

N° d'ordre : 589

50 376
1 983
71

50376
1983
71

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

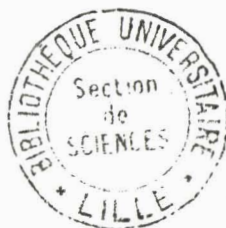
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain POLLET

**QUELQUES ASPECTS DE L'INHIBITION DE LA
FLUORESCENCE D'AROMATIQUES
PAR LES AMINES ALIPHATIQUES**



Soutenu le 29 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	R.S.	DAVIDSON	Président
		H.	BOUAS-LAURENT	
		A.	LABLACHE-COMBIER	Rapporteurs
		J.P.	FOUASSIER	
		J.	MESSELYN	Examineurs

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A ma famille,
A mes amis.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Physique sous la direction de Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur R.S. DAVIDSON, Professeur à l'Université de Londres, qui m'a fait le grand honneur de présider le Jury de cette thèse et à Monsieur H. BOUAS-LAURENT, Professeur à l'Université de Bordeaux, qui ont accepté de juger ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur J.P. FOUASSIER Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et à Monsieur J. MESSELYN, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que mes collègues de Laboratoire et de l'Université soient remerciés de leur collaboration.

Mes remerciements sont également adressés à Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

QUELQUES ASPECTS DE L'INHIBITION
DE LA FLUORESCENCE D'AROMATIQUES PAR DES AMINES ALIPHATIQUES

--0000000--0000000--

TABLE DES MATIERES

--0000000--

PAGE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : "INHIBITION DE FLUORESCENCE ET EXCIPLEXE : PRESENTATION GENERALE"

I. LES MECANISMES D'INHIBITION DE FLUORESCENCE.....	3
1.1. Inhibition par des espèces paramagnétiques.....	3
1.2. Inhibition par effet d'atome lourd.....	4
1.3. Inhibition par transfert d'énergie.....	4
1.4. Inhibition par effet de concentration ou autoinhibition	7
1.5. Inhibition par transfert de charge.....	8
II. QUELQUES CARACTERISTIQUES DE L'EXCIPLEXE.....	10
2.1. Son caractère de transfert de charge.....	10
2.2. La formation de l'exciplexe.....	14
2.3. Les processus de désactivation de l'exciplexe.....	19
III. LES INHIBITIONS DE FLUORESCENCE PAR LES AMINES.....	22
3.1. Efficacité de l'inhibition.....	23
3.2. Stabilité des exciplexes formés.....	24
3.3. Inhibitions sans mise en évidence d'exciplexes fluorescents.....	25
BIBLIOGRAPHIE.....	27

.../...

.../...

CHAPITRE II : "ETUDE DE LA FLUORESCENCE DES BENZO[b]THIOPHENES"

I. PHOTOREACTIVITE DE LA SERIE DES BENZO[b]THIOPHENES.....	31
II. PRESENTATION GENERALE DES SINGULETS FLUORESCENTS.....	34
III. CAS PARTICULIER DE L' α .NAPHTYL 3 BENZO[b]THIOPHENE (VII).....	36
3.1. Analogie avec l'état singulet du bianthryle 9-9'.....	36
3.2. Exploitations des mesures d'effet bathochrome.....	38
3.3. Effet bathochrome et fluorescence double.....	41
3.4. Pourquoi, seul VII présente-t-il un effet T.I.C.T. ?.....	45
BIBLIOGRAPHIE.....	51
IV. ANNEXES.....	53
. Spectres d'absorption et de fluorescence des composés I à IX	
. Spectres d'émission de VII dans le méthylcyclohexane à 298K et à 77K	

CHAPITRE III : "LES AMINES ALIPHATIQUES : STERICITE ET EFFICACITE D'INHIBITION DE FLUORESCENCE"

I. ETUDE DES EXCIPLEXES FLUORESCENTS.....	55
1.1. Energie de l'exciplexe et structure de l'amine tertiaire.....	55
1.2. Effet stérique et stabilité de l'exciplexe.....	57
1.3. Les exciplexes benzo[b]thiophène/amine tertiaire.....	60
II. INHIBITION DE LA FLUORESCENCE PAR TRANSFERT D'ELECTRON.....	61
2.1. Présentation des résultats. Importance du transfert d'électron	63
2.2. Evaluation de la contribution stérique.....	69
BIBLIOGRAPHIE.....	79
III. ANNEXES.....	81
. Evaluation du potentiel de réduction des benzo[b]thiophènes	
. Représentation des corrélations de $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM}))$ avec IP et IP'	
. Résultats des calculs H.M.O.	
. Code des amines aliphatiques utilisées	

.../...

.../...

CHAPITRE IV : "LE ROLE DU SOLVANT"

I. LA POLARITE DU SOLVANT, UNE NOTION AMBIGUE.....	83
1.1. Problèmes liés à la solvataion.....	83
1.2. Solvataion d'états excités.....	85
1.3. Paramètres de polarité de solvant.....	86
II. EFFICACITE D'INHIBITION PAR LES AMINES ALIPHATIQUES ET POLARITE DE SOLVANT.....	88
2.1. Inhibition de fluorescence par les amines tertiaires.....	88
2.2. Inhibition par les amines secondaires.....	91
III. EXCIPILEXES FLUORESCENTS : EFFET BATHOCHROME.....	95
IV. SOLVATATION D'ETATS EXCITES A CARACTERE DE TRANSFERT DE CHARGE INTERNE.....	96
BIBLIOGRAPHIE.....	103
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 105
 CONCLUSION GENERALE	

INTRODUCTION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Dans le cadre général des différents travaux portant sur la photoréactivité des composés aromatiques, notre laboratoire a apporté sa contribution par des études photochimiques utilisant des hétérocycles comme substrat aromatique. Des réactions importantes ont été abordées comme les photoisomérisations et les photosubstitutions radicalaires de composés azaaromatiques à six chaînons (pyridine, quinoléine, diazines...), les photoisomérisations et les photosubstitutions d'hétérocycles à cinq chaînons (conversion d'isothiazoles en thiazoles, obtention de pyrroles à partir de thiophènes ou de furannes) ou encore les réactions de photoadditions (photoadditions d'amines aliphatiques sur le benzo[b]-thiophène). Dans de nombreux cas, l'utilisation d'amines aliphatiques comme solvant a permis la mise en évidence de photoréactivités originales, limitées à ces solvants.

Parallèlement à ces études photochimiques est apparue rapidement la nécessité de développer un axe photophysique permettant d'apporter des arguments spectroscopiques aux mécanismes réactionnels proposés. C'est ainsi qu'à côté des techniques de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) et de polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (C.I.D.N.P.), a été mis en place le thème "spectroscopie de photoluminescence".

Les études photochimiques précédentes concernant les photoisomérisations des isothiazoles n'ayant pas donné lieu à une continuité spectroscopique (les hétérocycles utilisés ne présentent pas de propriétés de photoluminescence) le benzo[b]thiophène a été choisi au départ en raison de ses photoadditions originales d'amines aliphatiques. D'une étude initiale des inhibitions de la fluorescence de cet hétérocycle par

les amines aliphatiques, les travaux ont ensuite évolué vers une étude des amines aliphatiques en tant qu'inhibiteurs de fluorescence, les différents benzo[b]thiophènes ayant servi de modèles fluorescents.

Après avoir décrit les différents mécanismes d'inhibition de fluorescence, dont celui par transfert de charge avec formation d'un exciplexe, le premier chapitre établit un bilan des éléments connus relatifs à ce dernier mécanisme et présente les différences essentielles entre les deux types d'inhibiteurs aminés : les aliphatiques et les aromatiques, ces derniers ayant été très largement étudiés. Le deuxième chapitre présente les hétérocycles aromatiques utilisés comme modèles, sur le plan de leur photoréactivité et sur le plan des caractéristiques de leur état fluorescent. Il étudie plus en détail, à partir d'un de ces composés, les critères de formation d'un état excité fluorescent possédant un caractère de transfert de charge interne. Quelques aspects importants de l'inhibition de la fluorescence par des amines aliphatiques font l'objet du troisième chapitre. Enfin, est examiné le rôle du solvant vis-à-vis de l'inhibition de fluorescence et vis-à-vis de la solvataion d'états excités à caractère de transfert de charge interne.

--0000000--

CHAPITRE I

--0000000--

"INHIBITION DE FLUORESCENCE ET EXCIPLEXE
PRESENTATION GENERALE"

L'interaction d'une radiation ultraviolette ou visible avec une molécule organique provoque une transition électronique. Par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, un électron se trouvant dans l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO)^(*) passe dans l'orbitale initialement inoccupée de plus basse énergie (LUMO)^(*) (Transition électronique 0-0).

Généralement, à l'état fondamental, une molécule organique, M, a tous ses électrons appariés et se trouve dans un état singulet (multiplicité = 1) noté 1M (molécule M dans son état S_0). L'électron mis en jeu par la transition peut soit conserver son spin, l'état excité est alors un singulet, soit prendre un spin opposé conduisant à un état triplet (sauf cas exceptionnel, l'absorption directe ne conduit pas au triplet).

Si l'énergie de la radiation absorbée est grande (sans toutefois être supérieure au seuil de photoionisation $^1M \xrightarrow{h\nu} ^2M^+ + 1 e^-$), on obtient un état singulet de haute énergie, $^1M^{**}$ (molécule M dans l'état excité Sp) qui se désactive de manière non radiative, par conversion interne très rapide et conduit à l'état singulet excité de plus basse énergie $^1M^*$ (molécule M dans l'état excité S_1).

La désactivation de $^1M^*$ se fait par divers processus monomoléculaires d'ordre radiatif, émission de fluorescence $^1M^* \longrightarrow ^1M + h\nu_M$ (constante de vitesse k_{FM}) et non radiatifs, conversion interne $^1M^* \longrightarrow ^1M$ (constante de vitesse k_{GM}) et passage intersystème $^1M^* \longrightarrow ^3M^*$ (constante de vitesse k_{TM}) conduisant au triplet excité de plus basse énergie T_1 , dont le niveau énergétique est inférieur à S_1 (le passage intersystème peut se faire soit de S_1 vers un niveau vibrationnel de T_1 et conversion interne très rapide, soit de S_1 vers un triplet plus excité T_q et conversion interne très rapide).

A ces différentes constantes de vitesse de désactivation correspondent deux notions appelées durée de vie de $^1M^*$: la durée de vie radiative, τ_{FM} qui, par définition est l'inverse de la probabilité de transition radiative k_{FM} , et la durée de vie de fluorescence τ_M ,

(*) HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

accessible expérimentalement, qui est l'inverse de la somme de toutes les probabilités de désactivations monomoléculaires, soit :

$$(1) \tau_M = k_M^{-1} = (k_{FM} + k_{IM})^{-1} \text{ avec } k_{IM} = k_{GM} + k_{TM}$$

En milieu fluide, l'interaction de $^1M^*$ avec une molécule Q, non excitée, peut conduire à des processus de désactivations bimoléculaires supplémentaires se traduisant par une inhibition de la fluorescence. Le traitement classique de Stern-Volmer relie le rendement quantique de fluorescence (nombre de photons fluorescents par nombre de photons absorbés) en présence d'inhibiteur, Φ_{FM} , et sans inhibiteur, q_{FM} , suivant la relation (2) :

$$(2) \Phi_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM} + k_{QM}[Q]} = \frac{k_{FM} \cdot \tau_M}{1 + \tau_M \cdot k_{QM}[Q]}$$

soit $\Phi_{FM} = \frac{q_{FM}}{1 + \tau_M \cdot k_{QM}[Q]}$ plus généralement utilisée sous la forme (3)

$$(3) \frac{q_{FM}}{\Phi_{FM}} = 1 + K_{SV} \cdot [Q], \text{ } K_{SV} \text{ étant appelée pente de la droite de Stern-Volmer.}$$

Parallèlement à l'inhibition de la fluorescence, la durée de vie diminue de τ_M à τ suivant la relation (4) :

$$(4) \tau = \frac{1}{k_{FM} + k_{IM} + k_{QM}[Q]} = \frac{\tau_M}{1 + \tau_M \cdot k_{QM}[Q]}$$

De la nature de l'inhibiteur Q, dépend le mécanisme de l'inhibition de fluorescence et un essai de classification des différents mécanismes possibles est nécessaire.

I - LES MECANISMES D'INHIBITION DE FLUORESCENCE -

Sérier les différentes molécules capables d'inhiber un état fluorescent en fonction du mécanisme d'inhibition n'est pas facile, car pour certaines, plusieurs processus interviennent ou peuvent intervenir. Bien qu'imparfaite de ce point de vue, la classification des inhibiteurs en cinq catégories proposée par STEVENS⁽¹⁾ permet de passer en revue les différents mécanismes d'inhibition.

1.1. Inhibition par des espèces paramagnétiques :

Deux inhibiteurs entrent dans cette catégorie : l'oxygène moléculaire O_2 et le monoxyde d'azote NO . Les inhibitions observées dans les deux cas sont importantes.

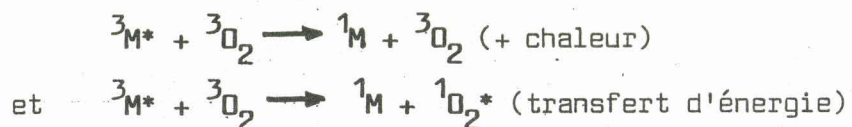
L'oxygène moléculaire dont l'état fondamental est un triplet ($^3\Sigma$) a un caractère paramagnétique et un caractère accepteur d'électron (affinité électronique $E_A = 0,74$ eV)⁽²⁾ et possède deux états excités singulets : un état $^1\Delta$ à 0,98 eV (soit 96,1 kJ.mol⁻¹) et un état $^1\Sigma$ à 1,63 eV (soit 158,8 kJ.mol⁻¹).

L'inhibition de la fluorescence d'une molécule organique M par l'oxygène moléculaire est le résultat de plusieurs processus qui font intervenir à la fois $^1M^*$ et 1M . L'interaction de l'oxygène avec 1M se fait suivant deux processus compétitifs avec la transition $S_0 \rightarrow S_1$: d'une part la formation d'un complexe CTC à caractère de transfert de charge ($^1M...O_2$) si 1M possède un caractère donneur d'électron et d'autre part une exaltation de la transition interdite $S_0 \rightarrow T_1$ par effet dit d'atome lourd externe. Au niveau de $^1M^*$, l'oxygène moléculaire exalte le passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$, suivant deux processus :

a) $^1M^* + ^3O_2 \rightarrow ^3M^* + ^3O_2$, la différence d'énergie entre $^1M^*$ et $^3M^*$ étant dissipée thermiquement par le milieu.

b) $^1M^* + ^3O_2 \rightarrow ^3M^* + ^1O_2^*$, la différence d'énergie étant absorbée par l'oxygène.

Le bilan cinétique de ces interactions est compliqué par deux interventions de O_2 au niveau de $^3M^*$:



L'oxyde d'azote NO, dont l'état fondamental est un doublet (un électron célibataire), a également un caractère paramagnétique et accepteur d'électron ($E_A = 0,87 \text{ eV}$)⁽²⁾. L'inhibition de la fluorescence par NO, complexe comme celle provoquée par O_2 , résulte de processus analogues : formation de complexe fondamental CTC, exaltation de la transition interdite $S_0 \rightarrow T_1$, désactivations de ${}^1M^*$ et ${}^3M^*$. Ces deux derniers processus sont toutefois moins probables par transfert d'énergie, l'état excité de NO se situant à $4,70 \text{ eV}$ ($451,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c'est-à-dire au-dessus des états triplets et singulets de la plupart des molécules organiques.

1.2. Inhibition par effet d'atome lourd externe :

Les inhibiteurs possédant un effet dit d'atome lourd externe, perturbent les transitions entre états électroniques de multiplicité différente.

Ainsi l'exaltation de la transition $S_0 \rightarrow T_1$ par l'oxygène moléculaire ou le xénon sous forte pression ou encore par l'iodure d'éthyle, permet l'enregistrement du spectre d'absorption $S_0 - T_1$ ⁽³⁾. Celui-ci est très difficilement décelable dans les conditions habituelles d'enregistrement du spectre d'absorption $S_0 \rightarrow S_p$ car, d'une part il est "noyé" dans la zone basse énergie de ce dernier et, d'autre part, l'absorption $S_0 \rightarrow T_1$ est très faible ($\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Ces mêmes inhibiteurs et certains dérivés organométalliques exaltent également le passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ (référence 3 page 193). Une telle perturbation par le xénon a été utilisée de manière élégante pour mesurer le rendement quantique de passage intersystème⁽⁴⁾.

1.3. Inhibition par transfert d'énergie :

Une inhibition de fluorescence, d'une molécule D par une molécule A suivant un mécanisme de transfert d'énergie, peut être observée si l'énergie correspondant à la transition ${}^1A \rightarrow {}^1A^*$ est au plus égale à celle correspondant à la transition ${}^1D^* \rightarrow {}^1D$. Une telle condition implique qu'il existe un recouvrement non nul entre le spectre de fluorescence de ${}^1D^*$ et le spectre d'absorption de 1A (Figure 1).

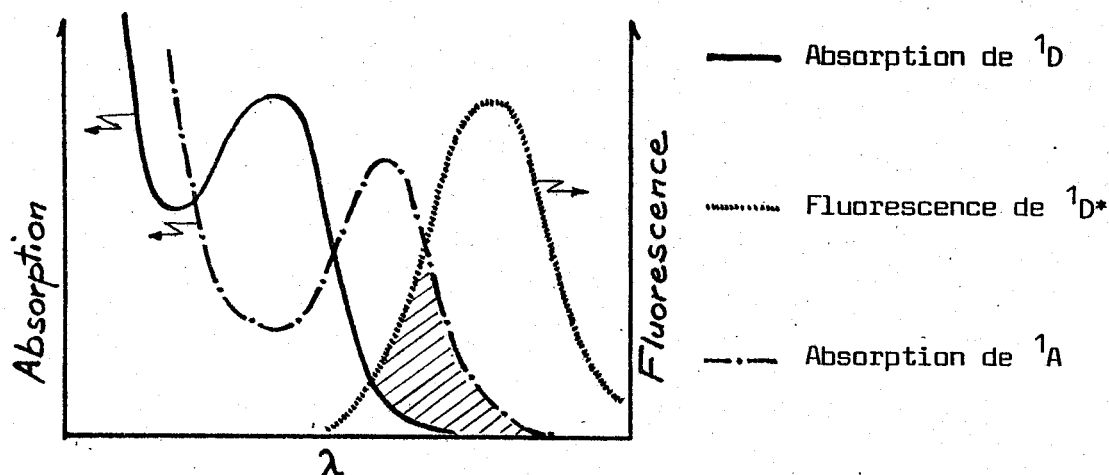


FIGURE 1 : Recouvrement spectral favorable au transfert d'énergie singulet-singulet

Suivant l'importance du recouvrement des deux spectres, on distingue deux mécanismes d'inhibition de fluorescence par transfert d'énergie. Dans le cas d'un fort recouvrement, l'inhibition est le résultat d'une induction dipôle-dipôle (couplage) pouvant se faire à des distances relativement grandes vis-à-vis de la taille des molécules concernées. Dans le cas de recouvrement faible, le mécanisme fait intervenir un complexe collisionnel.

Le mécanisme par couplage est un mécanisme concerté : le dipôle correspondant à la transition $^1D^* \rightarrow ^1D$ induit celui correspondant à la transition $^1A \rightarrow ^1A^*$. Autrement dit le saut d'électron de l'orbitale LUMO à l'orbitale HOMO de D, s'accompagne du saut simultané d'un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO de A. FORSTER⁽⁵⁾ a particulièrement étudié ce type de transfert d'énergie et mis en évidence le caractère d'induction à longue distance en définissant la notion de distance critique de transfert R_0 . Quand $^1D^*$ et 1A sont séparés par une distance R_0 , la constante de vitesse de transfert est égale à la somme des constantes de vitesse de tous les autres processus de désactivations monomoléculaires de $^1D^*$, donc la fluorescence est réduite de moitié. Une valeur approximative de R_0 peut être obtenue expérimentalement suivant l'équation (5).

$$(5) \quad R_0 \text{ (en } \overset{\circ}{\text{A}}) \approx 7,35 (C_A^0)^{-1/3}$$

(C_A^0 est la concentration critique en A telle que la fluorescence de $^1D^*$ soit inhibée de moitié).

Ce type de transfert donne des inhibitions très importantes : par exemple l'inhibition de l'antracène ($^1D^*$ à $318,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $76,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) par le pérylène ($^1A^*$ à 275 kJ.mol^{-1} ou $65,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) se fait à 25°C dans le benzène⁽⁶⁾ avec une constante de vitesse de $1,2 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec une distance critique de transfert de 31 \AA . Cette vitesse est nettement supérieure à la vitesse de diffusion imposée par le solvant (à 25°C , $k_{DM} \approx 1,6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁽⁷⁾.

Dans le cas d'un recouvrement plus réduit entre le spectre de fluorescence de $^1D^*$ et le spectre d'absorption de 1A , la probabilité de transfert d'énergie par induction dipôle-dipôle tend rapidement vers zéro, et le transfert nécessite une diffusion des deux entités et création d'un complexe collisionnel. Le mécanisme d'inhibition peut se schématiser comme suit : $^1D^*$ et 1A diffusent l'un vers l'autre, créent un complexe de rencontre dans lequel les deux entités, bien que solvatées indépendamment, sont très proches l'une de l'autre ; celui-ci évolue soit vers la séparation, soit vers le complexe de collision, "espèce moléculaire" où se réalise le recouvrement des orbitales moléculaires, possédant sa propre cage de solvant. Le complexe de collision possède un caractère de transfert de charge (représenté par le couple de radicaux ions) évolue vers un nouveau complexe de rencontre qui se dissocie en 1D et $^1A^*$.

La figure 2 schématise le mécanisme de transfert d'énergie par collision.

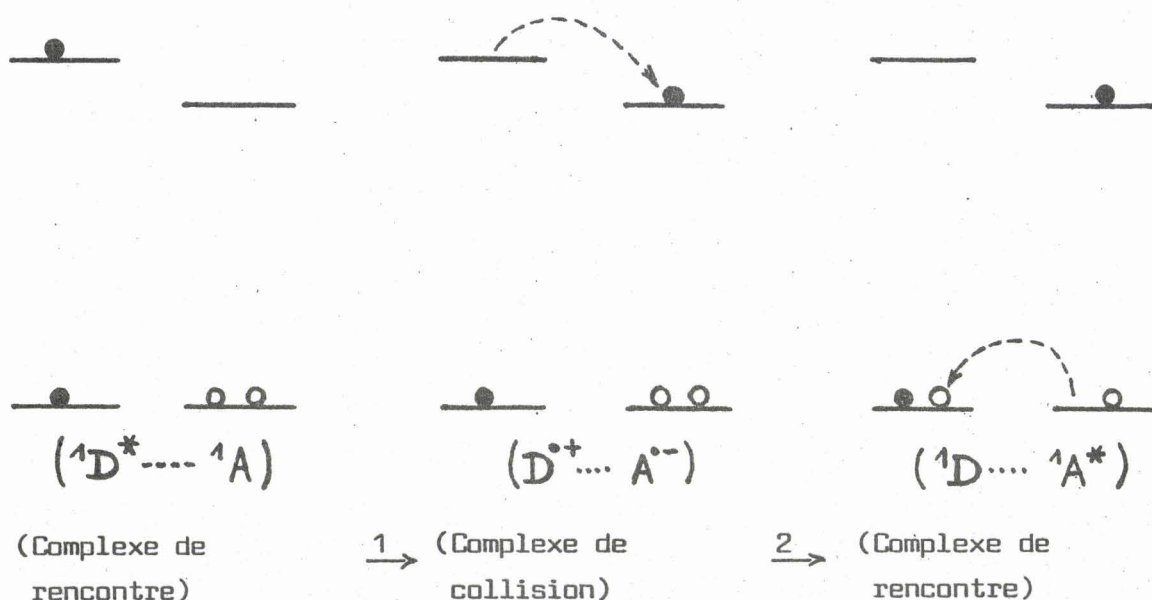


FIGURE 2 : Mécanisme de transfert d'énergie par collision

Le transfert d'énergie se fait donc par transfert d'électron en deux étapes et non plus de manière concertée comme précédemment.

L'inhibition de la fluorescence de dérivés aromatiques par le biacétyl se fait par transfert d'énergie collisionnel, le transfert étant mis en évidence par la fluorescence photosensibilisée du biacétyl⁽⁸⁾. Ainsi la fluorescence du naphthalène est inhibée par le biacétyl avec des constantes de vitesse de $1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cyclohexane et de $2,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'hexane. Ces valeurs très proches des constantes de vitesse de diffusion dans ces deux solvants (respectivement $1,130^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $3,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) confirment bien le mécanisme par choc, la vitesse de transfert étant contrôlée par la diffusion du solvant.

1.4. Inhibition par effet de concentration ou autoinhibition :

L'intensité de fluorescence d'une molécule en solution est directement proportionnelle à la quantité de lumière absorbée, ceci étant vrai dans une gamme de concentration, propre à chaque composé, limitée par les effets de préfiltre et de post-filtre. De très nombreuses molécules aromatiques ne respectent pas cette règle; le pyrène est un des premiers composés étudiés pour leur autoinhibition.

Si en solution très diluée dans le cyclohexane ($< \text{à } 10^{-4} \text{ M}$) le pyrène présente une fluorescence violette, structurée, une augmentation de concentration se traduit, d'une part par une atténuation de cette fluorescence, d'autre part par l'apparition d'une nouvelle émission bleue, non structurée dont l'intensité augmente avec la concentration⁽⁹⁾. Cette variation de concentration ne provoque aucune modification du spectre d'absorption excluant une agrégation à l'état fondamental. La nouvelle émission est la fluorescence d'un dimère stable à l'état excité, instable à l'état fondamental résultant du choc entre $^1\text{M}^*$ et ^1M



$^1\text{D}^*$ est appelé excimère. C'est une véritable entité, stabilisée par résonance de l'énergie d'excitation, possédant ses caractéristiques spectrales et thermodynamiques (ΔH de formation, variation d'entropie ΔS négative). La relaxation de l'excimère conduit à un état dans lequel, en

vertu du principe de Franck-Condon, les deux molécules se trouvent dans la même configuration qu'au sein du dimère excité. Cet état possède une instabilité (Energie de répulsion E_R) qui provoque sa dissociation rapide. La figure 3 représente schématiquement l'excimère (courbe d'énergie d'un état stable) et son état fondamental dissociatif.

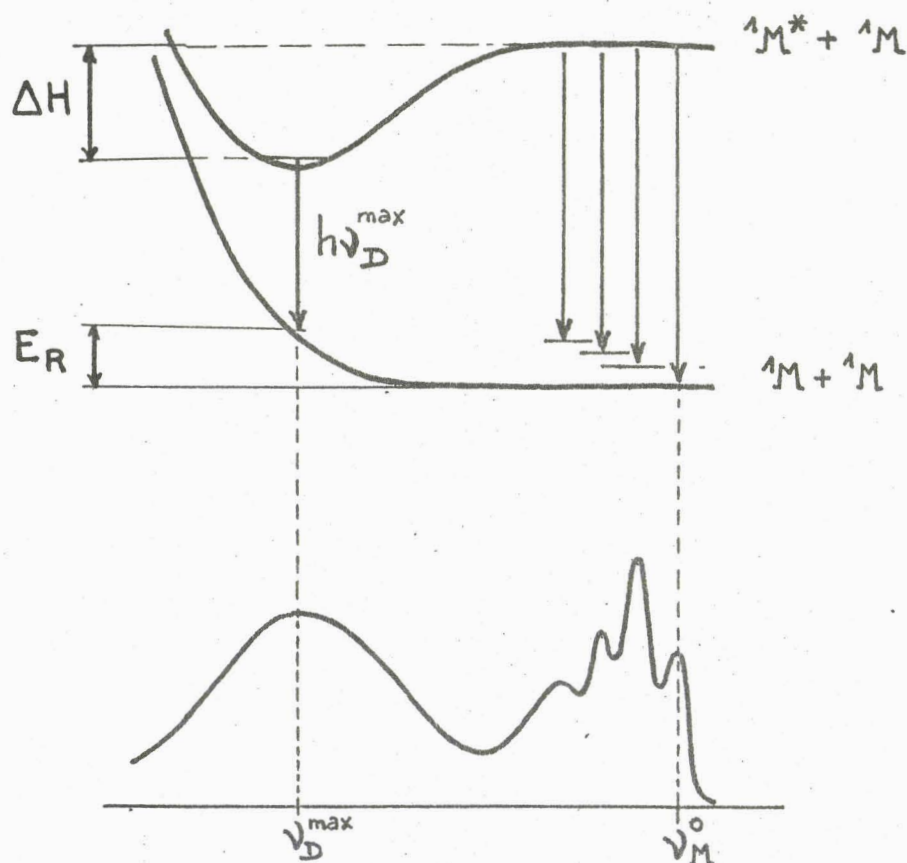


FIGURE 3 : Représentation schématique de l'excimère

1.5. Inhibition par transfert de charge :

A l'état excité, une molécule aromatique possède un caractère soit donneur, soit accepteur d'électron. Si, dans le milieu, se trouve une molécule non excitée possédant un caractère suffisamment accepteur ou donneur d'électron, une inhibition de fluorescence d'efficacité variable, pourra être observée.

Pour certains inhibiteurs, dans des conditions de faible polarité de milieu, l'inhibition s'accompagne d'une nouvelle émission qui, comme dans le cas de celle des excimères, est non structurée, plus faible en

énergie et dont l'intensité dépend de la concentration en inhibiteur. Comme précédemment, l'association à l'état fondamental est exclue après examen des spectres d'absorption. La nouvelle émission est attribuée à un exciplexe : complexe entre deux molécules différentes, stable uniquement à l'état excité.

La stabilisation de l'exciplexe se fait par transfert de charge ce qui, par opposition à l'excimère, va lui donner des caractéristiques dépendant fortement de la polarité du solvant.

Les inhibiteurs pouvant former des exciplexes fluorescents sont soit des donneurs d'électrons tels que les amines aromatiques ou aliphatiques tertiaires, soit des accepteurs d'électrons comme les nitriles aromatiques et les oléfines déficitaires en électrons. Certains inhibiteurs, bien qu'entrant dans cette catégorie, ne conduisent pas à des exciplexes fluorescents, à cause de l'existence de processus de désactivation non radiative très importants de ces derniers. C'est le cas des amines secondaires et primaires, aromatiques ou aliphatiques. De plus, le solvant va modifier fortement les caractéristiques de l'exciplexe et si ce dernier possède un caractère de transfert de charge très marqué, sa désactivation par fluorescence va être d'autant moins importante que la polarité du solvant va augmenter. Tous ces éléments sont repris en détail dans le paragraphe suivant.

En conclusion à cette présentation rapide des différents mécanismes d'inhibition de fluorescence, il est intéressant de remarquer qu'au niveau des trois mécanismes par collision, l'étape déterminante, la formation du complexe collisionnel est la même. Ce complexe, où l'interaction des orbitales moléculaires est importante, évolue ensuite en fonction de la nature de l'inhibiteur : si l'énergie du premier singulet excité de l'inhibiteur est inférieure à celle de l'entité fluorescente, le complexe se dissocie avec transfert d'énergie ; si l'inhibiteur est identique à l'entité fluorescente, le transfert se fait mais devient résonant formant un excimère et, si le transfert d'énergie est absolument impossible mais que le transfert de charge du complexe collisionnel est important, il se stabilise sous la forme d'un exciplexe.

II - QUELQUES CARACTERISTIQUES DE L'EXCIPLEXE -

C'est à partir des premiers travaux de WELLER⁽¹⁰⁾, portant sur l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par la NN diéthylaniline que se développe le concept de l'exciplexe. Depuis de très nombreux travaux⁽¹¹⁾ confirment la réalité de l'exciplexe en tant qu'entité moléculaire : ses caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques sont établies et son intervention comme intermédiaire réactionnel de réactions photochimiques, confirmée dans de nombreux cas⁽¹²⁾.

Le caractère de transfert de charge de l'exciplexe est prouvé de différentes façons (corrélations de l'énergie et des caractéristiques oxydo-réductrices des deux partenaires, mise en évidence des radicaux-anions issus de l'exciplexe) et les caractéristiques thermodynamiques sont établies. Avec l'introduction de techniques spectroscopiques résolues en temps, les études s'orientent vers une meilleure connaissance de sa formation et des contraintes stériques à sa formation, ainsi qu'à sa désactivation.

2.1. Son caractère de transfert de charge :

Un complexe de transfert de charge à l'état fondamental (CTC) possède une énergie, $E_{(A^{-}D^{+})}$, mesurable expérimentalement à partir de la bande TC de son spectre d'absorption, qui dépend du potentiel d'ionisation du partenaire donneur, IP_D , de l'affinité électronique du partenaire accepteur, E_A , suivant la relation (6) :

$$(6) \quad E_{(A^{-}D^{+})} \cong IP_D - E_A - C - \Delta H_{\text{solvatation}}$$

où C représente le gain en énergie coulombique due à l'approche des deux ions et $\Delta H_{\text{sol.}}$, l'énergie de solvatation des deux ions. Un certain nombre de corrélations, dérivées de la relation (6), ont été élaborées afin de démontrer la nature du transfert de charge de l'exciplexe.

L'évaluation exacte de l'énergie d'un exciplexe étant généralement inaccessible à partir de son spectre d'émission (absence de structure vibrationnelle ne permettant pas de localiser une bande 0-0 qui se trouve souvent masquée par la fin du spectre de l'aromatique^(*) fluorescent),

(*) Pour la clarté du texte, seuls sont envisagés les exciplexes formés par inhibition de fluorescence d'aromatique.

l'énergie correspondant à son maximum d'émission, $h\nu_E^{\max}$, est exprimée en fonction des données oxydo-réductrices des deux partenaires. Ainsi, de bonnes corrélations entre $h\nu_E^{\max}$ et le potentiel polarographique de réduction, $E_{A^-/A}$, de dérivés aromatiques à caractère accepteur, ont été obtenues lors de l'inhibition de leur fluorescence par un inhibiteur commun⁽¹³⁾. Lors de l'inhibition de la fluorescence d'un même aromatique par différents inhibiteurs donneurs d'électron, la corrélation entre $h\nu_E^{\max}$ et E_{D/D^+} , potentiel polarographique d'oxydation des inhibiteurs, donne également des résultats satisfaisants. Bien que potentiel de réduction et affinité électronique d'une part, potentiel d'oxydation et potentiel d'ionisation d'autre part, soient en principe reliés, l'utilisation de ces données polarographiques soulève un certain nombre de critiques⁽¹⁴⁾. Les valeurs de $E_{A^-/A}$ et de E_{D/D^+} sont mesurées dans l'acétonitrile, solvant dans lequel un exciplexe à caractère TC marqué est très rarement émissif ; ces valeurs correspondent à des molécules dans leur état fondamental, rien ne prouve qu'elles soient transposables aux partenaires d'une entité moléculaire excitée. Si de telles corrélations sont largement utilisées et justifiées pour des CTC dans l'état fondamental, l'obtention de résultats satisfaisants, lorsqu'on les applique aux exciplexes, n'est peut-être que fortuite.

L'étude de l'émission de l'exciplexe dans des solvants de polarité différente, fournit une deuxième approche de son caractère de transfert de charge. Ainsi, le spectre de l'exciplexe obtenu lors de l'inhibition de la fluorescence de l'antracène par la NN diéthylaniline présente un déplacement bathochrome et une diminution d'intensité quand la polarité du solvant augmente. Ce phénomène général est observé sur d'autres exciplexes⁽¹⁵⁾. Le modèle de solvatation, développé par ONSAGER⁽¹⁶⁾ permet une interprétation du déplacement bathochrome. L'exciplexe est considéré comme une molécule rigide possédant un caractère de dipôle dont le moment dipolaire est μ_E , placé au centre d'une cavité sphérique de rayon a , immergée dans un solvant homogène de constante diélectrique ϵ et d'indice de réfraction n . En adaptant un modèle de MATAGA⁽¹⁷⁾ décrivant un CTC fondamental, WELLER⁽¹⁵⁾ aboutit à l'équation (7) permettant le calcul du moment dipolaire à partir des effets bathochromes :

$$(7) \quad h\nu_E^{\max} \approx (h\nu_E^{\max})_0 - \frac{2\mu_E^2}{hc a^3} \left(f - \frac{1}{2} f' \right)$$

Dans cette équation, $h\nu_E^{\max}$ est l'énergie correspondant au maximum du spectre d'émission de l'exciplexe dans un solvant donné, $(h\nu_E^{\max})_0$ en est la valeur théoriquement mesurée dans le vide ; h est la constante de PLANCK et c , la vitesse de la lumière ; f représente la valeur $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ et f' , $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$.

Cette relation appliquée à l'exciplexe anthracène /NN diéthylaniline permet l'évaluation d'un moment dipolaire de l'exciplexe μ_E de l'ordre de 10 D (D = Debye) en prenant comme rayon de la cavité d'inhibition une valeur de 5 Å. Cet exciplexe sert de référence lors de l'étude des effets de solvant sur l'émission d'autres exciplexes. En effet, les courbes $h\nu_E^{\max}$ en fonction de $f - \frac{1}{2} f'$, présentent habituellement une importante dispersion des valeurs expérimentales à cause d'interactions spécifiques soluté-solvant, contrairement aux corrélations entre $h\nu_E^{\max}$ d'un exciplexe donné et $h\nu_E^{\max}$ de l'exciplexe anthracène/NN diéthylaniline, ces deux valeurs énergétiques étant mesurées dans les mêmes solvants. Les valeurs de moments dipolaires évaluées par cette méthode indiquent un net transfert de charge (μ_E est en général au moins égal à 10 D).

Le déplacement bathochrome du spectre d'émission de l'exciplexe quand la polarité du solvant augmente, s'accompagne d'une diminution d'intensité (par exemple le rendement quantique de fluorescence de l'exciplexe pyrène/NN diéthylaniline passe de 0,66 à 0,015 quand on passe de l'hexane à la pyridine)⁽¹⁸⁾. Dans des solvants de forte polarité comme les alcools, l'acétonitrile, l'émission d'un exciplexe est très rare. La baisse d'intensité de fluorescence avec l'augmentation de la polarité du solvant est due à un processus d'ionisation dont on verra par la suite (§ 2.3.) qu'il peut être compétitif à la fois avec l'émission de l'exciplexe et avec sa formation à partir du complexe de rencontre.

Les spectres de fluorescence enregistrés en fluorescence statique (excitation continue et observation de l'émission pendant l'excitation) ne permettent d'observer qu'un système stationnaire dans lequel tous les processus de relaxation consécutifs à l'excitation sont terminés. Seules des techniques résolues dans le temps et permettant par absorption, une analyse de tous les éléments constitutifs du système (y compris les éléments non fluorescents) vont vers une approche plus fine des faits.

L'utilisation de la photolyse flash conventionnelle est une première étape de cette approche. Par excitation microseconde de solutions dans l'acétonitrile d'aromatiques et de NN diéthylaniline (en concentration telle que la fluorescence de l'aromatique soit fortement inhibée), WELLER⁽¹⁰⁾ observe un spectre d'absorption transitoire. La comparaison de celui-ci avec le spectre du radical anion de l'aromatique obtenu par voie chimique, indique que celui-ci s'est formé de manière efficace. La présence du radical-cation de l'aniline est suspectée et la présence du triplet de l'aromatique dans le spectre transitoire ne s'explique pas simplement (la formation du triplet par passage inter-système est peu probable, vu la faible population en singulets non inhibés d'une part et la résolution temporelle de l'analyse d'autre part. L'hypothèse d'une recombinaison des deux radicaux-ions conduisant au triplet a été avancée et vérifiée par la suite).

Cette technique trop lente est améliorée par utilisation d'une excitation nanoseconde par remplacement des tubes flash à décharge par un laser pulsé; on obtient alors une excitation de quelques nanosecondes et une analyse à plus forte résolution temporelle. Ainsi, la photolyse par laser à azote (337 nm, 10 ns d'impulsion) du système pyrène/NN diéthylaniline dans le toluène permet d'observer dans le spectre d'absorption transitoire 40 ns après l'excitation, la présence du radical-anion pyrényl et du radical-cation anilino⁽¹⁹⁾.

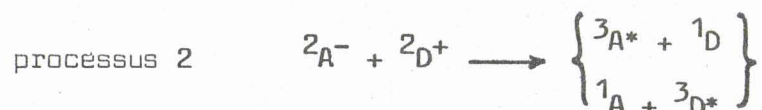
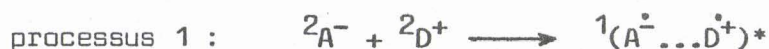
L'utilisation d'excitation picoseconde grâce à l'utilisation de lasers à modes bloqués, permet de confirmer la similitude entre le spectre d'absorption de l'exciplexe et le spectre du système radical-anion radical-cation. L'analyse du spectre transitoire du système pyrène/NN diéthylaniline dans différents solvants, quelques nanosecondes après l'excitation picoseconde et des considérations d'ordre cinétique, permettent une meilleure connaissance de la nature de l'exciplexe et de sa désactivation non radiative⁽²⁰⁾. Les différents spectres d'absorption transitoire enregistrés dans des solvants allant de l'hexane à l'acétonitrile, indiquent une évolution constante telle qu'il n'est pas possible de différencier, dans l'acétonitrile, le spectre d'absorption de l'exciplexe de celui des radicaux-anions, libres, solvatés séparément. Dans un solvant non polaire, le spectre de l'exciplexe est en fait celui de la paire intime de radicaux-ions, l'allure diffuse du spectre pouvant s'interpréter comme un élargissement de la bande d'absorption de chaque

ion par le champ dû au contre-ion respectif. Dans un solvant de polarité moyenne, les deux radicaux-ions sont moins proches, le transfert de charge étant stabilisé plus efficacement par le solvant ; le spectre de l'exciplexe devient moins diffus et se rapproche d'autant plus de celui des ions libres que la polarité du solvant augmente. Si dans un solvant polaire, l'existence des deux ions libres est indéniable, dans un solvant de polarité moyenne (dans lequel la fluorescence de l'exciplexe est encore visible), il n'est pas possible d'exclure l'éventualité d'un équilibre très rapide, pendant l'excitation, entre l'exciplexe et la paire d'ions libres ; le spectre d'absorption transitoire serait alors la superposition de celui de l'exciplexe et de celui de la paire d'ions libres.

En conclusion, l'exciplexe formé lors de l'inhibition d'un état excité fluorescent possède un réel caractère de transfert de charge. Suivant la polarité du solvant, la stabilisation du transfert de charge évolue, permettant une modification de la configuration des deux ions, très intimes en solvant non polaire, plus éloignés en solvant de polarité moyenne, dissociés (libres) dans un solvant très polaire. Pour ces raisons, l'exciplexe $^1E^*$ sera représenté par $^1(A^{\cdot-} \dots D^{\cdot+})^*$.

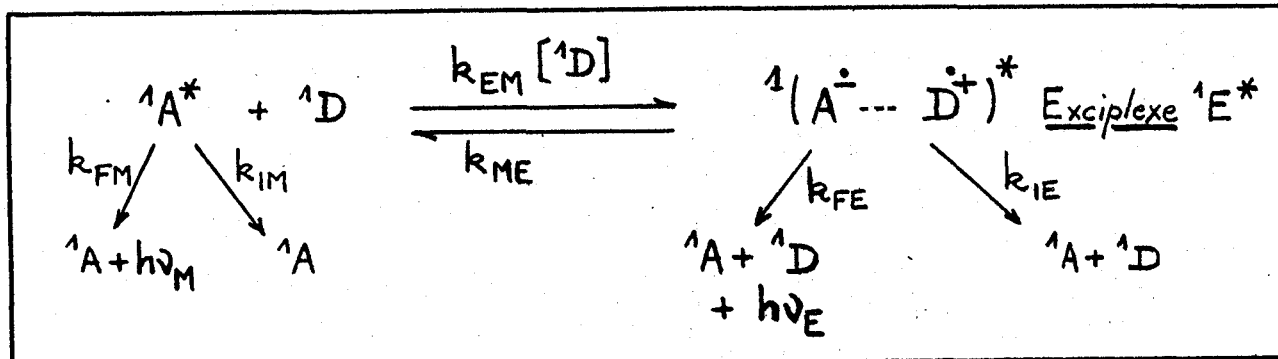
2.2. La formation de l'exciplexe :

Un exciplexe peut être généré autrement que par excitation lumineuse, par recombinaison des ions $^2A^-$ et $^2D^+$ obtenus par voie chimique ou électrochimique⁽²¹⁾. Cette recombinaison peut être directe (processus 1) ou indirecte par annihilation des triplets issus des radicaux-ions (processus 2) :



La formation d'un exciplexe par inhibition de fluorescence est le résultat d'un choc entre deux partenaires, après formation d'un complexe de rencontre (dont la vitesse de formation est contrôlée par la diffu-

sion propre au solvant) ; ce complexe peut soit redonner les deux partenaires de départ, soit évoluer en exciplexe avec modification très importante des deux partenaires. Il s'établit donc, via le complexe de rencontre, un équilibre entre $^1A^*$ et 1D et l'exciplexe $^1E^*$. Le schéma I indique le schéma cinétique simplifié de formation de l'exciplexe (il ne tient pas compte du complexe de rencontre) utilisable dans un premier temps.



SCHEMA I

Rappelons que k_{FM} et k_{FE} sont les constantes de vitesse de désactivations radiatives et k_{IM} et k_{IE} , les constantes de vitesse de désactivations non radiatives. Les indices M et E correspondent respectivement à $^1A^*$ et à $^1E^*$.

Une méthode approximative de la stabilité de l'exciplexe est basée sur la mesure des émissions comparées de $^1A^*$ et de $^1E^*$, en fonction de la température⁽²²⁾. Le rapport des rendements quantiques de fluorescence de $^1A^*$, Φ_{FM} , et de l'exciplexe, Φ_{FE} , s'exprime suivant (8) :

$$(8) \quad \Phi_{FE} / \Phi_{FM} = \frac{k_{FE}}{k_{FM}} \times \frac{k_{EM}[^1D]}{k_{FE} + k_{IE} + k_{ME}}$$

Si on admet que, dans la relation (8), mis à part k_{FE} et k_{FM} relatives à des processus radiatifs, toutes les autres constantes de vitesse dépendent de la température suivant la loi d'ARRHENIUS, la valeur de $\Phi_{FE} / \Phi_{FM} \times [^1D]$ en fonction de la température varie suivant deux cas de figures :

- dans le premier cas, si la réversibilité de l'exciplexe est importante, on peut considérer que $k_{ME} \gg k_{FE} + k_{IE}$ et

l'expression (8) se simplifie sous la forme :

$$\Phi_{FE}/\Phi_{FM} \times [^1D] \simeq \left(\frac{k_{FE}}{k_{FM}}\right) \times \frac{k_{EM}}{k_{ME}} = \left(\frac{k_{FE}}{k_{FM}}\right) \times K_{\text{équilibre}}$$

- dans le deuxième cas, si l'exciplexe est beaucoup plus stable, on a alors $k_{ME} \ll k_{FE} + k_{IE}$ donc :

$$\Phi_{FE}/\Phi_{FM} \times [^1D] \simeq \left(\frac{k_{FE}}{k_{FM}}\right) \times \frac{k_{EM}}{k_{FE} + k_{IE}}$$

On voit donc que seul le premier cas permet l'accès au ΔH de formation de l'exciplexe. La représentation graphique de $\text{Log } \Phi_{FE}/\Phi_{FM} \times [^1D]$ en fonction de T^{-1} présente une "branche" haute température de pente $-\Delta H/R$ et une "branche" basse température de pente $-\frac{d \text{Log } \eta}{d(T)^{-1}}$, η étant la viscosité du solvant. L'utilisation de cette méthode, approximative, doit se faire avec prudence, elle ne peut s'appliquer qu'à des exciplexes de faible stabilité, dans un solvant de faible polarité et de faible viscosité. Il faut de plus vérifier qu'on se trouve dans le cas permettant la détermination de ΔH (SELINGER et McDONALD⁽²³⁾ ont proposé une méthode expérimentale simple qui permet de lever cette ambiguïté).

Parallèlement à cette méthode statique, il existe une méthode dynamique d'évaluation de $K_{\text{équilibre}}$ par mesure directe des constantes de vitesse k_{EM} et k_{ME} à partir des courbes de décroissance de fluorescence. Elle permet en outre la mesure des autres paramètres cinétiques et une évaluation du ΔH de formation de l'exciplexe et de la variation d'entropie ΔS . La connaissance de ΔH , permet à partir de $h\nu_E^{\text{max}}$ et de $h\nu_M$ le calcul de l'énergie de répulsion de l'état Franck-Condon fondamental, E_R , suivant l'expression (9) :

$$(9) \quad E_R = h\nu_M - h\nu_E^{\text{max}} + \Delta H \quad (\text{avec } \Delta H < 0)$$

A titre d'exemple, les constantes thermodynamiques de l'exciplexe anthracène/NN diéthylaniline dans l'hexane sont (22) :

$$\Delta H = - 42,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (- 10,2 \text{ kcal.mol}^{-1})$$

$$\Delta S = - 78,2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (- 18,7 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$E_R = 23,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (5,5 \text{ kcal.mol}^{-1})$$

Ainsi qu'il l'a été vu précédemment, un exciplexe possède un spectre d'absorption accessible de manière transitoire, d'un intérêt plus important que celui du spectre d'émission. Suivre la formation de l'exciplexe en fonction du temps était tentant et c'est d'abord par étude du spectre de fluorescence en temps résolu que débutèrent les investigations.

L'étude du spectre de fluorescence du système pyrène/NN diéthylaniline dans le cyclohexane a des intervalles de temps croissants après une excitation laser de 3 ns, permet de suivre la formation et la décroissance de l'exciplexe⁽²⁴⁾ : 3 ns après l'excitation seul est décelable, le spectre fluorescence du pyrène, celui de l'exciplexe n'apparaît que 10 ns après l'excitation, atteint son maximum vers 60 ns puis décroît. Ces expériences montrent sans ambiguïté que l'exciplexe est issu du pyrène excité et excluent de nouveau une éventuelle association antérieure à l'excitation. Elles peuvent, a priori, servir à évaluer la vitesse de formation de l'exciplexe, en fait, comme on le voit par la suite, un certain nombre de précautions s'impose quant à l'interprétation de cette pseudo-vitesse de formation.

Une excitation fut-elle aussi courte que 3 ns, est encore très longue vis-à-vis des phénomènes de relaxation des molécules de solvant suite à la modification de structure consécutive à la transformation du complexe de rencontre en exciplexe. La vitesse de formation mesurée plus haut est la vitesse de formation de l'exciplexe relaxé et non pas la vitesse de formation du complexe de rencontre, étape déterminante. Celle-ci a pu être mesurée sur le système anthracène/NN diéthylaniline dans l'hexane en mesurant le spectre d'absorption transitoire suite à une excitation de 7 ps⁽²⁵⁾. Une vitesse de formation du complexe de rencontre de $11.10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été déterminée.

Dans un solvant comme l'hexane, la structure de l'exciplexe est un couple intime de radicaux ions et la cage de solvant ne subit probablement que très peu de modification par rapport à la structure qu'elle adoptait autour du complexe de rencontre. Par contre, dans un solvant de polarité moyenne, les deux ions au sein de l'exciplexe sont moins intimes, la stabilisation par le solvant va se faire au prix d'une profonde modification de la cage de solvant. La vitesse de réorganisation de la cage de solvant est fonction du temps de relaxation du

solvant, τ_R , or à température ambiante pour un solvant usuel τ_R est très faible vis-à-vis de la durée de vie de l'exciplexe. Un allongement notable de τ_R par augmentation de la viscosité du solvant à basse température devrait, a priori, permettre l'observation du spectre d'émission en temps résolu. Ceci a été réalisé grâce à des conditions expérimentales très particulières par MATAGA⁽²⁶⁾ pour le pyrène dans la tri.n.butylamine pure à 156K. Le spectre, observé dans un intervalle de 20 ns après l'excitation, présente une augmentation en intensité et un décalage bathochrome de la bande exciplexe, traduisant l'augmentation de la stabilisation du transfert de charge par réorganisation du solvant.

La stéricité des deux partenaires doit en principe intervenir sur la formation de l'exciplexe et en modifier la structure. Ainsi trois structures ont été proposées pour l'exciplexe pyrène/NN diéthylaniline⁽²⁷⁾ ; l'une d'elles est une structure "sandwich" dans laquelle les deux plans aromatiques sont parallèles. La comparaison des constantes de vitesse d'inhibition de la fluorescence du pyrène par la NN diméthylaniline et par la ditert.butyl 3,5 NN diméthylaniline d'une part et des ΔH de formation des deux exciplexes d'autre part, laisse à penser que l'exciplexe a bien une structure "sandwich" avec la première aniline, mais qu'une telle structure n'existe pas avec l'aniline encombrée. Si les exciplexes intermoléculaires n'ont été que peu étudiés de ce point de vue, il n'en est pas de même pour les exciplexes intramoléculaires.

Par analogie avec la formation d'excimère intramoléculaire mis en évidence par HIRAYAMA⁽²⁸⁾ sur des molécules du type $Ar-(CH_2)_3Ar$ par formation d'une structure repliée "sandwich", la recherche d'exciplexes intramoléculaires a été menée sur des modèles du type : $Ar-(CH_2)_n-NR_2$ (avec $Ar = Naphtyl$ et $R = chaîne alkylée$)⁽²⁹⁾. Si, comme précédemment, un exciplexe est bien obtenu pour $n = 3$, des émissions analogues sont obtenues pour les composés avec $n = 2$ et $n = 4$ (pour $n = 1$, il semblerait que l'exciplexe ne se forme pas). Ceci indique que, contrairement aux excimères intramoléculaires, la conformation repliée n'est pas nécessaire à la formation de l'exciplexe intramoléculaire. L'étude par MATAGA⁽³⁰⁾ des modèles (anthracène)- $(CH_2)_n$ -(para NNdiméthylaniline) indique que le solvant, suivant ses possibilités à stabiliser le transfert de charge, influence la formation de l'exciplexe intramoléculaire. Ainsi, dans le cyclohexane, seul le composé pouvant se replier en conformation "sandwich" ($n = 3$), donne un exciplexe intramoléculaire.

Dans l'éther éthylique ou le tétrahydrofurane, un exciplexe est observé pour les composés avec $n = 1, 2$ et 3 . Un calcul théorique considérant le saut de l'électron de l'orbitale HOMO du groupe anilino, à l'orbitale LUMO du groupe anthryl de la molécule (anthracène)-CH₂-(para NN diméthylaniline), permet d'obtenir une valeur théorique du moment dipolaire de l'exciplexe de 27 D, en parfait accord avec la valeur expérimentale^(30a). Si, en solvant non polaire, la formation d'un exciplexe intramoléculaire impose une modification de la conformation de la molécule pour obtenir une forme "sandwich", dans un solvant de polarité moyenne, ou de forte polarité, le transfert de charge est immédiat, sans modification préalable de la conformation^(30d).

2.3. Les processus de désactivation de l'exciplexe :

En plus de sa fluorescence, l'exciplexe se désactive par un certain nombre de processus non radiatifs.

La réversibilité de l'exciplexe constitue le premier de ces processus. Elle est mise en évidence par l'analyse des courbes de décroissance de fluorescence. Suite à une excitation très courte, la variation des populations de ¹A* et ¹E* s'exprime grâce aux équations (10) et (11)^(31a) :

$$(10) \quad [{}^1A^*]_t = C_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_2 \cdot e^{-\lambda_2 t}$$

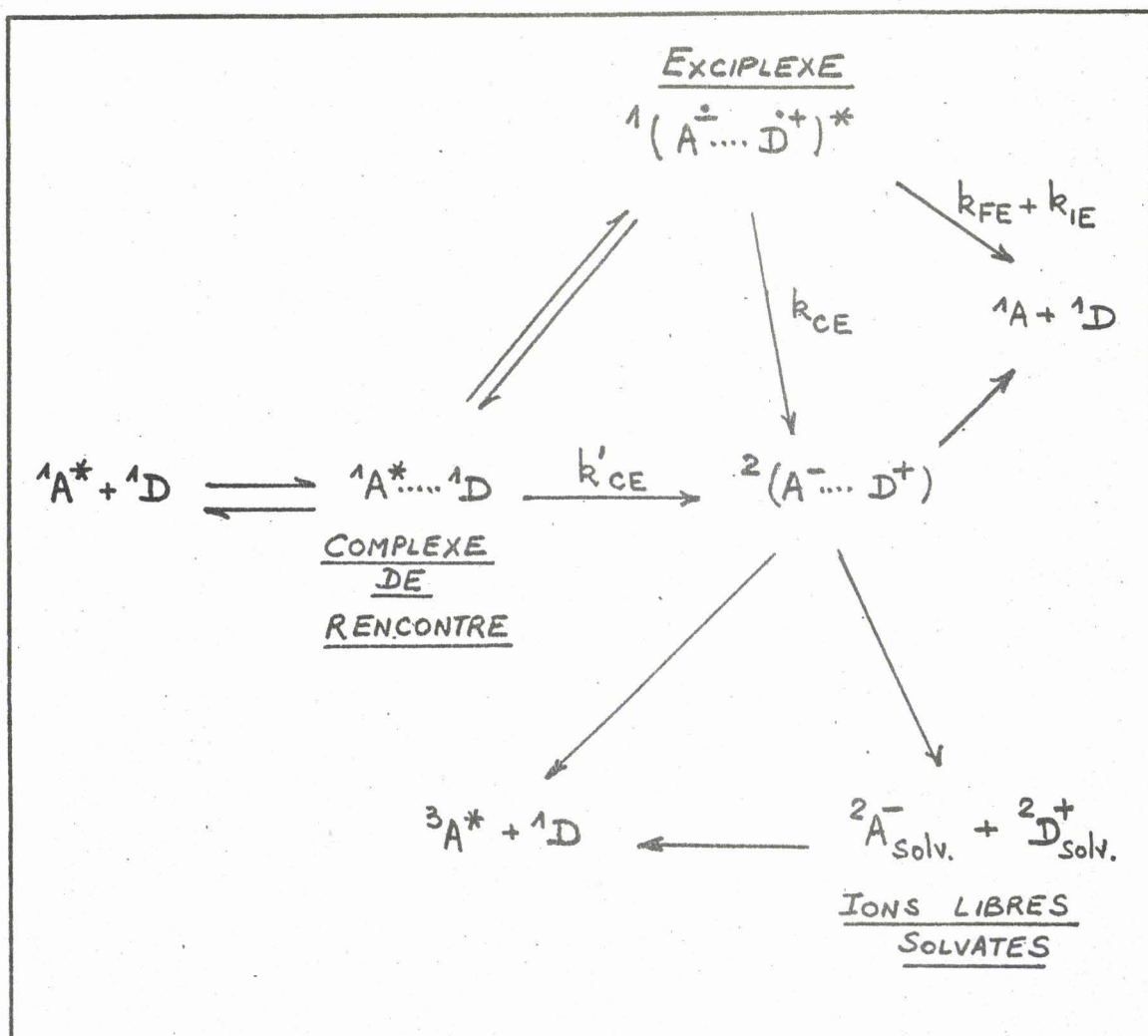
$$(11) \quad [{}^1E^*]_t = C_3(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

les valeurs limites de λ_1 et λ_2 quand $[{}^1D]$ tend vers zéro, sont respectivement $(k_{FM} + k_{IM})$ soit τ_M^{-1} et $(k_{ME} + k_{FE} + k_{IE})$, soit $k_{ME} + \tau_E^{-1}$ si $k_{FM} + k_{IM} > k_{ME} + k_{FE} + k_{IE}$ (dans le cas contraire, les valeurs limites de λ_1 et λ_2 sont inversées).

Dans certains cas^(31b), il est possible d'analyser la courbe de décroissance de la fluorescence de ¹A* comme une fonction biexponentielle. Ainsi, la décroissance de la fluorescence de l'anthracène du système anthracène/NN diméthylaniline/cyclohexane est une courbe biexponentielle caractéristique : la décroissance rapide est due à la fluorescence de l'anthracène "libre" et la décroissance lente est due à la fluorescence de l'anthracène "régénéré" par l'exciplexe. La fluores-

cence de l'exciplexe présente une croissance rapide en accord avec la décroissance rapide précédente et une décroissance lente due à sa désactivation (ce cas est quasi idéal, l'exciplexe a une durée de vie beaucoup plus longue que celle de l'anthracène ; ce n'est pas, hélas, un cas général).

Si la formation d'ions libres peut être un processus de désactivation de l'exciplexe, elle peut être également un processus compétitif à sa formation à partir du complexe de rencontre. En effet, l'augmentation de polarité du solvant peut provoquer une dissociation partielle de l'exciplexe en deux ions libres, mais également provoquer la formation de ces derniers à partir du complexe de rencontre. Ceci est nettement visible en examinant les variations du rendement quantique de fluorescence, Φ_{FE} , et de la durée de vie τ_E , de l'exciplexe anthracène/ NNdéthylaniline dans différents solvants⁽³²⁾ ; Φ_{FE} diminue beaucoup plus vite que τ_E quand la polarité du solvant augmente. Le mécanisme général du schéma II rend compte des faits précédents :



SCHEMA II

MATAGA⁽³³⁾ a mis en évidence l'importance du processus d'ionisation du complexe de rencontre par des mesures de photoconductivité sur les exciplexes pyrène/NNdiéthylaniline et anthracène/NNdiméthylaniline dans la pyridine. L'impulsion laser (durée de 15 à 20 ns) génère un photocourant à deux composantes : une très rapide constituant la part la plus importante du signal et une lente ; la croissance de cette dernière est liée à la décroissance de l'exciplexe relaxé. Dans des solvants un peu moins polaires, comme le dichlorométhane et le dichloro 1,2-éthane, la formation des ions est terminée avant la désactivation de l'exciplexe relaxé, la composante à décroissance lente semble plus être due à la dissociation de la paire d'ions en ions libres qu'à leur formation à partir de l'exciplexe. Dans des solvants très polaires, le signal se limite à une croissance très rapide.

Ces résultats, non généralisables à tous les types d'exciplexes, permettent d'affiner le mécanisme d'inhibition proposé précédemment et de distinguer, en fonction du solvant, deux mécanismes d'inhibition de fluorescence : en solvant peu polaire on parlera d'inhibition par transfert de charge et en solvant de polarité telle qu'aucune fluorescence d'exciplexe ne puisse être décelée, d'inhibition par transfert d'électron. Entre ces deux catégories de solvants, se situent les solvants de polarité moyenne dans lesquels l'inhibition est le résultat des deux mécanismes, celui par transfert d'électron prenant d'autant plus d'importance que la polarité du solvant augmente.

Bien que, dans l'acétonitrile, l'inhibition se fasse par transfert d'électron, la quantité d'ions libres formés reste en général relativement faible⁽¹⁰⁾ : ainsi, le rendement quantique en ions libres pour le système anthracène/NN diéthylaniline/acétonitrile n'est que de 0,04. Ceci s'explique par l'existence de deux processus de désactivation des ions : d'une part, le rétrotransfert d'électron redonnant les deux partenaires non excités et d'autre part, la recombinaison des deux ions qui génère le triplet $^3A^*$ (ceci explique l'observation de triplet d'aromatique dans les spectres d'absorption transitoire lors de la photolyse microseconde des systèmes aromatiques/NN diéthylaniline/acétonitrile⁽¹⁰⁾).

L'interaction de l'exciplexe avec d'autres molécules peut conduire à son inhibition. Ce type de processus a été particulièrement étudié par CREED et CALDWELL⁽³⁴⁾, qui ont introduit le concept d'exterplexe (complexe ternaire à l'état excité). Suivant la nature de l'inhibiteur, la structure de l'exterplexe est différente : ainsi un inhibiteur $^1A'$, accepteur d'électron conduira à un exterplexe du type $^1(A...D...A')^*$ alors qu'un exterplexe de structure $^1(D'...A...D)^*$ sera obtenu avec un inhibiteur, $^1D'$, donneur d'électron.

Enfin un processus important est la désactivation de l'exciplexe par réactivité photochimique. Dans ce domaine, l'exciplexe a souvent été postulé comme étant l'intermédiaire réactionnel, cette hypothèse n'a été qu'émise dans de nombreux cas, faute d'être vérifiée, confirmée dans d'autres. DAVIDSON⁽¹²⁾ a passé en revue les différentes réactions photochimiques faisant intervenir les exciplexes.

Les exciplexes aromatiques/amines aromatiques tertiaires ont été très largement étudiés, ceux obtenus avec les amines aliphatiques tertiaires, beaucoup moins. Le paragraphe suivant dégage les différences essentielles de ces deux familles d'amines et considère les inhibitions par les amines secondaires et primaires, aucun exciplexe n'étant observable avec celles-ci, qu'elles soient aromatiques ou aliphatiques.

III - LES INHIBITIONS DE FLUORESCENCE PAR LES AMINES -

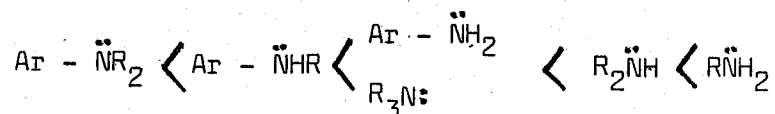
Les amines aromatiques et aliphatiques sont des inhibiteurs d'états fluorescents par transfert de charge ou (et) par transfert d'électron suivant la polarité du solvant. Comme l'a clairement montré le paragraphe précédent, si les amines aromatiques ont fait l'objet d'un grand intérêt, les inhibitions de fluorescence par les amines aliphatiques ont été moins étudiées. Des résultats connus, il est possible de dégager un certain nombre de points de comparaison entre les deux classes d'amines et à l'intérieur de chaque classe, de distinguer les amines tertiaires des autres.

3.1. Efficacité de l'inhibition :

En reprenant le schéma cinétique d'inhibition de fluorescence (schéma II) d'un aromatique par différents inhibiteurs par formation réversible d'un exciplexe et en considérant que l'énergie de cet exciplexe est assimilable à celle d'un complexe CTC (Relation (6)), on obtient la relation (12) entre la constante de Stern-Volmer, K_{SV} et le potentiel d'ionisation, IP, des différents inhibiteurs :

$$(12) \quad \text{Log } K_{SV} \approx - \text{IP} + \text{Cte}$$

L'examen des valeurs de potentiel d'ionisation des différentes amines⁽³⁵⁾ indique que les deux classes se répartissent en fonction de IP croissant suivant l'ordre :



avec Ar = Aromatique, R = Alkyl (\neq H)

Donc, dans un même solvant, la corrélation entre $\text{Log } K_{SV}$ et IP devrait donner une droite de pente négative. En réalité, on constate que l'inhibition par les amines aliphatiques est régulièrement plus faible que ne le laisse présumer la valeur de leur potentiel d'ionisation. Ceci est noté, par exemple, lors de l'inhibition de la fluorescence du pyrène par des amines aromatiques et aliphatiques tertiaires⁽³⁷⁾, secondaires⁽³⁸⁾ et primaires⁽³⁸⁾.

Le mécanisme d'inhibition de fluorescence, qu'il soit par transfert de charge ou par transfert d'électron, provoque une profonde modification de la géométrie de l'atome d'azote. Initialement pyramidal dans l'amine, il devient plan dans le radical cation. Pour une amine aromatique, le départ d'un électron est facilité, d'une part à cause de la géométrie de l'atome d'azote qui, mis à part dans le cas d'anilines fortement encombrées en ortho et ortho', est très proche de celle d'un azote hybridé sp^2 ⁽³⁶⁾ et d'autre part à cause de la stabilisation par résonance du cation formé. L'énergie d'activation du saut d'électron est plus faible pour une amine aromatique que pour une aliphatique⁽³⁷⁾, ce qui explique la différence importante des constantes de vitesse d'inhibition.

3.2. Stabilité des exciplexes formés :

Des amines aromatiques et aliphatiques, seules les tertiaires donnent, lors de l'inhibition de la fluorescence d'aromatiques dans des solvants peu polaires, des exciplexes fluorescents.

Le tableau (A) présente quelques résultats obtenus pour des exciplexes aromatiques/amines tertiaires.

EXCIPLEXE	$-\Delta H$ kJ.mol ⁻¹ (kcal.mol ⁻¹)	E_R kJ.mol ⁻¹ (kcal.mol ⁻¹)	μ_E en Debyes
(1) anthracène/NNDiéthylaniline	42,6 (10,2)	23,0 (5,5)	10
(1) pyrène/NNDiéthylaniline	35,1 (8,4)	20,9 (5,0)	-
(1) anthracène/triéthylamine	17,1 (4,1)	63,5 (15,2)	-
(1) naphthalène/triéthylamine	30,1 (7,2)	56,8 (13,6)	-
(2) anthracène/tri n.butylamine	-	-	12,8

(1) Référence (15), (2) Référence (39)

TABLEAU (A) : QUELQUES CARACTERISTIQUES D'EXCIPLEXES AROMATIQUES/AMINES TERTIAIRES

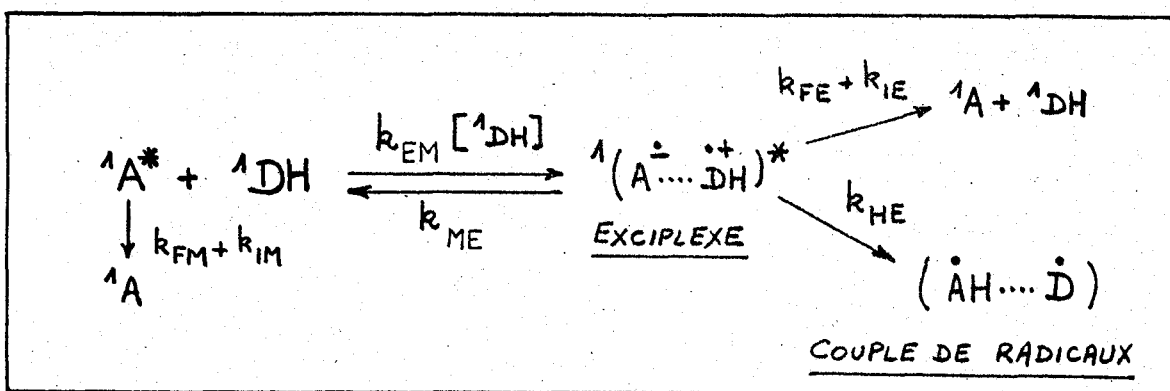
On voit donc que, si il n'y a apparemment pas de différence au niveau du moment dipolaire, sur le plan de la stabilité, les exciplexes issus d'une amine aromatique sont nettement plus stables. De plus, le complexe fondamental Franck-Condon obtenu par désactivation de l'exciplexe est beaucoup moins instable dans ce cas aussi. La différence de potentiel d'ionisation des deux types d'amines ne nous semble pas justifier une telle différence de stabilité. Bien que peu d'arguments aillent dans ce sens, on peut envisager pour les exciplexes avec les amines aromatiques, une structure "sandwich", le transfert d'électron étant assuré par les orbitales π des deux systèmes aromatiques. Dans le cas des amines aliphatiques, il faut que le doublet libre de l'azote s'approche de l'orbitale π de l'aromatique, donc d'une part la proba-

bilité de transfert est beaucoup plus faible que dans le cas précédent et d'autre part les chaînes aliphatiques doivent introduire une gêne stérique à la fois au niveau de l'exciplexe et du complexe Franck-Condon, beaucoup plus importante que dans le cas des amines aromatiques.

3.3. Inhibitions sans mise en évidence d'exciplexes fluorescents :

Les amines secondaires et primaires inhibent la fluorescence en fonction de leur potentiel d'ionisation. En solvant non polaire, à température ambiante, les amines aliphatiques ne donnent pas d'exciplexes fluorescents et à quelques exceptions près, c'est aussi le cas des amines aromatiques. (ZACHARIASSE⁽⁴⁰⁾), signale un exciplexe très faiblement émissif, $\Phi_{FE} = 0,005$ et à très courte durée de vie, τ_E inférieur à 3,5 ns, pour le système paratoluïdine/pyrène et MATAGA⁽⁴¹⁾ note des émissions très faibles, dans la zone spectrale de l'exciplexe pyrène/NN diéthylaniline, pour les systèmes pyrène/N méthylaniline et pyrène/aniline, en matrice cyclohexane à 77K).

L'absence d'émission d'exciplexe alors que le mécanisme de l'inhibition se fait bien par transfert de charge, s'explique par l'existence d'un processus de désactivation de cet exciplexe, processus très efficace et spécifique à la fonction NHR (avec R pouvant être H). Le schéma III présente le mécanisme d'inhibition par ce type d'amines :



SCHEMA III

Ce mécanisme, d'abord postulé par YANG⁽⁴²⁾ pour expliquer l'addition d'amines secondaires sur l'anthracène, n'a reçu que des preuves spectroscopiques indirectes. L'étude des systèmes pyrène/aniline et pyrène/N méthylaniline dans l'hexane ou le cyclohexane par photolyse

flash microseconde et nanoseconde⁽³⁸⁾, permet la mise en évidence des radicaux hydropyrényl et anilino, formés par le passage rapide d'un proton du radical cation anilino vers le radical anion pyrényle de l'exciplexe. Les systèmes pyrène/amines aliphatiques secondaires et primaires confirment, par la même investigation, la formation du radical hydropyrényl. Par contre, dans l'acétonitrile, la photolyse laser ne permet que l'identification des radicaux-ions, couple stabilisé par le solvant, ce dernier n'ayant aucune influence sur le couple de radicaux, ne favorise pas sa formation à partir des radicaux-ions.

Dans l'hexane, le radical hydropyrényl atteint son maximum de formation, 10 ns après l'excitation⁽⁴⁰⁾, indiquant une valeur de la constante de vitesse k_{HE} , très grande. L'importance de ce processus peut expliquer l'absence d'émission d'un exciplexe. En effet, si on considère, d'une part que le processus k_{FE} de l'exciplexe pyrène/aniline est comparable à celui de l'exciplexe fluorescent pyrène/NN diéthylaniline où k_{FE} a pour valeur $4,9 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$ (à partir de $q_{FE} = k_{FE} \cdot \tau_E$ avec $q_{FE} = 0,56$ et $\tau_E = 114$ ns)⁽⁴⁰⁾ et que, d'autre part, le rendement d'émission doit être de l'ordre de 10^{-4} (limite de détection d'un spectrofluorimètre) on trouve une valeur de durée de vie, τ_E , d'environ 20 ps et une valeur de k_{HE} de $5 \cdot 10^{10} s^{-1}$. Ce calcul, très approximatif certes, permet de comprendre l'absence d'émission et les difficultés expérimentales qu'il faudra résoudre si on veut espérer obtenir le spectre d'absorption transitoire d'un tel exciplexe.

En conclusion, les amines aliphatiques et aromatiques, de par leur caractère donneur d'électron, inhibent la fluorescence de nombreux aromatiques suivant un mécanisme qui, en fonction du solvant, évolue du transfert de charge au transfert d'électron.

L'exciplexe obtenu peut être fluorescent si l'amine est tertiaire, non fluorescent car désactivé par un processus très rapide d'échange de proton au sein de l'exciplexe, si l'amine est secondaire ou primaire. Seules les amines aromatiques ont été l'objet de travaux approfondis, le travail qui suit apporte quelques éléments à la connaissance des inhibitions de fluorescence d'aromatiques par les amines aliphatiques des trois classes, dans différents solvants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. STEVENS "Photoassociation in Aromatic Systems" dans Advances in Photochemistry, Vol. 8, J.N. PITTS Jr., G.S. HAMMOND and W.A. NOYES Jr. Edit. WILEY-INTERSCIENCE (1971), p. 161.
- (2) J.B. BIRKS "Photophysics of Aromatic Molecules" WILEY INTERSCIENCE (1970) p. 452.
- (3) N.J. TURRO "Modern Molecular Photochemistry" The Benjamin/Cummings Publishing Co, Inc. (1978) p.124.
- (4) F.H. QUINA et F.A. CARROLL, J. Amer. Chem. Soc. 98, (1976) 1.
- (5) T. FÖRSTER, Discuss. Faraday Soc. 27, (1959), 7.
T. FÖRSTER, "Excitation Transfer" dans Comparative Effects of Radiation, M. BURTON, J.S. KIRBY-SMITH et J.L. MAGEE Eds., WILEY, New-York (1960).
T. FÖRSTER "Delocalized Excitation and Excitation Transfer" dans Modern Quantum Chemistry, Vol. 3, O. SINANOGLU Ed., ACADEMIC PRESS, New-York (1965).
- (6) W. WARE, J. Chem. Phys. 66, (1962), 455.
- (7) S.L. MUROV, "Handbook of Photochemistry" MARCEL DEKKER, Inc., New-York (1973), p. 55.
- (8) J.T. DUBOIS et M. COX, J. Chem. Phys. 38, (1963), 2536.
F. WILKINSON et J.T. DUBOIS, J. Chem. Phys. 39, (1963), 377.
- (9) J.B. BIRKS et L.G. CHRISTOPHOROU, Spectrochim. Acta, 19, (1963), 401.
- (10) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, (1968), 257.

- (11) De nombreuses revues traitent de l'exciplexe. Voir par exemple :
- "The Exciplex" M. GORDON et W.R. WARE Edit. ACADEMIC PRESS, New-York, San Francisco, London, 1975.
 - N. MATAGA et M. OTTOLENGHI "Photophysical Aspects of Exciplexes" dans Molecular Association Vol. 2, R. FOSTER Edit., ACADEMIC PRESS, London, New-York, San Francisco, 1979, page 1.
 - P. FROELICH et E.L. WEHRY "The Study of Excited State Complexes (Exciplexes) by Fluorescence Spectroscopy" dans Modern Fluorescence Spectroscopy, Vol. 2, E.L. WEHRY Edit., PLENUM PRESS, New-York, London 1976, page 319.
- (12) R.S. DAVIDSON "Photochemical Reactions involving Charge-Transfer Complexes" dans Molecular Association, Vol. 1, R. FOSTER Edit., ACADEMIC PRESS, London, New-York, San Francisco, 1975, page 216.
- (13) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER, Z. Phys. Chem. (N.F.) 56, (1967), 95.
- (14) D. GUPTA et S. BASU, J. Photochem. 5 (1976), 413.
- (15) H. BEENS, H. KNIBBE et A. WELLER, J. Chem. Phys. 47, (1967), 1183.
- (16) L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. 58, (1936), 1486.
- (17) N. MATAGA, Y. KAIFU et M. KOIZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan 28, (1955), 690 et 29, (1956), 465.
- (18) N. MATAGA, T. OKADA et N. YAMAMOTO, Chem. Phys. Lett. 1, (1967), 119.
- (19) R. POTASHNIK, Ç.R. GOLDSMIDT, M. OTTOLENGHI et A. WELLER, J. Chem. Phys. 55, (1971), 5344.
- (20) N. ORBACH et M. OTTOLENGHI, Chem. Phys. Lett. 35, (1975), 175.
- (21) - K. ZACHARIASSE "Exciplexes in chemiluminescent radical ion recombination" dans "The Exciplex" M. GORDON et W.R. WARE Edit., ACADEMIC PRESS, New-York, San Francisco, London, page 275.
- J. BARD et S.M. PARK "Exciplexes in electrogenerated chemiluminescence", ibid. page 305.

- (22) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, (1969), 839.
- (23) R.J. McDONALD et B.K. SELINGER, Mol. Photochem. **3**, (1971), 99.
- (24) K. YOSHIHARA, T. KASUYA, A. INOUE et S. NAGAKURA, Chem. Phys. Lett. **9**, (1971), 469.
- (25) T.J. CHUANG et K.B. EISENTHAL, J. Chem. Phys. **62**, (1975), 2213.
- (26) A. NAKASHIMA, F. USHIO, N. MATAGA et C. YAMAMAKA, Z. Phys. Chem. (N.F.) **79**, (1972), 150.
- (27) G.N. TAYLOR, E.A. CHANDROSS et A.H. SCHIEBEL, J. Amer. Chem. Soc. **96**, (1974), 2693.
- (28) F. HIRAYAMA, J. Chem. Phys. **42**, (1965), 3163.
- (29) E.A. CHANDROSS et H.T. THOMAS, Chem. Phys. Lett. **9**, (1971), 393.
- (30) a) T. OKADA, T. FUJITA, M. KUBOTA, S. MASAKI et N. MATAGA, Chem. Phys. Lett. **14**, (1972), 563.
b) R. IDE, Y. SAKATA, S. MISUMI, T. OKADA et N. MATAGA, Chem. Comm. (1972), 1009.
c) N. MATAGA et N. NAKASHIMA, Spectrosc. Lett. **8**, (1975), 275.
d) T. OKADA, M. MIGITA, N. MATAGA, Y. SAKATA et S. MISUMI, J. Amer. Chem. Soc. **103**, (1981), 4715.
- (31) a) M.H. HUI et W.R. WARE, J. Amer. Chem. Soc. **98**, (1976), 4718.
b) M.H. HUI et W.R. WARE, J. Amer. Chem. Soc. **98**, (1976), 4712.
- (32) H. KNIBBE, K. RÖLLIG, F.P. SCHÄFER et A. WELLER, J. Chem. Phys. **47**, (1967), 1184.
- (33) - Y. TANIGUCHI, Y. NISHIMA et N. MATAGA, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, (1972), 764.
- H. MASUHARA, T. HINO et N. MATAGA, J. Phys. Chem. **79**, (1975), 994.
- (34) D. CREED et R.A. CALDWELL, J. Amer. Chem. Soc. **96**, (1974), 7369.
- (35) Ref. 7, page 197.

- (36) H.H. JAFFE et M. ORCHIN "Theory and applications of ultraviolet spectroscopy", JOHN WILEY, Inc., New-York, London (1962), page 408.
- (37) N. NAKASHIMA, N. MATAGA et C. YAMANAKA, Int. J. Chem. Kinet. 5, (1973), 833.
- (38) T. OKADA, T. MORI et N. MATAGA, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, (1976), 3398
- (39) A. NAKAJIMA, Bull. Chem. Soc. Japan 42, (1969), 3409.
- (40) F. NOLTING, A. WELLER et K.A. ZACHARIASSE, VIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Aix-en-Provence, France, July 1977.
- (41) N. MATAGA "Electronic Structures and dynamical behavior of some exciplex systems" dans "The Exciplex", M. GORDON et W.R. WARE, Edit., ACADEMIC PRESS, New-York, San Francisco, London, 1975, page 113.
- (42) N.C. YANG et J. LIBMAN, J. Amer. Chem. Soc. 95, (1973), 5783.

--0000000--

CHAPITRE II

--0000000--

"ETUDE DE LA FLUORESCENCE DES BENZO[6]THIOPHENES"

Le choix de la série des benzo[b]thiophènes comme modèle d'étude de l'inhibition de la fluorescence d'aromatiques par les amines aliphatiques s'est fait, au départ, à cause de l'obtention de photoadduits entre le benzo[b]thiophène (I) et les amines aliphatiques primaires et secondaires.

Ce chapitre présente les modèles fluorescents étudiés. Après un très bref rappel d'éléments de la photochimie de la série, les caractéristiques générales des singulets fluorescents sont présentées et le cas particulier de l' α -naphtyl 3-benzo[b]thiophène (VII) est discuté.

I - PHOTOREACTIVITE DE LA SERIE DU BENZO[b]THIOPHENES -

Les réactions photochimiques des benzo[b]thiophènes sont peu nombreuses et se répartissent en deux catégories suivant qu'elles mettent en cause l'état triplet ou l'état singulet de l'aromatique photoexcité.

Celles se produisant à partir de l'état triplet font appel à la technique de photosensibilisation : une cétone aromatique excitée possédant un passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ très efficace, transfère son énergie au benzo[b]thiophène par transfert triplet-triplet. Ce type de réactions photochimiques a été particulièrement étudié par NECKERS : par exemple, la photoaddition (2+2) de composés acétyléniques sur le benzo[b]thiophène photosensibilisé par l'acétophénone conduit à un cyclobutène⁽¹⁾. Des composés cyclobutaniques analogues sont obtenus par photoaddition de dichloro 1,2-éthylène (cis ou trans) sur le benzo[b]thiophène dans les mêmes conditions⁽²⁾.

Par excitation directe du benzo[b]thiophène en présence d'amines aliphatiques primaires et secondaires, on observe des photoadditions ; le pyrrole conduit à un photoadduit similaire⁽³⁾. Ces différents résultats sont rassemblés dans la figure 1.

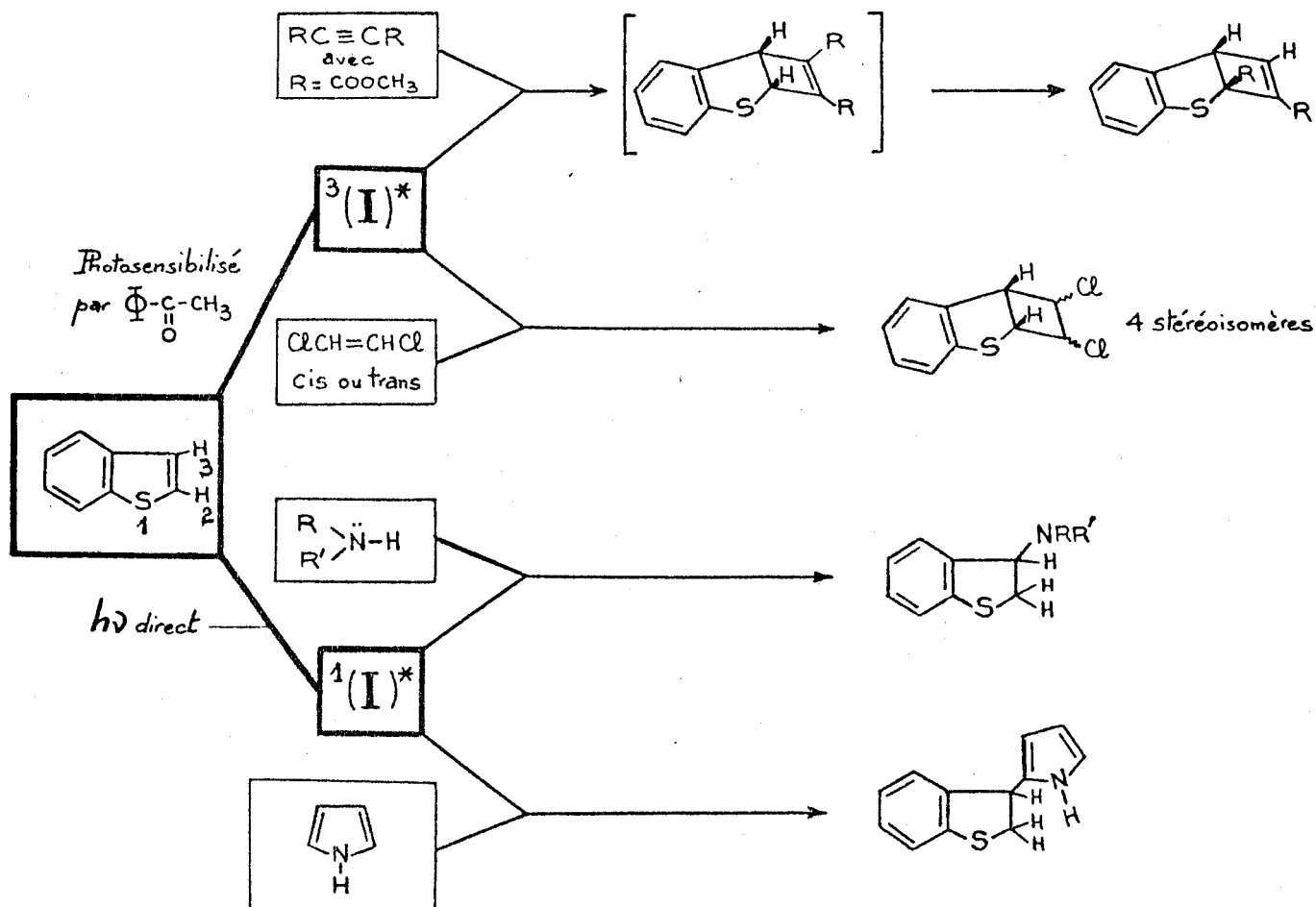
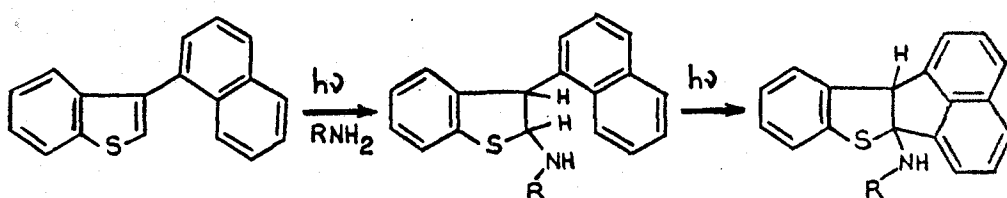


FIGURE I : Principales réactions photochimiques du benzo[b]thiophène

Les photoadditions à partir de l'état singulet sont très limitées: ainsi aucun photoadduit n'est obtenu avec les dérivés méthylés en position 2 ou 3 et contrairement au naphthalène, aucune réaction de photoaddition n'est obtenue avec des amines tertiaires ; la liaison NH joue un rôle particulier, les photoadduits obtenus étant le résultat de l'évolution d'un exciplexe formé initialement entre le benzo[b]thiophène et l'amine⁽⁴⁾. Le fait que les alcools -composés beaucoup plus acides que les amines secondaires et primaires et au potentiel d'ionisation plus élevé- ne donnent aucun photoadduit, est en accord avec cette explication, la formation initiale d'un exciplexe étant alors moins probable.

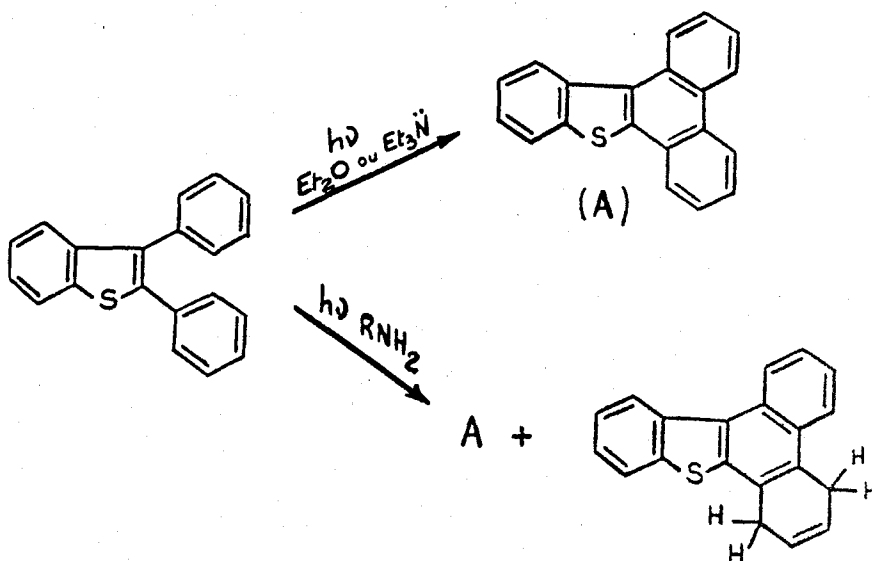
Mis à part la photoréactivité très particulière de l' α naphtyl 3-benzo[b]thiophène, VII, qui additionne les amines primaires, le

photoadduit se photocyclisant ultérieurement (schéma 1), les autres dérivés arylés ne présentent pas de réactions de photoadditions⁽⁵⁾.



SCHEMA 1 : Photoréaction de VII avec les amines primaires

Quelques uns de ceux-ci photoréagissent en milieu aminé mais de manière non caractéristique de l'hétérocycle : ainsi le diphenyl 2,3-benzo[b]-thiophène se comporte comme un système hexatriénique classique analogue au stilbène et se photocyclise suivant le schéma 2.



SCHEMA 2 : Photocyclisation du diphenyl 2,3 benzo[b]thiophène

L'examen de la photoréactivité du benzo[b]thiophène met nettement en évidence le caractère éthylénique marqué de la double liaison 2-3. Ce même caractère se dégage des réactions d'additions thermiques d'amines aliphatiques sur le benzo[b]thiophène. Vis-à-vis de ces réactions d'additions, photochimiques et thermiques, le comportement du benzo[b]-thiophène est plus à rapprocher de celui d'un styrène que d'un naphthalène⁽⁴⁾.

II - PRESENTATION GENERALE DES SINGULETS FLUORESCENTS -

Le benzo[b]thiophène et huit de ses dérivés substitués en 2 et en 3 ont été étudiés. Le tableau A présente les caractéristiques importantes des singulets fluorescents de la série. Les rendements quantiques de fluorescence, q_{FM} , sont mesurés dans l'hexane suivant la méthode de PARKER et REES⁽⁶⁾ et les durées de vie de fluorescence, τ_M , sont obtenues soit à partir des courbes de décroissance de fluorescence (I, II, III)⁽⁷⁾, soit par effet de l'oxygène moléculaire sur l'intensité d'émission (IV à VII) (voir en partie expérimentale les détails des deux méthodes). L'énergie des singulets, $h\nu_M$, est estimée à partir du spectre de fluorescence.

Comme le montre le tableau A, la substitution en 2 ou en 3 par un groupe méthyle ne modifie ni l'énergie du singulet, ni sa durée de vie par rapport à celles du singulet du benzo[b]thiophène. Le rendement quantique de fluorescence ne subit que peu de variation. Une étude comparative des spectres d'absorption U.V. de I, II et III avec celui du naphthalène avait conduit BADGER et CHRISTIE⁽⁸⁾ à considérer ces composés comme des isologues du naphthalène (le benzo[b]thiophène a, d'ailleurs, été longtemps appelé thianaphtène). Ceci reste vrai si on compare les états excités singulets : la diminution de rendement quantique (de 0,19 pour le naphthalène à 0,013 pour I) et de la durée de vie de fluorescence (de 96 ns à 3 ns) s'explique par l'effet de couplage spin-orbite important de l'atome de soufre, exaltant le passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Les énergies des deux singulets sont comparables : 402,9 kJ.mol⁻¹ pour I et 384,6 kJ.mol⁻¹ pour le naphthalène.

La substitution par un groupe aryle augmente le rendement quantique de fluorescence. Ceci est surtout sensible pour les dérivés substitués en position 2 qui, par ailleurs, ont une émission de phosphorescence, soit très faible, soit inexistante comme en témoigne le rapport des émissions de phosphorescence et de fluorescence, Φ_{PM}/Φ_{FM} , mesurées à 77K. Bien que cette valeur ne soit absolument pas significative de l'efficacité du passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$, il semblerait que l'empêchement à la libre rotation de la liaison benzo[b]thiophène-groupe aryle par encombrement stérique, plus important pour un dérivé substitué en 2, limite ce processus de désactivation non radiative du singulet. Il faut toutefois dissocier le cas de VIII et IX des autres arylbenzo[b]thiophènes,

TABLEAU (A) : CARACTERISTIQUES DES SINGULETS FLUORESCENTS DES BENZO[b]THIOPHENES ETUDIES

	R ₂	R ₃	q _{FM} ^(a)	τ _M ^(a) x 10 ⁹ s	hν _M ^(a) kJ.mol ⁻¹ (kcalmol ⁻¹)	Φ _{FM} /Φ _{FM} à 77K (b)
I	H	H	0,013	3	402,9 (96,4)	8,9
II	CH ₃	H	0,007	4,5	402,5 (96,3)	11,9
III	H	CH ₃	0,011	3	399,6 (95,6)	4,8
IV	Ph ^(c)	H	0,12	1	378,7 (90,6)	0,1
V	H	Ph ^(c)	0,07	2,6	395,8 (94,7)	3,7
VI	α NA ^(d)	H	0,33	1,5	336,5 (80,5)	0
VII	H	α NA ^(d)	0,19	2	375,8 (89,9)	1,1
VIII	9AN ^(e)	H	0,11	-	302,6 (72,4)	0
IX	H	9AN ^(e)	0,07	-	306,4 (73,3)	0

(a) à 298K dans le n.hexane

(b) en matrice vitreuse de méthylcyclohexane

(c) Ph = Phényl

(d) α NA = (Naphtyl-1)

(e) 9AN = (Anthryl-9)



ces deux composés étant des (benzo[b]thiényl)anthracènes, comme l'indique leur spectre d'absorption (voir en annexe), il ne faut pas s'étonner qu'ils ne phosphorescent pas. La durée de vie τ_M ne se modifie que très peu par rapport à celle de I (elle n'a pas été estimée pour les deux (benzo[b]thiényl)anthracènes VIII et IX, les investigations sur ces composés s'étant limitées à la recherche d'un éventuel caractère de transfert de charge intramoléculaire).

Le spectre de fluorescence des benzo[b]thiophènes étudiés ne présente pas de modification énergétique mesurable quand il est enregistré dans différents solvants sauf dans le cas de VII, l'émission subissant un déplacement bathochrome quand la polarité du solvant augmente.

III - CAS PARTICULIER DE L' α .NAPHTYL 3-BENZO[b]THIOPHENE (VII) -

Le spectre d'émission de VII présente un effet bathochrome dont l'importance est liée à la polarité du solvant utilisé ; par ailleurs aucun effet similaire n'est mesurable au niveau du spectre d'absorption. Ceci indique donc un état fondamental dont le moment dipolaire est nul ou très faible et un état singulet possédant un moment dipolaire important qui se matérialise par un déplacement bathochrome du spectre d'émission.

A titre d'exemple, la figure II présente le spectre d'émission de VII dans l'hexane et dans l'acétonitrile.

3.1. Analogie avec l'état singulet du bianthryle 9-9' :

Différents auteurs^(9, 10, 11) ont mis en évidence un effet bathochrome du spectre de fluorescence du bianthryle 9-9'. Le caractère de transfert de charge intramoléculaire de l'état fluorescent se manifeste par un déplacement bathochrome de 2800 cm^{-1} du maximum du spectre d'émission dans l'acétonitrile par rapport à sa position dans l'hexane. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution du rendement quantique d'émission (le rendement relatif passe de 1 à 0,41). Le spectre de fluorescence en solvant polaire peut être considéré comme la superposition de deux bandes d'émission, une très légèrement structurée située approximativement à la même longueur d'onde que la fluorescence observée dans l'hexane, et une deuxième, plus intense et diffuse, décalée vers le rouge par rapport à la précédente⁽¹¹⁾. Le spectre d'absorption, très semblable à celui de l'anthracène, ne se modifie pas en fonction de la polarité du solvant.

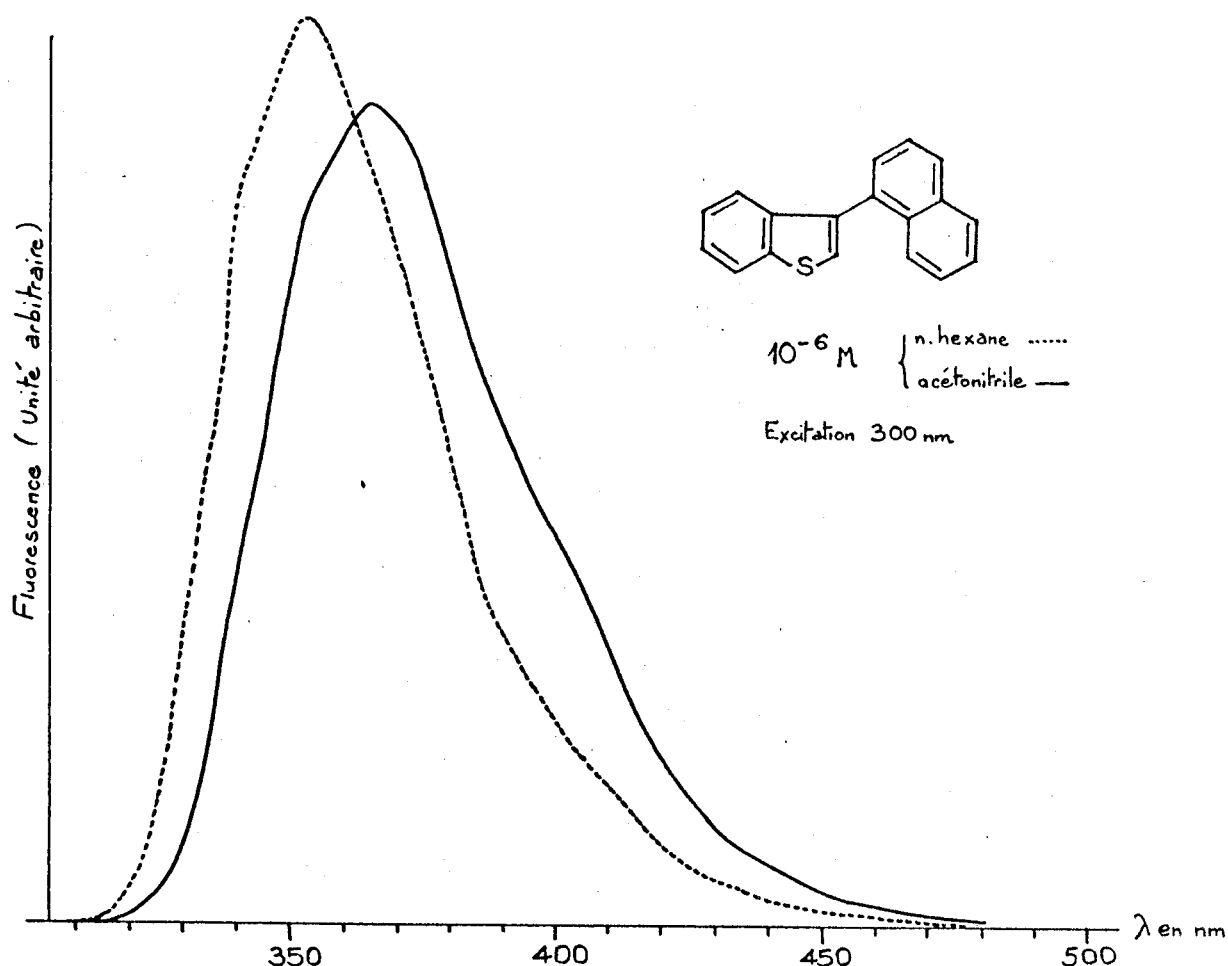


FIGURE II : Spectre d'émission de VII à 298K dans l'hexane et l'acétonitrile. Déplacement bathochrome dû à la variation de polarité du solvant.

Si à température ambiante, en milieu fluide, les spectres d'émission sont diffus et larges, enregistrés à basse température en matrice vitreuse figée, ils subissent un fort déplacement hypsochrome, présentent des bandes structurées et sont la parfaite image symétrique du spectre d'absorption⁽¹²⁾.

Le transfert de charge intramoléculaire de l'état excité du bianthryle 9-9' est mis en évidence par **MATAGA**⁽¹¹⁾, par photolyse laser picoseconde. Le spectre d'absorption transitoire $S_1 \rightarrow S_p$ obtenu dans l'acétone, 500 ps après l'excitation, est identique à la superposition des spectres d'absorption du radical anion et du radical cation de l'anthracène. Dans l'hexane aucune différence notable n'est trouvée entre les spectres d'absorption $S_1 \rightarrow S_p$ du bianthryle 9-9' et de l'anthracène.

Donc l'état singulet fluorescent du bianthryle 9-9' possède un caractère de transfert de charge intramoléculaire, responsable du déplacement bathochrome du spectre de fluorescence ; ce transfert de charge s'accompagne d'une modification de la géométrie de la molécule dont l'angle entre les deux plans anthryls passe de 90°, dans l'état fondamental, à une valeur proche de 0° dans l'état excité. L'état singulet du bianthryle 9-9' entre dans la catégorie des états excités T.I.C.T. (Twisted Intramolecular Charge Transfer) définis par GRABOWSKI⁽¹³⁾.

Les effets de solvant sur le spectre d'émission de VII sont beaucoup plus faibles ; ainsi seuls 840 cm⁻¹ séparent les maxima de fluorescence mesurés dans l'hexane et l'acétonitrile, le rendement quantique, dans ces deux solvants, reste pratiquement inchangé. Si, à température ambiante, les spectres sont bien diffus, à 77K il n'y a pas réellement une structuration de ceux-ci, seul est nettement visible un effet hypsochrome (voir par exemple, en annexe, le spectre de VII dans le méthylcyclohexane enregistré à 298K et 77K).

3.2. Exploitations des mesures d'effet bathochrome :

Corréler les mesures d'effet bathochrome et la polarité du solvant peut se faire de deux manières suivant que le solvant est considéré sur un plan microscopique ou sur un plan macroscopique. La première méthode consiste à corrélérer le déplacement exprimé par $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ (où $\bar{\nu}_A$ et $\bar{\nu}_F$ sont les nombres d'onde respectifs de la bande d'absorption indépendante du solvant et du maximum de l'émission) et le paramètre empirique E_T (30), comme le fait KOSOWER⁽¹⁰⁾ dans le cas du bianthryle 9-9'. La deuxième utilise comme paramètre de polarité la grandeur $f - \frac{1}{2} f'$ (définie au chapitre I à propos des exciplexes).

Comme dans le cas du bianthryle 9-9', la première corrélation se présente sous la forme de deux droites de pente sensiblement identique, l'une d'elles étant spécifique aux alcools. On pourrait conclure, comme KOSOWER, que, d'une part, il existe deux catégories de solvants : les solvants protiques et les solvants aprotiques, et que d'autre part VII existe sous la forme de deux états excités différents suivant qu'il se trouve dans l'une ou l'autre de ces deux catégories. La première conclusion n'explique pas la présence d'amines aliphatiques secondaires et primaires (diisopropylamine, diéthylamine, pipéridine et tert.butylamine) dans la catégorie des solvants aprotiques. Ceci nous avait conduit à émettre

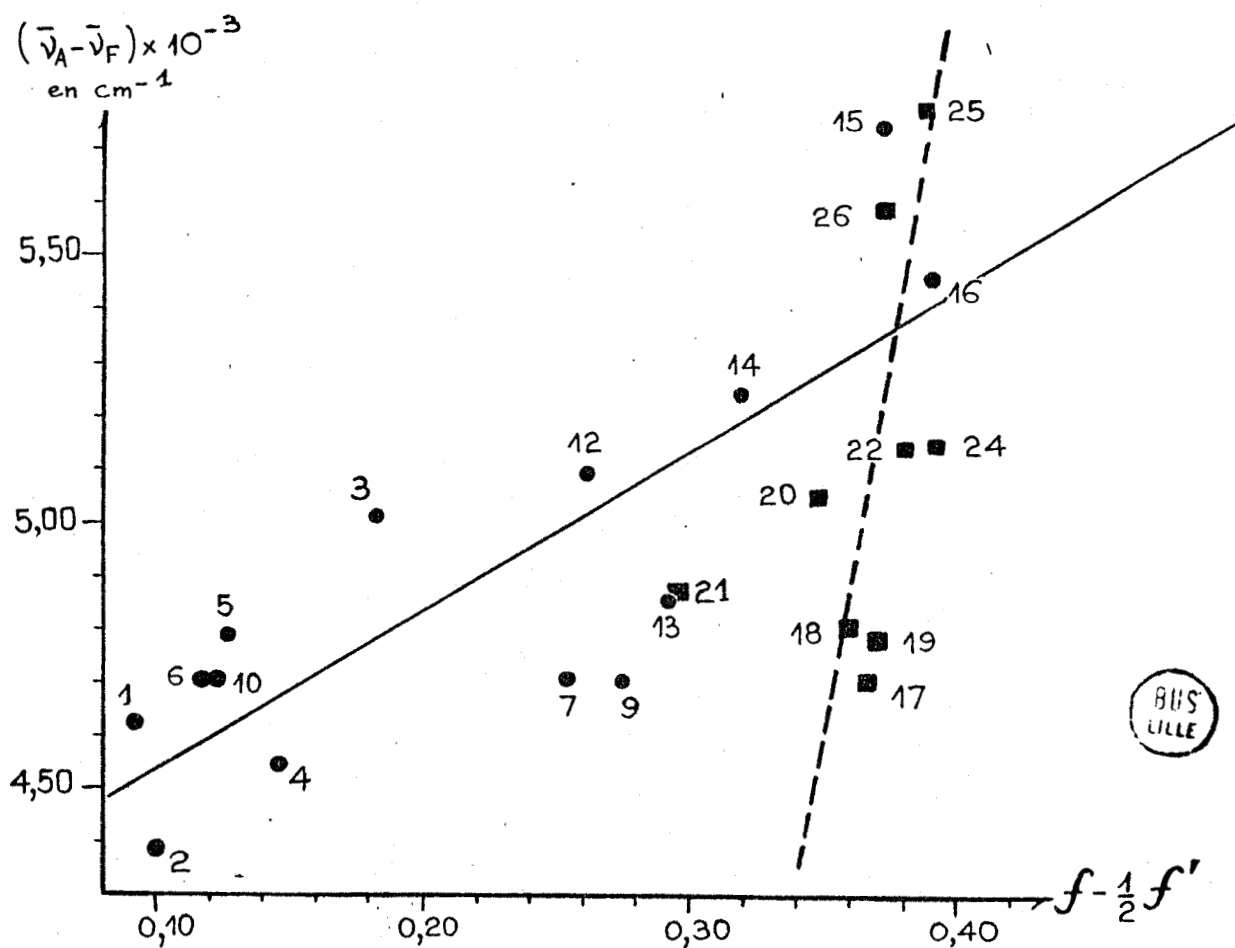
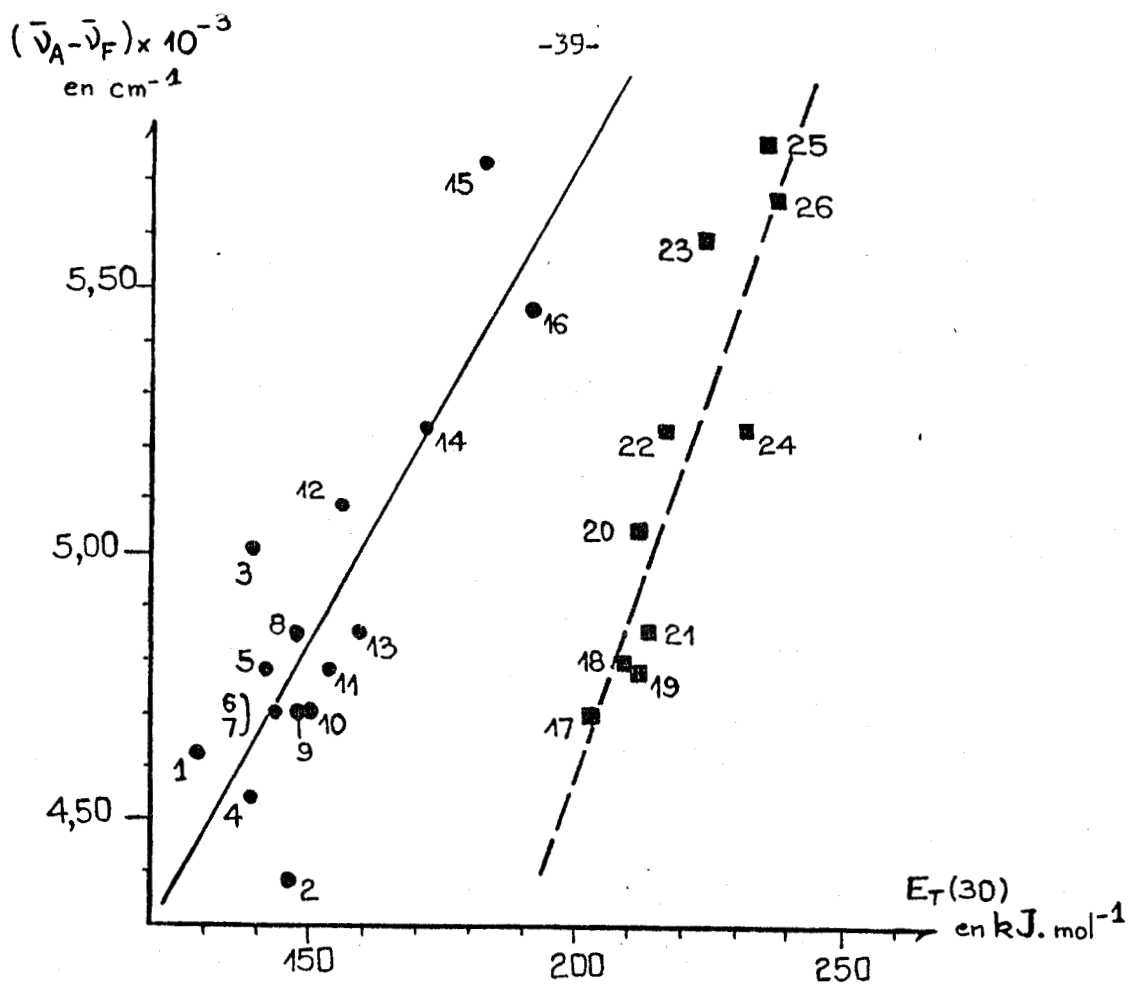


FIGURE III : Corrélations entre le déplacement bathochromé de l'émission de VII et les paramètres de polarité de solvant $E_T(30)$ et $f - \frac{1}{2} f'$ (code solvant voir Tableau B)

TABEAU B : DEPLACEMENT DU MAXIMUM D'EMISSION DE VII EN FONCTION DE LA POLARITE
DU SOLVANT

SOLVANT	$E_T(30)$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (a)	$f - \frac{1}{2} f'$	$(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) \times 10^{-3}$ en cm^{-1}
1. n.hexane	129,2 (30,9)	0,0917	4,62
2. cyclohexane	146,6 (31,2)	0,0999	4,38
3. diisopropylamine	139,2 (33,3)	0,1836	5,01
4. triéthylamine	139,2 (33,3)	0,1458	4,54
5. toluène	141,7 (33,9)	0,1267	4,78
6. benzène	144,2 (34,5)	0,1168	4,70
7. ether diéthylique	144,2 (34,5)	0,2541	4,70
8. diéthylamine	148,0 (35,4)	-	4,85
9. pipéridine	148,4 (35,5)	0,2745	4,70
10. dioxane 1,4	150,5 (36,0)	0,1221	4,70
11. tert.butylamine	153,8 (36,8)	-	4,78
12. chlorobenzène	156,8 (37,5)	0,2607	5,09
13. acétate d'éthyle	159,3 (38,1)	0,2928	4,85
14. dichlorométhane	171,8 (41,1)	0,3199	5,24
15. NNdiméthylformamide	183,1 (43,8)	0,3737	5,74
16. acétonitrile	192,3 (46,0)	0,3923	5,46
17. propanol 2	203,1 (48,6)	0,3665	4,70
18. butanol 1	209,8 (50,2)	0,3599	4,80
19. propanol 1	211,9 (50,7)	0,3700	4,78
20. pentanol 1	211,9 (50,7)	0,3486	5,05
21. acide acétique	214,0 (51,2)	0,2946	4,86
22. éthanol	216,9 (51,9)	0,3813	5,24
23. éthanol-eau (80-20)	224,5 (53,7)	-	5,60
24. méthanol	232,0 (55,5)	0,3934	5,24
25. éthanediol 1,2	235,3 (56,3)	0,3903	5,78
26. propanetriol 1,2,3	238,3 (57,0)	0,3728	5,58

(a) d'après C. REICHARDT, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, (1979), 98.



l'hypothèse d'une interaction du type acido-basique entre ${}^1\text{VII}^*$ et le solvant, les amines secondaires et primaires, bien que protiques, se démarquent des solvants protiques mais acides que sont les alcools⁽¹⁴⁾.

La deuxième corrélation entre $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ et $f - \frac{1}{2} f'$, présente, comme cela est habituel, une dispersion relativement importante des valeurs. Toutefois la dispersion des points correspondant aux alcools est plus faible et on peut comme précédemment séparer les solvants en deux catégories. A partir des pentes des deux droites, il est possible d'évaluer la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité (en estimant comme pour le bianthryle 9-9' une distance de 4 Å pour le transfert de charge)⁽⁹⁾. On trouve une variation de moment dipolaire de l'ordre de 18 D dans les alcools et de l'ordre de 6 D dans les autres solvants (la variation de moment dipolaire du bianthryle 9-9' est estimée à 20 D)⁽⁹⁾. A priori, rien ne permet d'expliquer, par des considérations d'interactions spécifiques entre ${}^1\text{VII}^*$ et le solvant, qu'il puisse y avoir une telle différence quand le solvant est un alcool. Les contradictions soulevées par ces deux corrélations seront revues au chapitre IV et une interprétation sera proposée.

Les résultats des mesures d'effet bathochrome sont compilés dans le tableau B et l'illustration des deux corrélations est présentée par la figure III.

3.3. Effet bathochrome et fluorescence double :

Certaines molécules dont l'état singulet fluorescent entre dans la catégorie des états excités T.I.C.T., présentent très nettement deux bandes d'émission en milieu fluide, de polarité moyenne ou élevée. Les paracyano, NNdialkylanilines sont une très bonne illustration de ce type de molécules⁽¹³⁾. Leur fluorescence est composée de deux bandes F_a et F_b . La première, F_b , correspond à la désactivation radiative d'un état excité localement, ${}^1\text{LE}^*$, ayant la géométrie de la molécule dans son état fondamental (doublet libre de l'azote orthogonal au plan du cycle). La deuxième bande, d'énergie plus faible, F_a , correspond à la désactivation radiative d'un état excité relaxé, ${}^1\text{T.I.C.T.}^*$, possédant un caractère de transfert de charge important et ayant subi une modification de géométrie (torsion de la liaison cycle-groupe amino, amenant le doublet libre de l'azote dans le plan du cycle). La fluorescence observée est la superposition des deux bandes ; elle est le résultat d'un processus

compétitif des deux désactivations radiatives. Le rapport d'intensité des deux bandes dépend de l'efficacité de la relaxation de l'état $^1LE^*$ vers l'état $^1T.I.C.T.^*$ et ce dernier étant stabilisé d'autant plus efficacement que le solvant est polaire le rapport d'intensité dépend fortement de la polarité du solvant. L'introduction de contraintes géométriques au niveau de la liaison cycle-groupe amino peut empêcher la relaxation vers $^1T.I.C.T.^*$ ou au contraire conduire à un état excité ayant les caractéristiques spectrales de cet état. Ainsi, les deux anilines (A) et (B) (figure IV) pour lesquelles le doublet se trouve dans le plan du cycle, présentent une fluorescence se situant dans la zone spectrale de la bande F_a de la para cyano N,N-diméthylaniline, par contre l'aniline (C) fluoresce dans la zone spectrale de la bande F_b de l'aniline référence, ceci étant en accord avec la contrainte imposant au doublet de l'azote une direction orthogonale au plan du cycle.

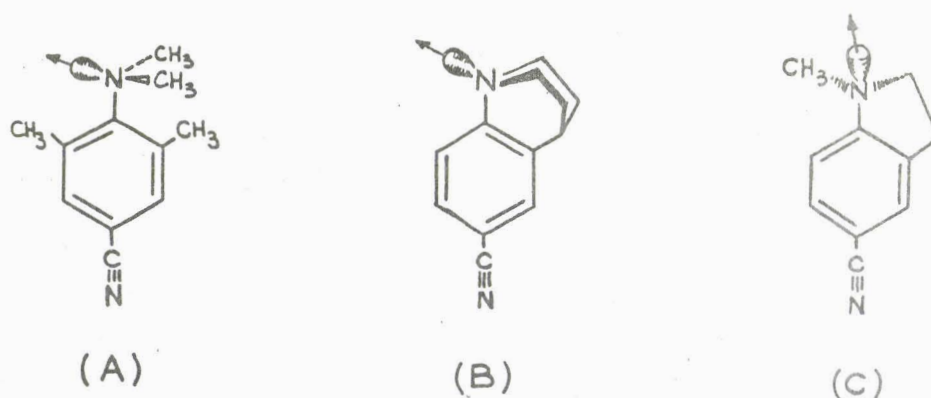


FIGURE IV : Anilines présentant des contraintes géométriques au niveau du doublet libre de l'atome d'azote

Dans le cas du bianthryle 9-9', la séparation énergétique des deux bandes est moins importante et, mis à part dans un solvant très polaire où il est possible de distinguer deux bandes quand la polarité du solvant augmente, la variation du rapport d'intensité des deux bandes F_a et F_b se traduit par un spectre diffus dont le maximum se déplace vers le rouge.

Dans le cas de VII, la variation du rapport de l'intensité des deux bandes est encore plus réduite que pour le cas précédent. Ceci se traduit par un déplacement bathochrome plus réduit et un rendement quantique global de fluorescence pratiquement invariant.

La figure V schématise la formation de l'état ${}^1\text{T.I.C.T.}^*$ à partir de l'état ${}^1\text{LE}^*$, avec franchissement de la barrière de potentiel E_{tors}^* (Energie d'activation de torsion de l'état ${}^1\text{LE}^*$).

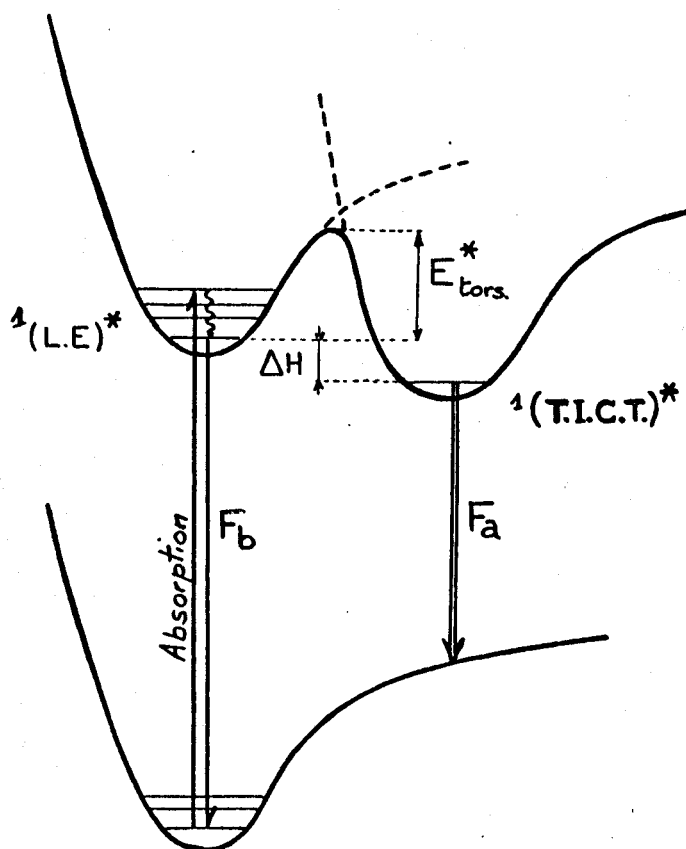


FIGURE V : Mécanisme de la fluorescence double

Il est possible de gêner la torsion de l'état ${}^1\text{LE}^*$ autrement que par modification de la molécule initiale, en augmentant par exemple la viscosité d'un solvant dans lequel les deux états ${}^1\text{LE}^*$ et ${}^1\text{T.I.C.T.}^*$ coexistent. Ainsi, en abaissant la température d'une solution de VII dans le propanetriol 1,2,3 (glycérol), on note un effet hypsochrome du maximum d'émission, une légère augmentation du rendement de fluorescence et une variation complexe de la largeur à mi-hauteur ($\Delta\bar{\nu}_{1/2}$) de la bande d'émission. La valeur maximale de $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ est supposée correspondre à la superposition des deux bandes F_a et F_b ⁽¹³⁾. L'augmentation de viscosité augmente la barrière de potentiel E_{tors}^* et défavorise la relaxation de ${}^1\text{LE}^*$ vers ${}^1\text{T.I.C.T.}^*$, il s'en suit donc un déplacement du maximum d'émission vers la bande F_b et une légère augmentation de signal de fluorescence (l'augmentation de viscosité doit certainement ralentir les processus de désactivations non radiatives et intervenir sur l'efficacité de l'émission).

Les différentes mesures effectuées sur une gamme de température allant de 23°C à -28°C (la constante de vitesse de diffusion du glycérol k_{DM} passe de $10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont récapitulées par les courbes de la figure VI.

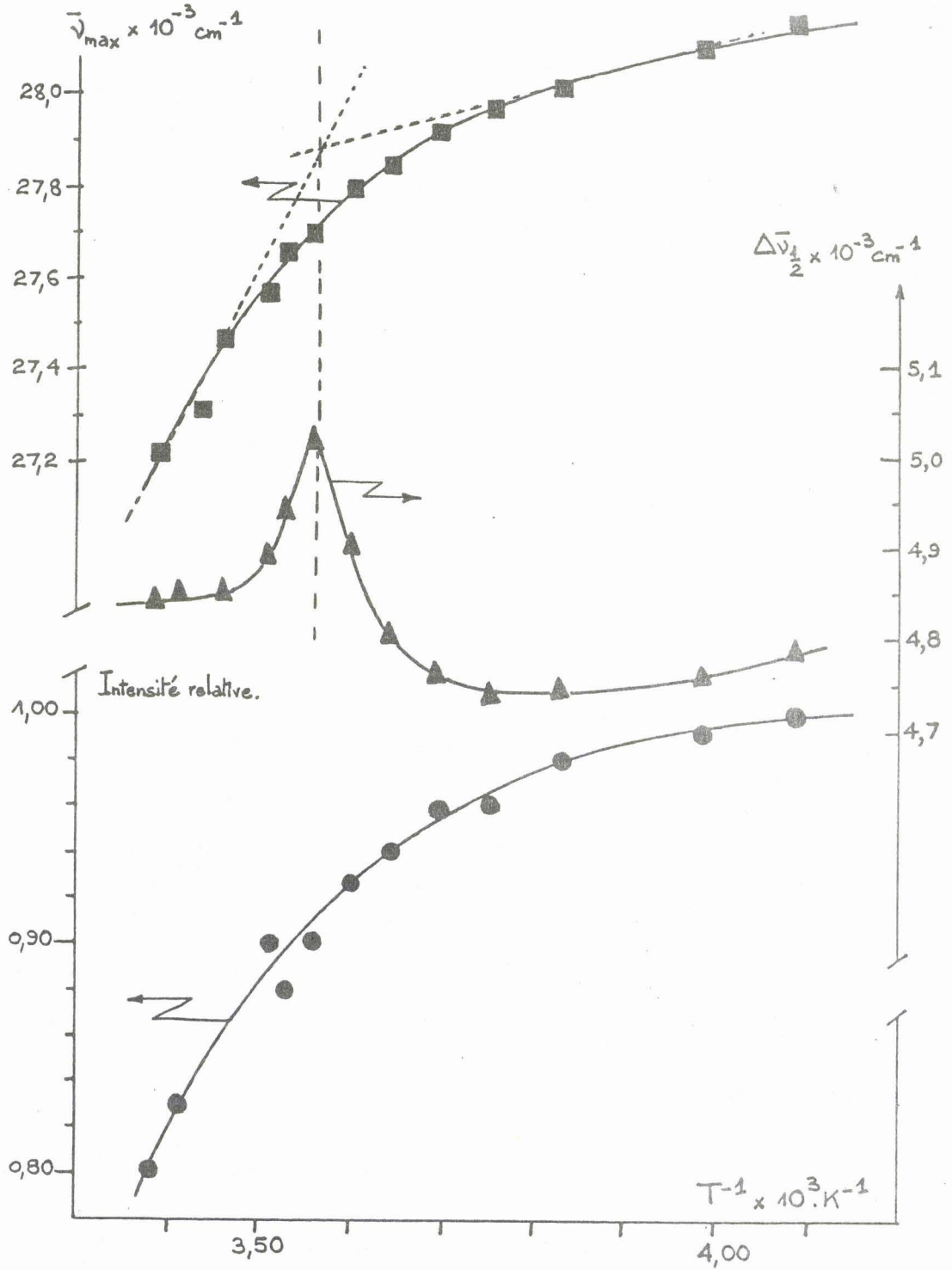


FIGURE VI : Variation du maximum d'émission, du rendement quantique relatif et la largeur de la bande d'émission de VII dans le glycérol en fonction de la température



3.4. Pourquoi, seul VII présente-t-il un effet T.I.C.T. ? :

Après avoir montré que VII possède un état singulet à caractère de transfert de charge intramoléculaire, il faut maintenant essayer de comprendre pourquoi il est le seul des six arylbenzo[b]thiophènes étudiés à posséder ce caractère.

L'énergie d'un complexe TC peut se calculer, comme ceci a été vu au chapitre I, à partir du potentiel d'ionisation IP du partenaire donneur d'électron, de l'affinité électronique E_A du partenaire accepteur d'électron, en tenant compte de l'énergie électrostatique du système de radicaux-ions et de la stabilisation par solvatation. Cette énergie, dans l'acétonitrile, peut se calculer plus simplement à partir des potentiels d'oxydation, E_{D/D^+} et de réduction, $E_{A-/A}$, mesurés dans ce solvant par rapport à une même référence (électrode au calomel saturé, SCE), grâce à la relation (1) :

$$(1) \quad E(A^- \dots D^+) = E_{D/D^+} - E_{A-/A} - \frac{e^2}{\epsilon \cdot a}$$

Appliquée au bianthryle 9-9', cette relation permet d'évaluer l'énergie de l'état $^1T.I.C.T.*$ à 2,82 eV (soit 271,8 kJ.mol⁻¹) en considérant le transfert dans l'acétonitrile (constante diélectrique $\epsilon = 37,5$) entre un anthracène donneur d'électron ($E_{D/D^+} = 0,96$ V/SCE) et un anthracène accepteur d'électron ($E_{A-/A} = -1,99$ V/SCE), la valeur de 4 Å étant prise comme distance de transfert⁽¹⁵⁾. Comme l'énergie de $^1T.I.C.T.*$ est nettement inférieure à celle du singulet de l'anthracène (3,31 eV ou 319 kJ.mol⁻¹), l'excitation d'une moitié anthryl conduit au peuplement très rapide de l'état $^1T.I.C.T.*$ du bianthryle 9-9'.

Un calcul analogue peut être mené pour les arylbenzo[b]thiophènes. Toutefois, faute de valeurs exactes de $E_{A-/A}$ et E_{D/D^+} pour I, ces calculs ne seront qu'approximatifs. En effet, I ne présentant pas de réduction polarographique⁽¹⁶⁾, une valeur de $E_{A-/A}$ de -2,65 V peut être obtenue à partir de l'énergie de l'exciplexe formé lors de l'inhibition de la fluorescence de I par la triéthylamine (voir chapitre III). La valeur de E_{D/D^+} de 1,56 V est également obtenue de manière indirecte à partir du potentiel d'ionisation estimé à 8,13 eV (valeur obtenue à partir de la bande CT du complexe fondamental entre I et le tétracyano-

TABLEAU C : ELEMENTS DE CALCUL DE L'ENERGIE DES ETATS $^1T.I.C.T.*$

	Energie de $^1M^*$ en kJ.mol^{-1} (en eV)	$E_{D/D+}/SCE$ en Volts	$E_{A-/A}/SCE$ en Volts
Benzène (Ph)	459,8 (4,77) ^(a)	2,30 ^(a)	- 2,96 ^(c)
Naphtalène (NA)	384,6 (3,99) ^(a)	1,54 ^(a)	- 2,60 ^(a)
Anthracène (AN)	319 (3,31) ^(a)	0,96 ^(b)	- 1,99 ^(b)
Benzo[b]thiophène (I)	403 (4,18)	1,56	- 2,65

(a) S.L. MUROV "Handbook of Photochemistry" Marcel DEKKER, INC., New York 1973 (les valeurs de $E_{D/D+}$ sont recalculées à partir de la corrélation de la référence 18).

(b) Ref. 15.

(c) Estimé à partir de l'exciplexe Benzène/Triéthylamine (H. LEISMANN et J. MATTAY, Tetrahedron Letters, (1978), 4265).

TABLEAU D : ESTIMATION DE L'ENERGIE DES $^1T.I.C.T.*$ POSTULES

ARYLBENZO[b]THIOPHENE	$^1TICT^*$ POSTULE	ENERGIE DE $^1TICT^*$
IV et V	$I^{\cdot-} \leftarrow Ph^{\cdot+}$	465 kJ.mol^{-1}
	$I^{\cdot+} \rightarrow Ph^{\cdot-}$	423 kJ.mol^{-1}
VI et VII	$I^{\cdot-} \leftarrow NA^{\cdot+}$	391 kJ.mol^{-1}
	$I^{\cdot+} \rightarrow NA^{\cdot-}$	388 kJ.mol^{-1}
VIII et IX	$I^{\cdot-} \leftarrow AN^{\cdot+}$	360 kJ.mol^{-1}
	$I^{\cdot+} \rightarrow AN^{\cdot-}$	355 kJ.mol^{-1}

éthylène)⁽¹⁷⁾, en utilisant la corrélation, $IP = (1,473 \pm 0,027) E_{D/D+} + (5,821 \pm 0,009)$, établie pour des aromatiques ayant un potentiel d'ionisation compris entre 7 et 9 eV⁽¹⁸⁾.

Les valeurs nécessaires aux calculs d'énergie des états $^1T.I.C.T.*$ sont compilées dans le tableau C et le résultat de ces calculs dans le tableau D.

L'examen de ces résultats permet de prévoir, a priori, l'existence d'état $^1T.I.C.T.*$ pour les composés VI et VII et les composés VIII et IX. Pour VIII et IX, si l'état $^1T.I.C.T.*$ postulé se trouve bien sous le singulet de I, il se situe nettement au-dessus du singulet de l'anthracène et ces deux composés étant des dérivés de l'anthracène, l'absence d'effet T.I.C.T. s'explique facilement. Pour VI et VII, les calculs sont en accord avec les faits observés pour VII, seul un effet stérique plus important empêchant la relaxation de 1LE* vers $^1T.I.C.T.*$ par torsion de la liaison (I)-(NA), peut expliquer l'absence d'effet bathochrome pour VI. Des calculs théoriques effectués par PÁRKÁNYI⁽¹⁹⁾ suivant la méthode PPP (Pariser-Parr-Pople), confirment la possibilité d'existence d'un état $^1T.I.C.T.*$ pour VII, possibilité beaucoup moins affirmée pour VI. La comparaison des spectres d'absorption et de fluorescence et des calculs théoriques permet d'envisager une variation de l'angle θ entre les deux plans, benzo[b]thiényl et naphtyl, suite à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, de 75° à 0° pour VI et de 60° à 0° pour VII ; aucune variation angulaire n'est prévisible pour IV et V. Les principaux résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau E.

TABLEAU E : MODIFICATIONS ENTRE L'ETAT FONDAMENTAL ET L'ETAT EXCITE DES ARYLBENZO[b]THIOPHENES CALCULEES SUIVANT LA METHODE PPP.

	ARYLBENZO[b]THIOPHENE			
	IV	V	VI	VII
Valeur de l'angle θ (en °) $\left\{ \begin{array}{l} S_0 \\ S_1 \end{array} \right.$	0	0	75	60
	0	0	0	0
Variation de moment dipolaire suite à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (en D)	- 0,138	- 0,999	1,213	3,692
Variation d'énergie π du cycle benzo[b]thiényl suite à la transition $S_0 \rightarrow S_1$	- 0,112	+ 0,016	- 0,193	- 0,240

En utilisant les résultats de ces calculs en tenant compte de l'effet stérique plus important pour VI que pour VII, on peut représenter schématiquement les états S_0 et S_1 de ces deux composés suivant la valeur de l'angle θ (figure VII) :

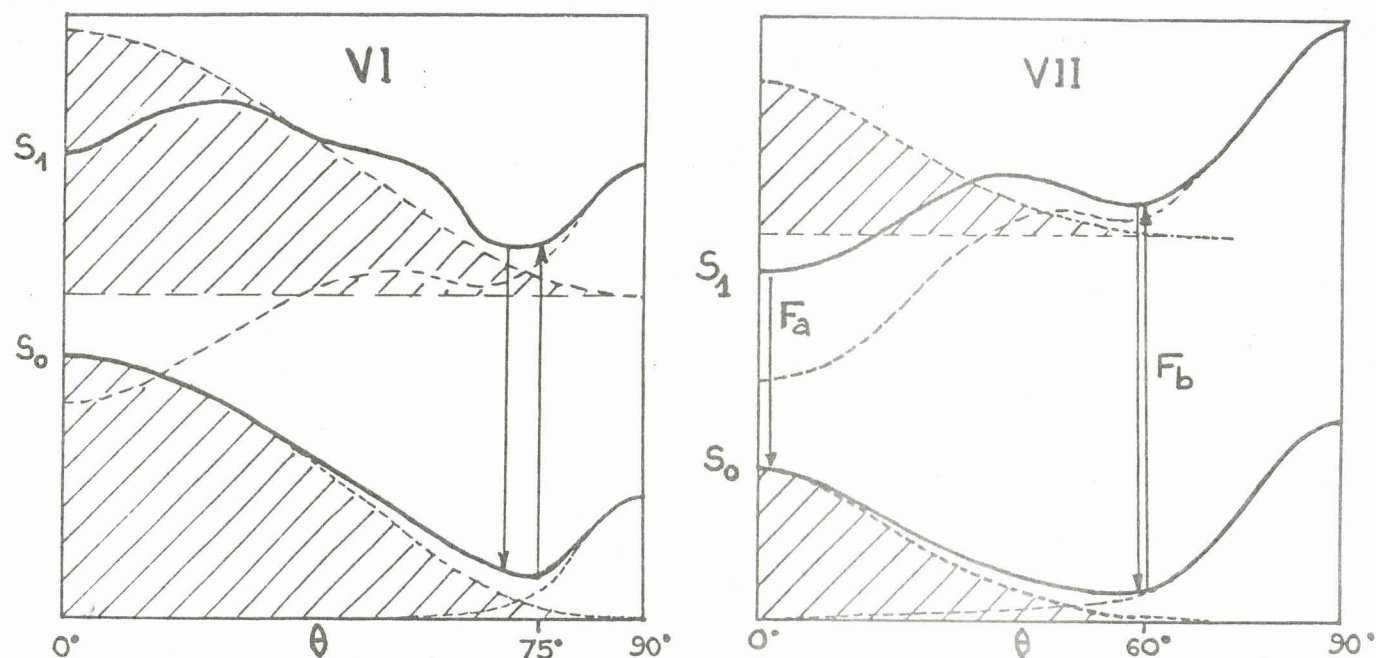


FIGURE VII : Représentation des états S_0 et S_1 des α -naphtyl benzo[b]thiophènes en fonction de θ , angle entre les deux plans de cycle (l'effet stérique est symbolisé par la zone hachurée)

De cette étude de la fluorescence du benzo[b]thiophène et de quelques uns de ses dérivés substitués en position 2 ou 3, se dégagent quelques points importants. Si la substitution du noyau benzo[b]thiényl par un groupe alkyl ou un noyau phényl ne modifie pas les propriétés du singulet fluorescent, il n'en est pas de même lorsque le substituant est un noyau naphtyl. L'état excité acquiert alors un net caractère de transfert de charge intramoléculaire qui ne peut se développer quasi sa géométrie peut se modifier : c'est le cas du dérivé substitué en position 3, alors qu'un empêchement stérique plus prononcé pour le dérivé substitué en 2 ne permet pas de mettre en évidence pour ce dernier un déplacement bathochrome de l'émission caractéristique du transfert de charge. A ce niveau, un effet particulier est noté pour les alcools qui, comme

cela sera vu plus loin, n'est pas dû uniquement à la structure de l'état excité. Enfin, une substitution par un noyau anthryle conduit à des dérivés présentant des caractéristiques très proches de l'anthracène. Le chapitre suivant aborde l'inhibition de la fluorescence de ces dérivés par les amines aliphatiques.



BIBLIOGRAPHIE

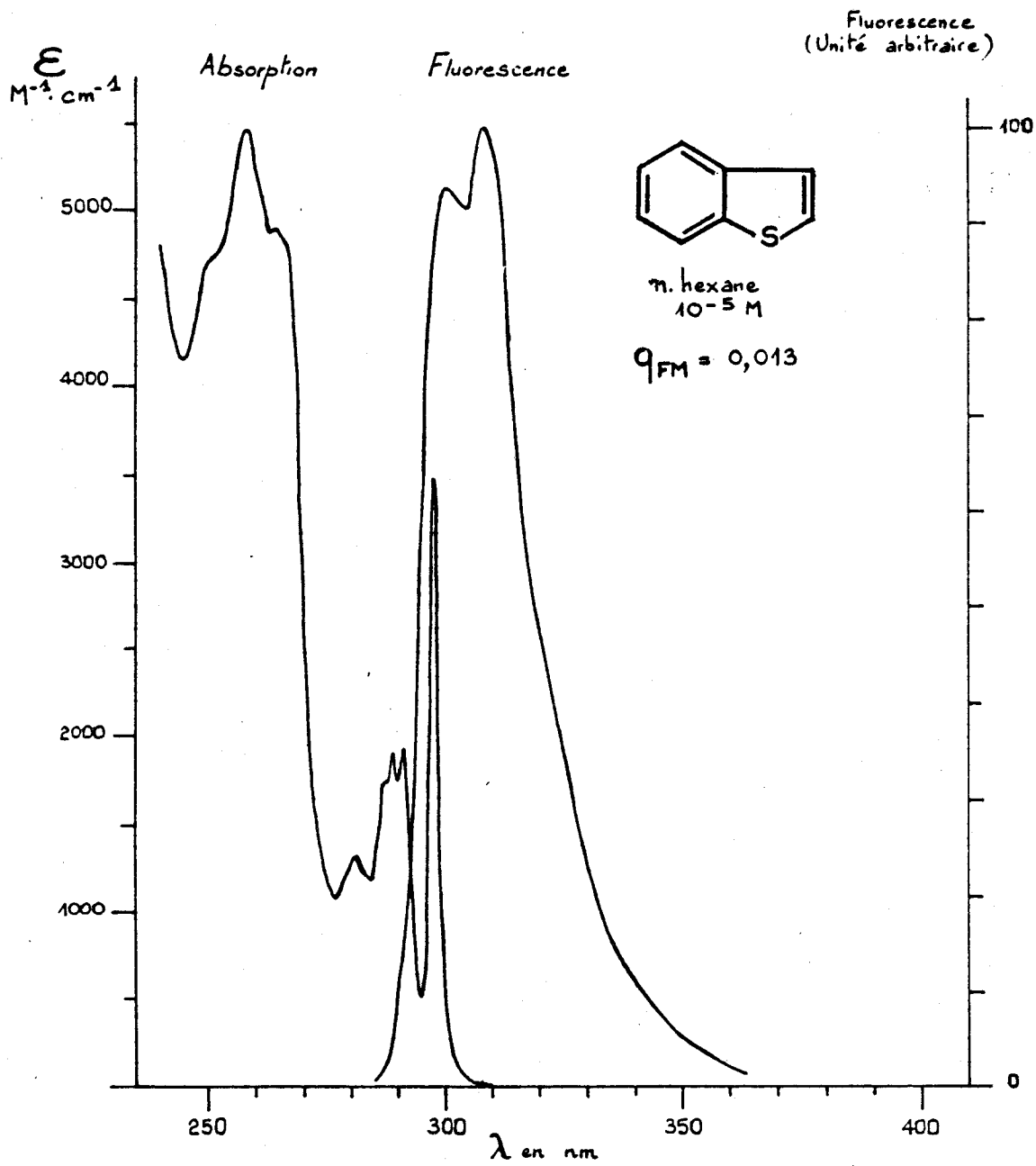
- (1) D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG, Tetrahedron Letters (1969), 2913.
J.H. DOPPER et D.C. NECKERS, J. Org. Chem. 36, (1971), 3755.
A.H.A. TINNEMANS et D.C. NECKERS, J. Org. Chem. 43, (1978), 2493.
S.R. DITTO, P.D. DAVIS et D.C. NECKERS, Tetrahedron Letters (1981), 521.
- (2) D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG, J. Org. Chem. 46, (1981), 3939.
- (3) P. GRANDCLAUDON et A. LABLACHE-COMBIER, Chem. Comm. (1971), 892.
P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI, Tetrahedron 29, (1973), 651.
- (4) P. GRANDCLAUDON, Thèse d'Etat, Lille (1983).
- (5) A. BUQUET, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET, Tetrahedron 37, (1981), 75.
- (6) C.A. PARKER et W.T. REES, Analyst 85, (1960), 587.
- (7) A. LABLACHE-COMBIER, A. POLLET et D. LERNER, J. Chem. Res.(S) 38, (1978); (M) 0281-0296 (1978).
- (8) G.M. BADGER et B.J. CHRISTIE, J. Chem. Soc. (1956), 3438.
- (9) F. SCHNEIDER et E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 (1968), 1155 ; *ibid.*, 74 (1970), 624.
- (10) E.M. KOSOWER et K. TANIZAWA, Chem. Phys. Lett. 16, (1972), 419.
- (11) N. NAKASHIMA, M. MURAKAWA et N. MATAGA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, (1976), 854.
- (12) E. LIPPERT, Acc. Chem. Res. 3, (1970), 74.
- (13) Z.R. GRABOWSKI, K. ROTKIEWICZ, A. SIEMIARCZUK, D.J. COWLEY et W. BALMANN, Nouv. J. Chim. 3, (1979), 443.

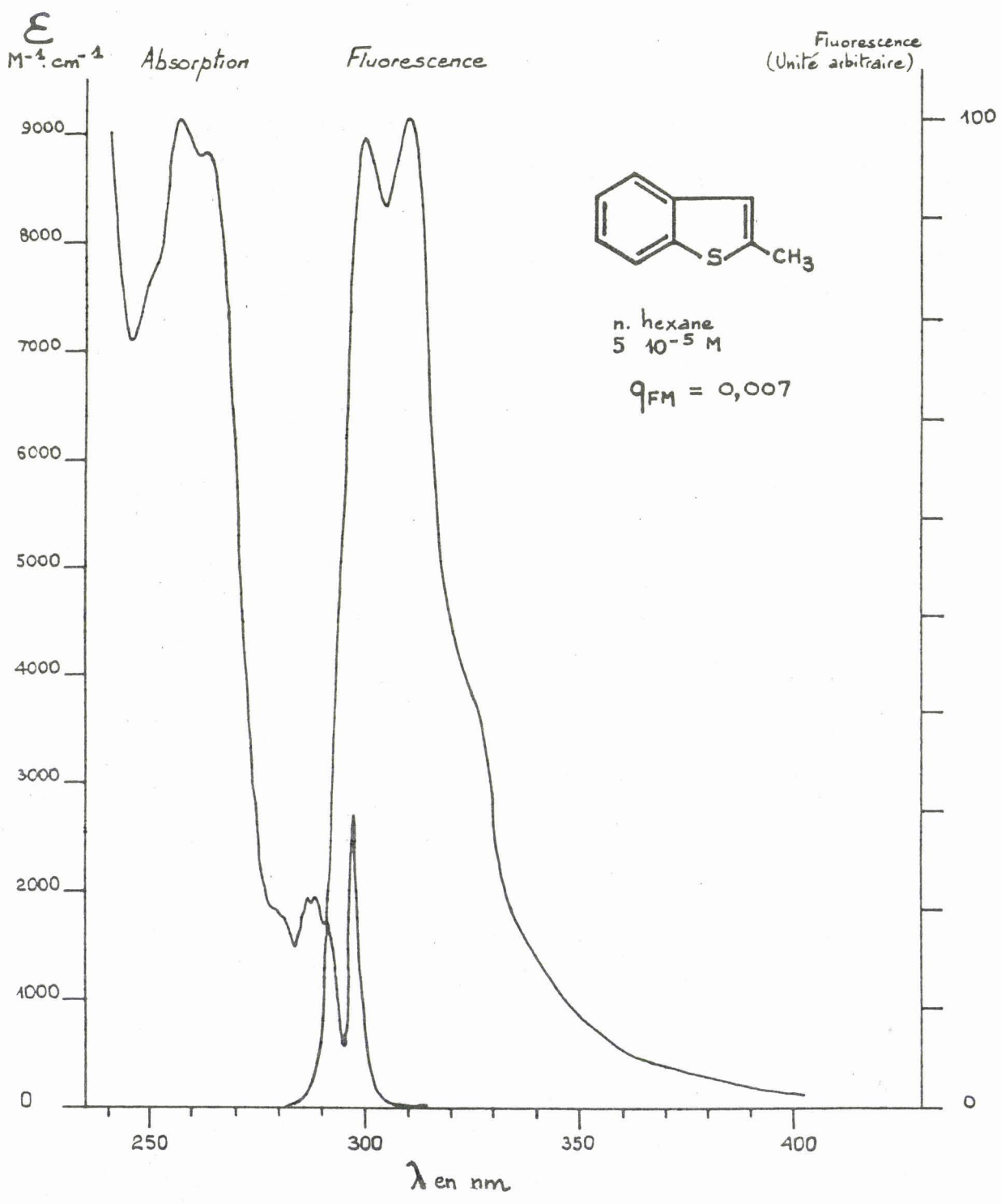
- (14) A. BREHON, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET, *Nouv. J. Chim.* 5, (1981), 243.
- (15) N. MATAGA et M. OTTOLENGHI "Photophysical aspects of exciplexes" dans *Molecular Association*, Vol. 2, R. FOSTER Edit., ACADEMIC PRESS, London, New York, San Francisco, 1979, page 23.
- (16) H.V. DRUSHEL et J.F. MILLER, *Anal. Chem.* 30, (1958), 1271.
P. SMITH, H.G. SPRAGUE et O.C. ELMER, *Anal. Chem.* 25, (1953), 793.
- (17) J.P. CANSELIER, S. DOMENECH, S. STANKOVSKY et S. GAUTIER, *Can. J. Chem.* 60, (1982), 862.
- (18) E.S. PYSCH et N.C. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, (1963), 2124.
- (19) C. PÁRKÁNYI, Communication personnelle, résultats non publiés.

--=00000000==

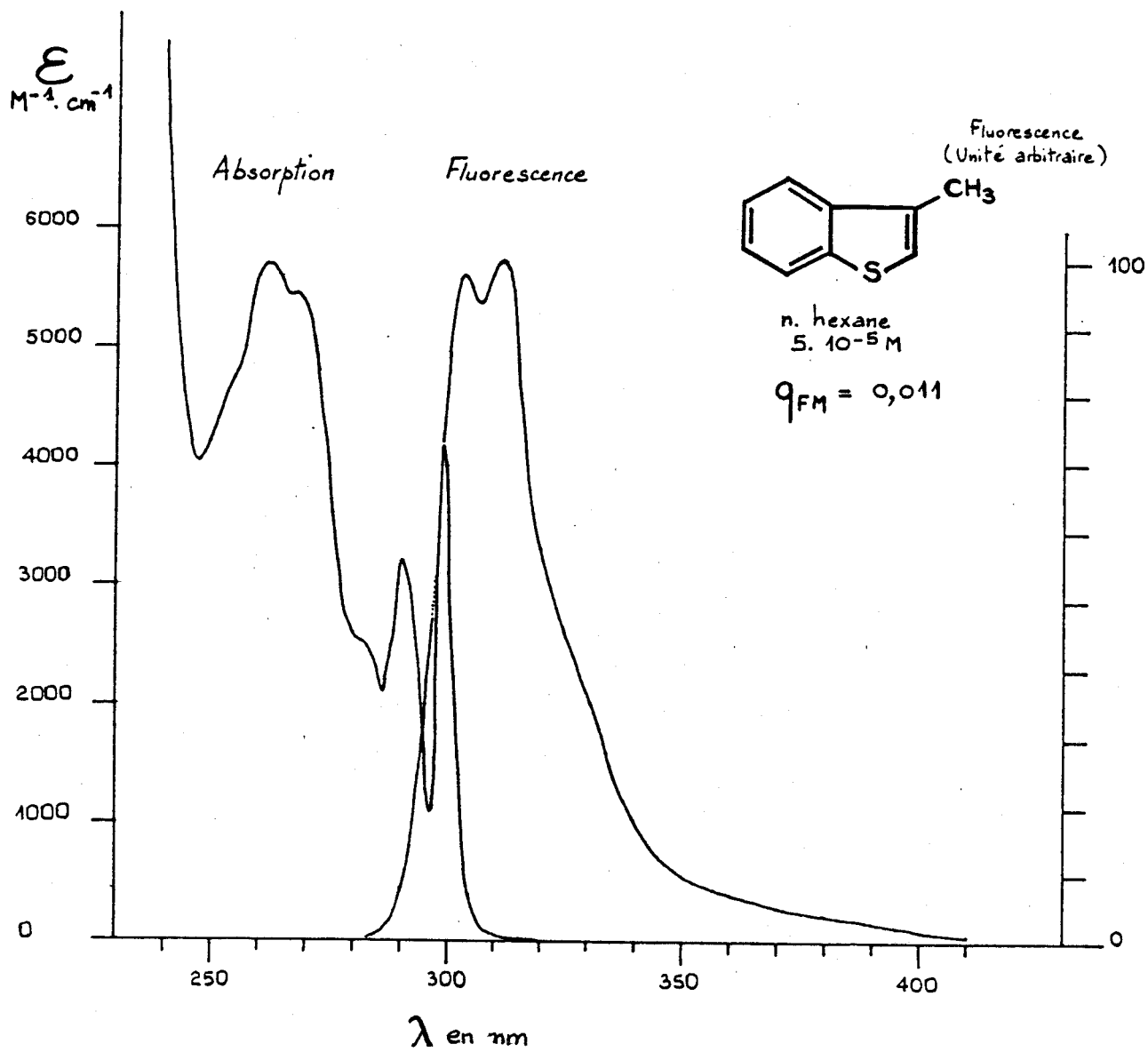
ANNEXES

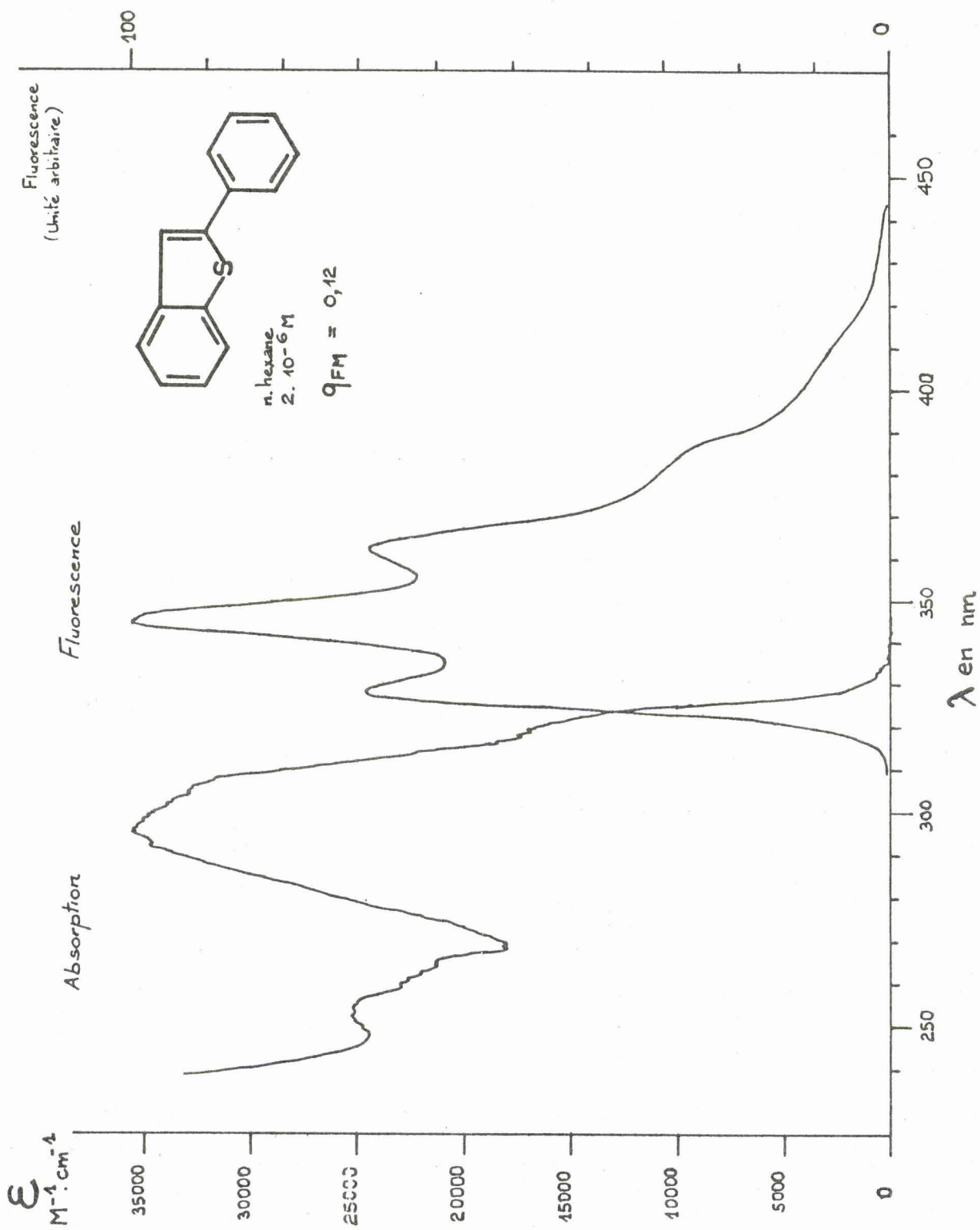
- SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE DES COMPOSES I A IX
- SPECTRE D'EMISSION DE VII DANS LE METHYLCYCLOHEXANE A 298K ET A 77K

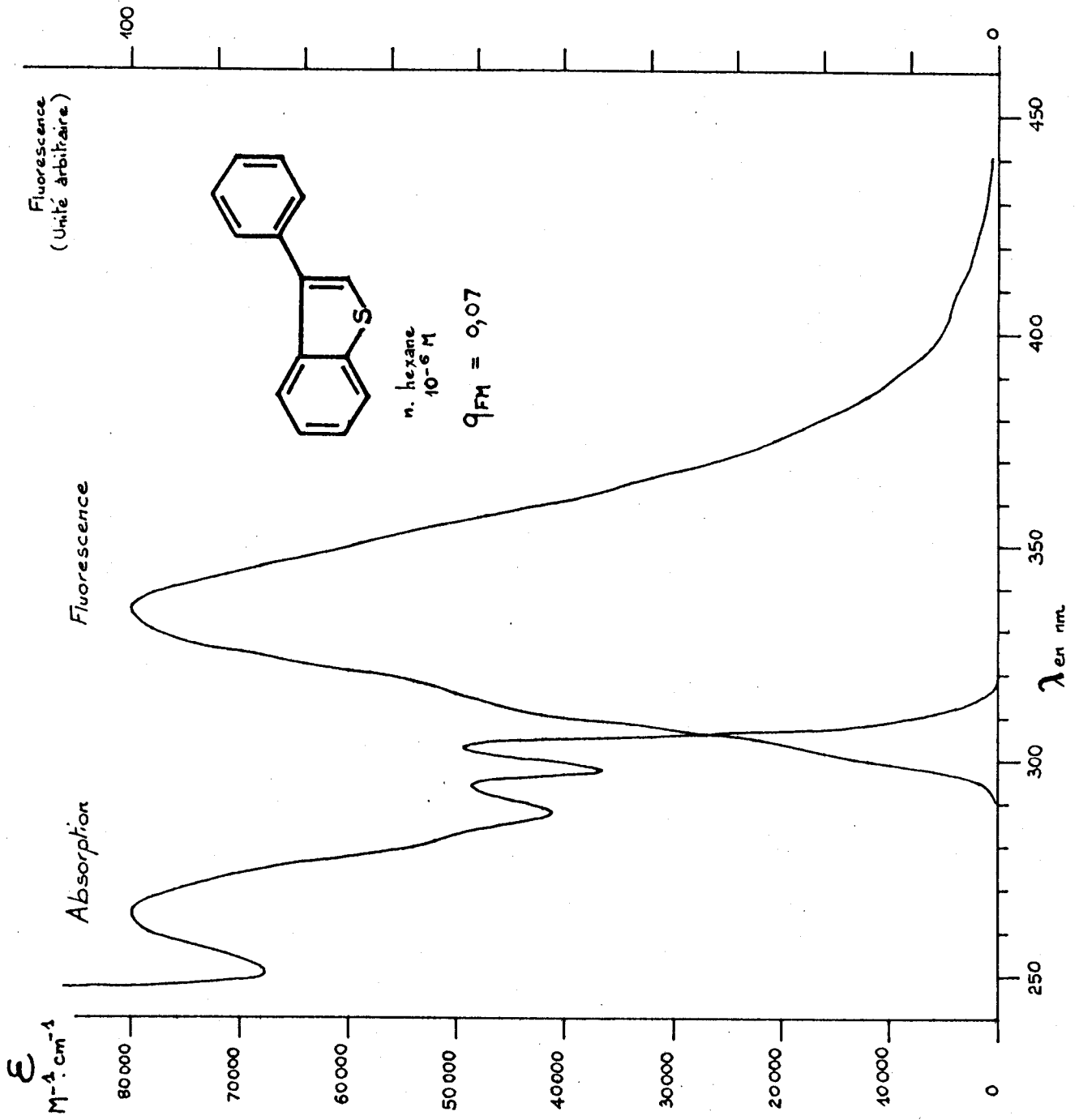


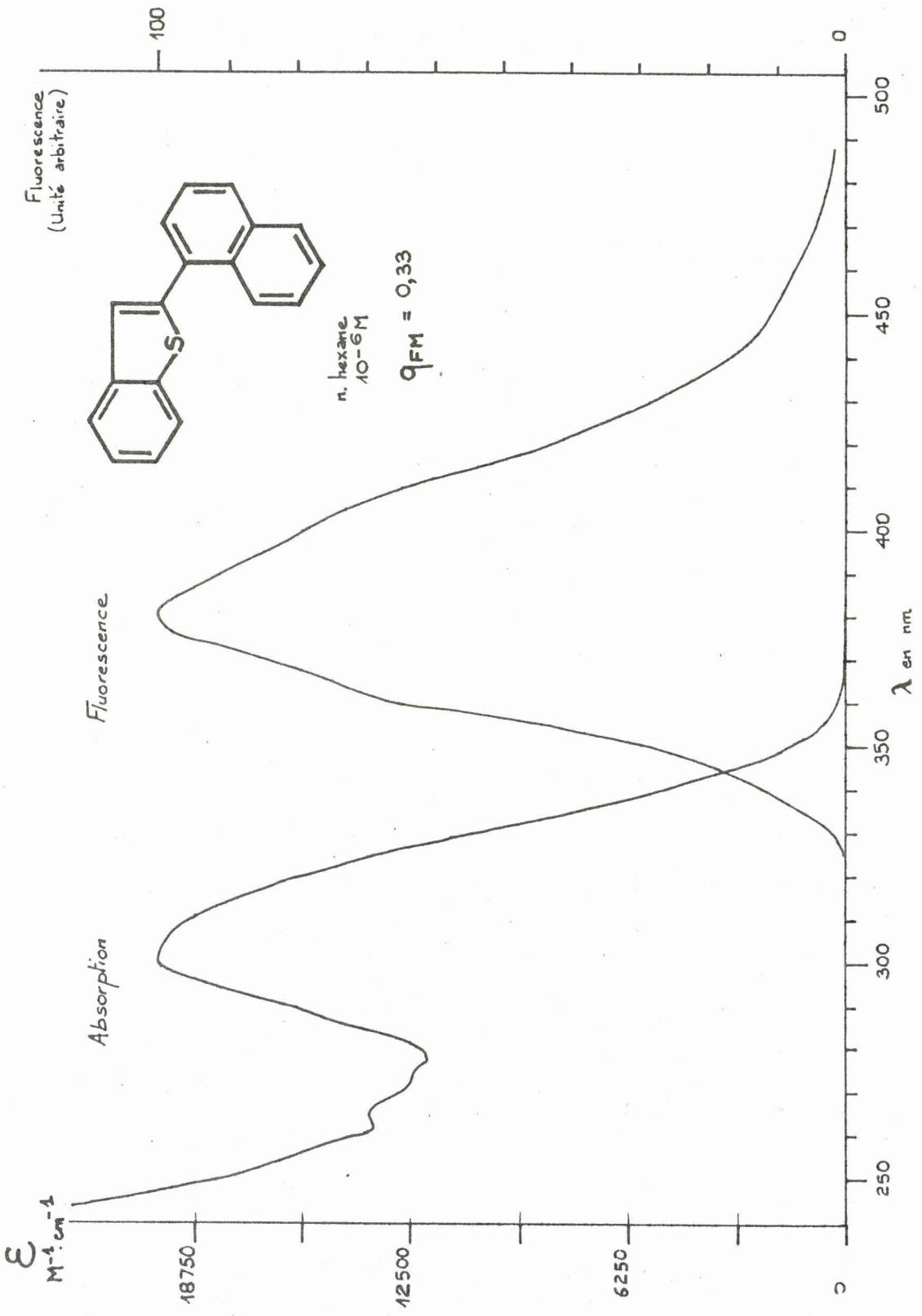


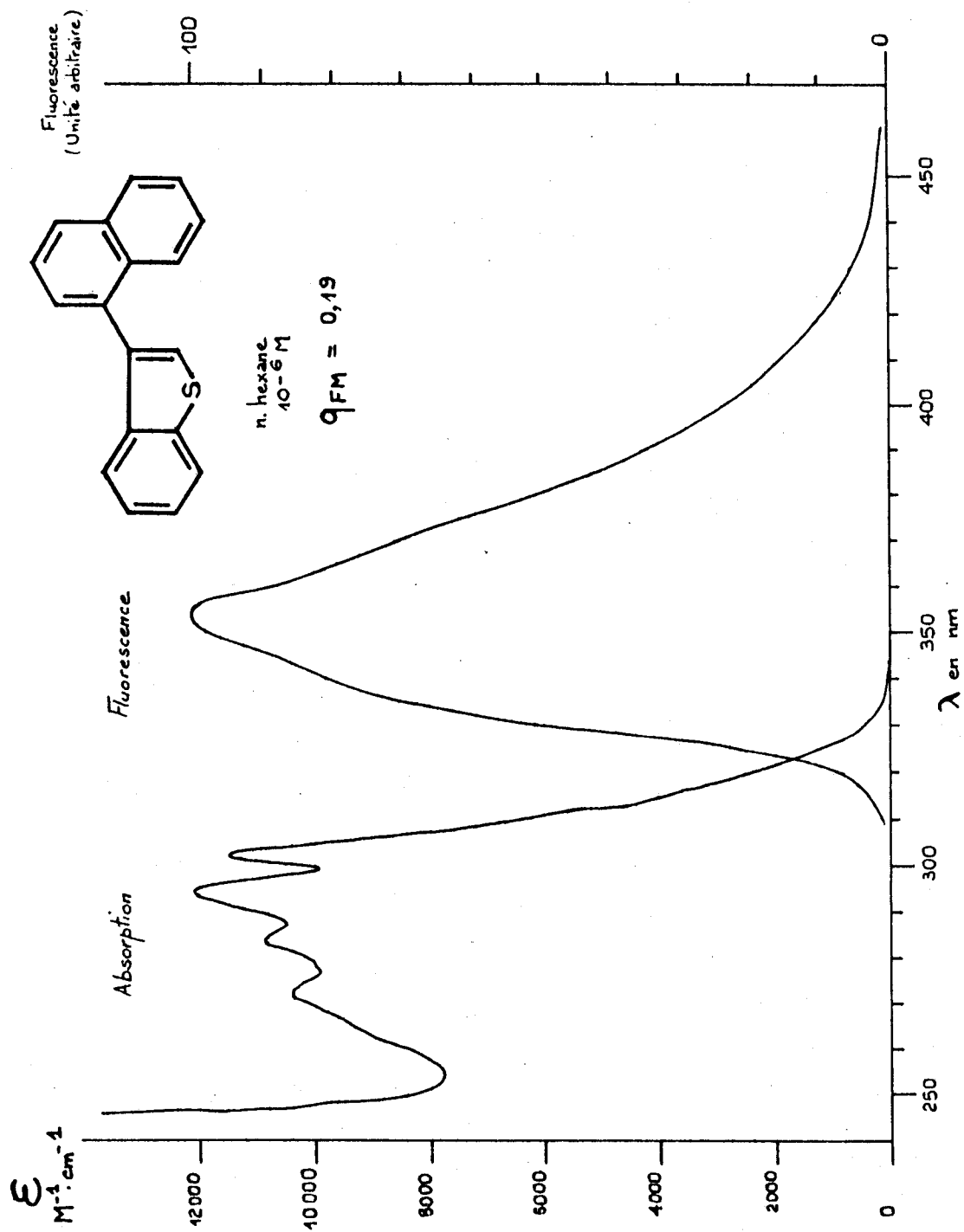
BIS LILLE





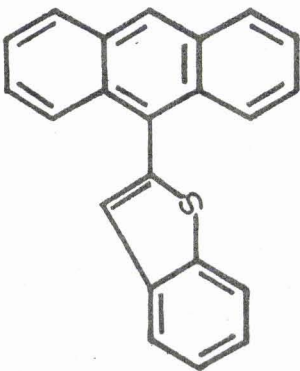






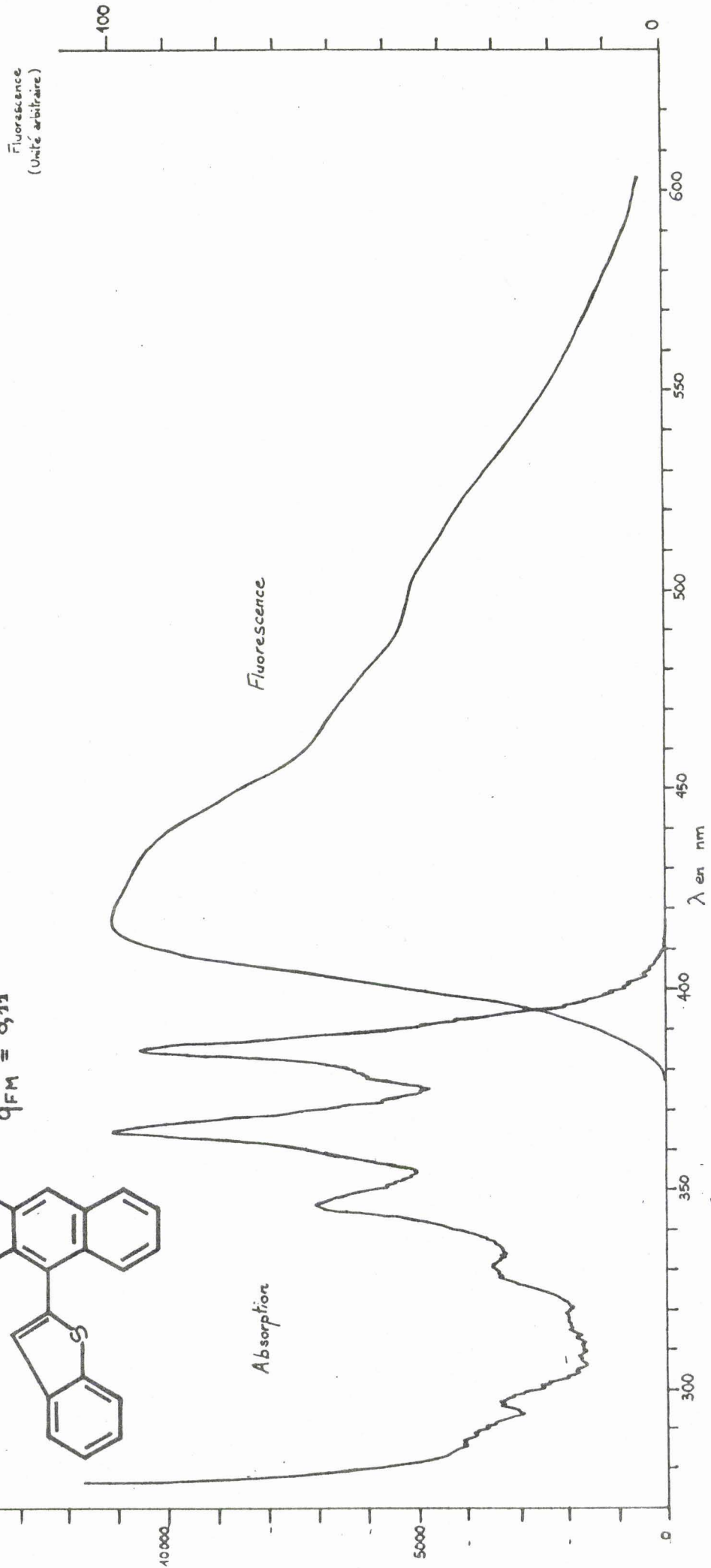
BHS
LILLE

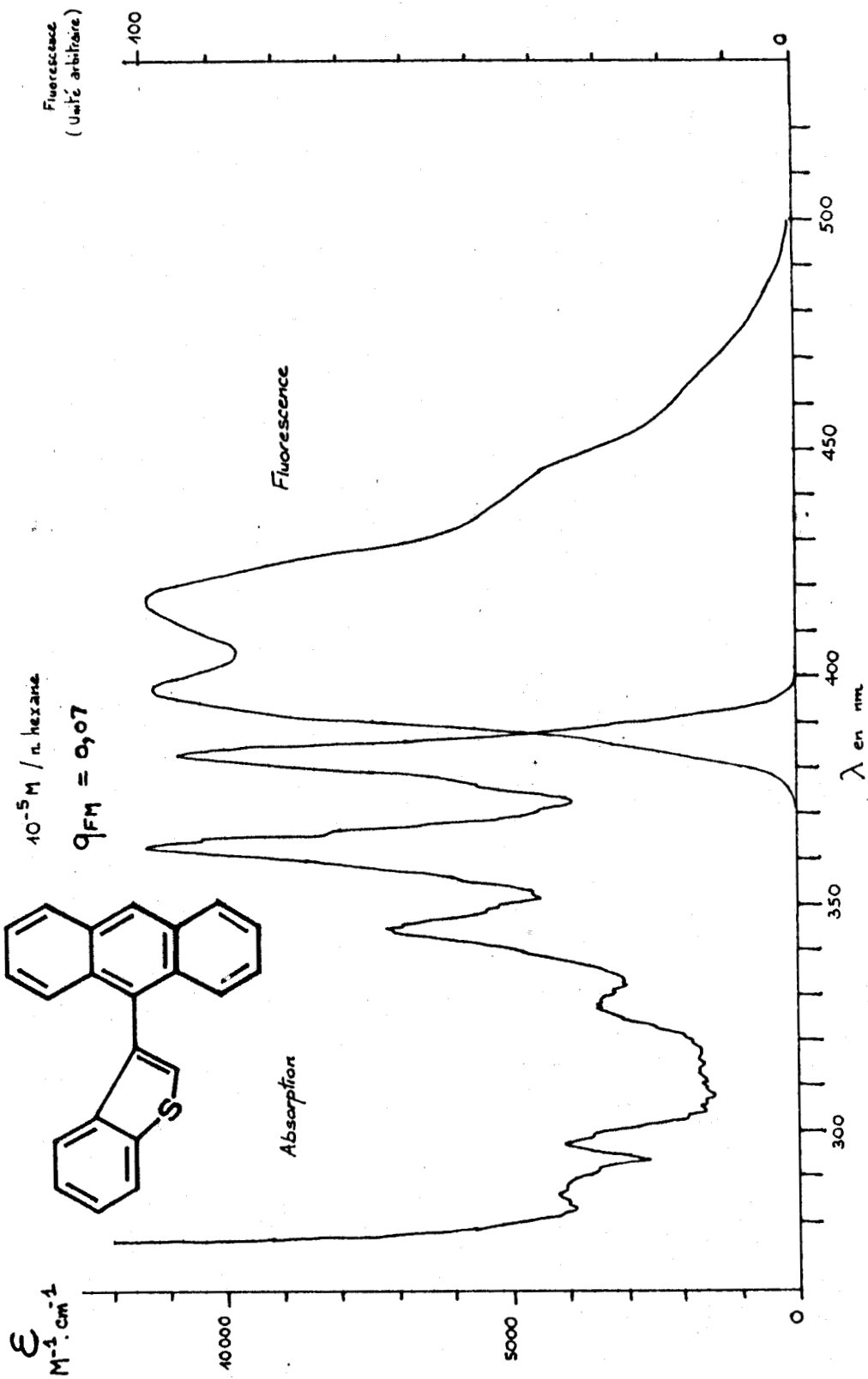
ϵ
 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$

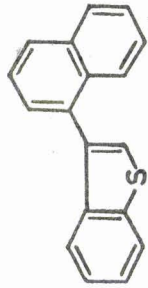


$10^{-5} M$ / n. hexane

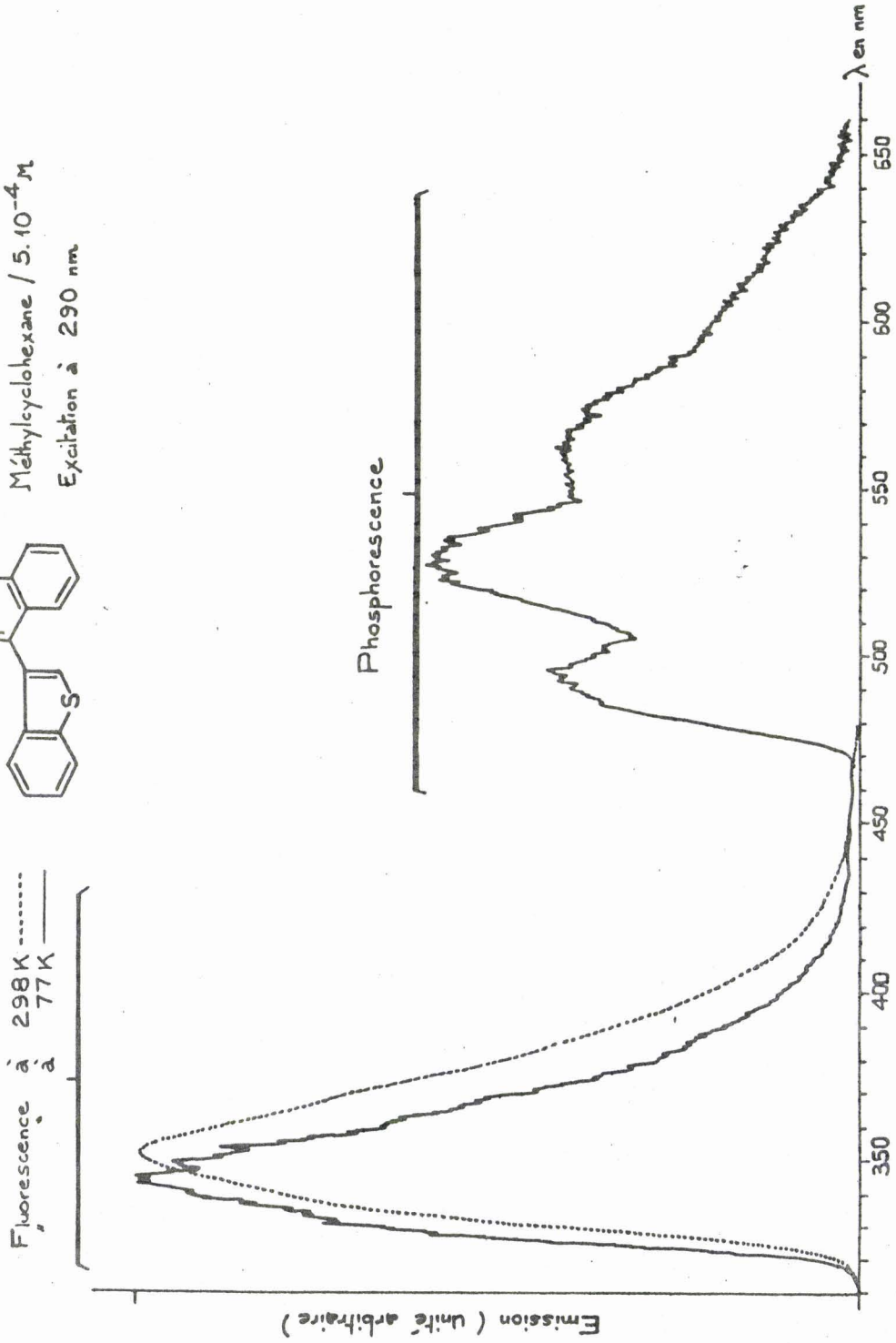
$\eta_{sp}/c = 0,11$







Méthylcyclohexane / $5 \cdot 10^{-4} M$
Excitation à 290 nm



Spctre d'émission de VII dans le méthylcyclohexane à 298K et à 77K

CHAPITRE III

--0000000--

**"LES AMINES ALIPHATIQUES
STERICITE ET EFFICACITE D'INHIBITION DE FLUORESCENCE"**



L'inhibition de la fluorescence d'un aromatique par une amine aliphatique, en fonction de la polarité du solvant, est due à un transfert de charge ou à un transfert d'électron. Ainsi, dans l'hexane, solvant non polaire, l'inhibition de la fluorescence se fait suivant le premier mécanisme et conduit à la formation d'un exciplexe fluorescent quand l'amine est tertiaire ; dans l'acétonitrile, la polarité est telle que le transfert de charge est remplacé par le transfert d'électron et aucun exciplexe fluorescent ne peut être détecté. Si, dans ces deux solvants extrêmes l'inhibition ne se fait que suivant un seul type de mécanisme, dans un solvant de polarité intermédiaire il est probable que les deux mécanismes coexistent, en proportion variable.

La fluorescence des benzo[b]thiophènes a été inhibée par les amines aliphatiques dans l'hexane et dans l'acétonitrile afin d'étudier d'une part, les exciplexes fluorescents obtenus avec différentes amines tertiaires et d'autre part le transfert d'électron de l'amine aliphatique quelle que soit sa classe vers l'aromatique fluorescent. Les différents résultats obtenus permettent de dégager une forte influence de l'effet stérique lors de l'inhibition.

I - ETUDE DES EXCIPLEXES FLUORESCENTS

Lors de l'inhibition de la fluorescence du benzo[b]thiophène (I) et des arylbenzo[b]thiophènes (IV, V ; VI, VII) par des amines tertiaires dans l'hexane, l'émission caractéristique d'un exciplexe est mise en évidence (émission diffuse, plus faible en énergie que celle de l'aromatique, sensible à la polarité du solvant).

1.1 - Energie de l'exciplexe et structure de l'amine tertiaire :

Pour un même aromatique fluorescent, dans un même solvant, on a vu que l'énergie de l'exciplexe formé par inhibition par une amine tertiaire de potentiel d'ionisation IP, dépendait de la valeur de ce potentiel d'ionisation. Si on considère non pas l'énergie exacte de l'exciplexe mais l'énergie correspondante au maximum d'émission de l'exciplexe, $h\nu_E^{\max}$, on peut écrire l'équation (1) :

$$(1) \quad h\nu_E^{\max} \approx IP + Cte$$

La constante tient compte de l'affinité électronique de l'aromatique, de la stabilisation coulombique de la paire de radicaux-ions séparés par la distance a dans le solvant de constante diélectrique ϵ ($- e^2/\epsilon a$) et de la stabilisation par solvatation.

Les valeurs $h\nu_E^{\max}$ des exciplexes observés lors de l'inhibition de la fluorescence des benzo[b]thiophènes I, IV, V, VI et VII et du naphthalène (NA) par diverses amines aliphatiques tertiaires, dans l'hexane à 298K, sont reportées dans le tableau A.

TABLEAU A : ENERGIE DES EXCIPLEXES FLUORESCENTS FORMES LORS DE L'INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DE BENZO[b]THIOPHENES ET DU NAPHTALENE, DANS L'HEXANE, A 298K, PAR DIVERSES AMINES ALIPHATIQUES TERTIAIRES.

AROMATIQUE ($h\nu_M$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	EXCIPLEXE : $h\nu_E^{\max}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec amine:			
	1 a)	2 a)	3 a)	4 a)
I (402,9)	323,0	314,9	315,8	312,9
IV (378,7)	286,6	277,8	279,9	279,9
V (395,8)	293,0	287,3	289,3	290,0
VI (336,5)	261,5	250,0	253,2	252,2
VII (375,8)	293,6	274,2	279,9	282,5
NA ^{c)} (384,6)	306,4	290,8 ^{b)}	295,1 ^{b)}	295,1 ^{b)}

a) 1 = NN diisopropyléthylamine (IP = 7,64 eV), 2 = tri.n-butylamine (7,90 eV), 3 = tri.n-propylamine (7,92 eV), 4 = triéthylamine (8,08 eV)

b) Référence 1

c) NA = Naphtalène

L'examen des résultats montre que la relation (1) est à peu près correctement vérifiée, sauf pour l'amine 1. En effet, quel que soit l'aromatique, l'inhibition de sa fluorescence par l'amine 1, conduit à un exciplexe d'énergie anormalement élevée. Si on compare la structure de l'amine 1 avec celle des trois autres, on constate qu'elle présente un encombrement important au niveau du carbone situé en α par rapport à l'atome d'azote pour deux des trois chaînes aliphatiques. Il est possible que cette gêne stérique soit à l'origine de la valeur élevée de l'énergie de l'exciplexe par suite d'une difficulté d'approche de l'amine vers l'aromatique (stabilisation coulombique plus faible si la distance de transfert, a , est plus grande et différence de stabilisation par le solvant).

Cet effet stérique doit normalement se traduire par des constantes thermodynamiques des exciplexes aromatique/amine 1, différentes de celles des autres exciplexes étudiés : différence de stabilité (ΔH de formation) et de l'énergie de répulsion de l'état fondamental Franck Condon, E_R , compte-tenu du bilan thermodynamique (2).

$$(2) \quad h\nu_M - h\nu_E^{\max} \approx \Delta H + E_R \quad (\Delta H < 0)$$

1.2. Effet stérique et stabilité de l'exciplexe :

Des tentatives de mesure de l'énergie de formation de l'exciplexe suivant la méthode statique classique (variation du rapport des émissions aromatique /exciplexe en fonction de la température) n'ayant donné aucun résultat dans le cas des arylbenzo[b]thiophènes, (aucune modification du rapport quelle que soit l'amine ou alors variations ne permettant pas la mesure du ΔH), d'autres modèles d'aromatiques fluorescents ont été choisis. Ces modèles sont le naphthalène (NA) et l'anthracène (AN), le benzo[b]thiophène (I) et le phényl 2 naphthalène (Φ NA), ce dernier étant choisi afin d'avoir un modèle biaromatique similaire à IV et V. La fluorescence de ces composés est inhibée par l'amine tertiaire la plus encombrée (1) et la moins encombrée (4) et la stabilité des exciplexes mesurée. Les résultats de ces différentes mesures et des renseignements complémentaires permettant l'utilisation de ces mesures, se trouvent dans le tableau B.

Si on considère un aromatique fluorescent, d'énergie $h\nu_M$, accepteur d'électron (affinité électronique E_A) inhibé par une amine tertiaire de potentiel d'ionisation, IP, l'énergie correspondant au maximum d'émission de l'exciplexe est donnée par $h\nu_E^{\max} \simeq IP - E_A - C - \Delta H_{\text{solv.}}$, ce qui conduit à la relation (3) :

$$(3) \quad (\Delta H + E_R) \simeq h\nu_M - IP + E_A + C + \Delta H_{\text{solv.}}$$

(C est l'énergie coulombique et $\Delta H_{\text{solv.}}$ l'énergie de solvatation).

TABLEAU B : COMPARAISON DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES EXCIPLEXES FORMES A PARTIR DES AMINES ALIPHATIQUES TERTIAIRES 1 ET 4

		I	NA	AN	Φ NA
AROMATIQUES	$h\nu_M$ (kJ.mol ⁻¹)	402,9	384,6	319,0	364,4
	$E_{A^-/A}$ en Volt	- 2,65 ^{a)}	- 2,60 ^{b)}	- 1,99 ^{c)}	- 2,38 ^{a)}
	Volume Van der Waals ^{d)} (cm ³ .mol ⁻¹)	68,64	73,97	99,58	117,29
EXCIPLEXES	$h\nu_E^{\max}$ (1) (kJ.mol ⁻¹)	323,0	306,4	261,2	292,9
	(4)	312,9	295,1 ^{e)}	240,0	285,3
PILULES	$h\nu_M - h\nu_E^{\max}$ (1) (kJ.mol ⁻¹)	79,9	78,2	57,8	71,5
	(4)	90,0	89,5	79	79,1
EXCIPLEXES	ΔH (1) (kJ.mol ⁻¹)	- 33,4	- 4,2	- 10,9	- 18,0
	(4)	- 8,4	- 30,1 ^{f)}	- 17,1 ^{f)}	- 21,3
	E_R (1) (kJ.mol ⁻¹)	46,4	73,6	46,8	53,5
	(4)	81,7	59,1 ^{f)}	56,8 ^{f)}	57,8

a) Estimé à partir de l'exciplexe formé par inhibition par l'amine 4 (Annexe)
 b) Référence 2 c) Référence 3 d) Calculés à partir de la référence 4
 e) Référence 1 f) Référence 5

Pour une même amine inhibant des aromatiques fluorescents d'affinité électronique E_A , la quantité $(\Delta H + E_R)$ est donc reliée approximativement à la valeur $(h\nu_M + E_A)$ et, pour un même aromatique inhibé par des amines tertiaires différentes, $(\Delta H + E_R)$ est proportionnelle à $-IP$.

On peut calculer, pour les quatre aromatiques étudiés, la quantité $(h\nu_M + E_{A-/A})$, dont la valeur est assimilable à $(h\nu_M + E_A)$ (on trouve alors que les composés se classent dans l'ordre croissant de $(h\nu_M + E_{A-/A})$ suivant : $AN < \Phi_{NA}^{NA} < I$). On peut donc constater que pour les deux amines tertiaires utilisées, on a une assez bonne corrélation entre $(\Delta H + E_R)$ et $(h\nu_M + E_{A-/A})$. Par contre, la variation de $(\Delta H + E_R)$ en fonction du potentiel d'ionisation de l'amine, IP , est opposée à celle qui était prévisible ($(\Delta H + E_R)_4 > (\Delta H + E_R)_1$ alors que $IP_4 > IP_1$).

Il n'est pas possible de prévoir d'un exciplexe à un autre le sens des variations respectives de ΔH et de E_R à partir des variations de la quantité $(\Delta H + E_R)$ accessible expérimentalement. Suivant l'amine ou l'aromatique, la stabilité de l'exciplexe et l'énergie de répulsion de l'état fondamental Franck-Condom peuvent varier dans le même sens ou en sens inverse, avec des amplitudes parfois très différentes. Il est donc nécessaire de mesurer expérimentalement la stabilité de chaque exciplexe et d'en déduire la valeur de E_R .

Les résultats présentés dans le tableau 8 sont analysés dans un premier temps en écartant les valeurs correspondant aux deux exciplexes I/1 et I/4, dont le cas sera vu plus loin.

Bien que le caractère donneur d'électron de l'amine 1 soit supérieur à celui de l'amine 4, on constate qu'elle conduit à la formation d'exciplexes moins stables et que la différence de stabilité pour un même aromatique s'atténue quand la taille de l'aromatique augmente. L'hypothèse d'une gêne stérique au transfert de charge, plus important pour l'amine 1 que pour l'amine 4, peut expliquer cette différence de stabilité. L'augmentation de taille de l'aromatique viendrait atténuer cette différence de stabilité, par augmentation de la dimension de l'orbitale π .

L'énergie de répulsion de l'état fondamental Franck-Condom de l'exciplexe, E_R , est significative de la configuration des deux partenaires au sein de l'exciplexe, configuration conservée lors de sa désactivation radiative. Si les exciplexes aromatiques/amine 4 se désactivent tous vers un complexe fondamental, ayant à peu près toujours

la même instabilité, les complexes Franck-Condom issus des exciplexes aromatiques/amine 1 présentent des variations d'instabilité importante quand on passe du naphthalène au phényl 2 naphthalène. La valeur faible de E_R pour les deux exciplexes anthracène/amine tertiaire, alors que du point de vue taille cet aromatique se situe entre les deux naphthalènes, peut s'expliquer par son caractère accepteur d'électron très prononcé, ne nécessitant pas un contact de l'amine aussi intime que dans les autres cas.

1.3. Les exciplexes benzo[b]thiophène/amine tertiaire :

Si au vu des résultats précédents on admet que la structure de l'amine tertiaire peut introduire une gêne stérique qui minore son pouvoir donneur d'électron, conduisant à la formation d'exciplexes moins stables avec un encombrement important à l'origine d'une forte instabilité du complexe fondamental Franck-Condom, les résultats obtenus pour les exciplexes I/amine 1 et I/amine 4, paraissent remettre en question ces conclusions.

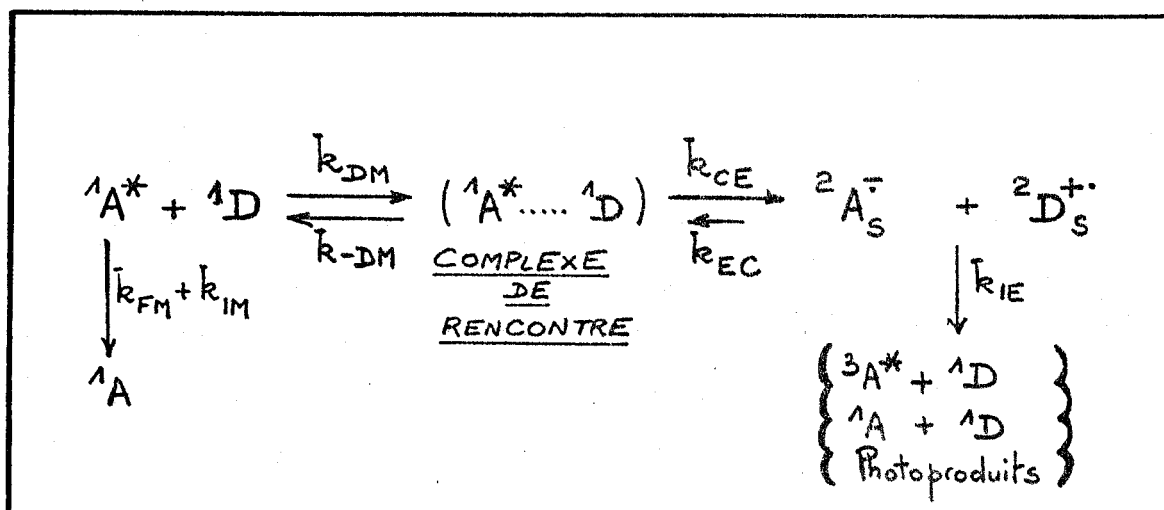
En effet, d'une part la stabilité de l'exciplexe est bien en accord cette fois ci avec le caractère donneur d'électron de l'amine correspondante, mais d'autre part, l'encombrement au sein de l'exciplexe est plus important dans le cas de l'amine 4 que de l'amine 1. Il semble que l'approche de l'amine tertiaire vers I ne soit pas, comme dans les cas précédents, dépendante de la structure de l'amine, ce qui permet la formation d'un exciplexe plus stable avec l'amine 1 qu'avec l'amine 4. Conséquence négative de la plus grande facilité d'approche, la forte valeur de E_R du complexe Franck-Condom I/amine 4 peut s'expliquer par un contact plus intime au sein de l'exciplexe destiné à compenser le pouvoir donneur d'électron de l'amine 4, plus faible que celui de l'amine 1. La comparaison des différentes valeurs mesurées avec I et avec le naphthalène est intéressante car ces deux composés ont des pouvoirs accepteur d'électron à peu près identiques et des volumes assez proches. On peut concevoir que les différences importantes des exciplexes formés soient le reflet d'une approche différente de l'amine tertiaire vers l'aromatique : celle-ci se ferait suivant une direction orthogonale au plan du cycle naphthyle et suivant une orientation spécifique vers la double liaison éthylénique 2-3 dans le cas de I. Cette tentative d'explication permet de rejoindre les conclusions quant au caractère éthylénique marqué de la liaison 2-3 du benzo[b]thiophène⁽⁶⁾.

En conclusion, on peut dire que la stéricité des deux partenaires d'un exciplexe influence fortement les caractéristiques de celui-ci. C'est surtout au niveau de l'amine tertiaire que le paramètre stérique prend le plus d'importance, diminuant le pouvoir donneur d'électron de cette amine et conduisant à la formation d'exciplexes anormalement moins stables. Cette altération du pouvoir donneur d'électron par effet stérique est également mise en évidence par les mesures d'inhibition de fluorescence dans l'acétonitrile.

II - INHIBITION DE LA FLUORESCENCE PAR TRANSFERT D'ELECTRON

Dans l'acétonitrile, solvant très polaire, le complexe de rencontre formé par diffusion (constante de vitesse k_{DM}) de l'aromatique fluorescent $^1A^*$ vers l'amine 1D , évolue rapidement vers le couple d'ions solvatés $^2A_S^-$ et $^2D_S^+$. A ce processus de formation des ions il faut ajouter tous les processus inverses (retour vers $^1A^*$ et 1D , rétrotransfert d'électron au niveau du couple d'ions redonnant le complexe de rencontre) et les processus d'évolution du couple d'ions (obtention du triplet $^3A^*$, retour à l'état fondamental 1A et 1D , produits photochimiques). Le passage du complexe de rencontre au couple d'ions s'accompagne d'une variation d'énergie libre ΔG_{CE} et nécessite le franchissement de la barrière de potentiel ΔG_{CE}^\ddagger .

La figure I représente la formation du couple d'ions solvatés et le schéma cinétique (schéma 1) s'inspire de celui proposé par WELLER⁽⁷⁾ pour des inhibitions de fluorescence de ce type :



SCHEMA 1

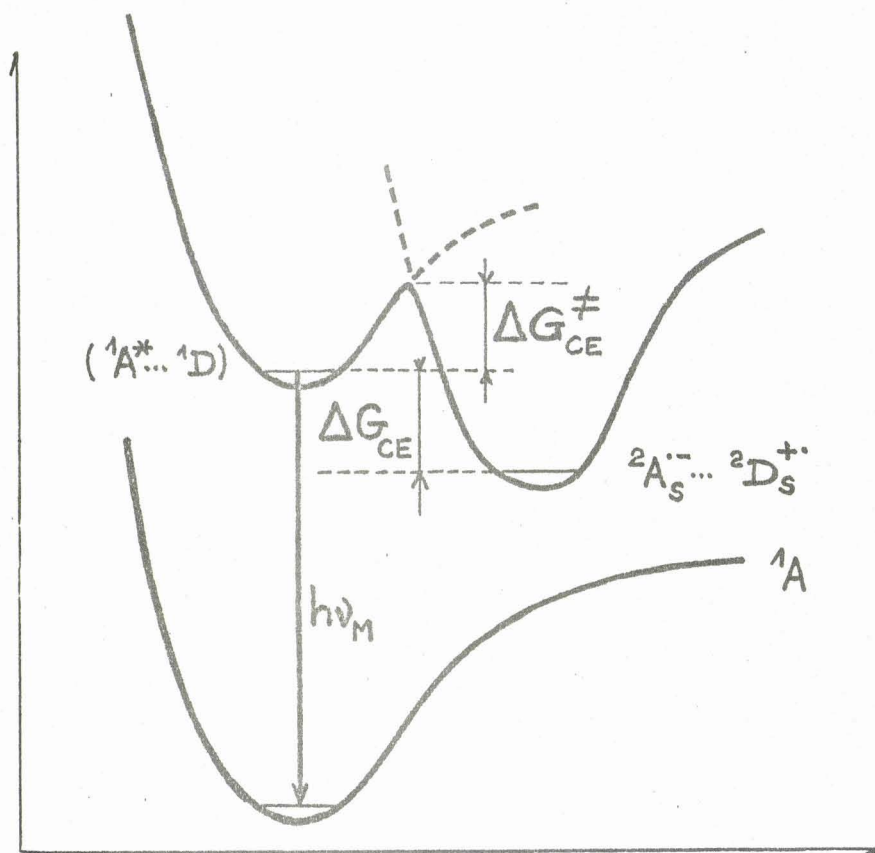


FIGURE 1 : Inhibition de la fluorescence de $^1A^*$ par 1D par transfert d'électron

L'inhibition de la fluorescence, traitée suivant le formalisme de Stern-Volmer, permet la mesure de la constante k_{QM} (relation (4))⁽⁷⁾ :

$$(4) \quad k_{QM} = \frac{k_{DM}}{1 + \frac{k_{-DM}}{k_{CE}} + \frac{k_{-DM}}{k_{IE}} \times \frac{k_{EC}}{k_{CE}}}$$

avec $\frac{k_{EC}}{k_{CE}} = e^{-\Delta G_{CE}^{\neq} / RT}$

Si on considère le transfert d'électron entre un aromatique fluorescent accepteur d'électron de potentiel de réduction $E_{A^-/A}$ et une amine de potentiel d'oxydation E_{D/D^+} , dans un solvant de constante diélectrique ϵ à la distance a (dans l'acétonitrile une valeur de 7 Å est généralement utilisée pour les calculs), la variation d'énergie libre ΔG_{CE} correspondant à ce transfert d'électron est donnée par la relation (5)

$$(5) \quad h\nu_M + \Delta G_{CE} = \alpha \left[E_D / D^+ - E_{A^-} / A - \frac{e^2}{\epsilon a} \right]$$

(α étant un facteur de conversion d'unité).

WELLER⁽⁷⁾ a montré que, pour des transferts d'électron s'accompagnant d'une variation d'énergie libre, ΔG_{CE} , comprise entre - 104 kJ.mol⁻¹ (- 25 kcal.mol⁻¹) et + 25 kJ.mol⁻¹ (+ 6 kcal.mol⁻¹), l'énergie d'activation du transfert, ΔG_{CE}^\ddagger s'obtient par l'expression (6) :

$$(6) \quad \Delta G_{CE}^\ddagger = \left[\left(\frac{\Delta G_{CE}}{2} \right)^2 + (\Delta G_{CE}^\ddagger(0))^2 \right]^{1/2} + \frac{\Delta G_{CE}}{2}$$

($\Delta G_{CE}^\ddagger(0)$ correspond à l'énergie d'activation du transfert isoénergétique la valeur utilisée est 10 kJ.mol⁻¹ (2,4 kcal.mol⁻¹). Une valeur de k_{QM} peut alors être calculée grâce à la relation (7) :

$$(7) \quad k_{QM} = \frac{k_{DM}}{1 + 0,25(e^{\Delta G_{CE}^\ddagger/RT} + e^{\Delta G_{CE}/RT})}$$

En utilisant ce modèle, WELLER obtient un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour de nombreux cas d'inhibition de fluorescence par transfert d'électron.

La fluorescence des benzo[b]thiophènes I, IV, V, VI et VII a été inhibée dans l'acétonitrile par 17 amines aliphatiques des trois classes. Les résultats montrent bien une dépendance de l'efficacité d'inhibition et du potentiel d'ionisation de l'amine, ceci étant bien en accord avec le mécanisme par transfert d'électron. Toutefois, certaines amines, de par leur structure, présentent une efficacité anormalement faible par rapport à celle que laisse prévoir leur potentiel d'ionisation.

2.1. Présentation des résultats - Importance du transfert d'électron :

Les résultats des inhibition de la fluorescence des cinq aromatiques par les amines aliphatiques des trois classes dans l'acétonitrile à 298K sont compilés dans le tableau C.

TABLEAU C : CONSTANTES BIMOLECULAIRES DE DESACTIVATION DE LA FLUORESCENCE DES BENZO[b]THIOPHENES PAR LES AMINES ALIPHATIQUES TERTIAIRES (1 à 5), SECONDAIRES (6 à 14) ET PRIMAIRES (15 à 17) DANS L'ACETONITRILE A 298K.

a) Code des amines, voir Annexe IV. b) Les valeurs de IP en eV correspondent au potentiel d'ionisation vertical mesuré en phase gaz^(8,9). c) Le paramètre stérique E_s est extrapolé à partir des volumes $V_{\alpha\beta}$ (parties α - β des chaînes aliphatiques).

Code a)	Amine			$k_{QM} \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$				
	b) IP en eV :	c) E_s :	$V_{\alpha\beta}$ cm ³ . mol. ⁻¹ :	I :	IV :	V :	VI :	VII :
1	7,64	- 8,91	92,14	1,88	7,30	1,81	8,33	6,10
2	7,90	- 5,04	61,38	1,22	5,60	1,35	6,40	3,48
3	7,92	- 5,04	61,38	1,51	5,90	1,36	6,35	3,25
4	8,08	- 5,04	61,38	1,03	5,60	1,08	6,40	3,00
5	8,22	- 5,01	61,47	0,68	3,40	0,58	3,73	2,05
6	8,26	- 7,59	81,80	0,46	2,10	0,40	0,85	0,52
7	8,34	- 5,00	61,36	0,19	2,40	0,30	1,47	0,64
8	8,35	- 5,00	61,36	0,30	2,50	0,32	2,06	0,93
9	8,40	- 5,87	68,24	0,28	2,30	0,29	1,09	0,56
10	8,48	- 1,53	34,02	0,58	3,50	0,63	2,93	1,48
11	8,54	- 2,40	40,92	0,67	3,35	0,60	2,85	1,46
12	8,55	- 2,40	40,92	0,67	3,60	0,60	3,50	1,62
13	8,63	- 3,22	47,80	0,47	3,10	0,46	2,47	1,19
14	8,66	- 2,40	40,92	0,47	3,20	0,50	2,85	1,94
15	9,16	- 1,63	34,12	0,04	0,50	0,02	0,06	0,02
16	9,25	- 2,78	44,34	0,01	0,25	-	0,02	-
17	9,40	- 1,63	34,13	0,04	0,40	0,02	0,04	0,04

BV
LIE

Pour une même aromatique, l'efficacité du transfert d'électron est d'autant plus importante que le potentiel d'ionisation de l'amine est plus faible. Ceci se traduit habituellement sous la forme de la corrélation de $\text{Log}(k_{QM})$ et du potentiel d'ionisation de l'amine. Il vaut mieux cependant utiliser une autre corrélation introduite par EVANS⁽¹⁰⁾ qui tient compte de la formation du complexe de rencontre par diffusion. Si on considère l'expression de la constante bimoléculaire d'inhibition k_{QM} établie précédemment (relation (4)), on peut la simplifier sous la forme de la relation (8) en admettant que les processus de désactivation des ions solvatés, k_{IE} , sont importants (ceci est acceptable, on a vu au Chapitre I que même dans l'acétonitrile la quantité d'ions reste faible).

$$(8) \quad k_{QM} \approx \frac{k_{DM}}{1 + (k_{-DM}/k_{CE})} \quad \text{qui, après réarrangement}$$

conduit à (9) :

$$(9) \quad \frac{k_{CE}}{k_{-DM}} = \frac{k_{QM}}{k_{DM} - k_{QM}}$$

Si on admet que le processus k_{-DM} ne dépend que du solvant, on voit donc que $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) \approx \Delta G_{CE}^\ddagger$, énergie libre d'activation du transfert d'électron directement dépendante du potentiel d'ionisation de l'amine.

Une première analyse des résultats permet de constater que la corrélation de $\text{Log } k_{QM}$ et de IP donne de mauvais résultats. Bien que mieux adaptée, l'application de la corrélation d'EVANS permet de constater cependant une dispersion des points correspondant aux mesures d'inhibition par les amines présentant une ramification des chaînes au niveau du carbone en α de l'atome d'azote. Celles-ci en effet ont une efficacité d'inhibition plus faible que ne le laisse prétendre leur potentiel d'ionisation. Si on les exclue des corrélations et qu'on ne prend en compte que les valeurs correspondant aux amines tertiaires 2,3,4,5, secondaires 11, 12, 13, 14 et primaire 17, on obtient les résultats suivants (IP est exprimé en eV) :

- I $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = - 2,18 \text{ IP} + 14,87 \text{ (} r^2 = 0,89 \text{)}$
- IV $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = - 1,82 \text{ IP} + 20,73 \text{ (} r^2 = 0,87 \text{)}$
- V $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = - 2,44 \text{ IP} + 16,99 \text{ (} r^2 = 0,87 \text{)}$
- VI $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = - 3,30 \text{ IP} + 25,96 \text{ (} r^2 = 0,83 \text{)}$
- VII $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = - 2,76 \text{ IP} + 20,73 \text{ (} r^2 = 0,83 \text{)}$

La corrélation pour I est représentée par la figure II(a) (voir en annexe les autres cas).

On peut constater que, même en limitant le choix des amines, les coefficients de corrélation des régressions ne sont pas très satisfaisants et qu'ils sont d'autant plus faibles que la taille de l'aromatique est importante. Quant aux valeurs des pentes des régressions linéaires, si elles sont plus faibles que la valeur de $- 17 \text{ eV}^{-1}$ trouvée par WELLER⁽¹¹⁾ lors de l'inhibition se faisant par transfert total d'électron, elles sont comparables à celles mesurées dans des cas analogues. Ainsi, l'inhibition de l'acridine⁽¹⁰⁾ par des amines aliphatiques dans des solutions aqueuses basiques donne une pente de régression suivant la corrélation d'EVANS de $- 2,03 \text{ eV}^{-1}$ et une pente de $-1,54 \text{ eV}^{-1}$ est obtenue pour les inhibitions de la phosphorescence de la benzophénone par différents donneurs d'électrons dont des amines aliphatiques⁽¹²⁾ (le transfert d'électron n'est cependant pas le seul mécanisme d'inhibition de la phosphorescence de la benzophénone).

Comme cela était prévisible, les constantes de vitesse d'inhibition de fluorescence par des amines aliphatiques sont relativement faibles et diffèrent assez fortement des valeurs calculées k'_{QM} , suivant la méthode de WELLER. Des valeurs de k'_{QM} ont été calculées pour l'inhibition des cinq aromatiques par la triéthylamine (4), la di. n-propylamine (11) et la n-propylamine (17). Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau D et les points correspondant aux valeurs de k'_{QM} sont reportés dans les représentations des corrélations précédentes. Si, dans le cas des amines tertiaires l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée n'est pas trop importante, il n'en est pas de même pour les amines secondaires et surtout pour les amines primaires, très mauvais inhibiteurs de fluorescence.

TABEAU D : CALCUL DES CONSTANTES D'INHIBITION DE FLUORESCENCE k'_{QM} A PARTIR DES CARACTERISTIQUES D'OXYDO-REDUCTION
 COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES k_{QM}

a) Reference 13

b) Valeurs extrapolées de $h\nu_E^{\max}$ (exciplexe avec Et_3N) cf. annexe.

AMINE	Et_3N (4)	$(C_3H_7)_2NH$ (11)	$C_3H_7-NH_2$ (17)	
AROMATIQUE	$E_{D/D^+} = 0,98 \text{ V/SCE}^{(a)}$	$E_{D/D^+} = 1,05 \text{ V/SCE}^{(a)}$	$E_{D/D^+} = 1,42 \text{ V/SCE}^{(a)}$	
(I) $h\nu_M = 402,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{A^-/A} = -2,65 \text{ V}^{(b)}$	- 59,8 $1,35 \cdot 10^{10}$ 13,1	- 53,0 $1,31 \cdot 10^{10}$ 26,2	- 17,3 $0,76 \cdot 10^{10}$ 190	$\Delta G_{CE} \text{ kJ.mol}^{-1}$ k'_{QM} (calculée) $M^{-1} S^{-1}$ k'_{QM}/k_{QM} (mesurée)
(IV) $h\nu_M = 378,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{A^-/A} = -2,34 \text{ V}^{(b)}$	- 65,5 $1,37 \cdot 10^{10}$ 2,4	- 58,8 $1,34 \cdot 10^{10}$ 4,3	- 23,1 $0,94 \cdot 10^{10}$ 23,5	ΔG_{CE} k'_{QM} k'_{QM}/k_{QM}
(V) $h\nu_M = 395,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{A^-/A} = -2,44 \text{ V}^{(b)}$	- 72,3 $1,40 \cdot 10^{10}$ 12,7	- 65,5 $1,37 \cdot 10^{10}$ 27,4	- 29,9 $1,08 \cdot 10^{10}$ 540	ΔG_{CE} k'_{QM} k'_{QM}/k_{QM}
(VI) $h\nu_M = 336,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{A^-/A} = -2,08 \text{ V}^{(b)}$	- 48,2 $1,28 \cdot 10^{10}$ 2,0	- 41,4 $1,23 \cdot 10^{10}$ 4,9	- 5,8 $0,33 \cdot 10^{10}$ 82	ΔG_{CE} k'_{QM} k'_{QM}/k_{QM}
(VII) $h\nu_M = 375,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{A^-/A} = -2,36 \text{ V}^{(b)}$	- 60,7 $1,35 \cdot 10^{10}$ 4,5	- 53,9 $1,32 \cdot 10^{10}$ 11,0	- 18,3 $0,81 \cdot 10^{10}$ 202	ΔG_{CE} k'_{QM} k'_{QM}/k_{QM}



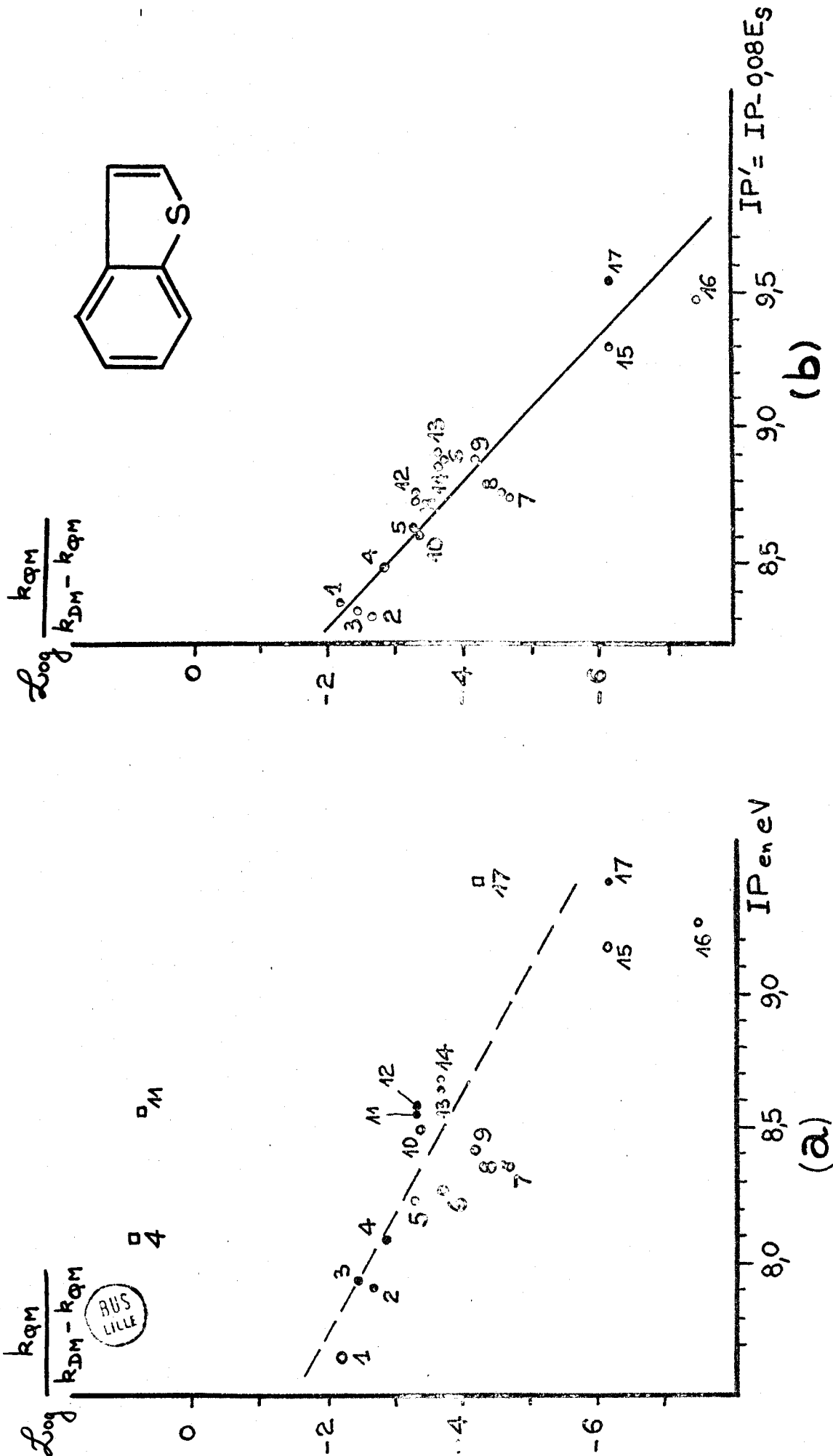


FIGURE II : a) Corrélation des inhibitions de fluorescence suivant EVANS (10).

b). Corrélation tenant compte de la stéricité des amines (seuls les points ● sont pris en compte ; les points □ correspondent aux valeurs k'_{qm} calculées ; signification des codes voir annexe IV)

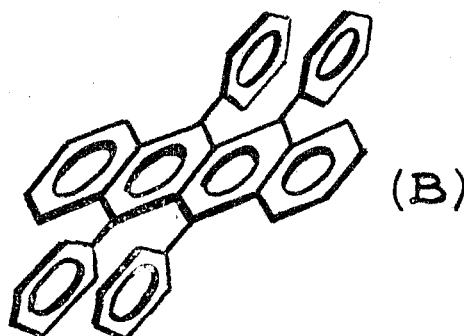
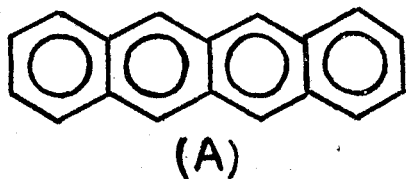
Ceci est en accord d'une part avec la valeur relativement élevée de l'énergie d'activation du passage de l'amine aliphatique au radical cation amino, et d'autre part à l'effet de stabilisation de ce radical cation amino par les chaînes aliphatiques, cette stabilisation diminuant quand on passe d'une amine tertiaire à une primaire. Dans le cas d'une amine aromatique, l'énergie d'activation est moins importante, le changement de géométrie étant plus limité et la stabilisation par résonance l'emporte sur la stabilisation par les chaînes aliphatiques.

L'exploitation des mesures a été faite en excluant celles correspondant aux amines présentant un fort encombrement stérique en α de l'atome d'azote. Dans le paragraphe suivant, une approche de l'inhibition de fluorescence est tentée en séparant l'effet de transfert d'électron (contribution électronique) et l'effet stérique, ceci afin de prendre en compte toutes les mesures.

2.2. Evaluation de la contribution stérique -

L'influence de l'effet stérique au cours des inhibitions de fluorescence n'apparaît dans la littérature que de manière qualitative et concerne plutôt l'aromatique fluorescent que l'inhibiteur.

Ainsi, lors de l'inhibition de naphthalènes par des diènes⁽¹⁴⁾, un effet stérique est mis en évidence pour certains naphthalènes substitués par des groupes volumineux (comme le groupe t.butyl) ; la taille des substituants est telle que le recouvrement des orbitales π naphthaléniques et diéniques devient moins important. Si en vertu de la valeur de l'énergie libre ΔG_{CE} calculée, les inhibitions de la fluorescence par transfert d'électron du tétracène (A) et du rubrène (B) par la benzophénone, devraient, a priori, être du même ordre de grandeur, les valeurs expérimentales mettent en évidence un très net effet stérique au niveau du rubrène⁽¹⁵⁾. ($k_{QM} = 3,8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour A et $k_{QM} = 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour B).



Cet effet stérique se confirme pour les inhibitions par d'autres dérivés carbonylés, tous choisis, comme la benzophénone, de telle manière à ce que le transfert d'énergie singulet-singulet ne puisse avoir lieu. L'effet stérique est aussi invoqué pour expliquer que le DABCO (diazabicyclo[2.2.2.]octane) inhibe moins efficacement la fluorescence de l'anthracène que celle du naphthalène⁽¹⁶⁾. Toutefois, dans tous les cas, l'influence réelle de l'effet stérique est difficilement appréciable à sa juste contribution car, si l'introduction de substituants modifie bien la stéricité d'une molécule, elle en modifie aussi les caractéristiques électroniques. Seule l'utilisation d'énantiomères optiques opposés, à la fois pour l'aromatique fluorescent et pour l'inhibiteur permet de ne modifier que la contribution stérique. Ainsi, l'inhibition de la fluorescence du R(-) binaphthyle 1,1', présente une nette discrimination chirale suivant l'énantiomère de la NN diméthyl-(phényl 1)éthylamine. Le racémique du binaphthyle 1,1' est inhibé avec la même efficacité, quel que soit l'énantiomère de l'amine⁽¹⁷⁾. Ces faits mettent en évidence l'existence d'une approche préférentielle de l'amine vers l'aromatique, approche fortement dépendante de la stéricité des deux partenaires. Bien que n'entrant pas dans le cadre des inhibitions de fluorescence, l'inhibition de l'oxygène singulet par les amines aliphatiques est très intéressante⁽¹⁸⁾. Elles sont en effet d'excellents inhibiteurs de l'oxygène singulet et leur efficacité dépend de deux facteurs : d'une part leur potentiel d'ionisation, d'autre part le degré de substitution de leurs chaînes aliphatiques, au niveau du carbone en α par rapport à l'atome d'azote. Les amines à chaînes ramifiées en α , présentent la même efficacité réduite que celle constatée lors des inhibitions de fluorescence des benzo[b]thiophènes.

On peut considérer que, pour un même aromatique fluorescent, l'inhibition de fluorescence par une amine est le résultat de deux contributions antagonistes, une contribution électronique dépendant du potentiel d'ionisation de l'amine et une deuxième, stérique, liée à la structure de l'amine. Une séparation des effets électronique et stérique a été élaborée pour l'étude cinétique de l'hydrolyse basique d'esters d'acides carboxyliques aliphatiques⁽¹⁸⁾. Ne pouvant utiliser l'équation classique de HAMMETT, réservée aux composés aromatiques, TAFT met au point la relation (10) permettant la comparaison des vitesses d'hydrolyse de différents esters :

$$(10) \quad \log\left(\frac{k_i}{k_o}\right)_B = E_S + \sigma^* \cdot \rho \quad (B = \text{basique})$$

où k_i est la constante bimoléculaire d'hydrolyse d'un ester XCH_2COOR et k_o celle de l'hydrolyse de l'acétate correspondant. La contribution stérique, E_S , est obtenue à partir de l'hydrolyse acide des esters précédents, cette hydrolyse n'étant contrôlée que par la stéricité du groupe XCH_2 ($E_S = \log\left(\frac{k_i}{k_o}\right)_A$). Il est intéressant de noter que ce paramètre E_S ne dépend pratiquement pas ni du groupe R, ni du solvant utilisé. La contribution électronique est estimée par $\sigma^* \cdot \rho$, analogue à l'équation de HAMMETT (ρ étant le facteur de réaction et σ^* la constante de substitution).

Par analogie avec l'équation (10), une approche de l'inhibition de fluorescence séparant l'effet électronique (potentiel d'ionisation IP) et l'effet stérique (paramètre E_S) est formulée suivant l'équation (11)

$$(11) \quad \text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a \cdot IP + b \cdot E_S + c$$

utilisée pour des raisons pratiques d'optimisation suivant (12) :

$$(12) \quad \text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a(IP + b' \cdot E_S) + c$$

(ce qui revient donc à déterminer, pour un même aromatique, une nouvelle valeur du potentiel d'ionisation apparent IP' de chaque amine).

Si les valeurs de potentiel d'ionisation IP des amines aliphatiques sont facilement accessibles (soit dans la littérature, soit par mesure de spectre photoélectronique), il n'en est pas de même pour le paramètre E_S . Seules quelques valeurs de E_S d'amines aliphatiques ont été établies pour mesurer leur caractère nucléophile en utilisant le principe d'isostéricité de l'amine aliphatique et du radical carboné correspondant⁽¹⁹⁾. D'autre part, l'examen des résultats met nettement en évidence la limite de l'effet stérique aux segments α - β (par rapport à l'atome d'azote) des chaînes aliphatiques. Un volume $V_{\alpha\beta}$ est calculé pour chaque amine à partir des volumes de VAN DER WAALS des atomes constitutifs⁽⁴⁾ ; ce volume sert à extrapoler un paramètre E_S spécifique de l'effet stérique à partir de données de la littérature⁽²⁰⁾.

Les paramètres de l'équation (12) sont déterminés par optimisation du coefficient de régression linéaire r^2 . Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau E et les représentations graphiques de ces

corrélations sont données dans la figure II(b) pour l'aromatique I et, en annexe, pour les autres aromatiques.

TABLEAU E : CORRELATIONS $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a(IP + b' E_S) + c$
 DETERMINATION DES PARAMETRES a, b', c PAR OPTIMISATION DE r^2

AROMATIQUE	a	b'	c	r^2
I	- 3,70	- 0,08	28,54	0,88
IV	- 2,87	- 0,08	23,35	0,93
V	- 3,69	- 0,08	28,44	0,89
VI	- 5,46	- 0,10	45,98	0,92
VII	- 4,43	- 0,08	35,90	0,86

On peut constater que, par rapport aux corrélations précédentes, toutes les mesures sont prises en compte et, que, mis à part celle traitant l'inhibition de la fluorescence de I, les résultats sont plus satisfaisants. Cependant, il faut d'abord examiner les limites du modèle utilisé.

La première critique concerne le coefficient de corrélation de la régression r^2 . Le fait que ce coefficient augmente n'est pas très significatif car la pente de la droite de régression augmente également. Or, on sait que pour une droite de régression d'équation $Y = m + nX$, la pente n est donnée par l'équation (13) et le coefficient r^2 par (14) (en posant $x = X_i - \bar{X}$ et $y = Y_i - \bar{Y}$, \bar{X} et \bar{Y} étant les moyennes respectives).

$$(13) \quad n = \frac{\sum x y}{\sum x^2} \quad \text{et} \quad (14) \quad r^2 = n^2 \cdot \frac{\sum x^2}{\sum y^2}$$

Il convient donc de se montrer prudent sur la variation de r^2 .

Ensuite, il faut bien voir que les valeurs de E_S sont très approximatives puisqu'extrapolées et arbitrairement limitées à une fraction de la molécule d'amine. Il n'est donc pas évident que leur utilisation soit une approche exacte. Enfin, et ce n'est pas la moindre critique, il peut paraître peu rigoureux d'utiliser deux paramètres aussi différents

que IP, mesuré en phase gaz et E_g extrapolé de mesures cinétiques faites dans un solvant, l'eau, très différent de celui utilisé pour les mesures d'inhibition de fluorescence. L'idéal serait évidemment de ne disposer que d'un seul paramètre qui tienne compte du caractère donneur d'électron, mesuré dans le même solvant. Le potentiel polarographique d'oxydation de l'amine aurait pu, a priori, être ce paramètre, mais d'une part sa mesure ne peut se faire que dans certains solvants (est exclus par exemple l'hexane) et d'autre part l'examen des quelques valeurs de la littérature⁽¹³⁾ indique une variation de ce potentiel très limitée, beaucoup moins sensible que celle du potentiel d'ionisation ; il ne faut donc pas s'attendre, par utilisation de ce paramètre, à une discrimination fine des amines en fonction de leur stéricité. Des essais de corrélations, utilisant des données spectrales et thermodynamiques de complexes de transfert de charge entre les amines aliphatiques et des accepteurs d'électron, ont donné des résultats encore moins satisfaisants que celles n'utilisant que le paramètre potentiel d'ionisation.

Ces réserves étant émises, l'examen de ces corrélations permet d'apporter certaines conclusions intéressantes.

Si on compare la pente des droites de régression, a , et le potentiel de réduction estimé de l'aromatique concerné, on constate, sauf pour IV, qu'il existe un accord satisfaisant entre l'efficacité du transfert d'électron (valeur de a) et le pouvoir accepteur d'électron de l'aromatique (les premières corrélations, menées sur un nombre réduit d'amines, permettent la même conclusion). On peut tenter d'expliquer l'anomalie observée pour VI, en considérant la probabilité maximale de formation du radical anion correspondant à chaque aromatique déterminée par calculs HMO⁽²¹⁾.

Ces calculs de densité maximale de spin du radical anion prévoient une probabilité maximale de formation de ce radical anion en position 2 du cycle benzo[b]thiénylyle pour I, IV et V, et sur le cycle naphtyle pour VI et VII. (Les résultats de ces calculs HMO se trouvent en annexe). On peut penser que, dans le cas de IV, la densité électronique importante que constitue le substituant phényle en position 2, consiste une gêne à la formation d'un radical anion sur ce site. (Il faut signaler que dans de nombreuses réactions photochimiques des benzo[b]thiophènes et benzo[b]furannes, la photoréactivité pouvait être rapprochée de la formation probable d'un radical anion en position 2 de l'hétérocycle)⁽²²⁾.

En reprenant les corrélations suivant la formulation (11), on peut, a priori, pour chaque aromatique estimer sa contribution au transfert d'électron (coefficient a) et sa contribution à la gêne stérique au transfert (coefficient b). En fait, de par la méthode de détermination des coefficients de la régression, on voit que a et b sont dépendants l'un de l'autre et que d'un aromatique à un autre une augmentation de a entraîne une augmentation de b dans la même proportion. Ceci est nettement mis en évidence si on compare les variations de a et de b pour un aromatique donné, relativement aux valeurs a et b de la corrélation établie pour I : les variations relatives de a et b sont du même ordre sauf pour VI où on peut constater que l'augmentation de la contribution stérique est plus marquée que l'augmentation de la contribution électronique (a_{VI} relatif à $a_I = 1,48$ et b_{VI} relatif à $b_I = 1,84$). C'est le seul cas où il est possible d'utiliser les variations de a et de b et ceci rejoint ce qui a été vu au chapitre II à propos de la géométrie des singulets fluorescents : seul $^1VI^*$ ne serait pas plan à cause d'un empêchement stérique à la torsion de la liaison entre les deux moitiés aromatiques, et il n'est donc pas anormal de lui trouver une contribution stérique plus importante que pour les autres aromatiques, plans à l'état S_1 (dans l'acétonitrile, la géométrie de $^1VII^*$ est plane par stabilisation de l'état excité relaxé $^1TICT^*$).

L'utilisation du paramètre stérique E_S doit être possible pour des mesures d'inhibition de fluorescence dans d'autres solvants, puisque ce paramètre ne dépend pas du solvant.

La fluorescence de VI et VII est inhibée dans l'hexane par les amines aliphatiques des trois classes. Ces deux aromatiques sont choisis en fonction de leur taille comparable, de leur différence d'affinité électronique et surtout de la variation de géométrie prévisible pour $^1VII^*$ en fonction de la variation de polarité de l'hexane par rapport à l'acétonitrile. Les valeurs expérimentales sont résumées dans le tableau F ; elles sont traitées comme précédemment et le tableau G présente les résultats des deux corrélations et les compare à ceux des corrélations établies pour les mesures correspondantes dans l'acétonitrile.

On constate que pour VI les augmentations relatives de a et b sont identiques quand on passe de l'hexane à l'acétonitrile et on peut donc conclure que dans ces deux solvants, la géométrie de $^1VI^*$ ne subit pas de variation capable de modifier la contribution stérique de l'aromatique

Amine				$k_{QM} \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
Code	IP	E_s	VI	VII	
1	7,64	- 8,91	6,71	5,60	
2	7,90	- 5,04	3,77	2,72	
3	7,92	- 5,04	4,63	4,45	
4	8,08	- 5,04	2,96	2,41	
5	8,22	- 5,01	2,31	1,52	

6	8,26	- 7,59	1,16	1,66	
7	8,34	- 5,00	0,55	0,54	
8	8,35	- 5,00	0,97	1,11	
9	8,40	- 5,87	0,43	0,63	
10	8,48	- 1,53	1,57	2,38	
11	8,54	- 2,40	1,67	1,97	
12	8,55	- 2,40	2,23	2,47	
13	8,63	- 3,22	1,16	1,68	
14	8,66	- 2,40	2,21	2,99	

15	9,16	- 1,63	0,29	0,20	
16	9,25	- 2,78	0,04	-	
17	9,40	- 1,63	0,05	0,05	

Tableau F : Constantes bimoléculaires de désactivation de la fluorescence de VI et VII par les amines aliphatiques 1 à 17 dans le n.hexane à 298K (IP et E_s sont définis au tableau C.)



TABLEAU G : COMPARAISON DES COEFFICIENTS a, b ET c DES CORRELATIONS $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a \text{ IP} + b E_S + c$ POUR LES MESURES D'INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DE VI ET VII PAR LES AMINES ALIPHATIQUES DES TROIS CLASSES DANS L'HEXANE ET L'ACÉTONITRILE A 298K.

		a	b	c	r ² (a)
VI	hexane	- 4,17	0,42	34,11	0,87
	acétonitrile	- 5,46	0,55	45,98	0,92
	variation	1,31	1,31	-	-
VII	hexane	- 3,65	0,37	29,65	0,77
	acétonitrile	- 4,43	0,35	35,90	0,86
	variation	1,21	0,95	-	-

(a) Coefficient de corrélation de l'équation $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a(\text{IP} + b'E_S) + c$

à son inhibition de fluorescence. Par contre, pour VII, l'augmentation de la polarité du solvant se traduit par une plus grande efficacité du transfert d'électron et une diminution de la contrainte stérique. Ceci confirme bien l'existence dans l'hexane, d'un état excité ¹VII* conservant la géométrie de l'état fondamental (état ¹LE*) et dans l'acétonitrile d'un état excité relaxé, pratiquement plan (état ¹TICT*).

Donc une utilisation prudente des corrélations séparant les effets électronique et stérique permet d'"expliquer" certains faits expérimentaux. Cependant, elle ne permet pas d'apporter une réponse en ce qui concerne les inhibitions par certaines amines secondaires et primaires, plus efficaces dans l'hexane que dans l'acétonitrile. Ce point est repris dans le chapitre IV.

En conclusion à ce chapitre, on peut constater que l'inhibition de la fluorescence d'aromatiques par des amines aliphatiques est un processus beaucoup moins efficace que celui observé lorsque les inhibiteurs sont des amines aromatiques. Dans le cas de ces dernières, la conjugaison du doublet libre de l'atome d'azote avec l'orbitale π du cycle aromatique, fait que la probabilité de contact des orbitales π des deux partenaires du complexe de rencontre est grande et favorise fortement l'évolution de ce complexe par transfert de charge ou transfert d'électron. Pour les amines aliphatiques, la localisation du doublet libre sur l'atome d'azote fait que, d'une part la probabilité de contact des orbitales mises en cause par le transfert est beaucoup plus réduite, et que d'autre part la stéricité de l'amine devient un facteur prédominant pour l'approche de l'aromatique. Ce problème stérique est présent au niveau de la formation des exciplexes fluorescents aromatiques/amines tertiaires, ces exciplexes (en général moins stables qu'en série aromatique) étant d'autant moins stables que l'amine est plus encombrée à la proximité immédiate de l'atome d'azote. Il intervient aussi, au niveau de l'efficacité de l'inhibition, rendant l'utilisation du paramètre potentiel d'ionisation de l'amine relativement mal adaptée à la mise en équation de cette inhibition. L'introduction d'un deuxième paramètre, E_S , tentant de tenir compte des effets stériques de chaque amine, constitue une amélioration qu'il convient d'utiliser avec prudence. Enfin, que ce soit au niveau du transfert de charge conduisant à la formation d'exciplexe fluorescent ou au niveau du transfert d'électron générant des radicaux-ions solvatés, la contribution stérique de l'aromatique intervient aussi, minorant son caractère accepteur d'électron.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. NAKAJIMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, (1969), 3409.
- (2) S.L. MURDOV "Handbook of Photochemistry" Marcel DEKKER, Inc., New York, 1973.
- (3) N. MATAGA et M. OTTOLENGHI "Photophysical Aspects of Exciplexes" dans Molecular Association Vol. 2, R. FOSTER Edit., ACADEMIC PRESS, London, New York, San Francisco, 1979, page 23.
- (4) A. BONDI, J. Phys. Chem. 68, (1964), 441.
- (5) H. BEENS, H. KNIBBE et A. WELLER, J. Chem. Phys. 47, (1967), 1183.
- (6) P. GRANDCLAUDON, Thèse d'Etat, Lille (1983).
- (7) D. REHM et A. WELLER, Israël J. Chem. 8, (1970), 259.
- (8) D.H. AUE, H.M. WEBB et M.T. BOWERS, J. Amer. Chem. Soc. 98, (1976), 311.
- (9) G. PFISTER-GUILLOUZO, Communication personnelle.
- (10) T.R. EVANS, J. Amer. Chem. Soc. 93, (1971), 2081.
- (11) D. REHM et A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, (1969), 834.
- (12) J.B. GUTTENPLAN et S.G. COHEN, J. Amer. Chem. Soc. 94, (1972), 4040.
- (13) C.K. MANN, Anal. Chem. 36, (1964), 2424.
- (14) P.M. FROELICH et H.A. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc. 96, (1974), 332.
- (15) D. BUSCH, L. DAHM, B. SIWICKE et R. RICCI, Tetrahedron Lett. 51, (1977), 4489.
- (16) A. ZWEIG et J.B. GALLIVAN, Mol. Photochem. 6, (1974), 397.
- (17) T. YOROZU, K. HAYASHI et M. IRIE, J. Amer. Chem. Soc. 103, (1981), 5480.

- (18) C.D. JOHNSON, "The Hammett Equation", Cambridge Chemistry Text, Cambridge University Press (1973).
- (19) S.V. BOGATKOV, A.F. POPOV et L.M. LITVINENKO, Org. React. (USSR) 6, (1969), 436.
- (20) S.H. UNGER et C. HANSCH "Quantitative Models of Steric Effects" dans Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 12, R.W. TAFT, Ed. John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1976).
- (21) C. PÁRKÁNYI, Communication personnelle.
- (22) a) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI, Tetrahedron 29, (1973), 651.
- b) C. PÁRKÁNYI, A. LABLACHE-COMBIER, J. MARKO et H. OFENBERG, J. Org. Chem. 41, (1976), 151.

--0000000--

ANNEXES

- I. EVALUATION DU POTENTIEL DE REDUCTION DES BENZO[b]THIOPHENES
- II. REPRESENTATIONS DES CORRELATIONS DE $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM}))$ AVEC IP ET IP'
- III. RESULTATS DES CALCULS H.M.O.
- IV. CODE DES AMINES ALIPHATIQUES UTILISEES

ANNEXE I

Evaluation du potentiel de réduction $E_{A^-/A}$
des benzo[b]thiophènes à partir de leur exciplexe
fluorescent avec la triéthylamine (4)

AROMATIQUE	$E_{A^-/A}$ en V/SCE	$h\nu_{E(4)}^{\max}$ en kJ.mol^{-1}
Anthracène	- 1,99 ^{a)}	239,9
Naphtalène	- 2,60 ^{a)}	295,1
Dibenzothiophène	- 2,43 ^{b)}	290,5
Fluorène	- 2,63 ^{b)}	312,7
Dibenzofuranne	- 2,46 ^{b)}	304,7

a) Reference 2

b) R. GERDIL et E.A.C. LUCKEN, J. Amer. Chem. Soc. **88**, (1966), 733.

$$h\nu_{E(4)}^{\max} = - 105,8(E_{A^-/A}) + 32,3 \quad r^2 = 0,901$$

Valeurs de $E_{A^-/A}$ extrapolées

BENZO[b]THIOPHENE	$h\nu_{E(4)}^{\max}$ en kJ.mol^{-1}	$E_{A^-/A}$ en V
I	312,9	- 2,65
IV	279,9	- 2,34
V	290,0	- 2,44
VI	252,2	- 2,08
VII	282,5	- 2,36

BIS
LILLE

ANNEXE II

Corrélations des mesures d'inhibition de fluorescence par les amines aliphatiques des trois classes de :

IV (Figure III)
V (Figure VI)
VI (Figure V)
et VII (Figure VI)

- suivant EVANS⁽¹⁰⁾ : $\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = f(IP)$
(corrélation a)

- en tenant compte de l'effet stérique (corrélation b)

$$\text{Log}(k_{QM}/(k_{DM} - k_{QM})) = a(IP + b'E_S) + C$$

Les valeurs prises en compte par les corrélations sont celles correspondant aux points ●. Les points □ correspondent aux valeurs k_{QM}' calculées suivant l'expression (7).

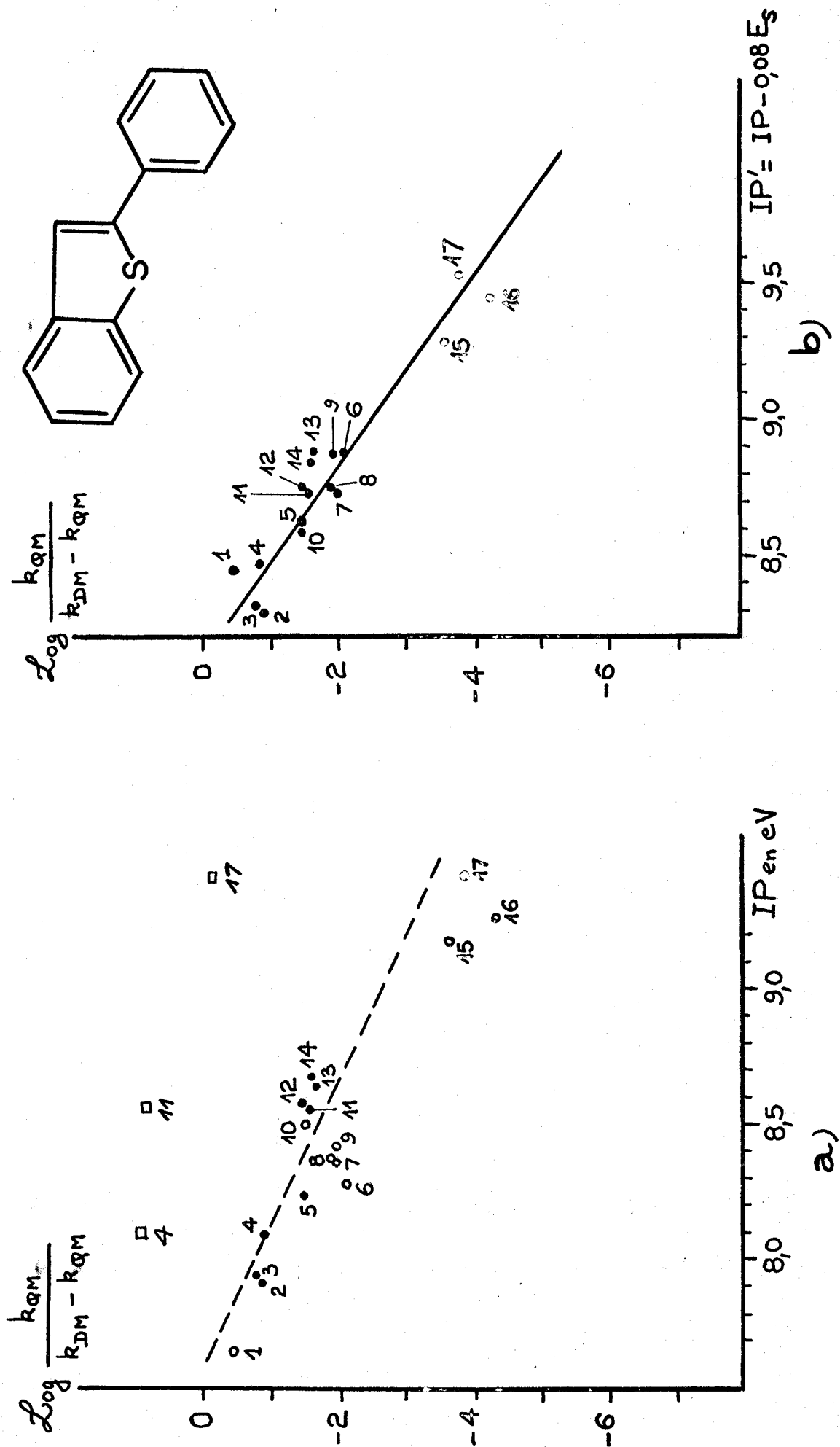


FIGURE III



BUS
LILLE

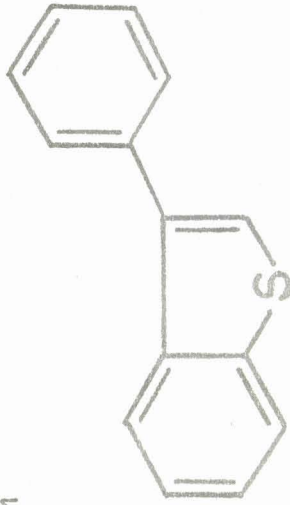
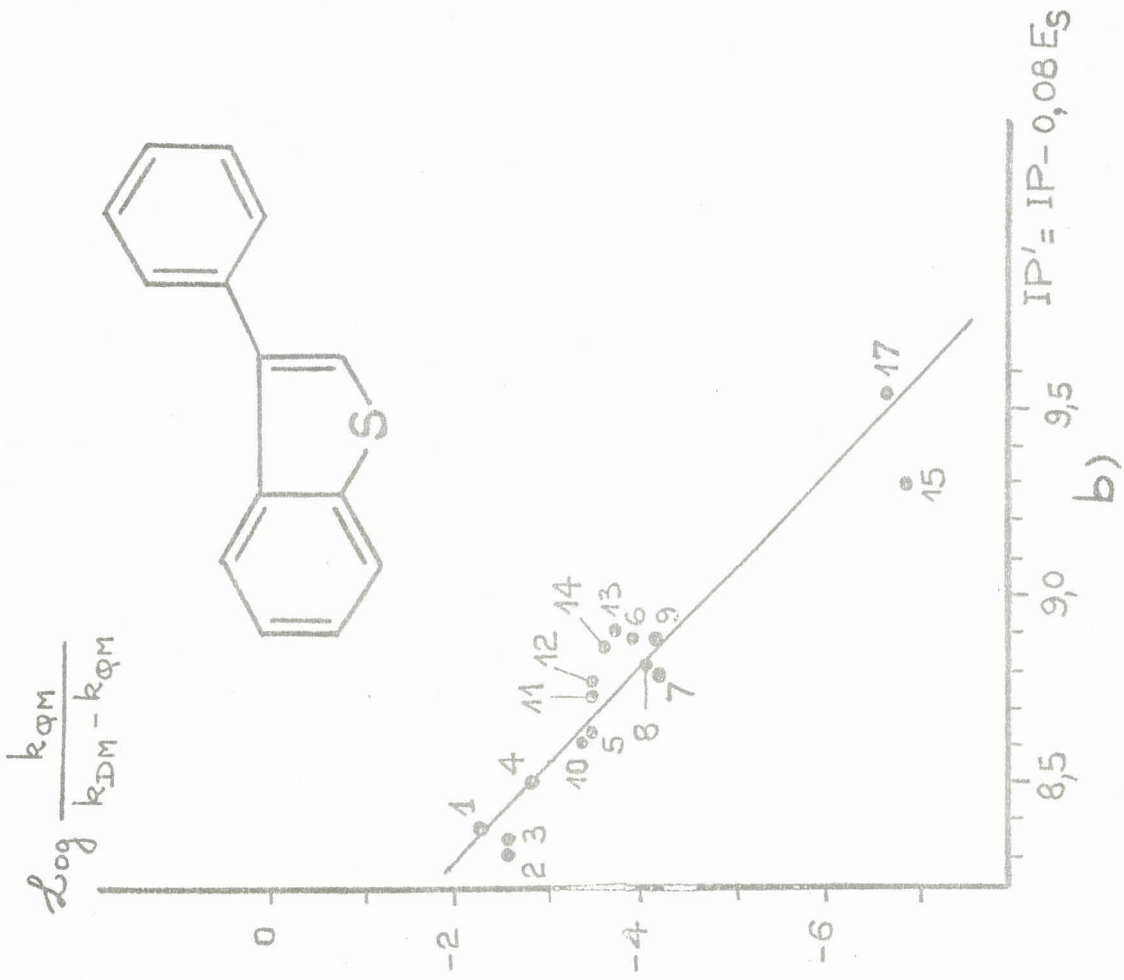
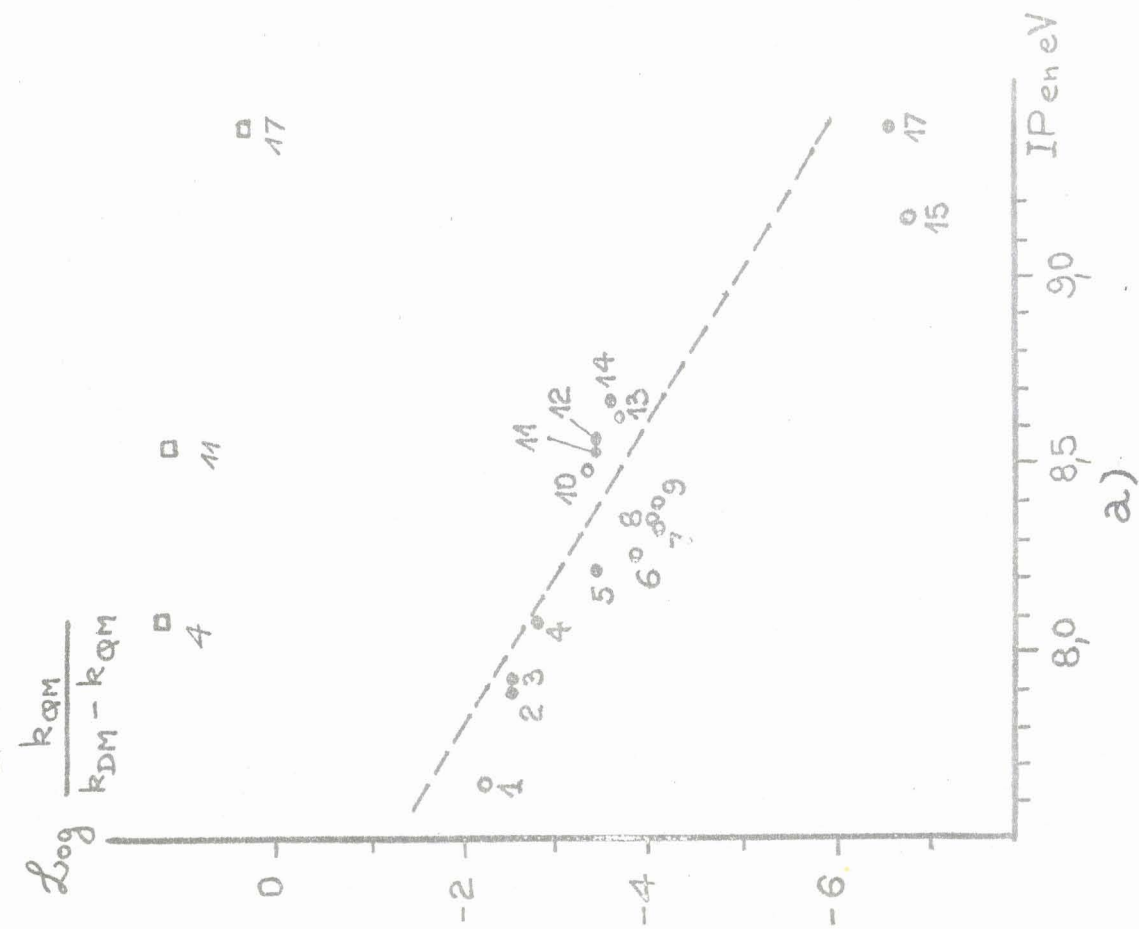


FIGURE IV

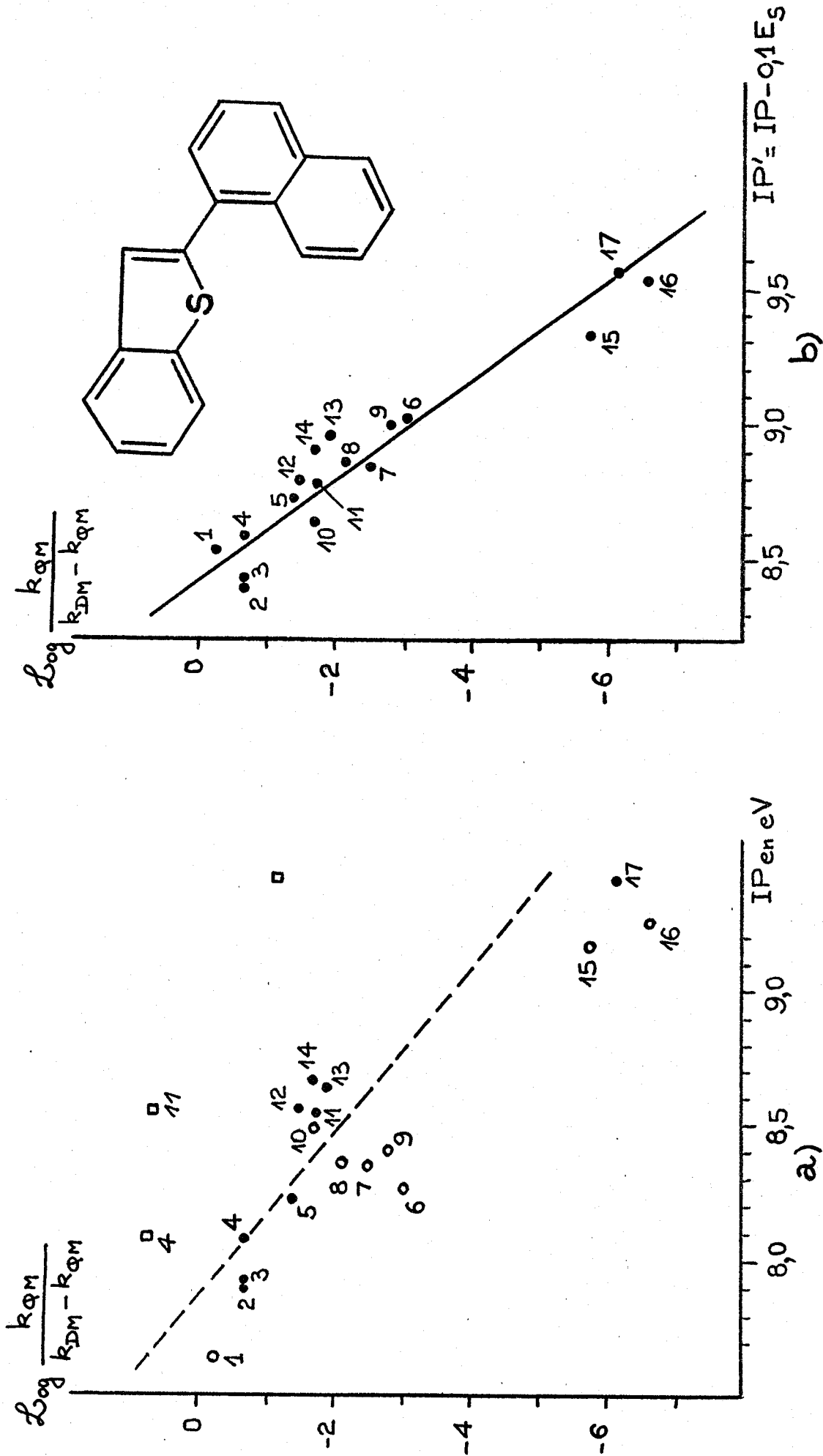


FIGURE V

BHS
LILLE

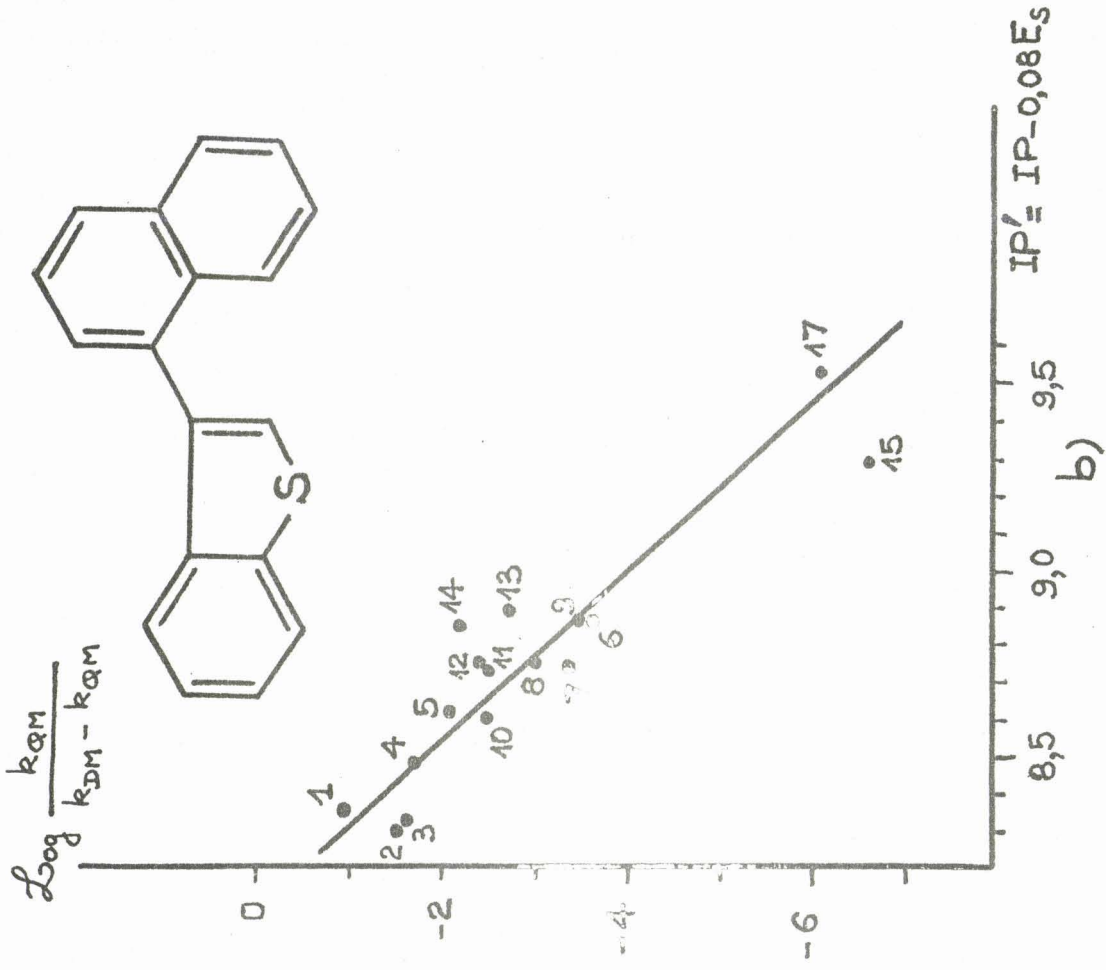
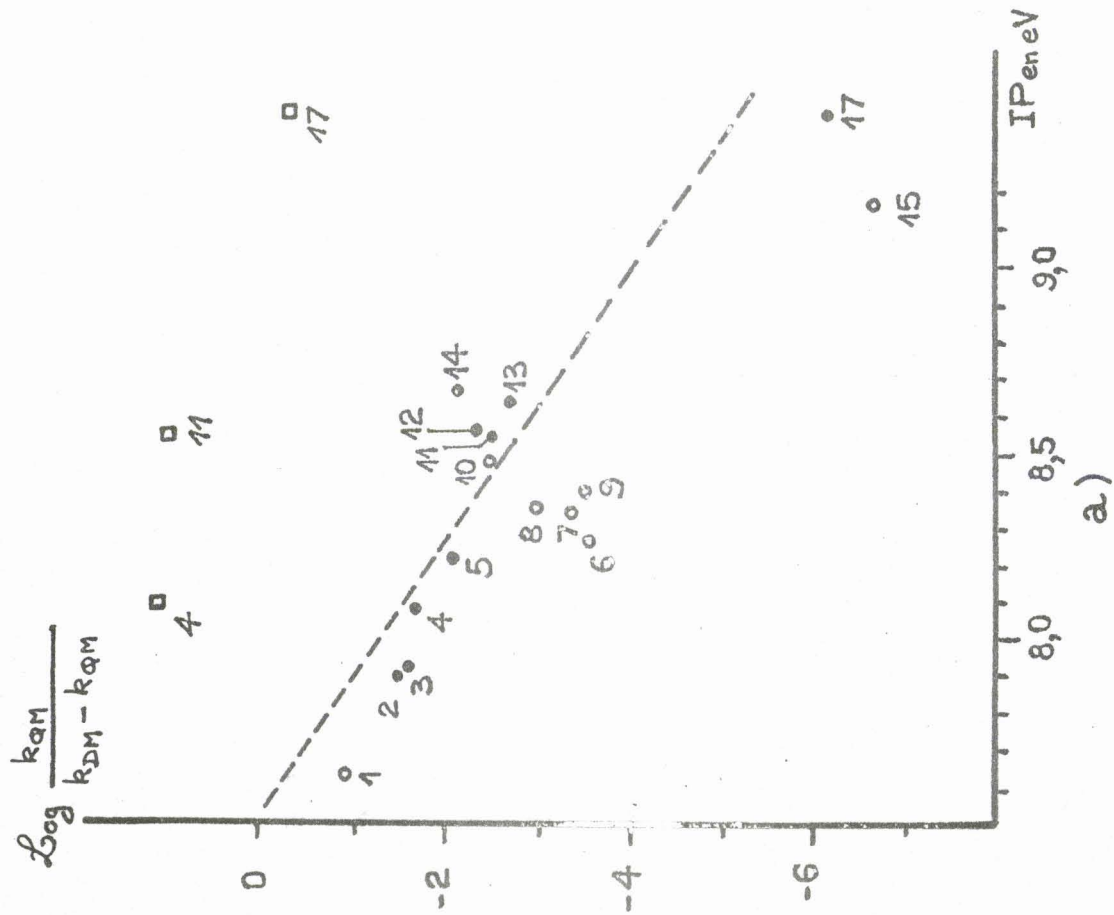


FIGURE VI

ANNEXE IV

Amines Aliphatiques utilisées

Amines tertiaires :

- 1 NN diisopropyléthylamine
- 2 tri. n-butylamine
- 3 tri. n-propylamine
- 4 triéthylamine
- 5 NN diéthylméthylamine

Amines secondaires :

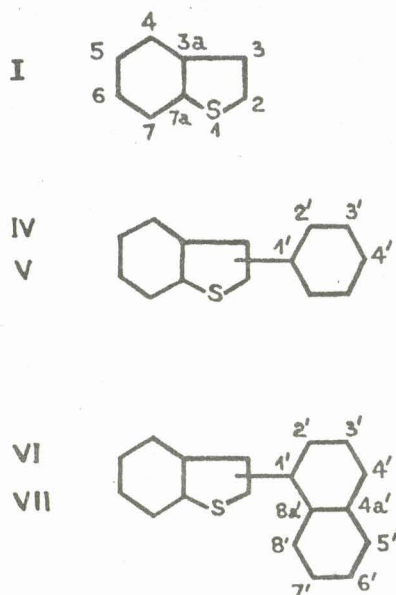
- 6 tetraméthyl-2.2.6.6. pipéridine
- 7 di sec-butylamine
- 8 N isopropylcyclohexylamine
- 9 di isopropylamine
- 10 di isobutylamine
- 11 di n-propylamine
- 12 di n-butylamine
- 13 diéthylamine
- 14 pipéridine

Amines primaires :

- 15 cyclohexylamine
- 16 t.butylamine
- 17 n-propylamine

ANNEXE III

CALCULS DES DENSITES DE SPIN DES RADICAUX ANIONS DES BENZO[b]THIOPHENES



r	I	IV	V	VI	VII
1	0,049	0,053	0,061	0,002	0,033
2	0,0267	0,148	0,335	0,044	0,169
3	0,073	0,134	0,062	0,008	0,011
3a	0,086	0,024	0,014	0,000	0,000
4	0,206	0,099	0,092	0,004	0,010
5	0,007	0,002	0,010	0,000	0,006
6	0,150	0,083	0,053	0,003	0,003
7	0,160	0,049	0,073	0,001	0,012
7a	0,003	0,022	0,001	0,002	0,000
1'	0,082	0,077		0,009	0,138
2'	0,079	0,051		0,109	0,076
3'	0,012	0,013		0,003	0,047
4'	0,123	0,095		0,092	0,158
4'a				0,040	0,000
5'				0,186	0,123
6'				0,162	0,043
7'				0,059	0,055
8'				0,266	0,115
8'a				0,050	0,002

Tableau récapitulatif des densités non appariées ρ_r sur l'atome r des radicaux anions correspondant à I, IV, V, VI et VII

- La densité de spin ρ_r d'un atome r sont calculées suivant la méthode HMO avec $\rho_r = c_{m+1,r}^2$ coefficient d'expansion de la $r^{i\text{ème}}$ orbitale atomique dans la $(m+1)^{i\text{ème}}$ orbitale moléculaire vacante de plus bas niveau d'énergie du composé aromatique correspondant au radical-anion considéré (a).
- La participation à la conjugaison des orbitales d du soufre n'est pas prise en compte (b).
- L'hétéroatome est considéré comme contribuant au système π à raison d'un doublet.
- Les paramètres suivants sont utilisés : (b)(c) $\alpha_S = \alpha + \beta$
 $\beta_{CS} = 0,7\beta$

Les calculs ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 1130 et I.B.M. 360/65 par le Dr. C. PÁRKÁNYI que nous tenons à remercier.

(a) A. STREITWEISER Jr. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry" J. WILEY, London (1961), p. 155.

(b) R. ZAHRADNÍK, I. TESÁROVÁ et J. PANCÍR, Coll. Czech. Chem. Comm. 36, (1971), 2867.

(c) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI, Tetrahedron 29, (1973), 651.

CHAPITRE IV

--0000000--

"LE ROLE DU SOLVANT"

Les différents résultats présentés dans les chapitres précédents sont issus de mesures de fluorescence d'échantillons en solution. Ils sont donc dépendants du solvant. Celui-ci modifie de manière souvent complexe et difficilement prévisible les propriétés des solutés, mais les solutés eux mêmes peuvent modifier, localement, les propriétés du solvant. Ce chapitre présente quelques points mettant en évidence la complexité des problèmes liés au solvant.

I - LA POLARITE DU SOLVANT, UNE NOTION AMBIGUË -

La notion de polarité de solvant est incontestablement la notion à la fois la plus utilisée et la plus mal définie. En fait, il existe des notions de polarité mais aucune définition universelle et définitive n'existe et ne s'applique à tous les phénomènes de solvatation. La diversité des travaux portant sur le solvant donne une idée de la complexité du problème⁽¹⁾.

1.1. Problèmes liés à la solvatation :

La dissolution d'un soluté dans un solvant amène la perturbation du soluté par le solvant, mais également la perturbation locale du solvant au niveau de la cage de solvant. Ainsi, si on considère un solvant dont les molécules possèdent un moment dipolaire important, comme par exemple l'acétonitrile ($\mu = 3,44 \text{ D}$)^(1a), la dissolution d'un soluté possédant lui-même un moment dipolaire non nul va provoquer des interactions dipôle-dipôle complexes qui vont être à l'origine de la formation d'une cage de solvant dans laquelle la disposition des molécules, les unes par rapport aux autres, est totalement différente de celle du reste du solvant. On a donc, à l'intérieur d'un continuum que constitue le solvant, des cavités où les propriétés sont fonction des interactions soluté-solvant. Si le soluté est une molécule sans moment dipolaire permanent, mais facilement polarisable, le solvant va induire un dipôle induit et la cage de solvant va s'organiser autour de ce dipôle en fonction de l'interaction dipôle-dipôle induit. A côté de ces interactions électrostatiques, il peut exister au niveau de la cage de solvant des interactions spécifiques dont l'origine est la formation de liaisons hydrogène soluté-solvant ou des

répulsions entre un solvant hydrophile et un soluté hydrophobe (ou vice-versa) dans le cas où la formation de liaison hydrogène soluté-solvant est impossible. De la nature du soluté et de celle du solvant, va dépendre la structure de la cage du solvant. En fonction de critères d'interactions soluté-solvant, une classification des solvants en trois catégories a été proposée⁽²⁾.

Les solvants apolaires et aprotiques ont une constante diélectrique faible ($\epsilon < 15$), un faible moment dipolaire ($\mu < 2,5$ D) et ne peuvent former de liaisons hydrogène. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, leurs dérivés halogénés, les amines tertiaires, le sulfure de carbone font partie de cette première catégorie.

Les solvants dipolaires et aprotiques constituent la deuxième catégorie dans laquelle on trouve les cétones, les nitriles, les dérivés nitrés, les amides NN disubstitués, le diméthylsulfoxyde, l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Ces solvants ont une constante diélectrique élevée ($\epsilon > 15$), un moment dipolaire important ($\mu > 2,5$ D) et ne peuvent pas former de liaisons hydrogène.

Les solvants protiques ont habituellement une forte constante diélectrique et possèdent des hydrogènes liés à des groupes très électro-négatifs, ce qui leur confère une aptitude importante à l'association par des liaisons hydrogène. Dans cette dernière catégorie se situent l'eau, les alcools, l'ammoniac, les acides carboxyliques.

Pendant certains solvants, de par leurs propriétés et leurs constantes physiques (ϵ et μ) se situent entre deux catégories ; c'est par exemple le cas des amines secondaires et primaires classées entre les solvants protiques et les solvants apolaires aprotiques ou encore celui des éthers, des esters et de la pyridine (entre les apolaires aprotiques et les dipolaires aprotiques) et celui des amides N substitués (entre les dipolaires aprotiques et les protiques).

D'autres classifications de solvants existent, ceci en accord avec la notion de polarité choisie^(1a).

1.2. Solvatation d'états excités :

Les problèmes complexes de solvatation d'un soluté le deviennent bien plus quand celui-ci absorbe un photon et se trouve porté dans un état excité. Si on considère par exemple un soluté ne possédant pas de moment dipolaire à l'état fondamental, mais ayant un moment dipolaire non nul à l'état excité, dans un solvant polaire, pendant l'absorption du photon (de l'ordre de 10^{-15} s), la cage de solvant n'a pas le temps de se restructurer pour prendre en compte la variation de moment dipolaire. Par contre, la durée de vie moyenne d'un état singulet τ_M étant de l'ordre de 10^{-9} s à 10^{-8} s, les molécules de solvant vont avoir le temps de se réorganiser autour de l'état excité (à température ordinaire pour un solvant classique, le temps de relaxation rotationnelle τ_R est de l'ordre de 10^{-12} s à 10^{-10} s)⁽³⁾. Une nouvelle interaction dipôle-dipôle va alors être créée, stabilisant le caractère dipolaire (ou de transfert de charge) de l'état excité. Si d'un solvant à un autre, le moment dipolaire des molécules de solvant augmente, la stabilisation est alors plus importante et diminue d'autant l'énergie de la fluorescence émise par l'état excité, se traduisant par un décalage du spectre d'émission vers les grandes longueurs d'onde. Suite à la fluorescence, la cage de solvant se réorganise autour de l'état fondamental Franck-Condon et retrouve sa structure initiale (Figure I).

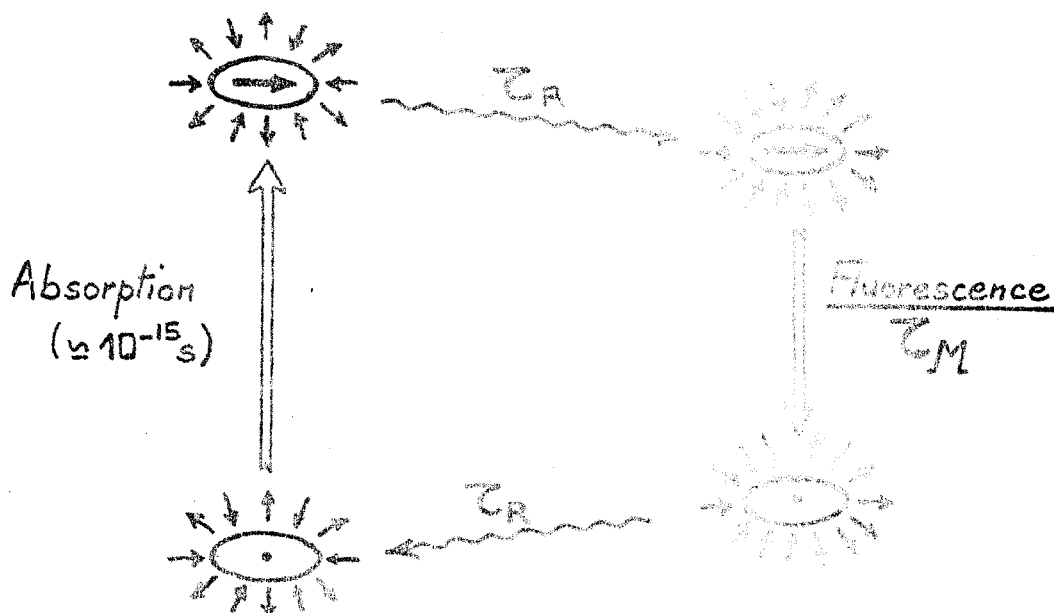


FIGURE I : Modifications de la cage de solvant consécutives aux processus d'absorption et de fluorescence.

Un moment dipolaire non nul pour l'état fondamental se traduit par des variations du spectre d'absorption suivant la polarité du solvant.

1.3. Les paramètres de polarité de solvant :

La capacité d'un solvant à dissocier des charges électriques et à orienter des dipôles est indiquée par l'importance de sa constante diélectrique, ϵ , et son aptitude à développer des interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit est liée à l'importance de son moment dipolaire, μ . L'utilisation de l'un ou de l'autre de ces paramètres expérimentaux ne permet pas en général une corrélation directe des variations de constantes d'équilibre, de constantes de vitesse de réaction ou de déplacement de bandes d'absorption ou d'émission mesurés dans différents solvants (variations non linéaires ou dispersion importante des points expérimentaux). L'utilisation de paramètres dérivés tels que $f((\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1))$, $f'((n^2 - 1)/(2n^2 + 1))$, n étant l'indice de réfraction du solvant) ou encore $f - \frac{1}{2} f'$, apporte, suivant les cas étudiés, des améliorations plus ou moins sensibles. Tous ces paramètres sont en fait des grandeurs macroscopiques du solvant et ne tiennent pas compte d'éventuelles interactions spécifiques soluté-solvant, interactions microscopiques.

A côté de ces paramètres physiques, un très grand nombre de paramètres semi-empiriques ont été déterminés suivant une approche tendant à représenter la variation mesurée comme étant une relation linéaire d'une énergie libre (de réaction ou d'activation).

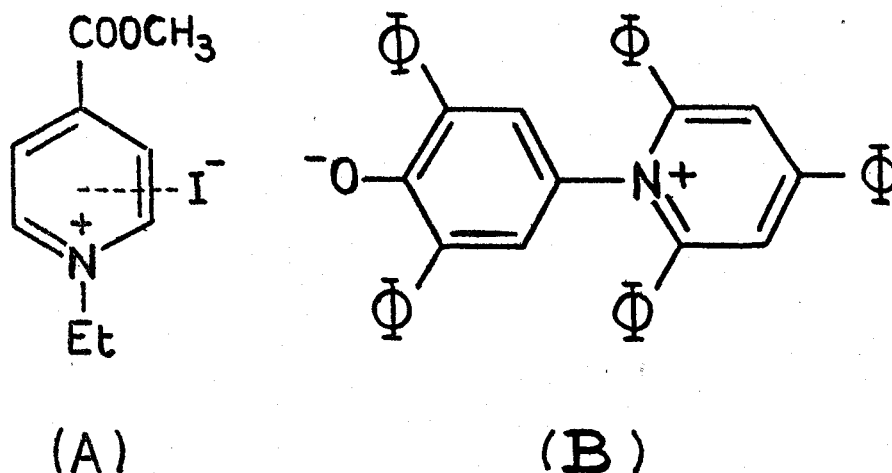
Si on considère par exemple une cinétique de réaction dans deux solvants différents A et B, permettant la détermination des deux constantes de vitesse respectives k_0^A et k_i^B (la constante k_0^A étant prise comme référence), on peut écrire une relation (1) analogue à une relation linéaire (2) entre les énergies libres d'activation des deux cinétiques.

$$(1) \quad \text{Log } k_i^B = m \cdot (\text{Log } k_0^A) + c$$

$$(2) \quad - (\Delta G^\ddagger)_i^B / RT = - m \cdot (\Delta G^\ddagger)_0^A / RT + c$$

Si, dans ces deux solvants, on considère un équilibre, on établira une relation linéaire entre les énergies libres de réaction ΔG_i^B et ΔG_0^A .

Par extension de cette méthode, de très nombreux paramètres ont été déterminés^(1b). Signalons par exemple le paramètre $L^{(4)}$ obtenu par détermination de la constante d'équilibre tautomère énol-cétone de l'acétylacétate d'éthyle ou encore le paramètre $\gamma^{(5)}$ déterminé à partir des mesures de constante de vitesse de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle. Un très grand nombre de paramètres sont issus de mesures de déplacements de bandes d'absorption en fonction du solvant : c'est le cas du paramètre π^* ⁽⁶⁾ (nombre d'onde de la bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ du méthoxy 1 nitro 4 benzène) et des paramètres $Z^{(7)}$ et $E_T(30)^{(8)}$. Ces deux derniers paramètres sont liés respectivement à l'énergie de la bande de transfert de charge de l'iodure d'éthyl 1, méthoxycarbonyl 4, pyridinium (A) et à la bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ du pyridinophénolate (B) appelé initialement⁽⁸⁾ bêtaïne 30 d'où la notation $E_T(30)$.



Ce paramètre $E_T(30)$ est très largement utilisé d'une part en raison du très grand nombre de valeurs disponibles^(1b) et d'autre part parce qu'il conduit à des relations linéaires très satisfaisantes, qu'il s'agisse de mesures de solvatochromisme ou de mesures de cinétique ou d'équilibre. De plus, de très nombreuses valeurs de $E_T(30)$ pour des mélanges binaires ont été récemment déterminées⁽⁹⁾.

L'utilisation de ces différents paramètres se fait au moyen de corrélations soit monoparamétriques, soit multiparamétriques. Cependant, si l'utilisation de plusieurs paramètres constitue parfois une réelle amélioration, elle n'est pas toujours justifiée ainsi qu'a pu l'établir

une étude critique de très nombreux résultats expérimentaux⁽¹⁰⁾.

L'influence du solvant sur les inhibitions de fluorescence d'aromatiques par des amines aliphatiques est particulièrement intéressante. L'inhibition de la fluorescence par les amines tertiaires se fait suivant un mécanisme qui évolue progressivement en fonction de la polarité croissante du solvant, du transfert de charge au transfert d'électron ; cette évolution du mécanisme s'accompagne d'un déplacement bathochrome et d'une atténuation de l'émission de l'exciplexe fluorescent formé. Au niveau de l'inhibition par les amines secondaires et primaires, l'influence du solvant est plus complexe à analyser. Dans ce qui suit est, d'abord vue l'influence du solvant sur l'efficacité d'inhibition de fluorescence et sur l'émission des exciplexes enfin, l'état excité du naphthyl 3 benzo[b]thiophène (VII) est revu sous l'angle de sa solvatation spécifique par les alcools.

II - EFFICACITE D'INHIBITION DE FLUORESCENCE PAR LES AMINES ALIPHATIQUES ET POLARITE DE SOLVANT -

A partir des mesures d'inhibition de la fluorescence de I, IV, V, VI et VII, par des amines aliphatiques des trois classes dans l'acétonitrile, une nouvelle corrélation a été élaborée, utilisant pour chaque amine deux paramètres, le potentiel d'ionisation IP et le paramètre stérique, E_s . C'est en étendant cette méthode aux mesures d'inhibition de la fluorescence de VI et VII dans l'hexane que sont apparues des anomalies d'efficacité d'inhibition par les amines secondaires et primaires. Afin de voir si les aromatiques étaient à l'origine de ces anomalies, l'étude a été reprise avec I, IV et V pour quelques amines tertiaires et secondaires. Le tableau A résume les résultats obtenus dans l'hexane et dans l'acétonitrile.

2.1. Inhibition de la fluorescence par les amines tertiaires :

Mise à part la tri-n.propylamine (3) qui, pour des raisons inexplicées, présente pour certains composés une très forte efficacité d'inhibition de fluorescence dans l'hexane, toutes les autres amines, quel que soit l'aromatique, sont de meilleurs inhibiteurs dans l'acétonitrile. Ceci est bien en accord avec l'évolution du mécanisme vers le transfert d'électron quand la polarité du solvant augmente. Une étude plus détaillée de l'influence du solvant sur l'efficacité de l'inhibi-

tion de la fluorescence par les amines tertiaires ayant déjà été faite sur le dibenzothiophène (DBT) et le dibenzofuranne (DBF), elle n'a pas été reprise au niveau des benzo[b]thiophènes (le DBT et le DBF avaient été étudiés initialement dans le but d'une étude comparative entre hétérocycles soufrés et oxygénés, benzo et dibenzo. Elle n'a pas été poursuivie faute de résultats positifs). Les inhibitions de la fluorescence du DBT et du DBF par la triéthylamine ont été mesurées dans différents solvants et les valeurs des pentes de Stern-Volmer, K_{SV} , corrélées sous la forme de $\text{Log } K_{SV}$ avec les paramètres $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ et $(E_T(30))$ (Figure II). On peut constater que, pour les deux aromatiques, quel que soit le paramètre de polarité utilisé, les valeurs des inhibitions mesurées dans les alcools se situent sur deux droites de pente négative, pratiquement identique. Ces inhibitions sont d'autant plus faibles que l'acidité de l'alcool est plus importante ; ceci confirme bien l'existence d'une liaison hydrogène entre l'alcool et la triéthylamine, responsable d'une concentration réelle en amine "libre" beaucoup plus faible que la concentration déterminée expérimentalement (ce qui conduit à une très nette sous évaluation de la valeur de K_{SV}).

L'inhibition de la fluorescence par la triéthylamine du DBF est beaucoup plus efficace que celle du DBT et se traduit par une différence importante de l'effet de solvant ; dans le cas du DBF l'inhibition de la fluorescence varie linéairement en fonction du paramètre de polarité de solvant alors que, dans le cas du DBT, l'augmentation de K_{SV} est d'abord très rapide puis un peu plus lente. Toutefois, suivant le paramètre de polarité utilisé, la rupture de pente ne se produit pas pour le même solvant. D'autre part, les inhibitions de fluorescence de ces deux aromatiques par la triéthylamine s'accompagnent dans les solvants de polarité faible et moyenne, de l'émission d'un exciplexe. Si une émission est encore décelable dans l'isopropanol pour l'exciplexe DBT/amine 4, l'émission de l'exciplexe DBF/amine 4 ne l'est plus au-delà de l'acétate d'éthyle. Bien qu'ayant des moments dipolaires proches (13D pour DBF/4 et 11D pour DBT/4), le transfert de charge est plus limité pour l'exciplexe DBT/4 et son évolution en couple de radicaux-ions ne constitue pas un processus de désactivation important. Il est donc possible que l'obtention de deux droites de corrélation entre $\text{Log } K_{SV}$ et les paramètres de polarité reflète une évolution limitée du mécanisme d'inhibition de la fluorescence du DBT vers le transfert d'électron. L'inhibition de la fluorescence du DBF, quant à elle, doit se faire essentiellement par transfert d'électron.

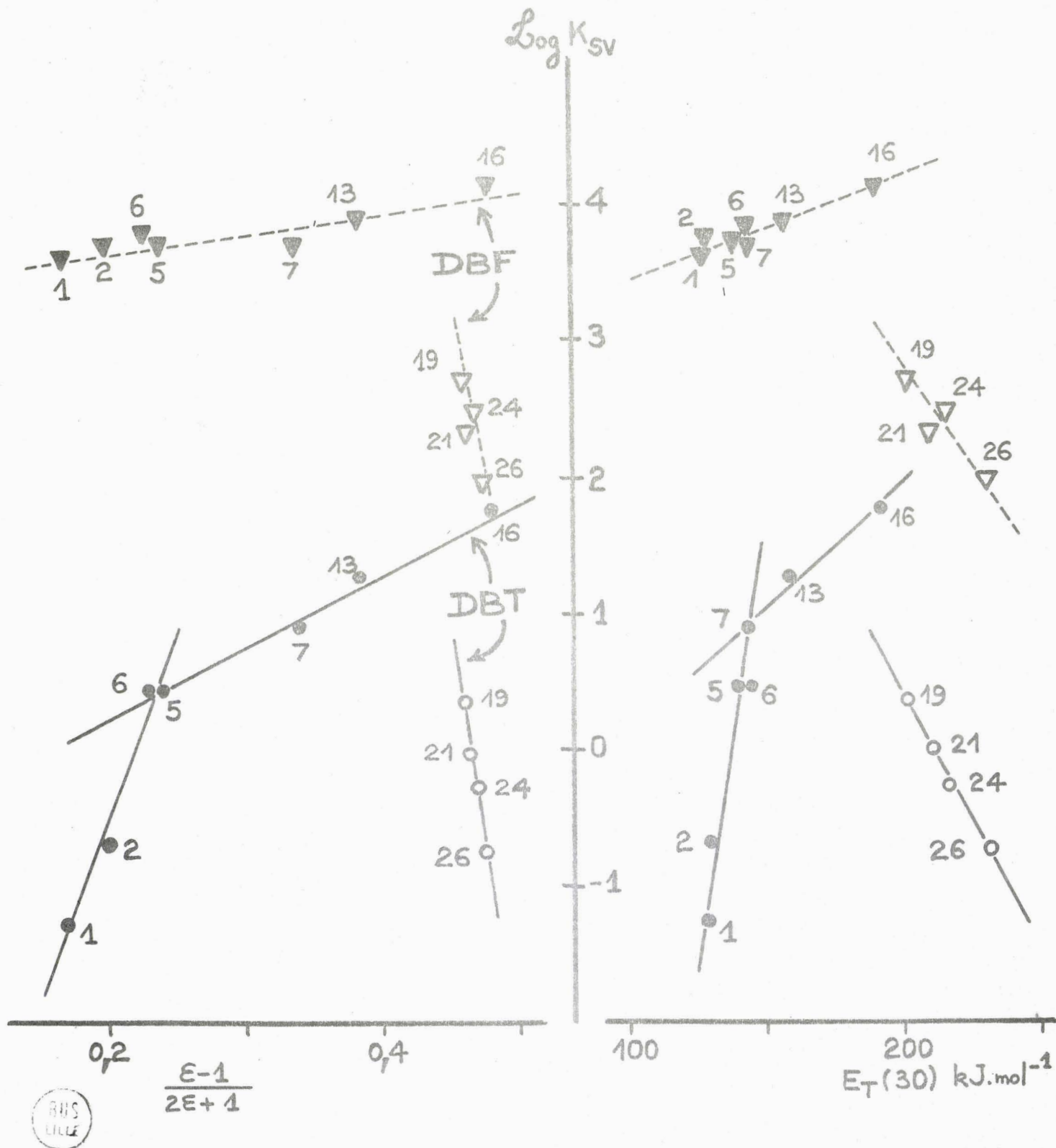


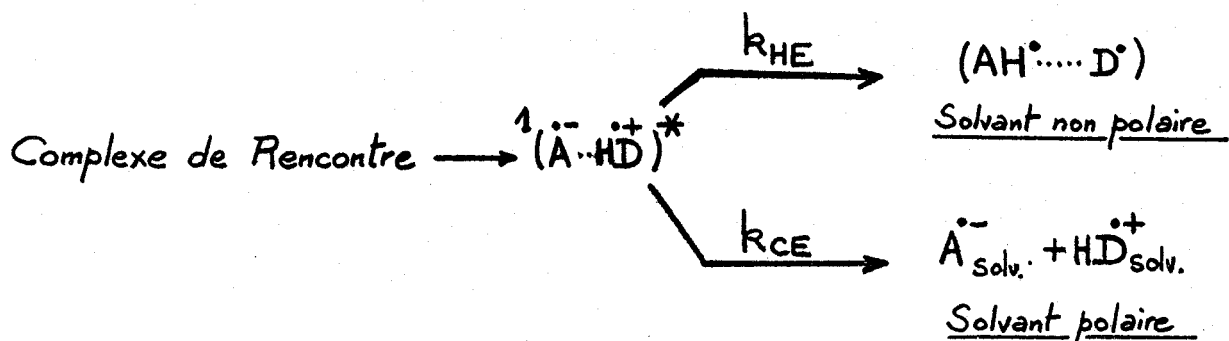
FIGURE II : Inhibition de la fluorescence du dibenzofuranne (DBF) et du dibenzothiophène (DBT) par la triéthylamine à 298K dans différents solvants (○ et ▽ : alcools. Code-solvants, voir tableau C).

2.2. Inhibition par les amines secondaires :

Quel que soit l'aromatique fluorescent, les amines aliphatiques secondaires présentent pour la plupart une efficacité d'inhibition de fluorescence plus importante dans l'hexane que dans l'acétonitrile, certaines d'entre elles inhibent la fluorescence avec la même efficacité que des amines tertiaires. Comme dans le cas des mesures effectuées dans l'acétonitrile, l'effet stérique existe, surtout au niveau des deux amines à chaînes ramifiées en α par rapport à l'atome d'azote (amines 7 et 9). Il ne peut toutefois expliquer à lui seul les faits observés et plusieurs hypothèses peuvent être proposées et analysées.

Une première hypothèse peut être rapidement écartée ; c'est celle d'une association amine-acétonitrile qui diminuerait la concentration réelle en amine "libre" et qui aurait donc conduit à une sous-évaluation des valeurs de K_{SV} des inhibitions dans l'acétonitrile. En effet, des associations acétonitrile-alcool (ou phénol) ont pu être mises en évidence par spectrophotométrie IR⁽¹¹⁾, mais pour des alcools acides (méthanol, éthanol) ou des phénols, encore plus acides. Il est peu probable que la très faible acidité d'une liaison NH puisse créer une liaison hydrogène avec l'atome d'azote de la fonction nitrile.

La deuxième hypothèse a déjà été formulée par LEWIS⁽¹²⁾ qui, lors de l'inhibition de la fluorescence du trans-stilbène par des amines aliphatiques, a aussi remarqué la forte efficacité d'inhibition de fluorescence par les amines secondaires dans l'hexane. Au cours du chapitre I, on a vu que la protonation du radical anion de l'aromatique par le radical cation de l'amine secondaire au sein de l'exciplexe pouvait expliquer l'absence de fluorescence de celui-ci. Des différents résultats spectroscopiques, il apparaît que l'étape de protonation est postérieure au transfert de charge ou d'électron et se produit au niveau de l'exciplexe et non pas au stade du complexe de rencontre. Un solvant non polaire favorise cette protonation conduisant à deux radicaux alors qu'un solvant polaire stabilisera des entités chargées et favorisera la formation de deux radicaux-ions solvatés (schéma 1).



SCHEMA 1

TABLEAU A : INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DES BENZO[b]THIOPHENES I, IV, V, VI ET VII, PAR LES AMINES ALIPHATIQUES TERTIAIRES (1 à 5) ET SECONDAIRES (7, 9 à 13) DANS L'HEXANE ET L'ACETONITRILE A 298K.

$K_{SV} (= k_{QM} \cdot \tau_M) \text{ en } M^{-1}$										
AMINE ⁽ⁱ⁾	I		IV		V		VI		VII	
	a ⁽ⁱⁱ⁾	b ⁽ⁱⁱ⁾	a	b	a	b	a	b	a	b
1	5,30	5,64	6,52	7,30	4,61	4,71	10,06	12,49	11,20	12,20
2	2,97	3,66	4,23	5,60	3,36	3,51	5,66	9,60	5,44	6,96
3	3,94	4,53	8,04	5,90	9,32	3,54	6,95	9,52	8,90	6,50
4	2,18	3,09	4,14	5,60	3,34	2,81	4,44	9,60	4,82	6,00
5	0,96	2,04	3,86	3,40	2,37	1,51	3,47	5,59	3,04	4,10
7	0,85	0,57	1,59	2,40	0,61	0,78	0,83	2,20	1,08	1,28
9	0,18	0,84	1,71	2,30	0,73	0,75	0,65	1,63	1,26	1,12
10	2,88	1,74	3,51	3,50	3,22	1,64	2,36	2,22	4,76	2,96
11	3,26	2,01	4,71	3,35	2,44	1,56	2,51	2,19	3,94	2,92
12	3,07	2,01	3,44	3,60	2,44	1,56	3,35	2,43	4,94	3,24
13	2,24	1,41	3,65	3,10	2,21	1,20	1,74	1,78	3,36	2,38

i) Code des amines aliphatiques, voir annexe IV chapitre III.

ii) a = hexane, b = acétonitrile



L'augmentation de la polarité du solvant se traduit à la fois par une diminution de la constante de vitesse k_{HE} et une augmentation de k_{CE} pouvant, dans certains cas, conduire à une valeur de k_{SV} dans l'acétonitrile inférieure à celle mesurée dans l'hexane.

Si on considère les mesures de l'inhibition de la fluorescence de I, IV, V, VI et VII par les amines secondaires dans l'hexane (Tableau A), on peut constater que la protonation est là aussi postérieure au transfert d'électron (sinon, l'efficacité d'inhibition dépendrait de l'acidité de la liaison N-H et serait maximale pour les amines 7 et 9). Si on examine les radicaux-cations issus des amines secondaires utilisées, il est vraisemblable que ceux correspondant aux amines 7 et 9 soient les moins acides par stabilisation du déficit électronique par les chaînes, cependant l'écart d'acidité justifie-t-il de tels écarts d'inhibition par rapport aux autres amines secondaires ? Les résultats sont tels en effet, que le caractère donneur d'électron apparaît comme non prépondérant dans le mécanisme d'inhibition et qu'ils impliquent de très grands écarts pour la constante k_{HE} d'un radical-cation amino à un autre. De plus, des mesures d'inhibition par des amines secondaires, menées dans d'autres solvants, ne permettent aucune rationalisation de celles-ci en fonction de la polarité de solvant (variations incohérentes).

Cette apparente incohérence des mesures d'inhibition à partir des intensités d'émission permet de formuler une troisième hypothèse : celle d'une association des molécules d'amines secondaires par liaison hydrogène. En effet, dans l'hexane il est vraisemblable qu'il existe une interaction hydrophobe entre la fonction amine et les molécules du solvant conduisant les molécules d'amines à se rassembler entre elles en se structurant sous la forme d'un "agrégat", qui contiendrait au centre les fonctions amines et à la périphérie les chaînes aliphatiques. Toutefois, compte-tenu de l'acidité réduite des liaisons NH, il est probable que la cohésion de ces agrégats soit faible, que le nombre de molécules impliquées soit peu élevé, que tous les agrégats n'aient pas exactement le même nombre de molécules d'amines et, enfin, qu'il existe un certain nombre de molécules d'amine sous forme "libre" (ceci pourrait expliquer que les traitements cinétiques d'inhibition selon Stern-Volmer ne présentent pas de déviation à la linéarité).

La probabilité de transfert de charge à partir d'un agrégat serait alors plus grande qu'à partir d'une molécule isolée, le radical cation amino formé étant stabilisé par les autres molécules d'amines de l'agrégat.



Solvant	$\nu_{E}^{\text{max}} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$				
	1 (Anthracène... NN Diéthylaniline):*	1 (IV....1):*	1 (V.....1):*	1 (VI...1):*	1 (VII.1):*
n. pentane	21,5	24,1	24,7	21,8	24,7
n. hexane	21,4	24,0	24,5	21,9	24,5
cyclohexane	21,2	24,0	24,7	-	24,5
n. heptane	21,2	24,1	24,7	21,8	24,5
benzène	20,6	21,5	23,2	19,6	22,7
toluène	20,4	21,5	23,7	-	22,8
éther éthylique	20,1	21,5	23,3	19,7	22,9
dioxanne-1,4	20,1	21,5	-	18,9	21,6
chlorobenzène	19,7	21,5	22,8	19,2	22,1
acétate d'éthyle	19,2	19,8	21,7	17,8	21,3
dichlorométhane	18,8	19,8	21,5	18,1	21,2
isopropanol	-	18,8	-	-	20,0
$- 2\mu_E^2/hcp^3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	8,3 (i)	14,7	10,7	13,3	11,9
μ_E en Debye ($\rho = 5 \text{ \AA}$)	10,0 (i)	13,5	11,5	12,9	12,2

Tableau B : Variation du maximum d'émission des exciplexes IV à VII avec l'amine 1 dans différents solvants et détermination de leur moment dipolaire (i), Référence 13.

Le phénomène d'agrégation des molécules d'amines se traduit alors par une efficacité de l'inhibition plus élevée dans l'hexane que dans l'acétonitrile où l'interaction dipôle N-H, dipôle C≡N, en empêchant le phénomène d'association de plusieurs molécules d'amines, conduirait à une efficacité d'inhibition "normale".

Des différentes mesures d'inhibition de fluorescence par des amines aliphatiques dans différents solvants, on voit donc que, si les inhibitions par les amines tertiaires sont d'une interprétation facile et peuvent être prises comme modèle de mécanisme d'inhibition par transfert de charge ou d'électron, il n'en est pas de même pour les inhibitions par les amines secondaires. Dans ce cas, les résultats mesurés dépendent de plusieurs facteurs : le pouvoir donneur d'électron de l'amine, la stéricité de l'amine, l'acidité du radical cation correspondant et les interactions spécifiques soluté-solvant.

III - EXCIPLEXES ET EFFET BATHOCHROME -

Les inhibitions de la fluorescence des benzo[b]thiophènes I, IV, V, VI et VII par différentes amines tertiaires dans l'hexane ont donné lieu à l'observation d'exciplexes fluorescents décrits dans le chapitre précédent. Le déplacement bathochrome de l'émission de ces exciplexes en fonction de la polarité du solvant a été étudié pour les quatre arylbenzo[b]thiophènes avec la NN diisopropyléthylamine (1). Cette dernière a été choisie en raison de l'émission relativement plus importante que celle des exciplexes issus des autres amines tertiaires (un comportement analogue est signalé pour l'exciplexe fluorescent trans stilbène/amine 1)(12). L'évaluation des moments dipolaires des quatre exciplexes étudiés (Tableau B) est faite par comparaison des déplacements bathochromes par rapport à ceux de l'exciplexe référence anthracène/NN diéthylaniline, pour des raisons expliquées précédemment (Chapitre I). Les résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} {}^1(\text{VI...1})^* : 13,5 \text{ D} & {}^1(\text{VI...1})^* : 12,9 \text{ D} \\ {}^1(\text{V...1})^* : 11,5 \text{ D} & {}^{\&}(\text{VII...1})^* : 12,2 \text{ D} \end{array}$$

Les valeurs des moments dipolaires obtenus sont du même ordre de grandeur que celles des exciplexes aromatiques/amines tertiaires, que ces amines soient aromatiques (10 D pour l'exciplexe anthracène/NN diéthylaniline⁽¹³⁾) ou aliphatiques (12,8 D pour l'exciplexe anthracène/tri.nbutyl-

amine⁽¹⁴⁾). Il est intéressant de constater que, si la structure de l'amine 1 influence fortement la stabilité des exciplexes formés, on ne note pas de différence au niveau du moment dipolaire par rapport à un exciplexe issu d'une amine tertiaire stériquement moins encombrée.

Le moment dipolaire de l'exciplexe ¹(VII...1)* ne reflète absolument pas le caractère de transfert de charge de l'état excité de VII. Il semble donc que la modification de cet état excité en fonction de l'augmentation de la polarité du solvant ne perturbe pas l'exciplexe, soit que cette modification soit trop peu importante dans la gamme des solvants utilisés, soit qu'elle s'accompagne d'une modification de la structure de l'exciplexe telle, que le moment dipolaire de l'exciplexe reste inchangé. Il n'est pas possible actuellement de proposer une réponse.

Si la mise en évidence du moment dipolaire d'un exciplexe est intéressante en soi, prouvant ainsi son caractère de transfert de charge, la valeur de ce moment dipolaire ne peut être un élément de comparaison de plusieurs exciplexes semblables. Seule l'obtention d'un moment dipolaire s'écartant des valeurs "normales" peut donner lieu à une exploitation originale des résultats.

IV - SOLVATATION D'ETATS EXCITES A CARACTERE DE TRANSFERT DE CHARGE INTERNE -

L'étude du spectre de fluorescence de l' α -naphtyl 3 benzo[b]thiophène (VII) dans des solvants de polarité croissante a mis en évidence un déplacement bathochrome dû à l'existence d'un transfert de charge interne à l'état excité ; ce transfert est d'autant plus efficace que la polarité du solvant est plus grande.

L'analyse des résultats par analogie avec ceux obtenus dans le cas de la fluorescence du bianthryle 9-9'⁽¹⁵⁾ avait conduit à séparer les alcools des autres solvants. Toutefois, la séparation en solvants protiques et solvants aprotiques, que le paramètre de polarité de solvant soit $E_T(30)$ ou $(f - 1/2 f')$, laisse apparaître un certain nombre de contradictions:

- Pour quelles raisons, VII aurait-il deux états singulets excités différents, un dans les alcools et un autre dans les solvants non alcooliques ?

- Pourquoi les amines aliphatiques secondaires et primaires n'entrent-elles pas dans la catégorie des solvants protiques ?

- A-t-on une interaction du type acido-basique entre ${}^1\text{VII}^*$ et le solvant et la différence d'acidité entre une amine secondaire ou primaire et un alcool est-elle à l'origine de leur différence de comportement, comme cela a été suggéré précédemment⁽¹⁶⁾ ?

Toutes ces ambiguïtés dégagées au chapitre II peuvent être levées par des considérations d'interactions spécifiques entre un soluté hydrophobe (VII qu'il soit à l'état fondamental ou à l'état excité) et un solvant hydrophile comme l'est un alcool.

Plongé au sein d'un solvant alcoolique, VII provoque dans son environnement immédiat une interaction hydrophobe qui est à l'origine d'une orientation spécifique des molécules de la cage de solvant. Les chaînes aliphatiques se trouvent en contact avec VII alors que les groupes hydroxyliques forment une ceinture externe par liaisons hydrogène. La cohésion de cette cage de solvant doit être fonction de l'acidité de l'alcool et de la structure de la chaîne aliphatique. Ainsi, un alcool présentant un fort degré de ramification de la chaîne aliphatique ou une substitution importante du carbone fonctionnel aura tendance à donner une cage de solvant moins ordonnée et de cohésion plus faible. Comme à l'état excité, VII conserve son caractère de molécule hydrophobe, la variation de moment dipolaire induite par l'excitation est d'autant moins stabilisée par interaction dipôle-dipôle que la structure de la cage de solvant est plus organisée et solide, la réorganisation des molécules de solvant dans l'environnement immédiat du soluté étant limitée. Tout se passe donc, pour l'état excité de VII, comme si le soluté se trouve dans un "micro-solvant" du type hydrocarbure. Si la cage de solvant devient moins structurée, ce caractère de micro-solvant s'atténue et l'influence de la polarité propre du solvant alcool prend plus d'importance.

De nombreux faits expérimentaux vont dans le sens de cette interprétation. Si on considère que les amines aliphatiques secondaires et primaires forment des liaisons hydrogène intermoléculaires beaucoup plus faibles que celles des alcools, on peut prévoir des cages de solvants beaucoup moins structurées que celles des alcools et donc un déplacement bathochrome du spectre d'émission de VII, lié à l'importance des interac-

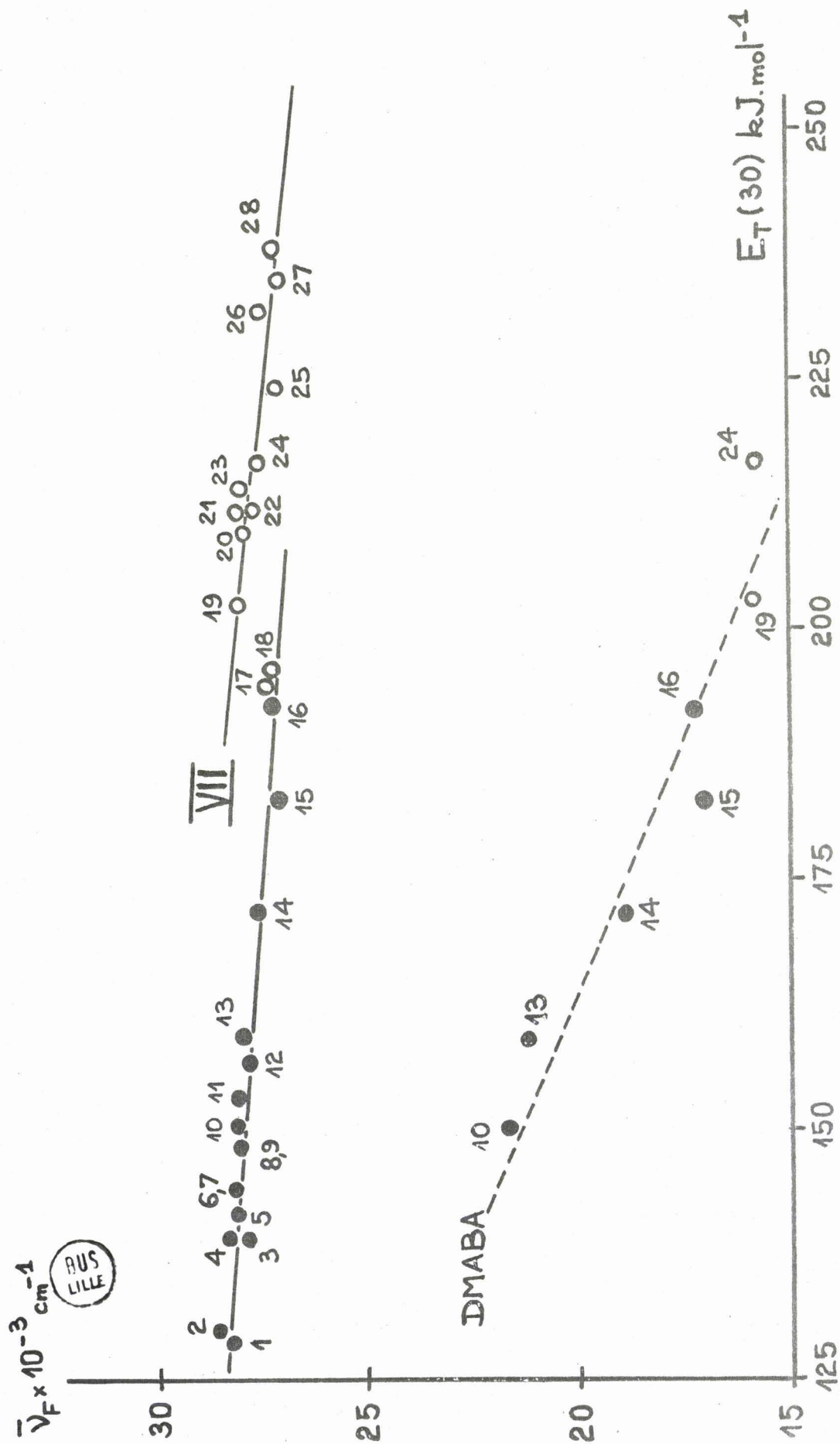


FIGURE III : Déplacements de la fluorescence de VII et de la bande F_A du p.diméthylaminobenzaldéhyde (DMABA) en fonction du paramètre de polarité de solvant $E_T(30)$ (Code solvants : voir Tableau C ; les points \circ représentent les alcools).

tions dipôle-dipôle. Ceci explique que les points 3, 8, 9 et 11 de la figure III, correspondant aux amines secondaires et primaires, se situent en dehors de la droite de corrélation des solvants alcooliques. Dans des alcools secondaires comme le propanol 2 (point 17), où l'association par liaison hydrogène est atténuée stériquement ou dans des alcools à chaîne aliphatique volumineuse comme le cyclohexanol (point 18), les interactions hydrophobes paraissent réléguées au second plan et les valeurs du déplacement bathochrome dans ces solvants s'écartent de celles mesurées dans les autres alcools. Dans ce cas aussi, l'interaction dipôle-dipôle l'emporte sur les interactions hydrophobes.

Une autre approche expérimentale est la mesure du déplacement bathochrome d'émission d'un soluté hydrophile possédant un caractère de transfert de charge interne. Le choix s'est porté sur le para diméthylaminobenzaldéhyde qui, dans des solvants de polarité moyenne et forte, présente une fluorescence double composée d'une bande attribuée à l'état singulet localement excité, ${}^1LE^*$ (bande F_B) et une bande F_A attribuée au singulet relaxé ${}^1TICT^*$ (17). Cette dernière bande présente, quand la polarité du solvant augmente, un effet bathochrome important et une atténuation d'intensité. Ce soluté dans un solvant alcoolique a un comportement hydrophile par ses deux groupes accepteurs de liaisons hydrogène et les interactions soluté-solvant vont être imposées par ces possibilités de liaisons hydrogène. Comme $E_T(30)$ est un paramètre microscopique qui tient essentiellement compte de l'acidité du solvant(10), il n'est donc pas surprenant de ne trouver qu'une seule droite de corrélation des déplacements bathochromes de la bande F_A suivant ce paramètre (Figure III). Si le paramètre $E_T(30)$ est justifié dans ce cas, son utilisation pour des solutés hydrophobes comme VII est plus critiquable et il vaut mieux alors considérer le solvant sur un plan macroscopique et choisir un autre paramètre de polarité.

BUS
LILLE

Suite aux différentes remarques formulées plus haut, il nous a paru judicieux d'adopter comme paramètre de solvant, le moment dipolaire μ de ce solvant(18). Certes les points sont plus dispersés qu'au niveau des corrélations utilisant $E_T(30)$, mais aucune discrimination entre solvants alcooliques et solvants non alcooliques n'apparaît. Un traitement analogue des mesures du déplacement de l'émission du bianthryle 9-9' en fonction du moment dipolaire du solvant conduit à la même conclusion. Le tableau C résume les mesures de déplacement d'émission de VII et du bianthryle 9-9' dans différents solvants et la figure IV présente les corrélations de ces mesures suivant μ , le moment dipolaire du solvant.

TABLEAU C : DEPLACEMENT BATHOCHROME DE L'EMISSION DE VII ET DU BIANTHRYLE 9-9' DANS DIFFERENTS SOLVANTS

N°	SOLVANT	$E_T(30)^a)$ kJ.mol ⁻¹	$\mu \times 10^{-30}$ Cm ^{b)}	$(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) \times 10^3$ cm ⁻¹	
				VII ^{c)}	BA ^{d)}
1	hexane	129,2	0,0	4,62	1,50
2	cyclohexane	130,4	0,0	4,38	-
3	diisopropylamine	139,2	-	5,01	-
4	triéthylamine	139,2	2,90	4,54	-
5	toluène	141,7	1,43	4,78	-
6	benzène	144,2	0,0	4,70	1,87
7	éther diéthylique	144,2	4,34	4,70	1,77
8	diéthylamine	148,0	-	4,85	-
9	pipéridine	148,4	3,97	4,70	-
10	dioxane 1,4	150,5	1,50	4,70	2,00
11	t.butylamine	153,6	-	4,78	-
12	chlorobenzène	156,8	5,14	5,09	2,25
13	acétate d'éthyle	159,3	6,27	4,85	2,25
14	dichlorométhane	171,8	5,17	5,24	3,05
15	N,N diméthylformamide	183,1	12,88	5,74	-
16	acétonitrile	192,3	11,48	5,46	4,05
17	pentanol 2	194,4	5,54	5,34	-
18	cyclohexanol	196,0	6,20	5,51	-
19	propanol 2	203,1	5,54	4,70	2,55
20	butanol 1	209,8	5,84	4,80	-
21	propanol 1	211,9	5,54	4,78	-
22	pentanol 1	211,9	-	5,05	-
23	acide acétique	214,0	5,60	4,86	-
24	éthanol	216,9	5,77	5,24	3,30
25	éthanol-eau (80/20 V/V)	224,5	-	5,60	-
26	méthanol	232,0	5,67	5,24	3,60
27	éthanediol 1,2	235,3	7,61	5,78	4,10
28	propanetriol 1,2,3	238,3	-	5,58	-

a) Valeurs recalculées depuis la référence 1b ($E_T(30)$ en kcal.mol⁻¹).

b) Valeurs extraites de la référence 1a ($10 = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Coulomb.mètre).

c) $\bar{\nu}_A = 32,79 \cdot 10^3$ cm⁻¹, $\bar{\nu}_A$ est le nombre d'onde de l'absorption indépendante du solvant et $\bar{\nu}_F$ le nombre d'onde du maximum d'émission.

d) BA : Bianthryle 9-9'. Les valeurs sont estimées à partir de la figure 5 de la référence 15.



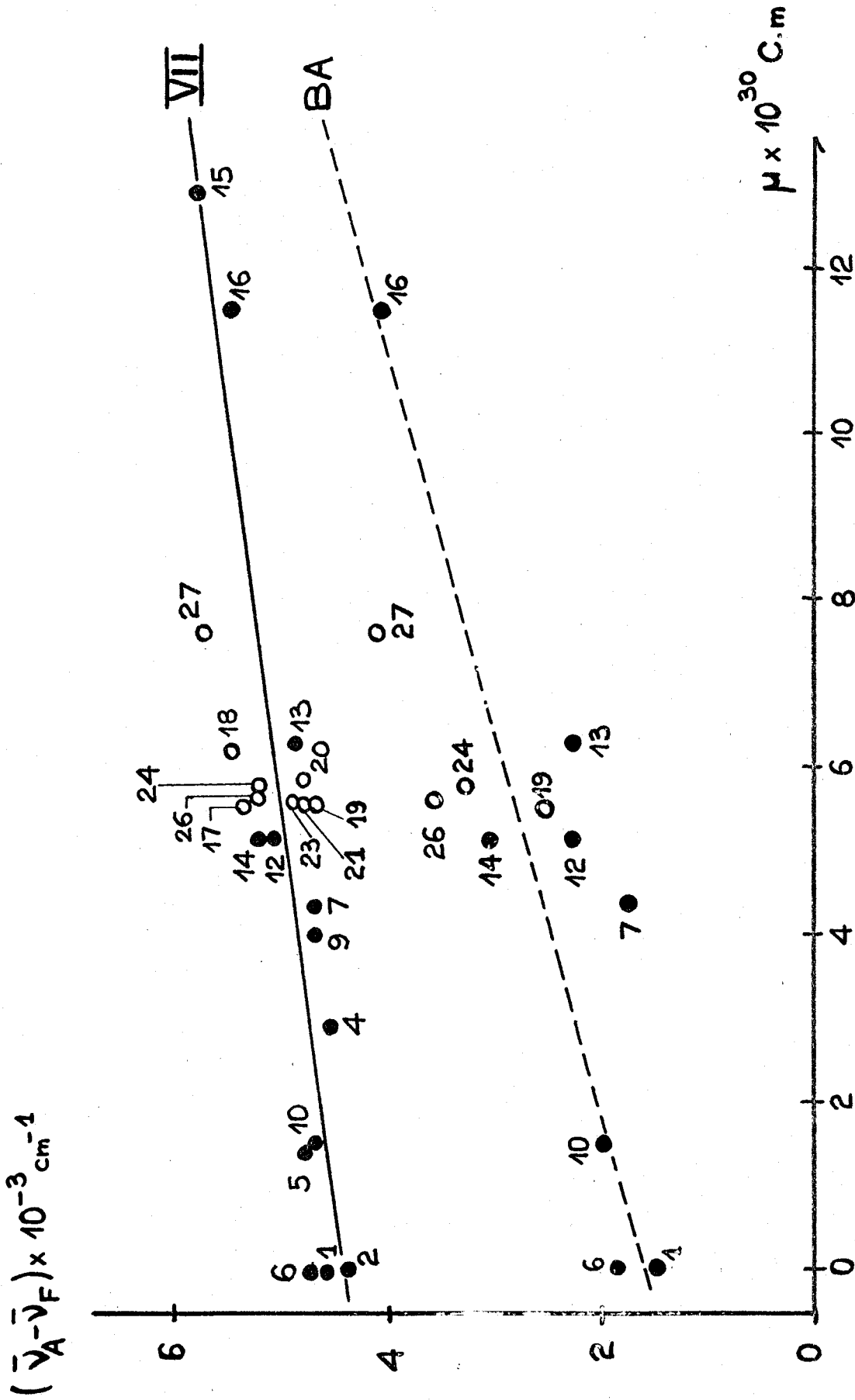


FIGURE IV : Déplacements bathochromes des fluorescences de VII et du bianthryle 9-9' (BA) en fonction du moment dipolaire des différents solvants utilisés (Code des solvants : voir tableau C ; les points ○ représentent des alcools).

BUS
LILLE

En conclusion, on peut donc dire que, si le paramètre $E_T(30)$ est d'une utilisation courante et pratique, car conduisant en général à de bonnes corrélations des effets de solvant, il faut se rappeler qu'il représente essentiellement le caractère acide du solvant et que, par conséquent, en cas d'interactions spécifiques soluté hydrophobe-solvant hydrophile, il risque de conduire à des conclusions erronées quant aux propriétés du soluté. En particulier, l'obtention de deux corrélations du déplacement bathochrome de l'émission de VII suivant $E_T(30)$, n'est pas due à l'existence de deux états excités différents suivant la nature du solvant, mais à une solvatation spécifique des alcools tendant à minimiser les interactions solvophobiques. Dans le cas des alcools, suivant la structure et l'acidité de l'alcool, le soluté passe d'une cage de solvant dans laquelle les interactions dipôle-dipôle sont de l'ordre de celles rencontrées dans un hydrocarbure (cas du méthanol et de l'éthanol) à une cage de solvant plus proche de la structure globale du reste du solvant dans laquelle l'influence du dipôle du solvant est beaucoup moins atténuée. Ceci explique, en particulier, l'obtention d'un moment dipolaire apparent dans les alcools beaucoup plus important que dans les autres solvants (voir Chapitre II).

L'influence du solvant au niveau des inhibitions de la fluorescence d'aromatiques par des amines aliphatiques est complexe, modifiant le mécanisme d'inhibition mais également les propriétés des deux solutés aromatique et amine. Vis-à-vis de cette influence, il convient de distinguer les amines aliphatiques suivant deux catégories. Pour les amines tertiaires, le solvant module le caractère donneur d'électron de celles-ci provoquant une augmentation de l'efficacité d'inhibition quand la polarité augmente. Si le caractère donneur d'électron des amines secondaires et primaires est aussi le facteur essentiel de l'inhibition de fluorescence, l'influence de la polarité du solvant est cette fois plus complexe : protonation interne à l'exciplexe, associations dans les solvants apolaires hydrophobes difficiles à appréhender.

Si une description qualitative des phénomènes reste relativement facile, l'évaluation quantitative des effets de solvant pose comme principal problème le choix d'un paramètre semi-empirique de polarité de solvant et risque d'amener des conclusions erronées en cas d'un choix de paramètre mal adapté.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) Voir par exemple une monographie traitant le sujet de manière approfondie :
C. REICHARDT "Solvent effects in Organic Chemistry" Monographs in Modern Chemistry, Vol. 3, VERLAG CHEMIE, WENHEIM NEW YORK (1979).
b) C. REICHARDT, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, (1979), 98.
- (2) A.J. PARKER, *Quart. Rev. (London)*, **16**, (1962), 163.
- (3) Référence 1a, page 204.
- (4) K.H. MEYER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, (1914) ; *ibid.* **53**, (1920), 1410 ; *ibid.* **54**, (1921), 579.
- (5) E. GRUNDWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, (1948), 846 ; A.H. FAINGERG et S. WINSTEIN, *ibid.* **78**, (1956), 2770.
- (6) M.J. KAMLET, J.L. ABBOUD et R.W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, (1977), 6027 ; *ibid.* **99**, (1977), 8325.
- (7) E.M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, (1958), 3253 ; E.M. KOSOWER et M. MOHAMMAD, *ibid.*, **90**, (1968), 3271 ; **93**, (1971), 2713 ; *J. Phys. Chem.* **74**, (1970), 1153.
- (8) K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN et F. BOHLMANN, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **661**, (1963), 1 ; K. DIMROTH et C. REICHARDT, *ibid.* **727**, (1969), 93 ; C. REICHARDT, *ibid.* **752**, (1971), 64.
- (9) H. LANGHALS, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, (1982), 724.
- (10) F.W. FOWLER, A.R. KATRITZKY et R.J.D. RUTHERFORD, *J. Chem. Soc. (B)* (1971), 460.
- (11) A. ALLERHAND et P.V.R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, (1963), 866.
- (12) F.D. LEWIS et T.I. HO, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, (1977), 7991.

- (13) H. BEENS, H. KNIBBE et A. WELER, J. Chem. Phys. 47, (1967), 1183.
- (14) A. NAKAJIMA, Bull. Chem. Soc. Japan 42, (1969), 3409.
- (15) E.M. KOSOWER et K. TANIZAWA, Chem. Phys. Lett. 16, (1972), 419.
- (16) A. BREHON, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET, Nouv. J. Chim. 5, (1981), 243.
- (17) S. DÄHNE, W. FREYER, K. TEUCHNER, J. DOBKOWSKI et Z.R. GRABOWSKI, J. Lumin. 22, (1980), 37.
- (18) A. LABLACHE-COMBIER, B. PLANCKAERT et A. POLLET, J. Photochem. 21, (1983), 61.

PARTIE EXPERIMENTALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

I - MATERIAUX -

1.1. Benzo[b]thiophènes :

Le benzo[b]thiophène (I) est commercialisé (FLUKA). Les autres hétérocycles ont été synthétisés. Les dérivés méthylés en 2 (II) et 3 (III) ont été synthétisés par P. GRANDCLAUDON⁽¹⁾ suivant les méthodes respectives de VIO⁽²⁾ et de WERNER⁽³⁾. Les arylbenzo[b]thiophènes IV à VII ont été synthétisés par A. BREHON et A. COUTURE⁽⁴⁾ : le phényl 2 benzo[b]thiophène (IV) par réaction du fluorobenzène avec le benzo[b]thiényl 2 lithium^(4a), le phényl 3 benzo[b]thiophène (V) par réduction du dioxyde 1,1 phényl 3 benzo[b]thiophène^(4b), 1' α .naphthyl 2 benzo[b]thiophène (VI) et 1' α .naphtyl 3 benzo[b]thiophène (VII) par addition de 1' α .tétralone sur le benzo[b]thiényl 2 lithium d'une part, le réactif de Grignard du bromo 3 benzo[b]thiophène d'autre part, suivie d'une deshydratation et d'une réaromatisation^(4a). A. COUTURE a obtenu les dérivés 9 anthryl 2 ou 3 benzo[b]thiophène (VIII et IX) par une méthode analogue à celle utilisée pour la synthèse de VI et VII, en utilisant la 9 anthrone. La réaromatisation se fait pendant la deshydratation.

Tous ces composés sont soit distillés, soit recristallisés, élués sur colonne d'alumine active basique par l'hexane. Les produits sont considérés purs en absence de modification du spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation (autre que la variation globale de l'intensité).

1.2. Autres composés aromatiques :

L'anthracène (KODAK, pour scintillation), le naphthalène (CARLO ERBA) et le phényl 2 naphthalène (MERCK) sont utilisés sans traitement préalable. Le dibenzofuranne (DBF) et le dibenzothiophène (DBT) (origine FLUKA) sont chromatographiés sur alumine. Le paradiméthylaminobenzaldéhyde (ALDRICH) est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol.

1.3. Solvants :

La plupart des solvants sont de qualité spectroscopique ou pour fluorescence (MERCK ou CARLO ERBA). L'éther éthylique est distillé d'abord sur NaOH puis sur NaH avant utilisation. Les alcools sont traités suivant la méthode habituelle préconisée par PARKER⁽⁵⁾.

1.4. Amines aliphatiques :

Elles sont d'origine commerciale diverse (MERCK, FLUKA, ALDRICH). Elle sont conservées sur potasse et soigneusement distillées avant usage sur potasse et sous azote.

II - METHODES -

2.1. Appareillages :

Les spectres d'absorption sont enregistrés sur un spectrophotomètre U.V. visible double faisceau JOBIN-YVON JY 201. Les spectres de fluorescence sont obtenus sur un spectrofluorimètre FICA 55000. Il sont corrigés en excitation et en émission. Suivant l'importance de l'émission les échantillons sont placés en cellule permettant une excitation et une émission frontale (épaisseur 1 mm) ou dans une cellule carrée de trajet optique 10 mm.

Les durées de vie de fluorescence de I, II, III, VI et VII ont été mesurées suivant la technique du photoélectron unique corrélé sur appareillage ORTEC par D. LERNER (Université de Montpellier).

2.2. Mesure de rendement quantique d'émission :

La méthode utilisée est celle de PARKER et REES⁽⁶⁾. Les échantillons sont soigneusement dégazés (10^{-5} Torr) par gel et dégel. L'anthracène en solution dans l'éthanol ($q_{FM}^E = 0,30$)⁽⁷⁾ est pris comme étalon. Le rendement de fluorescence du composé i, q_{FM}^i , est déterminé suivant la relation :

$$q_{FM}^i = q_{FM}^E \times \frac{A_i}{A_E} \times \frac{(D.O.)_E}{(D.O.)_i} \times \left(\frac{n_i}{n_E}\right)^2$$

A_i et A_E étant les aires respectives sous les courbes Intensité de fluorescence en fonction de λ pour l'aromatique i et l'échantillon E, excités à la même longueur d'onde, les densités optiques respectives à cette longueur d'onde étant $(D.O.)_i$ et $(D.O.)_E$ (de l'ordre de 0,02 à 0,1 maximum suivant l'aromatique). Le terme $(n_i/n_E)^2$ tient compte des différences d'indice de réfraction des solvants correspondants.

2.3. Estimation des durées de vie τ_M :

Les échantillons utilisés pour la détermination des rendements quantiques sont regazés, la durée de vie τ_M est mesurée par la relation de Stern-Volmer :

$$\frac{\Phi_{FM}}{\Phi_{FM}^0} = \frac{\tau_M}{\tau_M^0} = 1 + k_{DM}[O_2] \cdot \tau_M$$

avec $k_{DM} = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'hexane à 298K et $[O_2] \simeq 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à cette même température⁽⁸⁾.

2.4. Cinétiques de Stern-Volmer :

Les échantillons aromatique/amine sont en concentrations telles que seul l'aromatique absorbe, la densité optique de la solution à la longueur d'onde d'excitation restant inférieure à 0,1. Ils sont thermostatés et saturés en azote sec. Les mesures d'inhibitions sont traitées par régression linéaire (coefficient r^2 compris entre 0,85 et 0,99).

--=0000000000--

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI, Tetrahedron 29, (1973), 651.
- (2) L. VIO, C.R. Acad. Sci. Paris 257, (1963), 459.
- (3) E.G.G. WERNER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68, (1949), 257.
- (4) a) A. BUQUET, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET, Tetrahedron 37, (1981), 75.
b) A. BREHON, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET, Nouv. J. Chim. 5, (1981), 243.
- (5) C.A. PARKER, Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Company Edit. Amsterdam, London, New York, (1968), page 288.
- (6) C.A. PARKER et W.T. REES, Analyst. 85, (1960), 587.
- (7) Référence 5, page 266.
- (8) S.L. MUROV, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc. Edit., New York, (1973), page 89.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

L'inhibition de la fluorescence d'un aromatique par une amine aliphatique est le résultat d'un choc bimoléculaire entre l'aromatique photoexcité et l'amine dans son état fondamental. Le complexe de rencontre formé par diffusion dans le solvant évolue suivant la polarité de ce dernier, soit vers un exciplexe, soit vers le couple de radicaux-ions solvatés.

Les résultats expérimentaux présentés suivant les trois composantes de l'inhibition de fluorescence, l'aromatique, l'amine et le solvant, permettent de dégager un certain nombre de conclusions.

Les benzo[b]thiophènes ont servi de modèles d'études, choisis en raison du contexte général de photoréactivité propre au laboratoire. Une partie des résultats acquis sur le benzo[b]thiophène lui-même, a été utilisée par ailleurs à des fins mécanistiques confirmant en particulier le caractère éthylénique marqué de ce composé. Sans remettre en cause les résultats obtenus au cours de ce travail, il est évident que le choix de modèles fluorescents plus classiques tels que naphthalènes, anthracènes... aurait pu être fait, mais n'aurait pas conduit à des conclusions différentes à propos des inhibiteurs. Toutefois, parmi ces modèles, s'est dégagé un cas intéressant : celui du naphtyl 3 benzo[b]thiophène (VII) dont l'état excité présente un caractère de transfert de charge interne, se traduisant par le solvatochromisme de sa fluorescence. A partir de considérations d'interactions solvophobiques entre VII et les alcools, une interprétation simple mais réaliste de sa solvata-tion par ces solvants est proposée et conduit à envisager une utilisation plus prudente et plus critique des paramètres semi-empiriques de polarité de solvant, en fonction de la nature du soluté.

Les amines aliphatiques sont des inhibiteurs de fluorescence relativement peu étudiés ne serait-ce qu'à cause de leur efficacité relativement réduite par rapport à celle des amines aromatiques. Si, dans le cas de ces dernières, le transfert de charge ou d'électron se fait vraisemblablement au niveau du complexe de rencontre par contact des orbitales π des deux partenaires, pour les amines aliphatiques, la probabilité de transfert est liée à l'importance du recouvrement des orbitales, limité au doublet libre de l'atome d'azote. La ramification des chaînes aliphatiques au niveau du carbone situé en α par rapport à l'atome d'azote, minore par effet stérique le caractère donneur d'électron de l'amine. Ceci se traduit par une stabilité des exciplexes fluorescents aromatique/amine tertiaire, d'autant plus faible que l'encombrement stérique de l'amine est plus important. Sur le plan de l'efficacité d'inhibition de fluorescence, l'antagonisme effet stérique-caractère donneur d'électron est rationalisé sous la forme d'une corrélation biparamétrique exprimant cette efficacité d'inhibition en fonction du potentiel d'ionisation, IP, et du paramètre stérique, E_S , propre à chaque amine. Cette nouvelle représentation permet une nouvelle approche de l'inhibition de la fluorescence par les amines aliphatiques, sans exclusion des valeurs faibles, correspondant à des amines très encombrées.

Au cours de ce travail, le rôle du solvant n'a jamais pu être ignoré, intervenant au niveau de l'inhibition, des exciplexes intermédiaires mais également au niveau des aromatiques photoexcités et des amines. Ainsi, l'efficacité d'inhibition de la fluorescence par les amines tertiaires augmente régulièrement avec l'augmentation de la polarité du solvant, traduisant l'évolution du mécanisme du transfert de charge vers le transfert d'électron. Dans le cas des amines secondaires et primaires, cette évolution est plus complexe car interviennent des modifications cinétiques des processus de protonation interne à l'exciplexe et de formation des radicaux-ions solvatés issus de cet exciplexe. De plus, dans des solvants apolaires aprotiques, des interactions hydrophobes conduisent les amines à s'associer par liaisons hydrogène, compliquant encore le mécanisme d'inhibition.



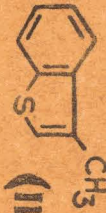
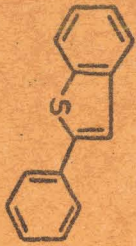

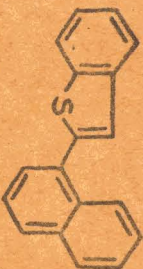
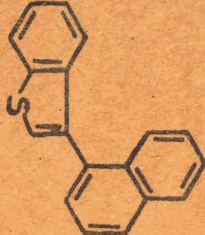
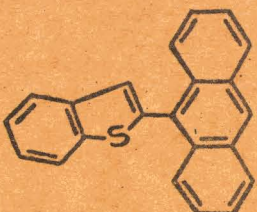
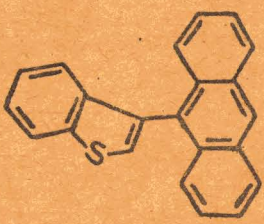
L'utilisation de la technique de fluorescence moléculaire a permis une meilleure connaissance des interactions entre un aromatique photoexcité et une amine aliphatique, inhibiteur jusqu'alors moins étudié que

son équivalent aromatique. Toutefois le caractère stationnaire des mesures crée la limite de cette technique et est à l'origine de la mise en oeuvre récente de la technique de fluorescence en temps résolu au niveau du laboratoire.


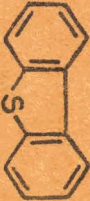
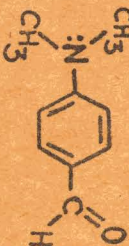
--0000000--



BENZO[b]THIOPHENES ETUDIES

AUTRES AROMATIQUES

		
---	---	---

AMINES ALIPHATIQUES

<p><u>Amines tertiaires :</u></p> <ol style="list-style-type: none"> N,N diisopropyléthylamine tri. n-butylamine tri. n-propylamine triéthylamine N,N diéthylméthylamine <p><u>Amines secondaires :</u></p> <ol style="list-style-type: none"> tétraméthyl-2.2.6.6. pipéridine di sec-butylamine N isopropylcyclohexylamine di isopropylamine di isobutylamine di n-propylamine di n-butylamine diéthylamine pipéridine 	<p><u>Amines primaires :</u></p> <ol style="list-style-type: none"> cyclohexylamine t-butylamine n-propylamine
---	---

SOLVANTS

1 hexane	11 t-butylamine	21 propanol 1
2 cyclonexane	12 chlorobenzène	22 pentanol 1
3 diisopropylamine	13 acétate diéthyle	23 acide acétique
4 triéthylamine	14 dichlorométhane	24 éthanol
5 toluène	15 N,N diméthylformamide	25 éthanol-eau (80/20 V/V)
6 benzène	16 acétonitrile	26 méthanol
7 éther diéthylique	17 pentanol 2	27 éthaneol 1,2
8 diéthylamine	18 cyclohexanol	28 propanetriol 1,2,3
9 pipéridine	19 propanol 2	
10 dioxane 1,4	20 butanol 1	



TITRE : "QUELQUES ASPECTS DE L'INHIBITION DE LA
FLUORESCENCE D'AROMATIQUES PAR LES
AMINES ALIPHATIQUES"

RESUME : Le travail présenté concerne l'inhibition de la fluorescence d'hétérocycles aromatiques de la famille du benzo[b]thiophène (I) par des amines aliphatiques des trois classes dans différents solvants.

L'étude de la fluorescence de ces composés permet la mise en évidence pour l'un d'entre eux, l' α .naphtyl 3 benzo[b]thiophène (VII) d'un transfert de charge interne à l'état excité provoquant le décalage bathochrome de son émission, suivant la polarité croissante du solvant. Ce transfert de charge est justifié à partir des caractéristiques oxydo-réductrices des deux moitiés et la solvata-tion spécifique par les alcools, interprétée à partir de considérations d'interactions solvophobiques, remettant en cause l'utilisation inconsidérée de certains paramètres semi-empiriques de polarité de solvant.

Comme pour les amines aromatiques, les inhibitions de fluorescence par les amines aliphatiques se font suivant un mécanisme de transfert de charge (avec mise en évidence d'exciplexes fluorescents avec les amines tertiaires dans les solvants apolaires). Elles sont cependant moins efficaces et minorées de manière importante pour les amines à forte stéricité. Les résultats sont interprétés sous la forme d'une équation biparamétrique tenant compte pour chaque amine de son potentiel d'ionisation (IP) et de sa stéricité (E_s). Un effet stérique des amines tertiaires est mis en évidence au niveau de la stabilité des exciplexes.

L'influence de la polarité du solvant sur le mécanisme d'inhibition de fluorescence a été examinée. Dans le cas des amines tertiaires, quand la polarité du solvant augmente, l'exciplexe fluorescent évolue vers le couple de radicaux-ions solvatés. Pour les amines primaires et secondaires, le processus est complexe car, en plus de la modification du mécanisme de transfert de charge vers le transfert d'électron, se produit une protonation interne à l'exciplexe. De plus, dans des solvants aprotiques et apolaires, la formation d'agrégats d'amines par liaisons hydrogène favorise les inhibitions.

MOTS CLES : FLUORESCENCE - COMPOSE AROMATIQUE - AMINE

ETAT SINGULET - INHIBITION - EXCIPLEXE

TRANSFERT CHARGE - TRANSFERT CHARGE INTRAMOLECULAIRE

EFFET STERIQUE - EFFET SOLVANT - SOLVATATION