

N° d'ordre : 15

50376
1985
147

50376
1985
147

THESE

présentée
à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LILLE 1

par

Béatrice VAN VLIERBERGE

Ingénieur H.E.I.



**PHOTOREDUCTION
DU GAZ CARBONIQUE**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES MECANISMES**

soutenue le Jeudi 26 Septembre 1985, devant la commission d'examen :

Messieurs : **M. BRIDOUX**, Président et Rapporteur
G. LEPOUTRE, Rapporteur
M. WARTEL
M. DE BACKER
L. NADJO
C. CWIKLINSKI

A mes parents

Marc DE BACKER a débuté et dirigé cette étude. Au cours de ces années où il m'a familiarisée avec la recherche, sa compétence et son amitié m'ont été très précieuses.

Monsieur BRIDOUX et les membres du jury ont montré leur intérêt pour cette thèse en acceptant de la juger.

L'aboutissement de ce travail est également le fruit de diverses collaborations à tous niveaux. Qu'il me soit permis de citer ici :

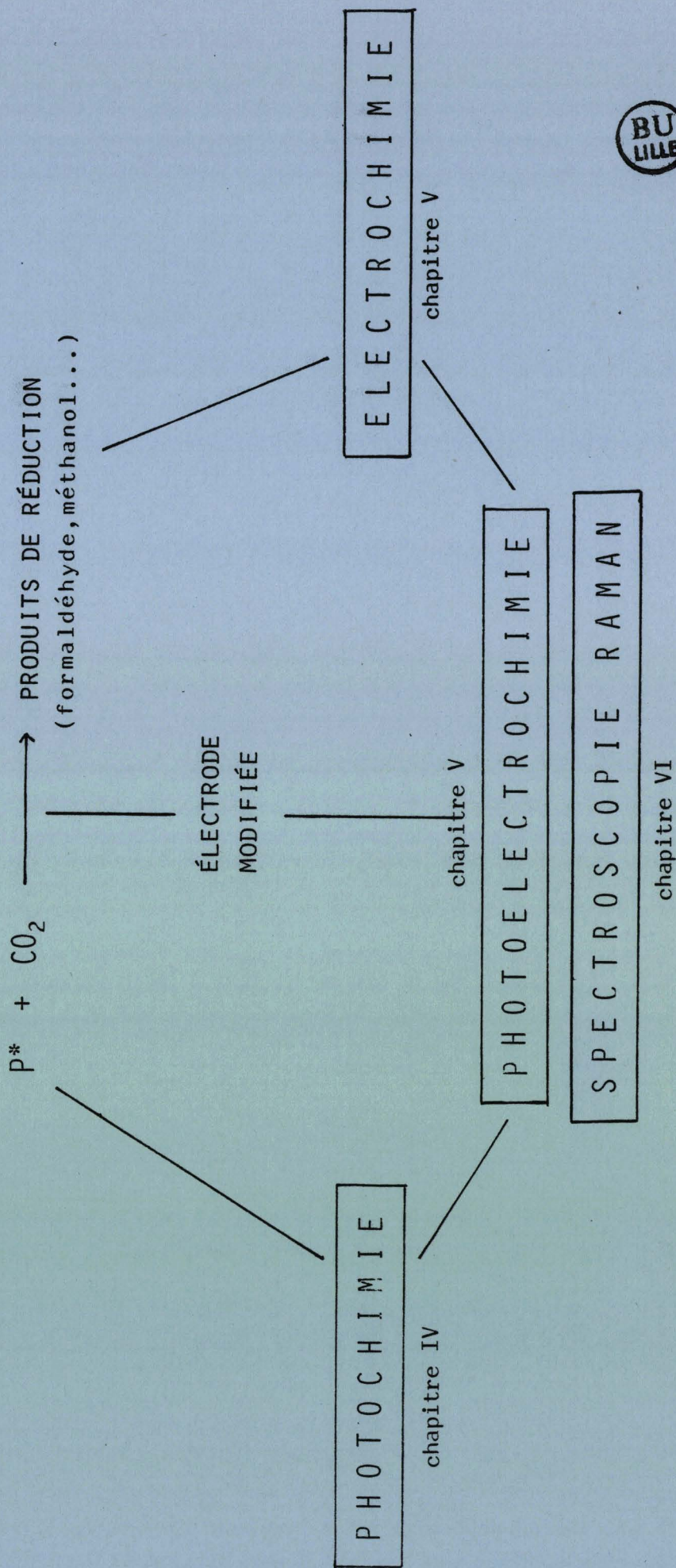
Gérard LEPOUTRE
François-Xavier SAUVAGE
et tous mes collègues du L.A. 253 à Lille

Antoine DEMORTIER
et l'ensemble des corps professoral, technique et
administratif d' H.E.I. et des COM.E.S.

André CHAPPUT du LASIR L.P. 2641 à Lille
Jacques CORSET et
André REGIS du LASIR L.P. 2631 à Thiais

Madame BIBLOT

Les services de reprographie du Polytechnicum et les ateliers
de la FORPEM



S O M M A I R E

	<u>page</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES	
1. Principe	3
2. Réduction chimique et électrochimique	7
3. Réduction photoélectrochimique	10
CHAPITRE II : LES PHTHALOCYANINES	
1. Généralités	11
2. Structure et spectre électroniques	15
3. Solubilité des phthalocyanines	17
4. Synthèse	18
CHAPITRE III : MESURE DE PRODUITS DE REDUCTION	
1. Introduction	22
2. Rappel des contraintes	23
3. Choix des colorants et du milieu	24
4. Catalyseur	25
5. Dispositif expérimental	26
6. Dosage des produits	28
7. Mode opératoire	33
8. Résultats	34
CHAPITRE IV : ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES PHTHALOCYANINES	
1. Introduction	47
2. Théorie des transitions électroniques	48
3. Méthodologie	49
4. Bibliographie	67
5. Résultats	68
6. Discussion	82

.../...

CHAPITRE V : ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET PHOTOELECTROCHIMIQUE DES
PHthalOCYANINES

1. Introduction	83
2. Théorie	84
3. Méthodologie	88
4. Résultats	90

CHAPITRE VI : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE COUCHES MINCES
DE PHthalOCYANINES

1. Introduction	95
2. Principe de la spectroscopie RAMAN	99
3. Bibliographie	101
4. Dispositif expérimental	105
5. Résultats	107

CONCLUSION	121
------------	-----

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

<u>FIGURE</u>	<u>page</u>
1. Schéma de principe de la pile photoélectrochimique	3
2. Processus de réduction électrochimique de CO ₂	9
3. Molécule de phthalocyanine démétaillée	11
4. Molécule de phthalocyanine métaillée	12
5. Molécule de chlorophylle	13
6. Polymorphisme des phthalocyanines	14
7. Distribution des orbitales π de PcMe	15
8. Molécule de pyridino-porphyrine	17
9. Schéma des synthèses de PcMePy	19
10. Spectre optique de PcMePy	21
11. Montage potentiostatique	22
12. Molécule de phthalocyanine tétrasulfonée	24
13. Cellule de mesure de produits de réduction	27
14. Courbe d'étalonnage du dosage du formaldéhyde	30
15. Courbe d'étalonnage du dosage du méthanol	32
16. Mesure de photocourant	33
17. Absorption singulet-singulet (S-S)	48
18. Désactivation non radiative	49
19. Absorption S-S et fluorescence	51
20. Mécanisme complexe	52
21. Spectres d'absorption et de fluorescence de PcZnPy	53
22. Mécanisme de croisement intersystèmes	54
23. Principe de la photolyse éclair	55
24. Exemples d'espèces transitoires	56
25. Résumé des phénomènes spectroscopiques	56
26. Photoréduction et photooxydation d'un colorant	57-58
27. Schéma synoptique d'un appareil de photolyse éclair	61
28. Schéma synoptique de la photolyse éclair laser	63
29. Spectre d'absorption triplet-triplet (T-T) de PcZn dans DMSO	69
30. Courbes transitoires de PcZn + MV ²⁺ dans le DMSO	70
31. Spectres d'absorption S-S et T-T de PcZnPy dans le DMSO	72
32. Spectre d'absorption de PcZnPy avec MV ²⁺	73
33. Courbes transitoires de PcZnPy dans DMSO avec MV ²⁺	74
34. Courbes transitoires de PcZnPy + AscH dans DMSO avec MV ²⁺	76

35. Spectre d'absorption de PcZnPy sous forme réduite	78
36. Spectre d'absorption de PcZnPy réduite en milieu acide	80
37. Courbes transitoires de PcZnPy dans DMSO (avec et sans CO ₂)	81
38. Voltammogramme de transfert électronique simple	84
39. Voltammogramme de transferts successifs	86
40. Voltammogramme lié à un phénomène d'adsorption	87
41. Voltammogramme de PcZnPy en solution dans DMSO	92
42. Voltammogramme de PcZnPy adsorbée sur Pt	92
43. Photosensibilité d'une couche de PcZnPy sur Pt	93
44. Spectres IR de Pch ₂ et PcMe	96
45. Principe de l'effet RAMAN	99
46. Cellule d'étude de RAMAN in-situ	106
47. Spectres RAMAN de PcCrPy et PcCoPy en poudre	108
48. Spectres RAMAN de PcMePy adsorbées su platine	109
49. Spectre RAMAN du DMSO	110
50. Exemple de spectre RAMAN in-situ	111
51. Spectres RAMAN in-situ de PcZnPy sur Ag	113
52. Spectres RAMAN in-situ de PcCoPy sur Pt	114
53. Spectres RAMAN in-situ de PcZnPy et PcCrPy sur Pt à différents potentiels	116-117
54. Evolution de raies RAMAN pendant un balayage voltampérométrique	118

LISTE DES TABLEAUX

<u>TABLEAU</u>	<u>page</u>
1. Caractéristiques thermodynamiques de la chaîne de réduction de CO ₂	6
2 et 2bis. Mesures de produits de réduction avec PcCrTS	37-38
3. Mesures de produits de réduction avec PcZnTS, PcCoTS et PcNiTS	40
4 et 4bis. Mesures de produits de réduction avec PcZnPy	42-43
5. Mesures de produits de réduction avec PcCrPy et PcCoPy	45
6. Complexations de phthalocyanines en spectroscopie IR	97
7. Fréquences de vibration de PcFe actives en RAMAN	101

INTRODUCTION

Les réserves de notre planète en matières combustibles fossiles ou en uranium sont limitées et cet état de fait a suscité un très grand intérêt envers de nouvelles sources d'énergie, notamment ce qu'il convient d'appeler les énergies renouvelables. En effet, la nature propose un capital important d'énergie inemployée parce que non maîtrisée mais en constant renouvellement. Parmi ces sources naturelles, le soleil est sans conteste la plus importante : elle est considérée comme inépuisable à notre échelle de temps et bien répartie à la surface du globe. Malgré cela, il s'agit d'un flux d'énergie relativement peu dense et discontinu puisque l'alternance jour/nuit, le cycle des saisons et la nébulosité agissent directement sur son intensité. Nous disposons donc d'une source éparpillée et fluctuante qu'il est nécessaire de convertir, puis d'emmagasiner afin de pouvoir la restituer à la demande.

Différentes formes de stockage sont déjà employées :

- stockage électrochimique après conversion photovoltaïque de la lumière solaire
- stockage thermique qui utilise la chaleur du rayonnement solaire
- conversion et stockage photochimique de la photosynthèse qui est la source de tous les combustibles fossiles

Dans notre étude, nous envisageons de transformer par voie photochimique des petites molécules en produits plus riches en énergie comme cela est déjà idéalement réalisé par le processus photosynthétique. En effet, ce processus réunit toutes les conditions énumérées par Bolton¹ pour caractériser l'efficacité d'un tel stockage :

- réaction endoénergétique et réversible, insensible à la présence d'oxygène
- rendement quantique élevé pour une gamme de longueurs d'ondes visibles
- réactions parasites négligeables
- réaction inverse non spontanée dans des conditions ordinaires
- produits facilement stockables

- réactifs bon marché
- produits et réactifs inoffensifs

Depuis 1974, le laboratoire s'est intéressé à la mise en oeuvre *in vitro* de la photolyse de l'eau en hydrogène et en oxygène et, plus récemment (1980), nous avons entrepris des travaux de photoréduction du dioxyde de carbone selon un schéma de principe qui sera développé plus loin. De telles réactions permettraient, en effet, de valoriser les importants rejets industriels de CO_2 pour produire des combustibles hydrocarbonés d'emploi aisé, tels que méthanol ou méthane.

Les travaux préliminaires ont fait l'objet d'un mémoire de DEA.² Cet exposé développera une étude plus fondamentale des mécanismes mis en jeu.

Dans un premier temps, nous rappellerons quelques données thermodynamiques justifiant l'intérêt énergétique des réactions et exposerons le schéma de principe proposé. Ce schéma sera ensuite appliqué dans un montage expérimental de mesure de produits de réduction.

Les résultats ainsi obtenus nous permettront de mieux définir les questions auxquelles il convient de répondre si l'on veut améliorer le système.

- La réaction se fait-elle en milieu homogène ou sur l'électrode ?
- Quel est le type de mécanisme réactionnel mis en jeu, notamment l'espèce photoexcitée est-elle d'abord photooxydée ou photoréduite ? Est-il possible d'obtenir ces renseignements d'après la réactivité du triplet ?
- La réduction du dioxyde de carbone en présence de phthalocyanines met-elle en jeu la formation de complexes ?

Pour obtenir des éléments de réponse à ces différentes questions, nous développerons des mesures photochimiques, électrochimiques et photoélectrochimiques ainsi que des études de complexation par spectroscopie RAMAN de couches minces de phthalocyanines déposées sur électrodes.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

1 - Principe

La photosynthèse chlorophyllienne utilise la lumière visible du spectre solaire ($\lambda \approx 660 \text{ nm}$) pour décomposer l'eau. L'oxygène produit est rejeté dans l'atmosphère alors que l'hydrogène contribue à la réduction du gaz carbonique en matières hydrocarbonées. La combustion de ces produits restitue donc l'énergie emmagasinée et libère eau et gaz carbonique qui sont de nouveau introduits dans le cycle naturel.

Dans ce processus, la chlorophylle est l'intermédiaire photosensible qui capte et convertit la lumière solaire. En effet, l'eau est transparente, ce qui ne lui permet pas d'absorber l'énergie lumineuse visible. Cependant la chlorophylle est d'extraction délicate et *in vitro* se détruit rapidement; nous devons donc envisager l'utilisation d'autres photosensibilisateurs de structure voisine mais beaucoup plus robustes. Nous avons choisi des colorants appartenant à la famille des phthalocyanines. Ils seront décrits plus loin.

Dès 1976, Lepoutre et De Backer³ ont proposé le schéma de principe d'une pile photoélectrochimique permettant de décomposer l'eau.

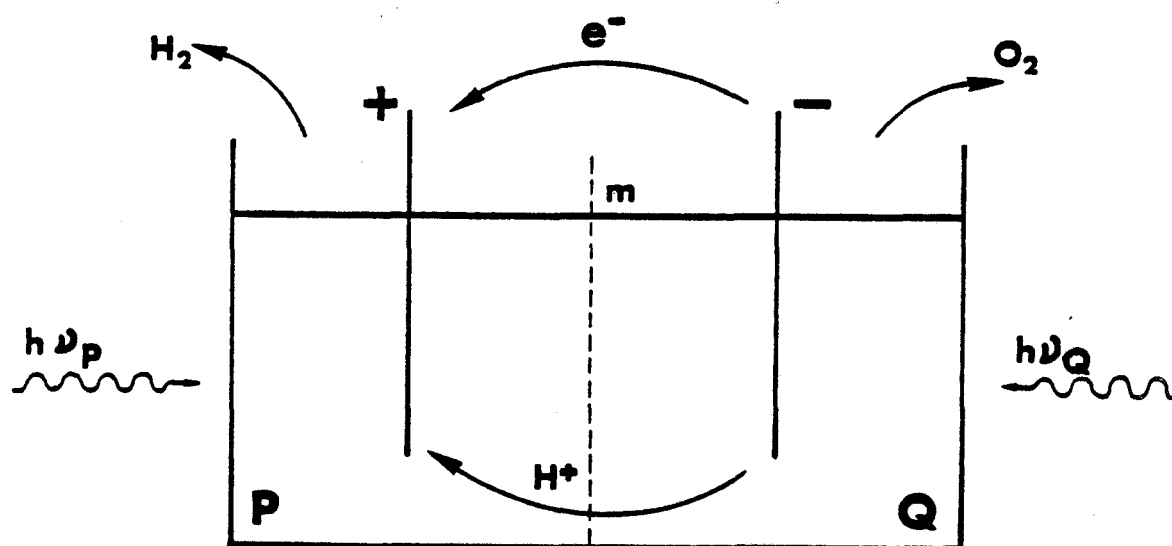
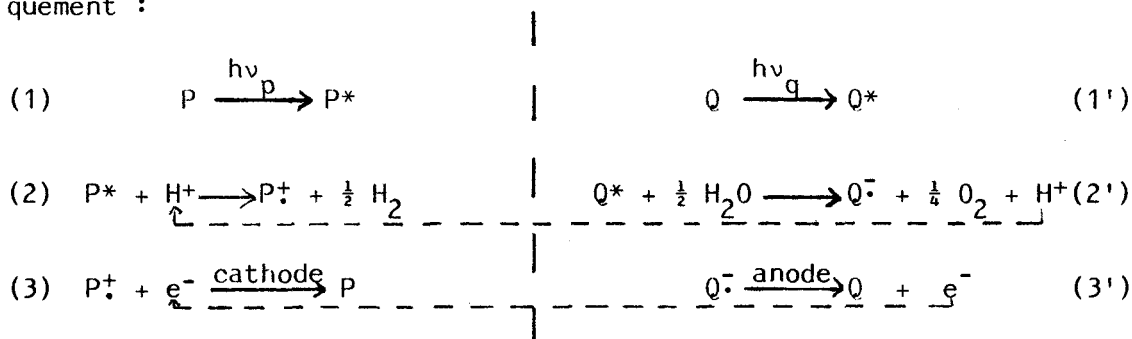


figure 1 : schéma de principe de la pile photoélectrochimique

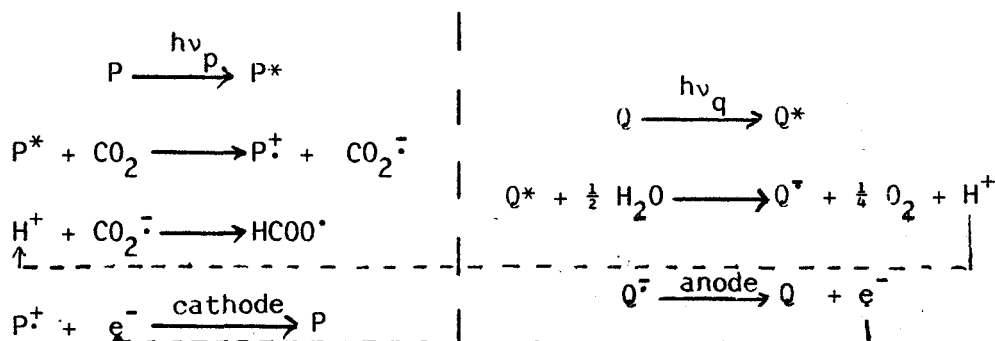
Les chaînes de réactions impliquées peuvent s'écrire schématiquement :



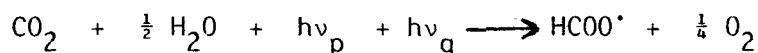
Ce système se propose de copier les réactions principales de la photosynthèse. Comme dans les systèmes naturels, oxydation et réduction sont séparés et peuvent impliquer deux colorants différents; le transfert des protons H^+ peut se faire à travers une membrane alors que la circulation des électrons e^- se fait via un circuit extérieur connectant les deux électrodes. De plus ce système ne requiert pas la consommation de composés chimiques annexes.

P et Q sont des colorants solubles en milieu aqueux et absorbants dans le visible. Sous l'action de la lumière, ils deviennent respectivement réducteur et oxydant. Les réactions (3) et (3') assurent leur régénération : cela permet au système de tourner un grand nombre de fois et de lui assurer une meilleure efficacité. Il s'agit donc d'une étape importante qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux, dans notre laboratoire ^{4,5}.

Si nous voulons appliquer le même principe à la réduction du dioxyde de carbone, les réactions deviennent



ou encore globalement, pour un électron échangé :

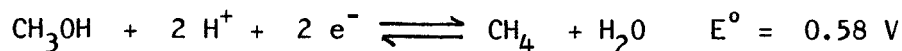
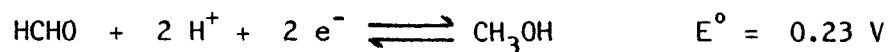
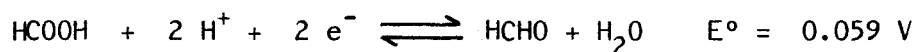
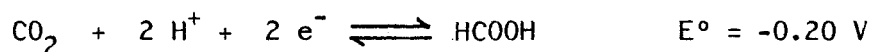


Seul le compartiment réducteur nous intéressera dans la suite de notre étude. En effet, l'oxydation de l'eau pourra être étudiée en utilisant des électrodes semi conductrices de type n et pourra aisément être couplée au système photoréducteur.⁶

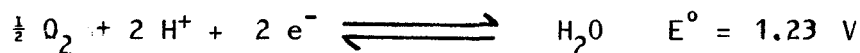
Le dioxyde de carbone correspond à la forme la plus oxydée du carbone. Nous désirons remonter son échelle de réduction afin de produire des matières hydrocarbonées dont l'intérêt énergétique n'est plus à démontrer. En effet, si l'utilité des produits de réduction extrêmes, tels que méthane ou méthanol semble évidente, la production de formaldéhyde offre également un intérêt industriel important étant donné l'utilisation qui en est faite en chimie lourde.

Les méthodes actuelles nécessitent de sévères conditions de pression et de température pour former le méthanol en présence de catalyseurs appropriés à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures. Puis 50% de cette production est alors transformée en formaldéhyde.

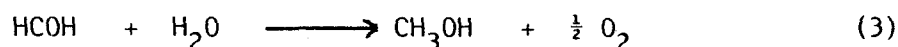
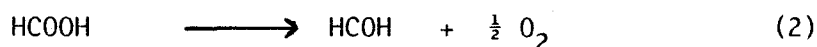
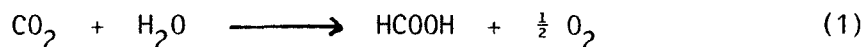
A partir de CO_2 les étapes de réduction sont :



il faut considérer la demi-réaction d'oxydation :



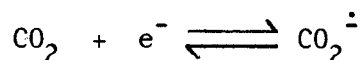
pour écrire les réactions complètes avec échange de deux électrons chacune :



avec les caractéristiques thermodynamiques :

réaction	ΔE° (V)	ΔG° (kJ/mole)	ΔH° (kJ/mole)
(1)	-1.43	280	270
(2)	-1.17	226	293
(3)	-1.00	193	164
(4)	-0.65	125	163

La première réaction est donc la plus difficile à réaliser avec un ΔG° de 280 kJ/m. De plus, il est capital d'éviter l'étape



dont le potentiel se situe au delà de -2 V ⁷.

En effet, CO_2 est longtemps apparue comme une molécule inerte ($\Delta H_f^\circ = -393 \text{ kJ/mole}$) sans grand intérêt. Sa faible réactivité s'explique par sa structure électronique⁸ : les orbitales moléculaires de la molécule linéaire sont remplies (elle ne présente donc pas de moment dipolaire)⁹ mais la densité de charge plus forte sur l'atome d'oxygène explique la faible électrophilie de l'atome de carbone dans les réactions.

2 - Réduction chimique et électrochimique

C'est pourquoi seuls des agents de réduction assez puissants tels que des électrons provenant d'une cathode portée à un potentiel convenable (cathode Pb, Pb/Hg avec une grande surtension par rapport à l'électrode normale à hydrogène) ou des réducteurs alcalins peuvent permettre la formation d'acide formique, d'ions oxalates, ou de monoxyde de carbone suivant le milieu^{10, 11}.

En ce qui concerne la réduction chimique, les études de Sal'nikova¹² montrent l'importance de l'ion magnésium comme agent réducteur. Ce dernier favorise la transformation de l'ion carbonate en ion formate, en méthane, méthanol ou formaldéhyde. De plus, pour envisager la réduction spécifique du gaz carbonique en formaldéhyde, il apparaît nécessaire d'utiliser un système réducteur multiélectronique qui favorise le passage direct. Sal'nikova a également mis en évidence¹³ le rôle catalytique de certains composés de métaux de transition.

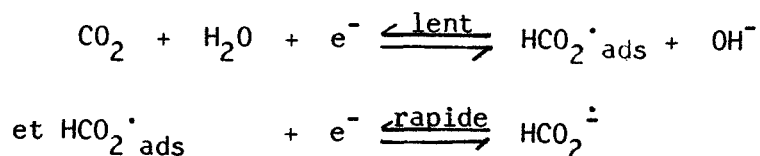
Plusieurs recherches utilisant des méthodes polarographiques ont déjà été réalisées, la plupart en milieu aqueux¹⁴⁻¹⁹, d'autres en milieu aprotique^{9, 20-26}.

- milieu aqueux

En milieu aqueux, il faut considérer deux cas, selon l'acidité : en effet, la vague polarographique diminue avec la température et l'acidité¹⁴

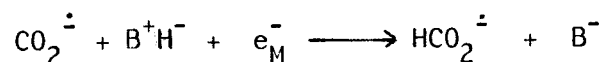
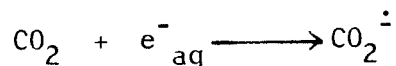
- Solutions neutres : pH 6,8 à 9

Eyring¹⁵ propose un mécanisme de réaction comportant deux étapes, où l'eau est supposée réagir dans la première

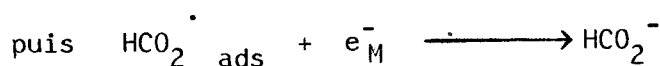
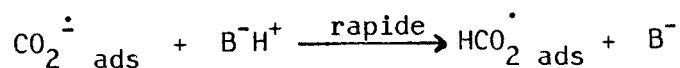


avec $\text{HCO}_2^{\cdot} \text{ ads}$ prédominant sur $\text{CO}_2^{\cdot} \text{ ads}$ alors que Aylmer-Kelly²⁷ n'a détecté comme intermédiaire que l'espèce CO_2^{\cdot} .

Schiffirin¹⁷ qui utilise la méthode de mesure des photocourants (électrode éclairée) semble confirmer les remarques précédentes



cette dernière pouvant se décomposer en¹⁴



BH est un donneur de protons

e^-_{M} est un électron du métal

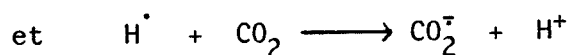
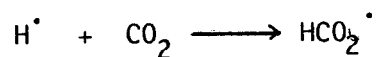
e^-_{aq} est un électron photoémis, de faible énergie.

L'oxydation de HCO_2^- est négligée car l'oxydation polarographique de cet ion est très irréversible et non observée sur une électrode de mercure. Le potentiel anodique d'oxydation de $\text{CO}_2^{\cdot -}$ est de -1.3 V par rapport à une électrode au calomel normal.

- Solutions acides

En solution acide¹⁴ le dioxyde de carbone réagit avec l'hydrogène chimisorbé formé électrochimiquement sur une électrode de platine à un potentiel variant entre 0 et 250 mV. La réaction est lente à température ambiante mais s'accélère avec l'augmentation de température.

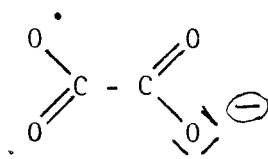
Le photocourant observé¹⁵ est dû à la combinaison de l'activité électrochimique des produits primaires formés, atomes H^{\cdot} et radicaux $\text{CO}_2^{\cdot -}$ ($\text{H}^+ + e^-_{\text{aq}} \longrightarrow \text{H}^{\cdot}$) on a donc deux types de réactions :



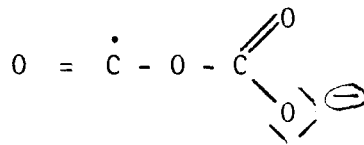
- milieu aprotique

En milieu aprotique (DMF ou DMSO), les produits principaux de la réduction du CO₂ sont l'oxalate et le monoxyde de carbone ^{20-23, 25} le carbonate étant un produit parasite ²⁴. L'addition d'eau dans ces milieux favorise la formation de formate mais induit également la réduction de l'oxalate en glyoxylate, glycolate ou tartrate (CHO-CO₂⁻, CH₂OH-CO₂⁻, CO₂⁻-CHOH-CHOH-CO₂⁻).

Des études électrochimiques et spectrales ^{21,27} semblent montrer une complexation partielle de CO₂⁻ par CO₂ pour former un radical oxalate



alors que la résonance paramagnétique électronique ²¹ laisse supposer l'existence d'un anion radical dimère



permettant la formation du monoxyde de carbone. En fait l'électrohydrogénation en formiate est en concurrence avec la dimérisation en oxalate. D'après la littérature ²⁰, le milieu DMSO favorise la production d'oxalate alors que l'addition d'eau provoque l'apparition du formiate ainsi qu'une protonation partielle de l'oxalate en glyoxalate. Tout ce processus a été résumé par Savéant et coll. ²⁰ dans le tableau suivant :

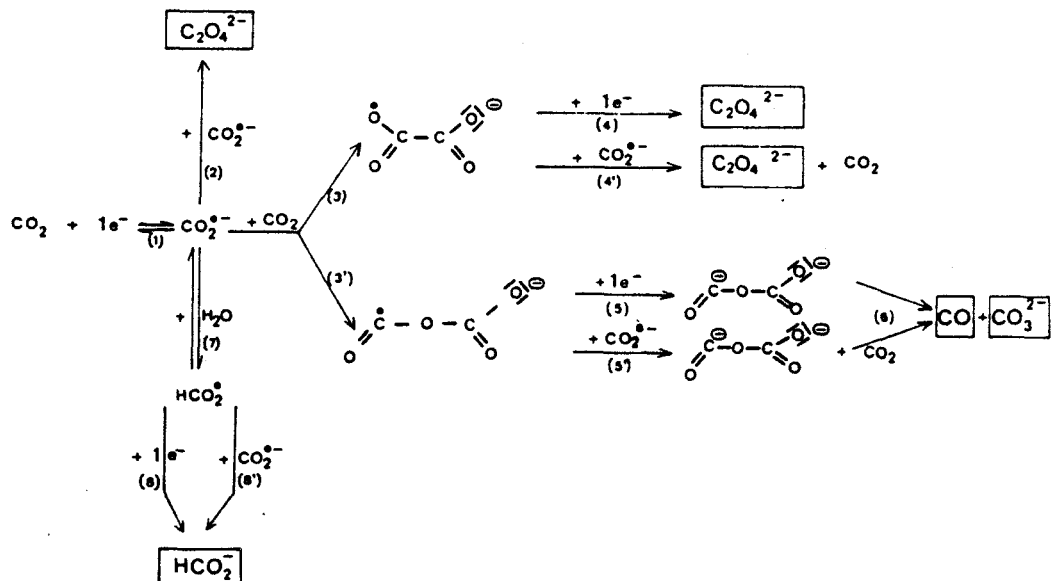


Figure 2 : processus de réduction électrochimique du dioxyde de carbone ²⁰

Kapusta et Hackerman²⁸ ont étudié la réduction électrochimique du gaz carbonique, puis de l'acide formique en milieu aqueux sur électrodes de plomb, d'étain ou d'indium. Le mécanisme est alors semblable à celui observé sur cathode de mercure¹⁵⁻¹⁶ mais les vitesses de réaction sont affectées par l'adsorption des produits intermédiaires et l'existence de réactions parasites. Monnier et coll. utilisent des cathodes de type n en oxyde de titane²⁹.

Il apparaît donc que l'électroréduction de CO_2 doit être catalysée afin d'orienter la formation de l'un ou l'autre des produits mais aussi pour permettre l'abaissement du potentiel imposé. Certains auteurs utilisent des composés fer - soufre³⁰, d'autres des complexes de rhodium³¹, de nickel³², ou bien encore de rhenium³³. Un article plus ancien³⁴ a mis en évidence le rôle catalytique de phthalocyanines tetrasulfonées de nickel et de cobalt dans la réduction de CO_2 . Dans ce cas, il y aurait une première étape d'adsorption de la molécule, puis réduction à partir de -1.2 V/SCE . Nous reviendrons ultérieurement (ch. 4) sur ces résultats que nous comparerons avec notre propre étude électrochimique.

En ce qui concerne la voie photochimique³⁵⁻³⁸, les complexes photosensibles utilisés nécessitent une activation importante au moyen de lumière ultraviolette.

3 - Réduction photoélectrochimique

D'autres travaux³⁹⁻⁴⁴ utilisent des semiconducteurs de type p (CdTe, GaP, AsGa, Si) pour réaliser une réduction photoélectrochimique de CO_2 . Nous venons donc d'énoncer plusieurs voies d'étude dans le domaine de la réduction du dioxyde de carbone mais il ne s'agit pas ici d'un catalogue exhaustif. Par exemple, les recherches à propos de l'insertion de la molécule de CO_2 dans un complexe métallique puis de sa réduction n'ont pas été répertoriées. Nous pouvons citer à ce sujet l'article général de Darensbourg et Kudarowski⁴⁵. D'autre part, Ziessel a publié un article de revue faisant le bilan de la chimie de coordination de CO_2 ⁴⁶. Ces deux articles proposent un grand nombre de références bibliographiques qu'il ne serait pas possible de reporter ici.

CHAPITRE II

LES PHTHALOCYANINES

1 - Généralités

La première synthèse de phthalocyanine date de 1928 par Linstead. Depuis lors cette grande famille de colorants organiques a fait l'objet d'un nombre considérable de publications. Nous pouvons notamment citer la monographie de Moser et Thomas ⁴⁷ publiée en 1963 puis actualisée en 1983. Lever ⁴⁸ a rédigé en 1965 une revue détaillée des propriétés physiques et physicochimiques de ces pigments. Nous devons des articles de revues plus récents à Booth ⁴⁹, Vollmann ⁵⁰ et Berezin ⁵¹.

Les phthalocyanines sont des colorants commerciaux de faible coût de fabrication, de grande stabilité et à grand pouvoir tinctorial. La phthalocyanine de cuivre est la plus utilisée à l'échelle industrielle. La molécule de base est un cycle plan tétrapyrrolique constitué de quatre groupements isoindoles reliés entre eux par quatre atomes d'azote. Le terme de phthalocyanine désigne la molécule PcH_2 où les atomes d'hydrogène sont liés par covalence aux atomes d'azote de deux groupements pyrroliques en vis à vis et occupent des positions trans par rapport au plan de la molécule.

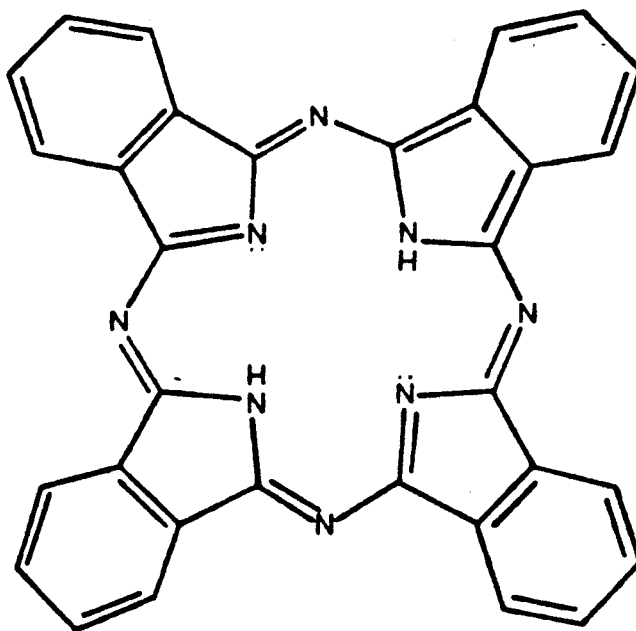


Figure 3 : phthalocyanine démetallée

Les atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un ion métallique, en général un dication ou un ion métal - oxyde ou bien encore deux ions alcalins. Il se forme alors deux liaisons covalentes σ et deux liaisons datives avec les doublets libres des atomes d'azote qui ont une densité de charge plus élevée.

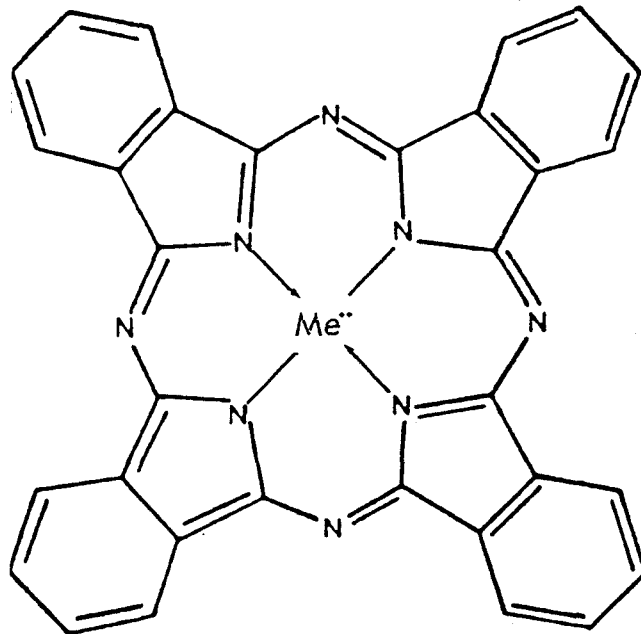


figure 4 : phthalocyanine métallée.

Lever ⁴⁸ a donné la liste complète des phthalocyanines métallées qu'il est possible de synthétiser aussi bien à partir des métaux de transition que des métalloïdes.

Dans ce macrocycle, nous pouvons remarquer le nombre important (18) d'électrons π en résonance. En effet, les doubles liaisons aussi bien des cycles élémentaires (benzène, pyrrole) que du cycle tétrapyrrolique sont toutes en conjugaison. Cela explique l'exceptionnelle stabilité de la molécule et lui confère une intense absorption dans le visible.

A ce stade, il est intéressant de noter l'analogie qui existe entre la structure centrale de base des phthalocyanines et celle des porphyrines, de la chlorophylle, de l'hémoglobine ou encore de la vitamine B₁₂.

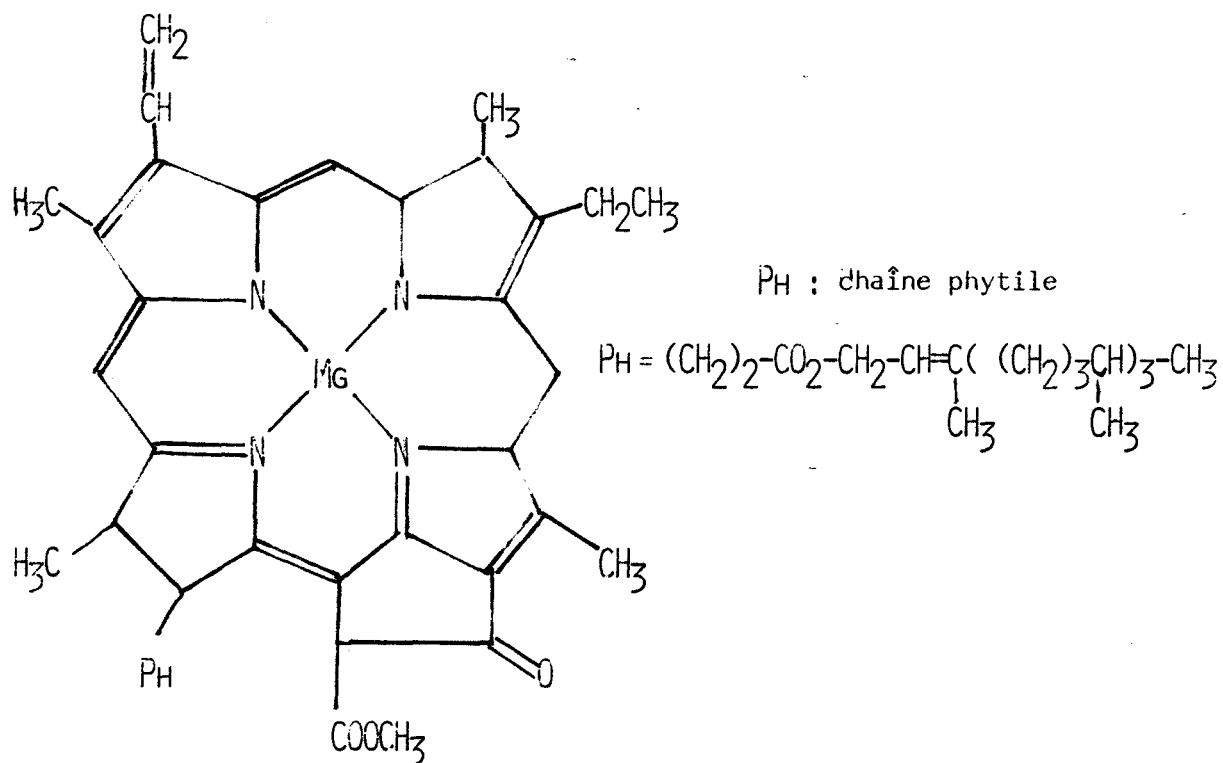


figure 5 : molécule de chlorophylle - a

A l'état solide, il existe deux formes polymorphes de phthalocyanines α et β (figure 6). La forme β est obtenue par sublimation de la forme α sur substrat chauffé entre 150 et 300°C suivant les cas. Puis la dissolution de la forme β dans H₂SO₄ concentré et reprécipitation dans l'eau conduit de nouveau à la forme α . Une forme γ a également été proposée mais il s'agirait d'une forme α dégénérée⁴⁸. Les formes α et β diffèrent essentiellement par leur structure d'empilement des molécules.

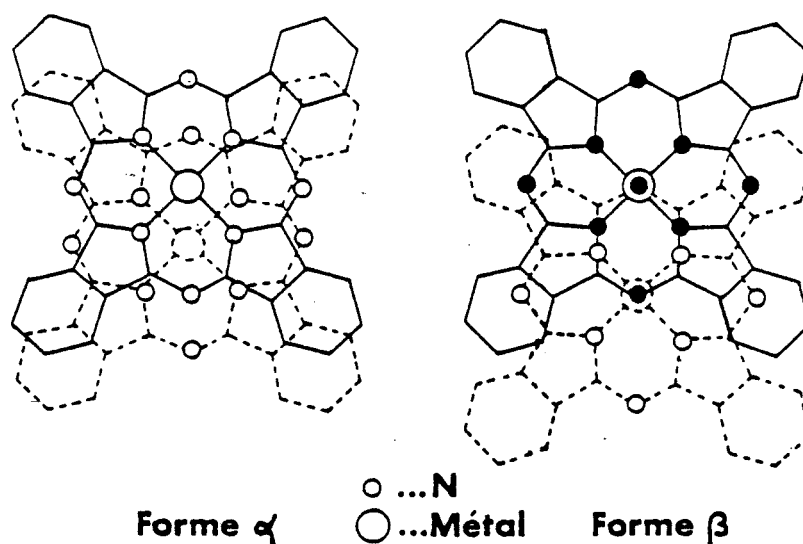


Figure 6 : polymorphisme des phthalocyanines - formes α et β

La figure 6 montre la meilleure compacité de la forme β due à une coordination supplémentaire de l'ion métallique par deux atomes d'azote appartenant à des molécules situées de part et d'autre du plan. De ce fait, une phthalocyanine dans sa forme β est beaucoup moins soluble et n'adsorbe pas les différents agents complexants⁵.

2 - Structure et spectre électroniques

La structure de base comporte 40 atomes. Il s'agit d'une molécule presque parfaitement plane comme cela a été montré par diffraction de rayons χ ^{48, 52, 53} et de neutrons ⁵⁴. Le squelette de liaisons σ est rigidifié par les liaisons π délocalisées.

PcH₂ appartient au groupe D_{2h} alors que les phthalocyanines métallées ont une symétrie D_{4h} due à l'existence d'une mésomérie dans la structure centrale. Plusieurs études théoriques ⁵⁵⁻⁶² basées sur la méthode des orbitales moléculaires de Hückel ont explicité le spectre électronique des phthalocyanines. Dans ce cas le problème est d'inclure les 18 électrons π du ligand ainsi que leur interaction avec les niveaux de l'ion métallique central. La distribution des orbitales π donnée par la théorie des groupes est la suivante : 10 e_g, 4 a_{1u}, 6 a_{2u}, 5 b_{1u}, 5 b_{2u} ⁶¹.

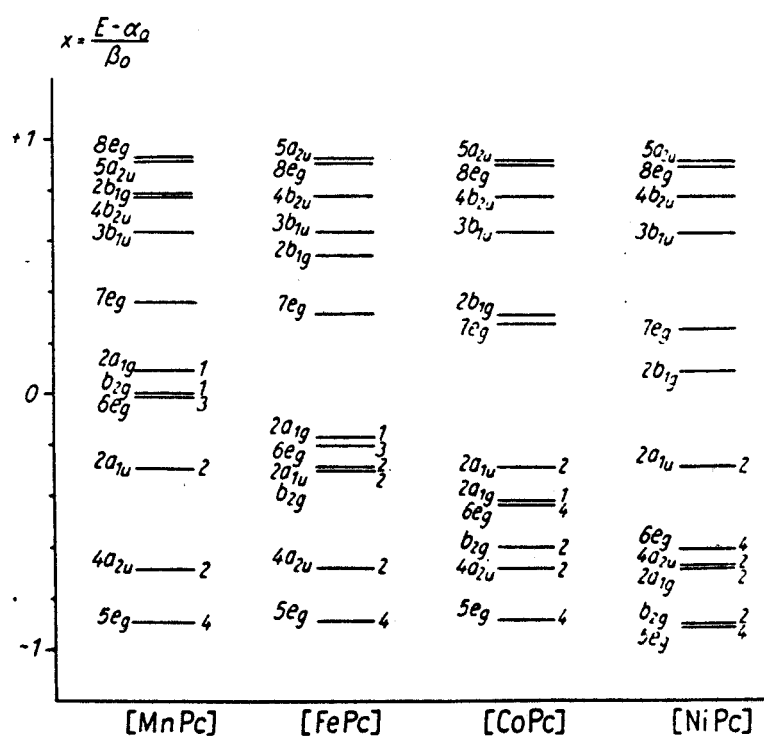


figure 7 : distribution des orbitales π pour quelques phthalocyanines métallées (tiré de TAUBE référence n° 61)

Il y a trois types de transitions électroniques :

- transitions entre les électrons π du ligand et les niveaux antiliants correspondants π^*
- transitions entre les électrons n des azotes non pyrroliques et les niveaux π^*
- transitions entre les électrons d de l'ion métallique central et les mêmes niveaux π^*

Les premières transitions ($\pi \rightarrow \pi^*$) sont les plus importantes et donnent naissance aux deux bandes caractéristiques intenses du spectre d'absorption :

- une première dans le visible entre 600 et 700 nm qui explique la teinte bleu-verte de ces colorants
- la seconde, appelée bande de Soret, dans le proche ultraviolet entre 300 et 350 nm

Pour la phthalocyanine démétaillée PcH_2 , il faut noter un pic d'absorption supplémentaire dans le visible provenant de la levée de dégénérescence lors du passage de la symétrie D_{4h} à D_{2h} .

•3 - Solubilité des phthalocyanines

Les phthalocyanines sont généralement insolubles en milieu aqueux puisque le squelette hydrocarboné est hydrophobe. Elles présentent une bonne solubilité dans les solvants aromatiques à haut point d'ébullition (quinoline, pyridine, chlorobenzène...) et dans les acides forts concentrés (HNO_3 , H_2SO_4). La solubilité est variable dans les solvants organiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), la diméthylformamide (DMF), la diméthylacétamide (DMA) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4). En milieu micellaire, il est possible de réaliser une bonne dispersion du colorant.

Les phthalocyanines substituées par tétrasulfonation deviennent solubles en milieu aqueux grâce aux charges négatives des chaînes ramifiées les plus extérieures du macrocycle. Dans notre cas, nous avons synthétisé une phthalocyanine modifiée (tétra-2,3-pyridinoporphyrazine) soluble dans le DMSO et les acides forts concentrés. Pour solubiliser ces pyridinium porphyrazines en milieu aqueux il faudrait quaterniser les N des cycles extérieurs ⁸⁵.

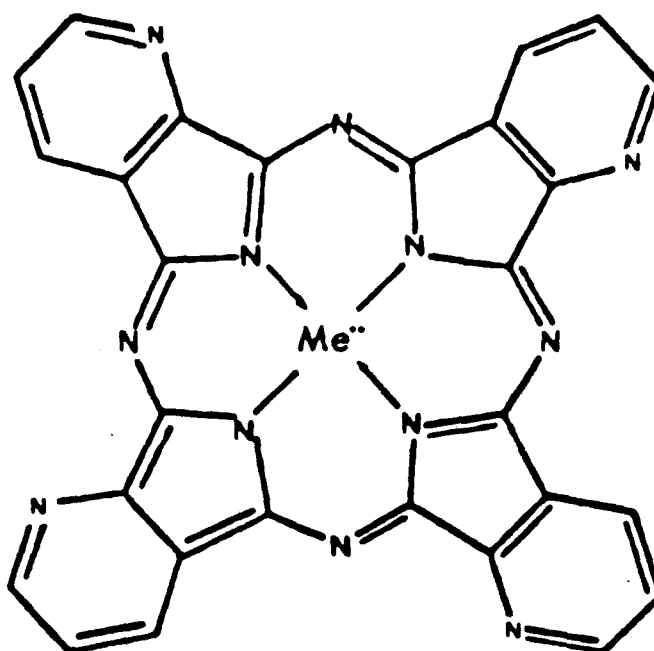


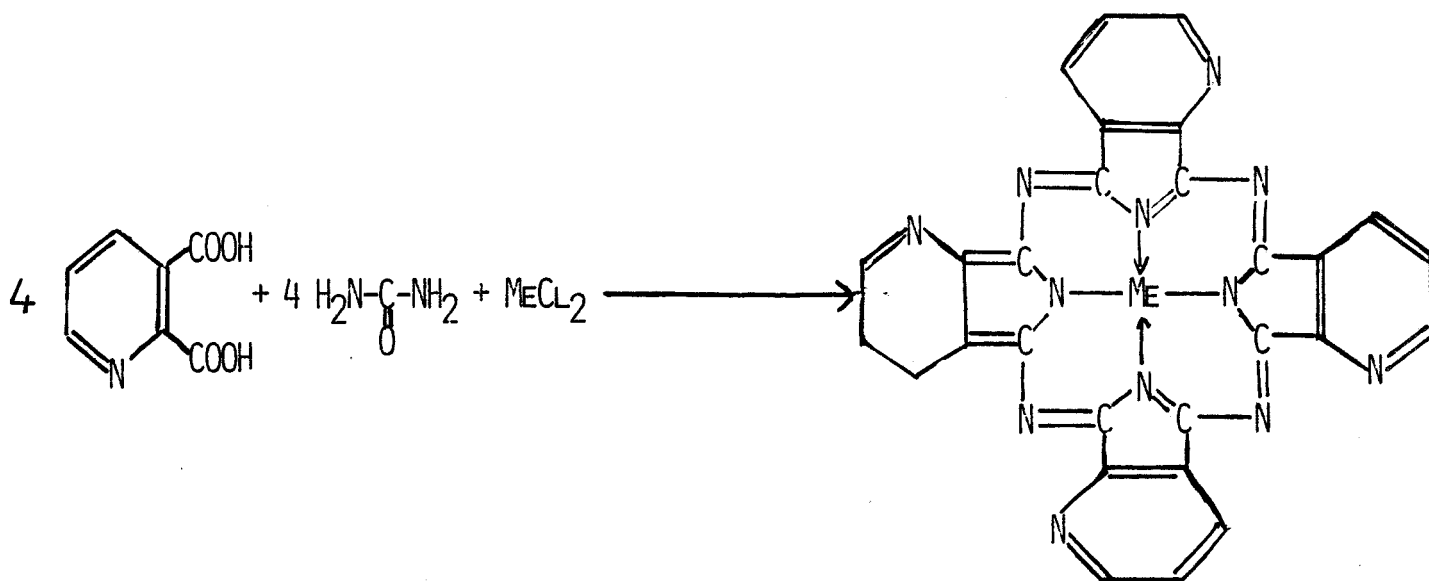
figure 8 : tétra-2,3-pyridinoporphyrazine métallée

4 - Synthèse

La synthèse de phthalocyanine ne pose aucun problème particulier et se fait en une seule étape. Leur purification est relativement simple par lavage dans des milieux où elles restent insolubles.

Dans notre laboratoire, de telles synthèses ont toujours été réalisées en milieu urée fondue (brevet allemand ⁶⁴). Luk'Yants ⁶³ a décrit un mode opératoire pour synthétiser les tétra-2,3-pyridinoporphyrazines de cuivre, zinc, cobalt et vanadium dans l'alcool amylique ou dans un mélange trichlorobenzène - alcool benzoïque avec un rendement de 66%. Nous avons reproduit ce mode opératoire en milieu urée afin de synthétiser différentes pyridinoporphyrazines métallées que nous noterons PcMePy (Me = métal) dans la suite du texte. Il s'agit donc de cycliser le produit de départ (2,3-pyridinedicarboxylique) en présence du sel métallique voulu et d'un catalyseur de réaction (molybdate d'ammonium).

La réaction s'écrit :



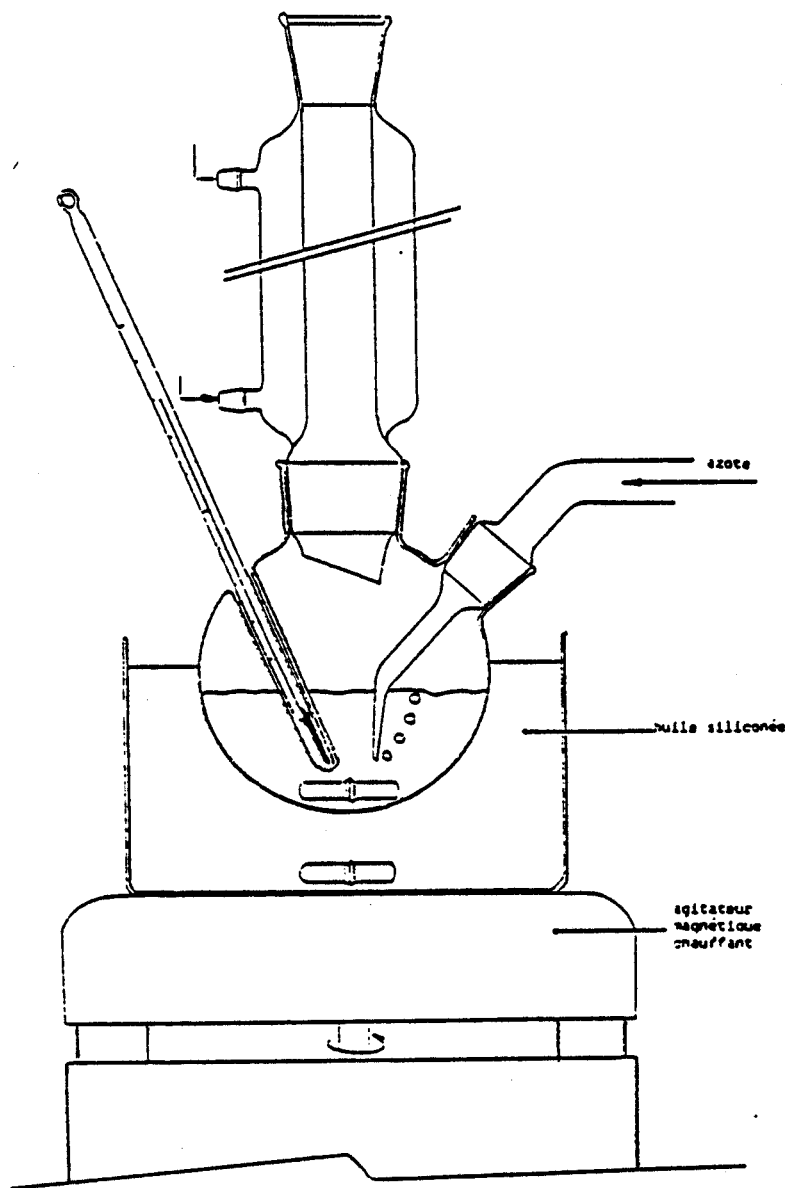


figure 9 : montage utilisé pour les synthèses de phthalocyanines

Elle a été réalisée dans un ballon 3 cols rodés de 500 ml en plaçant 0.4 mole d'urée (24g), 0.4 mole de pyridine dicarboxylique (67g), 0.1 mole de chlorure métallique et environ 100 mg de molybdate d'ammonium. Le ballon est chauffé dans un bain d'huile siliconée alors que le mélange réactionnel est agité.

L'eau de cristallisation est éliminée en chauffant à 100°C puis un réfrigérant à eau est adapté sur le ballon et un excès d'urée est ajouté pour favoriser la réaction. Entre 185 et 190°C, il apparaît une coloration bleu-verte qui atteste de la formation du colorant. La réaction est exothermique et la température évolue alors jusque 200-210°C. Le chauffage est maintenu pendant encore 6 heures. La fin de la réaction est soulignée par la disparition du dégagement d'ammoniac.

Après refroidissement, il reste une masse sombre durcie reprise à l'eau bouillante afin d'éliminer l'excès d'urée et d'autres impuretés solubles telles que les nitriles.

La purification est ensuite poursuivie par filtrations successives dans le propylène glycol puis, par extraction au soxhlet dans l'éthanol. Il est possible également de procéder à une ultra-purification par sublimation sur ligne à vide. Après purification, le produit est mis à sécher sous vide dans un dessiccateur.

Nous avons réalisé la synthèse de PcZnPy, PcCrPy et PcCoPy. Dans les trois cas le rendement était proche de 60% et les spectres optiques tout à fait acceptables (pas de trace importante d'impuretés, bons coefficients d'extinction molaire) comme le montre la figure 10.

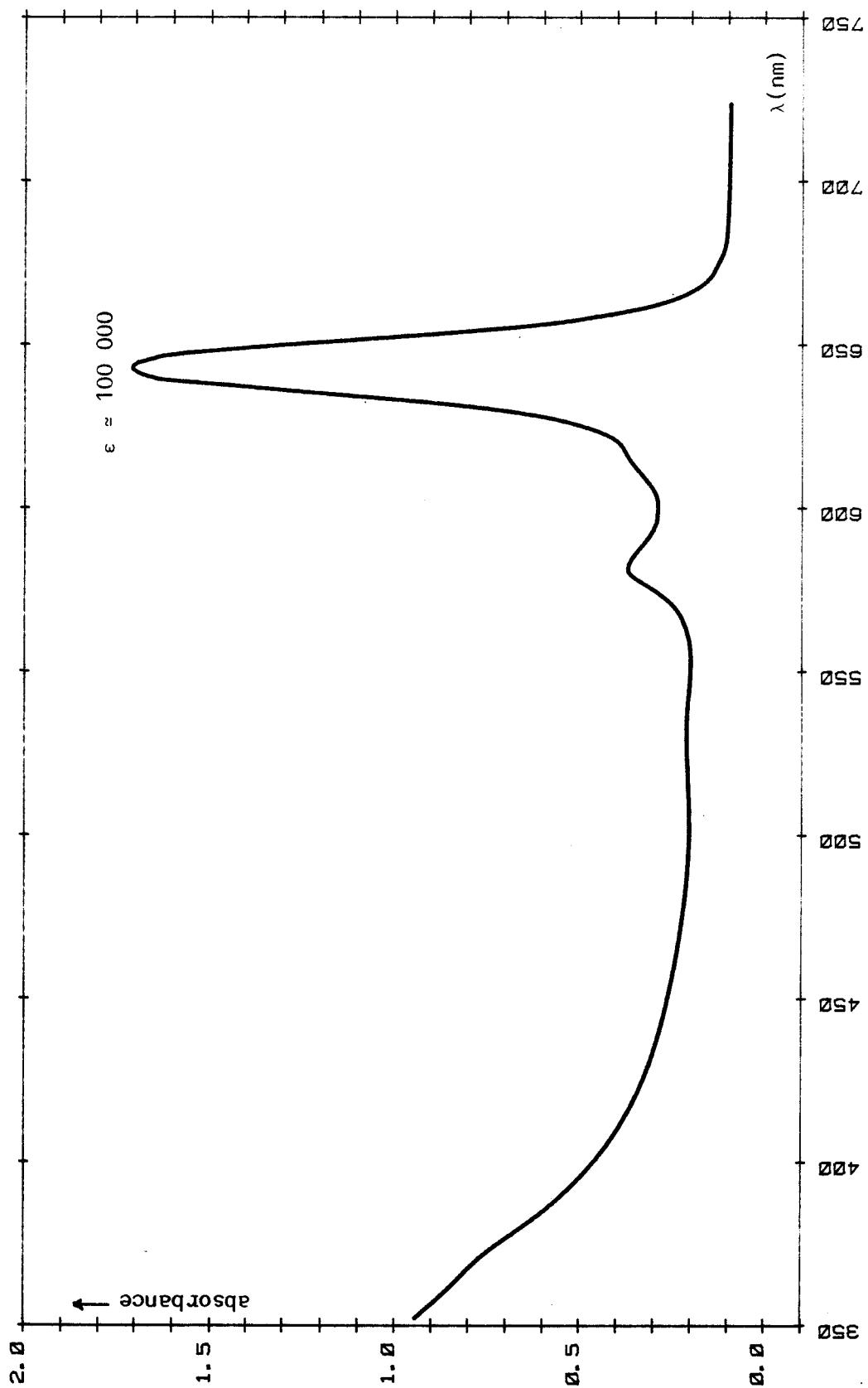


figure 10 : spectre optique caractéristique d'une pyridinophosphorazine métallée PcMePy

CHAPITRE III

MESURE DE PRODUITS DE RÉDUCTION

1 - Introduction

Nous avons réalisé plusieurs essais de réduction photoassistée du dioxyde de carbone afin de montrer la faisabilité du système. Selon le schéma de principe proposé dans le premier chapitre, il est nécessaire de séparer les deux compartiments de réduction et d'oxydation. D'autre part, la difficulté de travailler avec la pile complète a déjà été mise en évidence ⁴ puisque le nombre important de paramètres mis en jeu ne permet pas de montrer l'efficacité de chacun des photosystèmes. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement à l'aspect réduction et un potentiostat alimente le circuit en électrons. Une fois au point le système photoréducteur pourrait être couplé avec une demi-pile photooxydante utilisant une électrode photosensible du type TiO_2 .

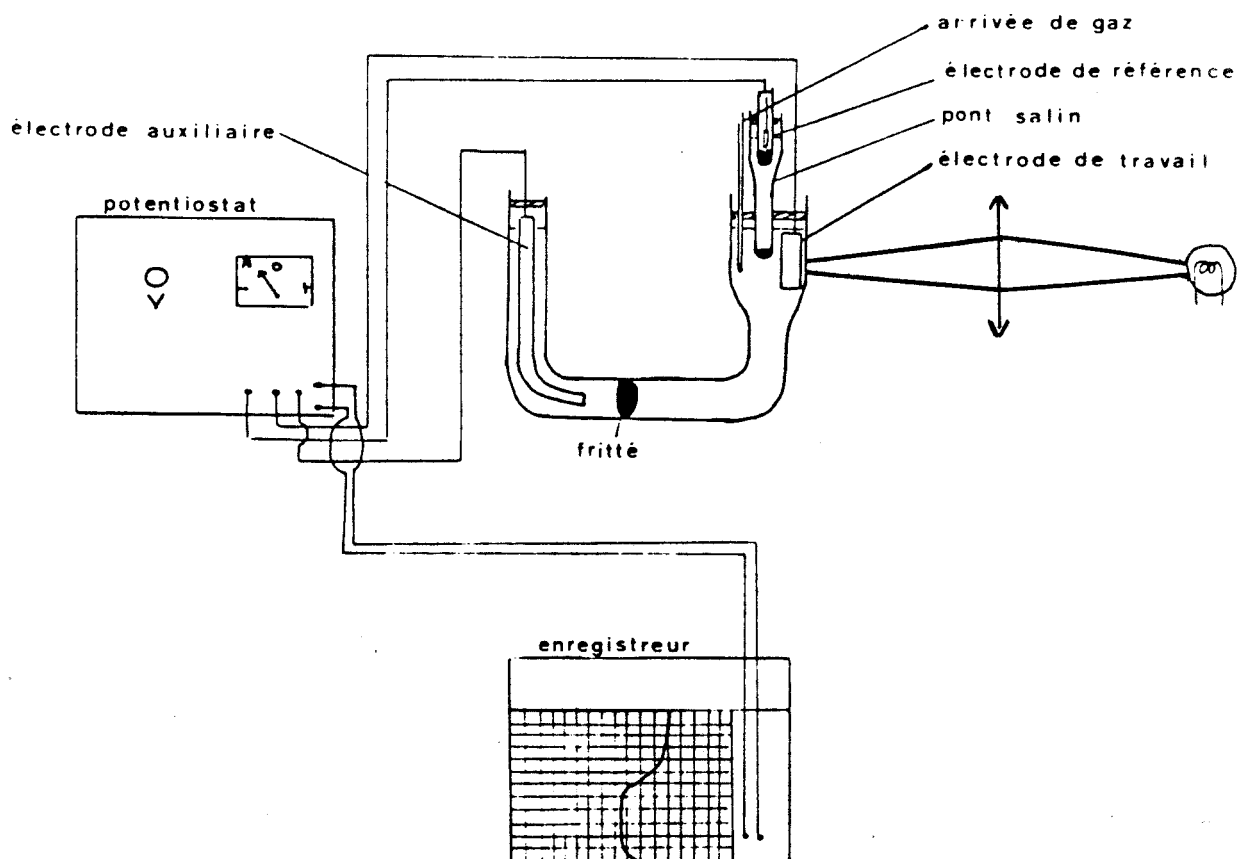
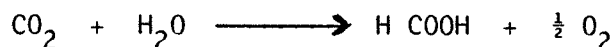


Figure 11 : montage potentiostatique

2 - Rappel des contraintes

Dans la chaîne de réduction le passage par $\text{CO}^{\cdot -}$ requiert une énergie très importante ($E^{\circ} < -2\text{V}$) comme cela était le cas dans la photolyse de l'eau avec la formation de l'espèce radicalaire H^{\cdot} . L'étape de réduction du gaz carbonique conduisant à l'acide formique



est encore difficile et demande une énergie de 2.90 eV pour deux électrons échangés (pour décomposer l'eau, il fallait 2.46 eV), soit 1.45 eV par photon capté.

En effet, le photosensibilisateur ayant capté un photon ne pourra céder qu'un seul électron. Les photosensibilisateurs retenus (famille des phthalocyanines) absorbent tous dans le domaine visible et même plus précisément dans le rouge entre 600 et 700 nm; cela correspond donc à une énergie de l'ordre de 2 eV qui rend la réaction possible. A partir de l'acide formique, la production de formaldéhyde, de méthanol puis de méthane sont des réactions qui nécessitent des quantités d'énergie moins importantes puisque le potentiel à vaincre dans ces cas là est plus faible que -1.43 V.

La régénération du colorant à partir de son état oxydé est une étape cruciale puisque c'est elle qui permet au système d'être renouvelé et donc d'assurer une conversion et un stockage plus efficaces. Nous avons choisi une régénération de type électrochimique qui est aisément contrôlable et évite la formation de sous-produits. Un tel système a déjà fait ses preuves dans la photoproduction d'hydrogène à partir de l'eau ⁶⁵, bien que certains auteurs ⁶⁶ aient utilisé des systèmes régénératifs sacrificiels pour lesquels un agent réducteur était consommé.

3 - Choix des colorants et du milieu

Les colorants testés ont été d'une part ceux dont la synthèse a été décrite plus haut mais aussi d'autres phthalocyanines tétrasulfonées qui avaient donné de bons résultats dans la photolyse de l'eau (PcCrTS, PcZnTS, PcCoTS, PcNiTS).

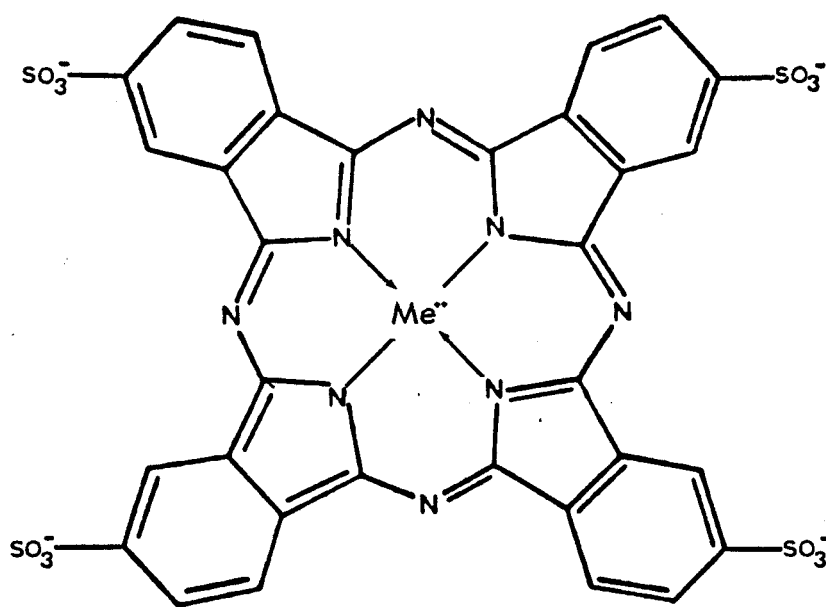
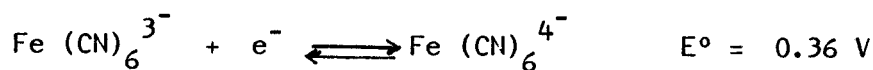


figure 12 : phthalocyanine métallée tétrasulfonée

Le solvant le plus utilisé a été le DMSO en présence d'eau ou d'acide fort comme source de protons. Le diméthylsulfoxyde permet une bien meilleure solubilisation de CO_2 (0.13M) que l'eau (0.04M). Dans tous les cas, l'électrolyte support assurant le passage du courant a été le perchlorate de sodium NaClO_4 0.1 à 0.2M, en outre le DMSO permet des potentiels très négatifs (-1.5V/SCE) sans subir de décomposition.

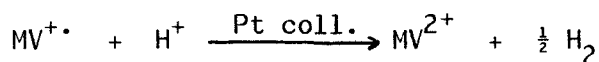
Nous avons parfois ajouté au mélange réactionnel du ferrocyanure de sodium. Aux pH considérés, ce sel est sous forme ionisée et reste stable aux potentiels utilisés



Ce produit est susceptible de faciliter le passage du courant en créant un nouveau couple rédox.

4 - Catalyseur

Dans la photolyse de l'eau, il était nécessaire de favoriser le transfert électronique entre le radical $MV^{+\cdot}$ (méthylviologène) et les protons H^+ pour former H_2 et MV^{2+} . Par exemple, avec le platine colloïdal, il se produit une réaction de surface qui permet le transfert ⁶⁷⁻⁷⁰



Pour la photoréduction de CO_2 , nous avons également fait des essais de catalyseur dans quelques expériences. Outre l'utilisation d'une suspension de chlorure de palladium $PdCl_2$, nous avons préparé un catalyseur spécifique de palladium déposé sur oxyde de titane qui pourrait jouer un rôle d'électrode dispersée ⁷¹. Il s'agit d'un dépôt colloïdal dont le mode de préparation a été décrit par Lehn ⁷².

Une solution de $PdCl_2$ (5 ml) est ajoutée à une suspension basique de TiO_2 (2.2 g de TiO_2 dans 40 ml de $NaOH$ 1N). Le mélange est soumis à une agitation intermittente et placé sous courant d'hydrogène pendant 15 heures. Après filtration le solide est lavé à l'eau puis à l'éthanol, enfin il est séché dans un dessiccateur sous vide pendant 24 heures à température ambiante.

Nous devons cependant noter que l'utilisation de catalyseur repose sur des choix empiriques tirés de la littérature. En effet, certains composés peuvent orienter d'une manière spécifique vers l'un ou l'autre des produits de réduction mais nous n'avons pas réalisé d'étude systématique de ces phénomènes.

5 - Dispositif expérimental

Le montage potentiostatique est un montage classique à trois électrodes :

- une électrode de référence au calomel, saturée en KCl dont le potentiel normal est de +0.25 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène
- une électrode de travail en platine
- une contre électrode (ou électrode auxiliaire) en platine également qui ferme le circuit et permet le passage du courant

Nous avons utilisé un potentiostat AMEL modèle 551. Celui-ci impose la consigne en potentiel à l'électrode de travail par rapport à la référence. Le potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode est ajusté de manière à garder le potentiel imposé constant. Cela se traduit par une variation du courant qui est mesurée sur enregistreur TACUSSEL EPL 2. Nous avons construit une cellule étanche dont le schéma est reproduit ci-dessous (figure 13).

Il s'agit d'une cellule en U en verre pyrex dont les deux compartiments sont séparés par un verre fritté permettant le passage des ions. Un fritté situé dans le fond du côté réducteur permet le dégazage à l'azote des solutions puis la saturation en gaz carbonique. La partie haute des deux compartiments est équipée de rodages permettant d'introduire les électrodes ainsi que d'un septum pour les prises d'essais de gaz. Les prises d'essais dans la solution se font à l'aide du robinet placé au bas de la cuve de réduction.

L'éclairage du compartiment réducteur est réalisé à partir d'un projecteur à diapositives ROLLEI P360 équipé d'une lampe en quartz à halogène de puissance nominale 250 W. Le faisceau lumineux est focalisé sur l'électrode de travail à l'aide d'une lentille convergente.

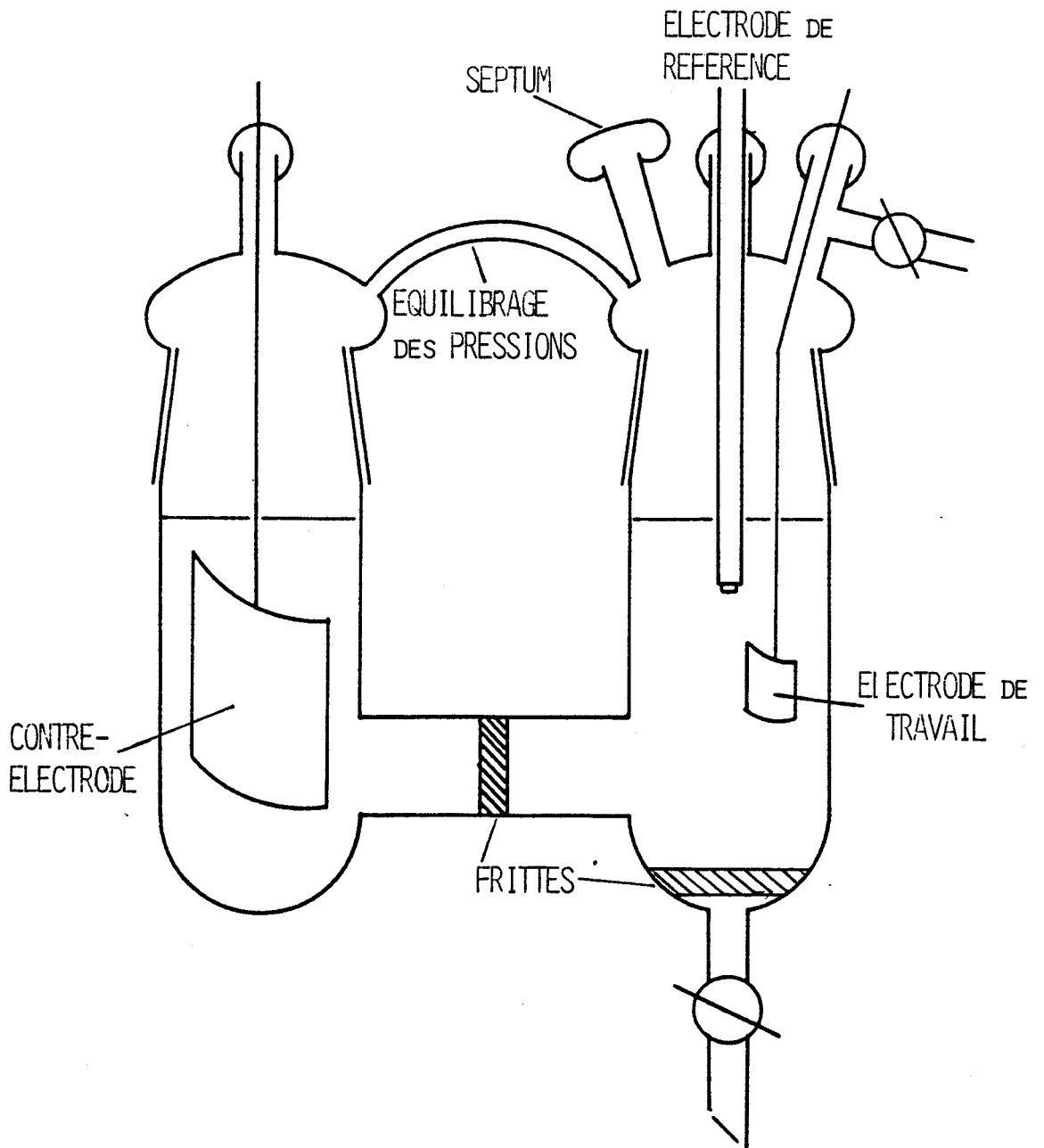


figure 13 : cellule de mesure de produits de réduction

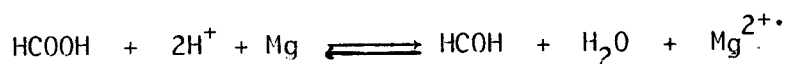
6 - Dosage des produits

Les produits recherchés sont l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol et enfin le méthane.

- acide formique

A l'état de traces ce dosage présente d'importantes difficultés. Les méthodes classiques, telles que la chromatographie en phase gazeuse ne peuvent s'appliquer directement. De plus il faut noter que HCOOH est instable par rapport à H₂ et à CO₂.

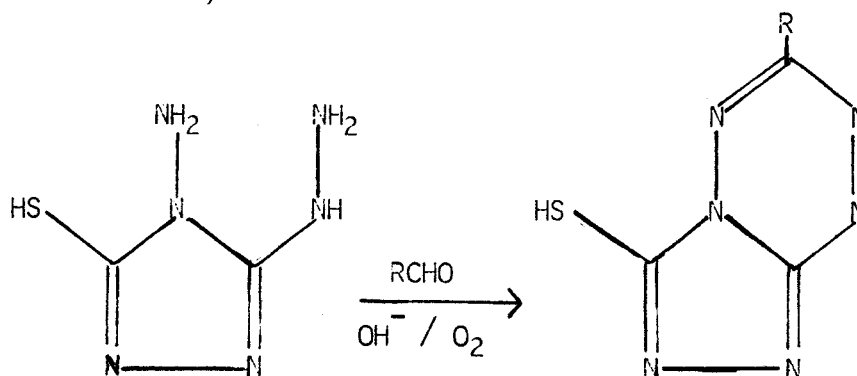
La méthode la plus couramment utilisée ⁷³ préconise la réduction de l'acide formique par le magnésium sous forme métallique, puis le dosage du formaldéhyde libéré. Cependant la réduction



est fortement influencée par la quantité de métal mise en jeu et par la vitesse d'addition de l'acide nécessaire à la réaction. Cela rend son utilisation très délicate. De plus, le milieu étant très acide, la détermination de la quantité de formol obtenue se fait à l'aide d'une réaction colorée de l'acide chromotropique (acide dihydroxy-4,5-naphthalène disulfonique-2,7) ⁷⁴. Il s'agit d'un dosage très sensible mais le manque de reproductibilité de la première étape le rend difficilement utilisable. Par ailleurs, sa mise en oeuvre demande plusieurs heures par échantillon. Une autre détermination colorimétrique en présence de nitrate de plomb et d'anisole ⁷⁵ ne présente, elle, qu'un aspect qualitatif. D'autres méthodes utilisent la résonance magnétique nucléaire ⁷⁶ ou une mesure ampérométrique après oxydation de l'acide formique par le permanganate ⁷⁷. Certains auteurs ⁷⁸ ont proposé un dosage de traces par chromatographie en phase gazeuse mais cela nécessitait une réduction du volume de la solution d'un facteur 100 environ. Nous avons également rencontré dans la littérature ³⁸ une méthode spécifique de détection par RMN de traces d'acide formique marqué H¹³COOH provenant de la réduction photochimique de dioxyde de carbone marqué par l'isotope ¹³C. Dans les résultats qui suivent (§8), nous n'avons jamais dosé l'acide formique mais nous avons pu détecter les produits ultérieurs de la réduction du gaz carbonique.

- formaldéhyde

Nous avons retenu une méthode colorimétrique utilisant une réaction du purpald (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole) en milieu basique ⁷⁹. Elle a été mise au point pour des traces de formol de 1 à 5 ppm. En milieu basique, le purpald en présence d'oxygène et d'aldéhyde développe une coloration violette due à la formation d'un 6-mercapto-tri-substitué triazolo-4, 3-tétrazine.



Selon la loi de Beer - Lambert $A = \epsilon cl$ l'intensité de la coloration rend compte de la concentration en formaldéhyde. Nous avons vérifié que cette méthode restait valable en milieu DMSO et avons tracé la droite d'étalonnage du dosage.

Chaque échantillon de mesure est préparé de la manière suivante :

- dissolution de 0.25 g de purpald dans 5 ml de soude 1N
- ajout de 1 ml de solution à doser
- barbotage d'oxygène ou d'air comprimé pendant 35 minutes
- ajustement du volume à 25 ml avec de l'eau distillée
- mesure de l'absorbance à 549 nm sur spectrophotomètre UV-visible

BECKMAN 5240 par rapport à un blanc en cuve de 1 cm.

La courbe d'étalonnage est reproduite figure 14 et permet de constater une bonne fiabilité de la méthode entre 1 et 5 ppm comme cela était annoncé. Le temps d'aération a une influence prépondérante sur l'intensité de la coloration mais Jacobsen ⁸⁰ a montré que l'on arrivait à un palier entre 25 et 60 minutes. Il existe d'autres méthodes de dosage du formol ^{74,81-83} mais celle-ci a été retenue pour sa commodité d'emploi, sa fiabilité et l'absence d'interaction avec le méthanol dans les conditions opératoires utilisées.

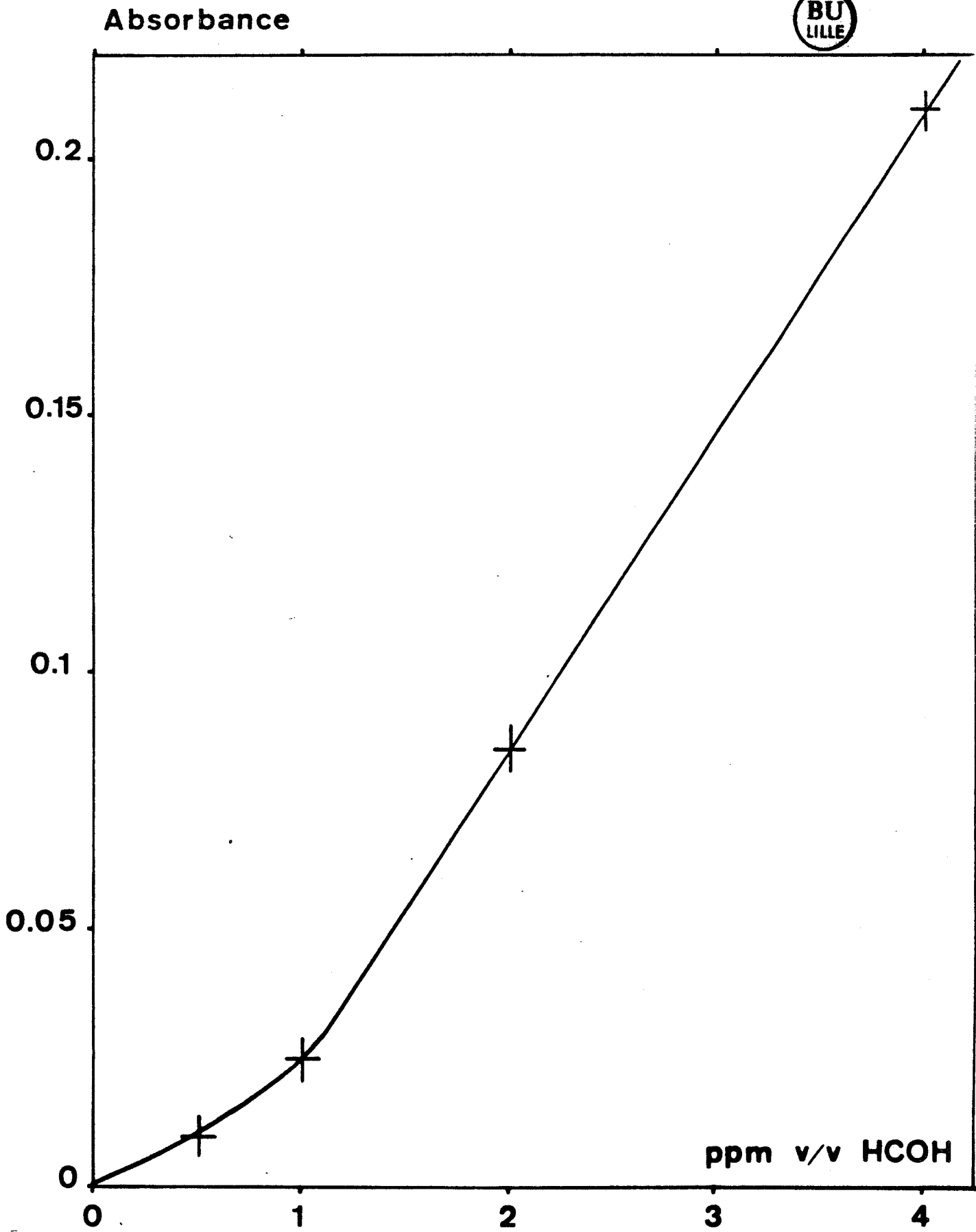


figure 14 : courbe d'étalonnage du dosage de formaldéhyde

- méthanol

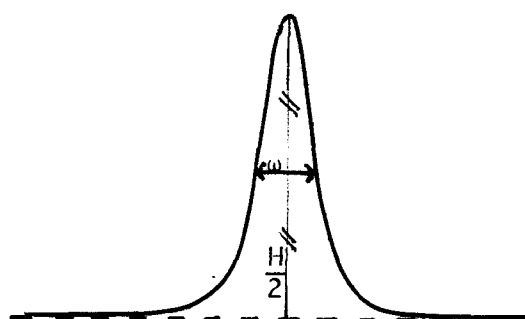
Nous avons dosé le méthanol par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de verre garnie de Porapak Q et chargée en AT 1200. Le verre évite tout phénomène d'adsorption. Le détecteur à ionisation de flamme est sensible aux matières organiques et présente une réponse linéaire.

Nous avons utilisé un chromatographe INTERSMAT IGC 120 FL dans les conditions suivantes :

- gaz vecteur N_2 sous 1 bar
- détecteur : mélange H_2 (1 bar) air comprimé (1 bar)
- température de l'injecteur $200^\circ C$
- température du four $150^\circ C$
- température du détecteur $200^\circ C$
- sensibilité 10^{-11}
- quantité injectée $1 \mu l$

Dans ces conditions formaldéhyde et méthanol ont des temps de rétention distincts ⁷².

La surface des pics est mesurée comme suit ⁸⁴ :



$$S = 1.06 H \omega$$

Les mesures d'étalonnage donnent une droite entre 0 et 1% en volume de méthanol. Nous avons également vérifié la linéarité de la méthode pour les faibles concentrations 0-0.1% (figure 15), la limite de détection se trouvant à 0.005%.

- méthane

L'analyse des gaz a été effectuée sur chromatographe INTERSMAT A 112 à catharomètre sur colonne de tamis moléculaire 5 \AA pour des prises d'essais de $100 \mu l$. Nous n'avons jamais détecté la présence de CH_4

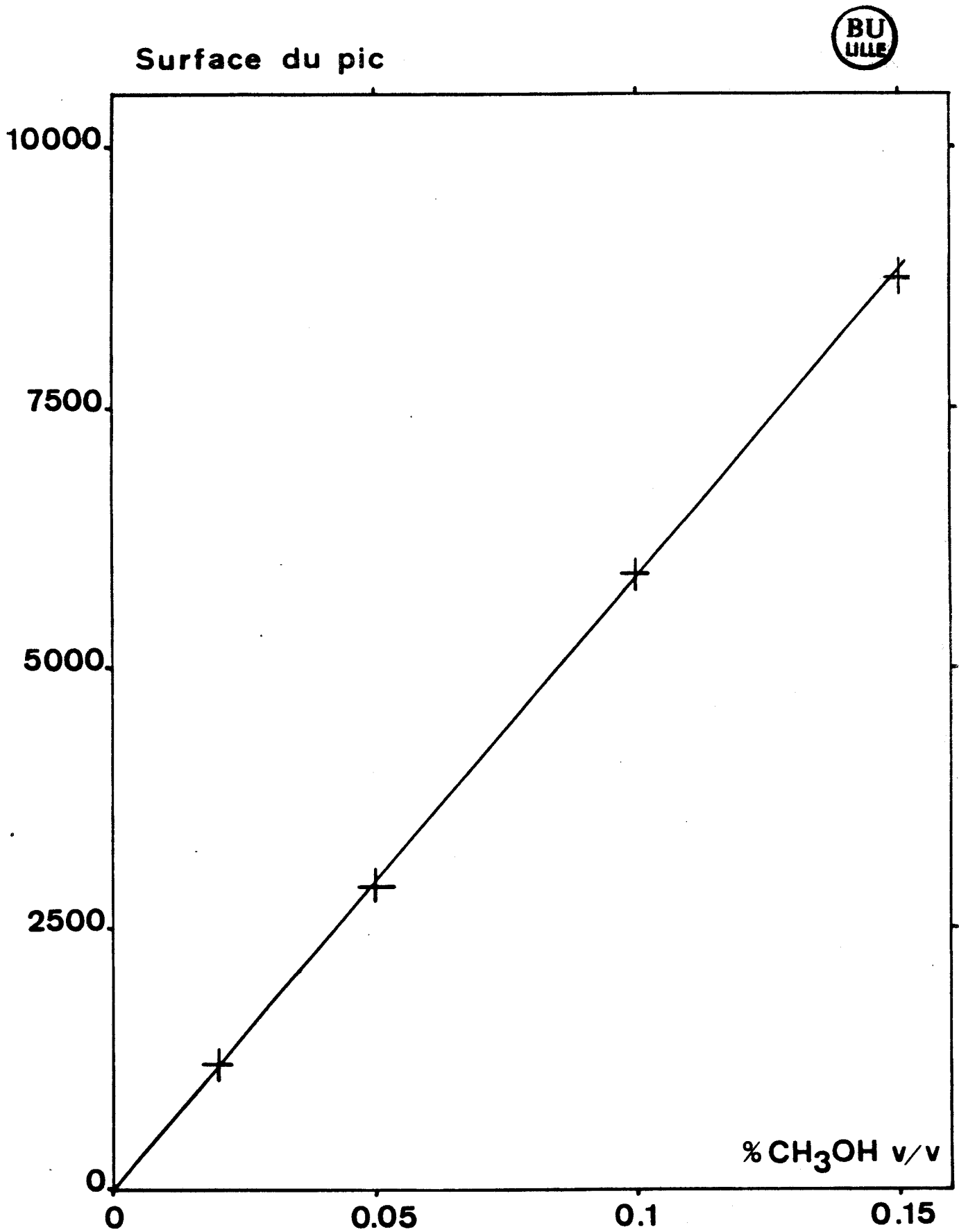


figure 15 : droite d'étalonnage du dosage de méthanol

7 - Mode Opérateur

La solution à étudier (50 ml) est introduite dans le compartiment réducteur (phthalocyanine dans DMSO (90%) - eau (10%), NaClO_4 10^{-1}M , catalyseur éventuellement), puis portée à un pH3-4 au moyen d'HCl concentré.

Le compartiment auxiliaire ainsi que le pont salin assurant la jonction avec l'électrode de référence sont remplis d'une solution équivalente ne contenant pas de colorant. La solution est ensuite dégazée par un balayage à l'azote de 15 à 30 minutes. Dès l'arrêt du courant d'azote, il est remplacé par un barbotage léger de dioxyde de carbone N 45, une première prise d'essai est réalisée et constitue la référence de la manipulation. Le potentiel choisi est alors appliqué et le courant est enregistré jusqu'à stabilisation. A ce moment l'électrode de travail est éclairée ainsi que la solution colorée qui l'entoure. L'illumination de l'électrode de travail tend à faire varier son potentiel. Le potentiostat réagit alors en ajustant le courant du circuit extérieur de manière à ramener le premier à sa valeur imposée. La déviation de l'enregistreur traduit la différence du courant imposé par le potentiostat à la lumière et à l'obscurité. Ce signal est appelé photocourant et met plusieurs minutes à s'établir.

Les potentiels imposés sont voisins et inférieurs à celui de l'électrolyse de l'eau. La manipulation est mise en route pour 24 ou 48 heures, des prises d'essais sont effectuées régulièrement et principalement en fin d'expérience.

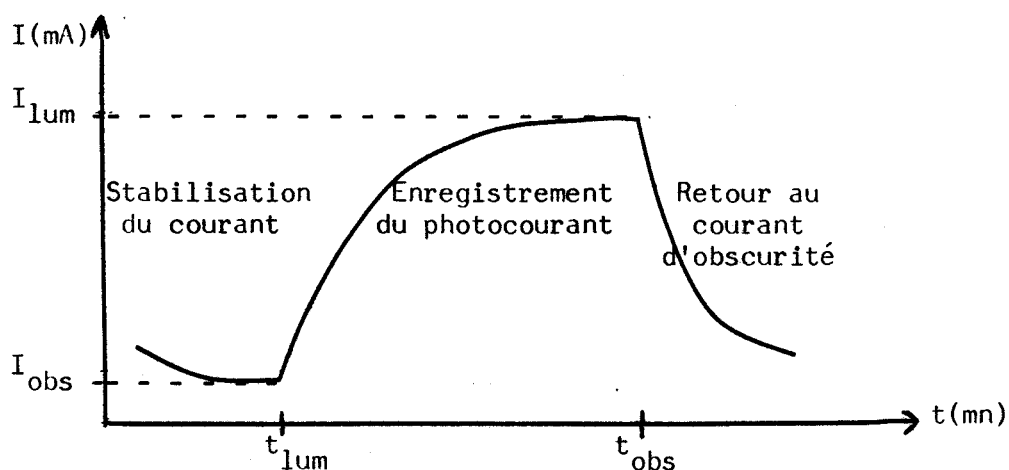


figure 16: mesure de photocourant

8 - Résultats

Nous avons effectué un grand nombre de manipulations en faisant varier un à un les différents paramètres. Dans plusieurs cas, nous avons obtenu des résultats très satisfaisants en terme de production de formaldéhyde et méthanol ($12 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de méthanol en 24 heures pour six fois moins de colorant). Bien que toutes les expériences aient contribué à l'amélioration des conditions d'étude, voir même à modifier la cellule, elles ne nous ont pas permis de déterminer une loi générale permettant d'améliorer de façon significative les différents résultats.

Par contre, il est important de noter que cette démarche nous a amenés à nous orienter vers une étude plus fondamentale des mécanismes (photochimie, électrochimie, photoélectrochimie). Il convient également de souligner que ces manipulations expérimentales ont fait apparaître la possibilité de déposer le colorant sur l'électrode métallique en lui conservant toute son activité dans la photoréduction de CO_2 .

Dans les tableaux suivants, nous exposerons les résultats obtenus (quantités de produits, rendements) en fonction du colorant utilisé, du milieu et du potentiel imposé. Les calculs ont été établis comme suit en ce qui concerne le taux d'utilisation du photosensibilisateur et le rendement de la réaction par rapport à l'énergie lumineuse reçue:

- taux d'utilisation

Ce calcul ne peut être réalisé qu'à partir des résultats en produits dosés, il sera donc sous-estimé si nous considérons que la production d'acide formique et éventuellement de méthane ne sont pas prises en compte.

Pour produire une mole de formaldéhyde, il faut transférer quatre électrons au moyen de quatre photons. Cela nécessiterait quatre moles de phthalocyanine si il n'y avait pas de régénération. De même la formation de chaque mole de méthanol requiert l'excitation de six moles de colorant. En fait puisqu'il y a régénération du photosensibilisateur, le taux partiel d'utilisation s'écrit :

$$\mu = \frac{4 \times \text{nombre de moles de formol détectées} + 6 \times \text{nombre de moles de méthanol}}{\text{nombre de moles de phthalocyanine en solution}}$$

- rendement "quantique"

Ici encore il s'agira d'un rendement partiel. Le compartiment réducteur de la cellule expérimentale reçoit de la part de la source (lampe du projecteur à diapositives), une énergie lumineuse de 0.25 W. cm^{-2} répartie sur tout le spectre solaire, y compris dans l'infra-rouge. En assimilant la lampe à un corps noir porté à 3500 K, seule une portion de l'énergie totale émise (4%) se trouve dans la gamme utile (600-700 nm), soit 0.01 W. cm^{-2} ou encore $10^{-7} \text{ eV. s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nous avons vu qu'il fallait une énergie minimale de 1.45 eV pour photoréduire le gaz carbonique. L'utilisation totale de la lumière reçue conduirait donc à une évaluation optimale des productions de formol et de méthanol.

Pour une surface d'électrode de 5 cm^2 , les quantités produites par heure seraient :

$$\text{- formol : } \frac{5 \times 3600 \times 10^{-7}}{4 \times 1.45} \approx 3.10^{-4} \text{ mole. h}^{-1}$$

$$\text{- méthanol : } \frac{5 \times 3600 \times 10^{-7}}{6 \times 1.45} \approx 2.10^{-4} \text{ mole. h}^{-1}$$

d'où l'expression du rendement partiel par rapport à l'énergie lumineuse

$$\eta = \frac{\text{nombre de moles de formol détectées}}{t \times 3.10^{-4}} + \frac{\text{nombre de moles de méthanol détectée}}{t \times 2.10^{-4}}$$

où t est le temps d'illumination de la solution en heures.

- expériences 1 à 12 (tableaux 2 et 2bis)

Pour ces essais le colorant utilisé était une phthalocyanine tétrasulfonée de chrome.

Les expériences 1 et 2 à pH 6 (milieu DMSO/eau sans ajout d'acide) n'ont donné aucun résultat en méthanol mais ont mis en évidence la nécessité d'introduire suffisamment de protons dans le milieu et donc de se placer à pH 3-4 (confirmé par l'essai 3).

Les manipulations 4 à 10 ont montré l'utilité du catalyseur pour entretenir la réaction au delà de 24 heures.

Les deux derniers essais ont été réalisés en milieu aqueux et nécessitent un potentiel suffisamment négatif (-0.7 V) pour détecter la présence de méthanol

N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
1	0.5	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ 0.1M	/	6	-1.6	/ (20)	0.6	non détecté	/	/
2	0.5	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ 0.1M	TiO ₂	6	-0.4	20	0.6	non détecté	5	1
3	0.5	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ - HCl	/	3	-0.5	30	0.4	2.4	32	4
4	0.5	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ 0.2M	PdCl ₂	4	-0.4	48	1.8	2.3	38	3
5	1.0	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ - HCl	/	3/4	-0.4	24	non dosé	2.0	12	4
6	1.0	DMSO(90%)/H ₂ O(10%) NaClO ₄ - HCl	/	3/4	-0.5	48	1.0	0.6	8	1



N.B.: le temps correspond au temps d'éclairement, sauf pour la première expérience qui a été conduite à l'obscurité
les pH ont été estimés au papier pH

tableau 2 : mesure de produits de réduction en utilisant PcCrTB

N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
7	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	Na ₄ Fe(CN) ₆	3	-0.4	40	3.0	2.5	27	6
8	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	4	-0.4	40	1.0	3.5	25	5
9	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	Na ₄ Fe(CN) ₆ Pd/TiO ₂	3	-0.4	40	1.2	4.0	29	6
10	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	Na ₄ Fe(CN) ₆ Pd/TiO ₂	3	-0.5	24	1.0	2.5	19	7
11	1	H ₂ O NaClO ₄ -HCl	Na ₄ Fe(CN) ₆ Pd/TiO ₂	2	-0.4	30	1.6	non détecté	6	2
12	1	H ₂ O NaClO ₄ - HCl	Na ₄ Fe(CN) ₆	3	-0.7	20	2.2	2.5	24	10



tableau 2bis : mesure de produits de réduction en utilisant PcCrTS

- expériences 13 à 20 (tableau. 3)

Ces essais ont testé d'autres phthalocyanines tétrasulfonées.

- 13 à 16 : PcZnTS

Le premier résultat (13) est proche de ceux obtenus avec PcCrTS. Mais les essais suivants n'ont pas confirmé ce point, notamment en milieu aqueux.

- 17 à 20 : PcCoTS et PcNiTS

Ces colorants n'ont pas donné de résultats exploitables.



N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE) (heures)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
13	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	/	3/4	-0.45	20	2.2	1.7	19	8
14	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	/	3/4	-1.0	20	1.3	1.5	14	6
15	0.5	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	/	3	-0.4	20	0.4	inférieure à la limite de détection	3	<1
16	2	H ₂ O NaClO ₄ - HCl	/	4	-0.4	48	1.0	inférieure à la limite de détection.	2	<1
17	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	/	4	-0.45	24	non détecté	inférieure à la limite de détection.	/	/
18	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	PdCl ₂	3	-0.45	48	non dosé	2.0	12	2
19	1	H ₂ O KCl - HCl	Pd/TiO ₂	4	-0.45	48	0.6	inférieure à la limite de détection.	2	<<1
20	1	DMSO(90)/H ₂ O(10) NaClO ₄ - HCl	Na ₅ Fe(CN) ₆ Pd/TiO ₂	4	-0.5	24	non détecté	non détecté	/	/

tableau 3 : mesure de produits de réduction avec d'autres phthalocyanines tétrasulfonées

- expériences 21 à 30 (tableaux 4 et 4bis)

Il s'agit d'essais utilisant la pyridine porphyrazine de zinc ou "phthalocyanine modifiée" PcZnPy décrite dans le chapitre précédent.

Les résultats sont assez dispersés mais plusieurs expériences montrent une production importante de méthanol. De plus ce colorant allie un bon taux de régénération et les meilleurs rendements quantiques comme dans l'expérience 21 où $u = 22$ et $\eta = 15\%$. Ce rendement quantique partiel est d'ailleurs très intéressant puisqu'il se rapproche de celui de la photosynthèse (30%).

En milieu aqueux ce colorant n'est pas utilisable.

N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
21	2	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3/4	-0.4	24	0.7	7.0	22	15
22	2	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3/4	-0.5	48	non dosé	12.0	36	12
23	2	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3/4	-0.5	24	1.2	inférieure à la limite de détect.	2	2
24	2	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	4	-0.4	24	0.7	inférieure à la limite de détect.	1	1
25	5	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3/4	-1.2	30	5.0	inférieure à la limite de détect.	4	5



tableau 4 : mesure de produits de réduction en utilisant PcZnPy



N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
26	2	DMSO NaClO ₄ - H ₂ SO ₄	/	3	- 0.4	40	0.6	3.7	12	5
27	2	DMSO NaClO ₄ - H ₂ SO ₄	Pd/TiO ₂	3	- 0.4	24	1.3	10.0	33	22
28	2	DMSO NaClO ₄ - H ₂ SO ₄	Pd/TiO ₂	3	- 0.4	40	1.7	2.5	11	5
29	5	H ₂ SO ₄ 3M NaClO ₄	/	1	- 0.4	20	non dosé	inférieure à la limite de détect.	/	/
30	5	H ₂ SO ₄ 3M NaClO ₄	Pd/TiO ₂	1	- 0.3	24	1.2	inférieure à la limite de détect.	1	1

tableau 4bis : mesure de produits de réduction en utilisant $PcZnPd$.

- expériences 31 à 34 (tableau 5)

Pour ces manipulations nous avons utilisé les deux autres phthalocyanines modifiées synthétisées au laboratoire PcCrPy et PcCoPy.

Pour 31 et 32 nous avons détecté la présence de méthanol qui n'a pu être dosé alors que PcCoPy (33 et 34) n'a donné aucun résultat.

- expérience 35 (tableau 5)

Il s'agit ici de photoréduire le dioxyde de carbone à l'aide d'une électrode sur laquelle une petite quantité de colorant (PcZnPy) a été déposée par adsorption électrochimique.

L'électrode a été testée en milieu aqueux. Nous avons montré qu'elle restait active bien que les quantités produites aient été en dessous de la limite de dosage. En effet la quantité de photosensibilisateur ainsi déposée n'est pas suffisante pour obtenir des quantités importantes de produits.

	N°	concentr. colorant ($10^{-4}M$)	milieu	catalyseur	pH	potentiel imposé (V/SCE)	temps (heures)	formol ($10^{-4}M$)	méthanol ($10^{-4}M$)	u	n%
PcCrPy	31	0.5	DMSO NaClO ₄ - HCl	/	3	-0.5	24	non détecté	inférieure à la limite de détect.	/	/
	32	0.5	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3	-0.5	20	non détecté	inférieure à la limite de détect.	/	/
PcCoPy	33	1	DMSO NaClO ₄ - HCl	/	3/4	-0.4	24	non détecté	inférieure à la limite de détect.	/	/
	34	1	DMSO NaClO ₄ - HCl	Pd/TiO ₂	3/4	-0.4	24	non détecté	inférieure à la limite de détect.	/	/
PcZnPy	35	adsorbée	H ₂ SO ₄ 3M NaClO ₄	Pd/TiO ₂	1	-0.3	24	non non dosé	inférieure à la limite de détect.	/	/



tableau 5 : mesure de produits de réduction avec d'autres phthalocyanines modifiées

- Conclusion

Il convient de rappeler ici que chaque expérience réalisée nécessite au moins une journée d'illumination. De plus, la plupart ont été répétées à plusieurs reprises afin de confirmer les résultats. Même si ces résultats sont très dispersés, ils existent et montrent bien la potentialité du système.

Nous avons d'ailleurs pris la précaution de vérifier que le solvant n'était pas décomposé dans les conditions opératoires, que la présence de colorant était nécessaire et que la lumière était utile.

D'autre part des essais parallèles de réduction électrochimique de CO_2 à des potentiels de -2.2 V sur électrode de plomb amalgamé (Pb/PbHg), tels qu'ils sont décrits dans la littérature, n'ont pas donné les résultats attendus en production d'acide formique.

Comme cela a déjà été signalé, il s'agissait donc de manipulations préliminaires qui nous ont principalement conduits à orienter notre travail vers une étude plus fondamentale.

CHAPITRE IV

ÉTUDE PHOTOCHIMIQUE DES PHTHALOCYANINES

1 - Introduction

Dans des réactions photosensibilisées, l'étude du comportement photochimique des colorants employés est essentielle. Spectrofluorimétrie et photolyse éclair sont deux moyens d'investigation permettant une analyse approfondie de la réponse d'un photosensibilisateur à une excitation lumineuse.

Plusieurs études photochimiques ont d'ores et déjà été réalisées dans divers laboratoires. Il s'agissait notamment de travaux sur les phthalocyanines et les porphyrines. La seule publication portant sur une pyridinium porphyrine de magnésium est celle de Harriman⁸⁵ qui a étudié ce système dans le but de réaliser la photoréduction de l'eau à l'aide du système colorant - méthylviologène - EDTA. Nous avons donc entrepris une étude détaillée de PcZnPy étant donné l'analogie qu'elle présente avec les phthalocyanines déjà connues au laboratoire mais aussi à cause de son comportement intéressant lors des essais de photoréduction (voir chapitre précédent).

Nous avons réalisé l'étude fondamentale des temps de vie de l'espèce excitée ainsi que du transfert d'énergie à des accepteurs modèles. Puis nous avons observé l'influence de la présence de dioxyde de carbone sur le système. En effet, nous pensions que les variations ainsi apportées dans le comportement du colorant nous aideraient à mieux définir le mécanisme complexe impliqué dans la réduction photosensibilisée du gaz carbonique.

2 - Théorie des transitions électroniques 86-90

Lorsqu'une molécule est éclairée, elle absorbe une certaine quantité de lumière selon des valeurs discrètes d'énergie. Il s'agit d'une transition de l'état fondamental S_0 de la molécule vers son premier niveau excité S_1 . L'énergie absorbée correspond alors à une différence d'énergie entre le niveau fondamental singulet S_0 et les niveaux vibrationnels du premier état excité S_1 .

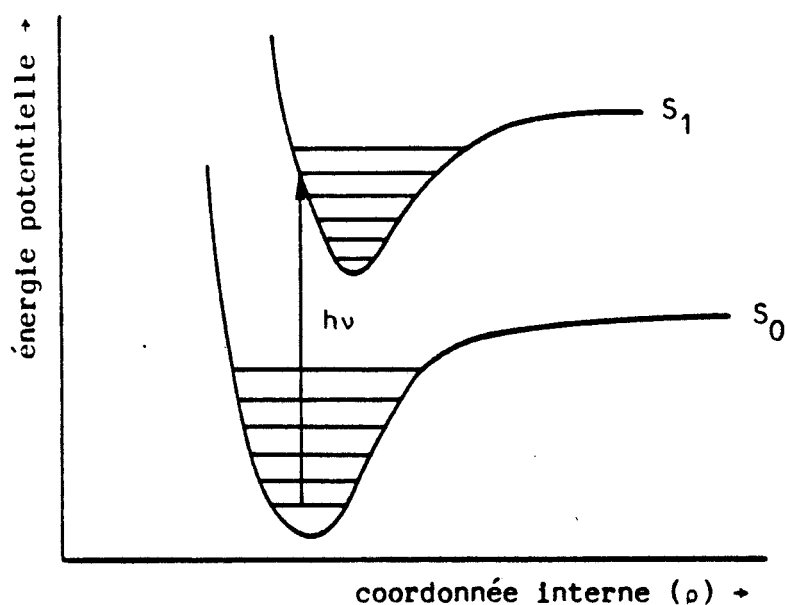


figure 17 : absorption singulet-singulet

Selon la loi de Beer - Lambert, si la quantité de lumière absorbée est suffisamment faible, elle est proportionnelle à la population du niveau S_0 . C'est bien la loi qui est utilisée en spectrométrie UV-visible :

$$I_{\text{abs}} = I_0 \exp(-[S_0]) = I_0 \exp(\text{concentration en colorant})$$

En absence de réaction ultérieure, il existe deux types de désexcitation de la molécule lui permettant de retourner à son état fondamental S_0 .

- inhibition de fluorescence

Le premier mécanisme non radiatif, se traduit en général par un échauffement de la solution.

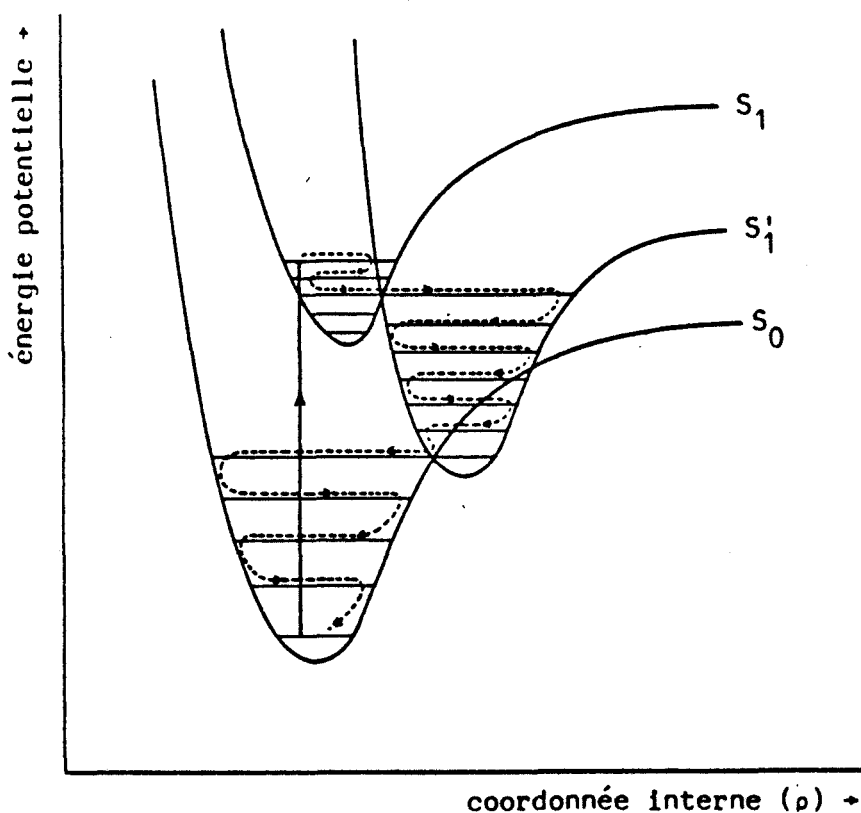
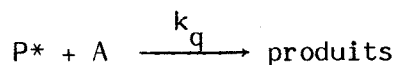
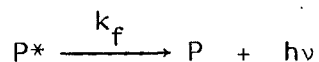


figure 18 : désactivation non radiative

Dans certains cas, les chocs entre molécules conduisent à des réactions chimiques et le transfert d'énergie est maximal. Cela est mesuré par inhibition de la fluorescence du colorant par un composé que l'on fait réagir (courbes de Stern - Volmer).

Il y a compétition entre les réactions



$$\text{avec } \frac{\phi_0}{\phi} = 1 + \frac{k_q}{k_f} [A] \quad (\text{où } \phi \text{ et } \phi_0 \text{ sont les rendements de fluorescence des réactions})$$

La constante de Stern - Volmer $k_{SV} = \frac{k_q}{k_f}$ rend compte de l'efficacité de la suppression de fluorescence et se calcule comme la pente de la droite

$$\phi_0/\phi = f(A)$$

Cependant le faible temps de vie de l'espèce singulet excitée implique la proximité des réactifs lors de l'absorption du photon pour permettre la réaction. Dans ce cas, le problème de la recombinaison des produits de la réaction devient prépondérant. Pour les complexes de magnésium, la possibilité de réactions à partir du singulet a été démontrée^{85, 91}.

- fluorescence

Le mécanisme radiatif se traduit par une réémission isotrope de lumière appelée fluorescence. D'après le principe de Franck - Condon, l'absorption ou l'émission de lumière se fait sans changement de configuration de la molécule (transitions "verticales"). Or l'absorption conduit en général à un état excité S_1 de niveau vibrationnel non nul ($v \neq 0$). Puisque l'émission se fait du niveau vibrationnel le plus bas ($v = 0$) de l'état S_1 vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 , il y a une perte d'énergie qui se traduit par une longueur d'onde d'émission supérieure à la longueur d'onde d'absorption.

Si la géométrie de la molécule est voisine dans les deux états, le schéma de désactivation est le suivant :

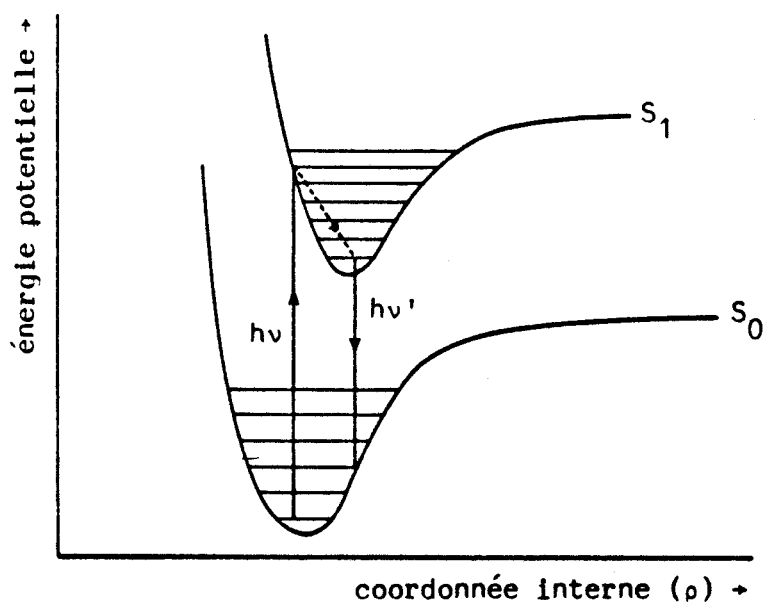


figure 19 : absorption singulet-singulet et fluorescence

Si non l'émission de fluorescence suit un diagramme plus complexe (figure 20) qui implique une fréquence beaucoup plus basse que la fréquence d'absorption.

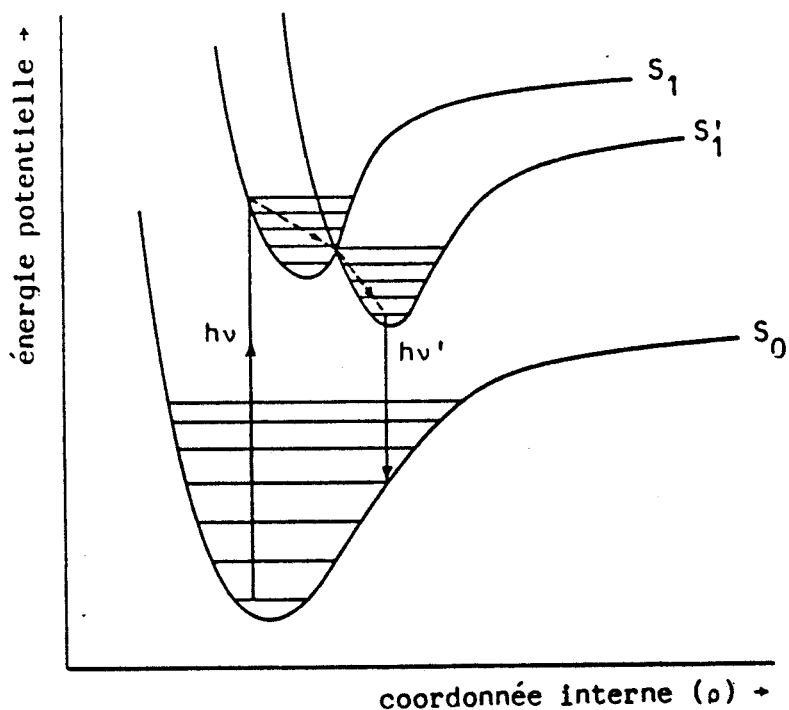


figure 20 : absorption singulet-singulet et fluorescence avec mécanisme complexe

Nous pouvons en déduire que plus les longueurs d'ondes d'émission de fluorescence et d'excitation seront proches, plus la conformation de l'état excité sera semblable à celle de l'état fondamental.

D'autre part, il n'existe pas toujours de structure vibrationnelle fine, c'est le cas des solides ou des solutions concentrées. Très souvent le spectre de fluorescence est perturbé par une certaine auto-absorption qui réabsorbe instantanément la fluorescence émise par les molécules excitées proches.

La figure 21 nous donne la comparaison entre les spectres d'absorption et de fluorescence de PcZnPy en solution dans le DMSO.

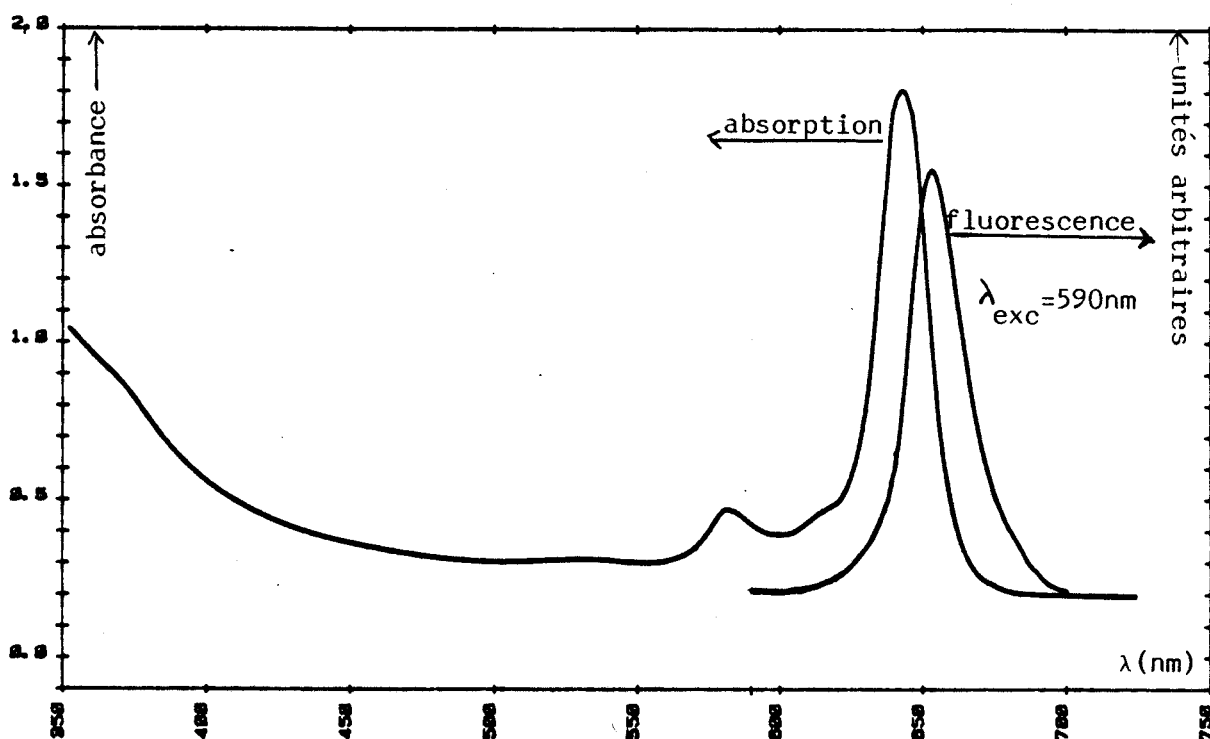


figure 21 : spectres d'absorption et de fluorescence de PcZnPy dans le DMSO

- états triplets

Aux états singulets sont associés des états triplets T pour lesquels la multiplicité spectrale est 3. Ces états sont plus stables que les états singulets correspondants mais la transition singulet - triplet est interdite par les règles de sélection. Le peuplement de l'état triplet ne peut se faire qu'à partir de l'état singulet excité par un phénomène de "croisement intersystèmes" (figure 22). Cela signifie que les courbes d'énergie potentielle du singulet et du triplet se croisent, les deux états ont alors la même configuration et la même énergie, le passage singulet - triplet devient possible.

Ensuite le retour à l'état fondamental est encore interdit. C'est la raison pour laquelle l'état triplet a une durée de vie suffisamment longue qui lui permettra de réagir avec d'autres espèces en solution. Si la désexcitation est radiative, elle est appelée phosphorescence et se produit à une longueur d'onde supérieure à la fluorescence (énergie moindre).

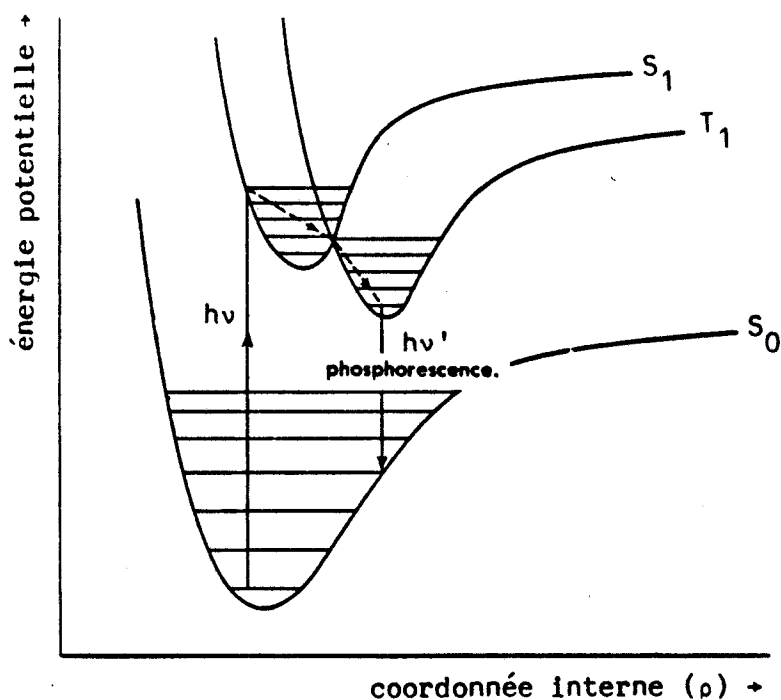


figure 22 : mécanisme de croisement intersystèmes

- photolyse éclair

Si le niveau S_1 est fortement peuplé par une impulsion lumineuse courte et intense et que la fluorescence est faible, la probabilité de peuplement de T à partir de S_1 deviendra grande. A ce moment nous pourrons faire une étude spectroscopique du triplet en provoquant une transition $T_1 \rightarrow T_2$ grâce à un faisceau de détection.

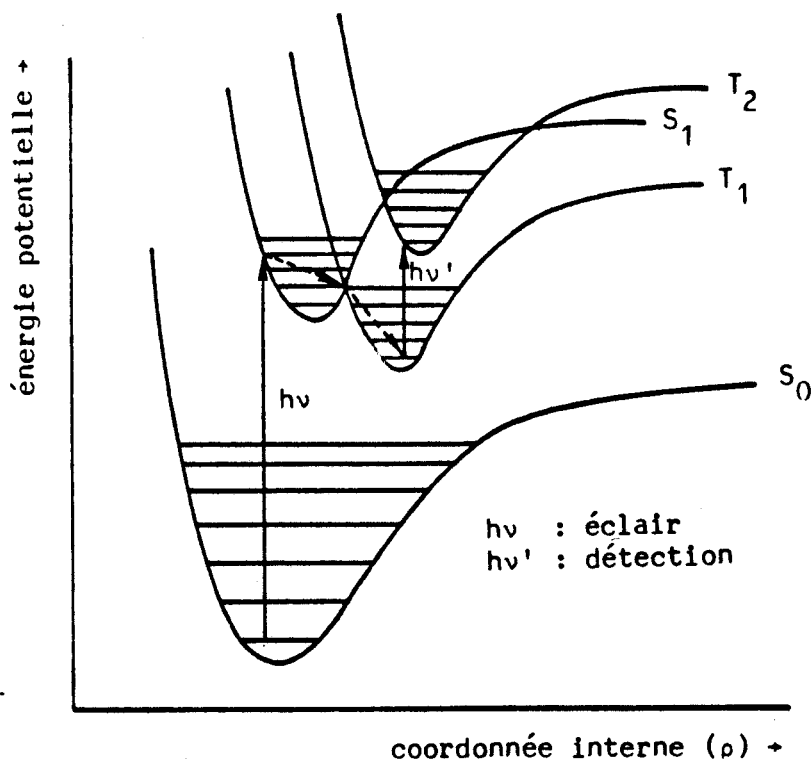


figure 23 : principe de la photolyse éclair

En photolyse éclair, les variations d'absorbance de la solution sont mesurées en fonction du temps immédiatement après l'éclair qui a perturbé les peuplements des différents niveaux énergétiques. Selon la longueur d'onde de détection, nous observerons :

- la recoloration de la solution si $\lambda_{\text{détection}}$ se situe dans une bande d'absorption du colorant

- la disparition de l'état triplet, pour les autres longueurs d'ondes
- la formation d'espèces oxydées ou réduites selon les cas

Dans le premier cas, les courbes $\Delta A = f(t)$ seront croissantes (figure 24, a), dans le second elles seront décroissantes (figure 24, b).

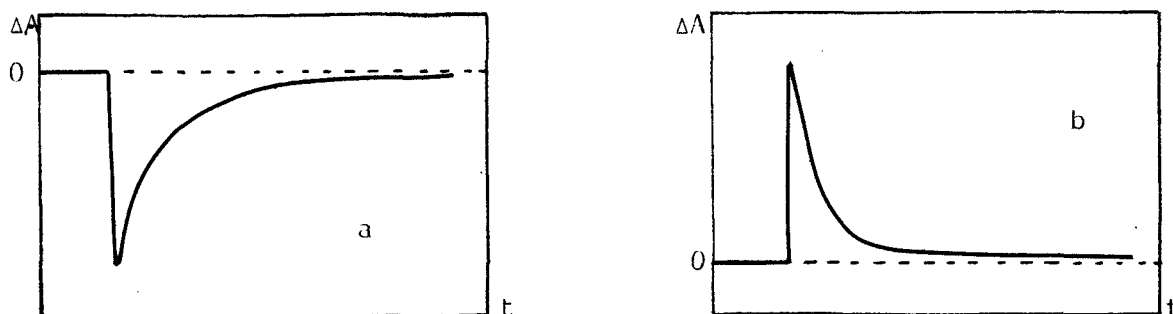


figure 24 : exemples de courbes de décroissance d'espèce transitoire

Pour une base de temps suffisamment grande, nous pourrions mesurer la durée de vie du triplet, c'est-à-dire le temps au bout duquel la différence d'absorbance redevient nulle. Le spectre d'absorption triplet - triplet à un instant donné est déduit point par point de chaque mesure de photolyse éclair pour chaque longueur d'onde de détection. Pour obtenir un spectre global instantané, il faudrait disposer d'un analyseur multicanal.

En résumé, le schéma ci-dessous reprend les différents phénomènes d'absorption ou d'émission lumineuse entre les niveaux de la molécule.

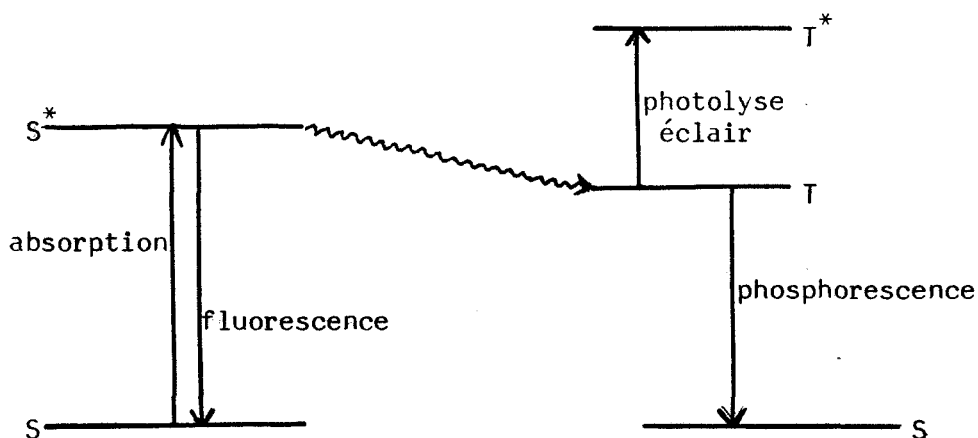


figure 25 : résumé des phénomènes spectroscopiques

- propriétés rédox des colorants photoexcités

Les transitions électroniques entre la dernière orbitale moléculaire occupée et la première orbitale vide rendent compte des propriétés photochimiques des colorants.

Schématiquement nous supposerons qu'à l'état fondamental deux électrons occupent le dernier niveau, ce qui symbolise l'état singulet. Deux cas de figure peuvent alors être envisagés pour lesquels l'origine de l'échelle d'énergie fait référence à un électron placé au repos dans le vide.

PHOTOREDUCTION DU COLORANT P

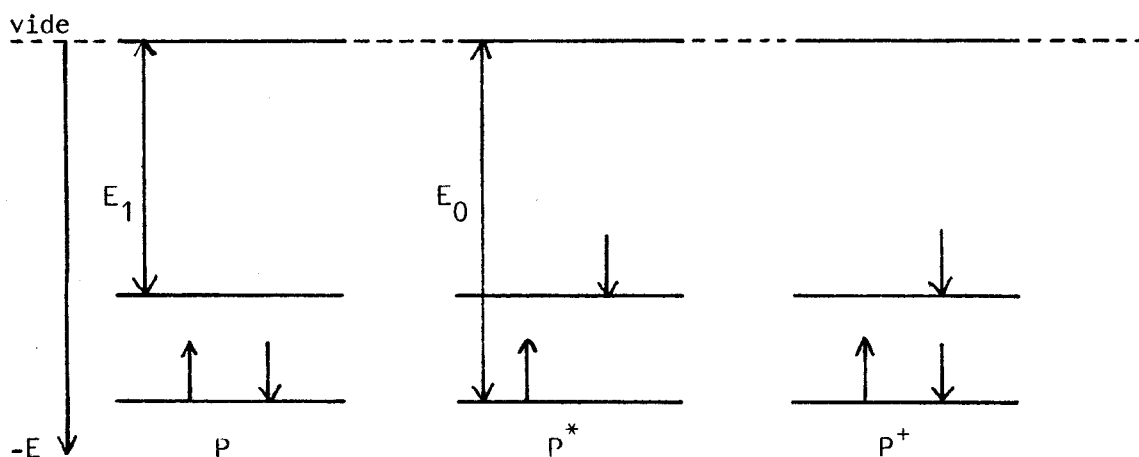


figure 26 : photoréduction d'un colorant

Sur le diagramme, il apparaît que E_0 est la quantité d'énergie mise en jeu pour le gain d'un électron à partir du niveau du vide (niveau 0), alors que la réduction directe met en jeu une énergie moindre E_1 . La formation de l'espèce réduite P^- à partir de l'espèce photoexcitée P^* libère donc plus d'énergie que la réduction de P. Cela revient à dire que P^* est devenu plus réducteur que P.

Certains auteurs ⁶⁸ ont d'ailleurs proposé de calculer des niveaux d'énergie rédox (ou potentiels rédox) E^{0*} pour les demi-réactions mettant en jeu les états excités.

Dans ce cas $P^* + e^- \longrightarrow P^-$ avec $E^{O*} = E^0 - |E_0 - E_1|$

PHOTOOXYDATION DU COLORANT P

Le raisonnement précédent peut encore être utilisé.

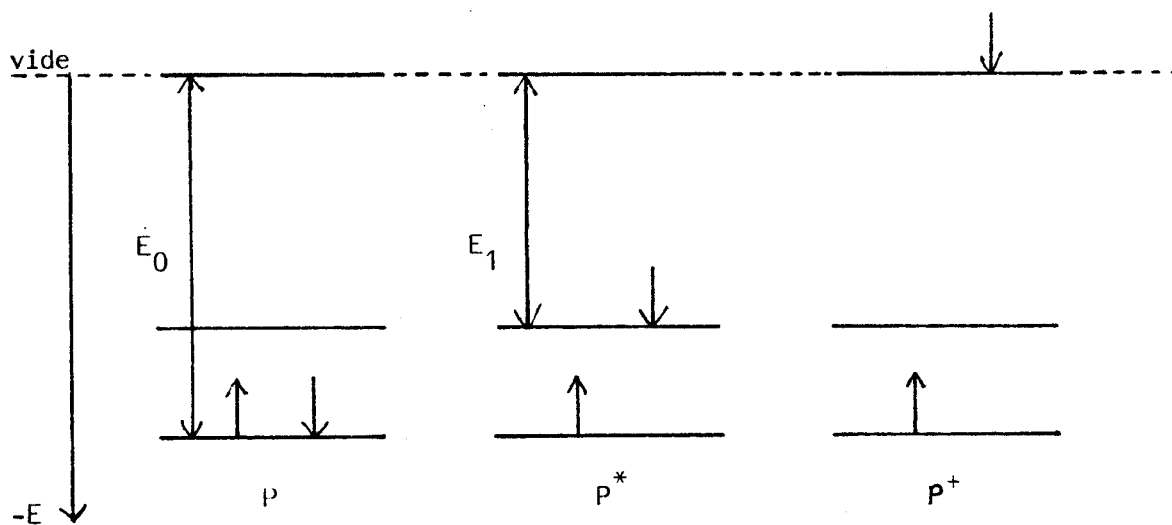


figure 26 : photooxydation d'un colorant

Cette fois l'énergie à fournir à l'électron pour le transférer sur un niveau d'énergie nulle est E_1 à partir de l'espèce photoexcitée P^* alors qu'elle serait de E_0 en partant de la molécule dans son état fondamental P . Dans cette configuration, P^* est devenu plus oxydant que P .

La demi-réaction rédox s'écrit alors :



Quoi qu'il en soit, les espèces P^+ et P^- obtenues à partir de l'état excité sont identiques à celles produites par oxydation ou réduction électrochimique en une étape. C'est donc le milieu réactionnel qui oriente la réponse du colorant vers un comportement photooxydant ou photo-réducteur.

3 - Méthodologie

- échantillons

Pour les mesures de fluorescence, la préparation des échantillons ne requiert pas de conditions particulières. Nous avons pris soin d'utiliser des solutions suffisamment diluées ($A \approx 0.1$ pour $l = 1$ cm) pour éviter l'autoabsorption dont nous avons parlé plus haut. D'autre part la configuration du spectrofluorimètre nécessitait des cellules parallélépipédiques à quatre faces transparentes de passage optique 1 cm.

Les échantillons de mesure de photolyse éclair demandent une préparation méticuleuse. En effet, toute trace d'oxygène doit être éliminée de la solution afin d'éviter l'inhibition du triplet. Pour cela, nous avons utilisé des cellules cylindriques en quartz, de passage optique 5 ou 10 cm connectées à un ballon rond adaptable sur ligne à vide.

Le dégazage de la solution est réalisé de la façon suivante :

- la solution dont la concentration est du même ordre qu'en fluorimétrie ($A \approx 1$ pour $l = 10$ cm) est introduite dans le ballon.
- la verrerie est adaptée sur la ligne à vide au moyen de rodages sphériques.
- un vide primaire est réalisé dans la ligne puis au dessus de la solution.
- la solution est isolée au moyen de robinets teflon puis gelée à l'azote liquide, ce qui permet de réaliser un vide secondaire (10^{-5} torr) dans l'ensemble ligne - ballon - cellule remis en communication.
- la solution de nouveau isolée est réchauffée rapidement, l'équilibre liquide - vapeur est déplacé et les gaz dissous sont expulsés.

L'opération est répétée plusieurs fois (trois en général) afin d'assurer un dégazage complet de la solution à étudier.

- appareillage

SPECTROFLUORIMETRIE

Le spectrofluorimètre que nous avons utilisé est un appareil JOBIN-YVON JY 3D muni d'un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 sensible dans le rouge. Il permet de mesurer les spectres d'émission de fluorescence (λ excitation fixe et λ détection variable) ou d'excitation de fluorescence (λ excitation variable, λ détection fixe). Les spectres obtenus ne sont pas corrigés pour tenir compte de l'émission de la lampe, ni de la réponse du photomultiplicateur.

PHOTOLYSE ECLAIR

Cet appareillage se compose de deux parties distinctes (figure 27)

- le dispositif de génération d'impulsions lumineuses
- le système de détection et d'acquisition de données

Le générateur d'impulsions lumineuses consiste en deux condensateurs papier de 0.4 μ F chargés à 50 kV maxi par une alimentation haute tension. L'énergie maximale de l'éclair est donc de 1000 J ($E = 2 \times \frac{1}{2} CV^2$). La décharge des condensateurs se fait à travers deux tubes parallèles en quartz contenant de l'air sous pression réduite. La formation du plasma dans les tubes est amorcée par une impulsion très haute tension (100 kV) ce qui initie la décharge des condensateurs.

La durée totale des éclairs est de 10 μ s pour une charge de 30 kV avec un temps de montée inférieur à 0.4 μ s et une largeur à mi-hauteur de 4 μ s. Il s'agit d'éclairs de lumière blanche que l'on peut éventuellement filtrer au moyen de plaques colorées placées devant les tubes.

Le circuit de détection se compose d'une lumière d'analyse et d'un monochromateur JOBIN-YVON H-20 couplé à un photomultiplicateur HAMAMATSU R928. Le faisceau lumineux de la lampe quartz - halogène (50 W), collimaté et focalisé au moyen de lentilles en quartz suprasil, traverse

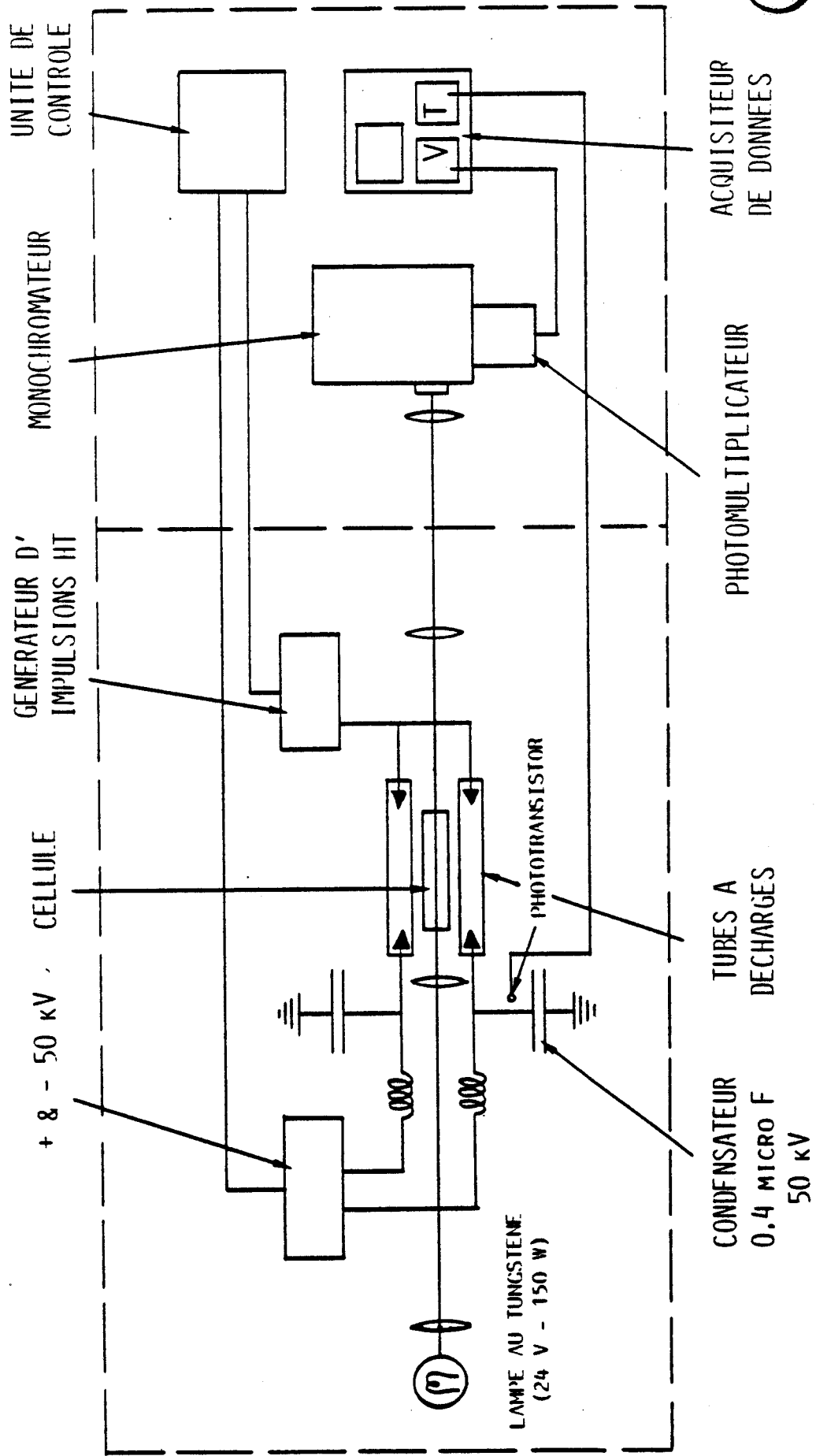


Figure 21 : schéma synoptique d'un appareil de photolyse éclair

la cellule et tombe sur la fente d'entrée du monochromateur. Le photomultiplicateur est alimenté par une source JOBIN-YVON; il est ensuite connecté à un circuit de détection rapide tel qu'il a été décrit par Porter⁹⁰. Le signal délivré par le PM (photomultiplicateur) est transmis à un acquisateur de données transitoires BIOMATION 805 qui comporte 2048 canaux de 8 bits avec des bases de temps allant de 0.2 μ s à 100 ms. Le contenu de la mémoire de l'acquisateur peut ensuite être transféré à un ordinateur HP 9825 A par l'intermédiaire d'une interface HP 98032 A pour traitement des valeurs puis stocké sur cartouche magnétique après lissage.

La synchronisation entre les deux circuits (déclenchement de l'éclair et mise en route de l'acquisateur) est assurée par un phototransistor à réponse rapide ($\tau \approx 1$ ns) monté en photodiode. Dans notre cas l'acquisateur est utilisé en mode "prédéclenché", ce qui permet de retenir dans la mémoire avant le seuil de déclenchement N le signal du PM avant l'éclair puis dans les canaux 2048-N à 2048 le signal délivré par le PM à partir de l'éclair. L'utilisation d'un oscilloscope X-Y permet de visualiser le contenu de la mémoire avant traitement et enregistrement sur table traçante HEWLETT-PACKARD HP 9872 A.

PHOTOLYSE ECLAIR LASER

Ici encore l'appareillage se divise en un dispositif d'impulsions laser et un système de détection (figure 28).

L'impulsion lumineuse provient d'un laser à colorant accordable à trois étages (oscillateur, pré-amplificateur et amplificateur) SOPRA modèle L.C.E. pompé par un laser à excimère Xe-Cl SOPRA modèle 1250 E2.

La durée totale d'un éclair laser est inférieure à 20 ns pour une énergie globale dissipée de 1 à 2 mJ. La lumière est monochromatique à 640 nm puisque nous avons utilisé de la rhodamine 640 dans l'éthanol pour remplir les cuves du laser à colorant.

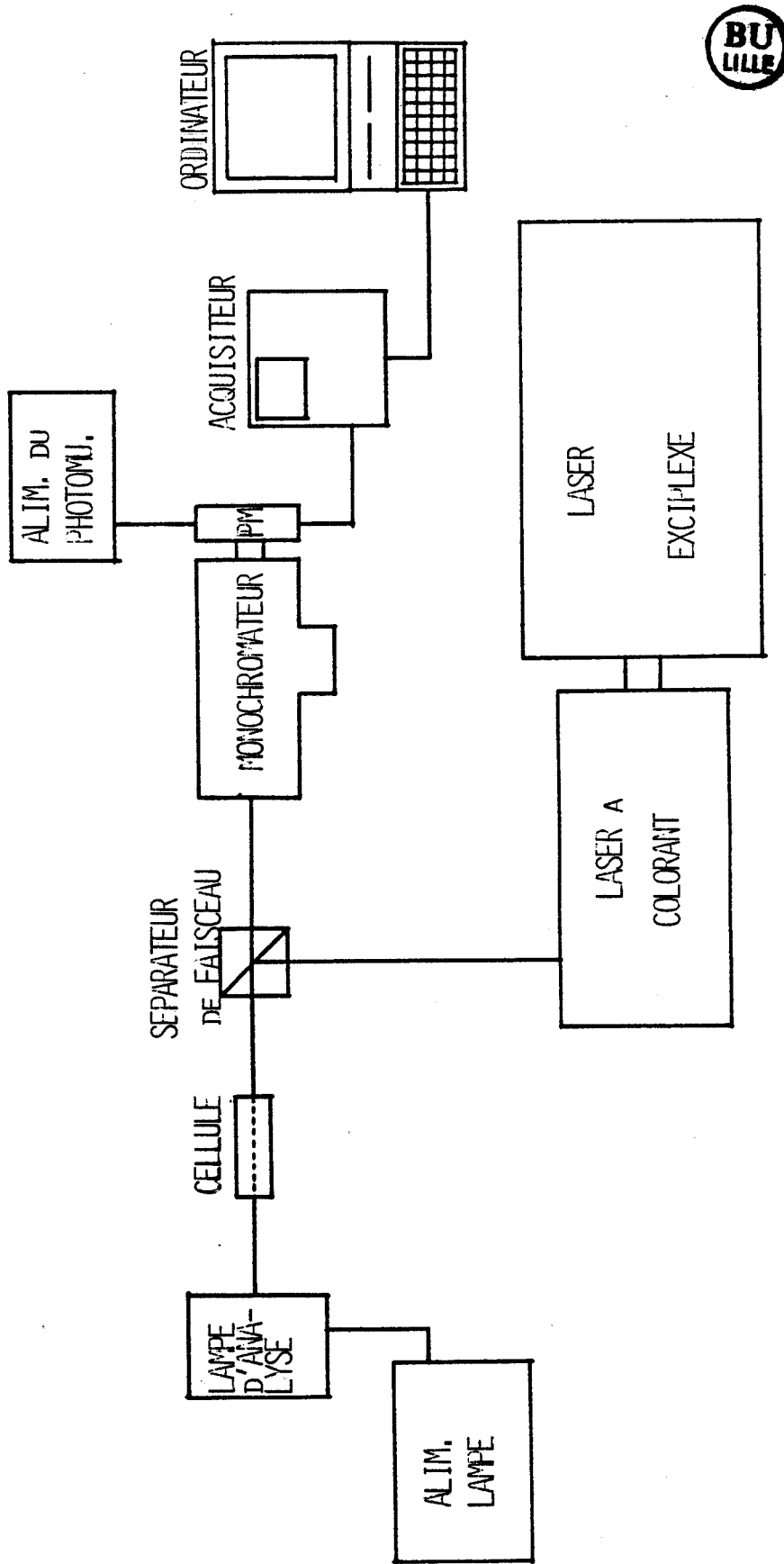


Figure 28 : schéma synoptique de la photolyse éclair laser

Le faisceau laser est dévié sur la cellule contenant la solution à étudier au moyen d'un prisme semi-réfléchissant. La lumière d'analyse provient d'une lampe à arc Xe 250 W APPLIED PHOTOPHYSICS et peut être filtrée par une solution de sulfate de cuivre, afin d'éliminer la lumière rouge. Les deux faisceaux sont colinéaires mais opposés. Après avoir traversé la solution, le faisceau d'analyse arrive sur un monochromateur JOBIN-YVON H20 couplé à un photomultiplicateur HAMAMATSU R928.

Le signal du PM est transmis à un acquiiseur de données rapide PHILIPS PM 3315 (125 MHz). Les données enregistrées sont ensuite transférées pour traitement à un ordinateur DIGITAL MINC 23 et stockées sur disquettes. La courbe $\Delta A = f(t)$ représentant la variation d'absorbance due à l'espèce transitoire peut être tracée sur imprimante DIGITAL DECWRITER IV.

La synchronisation du système de détection avec le déclenchement de l'éclair est assurée par un signal émis par le thyatron de l'exciplexe et l'acquiiseur est utilisé en mode "prédéclenché" comme précédemment.

- analyse des données en photolyse

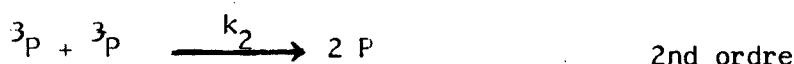
Le traitement des courbes expérimentales des transitoires par le calculateur permet de calculer les paramètres ajustables afin de les adapter à un modèle cinétique choisi. L'ajustement des valeurs expérimentales est réalisé au moyen d'un programme de régression de moindres carrés non linéaire mis au point par Dye et ses collaborateurs⁹² et adapté au calculateur HP 9825.

Par exemple, si le modèle choisi est une loi cinétique du premier ordre, l'équation s'écrira :

$$A(t) = A_0 \exp(-k t) + A_\infty$$

et le calculateur exprimera les valeurs numériques des constantes A_0 , A_∞ et k .

Pour des courbes de décroissances ne suivant pas un premier ordre, il est possible d'utiliser une loi du second ordre simple ou encore un modèle cinétique plus complexe des premier et second ordres combinés donné par Shank et Dorfman⁹³. Dans ce modèle ils supposent les réactions suivantes :



et expriment la loi de l'absorbance en fonction du temps :

$$\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} \exp(-k_1 t) + \frac{k_2}{\epsilon l k_1} (\exp(-k_1 t) - 1)$$

Les paramètres à trouver sont A_0 , k_1 et $\frac{k_2}{\epsilon l}$ sachant que k_1 doit être indépendant de λ , ϵ est le coefficient d'extinction molaire du triplet étudié et l la longueur de la cellule.

D'autres modèles cinétiques complexes peuvent être envisagés à condition de pouvoir les exprimer sous forme d'une équation $A = f(t)$ que l'on puisse insérer dans le programme.

Une fois le traitement des courbes expérimentales réalisé, les paramètres calculés pour chaque longueur d'onde d'analyse permettent de tracer point par point le spectre de l'espèce excitée. Pour cela, il faut calculer l'absorbance propre du triplet A_T par

$$A_T = A_1 - A_0 - A_\infty$$

pour une loi du premier ordre.

A_1 représente l'absorbance à la même longueur d'onde de la solution dégazée dans son état fondamental.

A_0 représente l'absorbance de la solution au temps $t = 0$ après l'éclair

A_∞ est la valeur de l'absorbance à un instant infini après l'éclair.

En général cette valeur est faible et donc négligeable devant A_1 et A_0 .

Finalement
$$A_T = A_1 - A_0$$

Nous pouvons également tracer le spectre des espèces excitées à tout instant t en prenant $A_T(t) = A_1 - A(t)$.

De plus, si l'application du modèle cinétique est cohérente pour l'ensemble de l'étude, et donc si les constantes de vitesse k déterminées par le calcul cinétique à chaque longueur d'onde sont proches, nous pouvons en déduire la validité du mécanisme réactionnel proposé.

4 - Bibliographie

Il existe assez peu d'études spectroscopiques et photochimiques des phthalocyanines et de leurs états excités en solution étant donné leur mauvaise solubilité dans la plupart des solvants ordinaires.

La phthalocyanine démétaillée PcH_2 sous ses états excités triplets a été étudiée dans l' α - chloronaphtalène par plusieurs auteurs⁹⁴⁻⁹⁸ ainsi que $PcCu$ ⁹⁶ et $PcZn$ ⁹⁸. Les états singulets excités de $PcMg$ ⁹⁹ et $PcPt$ ¹⁰⁰ ont été observés dans le même solvant et plus récemment les états excités de phthalocyanines chlorométallées d'Al, Ga et In¹⁰¹.

Des mesures de fluorescence de $PcGa$, $PcAl$, $PcMg$ et $PcZn$ ont été réalisées dans la pyridine¹⁰² et dans le propanol pour les deux dernières¹⁰³. Les phthalocyanines de gallium et de vanadyle ont été étudiées dans le chlorobenzène et celle d'aluminium dans l'orthodichlorobenzène⁹⁷.

D'autres travaux concernent des phthalocyanines substituées afin d'améliorer leur solubilité dans les solvants organiques. Ainsi des phthalocyanines tertiobutylées de magnésium¹⁰⁴, de zinc¹⁰⁵⁻¹⁰⁶, ou démétaillée¹⁰⁷ ont été solubilisées dans le benzène.

Depuis 1982, Ohno et ses collaborateurs ont publié plusieurs articles portant sur l'étude de la réaction de transfert de charge¹⁰⁸⁻¹¹¹ au moyen de diverses phthalocyanines dans différents milieux. Sidorov¹¹² a réalisé l'étude spectrale de plusieurs phthalocyanines métallées réduites. Nous avons de notre côté étudié le comportement de $PcMg$, $PcZn$, $PcCr$ et de leurs anions en milieu amine¹¹³.

Quelques études ont été réalisées en solutions solides à basses températures¹¹⁴⁻¹¹⁹ ou dans des matrices polymères¹²⁰⁻¹²¹ à température ordinaire.

5 - Résultats

Nous reportons ici les études consacrées aux colorants contenant un ion Zn^{2+} car leur état triplet présente une longue durée de vie. Dans les cas de photooxydation de la phthalocyanine, le méthylviologène (N, N'-diméthyl, 4-4' bipyridinium dichlorure) noté MV^{2+} a été utilisé en tant qu'accepteur d'électrons. En effet, ce composé est devenu le standard des expériences dans lesquelles il faut mettre en évidence un transfert électronique. Cela est d'autant plus facile que sa forme réduite MV^{+} est colorée et relativement stable dans la plupart des solvants. Il faut noter enfin que le potentiel standard de la première réduction du méthylviologène se situe à -0.42 V/ENH.

- PcZn dans DMSO

Ce travail a débuté dans le cadre de la thèse de doctorat d'Etat de F.X. Sauvage⁵. Il est présenté pour comparaison avec PcZnPy.

L'éclairage d'une solution de phthalocyanine de zinc PcZn dans le diméthylsulfoxyde DMSO produit des espèces transitoires à longue durée de vie ($\tau_{\frac{1}{2}} \approx 300$ μ s) dont la décroissance ne suit pas exactement une loi du premier ordre en raison des recombinaisons triplet - triplet. Le spectre différentiel d'absorption présenté figure 29, est similaire à celui observé dans d'autres solvants⁹⁸ et n'évolue pas en fonction du temps.

En présence de MV^{2+} les courbes transitoires montrent la stabilisation des espèces MV^{+} et $PcZn^{+}$ (figure 30-a) qui correspondent au mécanisme



Cependant le nombre important d'espèces absorbantes dans la solution rend difficile l'analyse cinétique de la réaction bien que le temps de vie du triplet de PcZn soit peu perturbé par la présence de méthylviologène.

L'addition d'un réducteur permet d'éliminer $PcZn^{+}$ et donc d'utiliser le colorant PcZn plusieurs fois. Ainsi les figures 30-b montrent le retour à zéro des courbes de disparition des espèces transitoires en fonction du temps à 500 nm alors qu'à 400 nm l'espèce MV^{+} est stabilisée.

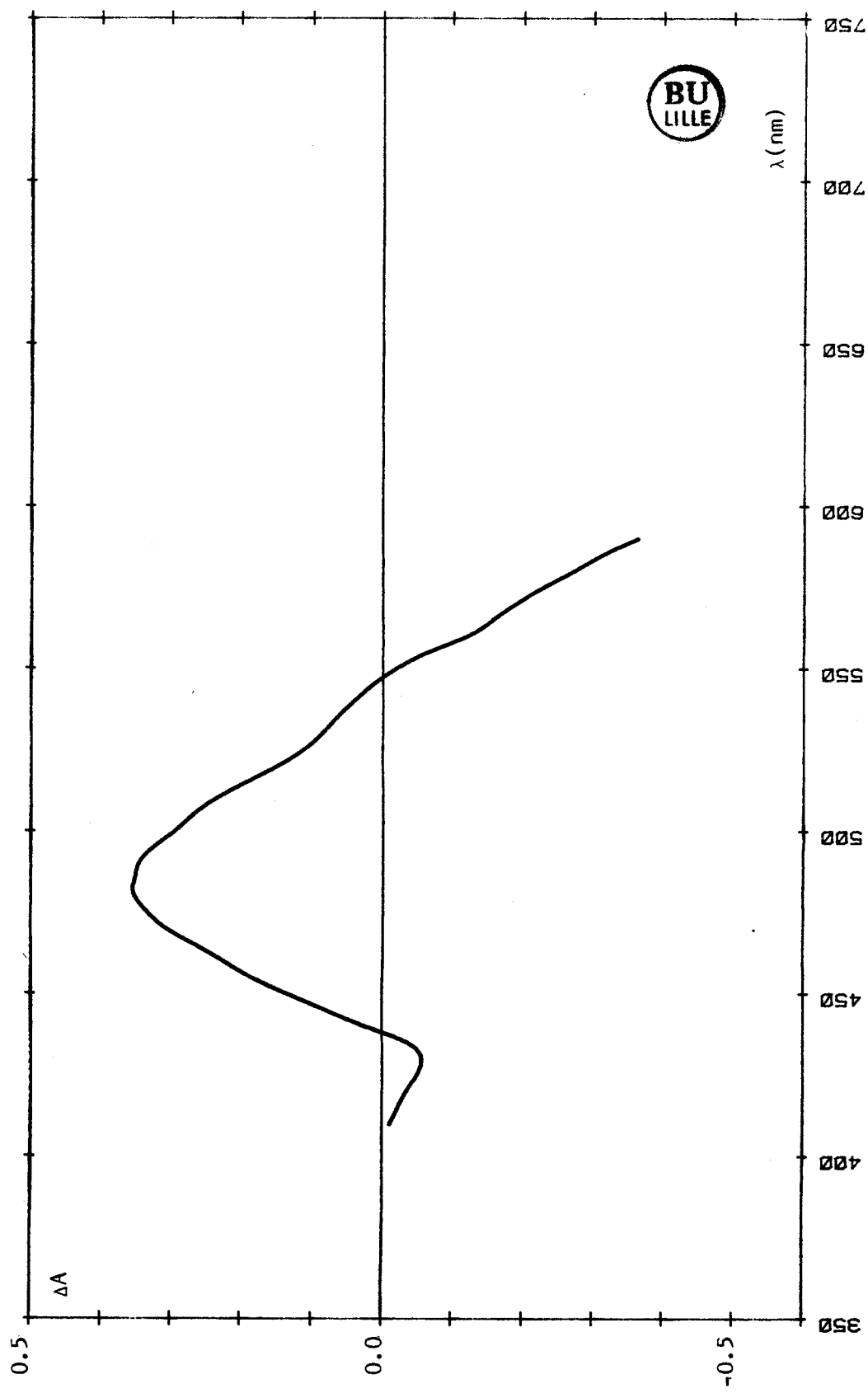


Figure 29 : spectre d'absorption T-T de PcZn dans le DMSO

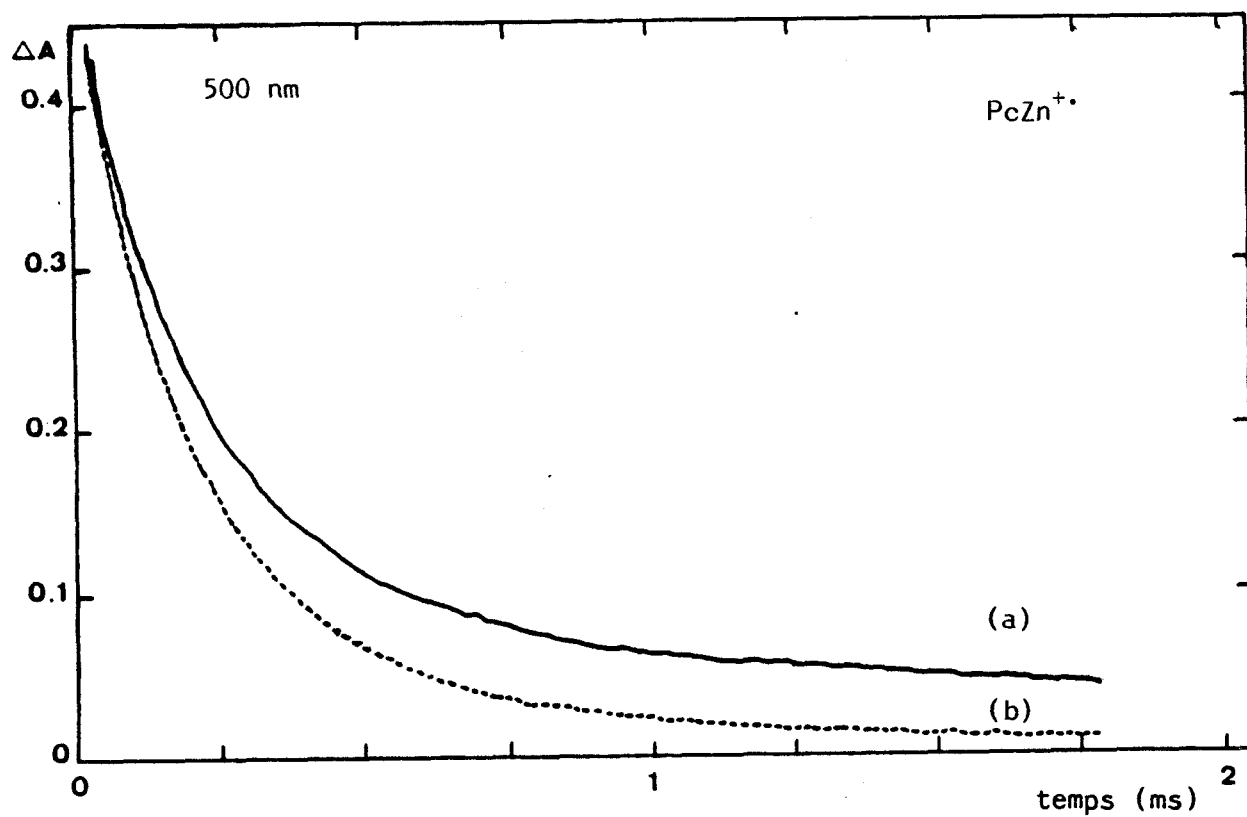
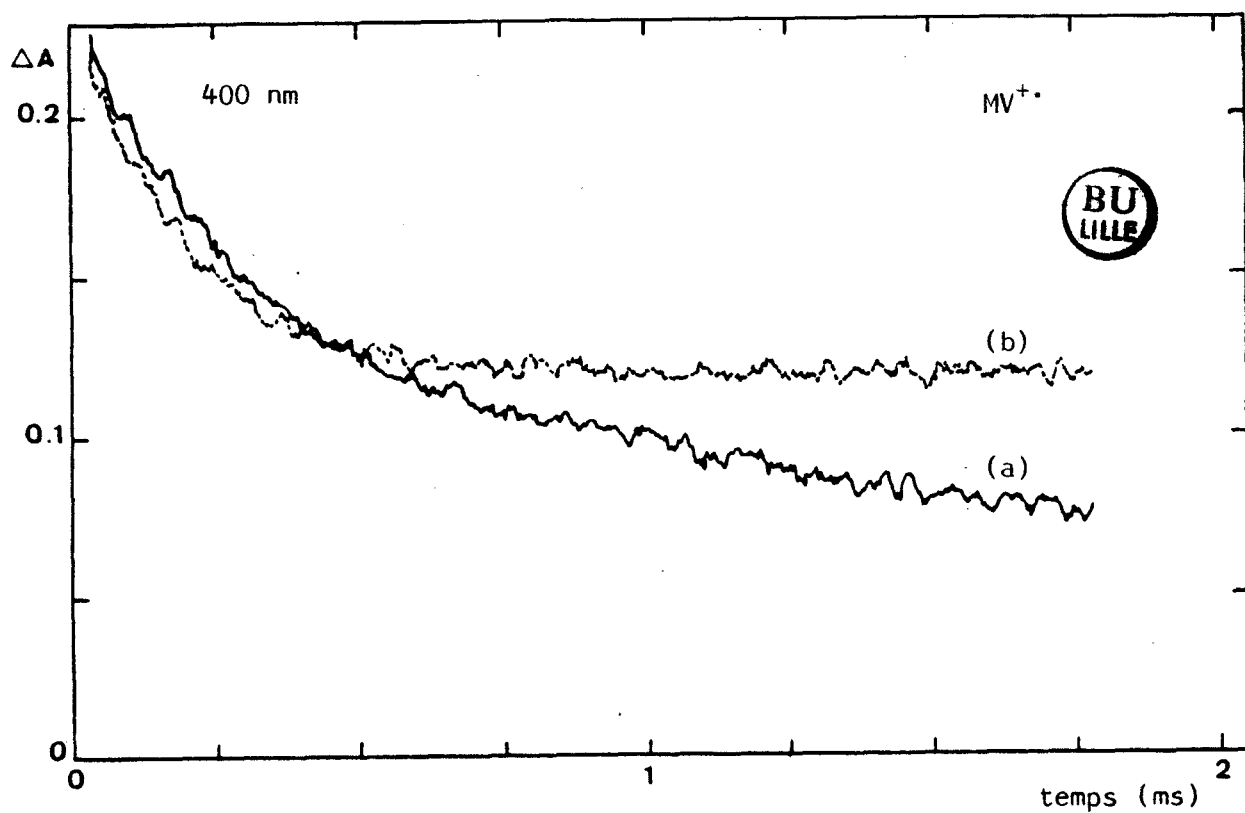


figure 30 : courbes transitoires de $PcZn$ et MV^{2+} dans le DMSO à 400 et 500 nm (a) et en présence d'acide ascorbique (b)

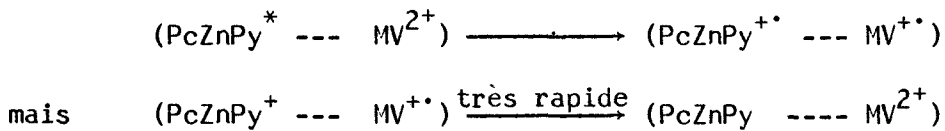
- PcZnPy dans DMSO

Cette étude a été réalisée par photolyse éclair classique en lumière rouge et par photolyse éclair laser à 640 nm.

Le spectre différentiel d'absorption (figure 31) est assez différent de celui de PcZn (figure 29) mais rappelle celui de PcMgPy⁺ reporté dans la littérature⁸⁵.

L'addition de MV²⁺ à cette solution modifie légèrement le spectre d'absorption du colorant. Cela s'interprète comme la formation d'un complexe de transfert de charge (figure 32). Cependant l'absence d'inhibition de fluorescence de PcZnPy indique qu'il n'y a pas de transfert d'énergie à partir de l'état singulet. D'autre part le rendement du triplet est peu affecté par la présence de méthylviologène (10⁻³M) alors que son temps de vie est fortement modifié.

La figure 33 rend compte de ces résultats à différentes longueurs d'ondes. L'absence d'absorbance à longue durée de vie signifie qu'il n'y a pas stabilisation de l'espèce réduite MV^{+•}. En effet si le transfert électronique de PcZnPy* vers MV²⁺ a bien lieu, la réaction en retour est extrêmement rapide en raison de la proximité des réactifs liée à l'existence d'un complexe :



L'utilisation d'un réducteur assurant la régénération du colorant permettrait la stabilisation de l'espèce MV^{+•}.

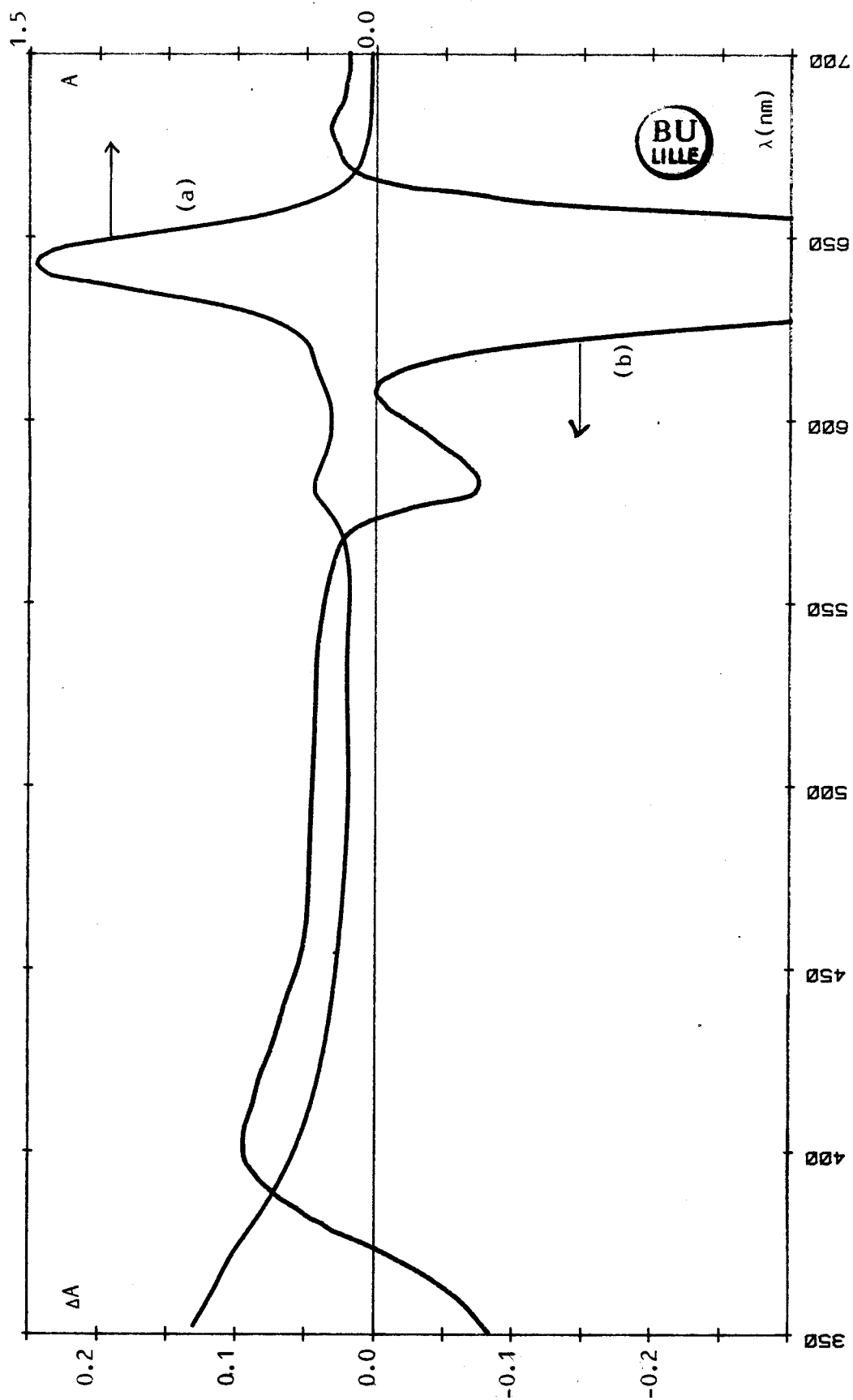


figure 31 : spectres d'absorption S-S (a) et différentiel d'absorption T-T (b) de PcZnPc dans le DMSO

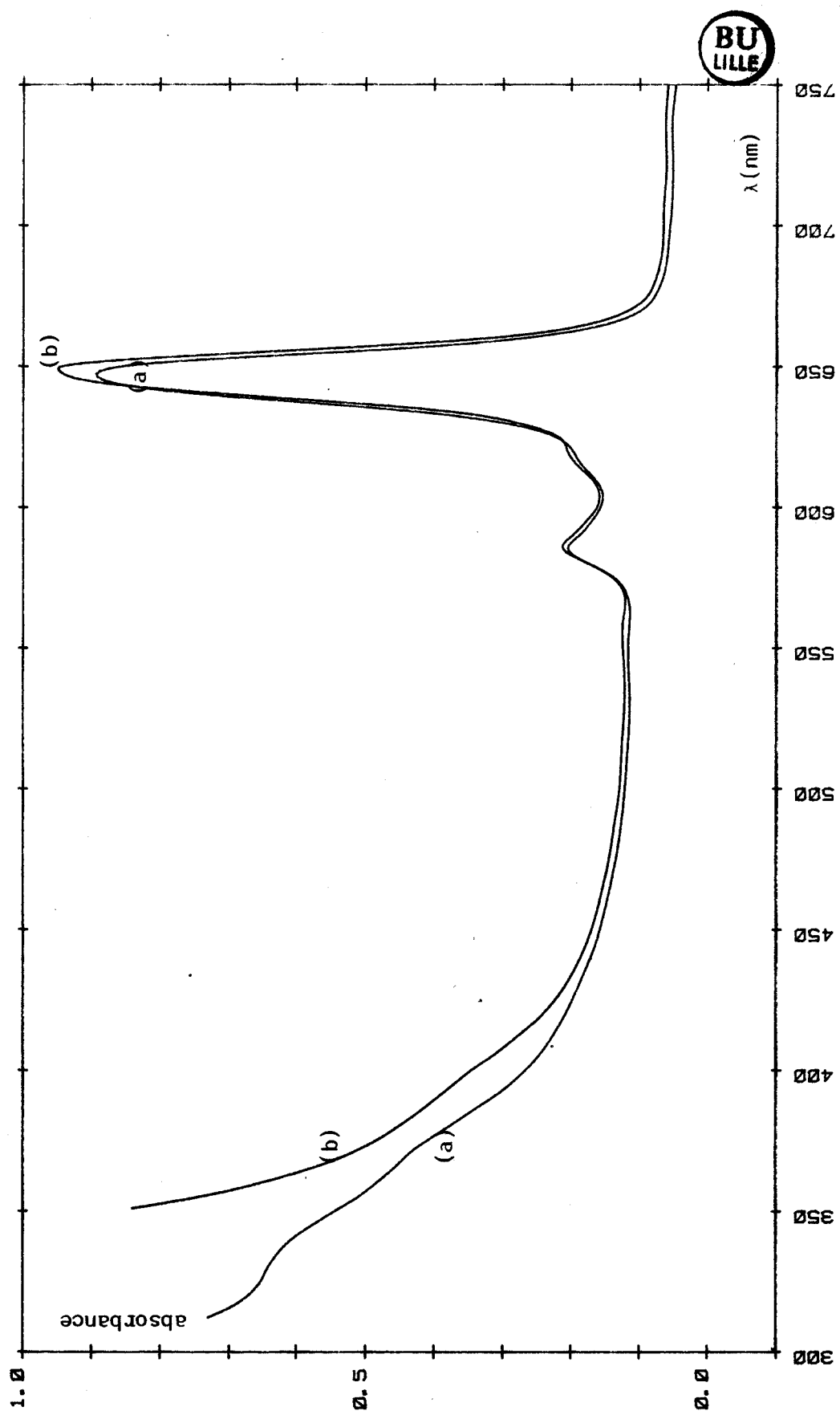


Figure 32 : spectres d'absorption de PcZnPpy dans le DMSO (a), en présence de Mn^{2+} (b)

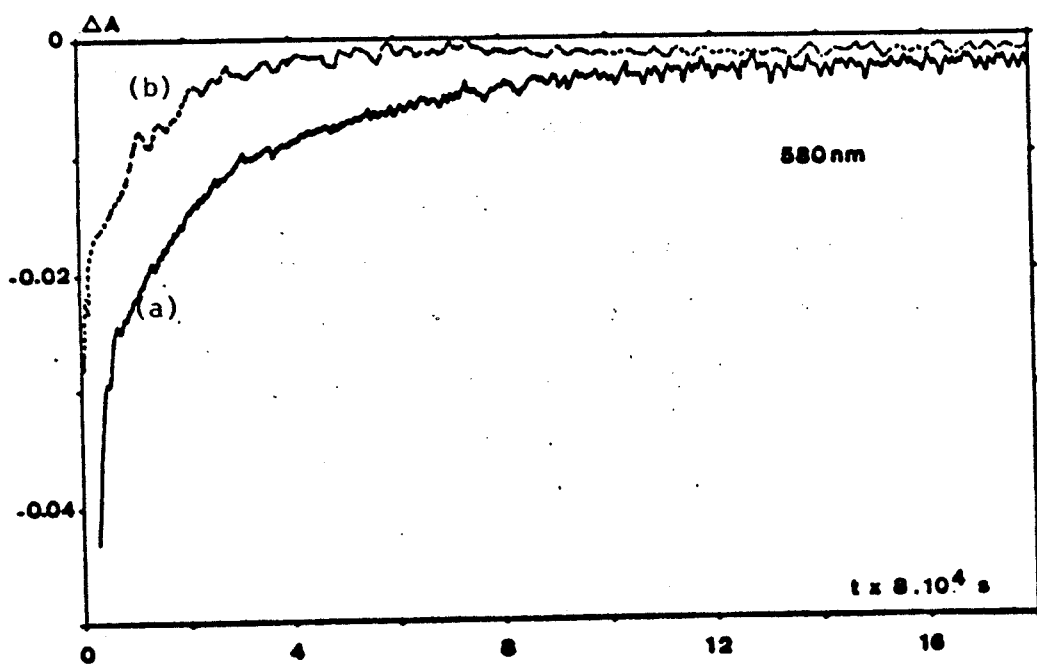
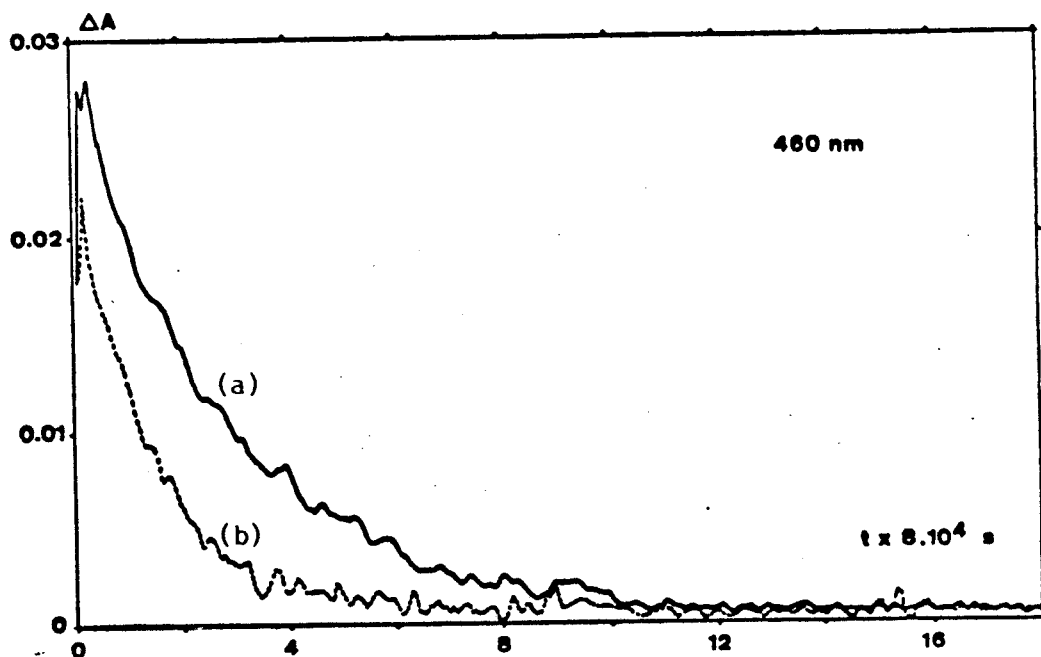
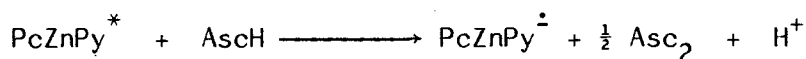


figure 33 : courbes de transitoires de PcZnPy dans le DMSO (a)
en présence de MV^{2+} (b)

- l'acide ascorbique comme réducteur

En présence d'acide ascorbique AsCH ($10^{-2}M$), le spectre d'absorption et le rendement de fluorescence sont inchangés.

L'étude par photolyse éclair laser d'une solution PcZnPy + AsCH dans DMSO montre une différence de comportement avec PcZn. En moins de 20 μs , il y a formation d'une nouvelle espèce à longue durée de vie (plusieurs millisecondes). Il n'est pas possible d'enregistrer le nouveau spectre en spectrophotométrie classique mais nous pouvons postuler le mécanisme suivant :



En fait cette réaction montre une certaine réversibilité malgré la lenteur de la réaction en retour.

Cela explique pourquoi le système PcZnPy, MV^{2+} , AsCH ne pourra fonctionner comme avec PcZn. En effet la photoréduction de PcZnPy par AsCH entre en compétition avec la photoréduction de MV^{2+} mais la différence des échelles de temps indique la prépondérance de la réaction de formation de $PcZnPy^{\dot{-}}$. Sur la figure 34 les absorbances transitoires reportées à différentes longueurs d'ondes montrent la complexité du nouveau système.

420 nm le transitoire disparaît en 100 μs environ et l'absorbance résiduelle à un temps infini est quasi nulle.

460 nm la décroissance du transitoire est aussi rapide qu'à 420 nm mais l'absorbance se stabilise à une valeur équivalente à celle observée en présence d'acide ascorbique seul.

580 nm les absorbances résiduelles sont importantes mais il y a un retour rapide du colorant vers son état fondamental

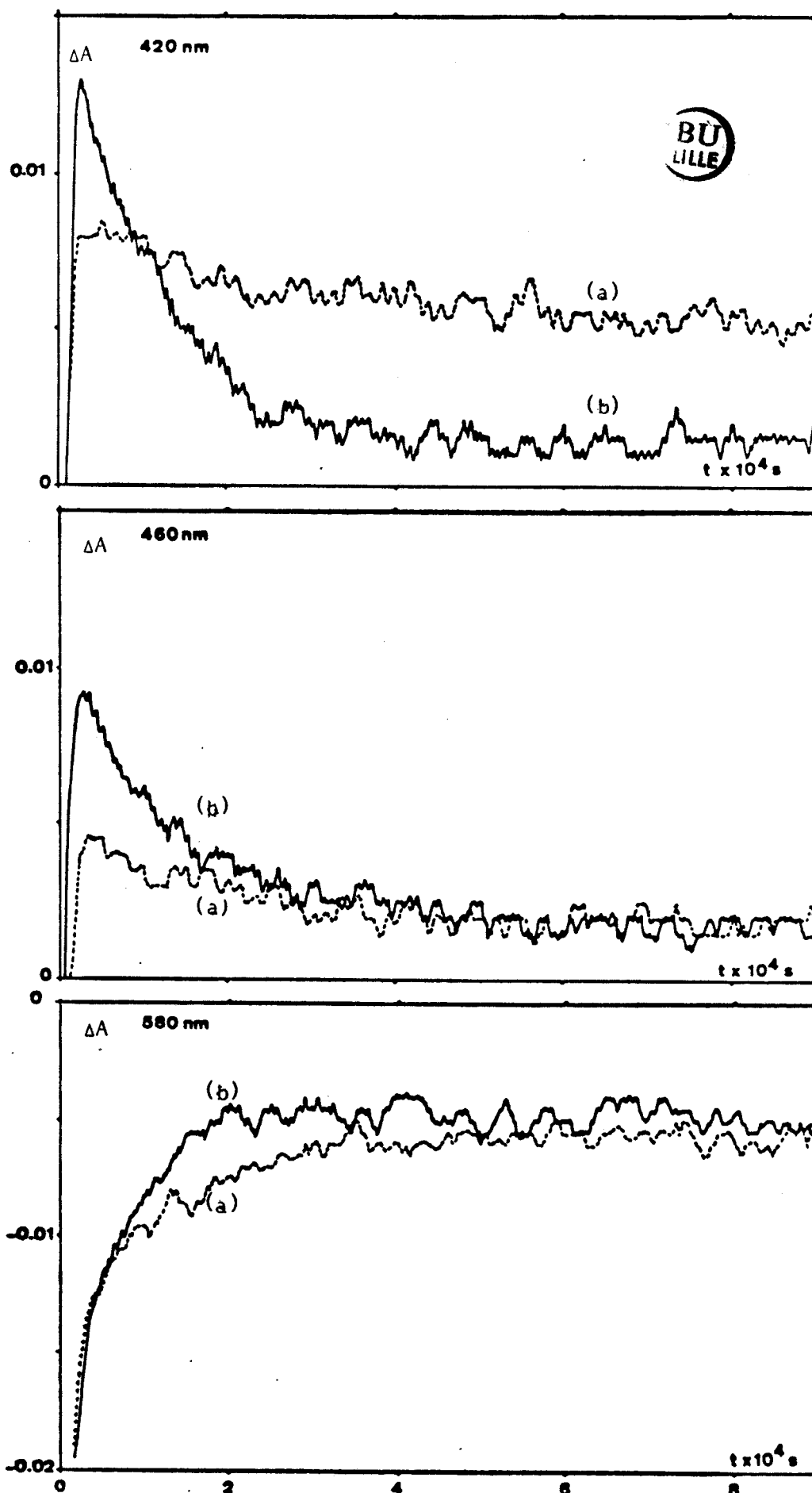


figure 34 : courbes transitoires de PcZnPc + AsCH dans le DMSO (a)
avec MV^{2+} (b)

- réduction chimique de PcZnPy

Une solution de PcZnPy dans DMSO dégazée à l'azote est réduite par un excès de borohydrure de sodium NaBH_4 .

Bien que la réaction soit très rapide, il n'y a pas disparition complète de l'espèce initiale. La figure 35 donne la comparaison des deux spectres d'absorption. La forme réduite présente une absorbance moins intense mais répartie sur tout le spectre avec deux nouveaux maxima à 430 et 540 nm. Cette espèce est extrêmement sensible à la présence d'air dans la cellule.

Des mesures de fluorescence montrent l'activité de plusieurs longueurs d'ondes :

λ excitation	λ fluorescence
430 nm	520 nm
527 nm	575 nm
580 nm	665 nm

Le spectre d'excitation prouve qu'il s'agit de PcZnPy non réduite dans le dernier cas (580 nm) alors que les deux premières mesures traduisent la fluorescence de la forme réduite.

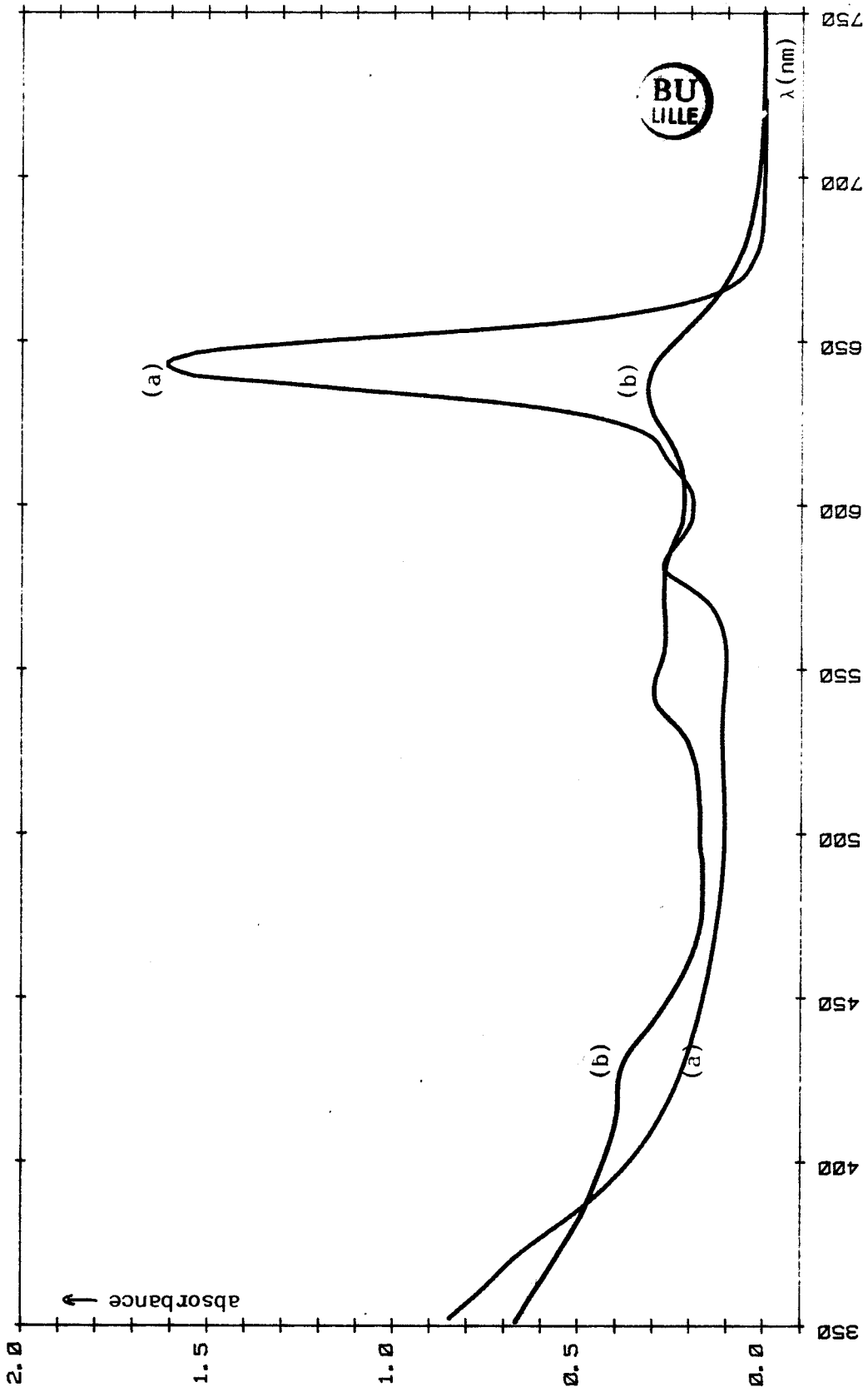


figure 35 : spectres d'absorption de PcZnPc dans DMSO (a), réduite par NaBH₄ (b)

- réduction en milieu acide

En présence de traces d'acide (H_2SO_4 , AsCH ou CO_2), la réduction produit une coloration mauve qui disparaît après 30 secondes environ. Avec le borohydrure de sodium, un important dégagement de bulles empêche d'obtenir le spectre d'absorption de l'espèce formée.

L'utilisation d'un autre réducteur puissant, le dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$, nécessite l'ajout d'eau dans le système pour obtenir l'effet recherché. Dans ces conditions le spectre présente un large pic centré aux environs de 480 nm (figure 36).

L'instabilité de cette espèce réduite nous a empêchés de poursuivre son étude.

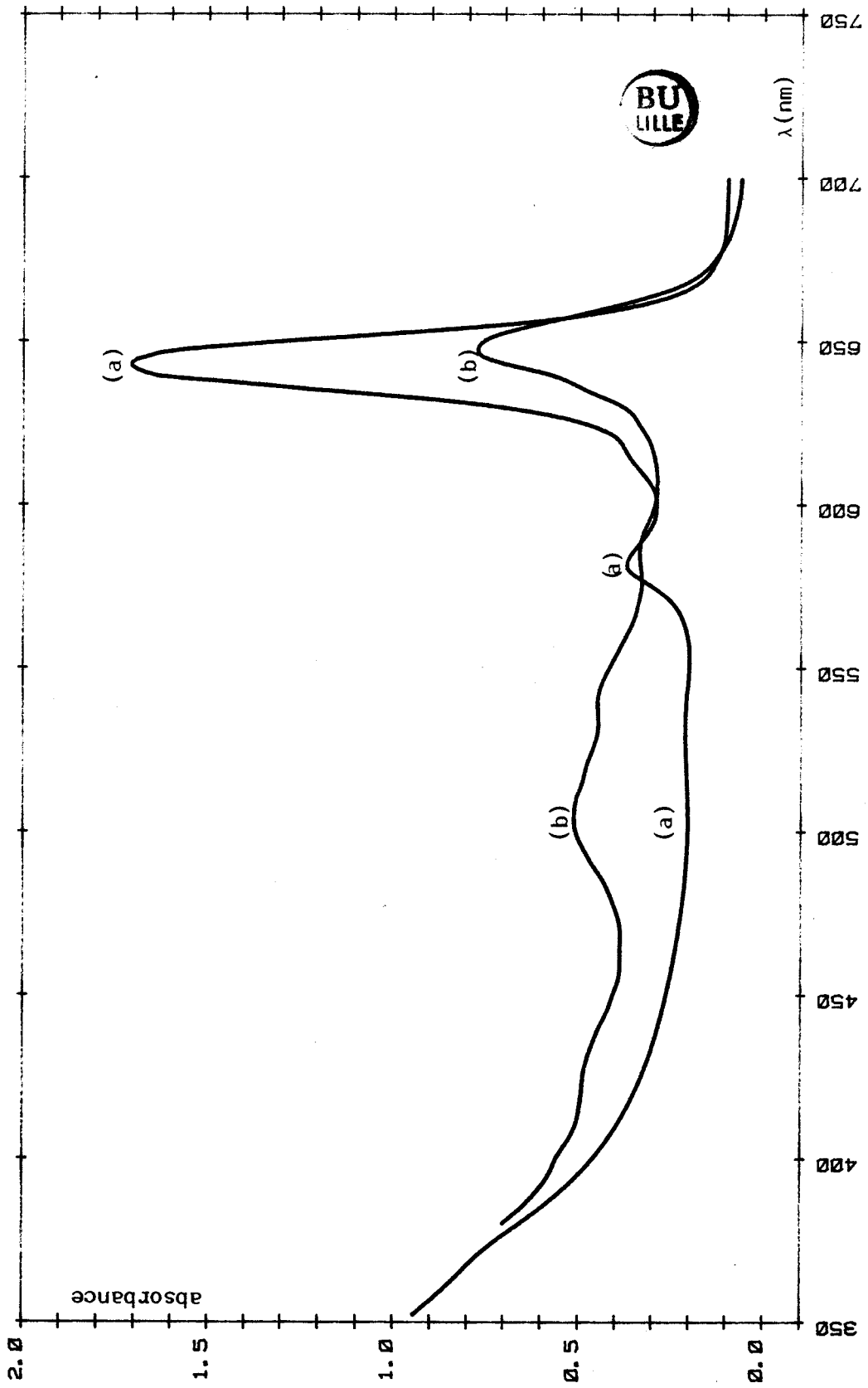


figure 36 : spectres d'absorption de PcZnPc dans le DMSO (a) et de sa forme réduite en milieu acide (b)

- action de CO_2

L'addition de dioxyde de carbone aux solutions étudiées par photolyse éclair n'apporte aucune modification aux cinétiques de décroissance du triplet puisque les absorbances transitoires obtenues dans chaque cas sont quasiment superposables. Il n'existe pas non plus d'effet marqué sur la stabilité de l'espèce réduite par l'acide ascorbique.

Nous avons également ajouté de l'eau et de l'acide dans le milieu afin de fournir des protons susceptibles de stabiliser CO_2 réduit. Dans ce cas le triplet réagit très rapidement mais le gaz carbonique n'a toujours aucune action sur les espèces excitées.

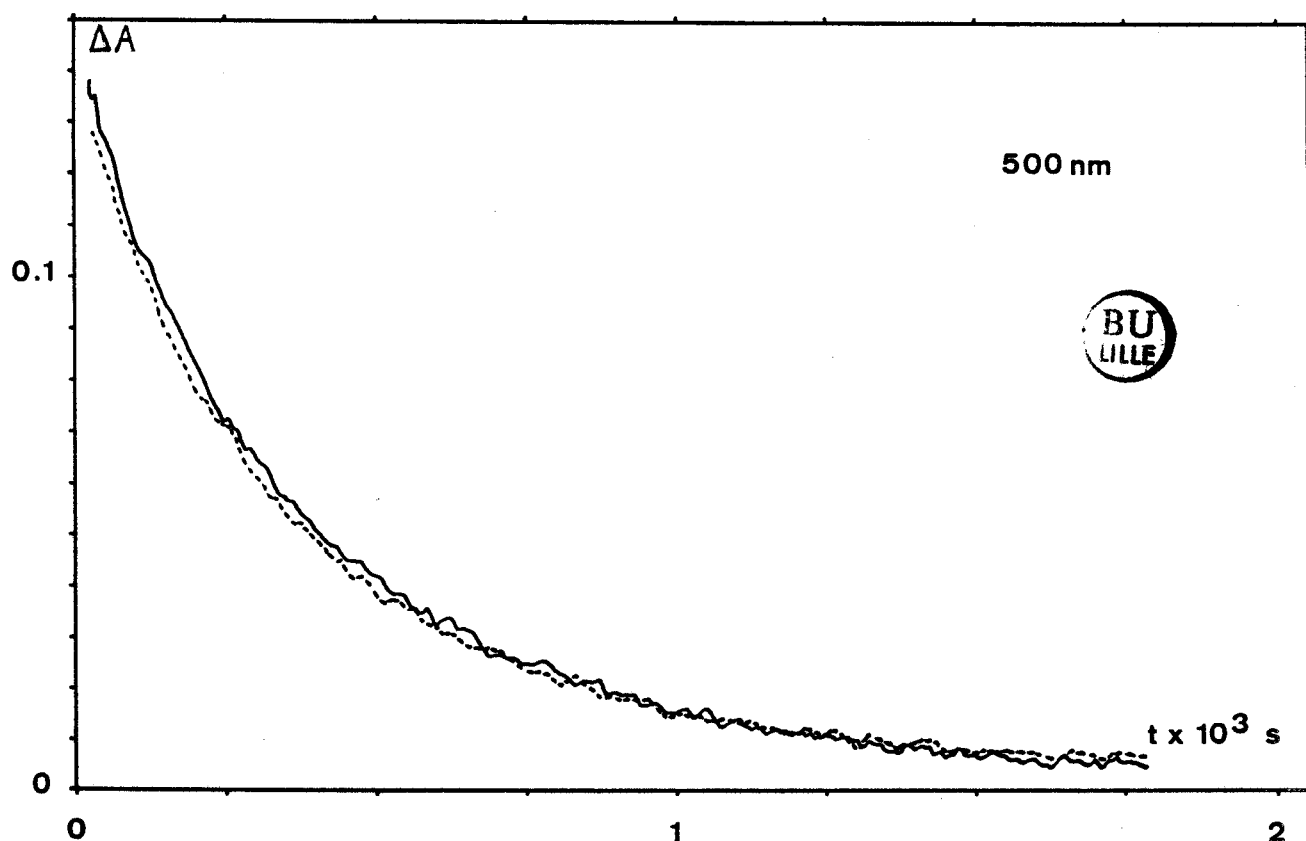


figure 37 : courbes transitoires de PcZnPy dans le DMSO (—)
avec CO_2 (---)

6 - Discussion

La photolyse éclair permet l'étude des réactions se produisant immédiatement après un éclaircissement bref de la solution et la cinétique de disparition des espèces excitées fournit un moyen d'investigation du mécanisme de ces réactions.

Dans un premier temps nous avons montré que PcZnPy se comportait remarquablement bien vis à vis d'un accepteur modèle tel que le méthylviologène. En effet, l'état triplet possède suffisamment d'énergie pour réduire MV^{2+} bien que la séparation de charges soit peu efficace en raison de l'existence d'un complexe colorant - accepteur.

En présence d'acide ascorbique comme donneur d'électrons PcZnPy se photoréduit mais nous n'avons pas obtenu le spectre de la nouvelle espèce produite. Il pourrait correspondre à celui mesuré pour la réduction avec $NaBH_4$ ou bien traduire une réaction de protonation de $PcZnPy^{\cdot-}$ étant donné l'acidité du milieu.

En milieu aprotique, nous avons vérifié que l'espèce réduite était photosensible, ce qui ouvre de nouvelles perspectives d'études photochimiques afin de corrélérer leurs résultats avec une étude photoélectrochimique.

Par ailleurs, des phthalocyanines d'autres métaux de transition (Cr et Co notamment) et les pyridinium porphyrazines correspondantes présentent des formes réduites stables. Nous avons vérifié leur fluorescence et envisageons des expériences de photolyse afin de détecter une interaction éventuelle avec le dioxyde de carbone.

De plus, nous verrons dans le chapitre suivant que l'absence de réaction entre PcZnPy et CO_2 n'est pas surprenante puisque c'est l'espèce réduite qui se montre plus réactive.

CHAPITRE V

ÉTUDE
ÉLECTROCHIMIQUE ET PHOTOÉLECTROCHIMIQUE
DES PHTHALOCYANINES

1 - Introduction

L'étude électrochimique s'est orientée dans deux directions parallèles : tout d'abord une étude en phase homogène puis une étude en phase hétérogène.

En phase homogène nous avons vérifié les données de la littérature¹²²⁻¹²⁶ avec des phthalocyanines tétrasulfonées, puis nous avons mesuré les potentiels de réduction de nos pyridinium porphyrazines et testé leur réponse en présence de dioxyde de carbone³⁴.

Par la suite nous avons utilisé ces PcMePy déposées électrochimiquement sur l'électrode de travail pour réaliser de la voltampérométrie en phase hétérogène et avons vérifié leur photosensibilité par détection synchrone de photocourant.

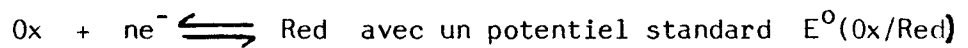
Dans la littérature, les études purement électrochimiques des phthalocyanines sont encore peu nombreuses et se réfèrent toutes à la thèse de Rollmann¹²². Elles sont le plus souvent réalisées en solvant non aqueux, d'une part à cause de leur meilleure solubilité dans ces milieux mais aussi afin de disposer d'une plage de potentiels plus étendue (DMF, pyridine, DMSO).

D'une manière générale, les phthalocyanines des différents métaux de transitions présentent quatre vagues de réduction du cycle exception faite de PcCo qui se caractérise par une vague supplémentaire de réduction de l'ion central. La première vague se situe le plus souvent entre -0.6 et -0.9 V/SCE alors que quelques rares études menées en oxydation montrent une première vague entre +0.5 et +0.9 V/SCE. Nous verrons que nous avons obtenu par une méthode de voltampérométrie cyclique des résultats semblables dans la zone de réduction malgré le manque de réversibilité de nos courbes.

2 - Théorie

La voltampérométrie cyclique repose sur le tracé des courbes intensité - potentiel lors de balayage triangulaire en potentiel, la vitesse de balayage étant un paramètre important dans l'interprétation des courbes. La méthode nécessite l'emploi d'électrode stationnaire plongeant dans une solution au repos : seule la diffusion assure alors le transfert de matière du sein de la solution vers l'électrode.

Schématisons une réaction d'oxydoréduction à étudier



Le balayage est alors imposé de part et d'autre de

$E^0(\text{Ox/Red})$ entre E_i et E_f

Si $E_i > E^0$, initialement la solution contient l'espèce Ox et le balayage cathodique (vers le potentiel plus négatif E_f) produit la forme Red au voisinage de l'électrode puis le retour vers E_i (balayage anodique) permet la réoxydation de Red (figure 38).

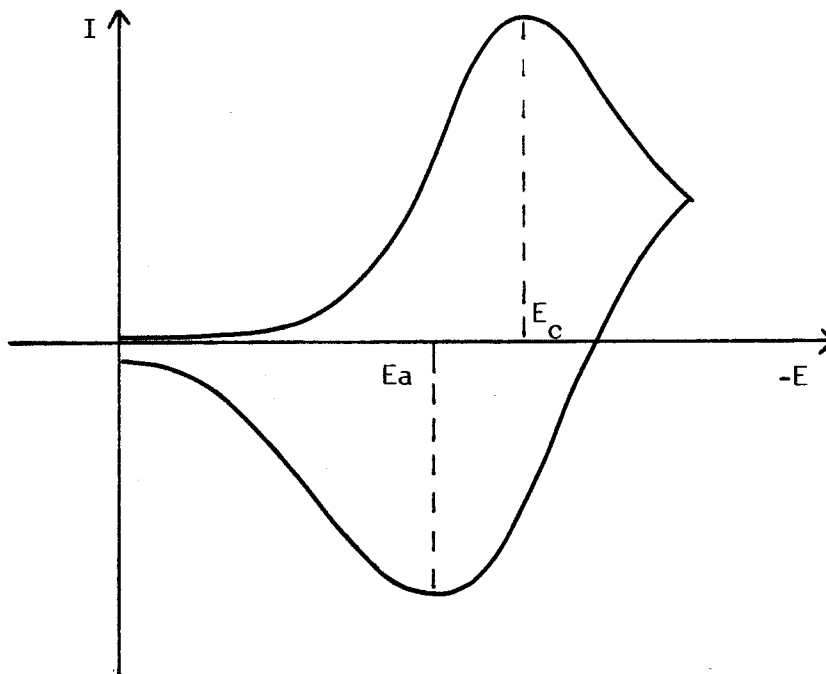


figure 38 : voltammogramme de transfert électronique simple

Sur la courbe intensité - potentiel nous pouvons observer le courant cathodique I_c correspondant à la réduction et le courant anodique I_a de l'oxydation, tous deux traduisent des transferts électroniques.

La vitesse de ces transferts dépend de différents facteurs :

- constante de vitesse standard du transfert
- coefficient de diffusion des espèces
- concentration des espèces
- surface de l'électrode
- vitesse de balayage

Ces phénomènes ont été abondamment étudiés ¹²⁷. Nous rappellerons ici quelques modèles simples qui se rapportent à notre étude.

- transfert électronique simple

Si le transfert est rapide, E_c est lié à E^0 Ox/Red par la relation

$$E_c = E^0 \text{ Ox/Red} - \frac{0.0285}{n} \quad (\text{en Volts})$$

$$\text{et } (E_a - E_c) = \frac{0.057}{n} \quad (\text{en Volts})$$

avec E_a et E_c indépendants de la vitesse de balayage.

D'autre part I_c est proportionnel à la concentration d'espèce oxydée en solution ainsi qu'à la racine carrée de la vitesse de balayage pour une diffusion plane. La détermination de I_a n'est pas directe puisqu'il faut prendre en compte le courant de diffusion de l'espèce Ox.

Finalement pour un transfert électronique simple, rapide et réversible

$$\frac{I_a}{I_c} = 1 \quad \text{quelle que soit la vitesse de balayage.}$$

- transferts successifs

Si l'espèce Red est de nouveau réductible dans le domaine étudié, il se produit un second pic cathodique et une nouvelle vague de réoxydation en balayage anodique (figure 39).

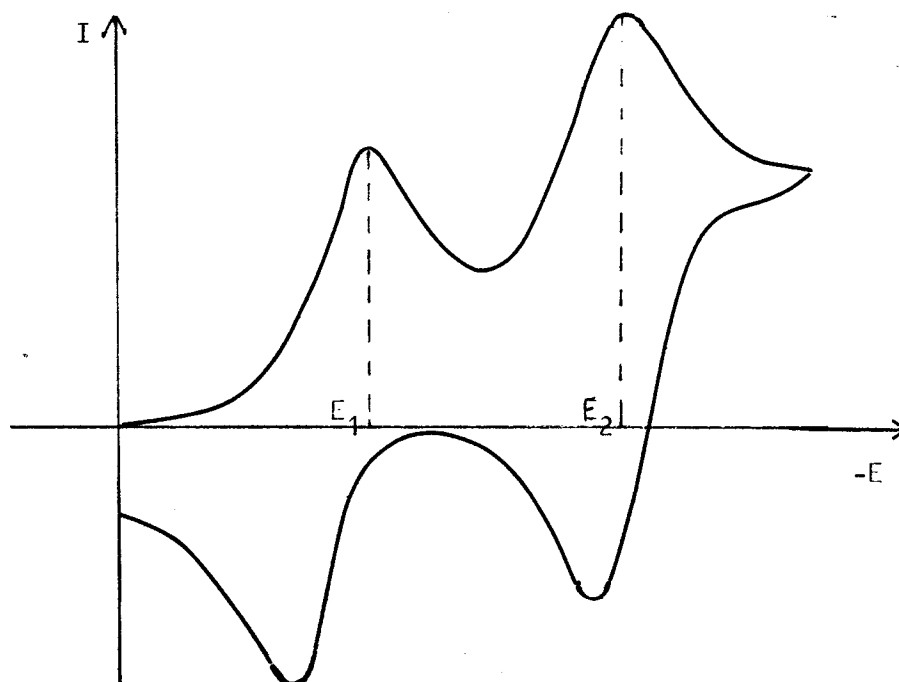


figure 39 : voltammogramme de deux transferts successifs

Des critères semblables à ceux mentionnés plus haut servent à vérifier la stabilité des espèces et la rapidité du transfert.

- perturbation par une réaction chimique

Fréquemment les espèces produites électrochimiquement ne sont pas stables et réagissent immédiatement après leur apparition. La concentration en espèce réduite au voisinage de l'électrode devient alors nulle et le balayage anodique montrera un pic de réoxydation diminué. De plus l'équilibre redox sera déplacé dans le sens de la réduction du fait de la disparition de Red d'où le léger déplacement du pic cathodique vers les potentiels positifs et l'exaltation importante de la vague de réduction.

Dans cette configuration, la vitesse de balayage devient un paramètre important. En effet, si elle est grande devant la vitesse de réaction, le système se comportera comme un système non perturbé. Si vitesse de balayage et vitesse de réactions sont du même ordre de grandeur, nous pourrons en déduire une détermination des constantes de vitesse ¹²⁷. D'autre part, si la réaction perturbatrice redonne directement l'espèce de départ, le système est dit "catalytique".

- phénomène d'adsorption

Les phénomènes de surfaces sont importants en électrochimie et dans le cas d'une espèce adsorbée à la surface de l'électrode, la réaction avec le milieu sera en compétition avec la diffusion à travers la couche solide. Dans le cas d'une adsorption idéale, les pics de réduction et d'oxydation observés sont triangulaires et en regard l'un de l'autre, ce phénomène signifiant que la diffusion dans la couche est rapide.

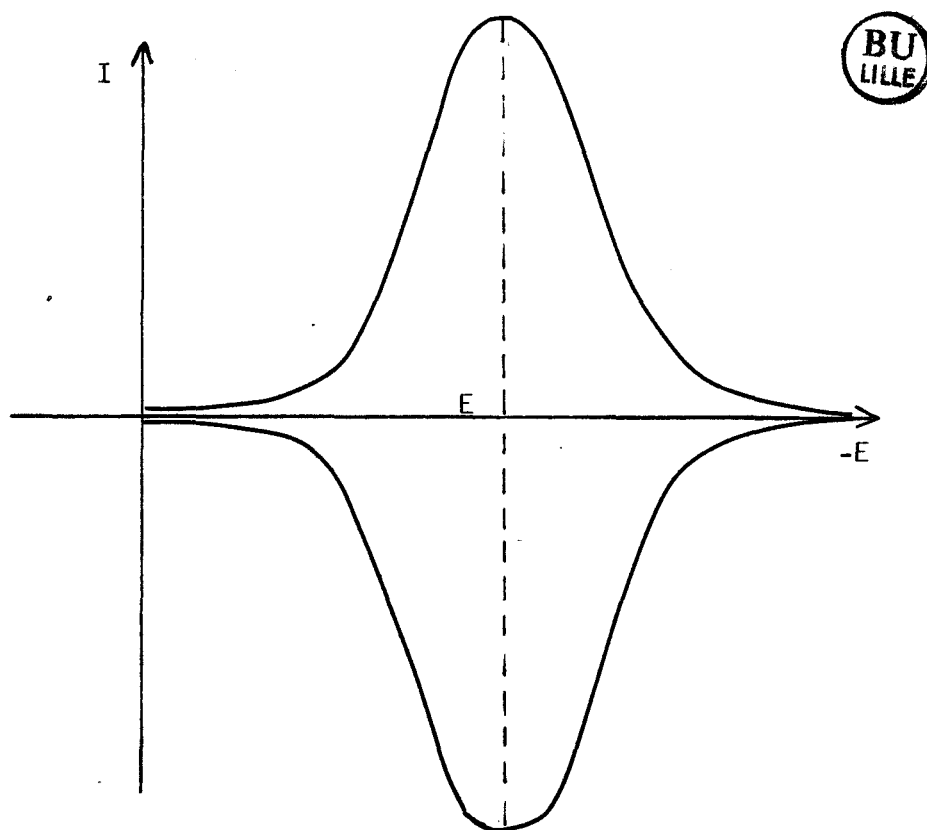


figure 40 : voltammogramme lié à un phénomène d'adsorption

3 - Méthodologie

La voltampérométrie cyclique est réalisée sur une baie de mesure PAR (Princeton Applied Research) comportant :

- un potentiostat - galvanostat modèle 173
équipé du tiroir de mesure de courant 176
 - une unité de programmation du balayage modèle 175
- reliée à une table traçante X-Y IFELEC IF 3802.

Les mesures de photoélectrochimie sont menées grâce à un système de détection synchrone PAR :

- amplificateur Lock - In modèle 186 A SYNCHRO-HET
- hacheur de lumière modèle 125 A

permettant d'enregistrer uniquement le courant dû à l'éclairement de l'électrode par une lampe Xe 150 W ORIEL correctement focalisée.

La cellule de mesure est une cellule TACUSSEL d'électrochimie classique permettant un montage à trois électrodes:

- électrode de mesure : embout TACUSSEL muni d'un disque de platine de 5 mm^2 environ avec connection arrière.
- contre électrode : fil de platine TACUSSEL
- électrode de référence : électrode au calomel TACUSSEL saturée en KCl

Les solutions sont introduites dans la cuve de la cellule et longuement dégazées à l'azote R, principalement dans le cas du DMSO qui a la propriété de solubiliser beaucoup de gaz ¹²⁸.

Il s'agit le plus souvent de DMSO pur Jansen 99,9% (utilisé sans autre forme de purification) contenant un électrolyte support NaClO_4 0.1M et éventuellement un colorant en solution PcMePy 10^{-5} M.

Les électrodes modifiées sont préparées de la façon suivante:

- une solution de PcMePy dans H_2SO_4 concentré est diluée dix fois à l'aide de H_2SO_4 1M pour éviter tout phénomène d'aggrégation
- le montage électrochimique est réalisé avec un embout de platine nettoyé dans HNO_3 concentré, poli à l'alumine 3000 A, dégraissé à l'acétone et rincé à l'eau distillée
- l'électrode est activée entre 1.25 et -0.25 V/SCE jusqu'à l'obtention du voltammogramme caractéristique de platine correctement activé
- le potentiel est ensuite porté à -0.75 V/SCE et le support tournant de l'électrode est mis en route de façon à renouveler constamment la solution aux alentours du disque de platine
- ce dispositif est maintenu plusieurs heures (4 en général) puis l'électrode est extraite du milieu et rincée à l'eau distillée

Pour toutes les mesures, l'électrode est montée verticalement dans la cellule d'électrochimie le disque de platine se retrouvant donc parallèle au fond de cette cellule. Dans les mesures de photosensibilité l'éclairement du photosensibilisateur déposé se fait perpendiculairement à la surface de l'électrode par le fond de la cellule.

4 - Résultats 130

Des mesures polarographiques avec PcCoTS nous ont permis de reproduire en partie les résultats de la littérature^{122,123,125} et de vérifier la réactivité de cette phthalocyanine avec le dioxyde de carbone.

En ce qui concerne les expériences de voltampérométrie cyclique, nous détaillerons les résultats obtenus avec PcZnPy puisque PcCrPy et PcCoPy donnent des réponses équivalentes.

De même les essais réalisés avec d'autres types d'électrode (Au, C vitreux, Ag ou Hg) ne seront pas reportés car nous préférons nous limiter au cas de figure le plus proche possible des manipulations du chapitre III. Dans l'ensemble ces essais donnent des résultats analogues à ceux utilisant un embout de platine, quand ils sont possibles. En effet le choix de l'argent ne semble pas judicieux en photoélectrochimie étant donné la photosensibilité des sels d'argent. D'autre part l'utilisation d'une goutte de mercure pendante ne permet pas d'envisager des mesures en phase hétérogène où le colorant est physiquement adsorbé à la surface de l'électrode.

Jusqu'à présent les phthalocyanines ont été le centre d'intérêt de l'étude de la réduction catalytique de l'oxygène, nous allons voir que cette propriété peut également s'appliquer à la réduction du gaz carbonique, à des potentiels différents.

- phase homogène

Les potentiels de réduction de PcZnPy (figure 41) se situent vers -0.6 et -1.15 V/SCE ; ils sont donc proches de ceux énoncés par Clack, Husch et Woosley¹²⁵ pour PcZn en solvant non aqueux (-0.89 et -1.33 V/SCE) ; comme nous l'avons dit plus haut, cela correspond à deux étapes de réduction du macrocycle. Les vagues de réduction sont cependant peu réversibles et laissent supposer une réactivité importante des espèces réduites.

En présence de gaz carbonique, il se produit une importante exaltation de la seconde vague vers -1.25 V/SCE. Cela peut s'interpréter par une réaction entre CO_2 et PcZnPy^- qui déplacerait l'équilibre de la solution au voisinage de l'électrode.

- phase hétérogène

L'électrode modifiée est introduite dans un milieu $\text{DMSO}/\text{NaClO}_4$ longuement dégazé.

Le voltamogramme (figure 42) montre à nouveau deux vagues de réduction caractéristiques de PcZnPy, bien que moins résolues et plus irréversibles. En effet, PcZnPy se réduit bien à la surface de l'électrode, mais se réoxyde beaucoup plus difficilement.

La présence de CO_2 produit des effets comparables à ceux observés en phase homogène. La première vague (vers -0.7 V/SCE) est mieux résolue, ce qui pourrait traduire une complexation avec le dioxyde de carbone. La seconde vague, fortement exaltée, montre la grande activité catalytique de PcZnPy dans l'électroréduction du gaz carbonique, comme cela avait été proposé avec PcCoTS et PcNiTS³⁴.

Pour quelques essais en milieu aqueux, nous avons pu observer une vague de réoxydation qui n'a pas encore été formellement attribuée, mais qui pourrait correspondre à l'oxydation d'acide formique¹²⁹ apparu lors de la réduction de CO_2 catalysée par PcZnPy.

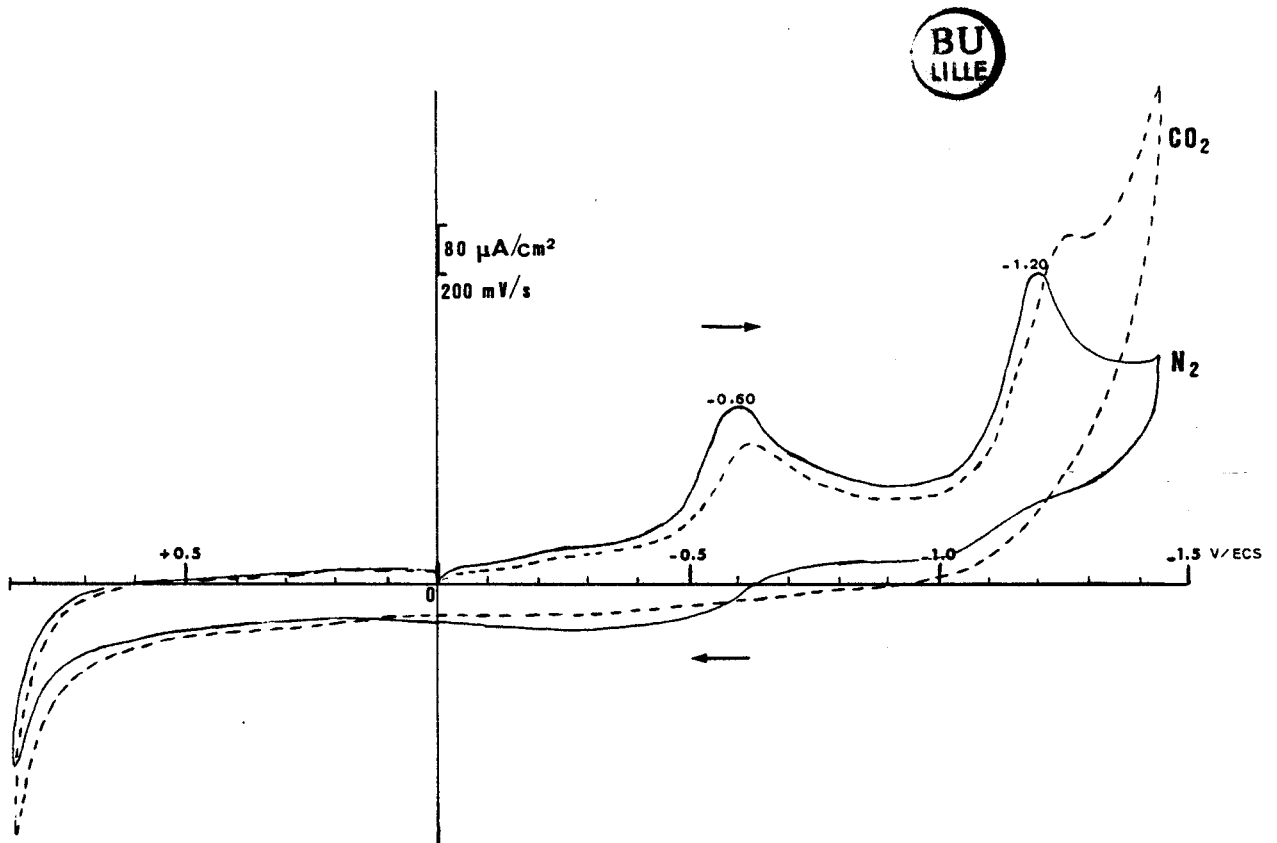


figure 41 : voltammogramme de PcZnPy en solution dans le DMSO

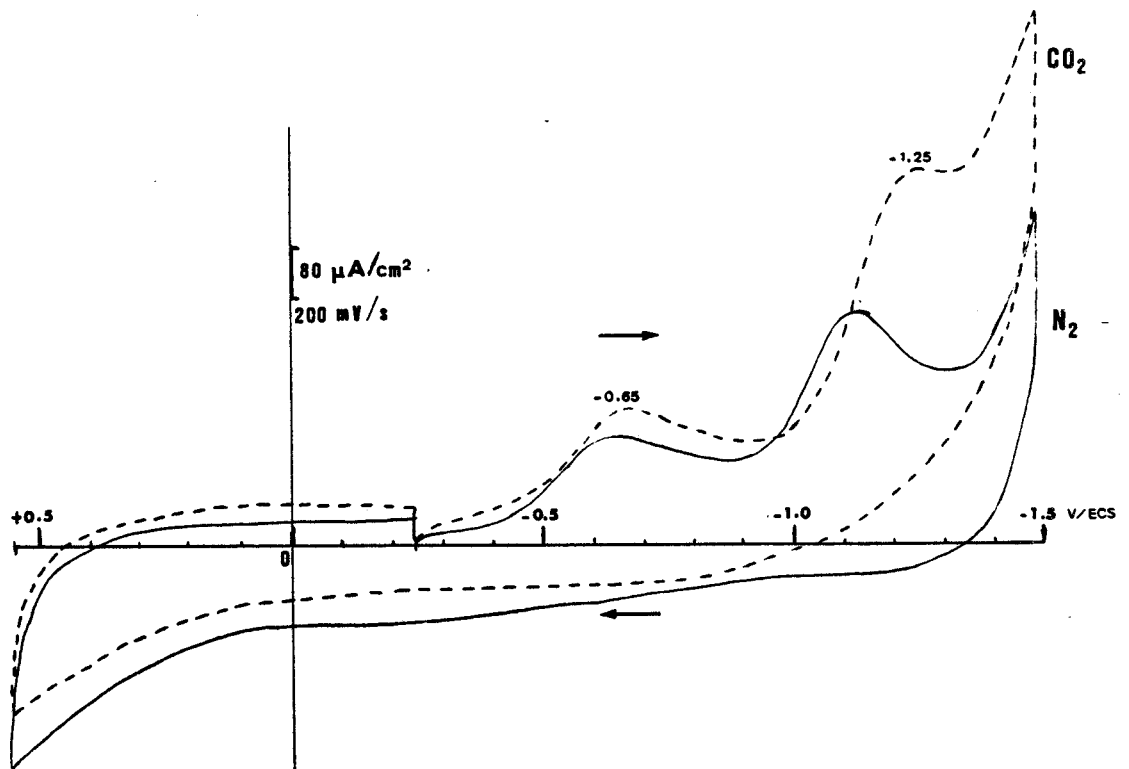


figure 42 : voltammogramme de PcZnPy adsorbée sur Pt dans le DMSO

- photoélectrochimie

La même électrode est soumise à une excitation lumineuse et le courant dû à l'éclairement est enregistré sélectivement.

Ces expériences montrent la photosensibilité de l'électrode modifiée à partir de l'espèce réduite $\text{PcZnP}y^-$ (figure 43). Avec CO_2 , l'effet est encore augmenté et le photocourant atteint un maximum vers -1.5 V/SCE .

Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser le spectre d'action du phénomène¹³¹, c'est-à-dire mesurer l'intensité du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la lumière d'excitation, car l'appareillage n'était pas encore disponible au moment de ces travaux.

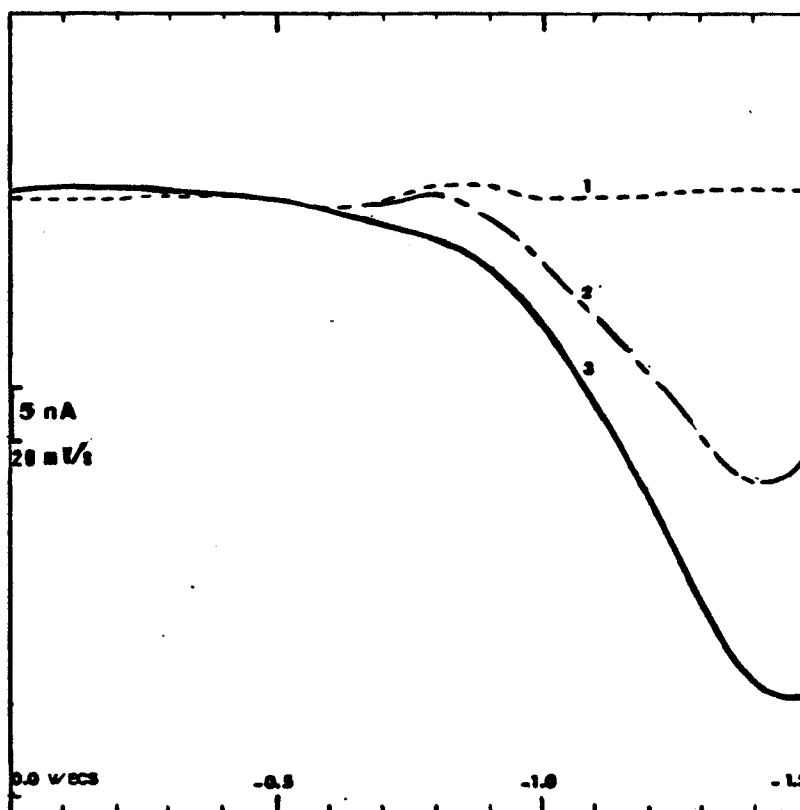


figure 43 : photosensibilité d'une couche de $\text{PcZnP}y$ sur platine

- 1-courant à l'obscurité
- 2-illumination en présence d'azote
- 3-illumination en présence de CO_2

- conclusion

Pour l'ensemble des résultats rapportés ici, il faut noter, outre l'importance de la présence de CO_2 , la rapidité avec laquelle l'effet se fait ressentir (un barbottage de trente secondes de dioxyde de carbone pur est le plus souvent suffisant pour constater un effet marqué), ainsi que la stabilité des complexes et des interactions mises en jeu (un dégazage à l'azote de plusieurs heures est nécessaire pour revenir à un voltammogramme initial).

La concordance des résultats entre phase homogène et phase hétérogène montre bien que le dépôt de colorant sur l'électrode garde les mêmes propriétés qu'en solution et reste tout aussi actif vis-à-vis de la réduction du gaz carbonique.

Le point le plus important, mais aussi le plus nouveau que nous pouvons retirer de ces essais vient des mesures de photoélectrochimie qui montrent que l'espèce photosensible et active dans l'électroréduction de CO_2 est la forme une fois réduite de PcZnP_y (le photocourant ne se développe qu'à partir de -0.6 V/SCE). Ceci nous amène à mettre en doute le mécanisme initial proposé dans le premier chapitre et laisse supposer une complexité plus grande des réactions mises en jeu.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions obtenues en photochimie.

CHAPITRE VI

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION
DE COUCHES MINCES DE PHTHALOCYANINES

1 - Introduction

Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu et d'interpréter le rôle catalytique des pyridinoporphyrazines métallées dans la réduction de CO_2 , nous avons envisagé l'étude de l'interface électrode modifiée/électrolyte par spectroscopie de vibration en fonction de différents paramètres (milieu, complexant, potentiel appliqué).

Plusieurs techniques permettent de suivre l'effet de complexants forts sur les phthalocyanines. Par exemple, les complexations de PcFe par le monoxyde de carbone¹³² ou de PcZn en présence d'acide formique dans le chloronaphtalène¹³³ ont été mises en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible.

En spectroscopie vibrationnelle infrarouge, Sauvage¹³⁴ a montré l'effet de complexation de couches minces de phthalocyanines par la pyridine et l'acide formique. Nous avons reproduit ci-dessous (figure 44) les spectres IR caractéristiques d'une phthalocyanine démétallée (PcH_2) ou métallée (PcMe).

Les essais concluent à l'inexistence de complexations pour PcH_2 et PcCu et à des différences de comportement du macrocycle en fonction de l'ion métallique central. Dans le cas de PcZn , phénol, pyridine et acide formique complexent fortement la molécule. Dans le premier cas, il s'agit d'une physisorption. Avec la pyridine, il s'établit des liaisons N sur Zn^{2+} et l'adsorption d'acide formique s'accompagne d'une dissociation. L'ensemble des résultats déjà obtenus en IR sont consignés ci-dessous (tableau 6).

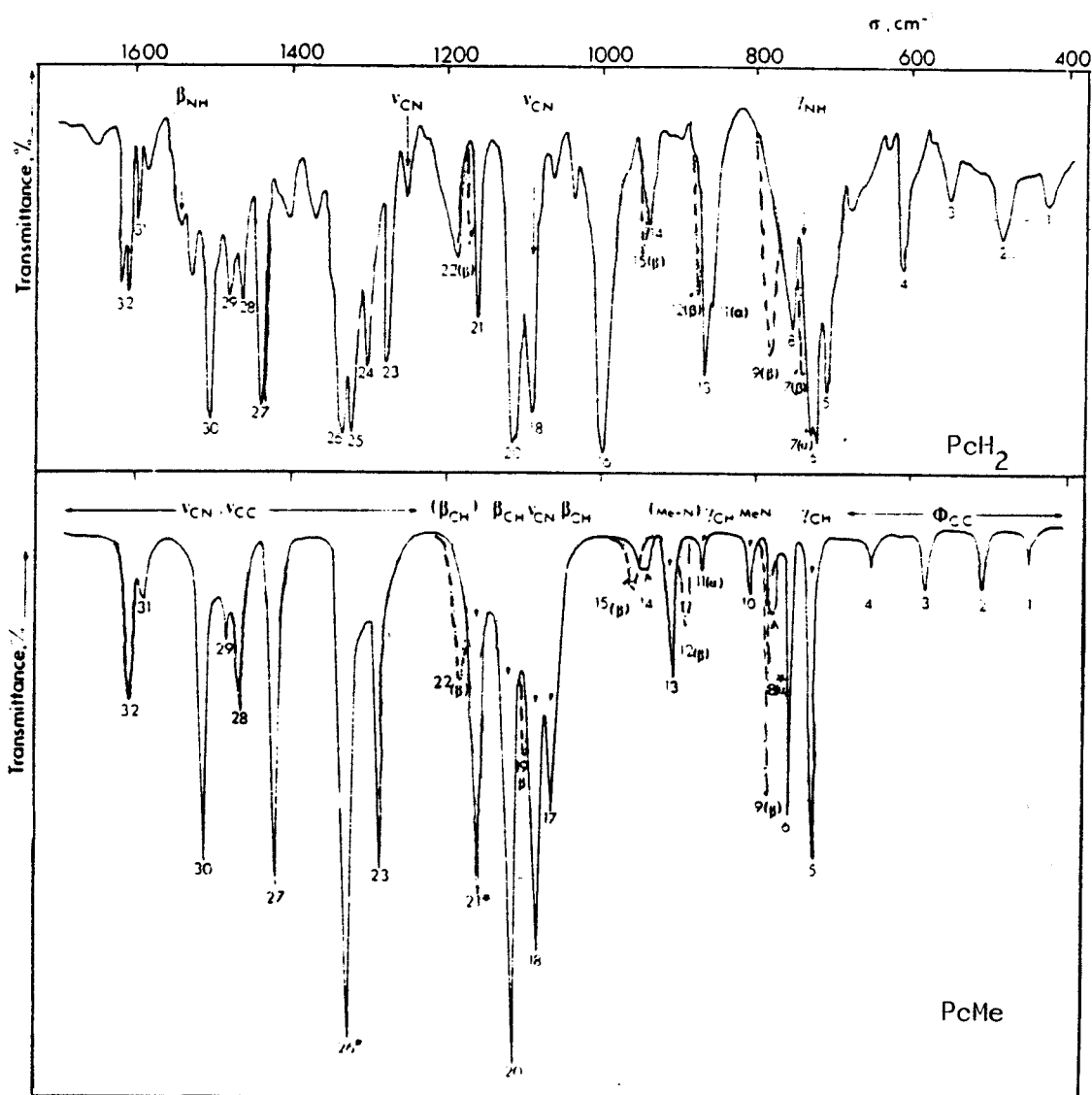


figure 44 : spectres IR de PCH_2 et $PcMe$ ¹³⁴



	MnPhc	ZrPhc	FePhc	MnPhc	CuPhc	H2Phc
EAU	adsorption liaison H sur azote N...H-O-H	rien	* solide : rien * solution : Fe...O-H	rien	rien	rien
ETHANOL	adsorption liaison H sur azote N...H-O-H	rien	rien	rien	rien	rien
PHENOL	adsorption liaison H sur azote N...H-O-H	Physisorption	rien	adsorption	rien	rien
PYRIDINE	Physisorption	adsorption N...Zn...N	* solide : Fe...N * solution : Fe...N N...Fe...N	adsorption (voir discussion)	rien	rien
ACIDE FORMIQUE	adsorption * H-COOH * H(+) COO(-)	adsorption * H-COOH * H(+) CNO(-)	Physisorption * H-COOH	adsorption * H-COOH * H(+) COO(-) (voir discussion)	rien	rien

tableau 6 : récapitulatif des résultats de complexation en infrarouge 134

Ces méthodes de spectroscopie d'absorption ne peuvent s'appliquer à l'étude de couches minces sur support non transparent (électrode de platine), plongées dans un milieu. Nous nous sommes donc tournés vers une spectroscopie d'émission par effet RAMAN dont nous verrons le principe dans le paragraphe suivant.

Lors d'une étude "in situ" (colorant déposé sur électrode et plongé dans un électrolyte), le spectre de vibration de la molécule de phthalocyanine adsorbée est susceptible d'être modifié par complexation entre le colorant et le milieu. D'autre part, le potentiel appliqué à l'électrode, en changeant l'état électronique du macrocycle, peut induire des différences sensibles dans le spectre, qu'il s'agisse de glissement, atténuation ou exaltation des raies. Nous verrons pourtant que la complexité des molécules de phthalocyanines rend impossible l'attribution d'une raie à une vibration propre. Dans ces conditions, il devient difficile de prévoir l'influence d'un paramètre supplémentaire sur l'ensemble du spectre.

D'ailleurs nous n'avons pas encore observé d'interaction en présence de CO_2 mais nos essais nous ont permis de mettre au point l'appareillage nécessaire à ce projet. De plus, pour ces premiers résultats, nous nous sommes surtout attachés à mettre en évidence des modifications de structure de la molécule de phthalocyanine en fonction du potentiel.

Les articles traitant de spectroscopie RAMAN in situ sont peu nombreux, mais nous avons répertorié les travaux réalisés pour des solutions de phthalocyanines, des dispersions solides ou des couches minces afin de pouvoir établir une référence dans le cas qui nous intéresse.



2 - Principe de la spectroscopie RAMAN

La diffusion RAMAN est une technique de spectroscopie moléculaire qui permet de connaître la structure des molécules à travers leurs propriétés vibrationnelles. En ce sens, elle se rapproche de la spectroscopie infrarouge, bien que cette dernière soit une méthode d'absorption et que l'effet RAMAN soit une diffusion de lumière à partir d'un état électronique métastable excité (figure 45).

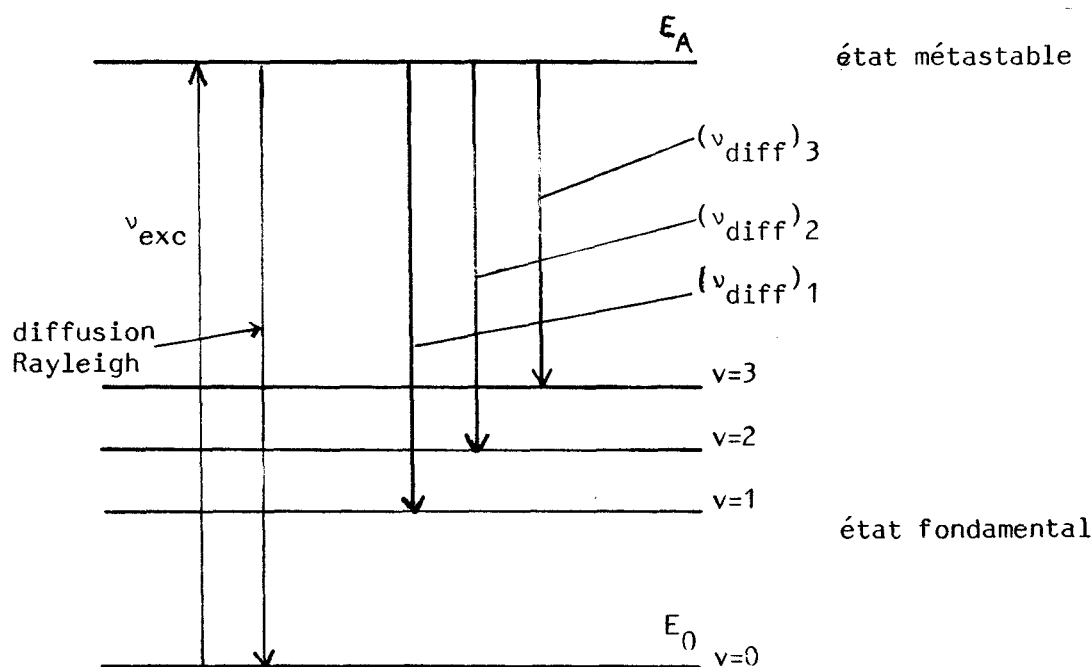


figure 45 : principe de l'effet RAMAN

Sur le tracé d'un spectre, les fréquences observées ν résultent de la différence entre une fréquence diffusée ν_{diff} et la fréquence d'excitation ν_{exc} . Ces valeurs doivent être connues avec précision étant donné leur proximité. Dans ce but, la lumière excitatrice provient d'un faisceau laser et la détection des ν_{diff} est assurée par un spectromètre à plusieurs monochromateurs.

Comme il est montré sur la figure 45, lorsque l'état de départ correspond à $\nu = 0$, tous les $\Delta\nu$ observables seront négatifs : on observe

alors les raies STOKES à des longueurs d'onde supérieures à celle de l'excitatrice. Si l'état de départ correspond à $v > 0$, on peut alors avoir des raies correspondant à Δv positif. Ce sont les raies ANTI-STOKES, d'intensité beaucoup plus faible que les précédentes, puisque dans les conditions ordinaires de température le niveau $v = 0$ est beaucoup plus peuplé que les autres.

Dans l'ensemble, la méthode est très sensible, notamment quand il s'agit de RAMAN de résonance, où ν_{exc} correspond à une bande d'absorption de l'échantillon. Cette technique peut également s'appliquer à des échantillons opaques et permet donc des études de surface pour les solides. Cependant la diffusion RAMAN se trouve facilement aveuglée par la fluorescence des espèces étudiées en solution, comme c'est le cas avec les phthalocyanines. Un autre inconvénient de cette méthode est sa sensibilité à la présence de particules diffusantes (poussière, colloïdes...).

3 - Bibliographie

Le dénombrement des modes normaux de vibration a été récemment réalisé par Melendres¹³⁵. Les résultats obtenus dans le cas de PcFe sont reportés dans le tableau ci-dessous (tableau 7). Toutes les raies observées résultent presque exclusivement de la combinaison des différents modes actifs. Il est donc difficile d'attribuer une bande quelconque à la vibration d'un groupement particulier de la molécule.

Observed ^a	Frequencies (cm ⁻¹)			Approximate Normal Mode Potential Energy Distribution (%) (Contributions of less than 10% are not listed) ^b
	Calculated			
	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	
(sh)			1563	C _α -N _β (73)
1530(p)	1535			C _α -N _α (26), N _α -C _α -N _β (16), C _α -N _β -C _α (20), N _β -C _α -C (15)
	1458			C _α -N _β (43), C _α -C (25)
1455		1451		C _α -C (16), N _α -C _α -N _β (11), C _α -N _β -C _α (22), N _β -C _α -C (15)
1428			1414	C-C (47) ^c , C _α -C-C (14)
1395		1392		C _α -N _β (40), C _α -C (22)
		1389		C-C (59) ^c
1340(p)	1343		1350	C _α -N _α (14), C-C (71)
				C-C (90)
1310 ^d		1328	1336	C _α -N _α (27), C-C (37), N _α -C _α -N _β (11)
1218		1217		C-C (63), C-C-C (11)
			1216	C _α -C (21), C-C (49), H-C-C (16)
1187(?)	1186			C-C (53), H-C-C (29)
1130		1130		C _α -N _β (10), C-C-C (62)
1108			1125	C _α -C (15), C-C (52), H-C-C (21)
		1092		C _α -C (14), C-C (60)
1033 ^d		1068		C _α -N _α (14), H-C-C (67)
		1056		C _α -N _α (51), H-C-C (27)
		952		C-C (12), H-C-C (80)
970			952	C-C (30), H-C-C (66)
		950		C-C (29), H-C-C (64)
		924		C _α -N _α (32), C-C (14), C _α -N _β -C _α (18), H-C-C (13)
856(p)			873	C-C (15), H-C-C (80)
(sh)				C-C (17), H-C-C (79)
698(p)	746		816	C _α -C (21), C-C (29), C-C-C (16), H-C-C (23)
755		731		C _α -C (16), C-C (11), C-C-C (29)
			719	C-C (14), C-C-C (41), H-C-C (24)
604(p)	581			C-C (12), C _α -N _α -C _α (23), N _α -C _α -C (21), N _β -C _α -C (17)
				C-C (18), C _α -C-C (25)
508 ^d			570	C _α -C (13), C-C (21), C-C-C (41)
		506		C-C (17), C _α -C-C (48)/(e)
	271			Fe-N _α (15), C _α -N _β (20), C _α -C (26)
		240		C _α -C (11), Fe-N _α -C _α (34), C _α -N _β -C _α (27)
			175	Fe-N _α (33), C _α -C (11), N _α -C _α -N _β (27)
			127	C _α -C (22), Fe-N _α -C _α (19), N _β -C _α -C (13), C _α -C-C (12), C-C-C (12)

^ap=polarized, ?=possibly polarized, sh=shoulder near corresponding observed frequency.

^bNonsubscripted carbon atoms refer to those in the phenyl ring, e.g., C_β, C_γ, C_δ.

^cOver half of this contribution is from C_β-C_β.

^dNot included in iteration calculations, see text.

^eThe observed band may be a tetrasulfonate group frequency.

tableau 7 : distribution des modes normaux de vibration de PcFe
répertoire des modes actifs en RAMAN¹³⁵

- RAMAN de résonance

En 1974, Sunder et Bernstein¹³⁶ ont publié les spectres RAMAN de la tétrapyridinoporphyrine de cuivre en solution aqueuse diluée pour différentes raies excitatrices. Ils montrent l'effet de résonance provoquant une exaltation du spectre, pour les basses fréquences surtout, si la longueur d'onde de la raie d'excitation se situe dans la région du maximum d'absorption du photosensibilisateur et soulèvent le problème des rapports anormaux de dépolarisation pour une molécule de symétrie D_{4h} .

En 1975, les mêmes auteurs¹³⁷ étudient le RAMAN de résonance de la méthylporphyrine de cuivre en solution dans CS_2 ou dispersée dans KBr et proposent une attribution des raies observées. D'après une étude de diverses porphyrines métallées dans le dichlorométhane¹³⁸, il apparaît que seules les bandes supérieures à 1500 cm^{-1} sont très sensibles à la nature de l'ion métallique central, alors que les fréquences inférieures à 1300 cm^{-1} restent inchangées. Les mêmes porphyrines et leurs complexes dans le THF¹³⁹ montrent une variation notable du spectre RAMAN dans les basses fréquences en fonction de la structure de la molécule¹⁴⁰ et de la nature du ligand¹⁴¹.

La phthalocyanine de platine présente une faible fluorescence et une bonne solubilité dans l' α -chloronaphtalène ; elle a donc été choisie par différents auteurs¹⁴² qui attribuent 18 bandes fondamentales ou de combinaisons harmoniques en dessous de 1600 cm^{-1} et s'intéressent aux effets du solvant (mélange α -chloronaphtalène/n-octane). Le RAMAN de résonance de la phthalocyanine de fer a été étudié dans l'aniline¹⁴³.

D'autres travaux portent sur les spectres d'anions de diverses phthalocyanines en solution dans le THF¹⁴⁴ et Sidorov¹⁴⁵ compare ces résultats avec ceux obtenus en IR malgré le principe d'exclusion mutuelle stipulant la complémentarité des modes normaux actifs en RAMAN et en IR due à la présence d'un centre de symétrie dans la molécule. Yamaguchi¹⁴⁶ a observé les produits de réduction électrochimique de tétraphénylporphyrines de magnésium, zinc et cuivre dans la diméthylformamide : les spectres RAMAN sont enregistrés pour différents potentiels

appliqués, c'est-à-dire pour chaque forme réduite. L'auteur associe les glissements de raies aux changements de structure électronique et géométrique entre les différentes formes en s'appuyant sur les variations du spectre d'absorption. Une autre étude¹⁴⁷ porte sur les radicaux libres de phthalocyanines obtenus par oxydation de la molécule et met en évidence les changements de la réponse RAMAN dus à la déformation du macrocycle sous forme radicalaire. Ces différentes études traitant du RAMAN de résonance de colorants en solution, montrent que les raies identifiées sont à peu près reproductibles. De plus, ces raies sont, d'une manière générale, en bon accord avec celles calculées par Melendres¹³⁵.

- effet de surface

D'autres travaux ont été réalisés en phase solide : le colorant est alors dispersé dans une matrice ou déposé sous vide sur un support approprié. Dans ces conditions, il peut se produire un phénomène d'exaltation des raies RAMAN dû à l'influence du support (effet SERS) dans le cas où il est métallique, surtout s'il s'agit d'argent, de cuivre, d'or ou de leurs alliages¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Les raisons d'une telle exaltation sont encore très discutées, mais sont le plus souvent attribuées à la rugosité de la surface^{149,151}, ou à la présence d'îlots de carbone¹⁵². Le même effet a d'ailleurs été observé pour des solutions de colorant contenant un métal colloïdal¹⁵⁰. C'est le cas de la phthalocyanine de cuivre tétrasulfonée adsorbée sur colloïde d'argent ou d'or¹⁵³.

En ce qui concerne la phthalocyanine de cuivre insoluble, la comparaison est faite entre les spectres obtenus sur une poudre, une pastille de KBr et un mélange KBr/Ag pour différentes quantités d'argent¹⁵⁴. L'exaltation du spectre en présence d'argent y est clairement démontrée, notamment grâce à la présence d'un standard de BaSO₄ qui permet une comparaison quantitative.

De la même manière, Melendres¹⁵⁵ a réalisé une étude spectroscopique de PcFe déposée sur carbone en matrice de KBr et a mis en évidence une certaine exaltation du spectre RAMAN due à la présence du support de carbone.

- Spectroscopie RAMAN "in-situ"

Cette méthode nous intéresse plus particulièrement, puisque c'est celle qui nous servira dans notre étude. La technique est apparue depuis 1980 environ et permet d'enregistrer les variations du spectre RAMAN d'une espèce déposée sur une électrode en fonction du potentiel qui lui est appliqué. Ici encore, la nature du support est importante et il peut y avoir une part d'effet SERS. Par exemple, Yeager a étudié les variations du spectre RAMAN de PcCoTS adsorbée sur électrode d'argent¹⁵⁶, puis PcH₂TS et PcFeTS¹⁵⁷ en milieu aqueux à différents pH. De son côté, Melendres s'est intéressé à la phthalocyanine de fer, PcFe, sur divers supports (C, Cu, Au)^{158,159}. Plus récemment, d'autres auteurs^{160,161} ont utilisé la même méthode avec des substances voisines des phthalocyanines.

Dans l'ensemble, ces travaux avaient pour but de clarifier le rôle catalytique de ces colorants dans la réduction de l'oxygène. De la même manière, nous allons tenter de suivre les réactions mises en jeu à l'interface électrode-colorant/électrolyte en présence de CO₂.

4 - Dispositif expérimental

Nos mesures ont été réalisées sur le spectromètre RAMANOR du LASIR (CNRS LP 2641) à l'Université de Lille I. La sensibilité et la stabilité du photomultiplicateur ainsi que la grande luminosité du double monochromateur qui l'équipent lui permettent de détecter des signaux assez faibles.

La cellule électrochimique utilisée pour les essais "in situ" a été construite dans notre laboratoire d'après un modèle proposé par André Régis du LASIR à Thiais (figure 46).

L'excitatrice que nous avons utilisée était le plus souvent la raie verte à 514.5 nm d'un laser à argon ionisé, avec une puissance de sortie disponible de 100 à 500 mW. Le faisceau laser, réfléchi par un miroir placé sous la cellule, arrivait avec une direction verticale sur l'embout de l'électrode. Ce dispositif nous a permis d'éliminer le signal RAMAN parasite dû au solvant. Pour les mesures simultanées de RAMAN et d'électrochimie, nous avons utilisé un potentiostat AMEL ou la baie de mesures PAR décrite plus haut.

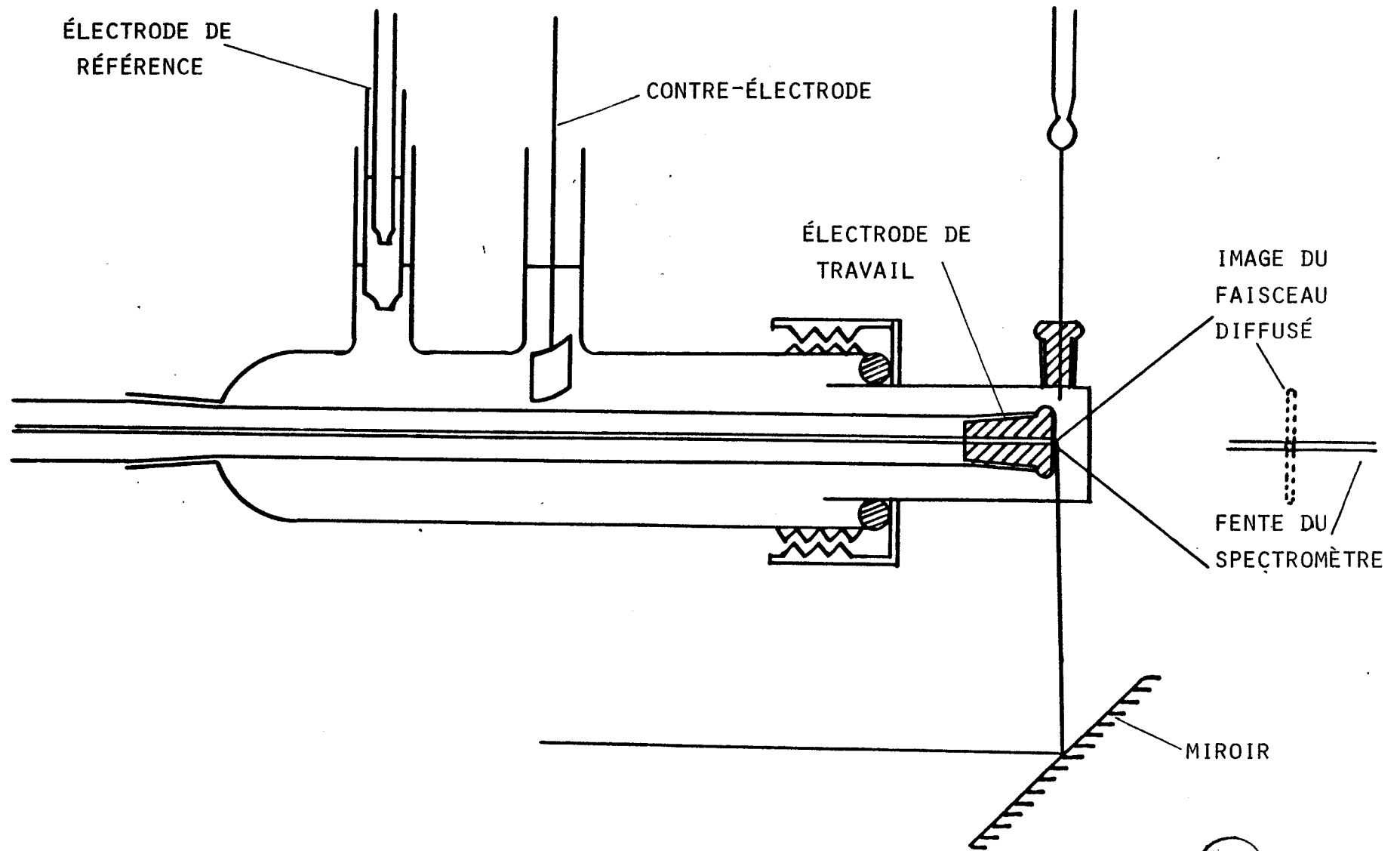


figure 46 : schéma de la cellule de spectroscopie RAMAN in situ



5 - Résultats

- Spectres du colorant

Avant d'entreprendre toute étude in-situ de nos électrodes modifiées, il était important d'obtenir les spectres de PcZnPy, PcCrPy et PcCoPy à l'état brut, ceci n'ayant pas encore été réalisé. Comme nous l'avons vu plus haut, la forte fluorescence de ces photosensibilisateurs en solution dans le DMSO nous a empêché d'en relever le spectre de diffusion RAMAN en solution. Nous avons dû recourir au spectre de la substance solide, placée en cellule tournante afin d'éviter tout échauffement local du produit étant donné son absorbance aux longueurs d'ondes utilisées (514.5 ou 647.1 nm).

Nous sommes finalement parvenus à tracer ces spectres de référence (figure 47) dans le cas de PcCrPy et PcCoPy et nous avons pu constater que dans l'ensemble les raies se trouvaient à des fréquences proches de celles calculées ou observées par Melendres¹³⁵. Dans le cas de PcZnPy, son spectre RAMAN n'a pas pu être tracé sous forme solide en raison d'une importante quantité d'eau piégée dans la molécule.

- Colorant déposé sur support solide

Les échantillons de PcMePy déposées sur Pt, Ag ou Au ont donné des réponses RAMAN tout à fait semblables à celles observées dans le cas précédent, ce qui montrait que leur configuration n'était pas fondamentalement changée par la méthode de déposition électrochimique (figure 48). Par la suite, nous avons introduit l'électrode modifiée dans la cellule décrite figure 46 en présence de solution, mais sans potentiel appliqué afin de vérifier qu'il était possible d'utiliser le système construit. Cela nous a permis de constater qu'il était indispensable de s'affranchir du signal RAMAN imputable au solvant. Le DMSO, par exemple, présente d'importantes raies dans les zones où la phthalocyanine émet également un signal (figure 49). Nous avons donc été amenés à changer l'angle d'attaque des échantillons par le faisceau laser afin d'obtenir des spectres plus clairs (figure 50). Ces quelques essais nous ont également permis de constater qu'il n'y avait pas d'interaction forte entre l'électrolyte et le colorant qui pourrait en modifier notablement le spectre de diffusion RAMAN.

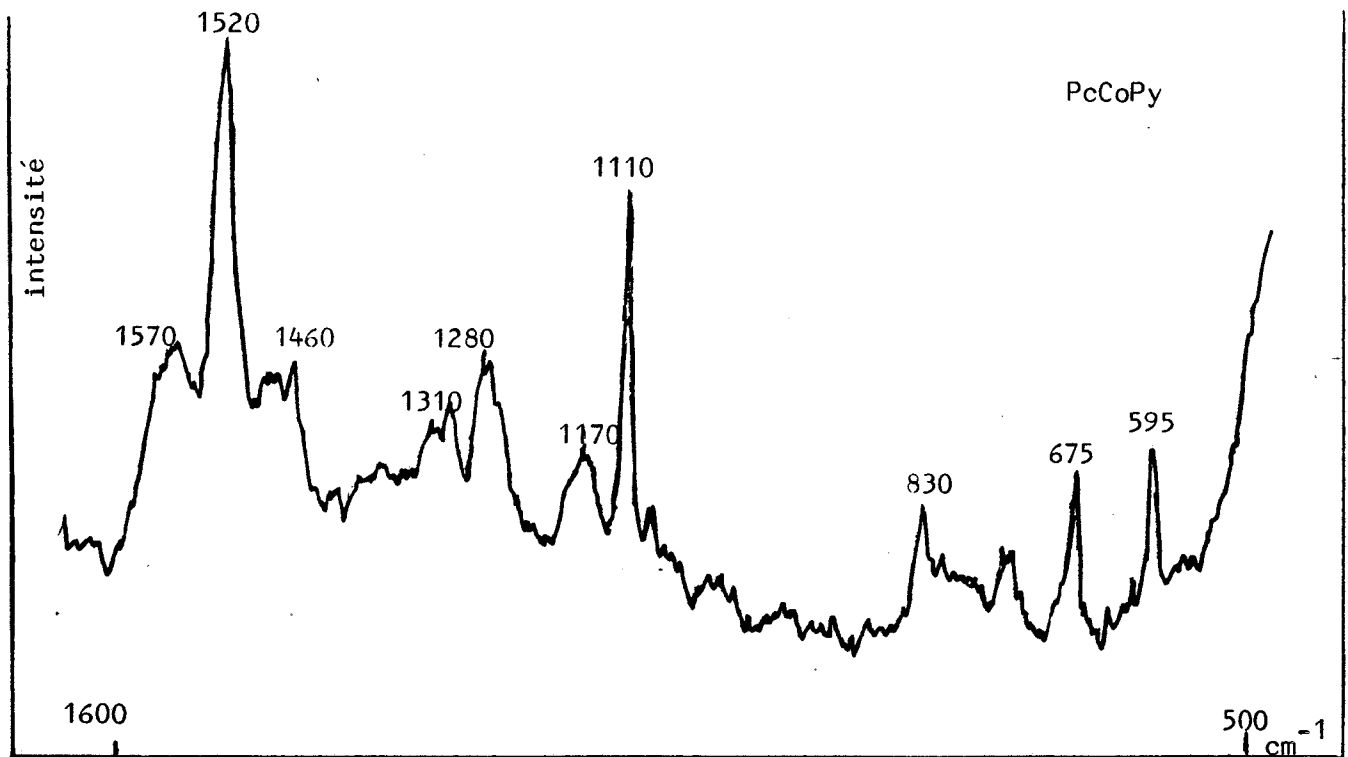
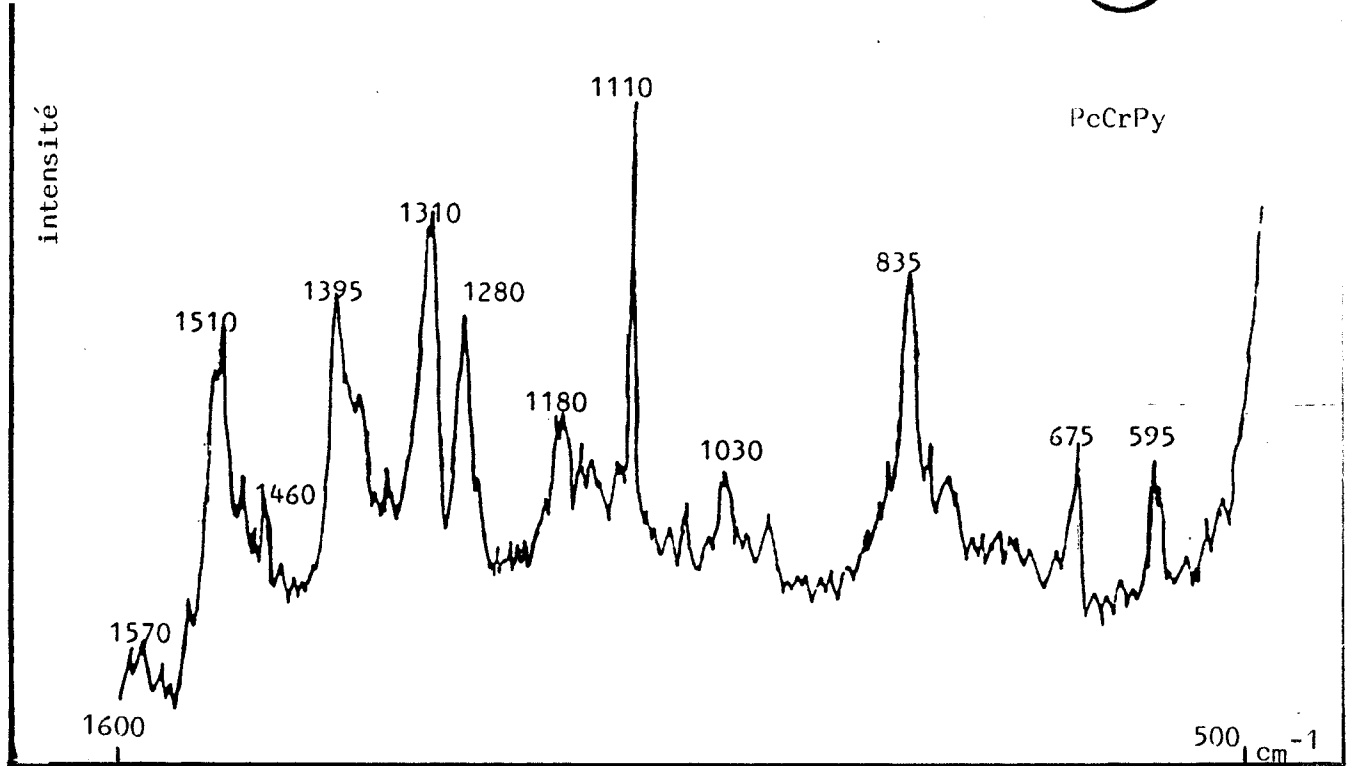


figure 47 : spectres RAMAN de PcCrPy et PcCoPy en poudre

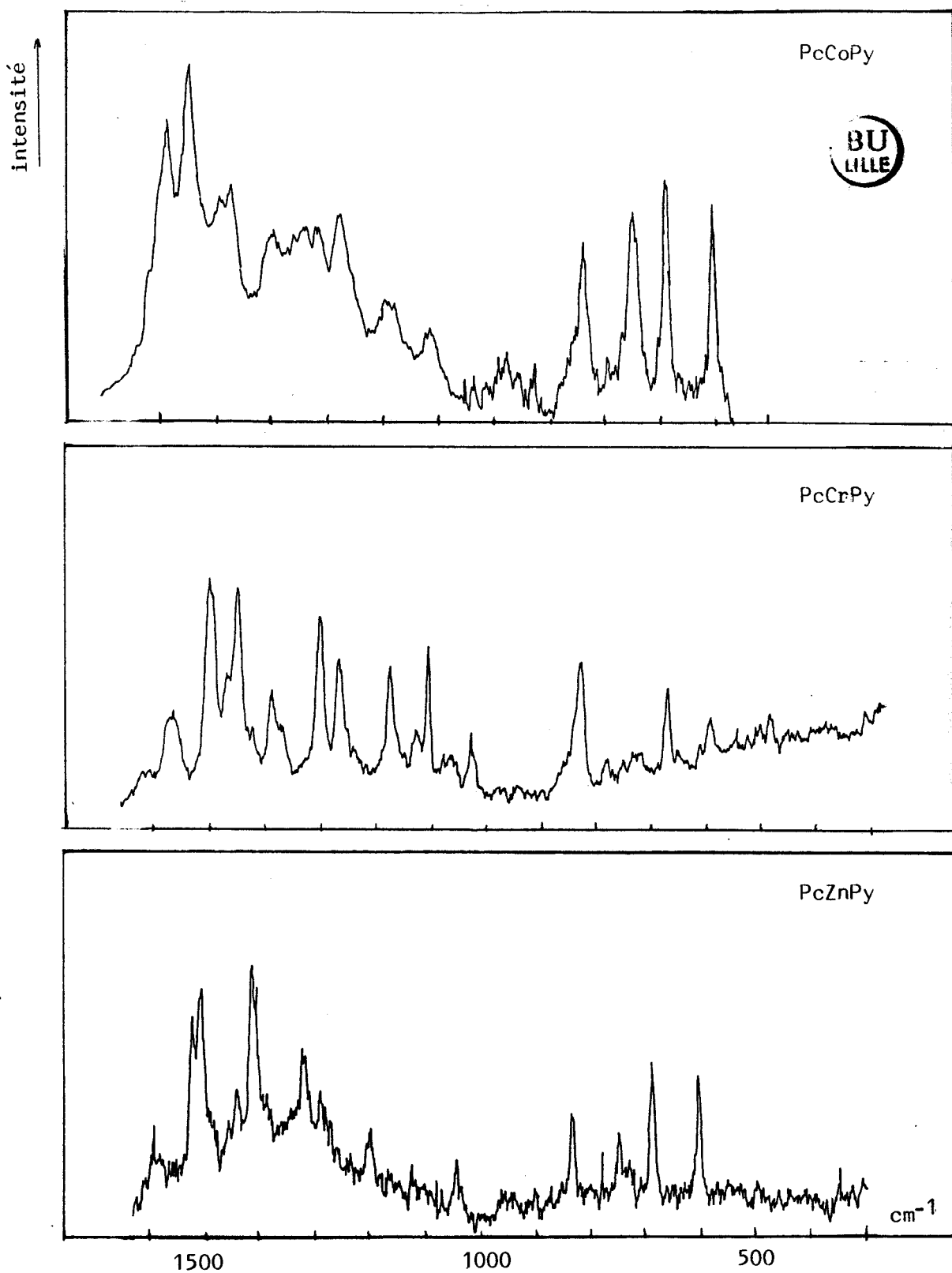


figure 48 : spectres RAMAN de PcMePy adsorbées sur Pt

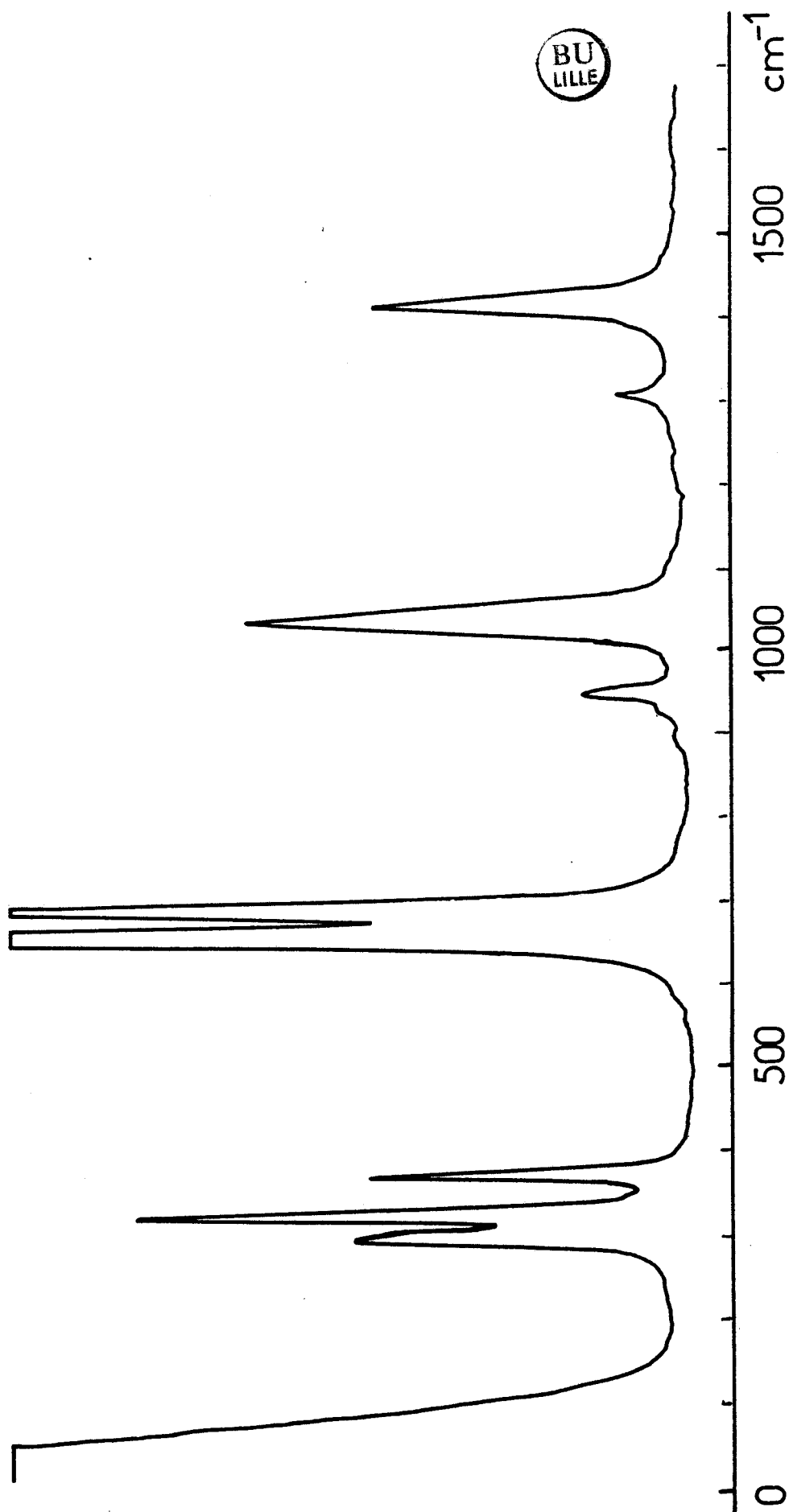


Figure 49 : spectre RAMAN du DMSO pour une fréquence excitatrice de 488 nm

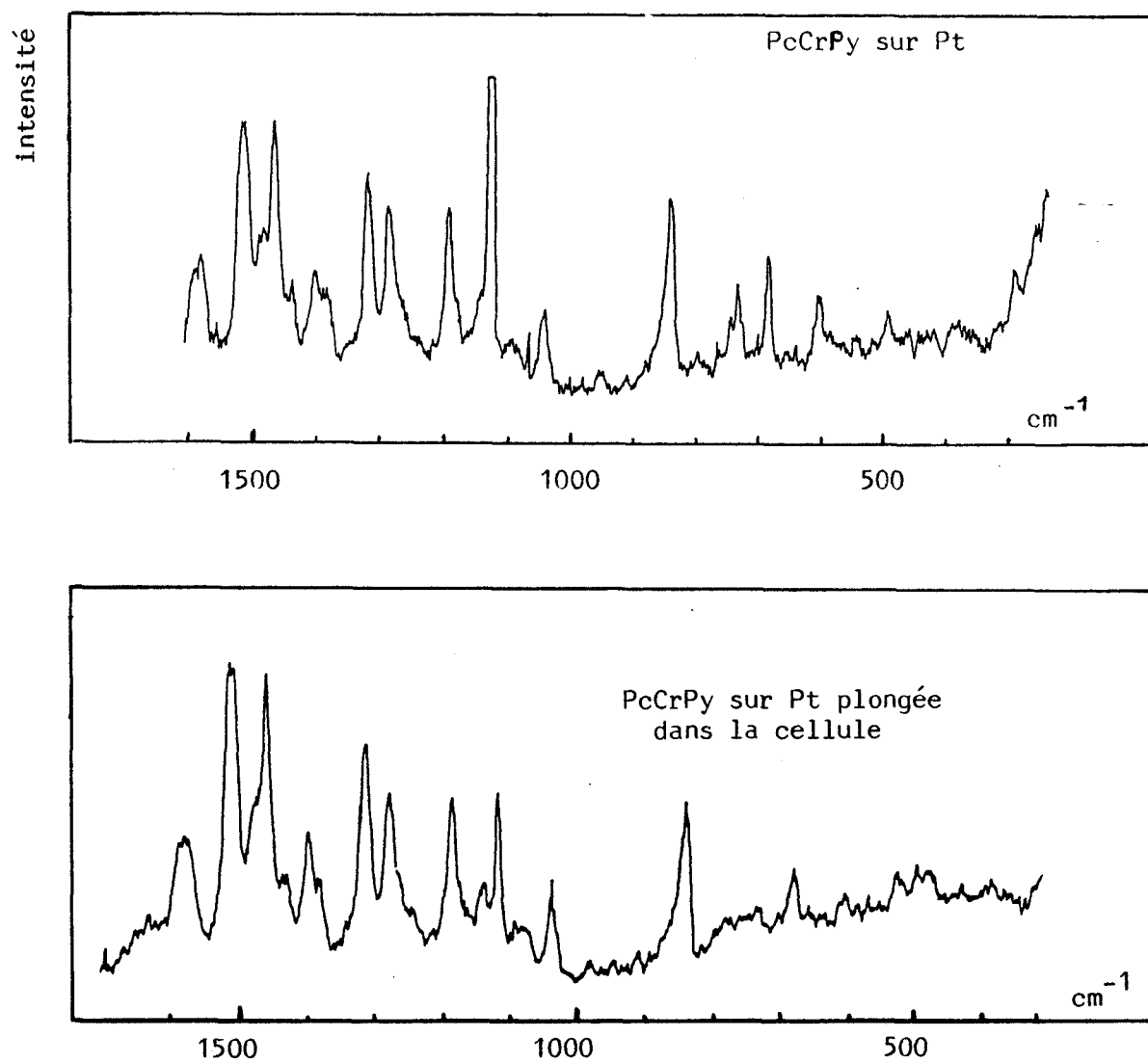


figure 50 : exemple de spectre RAMAN in situ

- influence du potentiel

Un essai préliminaire avec le dispositif expérimental déjà utilisé par André Régis et Jacques Corset¹⁶¹ nous a permis de tracer les spectres RAMAN de PcZnPy déposée sur électrode d'argent, à différents potentiels, en milieu DMSO/KCl et pour une longueur d'onde d'excitation de 647.1 nm (raie rouge d'un laser à krypton ionisé). Malheureusement, ce laser s'est révélé indisponible depuis cette première tentative.(fig.51)

D'autre part, pour des raisons de détérioration trop rapide des couches dans le DMSO sous excitation lumineuse puissante, nous avons été amenés à travailler en milieu aqueux. Bien qu'un tampon phosphate en fixe le pH un peu en dessous de 7, la gamme des potentiels réducteurs est alors limitée par la réduction de l'eau en hydrogène (-670 mV/SCE à pH 7). De ce fait, il n'a pas été possible d'atteindre la deuxième vague de réduction du colorant. En milieu basique, nous aurions pu atteindre environ -1.1 V à pH 14. Cela nous aurait sans doute donné des résultats intéressants du point de vue de la structure des colorants réduits, mais ne nous aurait rien appris sur les interactions avec CO₂, puisqu'à ces pH nous sommes en présence de CO₃⁼.

Comme en électrochimie, nous nous limiterons ici aux résultats obtenus sur électrode de platine. Dans l'état actuel des choses, ils sont tout à fait encourageants, mais nécessiteraient encore d'être approfondis et interprétés. En effet, PcZnPy et PcCrPy ont des comportements semblables, alors que les premiers essais effectués avec PcCoPy(fig.52) ont montré une différence importante. Dans ce cas, l'application de potentiels négatifs ne modifie quasiment pas le spectre, alors qu'un potentiel de +0.4V/SCE induit quelques variations. Il faut rappeler à ce propos que les phthalocyanines de cobalt sont les seuls composés présentant une vague rédox supplémentaire vers +0.45 V/SCE correspondant au couple Co(II)/Co(III). Ce photosensibilisateur a été mis de côté pour l'instant, mais devra être repris afin d'explicitier le phénomène observé.

Avec PcZnPy et PcCrPy, nous avons relevé des spectres complets à des potentiels fixes de 0, -0.2, -0.4 et -0.6 V/SCE. Nous avons éga-

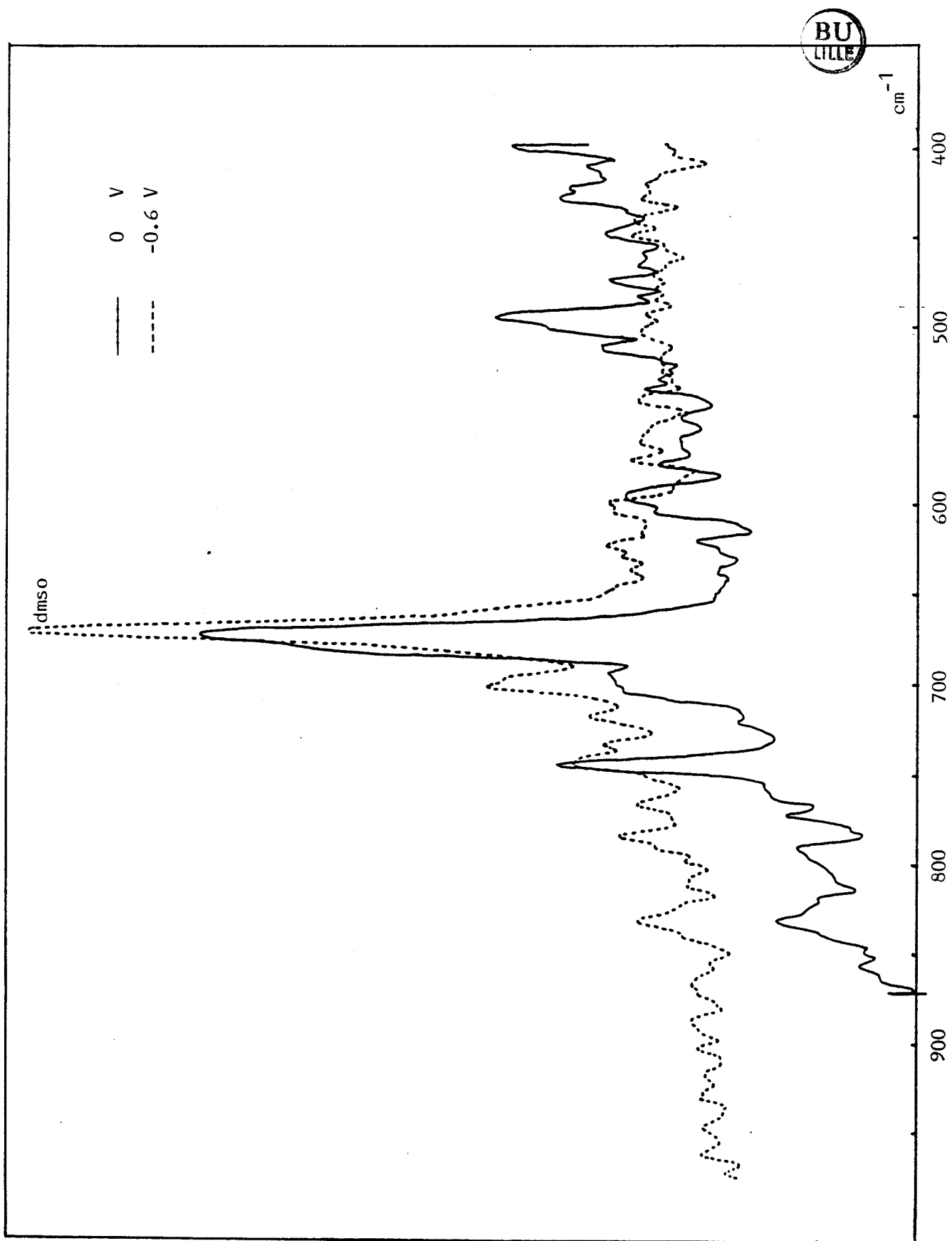


Figure 51 : spectres RAMAN in situ de PcZnPc sur Ag dans le DMSO

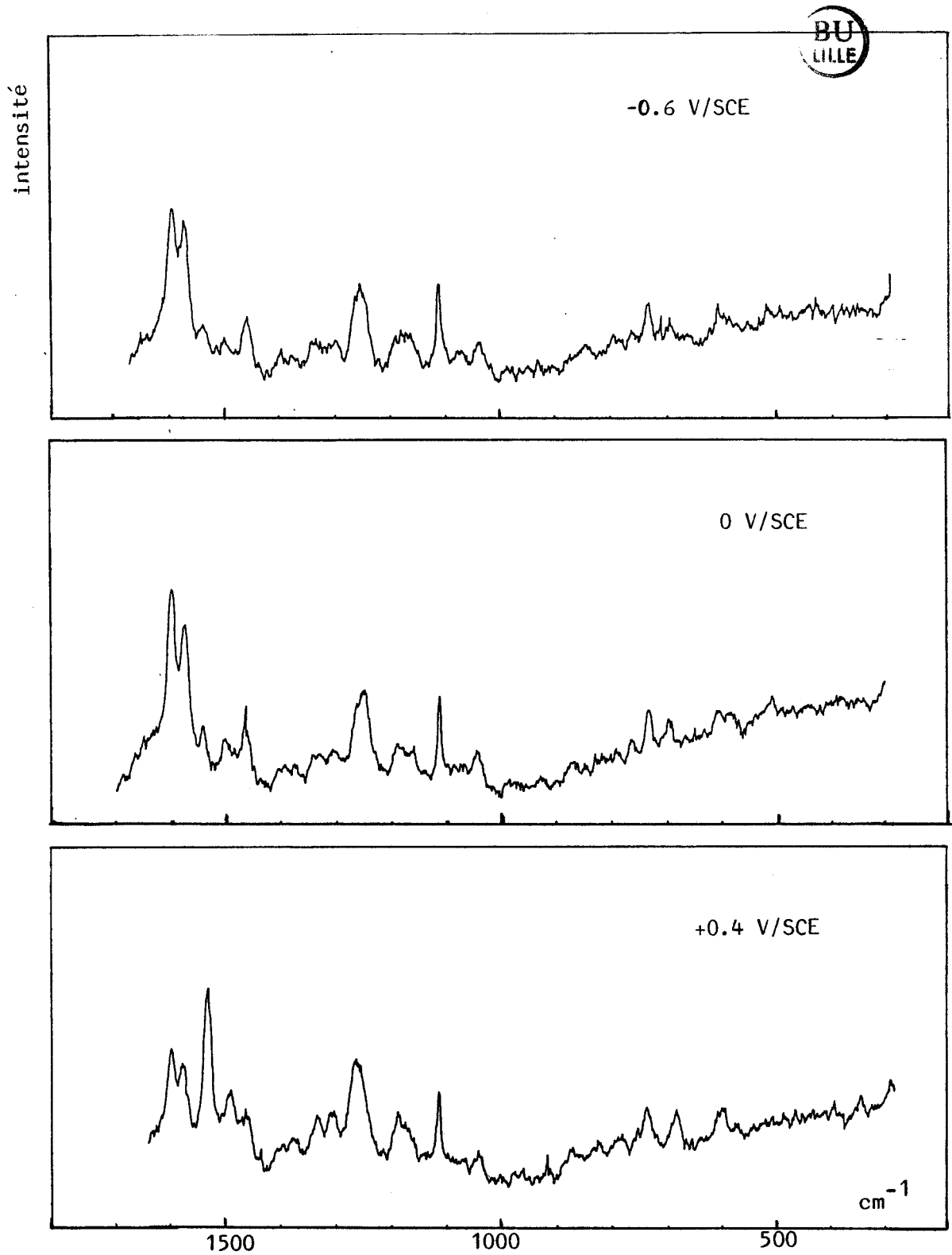


figure 52 : spectres RAMAN in situ de PcCoPy

lement enregistré l'évolution d'une raie au cours d'un balayage en potentiel entre les mêmes limites.

Lorsque le potentiel imposé est de 0 V, les spectres sont identiques à ceux présentés plus haut, puisque nous sommes pratiquement au potentiel d'équilibre. A -0.6 V/SCE (figure 53), nous pouvons constater une extinction globale du spectre, alors qu'une bande à 1580 cm^{-1} se développe considérablement et qu'une autre bande à 480 cm^{-1} gagne en résolution. Pour des potentiels intermédiaires, ce comportement est observé avec moins d'intensité. La réversibilité du phénomène est complète, puisque le retour du potentiel à 0 V/SCE rétablit exactement le spectre initial. Cela laisse supposer un changement de configuration de la molécule en fonction du potentiel. Cependant, conformément à la littérature¹⁵⁶⁻¹⁵⁹, nous n'avons pas constaté de glissement significatif des bandes RAMAN. Il devient donc impossible de repérer des variations de structure éventuelles.

L'évolution de chaque raie au cours d'un balayage en potentiel nous a permis de confirmer les observations ci-dessus. Pourtant, nous ne pouvons avancer de comparaison entre les courbes de voltampérométrie cyclique et les variations de l'intensité d'une raie RAMAN en fonction du potentiel, comme cela a été fait par Yeager^{156,157}. En effet, nous n'avons pas enregistré la variation simultanée de la ligne de base et nous ne pouvons pas affirmer que son influence est négligeable pour une analyse quantitative. (figure 54)

L'addition de CO_2 dans le milieu ne provoque aucune variation détectable du spectre à 0 V. Aux potentiels négatifs, l'atténuation des raies est observée avec la même réversibilité. La bande à 1580 cm^{-1} est toujours décelée, ainsi que celle à 480 cm^{-1} . En utilisant les résultats de Sauvage¹³⁴ en spectroscopie infrarouge, nous avons ajouté une faible quantité d'acide formique dans l'électrolyte et enregistré le spectre à 0 V. Un seul essai dans ces conditions nous a permis d'observer une exaltation à 1580 cm^{-1} . Il s'agit donc d'un résultat ponctuel qui n'a jamais été reproduit. D'autre part, il faut noter que dans ce milieu (tampon phosphate), nous sommes en présence de formiate et que

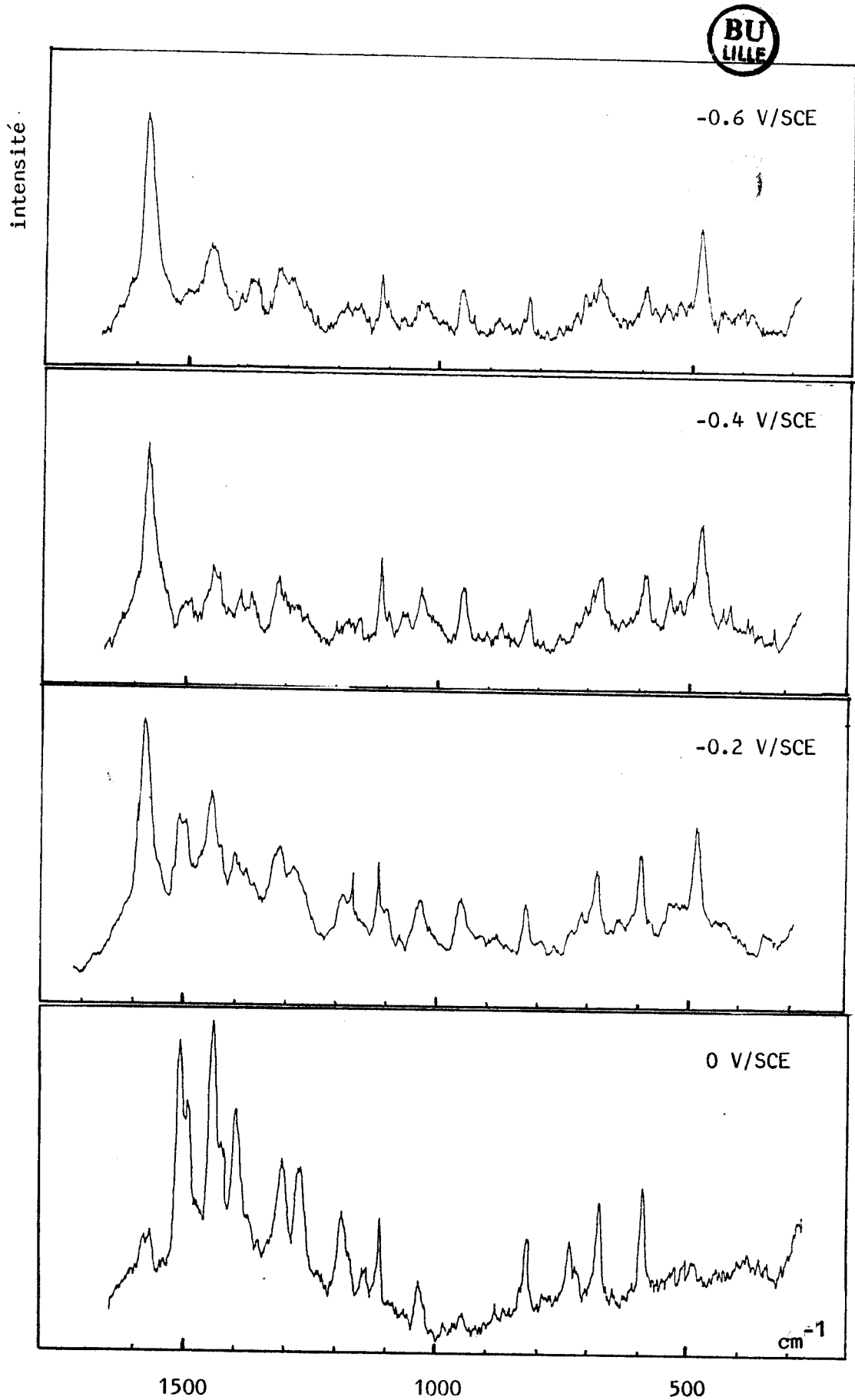


figure 53 : spectres RAMAN in situ de PcZnPy sur Pt

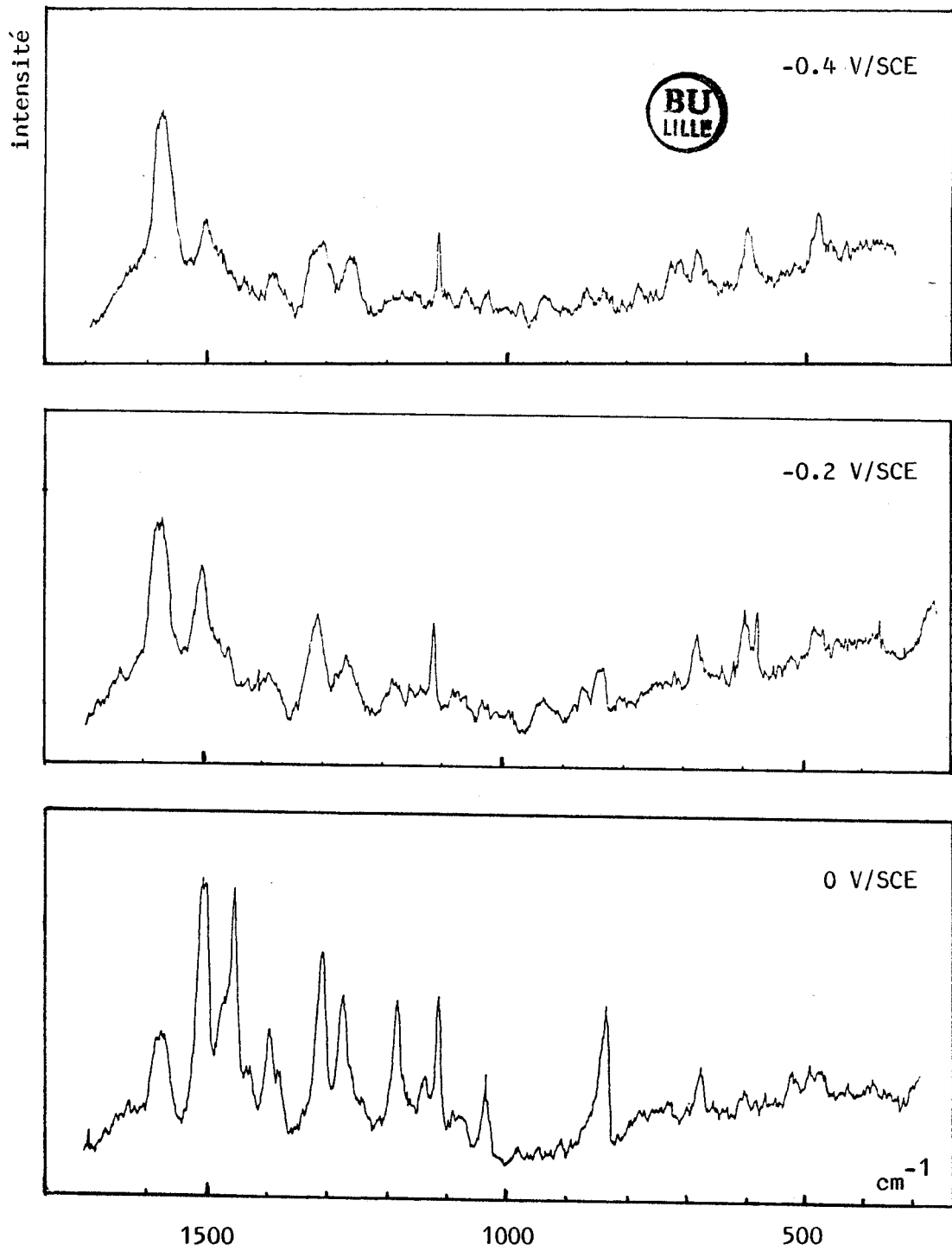


figure 53 : spectres RAMAN in situ de PcCrPy

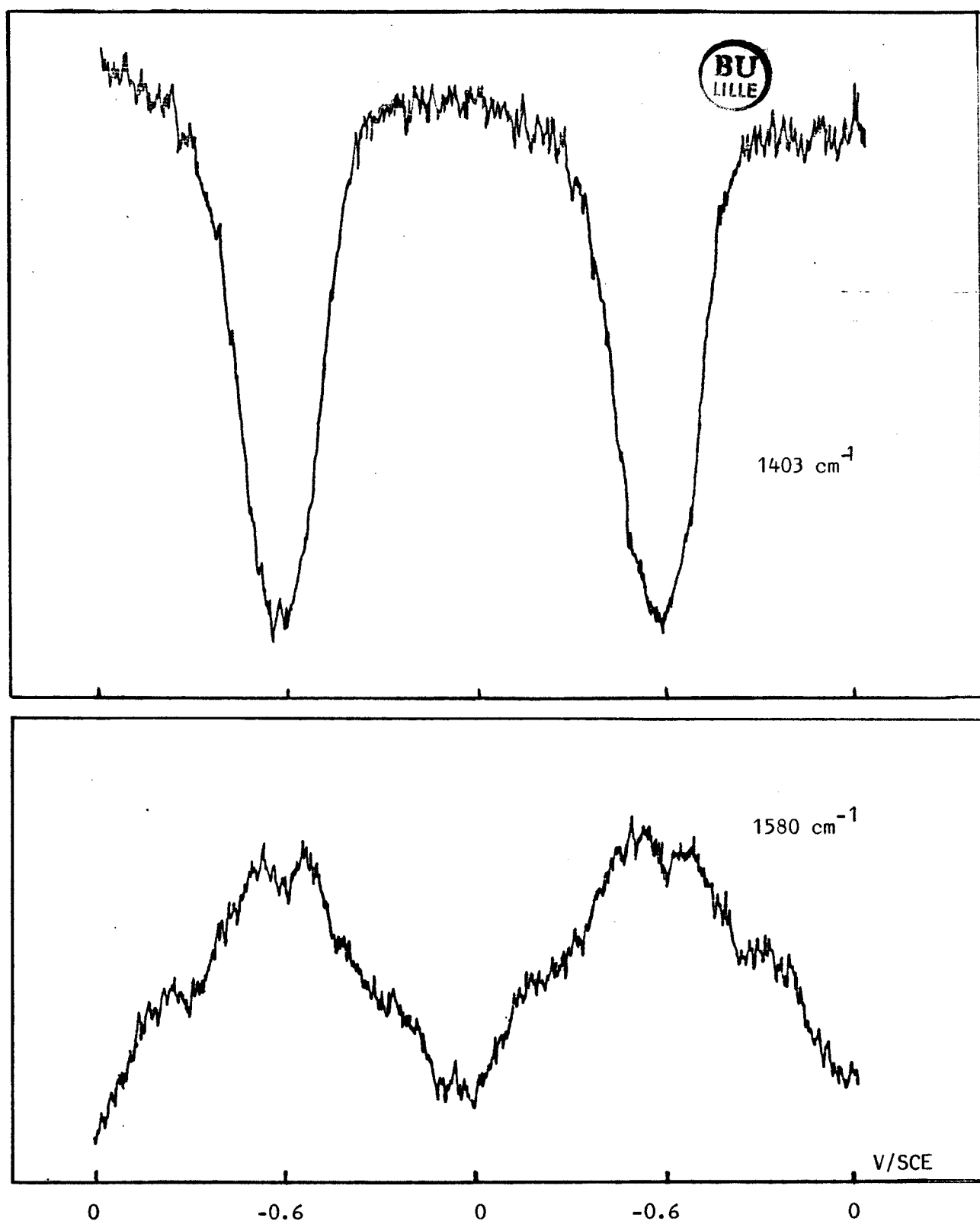


figure 54 : évolution de deux raies RAMAN en fonction du potentiel

nous ne pouvons nous attendre à une adsorption de l'acide avec dissociation de la molécule.

En ce qui concerne la diminution globale des autres raies, nous avons pensé à une perte de l'effet de résonance due aux modifications subies par le colorant et notamment au changement du spectre optique de la forme réduite. Nous avons alors relevé les spectres RAMAN pour d'autres longueurs d'onde (488, 476.5 et 457.9 nm), mais nous n'avons jamais observé d'intensification du spectre.

- Conclusion

A ce point des travaux, nous possédons plusieurs observations concordantes. Cependant, aucune étude fine n'a encore été réalisée permettant de déterminer plus précisément les variations du macrocycle suivant le potentiel. Là encore, la complexité de la molécule et l'absence de vibrations propres rendent les comparaisons difficiles. De plus, la mise au point du dispositif expérimental et la difficulté d'obtention des spectres en solution ont apporté un retard important dans l'avancement du projet.

D'ores et déjà, nous savons que le spectre RAMAN est considérablement influencé par le potentiel appliqué. Nous pouvons donc avancer que la forme réduite du photosensibilisateur possède une configuration différente, même si les spectres tracés pour d'autres excitatrices ne nous ont pas apporté d'indications satisfaisantes. Cela montre qu'il est indispensable de connaître le spectre d'absorption du photosensibilisateur déposé sur l'électrode. Pour ce qui est de l'influence de CO_2 , nous devons reprendre les essais avec une électrode préparée totalement à l'abri de l'air afin d'éliminer la possibilité d'adsorption de CO_2 sur le colorant avant manipulation. Il faut noter également que la concentration de gaz carbonique dans une solution à pH 7 après saturation reste faible et que nous devons nous attacher à travailler dans des milieux plus favorables, tels que le DMSO. Pour cela, il faudra résoudre le problème de la détérioration des couches sous excitation lumineuse dans ce milieu.

CONCLUSION

En nous servant des résultats acquis dans notre laboratoire pour la photolyse de l'eau, nous avons étudié la possibilité de photoréduire le dioxyde de carbone en composés plus énergétiques.

Le principe d'une pile électrochimique s'appuyant sur le processus de la photosynthèse a été repris et adapté au cas de CO_2 . Dans notre étude nous nous sommes toujours limités au compartiment réducteur du système. Bien que nous n'ayons pu doser tous les produits de réduction du gaz carbonique, nous avons détecté la présence de formaldéhyde et méthanol en quantités non négligeables ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et $12 \cdot 10^{-4}\text{M}$ respectivement).

Plusieurs colorants ont été testés mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec des phthalocyanines modifiées du type pyridinoporpyrazine. De plus ces colorants ont montré une bonne capacité à s'adsorber sur une électrode de platine tout en conservant la même activité dans la réduction de CO_2 .

A la suite de ces essais, nous avons entrepris une étude fondamentale des mécanismes mis en jeu aussi bien en solution qu'à une interface électrode modifiée / électrolyte.

Dans un premier temps, l'étude photochimique des colorants n'a pas montré de réaction entre l'état triplet du photosensibilisateur et le dioxyde de carbone. Cependant nous avons mis en évidence la facilité de photoréduire ces molécules, ce qui nous ouvre une nouvelle voie de recherche, en liaison avec les conclusions de la partie photoélectrochimie.

En électrochimie, nous avons comparé les comportements du colorant en solution ou adsorbé sur l'électrode et vérifié son action catalytique dans la réduction du gaz carbonique. Dans les deux cas, les vagues de réduction sont proches de celles annoncées dans la littérature

mais peu réversibles. Des mesures de photocourant, par détection synchrone, sur les couches de colorant ont permis de conclure à la photosensibilité de l'espèce une fois réduite en plus de sa réactivité vis-à-vis de CO_2 . Cela explique que nous n'ayons pu observer de réaction entre l'état triplet du colorant et le gaz carbonique.

L'ensemble de ces résultats remet donc en cause le mécanisme initialement proposé où l'espèce qui devrait réagir avec CO_2 était l'état excité du colorant. Les photoréponses obtenues pour l'espèce réduite $\text{PcZnP}y^-$ nous amènent pourtant à supposer que l'étude pourra être reprise à partir de cette forme réduite du photosensibilisateur. Pour cela il faudra s'assurer que cette espèce présente un état triplet à longue durée de vie. Par ailleurs, l'étude photochimique ne sera permise que dans la mesure où nous parviendrons à stabiliser la forme réduite de la phthalocyanine en solution.

Une autre partie de nos travaux s'est intéressée à la description de l'interface électrode modifiée / électrolyte au moyen de la spectroscopie vibrationnelle par effet RAMAN. En effet, cette méthode s'adapte bien à une étude in situ pour laquelle nous pouvons observer l'influence d'un potentiel appliqué ou de divers complexants. De plus, dans ce domaine nous avons pu profiter de la compétence des chercheurs du LASIR ainsi que de la proximité des deux laboratoires.

Pour ce type de manipulation, les résultats obtenus dans d'autres laboratoires sont encore peu nombreux et s'intéressent plus spécialement à la réduction de l'oxygène; ces expériences nous ont servi de modèle. Dans notre cas, nous avons pu vérifier qu'il existait des modifications de structure de la couche de colorant dès l'application d'un potentiel aux bornes de l'électrode. Même si les résultats ne sont pas encore interprétés, la cellule et le système de mesure sont parfaitement opérationnels. Nous pourrions maintenant entreprendre des études de complexations et reprendre l'essai avec CO_2 sur une couche préparée totalement en l'absence d'air. D'autre part, nous rechercherons des milieux dans lesquels il sera possible d'atteindre la seconde vague de réduction de la phthalocyanine.

Par la suite, nous pourrions essayer d'effectuer la réduction de la phthalocyanine à l'aide d'électrons solvatés produits par radiolyse pulsée et d'étudier par photolyse éclair nanoseconde la réactivité des nouvelles espèces ainsi produites. De telles études seront entreprises prochainement au Radiation Laboratory de l'Université de Notre-Dame aux U.S.A..

Dans un avenir plus lointain, il faudrait réaliser l'étude des mécanismes de transferts électroniques entre l'électrode modifiée et le milieu extérieur. Des mesures d'impédances complexes pourraient apporter de précieux renseignements et nous pourrions notamment envisager de déterminer si un comportement semiconducteur de ces couches peut être détecté.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. J.R. BOLTON
Science, 202, 705 (1978)
2. B. VAN VLIERBERGE
Mémoire de DEA d'Energétique, Université de Valenciennes, Juin 1982
3. G. LEPOUTRE, M. DE BACKER
Coll. Int. Electr. Sol., Toulouse (France), 453 (1976)
4. F. LECLERCQ
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille 1980
5. F.X. SAUVAGE
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Lille 1983
6. A. FUJISHIMA, K. KOHAYAKAWA, K. HONDA
J. Electrochem. Soc. 122, 1487 (1975)
7. B.R. EGGINS, J. Mc. NEILL
J. Electroanal. Chem. 148, 17 (1983)
8. Th. LEHMANN
Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1974
9. KAISER, HEITZ
Ber. Buns. Gesell Phys. Chem. 77, 818 (1973)
10. J. FISCHER, Th. LEHMANN, E. HEITZ
J. Appl. Chem. 11, 743 (1981)
11. J.M. MAHER, N.J. COOPER
J. Am. Chem. Soc. 102, 7606 (1980)
12. E.N. SAL'NIKOVA, A.P. KHRUSHCH, M.L. KHIDEKEL
Izv. Akad. Nauk. SSSR, n°3, 698 (1977)

13. R.G. SADKOVA, E.N. SAL'NIKOVA, A.P. KHRUSHCH, M.L. KHIDEKEL,
A.E. SHILOV
Kinek. i kataliz 17, 1613 (1976)
14. P.G. RUSSEL, N. KOVAC, S. SRINIVASAN, M. STEINBERG
J. Electrochem. Soc. 124, 1329 (1977)
15. J. RYU, T.N. ANDERSEN, H. EYRING
J. Phys. Chem. 76, 3278 (1972)
16. W. PAIK, T.N. ANDERSEN, H. EYRING
Electrochim. Acta 14, 1217 (1969)
17. D.J. SCHIFFRIN
Disc. Farad. Soc. 56, 74 (1973)
18. P. VAN RYSSELBERGHE
J. Am. Chem. Soc. 68, 2047 (1946)
19. P. VAN RYSSELBERGHE, G.J. ALKIRE, J.M. Mc GEE
J. Am. Chem. Soc. 68, 2050 (1946)
20. J.C. GRESSIN, D. MICHELET, L. NADJO, J.M. SAVEANT
Nouv. J. de Chimie, 3, 545 (1979)
21. C. AMATORE, J.M. SAVEANT
J. Am. Chem. Soc. 103, 5021 (1981)
22. E. LAMY, L. NADJO, J.M. SAVEANT
J. Electroanal. Chem. 78, 403 (1977)
23. C. AMATORE, L. NADJO, J.M. SAVEANT
Nouv. J. de Chimie, 8, 565 (1984)

24. D.A. TYSSEE, J.H. WAGENKNECHT, M.M. BAIZER, J.L. CHRUMA
Tetrahed. Lett. 47, 4809 (1972)
25. L.V. HAYNES, D.T. SAWYER
Anal. Chem. 39, 332 (1967)
26. B. FISCHER, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc. 102, 7361 (1980)
27. A.W.B. AYLMER-KELLY, A. BEWICK, P.R. CANTRILL, A.M. TUXFORD
Disc. Farad. Soc. 56, 96 (1973)
28. S. KAPUSTA, N. HACKERMAN
J. Electrochem. Soc. 130, 607 (1983)
29. A. MONNIER, J. AUGUSTYNSKI, C. STALDER
J. Electroanal. Chem. 112, 383 (1980)
30. M. TEZUKA, T. YAJIMA, A. TSUCHIYA, Y. MATSUMOTO, Y. UCHIDA, M. HIDAI
J. Am. Chem. Soc. 104, 6834 (1982)
31. S. SLATER, J.H. WAGENKNECHT
J. Am. Chem. Soc. 106, 5367 (1984)
32. M. BELEY, J.P. COLLIN, R. RUPPERT, J.P. SAUVAGE
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1315 (1984)
33. J. HAWECKER, J.M. LEHN, R. ZIESSEL
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 328 (1984)
34. K. HIRATSUKA, K. TAKAHASHI, H. SASAKI, S. TOSHIMA
Chem. Lett., 1137 (1977)
35. B. ÅKERMARK, U. EKLUND-WESTLIN, P. BAECKSTRÖM, R. LÖF
Acta Chem. Scand. 34, 27 (1980)

36. J.M. LEHN, R. ZIESSEL
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 701 (1982)
37. J. HAWECKER, J.M. LEHN, R. ZIESSEL
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 536 (1983)
38. J. HAWECKER, J.M. LEHN, R. ZIESSEL
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 56 (1985)
39. B. AURIAN-BLAJENI, M. HALMANN, J. MANASSEN
Solar Energy Materials, 425 (1983)
40. B. AURIAN-BLAJENI, I. TANIGUCHI, J. O'M. BOCKRIS
J. Electroanal. Chem. 149, 291 (1983)
41. I. TANIGUCHI, B. AURIAN-BLAJENI, J. O'M. BOCKRIS
J. Electroanal. Chem. 157, 179 (1983)
42. M. ZAFRIR, M. ULMAN, Y. ZUCKERMAN, M. HALMANN
J. Electroanal. Chem. 159, 373 (1983)
43. I. TANIGUCHI, B. AURIAN-BLAJENI, J.O'M. BOCKRIS
J. Electroanal. Chem. 161, 385 (1984)
44. I. TANIGUCHI, B. AURIAN-BLAJENI, J.O'M. BOCKRIS
Electrochim. Acta 29, 923 (1984)
45. D.J. DARENSBOURG, R.A. KUDAROSKI
Adv. in Organometallic Chem. 22, 129 (1983)
46. R. ZIESSEL
Nouv. J. de Chimie, 7, 613 (1983)
47. F.H. MOSER, A.L. THOMAS
"Phthalocyanine Compounds", Am. Chem. Soc.
Monograph n°157, Washington, D.C. (1963)

- F.H. MOSER, A.L. THOMAS
"The Phthalocyanines" Vol.1 et 2, CRC Press, Florida 1983
48. A.B.P. LEVER
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 27 (1965)
49. G. BOOTH
"Pthalocyanines", The Chemistry of Synthetic Dyes,
Vol.5, Ch.4, K. Venkattaraman Ed., Acad. Press, New York, N.Y. 1971
50. H. VOLLMANN
"Phthalogen Dyestuffs", The Chemistry of Synthetic dyes, Vol.5, Ch.5
51. B.D. BEREZIN
"Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines",
John Wiley and Sons, Chichester, England 1981
52. C. HAMANN, H. WAGNER
Z. Anorg. Allgem. Chemie 373, 18 (1970)
53. C.J. BROWN
J. Chem. Soc. A, 2488 (1968)
54. B.F. HOSKINS, S.A. MASON, J.C.B. WHITE
J. Chem. Soc. D, 554 (1969)
55. S. BASU
Indian J. Phys. Proc. Indian Assoc. Cultiv. Sci. 28, 511 (1954)
56. A. HENRIKSSON, M. SUNDBOM
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 27, 213 (1972)
57. A. HENRIKSSON, B. ROOS, M. SUNDBOM
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 27, 303 (1972)
58. A.J. Mc HUGH, M. GOUTERMAN, C. WEISS
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 24, 346 (1972)

59. A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 25, 62 (1972)
60. A.M. SCHAFFER, M. GOUTERMAN, E.R. DAVIDSON
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 30, 9 (1973)
61. R. TAUBE
Z. Chem. 6, 8 (1966)
62. S.C. MATHUR, J. SINGH
Int. J. Quant. Chem. 6, 747 (1972)
63. E.A. LUK'YANETS, M.G. GAL'PERN
Zh. Obshch. Khim. 39, 2536 (1969)
64. G.P. ANDERSON, C. WARD
Ashland Oil, Inc., Brevet Allemand 2,462, 576 1977
65. M. DE BACKER, M.C. RICHOUX, F. LECLERCQ, G. LEPOUTRE
Revue Phys. Appl. 15, 529 (1980)
- 66.a.F.X. SAUVAGE, M. DE BACKER, G. LEPOUTRE, B. VAN VLIERBERGE
J. de Chim. Phys. 81, 77 (1984)
- b. A.I. KRASNA
Photochem. Photobiol. 29, 267 (1979)
- c. A. HARRIMAN, G. PORTER, M.C. RICHOUX
J. Chem. Soc., Farad. Trans. II 77, 833 (1981)
- d. K. KALYANASUNDARAM, M. GRÄTZEL
Helv. Chim. Acta 63, 478 (1980)
- e. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE
Nouv. J. de Chimie 1, 449 (1977)

67. A. DEMORTIER, M. DE BACKER, G. LEPOUTRE
Nouv. J. de Chimie 7, 421 (1983)
68. A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, P. KELLER, H. KAGAN
Nouv. J. de Chimie 2, 547 (1978)
69. M. KIRCH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE
Helv. Chem. Acta 62, 1345 (1979)
70. J. KIWI, M. GRÄTZEL
J. Am. Chem. Soc. 101, 7214 (1979)
71. S.J. TAUSTER, S.C. FUNG, R.L. GARTEN
J. Am. Chem. Soc. 100, 170 (1978)
72. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL
Nouv. J. de Chimie 5, 291 (1981)
73. W.M. GRANT
Anal. Chem. 20, 267 (1948)
74. E. SAWICKI, T.R. HAUSER, S. Mc PHERSON
Anal. Chem. 34, 1460 (1962)
75. M. QURESHI, W. HUSAIN, J.P. RAWAT
Anal. Chem. 35, 1592 (1963)
76. J.V. BURAKEVIC, J.O'NEILL
Anal. Chim. Acta 54, 528 (1971)
77. A.A. USVYATOV, V.T. SOLOMATIN
Zavod. Lab. 36, 154 (1970)
78. W.R. WHITE, J.A. LEENHEER
J. Chromatog. Science 13, 386 (1975)

79. R.G. DICKINSON, N.W. JACOBSEN
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1719 (1970)

80. N.W. JACOBSEN, R.G. DICKINSON
Anal. Chem. 46, 298 (1974)

81. C.E. BRICKER, W.A. VAIL
Anal. Chem. 22, 720 (1950)

82. P.K. JAISWAL, K.L. YADAVA
J. Indian Chem. Soc. 56, 425 (1979)

83. T. DUMAS
J. of Chromato. 200, 206 (1980)

84. Techniques de l'Ingénieur
"Mesures et Contrôle" P.1485, P.1486

85. A. HARRIMAN, G. PORTER, M.C. RICHOUX
J. Chem. Soc., Farad. Trans.II 77, 1175 (1981)

86. G.M. BARROW
"Introduction to Molecular Spectroscopy"
Mc. Graw-Hill, New York 1962

87. J.G. CALVERT, J.N. PITTS
"Photochemistry"
John Wiley and Sons, New York 1966

88. 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 1974

89. N.J. TURRO
"Modern Molecular Photochemistry"
Benjamin - Cummings, Californie 1978

90. G. PORTER, M.A. WEST
"Techniques of Chemistry", Vol.VI, Ch.X
A. Weissberger éd., John Wiley and Sons, New York 1974
91. M. DE BACKER, F.X. SAUVAGE, A. DEMORTIER, B. VAN VLIERBERGE,
G. LEPOUTRE
C.R. Acad. Sc. Paris 299, 1035 (1984)
92. J.L. DYE, V.A. NICELY
J. Chem. Ed. 48, 443 (1971)
93. N.E. SHANK, L.M. DORFMAN
J. Chem. Phys. 52, 4441 (1970)
94. W.F. KOSONOCKY, J.E. HARRISSON, R. STANDER
J. Chem. Phys. 43, 831 (1965)
95. J.G. VILLAR, L. LINDQVIST
C.R. Acad. Sc. 264 (1967)
96. J. Mc VIE, R.S. SINCLAIR, T.G. TRUSCOTT
J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 74, 1870 (1970)
97. V.E. PYATOSIN, M.P. TSVIRKO
J. Appl. Spectrosc. 33, 869 (1980)
98. P. JACQUES, A.M. BRAUN
Helv. Chim. Acta 64, 1800 (1981)
99. K.E. RIECKHOFF, E.R. MENZEL, E.M. VOIGT
Phys. Rev. Lett. 28, 261 (1972)
100. T.S. HUANG, K.E. RIECKHOFF, E.M. VOIGT
Can. J. Chem. 54, 633 (1975)
101. J.H. BRANNON, D. MAGDE
J. Am. Chem. Soc. 102, 62 (1980)

102. R. KUGEL, A. SVIRMICKAS, J.J. KATZ, J.C. HINDMAN
Opt. Commun. 23, 189 (1977)
103. M.P. TSVIRKO, V.V. SAPUNOV, K.N. SOLONEV
Opt. Spectrosc. 34, 635 (1973)
104. L.S. DEGTYAREV, E.Y. SKURIDIN, E.I. KAPINUS
Teor. Eksp. Khim. 16, 397 (1980)
105. E.I. KAPINUS, V.P. STARYI, I.I. DILUNG
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 251, 1429 (1980)
106. E.I. KAPINUS, V.P. STARYI, I.I. DILUNG
Teor. Eksp. Khim. 17, 100 (1981)
107. A.V. BUTENIN, B.Y. KOGAN, E.A. LUKYANETS, L.I. MOLCHANOVA
Opt. Spectrosc. 37, 696 (1974)
108. T. OHNO, S. KATO, N.N. LICHTIN
Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2753 (1982)
109. T. OHNO, S. KATO, A. YAMADA, T. TANNO
J. Phys. Chem. 87, 775 (1983)
110. T. OHNO, S. KATO
J. Phys. Chem. 88, 1670 (1984)
111. H. OHTANI, T. KOBAYASHI, T. OHNO, S. KATO, T. TANNO, A. YAMADA
J. Phys. Chem. 88, 4431 (1984)
112. A.N. SIDOROV
J. Struct. Chem. 14, 229 (1973)
113. F.X. SAUVAGE, M. DE BACKER, P. JACQUOT, B. VAN VLIERBERGE
Book of Abstracts INTERSOL 85, 23-29 Juin 1985, Montréal, CANADA
Article à paraître dans Solar Energy, voir en annexe

114. K. KANETO, K. YOSHINO, Y. INUISHI
Chem. Phys. Lett. 40, 505 (1976)
115. K. KANETO, J. YAMAMOTO, K. YOSHINO, Y. INUISHI
J. Chem. Phys. 67, 1807 (1977)
116. R.I. PERSONOV, E.I. AL'SHITS
Chem. Phys. Lett. 33, 85 (1975)
117. J. HALA
Czech. J. Phys. 27, 1178 (1977)
118. E.R. MENZEL, J.H. SHARP
J. Chem. Phys. 66, 67 (1977)
119. G.P. GURINOVICH, E.I. ZEN'KEVICH, E.I. SAGUN
Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser.Fiz. 44, 693 (1980)
120. E.R. MENZEL, Z.D. POPOVIC
Chem. Phys. Lett. 55, 177 (1978)
121. G.P. GURINOVICH, E.I. ZEN'KEVICH, E.I. SAGUN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 24, 315 (1980)
122. L.D. ROLLMANN
Ph.D. Dissertation, University of Kansas (1967)
123. L.D. ROLLMANN, R.T. IWAMOTO
J. Am. Chem. Soc. 90, 1455 (1968)
124. F. BECK
Ber. Buns. Gesell. 77, 353 (1973)
125. D.W. CLACK, N.S. HUSH, I.S. WOOSLEY
Inorg. Chim. Acta 19, 129 (1976)

126. C.Y. LI, D.H. CHIN
Anal. Lett. 8, 291 (1975)
- 127.a. A.J. BARD, L.R. FAULKNER
"Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications"
John Wiley and Sons, New York (1980)
"Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications"
Masson, Paris (1983)
(voir notamment le chapitre 11 et les références citées)
- b. J.M. SAVEANT
Acc. Chem. Res. 13, 323 (1980)
128. D. MARTIN, H.G. HAUTHAL
"Dimethyl Sulphoxide"
Van Nostrand Reinhold, Wokingham (1975)
129. B.J. PIERSMA, T.B. WARNER, S. SCHULDINER
J. Electrochem. Soc. 113, 841 (1966)
130. M. DE BACKER, A. DEMORTIER, F.X. SAUVAGE, B. VAN VLIERBERGE
Book of Abstracts of the Fifth International Conference on
Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy
26-31 Août 1984, Osaka, pp. 353-354
- 131.a. J.G. VILLAR
C.R. Acad. Sci. Paris 275, 595 (1972)
- b. S.C. DAHLBERG, M.E. MUSSER
J. Chem. Phys. 70, 5021 (1979)
132. C. ERCOLANI, F. MONACELLI, G. PENNESI, G. ROSSI, E. ANTONINI,
P. ASCENZI, M. BRUNORI
J. Chem. Soc. Dalton, 1120 (1981)
133. W. HANKE, D. GUTSCHICK
Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 201 (1969)
- 134.a. B. STYMNE, F.X. SAUVAGE, G. WETTERMARK
Spectrochim. Acta 35, 1195 (1979)
Spectrochim. Acta 36, 397 (1980)

- b. F.X. SAUVAGE, M. DE BACKER, B. STYMNE
Spectrochim. Acta 38, 281 (1982)
Spectrochim. Acta 38, 803 (1982)
135. C.A. MELENDRES, V.A. MARONI
J. Ram. Spectrosc. 15, 319 (1984)
136. S. SUNDER, H.J. BERNSTEIN
Can. J. Chem. 52, 2851 (1974)
137. S. SUNDER, R. MENDELSON, H.J. BERNSTEIN
J. Chem. Phys. 63, 573 (1975)
138. T. KITAGAWA, H. OGOSHI, E. WATANABE, Z. YOSHIDA
J. Phys. Chem. 79, 2629 (1975)
139. T. KITAGAWA, M. ABE, Y. KYOGOKU, M. OGOSHI, E. WATANABE, Z. YOSIDA
J. Phys. Chem. 80, 1181 (1976)
- 140.a. L.D. SPAULDING, C.C. CHANG, N.T. YU, R.H. FELTON
J. Am. Chem. Soc. 97, 2517 (1975)
- b. J.A. HOFMANN, D.F. BOCIAN
J. Phys. Chem. 88, 1472 (1984)
141. W. KALZ, H. HOMBORG
Z. Naturforsch. 38, 470 (1983)
- 142.a. T.H. HUANG, K.E. RIECKHOFF, E.M. VOIGT
Can. J. Chem. 56, 976 (1978)
Chem. Phys. 36, 423 (1979)
- b. M. PAWLIKOWSKI, M.Z. ZGIERSKI
Chem. Phys. Lett. 74, 327 (1980)
143. L. GRIFFITHS, B.P. STRAUGHAN, D.J. GARDINER
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1193 (1983)

144. I.V. ALEKSANDROV, Y.S. BOBOVICH, V.G. MASLOV, A.N. SIDOROV
Opt. Spectrosc. 37, 265 (1974)
145. A.N. SIDOROV
Opt. Spectrosc. 40, 280 (1976)
146. H. YAMAGUCHI, A. SOETA, H. TOEDA, K. ITOH
J. Electroanal. Chem. 159, 347 (1983)
147. H. SUJIMOTO, T. HIGASHI, M. MORI
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 622 (1983)
148. G.C. SCHATZ
Acc. Chem. Res. 17, 370 (1984)
149. M. MOSKOVITS
J. Chem. Phys. 69, 4159 (1978)
150. M. KERKER
Acc. Chem. Res. 17, 271 (1984)
- 151.a. R. AROCA, R.O. LOUTFY
J. Ram. Spectrosc. 12, 262 (1982)
- b. R. AROCA, D.P. DI LELLA, R.O. LOUTFY
J. Phys. Chem. Solids 43, 707 (1982)
152. M.W. HOWARD, R.P. COONEY, A.J. Mc QUILLAN
J. Ram. Spectrosc. 9, 273 (1980)
153. P.C. LEE, D. MEISEL
J. Phys. Chem. 86, 3391 (1982)
154. J.A. NIMMO, D.H. BROWN, W.E. SMITH
Chem. Phys. Lett. 92, 212 (1982)
155. C.A. MELENDRES
J. Phys. Chem. 84, 1936 (1984)

156. R. KÖTZ, E. YEAGER
J. Electroanal. Chem. 113, 113 (1980)
157. B. SIMIC-GLAVASKI, S. ZECEVIC, E. YEAGER
J. Electroanal. Chem. 150, 469 (1983)
J. Phys. Chem. 87, 4555 (1983)
158. C.A. MELENDRES, F.A. CAFASSO
J. Electrochem. Soc. 128, 755 (1981)
159. C.A. MELENDRES, C.B. RIOS, X. FENG, R. Mc MASTERS
J. Phys. Chem. 87, 3526 (1983)
- 160.a. M. ITABASHI, K. KATO, K. ITOH
Chem. Phys. Lett. 97, 528 (1983)
- b. L.A. SANCHEZ, T.G. SPIRO
J. Phys. Chem. 89, 763 (1985)
161. A. REGIS, J. CORSET
J. Chim. Phys. 78, 687 (1981)

·ANNEXES

ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DE VIOLOGENES PAR LA PHTHALOCYANINE DE ZINC

par F.X. SAUVAGE, M. DE BACKER, G. LEPOUTRE, A. DEMORTIER et B. VAN VLIERBERGE

Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces C.N.R.S. L.A. 253, 13, rue de Toul, 59046 Lille Cédex

(Reçu le 7.2.83, accepté le 16.1.84)

RESUME

Nous avons étudié l'effet des interactions électrostatiques entre un colorant et un accepteur d'électrons sur la réaction de transfert de charge induite photochimiquement. Le colorant étudié est la phthalocyanine de zinc solubilisée dans l'eau par tétrasulfonation ou par incorporation dans des micelles anioniques ou cationiques, ou encore solubilisée dans le DMSO. Les accepteurs étudiés sont le méthylviologène, le propylviologène sulfonate et la 1,4 benzoquinone. Nous montrons que le critère pour obtenir une séparation de charges efficace conduisant à des produits stables est que les produits de la réaction se repoussent électrostatiquement.

ABSTRACT

We have studied the effect of the electrostatic interactions between a dye and an electron acceptor upon the charge transfer reaction induced photochemically. The dye is zinc phthalocyanine, solubilized in water by tetrasulfonation or by incorporation into cationic or anionic micelles, or solubilized in DMSO. The acceptors used are methylviologen, propylviologen sulfonate and 1,4 benzoquinone. We show that the criterion to obtain an efficient charge separation leading to stable products is that the reaction products must have a mutual electrostatic repulsive behavior.

Introduction

Un colorant excité par de la lumière visible peut photoréduire l'eau à l'aide d'un accepteur relais d'électrons. Le système le plus utilisé est celui dit à "trois composants" constitué d'un photosensibilisateur, d'un accepteur et d'un réducteur faible consommé de manière irréversible. La réaction qui a été la plus étudiée est celle de production d'hydrogène moléculaire à partir de l'eau (1-3). Les sensibilisateurs les plus employés ont été le ruthénium (II) tris-bipyridyl (3-8), la chlorophylle (9), les porphyrines (10-19) et les phthalocyanines (20-28). Dans les deux derniers cas, l'ion central joue un rôle important et la plupart des travaux ont été réalisés avec des porphyrines ou des phthalocyanines de zinc. L'accepteur relais est en général le méthylviologène (MV^{2+} , dichlorure de N, N' diméthyl, 4,4' bipyridinium). Sa forme réduite, colorée, est capable de réduire le proton ($pH < 7$) en présence d'un catalyseur tel que le platine colloïdal (29-35). La régénération du colorant peut être effectuée par une variété de réducteurs (36) ou par voie électrochimique (37).

De nombreux travaux ont montré que l'obtention d'espèces réduites stables était liée aux interactions électrostatiques entre porphyrines et accepteurs. L'efficacité du transfert électronique et la stabilité des produits dépend de la nature de ces interactions (10-13, 38-40).

Certains travaux sur la phthalocyanine de zinc (ZnPhc) en solution dans l'eau semblaient montrer que le comportement de ce colorant était différent de celui des porphyrines correspondantes. Une réduction efficace du méthylviologène était obtenue dans des cas où les interactions électrostatiques auraient dû l'empêcher (21). On postulait donc des mécanismes de transfert de charge différents.

La présente étude utilise ZnPhc, tétrasulfonée ou en solution micellaire comme photosensibilisateur. Ce colorant absorbe dans la partie rouge du spectre visible ($\lambda_{max} = 668 \text{ nm}$). Nous rappelons d'abord qu'un soin particulier doit être apporté au choix du réducteur uti-

lisé comme donneur sacrificiel. Si celui-ci est trop puissant, il pourra réduire partiellement le méthylviologène à l'obscurité. C'est le cas de la cystéine qui a été utilisée dans toutes les études précédentes des phthalocyanines. Il est ensuite montré que les interactions électrostatiques affectent le transfert électronique de la même manière dans le cas de la phthalocyanine de zinc que dans le cas des porphyrines.

Partie expérimentale

Les études par photolyse éclair ont été réalisées sur un appareil ayant une énergie maximale de 1000 Joules. De manière courante, des décharges de 250 Joules étaient utilisées et, dans ces conditions, l'éclair produit avait un temps de montée de $0.4 \mu s$ et une largeur à mi-hauteur de $4 \mu s$. Les lampes à décharge étaient des tubes de quartz, remplis d'air sous pression réduite (40 torr). Des filtres de verre ordinaire, ainsi que des filtres rouges étaient placés entre les lampes et la cellule de photolyse de manière à n'irradier la solution qu'avec de la lumière de longueur d'onde supérieure à 600 nm.

Le dispositif de détection était composé d'une lampe quartz-halogène de 150W sous 24 V et d'un monochromateur Jobin Yvon (H-20) dont la résolution est meilleure que 2 nm. Le détecteur était un photo-multiplificateur Hamamatsu (R928). La base du photomultiplificateur était câblée pour la détection rapide (41). L'acquisition des données se faisait grâce à un enregistreur de signaux transitoires Biomation (M805). Le signal était alors transféré à un calculeur Hewlett-Packard (HP9825).

Afin d'éviter des 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 par la reproductibilité excellente des impulsions lumineuses. Pour toutes les solutions étudiées, le spectre transitoire a été tracé de 10 nm en 10 nm entre 350 et 700 nm. La valeur de l'absorbance immédiatement après

l'impulsion lumineuse a été obtenue par extrapolation de la courbe $\Delta A = f(t)$ à $t = 0$ (Fig. 1).

Les mesures de fluorescence ont été réalisées sur un spectrofluorimètre Jobin Yvon (JY3D) équipé d'un détecteur sensible dans le rouge. La longueur d'onde d'excitation était de 610 nm.

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 pour vérifier si le colorant s'était dégradé ou si de nouvelles espèces s'étaient formées.

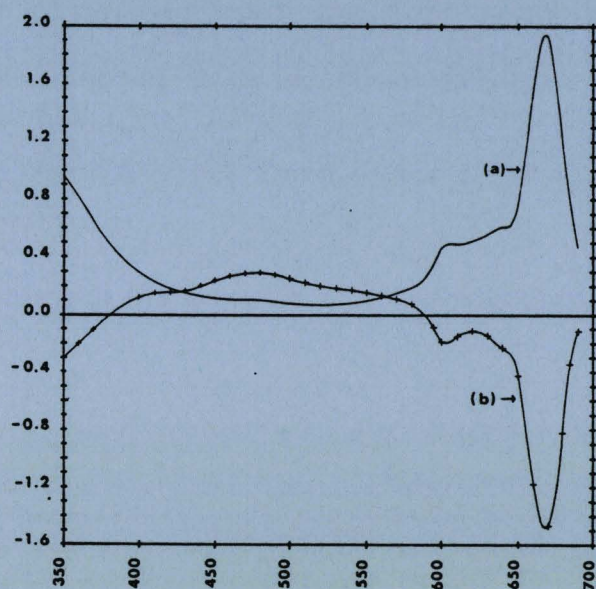


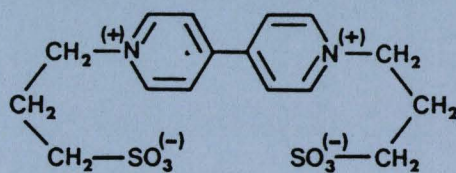
Fig. 1. — ZnPhcTS⁴⁻ à pH = 7
(a : —) spectre d'absorption S-S
(b : +++) spectre différence d'absorption T-T

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 dégazées en pompant sur la solution gelée jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à 10^{-5} torr. Des solutions non dégazées ont été 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.

La phthalocyanine de zinc tétrasulfonée (ZnPhcTS⁴⁻) a été préparée d'après la méthode décrite par Rollman et Iwamoto (42). Les solutions micellaires ont été préparées à partir de phthalocyanine de zinc Eastman Kodak 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, ont été utilisés directement. Le méthylviologène (MV²⁺, Aldrich), le sel de sodium de l'acide éthylène diamino tétracétique (EDTA, Prolabo), la 1,4 benzoquinone (BQ, Merck) et le chlorure de potassium (Merck) ont également été utilisés directement. L'eau utilisée était

purifiée par passage sur un système Millipore (Milli-Q). Le platine colloïdal a été préparé par irradiation d'une solution d'acide chloroplatinique contenant quelques pour cent d'alcool polyvinylique (PVA) (43,44).

Un viologène modifié, le propylviologène sulfonate (PVS^o) ou 4,4' bis N-sulfonato propyl pyridinium a été préparé selon un mode opératoire dérivé de la méthode décrite par Wolfbeis (45): une quantité stoechiométrique de 4,4' bipyridyl et de propane sulfone 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-propano sulfonate de 4,4' bipyridinium. Ce produit est alors chauffé pendant 10 heures à 110°C dans un excès de propane sulfone. Le produit formé est lavé à l'acétone, puis dissous 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 et par analyse centésimale.

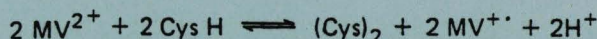


Résultats et discussions

1. Réduction du méthylviologène par la cystéine

Tous les travaux où le méthylviologène a été photo-réduit par la phthalocyanine de zinc en milieu aqueux ont utilisé la cystéine comme donneur (21,22,28).

Nous avons observé la production à l'obscurité de méthyl-viologène réduit (MV^{•+}) à pH 7 dans des solutions contenant de la cystéine (Cys H) et une phthalocyanine. Ceci peut s'expliquer simplement en considérant l'équilibre:

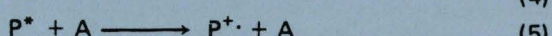
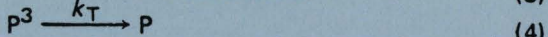
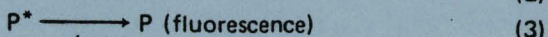
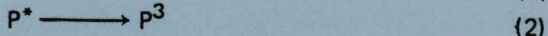
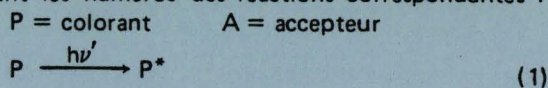


dont la constante $K = 2.15 \times 10^{-17}$ peut être calculée en utilisant les potentiels standards de Cys H ($E_0' = -0.33$ V à pH 7) et de MV²⁺ ($E_0 = -0.42$ V indépendant du pH).

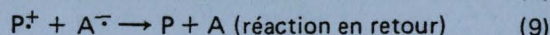
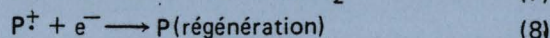
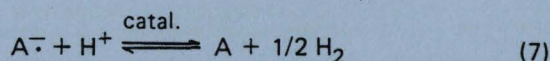
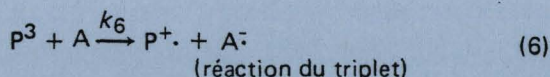
Dans les conditions de travail reportées dans la littérature $[\text{MV}^{2+}] = 0.01$ M, $[\text{Cys H}] = 0.1$ M à pH 7, il est aisé de calculer qu'une concentration stationnaire de MV^{•+} de $1.62 \cdot 10^{-3}$ M doit être obtenue à l'équilibre thermodynamique. Cette quantité est suffisante pour obtenir une coloration bleue de la solution. En raison de nos observations et des résultats du calcul thermodynamique, nous avons évité la cystéine comme donneur d'électrons.

2. Interactions électrostatiques

Nous ferons référence au schéma réactionnel suivant, en citant les numéros des réactions correspondantes:



(suppression de la fluorescence)



2.1. Cas d'une attraction électrostatique entre le colorant et l'accepteur à l'état fondamental (Zn Phc TS⁴⁻ et MV²⁺; ZnPhc en micelles anioniques et MV²⁺)

La forte attraction entre ZnPhc TS⁴⁻ et MV²⁺ se traduit par une suppression ("quenching") très efficace de la fluorescence du colorant (réaction 5, $k_{SV} = 3.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). La concurrence entre les réactions 5 et 2 fait aussi que l'on perd le signal dû au triplet quand la concentration en accepteur atteint $2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Aux concentrations inférieures en accepteur le triplet disparaît avec une cinétique du premier ordre (réaction 4, $k_T = 4.0 \times 10^3 \pm 0.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) et l'aspect du spectre différence d'absorption, obtenu après l'éclair, est indépendant du temps et de la concentration en MV²⁺.

L'attraction colorant - accepteur est plus faible dans le cas de Zn Phc en micelles anioniques de SDS. La constante de Stern - Volmer est 100 fois plus faible que précédemment. Il est alors possible de mesurer les cinétiques de disparition du triplet pour des concentrations d'accepteur beaucoup plus élevées. Pour quatre concentrations en MV²⁺ comprises entre 2×10^{-4} et 10^{-2} M , en utilisant comme donneur l'EDTA 0.1 M à pH 4.8, le spectre transitoire est celui du triplet. La constante de vitesse observée pour la décroissance du triplet est fonction linéaire de la concentration en MV²⁺. On peut décrire ce résultat par la concurrence entre les réactions 4 et 6, avec

$$k_{\text{obs}} = k_T + k_6 [\text{MV}^{2+}]$$

On trouve alors $k_6 = 8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_T = 5.4 \times 10^3 \pm 0.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

Cette valeur de k_T est légèrement supérieure à la précédente. Mais il s'agit dans le premier cas d'une phthalocyanine sulfonée en solution, dans le second cas, d'une phthalocyanine non sulfonée et en micelles.

Ce type de loi cinétique est surprenant pour des solutions micellaires pour lesquelles on observe souvent une cinétique qui met en jeu une distribution des réactifs autour de la micelle (46).

L'absence de produits stables pour la réaction 6 ne peut s'expliquer que par une recombinaison très rapide de ces produits selon la réaction 9. Cette recombinaison rapide était attendue, puisque les produits s'attirent électrostatiquement, aussi bien que les réactifs (47). Il existe cependant une évidence de formation transitoire de MV⁺. L'addition de platine colloïdal à la solution de Zn Phc TS⁴⁻ éclairée a permis un dégagement d'hydrogène (réaction 7). Ce dégagement ne peut s'expliquer que par la présence de MV⁺ avec une réaction 7 devenue très rapide (37).

2.2. Cas d'une répulsion électrostatique entre le colorant et l'accepteur à l'état fondamental (Zn Phc en micelles cationiques et MV²⁺).

Il y a répulsion électrostatique entre MV²⁺ et Zn Phc mis en solution dans des micelles cationiques de CTAB. Loin de supprimer la fluorescence, l'addition de MV²⁺ à une solution micellaire cationique de Zn Phc accroît le rendement de fluorescence (réaction 3). L'addition d'EDTA a le même effet. Ces deux additions accroissent

aussi la durée de vie du triplet (réaction 4) avec CTAB et Zn Phc seuls: $k_T = 2.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; en ajoutant EDTA 0.1 M, $k_T = 1.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; avec EDTA 0.1 M et MV²⁺ 0.01 M, $k_T = 0.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Des effets du même ordre sont observés si l'on ajoute un sel tel que KCl à une solution micellaire de Zn Phc dans CTAB. Il semble que l'addition de sel modifie la structure de la micelle (48) ce qui influence le temps de vie du triplet. La dernière valeur citée ci-dessus: $k_T = 8.10^3 \text{ s}^{-1}$ est d'ailleurs proche de celle qui a été trouvée avec des mêmes réactifs, mais en micelles anioniques: $k_T = 5.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

L'accroissement du rendement de fluorescence par addition de MV²⁺ exclut la réaction 5. La cinétique de premier ordre pour la décroissance du triplet exclut la réaction 6. Nous pouvons conclure que la répulsion électrostatique empêche la réduction du méthylviologène par la phthalocyanine excitée

2.3. Cas où il n'existe pas d'interactions électrostatiques entre le colorant et l'accepteur à l'état fondamental

Nous avons choisi des cas où les produits des réactions 5 ou 6 ont des charges de même signe et se repoussent.

- Zn Phc en micelles anioniques et benzoquinone

L'accepteur n'est pas chargé. Sa forme réduite BQ⁻ est repoussée par la micelle. L'éclairage fait apparaître des espèces à longue durée de vie. La figure 2 montre les spectres transitoires obtenus (α), immédiatement après l'éclair, absorption triplet - triplet (réaction 2); (β), 2 ms plus tard, absorption de BQ⁻ (pic a) et ZnPhc⁺ (pic b). Une concentration en BQ de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ fait déjà apparaître ces espèces.

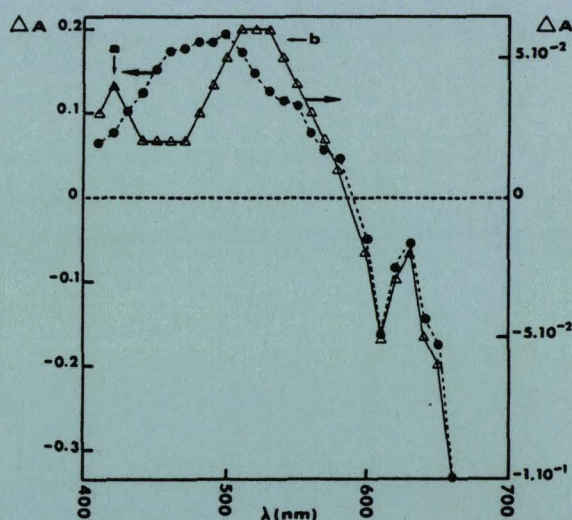


Fig. 2. - Spectre différence d'absorption transitoire T-T de Zn Phc en micelles anioniques de SDS en présence de 1,4 benzoquinone.

(α) (-----) au début de l'enregistrement
(β) (————) à la fin de l'enregistrement

- Zn Phc en solution dans le DMSO et MV²⁺

Le colorant n'est pas chargé. Les produits Zn Phc⁺ et MV⁺ se repoussent électrostatiquement. Une étude similaire a déjà été publiée (20). La photolyse éclair peut apporter des informations complémentaires.

L'éclairage de solution de Zn Phc seul dans le DMSO donne des espèces transitoires à longue durée de vie ($\tau \sim 300 \mu\text{s}$). Leur décroissance ne suit pas exactement une cinétique de premier ordre. En présence de MV^{2+} , de nouvelles espèces transitoires apparaissent. Le spectre transitoire présente deux nouvelles bandes caractéristiques de $\text{MV}^{+ \cdot}$ et $\text{Zn Phc}^{+ \cdot}$. L'addition d'un réducteur faible comme l'acide ascorbique recycle le colorant oxydé (réaction 8) et stabilise le radical viologène formé. Cet effet est décrit sur la figure 3 : à 400 nm il y a stabilisation de l'absorption résiduelle de $\text{MV}^{+ \cdot}$; à 500 nm l'absorbance résiduelle due à $\text{Zn Phc}^{+ \cdot}$ tend vers zéro en présence d'acide ascorbique.

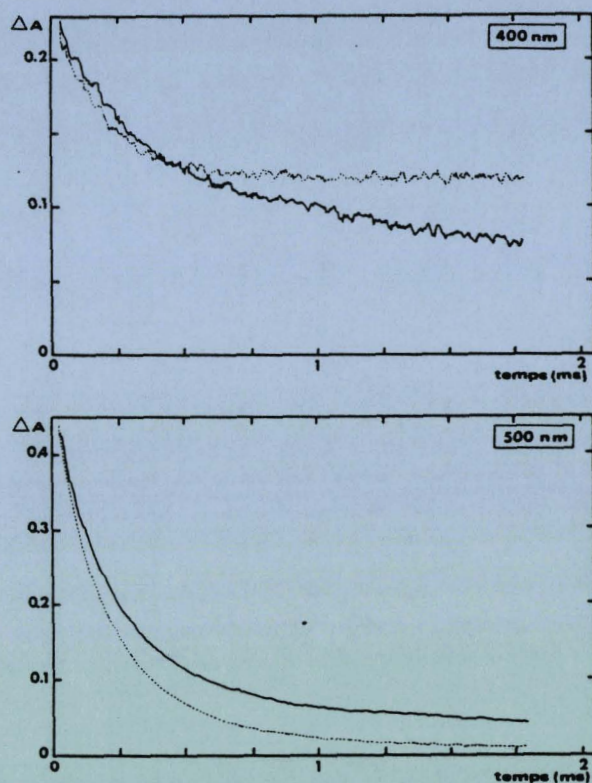


Fig. 3. - Courbes de disparition d'absorption transitoire pour le système Zn Phc/MV (2+) dans le DMSO.

(a) à 400 nm et (b) à 500 nm. Pour chaque figure, (—) courbe initiale et (---) courbe obtenue après addition d'acide ascorbique.

- Zn Phc TS^{4-} et PVS° dans l'eau

L'accepteur n'est pas chargé. Les produits Zn Phc TS^{3-} et PVS° se repoussent. Nous avons montré précédemment (49) que ce système permet d'obtenir une séparation de charges efficace et de longue durée par la réaction 6, avec régénération par TEOA. L'effet de PVS° sur le rendement de fluorescence de Zn Phc TS^{4-} est faible, ce qui permet de conclure que la réaction se fait à partir de l'état triplet. Il n'a pas été possible de mesurer les cinétiques de transfert d'énergie par photolyse éclair. En effet il faut utiliser des concentrations de PVS° de l'ordre de 10^{-3} M pour espérer détecter

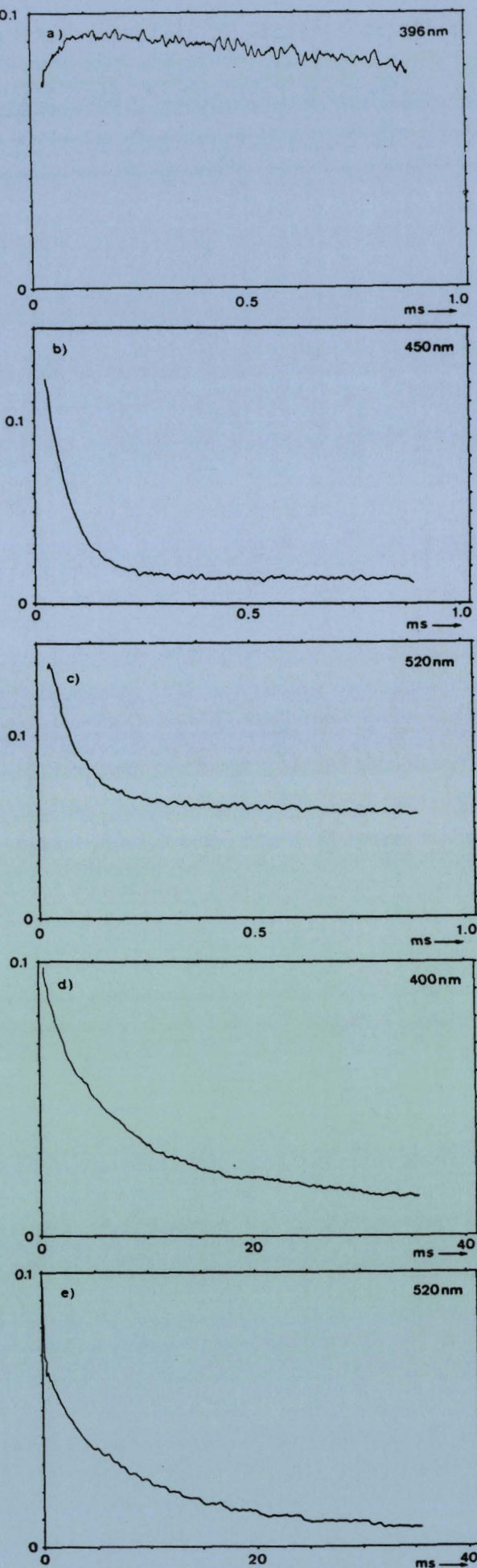


Fig. 4. - Courbes de disparition d'absorption transitoire pour le système Zn Phc (en micelles de SDS)/ PVS° dans l'eau en présence de TEOA à pH 7 à diverses longueurs d'onde et à deux échelles de temps

(a) 390 nm, b) 450 nm, c) 520 nm, d) 400 nm, e) 520 nm

des effets sur les courbes de décroissance de l'absorption du triplet. De telles concentrations provoquent la forme d'agrégats non photosensibles.

— Zn Phc en micelles anioniques de SDS et PVS^o

Le cas est analogue au précédent mais on évite les risques d'agrégation du colorant. Nous éclairons une solution de Zn Phc en micelles anioniques contenant PVS^o 10⁻³ M et TEOA 10⁻² M.

La figure 4 montre les variations d'absorbance à diverses longueurs d'onde. La courbe 4a, à 396 nm correspond à l'apparition du radical PVS^{o-}, la courbe 4b, à 450 nm, correspond à la disparition du triplet de la phthalocyanine, la courbe 4c, à 520 nm, est un mélange des absorptions dues au triplet et à Zn Phc⁺. Aux temps longs, le triplet a eu le temps de disparaître et les spectres résiduels sont ceux de PVS^{o-} et Zn Phc⁺ : la figure 5 montre les absorbances différentielles mesurées directement sur les courbes expérimentales : à 40 μs après l'éclair, le triplet prédomine ; à 875 μs les produits prédominent.

Des mesures réalisées sur une base de temps plus longue (Fig. 4d et 4e) permettent de suivre la réaction en retour (réaction 9). Les courbes de décroissance

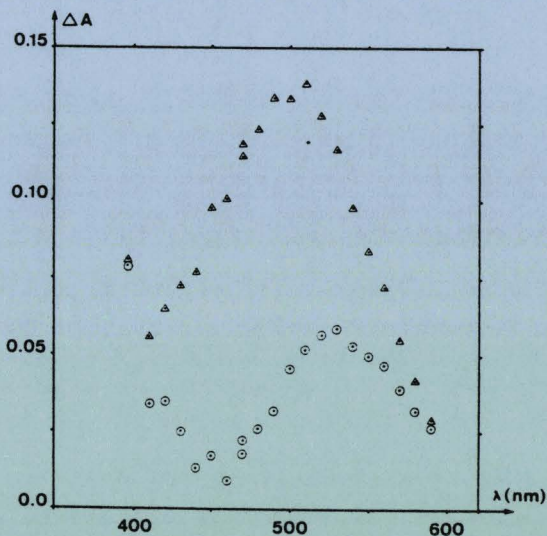


Fig. 5. — Spectres d'absorption transitoire de Zn Phc (SDS)/PVS^o/TEOA

Δ : 40 μs après l'éclair
○ : 875 μs après l'éclair

mesurées à 520 nm pour Zn Phc⁺ peuvent être décrites par une cinétique du second ordre de constante $k_9 = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le retour est lent mais efficace. Un éclairage continu de la solution n'accumule pas de PVS^{o-}. Après plusieurs heures le spectre d'absorption reproduit le spectre initial. Il est clair que TEOA n'a pas régénéré le colorant selon une réaction 8. Mais les espèces transitoires de longue durée ont bien été obtenues.

Note : Des essais réalisés avec Zn Phc en micelles cationiques, les autres conditions étant identiques aux précédentes, ne montrent pas d'espèces transitoires. Ce résultat est cohérent avec celui du cas 2.2.

Conclusion

Nous avons mis en évidence les effets des interactions électrostatiques entre phthalocyanines et accepteurs, et entre les produits de leur photoréaction. Ces effets sont tout à fait normaux : des attractions électrostatiques entraînent des réactions rapides, des répulsions entraînent des réactions lentes, l'absence d'interactions entraîne des vitesses moyennes. Ceci est cohérent avec tout ce qui avait été déjà trouvé pour les porphyrines.

En particulier, pour obtenir la photoréduction de l'accepteur avec espèces transitoires de longue durée, il faut que le colorant et l'accepteur ne s'attirent pas et que les produits transitoires de la photoréaction se repoussent. Les charges peuvent être portées par des micelles.

Une autre étude, purement électrochimique, sera publiée prochainement à propos de la réaction 7 dont il n'a été fait usage qu'accessoirement dans le présent travail.

Remerciements

Une partie de l'appareil de photolyse éclair (banc de condensateurs, alimentation HT, générateur d'impulsions de déclenchement, tubes à décharge, unité de commande/contrôle et système de sécurité) nous a été prêtée par l'Institutionen för Fysikalisk Kemi, KTH à Stockholm (Suède). Nous remercions Monsieur le Professeur G. Wettermark, Monsieur le Recteur A. Rasmussen et Monsieur A. Löfvenberg pour leur aide dans la procédure de prêt.

Nous remercions Madame J. Belloni et ses collaborateurs pour leur aide lors de la préparation des échantillons de platine colloïdal à l'Université de Paris-Sud (Orsay), ainsi que Monsieur B. Rigo, de l'École des HEI à Lille, pour ses conseils lors de la synthèse du viologène modifié.

Bibliographie

- (1) A. Moradpour, *Actualité Chimique*, Fev. 1980, 7.
- (2) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi and M. Grätzel. — *Helv. Chim. Acta*, 1978, 61, 2720.
- (3) M. Kirch, J.M. Lehn et J.P. Sauvage. — *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, 1345.
- (4) D.G. Whitten. — *Acc. Chem. Res.*, 1980, 13, 83.
- (5) M.S. Tunulli and J.H. Tandler. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2507.
- (6) A. Harriman et A. Mills. — *J. Chem. Soc., Farad. Trans II*, 1981, 77, 2111.
- (7) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller et H. Kagan. — *Nouv. J. Chim.*, 1978, 2, 547.
- (8) J.M. Lehn et J.P. Sauvage. — *Nouv. J. Chim.*, 1977, 1, 449.
- (9) K. Kalyanasundaram et G. Porter. — *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1978, 364, 29.
- (10) R.H. Schmechl et D.G. Whitten. — *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 3473.
- (11) V. Eck, M. Marcus, G. Stange, J. Westerhausen et J.F. Holzwarth. — *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, 85, 869.
- (12) K. Kalyanasundaram et M. Grätzel. — *Helv. Chim. Acta*, 1980, 63, 478.
- (13) A. Harriman, G. Porter et M.C. Richoux. — *J. Chem. Soc., Farad. Trans. II*, 1981, 77, 833.
- (14) A. Harriman, G. Porter et M.C. Richoux. — *J. Chem. Soc., Farad. Trans. II*, 1981, 77, 1939.
- (15) A. Harriman et M.C. Richoux. — *J. Photochem.*, 1981, 15, 335.
- (16) A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy et S. Licoccia. — *J. Photochem.*, 1982, 19, 173.
- (17) G.O. Pradevan et M. P. Pileni. — *J. Chim. Phys.*, 1981, 78, 203.

- (18) M. Rougee, T. Ebbesen, F. Chetti et R.V. Bensasson. — *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 4404.
- (19) N. Carnieri et A. Harriman. — *J. Photochem.*, 1981, 15, 341.
- (20) T. Tanno, D. Wöhrle, M. Kaneko, A. Yamada. — *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1032.
- (21) J.R. Darwent. — *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 805.
- (22) A. Harriman et M.C. Richoux. — *J. Photochem.*, 1980, 14, 253.
- (23) A. Harriman et M.C. Richoux. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans II*, 1980, 76, 1618.
- (24) A.B.P. Lever, S. Licoccia, B.S. Ramaswami, S.A. Kandii et D.V. Stynes. — *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 51, 169.
- (25) A. Harriman, G. Porter et M.C. Richoux. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans II*, 1981, 77, 1175.
- (26) J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter et M.C. Richoux. — *Coord. Chem. Rev.*, 1982, 44, 83.
- (27) J.R. Darwent, I. Mc Cubbin et D. Phillips. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1982, 78, 347.
- (28) J.R. Darwent, I. Mc Cubbin et G. Porter. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1982, 78, 903.
- (29) P.A. Brugger, P. Cuendet et M. Grätzel. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2923.
- (30) D. Miller et G. Mc Lendon. — *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 950.
- (31) A. Harriman, G. Porter et M.C. Richoux. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1982, 78, 1955.
- (32) A. Harriman et G. Porter. — *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1982, 78, 1937.
- (33) D.S. Miller et G. Mc Lendon. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6791.
- (34) M.S. Matheson, P.C. Lee, D. Meisel et E. Pelizzetti. — *J. Phys. Chem.*, 1983, 78, 394.
- (35) A. Demortier, M. De Backer et G. Lepoutre. — *Nouv. J. Chim.*, 1983, 7, 421.
- (36) A.I. Krasna. — *Photochem. Photobiol.*, 1979, 29, 267.
- (37) M. De Backer, M.C. Richoux, F. Leclercq, G. Lepoutre. — *Rev. Phys. Appl.*, 1980, 15, 529.
- (38) M.C. Richoux et A. Harriman. — *J. Chem. Soc., Farad. Trans I*, 1982, 78, 1873.
- (39) B.L. Gore, A. Harriman et M.C. Richoux. — *J. Photochem.*, 1982, 19, 209.
- (40) V.H. Houlding, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, L.R. Milgrom. — *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 3175.
- (41) G. Porter, M.A. West. — dans *Techniques of Chemistry*, Vol. VI part II Ch. X A. Weissberger, Ed. J. Wiley N.Y. (1974)
- (42) L.D. Rollman, R.I. Iwamoto. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1455.
- (43) J. Belloni, M.O. Delcourt et J.C. Leclere. — *Nouv. J. Chim.*, 1982, 6, 507.
- (44) M.O. Delcourt, N. Keghouche et J. Belloni. — *Nouv. J. Chim.*, 1983, 7, 131.
- (45) O.S. Wolfbeis, E. Urbano. — *J. Heterocyclic Chem.*, 1982, 19, 841.
- (46) G. Rothenberger, P.P. Infelta et M. Grätzel. — *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 1871.
- (47) H. Zimiecki, W.R. Cherry. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4479.
- J.C. Russel, D.G. Whitten. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 102, 3219.
- (48) L.S. Romsted dans *Micellization Solubilization and Microemulsions*, Vol II, part IV, K.L. Mittal, Ed. Plenum N.Y., 1977.
- (49) M. De Backer, G. Lepoutre et F.X. Sauvage. — *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II*, 1983, 296, 185.

PHOTOCHIMIE. — Photoréduction du propylviologène sulfoné par la phthalocyanine de magnésium.

Note de Marc De Backer, François-Xavier Sauvage, Antoine Demortier, Béatrice Van Vlierberge et Gérard Lepoutre, présentée par Jacques Jousset-Dubien.

Reçue le 25 juillet 1984.

Dans la photoréduction du propylviologène sulfoné par la phthalocyanine de magnésium en micelles anioniques, le transfert électronique se fait à la fois à partir des états excités singulet et triplet du colorant. La séparation de charge résultante est nettement plus efficace qu'avec la phthalocyanine de zinc dans les mêmes conditions. Les résultats sont analysés de manière cohérente par un modèle cinétique simple.

PHOTOCHEMISTRY. — Photoreduction of Sulfonated Propylviologen by Magnesium Phthalocyanine.

The electronic transfer in the photoreduction of propylviologen sulfonate by magnesium phthalocyanine in anionic micelles occurs from both the singlet and triplet excited states, leading to a net charge separation much more efficient than with zinc phthalocyanine in the same conditions. The data are coherently fitted by a simple kinetic model.

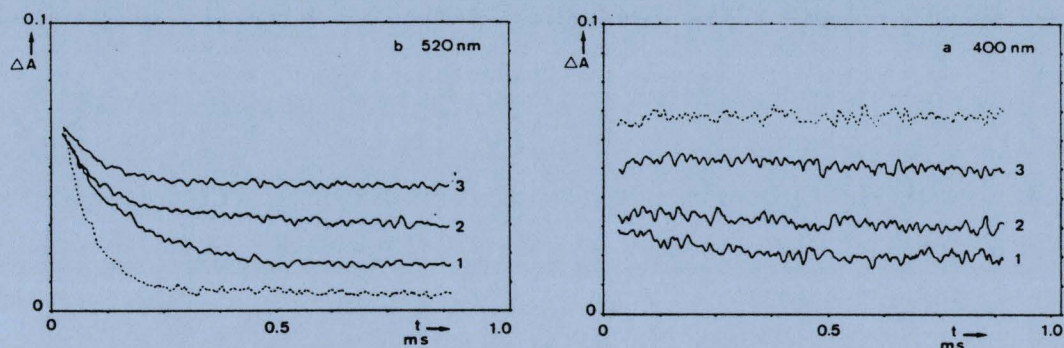
Les complexes de magnésium jouent un rôle important dans la conversion de l'énergie lumineuse par les plantes vertes. Le colorant utilisé par les systèmes naturels est la chlorophylle. On peut aussi l'utiliser *in vitro* [1], mais c'est une molécule relativement fragile qu'il faut extraire des plantes. Un grand nombre d'études a été consacré aux porphyrines et aux phthalocyanines dont la structure centrale rappelle celle de la chlorophylle, mais dont la synthèse et la purification sont beaucoup plus simples [2].

Les porphyrines ou la phthalocyanine de zinc sont parmi les substances les plus utilisées comme photosensibilisateurs de réactions de transfert de charge. Ceci est dû principalement au fait que les complexes de zinc sont beaucoup plus stables que ceux de magnésium. Très peu de travaux ont été réalisés sur les transferts de charges photo-induits par de la phthalocyanine de magnésium (PcMg) vers un accepteur qui, une fois réduit, sera capable de réagir sur le proton pour produire de l'hydrogène. La réduction du méthylviologène par PcMg en milieu eau-THF a été démontrée [3], mais aucune étude de mécanismes n'a été réalisée. D'autres auteurs ont réalisé des mesures photochimiques qui leur permettaient de conclure que l'énergie du triplet de PcMg n'était pas suffisante pour réduire le méthylviologène [4]. Il faut noter cependant que cette étude était réalisée avec une phthalocyanine « modifiée » qui est en fait une tétra 2,3-(N-méthyl-pyridinium) porphyrine de Mg. Nous montrerons qu'elle ne se comporte pas comme la PcMg.

Nous présentons dans cette Note les résultats obtenus avec PcMg en solution dans des micelles anioniques dans l'eau : spectre d'absorption triplet-triplet, cinétiques de réactions avec un accepteur. De la même façon que dans nos travaux précédents sur PcZn ([5], [6]), l'accepteur utilisé est le propylviologène sulfoné PVS⁰.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — PcMg (Eastman Kodak) a été purifiée par chauffage sous vide pendant plusieurs heures (10^{-5} Torr, 200°C). Cette opération permet de sublimer des impuretés que nous n'avons pas cherché à identifier. Le tensio-actif anionique utilisé était le dodécyl sulfate de sodium à 30 g/l dans l'eau (SDS, Aldrich).

L'origine des autres réactifs ou leur mode de préparation, les appareillages utilisés (photolyse-éclair, spectrophotomètre, spectrofluorimètre) ainsi que les méthodes expérimentales ont été précédemment décrits [6].



Courbes de différence d'absorption transitoire de PcMg. (a) à 400 nm; (b) à 520 nm. Pour chaque figure : — (1) : $\text{PcMg} + 5 \cdot 10^{-5} \text{ M PVS}^0$; (2) : $\text{PcMg} + 1 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0$; (3) : $\text{PcMg} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0$. - - - - : $\text{PcMg} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M AscH}$.

Absorption transients of PcMg. (a) at 400 nm; (b) at 520 nm. For each figure: — (1): $\text{PcMg} + 5 \cdot 10^{-5} \text{ M PVS}^0$; (2): $\text{PcMg} + 1 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0$; (3): $\text{PcMg} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0$. - - - - : $\text{PcMg} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M PVS}^0 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M AscH}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Tous nos résultats ont été obtenus avec des solutions diluées de PcMg ($A=2$, passage optique de 10 cm). La concentration en colorant était identique pour tous les essais. Les études de fluorescence ont été réalisées sur les mêmes solutions.

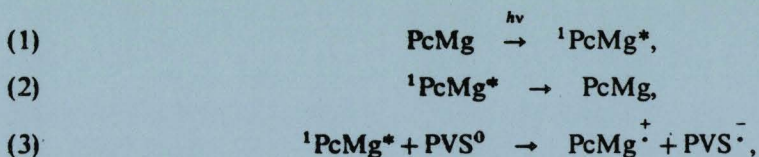
Les solutions de PcMg présentent un maximum de fluorescence à 684 nm. Le rendement de fluorescence est assez peu affecté par la présence de l'accepteur. On mesure une diminution de 30 % de l'intensité du signal pour une concentration de PVS^0 de 10^{-3} M . L'interaction avec l'état singulet du colorant excité est donc faible mais nous verrons par la suite qu'elle joue un rôle important dans le transfert de charges vers l'accepteur.

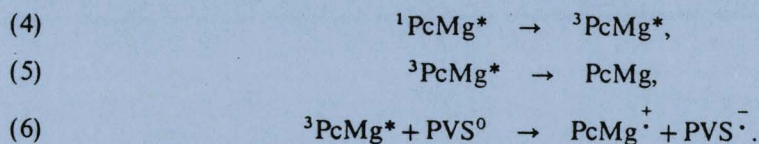
En photolyse-éclair des absorptions transitoires intenses sont observées. Le spectre d'absorption T-T est similaire à celui obtenu dans les mêmes conditions avec PcZn [6]. Il est très différent de celui obtenu avec la porphyrazine de magnésium. Il n'est donc pas surprenant que les résultats que nous présentons soient différents de ceux qui sont rapportés dans la littérature pour ce dernier photosensibilisateur.

Le triplet de PcMg disparaît avec une cinétique du premier ordre dont la constante de vitesse vaut $3\,300 \text{ s}^{-1}$. L'addition de quantités croissantes de PVS^0 produit une augmentation de la constante de vitesse observée ainsi que l'apparition d'absorbances à longue durée de vie. Nous avons reporté sur la figure a les absorbances différentielles obtenues à 400 nm pour les diverses concentrations de PVS^0 . L'espèce responsable de cette absorption résiduelle est l'anion radical $\text{PVS}^{\cdot -}$. La figure b montre à 520 nm la disparition du triplet et la formation de l'espèce à longue durée de vie $\text{PcMg}^{+\cdot}$.

La cinétique de disparition est représentée à chaque longueur d'onde par une loi du type : $A(t) = A_0 \exp(-k_{\text{obs}} \cdot t) + A_\infty$. La constante de vitesse observée k_{obs} est une fonction linéaire de la concentration de PVS^0 .

Cette observation peut s'interpréter par le mécanisme suivant :





Les réactions 1 à 3 concernent le singulet de PcMg et sont donc très rapides. La formation de $\text{PVS}^{\cdot-}$ et de $\text{PcMg}^{\cdot+}$ par ces réactions apparaîtra donc comme instantanée à l'échelle de temps de la microseconde. La photolyse-éclair détectera principalement la cinétique des réactions 5 et 6. La contribution de la réaction du singulet apparaîtra donc comme l'addition d'une quantité initiale de $\text{PcMg}^{\cdot+}$ ou de $\text{PVS}^{\cdot-}$.

A chaque longueur d'onde, dans la région où PcMg n'absorbe pas, les absorbances transitoires sont dues au triplet ${}^3\text{PcMg}$, à l'ion radical $\text{PcMg}^{\cdot+}$ ou à $\text{PVS}^{\cdot-}$. Par exemple à 520 nm, on peut proposer le mécanisme suivant :

$$A(t) = A({}^3\text{PcMg}) + A(\text{PcMg}^{\cdot+}),$$

où :

$$A({}^3\text{PcMg}) = \varepsilon_3 [{}^3\text{PcMg}]_0 \exp((-k_5 + k'_6)t),$$

$$A(\text{PcMg}^{\cdot+}) = \frac{k'_6 \varepsilon_+}{k_5 + k'_6} [{}^3\text{PcMg}]_0 \{1 - \exp(-k_5 + k'_6)t\} + \varepsilon_+ [\text{PcMg}^{\cdot+}]_0,$$

soit une forme globale :

$$A(t) = A_0 \exp(-k_{\text{obs}} \cdot t) + A_\infty,$$

dans laquelle :

$$A_0 = \varepsilon_3 [{}^3\text{PcMg}]_0 - \frac{k'_6 \varepsilon_+}{k_5 + k'_6} [{}^3\text{PcMg}]_0,$$

$$A_\infty = \varepsilon_+ [\text{PcMg}^{\cdot+}]_0 + \frac{k'_6 \varepsilon_+}{k_5 + k'_6} [{}^3\text{PcMg}]_0$$

et $k'_6 = k_6 \cdot [\text{PVS}^0]$, ε_+ et ε_3 sont les coefficients d'extinction de $\text{PcMg}^{\cdot+}$ et de ${}^3\text{PcMg}$ respectivement. Le paramètre ajustable k_{obs} représente donc la somme des contributions des réactions 5 et 6. Les valeurs de k_5 et de k_6 sont obtenues en étudiant la variation de k_{obs} en fonction de la concentration de PVS^0 : $k_5 = 3300 \pm 150 \text{ s}^{-1}$; $k_6 = 7,5 \pm 0,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs ne dépendent pas de la longueur d'onde à laquelle on réalise l'analyse.

Sur la figure a, on observe qu'à 400 nm, région où $\text{PVS}^{\cdot-}$ absorbe fortement, les courbes d'absorbances différentielles ne varient pas en fonction du temps. A cette longueur d'onde, trois espèces absorbent et le modèle cinétique précédent n'est plus valable. L'espèce $\text{PVS}^{\cdot-}$ est produite très rapidement par la réaction 3 et plus lentement par la réaction 6; ${}^3\text{PcMg}$ disparaît via les réactions 5 et 6 alors que PcMg réapparaît dans cette dernière étape. Les résultats obtenus s'expliquent en supposant que les contributions dues aux étapes lentes s'annulent. L'absorbance à 400 nm est donc due à $\text{PVS}^{\cdot-}$ produit à partir du singulet.

L'addition d'un réducteur faible tel que l'ascorbate de sodium (0,01 M) à pH 7 à une solution contenant $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de PVS^0 produit une disparition presque totale de $\text{PcMg}^{\cdot+}$ (fig. b). La cinétique de disparition de l'absorbance résiduelle est alors celle du triplet.

La constante de vitesse du pseudo premier ordre obtenue est de $17\,600 \pm 300 \text{ s}^{-1}$ qui est en bon accord avec celle qui est obtenue en absence de réducteur, conformément au modèle proposé.

Ces résultats montrent l'intérêt de l'étude du comportement photochimique de la phthalocyanine de magnésium en vue de la photoréduction de l'eau en lumière visible. Le transfert de charge se fait à la fois à partir du singulet et à partir du triplet. La réaction de réduction de PVS^0 à partir de $^3\text{PcMg}$ est d'ailleurs sept fois plus efficace que celle qui est observée dans le cas de $^3\text{PcZn}$ [6].

Des expériences similaires utilisant de la phthalocyanine de zinc tétrasulfonée comme photosensibilisateur avaient permis de mettre en évidence une accumulation de PVS^- en fonction du temps d'éclairement [5]. Un tel effet n'a jamais été mis en évidence lorsque le photosensibilisateur est contenu dans des micelles anioniques de SDS tant avec PcZn qu'avec PcMg . L'explication de ce phénomène devra être recherchée dans l'influence des impuretés contenues dans le tensioactif sur la durée de vie de PVS^- . Néanmoins, la séparation de charges obtenue est encourageante; nous poursuivrons ce travail par l'étude de la réaction de PVS^- ainsi produit sur le proton en présence de platine colloïdal en vue de dégager de l'hydrogène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. KALYANASUNDARAM et G. PORTER, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 364, 1978, p. 29-44.
- [2] J. R. DARWENT, P. DOUGLAS, A. HARRIMAN, G. PORTER et M. C. RICHOUX, *Coord. Chem. Rev.*, 44, 1982, p. 83-126.
- [3] A. B. P. LEVER, S. LICOCIA, B. S. RAMASWAMY, S. A. KANDIL et D. V. STYNES, *Inorg. Chim. Acta*, 51, 1981, p. 169-176.
- [4] A. HARRIMAN, G. PORTER et M. C. RICHOUX, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 77, 1981, p. 1175-1187.
- [5] M. DE BACKER, G. LEPOUTRE et F. X. SAUVAGE, *Comptes rendus*, 296, série II, 1983, p. 185-188.
- [6] F. X. SAUVAGE, M. DE BACKER, G. LEPOUTRE, A. DEMORTIER et B. VAN VLIERBERGE, *J. Chim. Phys.*, 81, 1984, p. 77-82.

L.E.S.I., Laboratoire d'Études des Surfaces et Interfaces,
C.N.R.S., L.A. n° 253,
Hautes Études industrielles,
13, rue de Toul, 59046 Lille Cedex.

PHthalOCYANINES AS CATALYSTS FOR THE REDUCTION OF CARBON DIOXIDE.

M.G. DE BACKER, A. DEMORTIER, F.X. SAUVAGE, B. VANVLIERBERGE
L.E.S.I. - CNRS L.A. 253
Hautes Etudes Industrielles, 13 rue de Toul, 59046 LILLE Cedex, FRANCE

Direct electroreduction of CO_2 requires potentials lower than -2 volts for a monoelectronic transfer. In order to work at less negative potential values, some catalysts must be used. The use of iron-sulfur clusters (1), or of rhenium complexes (2) has been reported. Such compounds catalyse the formation of carbon monoxide at about -1.50 V/SCE.

By working with aqueous solutions of tetrasulfonated phthalocyanines of various transition metals (PcMeTS), some authors have shown that, on mercury electrode, the current-voltage curves of these compounds were strongly perturbed by the presence of CO_2 in the solution (3). The reduction would then involve two steps : an adsorption at about - 0.8 V followed by an electroreduction at -1.25 V/SCE.

We have attempted to photoreduce CO_2 in homogeneous solutions containing metal phthalocyanines by a process similar to the one we have used to produce hydrogen by photoreduction of water (4). We have shown that a variety of dyes of the phthalocyanine family could be used to photosensitize the reduction of CO_2 in methanol or in formaldehyde.

The work presented here is a study of the interaction of the dye and of the electrode in the presence of CO_2 in order to determine the relative importance of the catalytic, photochemical and electrochemical processes. Cyclic voltammetry on a platinum disk (3 mm²) using NaClO_4 as support electrolyte was used for this study. Investigations were made primarily on tetra 2-3 pyridino zinc porphyrine (fig.1). This dye showed good photochemical behavior (long triplet lifetime) and good activity towards methanol production. Dyes of this family are water insoluble, but readily dissolved in DMSO. This last solvent was used for the studies in homogeneous solutions; furthermore the solubility of CO_2 is ten times higher in DMSO than in water.

On the figure 2, cyclic voltammograms of homogeneous solutions of PcZnP_y in DMSO saturated with nitrogen or carbon dioxide are reported. The first cycle under nitrogen shows two reduction waves at -0.6 and -1.2 V/SCE. These reduction potentials are in close agreement with those reported in the literature for PcZn in non aqueous solvents (5). These waves are accordingly attributed to stepwise electron addition to the phthalocyanine ring. Immediately after CO_2 was bubbled through the solution (for 30 seconds), a strong effect upon the second wave is observed. This effect implies some strong interactions between CO_2 and PcZnP_y since several hours of nitrogen degassing are needed to restore the original voltammogram.

During these experiments, the formation of a colored thin layer film on the electrode after several cycles was observed. This layer is strongly adsorbed on platinum : the electrode can be removed from the starting dye solution, rinsed and studied in a medium containing only support electrolyte. The adsorption of CoPcTS from aqueous solutions was already reported by Yeager (6) but this effect was observed only on silver and glassy carbon electrodes. On fig.3 the cyclic voltammograms of this modified

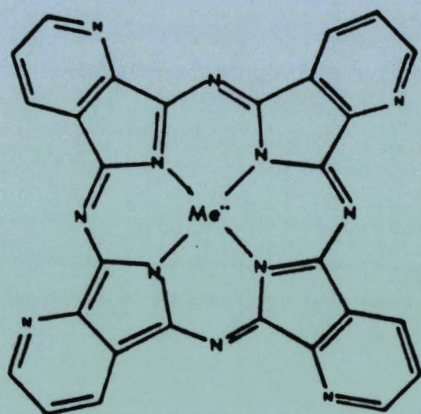
electrode are reported. The electrochemical behavior of the electrode is similar to the one observed in CO_2 solution. The effect of the presence of carbon dioxide is also strongly marked. (It has been verified that it was not an effect of the medium acidity).

These results show some evidence for the catalytic role of phthalocyanine-type dyes in the reduction of CO_2 . The study of the formation of reduction compounds (carbon monoxide, methanol, formaldehyde...) either electrochemical or photochemical is under way.

References

1. M. Tezuka, T. Yajima, A. Tsuchiya, Y. Matsumoto, Y. Uchida, M. Hidai
J. Am. Chem. Soc., **104**, 6834, (1982).
2. J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, J.C.S. Chem. Comm., 328, (1984).
3. K. Hiratsuka, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Toshima
Chem. Lett., 1137, (1977).
4. M.G. De Backer, M.-C. Richoux, F. Leclercq, G. Lepoutre
Rev. Phys. Appl., **15**, 529, (1980).
5. D.W. Clack, N.S. Hush, I.S. Woolsey, Inorg. Chim. Acta, **19**, 129, (1976).
6. J. Zagal, R.K. Sen, E. Yeager, J. Electroanal. Chem., **83**, 207, (1977)

Figures



tétra-2,3-pyridine porphyrzine

Fig. 1

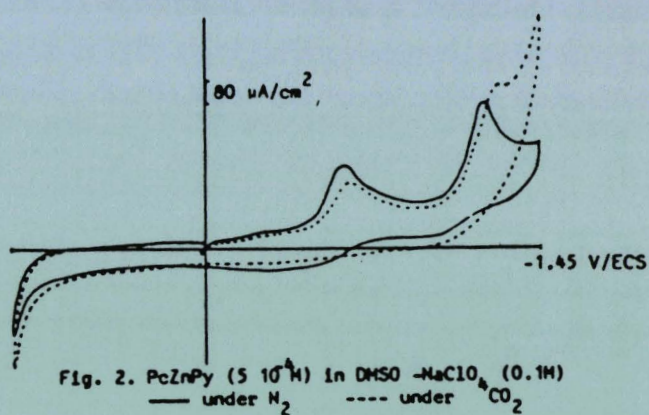


Fig. 2. PcZnPy ($5 \cdot 10^{-4}$ M) in DMSO - NaClO_4 (0.1M)
— under N_2 ---- under CO_2

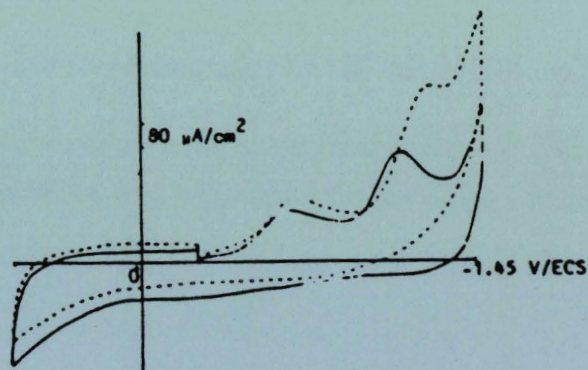


Fig. 3. PcZnPy thin film on Platinum electrode.
DMSO - NaClO_4 (0.1 M) 100 mV/s
— under N_2 ---- under CO_2

PHOTOXYDATION D'AMINES PAR LES PHTHALOCYANINES METALLEES

F.X. SAUVAGE, M. DE BACKER, P. JACQUOT et B. VAN VLIERBERGE

L.E.S.I. - C.N.R.S. LA 253, Hautes Etudes Industrielles
13, rue de Toul - 59046 LILLE Cédex (FRANCE)

RESUME :

Les phthalocyanines sont solubles dans l'ammoniac et les amines. Dans le cas de PcZn et PcMg, le radical anion se forme à la lumière visible et il est stable. En présence d'un oxydant, un processus cyclique est obtenu. On peut ainsi oxyder la méthylamine en diméthylhydrazine.

Dans ces solvants, PcCr se trouve initialement sous forme réduite. Ces solutions sont extrêmement sensibles à la lumière visible. Dans l'éthylène diamine, des solutions pourpres et paramagnétiques sont obtenues.

De nouveaux types de réaction de conversion de l'énergie solaire peuvent être attendus dans ces milieux.

ABSTRACT :

Phthalocyanins can be dissolved in ammonia and amines. Radical anions of PcZn and PcMg are formed under visible light illumination, they are stable. A cyclic process is obtained with the help of an oxidizing agent. For instance methylamine can be oxidized in dimethylhydrazine.

In these solvents, PcCr is initially under reduced form. These solutions are extremely photosensitive. In ethylene diamine purple paramagnetic solutions are obtained.

New kinds of solar energy conversion 's reactions may be expected.

INTRODUCTION :

La conversion photochimique de l'énergie solaire utilise assez souvent des procédés se rapprochant de la photosynthèse. La chlorophylle est cependant une molécule beaucoup trop fragile pour pouvoir être utilisée dans des systèmes artificiels. Les phthalocyanines sont des molécules robustes dont la synthèse est aisée ayant un maximum d'absorption situé entre 600 et 700 nm et un coefficient d'extinction de $100\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. On connaît les phthalocyanines d'une variété de métaux. Une des caractéristiques de ces pigments est d'être pratiquement insolubles dans la plupart des solvants simples. L'utilisation des phthalocyanines métallées (MePc) comme photosensibilisateurs nécessite donc de modifier la structure externe des colorants en y adjoignant des groupes hydrophyles (sulfonates) ou en les dispersant dans des tensio-actifs. Nous avons précédemment montré que ces colorants en solution permettaient de photoréduire l'eau en hydrogène (1-3).

Nous avons trouvé que toutes les MePc pouvaient se dissoudre dans l'ammoniac liquide ainsi que dans les amines aliphatiques. Ce solvant présente l'avantage d'être presque aussi simple que l'eau et que sa décomposition ne risque pas de produire trop de molécules nuisibles au fonctionnement du système photochimique. De plus NH_3 est un produit relativement bon marché produit par l'industrie en énormes quantités pour la production des engrais. C'est un solvant moyennement ionisant ($\epsilon = 25$ à -77°C) possédant un grand domaine d'électronégativité vers les potentiels réducteurs. L'électron solvaté et une variété d'ions radicalaires y sont cinétiquement stables. Pour un certain nombre d'études il est possible d'utiliser des solvants de la même famille tels que les amines. Ces composés ont des points d'ébullition plus élevés que celui de l'ammoniac et permettent donc de travailler à température ordinaire sans surpression. Notons aussi que ces solvants peuvent être rendus anhydres par dissolution de métaux alcalins. Nous verrons par la suite qu'il est aussi possible d'ajouter des quantités d'eau contrôlées dans ces solutions sans faire précipiter le colorant.

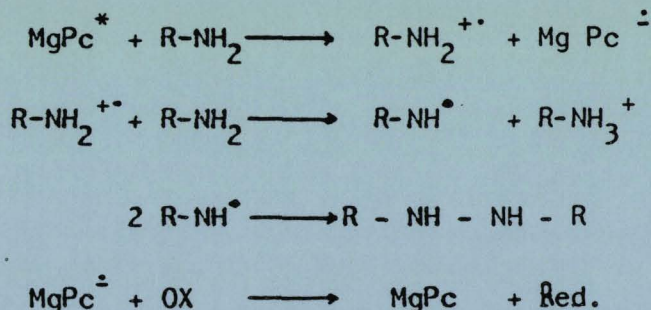
PARTIE EXPERIMENTALE :

Les phthalocyanines sont des produits commerciaux EASTMAN KODAK utilisées après sublimation sous vide (10^{-5} torr). Tous les solvants ont été séchés sur métal alcalin ou sur l'alliage Na/K. Tous les transferts sont faits par distillation sous vide. Les spectres ont été réalisés à température ordinaire. Des tubes cylindriques étant utilisés pour les travaux à pression supérieure à 1 atmosphère.

RESULTATS et DISCUSSION :

Dans le tableau 1, nous avons reporté les principaux maxima des spectres d'absorption dans la méthylamine (MeNH_2) d'une variété de phthalocyanines. On peut remarquer que pour un certain nombre d'entre elles, (Mg, Zn, Li_2 , Co, Mn, Cu, Fe) le pic principal se situe dans la zone 660 - 680 nm qui est la région où elles absorbent dans le chloro-naphthalène. Nous avons noté des différences importantes dans le cas de VOPc et de CrPc où des solutions préparées à l'obscurité présentent un pic situé aux environs de 610 nm et des épaulements à 570 nm. Les solutions de CrPc présentent encore d'autres particularités qui seront discutées en détail plus loin. Nous avons aussi reporté les effets de l'éclairement de longue durée sur les spectres d'absorption. On peut noter que l'on observe en général une diminution du pic à 670 nm et l'apparition d'autres bandes caractéristiques de formes réduites.

En présence d'oxygène, la forme initiale est régénérée. On peut donc représenter schématiquement les étapes du mécanisme de la façon suivante :



Ce processus est cyclique en fonction du colorant. Nous avons détecté des quantités de diméthyl hydrazine correspondant à 80 utilisations du colorant. Ce résultat est intéressant car l'oxydation ménagée des amines est en général difficile à réaliser.

ZnPc et MgPc :

Ces deux colorants se comportent de façon parallèle dans tous les solvants utilisés. Sur la figure 1 nous avons tracé les spectres avant et après éclaircissement en lumière blanche. La forme réduite est stable indéfiniment en l'absence d'air ou d'oxydants. Ce mécanisme peut être étudié par photolyse éclair : selon les longueurs d'ondes, diverses espèces seront prédominantes. A 570 nm, on peut suivre l'évolution du radical anion $\text{PcMg}^{\cdot-}$ alors qu'à 460 nm, on mesure l'évolution du triplet. Les absorbances transitoires sont représentées sur la figure 2. La formation de $\text{PcMg}^{\cdot-}$ est très rapide et il y a peu de recombinaison juste après le flash.

La disparition du triplet ne suit pas une loi cinétique simple (1er ordre ou 1er ordre + 2ème ordre). L'addition d'un sel produit un ralentissement important de la réaction de disparition du triplet. Ceci peut être interprété par une suppression des paires d'ions par effet de sel. Des modifications similaires sont obtenues en modifiant la constante diélectrique du milieu.

Solutions de CrPc :

Spectres optiques :

Le spectre d'absorption de ce colorant en solution dans les amines présente un maximum d'absorption fortement déplacé par rapport à celui observé dans le DMSO ou le chloronaphthalène (680 nm). La position de ce maximum varie légèrement avec le solvant : NH_3 , $\lambda = 606$ nm; Me NH_2 , $\lambda = 610$ nm; Pr NH_2 , $\lambda = 625$ nm; EDA $\lambda = 617$ nm. Nous avons vérifié qu'il s'agissait bien d'une forme réduite en effectuant une réduction chimique par Na BH_4 de solutions de Pc Cr dans le DMSO : le pic à 680 nm disparaît et est remplacé par un pic à 620 nm. Cette dernière solution fluoresce $\lambda_{\text{fluor}} = 648$ nm; $\lambda_{\text{exc}} = 580$ nm. Une fluorescence analogue a été détectée seulement pour les solutions dans la propylamine. L'absence de fluorescence dans les autres solvants n'a pas encore été expliquée.

Le comportement photochimique des solutions dans EDA est remarquable. L'éclaircissement en lumière blanche produit un changement de couleur de la solution qui devient pourpre fig.3. Cet effet est interprété comme une nouvelle réduction de PcCr sous l'action de la lumière; au contact de l'air cette espèce réduite disparaît. La situation est différente dans l'ammoniac et les autres amines simples où aucune modification durable n'est observée.

Spectroscopie RPE :

A température ordinaire, CrPc dans la méthylamine est faiblement paramagnétique et présente un spectre constitué de 11 lignes (fig.4). Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par réduction de CrPc par des métaux alcalins dans HMPA ou THF (4).

L'éclaircissement de ces solutions en lumière visible provoque la disparition de la structure fine qui est remplacée par une bande large. Aucun signal de résonance paramagnétique n'a été détecté dans le cas des solutions dans EDA maintenues à l'obscurité. Immédiatement après un éclaircissement bref un signal paramagnétique analogue à celui obtenu dans la méthylamine dans les mêmes conditions est obtenu. Durant l'éclaircissement, le spectre RPE disparaît. Il réapparaît à l'obscurité.

L'importance du milieu sur ces spectres est très marquée. En effet 10% d'eau dans EDA suffisent pour inhiber la formation d'espèces paramagnétiques.

En solution dans les amines, PcCr est sous forme Pc Cr (II) . Cette espèce est photosensible et conduit à une forme réduite dont la structure dépend du solvant.

L'éthylène diamine stabilise cette nouvelle forme probablement en raison des deux groupements NH_2 portés par ce solvant.

CONCLUSION :

L'éclairement de solutions de phthalocyanines dans les amines permet de mettre en évidence de nouvelles espèces radicalaires, et aussi de montrer qu'il est possible de modifier le comportement photochimique d'un colorant en fonction du milieu. En particulier PcZn et PcMg sont capables de photooxyder le solvant. La phthalocyanine de chrome se dissout sous la forme PcCr (II) qui possède d'intéressantes propriétés photochimiques et ouvre ainsi des perspectives pour de nouveaux systèmes photoréducteurs.

BIBLIOGRAPHIE :

1. M. DE BACKER, G. LEPOUTRE, F.X. SAUVAGE
C.R. Acad. Sc., 1983, 296, 185
2. F.X. SAUVAGE, A. DEMORTIER, M. DE BACKER, G. LEPOUTRE
J. Chim. Phys., 1984, 81, 77
3. M. DE BACKER, F.X. SAUVAGE, A. DEMORTIER, B. VANVLIERBERGE,
G. LEPOUTRE
C.R. Acad. Sc., Série II, 1984, 299, 1035
4. C.M. GUZY, J.B. RAYNOR, L.P. STODULSKI, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc., (A), 1969, 997

TABLE I : Position des principaux pics d'absorption de phthalocyanines métallées dans la méthylamine.
(d) : avant illumination () : après éclaircissement

HgPc	d				600	640	670
	l	428		566 586s	-	640	-
ZnPc	d				600	640	670
	l	433		567 580s	-	640	-
CoPc	d		456		595	630	659 698
	l	421 433 446	-		595(-)	630	659(-) 698
Li ₂ Pc	d				589	629 -	661
	l		450		589	- 640	661(-)
H ₂ Pc	d				579	618	663
	l	416 431 446			579(+)	618(+)	663(-)
VOPc	d			553	596	-	
	l	433		534 587s	-	628	659s
MnPc	d	439	484		574	615	674
	l	439(+)	484(+)	550 -	602	-	674(-)

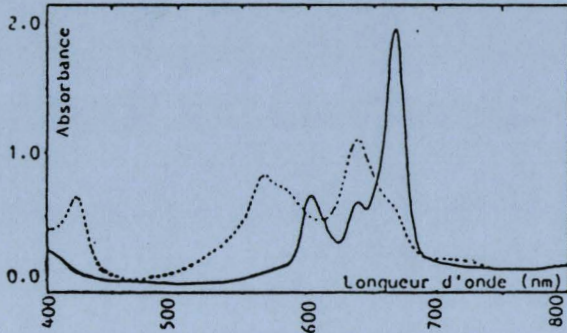


Fig. 1 : Spectres visibles de MgPc dans EDA
(—) avant éclaircissement
(- - -) après éclaircissement

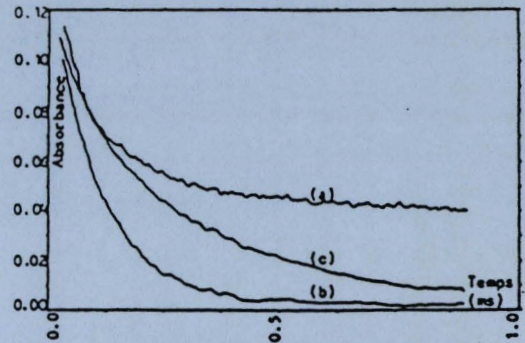


Fig. 2 : Spectres différence d'absorption de MgPc dans EDA
a : MgPc dans EDA à 570 nm
b : MgPc dans EDA à 460 nm
c : MgPc dans EDA + NH_4Cl à 460 nm

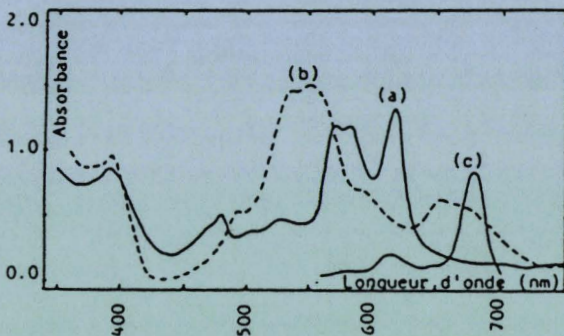


Fig. 3 : Spectres visibles de CrPc dans EDA
a : avant éclaircissement
b : après éclaircissement
c : solution éclaircée, remise à l'air et additionnée d'eau

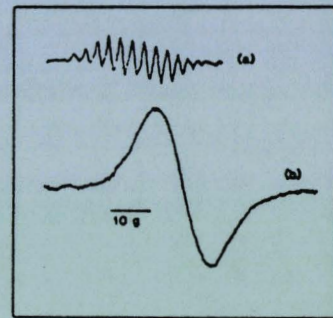


Fig. 4 : Spectres R.P.E. de PcCr dans CH_3NH_2
a : avant éclaircissement
b : après éclaircissement.



RESUME

Ce travail étudie la possibilité de réaliser in vitro la photoréduction du dioxyde de carbone par un procédé s'inspirant de la photosynthèse.

Des produits de réduction (formol et méthanol) ont été obtenus dans le compartiment réducteur d'une pile photoélectrochimique utilisant des phthalocyanines modifiées comme photosensibilisateurs. Une étude fondamentale des mécanismes a été entreprise à l'aide de méthodes photochimiques, électrochimiques, photoélectrochimiques et spectroscopiques.

La photolyse éclair montre que l'état triplet des complexes de zinc ne réagit pas avec le CO_2 . Ceci est confirmé par des mesures électrochimiques et photoélectrochimiques indiquant que l'espèce active est la forme réduite du colorant.

L'étude de l'interface électrolyte / électrode modifiée par dépôt de colorant a été entreprise par spectroscopie Raman in situ. Les premiers résultats montrent que la structure de la couche de colorant varie quand un potentiel est appliqué à l'électrode.

Cette contribution à l'étude de la photoréduction du gaz carbonique ouvre des perspectives nouvelles dans ce domaine.

MOTS CLEFS

Photoréduction · dioxyde de carbone · phthalocyanine · électrode modifiée · photochimie · électrochimie · spectroscopie RAMAN ·

