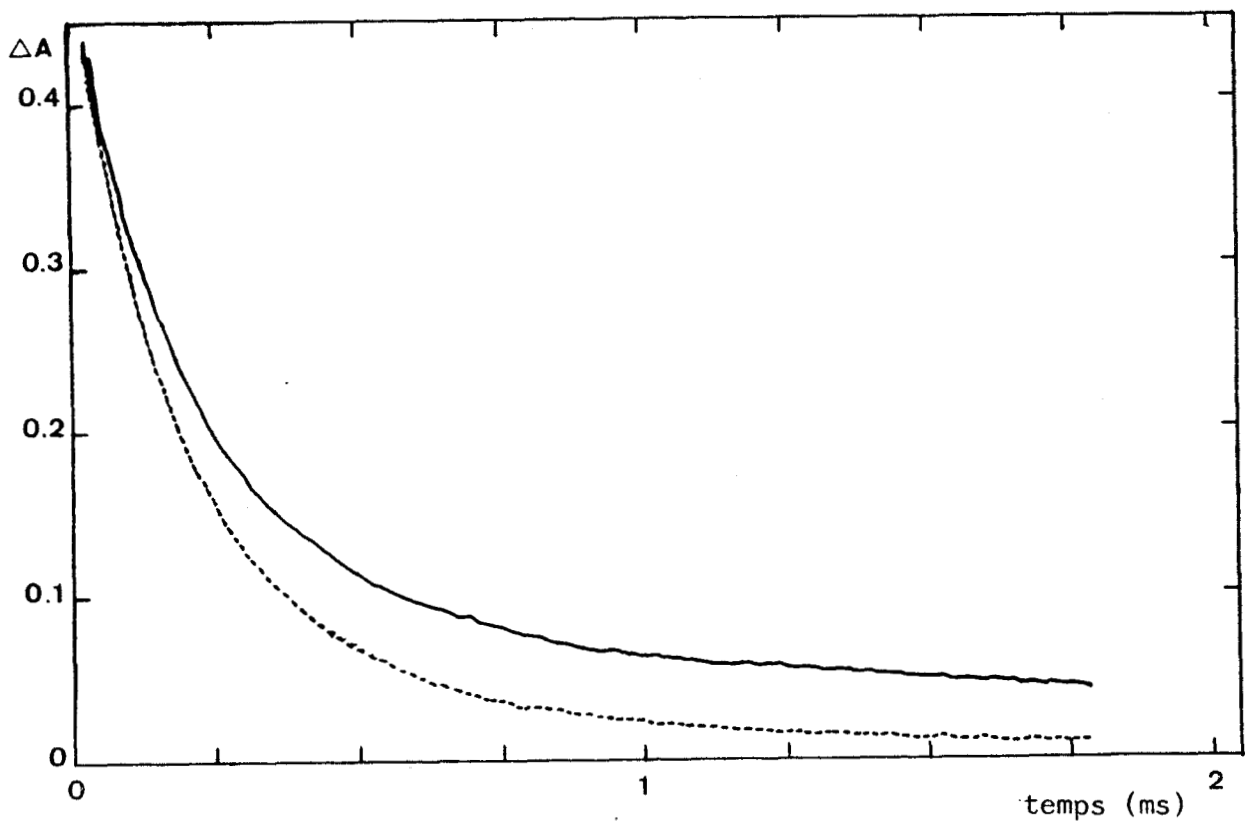
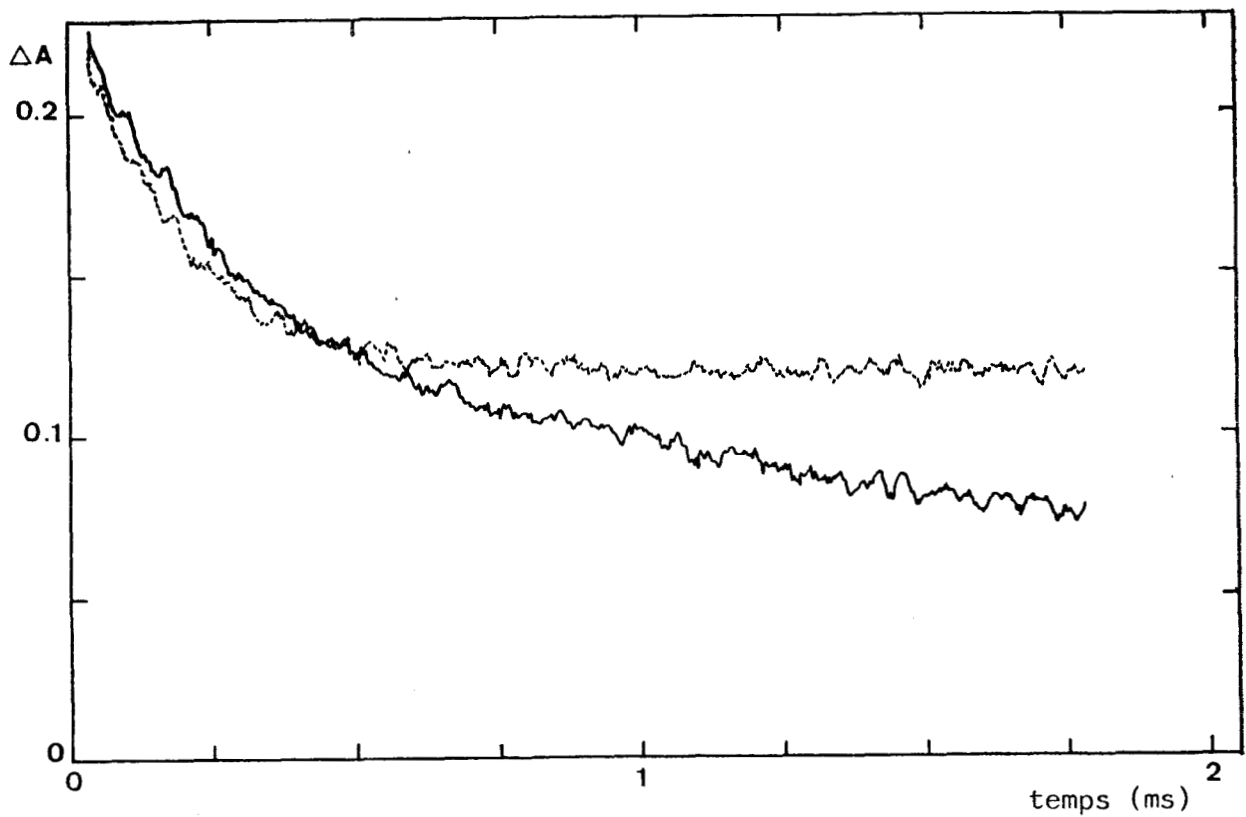


figure 25 : courbes de disparition de l'absorption différentielle des espèces transitoires pour ZnPhc et MV(2+) dans le DMSO [a] à 400 nm et (b) à 500 nm. (—) courbes de départ (-----) courbes obtenues après addition d'acide ascorbique : il y a stabilisation de l'absorption résiduelle à temps infini due à MV(+•) à 400 nm et disparition de l'absorption résiduelle à temps infini due à ZnPhc(+•) à 500 nm. ZnPhc(+•) est recyclé.

acide fort comme HCl a un pH égal à 0 dans l'eau, son pH devient égal à 5.5 dans le DMSO. Comme la différence de E^0 entre les couples $MV^{2+}/MV^{\dot{+}}$ et H^+/H_2 dans l'eau est de -0.42 V, la figure 26 montre clairement que dans le DMSO cette différence passe à -0.082 V. Dans les conditions de notre expérience, comme la concentration en HCl était 10^{-2} M, le couple H^+/H_2 se trouvait à environ 0.040 V en dessous de $MV^{2+}/MV^{\dot{+}}$. La différence entre les potentiels des couples est faible, mais elle justifie le fait que la réaction (7) se fasse très lentement et que nous n'ayons rien observé à l'échelle de temps de notre étude (quelques heures d'éclairage continu).

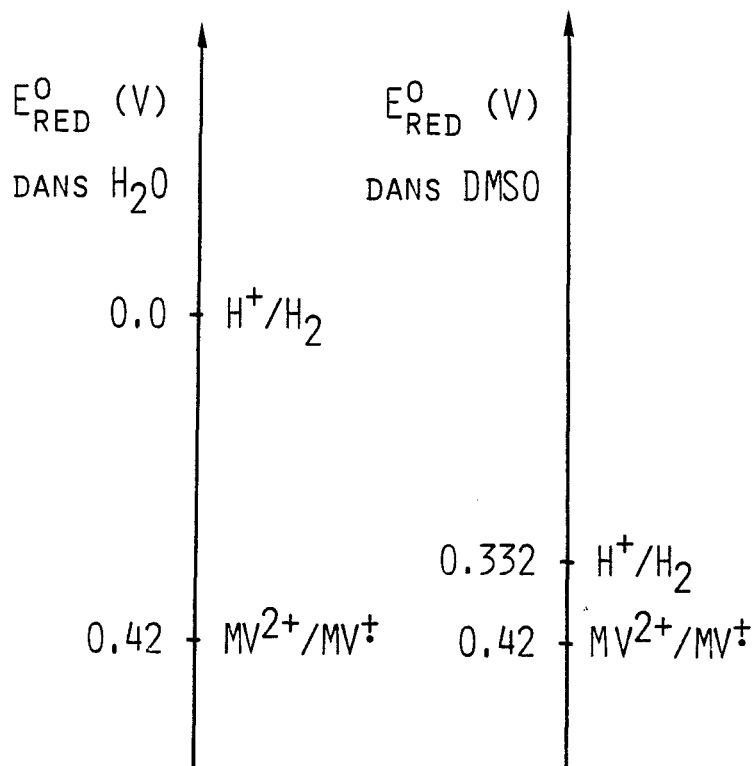


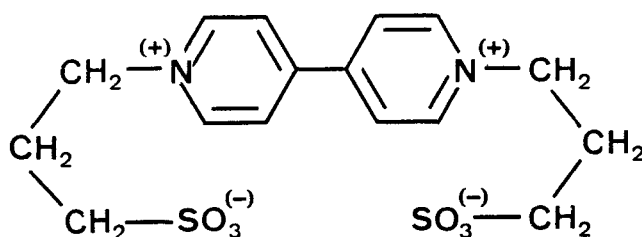
figure 26 : comparaison des échelles de potentiels rédox de $MV(2+)/MV(+\cdot)$ et $H(+)/H_2$ dans l'eau et le DMSO

Viologène modifié : le PVS⁰

L'utilisation de la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée permet de travailler directement en solution aqueuse. En présence d'un accepteur non chargé, on pourra avoir :



Nous voyons que s'il n'existe pas d'interaction particulière entre les réactifs, il n'en est pas du tout de même pour les produits qui auront fortement tendance à se repousser. Willner (112) a décrit un viologène modifié, le propylviologène sulfonate (PVS⁰) ou 4,4' bis N-sulfonatopropylpyridinium :



qui est globalement électriquement neutre. Après avoir synthétisé ce composé, nous avons procédé à une rapide étude de ses propriétés électrochimiques, afin de les comparer à celles du méthylviologène. La méthode expérimentale choisie était la voltampérométrie cyclique sur goutte pendante de mercure (électrode Kémula). Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

* en milieu neutre ou légèrement basique, le viologène est réduit en deux étapes monoélectroniques. Le transfert électronique est rapide : les courbes voltampérométriques correspondent à des réactions de transferts électroniques limités par la diffusion, entre des espèces stables et solubles en solution :

(1) les potentiels des pics de courant sont indépendants de la vitesse de

balayage en potentiel ($E_{p1} = -0.662$ V et $E_{p2} = -1.028$ V / ECS soit $(E_{\frac{1}{2}})_1 = -0.634$ V et $(E_{\frac{1}{2}})_2 = -1.000$ V / ECS ; à comparer aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions pour MV^{2+} : $(E_{\frac{1}{2}})_1 = -0.692$ V et $(E_{\frac{1}{2}})_2 = -1.000$ V / ECS) ; à comparer aux valeurs obtenues dans les mêmes conditions pour MV^{2+} : $(E_{\frac{1}{2}})_1 = -0.692$ V et $(E_{\frac{1}{2}})_2 = -1.000$ V / ECS) ; (2) la séparation du pic cathodique et du pic anodique est, pour chacune des étapes de réduction, voisine de 58 mV (valeur théorique pour un transfert monoélectrique) ; (3) pour chaque vague de réduction et pour chaque vitesse de balayage, le courant cathodique est égal au courant anodique. Les réactions de réduction sont donc parfaitement réversibles ; (4) les courants des pics de la première et de la deuxième réduction sont égaux ; (5) le courant de réduction est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage (après correction pour le courant de charge de la double couche et la contribution due à la sphéricité de l'électrode à goutte pendante de mercure).

* L'addition d'acide provoque une augmentation du courant de la seconde vague de réduction et une disparition du courant de réoxydation correspondant. Ceci indique que PVS^{2-} agit sur le proton pour donner (1) soit un système régénératif, (2) soit un composé réductible à ce potentiel. L'addition d'acide ne provoque aucune modification de la première vague de réduction.

* En milieu acide, l'addition progressive de platine colloïdal modifie l'allure de la première vague de réduction qui présente alors les caractéristiques d'un système régénératif : (1) augmentation du courant de réduction et (2) diminution du courant d'oxydation. Ceci est en accord avec les travaux de Nicholson (113).

L'ensemble de ces mesures permet de conclure que PVS^0 présente le même comportement électrochimique que MV^{2+} .

A la suite de cette étude électrochimique, nous avons réalisé une étude photochimique. Nous avons tout d'abord préparé une solution contenant les réactifs suivants : $[\text{PVS}^0]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ZnPhcTS}^{4-}]_0 \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{TEOA}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Le pH était ajusté à 7 par ajout de tampon phosphate. La figure 27 montre l'effet de l'éclairement en lumière rouge de cette solution. Les spectres ont été relevés avec une cellule de 5 cm de passage optique et en l'absence d'oxygène. L'allure des spectres dans la région 600-700 nm met en évidence l'existence d'une interaction entre les molécules de colorant (vraisemblablement une dimérisation) principalement due à l'utilisation de sels comme tampon. L'addition d'un tensioactif comme le triton X100 ou de faibles quantités de diméthylformamide permettrait de diminuer cet effet.

La figure 27 montre clairement la formation de $\text{PVS}^{\cdot-}$ (pic à 396 nm et augmentation de l'absorbance vers 600 nm). La légère diminution du pic à 674 nm indique que la régénération du colorant par TEOA n'est pas très rapide. Par contre la solution redonne exactement le spectre original après quelques heures passées à l'obscurité. Nous pouvons conclure de tout ceci que le colorant n'est pas consommé par la réaction et que la formation de $\text{PVS}^{\cdot-}$ se fait bien aux dépens de TEOA.

Parallèlement, une solution identique, mais ne contenant pas de TEOA, ne produit pas de viologène réduit : il est clair qu'une production de viologène réduit stable au cours du temps ne peut être observée que si le colorant oxydé est régénéré. Notons aussi que de nombreuses autres mesures réalisées sur des solutions ne contenant pas de TEOA n'ont jamais abouti à la formation de viologène réduit.

Les mesures d'inhibition de fluorescence montrent que la contribution du singulet dans la réaction photochimique est faible ($k_{\text{SV}} = 4.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$).

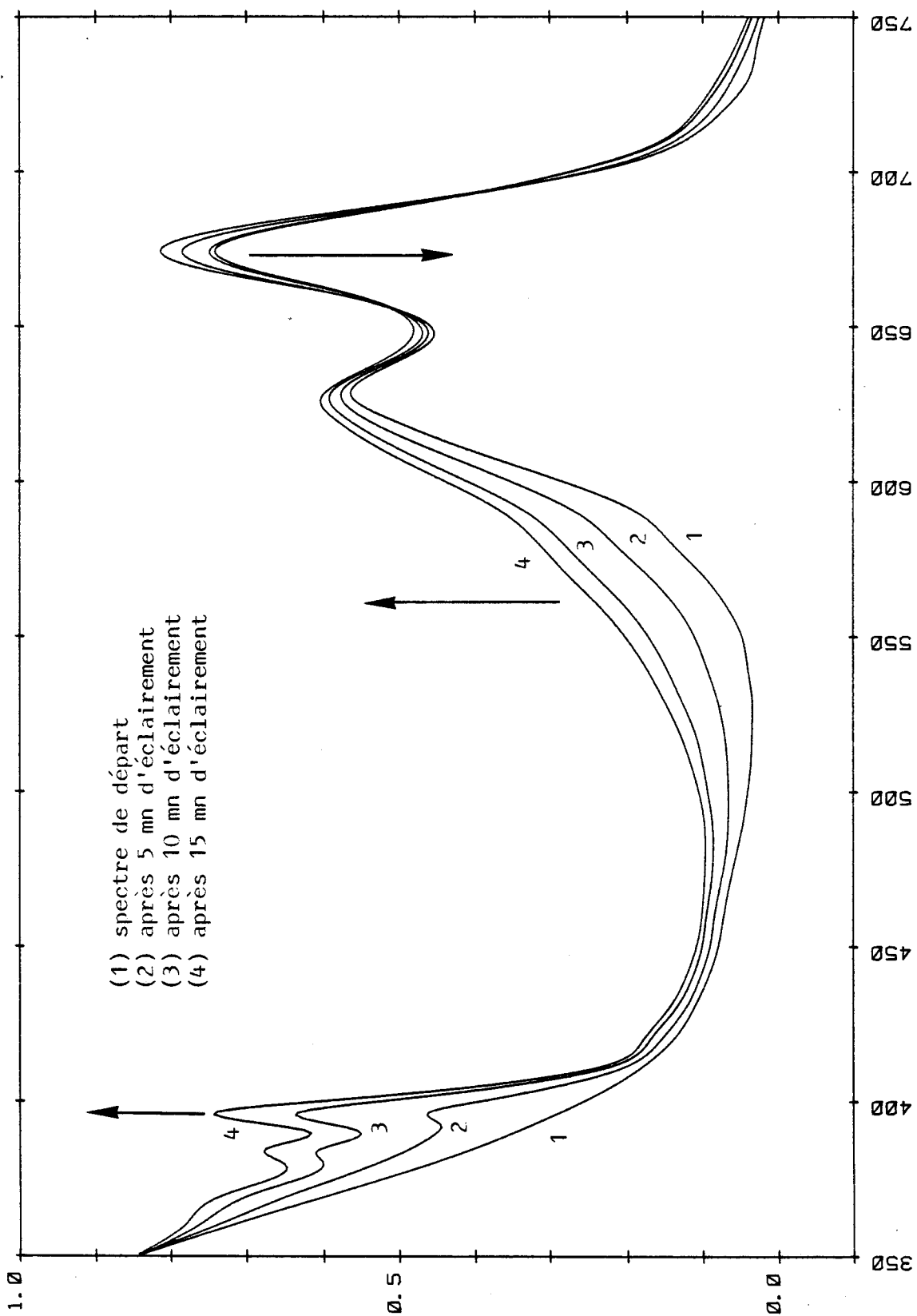


Figure 27 : effet de la lumière rouge sur une solution de ZnPhcTS⁴⁻ / PVS⁰ / TEOA

On peut donc postuler que les effets observés proviennent de la réaction du triplet de ZnPhcTS^{4-} sur PVS^0 .

Les résultats obtenus par photolyse éclair sur des solutions identiques à celles étudiées précédemment sont les suivants. Une solution sans TEOA présente une absorbance résiduelle à temps long à 400 et à 500 nm, attribuables respectivement à PVS^- et ZnPhcTS^{3-} . Ceci indique qu'il y a bien séparation de charge. L'addition de TEOA stabilise l'absorbance résiduelle à 400 nm et fait disparaître celle observée à 500 nm. Cet effet est tout à fait comparable à ce que nous avons obtenu avec ZnPhc et MV^{2+} dans le DMSO lors de l'addition d'acide ascorbique. Notons cependant que l'effet est moins marqué que pour cet autre système, c'est-à-dire que la réaction de séparation de charge est un peu moins efficace. Il est cependant clair que la présence évidente d'agrégats dans la solution diminue l'efficacité globale du système.

Cette étude a ainsi permis de montrer qu'il est possible de produire PVS^- en utilisant une phthalocyanine de zinc soluble et un donneur "sacrificiel" faible, la TEOA. Il est évident que cette réaction devra être exploitée dans le sens de la production d'hydrogène, mais les propriétés électrochimiques de PVS^0 permettent d'ores et déjà de conclure que ce système fonctionnera convenablement. Notons pour finir que les concentrations utilisées dans cette étude étaient faibles, ceci afin de permettre de suivre spectroscopiquement les effets observés. Il sera possible d'augmenter ces concentrations lors d'études ultérieures.

e. Conclusion

Les principaux résultats de notre étude sont rassemblés dans le tableau 1. Ils peuvent être interprétés en termes d'attractions électrostatiques entre photosensibilisateur et accepteur avant et après réaction.

Dans le cas de ZnPhcTS^{4-} et MV^{2+} , il existe une forte interaction entre les molécules avant réaction. Les mesures de fluorescence montrent que le transfert électronique se fait très efficacement à partir de l'état singulet, mais les produits formés portent encore des charges de signes opposés et la réaction de recombinaison est tout aussi efficace. Aucune information ne peut être tirée des mesures de photolyse éclair, car on n'observe plus de triplet pour $[\text{MV}^{2+}] > 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: la constante de vitesse d'ordre 2 de la réaction (6) devrait être supérieure à $2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour que l'on puisse observer un effet sur la disparition du triplet. La réaction de séparation de charge n'a donc pas lieu. Ceci est en accord avec les études précédentes faites sur ce système (96, 97). La présence d'un tensio-actif neutre diminue la vitesse de la réaction directe avec le singulet. Le rendement en triplet est beaucoup plus important, mais ceci ne change pas fondamentalement les données du problème : la réaction de séparation de charge ne se fait pas non plus.

Dans les micelles anioniques, la situation est la même que précédemment, mais les réactifs sont séparés par les chaînes aliphatiques du SDS. Ceci a pour effet de diminuer la vitesse du transfert électronique depuis le singulet et d'augmenter le rendement de formation du triplet. Le colorant dans son état triplet réagit sur l'accepteur comme l'indique la dépendance de la constante de vitesse avec la concentration en méthylviologène. Malheureusement, les produits de la réaction s'attirent encore ici très fortement et la réaction en retour est très rapide. Ceci explique pourquoi on n'observe pas l'apparition de MV^{\ddagger} dans ce cas. Cependant, les résultats obtenus en pré-

sence de platine colloïdal semblent indiquer, et cela a été vérifié (3b), que MV^{\ddagger} est produit et peut donner lieu à une réaction produisant de l'hydrogène.

Au contraire, les micelles cationiques semblent séparer trop efficacement les réactifs et la réaction de transfert de charge ne se fait pas : MV^{2+} ne supprime pas la fluorescence de ZnPhc et le triplet formé n'est pas affecté non plus par la présence de grandes quantités d'un accepteur. On observe cependant une faible tendance à la séparation de charge, mais elle est très peu efficace.

En solution dans le DMSO, ZnPhc et MV^{2+} présentent l'avantage de ne pas être attirés l'un par l'autre avant la réaction et de se repousser fortement après le transfert électronique. La séparation de charges est extrêmement efficace et la régénération du colorant se fait bien. Le problème qui reste posé est celui de l'activité faible de H^+ dans ce milieu qui ne semble pas permettre d'obtenir un dégagement d'hydrogène catalysée par le platine colloïdal.

La situation de comportement des charges est exactement la même dans le système $ZnPhcTS^{4-}/PVS^0$. La forte répulsion exercée par les produits de la séparation de charge stabilise le viologène réduit formé et la production d'hydrogène est possible.

Ce travail montre en conclusion que l'amélioration de la séparation de charge à l'aide de tels systèmes implique nécessairement l'utilisation de systèmes ne présentant pas d'interaction avant réaction, mais se repoussant ensuite. Nous avons présenté ici deux exemples remplissant ces conditions. Il est possible d'imaginer une troisième configuration constituée d'un colorant soluble dans l'eau et globalement neutre et un accepteur tel que le méthylviologène. Ce système fera l'objet d'une prochaine étude.

Il est cependant clair à la vue de nos résultats que les phthalocyanines n'ont pas un comportement photoréducteur différent de celui des porphyrines, contrairement aux conclusions de certaines études précédentes (95,101). Ce travail en fournit des évidences expérimentales. Il lève les quelques ambiguïtés que l'étude bibliographique nous avait permis de dégager (rôle prépondérant de la cystéine et existence de mécanismes "réducteurs") et propose un système donnant un bon résultat de séparation de charges. Le rendement de la production d'hydrogène à partir du PVS⁻ fera l'objet d'une étude systématique ultérieure.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Le but de ce travail était l'étude de la photosensibilisation de la réduction de l'eau par les phthalocyanines. Le choix de cette famille de colorants se justifiait par leur robustesse et par leurs propriétés spectrales d'absorption.

Nous avons tout d'abord étudié les interactions de diverses phthalocyanines avec l'eau, ainsi qu'avec d'autres agents complexants, ceci afin de mieux comprendre le comportement des phthalocyanines vis-à-vis de la complexation. La phthalocyanine de magnésium adsorbe l'eau selon un mécanisme favorable à la production d'hydrogène. Ce résultat, intéressant pour notre étude ultérieure, n'était pas tout à fait satisfaisant au regard de la fragilité de MgPhc. Les études de complexation avaient montré que ZnPhc n'adsorbe pas l'eau, mais présente cependant des propriétés de complexation voisines de celles de MgPhc. Un transfert électronique efficace nécessitait donc la présence d'un accepteur-relais d'électrons (le méthylviologène). Des études parallèles préliminaires avaient montré que la production d'hydrogène est possible en utilisant ce système avec régénération électrochimique du colorant oxydé après réaction. Le faible rendement obtenu justifiait toutefois une étude plus approfondie des mécanismes mis en jeu. C'est donc vers le système ZnPhc/MV²⁺ que nous avons orienté notre étude.

Le problème crucial de la conversion globale en utilisant un tel système est l'efficacité de la réaction de "séparation de charges". Il est important que la réaction directe soit favorisée, par exemple par une attraction mutuelle des réactifs, mais il faut que la réaction inverse ne se produise pas, donc qu'il y ait répulsion des produits. L'étude bibliographique avait montré des anomalies dans la description du comportement des phthalocyanines, mais qui s'expliquaient en considérant les conditions opératoires choisies par certains auteurs. Il devenait donc nécessaire de reprendre l'ensemble du

problème à la base et c'est pour cela que nous avons réalisé une étude systématique de l'influence des interactions électrostatiques sur la réaction de séparation de charges. Cette étude a montré qu'une trop forte attraction ($\text{ZnPhcTS}^{4-}/\text{MV}^{2+}$, ou $\text{ZnPhc}/\text{MV}^{2+}$ en micelles anioniques) ou une trop forte répulsion ($\text{ZnPhc}/\text{MV}^{2+}$ en micelles cationiques) des réactifs ne conduisait pas à une séparation de charges stable. Par contre, si les réactifs ne s'attirent pas et que les produits de la réaction se repoussent (ZnPhc/BQ en micelles anioniques ou $\text{ZnPhc}/\text{MV}^{2+}$ en milieu DMSO), la séparation de charges est stable. En particulier, dans le DMSO, celle-ci est efficace, mais la production d'hydrogène est impossible dans ce solvant.

L'ensemble de ces observations nous ont amené à considérer un nouvel accepteur d'électrons, un viologène modifié neutre (PVS^0) qui présente l'avantage double de ne pas être trop attiré par ZnPhcTS^{4-} avant réaction et de subir une forte répulsion après le transfert électronique. Le choix de cet accepteur s'est avéré judicieux, puisqu'il nous a conduit à observer la formation de viologène réduit stable (PVS^-).

Il convient maintenant de procéder à l'étude de la production d'hydrogène à partir de ce système : ceci n'était pas le but du présent travail, mais il est clair que le comportement électrochimique favorable de PVS^0 ne laisse aucun doute quant à la faisabilité de l'étape de réduction du proton par PVS^- .

Remarquons toutefois que l'utilisation d'un accepteur-relais du type viologène pose quelques problèmes ultérieurs : l'étape catalytique de réduction du proton par le viologène réduit utilisant le platine colloïdal est loin d'être simple. Une étude parallèle actuellement menée au laboratoire (5) a montré que sa vitesse (a) dépend de la nature microscopique du catalyseur; (b) est diminuée par la présence d'hydrogène; (c) est sensible à la

présence d'oxygène. D'autre part, il a été montré (114) que le méthylviologène pouvait s'hydrogéner irréversiblement en présence de platine colloïdal.

Tout ceci nous conduit à penser qu'un transfert électronique direct de la phthalocyanine au proton serait sans doute préférable. Cette réaction de production directe d'hydrogène, sans intermédiaire, utiliserait nécessairement un catalyseur hétérogène, puisque l'on souhaite produire de l'hydrogène moléculaire, c'est-à-dire qu'il faut réduire simultanément deux protons dans un même voisinage. Dans ce sens, on peut remarquer que ZnPhc se protone en présence d'acide formique et que ceci pourrait réaliser une excellente interaction proton-colorant. Les travaux récents de Gaspard (115) sur la protonation des phthalocyanines en solvants non aqueux permettent de penser que d'autres phthalocyanines seraient à même de réaliser cette photoréduction directe du proton. Il est cependant clair que la nature du catalyseur indispensable pour cette réaction n'est pas encore connue.

Notre étude présente donc les premiers résultats de séparation de charges stable, en utilisant un colorant absorbant dans la partie rouge du spectre visible, région où le spectre solaire est très intense. La synthèse de ces colorants est très simple et peu coûteuse. Il est clair que les problèmes qui restent posés se situent maintenant davantage au niveau de l'étape catalytique. On pourra songer à appliquer les résultats obtenus ici à la réduction d'autres molécules abondantes dans la nature et capables de donner des produits riches en énergie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.R. BOLTON
Science, 202, 705 (1978)
- (2) F.X. SAUVAGE
DEA, Lille (1976)
- (3a) P. CAPPELLE, M. DE BACKER, O. DE WITTE, G. FEUILLADE, G. LEPOUTRE,
C.R. Acad. Sci. Paris C, 597 (1977)
- (3b) M. DE BACKER, M.C. RICHOUX, F. LECLERCQ, G. LEPOUTRE,
Rev. Phys. Appl., 15, 529 (1980)
- (3c) F. LECLERCQ,
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1980)
- (4) M. DE BACKER,
Résultats non publiés
- (5) A. DEMORTIER,
Résultats non publiés
- (6) G. LEPOUTRE, M. DE BACKER,
Coll. Int. Electr. Sol., Toulouse (France), 453 (1976)
- (7) D.G. WHITTEN,
Acc. Chem. Res., 13, 83 (1980)
- (8) A. MORADPOUR,
Actual. Chim., 7 (Février 1980)
- (9) F.H. MOSER, A.L. THOMAS,
"Phthalocyanine Compounds", Am. Chem. Soc. Monograph No.157,
Washington, D.C. (1963)
- (10) A.B.P. LEVER,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965)
- (11) G. BOOTH,
"Phthalocyanines", The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5,
Ch. 4, K. Venkattaraman, ed., Acad. Press, New-York, N.Y. (1971)
- (12) H. VOLLMANN,
"Phthalogen Dyestuffs", id., Vol. 5, Ch. 5
- (13) B.D. BEREZIN,
"Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines",
John Wiley and Sons, Chichester, England (1981)
- (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,
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. A, 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. Phys. Proc. Indian Assoc. Cultiv. Sci., 28, 511 (1954)
- (27) A. HENRIKSSON, M. SUNDBOM,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 27, 213 (1972)
- (28) A. HENRIKSSON, B. ROOS, M. SUNDBOM,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 27, 303 (1972)
- (29) R. TAUBE,
Z. Chem., 6, 8 (1966)
- (30) A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 25, 62 (1972)
- (31) A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN, E.R. DAVIDSON,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 30, 9 (1973)
- (32) A.J. Mc HUGH, M. GOUTERMAN, C. WEISS,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 24, 346 (1972)
- (33) S.C. MATHUR, J. SINGH,
Int. J. Quant. Chem., 6, 57, 747 (1972)
- (34) L. EDWARDS, M. GOUTERMAN,
J. Mol. Spectr., 33, 292 (1970)
- (35) D. EASTWOOD, L. EDWARDS, M. GOUTERMAN, J. STEINFELD,
J. Mol. Spectr., 20, 381 (1966)

- (36) H. HÖCHST, A. GOLDMANN, S. HÜFNER, H. MALTER,
Phys. Stat. Sol. B, 76, 559 (1976)
- (37) L.J. BELLAMY,
"The Infrared Spectra of Complex Molecules",
Chapman and Hall, London, England (1975)
- (38) H.F. SHURVELL, L. PINZUTI,
Can. J. Chem., 44, 125 (1966)
- (39) M. STARKE, H. WAGNER,
Z. Chem., 9, 193 (1969)
- (40) M.P. SAMMES,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 2, 160 (1972)
- (41) I.M. KEEN, B.N. MALERBI,
J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965)
- (42) T. KOBAYASHI,
Spectrochim. Acta A, 26, 1313 (1970)
- (43) T. ONISHI, T. UYEMATSU, H. WATANABE, K. TAMARU,
Spectrochim. Acta A, 23, 730 (1967)
- (44) S. SUNDER, N.J. BERNSTEIN,
Can. J. Chem., 52, 2851 (1974)
- (45) I.V. ALEKSANDROV, Y.S. BOBOVICH, V.G. MASLOV, A.N. SIDOROV,
Opt. Spectrosc., 37, 265 (1974)
Opt. Spektrosk., 37, 467 (1974)
- (46) A.N. SIDOROV,
Opt. Spectrosc., 40, 280 (1976)
Opt. Spektrosk., 40, 492 (1976)
- (47) T.S. HUANG, K.E. RIECKHOFF, E.M. VOIGT,
(a) Can. J. Chem., 56, 976 (1978)
(b) Chem. Phys., 36, 423 (1979)
- (47c) M. PAWLIKOWSKI, M.Z. ZIGIERSKI,
Chem. Phys. Lett., 74, 327 (1980)
- (48) R. KOETZ, E. YEAGER,
J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 113, 113 (1980)
- (49) J.L. PETERSEN, C.S. SCHRAMM, D.R. STOJAKOVIC, B.M. HOFFMAN, T.J. MARKS,
J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977)
- (50) W.A. ORR, S.C. DAHLBERG,
J. Am. Chem. Soc., 101, 2875 (1979)

- (51) C.A. MELENDRES,
J. Phys. Chem., 84, 1936 (1980)
- C.A. MELENDRES, F.A. CAFASSO,
J. Electrochem. Soc., 128, 755 (1981)
- (52) R.S. NOHR, P.M. KUZNESOF, K.J. WYNNE, M.E. KENNEY, P.G. SIEBENMAN,
J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981)
- (53) R. AROCA, D.P. DI LELLA, R.O. LOUTFY,
J. Phys. Chem. Sol., 43, 707 (1982)
- (54) M. WHALLEY,
J. Chem. Soc., 866 (1961)
- (55) P. Mc TIGUE, P.V. RENOWDEN,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1784 (1975)
- (56) G.M. BARROW,
"Introduction to Molecular Spectroscopy",
Mc Graw-Hill, New-York, N.Y. (1962)
- J.G. CALVERT, J.N. PITTS Jr.,
"Photochemistry",
John Wiley and Sons, New-York, N.Y. (1966)
- D.R. ARNOLD, N.C. BAIRD, J.R. BOLTON, J.C.D. BRAND, P.W.M. JACOBS,
P. DE MAYO, W.R. WARE,
"Photochemistry - An Introduction",
Academic Press, New-York, N.Y. (1974)
- N.J. TURRO,
"Modern Molecular Photochemistry",
Benjamin-Cummings, Menlo Park, CA. (1978)
- (57) G. PORTER, M.A. WEST,
"Techniques of Chemistry", Vol VI, Part II, Ch. X,
A. Weissberger, ed., John Wiley and Sons, New-York, N.Y. (1974)
- (58) W.F. KOSONOCKY, J.E. HARRISSON, R. STANDER,
J. Chem. Phys., 43, 831 (1965)
- (59) J.G. VILLAR, L. LINDQVIST,
C. R. Acad. Sc., 264 (1967)
- (60) K.E. RIECKHOFF, E.R. MENZEL, E.M. VOIGT
Phys. Rev. Lett., 28, 261 (1972)
- (61) T.S. HUANG, K.E. RIECKHOFF, E.M. VOIGT,
Can. J. Chem., 54, 633 (1975)
- (62) J. Mc VIE, R.S. SINCLAIR, T.G. TRUSCOTT,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 1870 (1978)
- (63) J.H. BRANNON, D. MAGDE,
J. Am. Chem. Soc., 102, 62 (1980)

- (64) V.E. PYATOSIN, M.P. TSVIRKO,
J. Appl. Spectrosc., 33, 869 (1980)
Zh. Prikl. Spektrosk., 33, 320 (1980)
- (65) P. JACQUES, A.M. BRAUN,
Helv. Chim. Acta, 64, 1800 (1981)
- (66) R. KUGEL, A. SVIRMICKAS, J.J. KATZ, J.C. HINDMAN,
Opt. Commun., 23, 189 (1977)
- (67) M.P. TSVIRKO, V.V. SAPUNOV, K.N. SOLONEV,
Opt. Spectrosc., 34, 635 (1973)
Opt. Spektrosk., 34, 1094 (1973)
- (68) A.V. BUTENIN, B.Y. KOGAN, E.A. LUKYANETS, L.I. MOLCHANOVA,
Opt. Spectrosc., 37, 395 (1974)
Opt. Spektrosk., 37, 696 (1974)
- (69) L.S. DEGTYAREV, E.Y. SKURIDIN, E.I. KAPINUS,
Teor. Eksp. Khim., 16, 397 (1980)
- (70) E.I. KAPINUS, V.P. STARYI, I.I. DILUNG,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 251, 1429 (1980)
Teor. Eksp. Khim., 17, 100 (1981)
- (71) E.R. MENZEL, K.J. JORDAN,
Chem. Phys., 32, 223 (1978)
- (72) R.O. LOUTFY, E.R. MENZEL,
J. Am. Chem. Soc., 102, 4467 (1980)
- (73) U. ROLL, S. EWERT, H. LÜTH,
Chem. Phys. Lett., 58, 91 (1978)
- (74) N. MINAMI,
J. Chem. Phys., 72, 6317 (1980)
- (75) K. KANETO, K. YOSHINO, Y. INUISHI,
Chem. Phys. Lett., 40, 505 (1976)
- (76) K. KANETO, J. YAMAMOTO, K. YOSHINO, Y. INUISHI,
J. Chem. Phys., 67, 1807 (1977)
- (77) R.I. PERSONOV, E.I. AL'SHITS,
Chem. Phys. Lett., 33, 85 (1975)
- (78) J. HALA,
Czech. J. Phys. B, 27, 1178 (1977)
- (79) E.R. MENZEL, J.H. SHARP,
J. Chem. Phys., 66, 67 (1977)
- (80) E.R. MENZEL, Z.D. POPOVIC,
Chem. Phys. Lett., 55, 177 (1978)
- (81) G.P. GURINOVICH, E.I. ZEN'KEVICH, E.I. SAGUN,
Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz., 44, 693 (1980)

- (82) G.P. GURINOVICH, E.I. ZEN'KEVICH, E.I. SAGUN,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 24, 315 (1980)
- (83) S. CLAESSON, L. LINDQVIST, R.L. STRONG,
Arkiv Kemi, 22, 245 (1964)
- (84) L. TEGNER,
Fil. Dok., Uppsala, Suède (1979)
- (85) voir, par exemple, M. KIRCH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE,
Helv. Chim. Acta, 62, 1345 (1979)
- (86) K. KALYANASUNDARAM, G. PORTER,
Proc. R. Soc. London A, 364, 29 (1978)
- (87) A. HARRIMAN, G. PORTER, N. SEARLE,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75, 1515 (1979)
- (88) G.O. PRADEVAN, M.P. PILENI,
J. Chim. Phys., 78, 203 (1981)
- (89) M.P. PILENI, A.M. BRAUN, M. GRÄTZEL,
Photochem. Photobiol., 31, 423 (1980)
- (90) K. KALYANASUNDARAM, M. GRÄTZEL,
Helv. Chim. Acta, 63, 478 (1980)
- (91) A. HARRIMAN, G. PORTER, M.C. RICHOUX,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 77, 833 (1981)
- (92) A. HARRIMAN, M.C. RICHOUX,
J. Photochem., 15, 335 (1981)
- (93) M.C. RICHOUX, A. HARRIMAN,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 78, 1873 (1982)
- (94) A.B.P. LEVER, B.S. RAMASWAMI, S. LICCOCCIA,
J. Photochem., 19, 173 (1982)
- (95) J.R. DARWENT,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 805 (1980)
- (96) A. HARRIMAN, M.C. RICHOUX,
J. Photochem., 14, 253 (1980)
- (97) A. HARRIMAN, M.C. RICHOUX,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 76, 1618 (1980)
- (98) A. HARRIMAN, G. PORTER, M.C. RICHOUX,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 77, 1175 (1981)
- (99) A.B.P. LEVER, S. LICCOCCIA, B.S. RAMASWAMI, S.A. KANDIL, D.V. STYNES,
Inorg. Chim. Acta, 51, 169 (1981)
- (100) J.R. DARWENT, I. Mc CUBBIN, D. PHILLIPS,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 78, 347 (1982)

- (101) J.R. DARWENT, I. Mc CUBBIN, G. PORTER,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 78, 903 (1982)
- (102) T. TANNO, D. WÖHRLE, M. KANEKO, A. YAMADA,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 1032 (1980)
- (103) J.R. DARWENT, K. KALYANASUNDARAM,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 77, 373 (1981)
- (104) A.I. KRASNA,
Photochem. Photobiol., 29, 267 (1979)
- (105) L.D. ROLLMAN, R.I. IWAMOTO,
J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968)
- (106) O.S. WOLFBEIS, E. URBANO,
J. Heterocyclic Chem., 19, 841 (1982)
- (107) L.S. ROMSTED,
"Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. II,
Part IV, K.L. Mittal, ed., Plenum Press, New-York, N.Y. (1977)
- (108) H. ZIMIECKI, W.R. CHERRY,
J. Am. Chem. Soc., 103, 4479 (1981)
- J.C. RUSSEL, D.G. WHITTEN,
J. Am. Chem. Soc., 102, 3219 (1981)
- (109) A. GRANT-MAUK, R.A. SCOTT, H.B. GRAY,
J. Am. Chem. Soc., 102, 4360 (1980)
- (110) voir, par exemple : T. KOBAYASHI, N. UYEDA, E. SUITO,
J. Phys. Chem., 72, 2246 (1968)
- (111) D. BAUER, M. BREANT,
Electroanal. Chem., A.J. Bard, ed., 8, 281 (1975)
- (112) I. WILLNER, J.W. OTVOS, M. CALVIN,
J. Am. Chem. Soc., 103, 3203 (1981)
- I. WILLNER, J.M. YANG, C. LAANE, J.W. OTVOS, M. CALVIN,
J. Phys. Chem., 85, 3277 (1981)
- I. WILLNER, Y. DEGANI,
Isr. J. Chem., 22, 163 (1982)
- (113) R.S. NICHOLSON, I. SHAIN,
Anal. Chem., 36, 706 (1964)
- (114) P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H.B. KAGAN,
Nouv. J. Chim., 4, 337 (1980)
- (115) S. GASPARD, R. VIOVY,
J. Chim. Phys., 78, 851 (1981)

