

ORSAY
N° d'ordre 1860

CH

64

THÈSE

PRÉSENTÉE

à l'Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Jocelyne BLAIS
née DUROT

BLAIS 86

SUJET DE LA THÈSE

**Sur l'absorption et la luminescence de composés
aromatiques aminés en milieu rigide et leur complexation
par liaison hydrogène**

SOUTENUE LE 20 JUIN 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT

PRÉSIDENT

M^{me} A. BERNAS
MM. M. DUQUESNE
Ph. KOTTIS
F. LEGAY
R. SANTUS

EXAMINATEURS

ORSAY
N° d'ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE

à l'Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

ST4/4035

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

BLAIS 86

Jocelyne BLAIS
née DUROT

ST4/4035

SUJET DE LA THÈSE

**Sur l'absorption et la luminescence de composés
aromatiques aminés en milieu rigide et leur complexation
par liaison hydrogène**

SOUTENUE LE 20 JUIN 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT

PRÉSIDENT

Mme A. BERNAS
MM. M. DUQUESNE
Ph. KOTTIS
F. LEGAY
R. SANTUS

} EXAMINATEURS

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Madame A. BERNAS qui m'a accueillie dans son équipe et a toujours suivi ce travail avec intérêt.

Que Monsieur M. MAGAT soit remercié de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs DUQUESNE, KOTTIS, LEGAY et SANTUS pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches en acceptant d'être membres du jury.

Je dois beaucoup à Madame M. GAUTHIER qui m'a guidée tout au long de ce travail en ne ménageant ni ses conseils ni son temps. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon amitié.

Je tiens à remercier Monsieur A. Petit qui m'a toujours aidé de manière efficace et avec beaucoup de gentillesse.

Enfin, que tous ceux qui ont contribués à la réalisation pratique de ce travail ainsi qu'à la réalisation matérielle de ce mémoire, en particulier Mesdames Huissier, Iacono et Naninck, Messieurs Aliouat et Chauveau soient également remerciés.

=====

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES

4

I. 1 Transitions électroniques mettant en jeu un électron d'un doublet libre.

5

I. 1. 1 Comparaison des transitions $\pi\pi^*$ et $\pi\pi^*$

I. 1. 2 Les transitions $1 \rightarrow 2\pi$

I. 2 Influence des interactions soluté-solvant sur les transitions électroniques en milieu liquide.

9

I. 2. 1 Effet de la polarité du solvant sur les déplacements spectraux en phase liquide.

1) Résultats théoriques relatés dans la littérature

2) Application aux transitions $\pi\pi^*$, 1π et $\pi\pi^*$

I. 2. 2 Interactions soluté-solvant par liaison hydrogène

16

1) Déplacements spectraux dans les solvants hydroxylés

2) Effet de liaison hydrogène sur l'émission de fluorescence

I. 2. 3 Equilibres acido basiques à l'état excité

21

1) Détermination expérimentale des pK_a des équilibres acido-basiques dans les états S_1 et T_1 .

I. 3 Interactions soluté-solvant dans les matrices organiques vitreuses à 77K.

26

I. 3. 1 Effets de solvant sur les spectres électroniques d'absorption et d'émission à 77K.

27

I. 3. 2 Interaction par liaison hydrogène et transfert de proton

28

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	31
II. 1 <u>Purification des produits et préparation des solutions</u>	31
II. 1. 1 <u>Les solutés</u>	
II. 1. 2 <u>Les solvants</u>	
II. 2 <u>Techniques et méthodes de mesures</u>	35
II. 2. 1 <u>Spectroscopie d'absorption</u>	
II. 2. 2 <u>Spectroscopie d'émission</u>	
1) <u>Spectres d'émission</u>	
2) <u>Spectres d'excitation</u>	
3) <u>Durée de vie de phosphorescence</u>	
4) <u>Rendement quantique de fluorescence</u>	
CHAPITRE III - A EFFETS DE SOLVANT SUR LES PROPRIETES SPECTRALES DE LA TMPD EN PHASE LIQUIDE ET RIGIDE	40
A. 1 - <u>Résultats</u>	
A. 1. 1 <u>Absorption et émission de la TMPD en milieu liquide</u>	40
A. 1. 2 <u>Absorption et émission de la TMPD en matrice vitreuse à 77K</u>	43
1) <u>Spectres d'absorption</u>	
2) <u>Luminescence</u>	
- <u>Spectre d'émission</u>	
- <u>Rendements relatifs de phosphorescence et de fluorescence</u>	
- <u>Durée de vie de phosphorescence</u>	
A. 1. 3 <u>Absorption et émission de la TMPD dans des mélanges MCH-éthanol à température ambiante et à 77 K</u>	46

A. 2 - Discussion

A. 2. 1 Mesure du moment dipolaire de la molécule de TMPD à l'état S_1	47
A. 2. 2 Force relative de la liaison hydrogène TMPD-Solvant dans les états S_0 et S_1 en phase liquide	51
A. 2. 3 Influence des liaisons hydrogène sur la probabilité des transitions intersystèmes	52
A. 2. 4 Comparaison des interactions soluté . solvant par liaison hydrogène en milieu liquide et solide	54

CHAPITRE III - B PROTONATION DE LA TMPD DANS LES VERRES ORGANIQUES A 77 K.

55

B. 1 - Résultats

B. 1. 1 Mise en évidence d'un phénomène de double luminescence de la TMPD en milieu rigide	55
1) Luminescence isotherme	
2) Spectres d'émission observés par excitation directe	
3) L'émission X_P (ou ITL_1) peut-elle être liée à la présence d'une impureté du soluté ou du solvant?	

B. 2. 2 Identification de l'espace responsable de l'émission X

59

- 1) Spectres d'émission
- 2) Spectres d'absorption

B. 2. 3 Existence de $TMPDH^+$ en phase liquide

65

Mécanisme de formation de TMPDH^+ en milieu rigideCHAPITRE III - C REACTION DE DEPROTONATION A L'ETAT S_1 A 77K.LUMINESCENCE ET PHOTOIONISATION DE TMPD EN PRESENCE DE TMPDH^+

70

C. 1 Déprotonation de $\text{TMPDH}^+(S_1)$ à 77 K

71

C. 2 Luminescence de TMPD en présence de TMPDH^+

73

C. 3 Photoionisation de la TMPD en présence de TMPDH^+

75

CHAPITRE IV - LUMINESCENCE DE QUELQUES AMINES AROMATIQUES A 77 K : INTERACTION PAR LIAISON HYDROGENE

80

IV. 1 L'aniline

81

IV. 1. 1 Absorption et émission de l'aniline en phase liquide : effet de liaison hydrogène

1) Déplacements spectraux

2) Rendements quantiques

IV. 1. 2 Effet de liaison hydrogène sur l'absorption et la luminescence de l'aniline à 77 K

83

1) Spectres d'absorption et d'émission

2) Rendements relatifs de phosphorescence et de fluorescence

IV. 1. 3 Protonation en matrice d'éthanol à 77 K	86
<u>IV. 2. La para-toluidine</u>	88
IV. 2. 1. Absorption et fluorescence en phase liquide	
IV. 2. 2. Absorption et luminescence à 77 K	
<u>IV. 3. La diphénylamine</u>	90
IV. 3. 1. Absorption et luminescence à température ambiante.	
IV. 3. 2. Luminescence à 77 K	
<u>IV. 4. La diphénylparaphénylène-diamine</u>	92
IV. 4. 1. Absorption et fluorescence en phase liquide	
IV. 4. 2. Luminescence à 77 K	
<u>IV. 5. La diméthylaniline</u>	93
IV. 5. 1. Absorption et fluorescence en phase liquide	
IV. 5. 2. Luminescence à 77 K	
<u>IV. 6. Discussion</u>	94
IV. 6. 1. Protonation des amines dans l'éthanol à 77 K	94
IV. 6. 2. Associations soluté-soluté par liaison hydrogène dans le MCH à 77 K	95
 <u>CHAPITRE V - EFFETS DES INTERACTIONS PAR LIAISON HYDROGENE SUR L'ABSORPTION ET LA LUMINESCENCE DE L'ACRIDINE ORANGE EN MILIEU LIQUIDE ET RIGIDE</u>	99
<u>V. 1. Spectres d'absorption et d'émission de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à température ambiante</u>	100
V. 1.1. Spectres d'absorption	
V. 1.2. Spectres de fluorescence ; protonation sous excitation à température ambiante.	
<u>V. 2. Absorption et émission de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à 77 K</u>	104
V. 2.1. Spectres d'absorption	
V. 2.2. Spectres d'émission	

<u>V. 3. Discussion du mécanisme de protonation de l'acridine orange à l'état S_0, S_1 et T_1.</u>	109
<u>V. 4. Contribution à l'étude des phénomènes de luminescence différée des colorants : luminescence de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à 77 K pour des excitations à 390 et 320 nm .</u>	112
1) Emission de longue durée de vie de AO excitée à 390 nm	
2) Emission de longue durée de vie de AO excitée à 320 nm	
<u>CONCLUSION</u>	116
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	118

INTRODUCTION

L'étude par spectroscopie d'absorption et d'émission des phénomènes d'interaction entre les molécules organiques et leur environnement a suscité beaucoup d'intérêt parmi les physicochimistes. Après quelques études limitées à des descriptions qualitatives des effets de solvant sur les déplacements des spectres d'absorption électronique des molécules en phase liquide, on assiste à partir de 1950 au développement de nombreux travaux théoriques traitant des interactions de type dipolaire (1 à 6). L'exploitation de ces résultats permet alors aux expérimentateurs d'atteindre une meilleure compréhension des phénomènes observés et de préciser certaines propriétés spécifiques de la molécule, comme le type de la transition électronique de plus basse énergie ou son moment dipolaire à l'état excité.

Les interactions soluté-solvant par liaison hydrogène sont moins bien comprises ; elles constituent une catégorie particulière d'effet de solvant souvent confondue dans la littérature avec l'effet de polarité. Des descriptions qualitatives des effets de solvants hydroxylés sur les déplacements spectraux (7, 8) mettent en évidence l'importance de la variation de la force de la liaison hydrogène lors de la transition électronique considérée. Les propriétés acide-base de la molécule soluté dans différents états électroniques (9, 10) apparaît donc comme déterminante dans la compréhension des effets de liaisons hydrogène intermoléculaires sur les spectres d'absorption et d'émission.

Des travaux sur les interactions par liaison hydrogène se sont développés ces dernières années (11, 12, 13) en raison de leur importance en biologie. En effet, les composés aromatiques tels que les dérivés aminés,

hydroxylés, carboxylés, très abondants à l'état naturel, absorbent dans le domaine spectral du visible et du proche ultra-violet et participent aux mécanismes vitaux de la cellule animale ou végétale. Il apparaît donc important de bien connaître les propriétés spectrales de la molécule en interaction avec son environnement.

Les travaux que nous venons d'évoquer ne traitent que des problèmes relatifs à la phase liquide et les résultats portant sur les molécules en solutions solides restent très dispersés. Cependant, la rigidité de la matrice qui restreint les mouvements de réorientation moléculaire peut simplifier certains aspects des interactions entre molécules ; d'autre part, une étude de l'émission de phosphorescence d'un soluté est alors possible et apporte des renseignements sur les processus de désactivation radiatifs et non radiatifs. Une étude parallèle des propriétés spectrales des molécules en solution liquide ou rigide doit donc apporter des données complémentaires pour une meilleure compréhension des interactions soluté-solvant en général.

Par ailleurs, des études de photoionisation de solutés dissous dans des matrices organiques rigides se sont développées durant ces quinze dernières années en particulier dans notre Laboratoire. Les solutés les plus utilisés pour ces expériences sont des composés aromatiques, et parmi eux la N,N,N',N'-tétraméthylparaphénylenediamine (TMPD), en raison de leur faible potentiel d'ionisation. L'observation, lors d'une étude de photoionisation de la TMPD, d'une émission de longue durée de vie distincte de la luminescence propre de ce soluté, très intense dans les solvants hydroxylés et ne découlant pas d'une ionisation nous a incitée à en chercher l'origine.

Nous avons ainsi entrepris l'étude, par spectroscopie d'absorption et d'émission, des interactions soluté-solvant en milieu rigide en mettant l'accent sur l'effet de liaison hydrogène. Le cas de la TMPD a été plus particulièrement développé; nous avons ensuite généralisé ce type d'étude à une série d'amines aromatiques. Enfin, nous avons voulu examiner un soluté dont les propriétés acido-basiques sont différentes de celles des composés déjà cités ; notre choix s'est porté sur une aminoacridine, ce type de molécule étant très utilisé comme photosensibilisateur d'acides.

5 -

nucléiques en biologie. Une étude comparative en milieu liquide et rigide nous a permis d'exploiter les résultats acquis dans la littérature pour une bonne compréhension des phénomènes observés à basse température.

Les résultats théoriques et expérimentaux traitant des effets de solvant sur les propriétés spectrales des molécules organiques en phase liquide ainsi que certains problèmes spécifiques à la phase rigide sont rappelés dans le premier chapitre de ce mémoire.

Les techniques et méthodes de mesures utilisées dans ce travail sont décrites au chapitre II.

Le chapitre III est consacré à une étude approfondie des interactions TMPD-solvant : interaction en phase liquide et rigide (A) ; complexation de la TMPD en milieu hydroxylé à 77 K (B) ; réaction de transfert de proton à 77 K et examen de ses conséquences sur la luminescence et le mécanisme de photoionisation de la molécule (C).

Les chapitres IV et V traitent respectivement d'autres amines aromatiques et de la 3, 6 bis-diméthylaminoacridine (acridine orange).

L'examen comparé de l'ensemble des solutés permet de dégager des conclusions de portée générale exposées à la fin de ce mémoire.

CHAPITRE I

GENERALITES

En milieu condensé, les propriétés spectrales des dérivés aromatiques comportant des groupements aminés, hydroxylés, carboxylés de même que celles des composés hétérocycliques sont particulièrement sensibles aux interactions avec les molécules de solvant environnantes. En effet, les électrons non liants des atomes $-\bar{N}<$, $-\bar{O}-$ participent aux transitions électroniques vers les niveaux excités de plus basse énergie. Ils jouent un rôle essentiel dans la photoréactivité de molécules et dans les interactions par liaison hydrogène intermoléculaire avec certains solvants ou d'autres molécules soluté.

Les interactions par liaison hydrogène intramoléculaire sont présentes en grand nombre dans les macromolécules, biologiques notamment, et déterminent leur structure spatiale. Les groupements impliqués dans ces liaisons sont très espacés le long de la chaîne macromoléculaire et les interactions par liaison hydrogène peuvent donc être assimilées à des interactions intermoléculaires.

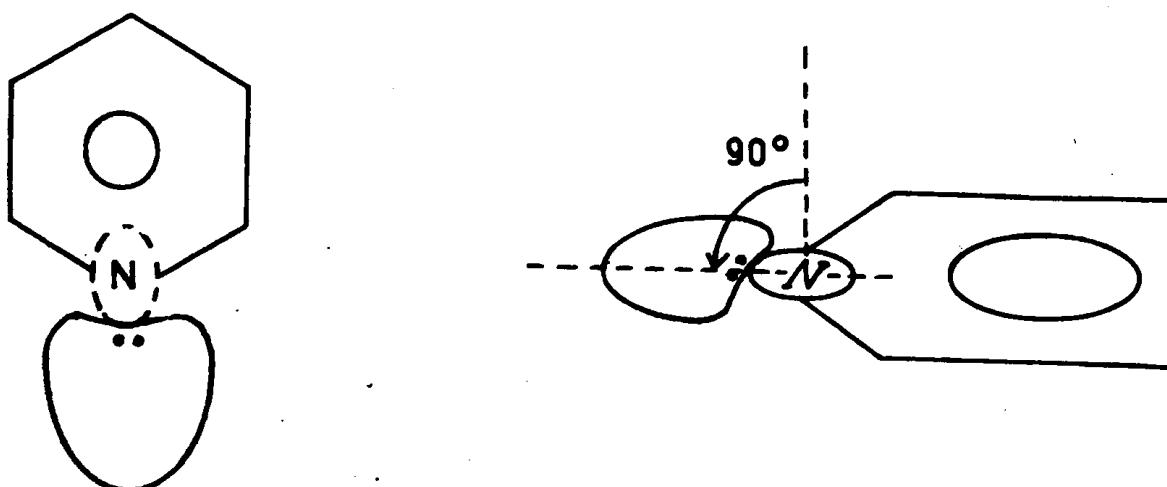
Un autre type d'interaction par liaison hydrogène intramoléculaire peut se rencontrer dans des molécules de dimension moyenne, par exemple des aromatiques polysubstitués ; ces phénomènes dépendent alors essentiellement de la distribution de charges dans la molécule et constituent une catégorie particulière d'interaction que nous n'avons pas abordé dans ce travail.

I. 1. TRANSITIONS ELECTRONIQUES METTANT EN JEU UN ELECTRON D'UN DOUBLET LIBRE.

On distingue généralement les transitions $\pi\pi^*$ pour lesquelles un électron est porté d'une orbitale liante π vers une orbitale antiliante π^* , des transitions de type $n\pi^*$ et $l \rightarrow a_{\pi}$ qui font intervenir un électron non liant de l'hétéroatome.

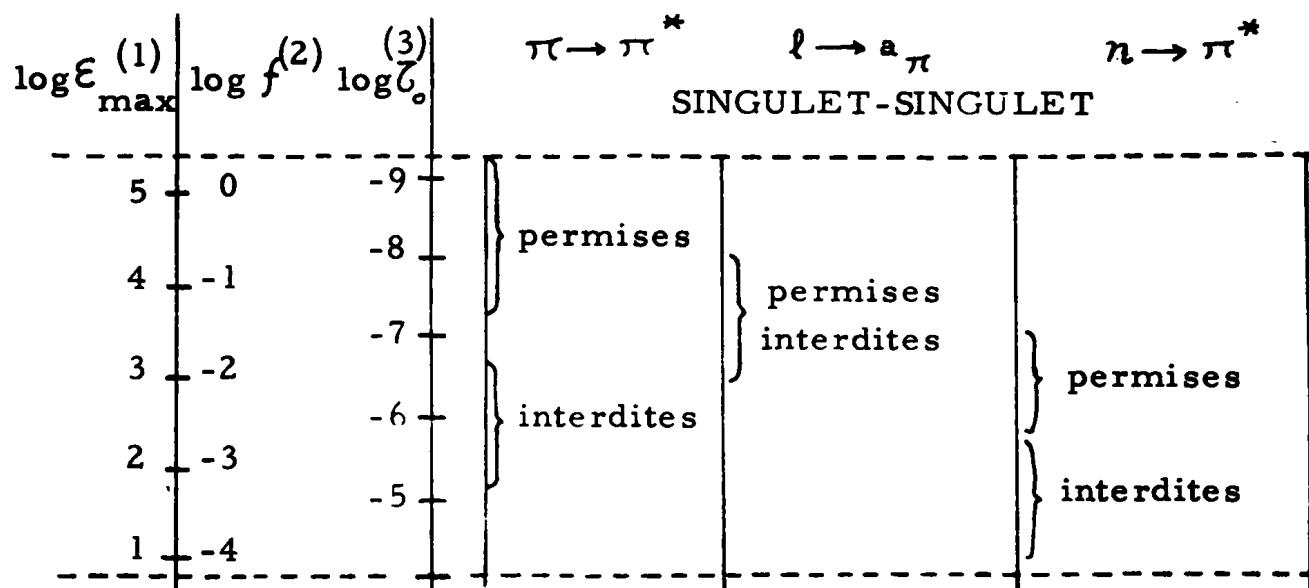
I. 1. 1. Comparaison des transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$

Les transitions $n\pi^*$ correspondent au passage d'un électron d'une orbitale non liante π vers une orbitale antiliante π^* . Dans le cas de la pyridine, et de façon plus générale pour tous les hétérocycles azotés insaturés à six atomes, l'orbitale n est l'orbitale hybridée sp_2 de l'atome d'azote intracyclique et son axe est contenu dans le plan du noyau aromatique (schéma ci-dessous). Les électrons du doublet ne sont pas conjugués avec les électrons du système π , la transition $n\pi^*$ correspond donc à un transfert de charge depuis l'orbitale n vers le système π .



Un certain nombre de critères empiriques énoncés par Kasha^(14, 15) permettent de distinguer transitions $\pi\pi^*$ et $\pi\pi\pi^*$:

1) bien que permises par les règles de sélection les transitions $\pi\pi^*$ ont un coefficient d'extinction maximum ϵ de quelques 10^3 et une force d'oscillateur f de l'ordre de 10^{-2} en raison du faible recouvrement des orbitales π et π^* . Les transitions $\pi\pi\pi^*$ permises par les règles de sélection de symétrie sont au contraire très intenses avec un f de l'ordre de 0, 1 à 1. Ces différences sont illustrées par la fig. 1.1 ci-dessous.



- (1) = coefficient d'absorption molaire ;
- (2) = force d'oscillateur
- (3) = durée de vie intrinsèque de fluorescence interdite ou permise par symétrie.

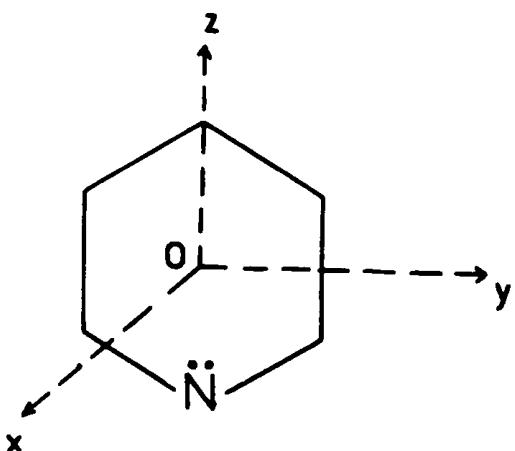
d'après M. Kasha et H. R. Rawls⁽¹⁶⁾

Fig. 1.1.

2) en solvant polaire ou hydroxylé, les bandes $n\pi^*$ sont déplacées vers le bleu, les bandes $\pi\pi^*$ vers le rouge. Dans le cas extrême où il y a protonation de la molécule soluté, les bandes $n\pi^*$ disparaissent. Les effets de solvant sur les spectres d'absorption électronique ont fait l'objet de nombreux travaux qui seront exposés au paragraphe I. 2.

3) le passage de la molécule de l'état singulet S_1 vers l'état triplet T_n excité vibrationnellement, interdit par les règles de sélection, est rendu possible par l'existence d'un couplage spin orbite qui donne un caractère "mixte" à chacun des états S_1 et T_1 et détermine le moment de la transition intersystème non radiative $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Dans le cas des hétérocycles azotés, il a été montré empiriquement⁽¹⁴⁾ et théoriquement⁽¹⁷⁾ que le couplage spin orbite est considérablement augmenté lorsque la transition fait intervenir un électron non liant. On observe dans ce cas un rapport des rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence Φ_p/Φ_F supérieur à 10^3 alors qu'il est de l'ordre de l'unité lorsque la transition est de type $\pi\pi^*$.

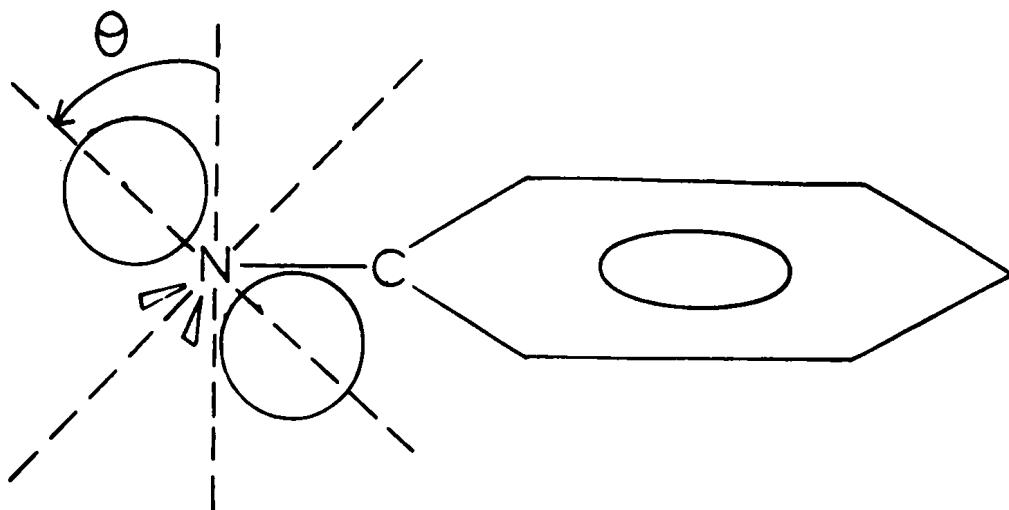
4) la transition $^1n\pi^*$ est polarisée selon Ox (schéma ci-dessous) c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la molécule, tandis que la transition $^1\pi\pi^*$ est polarisée dans le plan du noyau aromatique.



Ces directions de polarisation sont inversées pour les transitions triplet-singulet⁽¹⁷⁾, $^3n\pi^*$ étant polarisé selon le plan OyOz, et $^3\pi\pi^*$ selon la direction Ox. Des mesures de polarisation permettent donc de déterminer la nature de la transition^(18, 19).

I. 1.2. Les transitions $l \rightarrow a_{\pi}$

La notation $l \rightarrow a_{\pi}$ a été proposée par Kasha⁽¹⁵⁾ pour représenter les transitions dans lesquelles sont impliqués les électrons d'un doublet libre occupant une orbitale de type 'l' en conjugaison totale ou partielle avec une orbitale π du noyau aromatique. Le premier cas est illustré par l'exemple du pyrrole, le deuxième cas par celui des amines aromatiques. Une transition $l \rightarrow a_{\pi}$ correspond au passage d'un électron 'l' vers une orbitale antiliante a_{π} . Ce type de nomenclature a été utilisé pour les orbitales qui, à la différence d'une orbitale π^* , ne peuvent être antisymétriques les molécules n'étant pas planes. Le degré d'interaction des électrons du doublet avec le système π du noyau est déterminé par le recouvrement des orbitales 'l' et π , soit par l'angle θ compris entre l'axe de l'orbitale 'l' et celui de l'orbitale $2p\pi$ voisine ; à titre d'exemple θ est de 46° dans la molécule d'aniline⁽²⁰⁾ (schéma ci-dessous).



Des travaux théoriques^(15, 16, 21, 67) montrent que le couplage spin-orbite et le caractère de transfert de charge de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ des amines secondaires ou tertiaires dérivées de l'aniline augmentent avec le caractère non liant des électrons du doublet, donc avec l'angle θ . Ces résultats sont confirmés expérimentalement par des mesures de durée de vie de phosphorescence de ces composés^(16, 22, 23) et de certaines amines cycliques^(22, 23, 18).

Les propriétés des transitions $1 \rightarrow a_{\pi}$ diffèrent peu de celles des transitions $\pi \pi^*$ lorsque la conjugaison entre orbitales '1' et a_{π} est faible, et sont au contraire voisines de celles des transitions $\pi \pi^*$ si '1' et a_{π} sont fortement conjuguées ; elles sont donc particulièrement sensibles aux effets d'environnement de la molécule⁽⁷³⁾. D'une façon générale, leurs propriétés sont intermédiaires entre ces deux cas extrêmes :

- les coefficients d'extinction molaire maximum sont de quelques 10^3 .
- les effets de solvant sont complexes et seront discutés ci-dessous (I. 2. 1.).
- la polarisation diffère selon l'amine considérée ; elle peut dépendre de la longueur d'onde d'excitation⁽²⁴⁾. Des mesures de polarisation permettent de suivre l'évolution du couplage spin-orbite de ces molécules en fonction de leur géométrie^(18, 23, 73).

I. 2. INFLUENCE DES INTERACTIONS SOLUTE-SOLVANT SUR LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES EN MILIEU LIQUIDE.

Les spectres d'absorption et d'émission obtenus en phase vapeur à basse pression sont caractéristiques des molécules isolées. En phase condensée, les molécules soluté sont en interaction avec les molécules, solvant environnantes. Il en résulte une variation de l'énergie des niveaux électroniques fondamentaux et excités et de l'intensité des transitions, une diminution de la structure vibrationnelle et un élargissement des bandes spectrales.

I. 2. 1. Effets de la polarité du solvant sur les déplacements spectraux en phase liquide.

L'origine des déplacements des spectres d'absorption, $\Delta \bar{\nu}_A = \bar{\nu}_{A, \text{sol}} - \bar{\nu}_{A, \text{vap}}$, et de fluorescence, $\Delta \bar{\nu}_F = \bar{\nu}_{F, \text{sol}} - \bar{\nu}_{F, \text{vap}}$,

quand on passe de la phase vapeur à une phase condensée doit être précisée.

Quel que soit l'état de condensation des molécules, les distances internucléaires sont en général plus grandes dans l'état excité S_1 que dans l'état fondamental S_0 . Cependant, d'après le principe de Franck Condon, la transition électronique, dont la durée est de 10^{-15} à 10^{-16} s, est une transition verticale sans modification de la position des noyaux; l'état atteint par absorption est donc un état vibrationnel excité de S_1 .

En phase vapeur, l'émission de fluorescence résonnante ne peut être observée que pour des pressions très faibles. S'il y a collision pendant la durée de vie de l'état excité S_1 , de l'ordre de 10^{-8} s, il y a relaxation vibrationnelle avant l'émission de fluorescence (fig. 1.2. cas où $D=1$). L'énergie impliquée dans le processus d'émission est inférieure à celle mise en jeu lors de l'absorption. On désigne sous le nom de déplacement de Stokes, l'écart entre le maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption et le maximum du spectre de fluorescence.

En phase liquide, le nombre de collisions subies par la molécule avant que l'émission ne se produise, augmente relativement à la phase gazeuse ; de plus, l'énergie de solvatation ω du soluté est différente dans l'état S_0 et dans l'état S_1 . Ainsi que le soulignent Bayliss et Mc Rae⁽²⁾ la configuration soluté-solvant atteinte après la transition électronique ne correspond pas à un état d'équilibre ; cet état est qualifié "état de Franck Condon excité" (FCe). Il y a ensuite réarrangement intermoléculaire dans un temps de 10^{-13} à 10^{-11} sec, donc avant que ne se produise l'émission de fluorescence. La configuration stable alors atteinte est appelée état excité d'équilibre (E_e') ; son énergie de stabilisation ω_1' est supérieure en valeur absolue à ω_1 . De la même façon, il y a transition verticale de l'état E_e' vers un "état de Franck Condon fondamental" (FC₀) pour lequel l'énergie ω_0' est inférieure à ω_0 , énergie de solvatation du soluté à l'état fondamental d'équilibre (E_0). Les déplacements spectraux observés sont donc fonction des énergies ω_0 et ω_1' pour $\Delta \bar{V}_A$ et ω_1 , ω_0' pour $\Delta \bar{V}_F$ ainsi que le montre la figure 1.2.

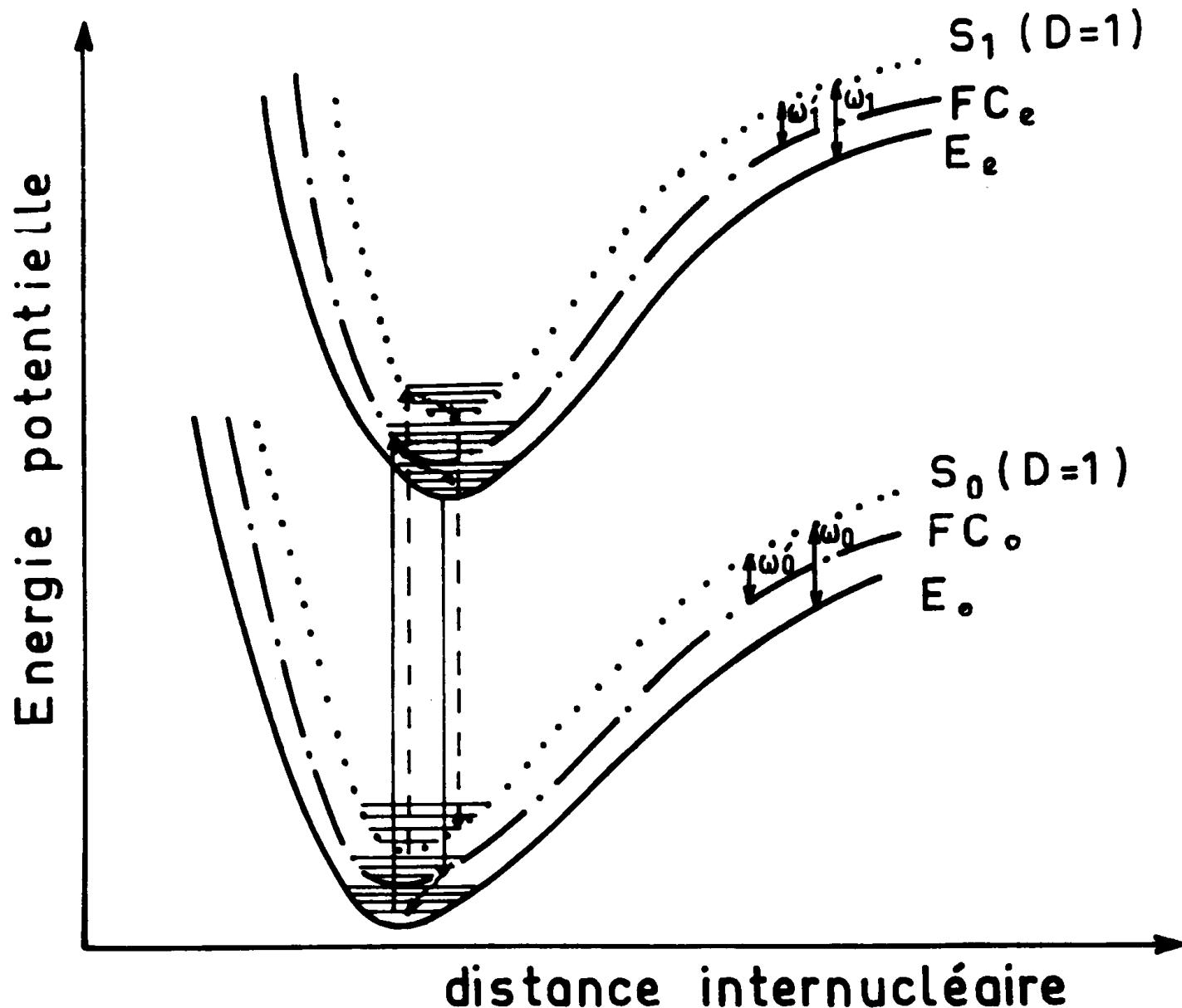


figure 1.2.

L'étude des effets de polarité de solvant sur les déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux que nous allons maintenant passer en revue.

1) Résultats théoriques

Les solutés non polaires, interagissent avec un solvant non polaire par les forces de dispersion de London, c'est-à-dire par la polarisation momentanée du solvant lors de la transition électronique de la molécule soluté, cet effet inductif étant identique à celui que créerait un dipôle permanent de moment égal au moment de transition.

Dans le cas de solutés polaires, dans les solvants non polaires, il y a interaction entre dipôles permanents et dipôles induits et interactions entre dipôles permanents dans le cas des solvants polaires.

Les interactions dispersives interviennent quel que soit le système soluté-solvant considéré. Le cas où le déplacement des spectres d'absorption est uniquement dû à ce type de forces a été traité par la mécanique classique et un calcul quantique par Bayliss⁽¹⁾ dès 1950; il fait également l'objet d'études de Longuet-Higgins et Popple en 1957⁽⁴⁾. Le déplacement spectral dû aux forces de dispersion reste toujours négligeable devant celui provenant d'interactions dipolaires.

Une description qualitative très complète des différents types d'interaction est donnée par Bayliss et Mc Rae⁽²⁾. A partir de 1954 différents travaux théoriques sont publiés, notamment ceux d'Ooshika⁽³⁾, Mc Rae⁽⁵⁾ Basu⁽⁶⁾ et Lippert⁽²⁵⁾ qui rationalisent la description.

Le principe de ces divers traitements théoriques est identique. Il consiste à exprimer l'énergie d'interaction de la molécule soluté, entourée de molécules de solvant dans une configuration donnée, dans ses différents états électroniques. La molécule soluté lors du passage de l'état initial i à l'état final f est traitée comme un dipôle de moment

$$\vec{m}_{if} = \langle \Psi_i | \sum z_i r_i | \Psi_f \rangle$$

où $\sum z_i r_i$ représente le moment dipolaire instantané de la molécule. Le modèle d'Onsager⁽²⁶⁾ qui assimile la molécule soluté à un dipôle ponctuel placé au centre d'une cavité sphérique de rayon a dans un solvant diélectrique homogène est le plus souvent utilisé pour exprimer, en fonction de grandeurs physiques macroscopiques, les résultats des calculs quantiques. La forme des expressions théoriques des déplacements spectraux diffère d'un auteur à l'autre car les méthodes de calcul utilisées ne sont pas les mêmes mais leur contenu physique est identique. Les expressions très concises de Mc Rae⁽³⁷⁾ sont le plus souvent utilisées par les expérimentateurs.

Le déplacement $\Delta \bar{\nu}_A$ du nombre d'onde maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption du soluté, relativement à sa phase vapeur, est exprimé en fonction de paramètres caractéristiques du soluté et du solvant. Le solvant intervient par sa constante diélectrique statique D , son indice de réfraction n et le moment moyen L_0 des transitions du solvant dans la région d'excitation du soluté. Le soluté intervient par son moment dipolaire à l'état fondamental $\vec{\mu}_0$ et à l'état excité $\vec{\mu}_e$ ainsi que par sa polarisabilité α_0 et α_e . L'expression de Mc Rae s'écrit sous la forme simplifiée

$$\Delta \bar{\nu}_A = \bar{\nu}_{\text{sol}} - \bar{\nu}_{\text{vap}} = \left[AL_0 + B \right] \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + C \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (\text{I. 1})$$

Nous n'expliciterons pas le terme de dispersion $AL_0 \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$ dans lequel A est une fonction de α_0 , α_e et de l'énergie d'excitation du soluté. Ce terme, analogue au terme de Bayliss⁽¹⁾ est négligeable devant les deux autres termes. Les effets dipôles permanents - dipôle induit du solvant sont décrits par le terme :

$$B \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right], \text{ avec } B = \frac{2}{hca^3} \left[\vec{\mu}_0 \cdot \vec{\mu}_e \right]$$

où a est le rayon d'Onsager, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière.

Le troisième terme de l'expression I. 1. traduit les interactions d'induction et d'orientation entre dipôle permanents ; la fonction C s'exprime par la relation :

$$C = \frac{2}{hca^3} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \left(\vec{\mu}_0 - \vec{\mu}_e \right)$$

Dans l'expression I. 1., l'effet Stark qui correspond aux effets d'orientation et d'induction du solvant sur le soluté, est négligé.

En résumé, pour les solutés polaires en milieu non polaire l'expression I. 1. se réduit à :

$$\Delta \bar{\nu}_A \simeq B \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (I. 2)$$

puisque dans ce cas la valeur de l'indice de réfraction du solvant diffère peu de \sqrt{D} . Pour les solutés polaires dans des solvants polaires on peut considérer que

$$\Delta \bar{\nu}_A \simeq C \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (I. 3)$$

Le traitement théorique permettant d'établir la relation I. 1 fait intervenir l'état électronique initial et final de la molécule soluté ; il peut donc être appliqué également à l'émission de fluorescence, S_1 étant cette fois l'état initial et S_0 l'état final. Le déplacement $\Delta \bar{\nu}_F$ du nombre d'onde du maximum de fluorescence du soluté en phase liquide, relativement à la phase vapeur a donc pour expression :

$$\Delta \bar{\nu}_F = \text{terme dispersif} + \frac{2}{hca^3} \left(\mu_0^2 - \frac{1}{2} \right) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{2 \mu_e \left[\mu_0 - \mu_e \right]}{hca^3} \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (I. 4)$$

Cette relation n'est valable que lorsqu'il n'y a pas de réorientation dipolaire de la molécule avant la transition $S_0 \leftarrow S_1$. Pour tenir compte d'une telle réorientation, Mc Rae introduit un terme supplémentaire proportionnel à la quantité

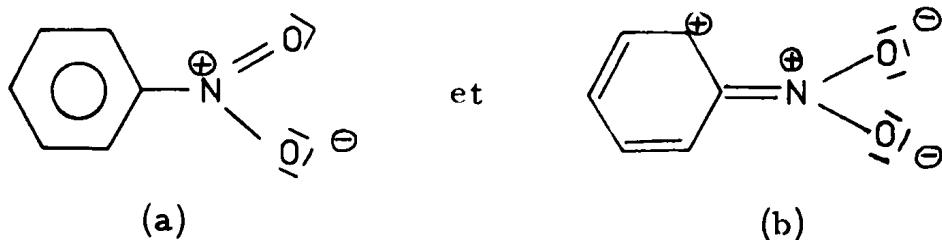
$$\mu_e \left[5 \mu_e - 2 \mu_0 \right] (\alpha_0 - \alpha_i) \cdot \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]^2 \quad (I. 5.)$$

le plus souvent négligé par les expérimentateurs.

2) Applications aux transitions $n\pi^*$ 1-a et $\pi\pi^*$

L'étude expérimentale des effets de solvant sur les déplacements des spectres électroniques d'absorption et d'émission d'une molécule soluté permet de mesurer la variation de son moment dipolaire lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ et de déterminer qualitativement les variations de densité de charge qui l'accompagnent. En effet, d'après l'expression I. 3., $\Delta\bar{\nu}_A$ est proportionnel à la quantité $\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_o - \vec{\mu}_e$ lorsque soluté et solvant sont polaires. L'accroissement de la polarité du solvant entraîne, pour les transitions $n\pi^*$ une augmentation de $\bar{\nu}_{sol}$ relativement à $\bar{\nu}_{vap}$, donc un déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ vers le bleu. Les quantités $\Delta\bar{\nu}_A$ et $(\vec{\mu}_o - \vec{\mu}_e)$ sont toutes deux positives. Le moment dipolaire d'un soluté dont la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $n\pi^*$ diminue à l'état S_1 : $\vec{\mu}_e < \vec{\mu}_o$. Le vecteur moment dipolaire est orienté conventionnellement de la charge positive vers la charge négative. Pour des composés tels que la pyrazine, l'hétéroatome N porte un excès de charge négative ; le vecteur $\vec{\mu}_o$ est donc orienté du centre du noyau aromatique vers l'atome d'azote ⁽²⁷⁾. On observe dans ce cas une diminution du moment dipolaire à l'état S_1 de 2 à 3 D ; ceci montre bien qu'il y a transfert de charge de l'orbitale π vers le noyau phényle. Dans le cas des transitions $n\pi^*$, les effets de solvant ne sont étudiés que sur les spectres d'absorption, les transitions inverses étant peu ou pas du tout radiatives en raison d'un couplage spin orbite important (I. 1).

Le cas des transitions $\pi\pi^*$ est plus délicat. Il semble que le déplacement vers le rouge des spectres d'absorption puisse être considéré comme la preuve de l'augmentation du moment dipolaire du soluté à l'état S_1 due à l'existence d'une structure résonnante ⁽²⁾. Ainsi, dans le cas de la nitroaniline, il y aurait, à l'état excité, résonance entre les formes



la forme (b) étant d'autant plus stabilisée que le solvant est plus polaire.

Un deuxième exemple de composés dont la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $\pi\pi^*$ est celui des composés hydroxylés pour lesquels on mesure une augmentation de moment dipolaire à l'état S_1 , de 0,5 D pour le phénol⁽²⁸⁾, de 0,5 et 1 D pour les α et β -naphtols respectivement⁽²⁹⁾.

Les amines aromatiques présentent un défaut de charge négative sur le substituant ^(30, 31, 32) et le vecteur $\vec{\mu}_o$ est dirigé vers le noyau aromatique. La transition $S_1 \leftarrow S_0$ de type $1 - a_{\pi}$ qui entraîne un transfert de charge de l'orbitale '1' vers l'orbitale a_{π} s'accompagne donc d'une augmentation de moment dipolaire à l'état S_1 . Une variation de + 4,4 D et 3,5 D est ainsi observée pour les α et β -naphthylamines ⁽³³⁾

I. 2.2. Interactions soluté-solvant par liaison hydrogène.

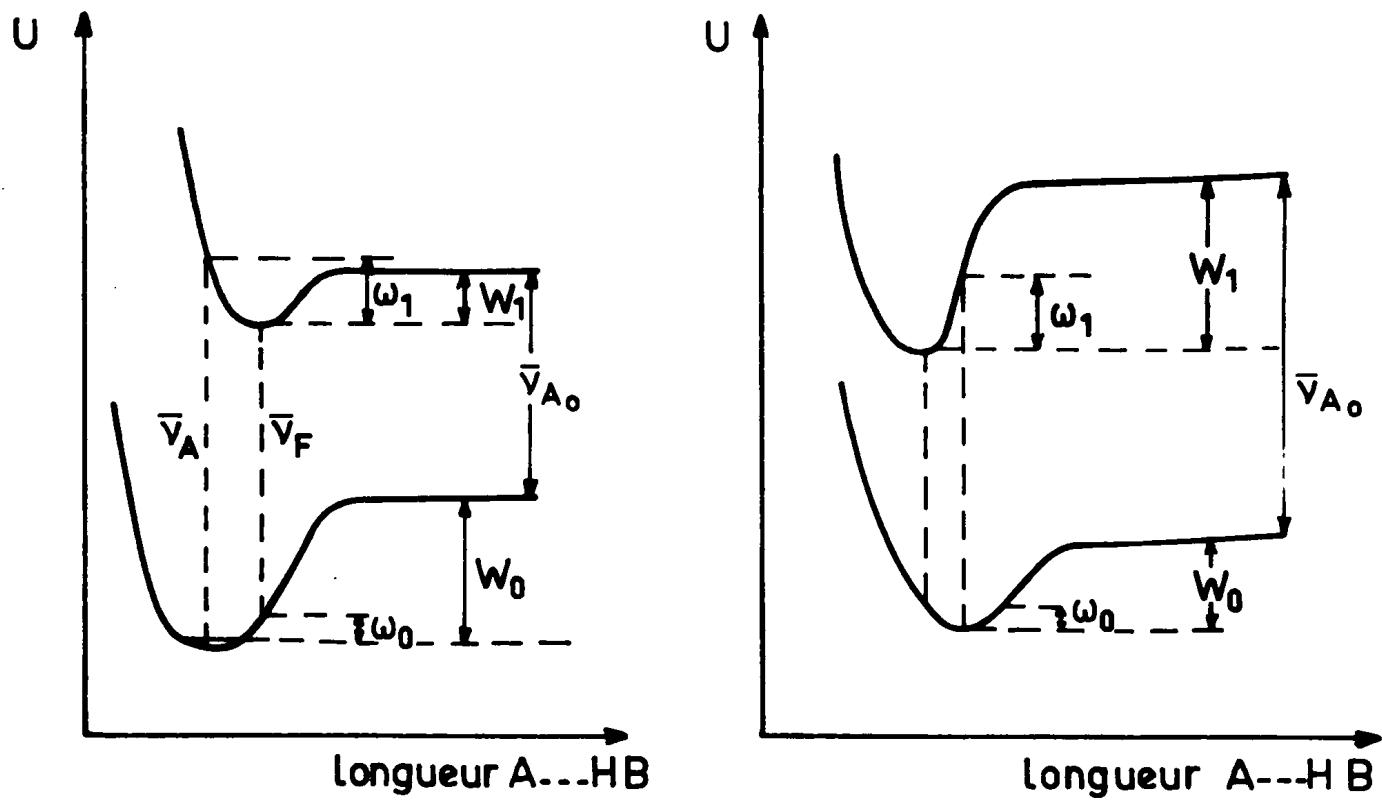
Les atomes A dont l'électronégativité est supérieure à celle de l'hydrogène et qui ont des électrons non apariés sont susceptibles de participer à des liaisons hydrogène. On considère qu'il y a complexe A.... HB par liaison hydrogène lorsque l'énergie de la liaison est supérieure aux interactions dipolaires et dispersives ^(12, 13). Les composés aromatiques ayant des groupements aminés ou hydroxylés peuvent, selon cette définition jouer un rôle d'accepteur d'hydrogène vis à vis d'un solvant hydroxylé. Ces mêmes substituants peuvent également avoir un rôle donneur d'hydrogène. De nombreuses descriptions et approches théoriques des liaisons hydrogène dites faibles, correspondant à une distance A.... B de l'ordre de 3 Å ⁽³⁴⁾ ont été relatées dans la littérature. Citons par exemple les articles de revue de Sokolov ⁽³⁴⁾, Allen et Coll ^(12, 13), Bratož ⁽³⁵⁾. Les interactions à plus courte distance (inférieure à 3 Å),

ont été étudiées de façon plus descriptive⁽³⁴⁾. Un mécanisme donneur-accepteur d'électron, impliquant une déformation des nuages électroniques le long de la liaison hydrogène est généralement adopté pour ce type d'interaction ; les paramètres déterminants sont alors non seulement les moments dipolaires de A et B, comme dans le cas d'un modèle purement electrostatique, mais aussi leur potentiel d'ionisation.

1) Déplacements spectraux dans les solvants hydroxylés

Les méthodes de calcul utilisées pour traiter des effets de solvant sur les spectres d'absorption reposent, pour la plupart, sur la théorie des perturbations ; elles ne sont donc valables que pour des interactions faibles, dipolaires ou dispersives, mais, par définition même elles ne conviennent pas pour des interactions par liaison hydrogène. De nombreux auteurs^(2, 7, 5, 33, 36, 37, 38, 39) constatent expérimentalement que la possibilité de liaisons hydrogène soluté-solvant entraînent des déplacements des spectres d'absorption et d'émission plus importants que ceux dus à la seule augmentation de polarité du solvant ; Kasha⁽⁷⁾ et Pimentel⁽⁸⁾ donnent de ces effets une interprétation basée sur la variation de l'énergie W de la liaison soluté-solvant (A...H-B) lorsque le soluté A se trouve à l'état fondamental W_0 , et à l'état excité W_1 . Pimentel tient compte, en outre, des énergies de stabilisation ω_1 , ω_1' et ω_0 , ω_0' dont l'origine, a été discutée ci-dessus. (I. 2. 1.). Les processus d'absorption et d'émission sont illustrés par les courbes d'énergie potentielle U de la liaison hydrogène, de longueur A...H-B, portées sur la fig. I. 3 ; le cas où la liaison hydrogène se trouve affaiblie ($W_1 < W_0$) ou renforcée ($W_1 > W_0$) par l'excitation correspondant aux cas (a) et (b) respectivement.

D'après les courbes a et b de la figure I. 3, il est clair que le déplacement $\Delta \bar{V}_A$ du maximum de la bande d'absorption \bar{V}_A d'un soluté en milieu solvant hydroxylé relativement à un solvant non polaire (\bar{V}_{A_0})



- a -

- b -

fig. 1.3

s'exprime en fonction des énergies W_0 , W_1 , ω_0 et ω_1 ; il en est de même pour le déplacement $\bar{\nu}_F$ de l'émission de fluorescence. Dans le cas (a) le déplacement :

$$\Delta \bar{\nu}_A = \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_{A_0} = W_0 - W_1 + \omega_1 \text{ est positif}$$

et

$$\Delta \bar{\nu}_F = \bar{\nu}_F - \bar{\nu}_{F_0} = W_0 - W_1 - \omega_0 \text{ est négatif ou}$$

très faiblement positif. Dans le cas représenté par la courbe b de la figure 1.3, les quantités $\Delta \bar{\nu}_A$ et $\Delta \bar{\nu}_F$ sont toutes deux négatives.

Les variations de l'énergie de la liaison hydrogène lorsque le soluté est porté de l'état S_0 à l'état S_1 induit donc un phénomène de relaxation supplémentaire. Une transition $n\pi^*$ entraîne une diminution de

la densité de charge du substituant et donc de son affinité protonique ; l'énergie de la liaison hydrogène soluté-solvant est alors plus faible. Le cas des solutés dont la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $n\pi^*$ est donc décrit par le diagramme a de la figure 1.3. Le diagramme b, correspondant à une liaison hydrogène renforcée par l'excitation, se rapporte aux composés pour lesquels la bande $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $\pi\pi^*$.

Parmi les amines aromatiques, seule l'aniline a fait l'objet d'études approfondies^(30, 39) ; d'après ces résultats, il apparaît que les déplacements spectraux observés dans les solvants hydroxylés sont complexes. En effet d'une part le moment dipolaire de ces composés augmente à l'état S_1 et l'effet de polarité sur les déplacements spectraux est identique à celui observé pour les transitions $\pi\pi^*$, d'autre part, l'excitation entraîne un appauvrissement du substituant en charge négative qui diminue son affinité protonique donc l'énergie de la liaison hydrogène. Ce deuxième effet est prédominant et l'on observe finalement un déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ vers le bleu dans les solvants polaires hydroxylés.

2) Effet de liaison hydrogène sur l'émission de fluorescence

Le réarrangement moléculaire provoqué par la variation relative de la force de la liaison hydrogène dans la forme complexe A...H-B lors de l'excitation électronique se fait avant que l'émission de fluorescence ne se produise ainsi que nous l'avons discuté précédemment (I. 2. 1). La forme de l'espèce émettrice est donc différente de celle du complexe responsable de l'absorption.

Si la courbe d'énergie potentielle de la liaison hydrogène A...H-B est répulsive lorsque A est dans l'état S_1 , il y a rupture de la liaison et émission de la molécule A non liée. C'est ce qu'observent Dellinger et Kasha⁽⁴⁰⁾, Baba et Coll⁽³⁸⁾ dans le cas des solutés dont l'état S_1 est de

type $^1n\pi^*$. Les spectres d'absorption dans les solvants hydroxylés reflètent alors les effets de polarité et de liaison hydrogène tandis que l'émission de fluorescence n'est sensible qu'au seul effet de polarité.

Les spectres d'absorption et de fluorescence des composés dont l'état S_1 est $^1\pi\pi^*$ pour lesquels il y a renforcement de la liaison hydrogène à l'état excité sont tous deux déplacés vers le rouge^(41, 42); ainsi, la forme complexe A...H B absorbe et émet. Nakamizo⁽⁴³⁾ montre que pour un soluté A de ce type, complexé avec un autre soluté donneur d'hydrogène, la concentration en soluté donneur nécessaire pour modifier les spectres de fluorescence est inférieure à celle qui entraîne un déplacement du spectre d'absorption. Ceci met en évidence pour la molécule A une tendance plus grande à former des liaisons hydrogène dans l'état $^1\pi\pi^*$ que dans l'état fondamental.

L'existence de la liaison hydrogène affecte également le rendement d'émission de fluorescence des molécules. Selon la nature de la molécule hydroxylée donneur, on observe une augmentation ou une diminution de l'intensité de fluorescence. L'exemple de la benzo(f)quinoline⁽⁴³⁾ est une illustration de la complexité de ce phénomène : en solution dans l'éthanol son rendement de fluorescence augmente légèrement relativement à un solvant non polaire, tandis qu'il est fortement diminué dans le phénol. De telles diminutions, toujours observées lorsqu'il y a interaction par liaison hydrogène entre deux systèmes π sont attribuées à la délocalisation des électrons π le long de la liaison hydrogène.⁽⁹⁷⁾

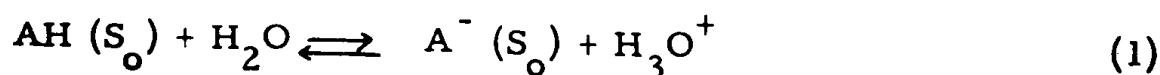
L'émission de fluorescence des hétérocycles azotés tel que l'acridine⁽⁴³⁾, la quinoline⁽⁴⁴⁾ est très sensible aux effets de solvant. Pour ces composés les niveaux $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ sont très proches⁽⁹²⁾; de plus, le coefficient d'extinction de la transition $^1n\pi^*$ est très faible devant celui de la transition $^1\pi\pi^*$. En solvant non polaire, le niveau $^1n\pi^*$ est d'énergie plus faible que $^1\pi\pi^*$; il y a donc excitation de la molécule dans les deux états $^1\pi\pi^*$ et $^1n\pi^*$, l'état $^1\pi\pi^*$ se désexcitant par un processus non radiatif vers $n\pi^*$ faiblement fluorescent (I. 1). En solvant hydroxylé, il y a inversion des niveaux $^1n\pi^*$ et $^1\pi\pi^*$, le niveau

le plus bas devenant $^1\pi\pi^*$. L'état S_1 de la molécule est alors un état de type $^1\pi\pi^*$ fortement fluorescent.

I.3. EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES A L'ETAT EXCITE

L'interprétation des modifications des interactions soluté-solvant lors de l'excitation repose sur la variation des distributions de charge de la molécule soluté. Ces variations peuvent être atteintes qualitativement non seulement par la mesure de moments dipolaires de la molécule à l'état S_0 et S_1 mais aussi par l'étude des variations d'acidité de la molécule dans ses différents états électroniques. L'étude des équilibres acido basiques des composés aromatiques dans leur état singulet excité S_1 et triplet T_1 a suscité beaucoup d'intérêt. C'est en 1950 que Förster⁽⁹⁾ met le premier en évidence dans le cas des naphtols et des naphtylamines de fortes variations d'acidité lorsque ces molécules sont portées de l'état fondamental à l'état singulet excité S_1 . De nombreux travaux se succèdent ensuite notamment ceux de Förster⁽⁹⁾ Weller⁽¹⁰⁾ et Jackson et Porter⁽⁴⁵⁾

Ces travaux mettent en évidence la possibilité qu'un nouvel équilibre entre un acide AH et sa base conjuguée A^- soit atteint pendant la durée de vie de l'état S_1 ou T_1 . A l'état S_0 , en solution aqueuse, l'équilibre acido basique entre les formes AH et A^- s'écrit :



et l'acidité de AH (S_0) est caractérisée par un pK_a défini par

$$pK_a(S_0) = -\lg K_a(S_0) = -\lg \frac{[A^-(S_0)][H_3O^+]}{[AH(S_0)]}$$

Le transfert de proton se fait dans un temps de l'ordre de 10^{-9} sec donc inférieur à la durée de vie de fluorescence⁽¹⁰⁾ ; un nouvel équilibre peut donc s'établir entre les espèces AH et A^- à l'état S_1 avant

que n'intervienne l'émission de fluorescence. On a alors

$$pK_a(S_1) = -\lg K_a(S_1) = -\lg \frac{[A^-(S_1)][H_3O^+]}{[AH(S_1)]}$$

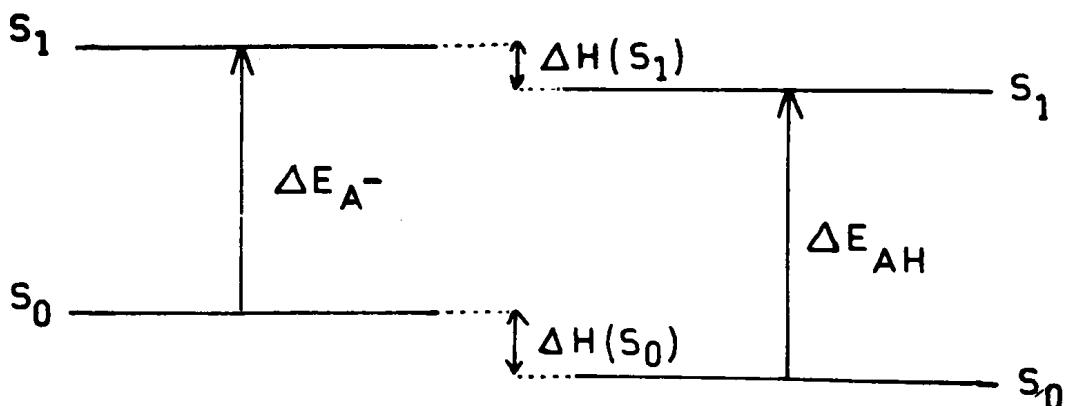
On peut de même définir un $pK_a(T_1)$ correspondant à un équilibre entre espèces à l'état triplet.

1) Déterminations expérimentales des pK_a des équilibres acido basiques dans les états S_1 et T_1 .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la mesure des pK_a des états S_1 . Les plus utilisées sont la méthode thermodynamique de Förster⁽⁹⁾ et la méthode de Weller⁽¹⁰⁾ basée sur la mesure des intensités de fluorescence en solution aqueuse à différents pH.

a) La méthode thermodynamique de Förster repose sur la mesure des déplacements des spectres d'absorption et d'émission de la forme acide AH relativement à ceux de la forme base A^- . Les niveaux S_0 et S_1 des deux formes sont représentés sur le diagramme de Förster (fig. 1.8)

Fig. 1.8.

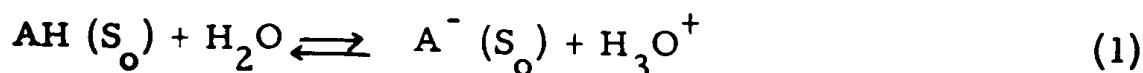


le plus bas devenant $^1\pi\pi^*$. L'état S_1 de la molécule est alors un état de type $^1\pi\pi^*$ fortement fluorescent.

I.3. EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES A L'ETAT EXCITE

L'interprétation des modifications des interactions soluté-solvant lors de l'excitation repose sur la variation des distributions de charge de la molécule soluté. Ces variations peuvent être atteintes qualitativement non seulement par la mesure de moments dipolaires de la molécule à l'état S_0 et S_1 mais aussi par l'étude des variations d'acidité de la molécule dans ses différents états électroniques. L'étude des équilibres acido basiques des composés aromatiques dans leur état singulet excité S_1 et triplet T_1 a suscité beaucoup d'intérêt. C'est en 1950 que Förster⁽⁹⁾ met le premier en évidence dans le cas des naphtols et des naphtylamines de fortes variations d'acidité lorsque ces molécules sont portées de l'état fondamental à l'état singulet excité S_1 . De nombreux travaux se succèdent ensuite notamment ceux de Förster⁽⁹⁾ Weller⁽¹⁰⁾ et Jackson et Porter⁽⁴⁵⁾

Ces travaux mettent en évidence la possibilité qu'un nouvel équilibre entre un acide AH et sa base conjuguée A^- soit atteint pendant la durée de vie de l'état S_1 ou T_1 . A l'état S_0 , en solution aqueuse, l'équilibre acido basique entre les formes AH et A^- s'écrit :



et l'acidité de AH (S_0) est caractérisée par un pK_a défini par

$$pK_a(S_0) = -\lg K_a(S_0) = -\lg \frac{[A^-(S_0)][H_3O^+]}{[AH(S_0)]}$$

Le transfert de proton se fait dans un temps de l'ordre de 10^{-9} sec donc inférieur à la durée de vie de fluorescence⁽¹⁰⁾; un nouvel équilibre peut donc s'établir entre les espèces AH et A^- à l'état S_1 avant

que n'intervienne l'émission de fluorescence. On a alors

$$pK_a(S_1) = -\lg K_a(S_1) = -\lg \frac{[A^-(S_1)[H_3O^+]}{[AH(S_1)]}$$

On peut de même définir un $pK_a(T_1)$ correspondant à un équilibre entre espèces à l'état triplet.

1) Déterminations expérimentales des pK_a des équilibres acido basiques dans les états S_1 et T_1 .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la mesure des pK_a des états S_1 . Les plus utilisées sont la méthode thermodynamique de Förster⁽⁹⁾ et la méthode de Weller⁽¹⁰⁾ basée sur la mesure des intensités de fluorescence en solution aqueuse à différents pH.

a) La méthode thermodynamique de Förster repose sur la mesure des déplacements des spectres d'absorption et d'émission de la forme acide AH relativement à ceux de la forme base A^- . Les niveaux S_0 et S_1 des deux formes sont représentés sur le diagramme de Förster (fig. 1.8)

Fig. 1.8.

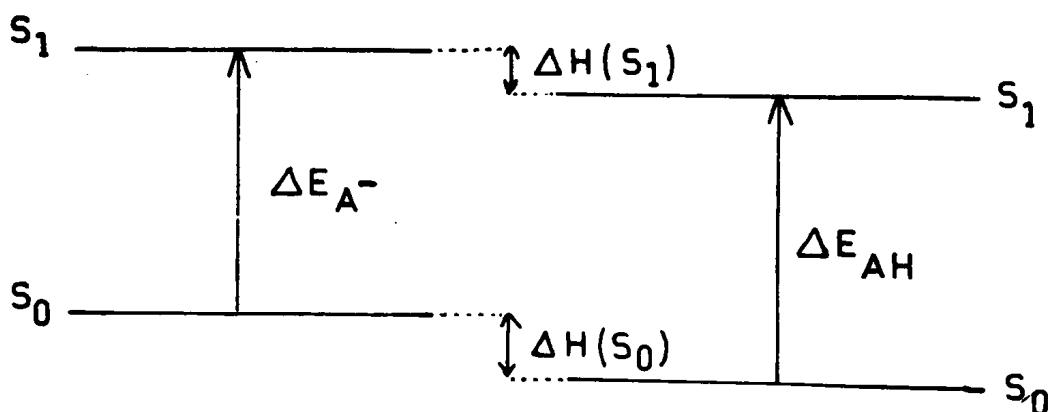


Tableau 1. - 1

pK_a de composés aromatiques dans leurs états électroniques S_0 , T_1 et T_1' .

Soluté	$pK_a(S_0)$	$pK_a(T_1)$	$pK_a(S_1)$
acridine	5, 5 (71)	5, 6 (45)	10, 6 (9)
acridine orange	10, 2 (68, 69)	10, 3 (69)	13 (a)
proflavine	9, 5 (50)	8, 5 (50)	11, 5 (50)
benzo-f-quinoline	5, 03 (71)	-	10, 95 (43)
aniline	4, 7 (71)	-	-2, 6 (a)
diméthylaniline	5, 06 (71)	2, 7 (45)	-
TMPD	6, 35 (71)	-	-1, 75 (a)
β -naphthylamine	4, 07 (71)	-	-1, 5 (10)
β -naphthol	9, 5 (45)	8, 1 (45)	{ 2, 8 (10) 2, 5 (9)
amino-1-anthracène	3, 4 (48)	3, 5 (48)	-5, 5 (48)
amino-2-anthracène	3, 5 (48)	3, 2 (48)	-5, 4 (48)

(a) Ce travail

d) La détermination du pK_a des états triplets se fait en utilisant la technique de photolyse éclair pour mesurer l'intensité d'absorption triplet triplet en fonction du pH des solutions (45, 49). Jackson et Porter (45) ont développé cette méthode pour de nombreux composés (naphtols, naphtylamines, acides anthroïques...)

e) Des calculs théoriques de densité électronique permettent de calculer les constantes d'acidité des molécules dans leurs différents états S_0 , S_1 et T_1 ; les résultats portent principalement sur les hétérocycles azotés (49, 50) et sur des dérivés du benzène.

En conclusion, les variations de pK_a à l'état T_1 et S_1 illustrées par quelques exemples sur le tableau 1.I. permettent de distinguer deux catégories de soluté :

- Les amines aromatiques ou les composés dont la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $n\pi^*$ pour lesquels les valeurs de pK_a varient dans l'ordre.

$$pK_a(S_0) > pK_a(T_1) > pK_a(S_1)$$

Les mêmes variations sont observées pour les composés hydroxylés. Le calcul du caractère de transfert de charge de chacun des états S_0 , T_1 , S_1 de certains dérivés substitués du benzène comme l'aniline, la TMPD, le phénol montre que celui-ci croît dans l'ordre S_0 , T_1 , S_1 (51) ; ce résultat est donc cohérent avec les valeurs de pK_a mesurées pour ces composés.

- Pour les hétérocycles azotés, l'ordre inverse est observé :

$$pK_a(S_0) < pK_a(T_1) < pK_a(S_1)$$

Pour ces mesures faites en milieu aqueux, le premier niveau singulet excité est en effet de type $^1\pi\pi^*$.

L'étude des équilibres acido-basiques à l'état excité est rarement corrélée avec celles des variations de moment dipolaire ou de densité de charge. Certains auteurs soulignent cependant le parallèle qui peut-être établi entre valeurs de ΔpK_a et $\Delta \gamma \rightarrow$ (28, 52, 53, 54) et l'étude très complète de Rotkiewicz et coll (48) montre bien que l'analyse de ces différents types de données est cohérente. Une telle comparaison suppose un modèle purement électrostatique des liaisons hydrogène mais, néglige l'aspect transfert de charge ; elle permet néanmoins une meilleure compréhension des interactions soluté-solvant.

I. 3. INTERACTIONS SOLUTE-SOLVANT DANS LES MATRICES ORGANIQUES VITREUSES A 77 K.

Les verres organiques ont une structure amorphe analogue à celle des liquides, mais la réorientation des molécules permise par l'agitation thermique à température ambiante ne peut intervenir à 77 K. En milieu vitreux, le temps de relaxation est de l'ordre de plusieurs heures (55, 56). Aucun phénomène de réorientation moléculaire ne peut donc produire pendant la durée de vie des états électroniquement excités. L'absence de mouvements de réorientation entraîne également des modifications des propriétés diélectriques. En effet, la polarisation molaire est la résultante des polarisations électroniques P_e , atomique P_a et d'orientation moléculaire P_M et seul le terme P_e est indépendant de la viscosité du milieu. Dans le cas des liquides polaires pour lesquels P_e et P_a sont grands, l'abaissement de température provoque une diminution brutale de la valeur de D au point de transition liquide-verre (57) ; D serait alors de l'ordre de 3 comme dans le cas du glycérol (58) valeur légèrement supérieure à celle mesurée pour les liquides non polaires à température ambiante pour lesquels la constante diélectrique D est :

$$D - n^2 \approx 2$$

ce qui indique que les phénomènes de polarisation électronique sont pré-dominants à 77 K.

I. 3. 1. Effets de solvant sur les spectres électroniques d'absorption et d'émission à 77 K.

Les effets de polarité de solvant sur les spectres d'absorption et d'émission des molécules à 77 K ont été peu étudiés jusqu'à présent. On se heurte en effet à des difficultés d'ordre expérimental puisque les solvants aprotiques fortement polaires tel que l'acétonitrile ou le diméthyl-formamide généralement utilisés dans les études en phase liquide cristallisent. Par ailleurs, ainsi que nous l'avons vu, les modèles théoriques élaborés pour rendre compte des effets de solvants en phase liquide sont basés sur des phénomènes d'induction, mais aussi d'orientation moléculaire ; leur validité devient donc discutable pour des solutions solides à basse température. Selon Mc Rae⁽⁵⁾ l'absence de réorientation moléculaire avant l'émission de la fluorescence dans les verres organiques à 77 K permet d'utiliser, pour évaluer le déplacement des spectres d'émission $\Delta \bar{\nu}_F$, la relation (I. 4) sans tenir compte du terme correctif (I. 5), la valeur de D considérée étant celle obtenue par extrapolation des mesures effectuées en phase liquide. Ce choix de D ne semble pas justifié en raison de la discontinuité dans la valeur de la constante diélectrique à la température de transition liquide-verre du solvant.

Si l'on admet la validité de l'expression de $\Delta \bar{\nu}_A$ (I. 1) le terme (I. 3) devient négligeable pour les solvants polaires puisque D est peu différent de la constante diélectrique optique $D_{op}^2 = n^2$. La valeur de $\Delta \bar{\nu}_A$ est identique pour les solvants polaires et non polaires. A notre connaissance, aucune exploitation expérimentale des résultats de Mc Rae n'a fait l'objet de publications.

I. 3. 2. Interaction par liaison hydrogène et transfert de proton.

L'abaissement de température favorise la formation de complexe soluté-solvant par liaison hydrogène (59, 60).

Le degré de complexation peut être suivi grâce à l'évolution des spectres d'absorption ou d'émission entre la température ambiante à 77 K. La première technique a été utilisée dans le travail de Ferguson et Mau (61) sur les aminoacridines en solution dans l'éthanol tandis que la deuxième a été appliquée par Baba (60) dans le cas d'un soluté donneur de proton, la p-hydroxybenzaldéhyde, en présence d'un accepteur de proton, la triéthylamine. Ce travail a permis de montrer que la complexation peut être renforcée jusqu'à ce qu'il y ait formation de paires d'ions.

De même qu'en phase liquide, l'affinité protonique de la molécule dépend de l'état électronique dans lequel elle se trouve et la force de la liaison A-H de la forme acide d'un soluté A varie lors de l'excitation. Mais la notion d'équilibre acidobasique entre la forme acide AH et la forme base A⁻ qui suppose une diffusion des molécules devient discutable pour une solution solide. D'autre part, si l'on suppose l'existence d'un tel équilibre entre les espèces à l'état fondamental, il ne peut être déplacé pendant la durée de vie des états S₁ et T₁. Cependant, certains auteurs (45, 48) appliquent la méthode de Förster aux spectres d'émission de phosphorescence et déterminent ainsi des valeurs de pK_a à l'état T₁ qui sont en bon accord avec celles mesurées par absorption triplet-triplet en phase liquide.

Une réaction de transfert de proton sous excitation en milieu rigide a été mise en évidence pour la première fois par Terenin (62) par une étude de luminescence de molécules d'acridine dispersées dans des matrices organiques. Des réactions de ce type ont été ensuite étudiées par Terenin et coll (63) et par Shablya et coll (64) notamment dans le cas d'acridine et d'aminoacridines en solution dans des matrices d'acide oxalique et d'éthanol à 77 K. Matsuyama (115) signale l'existence de transfert de proton à basse température entre les α - et β -naphtol et un accepteur de proton. Ces auteurs discutent de la possibilité de passage du proton.

d'un donneur $D-H$ vers un accepteur $A-H^+$ en fonction de la hauteur relative des puits de potentiel de l'hydrogène pour les liaisons $D-H$ et AH^+ à l'état S_0 et S_1 ; le diagramme ci-dessous schématise le cas où AH^+ est stable à l'état fondamental mais perd son proton à l'état S_1 . Shablya propose que l'énergie de vibration en excès acquise par le composé donneur lors de l'excitation $S_1 \leftarrow S_0$ permette au proton de franchir la barrière d'énergie ΔE_1 entre les deux puits. (fig. 1. 4).

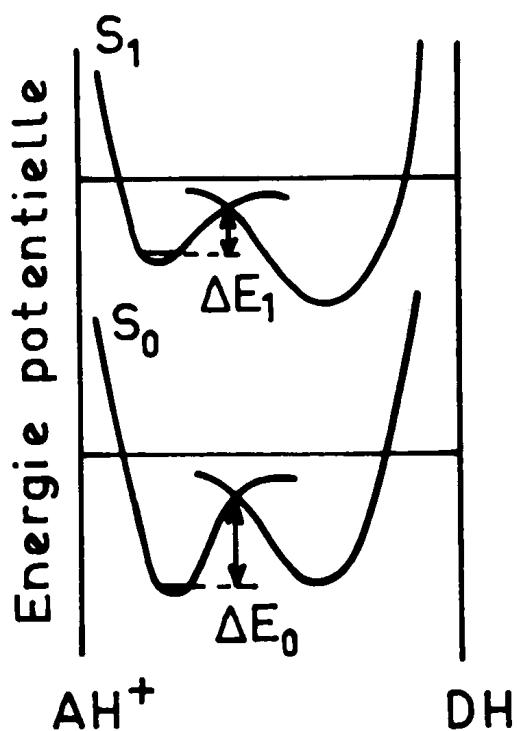


fig. 1. 4.

En phase liquide, il est généralement admis que pour les interactions fortes le passage de l'hydrogène d'un puits à l'autre se fait par effet tunnel (12, 13, 34). C'est ce mécanisme qui est le plus souvent invoqué dans la littérature pour décrire des réactions de phototransfert de proton intermoléculaire (65, 66) à 77 K.

En conclusion, de l'ensemble des travaux cités il ressort que :

- en phase liquide, l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux permet une bonne compréhension des phénomènes d'interaction

soluté-solvant de type dipolaire. Par contre, les effets des interactions par liaison hydrogène intermoléculaire sur les spectres d'absorption et d'émission n'ont pas fait l'objet d'interprétations théoriques ou d'études expérimentales systématiques. Pour les composés dont la transition électronique de plus basse énergie est à caractère de transfert de charge, les effets de solvant sont particulièrement complexes, mais, seul le cas de l'aniline a été examiné dans cette optique.

- en phase rigide, ce type de problème n'est que rarement abordé. Ainsi que nous l'avons vu les données propres à la phase liquide ne peuvent être extrapolées à basse température et aucune interprétation théorique incluant les caractères spécifiques à la phase rigide n'a été proposée. Sur le plan expérimental, les résultats relatés dans ce chapitre sont le plus souvent acquis grâce à des travaux ayant un objectif principal autre que l'étude de la molécule en milieu rigide et les données restent très dispersées.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les phénomènes d'interactions soluté-solvant ont été étudiés à l'aide de deux techniques : la spectroscopie optique d'absorption et d'émission. Ce type d'études nécessite un degré de pureté élevé des solutés et des solvants. De plus, au cours de ce travail, la présence de traces d'eau dans les solvants utilisés est apparue comme un problème particulièrement important ; cela nous a donc imposé des conditions expérimentales très sévères quant à la déshydratation de ces produits.

II. I. PURIFICATION DES PRODUITS ET PREPARATION DES SOLUTIONS

II. I. 1. Les solutés

Les formules développées des solutés utilisés sont portées sur le tableau 2.I .

1) Les amines aromatiques

- la N,N,N',N'-tétraméthylparaphénylenediamine (TMFD) est obtenue à partir de son dichlorhydrate (Eastman-Kodak) traité par une solution de soude à 10 %. La TMFD filtrée et séchée est ensuite sublimée sous vide -

Tableau 2. I.

DENOMINATION	FORMULE DEVELOPPEE	NOTATION [*]
N, N,N', N' TETRAMETHYL PARAPHENYLENE DIAMINE		T M P D
ANILINE		ANILINE
DIMETHYLANILINE		D M A
PARA - TOLUIDINE		p-TOLUIDINE
DIPHENYLAMINE		D P A
N, N'-DIPHENYL PARAPHENYLENE DIAMINE		D P P D
ACRIDINE ORANGE		A O

on obtient des paillettes incolores dont le point de fusion est contrôlé (P. F. = 51 °C).

- l'aniline (Merck) et la diméthylaniline (DMA) (Analar) s'oxydent rapidement au contact de l'air ce qui se traduit par un jaunissement du liquide. Ces deux composés ont été distillés sur poudre de zinc sous atmosphère d'azote. De plus, pour la DMA cette distillation est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Les fractions recueillies testées par spectroscopie d'absorption sont conservées sous vide.

- la diphenylamine (DPA) (Merck) est purifiée par recristallisation dans le méthanol. Son point de fusion est de 54 °C.

- la NN'-diphenyl-paraphénylénediamine est purifiée par fusion de zone.

- la paratoluidine (Fluka) est utilisée sans purification supplémentaire.

2) les hétérocycles azotés

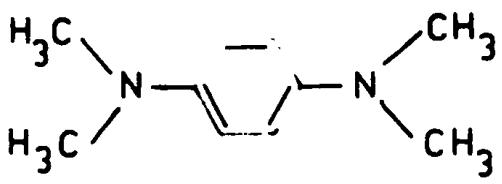
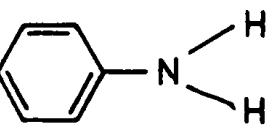
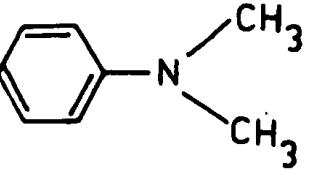
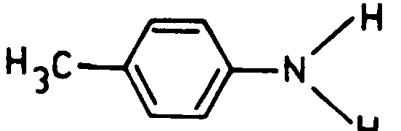
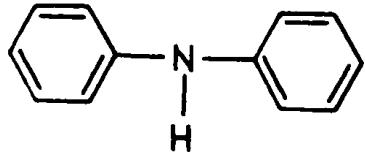
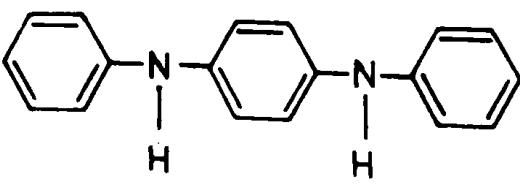
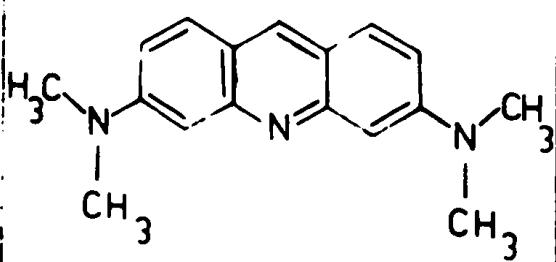
- l'acridine orange (AO)^{*} est obtenue à partir de son chlorhydrate en solution aqueuse ; la base est précipitée par addition de soude puis dissoute dans le chloroforme et purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine activée - son spectre d'absorption obtenu en solution aqueuse est alors conforme à celui donné par Zanker (72)

II. 1. 2. Les solvants

Les solvants notés 'standard' ont été purifiés par des méthodes classiques.

— — — —
* Nous remercions A. Kellmann d'avoir eu la gentillesse de nous procurer ce soluté purifié

Tableau 2. I.

DENOMINATION	FORMULE DEVELOPPEE	NOTATION*
N, N,N', N' TETRAMETHYL PARAPHENYLENE DIAMINE		T M P D
ANILINE		ANILINE
DIMETHYLANILINE		D M A
PARA - TOLUIDINE		p-TOLUIDINE
DIPHENYLAMINE		D P A
N, N'-DIPHENYL PARAPHENYLENE DIAMINE		D P P D
ACRIDINE ORANGE		A O

on obtient des paillettes incolores dont le point de fusion est contrôlé (P. F. = 51 °C).

- l'aniline (Merck) et la diméthylaniline (DMA) (Analar) s'oxydent rapidement au contact de l'air ce qui se traduit par un jaunissement du liquide. Ces deux composés ont été distillés sur poudre de zinc sous atmosphère d'azote. De plus, pour la DMA cette distillation est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Les fractions recueillies testées par spectroscopie d'absorption sont conservées sous vide.

- la diphenylamine (DPA) (Merck) est purifiée par recristallisation dans le méthanol. Son point de fusion est de 54 °C.

- la NN'-diphenyl-paraphénylénediamine est purifiée par fusion de zone.

- la paratoluidine (Fluka) est utilisée sans purification supplémentaire.

2) les hétérocycles azotés

- l'acridine orange (AO)^{*} est obtenue à partir de son chlorhydrate en solution aqueuse ; la base est précipitée par addition de soude puis dissoute dans le chloroforme et purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine activée - son spectre d'absorption obtenu en solution aqueuse est alors conforme à celui donné par Zanker (72)

II. 1. 2. Les solvants

Les solvants notés 'standard' ont été purifiés par des méthodes classiques.

— — — — —
* Nous remercions A. Kellmann d'avoir eu la gentillesse de nous procurer ce soluté purifié

- les hydrocarbures 3-méthylpentane (3MP) (Koch Light Lab) méthylcyclohexane (MCH) (Eastman pour spectroscopie) sont purifiés sur colonne d'alumine et de silicagel activé.

- la triéthylamine (Merck) est distillée sur potasse.

- l'éthanol (Merck absolu pour analyse) est distillé selon la méthode de Lund et Bjerrum. Une première distillation sur dinitrophénylhydrazine additionnée d'acide sulfurique et d'acide chromotropique permet d'éliminer les aldéhydes. Le cœur de cette distillation subit ensuite une déshydratation sur un mélange magnésium-iode et est à nouveau distillé. Ces deux distillations sont effectuées sous atmosphère d'azote.

- le 2, 2, 2-trifluoroéthanol (Fluka) est purifié par la méthode décrite ci-dessus pour l'éthanol.

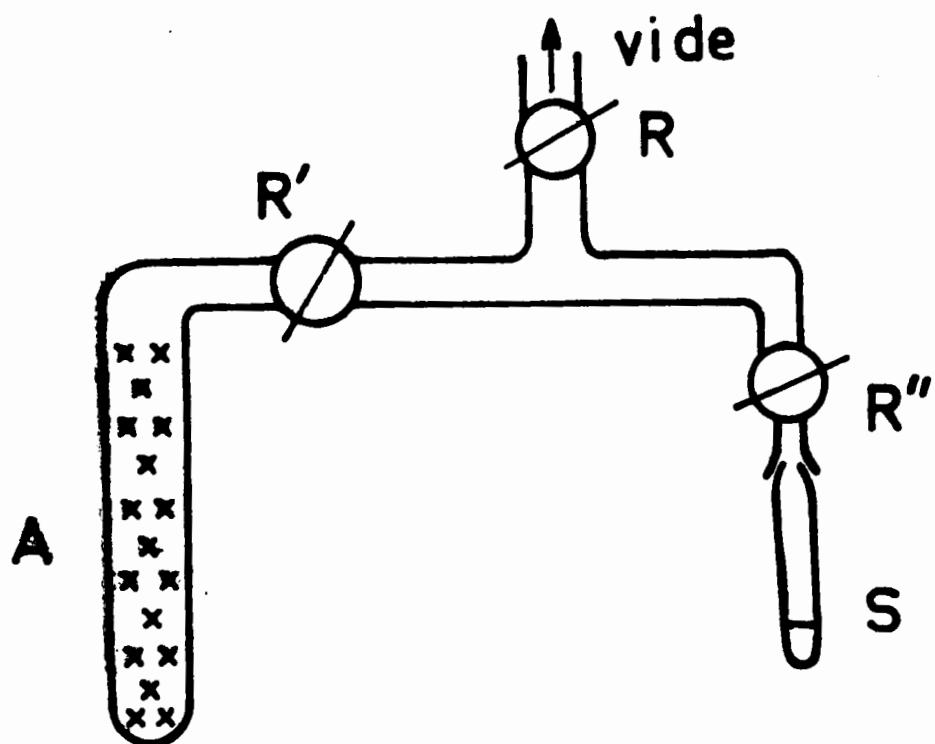
- l'acétonitrile, spectroscopiquement pur (Fluka), est uniquement traité sur tamis moléculaire selon la méthode exposée plus loin.

Les solvants sont contrôlés par spectroscopie d'absorption et d'émission à température ambiante et nous avons imposé les critères suivants :

- la densité optique doit rester inférieure à 0,01 dans toute la région spectrale d'absorption des solutés utilisés,

- le solvant ne doit présenter aucune bande d'émission de fluorescence et cela quelle que soit la longueur d'onde d'excitation dans un domaine allant de 240 à 500 nm.

Les solvants préalablement purifiés par les méthodes décrites ci-dessus ont subi, dans certains cas, une déshydratation supplémentaire. Ces solvants sont alors notés 'traité' dans ce travail. Ces déshydratations ont été effectuées sur tamis moléculaire à l'aide de l'appareillage schématisé ci-dessous qui permet ainsi de préparer les solutions à l'abris de l'humidité atmosphérique.



L'opération se déroule de la manière suivante :

- le tamis moléculaire placé en A est activé par chauffage à 400° sous vide pendant 24 heures le robinet R'' étant fermé.

- le solvant à déshydrater est placé en S ; puis après un dégazage soigneux, R' étant fermé, il est transféré en A par distillation. Le solvant est alors laissé en contact avec le tamis pendant 24 heures à température ambiante.

- un récipient S' contenant 0,01 cc d'une solution concentrée à étudier est substitué à S et dégazé R' étant fermé ; la dilution d'un facteur 100 est alors effectuée directement par distillation du solvant de A vers S'. La cellule S' est ensuite scellée sous vide.

Des déshydratations sur miroir de sodium ont également été utilisées le procédé est identique à celui que nous venons de décrire. Le miroir de sodium est obtenu en A par chauffage d'azoture de sodium.

Les solutions 'standard' sont dégazées par plusieurs cycles de congélation - pompage et de fusions successives jusqu'à une pression résiduelle au réchauffement de 10^{-4} mm de mercure. Elles sont ensuite scellées sous vide dans des tubes de quartz suprasil non luminescents, de diamètre intérieur égal à 3 mm. Pour certaines expériences, réalisées à température ambiante, des cellules carrées ayant quatre faces optiques sont également utilisées.

Pour toutes les solutions étudiées 'standard' ou 'traité', les concentrations en soluté sont comprises entre 10^{-6} et quelques 10^{-4} M l^{-1} . Les échantillons vitreux sont obtenus par une trempe brutale dans l'azote liquide.

II. 2. Techniques et méthodes de mesures

II. 2. 1. Spectroscopie d'absorption

Les mesures à température ambiante sont effectuées avec un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau Beckman Acta IV.

Les spectres d'absorption à 77 K sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss type PM Q II équipé d'un dispositif basse température réalisé au Laboratoire par D. Grand⁽⁸⁹⁾.

Les bandes des spectres d'absorption des molécules polyatomiques en milieu condensé sont larges et le plus souvent non structurées. La précision sur la détermination du maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ est évaluée :

- à $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ pour les spectres observés à température ambiante
- à $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ pour les spectres obtenus à 77 K.

II. 2. 2. Spectroscopie d'émission

Un spectrofluorimètre Jobin-Yvon de Type Béarn est utilisé pour examiner la luminescence des composés étudiés. Cet appareil comprend une source excitatrice, (lampe Xénon 150 watts), un monochromateur et une partie détection constituée par un monochromateur d'analyse à prisme et un photomultiplicateur (RCA IP 28). Les signaux amplifiés sont envoyés sur un enregistreur potentiométrique SEFRAM type Servorac. Les échantillons étudiés sont placés dans un dewar de quartz en éclairage frontal, l'émission étant mesurée perpendiculairement à la direction d'excitation.

Dans les domaines de longueurs d'onde utilisées, la bande passante $\Delta \lambda$ est de 3 à 6 nm pour l'excitation, de 6 à 12 nm pour l'analyse.

1) Spectres d'émission

Un phosphoroscope cylindrique permet de n'enregistrer que les émissions de durée de vie supérieure à 0,2 s, en particulier les émissions de phosphorescence. L'enregistrement successif de deux spectres, avec et sans phosphoroscope, permet de résoudre les émissions de fluorescence F et de phosphorescence P. Les intensités des émissions F et P sont mesurées par intégration des spectres : $F = \int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ et $P = \int P(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$, $\bar{\nu}$ étant exprimé en cm^{-1} .

La réponse spectrale du dispositif d'analyse est constante à 10 % près entre 300 et 500 nm, c'est-à-dire dans la région spectrale d'émission des amines aromatiques étudiées. Aussi, pour ces composés, les mesures d'intensité de luminescence ont elles été faites sur des spectres non corrigés les facteurs instrumentaux étant identiques pour les mesures de P et de F, la valeur du rapport des intensités $\int P(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ et $\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ constitue une mesure absolue du rapport des rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence.

Pour des longueurs d'onde d'analyse supérieures à 500 nm, la réponse spectrale du photomultiplicateur diminue fortement ; aussi, pour un

composé tel que l'acridine orange dont les longueurs d'onde d'émissions sont situées entre 500 nm et 650 nm, la valeur du rapport P/F mesurée est inférieure à la valeur réelle. Cependant la faible intensité de l'émission P ne permet pas de faire une correction valable.

2) Spectres d'excitation

Le spectre d'excitation d'une émission donnée, obtenu en maintenant la longueur d'onde d'analyse, λ_a , constante et en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, λ_{exc} , permet d'atteindre le spectre d'absorption de l'espèce émettrice.

Pour un composé A en solution, l'intensité de luminescence L s'exprime par la relation

$$L = k \cdot I_{a, \lambda} \cdot \phi_{\lambda}(A)$$

k étant un facteur instrumental, $I_{a, \lambda}$ l'intensité absorbée par la solution et $\phi(A)$ le rendement quantique de l'émission L pour une longueur d'onde d'excitation λ . Pour des solutions de faibles densités optiques $OD_{\lambda}(A)$ on peut considérer que

$$I_{a, \lambda} \simeq I_{o, \lambda} \cdot OD_{\lambda}(A).$$

$I_{o, \lambda}$ étant l'intensité excitatrice du faisceau lumineux incident. L'intensité de luminescence L' d'une solution concentrée d'un composé standard B, dont le rendement quantique d'émission $\phi(B)$ est indépendant de la longueur d'onde d'excitation, s'écrit

$$L' = k_o I'_{a, \lambda} \phi(B) = C \cdot I'_{a, \lambda}$$

C étant une constante, de plus, si la densité optique de la solution B est grande on a alors $I'_{a, \lambda} \simeq I_{o, \lambda}$. Le rapport des intensités L et L' pour chaque longueur d'onde d'excitation s'exprime par

$$\frac{L}{L'} = \frac{1}{C} \cdot OD_{\lambda}(A) \cdot \phi(A)$$

Si ϕ (A) est indépendant de la longueur d'excitation, le spectre d'excitation corrigé est alors identique au spectre d'absorption du composé A. Dans nos expériences, le composé standard utilisé pour la correction de nos spectres d'excitation est la Rhodamine B en solution dans l'éthanol ; l'intensité excitatrice $I_{o, \lambda}$ varie entre 10^{13} et 10^{14} photons/s.

3) Durée de vie de phosphorescence.

Le faisceau excitateur étant coupé par un obturateur mécanique, le signal de l'intensité de phosphorescence suit une loi de croissance exponentielle : $I_P = I_{o,P} e^{-t/\tau_P}$, $I_{o,P}$ étant l'intensité initiale et τ_P la durée de vie de l'émission est envoyé sur l'enregistreur dont le temps de réponse est 0,2 s. - L'erreur commise sur la détermination de τ_P est de l'ordre de 2%.

4) Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence ϕ_F (A) mesuré pour une longueur d'onde d'excitation λ d'un composé A est déterminé par comparaison avec celui d'un composé standard compteur de photon B dont le rendement quantique connu est constant quelle soit la longueur d'onde d'excitation. Pour des solutions très diluées, ce rapport des rendements $\phi_{F,\lambda}$ (A) et $\phi_{F,\lambda}$ (B) s'exprime par la relation :

$$\frac{\phi_{F,\lambda}(A)}{\phi_{F,\lambda}(B)} = \frac{OD_{\lambda}(B) \cdot F_{\lambda}(A)}{OD_{\lambda}(A) \cdot F_{\lambda}(B)} \times \left(\frac{n^2(A)}{n^2(B)} \right)$$

OD_{λ} (A), OD_{λ} (B) étant les densités optiques à λ , F_{λ} (A) F_{λ} (B) les densités de la fluorescence excitée à λ évaluées par intégration des spectres et $\frac{n^2(A)}{n^2(B)}$ la correction d'indice qui est fonction des solvants utilisés pour les solutés A et B. Ce rapport est égal à 1 si les deux solvants sont identiques ; il est de 1,04 lorsque A est en solution dans l'éthanol et B dans l'eau.

Les densités optiques des solutions étudiées doivent être faibles pour éviter les phénomènes de réabsorption. Afin que les conditions d'absorption des solutions A et B soient rigoureusement identiques, les densités optiques OD_{λ} (A) et OD_{λ} (B) sont égales à 10^{-3} près, quelle que soit la longueur d'onde. Cette condition a été réalisée par l'ajustement de la concentration de B pour chaque mesure. Dans ces conditions le rendement quantique $\phi_F(A)$ est égal à :

$$\phi_F(A) = \phi_F(B) \cdot \frac{F(A)}{F(B)} \times \left(\frac{n^2(A)}{n^2(B)} \right)$$

Dans nos expériences, les mesures sont faites à température ambiante. La solution A dégazée est contenue dans une cellule de quartz de section carrée de 1 cm de côté à 4 faces optiques permettant de mesurer successivement OD_{λ} (A) et $F_{\lambda}(A)$. Une cellule identique est utilisée pour la solution du composé standard B. La mesure des intensités $F_{\lambda}(A)$ et $F_{\lambda}(B)$ est faite en éclairement à 90° . Le composé standard B utilisé est :
- soit le sulfate de quinine en milieu H_2SO_4 0,1 N dont le rendement $\phi_F(B)$ est de 0,55 à 366 nm⁽¹²¹⁾.
- soit la rhodamine B en solution dans l'éthanol pour laquelle $\phi_F(B)$ est égal à 0,97 à 537 nm.

Le sulfate de quinine et la rhodamine B sont absorbants dans le même domaine spectral. Le premier composé présente l'avantage de posséder une large bande d'absorption non structurée dans le domaine de 280 à 350 nm ; de plus le faible recouvrement des spectres d'absorption et de fluorescence limite les risques de réabsorption⁽¹²¹⁾.

Les mesures réalisées au cours de ce travail ne nécessitent pas une détermination absolue de ϕ_F . L'erreur commise sur les valeurs de ϕ_F est de l'ordre de 13%.

CHAPITRE III . A

EFFETS DE SOLVANT SUR LES PROPRIETES SPECTRALES DE LA TMPD EN PHASE LIQUIDE ET RIGIDE

Le Chapitre I a montré que les propriétés spectrales des amines aromatiques sont très sensibles à la nature des molécules environnantes. Parmi ces solutés nous avons plus particulièrement étudié la $\text{N}_3\text{N}'\text{N}''$ -tétraméthylparaphénylénediamine (TMPD) en raison de son intérêt dans les travaux de photoionisation. Les solvants ont été choisis de façon à mettre en évidence l'effet spécifique de liaison hydrogène soluté-solvant.

A. 1. RESULTATS

A. 1. 1. Absorption et émission de la TMPD en milieu liquide.

Le spectre d'absorption de la TMPD dans un solvant non polaire tel que le méthylcyclohexane (MCH), présente une première bande $S_1 \leftarrow S_0$ non structurée dont le maximum est situé à $\bar{\nu}_A = 30600 \text{ cm}^{-1}$ (325 nm) (fig. 3. 1. a). Cette bande est déplacée d'environ 100 cm^{-1} vers les faibles énergies relativement à la phase vapeur, écart peu significatif qui est de l'ordre des erreurs expérimentales sur la détermination de $\bar{\nu}_A$ (II. 2. 1). La bande d'émission de fluorescence (fig. 3. 1b) a son maximum situé à $\bar{\nu}_F = 26000 \text{ cm}^{-1}$ (385 nm), soit déplacé d'environ 300 cm^{-1} vers le rouge relativement au spectre observé en phase vapeur. Les

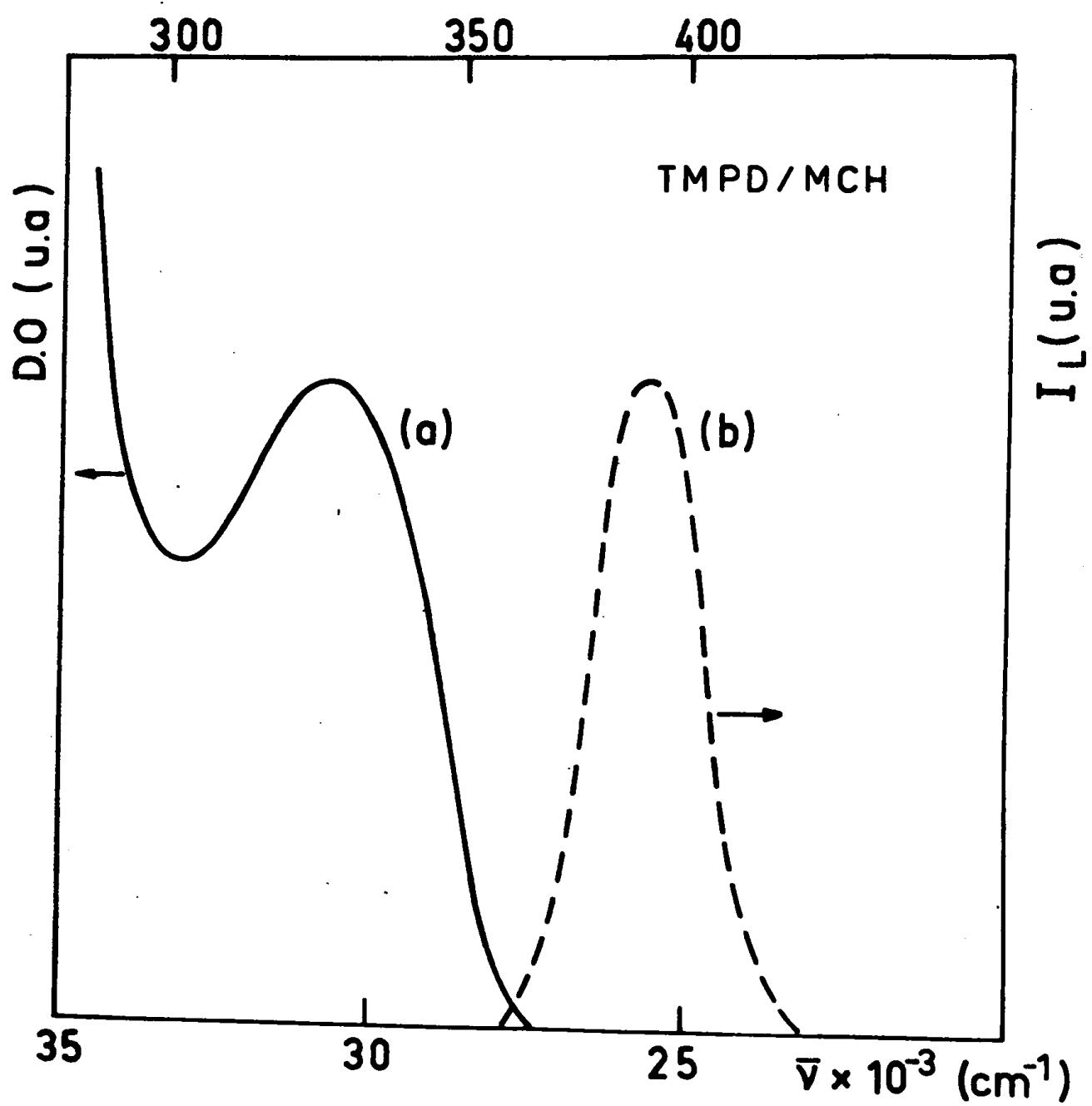


Figure 3-1 Spectres d'absorption(a) et de fluorescence(b) ($\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$) de la TMPD en solution ($4 \cdot 10^{-4}\text{M. l}^{-1}$) dans le MCH à température ambiante

spectres de la TMPD en phase vapeur sont particulièrement difficiles à obtenir en raison de la faible tension de vapeur de la molécule et des phénomènes d'adsorption sur les parois des cellules ; l'erreur commise sur les valeurs de $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_F$ est, dans ce cas, de 300 cm^{-1} environ. Aussi, bien que dans les travaux relatifs au Chapitre I.2. les déplacements spectraux soient mesurés relativement à la phase vapeur, nous avons choisi comme solvant de référence dans notre travail le MCH, solvant de constante diélectrique peu élevée dans lequel les interactions soluté-solvant sont faibles, comme le montrent d'ailleurs les faibles déplacements spectraux observés relativement à la phase vapeur.

Soulignons que le déplacement de Stokes, évalué par la différence des nombres d'ondes $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$, de 4700 cm^{-1} ($\pm 200 \text{ cm}^{-1}$) en phase vapeur ainsi que dans le MCH, est du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour d'autres amines aromatiques en solution dans un solvant non polaire portés sur le tableau 3.I ci-dessous. Un tel écart entre $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_F$ indique un changement important de la conformation de la molécule lors de l'excitation.

Tableau 3.I. d'après (74)

Soluté	Solvant	$\bar{\nu}_A \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_F \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F \text{ cm}^{-1}$
Aniline	cyclohexane	34 600	31400	3200
	éthanol	34900	30000	4900
DMA	cyclohexane	33500	30000	3500
	éthanol	33600	29000	4600
β -naphtylamine	cyclohexane	31400	26500	4900
	éthanol	31000	23000	8000
2-aminoanthracène	benzène	24500	21000	3500
	éthanol	24800	20000	4800

Solvant (1)	D	n	$\bar{\nu}_A$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\Delta \bar{\nu}_A$ cm ⁻¹	$\Delta \bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\frac{D-1}{D+2}$ - $\frac{n-1}{n+2}$
3-Méthyl Pentane	1. 895	1. 376	30700	26000	4700	0	0	\simeq 0
Méthylcyclohexane	2. 02	1. 423	30700	26000	4700	0	0	\simeq 0
Triéthylamine	2. 42	1. 4	30700	26000	4600	0	0	\simeq 0
Ether Ethylique	4. 228	1. 3497	30500	25600	4900	-200	-400	0. 310
MTHF	6. 24	1. 414	30400	25500	4900	-300	-500	0. 395
Acétonitrile	36. 7	1. 344	30300	25000	5300	-400	-1000	0. 720
DMF	37. 6	1. 427	30200	24700	5500	-500	-1300	0. 668
n-Butanol	17. 51	1. 397	31250	25000	6250	+550	-1000	0. 604
Ethanol	24. 3	1. 361	31250	25000	6250	+550	-1000	0. 664
Méthanol	32. 63	1. 326	31550	24700	6850	+850	-1300	0. 709
Eau	80. 37	1. 332	33000	23500	\simeq 9500	+2300	\simeq -2500	0. 758

(1) la concentration en TMPD est de 10^{-4} M. 1⁻¹ ; (2) les excitations sont effectuées à 350 nm (soit 28 570 cm⁻¹)
 (3) le MCH est pris comme référence .

Tableau 3. II.

Déplacements des maximums des spectres d'absorption et de fluorescence mesurés pour la TMPD en solution dans des solvants de constante diélectrique statique D différente relativement au MCH.

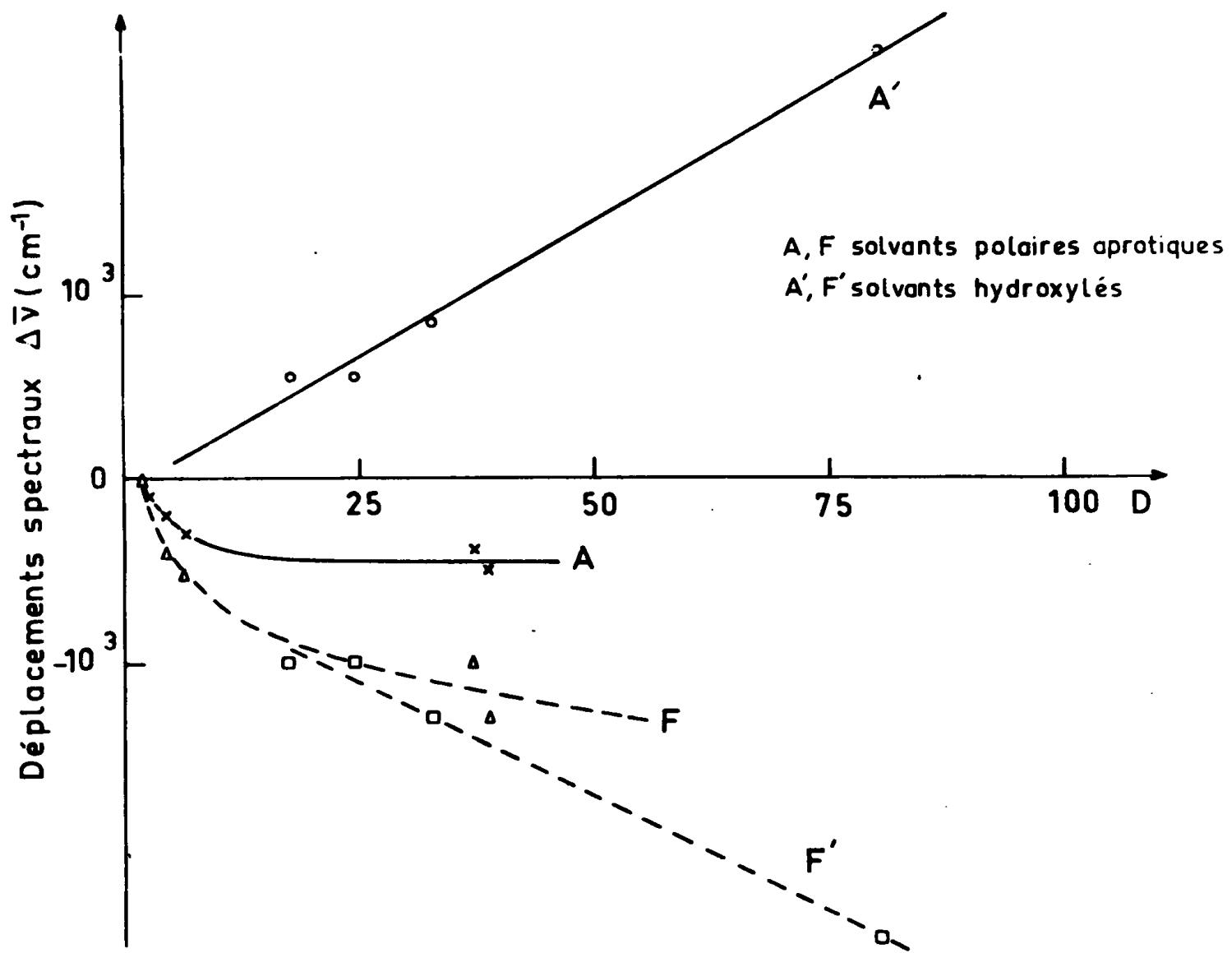


Figure 3-2 Déplacements des spectres d'absorption (A, A') et de fluorescence (F, F') de la TMPD (10^{-4} M.l^{-1}) en solution dans des solvants polaires aprotiques et hydroxylés relativement au MCH en fonction de la constante diélectrique statique du solvant.

Les déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence de la TMPD en solution dans un solvant S de constante diélectrique statique D et d'indice de réfraction n mesurés relativement au MCH (o)

$$\Delta \bar{\nu}_A = \bar{\nu}_{A,s} - \bar{\nu}_{A,o} \quad \text{et} \quad \Delta \bar{\nu}_F = \bar{\nu}_{F,s} - \bar{\nu}_{F,o}$$

varient avec D (fig. 3.2).

L'analyse de la fig. 3.2 ainsi que les résultats portés sur le tableau 3.II. (col. 7 et 8) font clairement apparaître deux catégories de solvant : alors que pour les solvants polaires aprotiques, la bande $S_1 \leftarrow S_o$ est d'autant plus déplacée vers les faibles énergies que D est plus élevée ($\Delta \bar{\nu}_A$ négatif), un déplacement inverse est observé lorsqu'il y a possibilité de liaison hydrogène ($\Delta \bar{\nu}_A$ positif). Dans les deux cas, la fluorescence est déplacée vers les grandes longueurs d'onde. La différence entre solvants aprotiques et hydroxylés ressort également de l'examen des variations des déplacements de Stokes avec D. Dans les deux cas, le déplacement de Stokes est une fonction croissante de la constante diélectrique du solvant ; cependant, dans les solvants hydroxylés la variation de l'énergie de la liaison hydrogène soluté-solvant lors de la transition $S_1 \leftarrow S_o$ introduit un phénomène de relaxation moléculaire supplémentaire qui se traduit, pour la TMPD comme pour d'autres amines aromatiques, par des déplacements de Stokes nettement supérieurs à ceux mesurés dans les solvants polaires aprotiques (tableau 3.II).

L'existence de liaison hydrogène affecte également la valeur du rendement quantique relatif de fluorescence ϕ_F de la TMPD. Le rapport des valeurs de ϕ_F mesurées dans l'éthanol et le MCH selon la méthode décrite au Chapitre II. 2. 2. est en effet égal à :

$$\frac{\phi_F \text{ (éthanol)}}{\phi_F \text{ (MCH)}} = 1,25$$

pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm.

On peut noter que le temps de vie τ de fluorescence de la TMPD est de 4,3 n sec dans le cyclohexane et de 7,1 n sec dans l'éthanol obtenu à partir des valeurs de Richard et Thomas⁽⁷⁶⁾. Une augmentation simultanée de ϕ_F et de τ dans les alcools est également observée pour la naphtylamine⁽⁹⁹⁾.

A. 1.2. Absorption et émission de la TMPD en matrice vitreuse à 77 K

Les mesures d'absorption à 77 K nécessitent l'utilisation de solvants vitreux ; cela limite donc l'étude des effets de polarité, les solvants aprotiques fortement polaires tels que la diméthylformamide et l'acetonitrile cristallisant à basse température, nous avons essentiellement cherché à définir les effets des interactions par liaison hydrogène en choisissant deux solvants typiques, le MCH et l'éthanol.

1) Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption de la TMPD en solution dans le MCH à 77 K n'est pas déplacé relativement à celui observé en phase liquide, mais la résolution des bandes $S_1 \leftarrow S_0$ et $S_2 \leftarrow S_0$ est meilleure (fig. 3.3. A) L'abaissement de température provoque un déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ vers le rouge dans les solvants polaires aprotiques comme le montre la comparaison des valeurs portées sur les tableaux 3.II (col. 4) et 3.III (col. 2). De plus, pour ces solvants l'augmentation de polarité se traduit, comme en phase liquide, par un déplacement spectral vers les faibles énergies. (tableau 3.III (col. 2.)). A 77 K, la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de la TMPD dans l'éthanol traité^x est déplacée vers les grandes énergies ($\bar{\nu}_A = 31800 \text{ cm}^{-1}$, soit 314 nm) relativement au spectre obtenu à température ambiante. Contrairement à ce qui est observé dans le MCH, la résolution des bandes $S_1 \leftarrow S_0$ et $S_2 \leftarrow S_0$ n'est pas augmentée : cela est dû, comme il sera vu au chapitre III. B ; à la contribution de l'absorption de la forme protonée de la TMPD.

— — —

^x la notation 'traité' est définie au chapitre II. 1.2.

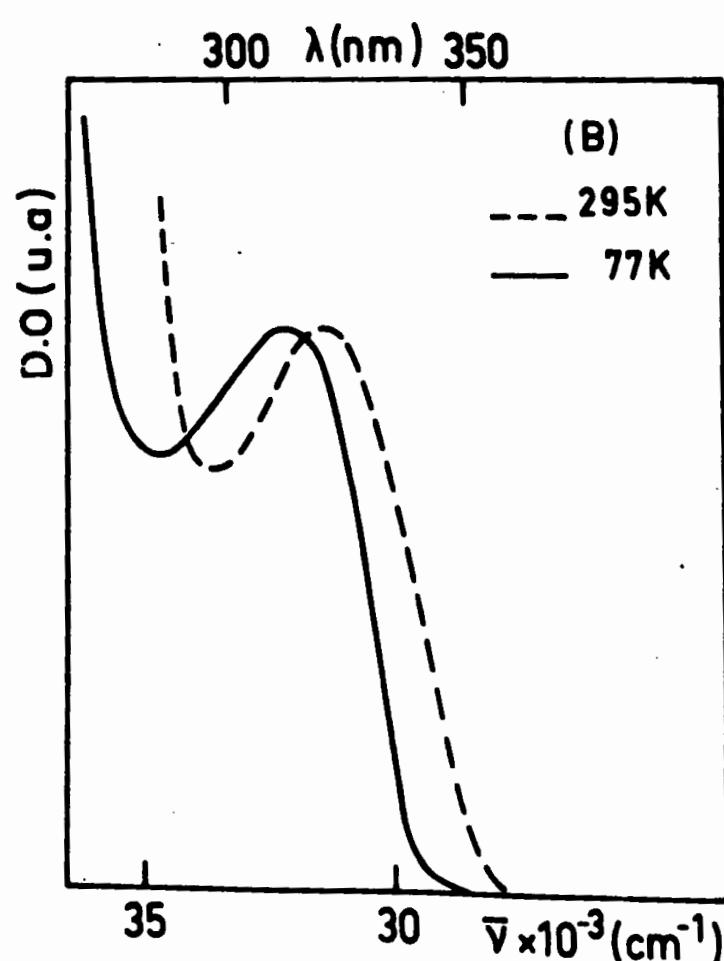
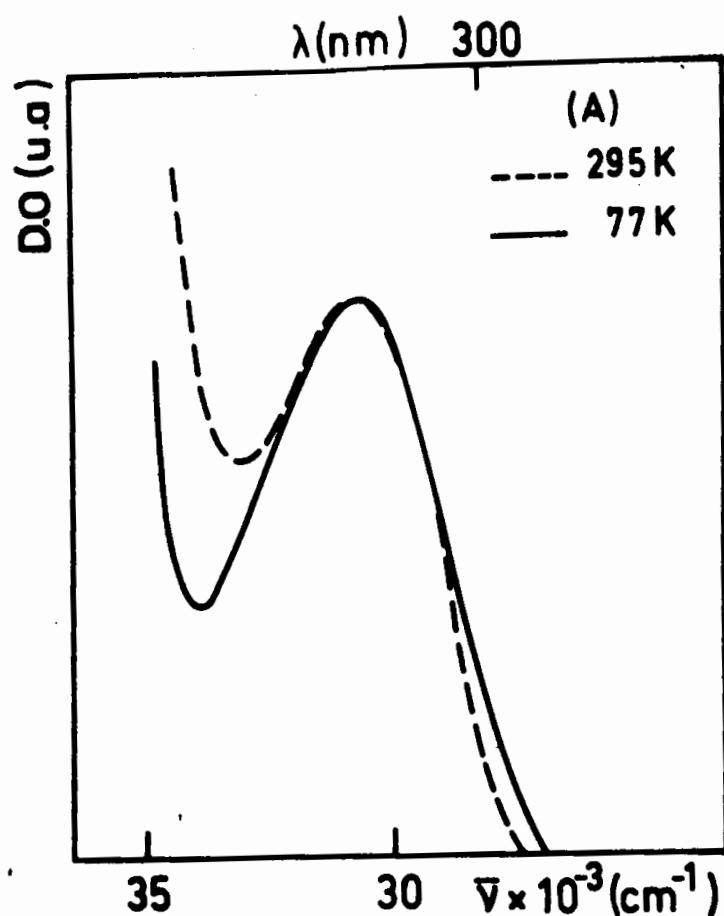


Figure 3-3 Effet de température sur le spectre d'absorption de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans : (A) le MCH, (B) l'éthanol à température ambiante (----) et à 77K (—).

tableau 3. III

Solvant ⁽¹⁾	$\bar{\nu}_A$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_F$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_P$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\frac{P^{(2)}}{F}$	ζ_P ⁽²⁾ (s)
MCH	30700	26000	4700	21300	0.7 ± 0.03	2.3 ± 0.05
Ether éthylique	29700	26000	3700	21300	-	-
MTHF ⁽³⁾	30045	25900	4150	21100	-	-
Ethanol	31800	26000	5800	21300	0.4 ± 0.03	2.7 ± 0.05

(1) la concentration en TMPD est de 10^{-4} M⁻¹ ; (2) valeurs mesurées pour des excitations effectuées à 350 nm soit à 28600 cm⁻¹ ; (3) d'après réf. ⁽¹⁰⁰⁾.

2) Luminescence

- Spectres d'émission

Les spectres d'émission de fluorescence F et de phosphorescence P de la TMPD excitée au voisinage de son seuil d'absorption ($\lambda_{exc} = 340$ ou 350 nm) dans des matrices diverses de MCH ou d'éthanol sont présentés sur la figure 3.4 (a et b) le choix de la longueur d'onde d'excitation, λ_{exc} , sera justifié par la suite du travail. Les maximums de F, $\bar{\nu}_F$, et de P, $\bar{\nu}_P$, sont peu déplacés d'une matrice à l'autre (Tableau 3. III col. 5 et 6). Les valeurs de $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_F$ mesurées à température ambiante et à 77 K dans les deux solvants sont résumées par le diagramme ci-dessous :

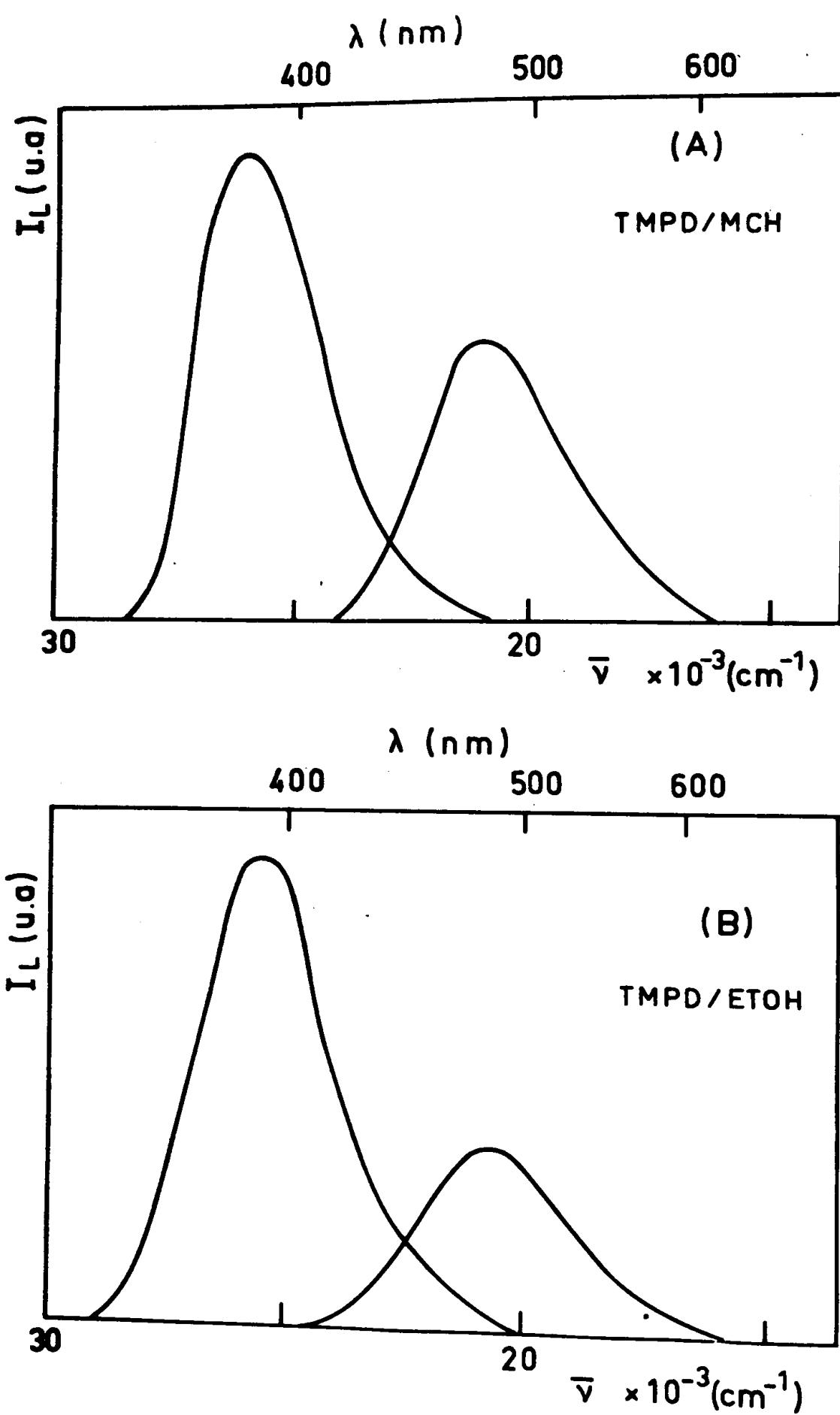
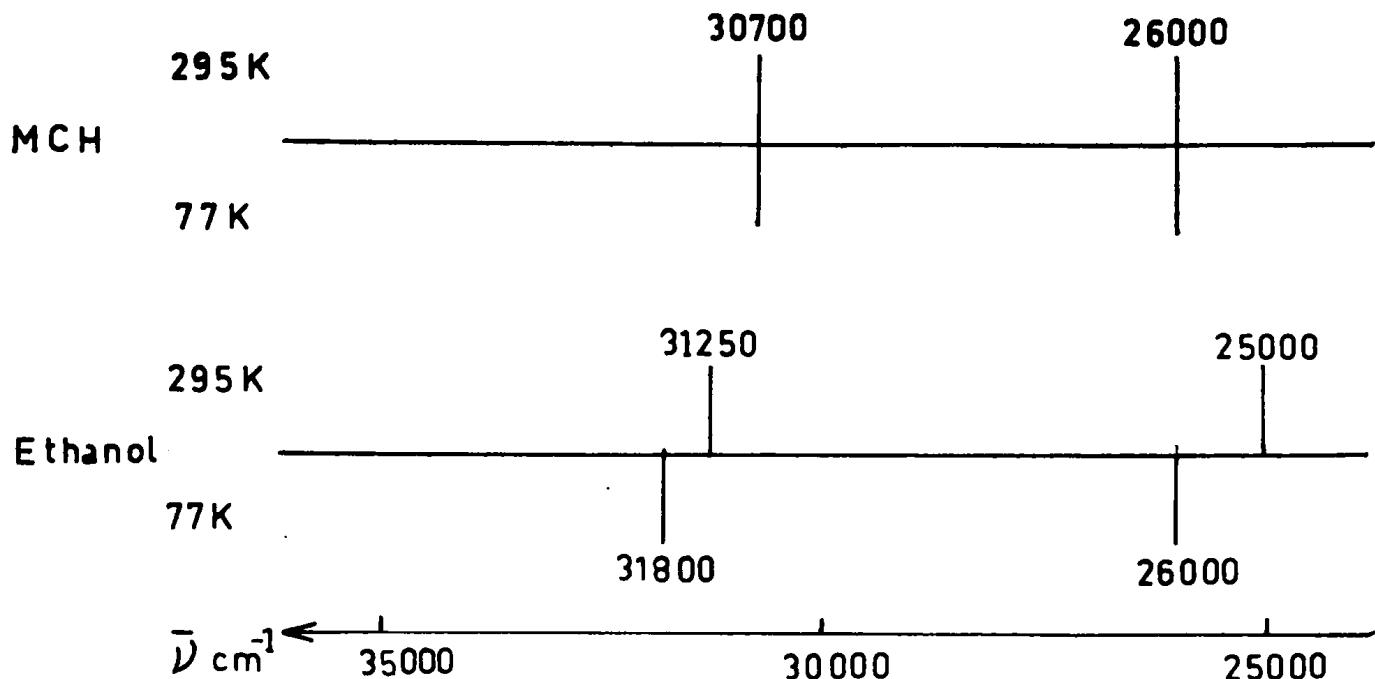


Figure 3-4

Spectres de fluorescence et de phosphorescence ($\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$) à 77K de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans : (A) le MCH, (B) l'éthanol.



Il apparaît clairement que, pour le système TMPD-éthanol, le déplacement de Stokes est plus faible à 77 K qu'à température ambiante. En milieu rigide en effet, il ne peut y avoir relaxation de la cage soluté-solvant pendant la durée de vie de l'état S_1 et l'émission a lieu à partir d'un état de Franck Condon excité.

- Rendements relatifs de phosphorescence et de fluorescence

Les deux émissions F et P peuvent être résolues en utilisant un phosphoroscope (II. 2. 2). La mesure de l'intensité des émissions F et P obtenue par l'intégration des spectres permet de comparer la valeur du rapport $\frac{P}{F}$ des rendements quantiques relatifs de phosphorescence et de fluorescence dans les deux solvants. Ainsi que le montre le tableau 3. III col. 7, la valeur $\frac{P}{F}$ mesurée pour des excitations à 340 nm est nettement plus faible dans l'éthanol que dans le MCH.

- durée de vie de phosphorescence

La valeur de la durée de vie de phosphorescence τ_p de la TMPD excitée à 350 nm est d'environ 20 % plus élevée dans une matrice d'éthanol que dans le MCH (tableau 3. III. col. 8).

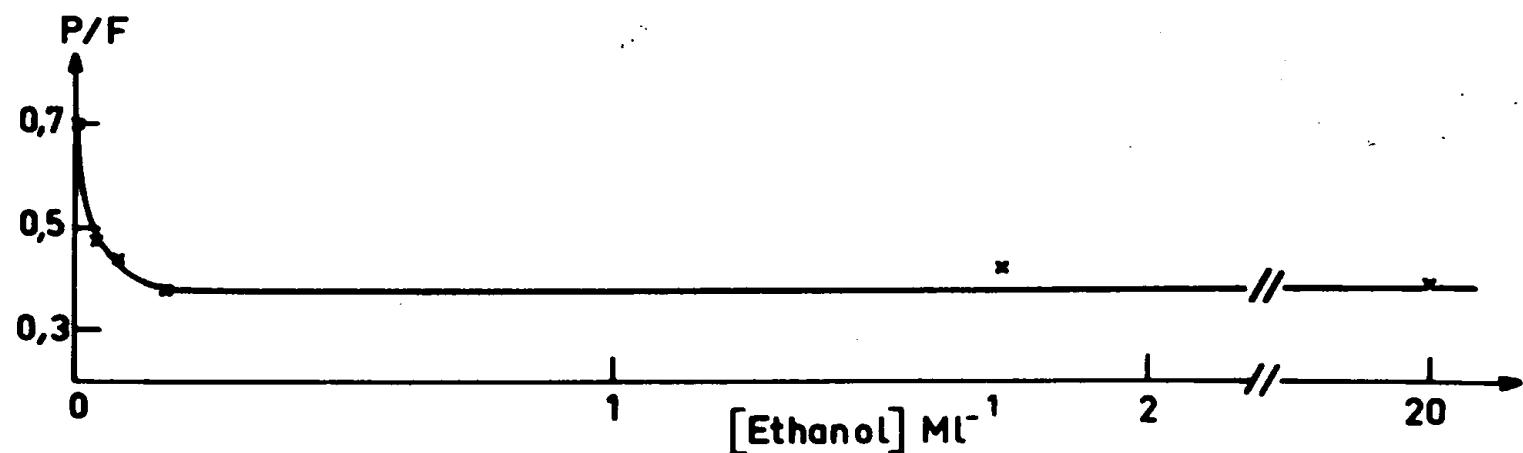


Figure 3-5 Rendement quantique de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ ($\lambda_{exc}=350\text{nm}$) de la TMPD en solution (10^{-4}M.l^{-1}) dans le MCH en fonction de concentrations croissantes d'éthanol.

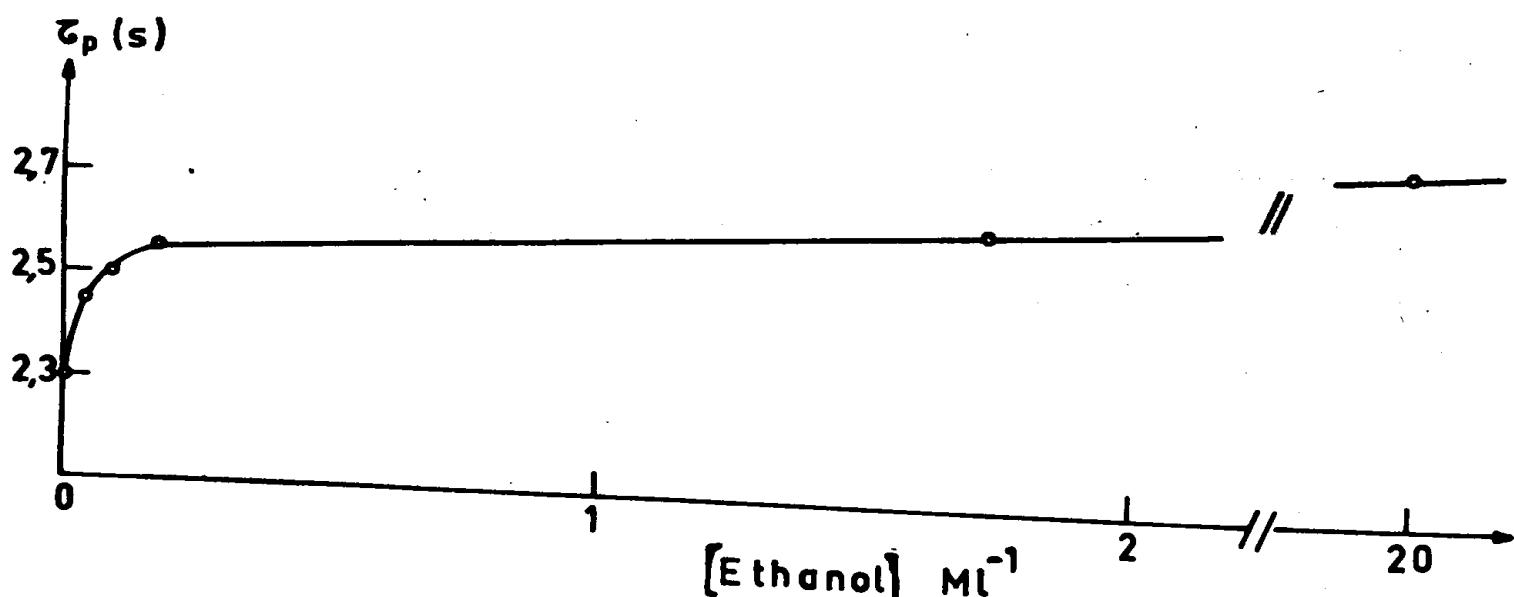


Figure 3-6 Durée de vie de phosphorescence τ_p ($\lambda_{exc}=350\text{nm}$) de la TMPD en solution (10^{-4}M.l^{-1}) dans le MCH en fonction de concentrations croissantes d'éthanol.

A. I. 3. Absorption et émission de la TMPD dans des mélanges MCH-éthanol à température ambiante et à 77 K.

L'analyse de l'absorption optique et de la luminescence de la TMPD en solution dans un mélange MCH-éthanol, la concentration en éthanol étant augmentée progressivement, montre l'importance des phénomènes d'association moléculaire à 77 K. Alors qu'à température ambiante le déplacement vers le bleu de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ n'est observé que pour des concentrations en éthanol supérieures à $1,5 \text{ Ml}^{-1}$, à 77 K des proportions très faibles suffisent à provoquer des variations sensibles de $\bar{\nu}_A$ (tableau 3. IV ci-dessous). Parallèlement, une variation brutale du rapport $\frac{P}{F}$ est observée (fig. 3. 5) ainsi qu'une augmentation plus lente de la valeur de $\bar{\epsilon}_p$ (fig. 3. 6).

Tableau 3. IV.

[Ethanol] M.l^{-1} (1)	0	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	1,7	17
$\bar{\nu}_A(\theta)$ cm^{-1}	30700	30700	30700	30900	31200	31400
$\bar{\nu}_A(77\text{K})$ cm^{-1}	30700	31000	31400	$\simeq 31800$	-	31800

(1) la concentration en TMPD, maintenue constante est égale à 10^{-4} M.l^{-1}

A. 2. DISCUSSION

L'exploitation de nos résultats à l'aide des données discutées au Chapitre I nous permet de préciser les modifications apportées par l'excitation aussi bien de la molécule de TMPD elle-même, comme son

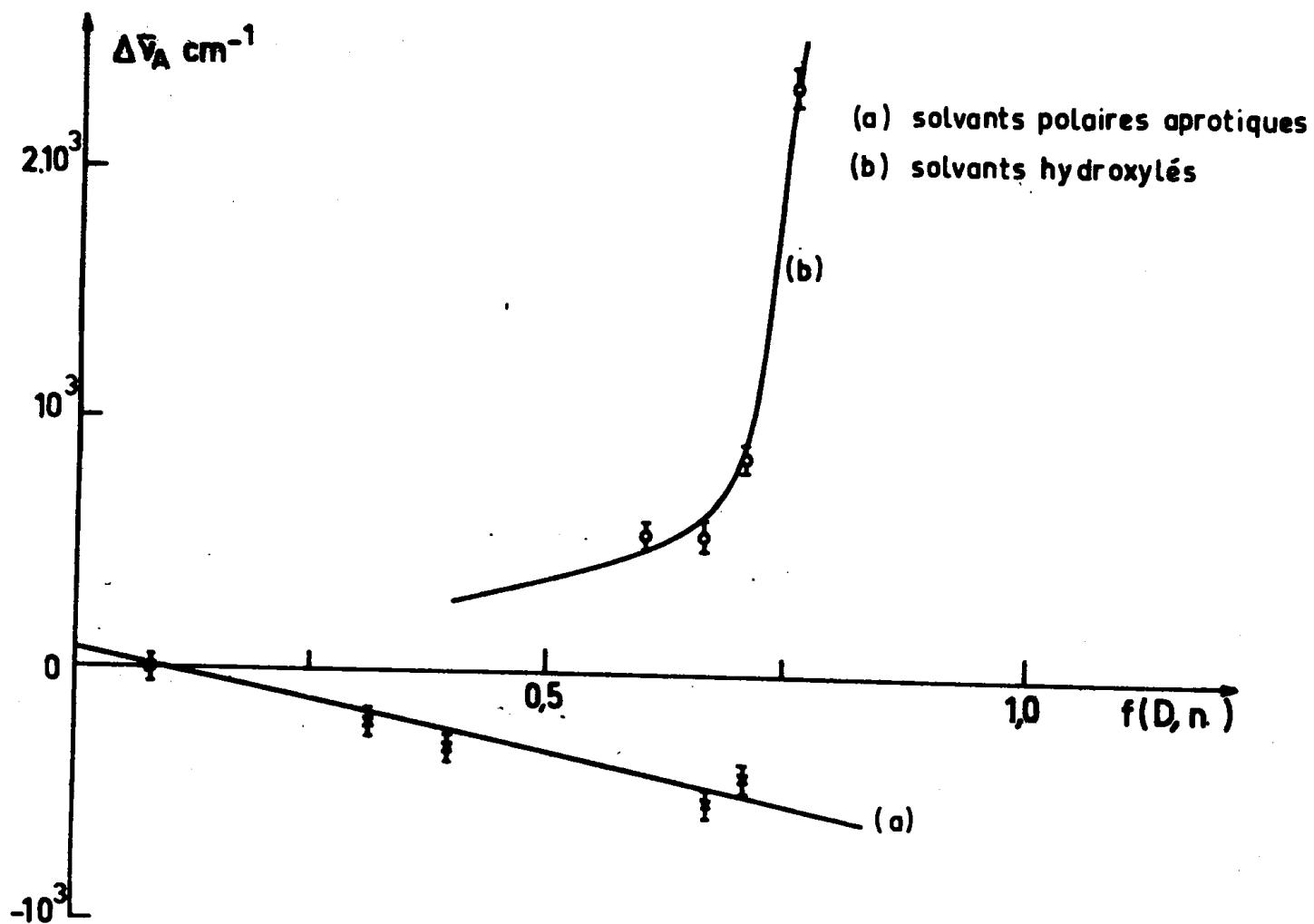


Figure 3-7 Déplacement des spectres d'absorption $\Delta\bar{v}_A$ de la TMPD en solution (10⁻⁴M.1⁻¹) dans des solvants polaires aprotiques (a) et hydroxylés (b), relativement au MCH.

Le calcul de ce paramètre sur la base de considérations géométriques est délicat et ne donne que des valeurs approximatives. Il est cependant possible d'éviter cette difficulté en considérant deux solvants pour lesquels les indices de réfraction donc les effets dispersifs sont pratiquement identiques. Selon Mc Rae ⁽⁵⁾ l'éther éthylique ($n_1 = 1.349$, $D_1 = 4.228$) et l'acétonitrile ($n_2 = 1.344$, $D_2 = 36,7$) répondent à ce critère. Nous pouvons alors écrire :

$$\Delta \bar{\nu}_{A,1,2} = \Delta \bar{\nu}_{A,1} - \Delta \bar{\nu}_{A,2} \approx 2 \cdot \frac{\vec{M}_0 \cdot \Delta \vec{M}}{hca^3} f(D, n) \quad (3)$$

où
$$\Delta f(D, n) = \frac{D_2 - 1}{D_2 + 2} - \frac{D_1 - 1}{D_2 + 2}$$

De même pour les déplacements des spectres d'émission

$$\Delta \bar{\nu}_{F1,2} = \Delta \bar{\nu}_{F,1} - \Delta \bar{\nu}_{F,2} \approx \frac{2 \vec{M}_e \cdot \Delta \vec{M}}{hca^3} \Delta f(D, n) \quad (4)$$

Le rapport des expressions (3) et (4) donne alors

$$\frac{\Delta \bar{\nu}_{F,1,2}}{\Delta \bar{\nu}_{A,1,2}} \approx \frac{\vec{M}_e}{\vec{M}_0}$$

Avec les valeurs portées sur le tableau 3.I.col. 7 et 8, nous avons

$$\Delta \bar{\nu}_{A,1,2} = -200 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta \bar{\nu}_{F,1,2} = -600 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne

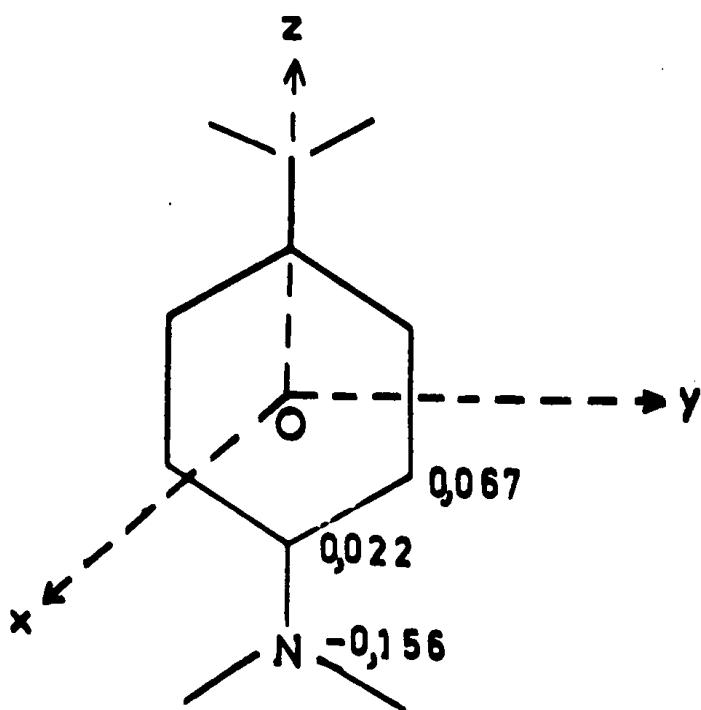
$$\frac{\vec{M}_e}{\vec{M}_0} = 3$$

En tenant compte d'une valeur moyenne pour \vec{M}_0 de 1,26 D, nous calculons un moment \vec{M}_e de 3,8 D, soit un accroissement $\Delta \vec{M}$ de 2,5 D.

Le moment dipolaire de la TMPD augmente de 2, 5 D lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Une variation du même ordre est observée pour d'autres amines aromatiques, en particulier pour les α et β -naphtylamines pour lesquelles Mataga⁽³³⁾ mesure un $\Delta \vec{\mu}$ de 4, 4 D et 3, 5 D respectivement.

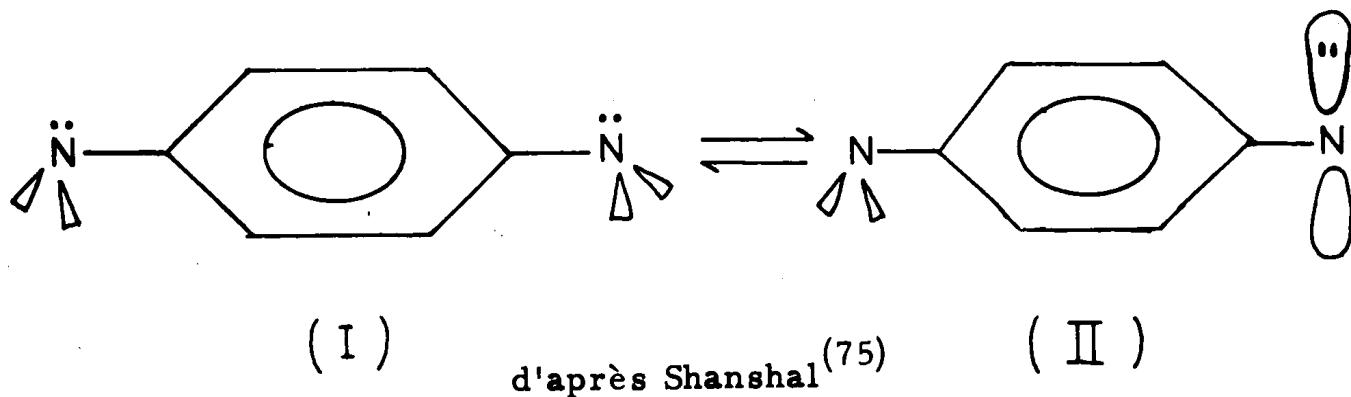
Ainsi que le signalent Seliskar et Coll⁽⁷⁸⁾ les valeurs de $\Delta \vec{\mu}$ obtenues par la méthode des effets de solvant sur les déplacements spectraux sont des mesures de la variation des modules des vecteurs $\vec{\mu}_0$ et $\vec{\mu}_e$, variations qui ne tiennent pas compte de l'orientation de ces vecteurs. Les déterminations de $\Delta \vec{\mu}$ par effet Stark sont, quant à elles, des mesures de la projection du vecteur $\Delta \vec{\mu}$ sur l'axe principal de la molécule d'où certains désaccords entre les valeurs publiées. A titre d'exemple pour l'aniline, la valeur de $\Delta \vec{\mu}$ mesurée par la première méthode est de 3 D⁽³⁹⁾ et seulement de 0, 85 D lorsque la technique par effet Stark est utilisée⁽²⁸⁾.

D'après les valeurs publiées^(77, 31) des indices de charge de la molécule de TMPD reportées sur le schéma ci-dessous, le moment dipolaire dû à un seul groupement $N-(CH_3)_2$ est contenu dans le plan xOz vers les x croissants.



d'après Réf (77) ; la charge de l'électron est prise comme unité.

La géométrie de la molécule de TMPD n'est pas connue ; cependant, une indication peut être fournie par les calculs théoriques de Shanshal⁽⁷⁹⁾ effectués pour une diamine aromatique, la paraphénylène-diamine (PPD). Selon ses calculs, la forme (I) de la molécule représentée ci-dessous correspond à la forme la plus faible ; l'existence d'un équilibre entre les formes (I) et (II) permet d'atteindre un moment dipolaire global en accord avec la valeur expérimentale de 1,53 D.



(I)

d'après Shanshal⁽⁷⁵⁾

(II)

On peut penser que la molécule de TMPD possède une configuration analogue à celle proposée par Shanshal⁽⁷⁹⁾ pour la PPD et que le moment $\vec{\mu}_o$ possède une composante en dehors du plan du noyau aromatique. Cette hypothèse est confirmée par l'exemple de l'aniline pour laquelle $\vec{\mu}_o$, dirigé de l'atome d'azote vers le noyau aromatique, fait un angle de 45° environ avec la liaison C-N⁽³⁰⁾.

Remarque

Connaissant la valeur de la quantité ($\vec{\mu}_o - \vec{\mu}_e$) il nous est possible d'évaluer pour la molécule de TMPD le paramètre d'Onsager qui représente, rappelons-le, le rayon de la cavité dans un solvant diélectrique homogène, au centre de laquelle se trouve la molécule soluté assimilée à un dipôle ponctuel. En effet d'après les expressions I.4 de Mc Rae on peut écrire pour deux solvants quelconques :

$$\Delta \bar{V}_A - \Delta \bar{V}_F = \frac{2}{hca^3} |\Delta \vec{M}|^2 \left[f(D_1, n_1) - f(D_2, n_2) \right]$$

Ainsi pour les solvants MTHF et DMF avec :

$$\Delta \bar{V}_A - \Delta \bar{V}_F = 400 \text{ cm}^{-1} \text{ et } f(D_1, n_1), f(D_2, n_2)$$

portés sur le tableau 3. II

$$a = \left[\frac{2 \cdot |\Delta M|^2 \cdot (f(D_1, n_1) - f(D_2, n_2))}{h c (\Delta \bar{V}_A - \Delta \bar{V}_F)} \right]^{1/3}$$

$$a \simeq 3,5 \text{ \AA}$$

La valeur de $3,5 \text{ \AA}$ est du même ordre que celle attribuée à des molécules telles que l'aniline ⁽³⁹⁾, la nitroaniline ⁽⁸⁰⁾ ou les naphtylamines ⁽³³⁾.

A. 2. 2. Force relative de la liaison hydrogène TMPD-Solvant dans les états S_0 et S_1 en phase liquide.

Les travaux de Brealey et Kasha ⁽⁷⁾ et de Pimentel ⁽⁸⁾ traitant des effets des liaisons hydrogène sur les déplacements spectraux en milieu hydroxylé permettent d'interpréter les effets observés dans le cas de la TMPD. L'augmentation du moment dipolaire de cette molécule à l'état S_1 indique, comme nous venons de le voir, une diminution de la densité de charge de l'atome d'azote et donc de son affinité protonique. La liaison hydrogène soluté-solvant se trouve donc affaiblie à l'état S_1 et son énergie W diminue : $W(S_1) < W(S_0)$; le cas de la liaison hydrogène TMPD-solvant est donc décrit par la figure 1. 3 a ; le déplacement du spectre relativement au solvant de référence (o) est exprimé par :

$$\Delta \bar{V}_A = \bar{V}_A - \bar{V}_{A,o} \simeq W(S_0) - W(S_1)$$

en négligeant les énergies de Franck Condon. ⁽⁷⁾

L'égalité ci-dessus n'est cependant qu'approximative car elle suppose que le déplacement $\Delta\bar{v}_A$ est uniquement dû aux variations de l'énergie de la liaison hydrogène. Si nous considérons l'éthanol dont la constante diélectrique statique est de 24, le déplacement spectral $\Delta\bar{v}_A$ mesuré dans un solvant non hydroxylé de même constante serait de $\Delta\bar{v}_1 = -1060 \text{ cm}^{-1}$ d'après la courbe (A) de la figure 3.2. Or, la valeur $\Delta\bar{v}_2$ mesurée dans l'éthanol est :

$$\Delta\bar{v}_2 = 480 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{courbe (A') de la figure 3.2})$$

Si nous supposons, comme le fait Mc Rae⁽⁵⁾, que les effets spectraux de la polarité du solvant et des liaisons hydrogène sont additifs, il est possible d'évaluer le déplacement spectral $\Delta\bar{v}_H$ provoqué par ce dernier :

$$\Delta\bar{v}_H = |\Delta\bar{v}_1| + \Delta\bar{v}_2 \simeq 1600 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond à une diminution de l'énergie de la liaison hydrogène lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ de 4,5 Kcal, ordre de grandeur correct, l'énergie des liaisons hydrogène, dites faibles, étant comprise entre 2 et 5 Kcal. en phase liquide⁽³⁴⁾. A l'état excité, la liaison hydrogène TMPD-éthanol se trouve donc très affaiblie, si ce n'est complètement rompue.

A. 2. 3. Influence des liaisons hydrogène sur la probabilité des transitions intersystèmes.

La comparaison des résultats que nous avons obtenus sur la TMPD en solution dans le MCH et l'éthanol vitreux montre que, dans l'éthanol, la présence de liaisons hydrogène soluté-solvant modifie la probabilité des transitions intersystèmes.

- la diminution du rapport des rendements relatifs de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ observé dans l'éthanol relativement au MCH indique une diminution de la probabilité de la transition non radiative $S_1 \rightarrow T_1$. L'augmentation du rendement quantique de fluorescence φ_F mesurée à température ambiante conduit à une conclusion identique.

- l'augmentation de la durée de vie de phosphorescence τ_p de la TMPD dans l'éthanol montre que la vitesse de décroissance du triplet diminue. Selon Lim et Coll. ⁽²³⁾, seule la transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est affectée.

Les travaux théoriques et expérimentaux de Kasha ⁽¹⁶⁾, Lim et Coll ⁽²³⁾, Huber et Coll. ⁽¹⁸⁾ exposés au Chapitre I. 1. font clairement apparaître le rôle déterminant du caractère de transfert de charge des transitions de type $1 - a_{\pi}$ des amines aromatiques sur le couplage spin orbite de ces molécules.

Lorsque la planéité de la molécule augmente, l'angle fait par l'orbitale '1' et les orbitales $2p_{\pi}$ du noyau diminue. Le caractère non liant des électrons du doublet libre de l'azote décroît provoquant une diminution du couplage spin orbite. La probabilité des transitions intersystèmes qu'elles soient non radiative $S_1 \rightarrow T_1$ ⁽¹⁸⁾ ou radiative $T_1 \rightarrow S_0$ ^(16, 23) diminue. Expérimentalement ces auteurs ont montré dans le cas de l'aniline et de ses dérivés substitués, que la valeur de τ_p est d'autant plus faible que la distorsion de la molécule est grande. De plus Ermolaev ⁽²²⁾ montre que de telles variations de τ_p s'accompagnent d'un renforcement de l'émission de phosphorescence.

D'après ces travaux, nous sommes donc amenés à conclure que la planéité de la molécule de TMPD augmente lorsqu'elle est en interaction par liaison hydrogène avec un solvant tel que l'éthanol. Ce résultat peut être rapproché de celui de Rowland ⁽⁸²⁾ qui montre que la présence de liaison hydrogène provoque l'ouverture de l'angle C-N-C des amines aliphatiques.

A. 2. 4. Comparaison des interactions solutés-solvant par liaison hydrogène en milieu liquide et solide.

Les valeurs portées sur le tableau 3. IV montrent que l'évolution du déplacement vers le bleu du spectre d'absorption de la TMPD en solution dans le MCH, en présence de concentrations croissantes d'éthanol, est très différente en phase liquide et rigide. En phase liquide, un déplacement notable n'est observé que pour des concentrations élevées d'éthanol, ce qui suggère que la solution est homogène. Certains travaux ont cependant montré que dans le cas des mélanges alcane-alcool (58, 83, 84) ou alcool-benzène (81) il y a formation de dimères ou de multimères d'alcool au sein de la solution. D'après nos résultats, on peut cependant penser que la distribution de dimères d'alcool dans la solution de MCH est homogène. Il n'y a donc pas localisation préférentielle des molécules d'alcool au voisinage des molécules de TMPD contrairement à ce qui a été proposé par Midwinter et Suppan (85) pour des solutés fortement polaires telle que la nitroaniline dont le moment dipolaire est de 6.7 D. A température ambiante les interactions TMPD-éthanol ne sont pas assez fortes pour empêcher la rupture du complexe par agitation thermique. Par contre l'abaissement de température stabiliserait ces complexes soluté-solvant ; la molécule de TMPD se trouverait alors dans une cage de solvant enrichie en éthanol par rapport à l'ensemble de la matrice. Ce résultat confirme donc que la formation d'agrégats et de complexes est favorisée en milieu rigide (59, 60, 61).

CHAPITRE III-B

PROTONATION DE LA TMPD

DANS LES VERRES ORGANIQUES A 77 K

Des anomalies des spectres d'émission observées lors d'études de photoionisation de la TMPD à 77 K nous ont incitées à en faire une étude approfondie dont nous exposons maintenant les résultats.

3. B. 1. RESULTATS

B. 1. 1. Mise en évidence d'un phénomène de double luminescence de la TMPD en milieu rigide.

1) Luminescence isotherme

Après photoionisation d'un soluté A, dissous dans une matrice rigide M, on observe généralement une luminescence, spontanée et différée, dite isothermoluminescence ou ITL, émise par des molécules excitées A^* provenant de la recombinaison isotherme des paires électron - cation A^+ . Il a été montré⁽⁸⁶⁾ que cette luminescence comporte la fluorescence et la phosphorescence du soluté A.

Les résultats sur la TMPD en matrice vitreuse de MCH et d'éthanol que nous présentons dans ce paragraphe ont été obtenus grâce au dispositif expérimental mis au point au Laboratoire et déjà écrit⁽⁸⁷⁾.

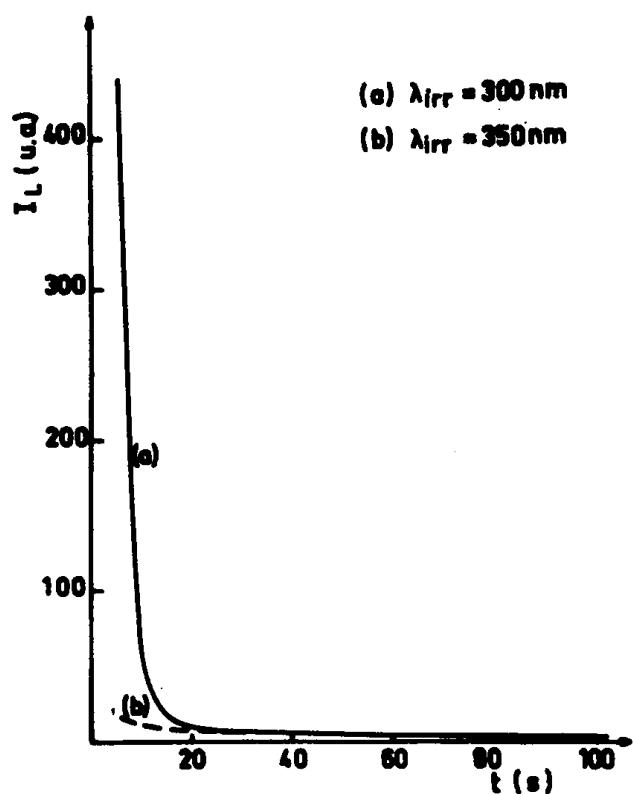


Figure 3-8 Effet de longueur d'onde d'irradiation sur la décroissance de l'I.T.L pour un échantillon de TMPD en solution ($10^{-3} M \cdot l^{-1}$) dans le MCH 'standard' à 77 K.

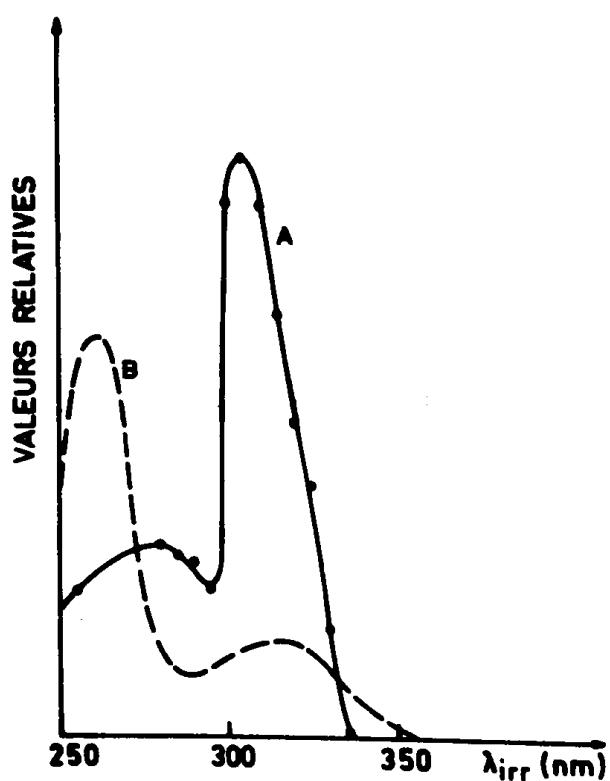


Figure 3-9 Spectre d'excitation de ITL pour un échantillon de TMPD en solution ($10^{-3} M \cdot l^{-1}$) dans l'éthanol à 77 K (A) ; (B) spectre d'absorption de la solution.

Des filtres optiques appropriés placés devant le dispositif d'analyse permettaient de n'enregistrer que la lumière de longueur d'onde inférieure à 395 nm et donc de supprimer la phosphorescence provenant de l'excitation directe de la TMPD.

Après photoionisation de la TMPD pour des longueurs d'onde d'irradiation de 300 ou 350 nm, avec un flux constant, de l'ordre de 10^{14} photons/s, l'ITL est enregistrée. Des courbes typiques de décroissance de l'ITL, obtenues avec un échantillon de TMPD en solution dans le MCH 'standard'^x à 77 K sont présentées sur la figure 3.5. Elles mettent clairement en évidence un effet de la longueur d'onde d'irradiation (λ_{irr}) sur la cinétique de décroissance de l'ITL ; la courbe a observée pour $\lambda_{\text{irr}} = 300$ nm, résulte de la superposition d'une composante rapide, ITL_1 , dont l'intensité devient négligeable environ 20 sec après la fin de l'irradiation et d'une composante plus lente ITL_2 ; seule cette dernière est observée lorsque l'irradiation est effectuée à $\lambda_{\text{irr}} = 350$ nm (courbe b), c'est-à-dire au seuil d'absorption de la TMPD.

L'intensité de la composante ITL_2 est proportionnelle au carré de l'intensité excitatrice I_0 ; cette émission est donc due à un phénomène d'ionisation biphotonique conformément à ce qui est généralement observé dans les verres organiques⁽⁸⁶⁾. Par contre, l'intensité de la composante ITL_1 est proportionnelle à I_0 - Or, pour une énergie de 3,66 eV correspondant à la longueur d'onde d'irradiation de 300 nm, il est difficile d'envisager l'existence d'une photoionisation monophotonique⁽⁸⁷⁾.

Les caractéristiques de ITL_1 ont donc été étudiées en détail et sont résumées ci-dessous.

- en matrice d'éthanol, ITL_1 est renforcée d'un facteur 10 relativement au MCH. Par contre ITL_2 n'est plus observée; il est en effet connu que dans les matrices alcooliques la luminescence de neutralisation est toujours peu intense par suite de l'attachement électronique sur les molécules de solvant^(88, 89).

^x la notation 'standard' est définie au Chapitre II. 1. 2.

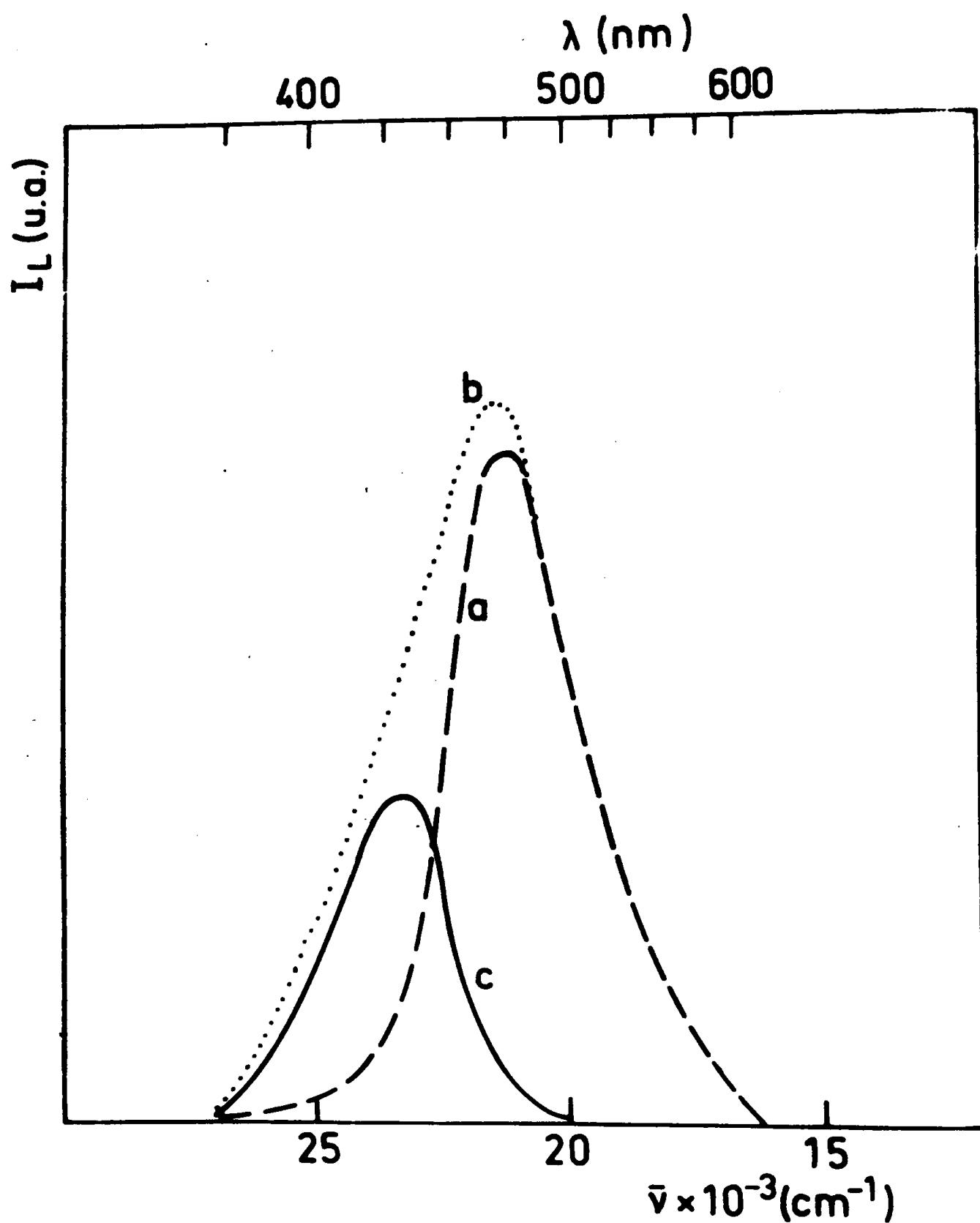


Figure 3-10 Spectre d'émission de longueur duree de vie de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol rigide = (courbe a) $\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$; (courbe b) $\lambda_{\text{exc}}=310\text{nm}$; (courbe c) obtenue par difference des courbes (b) et (a).

- comme le montre la figure 3. 9, le spectre d'excitation de ITL_1 dont le maximum est situé à 310 nm dans l'éthanol (courbe A) est différent du spectre d'absorption des solutions (courbe B). Dans le MCH, le maximum du spectre d'excitation de ITL_1 est déplacé de 10 nm vers le bleu.

- ITL_1 est favorisée par une diminution de la concentration en TMPD des solutions vitreuses.

- la cinétique de décroissance de l'ITL est exponentielle dans une matrice d'éthanol, ce qui n'est pas le cas dans le MCH.

2) Spectres d'émission observés par excitation directe

Nous avons également observé un effet de longueur d'onde sur les spectres de luminescence obtenus par excitation directe (λ_{exc}) du soluté TMPD non photoionisé. Cet effet apparaît clairement sur le spectre d'émission de longue durée de vie de la TMPD en solution dans l'éthanol présenté sur la figure 3. 10.

Pour une excitation à 350 nm (28600 cm^{-1}), l'émission de phosphorescence classique P de la TMPD est seule observée avec un maximum à $\bar{\nu}_P = 21300 \text{ cm}^{-1}$ (470 nm) (courbe a). La courbe b représente le spectre obtenu lorsque l'excitation est effectuée à des longueurs d'onde inférieures à 330 nm ; la normalisation des courbes (a) et (b) dans la région spectrale de 520 nm fait clairement apparaître que la courbe (b) observée résulte de la superposition de l'émission de phosphorescence de la TMPD et d'une deuxième émission, notée X_P , dont le maximum est situé à $\bar{\nu}_{X_P} = 24000 \text{ cm}^{-1}$ (430 nm) (courbe c). Ainsi que le montre la figure 3. 11, l'émission X_P est caractérisée par un spectre d'excitation (courbe b) maximum à 32000 cm^{-1} (310 nm) différent du spectre d'excitation de la phosphorescence normale (courbe a). Son intensité décroît exponentiellement avec une durée de vie :

$$\tau_{X_P} = 2,8 \pm 0,05 \text{ sec}$$

Par ailleurs, le spectre d'émission global, enregistré sans phosphoroscope pour une excitation à 310 nm (32250 cm^{-1}), révèle en

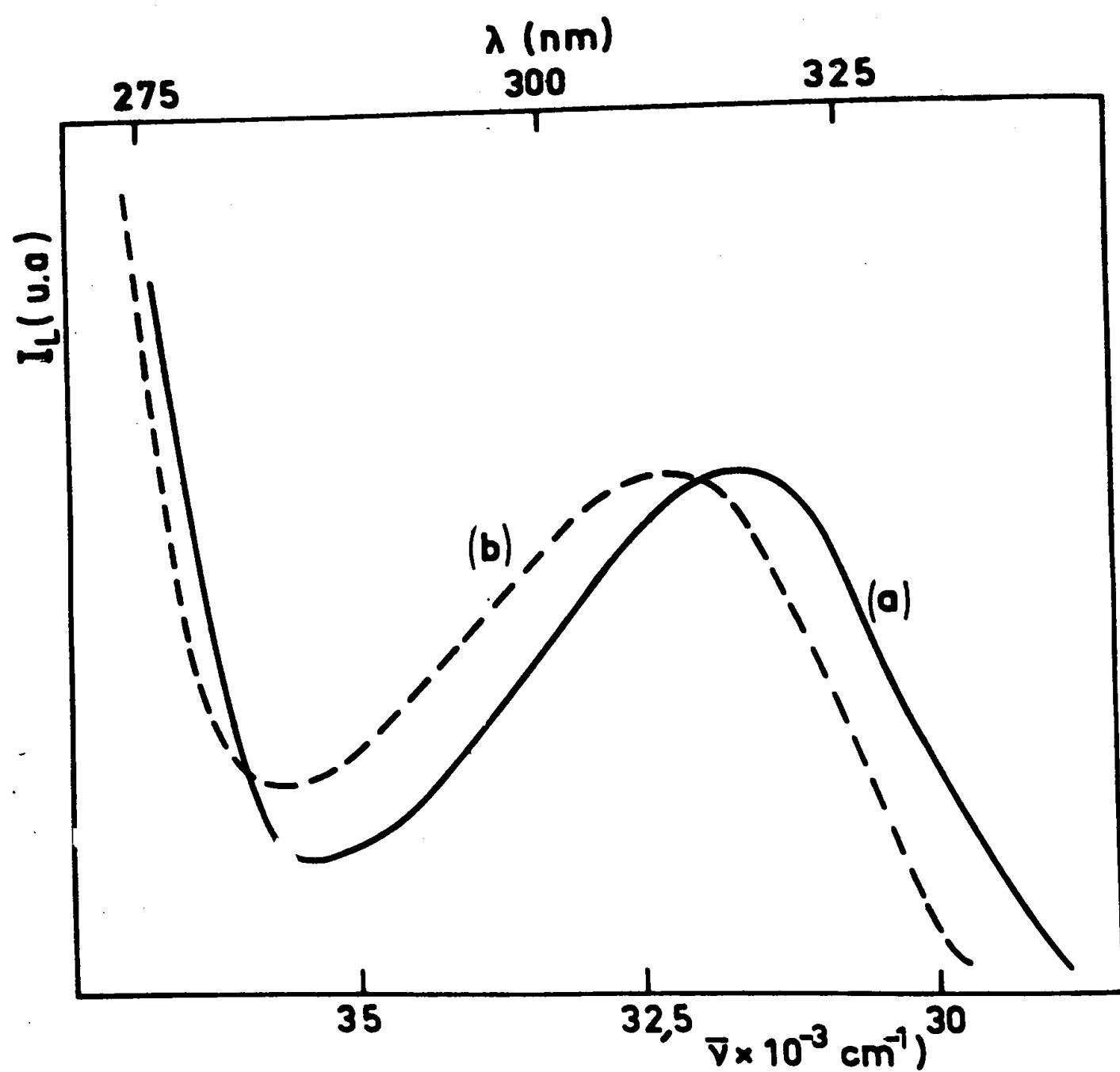


Figure 3-11 Spectres d'excitation des émissions : (a) P^* ($\lambda_a = 490 \text{ nm}$) ;
 (b) X_{P^*} ($\lambda_a = 420 \text{ nm}$) de la TMPD en solution ($10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol rigide.

plus de la fluorescence F de la TMPD dont le maximum est situé à 26000 cm^{-1} (385 nm), une autre émission située à plus grande énergie. Il est difficile de préciser le maximum de cette deuxième émission qui est de faible intensité et apparaît comme un épaulement de la fluorescence normale F.

Dans le MCH 'standard', X_P est également observée, mais à concentration égale en TMPD, son intensité est diminuée d'un facteur 3 relativement à la solution solide TMPD-éthanol.

Les deux émissions de longue durée de vie ITL_1 et X_P décrites dans les paragraphes a et b présentent des caractéristiques communes : d'après les caractéristiques des filtres utilisés dans l'étude de ITL_1 on remarque que cette émission est située dans la même région spectrale que X_P et que leurs spectres d'excitation sont identiques. On peut donc conclure que ITL_1 et X_P correspondent en fait à la même émission de longue durée de vie observée par deux techniques différentes ; la différence entre ces rapports d'intensité de ITL_1 et de X_P dans l'éthanol relativement au MCH, 10 et 3 respectivement, peut être due à la nature des échantillons utilisés dans chacune des méthodes, en particulier à la différence des vitesses de refroidissement et des contraintes dues aux parois dont nous verrons plus loin l'importance.

3) L'émission X_P (ou ITL_1) peut-elle être liée à la présence d'une impureté du soluté ou du solvant ?

Un certain nombre d'expériences nous ont permis de vérifier que ITL_1 ou X_P sont liées à la molécule de TMPD et non à une impureté du soluté ou du solvant ou encore à un produit de photolyse :

- des échantillons de solvant en absence du soluté sont excités ou irradiés dans les mêmes conditions que ceux contenant de la TMPD : aucune émission n'est détectée. Il ne s'agit donc pas de l'émission de phosphorescence d'une impureté du solvant. De plus, l'émission est observée dans l'éthanol, le MCH et aussi d'autres solvants (voir §.1.2.)

Tableau 3 - VI

Solvant	Concentration en TMPD M. l ⁻¹	$\frac{X_P}{P}$ ⁽¹⁾	$\bar{\nu}_A$ à 77 K cm ⁻¹
Ethanol	10^{-3}	0.35	31250
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.5	32000
Ethanol + KOH	$2. \cdot 10^{-4}$	0.1	31600
Ethanol + Naéthanolate	$2. \cdot 10^{-4}$	0.3	-
Ethanol + HCl	$2. \cdot 10^{-4}$	$\gtrsim 7$	32900
Ethanol ⁽²⁾	$3. \cdot 10^{-4}$	0.27	31800
Ethanol ⁽²⁾	10^{-4}	0.4	31800
Ethanol ⁽³⁾	10^{-4}	0.28	-
MCH	10^{-4}	0.15	31200
MCH + HCl	10^{-4}	0.7	31700
MCH ⁽⁴⁾	10^{-4}	< 0.1	30700
MCH ⁽³⁾	10^{-4}	≈ 0	30700
Triéthylamine ⁽⁴⁾	10^{-4}	< 0.1	30700

(1) le rapport $\frac{X_P}{P}$ est mesuré pour une excitation à 310 nm (soit 32260 cm⁻¹) à partir des surfaces des spectres d'émission.

(2) éthanol déshydraté sur CaSO₄ anhydre ; (3) solvant déshydraté sur tamis moléculaire ; (4) solvant déshydraté sur miroir de sodium.

- l'intensité de ITL_1 ou X_P augmente lorsque la concentration en TMPD diminue, ce qui écarte l'hypothèse de l'émission due à une impureté du soluté ou à des excimères de la TMPD.

- après plusieurs irradiations ou excitations successives d'un échantillon donné, les intensités de ITL_1 et X_P sont reproductibles ; ITL_1 et X_P ne sont donc pas liées à l'accumulation de produits de photolyse.

L'émission X_P constitue donc bien un phénomène propre au système TMPD-solvant.

B. 1.2. Identification de l'espèce responsable de l'émission X.

Les effets de concentration, de température, d'acidité sur les spectres d'absorption et d'émission de la TMPD en solution dans différents solvants ont été étudiés afin d'identifier l'espèce responsable de l'émission X, composée de X_F et X_P .

1) Spectres d'émission

L'intensité de X_P varie fortement avec les différents paramètres énumérés ci-dessus. Nous avons donc systématiquement mesuré l'intensité X_F relativement à la phosphorescence normale P de la TMPD. Les valeurs du rapport $\frac{X_P}{P} = \frac{\int X_P \nu \cdot d\nu}{\int P \nu \cdot d\nu}$ sont portées sur le tableau 3. VI.

a) Ethanol vitreux à 77 K

- Effet d'acide et de base

- L'effet d'acidité ou de basicité du solvant observé sur la distribution spectrale de la luminescence de la TMPD est illustré par les figures 3. 12 A et B où la courbe c qui donne X_P a été obtenue par la méthode décrite au paragraphe B. 1. 1. Dans l'éthanol rendu basique par addition de potasse ($0,5 \text{ M. l}^{-1}$) ou d'éthanolate*, le rapport $\frac{X_P}{P}$ est plus faible que celui mesuré dans l'éthanol neutre (cas A). Par contre, l'addition d'acide chlorhydrique, en concentration de l'ordre de $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$ *

* Dans la suite de l'exposé, ces deux solvants seront désignés respectivement par éthanol basique et éthanol acide.

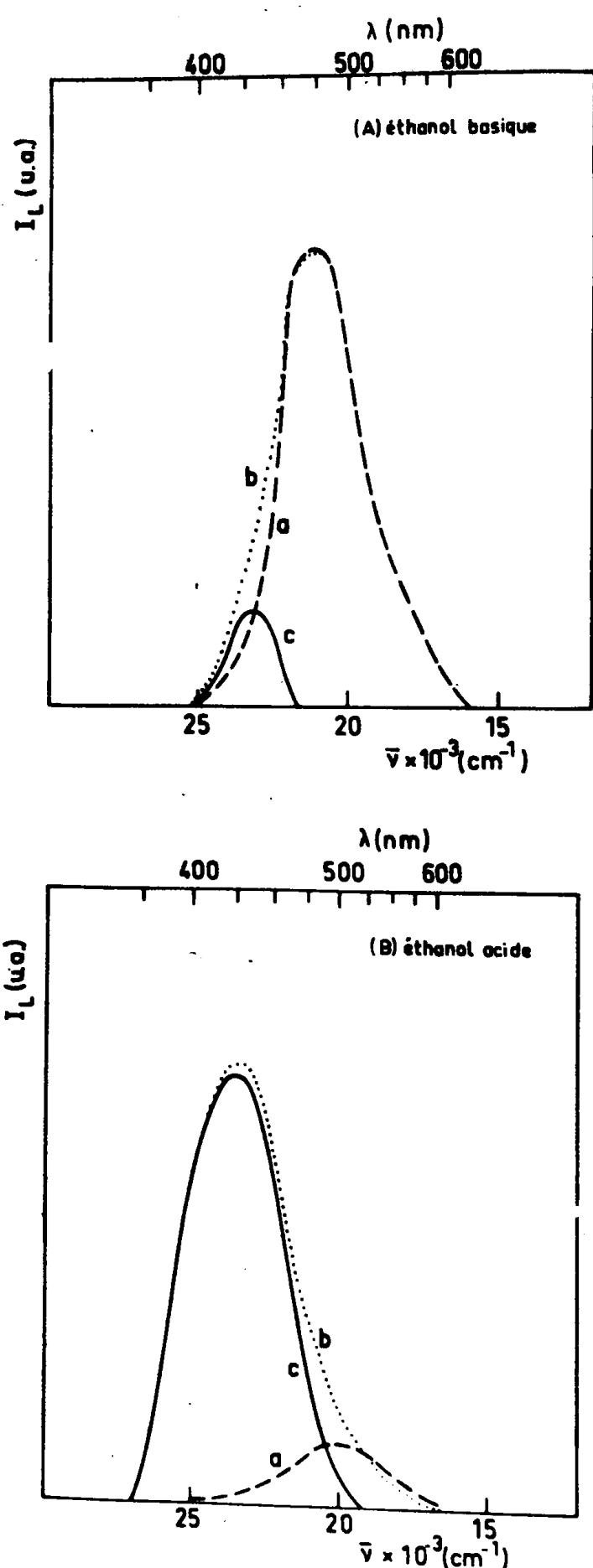


Figure 3-12 Effet d'acide et de base sur les émissions de longue durée de vie P (courbe a) et X_P (courbe c) de la TMPD en solution ($10^{-4} \text{M} \cdot \text{l}^{-1}$) dans l'éthanol : (A) éthanol basique ; (B) éthanol acide.

(cas B), provoque une augmentation importante de $\frac{X_P}{P}$ (tableau 3. VI) ; par ailleurs les émissions F et P de la TMPD sont masquées par deux émissions : une fluorescence X_F dont l'intensité est maximum à 350 nm et l'émission X_P maximum à 430 nm (fig. 3. 13). Le spectre d'excitation de X_F est identique à celui de X_P . A température ambiante, la fluorescence X_F est également observée dans l'éthanol acide avec un maximum à 27800 cm^{-1} (360 nm), mais elle n'est pas détectable dans l'éthanol neutre.

- Effet de concentration

Le rapport $\frac{X_P}{P}$ augmente lorsque la concentration en TMPD diminue. L'irreproductibilité des mesures pour les faibles concentrations en soluté ne permet cependant pas d'établir une relation mathématique entre $\frac{X_P}{P}$ et la concentration en TMPD.

- Effet de la déshydratation

Une déshydratation plus poussée de l'éthanol sur sulfate de calcium ou sur tamis moléculaire entraîne une diminution de $\frac{X_P}{P}$, mais celui-ci reste toujours supérieur à 0,25 (tableau 3. VI).

- Influence de l'histoire thermique de l'échantillon

Dans toutes nos expériences, les échantillons étaient refroidis par trempe dans l'azote liquide, la température de 77 K étant atteinte dans un temps de l'ordre de la minute. Afin de déterminer le rôle de l'histoire thermique de l'échantillon sur les phénomènes observés nous avons fait subir à une solution de TMPD dans l'éthanol neutre une série de cycle thermique entre 77 K et 110 K (schéma ci-dessous), la température de 110 K correspondant au point de cristallisation de l'éthanol.

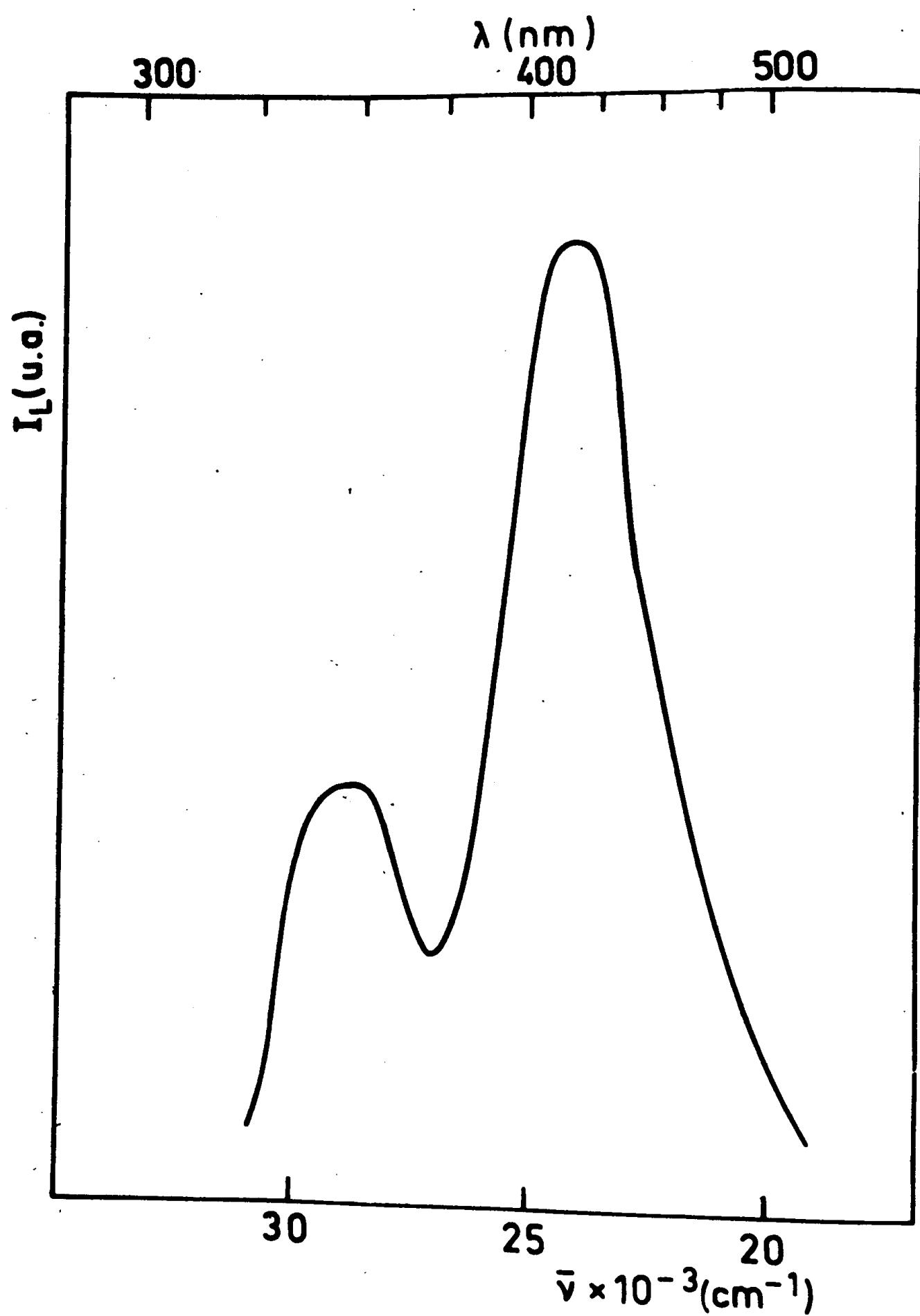
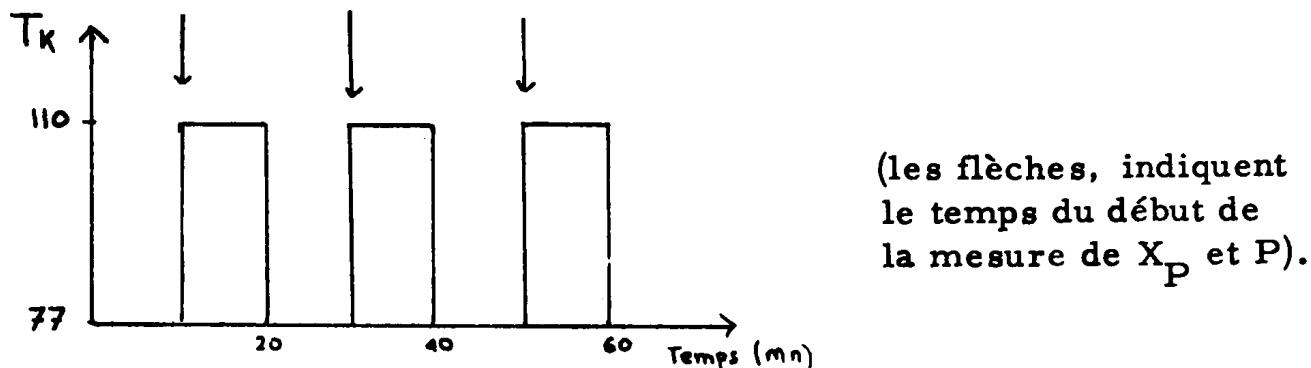


Figure 3-13 Spectre de fluorescence X_F et de phosphorescence X_P ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{nm}$) de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol acide à 77K.



Chaque recuit entraîne une diminution du rapport $\frac{X_P}{P}$ qui tend vers une valeur limite de 30% inférieure à sa valeur initiale.

b) MCH vitreux

Ainsi que nous l'avons signalé en B. l. l. , l'intensité de X_P est plus faible d'un facteur 3 dans le MCH 'standard' relativement à celle observée dans l'éthanol pour une même concentration de TMPD.

- Effet de déshydratation.

Une déshydratation supplémentaire du solvant sur miroir de sodium ou sur tamis moléculaire (ch. II. 12) rend X_P totalement négligeable.

- Effet d'acidité

L'addition d'acide chlorhydrique renforce l'émission X_P ; le rapport $\frac{X_P}{P}$ reste toutefois inférieur à l'unité.

c) Mélanges MCH éthanol à 77 K

La valeur du rapport $\frac{X_P}{P}$ mesurée pour des solutions de TMPD dans des mélanges MCH-éthanol varie avec la concentration en éthanol, la concentration en TMPD étant maintenue constante. On voit sur la figure 3.14 que la valeur $\frac{X_P}{P}$ augmente très rapidement pour de faibles concentrations en éthanol et tend vers un palier correspondant au $\frac{X_P}{P}$ mesuré dans l'éthanol pur.

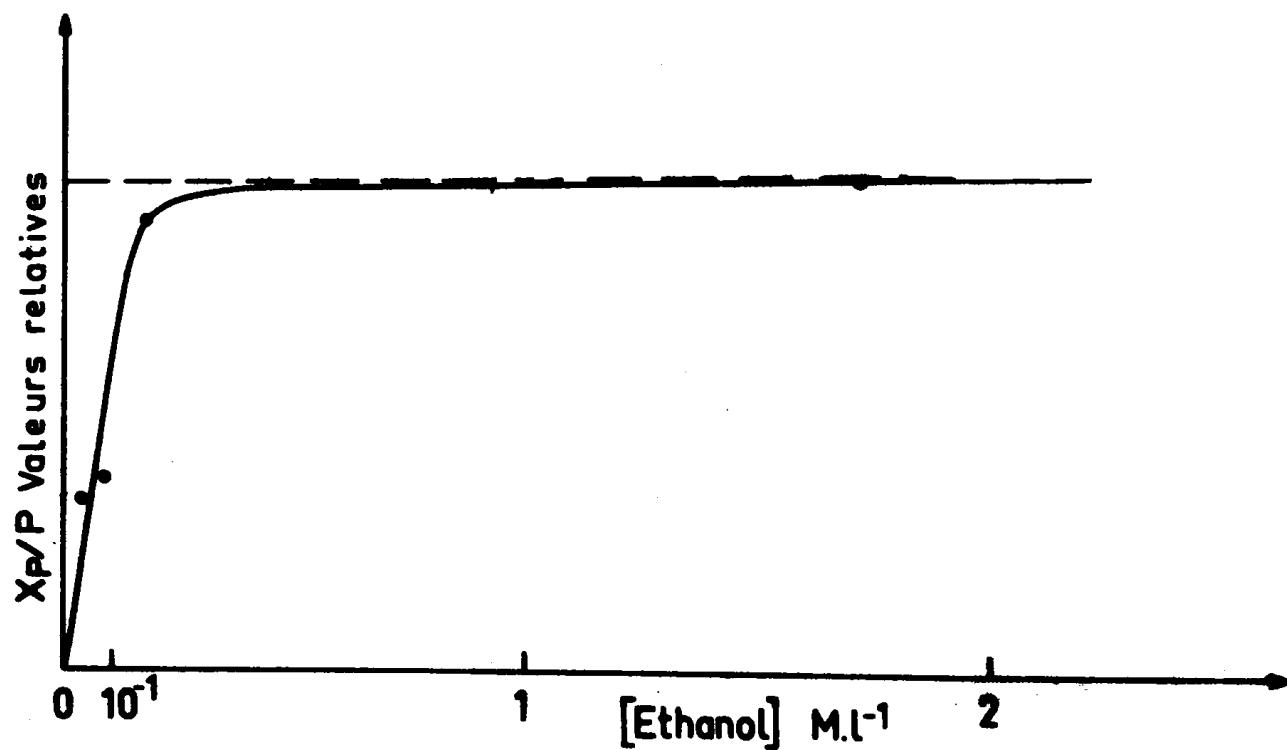


Figure 3-14 Variation du rapport $\frac{X_p}{P}$ pour de la TMPD en solution ($10^{-4} M.l^{-1}$) dans le MCH en fonction de concentrations croissantes d'éthanol.

d) Solvants divers à 77 K

- 3-MP 'standard' : le rapport $\frac{X_P}{P}$ est du même ordre que celui mesuré dans le MCH standard.
- Triéthylamine traitée sur miroir de sodium : le rapport $\frac{X_P}{P}$ est négligeable.

Le choix d'autres solvants est limité par le fait que beaucoup sont cristallisés à 77 K. Nous avons cependant étudié l'émission X_P dans quelques matrices cristallines.

- MCH cristallin 'standard' : les échantillons ont été préparés en faisant subir à un échantillon vitreux obtenu par trempe à 77 K une série de recuit vers 140 K soit juste au-dessous du point de fusion du cristal (147 K). Le rapport $\frac{X_P}{P}$ de l'ordre de 0,05 est plus faible que celui mesuré dans le verre ; cependant, en raison d'une meilleure résolution des bandes X_P et P, X_P reste nettement observable :
- Acétonitrile : X_P n'est pas détectable dans ce solvant traité sur tamis moléculaire.
- 2,2,2-trifluoroéthanol : le spectre d'émission de longue durée de vie n'est pas facilement résolu en deux bandes distinctes X_P et P. On peut cependant estimer le rapport $\frac{X_P}{P}$ égal à 0,6, valeur environ deux fois plus élevée que celle mesurée dans l'éthanol 'traité'. Le spectre d'excitation de X_P présente un maximum vers 300 nm.

2) Spectres d'absorption

Les différents paramètres qui affectent l'émission X_P modifient également les spectres d'absorption de la TMPD. Toutefois, les densités optiques de nos échantillons étant toujours très faibles, les modifications des spectres sont difficiles à déterminer quantitativement avec précision.

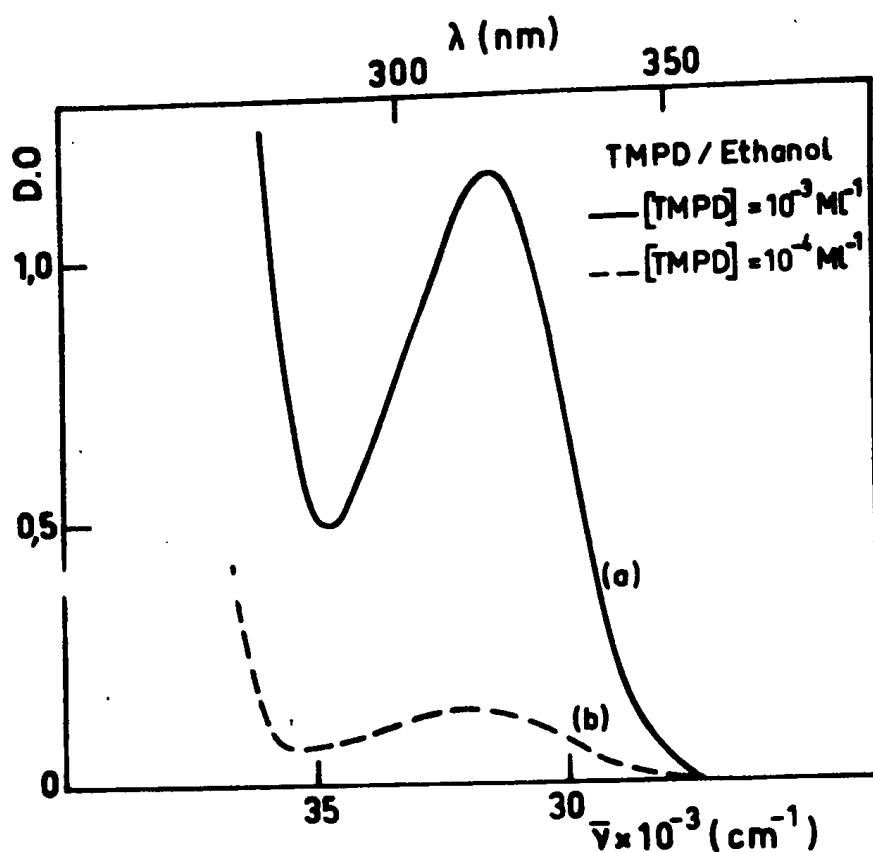


Figure 3-15 Effet de concentration sur le spectre d'absorption de la TMPD en solution dans l'éthanol (a) $[\text{TMPD}] = 10^{-3} \text{M.l}^{-1}$; (b) $[\text{TMPD}] = 10^{-4} \text{M.l}^{-1}$.

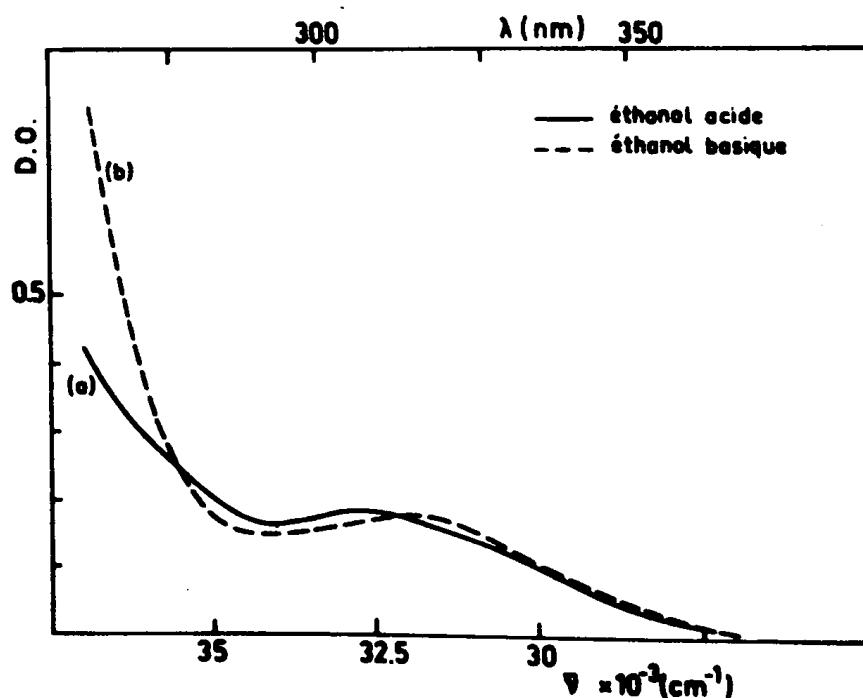


Figure 3-16 Spectre d'absorption de la TMPD en solution (10^{-4}M.l^{-1}) dans l'éthanol à 77K (a) éthanol acide ; (b) éthanol basique.

Un effet de concentration, illustré par la fig. 3.15 est observé dans l'éthanol vitreux à 77 K : la résolution des bandes $S_1 \leftarrow S_0$ et $S_2 \leftarrow S_0$ diminue et le maximum \bar{V}_A de la première bande est déplacé vers le bleu lorsque la concentration en TMPD diminue. Un tel effet, n'est pas observé sur les spectres obtenus à température ambiante et cela pour des concentrations en soluté variant de 10^{-3} à 10^{-6} M. l⁻¹.

- effet d'acide et de base : à température ambiante, dans une solution le maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de la TMPD est déplacé de 320 nm dans l'éthanol neutre à 305 nm dans l'éthanol acide; un déplacement dans le même sens, est observé à 77 K (fig. 3.16 courbe a). En milieu basique, le maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ est situé à 320 nm quelle que soit la concentration en TMPD (fig. 3.16 courbe b).

Les valeurs des nombres d'ondes \bar{V}_A des maximums de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ de la TMPD mesurés dans les différentes conditions expérimentales décrites sont portées sur le tableau 3.VI. col. 3.

La comparaison des colonnes 3 et 4 du tableau 3. VI montre que l'intensité de X_P est d'autant plus grande que \bar{V}_A est plus élevé : X_P est faible lorsque \bar{V}_A est de l'ordre de 31000cm^{-1} tandis que dans l'éthanol acide, \bar{V}_A est de 32800 cm^{-1} et X_P est très intense.

Les résultats que nous avons présentés démontrent clairement que l'émission X est liée au caractère donneur de proton du solvant. Cette conclusion, qui découle des effets d'acide et de base en matrice d'éthanol ou de MCH vitreux, se trouve confirmée par l'augmentation de $\frac{X_P}{P}$ observée dans le 2,2,2-trifluoroéthanol relativement à l'éthanol ; celle-ci doit être attribuée à l'acidité plus grande de l'alcool fluoré pour lequel la valeur du pK_a mesuré en milieu aqueux est de 12,4 contre 15,6 pour l'éthanol⁽⁹⁵⁾. Par ailleurs, l'absence de X_P dans l'acétonitrile montre que la polarité du solvant n'est pas en cause.

La protonation des amines est bien connue. Dans le cas de la TMPD, les valeurs des pK_a en milieu aqueux sont de 6,35 pour le pK_{a_1}

et 2,29 pour le pK_{a_2} ⁽⁷⁰⁾. D'après les spectres d'absorption de la TMPD obtenus par Steigmann et Cronkright⁽⁹¹⁾ dans le benzène en présence d'acide perchlorique à température ambiante, le maximum d'absorption de la forme monoprotonée TMPDH^+ est situé à 32200 cm^{-1} (310 nm) tandis que la forme diprotonée TMPDH_2^{++} absorbe seulement pour des nombres d'onde supérieurs à 35700 cm^{-1} (280 nm).

D'après ces données, l'espèce qui est présente dans les matrices rigides d'éthanol, d'hydrocarbures insuffisamment déshydratés ou de solvants plus acides et qui absorbe dans la région de 32800 cm^{-1} (305 nm) à 77 K est la forme monoprotonée de la TMPD : TMPDH^+ . Les émissions X_F et X_P peuvent être identifiées comme étant respectivement la fluorescence et la phosphorescence de TMPDH^+ .

La première bande du spectre d'absorption doit être considérée comme résultant de la superposition des bandes $S_1 \leftarrow S_0$ de la forme complexe TMPD-éthanol liée par liaison hydrogène (I) et de la forme TMPDH^+ (II). La bande (I) est donnée par le spectre d'absorption d'une solution concentrée en TMPD (fig. 3. 15 a) tandis que la bande II est obtenue à partir du spectre de la TMPD en solution dans l'éthanol acide (fig. 3. 16 a). Les effets de dilution observés, sont donc une conséquence de la proportion variable des deux espèces. La mesure du rapport $\frac{X_P}{P}$ égal à 0,3 pour une solution dont la concentration initiale en TMPD est de $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$, permet d'évaluer^x une concentration en TMPDH^+ de l'ordre de $10^{-5} \text{ M. l}^{-1}$.

— — — — —

^x Les intensités de fluorescence F de TMPD et X_F de TMPDH^+ s'écrivent

$$F = k \cdot \phi_F \cdot [\text{TMPD}] \text{ et } X_F = k \cdot \phi_{X_F} \cdot [\text{TMPDH}^+]$$

D'après la valeur de $\frac{P}{F}$ mesurée pour une excitation à 350 nm (tab. 3. III) $P = 0,4F$

La figure 3. 13 permet d'évaluer $X_P = 2,3 X_F$

Si nous supposons les transitions non radiatives négligeables nous avons

$$\phi_F = \frac{1}{1.4} \text{ et } \phi_{X_F} = \frac{1}{3,3}$$

ce qui nous permet de calculer avec une valeur $X_P/P = 0,3$, un rapport des concentrations $\frac{\text{TMPDH}^+}{\text{TMPD}}$ de l'ordre de 10^{-1} .

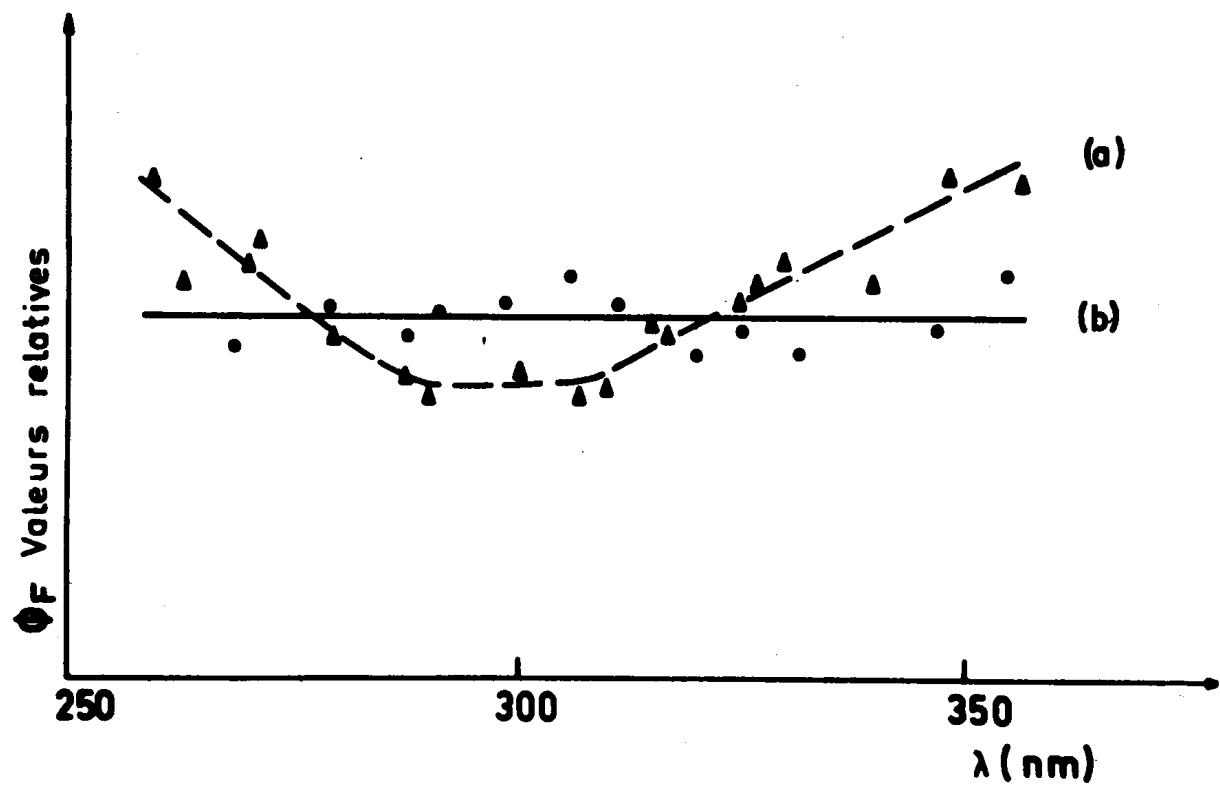


Figure 3-17 Rendement quantique relatif de fluorescence de la TMPD en solution ($10^{-5} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (a) et dans le MCH traité (b) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux sur les liaisons hydrogène ont été publiés et nous citerons les articles de revue de Sokolov⁽³⁴⁾, Bratōz⁽³²⁾, Kollmann et coll.⁽¹²⁾ et Allen⁽¹³⁾. Sokolov⁽³⁴⁾ distingue deux types d'interactions par liaison hydrogène entre deux atomes ou groupes d'atome A et H-B selon la distance R qui sépare A et B ; le passage des interactions faibles aux interactions fortes se ferait pour des distances R de l'ordre de 2,7 Å. Les interactions faibles ont fait l'objet de nombreux travaux en spectroscopie infrarouge et des modèles théoriques ont été élaborés. Le cas des interactions fortes a été moins étudié et Sokolov propose un modèle empirique repris par Clementi et Coll.⁽¹¹⁾. La fonction énergie potentielle de la liaison hydrogène $U(r, R)$, où r est la distance H-B, admet des représentations différentes selon les valeurs de R. En particulier, le puits de potentiel est très asymétrique lorsque R est grand et H très proche de A ou de B ; par contre le puits est symétrique si R est petit et lorsque H se trouve à égale distance de A et de B. Dans les cas intermédiaires, la fonction $U(r)$ présente un double puits de potentiel ce qui est notamment le cas lorsque les courbes de potentiel A-H et B-H sont toutes deux attractives⁽¹¹⁾. L'existence d'un complexe TMPD-éthanol établi par les Chapitres 3 A et B, montre que la courbe de potentiel TMPD-H est attractive lorsque la molécule de TMPD est à l'état S₀. L'abaissement de température, en provoquant une contraction en volume de 20 % de l'éthanol, entraîne une diminution des distances intermoléculaires et en particulier de la distance R (TMPD-éthanol). L'augmentation du caractère attractif de la courbe de potentiel TMPD-H⁺ est confirmée expérimentalement par le renforcement de la complexation. La courbe de potentiel de la liaison C₂H₅O-H, est également attractive, C₂H₅OH étant une molécule stable. La courbe de potentiel $U(r, R)$ du proton présente donc un double puits dont la symétrie est plus grande en phase rigide qu'en phase liquide.

Selon Moonmaw et Coll⁽⁶⁵⁾, pour une molécule donnée dans un solvant déterminé, la distance entre les deux puits, la hauteur et la lon-

gueur de la barrière sont fixes en milieu rigide. Cependant, les sites solutés ne sont pas répartis de façon homogène dans la matrice^(93,122); il est donc justifié de considérer non pas une valeur donnée constante du paramètre R, mais une distribution statistique de R qui implique donc une distribution de configurations des puits de potentiel. On aurait ainsi différents types de configuration selon les sites de solutés considérés dans la matrice.

Il est généralement proposé^(11, 34) que le passage du proton d'un puits à l'autre se fasse par effet tunnel. Théoriquement, ce mécanisme ne peut intervenir que si les niveaux de vibration, donc les profondeurs de puits sont identiques ; il est toutefois observé lorsque les puits ne sont pas parfaitement symétriques. Nous sommes donc amenés à définir une distance critique R_c , valeur la plus élevée de R, telle que la symétrie du double puits soit maximum (fig. 3.18 a) et que le passage du proton de $^7\text{OC}_2\text{H}_5$ vers TMPD puisse se faire par effet tunnel. La paire d'ions TMPDH^+ , $^7\text{OC}_2\text{H}_5^-$ constitue alors un dipôle de moment élevé qui se trouve stabilisé par la polarisation induite du solvant. Ceci se traduit par un approfondissement du puits TMPD-H (fig. 3. 18 b) qui supprime la possibilité d'un retour du proton vers $^7\text{OC}_2\text{H}_5$.

Pour des distances R supérieures à R_c , la symétrie du double puits est faible et le passage du proton d'un puits à l'autre ne peut se faire. Ce cas correspond au complexe TMPD-éthanol (fig. 3. 18 c).

L'hypothèse de l'existence d'une distribution des distances R est justifiée expérimentalement par l'effet de recuit sur l'émission X_p de la forme protonée de la TMPD (B. 1.2.) ; en effet, le recuit qui permet une réorganisation partielle de la matrice et une diminution des contraintes, provoque une augmentation moyenne de R, d'où une diminution de la probabilité de formation de la molécule protonée.

En conclusion, la formation de TMPDH^+ en matrice d'éthanol est rendue possible par des propriétés inhérentes aux solutions rigides, diminution des distances internucléaires, stabilisation des formes

$R < R_c$

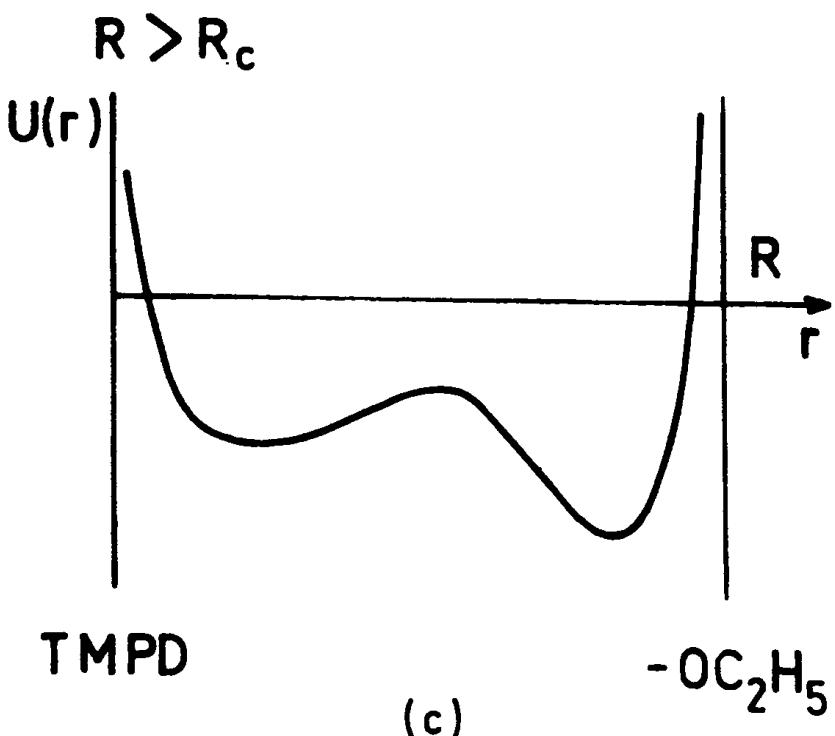
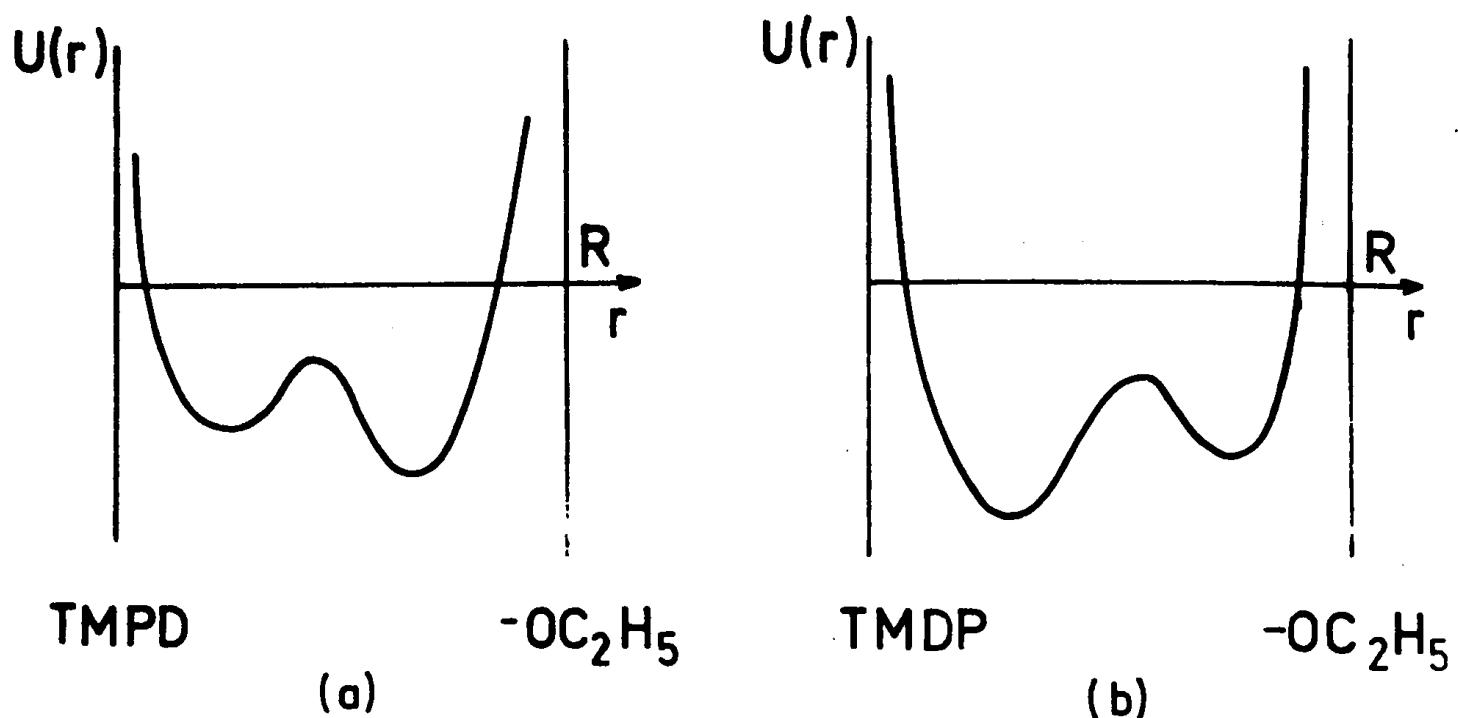


fig. 3.18

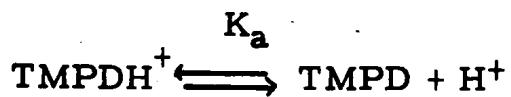
Courbes d'énergie potentielle du proton dans la liaison hydrogène TMPD...H... OC_2H_5 ; courbe (a) : TMPD...H... OC_2H_5 à 77 K pour $R < R_c$; courbe (b) : stabilisation de TMPD H^+ ; courbe (c) Cas du complexe TMPD....éthanol pour $R > R_c$.

ioniques par polarisation induite. Les différentes courbes de la fig. 3. 18 peuvent également permettre une interprétation des phénomènes de complexation en milieu liquide. Mais, dans ce cas, l'agitation thermique provoque une redistribution constante des distances R et une réorientation moléculaire, la paire d'ion, si elle se forme, ne peut alors être stabilisée.

CHAPITRE III. C

REACTION DE DEPROTONATION A L'ETAT S_1 A 77 K LUMINESCENCE ET PHOTOIONISATION DE TMPD EN PRESENCE DE TMPDH^+

Nous avons vu au Chapitre I. 2 que les propriétés acidobasiques des molécules dépendent de leur état électronique. A température ambiante, la méthode de Förster appliquée à l'équilibre



permet de calculer la variation de son pK_a lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. L'expression I. 7 s'écrit :

$$pK_a(S_1) - pK_a(S_0) = - 2.12 \cdot 10^{-3} (\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_B)$$

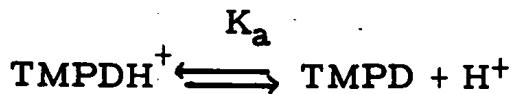
$\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_B$ correspondant aux nombres d'onde de la bande O-O de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ de la forme acide, A et de la forme base B de la TMPD. Quand l'absence de structure vibrationnelle ne permet pas de localiser avec précision la bande O-O, on peut considérer les valeurs $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_B$ comme égales à la demi-somme des nombres d'onde des maximums d'absorption et de fluorescence ; on a alors pour la TMPD

$$\bar{\nu}_A = 28100 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \bar{\nu}_B = 30300 \text{ cm}^{-1}$$

CHAPITRE III. C

REACTION DE DEPROTONATION A L'ETAT S_1 A 77 K LUMINESCENCE ET PHOTOIONISATION DE TMPD EN PRESENCE DE TMPDH⁺

Nous avons vu au Chapitre I. 2 que les propriétés acidobasiques des molécules dépendent de leur état électronique. A température ambiante, la méthode de Förster appliquée à l'équilibre



permet de calculer la variation de son pK_a lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. L'expression I. 7 s'écrit :

$$pK_a(S_1) - pK_a(S_0) = - 2.12 \cdot 10^{-3} (\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_B)$$

$\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_B$ correspondant aux nombres d'onde de la bande O-O de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ de la forme acide, A et de la forme base B de la TMPD. Quand l'absence de structure vibrationnelle ne permet pas de localiser avec précision la bande O-O, on peut considérer les valeurs $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_B$ comme égales à la demi-somme des nombres d'onde des maximums d'absorption et de fluorescence ; on a alors pour la TMPD

$$\bar{\nu}_A = 28100 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \bar{\nu}_B = 30300 \text{ cm}^{-1}$$

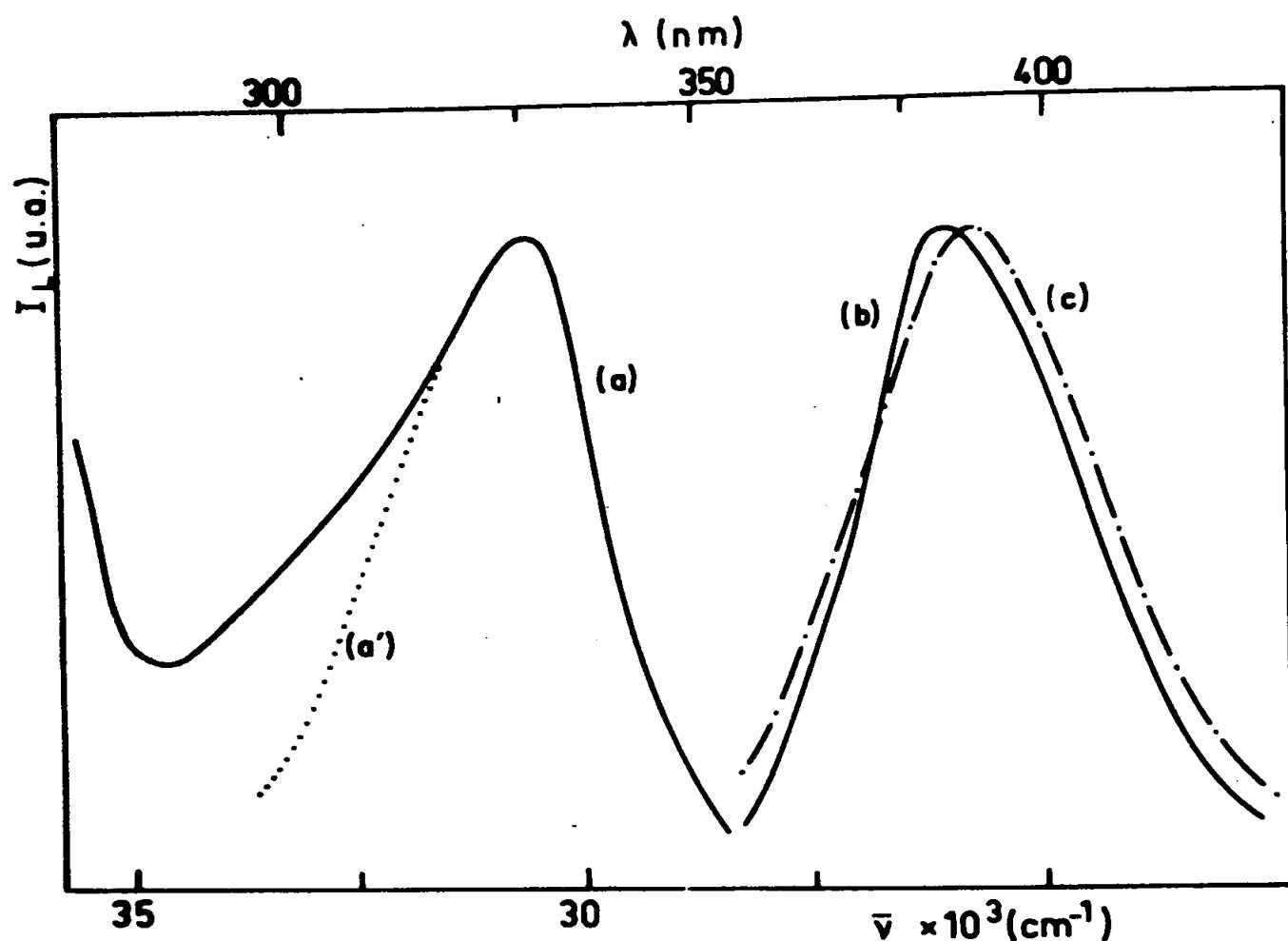


Figure 3-19. Spectre d'excitation corrigé observé à $\lambda_a = 375\text{nm}$ (courbe a) et spectre d'émission de fluorescence (courbes b et c) de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol à 77K ; courbe (b) : $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{nm}$; courbe (c) : $\lambda_{\text{exc}} = 310\text{nm}$; courbe (a') : image miroir de la fluorescence excitée à 350nm.

soit, quand on passe de l'état fondamental à l'état S_1 une variation :

$$pK_a(S_1) - pK_a(S_0) = -4.6 \text{ unités de } pK_a$$

De même que pour certaines amines aromatiques (tab. I. 1), l'acidité de la TMPD augmente à l'état S_1 ; il y a alors transfert de proton de la forme TMPDH^+ vers le solvant. Nous avons cherché à établir l'existence d'une réaction analogue en milieu rigide.

3. C. 1. DEPROTONATION DE $\text{TMPDH}^+(S_1)$ à 77 K

L'exploitation des spectres d'excitation des émissions de la TMPD nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une réaction de déprotonation de la forme TMPDH^+ à l'état singulet. Le spectre d'excitation d'une émission donnée permet en effet d'identifier l'espèce responsable de l'émission. Ainsi que le montre la fig. 3. 19, le spectre d'excitation de fluorescence de la TMPD en solution (10^{-4} M.l^{-1}) dans l'éthanol à 77 K (courbe a), enregistrée à une longueur d'onde telle que la contribution de fluorescence X_F et de la phosphorescence X_P de la forme protonée soit négligeable, présente un épaulement dans la région spectrale de 300 nm. Cet effet est particulièrement net si nous comparons les courbes (a) et (a') image miroir de l'émission de fluorescence de la TMPD excitée à 340 nm (courbe b). Cet épaulement, qui n'est pas observé pour des solutions de TMPD dans le MCH déshydraté, montre que l'absorption par la forme protonée TMPDH^+ contribue au peuplement de l'état fluorescent de la TMPD par une réaction de déprotonation analogue à celle qui se produit en phase liquide.

En excitant dans la région spectrale de 300 nm une solution solide TMPD dans l'éthanol, on a donc simultanément :

- I - absorption par la forme complexée TMPD... éthanol par liaison hydrogène dont l'émission a été étudiée au Chapitre III B
- II - absorption par la forme protonée TMPDH^+ qui se désexcite
 - soit par émission de fluorescence X_F et de p' phosphorescence X_P

- soit par déprotonation en formant une molécule de TMPD à l'état S_1 . TMPD (S_1) désexcite ensuite en donnant la fluorescence F et la phosphorescence P de l'espèce neutre.

Une telle réaction de déprotonation à l'état excité peut être expliquée à partir du modèle proposé dans le Chapitre précédent (3.B.2) pour la formation de TMPDH^+ .

Ainsi que nous l'avons discuté, la fonction énergie potentielle du proton $U(r, R)$ est représentée par un double puits. L'affinité protonique de la molécule de TMPD diminue à l'état S_1 et la courbe de potentiel de la liaison $\text{TMPD}-\text{H}^+$ devient moins attractive qu'à l'état S_0 .

Par rapport à la situation existant à l'état fondamental, la profondeur relative des deux puits s'inverse et la forme TMPD, HOC_2H_5 devient alors la plus stable (fig. 3.20).

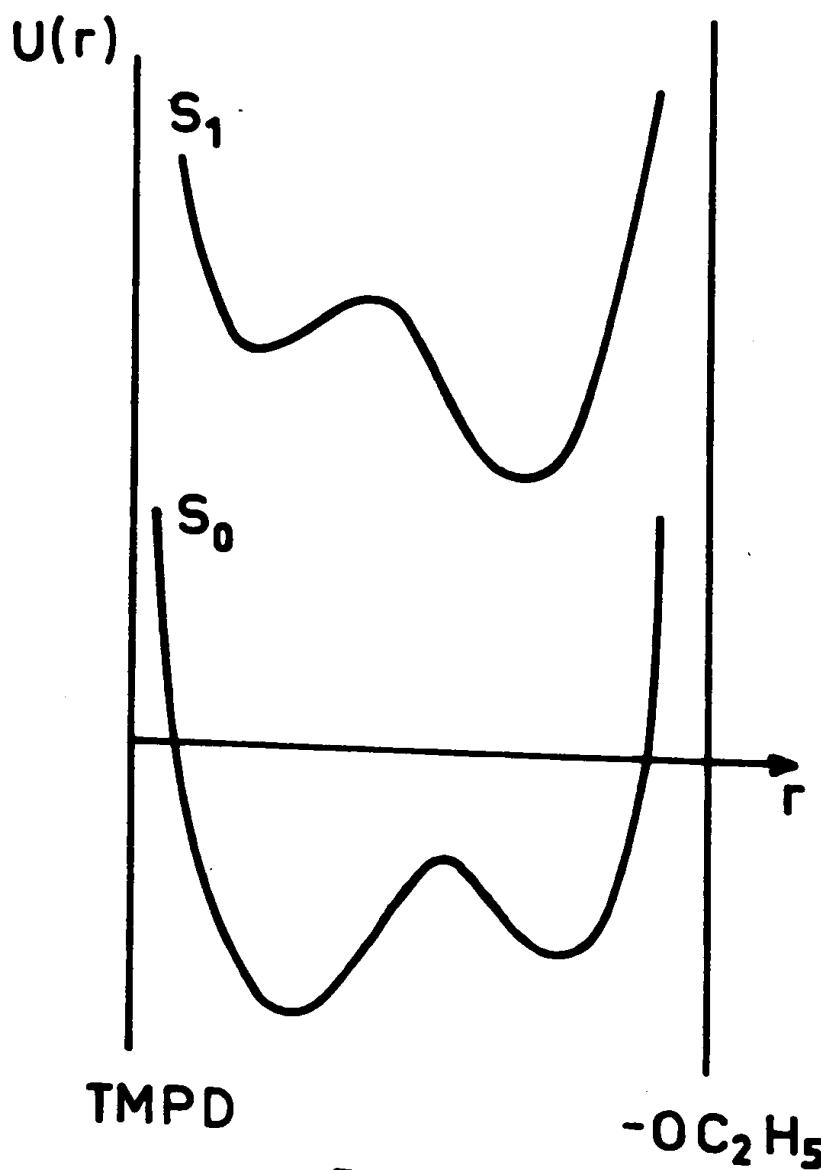


Fig. 3.20

Certains exemples de réactions de transfert de proton sous excitation étudiés en milieu rigide ont été décrits au chapitre I. Selon Shablya (64) et Baba (59) la possibilité de transfert de proton du donneur TMPDH^+ vers l'accepteur $-\text{OC}_2\text{H}_5$ qui est fonction de la barrière de potentiel ΔE entre les deux puits, est rendu possible grâce à l'énergie de vibration communiquée à la forme TMPDH^+ lors de l'excitation photonique. Un mécanisme par effet tunnel est cependant plus généralement admis pour interpréter un tel transfert (11, 65, 66) bien que le double puits ne soit pas symétrique.

3. C. 2. LUMINESCENCE DE TMPD EN PRÉSENCE DE TMPDH^+

Les différentes caractéristiques de l'émission de la TMPD dans l'éthanol et le MCH à 77 K, décrites au Chapitre 3-B, ont été obtenues pour des longueurs d'onde d'excitation correspondant au seuil d'absorption de la molécule. A plus courte longueur d'onde, dans le domaine d'absorption de TMPDH^+ , soit de 290 à 310 nm, il y a pour des solutions alcooliques excitation simultanée de TMPDH^+ et de TMPD et la luminescence enregistrée, une fois déduite l'émission propre à TMPDH^+ , correspond à la désactivation de TMPD à l'état S_1 . Certaines anomalies sont alors observées :

- 1) le maximum du spectre de fluorescence est déplacé de 385 à 390 nm (fig. 3.19 b et c), on peut remarquer une contribution de X_F sur la courbe c vers les énergies les plus élevées.
- 2) le rapport des émissions de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ augmente de 40% par rapport à la valeur obtenue pour des excitations à 340 nm ou à longueurs d'onde inférieures à 290 nm (fig. 3.21 courbe a).
- 3) la durée de vie de phosphorescence τ_p mesurée à une longueur d'onde d'analyse telle que X_P n'intervient pas, qui est égale 2,7 s pour une excitation à 340 nm présente une valeur minimum égale à 2,3 s pour des excitations dans la région de 300 nm (fig. 3.22 courbe a).

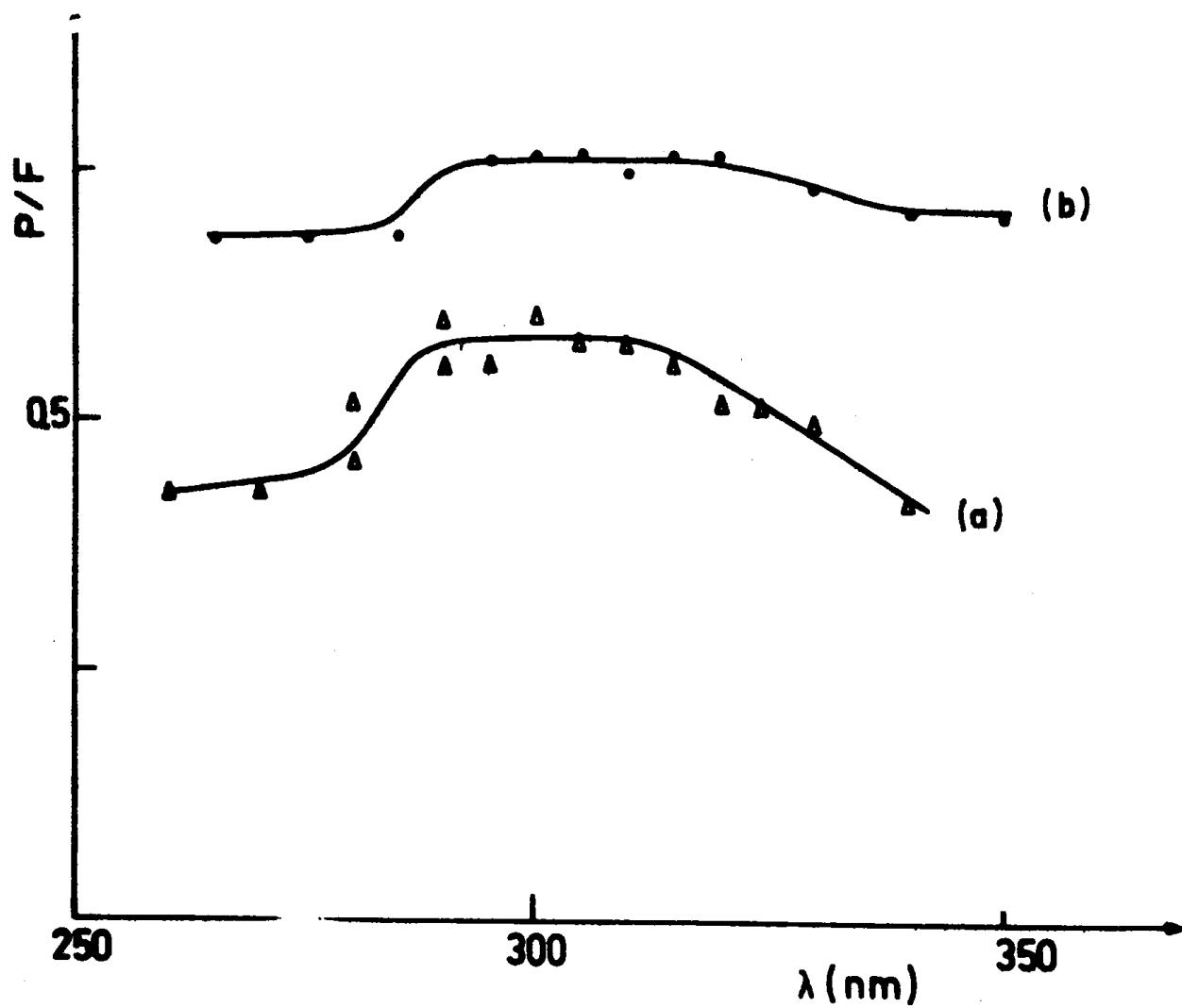


Figure 3-21 Rapport des rendements de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol à 77K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

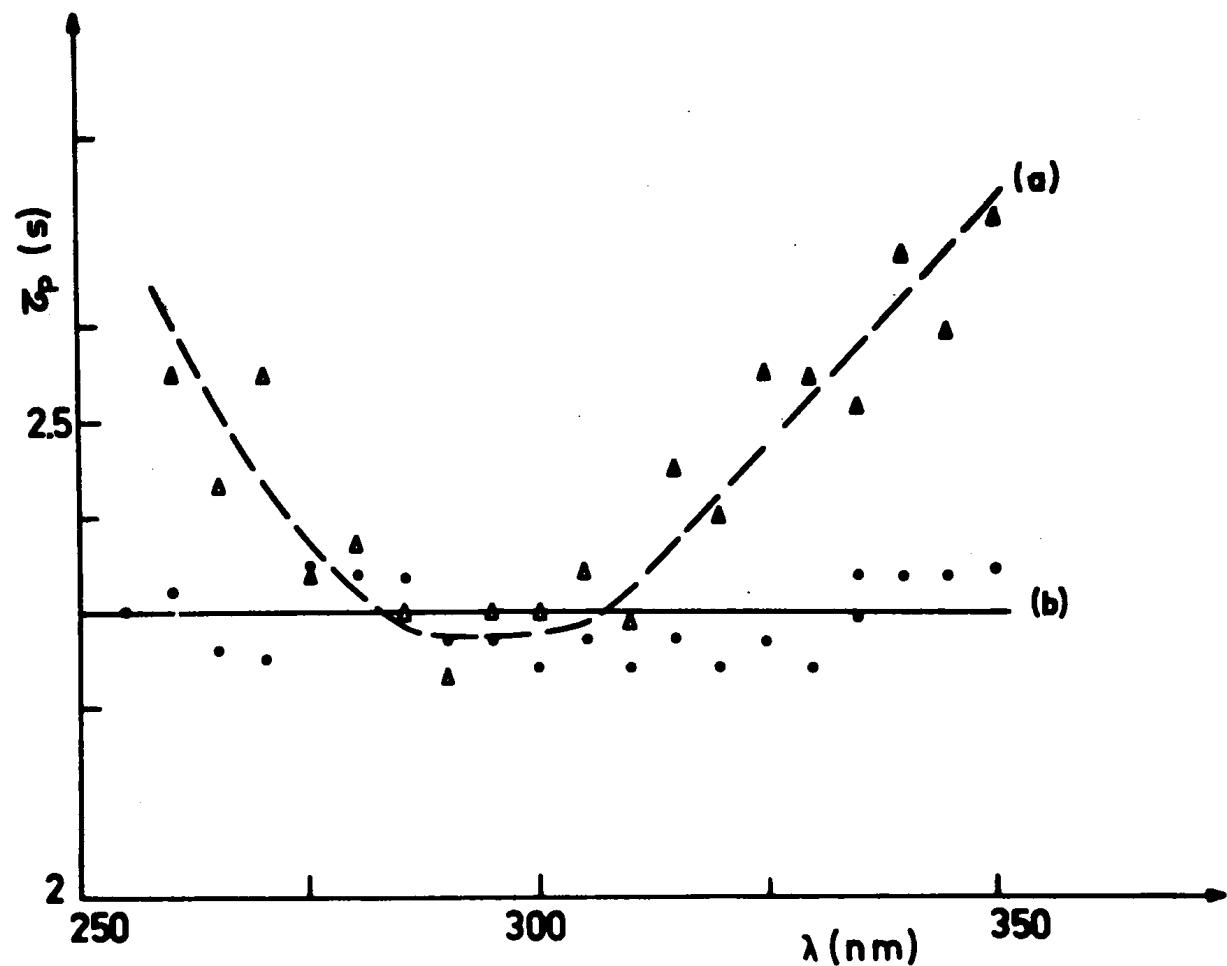


Figure 3-22 Durée de vie de phosphorescence τ_p de la TMPD en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol à 77K, en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Dans ce dernier cas la cinétique de décroissance de l'intensité de phosphorescence est complexe : le début de la décroissance est exponentiel et correspond à une durée de vie initiale τ_1 de 2,3 s. Après une diminution de l'intensité de 80% de sa valeur initiale, une composante plus lente apparaît ; bien que son intensité soit faible, elle semble correspondre à une durée de vie de l'ordre de 2,8 s c'est-à-dire peut-être différente de la durée de vie de phosphorescence de la forme complexe TMPD-éthanol. Aucune des anomalies que nous venons d'énumérer n'est observée dans les matrices de MCH anhydre : les spectre d'excitation de fluorescence et d'absorption sont identiques ; le rapport $\frac{P}{F}$ varie peu (fig. 3.21 b) et τ_p est égal à 2,3 s (fig. 3.22 b) quelle que soit la longueur d'onde d'excitation ; enfin la cinétique de décroissance de la phosphorescence est exponentielle.

Les observations faites dans l'éthanol semblent montrer que les états S_1 et T_1 de la TMPD possèdent des propriétés différentes selon qu'ils sont atteints par une excitation directe complexe TMPD-éthanol (processus I) ou par déprotonation de la forme TMPDH^+ à l'état S_1 (processus II).

L'augmentation du déplacement de Stokes observée lorsque il y a émission de TMPD (S_1) issue du processus II indique qu'une relaxation de la cage solvant autour de la molécule soluté intervient ; une configuration plus stable que celle correspondant à l'état de Franck Condon excité serait atteinte avant l'émission de la fluorescence. Ce phénomène, qui ne se produit pas dans un verre rigide, serait rendu possible dans ce cas grâce à l'énergie dégagée lors de la déprotonation (fig. 3.20).

Les variations de $\frac{P}{F}$ et τ_p avec la longueur d'onde d'excitation illustrées par les figures 3.21 et 22 montrent clairement que les interactions soluté-solvant sont différentes selon que TMPD (S_1) est issue du processus II ou du processus I seul. Dans le premier cas (II), la possibilité de relaxation entraîne une augmentation des distances intermoléculaires, TMPD... éthanol ; les interactions sont alors plus faibles. Ainsi que nous l'avons déjà discuté, l'augmentation de $\frac{P}{F}$ et la diminution de

ζ_p traduisent une augmentation du couplage spin orbite de la molécule liée à une planéité plus faible de cette dernière lorsqu'elle est en interaction par liaison hydrogène avec le solvant.

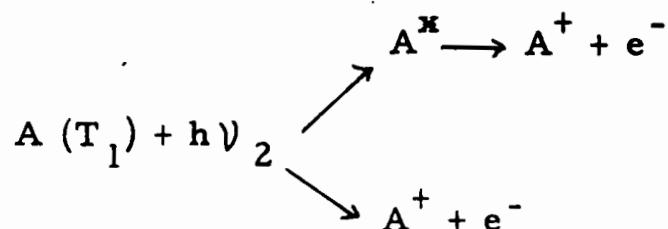
3. C. 3. PHOTOIONISATION DE LA TMPD EN PRESENCE DE TMPDH⁺

Dans les conditions expérimentales courantes, la photoionisation d'un soluté dissous dans une matrice rigide procède par un mécanisme biphotonique avec le premier état triplet de longue durée de vie comme état intermédiaire^(101, 102). Cependant l'existence simultanée d'un autre état intermédiaire a été suggéré pour interpréter certaines anomalies observées dans des expériences de photoionisation de la TMPD par des mesures de photoconduction dans le 3-MP vitreux^(103, 104). Les irradiations étant le plus souvent effectuées à 313 nm, longueur d'onde à laquelle les formes TMPD et TMPDH⁺ absorbent, nous avons cherché à établir le rôle éventuel de la forme protonée dans le processus de photoionisation de la TMPD.

L'énergie minimum E_i nécessaire à la production d'une paire séparée cation-électron en matrice rigide peut être déterminée à l'aide d'une méthode largement développée dans notre équipe⁽⁸⁷⁾ dont nous rappelons brièvement le principe. Un premier faisceau d'énergie $h\nu_1$ absorbé uniquement par le soluté, permet le peuplement de l'état triplet du soluté A(T₁)



Un deuxième faisceau d'énergie $h\nu_2$ variable permet ensuite d'atteindre le continuum d'ionisation si l'énergie $h\nu_2$ est suffisante



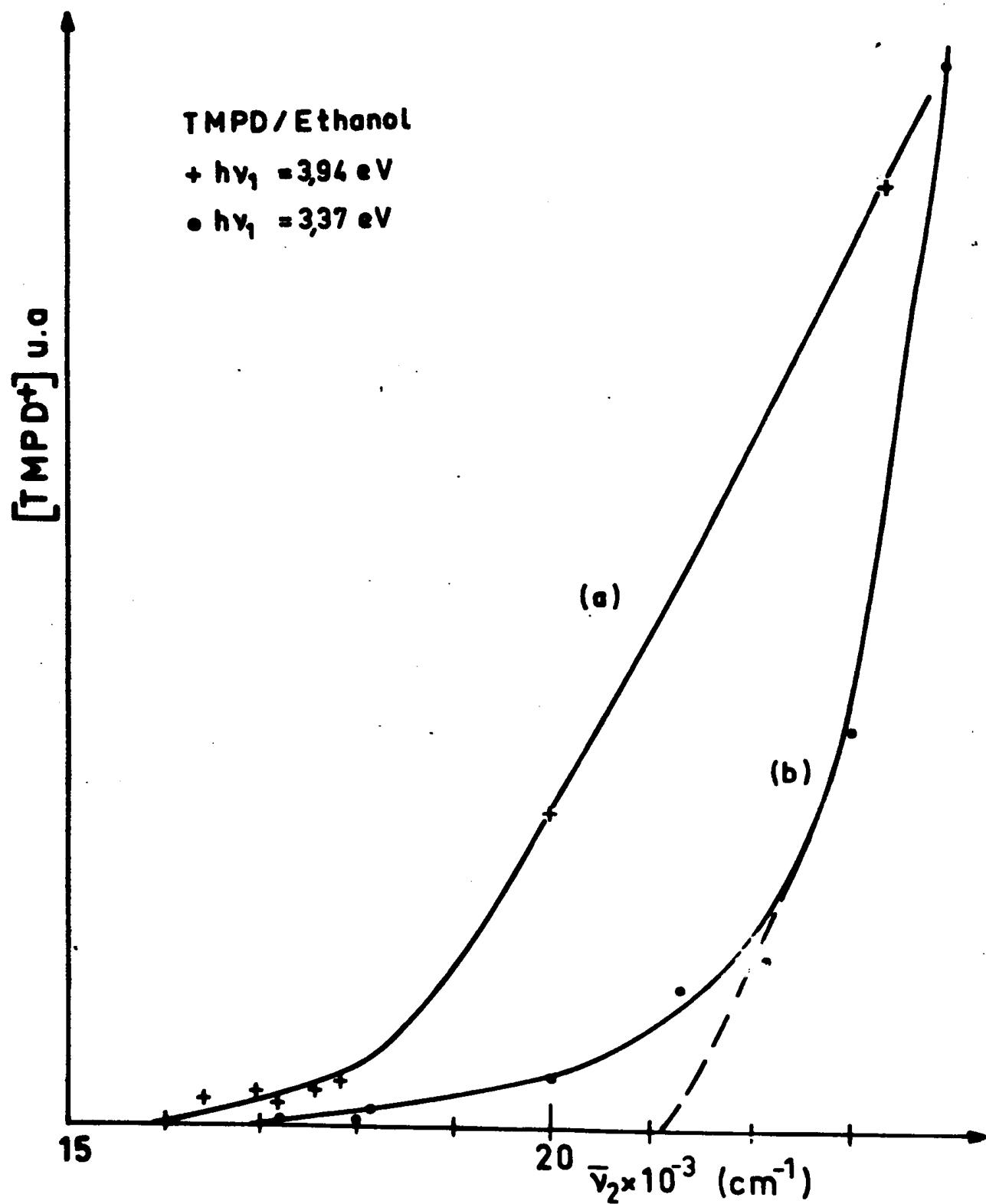


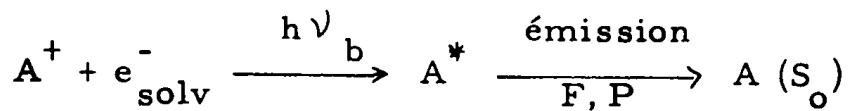
Figure 3-23 Mesure du seuil de photoionisation de la TMPD en solution (10^{-3} M.1^{-1}) dans l'éthanol rigide pour des énergies différentes du premier faisceau d'irradiation : courbe (a) : $\hbar\nu_1 = 3,94 \text{ eV}$ (soit $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$); courbe (b) : $\hbar\nu_1 = 3,37 \text{ eV}$ (soit $\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$).

donc de déterminer E_i

$$E_i = h\nu_{2, \text{ seuil}} + E_{T_1}$$

Deux techniques peuvent être utilisées pour la détection des cations A^+ formés :

1) une technique de luminescence stimulée (L. S) consistant à mesurer après photoionisation la luminescence de neutralisation stimulée optiquement :



L'intensité de la luminescence émise est alors proportionnelle au nombre de paires d'ions formées.

2) une technique de spectroscopie d'absorption (A) permettant de mesurer la concentration des cations présents.

Nous avons mesuré la valeur de E_i pour la TMPD en solution dans le MCH 'standard' et l'éthanol à 77 K pour deux énergies différentes $h\nu_1$ du premier faisceau :

- 3, 94 eV ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) région dans laquelle il y a absorption des formes TMPD, et TMPDH^+ et formation de deux types de molécules à l'état triplet.

- 3, 37 eV ($\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$) énergie pour laquelle seule la forme neutre TMPD est excitée avec formation d'un seul type de triplet $\text{TMPD}(T_1)$.

La méthode de luminescence stimulée a été utilisée dans le cas des matrices de MCH et la spectroscopie d'absorption pour les matrices d'éthanol. Les valeurs portées sur le tableau ci-dessous montrent que dans l'éthanol l'énergie seuil est légèrement plus faible lorsque la forme TMPD (T_1) est la seule étape intermédiaire possible dans le mécanisme de photoionisation biphotonique.

Tableau 3. VII

Matrice	technique	$h\nu_1$ (eV)	$h\nu_{2, \text{ seuil}}$ (eV)
MCH 'standard'	L. S.	3. 94	2. 9
		3. 37	2. 85
Ethanol	A	3. 94	2. 15
		3. 37	2

Les valeurs E_i obtenues avec un premier faisceau d'énergie égale à 3,94 eV sont en bon accord avec celles de Bernas et Coll.⁽⁸⁷⁾. La précision sur la valeur de E_i est estimée par ces auteurs à 0,1 eV. ce qui correspond à une erreur de 0,05 eV sur la détermination de $h\nu_2$ et à 0,05 eV sur la valeur de E_{T_1} . Contrairement à l'écart de 0,05 eV mesuré dans une matrice de MCH, celui observé dans une matrice d'éthanol, bien que faible, 0,15 eV, paraît donc significatif. De plus, ainsi que le montre la figure 3.23 (courbes a et b), la forme des courbes de rendement d'ionisation en fonction de l'énergie $h\nu_2$ est différente selon l'énergie $h\nu_1$.

Dans la région des faibles énergies $h\nu_2$, la proximité des deux courbes $[\text{TMPDH}^+] = f(h\nu_2)$ montre que l'ionisation se fait essentiellement par l'intermédiaire de l'état triplet de la TMPD. Néanmoins, la différence de 0,15 eV observée sur la valeur de l'énergie seuil peut s'interpréter par l'intervention d'un état triplet relaxé qui proviendrait de la déprotonation de $\text{TMPDH}^+ (S_1)$.

La participation de l'état triplet $\text{TMPDH}^+ (T_1)$ pourrait être à l'origine de la différence d'allure des courbes a et b pour des énergies $h\nu_2$ élevées. Il pourrait alors y avoir un deuxième mécanisme de formation de TMPD^+ dont le seuil se situerait approximativement vers $2,6 \pm 0,2$ eV (courbe b).

Dans leurs expériences de photoionisation biphotonique de la TMPD avec des mesures de photoconduction, Albrecht et coll.^(102, 103) observent un spectre d'excitation du premier photon présentant un maximum à 290 nm donc proche du maximum d'absorption de TMPDH^+ . Cependant, ce résultat est obtenu dans une matrice vitreuse de 3-MP dans laquelle TMPDH^+ ne pourrait être due qu'à la présence de traces d'eau. Il nous semble difficile d'assimiler TMPDH^+ à l'état de transfert de charge proposé par ces auteurs.

En résumé

La TMPD en solution dans l'éthanol forme un complexe soluté-solvant par liaison hydrogène. Ce phénomène est renforcé en milieu rigide ; il y a alors présence simultanée d'une forme complexe TMPD... éthanol et d'une forme protonée TMPDH^+ . La luminescence observée lors de l'excitation de ces deux formes résulte des différents processus suivants :

- désexcitation de la forme complexe par émission de fluorescence et de phosphorescence.
- désexcitation de la forme protonée
 - soit par émission de fluorescence X_F et de phosphorescence X_P
 - soit par une réaction de déprotonation conduisant à la formation de molécules de TMPD à l'état S_1 .

Les caractéristiques spectrales particulières des molécules déprotonées sont interprétées par un phénomène de relaxation de la cage soluté-solvant avant l'émission de fluorescence ainsi que par une géométrie de la molécule différente de celle de la TMPD (S_1) obtenue par excitation directe.

A partir des spectres de luminescence et des résultats sur la mesure des seuils de photoionisation, nous avons tenté de représenter les niveaux des états S_0 , S_1 , T_1 des 3 formes possibles de la TMPD (fig. 3.24).

- A. forme complexe TMPD
- B. TMPD issue de la déprotonation de TMPDH^+
- C. forme protonée TMPDH^+

Ce diagramme ne peut cependant être tracé de manière absolue.

En effet :

- le déplacement de l'émission de fluorescence de B, de 0,04 eV vers les faibles énergies, tient compte de la relaxation de l'état excité d'équilibre S_1 mais aussi du niveau fondamental ; or la position relative des niveaux S_0 de A et de B n'est pas connue.

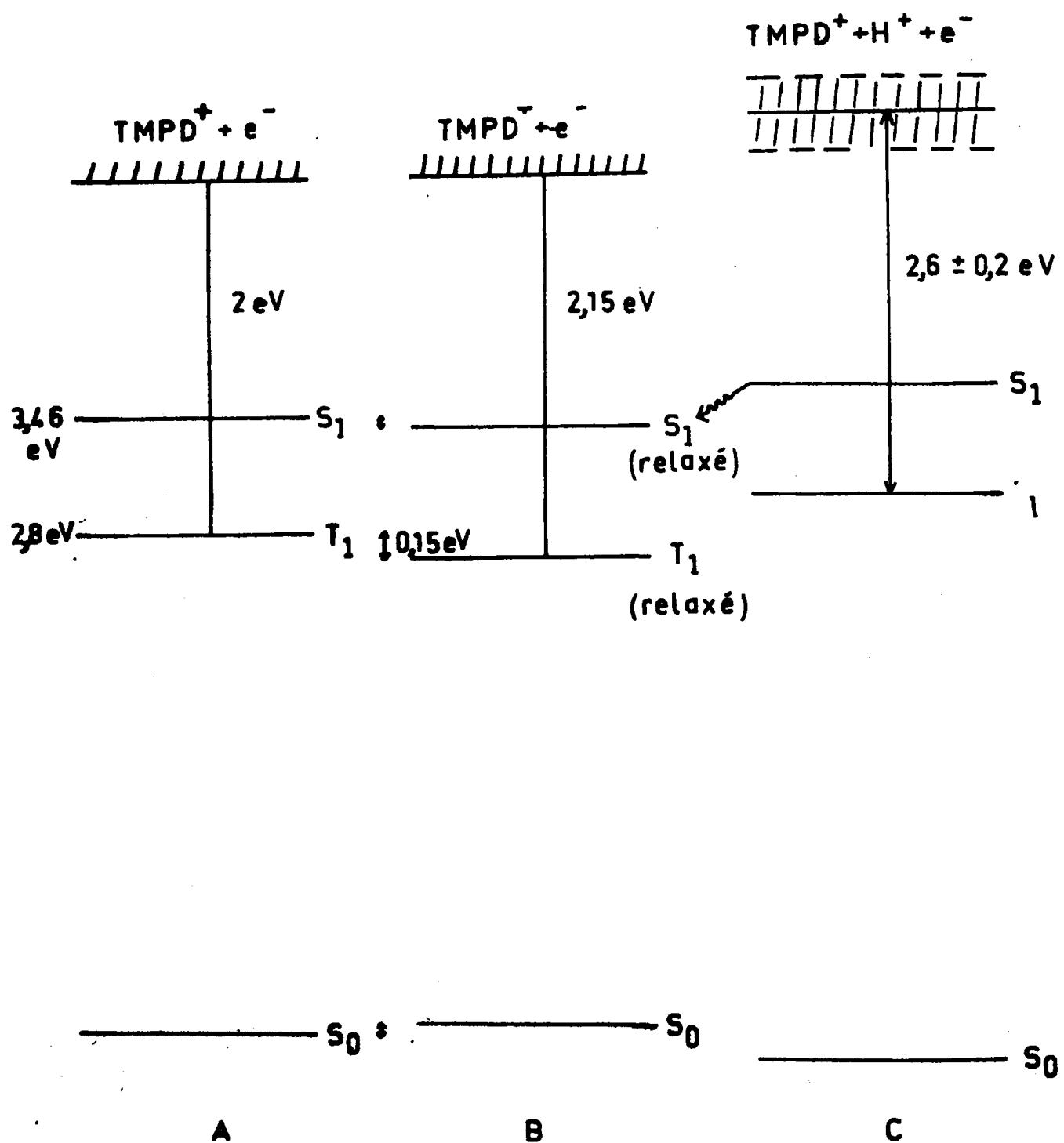


Fig. 3.24

Représentation des niveaux S_0 , S_1 , T_1 des trois formes de la molécule de TMPD.

- si la réaction de déprotonation indique que le niveau S_1 de C est supérieur à celui de B l'écart entre ces deux niveaux ne peut être déterminé. D'autre part, le continuum d'ionisation atteint à partir de la forme C correspond à une réaction différente de celle observée pour A et B : si l'ionisation de A ou de B conduit à la formation d'un cation TMPD^+ et d'un électron, nous avons pour C deux réactions possibles : $\text{TMPD}^+ + \text{H} + \text{e}^-$ ou $\text{TMPD}^+ + \text{H}$

CHAPITRE IV

LUMINESCENCE DE QUELQUES AMINES AROMATIQUES A 77 K : INTERACTION PAR LIAISON HYDROGENE

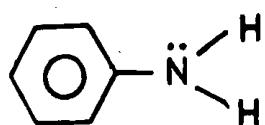
Les effets de la complexation par liaison hydrogène soluté-solvant sur la luminescence de certaines autres amines aromatiques à 77 K ont été étudiés afin de déterminer si les observations faites dans le cas du soluté TMPD sont de portée plus générale. Ainsi que le montrent les résultats exposés au Chapitre III, les rendements quantiques relatifs de phosphorescence et de fluorescence et les durées de vie de phosphorescence sont particulièrement sensibles à ce type d'interaction. Nous avons donc choisi des composés dont la phosphorescence est facilement observable ; c'est ainsi que nous avons écarté les α et β -naphtylamines pour lesquelles l'intensité de phosphorescence est de quelques 10^{-3} inférieure à l'intensité de fluorescence⁽⁷⁸⁾. Notre choix s'est porté sur l'aniline, amine qui a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux déjà cités dans les chapitres précédents (51, 28, 30, 21, 39, 73), et quelques uns de ses dérivés substitués, la diméthylaniline, la paratoluidine et la diphenylamine, ainsi que sur la diphenylparaphénylénediamine de structure plus complexe.

CHAPITRE IV

LUMINESCENCE DE QUELQUES AMINES AROMATIQUES A 77 K : INTERACTION PAR LIAISON HYDROGENE

Les effets de la complexation par liaison hydrogène soluté-solvant sur la luminescence de certaines autres amines aromatiques à 77 K ont été étudiés afin de déterminer si les observations faites dans le cas du soluté TMPD sont de portée plus générale. Ainsi que le montrent les résultats exposés au Chapitre III, les rendements quantiques relatifs de phosphorescence et de fluorescence et les durées de vie de phosphorescence sont particulièrement sensibles à ce type d'interaction. Nous avons donc choisi des composés dont la phosphorescence est facilement observable ; c'est ainsi que nous avons écarté les α et β -naphtylamines pour lesquelles l'intensité de phosphorescence est de quelques 10^{-3} inférieure à l'intensité de fluorescence ⁽⁷⁸⁾. Notre choix s'est porté sur l'aniline, amine qui a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux déjà cités dans les chapitres précédents ^(51, 28, 30, 21, 39, 73), et quelques uns de ses dérivés substitués, la diméthylaniline, la paratoluidine et la diphenylamine, ainsi que sur la diphenylparaphénylénediamine de structure plus complexe.

IV. 1. L'ANILINE



IV. 1. 1. Absorption et émission de l'aniline en phase liquide : effet de liaison hydrogène.

1) Déplacements spectraux

Les maximums des spectres d'absorption et de fluorescence mesurés pour des solutions d'aniline dans le MCH et l'éthanol à température ambiante sont portés sur le tableau 4. I. ci-dessous.

Dans le MCH, la bande $S_1 \leftarrow S_0$ est légèrement structurée. Pour des solutions d'aniline dans l'éthanol, cette bande est déplacée de 300cm^{-1} vers les grandes énergies et sa structure vibrationnelle disparaît conformément à ce qui est observé lorsqu'il y a interaction entre le soluté et le solvant.

tableau 4. I.

Nombre d'onde des maximums d'absorption et d'émission de l'aniline en phase liquide et rigide.

Solvant	Concentration M. l^{-1}	T°K	$\bar{\nu}_A$ cm^{-1}	$\bar{\nu}_F$ (1) cm^{-1}	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ cm^{-1}	$\bar{\nu}_P$ (1) cm^{-1}
MCH	$5 \cdot 10^{-5}$ 10^{-4}	295	34700	31300	3400	-
MCH	$5 \cdot 10^{-4}$	295	34700	31300	3400	-
Ethanol	$5 \cdot 10^{-4}$	295	35000	29800	5200	-
MCH	$5 \cdot 10^{-5}$	77	34700	31300	3500	24600
MCH	$5 \cdot 10^{-4}$	77	34700	30300	4400	24600
Ethanol	$5 \cdot 10^{-4}$	77	35200	30300	4900	24600

1) Valeurs mesurées pour des excitations $\lambda > 300 \text{ nm}$ (soit 33320 cm^{-1}).

Le maximum de fluorescence $\bar{\nu}_F$ de l'aniline en solution dans l'éthanol est déplacé de 500 cm^{-1} vers les faibles énergies relativement au spectre obtenu dans le MCH.

Les valeurs du déplacement de Stokes $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ portées dans le tableau 4. I. de 3400 cm^{-1} dans le MCH et de 5200 cm^{-1} dans l'éthanol sont plus faibles que celles mesurées pour la TMPD et d'autres amines aromatiques (tableaux 3. A. I. et II).

Conformément aux discussions de Brealey et Kasha⁽⁷⁾ et Pimentel⁽⁸⁾ évoquées au Chapitre I. 2.2, le déplacement du maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ dans les solvants hydroxylés vers les énergies plus élevées indique un affaiblissement de l'énergie de la liaison hydrogène soluté-solvant à l'état S_1 ; l'augmentation du caractère de transfert de charge de la molécule d'aniline à l'état S_1 ⁽⁵¹⁾ traduit par une augmentation du moment dipolaire, entraîne en effet une diminution de l'affinité protonique de l'atome d'azote du groupement aminé. Le déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption observé dans l'éthanol relativement au MCH résulte de deux effets inverses :

- l'effet de liaison hydrogène qui provoque un déplacement vers le bleu.

- un effet de polarité qui lui entraîne un déplacement spectral vers le rouge. Le moment dipolaire de la molécule d'aniline, de 1,5 D à l'état S_0 ⁽³⁰⁾ augmente de 3 D à l'état S_1 . Cette valeur mesurée par Meallier et Coll.⁽³⁹⁾ traduit des effets de polarité importants sur le déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ de la molécule.

Un déplacement mesuré dans un solvant hydroxylé pourrait donc être faible sans que l'énergie de la liaison hydrogène le soit. Cependant, contrairement au cas de la TMPD (fig. 3. 7), Meallier et Coll.⁽³⁹⁾ montrent que le déplacement spectral $\Delta \bar{\nu}_A$ mesuré dans les solvants hydroxylés est une fonction linéaire du terme d'interaction dipolaire de l'expression I. 1 de Mc Rae ; les interactions aniline-solvant par liaison hydrogène seraient donc faibles par rapport aux interactions de type dipolaire.

2) Rendements quantiques

La mesure des rendements quantiques de fluorescence ϕ_F de l'aniline en solution dans l'éthanol et dans le MCH pour des excitations à 300 nm, effectuée selon la méthode décrite au chapitre II, montre que la valeur de ϕ_F diminue lorsqu'il y a liaison hydrogène soluté-solvant ; nous avons en effet :

$$\frac{\phi_F \text{ (éthanol)}}{\phi_F \text{ (MCH)}} = 0.4$$

Ainsi que nous l'avons discuté au Chapitre I. 2.2. l'intensité de fluorescence est modifiée lorsqu'il y a interaction par liaison hydrogène et les variations observées sont différentes selon les couples de molécules donneur-accepteur considérés. C'est ce que nous observons dans le cas de l'aniline pour laquelle, contrairement à la TMPD, la valeur de ϕ_F est plus faible dans l'éthanol que dans le MCH. Si l'aniline constitue un bon accepteur de proton, le groupement $-\ddot{\text{N}}\text{---H}$ peut également jouer un rôle de donneur d'hydrogène vis à vis d'un soluté ou solvant accepteur et Davidson et Coll.⁽¹⁰⁵⁾ montrent l'existence d'associations aniline-aniline dans un solvant non polaire tel que le MCH. Ce type d'association, impossible dans le cas de la TMPD, pourrait être à l'origine du renforcement de fluorescence observé dans un solvant non polaire tel que le MCH, relativement à l'éthanol. Cet aspect sera discuté plus loin (paragraphe IV. 6).

IV. I. 2. Effet de liaison hydrogène sur l'absorption et la luminescence de l'aniline à 77 K.

1) Spectre d'absorption et d'émission

Le maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de l'aniline en solution solide, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$, dans le MCH est situé à

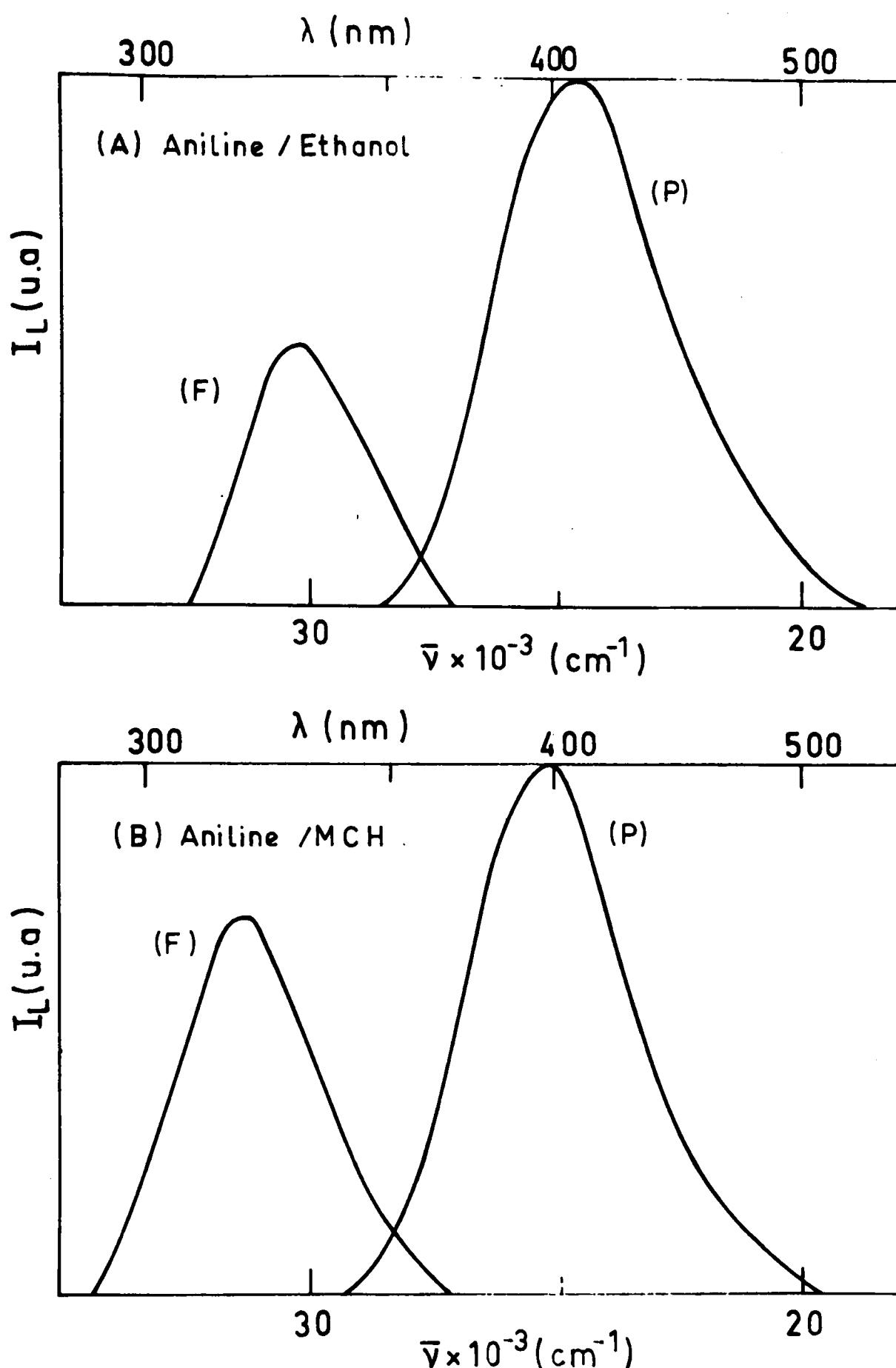
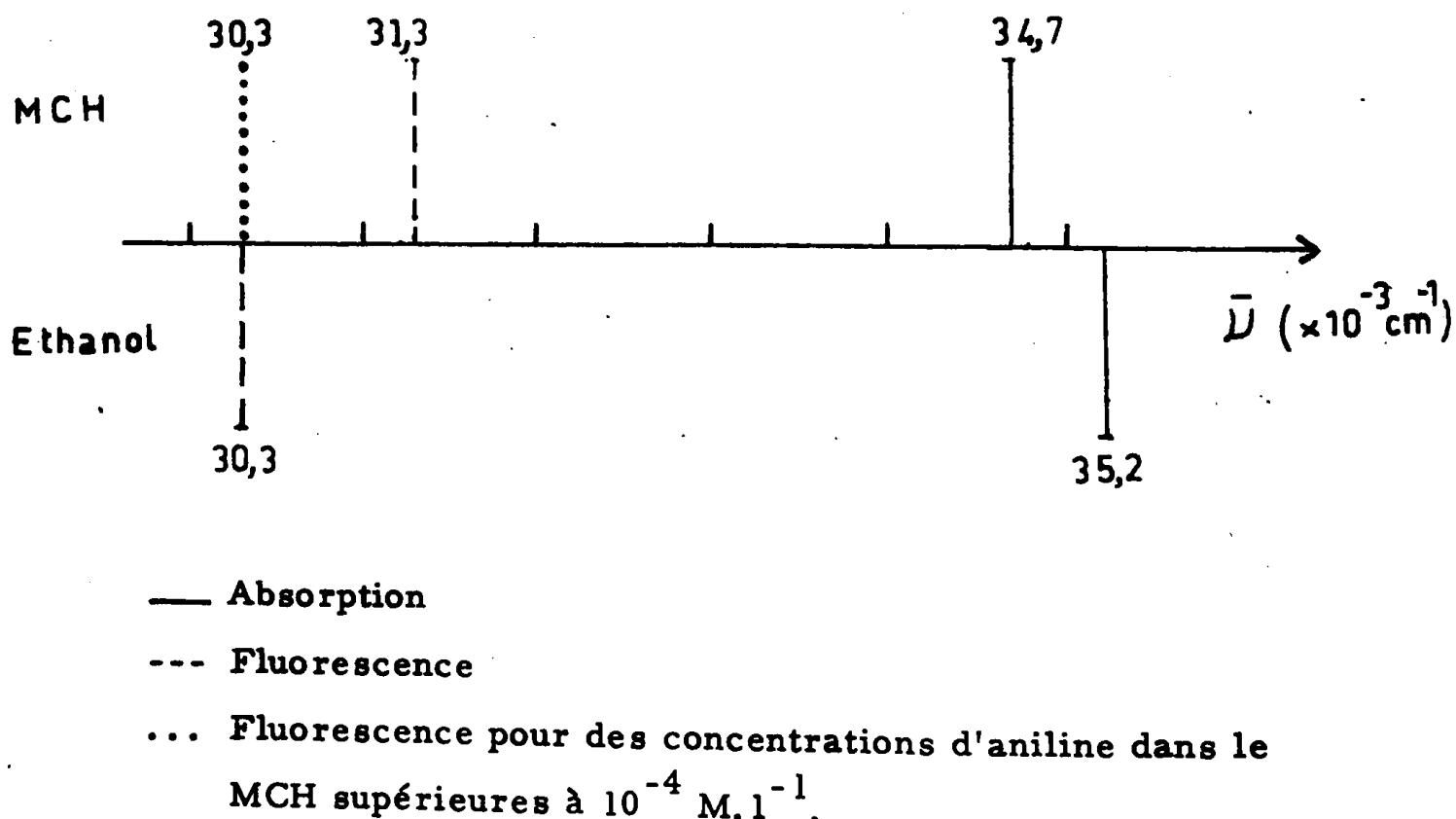


Figure 4-1 Spectre de fluorescence (F) et de phosphorescence (P) ($\lambda_{\text{exc}}=300\text{nm}$) de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (spectre A) et dans le MCH (spectre B) à 77 K.

34700 cm^{-1} (288 nm) valeur identique à celle mesurée à température ambiante. Le spectre d'émission (fig. 4. 1. B.) présente une fluorescence maximum à 31200 cm^{-1} (318 nm), et une phosphorescence maximum à 24600 cm^{-1} (405 nm). Le maximum de fluorescence est déplacé de 900 cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde lorsque la concentration en aniline est supérieure à $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$; un tel effet n'est pas observé à température ambiante.

Dans l'éthanol, le maximum d'absorption est situé à 35200 cm^{-1} (284 nm) $\bar{\nu}_F = 30300 \text{ cm}^{-1}$ (330 nm) et $\bar{\nu}_P = 24600 \text{ cm}^{-1}$ (405 nm), pour une longueur d'onde d'excitation de 300 nm (fig. 4. 1. A. et tableau 4. I.). Les positions relatives des maximums d'absorption et de fluorescence dans les matrices de MCH et d'éthanol à 77 K sont illustrées par le diagramme ci-dessous.



S'il existe des associations moléculaires aniline-éthanol la variation de la force de la liaison hydrogène lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ se traduit par une augmentation du déplacement de Stokes relativement

à la valeur mesurée dans le MCH pour de faibles concentrations en aniline. Le même type de variation est observé lorsque la concentration des solutions d'aniline dans le MCH augmente.

2) Rendements relatifs de phosphorescence et de fluorescence ; durée de vie de phosphorescence.

La valeur du rapport des rendements de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ mesurée pour une longueur d'onde d'excitation de 300 nm est plus faible dans le MCH que dans l'éthanol. De plus, elle diminue encore pour des solutions de MCH plus concentrées en aniline (tableau 4. II.col.3).

La décroissance de l'intensité de phosphorescence est exponentielle dans les deux solvants ; la durée de vie τ_p est nettement plus faible dans le MCH que dans l'éthanol (tableau 4. IIcol. 4).

tableau 4. II

Solvant	Concentration M.1 ⁻¹	$\frac{P}{F}$ (1)	τ_p (1) sec
MCH	{ 5. 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴	1.68 ± 0.08	2.7 ± 0.05
MCH	5. 10 ⁻⁴	1.3 ± 0.06	2.7 ± 0.05
Ethanol	10 ⁻⁴	2.8 ± 0.14	4.6 ± 0.1

(1) Valeurs mesurées pour des excitations à 300 nm
(soit 33330 cm⁻¹)

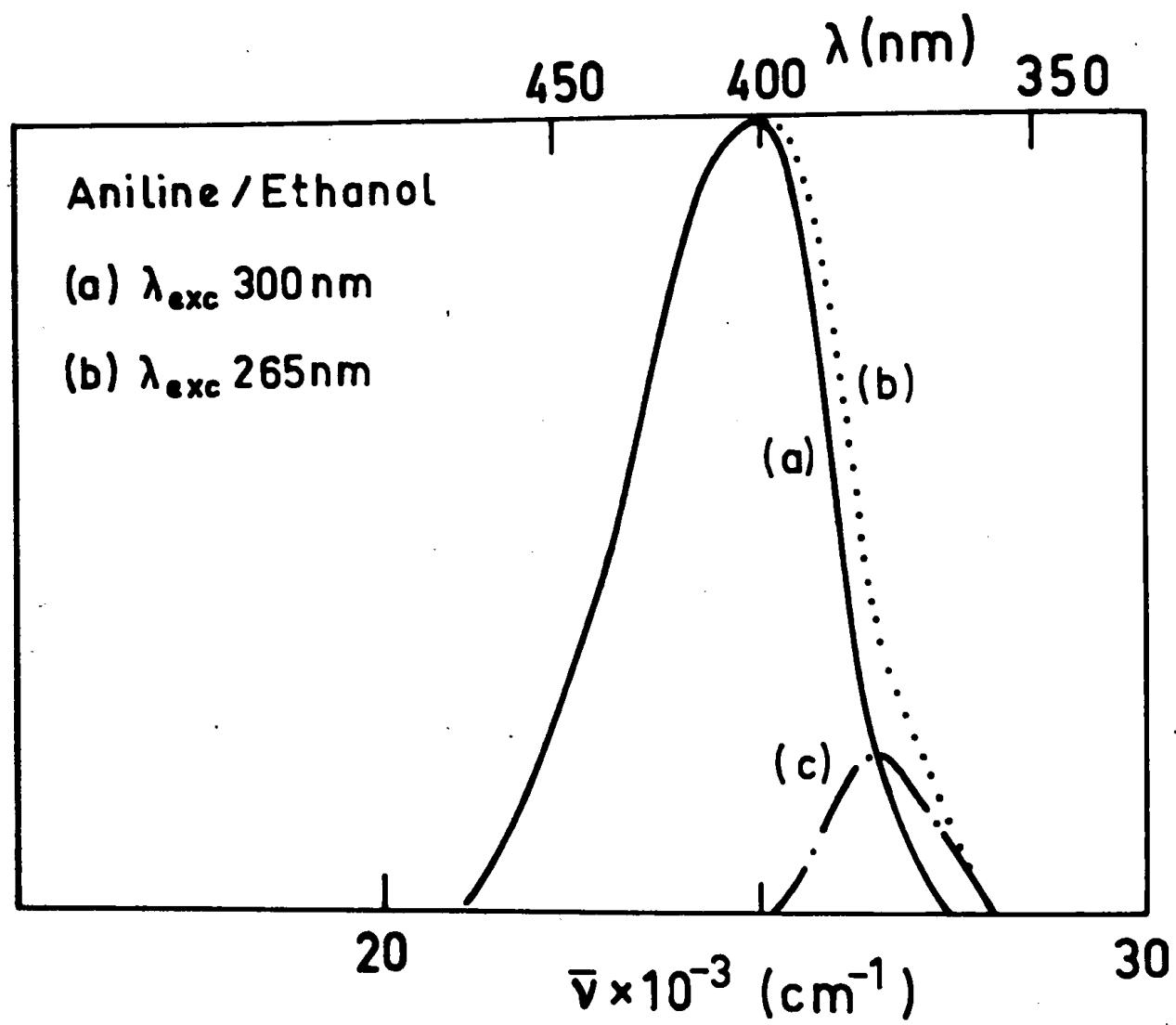


Figure 4-2 Spectre d'émission de longue durée de vie de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M. l-1}$) dans l'éthanol à 77K ; courbe (a) : $\lambda_{exc}=300 \text{ nm}$; courbe (b) : $\lambda_{exc}=265 \text{ nm}$; courbe(c) : obtenue par différence des courbes (a) et (b).

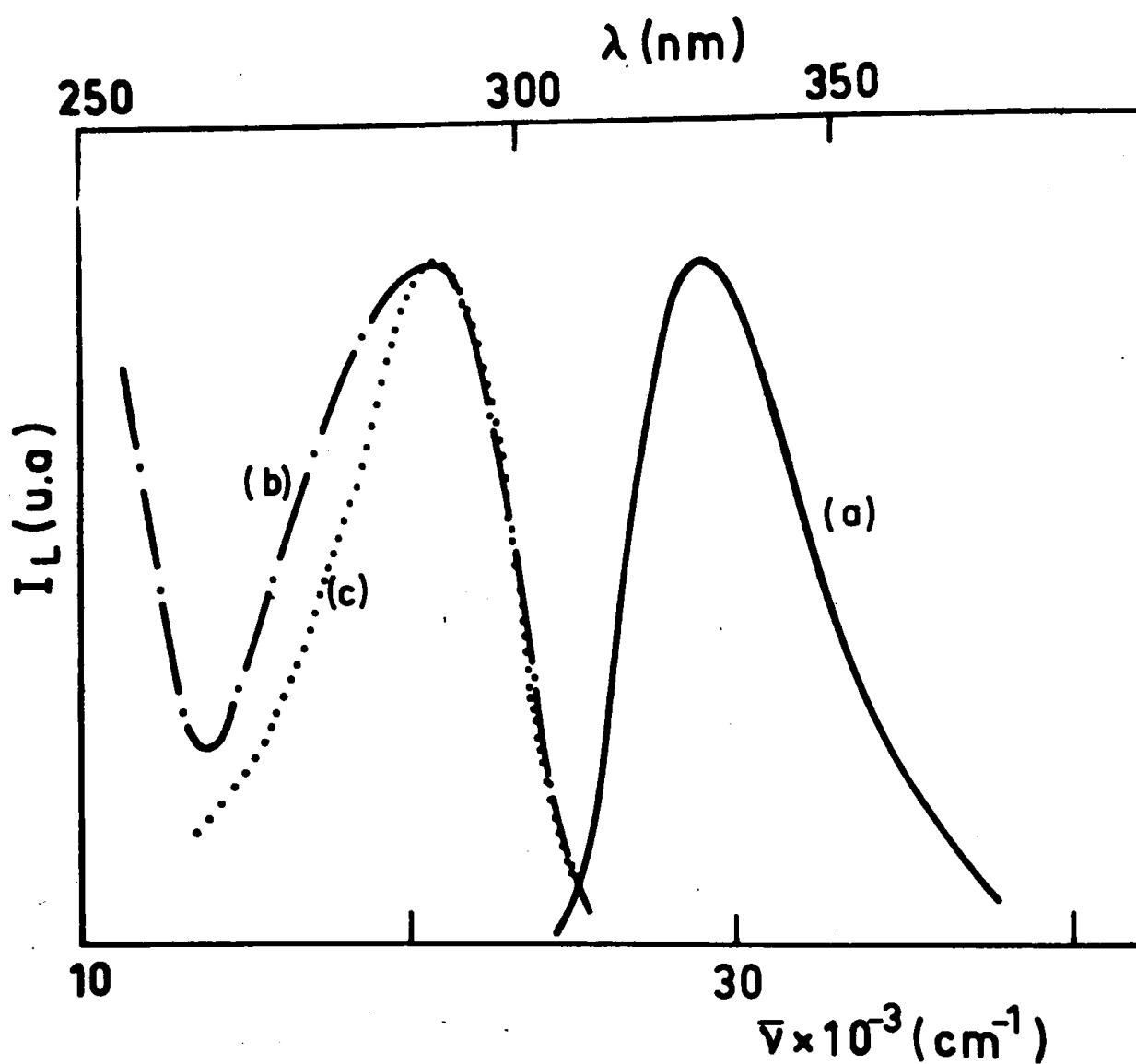


Figure 4-3 Spectre corrigé d'excitation de fluorescence observé à $\lambda_a=320\text{nm}$ (courbe b) et spectre d'émission de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}}=300\text{nm}$) de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4}\text{M. l}^{-1}$) dans l'éthanol à 77K; courbe (c) : spectre corrigé d'excitation de fluorescence ($\lambda_a=330\text{nm}$) de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4}\text{M. l}^{-1}$) dans le MCH à 77 K.

est peu intense ; on peut cependant estimer que son maximum se situe vers 26500 cm^{-1} (380 nm) et que le rapport des intensités des émissions X_P et P est de l'ordre de 0.1 soit environ trois fois plus faible que le rapport $\frac{X_P}{P}$ mesuré pour la TMPD en solution, 10^{-4} M.l^{-1} , dans l'éthanol. L'émission X_P n'est pas observée dans le MCH ; elle est par contre renforcée dans l'éthanol 'standard' relativement à l'éthanol traité et nous observons alors une déformation des spectres d'excitation enregistrés pour des longueurs d'onde d'analyse au voisinage de 380 nm dans la région d'excitation allant de 250 à 280 nm.

Le spectre d'absorption de l'ion anilinium $C_6H_5NH_3^+$ en milieu liquide a été étudié par Sklar⁽¹⁰⁶⁾ et Del Bene et Jaffé⁽¹⁰⁷⁾. Il est analogue à celui de la molécule de toluène qui lui est isoélectronique et dont la bande $S_1 \leftarrow S_0$ est structurée dans la région 250-270 nm avec un coefficient d'extinction de $2 \text{ à } 3.10^2$ ⁽⁷⁴⁾ soit environ trois fois plus faible que celui de l'aniline dans la même région. ($\varepsilon \approx 600$). Par ailleurs, le spectre de luminescence du toluène dans un mélange éther-i-pentane-alcool(EPA) à 77 K⁽¹⁰⁹⁾ présente une émission de fluorescence maximum à 276 nm et une émission de phosphorescence maximum à 380 nm.

L'émission X_P dont le spectre d'excitation correspond à la bande d'absorption de l'ion anilinium et qui a un maximum situé à une longueur d'onde identique à celui de la phosphorescence du toluène peut donc être attribuée à la forme protonée de l'aniline. Le recouvrement important de la bande d'absorption de $C_6H_5NH_3^+$ et de la bande $S_2 \leftarrow S_0$ de l'aniline, son faible coefficient d'extinction rendent l'étude des caractéristiques de X_P particulièrement difficile. Cependant, l'existence même de cette émission entraîne des modifications importantes des propriétés spectrales de l'aniline en solution dans l'éthanol à 77 K :

1) La comparaison des spectres d'excitation de fluorescence de l'aniline dans l'éthanol (fig. 4, 3 courbe b) et dans le MCH (courbe c), enregistrés pour une longueur d'onde d'analyse de 320 nm, montre l'existence d'un épaulement dans la région spectrale de 265 à 275 nm pour le

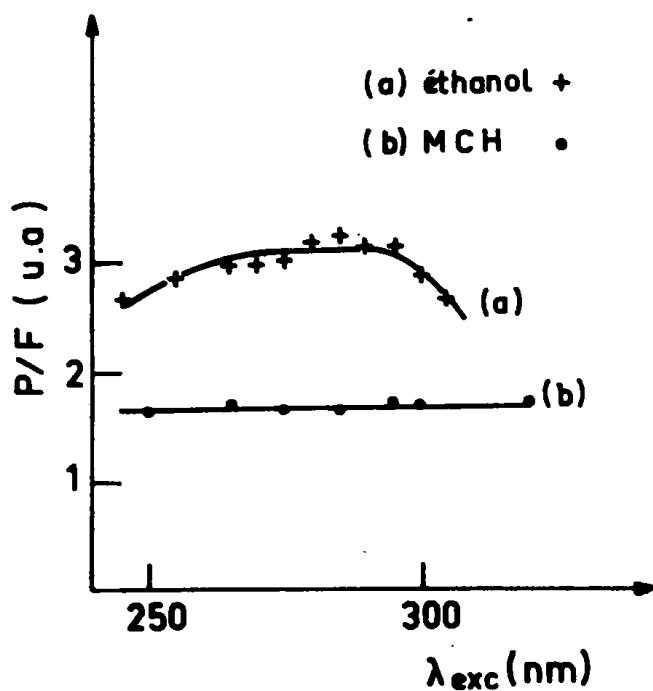


Figure 4-4

Rapport des intensités de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (courbe a) et dans le MCH (courbe b) à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

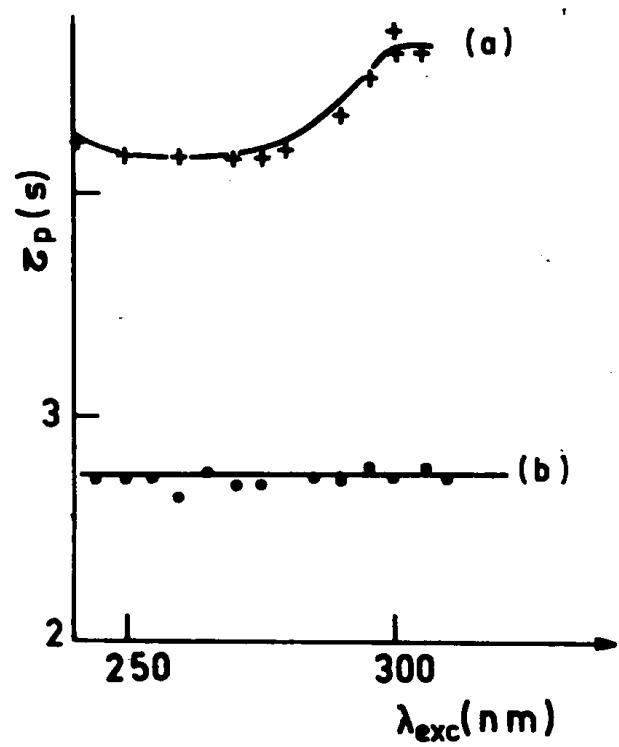


Figure 4-5

Durée de vie de phosphorescence τ_p de l'aniline en solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (a) et dans le MCH (b) à 77 K, en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

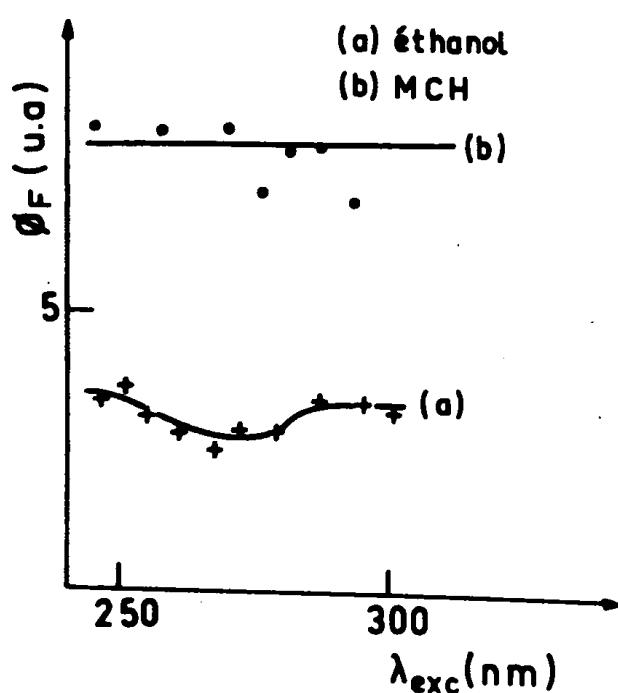


Figure 4-6

Rendement quantique relatif de fluorescence Φ_F de l'aniline en solution ($10^{-5} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (a) et dans le MCH (b) à température ambiante, en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

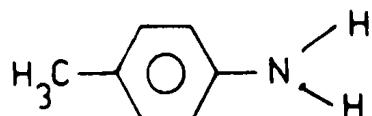
spectre d'excitation relatif à l'éthanol, indiquant la participation d'une espèce absorbante différente de la molécule d'aniline dans le processus d'émission de fluorescence.

2) La valeur du rapport des intensités de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ varie avec la longueur d'onde d'excitation et présente un maximum vers 280 nm (fig. 4. 4 courbe a). Parallèlement, la durée de vie de phosphorescence τ_p diminue très nettement (fig. 4. 5 courbe a).

3) Le rendement quantique relatif de fluorescence ϕ_F mesuré à température ambiante présente un minimum à 270 nm (fig. 4. 6 courbe a). Ces deux dernières anomalies ne sont pas observées pour des solutions d'aniline dans des matrices de MCH 'traité' (fig. 4. 4 et 5 courbes b).

L'ensemble des résultats présentés montre donc l'existence d'une forme protonée de l'aniline en matrice vitreuse d'éthanol.

IV. 2. LA PARA-TOLUIDINE



IV. 2. 1. Absorption et luminescence à température ambiante

En phase liquide, la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de la p-toluidine en solution dans l'éthanol est déplacé de 240 cm^{-1} (2 nm) vers le bleu relativement au spectre obtenu dans le MCH. Ce déplacement peu important indique que les interactions p-toluidine-éthanol sont faibles.

Le maximum de l'émission de fluorescence est déplacé vers les faibles énergies (tableau 4. III). Il en résulte une augmentation du déplacement de Stokes (col. 5).

IV. 2. 2. Absorption et luminescence à 77 K

Les nombres d'onde des maximums d'absorption $\bar{\nu}_A$ et d'émission de fluorescence $\bar{\nu}_F$ et de phosphorescence τ_p mesurés respectivement

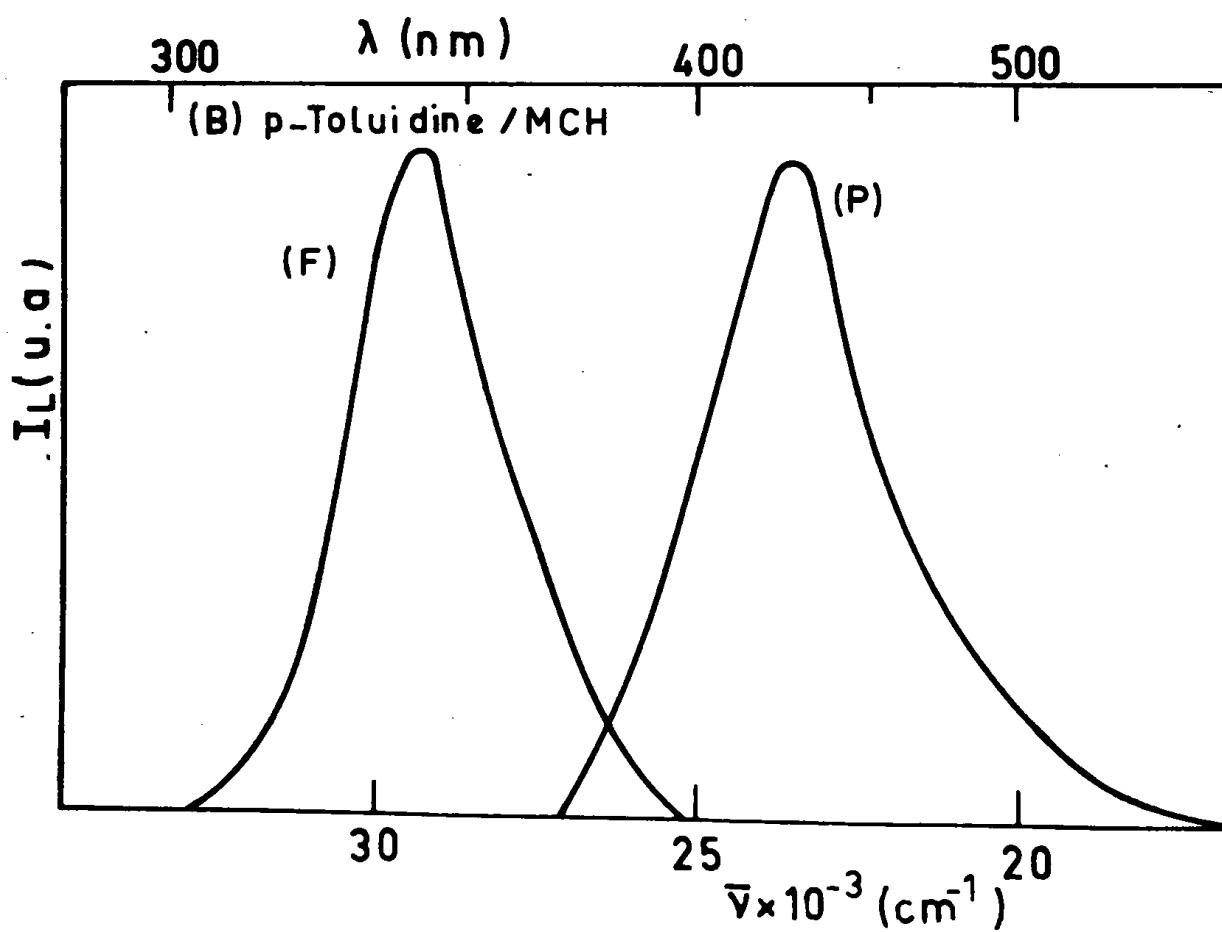
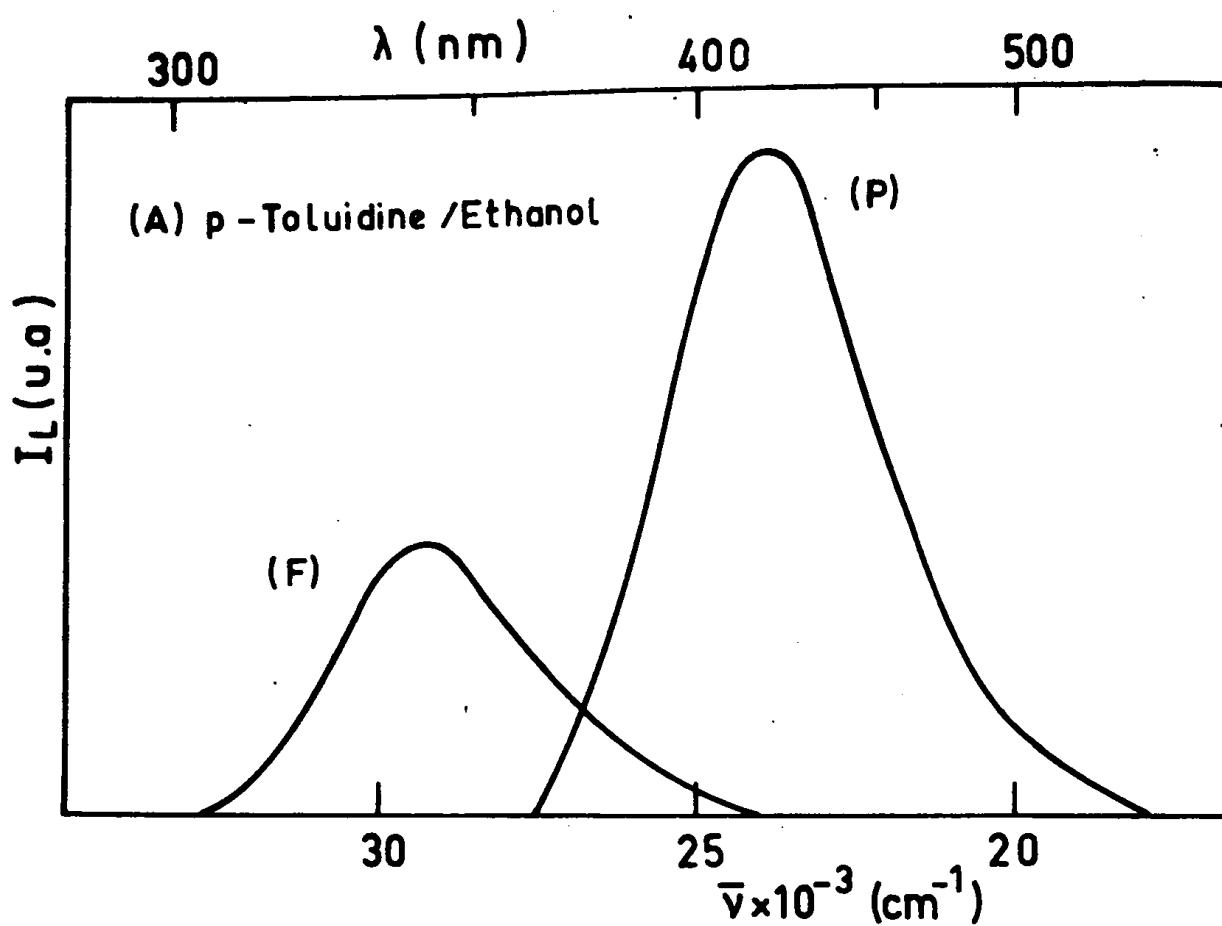


Figure 4-7 Spectre de fluorescence (F) et de phosphorescence (P) ($\lambda_{\text{exc}}=290\text{nm}$) de la p-toluidine en solution ($4 \times 10^{-4} \text{ M.l}^{-1}$) dans l'éthanol (spectre A) et le MCH (spectre B) à 77K.

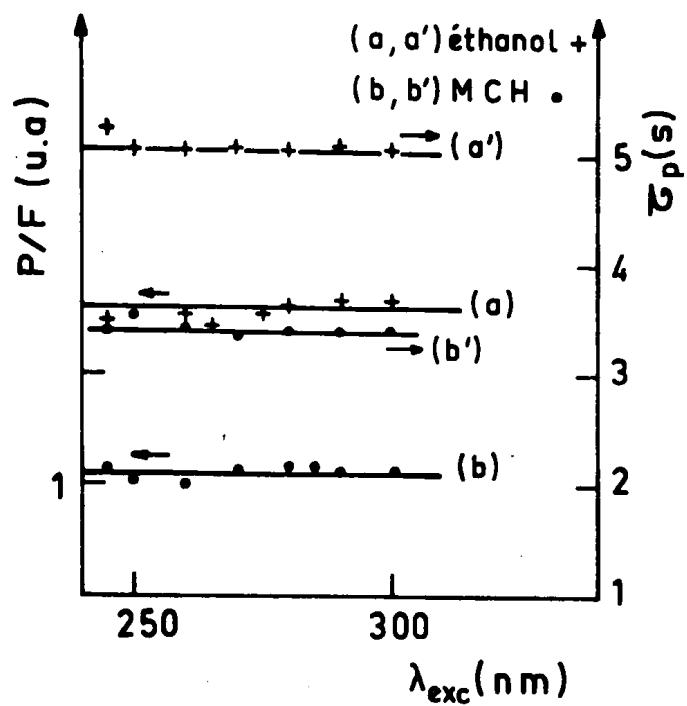
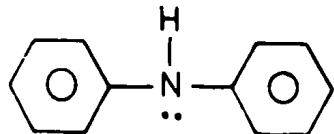


Figure 4-8
 Intensité relative de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ (courbes a et b) et durée de vie de phosphorescence τ_p (courbes a' et b') de la *p*-toluidine en solution ($4 \cdot 10^{-4} \text{M} \cdot \text{l}^{-1}$) dans l'éthanol (a, et a') et dans le MCH (b et b') à 77K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

thanol relativement au MCH montrent l'existence d'un complexe p-toluidine-éthanol ; mais la liaison hydrogène est trop faible pour qu'il y ait protonation. Il faut cependant remarquer que la forme protonée de la p-toluidine est isoélectronique du p-xylène dont le maximum d'absorption ($36\ 500\ \text{cm}^{-1}$ soit 275 nm) est proche de celui de la molécule neutre ($35\ 300\ \text{cm}^{-1}$ soit 283 nm). Le fort recouvrement des deux bandes rendrait donc l'observation de la forme protonée très difficile. La variation de $\frac{P}{F}$ avec le solvant sera discutée plus loin.

IV.3.1. DIPHENYLAMINE



IV.3.1.1. Absorption et fluorescence en phase liquide

Les nombres d'ondes des maximums des spectres d'absorption et de fluorescence de la DPA en solution dans le MCH et l'éthanol sont portés sur le tableau 4.IV. Contrairement aux amines précédemment étudiées, la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de la DPA dans l'éthanol est déplacée de $200\ \text{cm}^{-1}$ vers les faibles énergies relativement au MCH (tableau 4.IV). Cet effet de solvant très faible, montre que la transition $S_1 \leftarrow S_0$ n'est pas une transition à caractère de transfert de charge. Nous verrons cependant ci-dessous que le rapport $\frac{P}{F}$ est élevé ce qui est en contradiction avec l'hypothèse d'une transition de type purement $\pi\pi^*$.

IV.3.2. Luminescence à 77 K

Les spectres d'émission de la DPA dans des matrices vitreuses de MCH et d'éthanol sont présentés sur les figures 4.9. A et B et les valeurs de \bar{V}_F et \bar{V}_P figurent sur le tableau 4.IV.

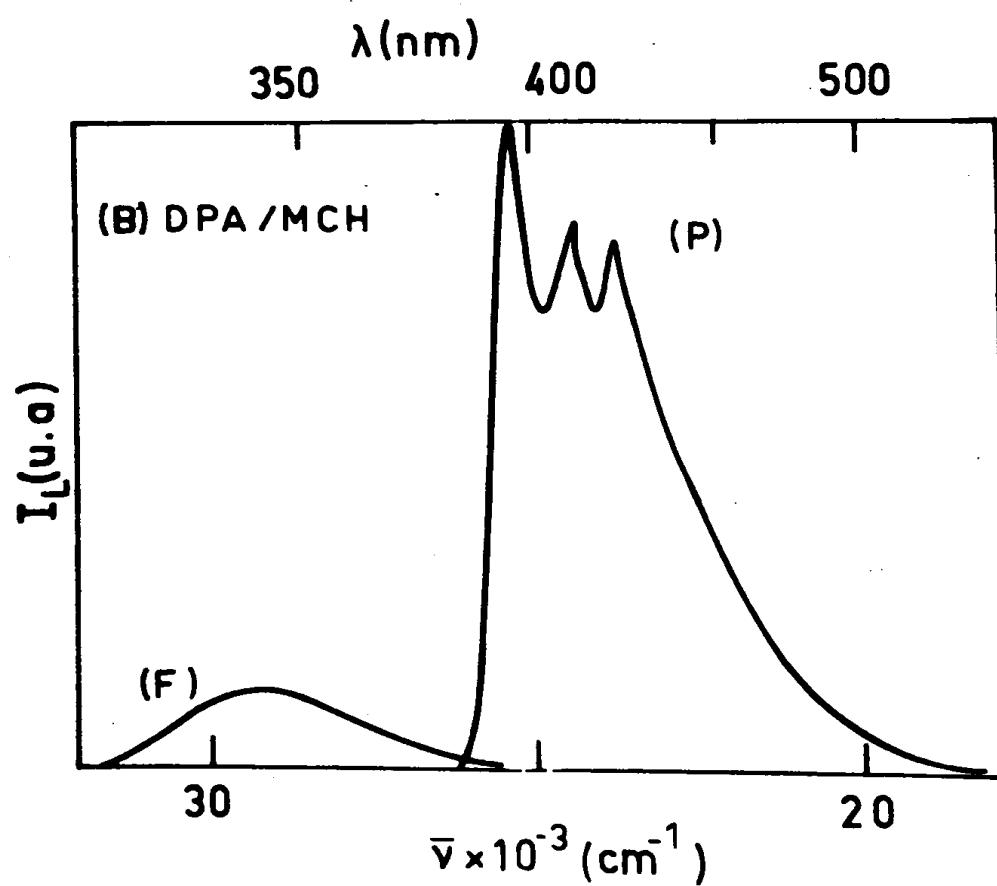
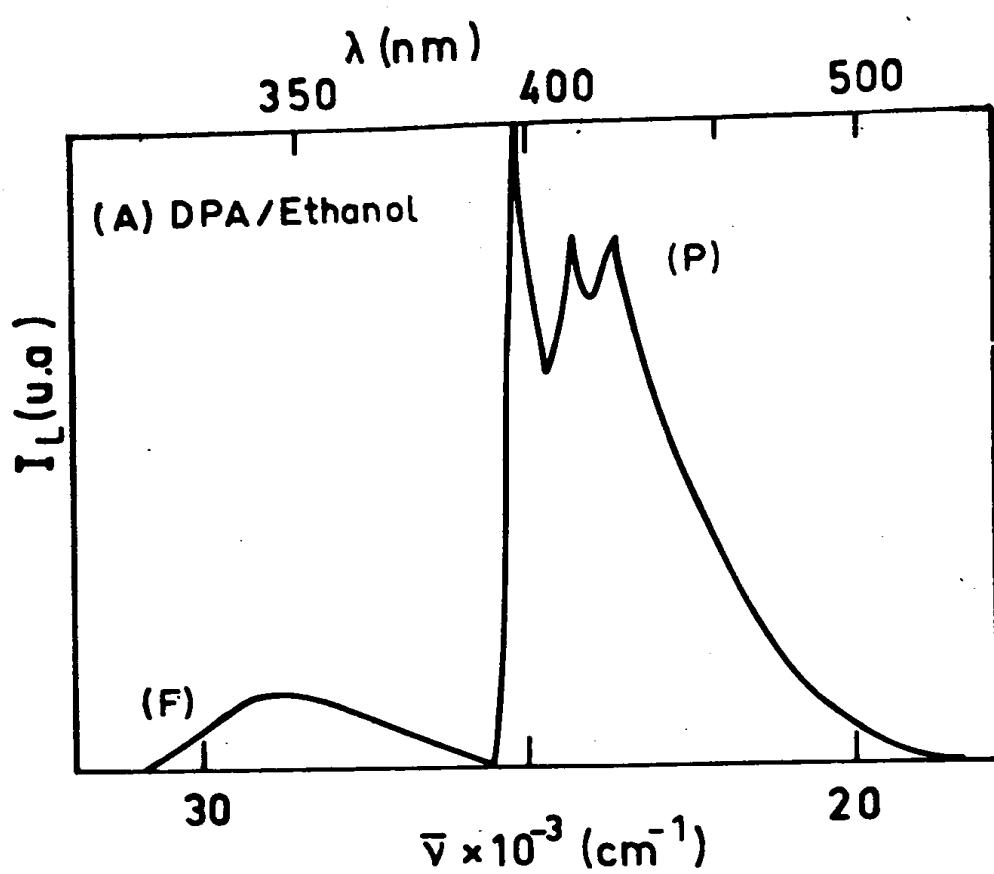


Figure 4-9 Spectre de fluorescence (F) et de phosphorescence (P) ($\lambda_{\text{exc}}=315\text{nm}$) de la DPA en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol (spectre A) et dans le MCH (spectre B) à 77K.

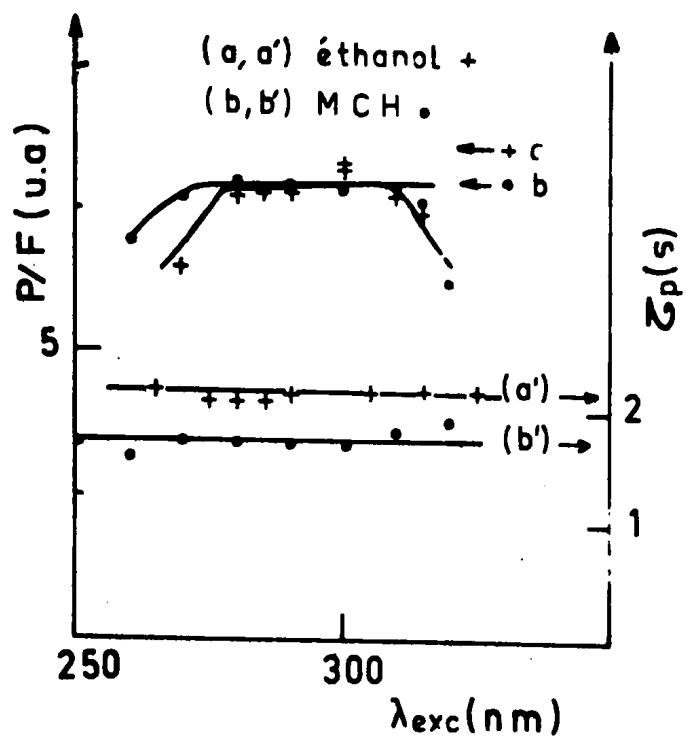


Figure 4-10
 Intensité relative de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ (courbes a et b) et durée de vie de phosphorescence τ_p (courbes a' et b') de la DPA dans l'éthanol (a, a') et dans le MCH (b, b') à 77K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

tableau 4. IV.

Propriétés spectrales de la DPA en phase liquide et rigide

Solvant ⁽¹⁾	T °K	$\bar{\nu}_A$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_F$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_P$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\frac{P}{F}$ ⁽²⁾	ζ_p P(sec) ⁽²⁾
MCH	295	35300	30000	5300	-	-	-
Ethanol	295	35100	28300	6800	-	-	-
MCH	77	34400	29500	4900	25300	$7,7 \pm 0,3$	$1,75 \pm 0,0$
Ethanol	77	34200	29000	5200	25100	$7,4 \pm 0,3$	$2,16 \pm 0,0$

(1) la concentration en DPA est de 10^{-4} M l⁻¹ ; (2) les excitations sont effectuées à 315 nm (soit 31750 cm⁻¹)

Les rapports d'intensité de phosphorescence et de fluorescence mesurés pour une longueur d'onde d'excitation de 315 nm sont peu différents dans les deux solvants, éthanol et MCH, comme le montrent la fig. 4. 9. et le tableau 4. IV ; les valeurs de ζ_p mesurées dans l'éthanol et le MCH pour une longueur d'onde d'excitation variant de 260 à 325 nm sont constantes aux erreurs expérimentales près (fig. 4. 10 courbes a et b). Pour les deux solvants une diminution très nette du rapport $\frac{P}{F}$ (courbes a' et b') est observée pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 300 nm et inférieures à 270 nm, régions spectrales pour lesquelles les coefficients d'extinction de la DPA sont faibles.

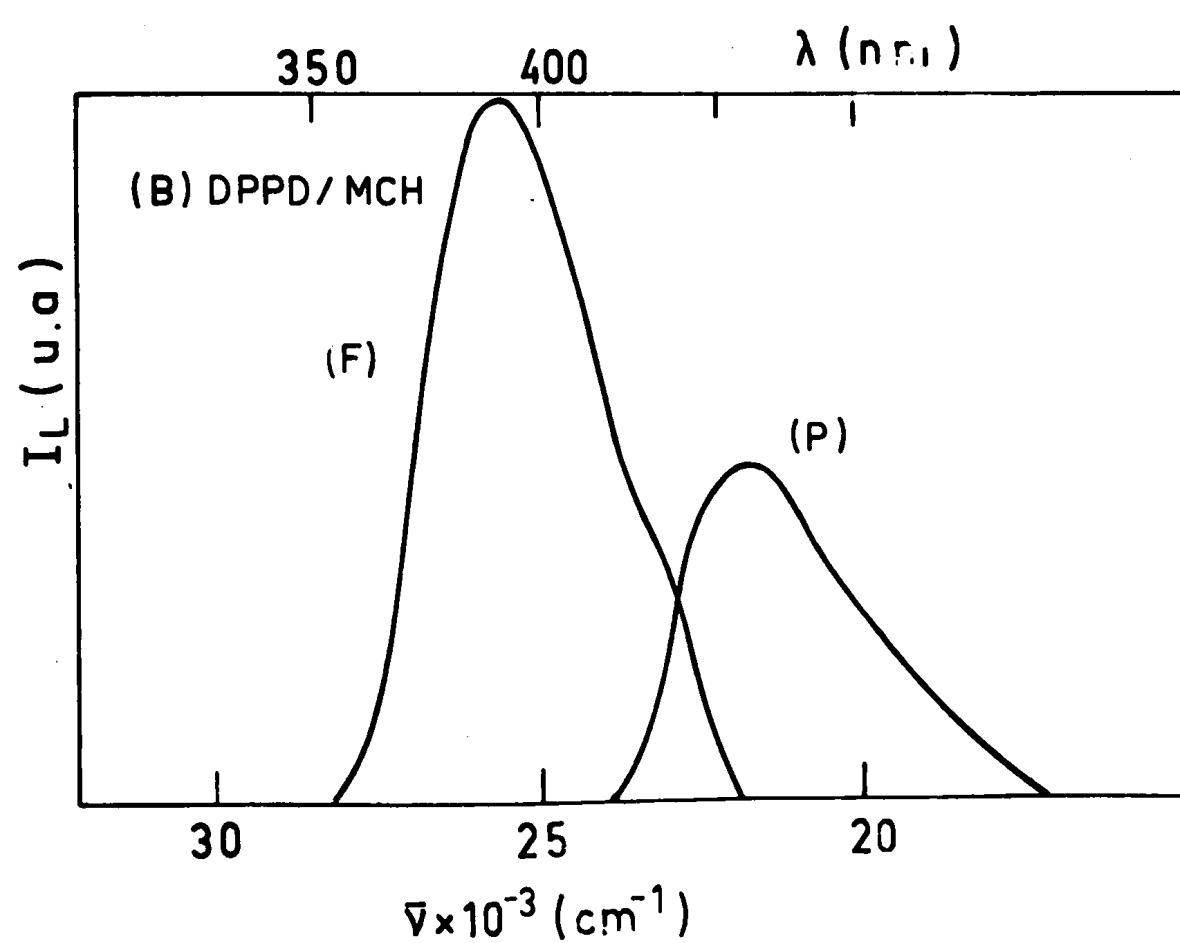
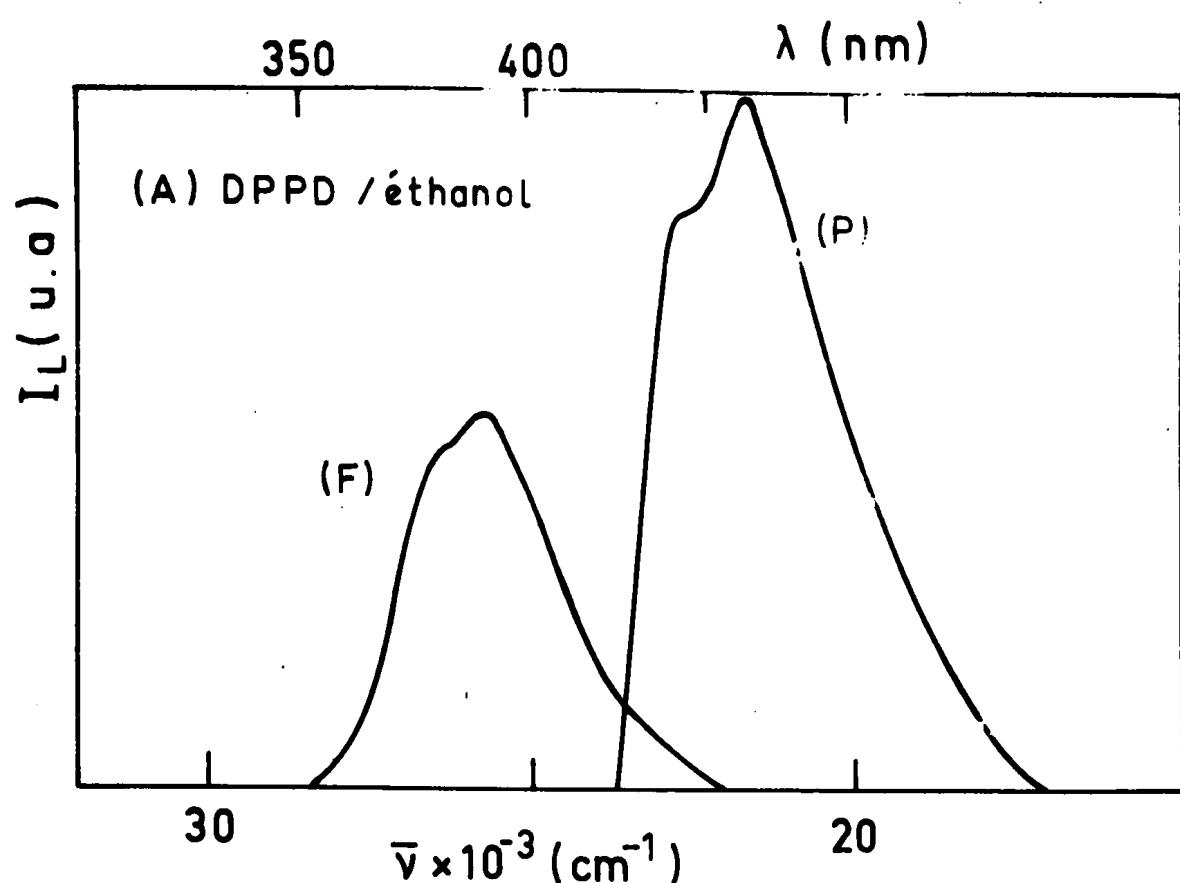


Figure 4-11 Spectre de fluorescence (F) et de phosphorescence (P) ($\lambda_{exc}=325\text{nm}$) de la DPPD en solution ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (spectre A) et dans le MCH (spectre B) à 77 K.

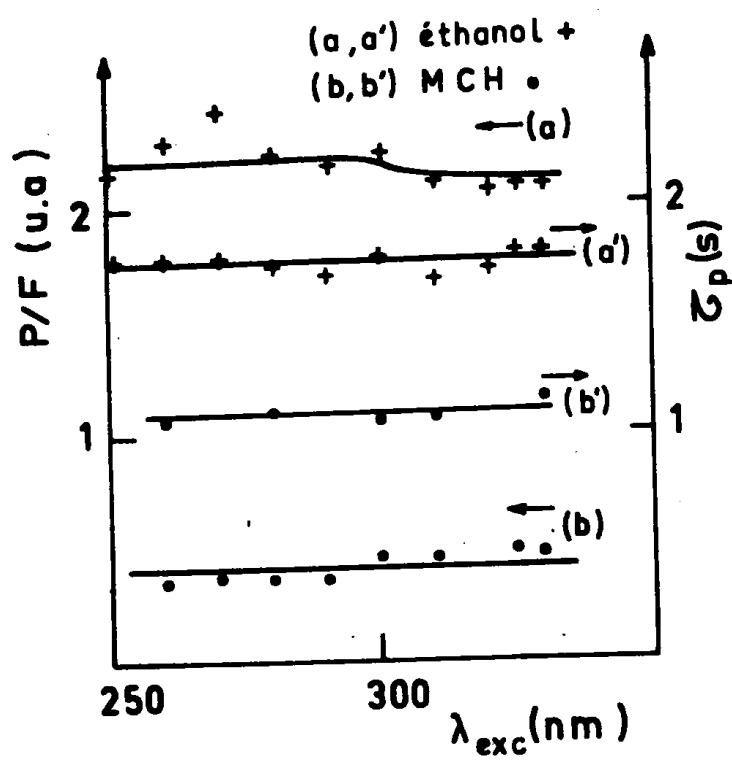


Figure 4. 12

Intensité relative de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ (courbes a et b) et durée de vie de phosphorescence τ_P (courbes a' et b') de la DPPD en solution ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (a, a') et dans le MCH (b, b') à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

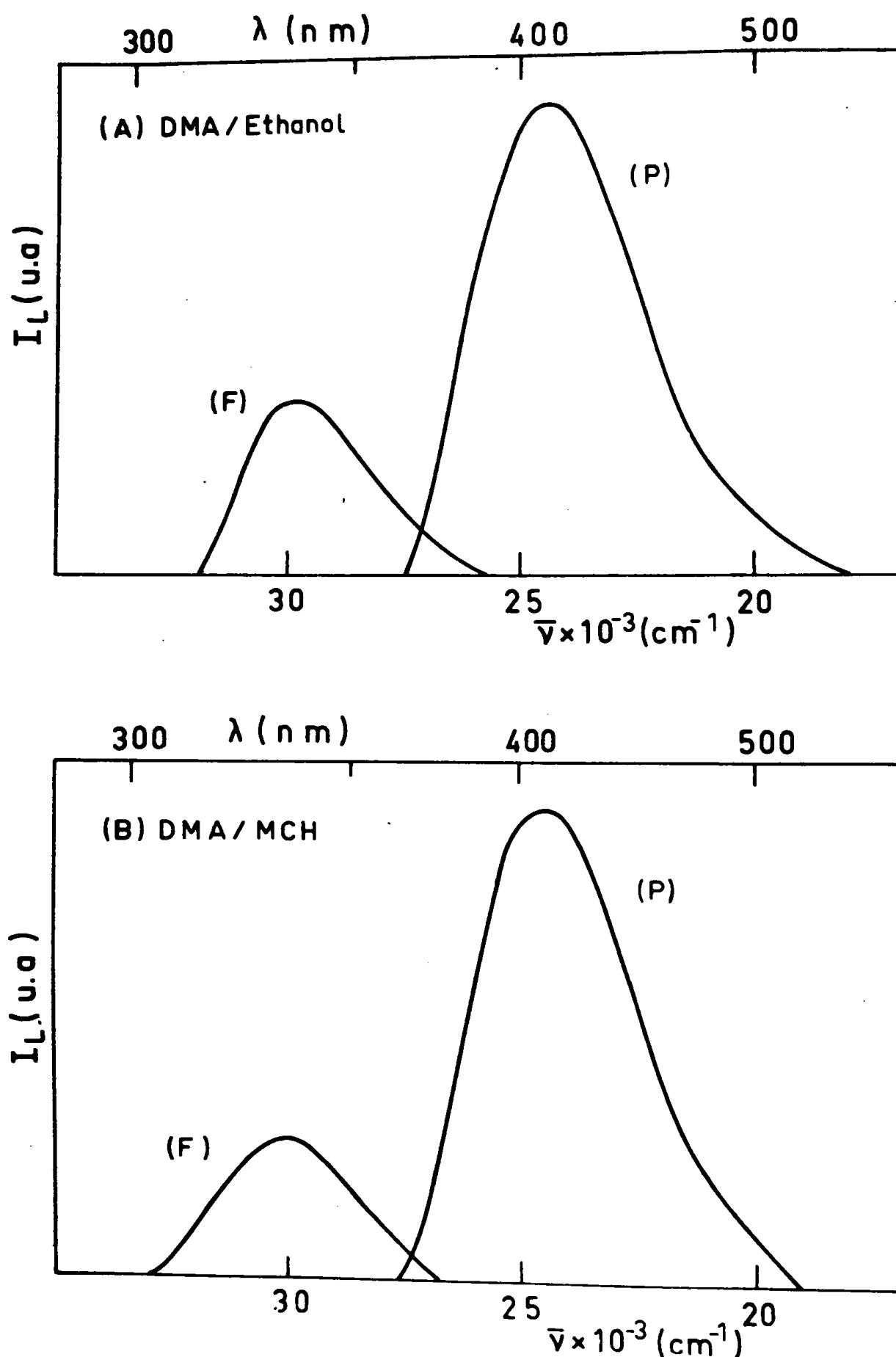
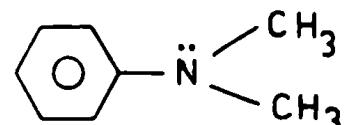


Figure 4-13 Spectre de fluorescence (F) et de phosphorescence (P) ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) de la DMA en solution ($5 \times 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (spectre A) et dans le MCH (spectre B) à 77K.

- Les spectres de fluorescence et de phosphorescence présentés sur la fig. 4. 11 A et B) ainsi que les valeurs portées sur le tableau 4. V. font apparaître une augmentation du rapport des intensités $\frac{P}{F}$ ainsi que de la durée de vie de phosphorescence. Les effets de longueurs d'onde d'excitation observés sur les valeurs de $\frac{P}{F}$ et de τ_p dans la région de 300 nm ne sont pas significatifs (fig. 4. 12).

IV. 5. LA DIMETHYLANILINE (DMA)



IV. 5. 1. Absorption et fluorescence en phase liquide

Les nombres d'onde correspondant aux maximums de la bande d'absorption, $\bar{\nu}_A$, et d'émission de fluorescence $\bar{\nu}_F$ de la DMA en solution dans le MCH et l'éthanol à température ambiante sont portés sur le tableau 4. VI. Dans l'éthanol, la première bande d'absorption est déplacée de 100 cm^{-1} environ vers les grandes énergies et le maximum de fluorescence de 1300 cm^{-1} vers le rouge relativement au MCH. L'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence de la DMA dans un solvant hydroxylé est donc identique à celui observé pour l'aniline et la p-toluidine ; toutefois le déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ en milieu hydroxylé est peu significatif.

IV. 5. 2. Luminescence à 77 K

L'abaissement de température entraîne un déplacement vers le bleu de 900 cm^{-1} des maximums de fluorescence de la DMA en solution dans l'éthanol tandis que la valeur de $\bar{\nu}_F$ mesurée dans le MCH reste inchangée (tableau 4. VI). $\bar{\nu}_P$ est identique pour les deux solvants. Les spectres de la fig. 4. 13 et les valeurs de $\frac{P}{F}$ et de τ_p portées sur le tableau 4. VI. col.7 et 8 montrent clairement que l'existence de liaison hydrogène DMA-éthanol se traduit par une diminution de $\frac{P}{F}$ et une augmentation de τ_p . La valeur de τ_p mesurée dans l'éthanol est en assez bon accord avec celle donnée par Kasha⁽¹⁰⁹⁾ dans l'EPA(2, 8-s).

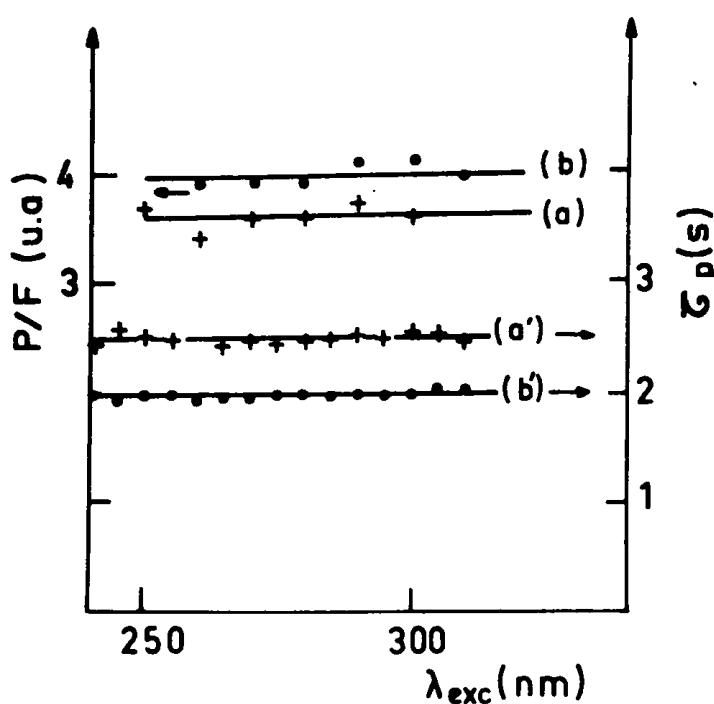


Fig. 4. 14 . Intensité relative de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ (courbes a et b) et durée de vie de phosphorescence τ_p (courbes a' et b') de la DMA en solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol (a, a') et dans le MCH (b, b') à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Aucun effet de longueur d'onde d'excitation n'est observé sur les spectres d'excitation de la DMA en matrice d'éthanol à 77 K. Les valeurs de τ_p et $\frac{P}{F}$ sont constantes aux erreurs expérimentales près, dans un domaine d'excitation allant de 245 nm à 305 nm (fig. 4. 14 a et b).

Selon Kimura et Coll⁽⁵¹⁾ le caractère de transfert de charge de la DMA à l'état S_1 est de 30 %, c'est à dire peu différent de celui de l'état S_1 de la TMPD. Ainsi que nous l'avons discuté, si une forme complexe soluté-solvant par liaison hydrogène existe à l'état fondamental, l'affaiblissement de la liaison hydrogène à l'état excité se traduit par des modifications des valeurs de $\frac{P}{F}$ et de τ_p . Les variations peu significatives observées montrent que l'on ne détecte pas de protonation de la molécule de DMA dans l'éthanol vitreux. Cependant, la forme protonée DMA H^+ est isoélectronique de la molécule d'isopropylbenzène, dont le coefficient d'extinction molaire est de 180 au maximum d'absorption situé à 268 nm (37300 cm^{-1}); or, à cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction de la DMA est de 1300. L'observation d'une forme protonée de la DMA ne serait donc pas possible par spectroscopie d'absorption ou d'émission.

tableau 4. VI.

Propriétés spectrales de la DMA en phase liquide et rigide

Solvant ⁽¹⁾	T°K	$\bar{\nu}_A$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_F$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_F$ cm ⁻¹ ⁽²⁾	$\frac{P}{F}$ (2)	$\frac{P}{P_{(sec)}}$ (2)
MCH	295	33600	30300	3300	-	-	-
Ethanol	295	33700	29000	4700	-	-	-
MCH	77	33000	30300	2700	24700	$4,1 \pm 0,2$	$1,98 \pm 0,03$
Ethanol	77	~33000	29900	3100	24700	$3,6 \pm 0,14$	$2,55 \pm 0,04$

(1) la concentration des solutions de DMA est de $5 \cdot 10^{-4} M^{-1}$; (2) les excitations sont effectuées à 300 nm (soit 33300 cm^{-1})

IV. 6. DISCUSSION

Les données essentielles à l'interprétation des phénomènes d'interaction soluté-solvant ou soluté-soluté pour l'ensemble des dérivés amines étudiés dans ce travail sont rassemblées dans le tableau 4. VII

IV. 6. 1. Protonation des amines aromatiques dans l'éthanol à 77 K

Les déplacements spectraux mesurés à température ambiante dans l'éthanol relativement au MCH et donnés dans la colonne 3 du tableau 4. VII montrent que les spectres sont le plus fortement déplacés pour les composés pour lesquels nous avons conclu à une protonation dans l'éthanol à basse température, c'est-à-dire la TMPD et l'aniline. L'existence d'une liaison hydrogène soluté-solvant semble donc être une condition préalable pour qu'il y ait protonation du soluté en milieu rigide. Nous n'observons pas de protonation de la p-toluidine et de la DMA bien que le pK_a de ces deux composés soit plus élevé que celui de l'aniline. Ainsi que nous l'avons souligné, les conditions d'observation

d'une forme protonée éventuelle sont cependant peu favorables, en raison des coefficients d'extinction relatifs des formes neutre et protonée.

Enfin la valeur très faible du pK_a de la DPA nous paraît exclure la possibilité de sa protonation dans l'éthanol.

D'une manière générale, l'abaissement de température provoque une augmentation du déplacement spectral de l'ordre de 200 cm^{-1} . Un écart très élevé ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$) est observé dans le cas de la TMPD ; ainsi que nous l'avons montré au Chapitre III, cet effet résulte de la superposition des spectres des formes neutre et acide de la molécule, cette dernière absorbant à plus forte énergie. Par contre, le recouvrement important et les coefficients d'extinction respectifs des bandes d'absorption de l'aniline et de sa forme protonée n'entraîne pas de déplacement important du spectre observé dans l'éthanol à 77 K.

Une forte augmentation de déplacement spectral à 77 K n'est donc pas un critère nécessaire pour affirmer l'existence d'une protonation.

De même que pour la forme TMPDH^+ , une réaction de déprotonation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ à l'état S_1 semble établie. La méthode de Förster appliquée aux spectres d'absorption et de fluorescence, de l'aniline dans le MCH à température ambiante ($\bar{\nu}_A = 34700 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_F = 31300 \text{ cm}^{-1}$ tableau 4. I.) et du spectre d'absorption de l'ion anilinium ($\bar{\nu}_A = 37200 \text{ cm}^{-1}$) permet de calculer un abaissement de la valeur de pK_a de l'aniline à l'état S_1 de 7.3 unités. Nos résultats montrent qu'un processus identique intervient en milieu rigide, la déprotonation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ conduisant à une molécule d'aniline à l'état S_1 pour laquelle les valeurs de $\frac{P}{F}$ et de $\bar{\nu}_p$ mesurées sont différentes de celles de la molécule excitée directement, effet analogue à celui décrit pour la TMPD.

IV. 6.2. Associations soluté-soluté par liaison hydrogène dans le MCH à 77 K.

Les molécules ayant comme l'aniline, la p-toluidine, la DPA et la DPPD des groupements $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \swarrow \\ \text{H} \end{smallmatrix} -$ ou $-\text{N}-\text{H}$ sont susceptibles d'avoir

à la fois un rôle donneur et accepteur d'hydrogène et de former ainsi des associations moléculaires soluté-soluté. En milieu hydroxylé, les interactions soluté-solvant sont prépondérantes et la probabilité de formation d'agrégats est faible. L'étude des propriétés spectrales de la DMA et de la TMPD qui, avec des groupements $-N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH_3$ ne peuvent former d'associations soluté-soluté, permet donc de déterminer les conséquences de telles associations sur la luminescence des amines étudiées.

De l'examen du tableau 3. VII il ressort que :

1) Les différentes valeurs de $\frac{P}{F}$ et de ζ_p observées dans un solvant donné pour l'ensemble des composés montrent que ces deux propriétés sont liées au degré de substitution du groupement amine, la seule exception, sur laquelle nous reviendrons, étant la valeur de $\frac{P}{F}$ anormalement faible mesurée pour la TMPD. Un tel comportement est en accord avec les travaux théoriques et expérimentaux exposés au Chapitre I. 1. (15, 16, 22, 23, 18) : lorsque la substitution de la molécule augmente, le caractère de transfert de charge de la transition $1-a_{\pi}$, donc le couplage spin-orbite de la molécule augmente et les constantes de vitesses des transitions intersystèmes $S_1 \rightsquigarrow T_1$ et $T_1 \rightarrow S_0$ sont plus élevées, d'où les variations de $\frac{P}{F}$ et ζ_p observées.

2) Pour des molécules telles que la TMPD et la DMA, pour lesquelles il ne peut y avoir d'association soluté-soluté, la présence de liaison hydrogène se traduit par une valeur de $\frac{P}{F}$ plus faible et une valeur de ζ_p plus élevée. De telles variations ont été discutées pour la TMPD (Chapitre III) et attribuées à une planéité plus grande de la molécule. Cette interprétation reste valable pour la DMA quoique les interactions de la molécule avec le solvant soient plus faibles.

3) La diminution du rapport $\frac{P}{F}$ quand on passe du solvant éthanol au solvant MCH, observée parallèlement à une diminution de ζ_p pour les composés aniline, p-toluidine et DPPD, apparaît comme une propriété spécifique des associations de type soluté-soluté des amines aromatiques. Toutefois, les valeurs de $\frac{P}{F}$ mesurées dans le cas de la DPA en

solution dans l'éthanol ou le MCH, semblent indiquer qu'il n'y a pas formation d'agrégats pour ce composé.

De même que les associations soluté-solvant, la formation d'agrégats soluté est favorisée par la trempe à basse température des solutions liquides comme le prouve l'effet de concentration en solution dans le MCH, observé uniquement à 77 K.

La formation d'agrégats dans les matrices vitreuses non polaires a été discutée par plusieurs auteurs (85, 105, 108, 110). Une diminution de l'émission de phosphorescence est observée lorsqu'il y a formation d'agrégats pour la benzophénone (109) ou le benzène (110) allant jusqu'à l'extinction totale pour les amines aromatiques (105); dans ce dernier cas, il est signalé que la phosphorescence peut être régénérée par addition de traces d'alcool dans la matrice. Un phénomène de renforcement de phosphorescence est au contraire observé pour les colorants; cet effet est discuté par Kasha et coll. (109, 106). Selon ces auteurs, l'intensité de fluorescence est particulièrement sensible, aux phénomènes d'association soluté-soluté et les variations observées dépendent de l'orientation relative des molécules dans les agrégats.

Lorsqu'il y a possibilité d'association soluté-soluté, on peut penser que la diminution du rapport $\frac{P}{F}$ résulte de deux effets contraires :

- une planéité plus faible de la molécule d'aniline dans le MCH traduite par des valeurs de $\frac{P}{F}$ moins élevées que dans l'éthanol et qui doit entraîner une augmentation de $\frac{P}{F}$ ainsi que nous l'avons vu au Chapitre I. 1.

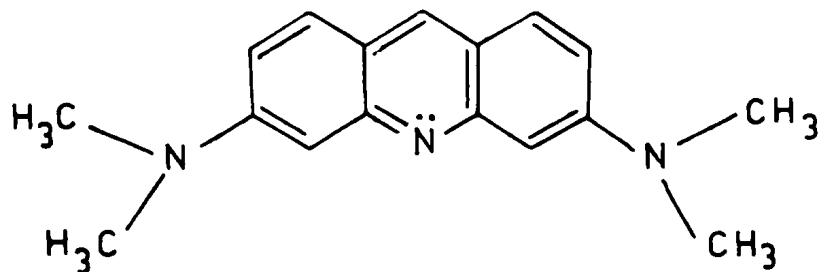
- un renforcement de la fluorescence, observé expérimentalement dans le cas de l'aniline par la mesure du rendement quantique ϕ_F qui provoque une diminution de $\frac{P}{F}$.

En conclusion, la TMPD apparaît comme un cas particulièrement favorable pour l'étude d'une réaction de protonation en milieu rigide, sa forme protonée étant facilement observable. La valeur de $\frac{P}{F}$ plus

CHAPITRE V

EFFETS DES INTERACTIONS PAR LIAISON HYDROGÈNE SUR L'ABSORPTION ET LA LUMINESCENCE DE L'ACRIDINE ORANGE EN MILIEU LIQUIDE ET RIGIDE

Nous nous proposons dans ce dernier chapitre d'étudier les propriétés spectrales d'un composé pour lequel les interactions soluté-solvant par liaison hydrogène se trouvent renforcées lors de l'excitation électronique, contrairement à ce qui est observé pour les amines aromatiques traités dans les chapitres précédents. Parmi les composés dont la basicité augmente à l'état S_1 , notre choix s'est porté sur une aminoacridine : la 3,6, bis.diméthylaminoacridine ou acridine orange (AO). Des travaux déjà cités (63, 69, 61) ont montré l'existence de phé-



nomènes de complexation ou de phototransferts de proton pour ce type de molécule. Certains points restent cependant à éclaircir ; les spectres d'absorption et d'émission sont en effet complexes et leur interprétation fait l'objet de nombreuses controverses.

Nous avons étudié l'effet des interactions par liaison hydrogène en milieu liquide et rigide sur les propriétés spectrales de l'acridine

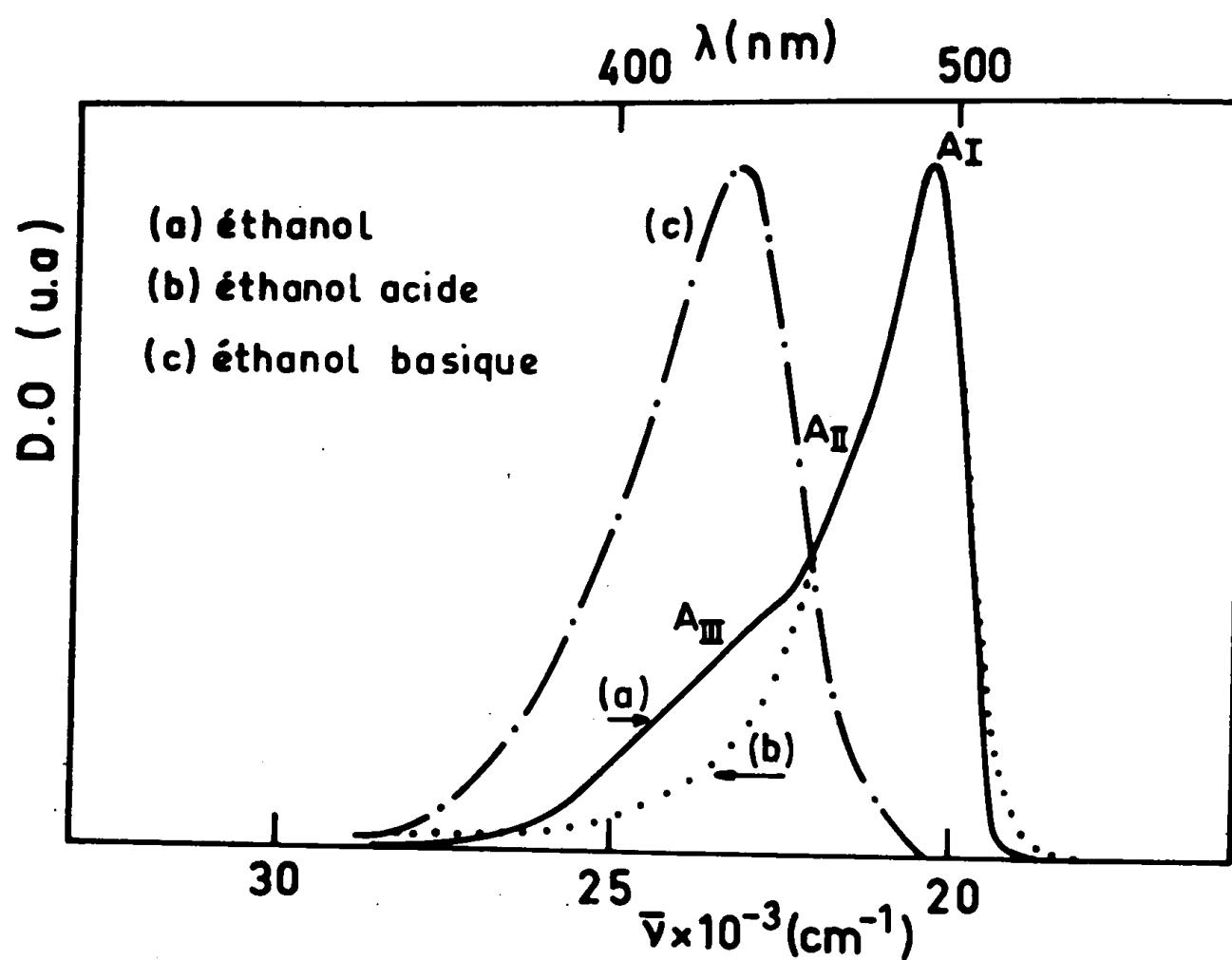


Figure 5.1 Spectre d'absorption de l'acridine orange en solution ($10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol à température ambiante ; courbe (a) : éthanol neutre ; courbe (b) : éthanol acide ; courbe (c) : éthanol basique.

orange ; ce composé appartient à une catégorie de colorants très utilisés en biologie, en raison de leur effet photodynamique. De plus, des phénomènes de luminescence différée ont été mis en évidence pour un certain nombre de colorants et nous avons voulu préciser le rôle éventuel des interactions soluté-solvant dans ces émissions.

V. 1. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'EMISSION DE L'ACRIDINE
ORANGE EN SOLUTION DANS L'ETHANOL A TEMPERATURE
AMBIANTE.

V. 1. 1. Spectres d'absorption

La bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption d'une solution d'acridine orange dans l'éthanol de concentration égale à $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$ présente un maximum noté A_I à 20300 cm^{-1} (492 nm) ; on distingue de plus sur le spectre de la figure 5. 1(a) deux épaulements, A_{II} vers 21300 cm^{-1} (470 nm) et A_{III} vers 23000 cm^{-1} (430 nm) environ.

L'étude des effets de concentration de la solution, d'acidité et de basicité du solvant permet d'identifier ces trois bandes :

- la position de A_I et A_{II} ainsi que le rapport d'intensité de ces deux bandes sont indépendants de la concentration ; par contre, si A_{III} reste visible pour des solutions d'AO de concentration $10^{-5} \text{ M. l}^{-1}$, elle n'est plus observable à $10^{-6} \text{ M. l}^{-1}$.

- l'addition d'acide chlorhydrique, en concentration égale à $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$ ^x provoque la disparition de A_{III} , A_{II} et A_I restant inchangées ainsi que le montre la courbe b de la figure 5. 1. (b)

- le spectre d'absorption de AO en solution dans l'éthanol rendu basique par addition de carbonate de potassium (K_2CO_3)^{xx} (figure 5. 1. c)

^x solvant désigné par "éthanol acide" dans la suite de l'exposé

^{xx} solvant désigné par "éthanol basique" dans la suite de l'exposé

ne présente qu'une seule bande dont le maximum, situé à 23100 cm^{-1} (433 nm), coïncide avec la position de l'épaule A_{III} observé dans les solutions de AO dans l'éthanol neutre.

- les courbes a, b, c présentent un point isobestique vers 22000 cm^{-1} (450 nm).

Les valeurs des nombres d'onde des maximums des spectres d'absorption des différentes solutions étudiées sont portées sur le tableau 5. I

Ces résultats montrent clairement que pour l'acridine orange dont la valeur du pK_a mesurée dans un mélange alcool-eau est de 10,2⁽⁶³⁾, il y a, dans l'éthanol, équilibre entre la forme neutre AO et la forme acide AOH^+ de la molécule ; la présence d'un point isobestique confirme l'existence d'un tel équilibre. Les bandes A_I et A_{II} sont liées à l'absorption de l'acridine protonée AOH^+ . Ainsi que nous le verrons au paragraphe V. 2. 1., une meilleure résolution des bandes A_I et A_{II} en milieu rigide nous permettra de les attribuer à la seule espèce AOH^+ .

La bande A_{III} correspond à l'absorption de la forme neutre AO. Le maximum de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ du spectre d'absorption de l'acridine orange en solution dans un solvant non polaire tel que le MCH, est situé à 23800 cm^{-1} , ce qui montre que la possibilité de liaison hydrogène AO... éthanol se traduit par un déplacement de 700 cm^{-1} vers les faibles énergies. L'identification des différentes bandes du spectre d'absorption de l'acridine orange en solution liquide a fait l'objet de nombreuses discussions. Zanker⁽⁷²⁾ établit l'existence en milieu aqueux d'un équilibre entre la forme dimère de la molécule absorbant à 21600 cm^{-1} et la forme monomère absorbant à 20400 cm^{-1} , ceci pour des concentrations supérieures à $10^{-5} \text{ M. l}^{-1}$. Dans les solvants organiques, si certains auteurs, comme Mataga⁽¹¹²⁾, attribuent la bande A_{III} à la présence d'un dimère, des travaux plus récents^(113, 114, 61)

Tableau 5.I

Nombres d'onde des maximums d'absorption et de fluorescence de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à température ambiante.

Solvant	Concentration $M \cdot l^{-1}$	$\bar{\nu}_A \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_F \text{ cm}^{-1}$
Ethanol	$10^{-4} M$	A_I 20 300 (A_{II} 21 700) ⁽¹⁾ (A_{III} 22 700) ⁽¹⁾	19 900
Ethanol acide	$10^{-4} M$	A_I 20 300 (A_{II} 21 700) ⁽¹⁾	19 900
Ethanol basique	$10^{-4} M$	A_{III} 23 200)	20 000

(1) les épaulements sont indiqués par une parenthèse

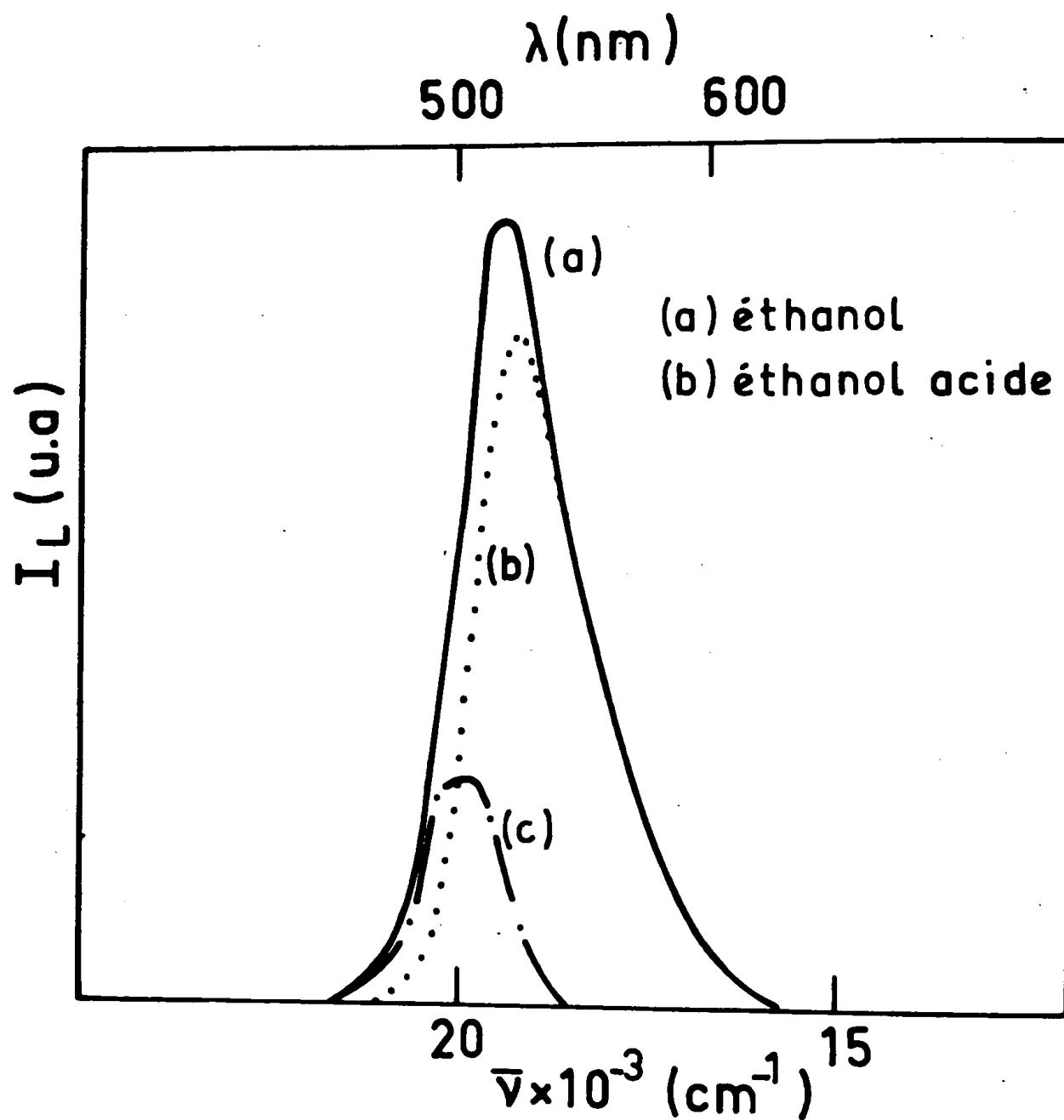


Figure 5.2 Spectres de fluorescence de l'acridine orange ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) en solution ($10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol à température ambiante ; courbe (a) : éthanol neutre ; courbe (b) : éthanol acide ; courbe (c) obtenue par différence des courbes a et b.

contredisent cette première interprétation en montrant que l'intensité relative des bandes A_{III} et A_I est liée au rôle donneur de proton du solvant. Selon Ferguson et Mau⁽⁶¹⁾, la protonation de AO dans l'éthanol se fait par des protons provenant de la dissociation de l'alcool ou de traces d'eau, la forme protonée absorbant à plus faible énergie que la forme neutre, ce que nous observons. Zanker suggère que la protonation de la molécule se fait sur l'azote intracyclique, une protonation sur l'un des groupements aminés entraînerait en effet un déplacement de la bande $S_1 \leftarrow S_0$ vers le bleu^(50, 68).

Les déplacements spectraux vers les faibles énergies, de 700 cm^{-1} lorsqu'il y a possibilité de liaison hydrogène AO...éthanol et de 3500 cm^{-1} lorsqu'il y a protonation de AO sont caractéristiques d'une transition de type $^1\Pi\Pi^*$. La nature $^1\Pi\Pi^*$ de la transition est également confirmée par des valeurs élevées des coefficients d'extinction molaire de $2,4 \cdot 10^4$ à 435 nm et $6,4 \cdot 10^4$ à 493 nm en solution aqueuse⁽⁷²⁾. Ainsi que nous l'avons exposé au Chapitre I., les bandes $^1n\Pi^*$ des dérivés de l'acridine sont parfois difficilement observables, les niveaux $^1n\Pi^*$ et $^1\Pi\Pi^*$ étant très proches⁽⁹²⁾, et la force d'oscillateur de la transition $^1n\Pi^*$ faible devant celle de la $^1\Pi\Pi^*$.

V. 1.2. Spectre de fluorescence ; protonation sous excitation à température ambiante.

Les nombres d'onde des maximums des spectres d'émission et d'absorption des différentes solutions étudiées sont portés sur le tableau 5. I.

Le spectre de fluorescence de AO en solution dans l'éthanol présente un maximum à 19300 cm^{-1} (520 nm) (fig. 5.2. courbe a). La comparaison de ce spectre avec le spectre de fluorescence de AO en solution dans l'éthanol acide (courbe b) montre que le spectre (a) résulte de la superposition de deux émissions :

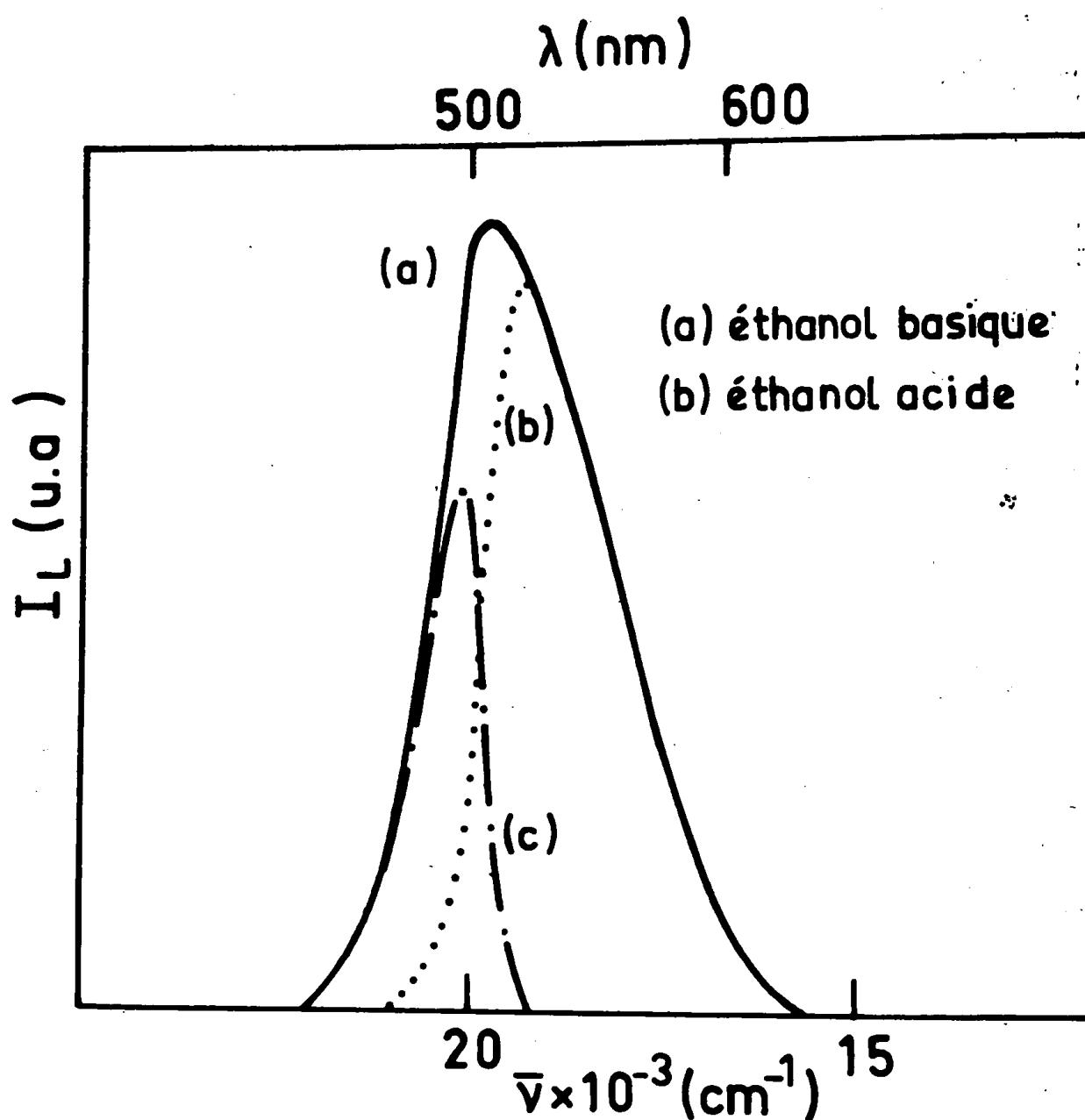


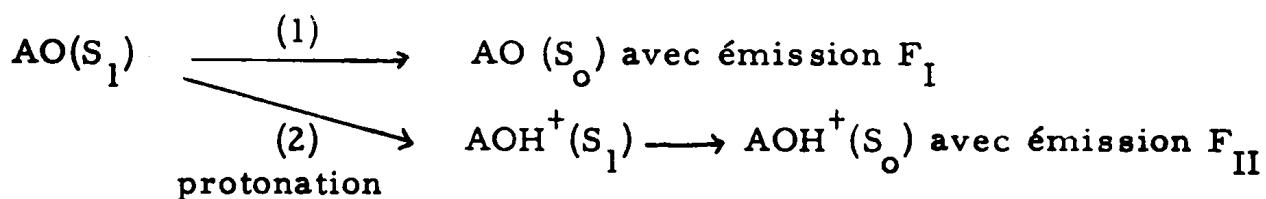
Figure 5.3 Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} 450 \text{ nm}$) de l'acridine orange en solution (10^{-4}M. l^{-1}) dans l'éthanol à température ambiante ; courbe (a) : éthanol basique, courbe (b) : éthanol acide normalisé par rapport à la courbe (a) à 440 nm ; courbe (c) : obtenue par différence des courbes a et b.

- F_{II} (courbe b) maximum à 19200 cm^{-1} (520 nm), qui est la seule bande observée en milieu acide et doit donc être attribuée à l'émission de la forme AOH^+ .

- F_I (courbe c) maximum à 20000 cm^{-1} (500 nm), obtenue par différence des spectres a et b après normalisation ; le renforcement de F_I dans l'éthanol basique illustré par la figure 5.3 a et b permet d'identifier F_I comme étant l'émission de la forme neutre AO.

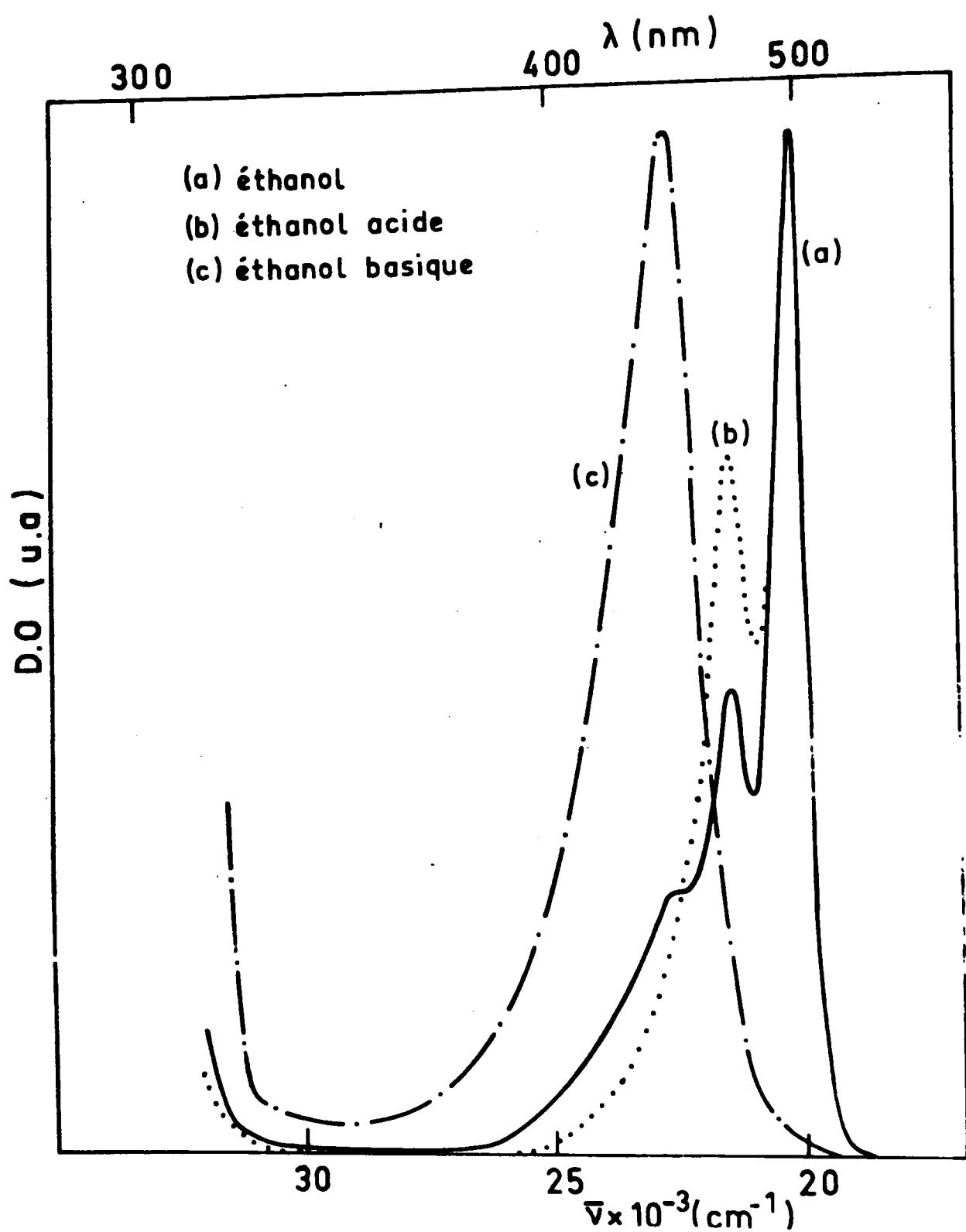
Comme le montre le spectre de la figure 5.3., il y a, en milieu basique, émission simultanée des formes acide AOH^+ et neutre AO de la molécule. Cependant, les spectres d'excitation des émissions F_I et F_{II} sont identiques au spectre d'absorption de la forme neutre AO dans l'éthanol avec un maximum à 23100 cm^{-1} (433 nm) présenté sur la figure 5.1. courbe c.

La forme neutre AO est donc la seule espèce présente en milieu basique à l'état fondamental responsable des émissions F_I et F_{II} . La forme AOH^+ à l'état S_1 ne peut donc être atteinte que par une réaction de protonation de AO à l'état excité. Dans l'éthanol neutre ou basique, il y a transfert de proton du solvant vers la molécule de AO à l'état S_1 ; la désactivation de AO (S_1) se fait donc selon les processus (1) et (2) ci-dessous :



la réaction (2) ayant lieu pendant la durée de vie de l'état S_1 de AO.

L'augmentation de basicité des aminoacridines à l'état S_1 a été discutée au chapitre I. Ce problème a été plus particulièrement étudié expérimentalement par Mataga et Coll. ⁽⁴¹⁾ et théoriquement par Rayez ⁽⁵⁰⁾. L'application de la méthode de Förster aux spectres d'absorption et de fluorescence des formes AOH^+ et AO dans l'éthanol basique et acide, nous permet de mesurer la variation de la valeur du pK_a de l'acridine orange lors de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Avec $\bar{V}_{AO} = 21550 \text{ cm}^{-1}$ et



- la bande A_{III} n'est pas observable pour une solution rigide de AO de concentration 10^{-5} M.l^{-1} , bien que la résolution des spectres d'absorption soit meilleure à 77 K ; or, pour cette même concentration, l'épaulement A_{III} reste bien visible pour le spectre obtenu à température ambiante.

De même qu'en phase liquide, il apparaît que la bande A_{III} correspond à l'absorption de la forme neutre AO et que A_I et A_{II} sont liées à la présence de la forme acide AOH^+ . L'effet de concentration observée ne permet pas d'attribuer la bande A_{II} à un dimère de AOH^+ , contrairement à ce qui est proposé par Komiyama et Mori⁽¹¹⁴⁾ dans une étude récente de la luminescence de AO dans les films d'alcool polyvinyle.

Malgré l'effet d'acidité sur l'intensité relative A_{II}/A_I , les résultats obtenus par spectroscopie d'émission, présentés plus loin, montrent que A_I et A_{II} correspondant à l'absorption d'une espèce unique AOH^+ ; en effet, les spectres de luminescence obtenus pour des excitations dans la bande A_I ou A_{II} sont identiques, et correspondent à l'image miroir des bandes A_I et A_{II} du spectre d'absorption (fig. 5.6).

L'effet de température sur l'intensité des bandes A_I et A_{II} ne peut être uniquement dû à la contraction du solvant, 20% pour l'éthanol entre 295 K et 77 K ; en effet, l'augmentation mesurée en phase rigide relativement à la phase liquide serait dans ce cas identique pour les bandes A_I et A_{III} . Le renforcement de la bande A_I de AOH^+ , relativement à A_I à 77 K ainsi que l'effet de concentration sur A_{III} signalé ci-dessus montrent que la formation de AOH^+ est favorisée en milieu rigide.

V.2.2. Spectres d'émission

Le spectre d'émission de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à 77 K est particulièrement complexe et l'identification de chacune des émissions de fluorescence et de longue durée de vie est délicate. Dans ce paragraphe nous étudions uniquement la luminescence de la molécule excitée dans la bande $S_1 \leftarrow S_0$. Des anomalies de la luminescence

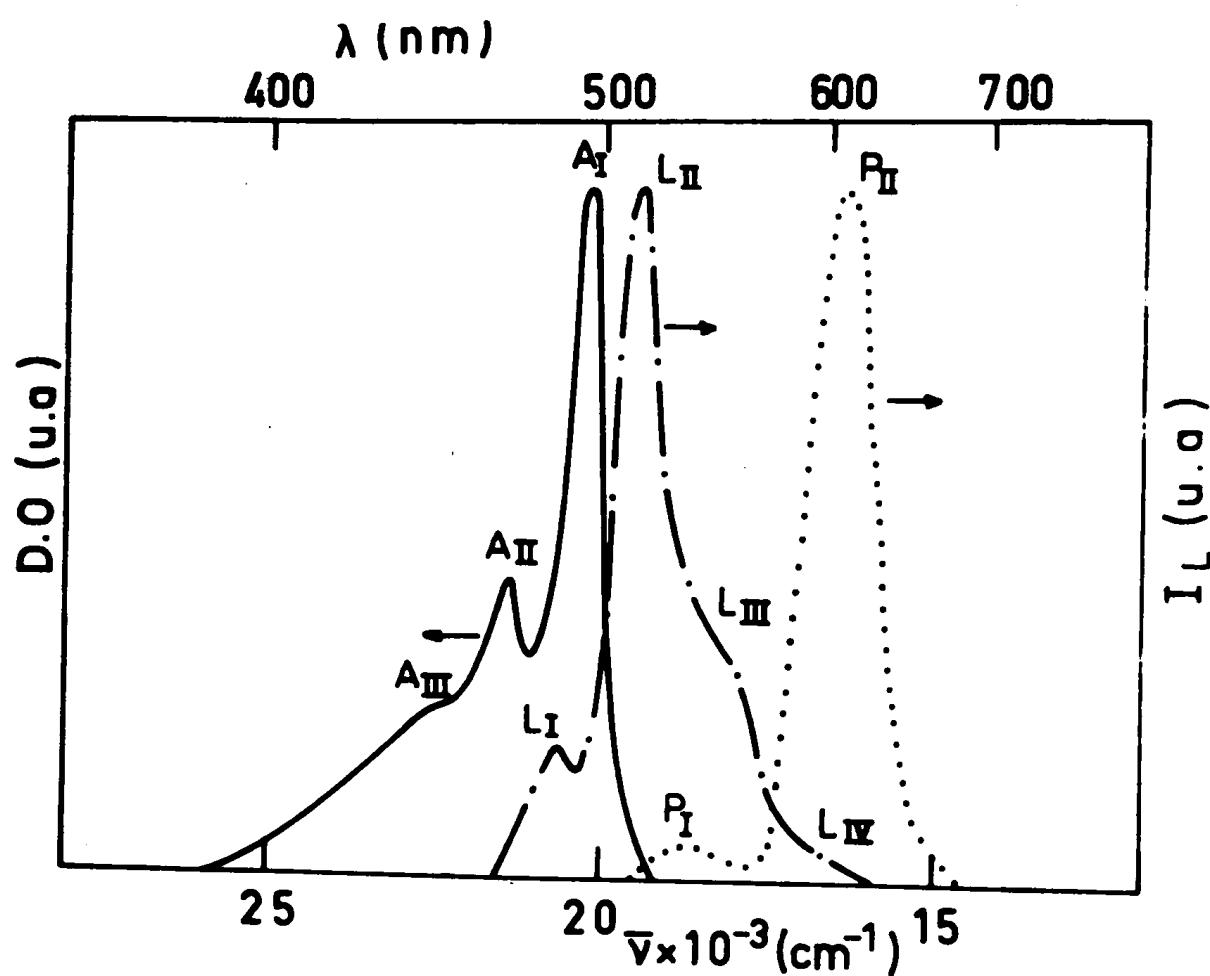


Figure 5.6 Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{exc} = 450$ nm) de l'acridine orange en solution ($10^{-4} M \cdot l^{-1}$) dans l'éthanol ;
 (—) : spectre d'absorption ; (---) : spectre d'émission totale ; (....) : spectre d'émission de longue durée de vie

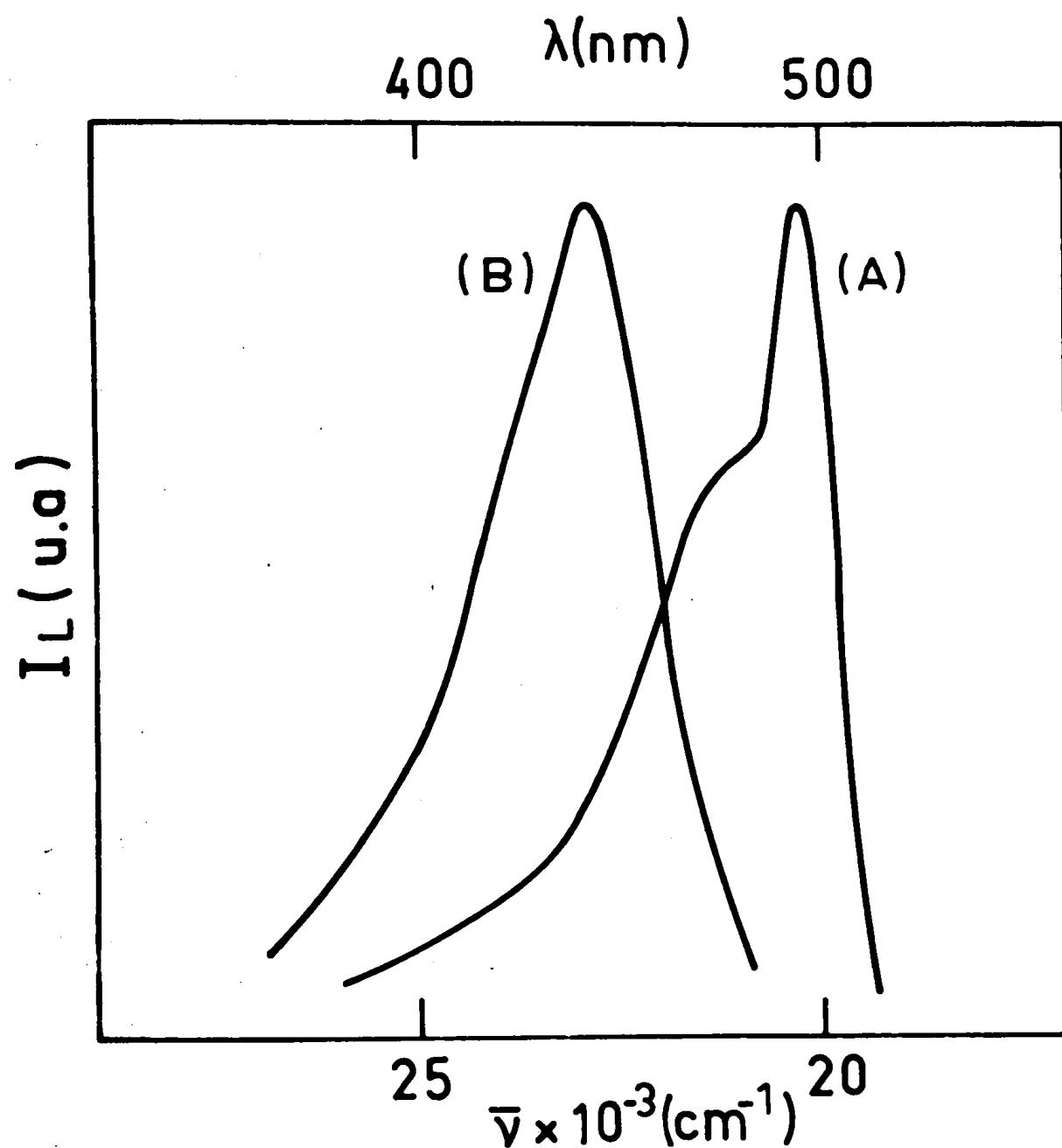


Figure 5.7 Spectres d'excitation corrigés des émissions de l'acridine orange en solution ($10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$) dans l'éthanol : courbe A : longueurs d'onde d'analyse $\lambda_a = 510 \text{ nm}$ (L_{II}), 540 nm (L_{III}), 610 nm (P_{III}) obtenue avec phosphorescence ; courbe B : $\lambda_a = 485 \text{ nm}$ (L_{I})

Tableau 5.II

Emissions de fluorescence (L) et de longue durée de vie (P) de l'acridine orange à 77 K

Solvant	[AO] M. l ⁻¹	émission	λ_{max} cm ⁻¹	I_{rel} (1), (2)	$\lambda_{\text{excitation}}$ cm ⁻¹	$A_{(3)}$	espèce émettrice
Ethanol	10^{-4}	L _I	20 600	18% (1)	23 000	A _{III}	
Ethanol	10^{-5}	L _I	"	0	-	-	
Ethanol acide	10^{-4}	L _I	"	0	-	-	AO(S ₁)
Ethanol basique	10^{-4}	L _I	20 600	125% (1)	23 000	A _{III}	
Ethanol	10^{-4}	L _{II}	19 600	-	20 200	A _I , A _{II}	AOH ⁺ (S ₁)
Ethanol acide	10^{-5}				21 500		
Ethanol basique	10^{-6}				20 200 21 500		
Ethanol	10^{-4}	L _{II}	19 600	-	20 200 21 500	A _I , A _{II}	
Ethanol acide	10^{-4}	L _{II}	19 400	-	23 000	A _{III}	AO(S ₁) → AOH ⁺ (S ₁)
Ethanol basique	10^{-4}	L _{II}	19 400	-	20 200 21 500	A _{III}	
Ethanol	10^{-4}	L _{III}	18 500	35% (1)	20 200 21 500	A _I , A _{II}	
Ethanol	10^{-5}	"	"	25% (1)	"	"	AOH ⁺ (S ₁)
Ethanol	10^{-6}	"	"	25% (1)	"	"	
Ethanol	10^{-4}	P _I	18 700	5% (2)	25 800 31 000	?	?
Ethanol	10^{-5}	P _I	-	0	-	-	
Ethanol acide	10^{-4}	P _I	-	0	-	-	
Ethanol basique	10^{-4}	P _I	18 700	45% (2)	25 800 31 000	?	
Ethanol	10^{-4}	P _{II}	16 400	4% (1)	20 200	A _I , A _{II}	AOH ⁺ (T ₁)
Ethanol acide	10^{-5}				21 500		
Ethanol basique	10^{-6}				20 200 21 500		
Ethanol	10^{-4}	P _{II}	16 400	7% (1)	20 200 21 500	A _I , A _{II}	
Ethanol basique	10^{-4}	P _{II}	16 200		23 000	A _{III}	AO(S ₁) → AOH ⁺ (S ₁) ↓ AOH ⁺ (T ₁)

(1) intensité relative par rapport à l'émission L_{II} ; (2) intensité relative par rapport à P_{II}

(3) A : bande du spectre d'absorption correspondant au spectre d'excitation

de certains colorants dont la proflavine ont été signalées dans la littérature^(117, 63) lorsque l'excitation est effectuée à une énergie supérieure à celle de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Ce problème particulier sera traité au paragraphe V. 4.

Le spectre d'émission de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à 77 K, porté sur la figure 5.6. présente deux bandes L_I et L_{II} bien résolue ainsi que deux épaulements L_{III} et L_{IV} . Le spectre d'émission de longue durée de vie enregistré avec phosphoroscope révèle l'existence de deux émissions peu intenses^x : P_I dont la durée de vie τ_{P_I} est égale à 1 s. et P_{II} de durée de vie $\tau_{P_{II}}$ 2,1 s. Les nombres d'onde correspondant aux maximums des différentes émissions figurent sur le tableau 5. II. col. 3.

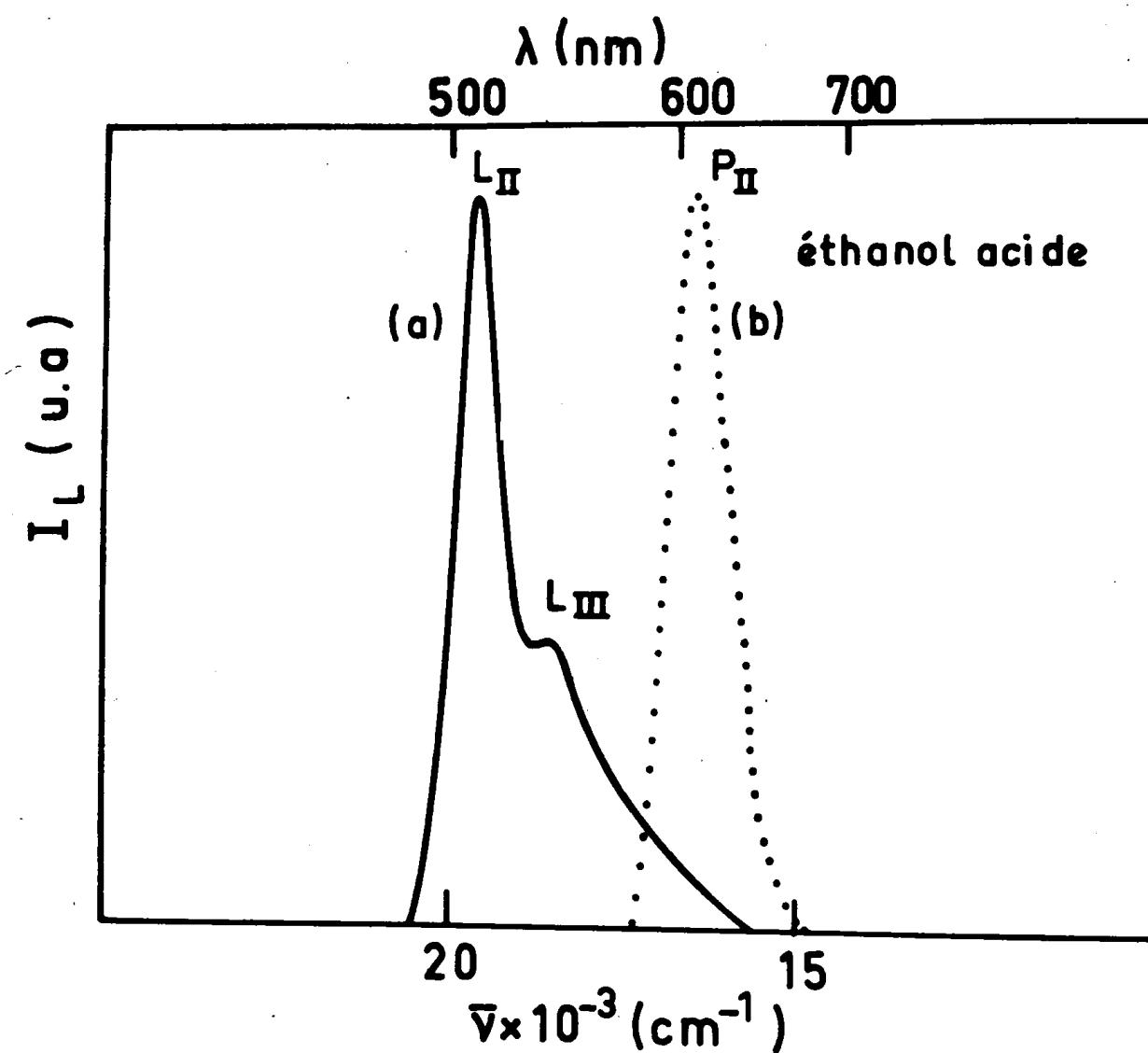
Les spectres d'excitation des différentes émissions permettent d'identifier les espèces émettrices. Ces données sont complétées par des effets d'acidité et de basicité du solvant et par des effets de concentration sur la distribution des spectres d'émissions de l'acridine orange.

a) Les spectres d'excitation

- les spectres d'excitation des émissions L_{II} , L_{III} et P_{II} (fig. 5.7. courbe A) sont identiques au spectre d'absorption de la forme acide de l'acridine orange dans l'éthanol à 77 K ; la résolution est cependant moins bonne.

- le spectre d'excitation de L_I (fig. 5.7. courbe B) est semblable au spectre d'absorption de la forme base AO.

^x d'après les spectres d'émission totale, le rapport des intensités L_{IV}/L_{II} est de l'ordre de 5%. En tenant compte de la diminution de sensibilité spectrale du dispositif d'analyse entre 500 et 610 nm, que nous évaluons à un facteur 5, le rapport L_{IV}/L_{II} est alors de 20%. Cependant, l'intensité L_{IV} est surestimée car la bande passante $\Delta\lambda$ est plus grande dans le domaine de L_{IV} .



- le spectre d'excitation de P_I a deux maximums à 25600 cm^{-1} (390 nm) et 30700 cm^{-1} (325 nm) soit en dehors du domaine spectral d'absorption des formes base et acide de la molécule.

b) Effets d'acide et de base

Le spectre d'émission de l'acridine orange en solution dans l'éthanol acide à 77 K est présenté sur la figure 5.8 (courbes a et b). Pour des excitations dans la région spectrale de A_I ou A_{II} , seules les émissions L_{II} , L_{III} , L_{IV} et P_{II} sont observées ; les intensités de L_{III} et de P_{II} sont renforcées relativement à L_{II} . Nous avons par ailleurs vérifié que les spectres d'excitation de L_{II} , L_{III} , L_{IV} et P_{II} sont identiques au spectre d'absorption de la forme acide de la solution à 77 K présenté sur la figure 5.5 (courbe b).

- L'effet de basicité du solvant est illustré par la figure 5.9.a et b ; en milieu basique on observe :

- une fluorescence L_I représentant la bande la plus intense du spectre d'émission.
- un épaulement vers 19000 cm^{-1} dont la présence résulte du recouvrement des bandes L_{II} et L_{III} non résolues en raison de l'intensité de L_I .
- une augmentation de P_I relativement à P_{II} .

c) Effet de concentration

Une dilution des solutions, d'un facteur 10 ou 100, entraîne une augmentation de l'intensité du rapport L_{III}/L_{II} (tab. 5.II. col. 5). Par ailleurs L_I n'est plus observée.

L'ensemble de ces résultats, résumés sur le tableau 5.II conduisent aux conclusions suivantes :

- 1) L_I correspond à l'émission de fluorescence de la forme neutre AO.

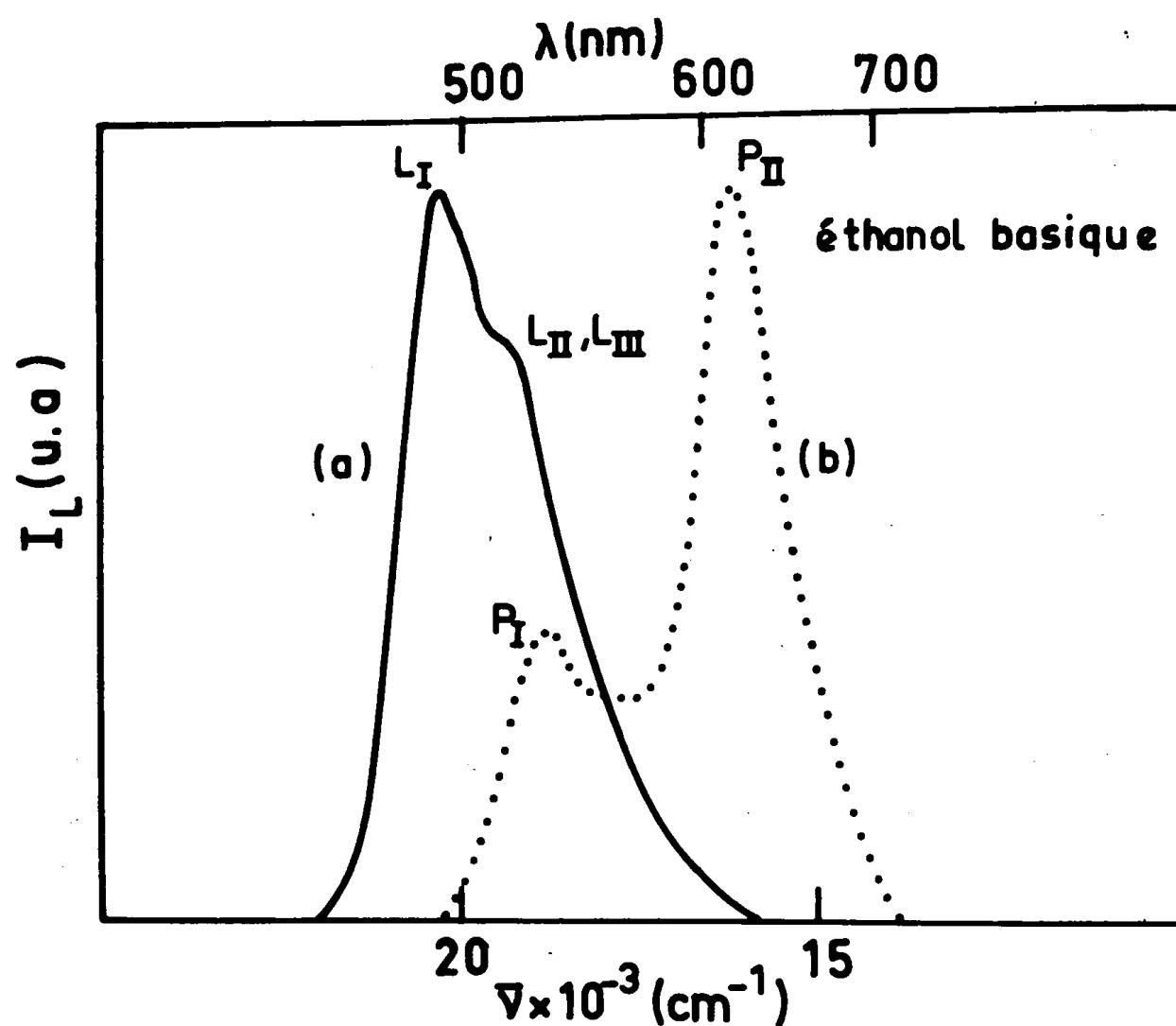


Figure 5.9 Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) de l'acridine orange en solution (10^{-4} M.l^{-1}) dans l'éthanol basique ; courbe a : luminescence totale ; courbe b : luminescence de longue durée de vie.

2) les spectres d'excitation de L_{II} et L_{III} identiques, prouvent que l'espèce responsable de ces deux émissions est unique. L_{II} et L_{III} sont toutes deux émises par la forme acide AOH^+ à l'état S_1 . Par ailleurs, l'absence de la bande L_I du spectre émission de AO en solution $10^{-5} M \cdot l^{-1}$, dans l'éthanol à 77 K confirme le résultat obtenu par spectroscopie d'absorption, pour cette même solution, à savoir la disparition de la bande A_{III} qui est rappelons-le, encore observée à température ambiante. Ceci confirme bien que la formation de AOH^+ est favorisée par l'abaissement de température ainsi que par la dilution.

L'augmentation de l'intensité relative de L_{III} et P_{II} observée en milieu acide pour les concentrations en soluté les plus fortes résulte d'une réabsorption de l'émission L_{II} . La densité optique dans la région spectrale de L_I n'est en effet pas négligeable pour des solutions d'acridine orange de concentration égale à $10^{-4} M \cdot l^{-1}$; de plus, nous avons vérifié que pour ce même domaine spectral de 500 nm, la densité optique augmente avec l'acidité de la solution en raison de la formation de molécules diprotonées AOH_2^{++} dont le spectre d'absorption obtenu est conforme à celui présenté par Zanker⁽⁷²⁾.

3) L_{IV} et P_{II} qui ont la même longueur d'onde d'émission et le même spectre d'excitation constituent une émission unique qui sera désormais notée P_{II} . Son spectre d'excitation identique au spectre d'absorption de AOH^+ permet d'identifier P_{II} comme étant l'émission de l'état triplet T_1 de la forme acide AOH^+ .

On peut noter que P_{II} de durée de vie de 2,1 s ($\pm 0,05$ s) en milieu éthanol neutre et acide, devient inférieure à 0,2 s en milieu basique.

4) P_I observée dans l'éthanol neutre et basique a une durée de vie de 1,4 s. environ, cette émission différée à un photon apparaît comme un phénomène spécifique des colorants sur lequel nous reviendrons plus loin.

A ce point de notre analyse nous avons donc identifié :

- la fluorescence (L_{II} et L_{III}) et la phosphorescence (P_{II}) de la forme acide AOH^+ .
- la fluorescence (L_I) de la forme neutre AO, mais aucune émission ne peut être attribuée à la phosphorescence de AO ; par contre nous avons caractérisé P_I dont le spectre d'excitation est différent des spectres d'absorption de AO et AOH^+ ; P_I sera discutée au paragraphe V. 4.

Nous avons vu au chapitre I. 1, que le couplage spin-orbite est faible pour les molécules dont la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de type $^1\pi\pi^*$. Il en résulte que ces composés sont fortement fluorescents, la probabilité de la transition intersystème $S_1 \rightsquigarrow T_1$ étant faible. Dans le cas des formes base et acide de l'acridine orange, le rapport des rendements de phosphorescence et de fluorescence serait inférieur à l'unité. La phosphorescence de AO n'aurait alors pas visible en raison de sa faible intensité et d'un recouvrement probable avec l'émission P_I ; l'émission de phosphorescence P_{II} de AOH^+ resterait, quant à elle, facilement observable en raison d'une position spectrale plus favorable.

Soulignons que dans l'éthanol basique (fig. 5.9), le spectre d'émission de l'acridine orange présente les bandes L_{II} , L_{III} et P_{II} caractéristiques de AOH^+ . Or, les spectres d'excitation effectués à des longueurs d'onde d'analyse correspondant à ces trois bandes (fig. 5.10) sont identiques au spectre d'absorption de la forme base AO qui est donc la seule espèce présente à l'état fondamental. Par conséquent, l'état S_1 de la forme AOH^+ ne peut être atteint que par un transfert de proton de la matrice d'éthanol vers la molécule de AO à l'état excité : il y a protonation de l'acridine orange à l'état S_1 .

V. 3. Discussion du mécanisme de protonation de l'acridine orange à l'état S_0 , S_1 et T_1 .

L'acridine orange est un composé suffisamment basique pour qu'il y ait protonation de la molécule à l'état fondamental dans l'éthanol liquide.

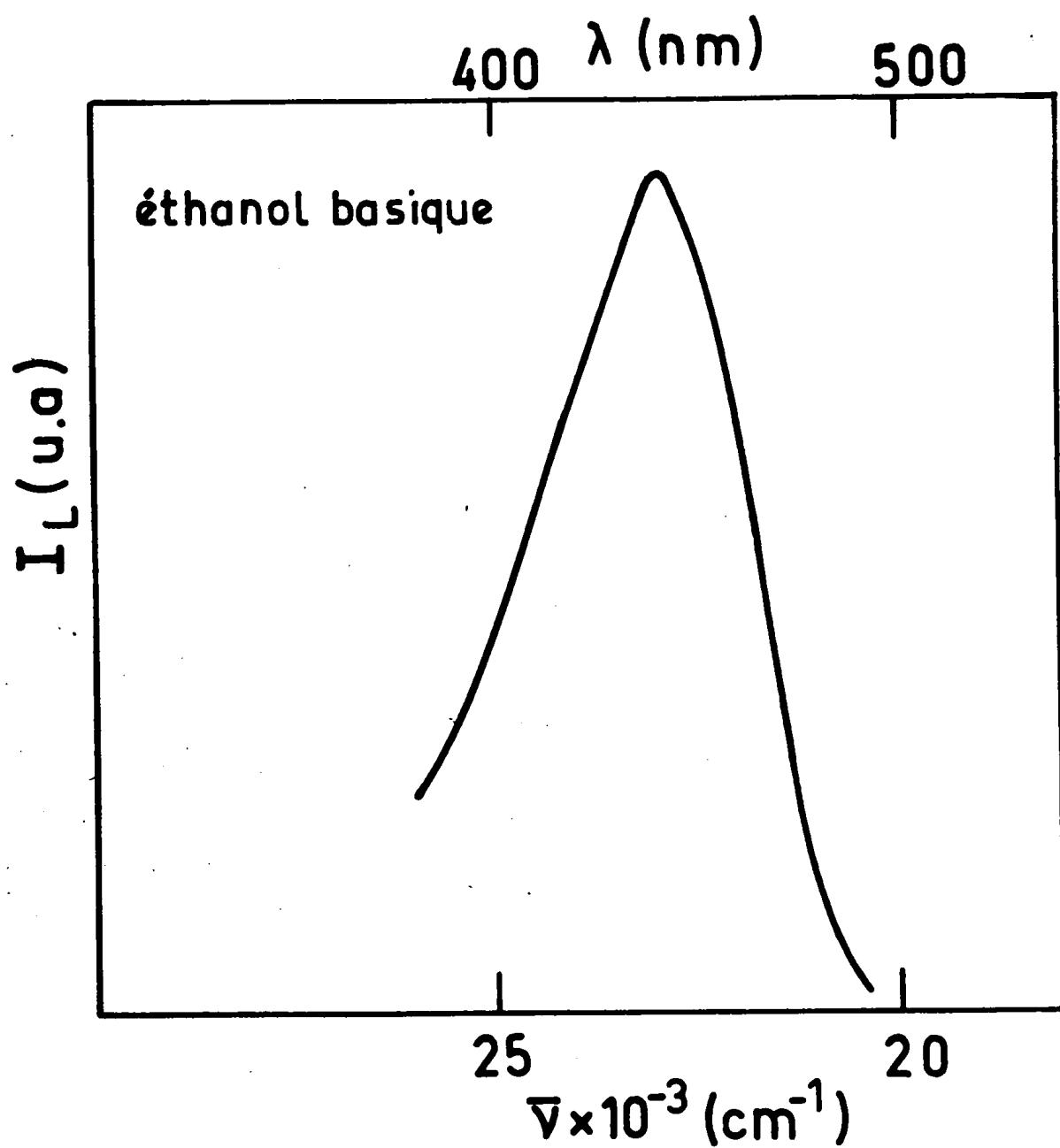


Figure 5.10 Spectres d'excitation corrigés des émissions L_I ($\lambda_a = 485$ nm), L_{II} ($\lambda_a = 505$ nm), et P_{II} ($\lambda_a = 610$ nm avec phosphoroscope) de l'acridine orange en solution (10^{-4} M. l $^{-1}$) dans l'éthanol basique.

D'après le spectre d'absorption de AO en solution, 10^{-4} M.l^{-1} , dans l'éthanol à température ambiante (figure 5.4.), le calcul ^x du rapport des concentrations en forme protonée et base, $[\text{AOH}^+] / [\text{AO}]$ est de 1,1 ; ce rapport devient voisin de 9 pour une concentration de 10^{-5} M.l^{-1} . Des valeurs du même ordre de grandeur sont obtenues en calculant les concentrations relatives des deux formes d'après la valeur du pK_a de l'acridine orange à l'état S_0 pour un équilibre protolytique en solution aqueuse. Une comparaison plus quantitative est discutable en raison de la différence des solvants.

Selon Been et Coll. ⁽¹¹⁶⁾, le transfert de proton d'un solvant acide AH vers un soluté B qui conduit à la formation de BH^+ se fait en trois étapes : une première étape de diffusion moléculaire avec formation d'un complexe par liaison hydrogène AH... B précède le transfert de proton proprement dit, qui implique essentiellement une réorientation de la cage solvant autour de la molécule B ; la troisième étape conduit par diffusion à la formation des espèces BH^+ et A^- . Ce mécanisme reste valable si B est à l'état S_1 , la réaction se trouvant accélérée ou ralentie selon la variation d'acidité du soluté. Dans le cas de l'acridine orange dont la basicité augmente à l'état excité, la formation de AOH^+ à l'état S_1 est favorisée.

Contrairement aux cas des amines aromatiques étudiées aux Chapitres III et IV, la basse température n'est pas nécessaire à l'observation de la protonation de la molécule d'acridine orange dans l'éthanol. Cependant, nous avons vu que la formation de AOH^+ est favorisée en solution vitreuse. Ce résultat est en accord avec les observations de Ferguson et Mau ⁽⁶¹⁾. L'augmentation de basicité des molécules lorsque la température de la solution diminue est un phénomène connu en phase liquide. On ne peut cependant parler de déplacement d'équilibre acido-basique en milieu vitreux. Comme pour la TMPD, le renforcement de la liaison hydrogène AO---éthanol à 77 K pourrait expliquer l'augmentation

^x d'après les coefficients d'extinction mesurés par Zanker ⁽⁷²⁾ en solution aqueuse ; le parcours optique est de 0,3 cm.

de la concentration de la forme protonée relativement à la forme neutre. Par contre, l'effet de l'excitation sur la concentration relative de ces deux formes est différent. En effet, la basicité de la molécule d'acridine orange augmente à l'état S_1 ; en reprenant pour la liaison hydrogène le modèle du double puits déjà décrit (III. A), l'excitation se traduit par une augmentation de la profondeur du puits localisé au voisinage de l'azote intracyclique de la molécule AO, qui favorise la formation de AOH^+ (S_1). Un mécanisme analogue a été proposé par Moonmaw et Coll. ⁽⁶⁵⁾ pour la protonation de la quinoline en solution dans l'éthanol à 77 K, composé dont la basicité augmente à l'état S_1 .

La durée de vie de phosphorescence de la forme AOH^+ , issue de la réaction de protonation sous excitation, (solutions basiques), très courte devant celle de la molécule excitée directement, (solutions neutres ou acides), suggère l'existence d'une compétition entre la désactivation radiative AOH^+ (T_1) $\longrightarrow \text{AOH}^+$ (S_0) et un processus de désactivation non radiatif. Selon A. Kellmann ⁽⁶⁹⁾, le pK_a de l'état T_1 de l'acridine orange diffère peu de celui de l'état fondamental pK_a (T_1) = 10,2. Par ailleurs, Rayez ⁽⁵⁰⁾ calcule pour la proflavine une valeur de pK_a (T_1) inférieure à celle du pK_a de l'état S_0 . La diminution de basicité de la molécule à l'état T_1 , relativement à celle de la molécule dans l'état S_1 , peut donc entraîner une modification de la configuration du double puits proposée ci-dessus qui favoriserait le retour du proton vers le solvant. Si Moonmaw et Coll. ⁽⁶⁵⁾ n'émettent aucune hypothèse concernant l'état triplet lui-même, ils supposent néanmoins le retour des protons de la molécule soluté à l'état S_0 vers la molécule solvant. L'existence de deux réactions de transfert de proton successives est démontrée par Matsuyama et Baba ⁽¹¹⁵⁾ dans le cas de couples α -naphtol-accepteur à 77 K, pour lesquels une réaction de déprotonation du α -naphtol à l'état S_1 est suivie d'un retour du proton vers le soluté à l'état triplet.

Dans l'éthanol rigide, neutre ou basique, les divers processus de désactivation radiative et non radiative de la forme neutre AO à l'état S_1

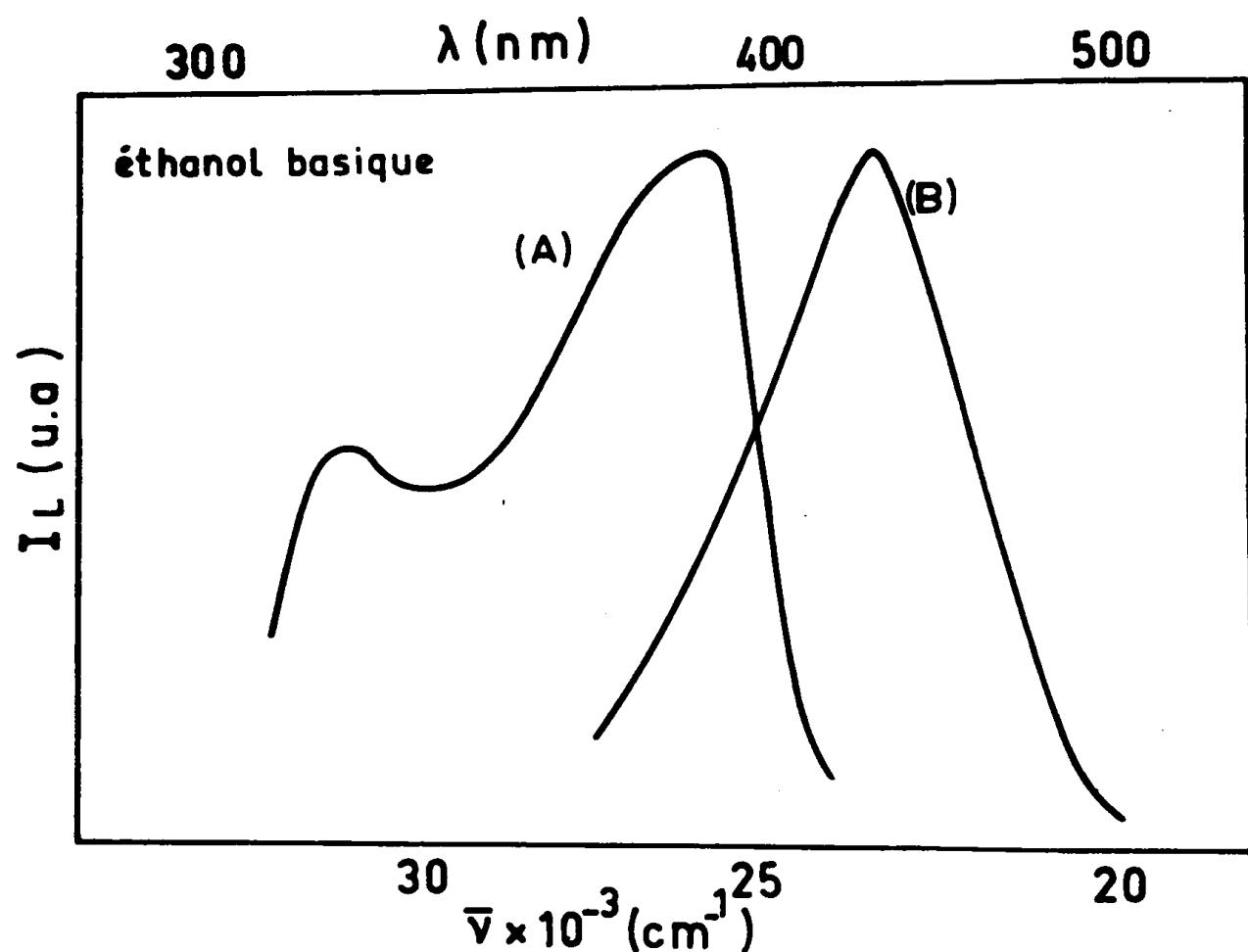
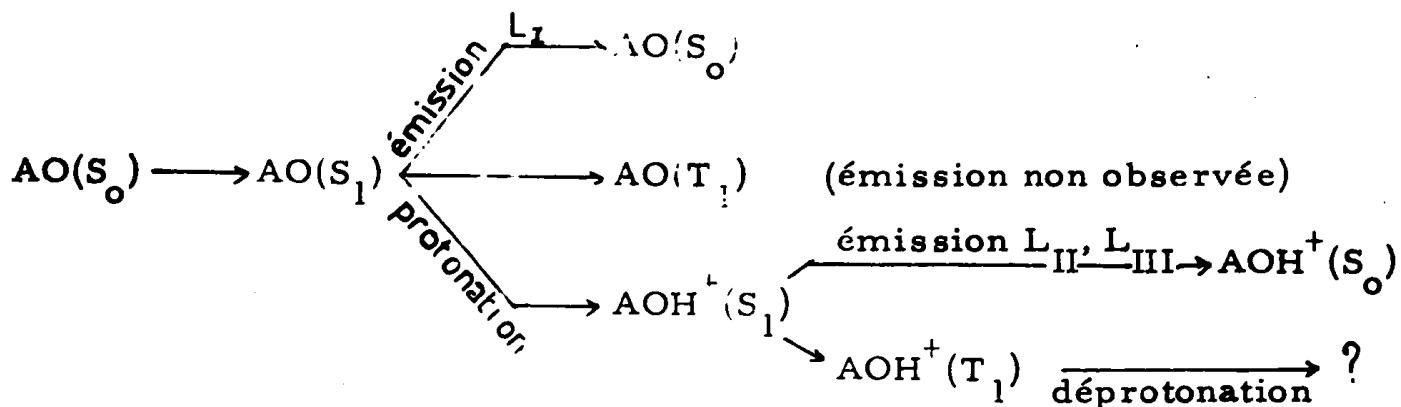
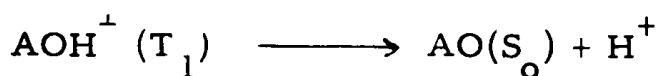


Figure 5.11 Spectres d'excitation corrigés des émissions P_I (courbe A : $\lambda_a = 520 \text{ nm}$) et L_I (courbe B : $\lambda_a = 485 \text{ nm}$) de l'acridine orange en solution $10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$ dans l'éthanol basique.

peuvent être résumés ainsi :



La réaction de déprotonation de $\text{AOH}^+(T_1)$, pour donner $\text{AO}(T_1)$, n'est possible que si cet état énergétiquement plus élevé que $\text{AO}(T_1)$. Dans le cas contraire, l'existence d'un mécanisme non radiatif tel que la dissociation



doit alors être postulée. Cependant, l'absence de phosphorescence de AO, quelles que soient les conditions expérimentales, ne nous permet pas de distinguer entre les deux hypothèses.

V. 4. Contribution à l'étude des phénomènes de luminescence différée des colorants : luminescence de l'acridine orange en solution dans l'éthanol à 77 K pour des excitations à 390 et 320 nm.

L'étude de la luminescence de AO en matrice d'éthanol rigide excitée dans la bande $S_1 \leftarrow S_0$ d'absorption a révélé l'existence d'une émission de longue durée de vie, notée P_I dont les caractéristiques ont été décrites en paragraphe V. 2. 2. Son spectre d'excitation, obtenu en milieu basique, est présenté sur la figure 5. 11. courbe A ; à titre de comparaison nous avons porté le spectre d'excitation de la fluorescence de AO (courbe B). Cette émission P_I a donc été plus particulièrement étudiée à 390 et 325 nm longueurs d'onde correspondant aux deux maximums du spectre d'excitation.

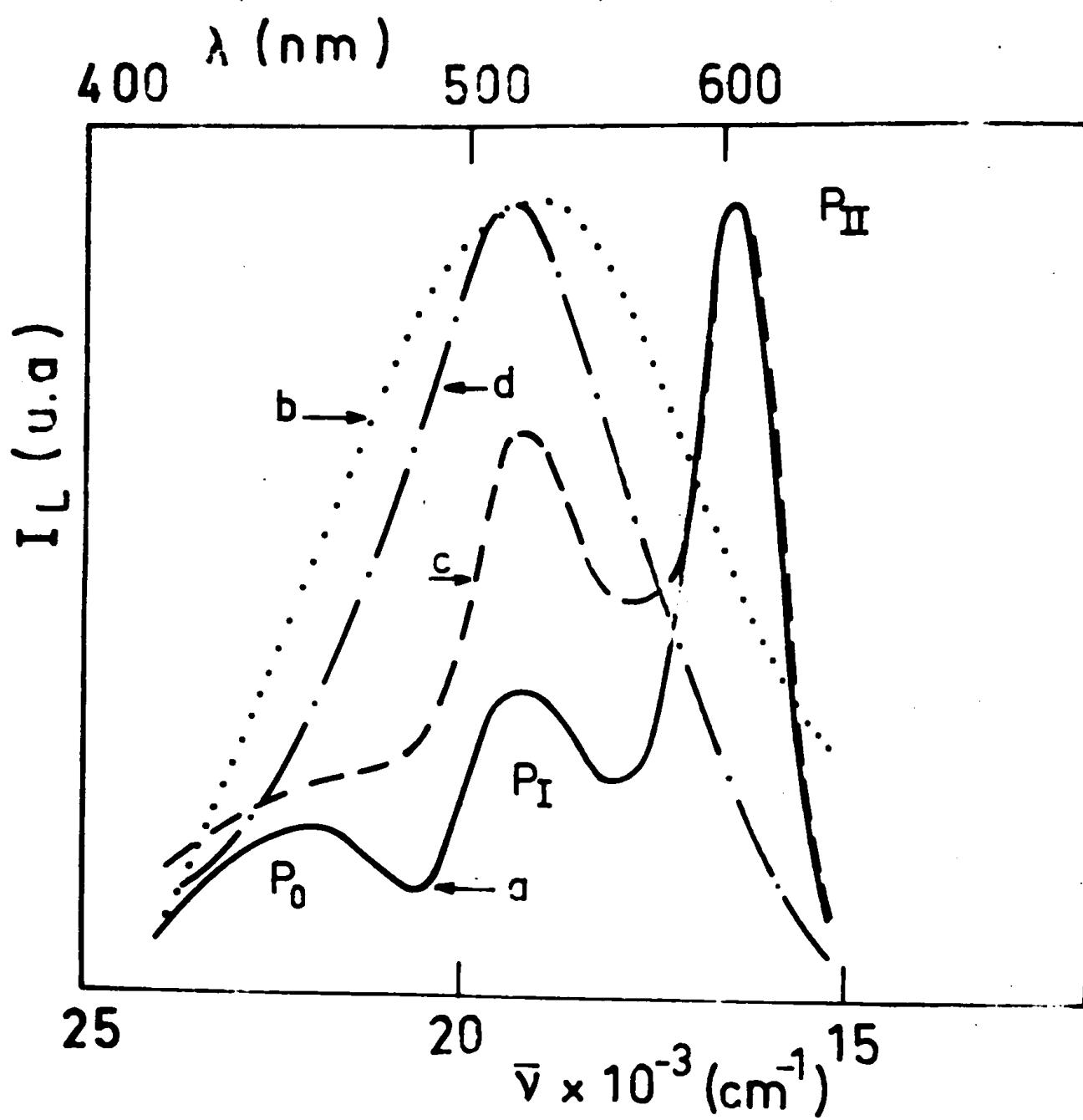


Figure 5.12 Spectres d'émission de longue durée de vie ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$) de l'acridine orange en solution dans :
 (a) éthanol, $[\text{AO}] = 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$; (b) éthanol, $[\text{AO}] = 10^{-6} \text{ M. l}^{-1}$;
 (c) éthanolacide, $[\text{AO}] = 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$, (d) éthanol basique ,
 $[\text{AO}] = 10^{-4} \text{ M. l}^{-1}$

L'observation de la luminescence de longue durée de vie de l'acridine orange dans ce domaine d'excitation est particulièrement difficile avec l'appareillage dont nous disposons, en raison de la faible intensité de ce phénomène qui ne représente que 1% de l'émission totale. La sensibilité spectrale du photomultiplicateur diminue fortement dans la région de l'émission P_I et nous avons dû utiliser des fentes d'excitation et d'analyse très larges : à titre d'exemple, la bande passante est de 40 nm environ pour les spectres présentés sur la figure 5.11.

1) Emission de longue durée de vie de AO excitée à 390 nm

Le spectre d'émission de longue durée de vie de AO en solution dans l'éthanol à 77 K ($[AO] = 10^{-4} \text{ M.l}^{-1}$) excitée à 31200 cm^{-1} (320 nm) est présenté sur la figure 5.12, courbe (a) ; outre les émissions P_I et P_{II} , on observe une émission P_o dont le maximum se situe vers 22700 cm^{-1} (440 nm). Bien que P_o soit peu intense, nous avons pu vérifier que cette émission comme P_I est issue d'un processus monophotonique et que son spectre d'excitation présente deux maximums vers 320 nm et 390 nm.

Nous avons étudié l'effet de concentration, d'acidité et de basicité de la solution sur les émissions P_o et P_I :

a) le spectre d'émission d'une solution d'éthanol de concentration 10^{-6} M.l^{-1} montre une bande très large (5.12 courbe b) allant de 420 à 600 nm environ présentant un maximum vers 500 nm.

b) ainsi que nous l'avons souligné, P_I n'est pas observée pour des excitations à 390 nm (25800 cm^{-1}) en milieu éthanol acide. Par contre, pour des excitations à 320 nm (31200 cm^{-1}), le spectre d'émission de longue durée de vie présente deux bandes P_o et P_I résolues (courbe c). De plus l'intensité relative des émissions P_I/P_{II} est plus élevée que dans l'éthanol neutre. Le spectre d'excitation de P_o et P_I n'a pu être obtenu en raison de la faible intensité de ces émissions ; toutefois, le seuil d'observation de ces deux émissions est situé à une longueur d'onde inférieure à 390 nm.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, l'exploitation simultanée des spectres d'absorption et d'émission est apparue comme une méthode efficace pour interpréter, à partir de données macroscopiques, les processus d'interaction, à l'échelle moléculaire, entre une molécule soluté et les molécules environnantes. Outre un grand nombre de résultats cohérents sur les propriétés spectrales des amines aromatiques et de l'acridine orange en milieu rigide, nous avons pu distinguer différents types d'interaction ainsi que leurs conséquences sur la luminescence des molécules impliquées.

Les effets de solvant sur l'absorption et la luminescence de la TMPD illustrent bien la différence existant entre interaction de type dipolaire et interaction par liaison hydrogène. Nous avons plus particulièrement étudié les interactions par liaison hydrogène en milieu rigide, et les résultats acquis permettent de tirer les conclusions suivantes :

- nous observons la formation d'un complexe par liaison hydrogène pour les amines aromatiques en solution dans un solvant hydroxylé tel que l'éthanol. Le couplage spin-orbite de la molécule est alors plus faible que celui du soluté en solvant non polaire, variation interprétée par l'augmentation de planéité de la molécule impliquée dans le complexe.

- il y a association soluté-soluté par liaison hydrogène en milieu non polaire pour des molécules susceptibles d'être donneur d'hydrogène, qui entraîne, relativement la valeur mesurée en solvant hydroxylé, une diminution du rendement quantique relatif de phosphorescence et de fluorescence $\frac{P}{F}$ qui apparaît comme une propriété spécifique de ce type d'interaction.

- pour des composés tels que les amines aromatiques peu basiques et qui n'existent à température ambiante que sous la forme base dans un solvant faiblement donneur de proton comme l'éthanol, la contraction du

solvant lors de l'abaissement de température rend possible la protonation de la molécule. L'existence d'une liaison hydrogène soluté-solvant en milieu liquide apparaît comme une condition préalable à la protonation en milieu rigide, réaction qui se ferait par effet tunnel. Dans le cas de l'acridine orange, composé beaucoup plus basique, pour lequel il y a déjà en phase liquide équilibre entre la forme base et la forme acide conjugué de la molécule, la forme acide est favorisée à 77 K.

- des réactions de transfert de proton sous excitation ont été mises en évidence ; elles sont liées à la variation d'acidité du soluté à l'état excité. Ainsi, pour une molécule soluté telle que l'acridine orange dont la basicité augmente à l'état S_1 l'excitation entraîne un transfert de proton du solvant vers le soluté excité. Par contre, pour des molécules telles que les amines aromatiques A dont l'acidité augmente à l'état S_1 il y a transfert de proton de la forme AH^+ à l'état S_1 vers le solvant. Cette réaction de déprotonation permet d'atteindre des propriétés spectrales particulières qui seraient spécifiques de la molécule soluté dans un environnement polaire relaxé, ce qui n'est pas possible par une excitation directe de la molécule en raison du ralentissement des mouvements moléculaires en milieu vitreux.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. S. BAYLISS
J. Chem. Phys. 18, 292, (1950)
2. N. S. BAYLISS, E. G. Mc RAE
J. Phys. Chem. 58, 1002 (1954)
3. Y. OOSHIKA
J. Phys. Soc, Jap. 9, 594 (1954)
4. H. C. LONGUET-HIGGINS, J. A. POPLE
J. Chem. Phys. 27, 192 (1957)
5. E. G. Mc RAE
J. Phys. Chem. 61, 562 (1957)
6. S. BASU
Adv. Quant. Chem. 1, 145 (1964)
7. G. J. BREALEY, M. KASHA
J. Am. Chem. Soc. 77, 4462 (1955)
8. G. C. PIMENTEL
J. Am. Chem. Soc. 79, 3323 (1957)
9. V. T. H. FÖRSTER
Z. Electrochem. 54, 42 (1950) ; 54, 531 (1950)
10. A. WELLER
Z. Electrochem. 56, 662 (1952)
11. E. CLEMENTI, J. MEHL, W. Won NIESSEN
J. Chem. Phys. 54, 508 (1971)
12. P. A. KOLLMANN, L. C. ALLEN
Chem. Rev. 72, 283 (1972)
13. L. C. ALLEN
J. Am. Chem. Soc. 97, 6921 (1975)
14. M. KASHA
Disc. Farad. Soc., 9, 14 (1950)
15. M. KASHA
Light and Life Mc. Elroy. and glass ed., Baltimore (1961) p. 31
16. M. KASHA, H. R. RAWLS
Photochem. Photobiol. ?, 561 (1968)

17. E. CLEMENTI, M. KASHA
J. Mol. Spectroscopy 2, 297 (1958)
18. a) J. E. ADAMS, W. W. MANTULIN, J. R. HUBER
J. Am. Chem. Soc. 95, 5477 (1973)
- b) J. R. HUBER, J. E. ADAMS
Ber. Buns. Gesell. Phys. Chem. 76, 217 (1974)
19. S. HOTCHANDANI, A. C. TESTA
J. Chem. Phys. 59, 596 (1972)
20. J. C. D. BRAND, D. R. WILLIAMS, T. J. COOK
J. Mol. Spect. 20, 359 (1966)
21. K. KIMURA, H. TSUBOMURA, S. NAGAKURA
Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1336 (1964)
22. V. L. ERMOLAEV
Opt. and Spect. 11, 266 (1961)
23. E. C. LIM, S. K. CHAKRABARTI
J. Chem. Phys. 47, 4726 (1967)
24. A. H. KALENTAR, A. C. ALBRECHT
Ber der Bunsen. 68, 361 (1964)
25. E. LIPPERT
Z. Elektrochem. 61, 962 (1957)
26. L. ONSAGER
J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
27. L. SALEM
Molecular orbital theory of conjugated systems
W.A. Benjamin, New York (1966)
28. J. R. LOMBARDI
J. Chem. Phys. 50, 3781 (1969)
29. N. MATAGA, Y. KAIFU, M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap. 29, 115 (1956) ; 29, 465 (1956)
30. S. NAGAKURA, H. BABA
J. Am. Chem. Soc. 74, 5693 (1952)
31. A. BIEBER, J. J. ANDRE
Chem. Phys. 5, 166 (1974)

32. A. L. Mc CLELLAN
Tables of Experimental dipole moments
Ed. W. H. FREEMAN and Company (1963)
33. N. MATAGA
Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 654 (1963)
34. a) N. D. SOKOLOV
Ann. Chim. Vol. 10, 497-515 (1965)
b) E. A. PSHENICHNOV, N. D. SOKOLOV
Int. J. Quantum Chem. 1, 855 (1967)
35. S. BRATOZ
Adv. Quantum Chem. 3, 209 (1967)
36. M. ITO, K. INUZUKA, S. IMANISHI
J. Am. Chem. Soc. 82, 1317 (1960)
37. H. BABA, S. SUZUKI
J. Chem. Phys. 35, 1118 (1961)
38. H. BABA, L. GOODMAN, P. C. VALENTI
J. Am. Chem. Soc. 88, 5410 (1966)
39. P. MEALLIER, A. BERTHELON, B. POUYET
Can. J. Chem. 53, 1461 (1975)
40. B. DELLINGER, M. KASHA
Chem. Phys. Lett. 38, 9 (1976)
41. N. MATAGA, Y. KAIFU, M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap. 29, 373 (1956)
42. N. MATAGA, S. TSUNO
Bull. Chem. Soc. Jap. 30, 368 (1957) ; 30, 711 (1957)
43. M. NAKAMIZO
Spectrochim. Acta 22, 2039 (1966)
44. V. L. ERMOLAEV, I. P. KOTLYAR
Opt. and Spect. 9, 183 (1960)
45. G. JACKSON, G. PORTER
Proc. Roy. Soc. 260 A, 13 (1961)
46. H. H. JAFFE, H. LLOYD JONES
J. Org. Chem. 30, 964 (1965)

- 121
47. S. G. SCHULMANN, A. C. COPOMACCCHI
Spectrochim. Acta 28 A, 1 (1972)
 48. K. ROTKIEWICZ, Z. R. GRABOWSKI
Trans. Faraday Soc. 65, 3263 (1969)
 49. J. FAURE, J. JOUSSOT DUBIEN
J. Chim. Phys. 63, 621 (1961)
 50. J. C. RAYEZ
Thèse de Doctorat d'Etat - Bordeaux (1974)
 51. K. KIMURA, H. TSUBOMURA
Mol. Phys. 11, 349 (1966)
 52. V. G. KRISHNA, L. GOODMAN
a) *J. Chem. Phys.* 33, 381 (1960)
b) *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2042 (1961)
 53. E. VAN DER DONCKT
Progress in Reaction Kinetics Vol. 5. Ed. G. PORTER - Pergamon Press (1970) p. 273
 54. S. BABIAK, A. C. TESTA
J. Phys. Chem. 80, 17 (1976)
 55. T. BULLOT, D. CECCALDI
Chem. Phys. Lett. 6, 605 (1970); 9, 551 (1971)
 56. A. BERNAS, T. B. TRUONG
Photochem. Photobiol. 15, 311 (1972)
 57. Ch.P. SMYTH
Physics and Chemistry of the Organic Solid State - Vol. 1 p. 697
Interscience Publishers (1963)
 58. I. KEVAN
Adv. in Radiat. Chem. Vol. 4 p. 181
 59. H. BABA
J. Chem. Phys. 49, 1763 (1968)
 60. G. FAVARO
Chem. Phys. Lett. 31, 87 (1975)
 61. J. FERGUSON, A. W. H. MAU
Chem. Phys. Lett. 17, 543 (1972)
 62. A. N. TERENIN
Nature 159, 881 (1947)

63. A. N. TERENIN, A. V. SHABLYA, G. I. LASHKOV, H. B. DEMIDOV
Proc. Int. Conf. of Lum. (1966) p. 137-148
64. A. V. SHABLYA
Elementary Photoprocesses in Molecules
Ed. B. S. Neporent (1968) p. 145
65. W. R. MOOMAW, M. F. ANTON
J. Phys. Chem. 80, 2243 (1976)
66. K. C. INGHAM M. A. EL BAYOUMI
J. Am. Chem. Soc. 96, 1674 (1974)
67. H. J. HAINK, J. R. HUBER
Chem. Phys. Lett. 44, 117 (1976)
68. A. ALBERT
The acridine 2^{ème} ed. Edward Arnold Lond. (1966)
69. A. KELLMANN
Commun. Pers.
70. D. D. PERRIN
I. U. P. A. C. Dissociation Constants of Organic bases in aqueous
solutions. London - Butterworths
71. Handbook of Chemistry and Physics 55th Edition 1974-75
72. V. ZANKER
Z. Phys. Chem. Leipzig 199, 225 (1952)
73. a) C. DUBROCA
Chem. Phys. Lett. 15, 207 (1972)
b) C. DUBROCA, P. LOZANO
Chem. Phys. Lett. 24, 49 (1974)
c) C. CAZEAU-DUBROCA
Thèse d'Etat, Bordeaux (1976)
74. I. B. BERLMAN
Handbook of fluorescence spectra of aromatic
molecules 2nd Ed. Acad. Press. (1971)
75. A. ALCHALAL, M. OTTOLENGHI
Chem. Phys. Lett. 17, 117 (1971)
76. J. T. RICHARDS, J. K. THOMAS
Trans. Faraday Soc. 66, 621 (1970)
77. H. J. MONKHORST, J. KOMMAN DE UR
J. Chem. Phys. 47, 391 (1967)

78. C. SELISKAR, O. KALIL, S. Mc. GLYNN
Lum. of polar aromatic molecules in excited State
E. C. LIM. Acad. Press (1974) p. 231
79. M. SHANSHAL
Théo. Chim. Acta 21, 149 (1971)
80. M. B. LEDGER, P. SUPPAN
Spectrochim. Acta 23 A, 641 (1967)
81. B. SINGH, J. K. VIJ
Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 1824 (1976)
82. T. J. ROWLAND
J. Chem. Phys. 63, 608 (1975)
83. J. H. BAXENDALE
Chem. Phys. Lett. 41, 440 (1976)
84. T. S. S. MURTY
Can. J. Chem. 48, 184 (1970)
85. J. MIDWINTER, P. SUPPAN
Spectrochim. Acta 25, 953 (1969)
86. F. KIEFFER, M. MAGAT
Actions Chimiques et Biologiques des radiations. Coll. Haïssinsky
14^{ème} série p. 135 - Ed. Masson (1970).
87. A. BERNAS, M. GAUTHIER, D. GRAND
J. Phys. Chem. 76, 2236 (1972)
88. Y. NAKATO, N. YAMAMOTO, H. TSUBOMURA
Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 2603 (1966)
89. D. GRAND
Thèse de Doctorat d'Etat - Orsay (1976)
90. P. BALLINGER, F. A. LONG
J. Am. Chem. Soc. 82, 795 (1960)
91. J. STEIGMANN, W. CRONKRIGHT
J. Am. Chem. Soc. 92, 6729 (1970)
92. J. W. SIDMAN
Chem. Rev. 58, 689 (1968); J. Mol. Spect. 2, 333 (1958)

93. W. C. GALLEY, R. M. PURKEY
Proc. Mat. Acad. Sci. 67, 116 (1970)
94. L. A. BYKOVSKAYA, R. I. PERSONOV, B. M. KARLAMOV
Chem. Phys. Lett. 27, 80 (1974)
95. G. BRIERE, F. GASPARD
J. Chim. Phys. 64, 1071 (1967)
96. D. D. PERRIN
Aust. J. Chem. 17, 484 (1964)
97. K. KIKUCHI, H. WATARAI, M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 749 (1973)
98. N. MATAGA, Y. KAIFU
Mol. Phys. 7, 137 (1964)
99. A. EL BAYOUMI, J. P. DALLE, M. F. O'DWYER
J. of Lum. 1, 2, 716 (1970)
100. H. MOECKEL, J. YUEN, L. KEVAN
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 7, 251 (1975)
101. J. JOUSSOT-DUBIEN, R. LESCLAUX
J. Chim. Phys. 61, 1631 (1964)
102. K. D. CADOGAN, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 43, 2550 (1965)
103. K. D. CADOGAN, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 51, 2710 (1969)
104. G. E. JOHNSON, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 44, 3179 (1966)
105. R. S. DAVIDSON, M. SANTHANAM
J. Chem. Soc. (B), 1151 (1971)
106. A. L. SKLAR
J. Chem. Phys. 7, 984 (1939)
107. J. DEL BENE, H. H. JAFFE
J. Chem. Phys. 49, 1221 (1968)
108. G. DUROCHER, S. LEACH
J. Chim. Phys. 66, 628 (1969)

78. C. SELISKAR, O. KALIL, S. Mc. GLYNN
Lum. of polar aromatic molecules in excited State
E. C. LIM. Acad. Press (1974) p. 231
79. M. SHANSHAL
Théo. Chim. Acta 21, 149 (1971)
80. M. B. LEDGER, P. SUPPAN
Spectrochim. Acta 23 A, 641 (1967)
81. B. SINGH, J. K. VIJ
Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 1824 (1976)
82. T. J. ROWLAND
J. Chem. Phys. 63, 608 (1975)
83. J. H. BAXENDALE
Chem. Phys. Lett. 41, 440 (1976)
84. T. S. S. MURTY
Can. J. Chem. 48, 184 (1970)
85. J. MIDWINTER, P. SUPPAN
Spectrochim. Acta 25, 953 (1969)
86. F. KIEFFER, M. MAGAT
Actions Chimiques et Biologiques des radiations. Coll. Haïssinsky
14^{ème} série p. 135 - Ed. Masson (1970).
87. A. BERNAS, M. GAUTHIER, D. GRAND
J. Phys. Chem. 76, 2236 (1972)
88. Y. NAKATO, N. YAMAMOTO, H. TSUBOMURA
Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 2603 (1966)
89. D. GRAND
Thèse de Doctorat d'Etat - Orsay (1976)
90. P. BALLINGER, F. A. LONG
J. Am. Chem. Soc. 82, 795 (1960)
91. J. STEIGMANN, W. CRONKRIGHT
J. Am. Chem. Soc. 92, 6729 (1970)
92. J. W. SIDMAN
Chem. Rev. 58, 689 (1968) ; J. Mol. Spect. 2, 333 (1958)

93. W. C. GALLEY, R. M. PURKEY
Proc. Mat. Acad. Sci. 67, 116 (1970)
94. L. A. BYKOVSKAYA, R. I. PERSONOV, B. M. KARLAMOV
Chem. Phys. Lett. 27, 80 (1974)
95. G. BRIERE, F. GASPARD
J. Chim. Phys. 64, 1071 (1967)
96. D. D. PERRIN
Aust. J. Chem. 17, 484 (1964)
97. K. KIKUCHI, H. WATARAI, M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 749 (1973)
98. N. MATAGA, Y. KAIFU
Mol. Phys. 7, 137 (1964)
99. A. EL BAYOUMI, J. P. DALLE, M. F. O'DWYER
J. of Lum. 1, 2, 716 (1970)
100. H. MOECKEL, J. YUEN, L. KEVAN
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 7, 251 (1975)
101. J. JOUSSOT-DUBIEN, R. LESCLAUX
J. Chim. Phys. 61, 1631 (1964)
102. K. D. CADOGAN, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 43, 2550 (1965)
103. K. D. CADOGAN, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 51, 2710 (1969)
104. G. E. JOHNSON, A. C. ALBRECHT
J. Chem. Phys. 44, 3179 (1966)
105. R. S. DAVIDSON, M. SANTHANAM
J. Chem. Soc. (B), 1151 (1971)
106. A. L. SKLAR
J. Chem. Phys. 7, 984 (1939)
107. J. DEL BENE, H. H. JAFFE
J. Chem. Phys. 49, 1221 (1968)
108. G. DUROCHER, S. LEACH
J. Chim. Phys. 66, 628 (1969)

109. M. KASHA, H. R. RAWLS, M. A. EL BAYOUMI
8th European Congress on molecular Spectroscopy Copenhagen (1965)p 371
110. M. D. LUMB, C. LLOYD BRAGA, L. C. PEREIRA
Trans. Far. Soc. 65, 1992 (1969)
111. E. G. Mc RAE, M. KASHA
J. Chem. Phys. 28, 721 (1958)
112. N. MATAGA
Bull. Chem. Soc. Jap. 30, 375 (1957)
113. A. OLSZOWSKI, Z Ruziewicz
Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1883 (1964)
114. T. KOMIYAMA, Y MORI
Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 864 (1976)
115. A. MATSUYAMA, H. BABA
Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1162 (1971)
116. H. BEENS, K.H. GRELLMANN, M. GURR, A.H. WELLER
Disc. Farad. Soc. 39, 183 (1965)
117. M. EWALD
Thèse de 3^{ème} cycle - Paris (1969)
118. E. C. LIM, G. W. SWENSON
J. Chem. Phys. 36, 118 (1962)
119. E. C. LIM, C. P. LAZZARA, M. Y. YANG, G. W. SWENSON
J. Chem. Phys. 43, 970 (1965)
120. M. EWALD, G. DUROCHER
Chem. Phys. Lett. 8, 479 (1971)
121. a) J. N. DEMAS, G. A. CROSBY
J. Phys. Chem. 75, 991 (1971)
b) C. A. PARKER
Photoluminescence of Solutions - Elsevier Publishing Company (1968)
122. M. E. LONG, Y. H. LI, E. C. LIM
Mol. Photochem. 3, 221 (1971)