

# *Étude d'une série de phtalocyanines de cobalt et de zinc par chronoampérométrie et chronocoulométrie.*

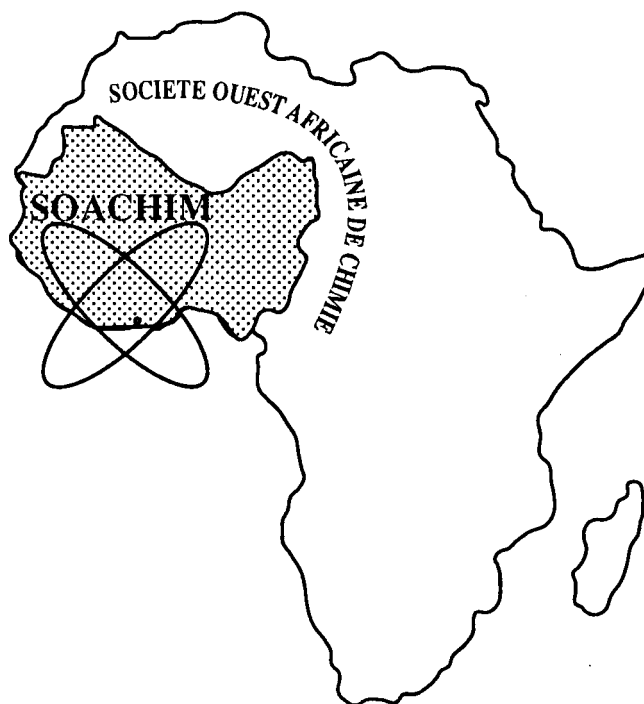
**Seydou Ouedraogo, Mabinty Bayo-Bangoura, Bertrand Ouemega,**

**Karifa Bayo, Boubié Guel**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2014), 037 : 1- 9

19<sup>ème</sup> Année, Juin 2014



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2  
Cote INIST (CNRS France) : <27680>

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

## **Étude d'une série de phtalocyanines de cobalt et de zinc par chronoampérométrie et chronocoulométrie.**

**Seydou Ouedraogo, Mabinty Bayo-Bangoura, Bertrand Ouemega,  
Karifa Bayo<sup>\*</sup>, Boubié Guel**

*Laboratoire de chimie moléculaire et des matériaux, UFR/SEA, Université de Ouagadougou,  
03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

(Reçu le 28/11/2013 – Accepté après corrections le 12 /06/2014)

**Résumé :** Nous avons étudié une série de complexes de la phtalocyanine (Pc) : CoPc, biCoPc, CoPcF<sub>8</sub>, F<sub>12</sub>biCoPc, ZnPc, biZnPc, ZnPcF<sub>8</sub> et F<sub>12</sub>biZnPc par chronoampérométrie et chronocoulométrie sur une électrode de carbone vitreux dans le DMSO. Cette étude confirme les résultats déjà en notre possession, à savoir que, dans les complexes binucléaires, la délocalisation de la densité électronique sur le macrocycle dépend de la nature des substituants équatoriaux, et apporte des données nouvelles. Nous avons pu déterminer les coefficients de diffusion de ces complexes et établir que la délocalisation du système  $\pi$  des complexes binucléaires dépend aussi de la nature du métal.

**Mots-clés :** cobalt, zinc, phtalocyanine, mononucléaire, binucléaire, chronoampérométrie et chronocoulométrie.

## **Study of a series of cobalt and zinc phthalocyanines by chronoamperometry and chronocoulometry.**

**Abstract :** We have studied a series of complexes of phthalocyanine (Pc): CoPc, biCoPc, CoPcF<sub>8</sub>, F<sub>12</sub>biCoPc, ZnPc, biZnPc, ZnPcF<sub>8</sub> and F<sub>12</sub>biZnPc by chronoamperometry and chronocoulometry on a glassy carbon electrode in DMSO. This study confirms the results already in our possession, namely that the delocalization of electronic density on the macrocycle in binuclear complexes depends of the nature of the equatorial substituents, and brings new data. We were able to determine the diffusion coefficients of these complexes and to establish that the delocalization of the  $\pi$  system of binuclear complexes also depends of the nature of the metal.

**Keywords:** cobalt, zinc, phthalocyanine, mononuclear, binuclear, chronoamperometry and chronocoulometry.

---

\* Auteur de correspondance : Karifa Bayo, E-mail : karifabayo@yahoo.fr téléphone : +22670737570

## 1. Introduction

Les métallophthalocyanines (MPcs) sont des macrocycles qui résultent de la cyclotétramérisation du phtalonitrile ou de l'anhydride phtalique en présence d'un métal. Leur système  $\pi$  conjugué bidimensionnel de 18 électrons induit une grande capacité à effectuer des transferts d'électrons; ce qui est à l'origine de nombreuses propriétés physico-chimiques. On peut citer entre autres les propriétés oxydoréductrices [1-3], optiques [1, 4-6], conductrices [6-8], de luminescence [9-12]. Ces propriétés sont mises à contribution dans diverses applications telles que la thérapie photodynamique du cancer [10, 13, 14], l'électrocatalyse [15-17], la conversion de l'énergie solaire [18, 19], etc. Les bimétallophthalocyanines (biMPcs), qui sont des systèmes binucléaires, sont constituées d'un système aromatique formé de deux macrocycles plans, reliés latéralement par un noyau benzénique. Elles sont chimiquement, photochimiquement et thermiquement stables. De plus, elles constituent un système aromatique plus étendu dont les propriétés optiques, catalytiques et magnétiques sont susceptibles d'applications à la fois sous forme de molécules isolées et sous forme de solides organisés [20-23]. De nos jours, elles sont proposées comme modèles moléculaires dans des domaines émergents tels que l'électronique moléculaire et les nanosciences [20, 24]. Ainsi, de nombreux travaux tendant à relier la structure des biMPcs à leurs propriétés de réactivité ou à leurs caractéristiques de matériaux actifs en optique ou en électronique ont été publiés. Toutefois, ces travaux n'ont pas encore définitivement élucidé leur comportement lors des transferts et des transitions électroniques [22, 25-27]. En effet, les préoccupations des uns et des autres s'articulent autour du comportement du système  $\pi$  du macrocycle lors des échanges électroniques. Il s'agit d'arriver à établir avec certitude si les transferts sont monoélectroniques ou biélectroniques et de déterminer les facteurs qui peuvent les influencer. Pour tenter d'apporter des réponses à ces questions, KOBAYASHI et al. [27], en étudiant des bimétallophthalocyanines de zinc et de cobalt substituées à la périphérie par des groupements trinéopentoxy, ont montré qu'il existe une forte interaction entre les deux macrocycles du binucléaire. Les interactions se traduisent par la formation de complexes à valences mixtes lors des transferts électroniques. Par ailleurs, BAYO et al. [22, 25], à travers une étude comparée de la bimétallophthalocyanine de zinc, biZnPc et sa dérivée substituée  $F_{12}$ biZnPc, proposent une corrélation entre la nature des substituants et les

interactions entre les deux macrocycles du complexe binucléaire. L'essentiel des études se sont portées sur des complexes de zinc, métal  $d^{10}$ , donc électroinactif. C'est ainsi qu'en plus des complexes de zinc, nous avons récemment préparé des complexes de cobalt. Ces composés ont été étudiés par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux dans le DMSO. Les résultats confirment d'une part la corrélation entre la nature des substituants à la périphérie et les interactions intramoléculaires et d'autre part, ils suggèrent une influence de la nature du métal central sur celles ci [28]. Ces résultats quoique probants ne nous permettent pas de donner les mécanismes de transferts électroniques et d'affirmer avec certitude que la nature du métal centrale influence les interactions entre les deux macrocycles des complexes binucléaires. En effet le manque de données sur ces complexes notamment leur coefficient de diffusion, ne permet pas de déterminer le nombre d'électrons échangés par les complexes binucléaires lors des processus redox. Il nous paraît donc nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour affiner et confirmer les résultats obtenus. C'est ce qui justifie l'utilisation de la chronoampérométrie et de la chronocoulométrie dans le présent travail. Nous avons préparé et étudié par chronoampérométrie et par chronocoulométrie les complexes CoPc, biCoPc, CoPcF<sub>8</sub>, F<sub>12</sub>biCoPc, ZnPc, biZnPc, ZnPcF<sub>8</sub> et F<sub>12</sub>biZnPc. L'exploitation des résultats apporte des informations nouvelles permettant de mieux appréhender la nature des interactions intramoléculaires dans les complexes binucléaires.

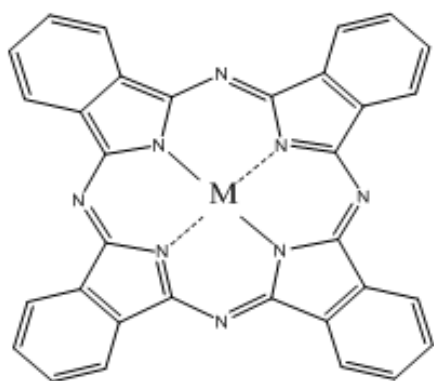
## 2. Partie expérimentale.

### 2.1. Préparation des composés.

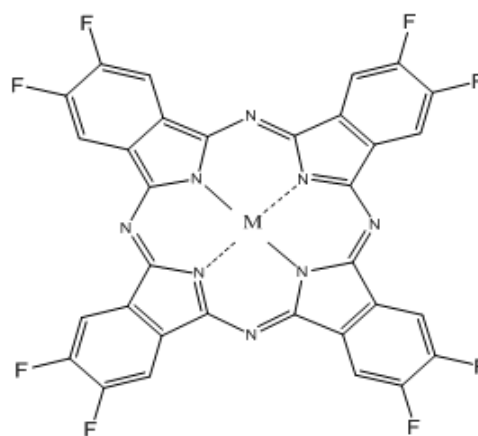
Les réactifs et les solvants d'origine Merck et Aldrich, utilisés pour préparer les composés ci-dessous illustrés (**Figures 1, 2, 3 et 4**) sont de pureté commerciale. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

#### 2.1.1. Préparation de CoPc.

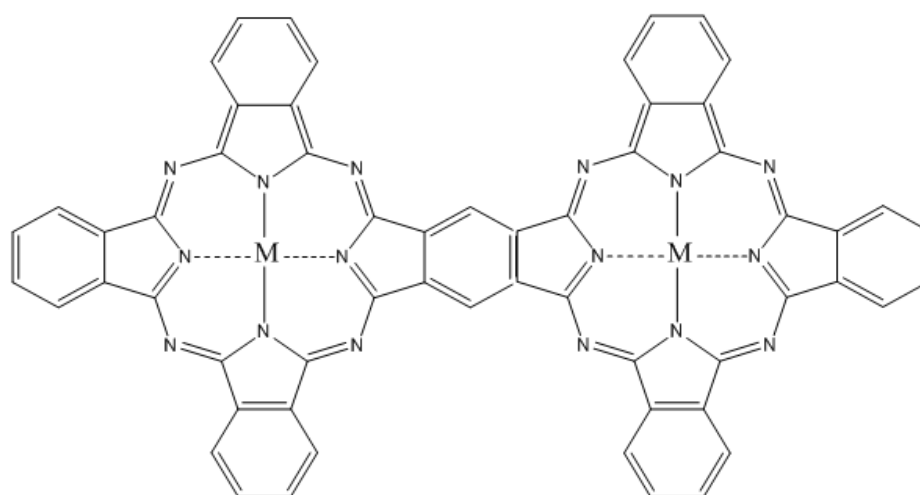
Dans un ballon monocol de 250 cm<sup>3</sup>, on introduit 3,08 g (24.10<sup>-3</sup> mol) de phtalonitrile et 1,43 g (6.10<sup>-3</sup> mol) d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté. Le mélange est porté au reflux dans le nitrobenzène. Après 15 minutes de chauffage, le mélange réactionnel vire au vert. Cette coloration persiste et une substance violette précipite. Après 8 heures de reflux, le mélange est filtré et le solide obtenu est lavé successivement à l'éthanol et à l'eau distillée.



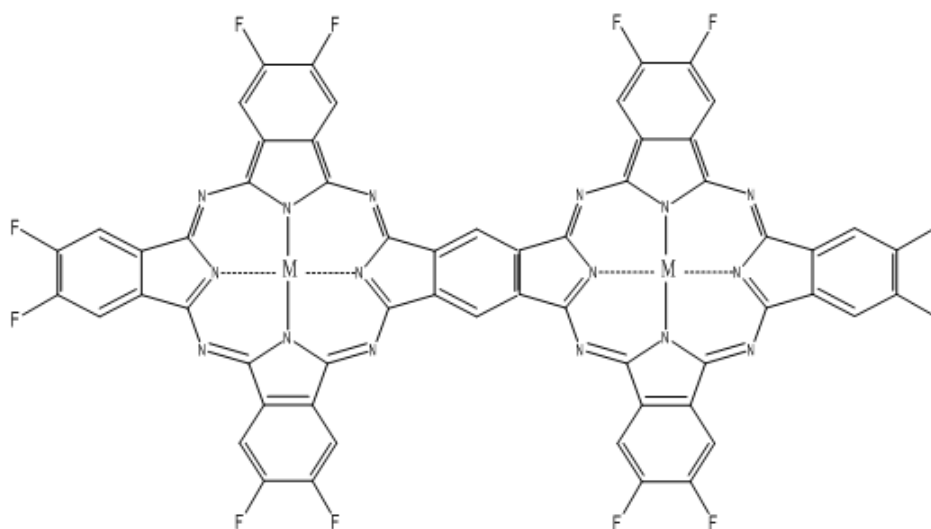
**Figure 1:** Métallophthalocyanine (MPc ; M = Co, Zn)



**Figure 2 :** Octafluorométallophthalocyanine (MPcF<sub>8</sub> ; M = Co,Zn)



**Figure 3:** Bimétallophthalocyanine (biMPc ; M = Co, Zn)



**Figure 4 :** Dodécafluorobimétallophthalocyanine (F<sub>12</sub>biMPc ; M = Co, Zn)

Le produit est purifié par traitement à chaud dans une solution aqueuse de HCl à 10 %. Filtré à chaud, il est abondamment lavé jusqu'à élimination de l'acide. Un traitement similaire est effectué avec une solution aqueuse de soude à 10 %. Le produit est enfin lavé successivement au toluène, à l'éthanol, au méthanol et à l'acétone dans un soxhlet. On obtient 3,28 g ( $5,74 \cdot 10^{-3}$  mol) de produit sous forme de poudre bleue violacée avec un rendement de 74,98 %.

#### 2.1.2. Préparation de *biCoPc*.

On porte au reflux dans le nitrobenzène, 2,67 g ( $18 \cdot 10^{-3}$  mol) d'anhydride phtalique, 0,66 g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) de 1,2,4,5-tétracarboxylique dianhydride benzène, 4,4 g ( $73 \cdot 10^{-3}$  mol) d'urée, 1,43 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté et 0,015 g ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  mol) d'heptamolybdate d'ammonium. Le mélange réactionnel vire au vert après 15 minutes de chauffage. Le reflux est maintenu pendant 8 heures. Un précipité est isolé et lavé successivement à l'éthanol puis à l'eau distillée. On recueille un produit bleu.

Le produit est traité à chaud dans une solution aqueuse de HCl à 20 %. Il est ensuite lavé successivement au soxhlet avec du toluène, de l'éthanol, du méthanol et de l'acétone, puis séché.

Le produit obtenu après le lavage au soxhlet est un mélange de mononucléaires (CoPc), de binucléaires (biCoPc) et éventuellement de mononucléaires et binucléaires fonctionnalisés. Pour isoler le binucléaire biCoPc, nous avons procédé par des extractions successives avec un mélange de  $\text{CHCl}_3$  et de DMF dans les proportions 9/1 (en volume). Le processus est suivi par spectrométrie UV-visible. On obtient 1,56 g ( $1,46 \cdot 10^{-3}$  mol) de produit, soit un rendement de 25,52 %.

#### 2.1.3. Préparation de *CoPcF<sub>8</sub>*.

Un mélange de 0,5 g ( $2,72 \cdot 10^{-3}$  mol) de 4,5-difluoro anhydride phtalique, 0,169 g ( $6,79 \cdot 10^{-4}$  mol) d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté, 1,4 g ( $23,3 \cdot 10^{-3}$  mol) d'urée et 0,015 g d'heptamolybdate d'ammonium est porté au reflux dans le nitrobenzène pendant 5 heures. Le solide obtenu est isolé et lavé successivement à l'éthanol et à l'eau distillée.

La purification du composé s'est faite par un traitement à chaud dans une solution aqueuse de HCl à 10 % suivi de lavages successifs au toluène, à l'éthanol, au méthanol et à l'acétone dans un soxhlet. On obtient 0,288 g ( $4,02 \cdot 10^{-4}$  mol) de produit en poudre de couleur bleue intense. Le rendement est de 59,29 %.

#### 2.1.4. Préparation de *F<sub>12</sub>biCoPc*.

On introduit successivement dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, 0,5 g ( $2,72 \cdot 10^{-3}$  mol) de 4,5-difluoro anhydride phtalique, 0,225 g ( $9,05 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acétate de cobalt, 0,099 g ( $4,52 \cdot 10^{-4}$  mol) de 1,2,4,5-tétracarboxylique dianhydride benzène, 4,34 g ( $7,2 \cdot 10^{-3}$  mol) d'urée et 0,015 g d'heptamolybdate d'ammonium. Le mélange est porté au reflux dans le nitrobenzène pendant 5 heures. On isole un produit bleu qu'on lave à l'éthanol et à l'eau distillée.

Le produit est traité à chaud avec une solution aqueuse de HCl à 10 %. Il est ensuite lavé au soxhlet pendant 72 heures, successivement avec de l'éthanol, du méthanol et de l'acétone. Enfin, le composé est isolé par extractions successives avec un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de DMF dans les proportions 9/1 (en volume). On obtient 0,124 g de produit avec un rendement 21,42 %.

#### 2.1.5. Préparation des complexes du zinc.

Les complexes ZnPc, biZnPc, ZnPcF<sub>8</sub> et F<sub>12</sub>biZnPc ont été obtenus en suivant les protocoles de préparation de leurs homologues respectifs de la série du cobalt. Tous les composés ont été identifiés par spectrométries UV-visible et Infrarouge. Ces spectres sont conformes à ceux de la littérature<sup>[21, 22]</sup>.

## 2.2. Electrochimie

Les courbes chronoampérométriques et chronocoulométriques ont été enregistrées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type Solartron 1280 contrôlé par un ordinateur utilisant le logiciel CorrWare 2. La cellule électrochimique est une cellule (17 cm<sup>3</sup>) à trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm), une contre électrode en fil de platine et une pseudo-référence en fil d'argent. La pseudo-référence utilisée est calibrée à - 0,074 V/ECS. Les mesures ont été réalisées en solution dans le DMSO à une concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Nous avons utilisé, comme sel de fond, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) à une concentration de  $10^{-1}$  M. Avant chaque mesure, la surface de l'électrode de travail est soigneusement polie avec une pâte d'oxyde d'aluminium. Les mesures sont faites après un barbotage d'argon, pendant 15 minutes, afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le courant d'argon est maintenu au dessus de la solution pendant la mesure. Pour le programme de mesure, nous avons choisi un temps de polarisation de 10 secondes au potentiel  $E_i = 0$  V, soit - 0,074 V/ECS. Ensuite, un potentiel de saut  $E_s$  légèrement inférieur au potentiel du pic de

réduction du complexe est imposé pendant le temps  $\tau = 10$  secondes. Enfin, nous imposons un potentiel final  $E_f$  constant, situé entre  $E_i$  et  $E_s$ , permettant d'oxyder le composé qui s'est formé au temps  $\tau$ .

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Résultats expérimentaux.

La figure 5 représente un exemple typique de chronoampérogrammes à double saut des complexes étudiés. Le premier saut intervient après le temps de polarisation de 10 s et correspond au début de la réduction du composé de départ tandis que le second saut a lieu au bout de l'intervalle de temps  $\tau$ , soit 20 s et correspond au début de la régénération par oxydation du composé de départ.

L'intégration de l'intensité du courant produit lors de la réaction d'oxydation nous a permis de tracer des chronocoullogrammes typiques de réactions électrochimiques sous contrôle diffusionnel, sans réactions parasites et sans adsorption pour tous les complexes étudiés. La figure 6 en est un exemple.

Les coefficients de diffusion des complexes rendent compte de la cinétique et du mécanisme de

leurs transferts électroniques.

Dans le but de déterminer les coefficients de diffusion des complexes étudiés, l'exploitation des données électrochimiques a permis de représenter graphiquement les fonctions  $I = f(t^{-1/2})$  et  $q = f(t^{1/2})$  en zone de pure diffusion. L'ensemble des courbes obtenues présentent une bonne corrélation linéaire, en témoignent les figures 7 à 10.

L'exploitation des pentes des droites  $I = f(t^{-1/2})$  et  $q = f(t^{1/2})$  nous a permis, à travers les équations de Cottrell (1) et d'Anson (2), d'accéder aux coefficients de diffusion des différentes espèces. Les coefficients de diffusion des binucléaires ont été déterminés suivant les hypothèses de transferts monoélectroniques ( $n = 1$ ) et biélectroniques ( $n = 2$ ). L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans le tableau I.

$$I(t) = nFAD^{1/2}C(\pi t)^{-1/2} \quad (1)$$

$$Q(t) = 2nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

où  $n$  : nombre d'électrons échangés ;  $C$  : concentration de l'espèce électroactive ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) ;  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) ;  $F$  : faraday ;  $A$  : surface de l'électrode de travail en  $\text{cm}^2$ .

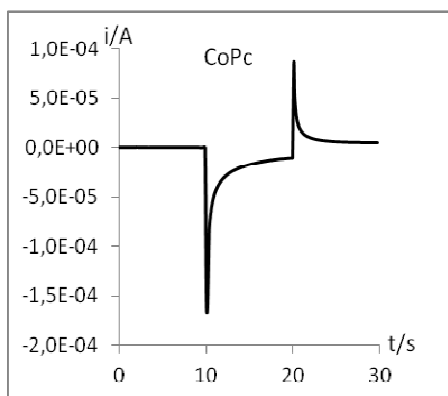


Figure 5 : chronoampérogramme de CoPc. ( $E_i = -0,074$  V/ECS;  $E_s = -0,468$  V/ECS ;  $E_f = -0,209$  V/ECS). (ECS : Electrode au Calomel Saturé).

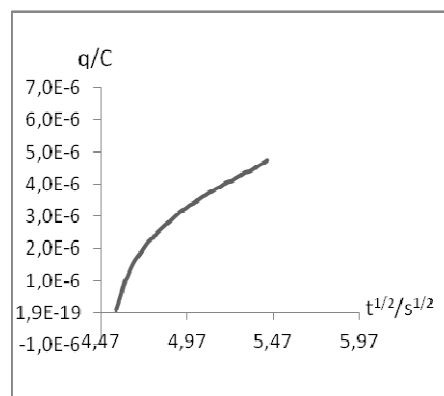


Figure 6 : Variation de la charge électrique lors de la réaction d'oxydation de  $[Co(I)Pc]$  en fonction du temps.

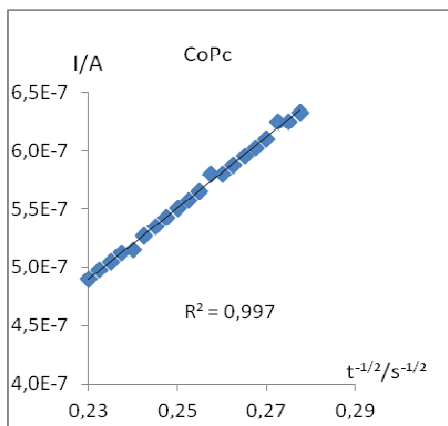


Figure 7 : Variation de l'intensité du courant de réduction de  $Co(II)Pc$  en fonction du temps en zone de diffusion.

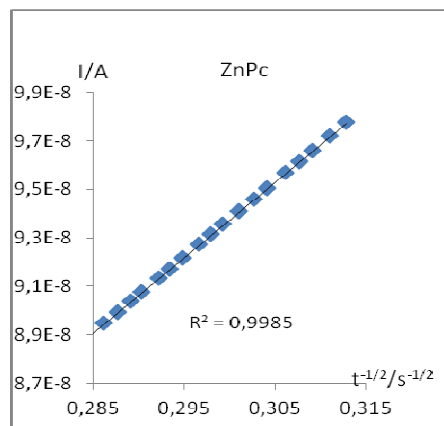


Figure 8 : Variation de l'intensité du courant de réduction de  $Zn(II)Pc$  en fonction du temps en zone de diffusion.

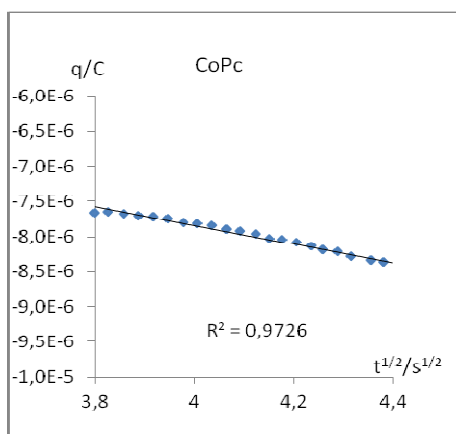


Figure 9 : Variation de la charge électrique lors de la réduction de Co(II)Pc en fonction du temps en zone de diffusion.

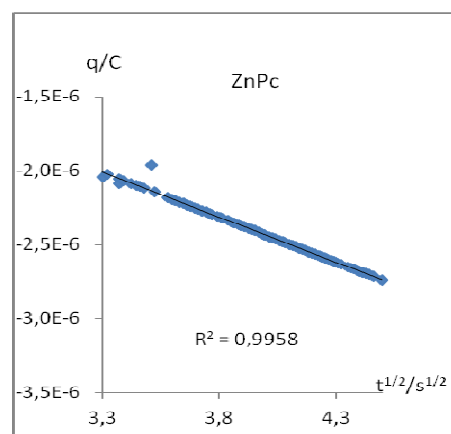


Figure 10 : Variation de la charge électrique lors de la réduction de Zn(II)Pc en fonction du temps en zone de diffusion.

Tableau I : Données des mesures électrochimiques des complexes du cobalt et du zinc.

Complexes	n	$10^6 D_{CA} (cm^2 \cdot s^{-1})$	$10^6 D_{CC} (cm^2 \cdot s^{-1})$
CoPc	1	2,431	2,402
CoPcF <sub>8</sub>	1	2,432	2,275
biCoPc	1	2,723	2,543
	2	1,230	1,197
F <sub>12</sub> biCoPc	1	2,921	2,859
	2	1,080	1,078
ZnPc	1	2,117	2,037
ZnPcF <sub>8</sub>	1	2,083	2,069
biZnPc	1	1,037	1,041
	2	0,518	0,520
F <sub>12</sub> biZnPc	1	2,830	2,815
	2	1,415	1,407

$D_{CA}$  : coefficient de diffusion déterminé en chronoampérométrie ;

$D_{CC}$  : coefficient de diffusion déterminé en chronocoulométrie ;

n : nombre d'électrons échangés.

### 3.2. Discussion

L'analyse des données de la chronoampérométrie et de la chronocoulométrie devront nous permettre de confirmer ou d'infirmer d'une part les résultats de nos travaux antérieurs, et d'autre part, d'apporter des données nouvelles sur ces complexes.

En rappel<sup>[28]</sup>, nous avons déjà étudié l'ensemble de ces complexes en voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux dans le DMSO. Avec des vitesses de balayage allant de 50 mV à 1 V, l'ensemble des voltammogrammes présentent trois pics de réductions successives auxquels correspondent trois pics d'oxydation. Pour

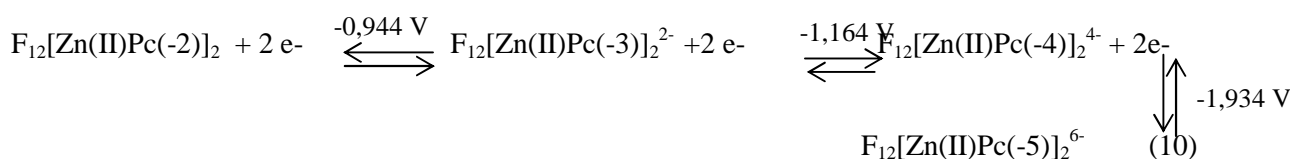
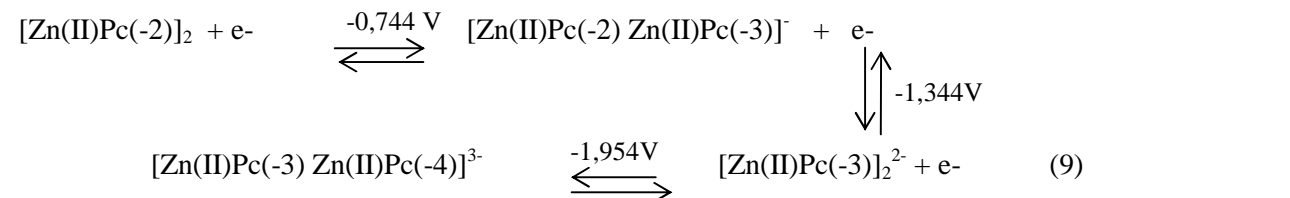
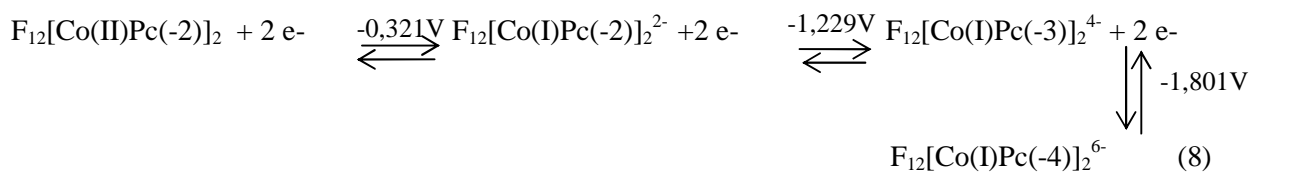
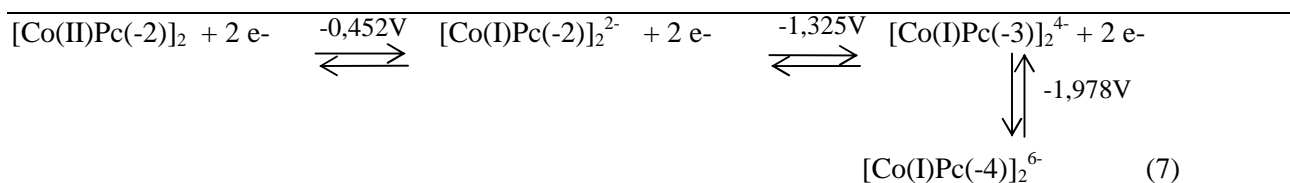
les complexes de la série du cobalt, le métal subit la première réduction tandis que les deux autres s'effectuent sur le macrocycle. Pour ce qui concerne les complexes de la série du zinc, tous les processus redox s'effectuent sur le macrocycle. L'ensemble des processus redox sont réversibles et sont sous le contrôle de la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode de travail. Les transferts sont monoélectroniques dans les complexes CoPc, ZnPc, F<sub>8</sub>CoPc et F<sub>8</sub>ZnPc. Les mécanismes de transfert électronique aux différents potentiels mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturée sont les suivants :





de diffusion déterminé par les deux techniques ( $D_{CA} = 1,080.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 1,078.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  pour  $n = 2$ ) tend vers la moitié de celui du complexe mononucléaire  $\text{CoPcF}_8$  ( $D_{CA} = 2,432.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 2,275.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ). Cette hypothèse nous semble plus raisonnable. L'examen des coefficients de diffusion du complexe  $\text{biCoPc}$  ( $D_{CA} = 1,230.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 1,197.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  pour  $n = 2$ ) par comparaison à ceux de  $\text{CoPc}$  ( $D_{CA} = 2,431.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 2,402.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ) milite également en faveur de transferts biélectroniques dans les complexes binucléaires lors des réactions de transferts électroniques. Tout se passe comme si les deux cycles du système binucléaire fonctionnent indépendamment l'un de l'autre lors des processus redox. Le système  $\pi$  n'est donc pas délocalisé sur l'ensemble des molécules  $\text{F}_{12}\text{biCoPc}$  et  $\text{biCoPc}$ . Lorsque nous examinons les résultats obtenus avec les complexes de la série du zinc, les valeurs des coefficients de diffusion du complexe  $\text{ZnPcF}_8$  ( $D_{CA} = 2,083.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 2,069.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ) et celles du complexe binucléaire  $\text{F}_{12}\text{biZnPc}$  ( $D_{CA} = 2,830.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 2,815.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  pour  $n = 1$  et  $D_{CA} : 1,415.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 1,407.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  pour  $n = 2$ ) permettent, par un raisonnement analogue, de proposer que les transferts réalisés avec le complexe  $\text{F}_{12}\text{biZnPc}$  sont biélectroniques. La comparaison des coefficients de  $\text{ZnPc}$  ( $D_{CA} = 2,117.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  et  $D_{CC} = 2,037.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ) à ceux

du binucléaire  $\text{biZnPc}$  (pour  $n = 2$ ,  $D_{CA} = 0,518.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  et  $D_{CC} = 0,520.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ) montre que le complexe  $\text{ZnPc}$  diffuserait environ quatre fois plus vite que  $\text{biZnPc}$  ( $D_{CA(\text{ZnPc})} = 4,08.D_{CA(\text{biZnPc})}$  et  $D_{CC(\text{ZnPc})} = 3,91.D_{CC(\text{biZnPc})}$ ). Cette situation contraste avec le fait que le complexe  $\text{ZnPc}$  soit seulement environ deux fois plus léger que  $\text{biZnPc}$ . Ce qui implique que  $\text{ZnPc}$  devrait diffuser seulement deux fois plus vite que ce dernier. Par contre, dans l'hypothèse de transferts monoélectroniques ( $n = 1$ ) au niveau du complexe binucléaire  $\text{biZnPc}$ , nous avons enregistré des coefficients de diffusion ( $D_{CA} = 1,037.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ;  $D_{CC} = 1,041.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  pour  $n = 1$ ) qui tendent vers la moitié de ceux du complexe mononucléaire  $\text{ZnPc}$ . Cette hypothèse rend donc compte du rapport de masse entre les deux complexes et paraît plus probable. Le fait que le complexe  $\text{biZnPc}$  effectue des transferts monoélectroniques, contrairement aux autres complexes binucléaires ( $\text{F}_{12}\text{biZnPc}$ ,  $\text{biCoPc}$  et  $\text{F}_{12}\text{biCoPc}$ ), montre que la nature du métal et/ou des substituants périphériques influence le fonctionnement des cycles des complexes binucléaires. Les résultats obtenus avec ces deux techniques confirment ceux de la voltammétrie cyclique [28]. L'adjonction de ces résultats à ceux des travaux antérieurs [25, 28] nous permet de proposer les mécanismes de transferts électroniques suivants :



#### 4. Conclusion

Les études en chronoampérométrie et en chronocoulométrie nous ont permis de déterminer, pour la première fois, les coefficients de diffusion des complexes étudiés. L'analyse des données confirme que les réactions de transferts électroniques se font sans adsorption et sans réactions secondaires.

Les transferts sont monoélectroniques dans les mononucléaires CoPc, ZnPc, CoPcF<sub>8</sub> et ZnPcF<sub>8</sub> tandis que l'examen des coefficients de diffusion pour ce qui concerne les binucléaires met en évidence deux situations. Les transferts sont biélectroniques pour les complexes biCoPc et F<sub>12</sub>biCoPc. Le fait que le métal soit le siège des premières réductions est à l'origine de ce phénomène. Le complexe biZnPc effectue des transferts monomélectroniques tandis que sa dérivée F<sub>12</sub>biZnPc effectue des transferts biélectroniques lors des processus redox. Cette dernière situation confirme le fait que la nature des substituants influence également la répartition de la densité électronique des binucléaires.

L'analyse de ces résultats associés à ceux de nos travaux antérieurs nous permet de confirmer que la délocalisation du système  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule des complexes binucléaires est contrôlée par la nature du métal et des substituants à la périphérie.

#### Remerciements

Nous exprimons toute notre gratitude au projet ISP/IPICS/BUF : 02 Uppsala (Suède) et au réseau FRI-Or (Réseau de Formation et de Recherche International-Or) pour l'appui matériel et financier dont ce travail a bénéficié.

#### Bibliographie

[1] Rawling T., Austin C., Buchholz F., Colbran S.B., Mc Donagh A.M., *Inorg. Chem.* (2009) 48, 3215-3227.  
[2] Koca A., Şener M.K., Koçak M.B., Gül A., *Transition Met. Chem.* (2005) 30, 399-403.  
[3] Leznoff C.C., Lever A.B.P. (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Wiley-VCH, 1993, vol. 3, New York.  
[4] Quintiliani M., Garcia-Frutos E.M., Gouloumis A., Vásquez P., Ledoux-Rak I., Zyss J., Claessens C.G., Torres T., *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 18, 3911-3915.  
[5] Gaffo L., Gonçalves D., Faria R.C., Moreira W.C., Oliveira O.N., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2005) 9, 16-21.

[6] Armstrong N.R., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2000) 4, 414-417.  
[7] Inabe T., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2001) 5, 3-12.  
[8] Kim S., Matsumoto M., Shigehara K., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2000) 4, 136-144.  
[9] Al-Raqa S.Y., *Dyes and Pigments* (2008) 77, 259-265.  
[10] Qiu T., Xu X., Liu J., Qian X., *Dyes and Pigments* (2009) 83, 127-133.  
[11] Ichikawa M., Kobayashi K., Koyama T., Taniguchi Y., *Thin Solid Films* (2007) 515, 3932-3935.  
[12] Kelting C., Michaelis W., Hirth A., Wöhrle D., Schlettwein D., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2006) 10, 1179-1189.  
[13] Oda K., Ogura S., Okura I., *Photochem. Photobiol.* (2000) 59, 20-25.  
[14] Pandey R.K., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2000) 4, 368-373.  
[15] Pan Y., Chen W., Lu S., Zhang Y., *Dyes and Pigments* (2005) 66, 115-121.  
[16] Seelan S., Agashe M.S., Srinivas D., Sivasanker S., *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2001) 168, 61-68.  
[17] Nyokong T., Bedioui F., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2006) 10, 1101-1115.  
[18] Nunzi J.M., *C. R. Phys.* (2002) 3, 523-542.  
[19] Lane P.A., Rostalski J., Giebelier C., Martin S.J., Bradley D.D.C., Meissner D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2000) 63, 3-13.  
[20] Tolbin A.Y., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S., *J. Porphyrins Phthalocyanines* (2008) 12, 1187-1193.  
[21] Bayo K., Ouedraogo G.V., Benihya K., Terzian G., Mossoyan J.C., *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2003) 15, 1-21.  
[22] Bayo K., Mossoyan J.C., Ouedraogo G.V., *Spectrochim. Acta* (2004) 60, 653-657.  
[23] Shibata N., Das B., Hayashi M., Nakamura S., Toru T., *J. Fluorine Chem.* (2009) 130, 1164-1170.  
[24] Gaffo L., Zucolotto V., Cordeiro M.R., Moreira W.C., Oliveira O.N., Cerdeira F., Brasil M.J.S., *Thin Solid Films* (2007) 515, 7307-7312.  
[25] Bayo K., Bayo-Bangoura M., Mossoyan-Deneux M., Lexa D., Ouedraogo G.V., *C. R. Chimie* (2007) 10, 482-488.  
[26] Nevin W.A., Hempstead M.R., Liu W., Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Inorg. Chem.* (1987) 26, 570-577.  
[27] Kobayashi N., Lam H., Nevin W.A., Janda P., Leznoff C.C., Koyama T., Monden A., Shirai H., *J. Am. Chem. Soc.* (1994) 116, 879-890.  
[28] Ouedraogo S., Bayo-Bangoura M., Bayo K., Guel B., Fabre P.L., *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2011) 31, 60-71.  
[29] Fabien MIOMANDRE, Saïd SADKI, Pierre AUDEBERT, Rachel MEALLET-RENAULT, *Electrochimie : des concepts aux applications*, Dunod Edition 2005, Paris.