



ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE
DE MOLECULES A FORT CARACTERE DE
TRANSFERT DE CHARGE

Saïd MQADMI

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------	---

CHAPITRE I

PRESENTATION DES PRODUITS ETUDIES

<u>I - METHODE GENERALE DE SYNTHESE</u>	4
---	---

A/ REACTION DE KNOEVENAGEL	4
----------------------------	---

1°/ Condensation du malonitrile et du cyanoacétate d'éthyle	5
---	---

1-1 Avec les aldéhydes	5
------------------------	---

1-2 Avec les diarylcétones	6
----------------------------	---

2°/ Condensation du malonate diéthylique et amélioration de la réaction de Knoevenagel	8
--	---

B/ LA REACTION DE WITTIG	9
--------------------------	---

<u>II - LES DIFFERENTS PRODUITS SYNTHETISES</u>	10
---	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	12
-----------------------------	----

CHAPITRE II

SOLVATATION DES BANDES DE TRANSFERT DE CHARGE

<u>A/ POLARITE DE SOLVANT ET SOLVATATION</u>	13
--	----

1°/ Problèmes liés à la solvatisation	13
---------------------------------------	----

2°/ Solvatisation des états excités	14
-------------------------------------	----

3°/ Les paramètres de polarité de solvant	15
---	----

<u>B/ NOTION DE TRANSFERT DE CHARGE</u>	16
I - TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE	16
1°/ Transfert de charge à l'état fondamental	17
2°/ Transfert de charge à l'état excité, notion d'exciplexe	18
2-1 Inhibition de fluorescence par transfert de charge	18
2-2 Caractère dipolaire de l'exciplexe	19
II - TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE ET ETAT T.C.I.T.	21
1°/ Formation d'exciplexe intramoléculaire	21
2°/ Cas de la p.(9-anthryl)-N,N-diméthylaniline	22
3°/ Etude de l'émission du p.(N,N-diméthylamino)benzonitrile (DMABN)	24
4°/ Etat T.C.I.T.	25
4-1 Sa formation	25
4-2 Exemples de molécules présentant une fluorescence double	27
III - EXPLOITATION DES MESURES D'EFFETS BATHOCHROMES	28
1°/ Théorie de Mc Rae.	28
2°/ Cas de molécules non sphériques. Théorie de Kawski	30
<u>C/ APPLICATION AUX COMPOSES ETUDIES</u>	31
1°/ Présentation des résultats et discussions	33
1-1 Absorption	33
1-2 Fluorescence	36
2°/ Estimation des moments dipolaires à l'état fondamental	37
3°/ Calcul des moments dipolaires à l'état excité à partir des mesures d'effets bathochrome	39
3-1 Méthode de Kawski	40
3-2 Méthode de Mc Rae	44
<u>D/ CONCLUSION</u>	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

CHAPITRE III
RELAXATION ROTATIONNELLE DES ETATS EXCITES
A CARACTERE T.C.I.T.

<u>A/ REORIENTATION ET DIFFUSION</u>	53
1°/ Modèle hydrodynamique	53
2°/ Microviscosité	55
3°/ Formation d'état excité T.C.I.T. et diffusion	55
<u>B/ TRANSITIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES EN SOLVANT VISQUEUX</u>	57
1°/ Caractéristiques photophysiques dans le glycérol à température ambiante	58
2°/ Influence de la viscosité et de la température sur le rendement quantique d'émission	59
3°/ Influence du volume du rotor	63
4°/ Influence du groupe électroaccepteur	65
5°/ Influence du volume libre du solvant	68
<u>C/ CONCLUSION</u>	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	74

CHAPITRE IV
PHOTOREACTIVITE DU
BIS(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1,1-ETHYLENE

<u>A/ PHOTOREDUCTION DES CETONES PAR LES ALCOOLS</u>	76
I - PHOTOREDUCTION DE LA BENZOPHENONE	76
II - CAS DE LA CETONE DE MICHLER	77
1°/ Son caractère (T.C.I.) à l'état fondamental	77
2°/ Son émission	77
3°/ Son inefficacité d'arrachement d'hydrogène dans les alcools	79

<u>B/ PHOTOADDITION DE R-OH SUR LES COMPOSES VINyliQUES</u>	81
I - PHOTOREACTIVITE DES LIAISONS ETHYLENIQUES VIS-A-VIS DES ALCOOLS	81
1-1 A partir de l'état singulet S_1 de l'oléfine	81
1-2 Photosensibilisation par transfert d'électron	81
1-3 A partir de l'état triplet de l'oléfine	82
II - PHOTOREACTIVITE DU BIS(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1,1-ETHYLENE (1)	82
1°/ Son caractère de transfert de charge interne à l'état excité	82
2°/ Exploitations des mesures d'effet bathochrome	84
3°/ Interaction spécifique de (1) excité avec les alcools	86
4°/ Photoaddition du méthanol et de l'eau sur la double liaison vinylique de (1)	88
a) Effets d'irradiation	89
b) Phénomène de réversibilité de la photoréaction	91
 <u>C/ CONCLUSION</u>	 94
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 95
 PARTIE EXPERIMENTALE	 96
CONCLUSION GENERALE	107
ANNEXES	
◇ Spectres d'absorption des composés II, III, V, VII, VIII, IX et 2.	
◇ Spectres de fluorescence de I à 298 K.	

--00000000--

INTRODUCTION

--00000000--

Depuis l'élaboration de la théorie du transfert de charge par Mulliken¹ en 1952, l'étude du transfert électronique a donné lieu à de très nombreux travaux dans des domaines très variés.

Ainsi de nombreux auteurs se sont intéressés à la formation de complexes de stoechiométrie 1:1 obtenus à partir de molécules à caractère donneur d'électron (hydrocarbures aromatiques, amines, phénols ...) et de molécules à caractère accepteur d'électron (dérivés nitrés, cyanés, quinones, acides, halogènes...). Cette association est caractérisée par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, intense, située dans le proche ultra-violet ou le visible, bande absente des spectres d'absorption respectifs des deux entités. Le caractère de transfert de charge de cette transition a été démontré. La stabilité de tels complexes est étroitement liée à l'intensité des caractères donneur et accepteur d'électron des deux partenaires. Certains sont stables au point d'être isolables à l'état solide.

Si l'existence d'une bande d'absorption caractéristique permet de mettre en évidence des complexes de transfert de charge à l'état fondamental, l'existence de complexes analogues à l'état excité est plus délicate à prouver. Ceci explique que le concept d'"exciplexe" (complexe stable uniquement à l'état excité) ait mis un certain temps à émerger.

Parmi les outils spectroscopiques d'étude des états excités, la spectroscopie de luminescence (fluorescence et, à titre plus limité, phosphorescence) est le plus usité et le plus facile à mettre en oeuvre. La possibilité d'interaction entre une molécule fluorescente et une espèce capable d'être à l'origine d'un complexe de transfert de charge se traduit dans tous les cas par une inhibition de fluorescence et peut parfois s'accompagner de l'apparition d'une nouvelle émission, diffuse, située au delà du spectre initial. L'efficacité de l'inhibition et l'intensité de la nouvelle émission sont proportionnelles à la concentration en inhibiteur. Cette nouvelle émission, non décelable systématiquement, est due à la relaxation radiative de l'exciplexe. Depuis 1966, date à laquelle, le terme "exciplexe" a été introduit pour la première fois², de très nombreux auteurs ont fait avancer la connaissance de la formation et des relaxations radiatives et non radiatives de l'exciplexe à la

fois par des mesures statiques et des mesures dynamiques de plus en plus sophistiquées (fluorescence et absorption transitoire nano- et picoseconde). A côté des exciplexes intermoléculaires, l'existence d'exciplexes intramoléculaires a aussi été mise en évidence pour des molécules formées de deux groupes respectivement donneur et accepteur d'électron reliés par une chaîne polyméthylène flexible. L'étude de l'influence de la longueur de la chaîne sur la formation d'un exciplexe intramoléculaire, permet de montrer que le recouvrement des orbitales moléculaires des deux groupes extrêmes, n'était pas une absolue nécessité. Alors qu'un repliement de la molécule conduisant à un recouvrement d'orbitales moléculaires ne peut être obtenu que pour des molécules à chaînes polyméthyléniques d'au moins trois atomes de carbone, la formation d'exciplexes intramoléculaires a pu être mise en évidence, dans certaines conditions, pour des chaînes de deux et même d'un seul atome de carbone³.

Ce n'est que récemment que les anomalies des spectres de fluorescence de molécules bichromophoriques constituées de deux groupes respectivement donneur et accepteur d'électron reliés directement entre eux, ont commencé à trouver une explication rationnelle. Jusqu'alors la fluorescence double d'une molécule comme le p.(N,N-diméthylamino)benzonnitrile, signalée par Lippert⁴, avait fait l'objet de nombreuses hypothèses : inversion des états excités par perturbation par le solvant, formation d'excimères, formation de complexe excité avec les molécules de solvant, transfert de proton... Le premier, Grabowski⁵, émit l'hypothèse d'un transfert de charge intramoléculaire s'accompagnant d'une perte de symétrie par torsion de la liaison carbone-azote entre le cycle benzénique et le groupe amino. La fluorescence double serait due à la relaxation radiative de deux états excités, le premier dans lequel la molécule conserve la géométrie de l'état fondamental et le deuxième relaxé obtenu par torsion et transfert de charge, appelé Etat Tordu à Transfert de Charge Interne (T.I.C.T. : "Twisted Internal Charge Transfer State"). Depuis ce concept a été largement étendu à d'autres modèles et étayé expérimentalement⁶.

Ce travail envisage l'étude de quelques conséquences spectroscopiques et photochimiques du transfert de charge des états excités de molécules bichromophoriques dissymétriques et polaires.

Le premier chapitre présente les modèles étudiés et les méthodes de leur synthèse. Dans le deuxième, les conséquences du transfert de charge sur la solvation des états excités seront abordées et les modifications géométriques dues à ce transfert feront l'objet du troisième chapitre. Enfin seront abordés quelques problèmes de solvation spécifique et de réactivité photochimique de quelques modèles vis à vis des alcools et de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE & NOTES

--oooOooo--

- 1) a) R.S. MULLIKEN, J. Amer. Chem. Soc. 74, (1952), 811
b) R.S. MULLIKEN, J. Phys. Chem. 56, (1952), 801

- 2) Le terme "exciplexe" est cité la première fois par
M.S. WALKER, T.W. BEDNAR et R. LUMRY
J. Chem. Phys. 45, (1966), 3455

On trouve aussi le terme "hétéroexcimère" introduit par MATAGA (N. MATAGA, T. OKADA et H. OOHARI, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, (1966), 2563) utilisé par analogie à "excimère", complexe entre une molécule A excitée et une molécule A, non excitée. Le terme excimère est utilisé pour la première fois par STEVENS dans le cas l'autoinhibition de la fluorescence du pyrène (B. STEVENS et E. HUTTON, Nature, 186, (1960), 1045).

- 3) Voir par exemple le cas de molécules telles que (pyrène-1)-(CH₂)_n-(p.N,N-diméthylaniline) ou (Anthracène-2)-(CH₂)_n-(p.N,N-diméthylaniline) avec n=1,2,3.
T. OKADA, M. MIGITA, N. MATAGA, Y. SAKATA et S. MISUMI, J. Amer. Chem. Soc., 103, (1981), 4715.

- 4) E. LIPPERT, W. LUDER et H. BOOS, Adv. Mol. Spectrosc. Int. Meet. 4th, 1959, (1962), 443.

- 5) K. ROTKIEWICZ, K.H. GRELLMANN et Z.R. GRABOWSKI, Chem. Phys. Lett. 19, (1973), 315.

- 6) Voir par exemple : W. RETTIG, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, (1986), 971.

--0000000--
CHAPITRE I
--0000000--

PRESENTATION DES PRODUITS ETUDIES

I - METHODE GENERALE DE SYNTHESE

Les différents modèles synthétisés sont des molécules dissymétriques de point de vue densité électronique, dans lesquels une double liaison relie un ou deux groupes électrodonneurs à un ou deux groupes électroaccepteurs.

Ils ont été obtenus par condensation de Knoevenagel. Parallèlement à ces composés dissymétriques, ont été synthétisés par réaction de Wittig les modèles vinyliques équivalents (n'ayant que le fragment électrodonneur).

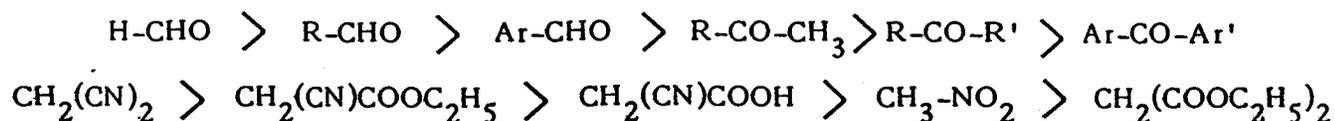
A/ REACTION DE KNOEVENAGEL

La condensation des dérivés carbonylés avec des composés à méthylène actif aboutit à la création d'une liaison éthylénique :



Cette alkyldéation est connue généralement sous le nom de réaction de Knoevenagel¹. Cette réaction se fait en présence d'un catalyseur basique (la pipéridine est fréquemment utilisée) dont le rôle est d'arracher un proton du méthylène actif. Le carbanion ainsi formé réagit sur la fonction carbonyle par attaque nucléophile.

L'efficacité de cette condensation dépend à la fois de la réactivité de la fonction carbonyle et de l'activation du méthylène. Cette réactivité décroît respectivement dans l'ordre suivant^{2a} :

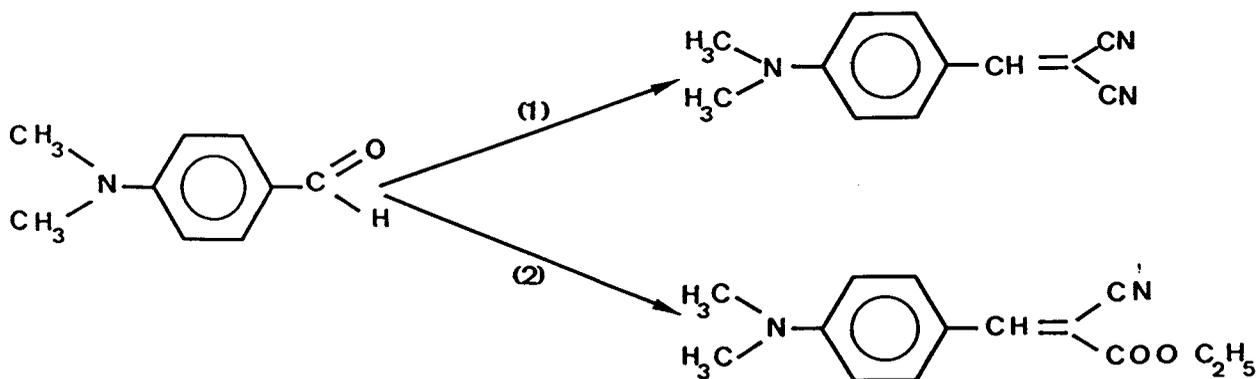


Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux alkylidènes formés à partir d'aldéhydes et de cétones aromatiques et trois composés à méthylène actif : malonitrile ($R_3=R_4=CN$), cyanoacétate d'éthyle ($R_3=COOC_2H_5$, $R_4=CN$) et le malonate diéthylique ($R_3=R_4=COOC_2H_5$).

1°/ Condensation du malonitrile et du cyanoacétate d'éthyle.

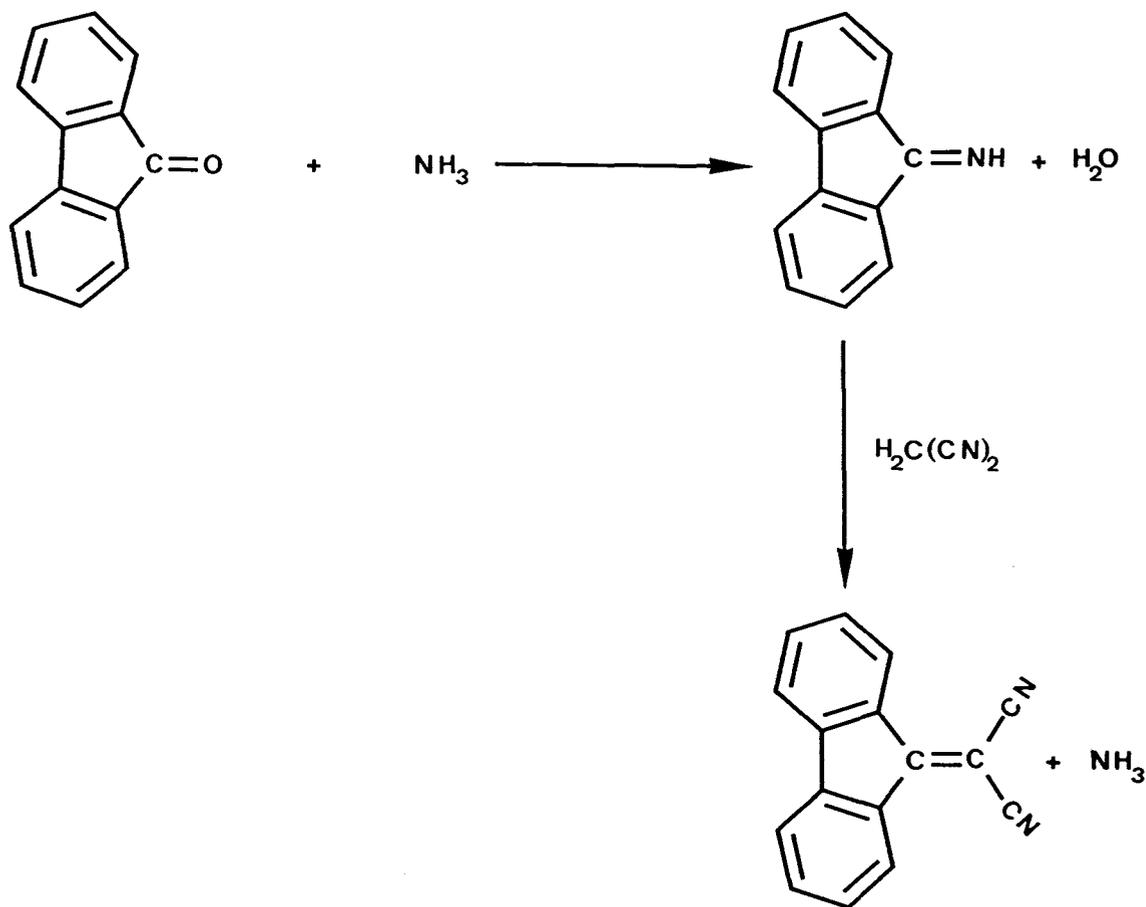
1-1 Avec les aldéhydes :

Les aldéhydes aromatiques montrent une très grande réactivité vis à vis de ces deux composés. La condensation se fait facilement, sans catalyseur, et dans l'éthanol anhydre dans le cas du malonitrile³, et en catalysant par la pipéridine dans le cas du cyanoacétate d'éthyle. Ainsi, l'alkylidénation du 4-(N N-diméthylamino) benzaldéhyde avec le malonitrile (1) et le cyanoacétate d'éthyle (2) mène aux produits éthyléniques attendus de manière quasi quantitative.



1-2 Avec les diarylcétones

Malgré leur réactivité importante, le malonitrile et le cyanoacétate d'éthyle se condensent difficilement sans catalyseur avec les diarylcétones. En effet, seule la fluorénone réagit directement avec le malonitrile à température ambiante en présence d'ammoniac^{2b}. D'autre part, dans les mêmes conditions, la fluorénone en présence d'ammoniac conduit à l'imino-9 fluorène⁴. La formation de l'imine est donc une étape intermédiaire décisive de la condensation. Celle-ci peut être schématisée comme suit :



Les diarylcétimines semblent donc avoir une réactivité beaucoup plus grande que les cétones correspondantes. Ainsi, la réaction peut se faire sans solvant et sans catalyseur, par simple mélange de réactifs (Tableau I). De même, les aldimines réagissent plus rapidement et plus efficacement que les aldéhydes.

	Catalyseur	Température	Durée de la réaction	Rendement R %
$(C_6H_5)_2C=O$	NH_3	Reflux C_2H_5OH	-	13 ^a
$(C_6H_5)_2C=O$	CH_3COONH_4	Reflux C_6H_6	24 h	80 ^b
$(C_6H_5)_2C=NH$	Sans	Ambiante	Quelques minutes	100

TABLEAU I : Réactivité comparée de la diphenyle cétimine et de la benzophénone avec le malonitrile.

a : Réf. 1 - b : Réf. 2

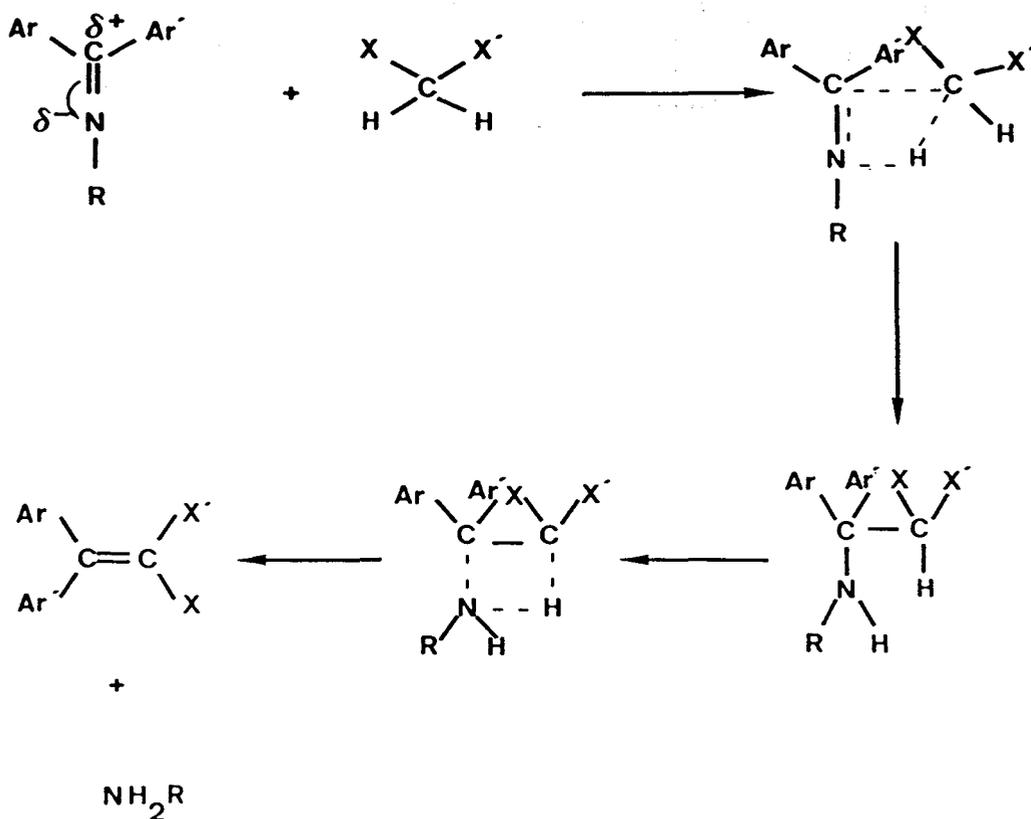
En plus de sa capacité à réagir avec les fonctions carbonyles pour donner des diarylcétimines, l'acétate d'ammonium favorise l'évolution du composé à méthylène actif en carbanion par arrachement d'un proton.

Cinétiquement, ces deux réactions sont compétitives, l'importance relative de la formation du carbanion est liée à l'acidité des protons méthyléniques.

Dans le cas du malonitrile, l'acidité est telle que le carbanion se forme efficacement et réagit avec la benzophénone. Pour le cyanoacétate d'éthyle, moins acide que le malonitrile, la formation du carbanion est plus lente et la formation de l'imine de la benzophénone devient un processus non négligeable. L'imine, beaucoup plus réactive, réagit alors avec le carbanion du cyanoacétate d'éthyle.

Mécanisme réactionnel dans le cas des cétimines :

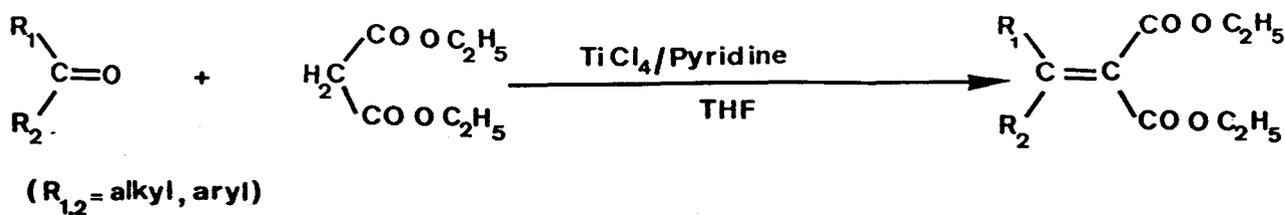
Charles propose comme mécanisme pour la condensation des diarylcétimines, une suite de deux transferts circulaires à quatre centres^{2d} schématisée ainsi :



2°/ Condensation du malonate diéthylique et amélioration de la réaction de Knoevenagel.

La mobilité des hydrogènes du groupement méthylénique est un facteur essentiel de la condensation. Son influence sur la réactivité des aldéhydes a été étudiée par Patai et Coll.³. D'après ces auteurs, le cyanoacétate d'éthyle et le malonitrile seraient approximativement respectivement mille et dix mille fois plus réactifs que le malonate diéthylique. Ainsi dans les conditions habituelles de la condensation de Knoevenagel, le malonate diéthylique ne conduit pas à l'alkylidénation des fonctions carbonyles.

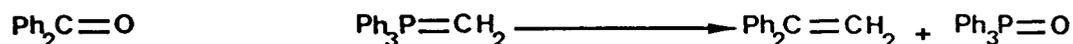
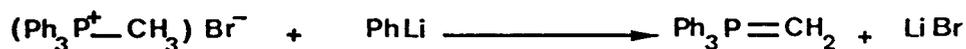
Seule l'utilisation du chlorure de titane (IV) permet cette condensation⁵⁻⁷. La réaction, menée en présence d'amine tertiaire en solvant étheré, permet d'obtention des alkylidènes attendus avec de bons rendements.



Aucun des différents auteurs ayant utilisé ce réactif ne propose de mécanisme. On peut penser que l'acide de Lewis qu'est le chlorure de titane (IV), exalte la réactivité du carbonyle, le rendant plus sensible à l'attaque du méthylène.

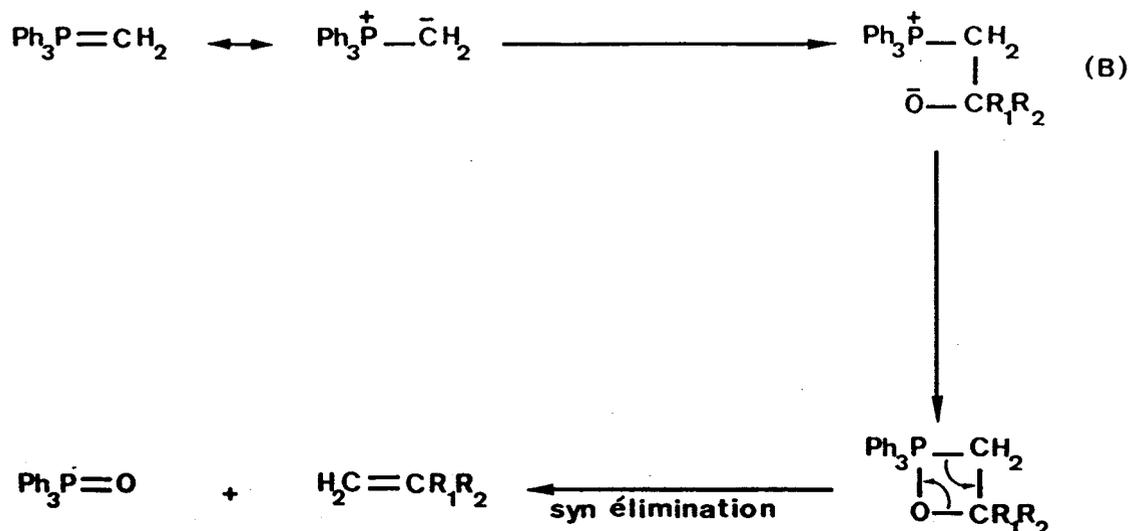
B/ LA REACTION DE WITTIG

La réaction de Wittig est une voie d'accès à de nombreuses oléfines⁸, et est particulièrement bien adaptée à la synthèse de composés vinyliques. Ainsi le diphényl-1,1-éthylène est obtenu de manière quasi quantitative à partir de la benzophénone et du phosphorane obtenu par action du phényllithium sur le bromure de triphénylméthyl phosphonium :



Le phosphorane s'additionne sur la fonction carbonyle pour conduire à une bétaine (B), à l'origine d'un composé intermédiaire cyclique à 4 chaînons. La syn-élimination de l'oxyde de triphénylphosphine génère le composé vinylique.

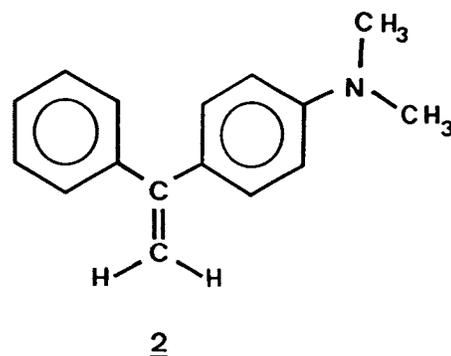
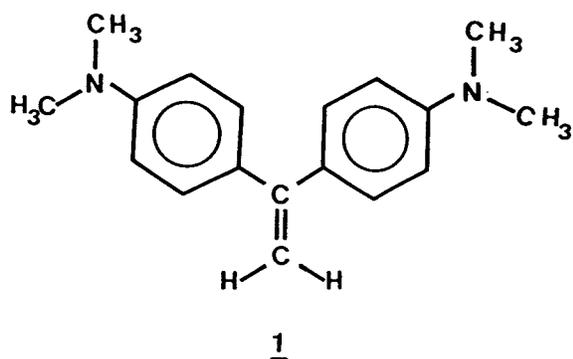
Le mécanisme peut se résumer suivant le schéma :



Nous avons, par cette méthode, synthétisé les équivalents vinyliques de la 4(N,N-diméthylamino)benzophénone et de la bis 4,4'(N,N-diméthylamino)benzophénone (cétone de Michler).

II - LES DIFFERENTS PRODUITS SYNTHETISES

Les composés 1 et 2 sont formés à partir de la réaction de Wittig.



Quant aux modèles formés par condensation de Knoevenagel, ils sont rassemblés dans le tableau II.

Les modèles de I à XI, sont très colorés (du jaune orangé au rouge foncé). Ils sont obtenus avec de bons rendements (de 80% à 100%). Seule la synthèse du modèle IX présente des difficultés (15%).

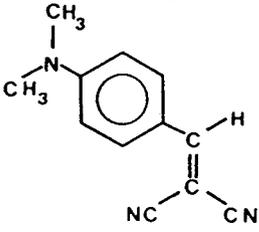
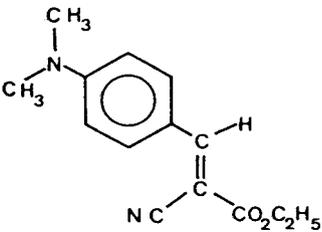
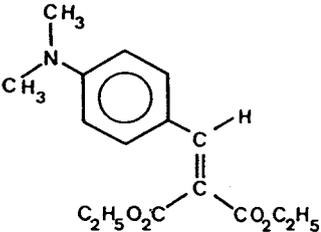
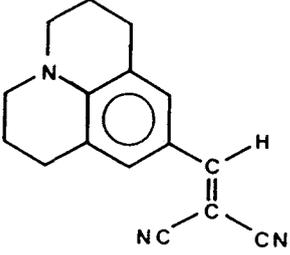
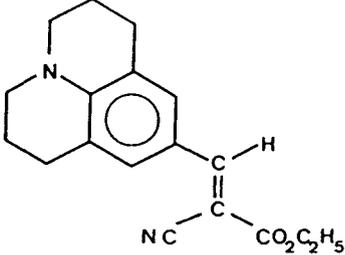
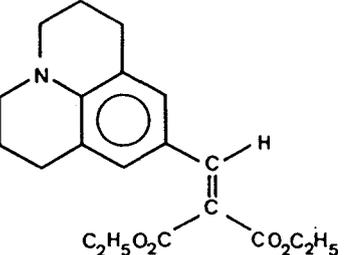
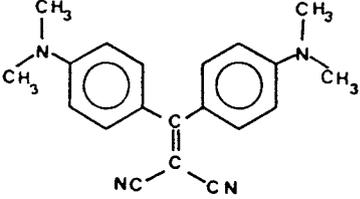
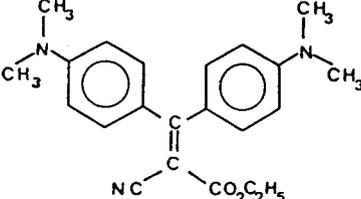
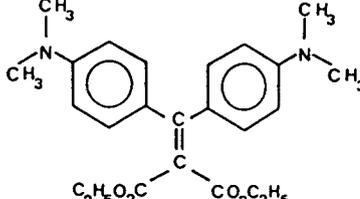
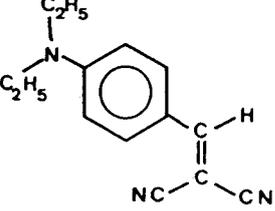
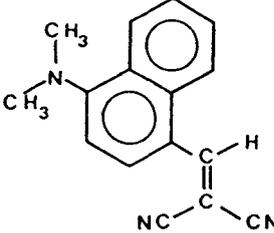
<p style="text-align: center;">I</p> 	<p style="text-align: center;">II</p> 	<p style="text-align: center;">III</p> 
<p style="text-align: center;">IV</p> 	<p style="text-align: center;">V</p> 	<p style="text-align: center;">VI</p> 
<p style="text-align: center;">VII</p> 	<p style="text-align: center;">VIII</p> 	<p style="text-align: center;">IX</p> 
<p style="text-align: center;">X</p> 	<p style="text-align: center;">XI</p> 	

TABLEAU II

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--oooOooo--

- 1) G. JONES "The Knoevenagel condensation" Organic Reactions Vol. 15 Edt John Wiley & Sons. New York, London, Sydney 1967 page 204.
- 2) G. CHARLES, Bull. Soc. Chim. 1963 - a : page 1559 ; b : page 1562 ; c : (page 1579) ; d : (page 1577).
- 3 S. PATAI , J.ZABICKY et Y. ISRAELI, J. Chem. Soc. (1960), 2020.
- 4) G. CHARLES, Bull. Soc. Chim. 1960, 421.
- 5) W. LEHNERT, Tetrahedron 29, (1973), 635.
- 6) W. LEHNERT, Tetrahedron Letters 28, (1970), 4723.
- 7) W. LEHNERT, Tetrahedron 28, (1972), 663.
- 8) A. MAERCKER "The Wittig Reaction" Organic Reactions Vol. 14 Edt John Wiley & Sons. New York, London, Sydney, 1965 page 27.

--oooOooo--

CHAPITRE II

--oooOooo--

SOLVATATION DES BANDES DE TRANSFERT DE CHARGE

A - POLARITE DE SOLVANT ET SOLVATATION

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 très différentes suivant leur domaine d'application mais aucune définition universelle et définitive ne peut servir de paramètre à la mise en équation de tous les phénomènes de solvation. La diversité des travaux portant sur le solvant donne une idée de la complexité du problème¹.

1°/ Problèmes liés à la solvation

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 permanent, comme par exemple l'acétonitrile ($\mu=3,44D$)^{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.

Si le soluté est une molécule sans moment dipolaire permanent, mais facilement polarisable, ce même 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 par exemple 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.

En fonction de critères d'interactions soluté-solvant, une classification des solvants en trois catégories a été proposée² :

o Les solvants apolaires et aprotiques ont une constante diélectrique faible ($\epsilon < 15$), un faible moment dipolaire permanent ($\mu < 2,5D$) et ne peuvent pas former de liaisons hydrogène.

o Les solvants dipolaires et aprotiques ont une constante diélectrique élevée ($\epsilon > 15$), un moment dipolaire important ($\mu > 2,5D$) et ne peuvent pas former de liaisons hydrogène.

o Les solvants protiques ont habituellement une forte constante diélectrique et possèdent des hydrogènes liés à des groupes très électronégatifs, ce qui leur confère une aptitude importante à l'association par des liaisons hydrogène. Parmi ces solvants, on trouve entre autre, les alcools et l'eau.

2°/ Solvation des états excités

Les problèmes liés à la solvation d'un soluté deviennent encore plus complexes pour ce soluté à l'état excité. Soit, par exemple, une molécule 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 du 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

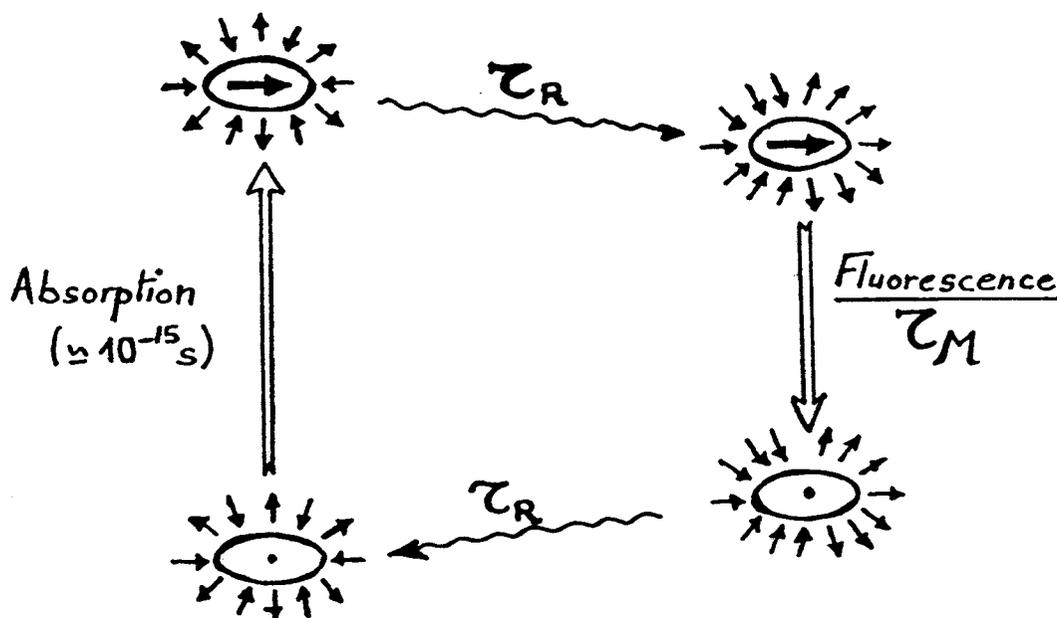


Figure 1 : Modifications de la cage de solvant consécutives aux processus d'absorption et de fluorescence.

(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 se créer, stabilisant le caractère dipolaire (ou de transfert de charge) de l'état excité. Suite à la relaxation de cet état excité par fluorescence, la cage de solvant se réorganise de nouveau autour de l'état fondamental Franck-Condon et retrouve sa structure initiale (Figure 1).

Ainsi dans ce cas, l'énergie correspondant à la transition de relaxation est inférieure à celle de la transition d'absorption, le solvant ayant stabilisé le caractère dipolaire de l'état excité. Cette stabilisation est d'autant plus efficace que la polarité du solvant est grande et se traduit par un décalage bathochrome (décalage vers les grandes longueurs d'onde) du spectre d'émission. Du fait de l'absence de moment dipolaire permanent de l'état fondamental, le spectre d'absorption ne sera pas affecté par les variations de polarité du milieu.

3°/ Les paramètres de polarité de solvant

La capacité d'un solvant à dissocier des charges électriques et à orienter des dipôles est fonction de 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 directe de l'un ou de l'autre de ces paramètres expérimentaux ne permet pas en général une corrélation directe des variations de constante d'équilibre, de constante 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).

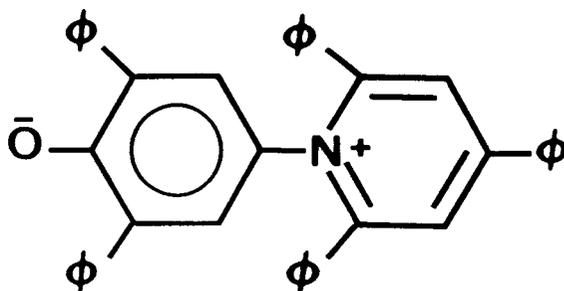
Des paramètres dérivés tels que $f: (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, $f': (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$, n étant l'indice de réfraction du solvant) ou encore $f - 1/2f'$, apportent, suivant les cas étudiés, des améliorations plus ou moins sensibles. Tous ces paramètres sont en fait des grandeurs macroscopiques 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 à partir de mesures diverses (réactivité, cinétique, spectroscopie).

De nombreux paramètres semi-empiriques sont issus de mesures de déplace-

ment de bande d'absorption dans différents solvants. De tous ceux-ci, le paramètre $E_T(30)^4$, est le plus couramment utilisé.

Il est obtenu à partir de l'énergie de la transition d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ du pyridinophénolate (la notation $E_T(30)$ vient du fait qu'initialement le composé référence était appelé bétaine 30).



BETAINE 30

L'existence d'une abondante littérature sur le sujet a permis l'établissement de tables de valeurs $E_T(30)$ pour de très nombreux solvants purs^{1b} et pour des mélanges binaires de composition très variée⁵.

L'utilisation de $E_T(30)$ donne en général des résultats très satisfaisants qu'il s'agisse de solvatochromisme de bande d'absorption ou d'émission, de réactivité chimique, de cinétique ou de déplacement d'équilibre, même si sur un plan théorique le choix de ce paramètre puisse être parfois discutable.

B - NOTION DE TRANSFERT DE CHARGE

I/ TRANSFERT DE CHARGE INTERMOLECULAIRE

La proximité de deux solutés ayant respectivement un caractère donneur et accepteur d'électron peut aboutir à la formation de complexes de stabilité variable. Ces interactions peuvent avoir lieu aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité.

1°/ Transfert de charge à l'état fondamental

L'interaction à l'état fondamental, en milieu fluide, d'une molécule possédant un caractère donneur d'électron et une molécule ayant un caractère suffisamment accepteur peut se traduire par un transfert électronique entre les deux espèces. Ce dernier est à l'origine de la formation d'une nouvelle entité connue généralement sous le nom de complexe de transfert de charge (CTC) ou encore complexe donneur-accepteur d'électron (DAE).

Il est obtenu par association des deux partenaires, A et D, et stabilisé par transfert de charge, stabilisation à laquelle peut participer le solvant :



Généralement, un tel complexe ne peut se faire que lorsque le potentiel d'ionisation du donneur est faible et l'affinité électronique de l'accepteur importante. Ceci se manifeste au niveau du spectre d'absorption du mélange donneur-accepteur par l'apparition d'une nouvelle bande vers les grandes longueurs d'onde. Cette bande est inexistante dans les spectres d'absorption respectifs des deux partenaires. Elle est caractéristique du complexe formé. Dans le cas où aucun transfert de charge ne se fait ou que ce dernier est très faible (CTC instable), le spectre d'absorption du mélange est la simple superposition des spectres d'absorption respectifs du donneur et l'accepteur.

La bande d'absorption du complexe est connue sous le nom de bande TC (transfert de charge) et son énergie dépend de la polarité de solvant (énergie de solvation).

Le phénomène de transfert de charge à l'état fondamental a été largement étudié⁶⁻⁷. Nous citerons (Tableau I) quelques exemples de CTC entre hydrocarbures aromatiques donneurs d'électron et le 1,3,5-trinitrobenzène et le tétracyanoéthylène (TCNE) comme accepteurs d'électron.

Aromatique	T.C.N.E. a)		1,3,5-trinitrobenzène b)
	$(\bar{\nu}_{CT} \cdot 10^{-3}) \text{cm}^{-1}$		$(\bar{\nu}_{CT} \cdot 10^{-3}) \text{cm}^{-1}$
	CH_2Cl_2	CCl_4	CCl_4
Benzène	26,0	26,1	35,3
Toluène	24,6	24,4	33,0
Hexaméthylbenzène	18,4	18,8	25,3
Naphtalène	23,3	23,5	27,0
	18,2	18,2	
Méthyl-2-naphtalène	21,8	22,2	26,0
	17,3	17,7	
Phénanthrène	18,6	18,9	27,6
Anthracène	-	-	21,7

a) : Réf. 8 - b) : Réf. 6

TABLEAU I

2°/ Transfert de charge à l'état excité, notion d'exciplexe

En général, une molécule excitée ne conserve pas les mêmes caractères électrochimiques qu'elle possédait à l'état fondamental. Son potentiel d'ionisation diminue et son affinité électronique devient plus importante. Ainsi la probabilité qu'elle interagisse par transfert de charge devient plus grande qu'à l'état fondamental.

La fluorescence est l'une des techniques les plus utilisées pour étudier ce phénomène.

2-1 Inhibition de fluorescence par transfert de charge

L'interaction entre une molécule aromatique photoexcitée possédant un

caractère accepteur (ou donneur) d'électron et une molécule au caractère suffisamment donneur (ou accepteur) d'électron se traduit généralement par un transfert électronique qui donne lieu à une inhibition de fluorescence de l'aromatique. Cette désactivation est plus efficace dans des solvants de forte polarité.

En milieu très faiblement polaire comme l'hexane, la présence de certains inhibiteurs provoque une atténuation de fluorescence qui s'accompagne d'une nouvelle émission plus diffuse, plus faible en énergie et dont l'intensité augmente avec la concentration en inhibiteur. Cette nouvelle émission est attribuée à un complexe à l'état excité connu généralement sous le nom d'exciplexe. Il est formé par association d'une molécule d'aromatique excité et une molécule d'inhibiteur, stabilisé par transfert de charge ce qui va lui donner des caractéristiques dépendant fortement de la polarité du solvant.

L'inhibition de fluorescence suivant ce mécanisme peut, pour un même composé, être provoquée par des inhibiteurs soit donneurs, soit accepteurs d'électron. Ainsi, les amines aromatiques et aliphatiques du fait de leur caractère donneur d'électron, sont de bons inhibiteurs de la fluorescence des hydrocarbures aromatiques. Cette inhibition est d'autant plus efficace que le potentiel d'ionisation de l'amine est faible (ceci explique que les amines aromatiques soient les plus efficaces). Seules les amines tertiaires peuvent donner des exciplexes fluorescents⁹⁻¹⁰. Des composés accepteurs d'électron comme les nitriles aromatiques peuvent aussi conduire à la formation d'exciplexes fluorescents avec les mêmes hydrocarbures aromatiques.

C'est à partir des premiers travaux de Weller¹¹, portant sur l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par la N,N-diéthylaniline, que se développe le concept de l'exciplexe. Depuis la réalité de l'exciplexe en tant qu'entité moléculaire a été confirmée par de nombreux auteurs¹². Ses caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques sont établies et son intervention comme intermédiaire réactionnel de réactions photochimiques, confirmée dans de nombreux cas¹³.

2-2 Caractère dipolaire de l'exciplexe

L'étude de l'émission de l'exciplexe dans des solvants de polarité différente, met en évidence son caractère de transfert de charge. Ainsi, le spectre de l'exciplexe obtenu lors de l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par la N,N-diéthylaniline présente un déplacement bathochrome et une diminution d'intensité quand la polarité du solvant augmente. Ce phénomène général est observé sur

d'autres exciplexes¹⁴. Le modèle de solvatation, développé par Onsager,¹⁵ permet l'interprétation de ce déplacement bathochrome. L'exciplexe est considéré comme une molécule rigide possédant un caractère de dipôle de moment dipolaire 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 développé par Mataga¹⁶ décrivant un CTC fondamental, Weller¹⁴ propose l'équation (1) permettant le calcul du moment dipolaire à partir des effets bathochromes :

$$(1) \quad h \nu_E^{\max} \simeq (h \nu^{\max})_0 - \frac{2 \mu_E^2}{hca^3} (f - 1/2 f')$$

Dans cette équation, $h \nu_E^{\max}$ est l'énergie correspondant au maximum du spectre d'émission de l'exciplexe dans un solvant donné, $(h \nu^{\max})_0$ 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/N,N-diéthylaniline permet l'évaluation d'un moment dipolaire de l'exciplexe μ_E de l'ordre de 10D (D=debye) en prenant comme rayon de la cavité d'inhibition une valeur de 5 Å.

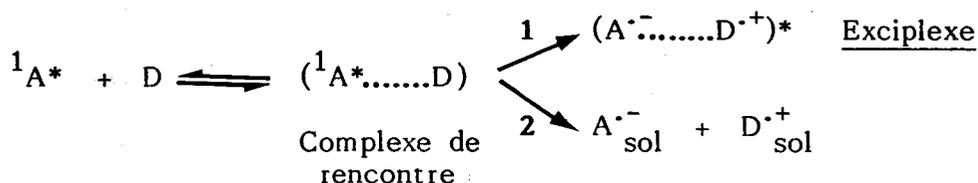
Le déplacement bathochrome du spectre d'émission de l'exciplexe quand la polarité du solvant augmente, s'accompagne d'une diminution d'intensité (par exemple le rendement quantique de fluorescence de l'exciplexe pyrène/N,N-diéthylaniline passe de 0,66 dans l'hexane à 0,015 dans la pyridine)¹⁷. Dans des solvants de forte polarité comme les alcools, l'acétonitrile, l'émission d'un exciplexe est très rarement observée.

Le complexe de rencontre, étape préalable à la formation d'exciplexe, peut évoluer de deux manières selon la polarité de solvant :

- dans des solvants de faible polarité où le transfert de charge est partiel, le complexe de rencontre évolue en exciplexe. (Processus 1)

- En milieu fortement polaire où le transfert de charge est très important, le complexe de rencontre se dissocie en deux radicaux ions solvatés indépendamment ; ceci explique l'absence de la fluorescence de l'exciplexe dans des solvants très polaires. (Processus 2)

Le schéma suivant résume ce qui précède.



Par analogie avec la formation d'excimère intramoléculaire mis en évidence par Hirayama¹⁸ pour des molécules de type Ar-(CH₂)₃-Ar par formation d'une conformation repliée dite "Sandwich", les recherches menées sur des modèles du type : D-(CH₂)_n-A ont mis en évidence l'existence des exciplexes intramoléculaires (encore appelés hétéroexcimères).

L'étude des exciplexes intramoléculaires fera l'objet du paragraphe suivant.

II/ TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE ET ETAT T.C.I.T.

1°/ Formation d'exciplexe intramoléculaire

Des composés constitués de deux groupes terminaux respectivement électrodonneur et électroaccepteur, reliés entre eux par une chaîne polyméthylénique flexible, sont des modèles pouvant conduire à la formation d'exciplexes intramoléculaires. Compte tenu des nombreux exemples d'exciplexes intermoléculaires observés lors de l'inhibition de la fluorescence d'hydrocarbures aromatiques par des amines aliphatiques, les composés du type Ar-(CH₂)_n-N<R₂ constituent un modèle particulièrement attrayant. De nombreux auteurs ont étudié sur ce type de molécules l'influence de la longueur de la chaîne polyméthylénique et de la polarité du solvant lors de la formation d'exciplexe intramoléculaire.

Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus par Chandross et Thomas¹⁹ lors de l'étude de l'émission en solvant apolaire des naphthylalkylamines (Ar = naphthyl, R=CH₃) à chaîne polyméthylénique de longueur variable (n = 1 à 4). Pour n=3, une émission du type exciplexe est observée ; ce résultat est en soi peu surprenant, la longueur de chaîne permettant à l'état excité la conformation repliée de type "Sandwich", propice au recouvrement des orbitales moléculaires des deux groupes terminaux. L'analogie avec les excimères intramoléculaires décrits par Hirayama¹⁸ se limite à ce cas. En effet, si pour n=1, l'interaction se traduit par une inhibition efficace de la fluorescence du groupe naphthyle, pour n=2 et 4, l'inhibition de fluorescence s'accompagne d'une émission du type exciplexe,

analogue, quoique moins intense, à celle observée pour le composé à chaîne à trois carbones.

L'influence du solvant sur la formation d'exciplexes intramoléculaires a été étudiée de manière dynamique par Mataga²⁰, pour des modèles du type (anthracène)-(CH₂)_n-(para N,N-diméthylaniline). Si, dans le cyclohexane, seul le composé n=3 conduit à la formation d'un exciplexe intramoléculaire, cette formation se produit pour n=1,2,3 dans un solvant légèrement polaire tel que l'éther éthylique. Contrairement aux excimères intramoléculaires, le recouvrement des orbitales des groupes terminaux nécessitant la conformation repliée (pour n=3) n'est plus nécessaire à la formation d'un exciplexe intramoléculaire. Ainsi, dès que la polarité du solvant est suffisante, (polarité moyenne et, à fortiori, forte polarité), le transfert de charge immédiatement consécutif à l'excitation ne nécessite pas la modification préalable de la conformation de l'état excité.

Comme ces exciplexes intermoléculaires, les exciplexes intramoléculaires présentent des effets de solvation importants, leur fort caractère de transfert de charge interne (T.C.I) se traduisant par de forts déplacements bathochromiques. L'ordre de grandeur du moment dipolaire est très important. Aussi Mataga²⁰ a estimé les moments dipolaires respectifs des exciplexes n=1, n=2, n=3 à 27, 25 et 15 Debyes.

2°/ Cas de la p.(9-anthryl)-N,N-diméthylaniline

Dans le cas de la p.(9-anthryl)-N,N-diméthylaniline **1** (Figure 2), molécule plane, le transfert de charge interne entre les deux chromophores est assuré par conjugaison entre les deux systèmes π .

Le spectre de fluorescence de **1** présente un effet bathochrome très important avec l'augmentation de la polarité du solvant. Alors que les composés du type (anthracène)-(CH₂)_n-(p.N,N-diméthylaniline) présentent une fluorescence structurée très similaire à celle de l'anthracène (plus, suivant les cas, la fluorescence diffuse de l'exciplexe intramoléculaire), la fluorescence de **1** est beaucoup plus diffuse en solvant non polaire et n'a plus aucune similitude avec celle de l'anthracène en solvant polaire.

Dans le composé **2** (Figure 2), les contraintes stériques créées par les deux groupes méthyles(en ortho et ortho' par rapport au substituant 9-anthryle) imposent à la molécule une torsion entre les deux groupes aromatiques, structure non plane,

défavorable à priori à un transfert de charge intramoléculaire entre les deux chromophores.

Cependant le spectre de fluorescence de **2** présente lui aussi un effet bathochrome semblable au composé **1**, mettant ainsi en évidence le caractère dipolaire marqué de l'état singulet fluorescent²¹.

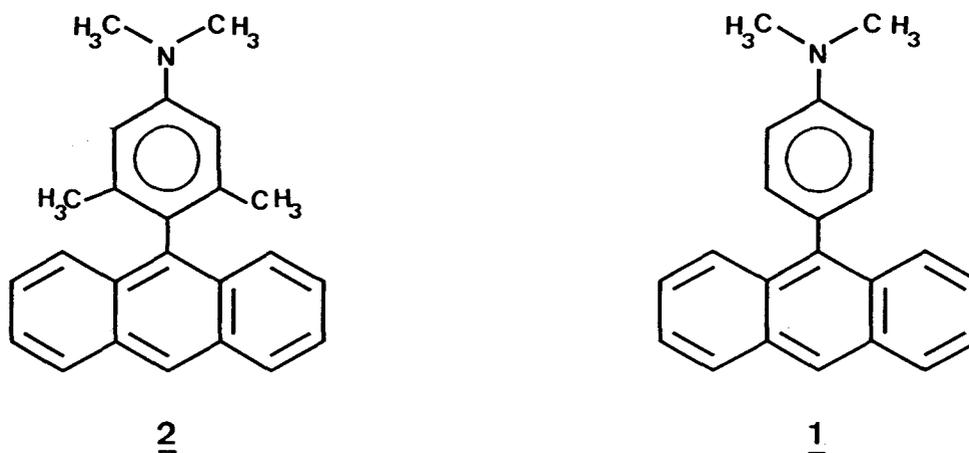


Figure 2 : Structure des composés **1** et **2** .

Le même comportement a été observé en étudiant l'émission des composés où les deux chromophores donneur et accepteur sont liés directement par une liaison σ . Parmi ces composés, la série des dialkylanilines substituées en para par des groupes électroattracteurs (Figure 3) a été largement étudiée²².

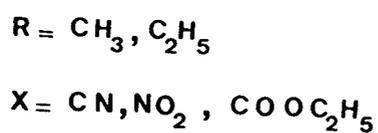
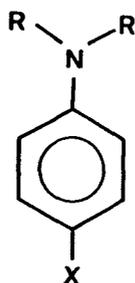


Figure 3

3°/ Etude de l'émission du p.(N,N-diméthylamino)benzonitrile (DMABN)

En milieu fluide et polaire, la fluorescence de DMABN est composée de deux bandes d'émission bien distinctes. La première, structurée, se situe dans les courtes longueurs d'onde, est appelée bande F_b . La deuxième, beaucoup plus large, dont l'énergie diminue quand la polarité du solvant augmente (décalage bathochromique), est appelée bande F_a . La bande F_b n'est que très peu sensible à la polarité du solvant, mais le rapport des intensités des deux bandes F_a et F_b en dépend fortement. En milieu non polaire ou en matrice vitreuse (verre à basse température ou matrice polymérique), la bande F_a disparaît, seule est observée l'émission F_b .

La fluorescence double observée dans le cas du DMABN et ses dérivés a fait l'objet de plusieurs hypothèses successives.

En 1972, Khalil et ses collaborateurs²³, en étudiant l'émission du DMABN, trouvent une troisième bande à grandes longueurs d'onde qu'ils attribuent à un dimère formé à l'état fondamental. La fluorescence anormale F_a a été attribuée à un excimère formé par association d'une molécule DMABN excitée et une deuxième dans son état fondamental (DMABN*.....DMABN₀).

Bien que les deux dimères (excité et fondamental) existent pour le DMABN et des composés analogues à fortes concentrations ($C > 10^{-4}$ M)²⁴ ou à des concentrations plus faibles mais à basse température²⁵, Mataga²⁶ montre qu'ils ne sont pas à l'origine de l'émission F_a . Le rapport des intensités (F_a/F_b) pour des échantillons de DMABN rigoureusement purifiés reste invariant dans une gamme de concentration large. Logiquement, l'augmentation de concentration favorisant la formation d'excimère devrait s'accompagner d'une augmentation de l'intensité de la bande F_a . De plus de tels échantillons ne présentent plus la troisième émission décrite par Khalil, cette dernière étant due à une impureté.

Kosower²⁷, en étudiant les effets de solvants deutérés sur le rapport F_a/F_b dans l'eau et les alcools, suggère que la fluorescence F_a est due à la relaxation des espèces protonées dans leur état excité. Cependant, cette hypothèse ne peut expliquer la présence d'une émission F_a dans des solvants aprotiques rigoureusement séchés²⁸⁻²⁹, dans les hydrocarbures et en phase gaz.

Chandross³⁰ et plus tard Visser et Varma³¹⁻³³ ont observé que la fluorescence F_b de DMABN est fortement inhibée quand la quantité de solvant polaire d'un mélange solvant polaire/solvant apolaire augmente. A partir de la relation linéaire entre F_a/F_b et la concentration en solvant polaire, la formation spécifique d'un exciplexe 1:1 entre une molécule excitée de DMABN et une molécule de

solvant polaire a été suggérée. Ce type d'interaction spécifique peut s'admettre pour des solvants tels que les alcools^{34,35} mais il est peu probable qu'elle soit à l'origine de l'émission F_a , toujours pour les mêmes raisons citées plus haut : fluorescence double en phase gazeuse et en milieu polaire.

La dernière hypothèse propose l'existence d'un état à transfert de charge interne s'accompagnant d'une torsion de la molécule (Etat T.C.I.T. : état à Transfert de Charge Interne par Torsion) obtenu par relaxation de l'état excité Franck-Condom.

4°/ Etat T.C.I.T.

4-1 Sa formation

L'hypothèse formulée par Grabowski³⁶ pour expliquer la fluorescence anormale F_a du DMABN, est la suivante : cette émission est due à un transfert de charge intramoléculaire s'accompagnant d'une perte de symétrie par torsion de la liaison carbone-azote entre le cycle benzénique et le groupement diméthylamino. La fluorescence double de DMABN est donc due à la relaxation radiative de deux états excités distincts. La bande F_b correspond à la désactivation radiative d'un état localement excité (état Franck-Condom), $^1L.E.*$, ayant la même géométrie que celle de la molécule dans son état fondamental (le doublet libre de l'azote étant orthogonal au plan du cycle benzénique). La deuxième bande F_a correspond à la désactivation radiative d'un état excité relaxé $^1T.C.I.T.*$ (Etat à transfert de charge intramoléculaire par torsion), possédant un caractère de transfert de charge interne important et ayant subi une modification de géométrie (torsion de la liaison cycle benzénique-groupe diméthylamino, amenant le doublet libre de l'azote dans le plan du cycle).

L'état $^1T.C.I.T.*$ est peuplé par relaxation de l'état localement excité $^1L.E.*$. Le rapport des deux bandes d'émission dépend de l'efficacité de la relaxation de $^1L.E.*$ vers l'état tordu $^1T.C.I.T.*$. Ce dernier étant stabilisé par le solvant, ce qui explique la forte dépendance du rapport des intensités (F_a/F_b) avec la polarité du milieu.

L'introduction de contraintes géométriques au niveau de la liaison cycle-groupe amino peut empêcher la relaxation vers $^1T.C.I.T.*$ ou au contraire conduire à un état excité bloqué suivant une géométrie T.C.I.T. et ayant les caractéristiques spectrales de cet état. Ainsi, les deux composés (A) et (B) (Figure 4) pour lesquels

le doublet libre de l'azote se trouve bloqué dans le plan du cycle ne possèdent qu'une fluorescence se situant dans la zone spectrale de la bande F_a de DMABN. Par contre, l'aniline (C), dont la contrainte géométrique impose au doublet libre de l'azote une direction orthogonale au plan du cycle, ne présente que l'émission F_b et pas de fluorescence F_a .

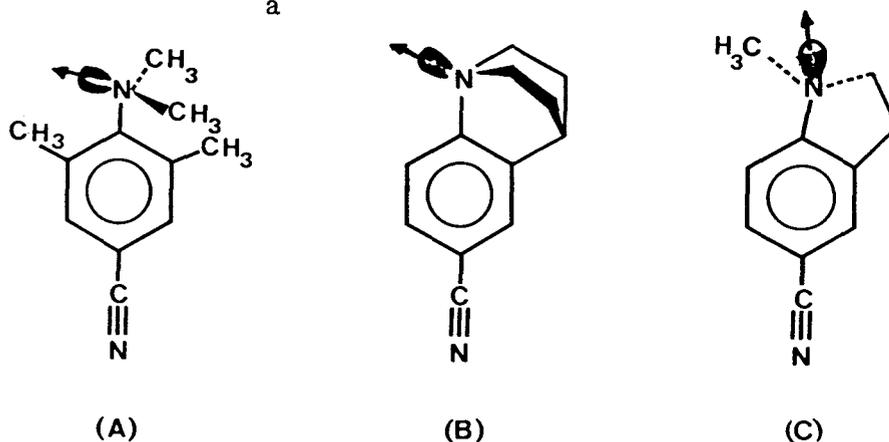


Figure 4 : Anilines présentant des contraintes géométriques au niveau du doublet libre de l'atome d'azote .

La figure 5 schématise la formation de l'état ${}^1\text{T.C.I.T.}^*$ à partir de l'état ${}^1\text{L.E.}^*$, avec franchissement de la barrière de potentiel E_{tors}^* (énergie d'activation de l'état ${}^1\text{L.E.}^*$).

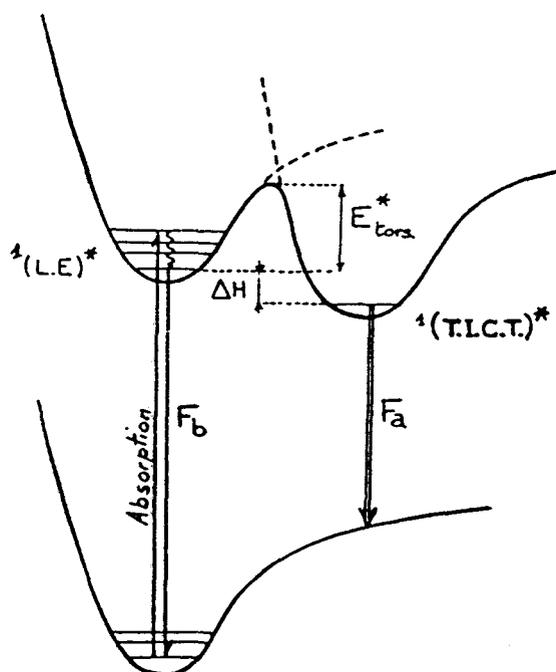


Figure 5 : Mécanisme de la fluorescence double .

Il est possible de gêner la torsion de l'état $^1L.E.*$ autrement que par modification de la molécule initiale, en augmentant la viscosité d'un solvant dans lequel les deux états $^1L.E.*$ et $^1T.C.I.T.*$ coexistent. L'augmentation de la viscosité du milieu, par abaissement de la température, augmente la barrière de potentiel E^*_{tors} et défavorise la relaxation de $^1L.E.*$ vers l'état $^1T.C.I.T.*$ faisant évoluer progressivement le spectre d'une fluorescence double vers une fluorescence simple du type F_b .

4-2 Exemples de molécules présentant une fluorescence double.

Le concept d'état T.C.I.T. a été largement utilisé pour expliquer la fluorescence double observée pour certains systèmes bichromophoriques. Parmi les composés bichromophoriques dissymétriques d'un point de vue densité électronique et ayant un caractère (T.C.I.T.), nous citerons le cas du p.(9-anthryl-)-N,N-diméthylaniline, composé 1 (Figure 6). Sa structure lui confère deux degrés de liberté, la rotation pouvant se faire soit au niveau du groupe diméthylamino soit au niveau du groupe diméthylanilino. Grabowski²¹, en comparant l'émission de 1 et celle du composé 2 qui ne possède qu'un degré de liberté (à savoir tout le groupe diméthylanilino, l'azote étant bloqué), a montré que la relaxation de $^1L.E.*$ vers l'état $^1(T.C.I.T.)*$ se fait par rotation de la totalité du groupe diméthylanilino. En effet, les composés 1 et 2 présentent tous les deux la même fluorescence basse énergie F_a en solvant polaire.

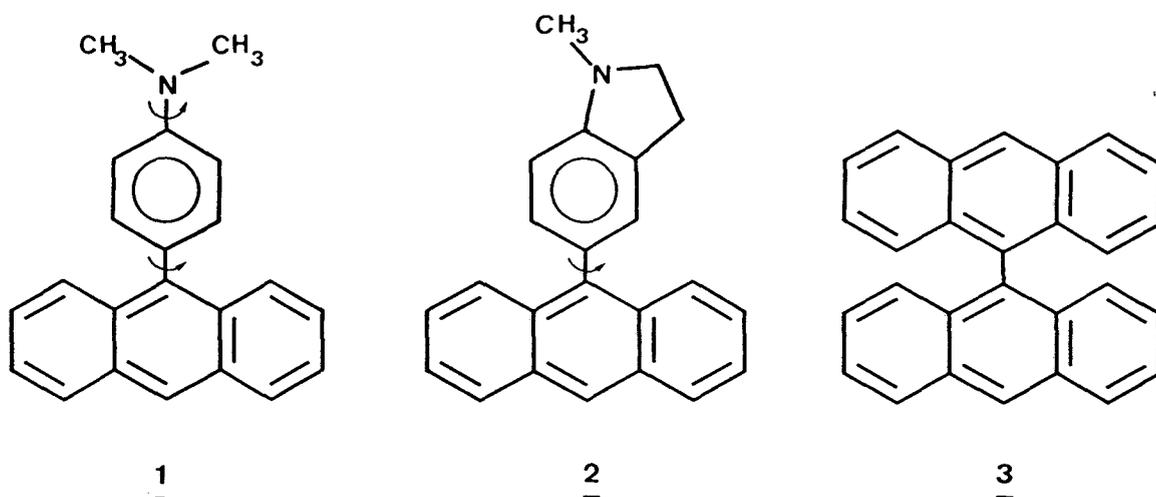


Figure 6 : Structure des composés 1, 2 et 3.

Le transfert de charge interne n'est pas seulement limité aux composés bichromophoriques dissymétriques. Le bianthryle 9,9' (composé 3, figure 6) est l'un des composés symétriques dont l'état singulet fluorescent présente ce caractère³⁷⁻³⁹.

Le spectre de fluorescence de 3 dans un solvant polaire subit un décalage bathochromique et peut être considéré comme la superposition de deux bandes d'émission, une première 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. Le spectre d'absorption, très semblable à celui de l'anthracène, ne se modifie pas en fonction de la polarité du solvant.

Le transfert de charge intramoléculaire de l'état excité du bianthryle 9,9' est mis en évidence par Mataga³⁹, 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 du radical anion et du radical cation de l'anthracène. Dans l'hexane, aucune différence notable n'est trouvée entre le spectre d'absorption $S_1 \rightarrow S_p$ du bianthryle 9,9' et celui de l'anthracène. Ce transfert de charge interne s'accompagne d'une modification de la géométrie de la molécule dont l'angle entre les deux plans anthryles passe de 90° , dans l'état fondamental, à une valeur proche de 0° à l'état excité.

III - EXPLOITATION DES MESURES D'EFFETS BATHOCHROMES

La distribution électronique de molécules électroniquement excitées peut se représenter expérimentalement par la mesure du moment dipolaire μ_e , valeur estimée fréquemment à partir des mesures de déplacements solvatochromiques des spectres d'absorption et/ou de fluorescence⁴⁰⁻⁴¹.

Nous présentons ici deux méthodes d'exploitation des mesures d'effet bathochrome pour déterminer le moment dipolaire d'un état excité singulet ayant un caractère de transfert de charge.

1°/ Théorie de Mc Rae.

D'après la théorie de Mc Rae⁴², les effets de solvants sur les spectres d'absorption peuvent être interprétés à partir d'interactions intermoléculaires du type de dispersion, dipôle-dipôle ou dipôle-dipôle induit et éventuellement d'inter-

actions spécifiques entre solvant et soluté comme les liaisons hydrogène par exemple.

Pour des composés présentant un transfert de charge dont le moment dipolaire à l'état fondamental est connu, l'étude des effets de solvants sur les spectres d'absorption permet, dans le cadre de cette théorie, d'obtenir la variation du moment dipolaire entre les deux états fondamental et excité. On a en effet pour des molécules de géométrie sphérique la relation suivante :

$$\bar{\nu}_{Ab} = (AL_o + B) \left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] + C \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$$

$$C = \frac{2 \mu_g (\mu_g - \mu_e)}{h c a^3}$$

Dans cette relation $\bar{\nu}_{Ab}$ est le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption dans un solvant d'indice de réfraction n , et de constante diélectrique ϵ , a est le rayon de la sphère de solvation, μ_g et μ_e sont les moments dipolaires respectifs de la molécule à l'état fondamental et à l'état excité, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

Pour les solvants non polaires on a $\epsilon \simeq n^2$, donc le deuxième terme de l'équation de Mc Rae peut être négligé. La constante $(AL_o + B)$ est obtenue en correlant pour les solvants non polaires la grandeur $\bar{\nu}_{Ab}$ et le paramètre de solvant $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$.

La constante C est obtenue en étudiant tous les solvants à partir de la relation suivante :

$$\bar{\nu}_{Ab} - (AL_o + B) \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) = f \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

A partir de la valeur de C on peut obtenir la variation du moment dipolaire suite à l'excitation. Ainsi, si le paramètre rayon de solvation (a) et le moment dipolaire permanent μ_g sont connus et que l'excitation ne provoque pas de réorientation du dipôle μ_e par rapport à celle du dipôle μ_g , on a alors :

$$\Delta\mu = C \frac{h.c.a^3}{2\mu_g}$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet la détermination du moment dipolaire μ_e pour des composés non ou très peu fluorescents, uniquement à partir des spectres d'absorption. Toutefois, la précision dans la détermination de μ_e reste discutable, vu l'imprécision de l'estimation du rayon de la cavité de solvation ($a = (3M/4\pi.N.\delta)^{1/3}$, M masse moléculaire du soluté, δ sa densité et N le nombre d'Avogadro). D'autre part, la méthode de Mc Rae est limitée aux molécules ayant une géométrie sphérique.

2°/ Cas de molécules non sphériques. Théorie de Kawski

La valeur du moment dipolaire à l'état excité, μ_e , peut être déterminée à partir des mesures des déplacements des spectres de fluorescence et d'absorption dans différents solvants suivant la théorie établie par Kawski⁴³ utilisée plus tard par Chamma et Viallet⁴⁴. Cette méthode s'applique aux composés fluorescents dont la cavité de solvation est un ellipsoïde. Les équations utilisées sont les suivantes :

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{h.c.a^3} (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2 f(\epsilon, n) + Cte \quad (1)$$

$$\frac{\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F}{2} = - \frac{2}{h.c.a^3} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \left[\frac{f(\epsilon, n)}{2} + f(n) \right] + Cte \quad (2)$$

$$\text{avec } f(\epsilon, n) = \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

$$f(n) = \frac{3n^4 - 1}{2(n^2 + 2)^2}$$

Le rapport des pentes des équations (1) et (2) permet d'éliminer le paramètre a et de déterminer la valeur du moment dipolaire de l'état excité fluorescent si le moment dipolaire de l'état fondamental est connu.

L'application de cette méthode pour déterminer les moments dipolaires μ_e de quelques furanoquinones a donné des résultats satisfaisants⁴⁵, les valeurs de μ_e trouvées sont en bon accord avec celles calculées par calcul théorique H.M.O.

La méthode de Kawski est en principe préférable aux méthodes de solvatochromismes directes car le résultat obtenu est indépendant du rayon de la cavité de solvation paramètre dont la détermination est peu fiable. Son application est cependant limitée aux molécules fluorescentes ayant un rendement quantique d'émission tel que le spectre puisse être enregistré avec suffisamment de précision.

Si les mesures de solvatochromisme permettent une évaluation du moment dipolaire de molécules à l'état excité, il faut remarquer qu'elles restent quand même approximatives. Seules des mesures absolues électrochromiques, permettent d'obtenir des valeurs beaucoup plus fiables. Ces méthodes développées principalement par Liptay⁴⁶ et Czekalla⁴⁷ étudient l'influence d'un champ électrique externe sur les spectres d'absorption et d'émission. Un traitement mathématique complexe des variations d'intensité de ces spectres en fonction de l'amplitude du champ électrique permet la mesure de la variation de moment dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental. De nombreux composés du type benzène paradisubstitués par des groupes donneurs et accepteurs ont été étudiés par cette méthode⁴⁶. Toutefois, la complexité expérimentale de cette technique fait que nombreux sont les auteurs qui continuent l'utilisation des méthodes solvatochromiques.

C - APPLICATION AUX COMPOSES ETUDIES

La série des benzènes paradisubstitués respectivement par un groupement électrodonneur et un deuxième électroaccepteur (D-Ph-A) constitue une classe importante de molécules organiques présentant non seulement des intérêts biologiques mais aussi technologiques.

Nous nous sommes intéressés à l'étude spectroscopique de la série des N,N-dialkylaminobenzylidènes substitués (composés de I à IX du tableau II). Comme pour les N,N-dialkylanilines parasubstituées par un groupement électroattracteur, le transfert de charge est assuré par conjugaison. Dans la série des N,N-dialkylaminobenzylidènes, le fait d'introduire une double liaison entre l'aniline et le groupement électroaccepteur renforce le caractère de ce dernier. Par exemple, la différence de l'affinité électronique entre le benzonitrile et le benzylidènemalonitrile est de plus de 1 eV⁴⁸.

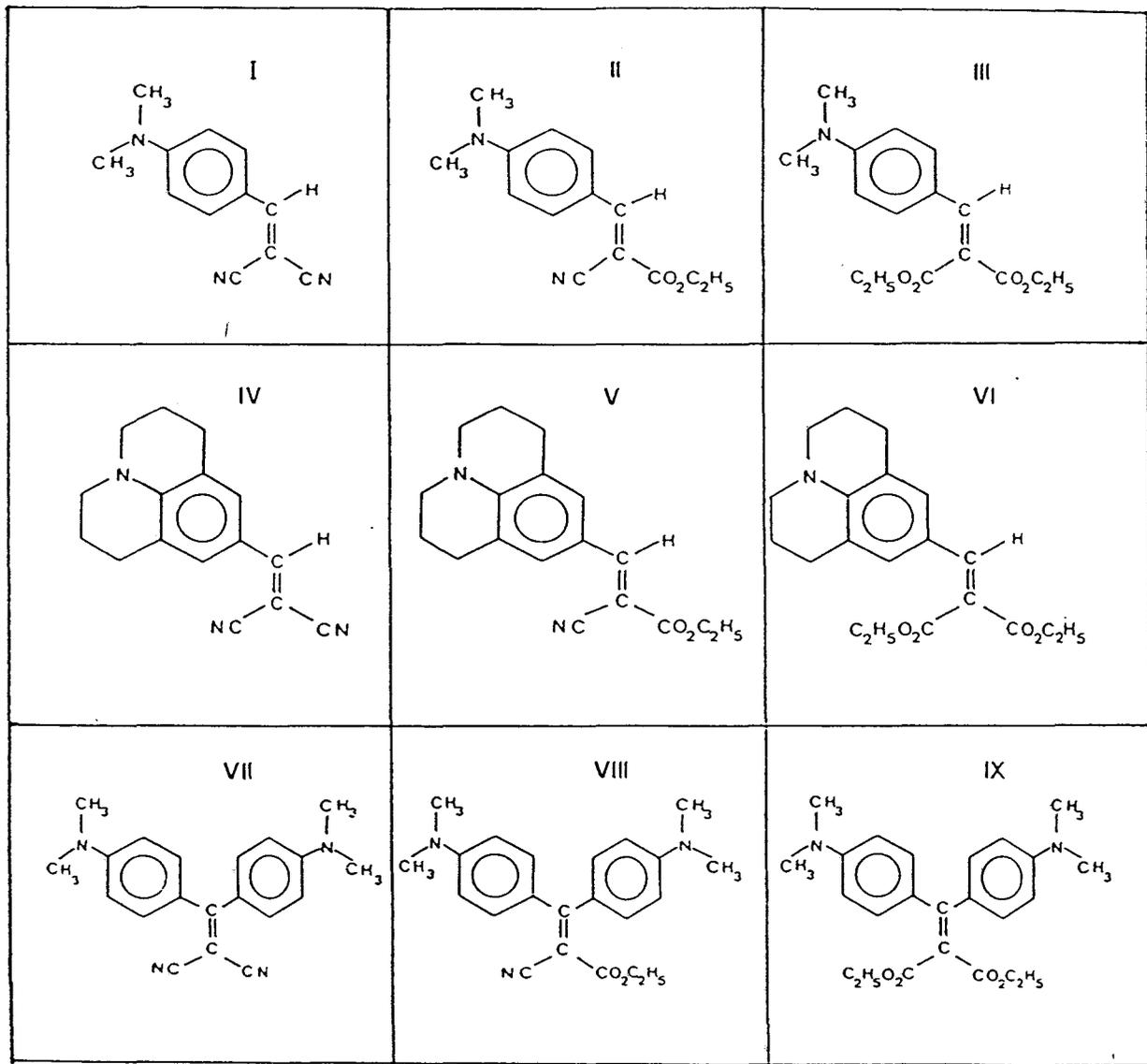


TABLEAU II

1°/ PRESENTATION DES RESULTATS & DISCUSSIONS

1.1 Absorption

Les composés I à IX en solvant polaire présentent une bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ dans le visible, très intense. Le tableau IV rassemble les maxima d'absorption mesurés dans différents solvants dont les caractéristiques sont dans le tableau III.

! N° !	Solvant	! $E_T(30)$ en KJ.mol^{-1} !	! $f_{-\frac{1}{2}f'}$ b) !
! !		! (en Kcal.mol^{-1}) ^{a)} !	! !
! 1 !	n.hexane	! 129,2 (30,9) !	! 0,0917 !
! 2 !	Methylcyclohexane	! 130,5 (31,2) !	! 0,0999 !
! 3 !	Tétrachlorure de carbone	! 135,9 (32,5) !	! 0,1192 !
! 4 !	Triéthylamine	! 139,2 (33,3) !	! 0,1458 !
! 5 !	Toluène	! 141,7 (33,9) !	! 0,1267 !
! 6 !	Benzène	! 144,2 (34,5) !	! 0,1168 !
! 7 !	Ether diéthylique	! 144,6 (34,6) !	! 0,2541 !
! 8 !	Tétrahydrofurane	! 156,3 (37,4) !	! 0,3083 !
! 9 !	Acétate d'éthyle	! 159,3 (38,1) !	! 0,2928 !
! 10 !	Dichlorométhane	! 171,8 (41,1) !	! 0,3199 !
! 11 !	N,N-diméthylformamide	! 183,1 (43,8) !	! 0,3737 !
! 12 !	Acétonitrile	! 192,3 (46,0) !	! 0,3923 !
! 13 !	Méthanol	! 232,0 (55,5) !	! 0,3934 !

a) D'après C. Reichardt, Angew. Chem. Inter. Ed. Engl. 18, (1979), 98

b) $f = (\epsilon - 1/2\epsilon + 1)$ et $f' = (n^2 - 1/2n^2 + 1)$

TABLEAU III : Solvants utilisés et leurs paramètres.

Solvant	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ en cm^{-1}	Série 1			Série 2			Série 3		
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1		24390	24876	28328	23148		26178	25000	25189	28901
2		24213	24631	27933	22936	23256	25974	24752	24783	28653
3		23866	24272	27472	22522	22935	25907	24272	24390	28248
4		24096	24449	27435	22831	23148	26041	24449	25125	28409
5		23474	23923	26954	22173	22522	25316	23529	24154	27548
6		23474	23923	26954	22173	22522	25316	23529	24154	27548
7		23923	24331	27472	22522	23015	25907	24155	25000	28089
8		23470	23981	26881	22124	22573	25510	23474	24272	27548
9		23580	24038	27100	22271	22624	25510	23585	24449	27624
10		23148	23584	26525	21882	22173	24937	23041	23529	26738
11		22935	23364	26385		21978		22523	23474	26738
12		23200	23641	26525	21882	22222	25000	22988	23809	26881
13		23403	23690	26455	21978	22222	24875	24136	23364	26667

TABLEAU IV : Maxima d'absorption des composés I à IX dans différents solvants.

L'énergie de cette bande d'absorption dépend fortement de la polarité du milieu. Son maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde pour une légère augmentation de la polarité du milieu, alors que les deux groupements électrodonneur et électroaccepteur pris séparément absorbent au dessous de 310 nm (32258 cm^{-1}). Donc la bande intense située aux grandes longueurs d'onde correspond bien à la bande d'absorption du complexe de transfert de charge interne résultant de l'interaction entre les deux groupes donneur et accepteur d'électron ; elle est stabilisée par le solvant. L'effet bathochrome observé quand on augmente la polarité du milieu met en évidence le transfert de charge important et par suite le caractère dipolaire marqué de ces composés à l'état fondamental. Ainsi pour les composés N,N-dialkylaminobenzylidenemalonitriles I et IV, les moments dipolaires mesurés à l'état fondamental, μ_g , sont respectivement de l'ordre de 8,7 D et 9,4 D⁴⁹.

Dans les composés de la même série avec le même groupement électrodonneur, le fait de diminuer la force du groupement électroaccepteur se traduit, au niveau du spectre d'absorption, par une augmentation de l'énergie de la bande de transfert de charge interne (T.C.I.) et une chute importante du coefficient d'extinction moléculaire, ϵ . Ainsi, quand on remplace le groupement attracteur malonitrile par le groupe malonate diéthylique dont le caractère accepteur d'électron est plus faible, un effet hypsochrome important est observé (de l'ordre de 3500 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} et 3900 cm^{-1} respectivement pour la série 1,2 et 3) et le coefficient d'extinction moléculaire diminue à peu près de moitié quand on passe de I à III. La substitution d'un groupement cyano par un ester n'affecte que peu la position de la bande T.C.I.

Les propriétés d'absorption et d'émission des benzènes paradisubstitués par un donneur et un accepteur d'électron ont été étudiées par Mc Glynn⁵⁰. Il a été montré que l'énergie (E_{S_1}) de la bande d'absorption grande longueur d'onde des composés D-Ph-A constitue une bonne mesure de la polarité de ces molécules à l'état fondamental comme à l'état excité singulet et triplet. Quand cette énergie $E_{(S_1)}$ augmente, le transfert de charge interne et le caractère dipolaire de la molécule diminuent.

Le maximum d'absorption pour la série des benzylidènemalonitriles paradisubstitués dépend fortement du potentiel d'ionisation du groupement donneur. Pour un bon groupement donneur, le degré de transfert de charge augmente et l'énergie de la bande T.C.I. diminue. Ainsi, Loutfy⁴⁸ a obtenu une corrélation linéaire entre l'énergie de la bande du complexe de transfert de charge interne (E_{CT}) et la différence absolue du potentiel d'oxydation du donneur (D-Ph) et le potentiel de réduction de l'accepteur (Ph-A).

D'autre part, la variation du moment dipolaire de l'état fondamental d'une série de benzylidènemalonitriles avec différents groupements électrodonneurs en para (Cl, Br, H, CH₃, CH₃O, HO, NH₂) a été étudiée^{49,51}. Le moment dipolaire μ_g augmente avec la force du caractère donneur de substituant. Cette augmentation de la polarité de la molécule se traduit par un effet bathochrome de la bande de transfert de charge interne. Ceci est en accord avec les observations de Mc Glynn.

Ces résultats peuvent être transposés aux molécules étudiées; la diminution du caractère électroaccepteur, quand on passe du malonitrile au malonate diéthylique, se traduit par un affaiblissement du transfert de charge intramoléculaire qui explique l'augmentation de l'énergie de la bande (T.C.I.) et la diminution du caractère dipolaire de la molécule. Une estimation des moments dipolaires à l'état fondamental, μ_g , fera l'objet du deuxième paragraphe.

1.2 Fluorescence

Excités dans la bande de transfert de charge, ces composés présentent dans le visible une émission faible et diffuse à température ambiante; le maximum de la bande de fluorescence est sensible à la polarité du solvant. Le rendement quantique de fluorescence est très faible (de l'ordre de 0,002 dans les solvants classiques). Les maxima de fluorescence dans différents solvants sont présentés dans le tableau V. Du fait de la très faible émission, il nous a été difficile de "situer" avec fiabilité les maxima de fluorescence pour les neuf composés, ne sont cités que ceux obtenus avec une précision correcte.

Solvant	$\bar{\nu}_F$ en cm ⁻¹				
	I	II	III	IV	VII
Benzène	21286	22230	23364	20833	-
Tétrahydrofurane	20964	21747	23041	20284	20410
Acétate d'éthyle	21008	21923	23202	20284	20580
Acétonitrile	20450	20951	22272	19920	18869
Méthanol	20704	21363	22831	20202	19898

TABLEAU V : Déplacement du maximum de fluorescence des composés I à IV et VII avec la polarité du solvant.

Comme le spectre d'absorption, le spectre de fluorescence présente une bande d'émission qui se décale vers les grandes longueurs d'onde avec une augmentation de la polarité du milieu. Le caractère de transfert de charge interne de l'état singulet fluorescent se manifeste par un déplacement bathochrome au moins de l'ordre de 1000 cm^{-1} du maximum du spectre d'émission dans l'acétonitrile par rapport à sa position dans le benzène. Cet effet bathochrome observé est beaucoup plus important que celui présenté par le spectre d'absorption (de l'ordre de 300 cm^{-1}).

La variation de l'importance des effets bathochromes à l'état excité singulet et l'état fondamental met en évidence le caractère de transfert de charge intramoléculaire encore plus important dans l'état singulet fluorescent. Les benzyliènes parasubstitués sont plus dipolaires à l'état excité qu'à l'état fondamental. Ainsi pour les composés I et IV les moments dipolaires excités, μ_e , sont estimés respectivement à 24 D et $14,3 \text{ D}^{48}$. L'exploitation des mesures permettra l'évaluation du moment dipolaire à l'état excité (§3).

2°/ ESTIMATION DES MOMENTS DIPOLAIRES A L'ETAT FONDAMENTAL

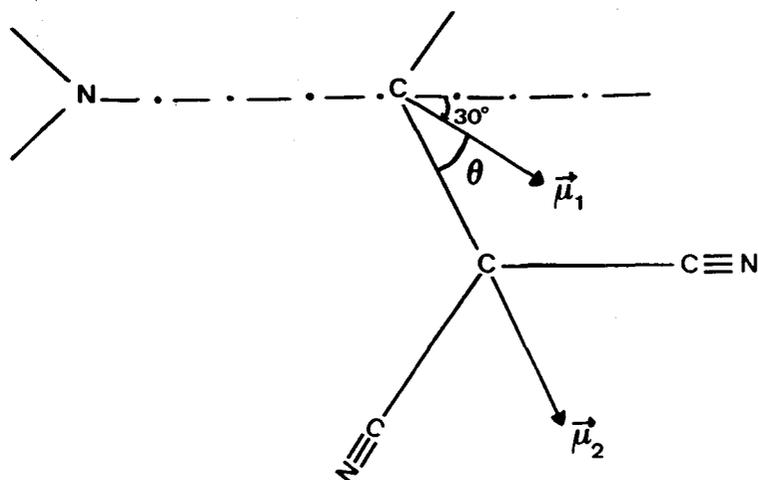
Le moment dipolaire d'une molécule peut être considéré comme la somme vectorielle des moments des groupes constituant cette molécule.

Le modèle de départ utilisé pour les calculs est le N,N-diméthylaminobenzylidènemalonitrile (I) dont le moment dipolaire à l'état fondamental, $\mu_g = 8,7 \text{ D}$, a été déterminé expérimentalement⁴⁹.

On décompose ce moment μ en deux vecteurs composants : μ_1 étant le moment du groupe diméthylanilino et μ_2 celui du groupe dicyanovinyle. Si θ est l'angle entre ces deux composantes, on a alors :

$$\mu = \left(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta \right)^{1/2}$$

On cherche dans un premier temps la valeur de la composante μ_2 dont la direction, pour des raisons de symétrie, doit être celle de l'axe de la liaison éthylénique. La composante μ_1 est assimilée au moment dipolaire de la N,N-diméthylaniline ($1,58 \text{ D}$ en solvant benzénique)⁵² et fait un angle de 30° avec l'axe de symétrie du groupe phényle.



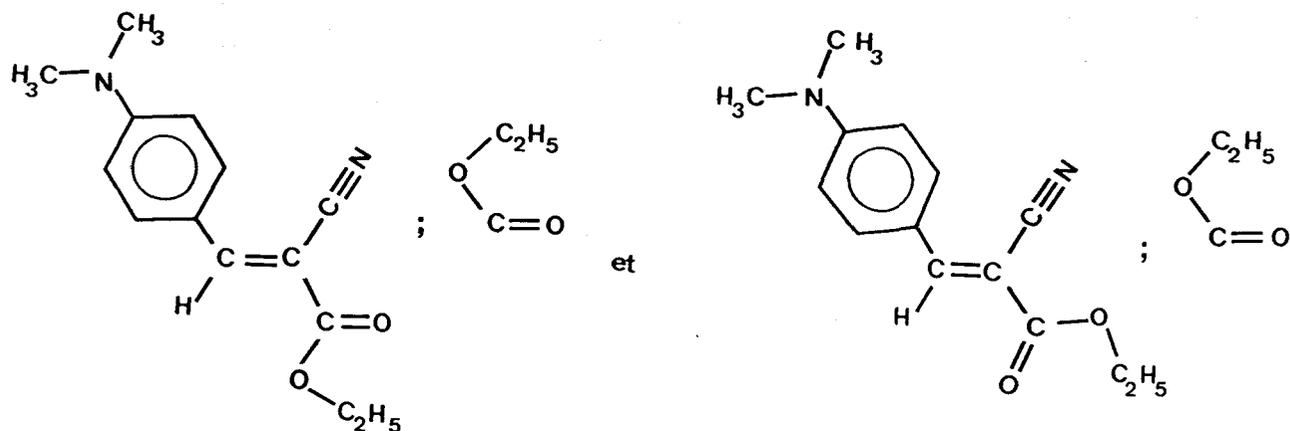
On peut estimer l'angle θ à 30° ce qui, à partir de l'équation précédente conduit à une valeur de $\mu_2 \simeq 7,3$ D.

Si on considère que le dipôle $\mu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{CN}}$ est la somme de deux dipôles colinéaires $\mu_{\text{C}-\text{CN}}$ et $\mu_{\text{C}=\text{C}}$, on peut estimer la valeur de ce dernier par une simple différence : $\mu_{\text{C}=\text{C}} = 7,3 - \mu_{\text{C}-\text{CN}}$

$\vec{\mu}_{\text{C}-\text{CN}}$ est la somme des deux dipôles $\vec{\mu}_{\text{C}-\text{CN}}$. On prend pour valeur de $\mu_{\text{C}-\text{CN}} \simeq 4,05$ D, valeur mesurée dans le cas du benzonitrile⁵². Les deux composantes $\vec{\mu}_{\text{C}-\text{CN}}$ font un angle de 120° d'où la valeur de $\mu_{\text{C}-\text{CN}} \simeq 4,05$ D. Donc la valeur de $\mu_{\text{C}=\text{C}}$ est estimée à $3,25$ D. (Cette valeur sera utilisée pour les autres molécules).

Pour évaluer le moment dipolaire des deux autres groupes attracteurs, on utilise comme valeur pour le groupe CN $4,05$ D avec un angle θ de 180° par rapport à la liaison C-CN et pour le groupe ester $1,9$ D avec un angle de 118° par rapport à la liaison C-ester (valeurs du benzoate d'éthyle)⁵².

Les composés N,N-diméthylaminobenzylidenecyanoacétate d'éthyle et N,N-diméthylaminobenzylidènemalonate diéthylique (II et III) peuvent être présentés par les deux conformations suivantes :



Pour calculer les moments dipolaires de ces deux composés, on prend la moyenne des moments trouvés pour chaque conformation. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	I	II	III	IV	VII	VIII	IX
μ_g en D :	8,7*	7,5	7,1	9,4*	10	10,5	9,6

(*) Moments dipolaires expérimentaux⁴⁹.

3°/ CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES A L'ETAT EXCITE A PARTIR DES MESURES D'EFFET BATHOCHROME

L'étude du déplacement des maxima d'absorption et de fluorescence d'une molécule en fonction de la polarité du solvant utilisé permet de calculer la variation du moment dipolaire de cette molécule lors du passage de l'état fondamental au premier état excité singulet.

Pour déterminer les moments dipolaires μ_e de nos composés, nous avons utilisé deux méthodes d'exploitation des mesures d'effet bathochrome décrites précédemment : méthode de Kawski⁴³ basée sur la mesure des déplacements des bandes d'absorption et de fluorescence et la méthode de Mc Rae⁴² basée uniquement sur le déplacement de la bande d'absorption.

3-1/ Méthode de Kawski

L'application de cette méthode est limitée aux composés fluorescents ayant la forme d'un ellipsoïde. Les équations utilisées sont les suivantes :

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hca^3} (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2 f(\epsilon, n) + \text{constante} \quad (1)$$

$$\frac{\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F}{2} = - \frac{2}{hca^3} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \left[\frac{f(\epsilon, n)}{2} + f(n) \right] + \text{constante} \quad (2)$$

Du fait de la faible émission des N,N-dialkylaminobenzylidènes étudiés, cette méthode n'a été appliquée qu'à quelques composés de la série ; nous avons supposé colinéaires les deux vecteurs moments dipolaires $\vec{\mu}_e$ et $\vec{\mu}_g$. Le rapport des pentes des deux droites d'équation (1) et (2) permet d'éliminer le paramètre a (grand rayon de l'ellipsoïde de solvation) et de déduire le rapport des moments dipolaires (μ_e / μ_g). La valeur du paramètre a peut être estimée ensuite à partir des équations (1) et (2) en utilisant les valeurs trouvées pour μ_e et μ_g .

Les résultats obtenus suivant cette méthode (valeur de μ_e et estimation de a) pour les produits étudiés sont réunis dans le tableau VI. (Les résultats des mesures d'effets bathochromes sont rassemblés dans le tableau VII). La figure 7 présente les corrélations ($\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$) et ($\frac{\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F}{2}$) avec les paramètres de solvant pour les modèles I, II et III.

Composé	(μ_g) en D	(μ_e/μ_g) en D	μ_e en D	$(\Delta\mu=\mu_e-\mu_g)$ en D	a en Å
I	8,7*	2,78	24,0	15,3	9,0*
II	7,5	1,82	13,7	6,2	7,3
III	7,1	1,47	10,4	3,3	5,2
IV	9,4*	1,52	14,3	4,9	6,8*
VII	10,0	2,07	20,7	10,7	7,1

TABLEAU VI : Valeurs des moments dipolaires μ_e et du paramètre "a" trouvés à partir de la méthode de Kawski.

* Réf. 48

Solvant	$\frac{1}{2}f(\epsilon, n) + f(n)$	$f(\epsilon, n)$	$(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) \text{ cm}^{-1}$					$\frac{1}{2}(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) \text{ cm}^{-1}$				
			I	II	III	IV	VII	I	II	III	IV	VII
6. Benzène	0,33	0,006	1688	1690	3590	1389		22630	23077	25159	21527	
8. T.H.F.	0,55	0,54	2506	2230	3842	1938	3060	22217	22864	24961	21253	21940
9. Acétate d'éthyle	0,50	0,49	2572	2114	3898	1819	3000	22294	22281	25151	21401	22080
12. Acétonitrile	0,66	0,86	2750	2690	4253	1962	4110	21825	22297	24398	20901	20925
13. Méthanol	0,56	0,76	2699	2327	3615	1791	4238	22053	22526	24643	21097	22017
14. Glycérol	0,74	0,83	2090	2300	4259	1637	4130	21579	21680	23315	20503	20055

TABLEAU VII : Paramètres intervenant dans les équations de Kawski.

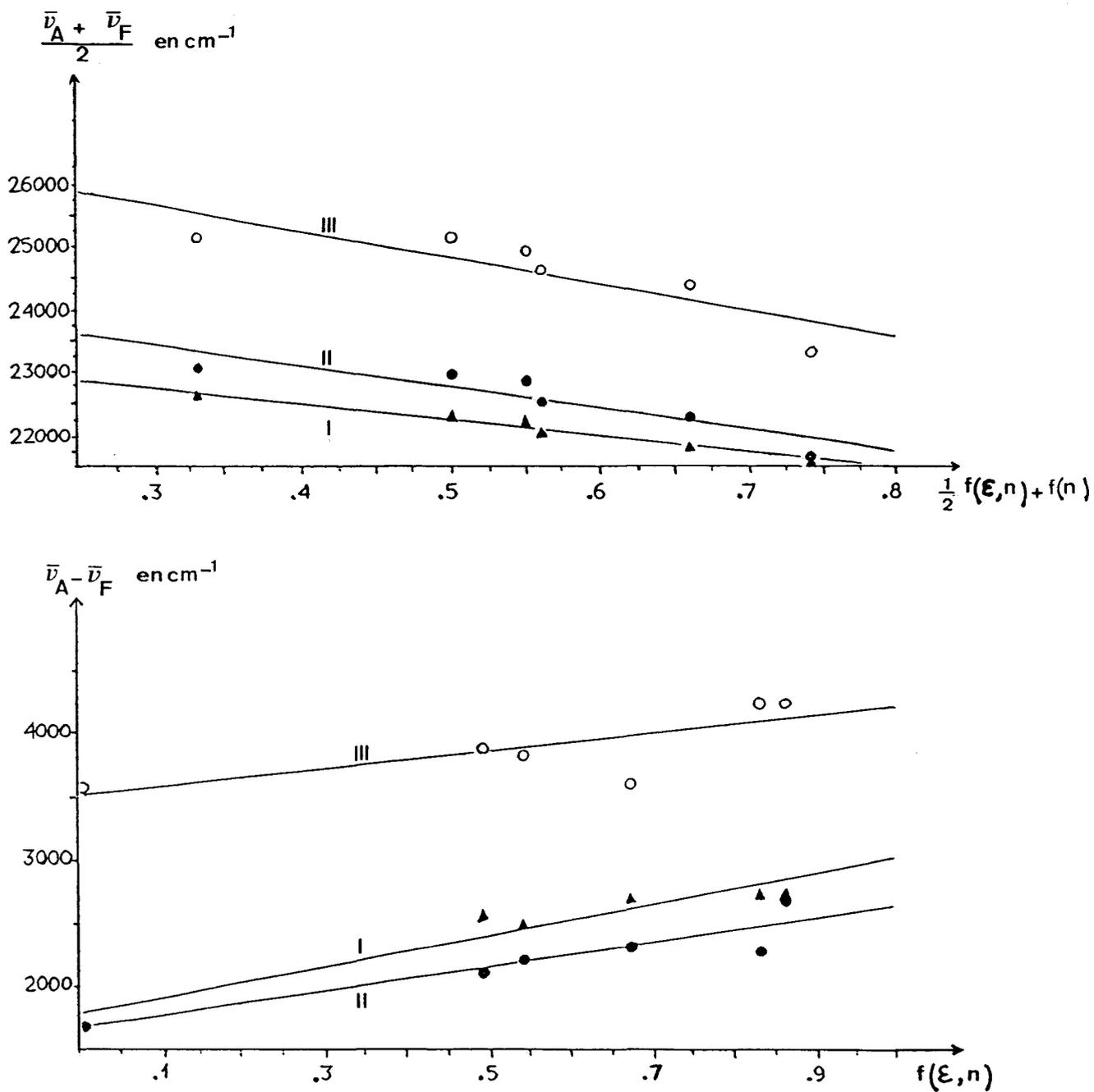


Figure 7 : Corrélations entre le déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission des composés I, II et III avec les paramètres de la polarité de solvant suivant les équations de KAWSKI .

3-2/ Méthode de Mc Rae

A partir de cette méthode, l'étude des effets de solvant sur le seul spectre d'absorption permet de déterminer la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. L'équation utilisée est la suivante :

$$\bar{\nu}_A = (AL_o + B)\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right) + C \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+1}\right)$$

$$\text{avec } C = \frac{2}{hc} \vec{\mu}_g \frac{(\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_e)}{a^3}$$

L'application de cette équation donne la valeur de la constante C pour tous les produits étudiés.

En prenant comme valeur du paramètre a la valeur trouvée à partir de la méthode précédente et en supposant comme précédemment que les deux vecteurs moments dipolaires sont colinéaires, la variation du moment dipolaire par excitation électronique, des composés I à IV et VII, est déduite de la constante C.

Le tableau VIII rassemble les différents résultats et le tableau IX, les paramètres de solvants utilisés pour les corrélations. La figure 8 présente les corrélations $\bar{\nu}_A$ et $(\bar{\nu}_A - (AL_o + B)\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right))$ avec les paramètres de solvants pour le modèle IV. Faute de valeur fiable de a pour les composés V, VI, VIII et IX, le moment μ_e n'a pas été obtenu suivant cette méthode.

Composé	(A ₀ +B)	C	a ₀ en Å	Δμ en D	μ _e en D
I	-22295	-1980	9,0	16,5	25,2
II	-22024	-1921	7,3	9,9	17,4
III	-28796	-2544	5,2	5,0	12,1
IV	-23890	-2258	6,8	7,5	17,0
VII	-34662	-3153	7,1	11,2	21,2

TABLEAU VIII : Différents paramètres de l'équation de Mc RAE et valeurs des moment dipolaires des états excités μ_e.

N°	Solvant	n	ε	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}$
1	n-hexane	1,3749	1,88	0,186	-0,002
2	Méthylcyclohexane	1,4262	2,02	0,204	-0,0026
3	Tétrachlorure de Carbone	1,4576	2,23	0,214	0,018
4	Triéthylamine	1,4010	2,42	0,195	0,078
5	Toluène	1,494	2,37	0,225	0,023
6	Benzène	1,4979	2,83	0,227	0,006
7	Ether éthylique	1,3508	4,42	0,177	0,317
8	Tétrahydrofurane	1,4044	7,39	0,197	0,436
9	Acétate d'éthyle	1,3698	6,02	0,184	0,400
10	Dichlorométhane	1,4237	8,90	0,203	0,470
11	N,N-Diméthylformamide	1,4270	37,60	0,204	0,667
12	Acétonitrile	1,3416	36,10	0,174	0,711
13	Méthanol	1,3266	32,63	0,168	0,711

TABLEAU IX : Solvants utilisés et leurs paramètres.

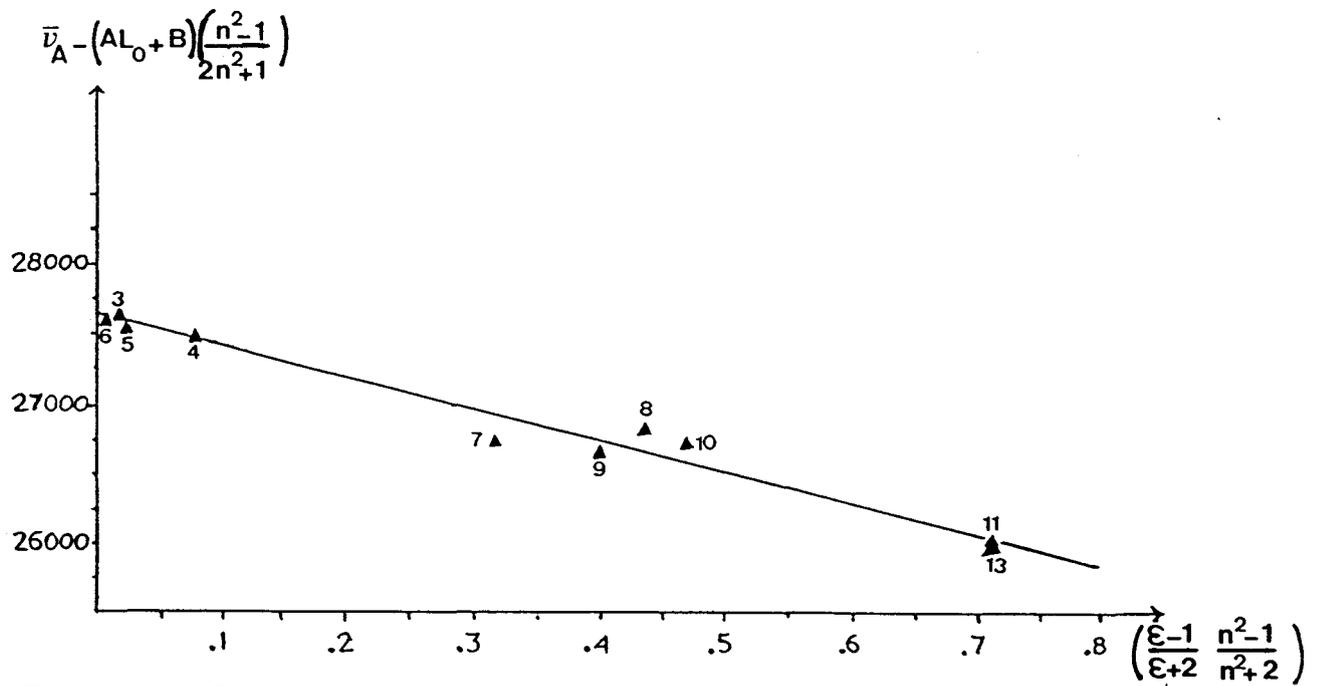
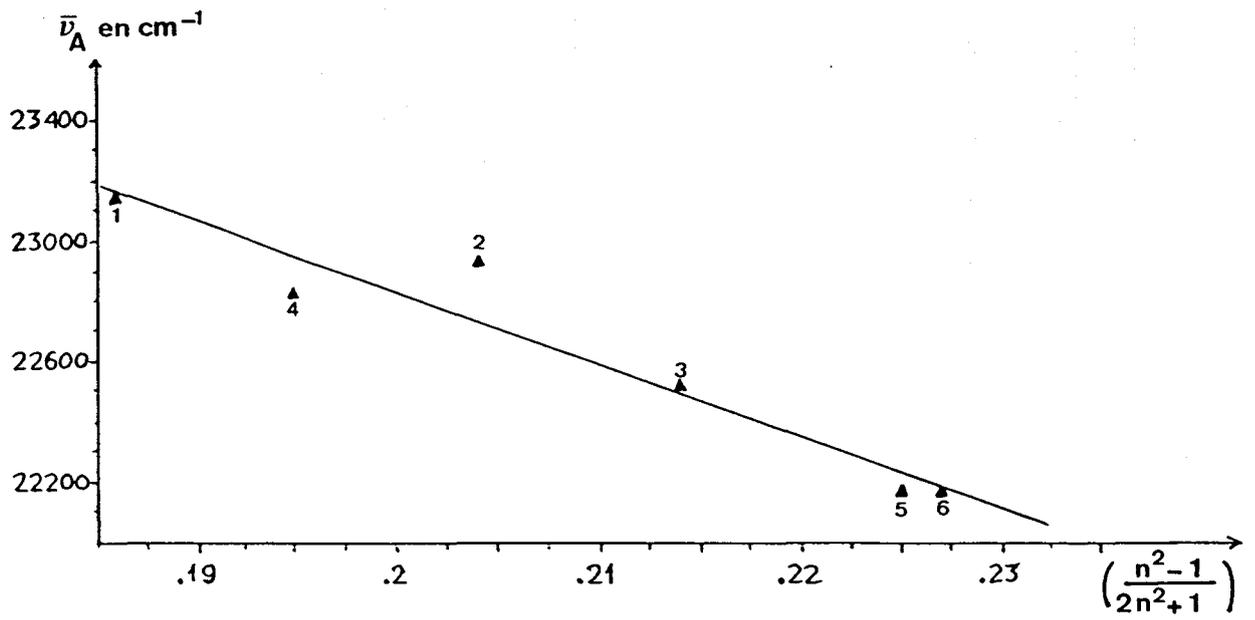


Figure 8 : Corrélations entre le déplacement bathochrome de l'absorption de IV avec les paramètres de la polarité du solvant suivant l'équation de McRAE .

Si on compare les résultats obtenus avec les deux méthodes, récapitulés dans le tableau X, on constate que pour un même composé les deux valeurs de μ_e sont cohérentes. Certes, la procédure utilisée fait que les deux méthodes ne sont pas totalement indépendantes car la première nous permet l'évaluation d'un paramètre a , en principe relié à un ellipsoïde, qui nous sert dans la deuxième équation plus spécifique de molécules sphériques. Faut-il y voir dans un cas comme dans l'autre une représentation trop simpliste de ce qui doit être la réelle cage de solvant, vraisemblablement de géométrie plus complexe ? Il est aussi intéressant de constater qu'apparemment ce paramètre a n'est pas en relation directe avec une grandeur moléculaire. Par exemple, si on compare I et IV, la valeur de a est plus importante pour I que pour IV, ce qui est incompatible avec les volumes respectifs des deux molécules, le groupe julolidino étant plus gros que le groupe diméthylanilino. De même, le composé VII à cause des deux groupes diméthylanilino est plus volumineux que le composé I et là aussi, la valeur de a est de nouveau plus faible. Par contre, l'examen des résultats montre une assez bonne corrélation entre ce paramètre a et le moment dipolaire de l'état excité μ_e pour les cinq composés étudiés. On peut imaginer que a traduise en fait la séparation de charge suite au transfert de charge intramoléculaire pris en "relais" par les molécules de solvant orientées à chaque extrémité du dipôle moléculaire. Les molécules de solvant en stabilisant le dipôle, en augmenteraient artificiellement la distance de transfert de charge. Ces considérations nous ont incités à la prudence quant à une éventuelle utilisation d'un paramètre a extrapolé de grandeur moléculaire pour les modèles V, VI, VIII et IX afin d'en déterminer une valeur μ_e dont la signification eut pu être douteuse.

Composé	a en Å	μ_g en D	$\Delta\mu$ en D		μ_e en D	
			(A)	(B)	(A)	(B)
I	9,0	8,7	15,3	16,5	24,0	25,2
II	7,3	7,5	6,2	9,9	13,7	17,4
III	5,2	7,1	3,3	5,0	10,4	12,1
IV	6,8	9,4	4,9	7,5	14,3	17,0
VII	7,1	10,0	10,7	11,2	20,7	21,2

TABLEAU X : Récapitulatif des moments dipolaires à l'état excité (μ_e) estimés suivant les méthodes de Kowski (A) et de Mc Rae (B).

D - CONCLUSION

Les composés préparés possèdent tous un caractère dipolaire du fait de leur structure comportant un groupe donneur d'électron et un autre accepteur. Pour un même groupe donneur, le moment dipolaire permanent de la molécule dépend du caractère du groupe accepteur. Ainsi le remplacement des fonctions cyano du groupe dicyanovinyle par une fonction ester, puis par deux fonctions ester, se traduit par une faible diminution de ce moment dipolaire et par un décalage bathochromique du spectre d'absorption plus limité pour une variation identique de la polarité du milieu.

En milieu fluide, ces composés possèdent une fluorescence faible, diffuse se présentant sous la forme d'une bande large, très sensible à la polarité du solvant. Dans tous les cas, le solvatochromisme de cette fluorescence met en évidence de façon certaine, une augmentation non négligeable du moment dipolaire de l'état excité vis-à-vis de celui de l'état fondamental. La nature du groupe accepteur modifie de manière plus importante le moment dipolaire de l'état excité, celui-ci étant d'autant plus important que le caractère accepteur l'est. Les mesures de solvatochromisme de la fluorescence permettent l'évaluation de ce moment dipolaire à partir d'équations couramment utilisées.

Si l'influence du caractère du groupe accepteur sur la valeur du moment dipolaire de l'état excité s'interprète de manière simple, il n'en est pas de même pour l'influence du groupe donneur pour un même groupe accepteur. Ainsi, si on compare les composés I et IV, pour lesquels le groupe accepteur est identique (dicyanovinyle), on constate que le groupe julolidino est plus donneur d'électron que le groupe diméthylanilino ainsi que le confirment les moments dipolaires permanents respectifs ou les potentiels d'oxydation respectifs des deux composés⁴⁹.

Pourtant, au niveau des moments dipolaires respectifs des états excités l'ordre est inversé. Une anomalie analogue est aussi constatée pour le composé VII pour lequel les deux groupes diméthylanilino, suite à excitation, n'amplifient pas autant que prévu le moment dipolaire permanent.

L'utilisation du concept d'état T.C.I.T. pour expliquer ces faits peut être tentante. On peut imaginer que la fluorescence est due à un état à transfert de charge s'accompagnant d'une torsion ainsi que cela est proposé par Loufy pour les composés I et IV ; dans le cas de I, la torsion autour de la liaison C-N serait à l'origine du fort transfert de charge alors que le blocage de cette même liaison au niveau du composé IV expliquerait la variation limitée du moment dipolaire à l'état excité. Une telle hypothèse reste cependant peu convaincante pour le

composé VII. En effet, pour ce composé, aucune restriction n'existe au niveau de la torsion des liaisons C-N des deux groupes anilino pourtant, alors que le moment dipolaire permanent est plus élevé que celui de I, l'état excité a un moment dipolaire plus faible que celui de I.

Il est cependant possible que l'hypothèse reste valable mais en réexaminant une autre possibilité de rotation moléculaire non plus au niveau de la liaison C-N mais au niveau de la liaison cycle aromatique - carbone de la double liaison. Le chapitre suivant essaiera d'apporter une réponse.

Si les composés étudiés se présentent à l'état excité comme des états T.C.I.T., les spectres de fluorescence ne présentent pas l'habituelle fluorescence double de composés possédant de tels états. Il est possible que le moment dipolaire permanent important de ces molécules soit à l'origine d'une relaxation très rapide de l'état excité Franck-Condon vers l'état excité tordu telle que l'émission de cet état Franck-Condon soit un phénomène pratiquement inexistant, et que la fluorescence observée soit du type F_A , pour reprendre la nomenclature des fluorescences doubles. Mais il est aussi possible qu'à cause de la structure électronique de l'état fondamental, les énergies de l'état excité Franck-Condon et de l'état excité tordu soient relativement proches et que les deux fluorescences ne puissent être séparées. Dans les deux cas, la torsion de l'état excité s'accompagne obligatoirement du franchissement d'une barrière de potentiel et une étude de l'influence de la température sur l'émission dans un solvant adapté, devrait apporter des éléments de réponse. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--oooOooo--

- (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, Weinheim - 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. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN et F. BOHLMANN, Justus Liebigs Ann. Chem. 661, (1963), 1 ; K. DIMROTH et C. REICHARDT, *ibid.* 727, (1969), 93 ; *ibid.* 752, (1971), 64.
- (5) H. LANGHALS, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, (1982), 724.
- (6) J.B. BIRKS, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience - John Wiley & Sons Ltd - London, New York, Sydney, Toronto (1969).
- (7) R. FOSTER, Organic Charge-Transfer Complexes, 15, (1969), Academic Press - London New York.
- (8) J.P. CANSELIER et S. DOMENECH, Cand. J. Chem. 60, (1982), 862.
- (9) A. NAKAJIMA, Bull. Chem. Soc. Japan 42, (1969), 3409.
- (10) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, (1969), 839.
- (11) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, (1968), 257.
- (12) "The Exciplexe" 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.

- (13) 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.
- (14) H. BEENS, H. KNIBBE et A. WELLER, *J. Chem. Phys.* 47, (1967), 1183.
- (15) L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, (1936), 1486.
- (16) N. MATAGA, Y. KAIFU et M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28, (1955), 690 et 29, (1956), 465.
- (17) N. MATAGA, T. OKADA et N. YAMAMOTO, *Chem. Phys. Letters*, 1, (1967), 119.
- (18) F. HIRAYAMA, *J. Chem. Phys.* 42, (1965), 3163.
- (19) E.A. CHANDROSS et H.T. THOMAS, *Chem. Phys. Letters* 9, (1971), 393.
- (20) T. OKADA, T. FUJITA, M. KUBOTA, S. MASAKI et N. MATAGA, *Chem. Phys. Letters*. 14, (1972), 563.
- (21) A. SIEMIARCZUK, Z.R. GRABOWSKI et A. KROWCZYNSKI, *Chem. Phys. Letters*. 51, (1977), 315.
- (22) W. RETTIG, G. WERMUTH et E. LIPPERT, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, (1979), 692.
- (23) O.S. KHALIL, R.H. HOFELDT et S.P. Mc GLYNN, *Chem. Phys. Letters*. 17, (1972), 479.
- (24) S. DAHME, W. FREYER, K. TEUCHNER, J. DOBKOWSKI et Z.R. GRABOWSKI, *J. Lumin.* 22, (1980), 37 ; J. DOBKOWSKI, E. KIRKORKA-MINSKA, J. KOPUT et A. SIEMIARCZUK, *J. Lumin.* 27, (1982), 339.
- (25) K. ROTKIEWICZ et W. RUBASZEWSKA, *J. Lumin.* 29, (1984), 329.
- (26) N. NAKASHIMA et N. MATAGA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, (1973), 3016.
- (27) E.M. KOSOWER et H. DODIUK, *J. Am. Chem. Soc.* 98, (1976), 924.
- (28) H. BISCHOF, W. BAUMANN, N. DETZER et K. ROTKIEWICZ, *Chem. Phys. Letters*. 116, (1985), 180.
- (29) W. BAUMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, (1976), 231.
- (30) E.A. CHANDROSS dans "The Exciplex", M. GORDON et W.R. WARE, Edit., Academic Press, New York, 1975, page 187.
- (31) R.J. VISSER et C.A.G.O. VARMA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 76, (1980), 453 ; R.J. VISSER, P.C.M. WEISEMBORN et C.A.G.O. VARMA, *Chem. Phys. Letters*. 113, (1985), 330.
- (32) R.J. VISSER, P.C.M. WEISEMBORN, C.A.G.O. VARMA, M.P. de HAAS et J.M. WARMAN, *Chem. Phys. Letters*. 104, (1984), 38.
- (33) R.J. VISSER, C.A.G.O. VARMA, J. KONIJENBERG et P. BERGWERF, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 79, (1983), 347.

- (34) C. CAZEAU-DUBROCA, A. PEIRIGUA, S. AIT-LYAZIDI et G. NOUCHI, Chem. Phys. Letters. 98, (1983), 511 ; C. CAZEAU-DUBROCA, A. PEIRIGUA, S. AIT-LYAZIDI, G. NOUCHI, Ph. CAZEAU et R. LAPOUYADE, Chem. Phys. Letters. 124, (1986), 110.
- (35) Y. WANG, M. Mc AULIFFE, F. NOVAK et K.B. EISENTHAL, J. Phys. Chem. 85, (1981), 3736 ; Y. WANG et K.B. EISENTHAL, J. Chem. Phys. 77, (1982), 6076.
- (36) K. ROTKIEWICZ, K.H. GRELLMANN et Z.R. GRABOWSKI, Chem. Phys. Letters. 19, (1973), 315.
- (37) F. SCHNEIDER et E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, (1968), 1155 ; *ibid.*, 74, (1970), 624.
- (38) E.M. KOSOWER et K. TANIZAWA, Chem. Phys. Letters. 16, (1972), 419.
- (39) N. NAKASHIMA, M. MURAKAWA et N. MATAGA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, (1976), 854.
- (40) P. SUPPAN, J. Chem. Soc. A (1968), 3125.
- (41) E. LIPPERT, Z. Electrochem. 61, (1957), 962.
- (42) E.G. Mc RAE, J. Phys. Chem. 61, (1957), 562.
- (43) A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. 29, (1966), 507.
- (44) A. CHAMMA et P. VIALLET, C.R. Acad. Sci. Ser. C 270, (1970), 1901.
- (45) M.S. WALKER, J.E. KUDER et R.L. MILLER, J. Phys. Chem. 75, (1971), 3257 ; 76, (1972), 2240.
- (46) W. LIPTAY "Dipoles Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States" dans "Excited States" Vol. 1, p.129 édité par E.C. LIM, Academic Press, New York, London (1974).
- (47) a) J. CZEKALLA et G. WICK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 65, (1961), 727.
b) J. CZEKALLA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 64, (1960), 1221.
c) J. CZEKALLA, W. LIPTAY et K.-O. MEYER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, (1963), 465.
- (48) R.O. LOUTFY et K.Y. LAW, J. Phys. Chem. 84, (1980), 2803.
- (49) J.E. KUDER, W. LIMBURG, J.M. POCHAN et D. WYCHICK, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. (1977), 1643.
- (50) T.P. CARSEY, G.L. FINDLEY et S.P. Mc GLYNN, J. Am. Chem. Soc. 101, (1979), 4502 ; 4511.
- (51) H.W. FIELCHENFELD, I.A. GRANAT et E. BERGMANN, Trans. Faraday Soc. 62, (1962), 2084.
- (52) A.J. GORDON et R.A. FORD "The Chemist's Companion", Wiley-Interscience. John Wiley and Sons, London, Sydney, Toronto (1972), page 127.

--0000000--

CHAPITRE III

--0000000--

RELAXATION ROTATIONNELLE DES ETATS EXCITES

A CARACTERE T.C.I.T.

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'augmentation du transfert de charge intramoléculaire suite à l'excitation électronique des N,N-di-alkylaminobenzylidènes parasubstitués par des groupes électroaccepteurs. Si, contrairement aux N,N-dialkylanilines parasubstituées par une fonction cyano, aldéhyde ou ester, il n'est pas observé une fluorescence double issue de deux états excités mais une seule bande d'émission large, diffuse et non structurée, il est indéniable, au vu de certains modèles, qu'un empêchement structural à la libre rotation consitute un paramètre fondamental pour le transfert de charge à l'état excité.

Nous allons maintenant tenter d'élucider ce point, c'est-à-dire de déterminer si la fluorescence observée est générée par un seul ou deux états excités et pourquoi le rendement quantique d'émission est aussi faible. Si nos modèles se comportent, en dépit des apparences, comme les composés présentant une fluorescence double, il doit donc exister une réorientation moléculaire dans l'état excité. Cette torsion se fait avec une certaine vitesse, pendant la durée de vie de l'état excité, et elle nécessite donc le franchissement d'une barrière de potentiel. Une étude du rendement quantique de fluorescence en fonction de la température s'impose donc mais la variation de température provoquant des variations de viscosité du solvant il nous faudra examiner les problèmes de diffusion dans ce solvant.

A/ REORIENTATION ET DIFFUSION

1°/ Modèle Hydrodynamique

Dans un fluide, en raison de l'agitation thermique, les molécules de solvant et de soluté, subissent des mouvements de translation et de rotation (ou réorientation). Pour une température donnée T , dans un solvant de viscosité macroscopique η , une molécule assimilable à une sphère de rayon a se réorientera pendant un temps τ_{or} calculable à partir de la théorie de diffusion de Debye-Stokes-Einstein, suivant la relation (1).

$$\tau_{or} = \frac{4\pi \cdot a^3}{k} \cdot \left(\frac{\eta}{T}\right), \quad k = \text{constante de Boltzmann} \quad (1)$$

A ce temps τ_{or} , correspond une constante de vitesse monomoléculaire $k_{or} = (\tau_{or})^{-1}$. L'ordre de grandeur de τ_{or} pour des solvants usuels va de 10 ps à 10 ns. Ceci donne une idée des difficultés expérimentales pour mesurer ces valeurs et seules des techniques ultrarapides comme la spectroscopie picoseconde peuvent être utilisées pour suivre cette dynamique moléculaire¹. Aussi, utilise-t-on souvent des méthodes indirectes utilisant des solvants très visqueux, comme le glycérol, dans lesquels les réorientations se passent dans une gamme temporelle beaucoup plus longue.

Néanmoins, on constate que mis à part quelques cas bien particuliers, l'accord entre valeur expérimentale et valeur théorique est rarement satisfaisant et que les écarts sont relativement importants. La principale cause d'inadéquation du modèle théorique réside en fait dans la description de la molécule subissant la réorientation. Il est, en effet, très rare, qu'une molécule soit assimilable à une sphère. Certaines molécules ressemblent plus à un ellipsoïde de révolution, plus ou moins aplati. D'autres à cause d'éléments plus ou moins longs ayant une certaine flexibilité, n'ont pas une géométrie simple et constante ; le calcul du volume moléculaire devient alors très complexe et on constate que les réorientations sont en fait beaucoup plus rapides que ne le prévoit la théorie².

Il est de plus illusoire de vouloir considérer la réorientation d'une molécule en faisant abstraction de son environnement immédiat. En effet, lors de sa réorientation, une molécule peut, en absence de frictions avec les molécules de solvant environnantes, tourner de manière tout à fait libre sans perturber la cage de solvant, ou au contraire, entraîner dans son mouvement de rotation cette même cage de solvant. En réalité, la description du phénomène se situe peut être entre ces deux cas extrêmes. La possibilité d'interactions spécifiques soluté-solvant comme l'existence de liaisons hydrogène rend le phénomène encore plus complexe, car il ne faut plus alors considérer la seule molécule de soluté, mais une "super-molécule" constituée du soluté et de sa cage de solvation, solidaires l'un de l'autre. L'estimation du volume du rotor devient alors quasi-impossible.

Différentes améliorations du modèle hydrodynamique ont été tentées afin de prendre en compte la non-sphéricité des molécules ou encore leur flexibilité. En fait, il est possible de représenter au mieux les mesures expérimentales en exprimant le temps de réorientation τ_{or} en fonction du rapport viscosité/tempé-

rature par la relation non linéaire (2) :

$$\tau_{or} = C \cdot (\eta/T)^\alpha \quad (2)$$

Suivant les cas, des valeurs allant de 0,5 à 1 ont été trouvées pour l'exposant α ³.

2°/ Microviscosité

La théorie de Debye-Stokes-Einstein résulte d'une vision macroscopique du solvant considéré comme un continuum de viscosité macroscopique η , au sein duquel sont immergées les molécules de soluté.

La théorie de la microviscosité⁴ envisage le solvant comme un milieu discontinu constitué de molécules de solvant empilées les unes sur les autres et d'interstices entre ces molécules, appelés volumes libres. C'est à l'intérieur de ces volumes libres que viennent se loger les molécules de soluté. La diffusion du soluté se fait alors par migration de trou en trou en déplaçant les molécules de solvant et à l'intérieur d'un trou, le soluté se réoriente. Il est bien évident que la diffusion nécessite une énergie plus importante que la réorientation car il est nécessaire en fait pour le soluté de créer un nouveau volume libre. Cette théorie permet d'expliquer l'observation de constantes de vitesse de réorientation plus grandes que la constante de vitesse de diffusion contrôlée. La vitesse de réorientation d'une molécule de soluté dépend donc de la relativité de son volume par rapport au volume libre. Plus le volume du soluté tend vers le volume libre du solvant, plus la constante de vitesse de réorientation se rapproche de la constante de vitesse correspondant au modèle hydrodynamique.

3°/ Formation d'état excité TCIT et diffusion

Si on considère une molécule D-A constituée de deux moitiés ayant un caractère respectif électrodonneur et électroaccepteur, la formation d'un état excité TCIT par excitation électronique peut se représenter de manière générale en considérant l'intersection de deux hypersurfaces. Celles-ci représentent l'énergie de deux états excités de géométrie différente, en fonction de l'angle entre les deux moitiés de la molécule (Schéma 1).

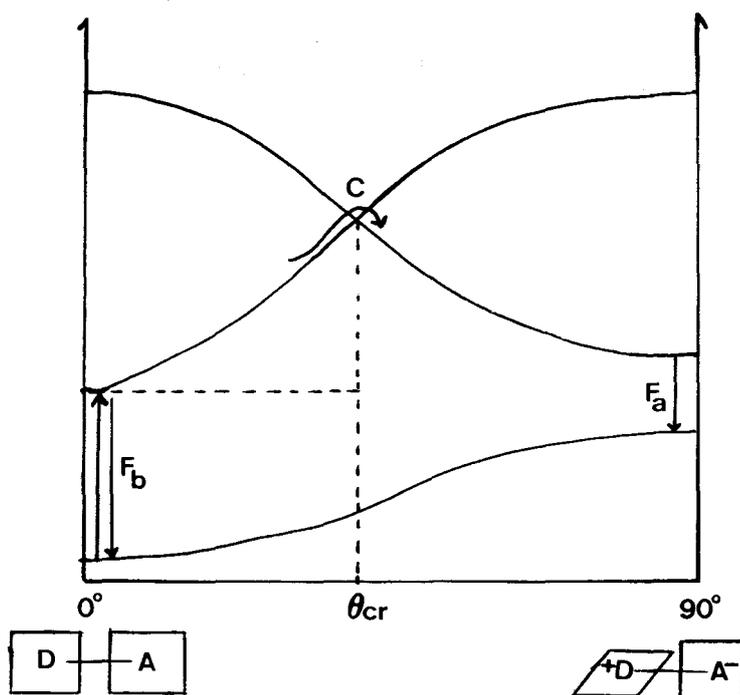


Schéma 1

Par absorption, l'état excité obtenu est du type Franck-Condom, c'est-à-dire qu'il conserve la géométrie de l'état fondamental. Si son énergie n'est pas trop inférieure à l'énergie correspondant au point C, point de croisement des deux hypersurfaces, il peut évoluer par phénomène diffusif jusqu'à ce point C, pour conduire ensuite rapidement à l'état excité de structure TCIT.

Théoriquement, l'évolution diffusive vers C nécessite un temps Δt obtenue suivant la relation $\Delta t = (\Delta\theta)^2/2D$ dans laquelle $(\Delta\theta)^2$ est le carré de la moyenne de la différence angulaire $|\theta_{cr} - \theta_{FC}|$ (ici $\theta_{FC} = 0^\circ$) et D le coefficient de diffusion.

L'évolution de l'état excité Franck-Condom vers l'état TCIT, se fait donc avec franchissement d'une barrière de potentiel dont la hauteur est en fait la somme d'une composante thermique et d'une composante dépendant de la viscosité du solvant⁵. Dans des solvants usuels de très faible viscosité, la contribution de cette dernière composante est de peu d'importance, par contre dans un solvant tel que le glycérol, la viscosité devient un paramètre déterminant.

B/ TRANSITIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES EN SOLVANT VISQUEUX

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les N,N-dialkylaminobenzylidènes présentent une fluorescence constituée d'une seule bande large, diffuse dont l'énergie est fortement dépendante de la polarité du solvant. Dans les solvants usuels de faible viscosité, le rendement quantique de fluorescence est faible, de l'ordre de 0,1% à 0,5% environ, et semble peu affecté par la polarité du milieu.

Si on compare les composés I, IV et VII qui tous trois possèdent le même groupe électroattracteur, on constate que le composé IV, dont la liaison cycle benzénique/atome d'azote est bloquée, a un rendement d'émission à peu près trois fois supérieur à celui des deux autres. On a vu précédemment que le moment dipolaire à l'état excité de IV était anormalement inférieur à celui de I. La suppression d'un degré de liberté de rotation s'accompagne d'une augmentation de la transition radiative. Il est possible de résumer les différents processus photo-physiques à l'aide du schéma 2.

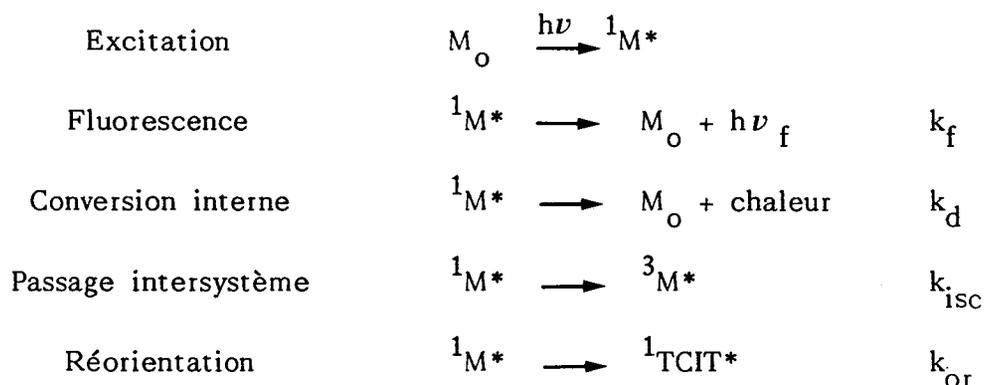


Schéma 2

En matrice vitreuse à 77K, seul VII présente une très faible émission de phosphorescence et pour les trois composés le rendement de fluorescence est proche de 0,9. On peut donc en déduire une valeur très faible, voire nulle pour la constante de vitesse k_{isc} et l'existence d'une transition non radiative par torsion très efficace. Il est cependant vraisemblable, au vu du rendement de fluorescence du composé IV à 77K, que la réorientation autour de la liaison cycle benzénique-atome d'azote ne soit pas la seule à intervenir dans ce processus de réorientation. Afin de mieux comprendre cette étape déterminante, nous avons entrepris l'étude de la fluorescence dans le glycérol en fonction de la température.

1°/ Caractéristiques photophysiques dans le glycérol à température ambiante

A température ambiante, le rendement quantique de fluorescence de tous les composés étudiés est amplifié en moyenne d'un facteur dix par rapport à la valeur estimée dans les solvants usuels. Il est possible d'estimer la durée de vie de fluorescence, τ_F , en multipliant la durée de vie radiative, τ_o , par le rendement quantique de fluorescence. La durée de vie radiative, τ_o , grandeur théorique faisant abstraction des désactivations non radiatives est accessible à partir du spectre d'absorption de chaque composé suivant la relation (3).

$$\tau_o \text{ (s)} = (k_f)^{-1} = \frac{3,47 \cdot 10^8}{\bar{\nu}_{\max}^2} \cdot \left(\int_{\bar{\nu}_{\max} - \Delta\bar{\nu}}^{\bar{\nu}_{\max} + \Delta\bar{\nu}} \epsilon_{\bar{\nu}} \cdot d\bar{\nu} \right)^{-1} \quad (3)$$

$\bar{\nu}_{\max}$ est le nombre d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption de largeur $\Delta\bar{\nu}$ et $\epsilon_{\bar{\nu}}$ le coefficient d'absorption molaire au nombre d'onde correspondant.

Le tableau I récapitule pour chaque composé, la durée de vie radiative τ_o , le rendement quantique de fluorescence et la durée de vie de fluorescence dans le glycérol à 23,7°C.

Tableau I : Caractéristiques des singulets fluorescents des neuf composés étudiés dans le glycérol à 23,7°C.

:	:	:	:	:	:
:	:	$\bar{\nu}_F \cdot \text{cm}^{-1}$	$\tau_o \cdot 10^9 \text{ s}$	$\phi_F \cdot 10^2$	$\tau_F \cdot 10^{12} \text{ s}$
:	:	:	:	:	:
:	I*	20530	3,50	2,1	73
:	II	20534	5,16	5,1	263
:	III	21186	3,20	3,8	121
:	IV	19685	3,68	10,0	370
:	V	20000	3,16	15,0	474
:	VI	19608	2,18	12,5	272
:	VII	17331	3,20	2,5	80
:	VIII	17331	8,77	1,4	121
:	IX	19305	4,95	0,5	27
:	:	:	:	:	:

* I a été pris comme étalon de mesure de ϕ_f

2°/ Influence de la viscosité et de la température sur le rendement quantique d'émission

Une diminution de la température entraîne une augmentation de la viscosité du glycérol, ce qui rend la torsion de la molécule plus difficile et se traduit par une augmentation du rendement quantique de fluorescence. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau II. N'y figurent pas les mesures concernant I et IV, nous avons repris pour ces composés les données de la littérature⁶.

Tableau II : Variation du rendement quantique de fluorescence en fonction de la température dans le glycérol.

		$10^2 \cdot \phi_F$							
		II	III	V	VI	VII	VIII	IX	
278	6374,8	13,96	11,17	42,56	28,50	11,54	5,40	1,83	
283	4022,8	10,53	8,87	33,77	22,49	7,84	3,72	1,28	
288	2514,8	8,25	6,45	26,03	18,04	5,20	2,57	0,93	
293	1539,7	6,17	4,72	19,17	14,85	3,60	1,82	0,67	
296,7	1096,6	5,10	3,80	14,95	12,49	2,50	1,38	0,54	
298	992	4,63	3,55	13,89	12,14	2,15	1,27	0,49	
303	664,8	3,62	2,69	10,48	8,81	1,74	0,91	0,36	
308	502,6	2,88	2,10	7,74	6,80	1,25	0,65	0,22	
313	298,9	2,35	1,65	-	-	0,92	0,49	-	

Il est important de noter que pour tous les composés étudiés, la diminution de température ne s'accompagne ni d'un décalage du maximum d'émission vers les courtes longueurs d'onde, ni d'un élargissement de la bande spectrale.

Si on admet que la réorientation de l'état excité est la principale cause de désactivation non radiative (c'est-à-dire que $K_{or} \gg K_d$ et que $K_{is} \simeq 0$ ce qui expérimentalement est plausible) on a alors τ_{or} , le temps de réorientation suivant la relation (4).

$$\tau_{or} = (k_{or})^{-1} = \tau_o \times (\phi_f / (\phi_o - \phi_f)) \quad (4)$$

ϕ_o étant le rendement de fluorescence en absence de réorientation (accessible par exemple en matrice gelée), et τ_o la durée de vie radiative. Si on considère que $\phi_f \ll \phi_o$ on a alors à peu près une proportionnalité entre τ_{or} et ϕ_f . Compte tenu de la relation (2), on a donc :

$$\phi_f \simeq C' \cdot (\eta/T)^\alpha \quad (5)$$

L'équation (5) permet donc à partir des corrélations entre ϕ_f et le rapport viscosité/température, de déterminer le paramètre α , caractéristique de l'écart du système soluté/solvant avec le modèle hydrodynamique. Le tableau III récapitule les résultats de ces corrélations et la figure 1 représente quelques unes de ces corrélations.

Tableau III : Valeurs de α pour les neufs rotors.

:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
: Composé	: I	: II	: III	: IV	: V	: VI	: VII	: VIII	: IX	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	α	: 0,64*	: 0,57	: 0,62	: 0,71*	: 0,63	: 0,51	: 0,79	: 0,72	: 0,67
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

* Recalculés à partir des valeurs de la littérature⁶.

Une première analyse des résultats permet de constater d'une part que pour un même groupe électroaccepteur, la valeur de α augmente avec le volume du groupe électrodonneur et d'autre part que pour un même groupe électrodonneur, elle diminue en même temps que le caractère accepteur de l'autre moitié de la molécule (le composé II n'obéit pas à cette constatation).

Il est possible d'utiliser les valeurs de ϕ_f en fonction de la température de manière classique afin d'évaluer l'énergie d'activation de la transition non radiative de réorientation, suivant la relation d'Arrhenius.

$$k_{or} \sim \phi_f \quad \text{et} \quad k_{or} = A \cdot \exp(-\Delta E / RT) \quad (6)$$

Dans la gamme de température étudiée, la viscosité du glycérol varie également suivant une loi d'Arrhénius.

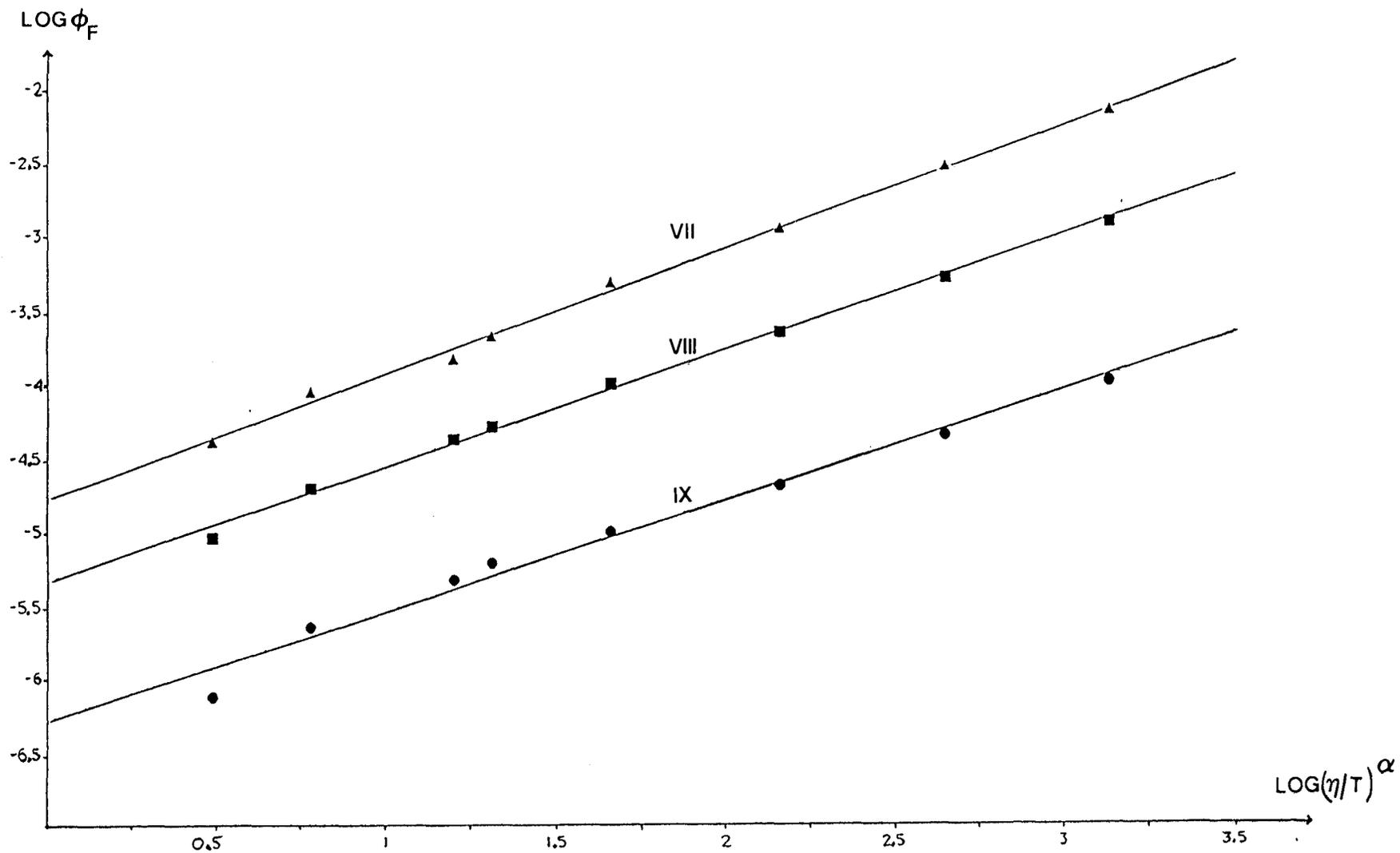


Figure 1 : Variation du rendement quantique de fluorescence des composés VII, VIII et IX dans le glycérol en fonction du rapport de la viscosité sur la température .

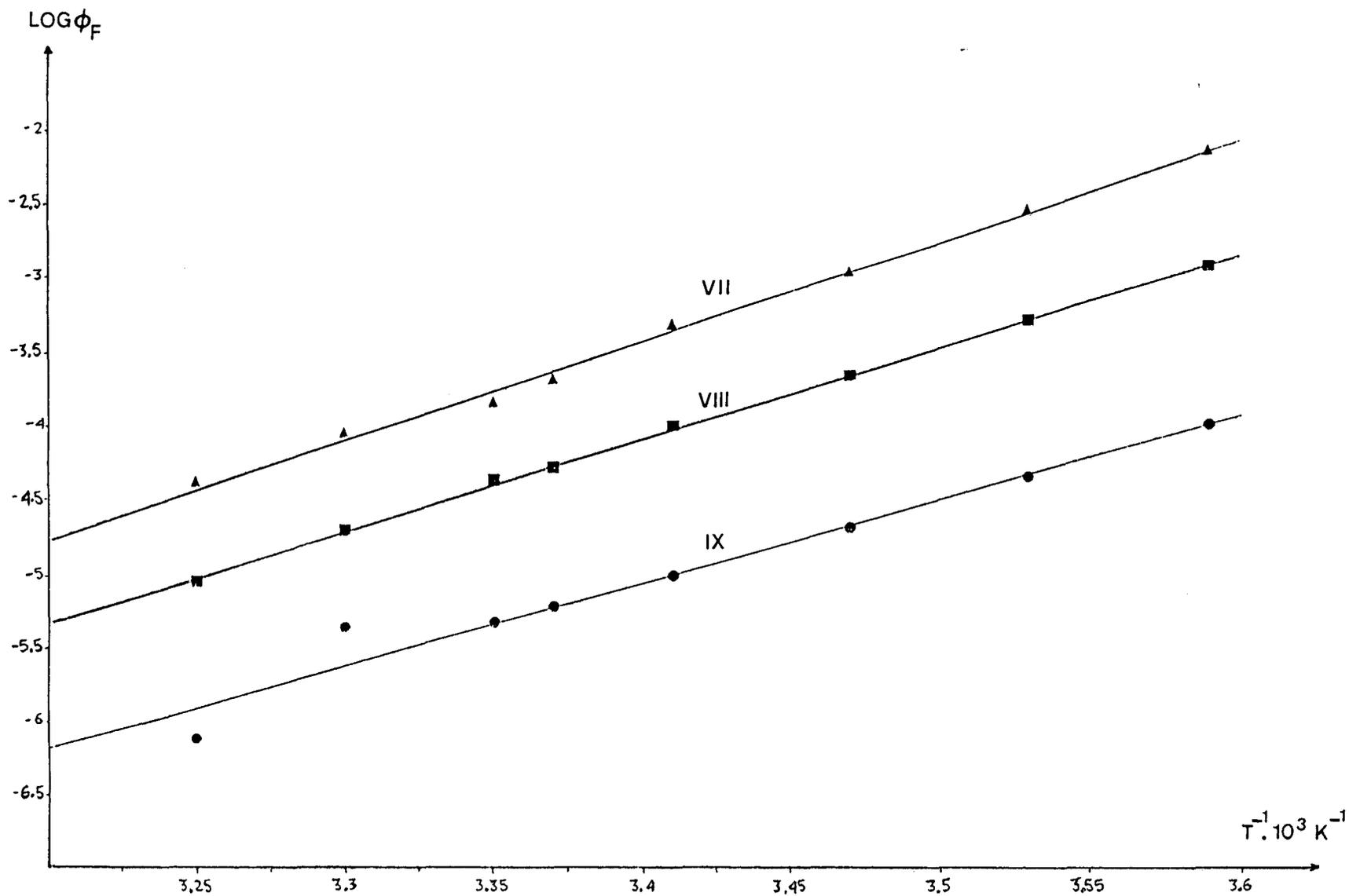


Figure 2: Variation du rendement quantique de fluorescence des composés VII, VIII et IX dans le glycérol en fonction de la température.

$$\eta^{-1} = \eta_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E_\eta/RT) \quad (7)$$

L'énergie d'activation de fluidité ΔE_η du glycérol est estimée à 14,9 kcal.mol⁻¹. Le tableau IV récapitule les valeurs des énergies d'activation de réorientation des différents composés étudiés. On constate qu'elles sont toutes inférieures à l'énergie d'activation de fluidité du glycérol. La figure 2 représente quelques courbes $\text{Log } \phi_f = f(T^{-1})$. Comme pour le coefficient α on constate une dépendance de l'énergie d'activation avec le volume des rotors et le caractère électroaccepteur. Des essais de mise en équation suivant ces deux paramètres ont été entrepris.

Tableau IV : Valeurs de ΔE pour les neufs rotors.

Composé	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
ΔE (Kcal.mol ⁻¹)	9,98	9,00	9,87	10,96	9,87	7,85	12,60	11,70	10,60

3°/ Influence du volume du rotor

Afin de mesurer le rôle du volume du rotor, nous nous sommes intéressés aux composés I, IV et VII qui possèdent tous le même groupe électro-accepteur et nous avons également synthétisé les composés X et XI (figure 3).

L'estimation du volume des groupes électrodonneurs a été faite suivant la méthode de Bondi⁷.

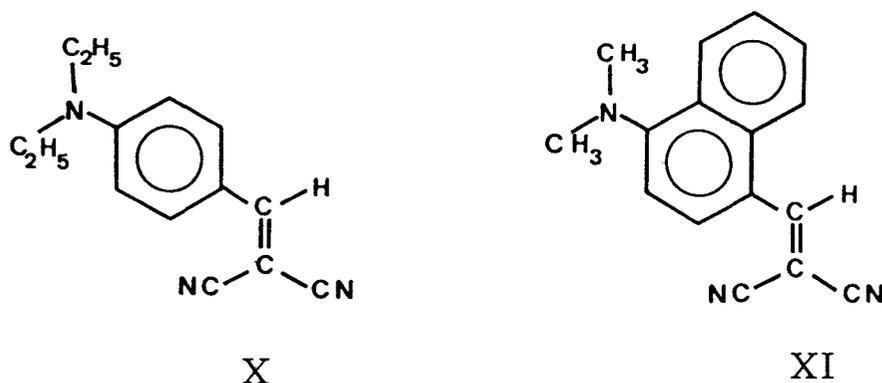


Figure 3

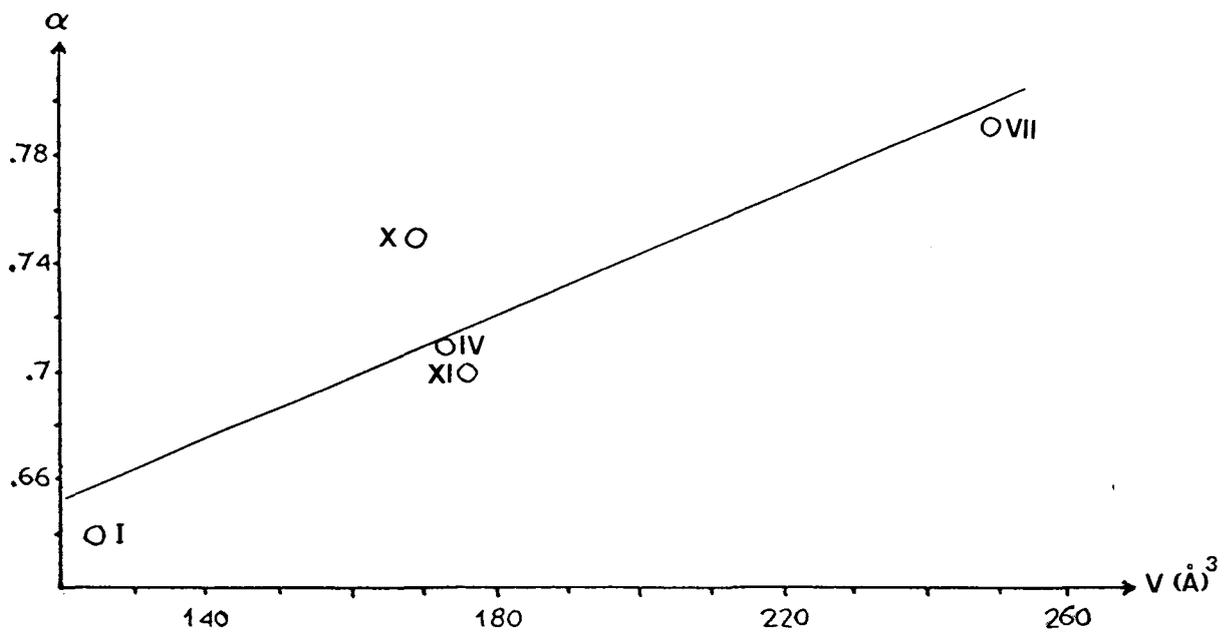
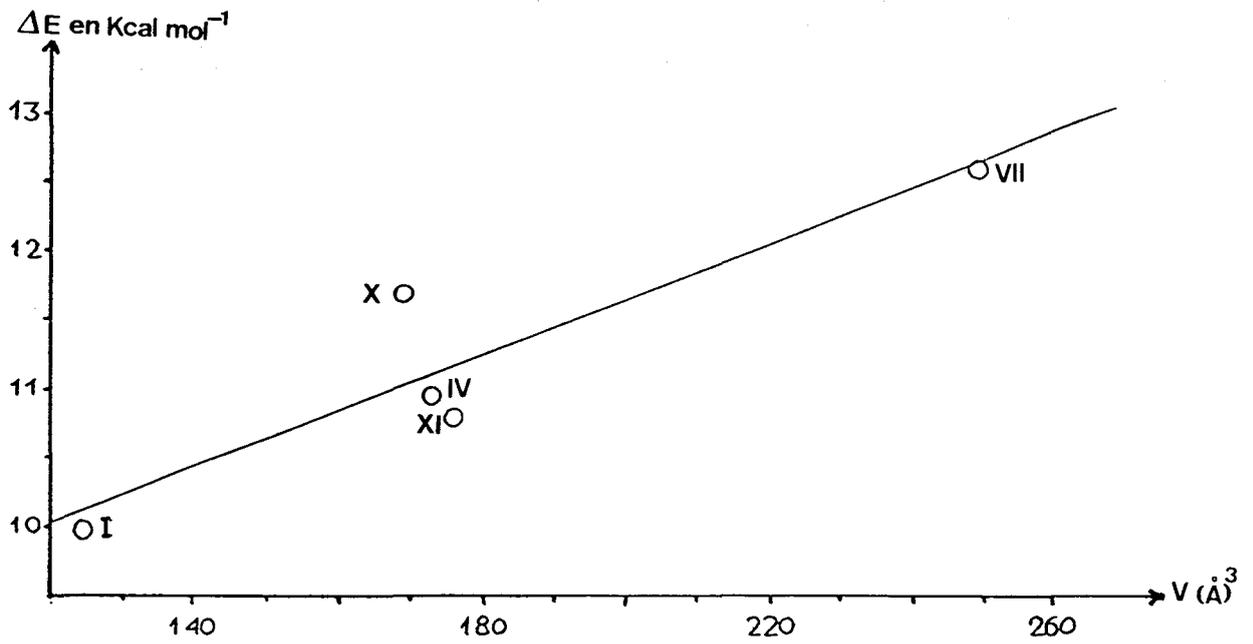


Figure 4 : Correlations entre le coefficient α , l'énergie d'activation ΔE et le volume des rotors pour les composés I, IV, VII, X et XI .

Le tableau V récapitule pour les composés I, IV, VII, X et XI, les valeurs du volume du rotor, du coefficient α et de l'énergie d'activation de la réorientation. La figure 4 présente les corrélations de α et de ΔE avec le volume des rotors.

Tableau V : Influence du volume du rotor.

:	:	:	:	:	:
:	:	V en Å ³ :	α	:	ΔE (Kcal.mol ⁻¹):
:	-----	-----	-----	-----	-----
:	I :	124	0,64	:	9,98
:	IV :	173	0,71	:	10,96
:	VII :	249	0,79	:	12,60
:	X :	169	0,75	:	11,70
:	XI :	176	0,70	:	10,80
:	:	:	:	:	:

A part pour le composé X, les deux corrélations en fonction du volume du rotor sont correctes. Pour le composé X, le volume du rotor semble nettement sous-évalué. Il est possible que la méthode de calcul du volume ne puisse convenir car elle ne tient pas compte de la flexibilité des deux groupes éthyle fixés sur l'atome d'azote. Cette flexibilité est vraisemblablement responsable d'un volume réel plus important que le volume calculé.

Si on se réfère aux deux corrélations, on voit que le volume rotor à prendre en compte est celui du groupe anilino en entier (pour VII, les deux groupes sont pris en compte) et non uniquement le groupe N,N-dialkylamino.

4°/ Influence du groupe électroaccepteur

Faute de mesure de potentiel de réduction des différents composés, nous avons, pour trois d'entre eux (I, II et III), essayé d'estimer ce potentiel à partir de l'énergie de la bande de transfert de charge. Pour cela, nous avons utilisé la corrélation établie par Loufy⁸ pour des composés du type D-(C₆H₄)-CH=C(CN)₂.

Dans le benzène, l'énergie de la bande d'absorption est reliée au potentiel d'oxydation du groupe D et au potentiel de réduction du groupe A par l'équation (8).

$$E_{CT}(\text{en eV}) = 0,65 (E_{D/D^+} - E_{A/A^-}) + 1,67 \quad (8)$$

En utilisant une valeur de 0,71 V (par rapport à l'électrode au calomel saturé) pour le potentiel d'oxydation du groupe diméthylamino, on peut estimer des potentiels de réduction des différents groupes électroaccepteurs. Les résultats de ces estimations sont résumés dans le tableau VI.

Tableau VI : Potentiel de réduction estimé des différents groupes électroaccepteurs.

		$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{CH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$		E_{CT} dans C_6H_6 (en eV)	E_{A/A^-} vs SCE (en eV)
	X	Y			
I	CN	CN	2,92	- 1,20	
II	CN	COOEt	2,97	- 1,29	
III	COOEt	COOEt	3,34	- 1,86	

Ces valeurs estimées sont cohérentes avec les données de la littérature⁹ pour le composé $C_6H_5-CH(CH_3)-CH=CXY$ ($X=Y=CN$ $E_{A/A^-} = -1,52V$; $X=CN, Y=COOEt$ $E_{A/A^-} = -1,73V$ et $X=Y=COOEt$ $E_{A/A^-} < -2V$). Elles sont utilisées pour apprécier l'évolution du coefficient α et de l'énergie d'activation de réorientation. Le résultat de ces corrélations est représenté sur la figure 5 pour les composés IV, V et VI d'une part et VII, VIII, IX, d'autre part.

On peut constater, ce qui semble paradoxal, que l'énergie d'activation augmente en même temps que le caractère électroaccepteur ce qui veut dire que la constante de vitesse de réorientation diminue. En fait, il vaut mieux raisonner sur le temps de réorientation $\tau_{or} = (k_{or})^{-1}$. Ainsi, on constate que plus le caractère accepteur est grand, plus le temps de réorientation augmente, ce qui se traduit par une rotation de valeur angulaire plus grande. Le coefficient α évolue aussi de la même manière que l'énergie d'activation, ce qui veut dire que plus la modification de l'état excité est importante, plus le système tend vers un comportement du type hydrodynamique. Si on raisonne en terme de volume libre, à une température donnée, plus la rotation intramoléculaire est importante, plus les microfrictions avec les molécules de solvant deviennent importantes. On doit donc à priori pouvoir trouver les mêmes corrélations avec le paramètre volume libre.

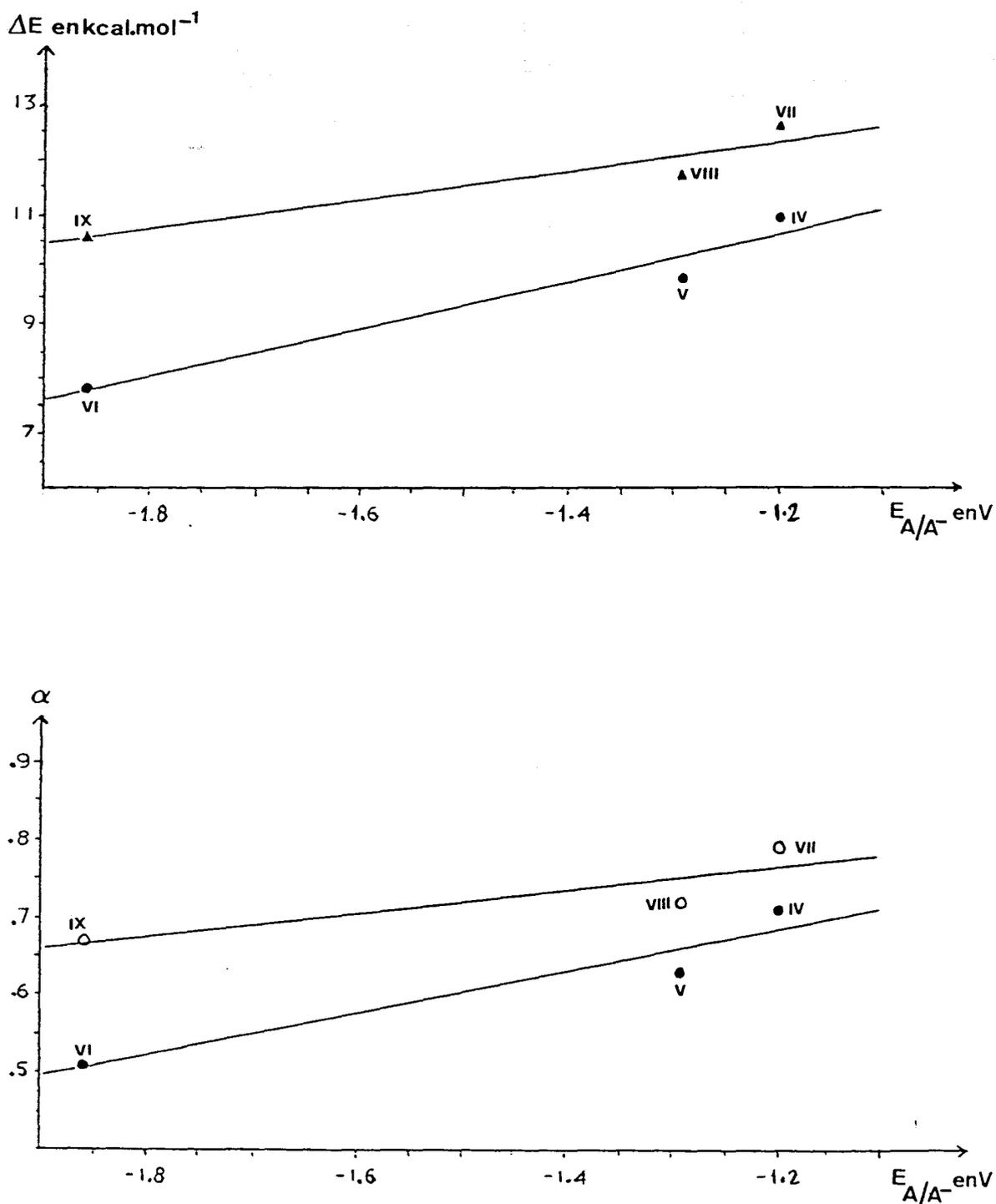


Figure 5: Corrélation entre le coefficient α , l'énergie d'activation de réorientation ΔE et le potentiel de réduction, E_{A/A^-} , des trois groupes électroaccepteurs pour les composés, IV, V, VI et VII, VIII, IX .

5°/ Influence du volume libre du solvant

Si on reprend le modèle de solvant suivant la théorie de la microviscosité, la fraction du volume libre du solvant, f , dépend de la température. Si on considère un solvant à la température T , possédant une température de transition vitreuse, T_g , la fraction de volume libre s'exprime suivant l'équation (9)^{10,11}.

$$f = f_g + \alpha (T - T_g) \quad (9)$$

où f_g est la fraction de volume libre lors de la transition vitreuse. On peut donc calculer, pour les solutions de glycérol, la fraction de volume libre du solvant f à différentes températures en prenant pour $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $T_g = 187\text{K}$ ⁶. Ces valeurs sont compilées dans le tableau VII.

La constante de vitesse de réorientation k_{or} peut s'exprimer en fonction du rapport entre le volume de la molécule à l'état excité V_o et la fraction de volume libre du solvant, f , sous la forme de l'équation (10)¹².

$$k_{or} = A \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{V_o}{f}\right) \quad (10)$$

β étant un coefficient propre à chaque composé. Si on considère que la réorientation constitue la principale désactivation non radiative (équation 11) on peut relier le rendement quantique de fluorescence à la fraction du volume libre (équation 12).

$$k_{or} = k_f (\phi_f^{-1} - 1) \quad (11)$$

$$\phi_F = \left(\frac{k_f}{A}\right) \exp\left(-\beta \frac{V_o}{f}\right) \quad (12)$$

Les corrélations entre $\text{Log } \phi_F$ et $1/f$ pour les différents composés dans le glycérol à différentes températures donnent toutes des droites de pente $-\beta \cdot V_o$. Si on compare ces valeurs aux valeurs de α obtenues précédemment, on constate une certaine cohérence. Les résultats des corrélations et les valeurs de α sont résumés dans le tableau VIII. On voit donc bien qu'il existe une relation entre l'écart au modèle de diffusion hydrodynamique et la notion de volume libre de solvant, volume libre plus ou moins occupé par le soluté.

Tableau VII : Variations de la fraction de volume libre du glycérol avec la température.

T.K	f.10 ³
278	65,04
283	67,24
288	69,44
293	71,64
296,7	73,26
298	73,84
303	76,04
308	78,24
313	80,44

Tableau VIII : Corrélations entre ϕ_F et la fraction de volume libre du solvant, f , et le rapport viscosité/température ($\text{Log } \phi_f \sim -\beta V_o/f$ et $\text{Log } \phi_f \sim \alpha(\eta/T)$).

Composé	$-\beta V_o$	α
I	0,66	0,64
II	0,61	0,57
III	0,66	0,62
IV	0,79*	0,71
V	0,66	0,63
VI	0,53	0,51
VII	0,86	0,79
VIII	0,82	0,72
IX	0,77	0,67

C/ CONCLUSION

Les N,N-dialkylaminobenzylidènes étudiés possèdent tous un état excité singulet peu fluorescent. Suite à l'excitation électronique, le caractère de transfert de charge interne se trouve amplifié comme en atteste la forte augmentation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. La transition non radiative de passage intersystème singulet-triplet restant un phénomène négligeable, voire nul, le faible rendement quantique de fluorescence s'explique par l'existence d'une transition non radiative très efficace. Cette dernière a pour origine une torsion interne de la molécule dans un état excité de géométrie très proche de celle de l'état Franck-Condom, le faisant évoluer vers un état TCIT. Ceci se fait par franchissement d'une barrière de potentiel symbolisant la rotation autour de la liaison groupe N,N-dialkylanilino- groupe électroaccepteur, rotation plus ou moins affectée par la viscosité du solvant. Les variations de température ne provoquent ni déplacement du maximum d'émission ni variation de largeur spectrale ce qui permet d'affirmer qu'un seul état excité est à l'origine de l'émission. D'autre part, un abaissement de la température s'accompagne d'une augmentation de la fluorescence, excluant l'état TCIT comme étant à l'origine de celle-ci. Contrairement à ce qui est observé pour des composés tels que les N,N-dialkylanilines parasubstituées par des groupes électroaccepteurs, les N,N-dialkylaminobenzylidènes ne présentent pas une fluorescence double, bien que l'état excité Franck-Condom se relaxe vers un état TCIT. Le fait que ce dernier ne soit pas fluorescent peut s'expliquer en examinant l'écart énergétique entre cet état excité et l'état fondamental Frank-Condom qu'il génère par relaxation (Schéma 1). Des calculs théoriques¹³ montrent que pour des molécules du type D-A, plus la différence entre le groupe électro-donneur et le groupe électroaccepteur est importante, plus cet écart énergétique diminue et peut même, dans les cas extrêmes, s'annuler par recoupement des deux hypersurfaces. La durée de vie de l'état excité TCIT diminue en même temps que la valeur de l'écart énergétique, à cause d'une forte augmentation de la vitesse de désactivation non radiative¹⁴. Les composés que nous avons étudiés possèdent tous des groupes électrodonneurs et électroaccepteurs de caractère très opposé, même quand le groupe électroaccepteur est le malonate diéthylique. Il n'est donc pas surprenant que leur état TCIT ne soit pas fluorescent et que seule soit observée la fluorescence de l'état excité de même géométrie que l'état fondamental, mais de structure électronique différente suite à l'amplification du transfert de charge interne par excitation.

Si la torsion autour de la liaison N,N-dialkylanilino - groupe électro-accepteur constitue une étape déterminante de formation de l'état excité TCIT, il

est évident, d'après ce qui a été vu au chapitre précédent, qu'elle ne peut tout expliquer. Ainsi, le moment dipolaire de l'état fondamental du composé IV est plus important que celui du composé I. Ceci est en accord avec l'effet donneur des deux chaînes du groupe julolidino de IV, effet plus important que celui des deux groupes méthyle du groupe N,N-diméthylamino de I. Cependant, à l'état excité, l'ordre des moments dipolaires n'est plus respecté et l'écart en défaveur de IV relativement important. Dans ce cas, la rigidité structurale de la liaison azote-cycle benzénique semble être la cause de la plus faible augmentation de moment dipolaire par excitation électronique. Pourtant, on a pu constater que les différents paramètres de la réorientation de l'état excité dépendent du volume de la totalité du groupement N,N-dialkylanilino. On peut penser que le phénomène de réorientation est en fait plus complexe que ne le laissent apparaître les mesures d'émission à différentes températures, et que, quand la structure de la molécule le permet, il se produise deux torsions : la première très rapide amenant le doublet libre de l'azote de la position orthogonale au cycle à la position dans le plan du cycle (comme dans le cas du p.N,N-diméthylaminobenzonitrile) et la deuxième, plus lente, faisant passer le cycle benzénique en position orthogonale au plan du groupe vinylique. De par l'importance stérique du deuxième rotor impliqué par la relaxation, on peut intuitivement admettre que cette deuxième étape masque la première. Pour le composé IV, la première torsion étant impossible, la conjugaison entre l'azote et le cycle benzénique est maintenue dans l'état excité et il est possible que la délocalisation du déficit électronique sur le cycle soit à l'origine du moment dipolaire plus limité de l'état excité, la distance du transfert étant plus courte que dans les autres cas.

Les mesures de rendement quantique de fluorescence dans le glycérol permettent la détermination de l'énergie d'activation de la réorientation de l'état excité. Pour tous les composés étudiés, les valeurs obtenues sont inférieures à l'énergie d'activation de fluidité du solvant, la réorientation n'est donc pas un phénomène diffusif. Pour un même groupe électroaccepteur, la vitesse de réorientation est fonction du volume du rotor, la totalité du groupe N,N-dialkylanilino devant être prise en compte. Pour chaque composé, il est possible d'estimer un coefficient α , inférieur à 1, corrigeant le modèle hydrodynamique de Debye-Stokes-Einstein. Ce paramètre est lui aussi relié au volume du rotor. L'interprétation de ces résultats peut être faite de manière satisfaisante en envisageant le solvant non plus comme un continuum de viscosité macroscopique η (modèle hydrodynamique) mais comme un modèle discontinu formé de molécules de solvant et de volumes libres à l'intérieur desquels se trouvent les molécules de soluté. La vitesse de réorientation

des états excités à l'intérieur des volumes libres est fonction des microfrotions entre les rotors et la cage de solvant, donc du rapport entre le volume du rotor et le volume libre. Plus le volume du rotor se rapproche du volume libre, plus la vitesse de réorientation diminue et tend vers la vitesse de diffusion macroscopique du solvant. Pour un même groupe électrodonneur, donc un même rotor, la vitesse de réorientation et par conséquent le temps de réorientation, dépendent du caractère accepteur du groupe vinylique. Plus ce dernier est important, plus le temps de réorientation augmente et se traduit donc par une variation angulaire plus importante. Si on prend comme paramètre du caractère électroaccepteur le potentiel électrochimique de réduction du groupe vinylique, on trouve une relation linéaire entre l'énergie d'activation de réorientation (ou le coefficient d'écart au modèle hydrodynamique α) et la valeur du potentiel de réduction. Afin d'étendre ces corrélations, les mesures de variations de fluorescence de la cétone de Michler dans le glycérol ($\Delta E = 8,5 \text{ kcal. mol}^{-1}$ et $\alpha = 0,51$) ont été intégrées aux valeurs des composés VII, VIII et IX. La valeur du potentiel de réduction a été estimée à $-2,03\text{V}$ (par rapport à l'électrode SCE) à partir de l'énergie de la bande TC dans le benzène ($3,71 \text{ eV}$). Le résultat des corrélations est donné par la figure 6. C'est en essayant d'étendre nos mesures au bis(N,N-diméthylamino)phényl-1,1-éthylène que nous avons mis en évidence pour ce composé une photoréactivité particulière, qui fait l'objet du chapitre suivant.

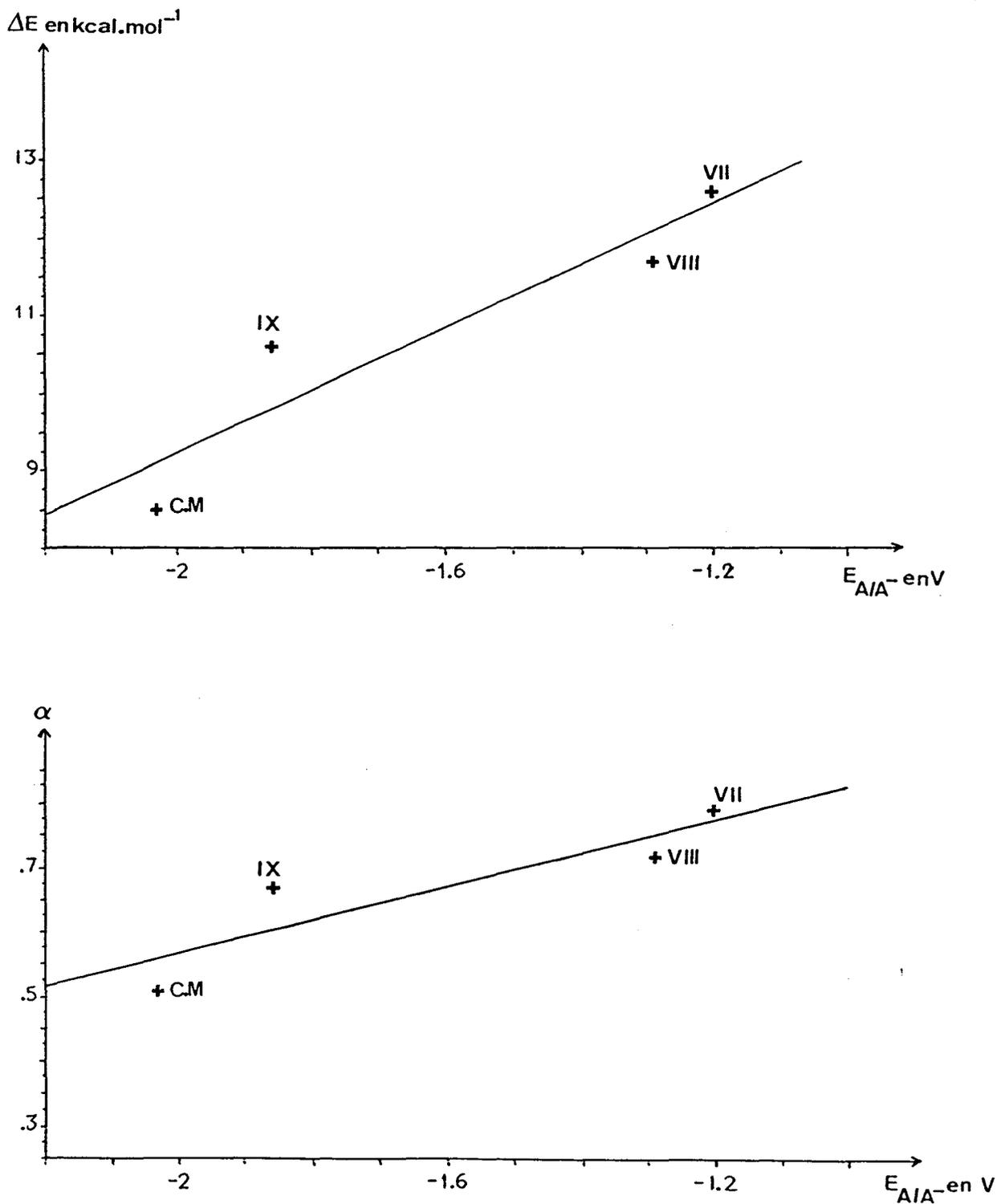


Figure 6: Corrélation entre le coefficient α , l'énergie d'activation de réorientation ΔE et le potentiel de réduction, E_{A/A^-} , des trois groupes électroaccepteurs pour les composés VII VIII IX et la cétone de Michler.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) a) T.J. CHUANG et K.B. EISENTHAL Chem. Phys. Letters, 11, (1979), 368.
b) P.F. BARBARA, S.D. RAND et P.M. RENTZEPIS, J. Amer. Chem. Soc., 103, (1981), 2156.
c) A. VON JENA et H.E. LESSING, Chem. Phys. Letters, 78, (1981), 187.
- 2) J.T. EDWARD, J. Chem. Educ., 47, (1970), 261.
- 3) A.H. ALWATTAR, M.D. LUMB et J.B. BIRKS dans "Organic Molecular Photophysics", Vol. 1, Chap. 8, J.B. BIRKS, Editeur Wiley New York 1973.
- 4) A. GIERER et K. WIRTZ, Z. Naturforsch., 8A, (1953), 532.
- 5) J. SALTIEL et J.T. D'AGOSTINO, J. Amer. Chem. Soc., 94, (1972), 6445.
- 6) R.O. LOUTFY et B.A. ARNOLD, J. Phys. Chem., 86, (1982), 4205
- 7) A. BONDI, J. Phys. Chem., 68, (1964), 441
- 8) R.O. LOUTFY et K.Y. LAW, J. Phys. Chem., 84, (1980), 2803.
- 9) Y. YAMAMOTO, S. NISHI et T. IBUKA, J. Amer. Chem. Soc., 110, (1988), 617.
- 10) T.G. FOX et P.J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc., 70, (1948), 2384.
- 11) F. BUECHE, J. Chem. Phys., 21, (1953), 1850.
- 12) R.O. LOUTFY, Pure & Appl. Chem., 58, (1986), 1239.
- 13) V. BONACIC-KOUTECKY et J. MICHL, J. Amer. Chem. Soc., 107, (1985), 1765.
- 14) W. RETTIG, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, (1986), 971.

--oooOooo--

CHAPITRE IV

--oooOooo--

PHOTOREACTIVITE DU
BIS(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1,1-ETHYLENE

Lors d'une transition électronique, la molécule photoexcitée se trouve selon le cas : soit dans un état de nature $n\pi^*$, soit dans un état de nature $\pi\pi^*$. Suivant leur nature, les états excités ont des réactivités différentes.

Les états $n\pi^*$ singulet et triplet et les états $\pi\pi^*$ triplet ont un caractère radicalaire marqué. Les molécules photoexcitées dans l'un de ces états réagissent avec des composés saturés à hydrogène labile (hydrocarbures, éthers, alcools, amines, thiols) en formant deux radicaux ; c'est, par exemple, le cas des cétones.

Les états excités $\pi\pi^*$ singulets sont polarisables et de nature zwitterionique. Ils sont très actifs vis-à-vis des nucléophiles, et à moindre degré des électrophiles ; c'est le cas des oléfines.

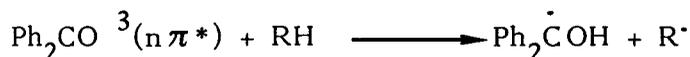
Avant d'examiner la réactivité originale du bis(4-N,N-diméthylaminophényl)-1,1-éthylène, la photoréactivité des benzophénones et des oléfines est d'abord rappelée.

A/ PHOTOREDUCTION DES CETONES PAR LES ALCOOLS

Il est bien connu que, dans le cas de cétones, le rendement quantique de passage intersystème singulet-triplet est très élevé (souvent proche de 1). De ce fait, les composés cétoniques réagissent surtout à partir de leur état triplet et souvent l'abstraction d'hydrogène radicalaire est le processus primaire de la photoréduction. Si la benzophénone est la molécule prototype d'une telle photoréduction, l'un de ses dérivés, la cétone de Michler n'est que très faiblement photoréduite par abstraction d'hydrogène.

I - Photoréduction de la benzophénone

La photoréactivité de la benzophénone avec des solvants à hydrogènes labiles a été et reste encore un sujet très étudié. Elle réagit même avec le benzène sur lequel il est très difficile d'arracher un hydrogène. L'abstraction d'un hydrogène par la cétone excitée dans son état triplet $n\pi^*$ est le processus primaire impliqué dans la photoréduction de la benzophénone par un solvant donneur d'hydrogène radicalaire :



Les étapes suivantes dépendent de la nature du radical issu du substrat. Ainsi

lorsque le solvant est l'isopropanol, le radical $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \dot{\text{C}} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ formé, réagit avec une seconde molécule de benzophénone à l'état fondamental selon le schéma :



La recombinaison des deux radicaux semipinacol ($\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$), fournit le benzopinacol.



II - Cas de la cétone de Michler

1) Son caractère (T.C.I.) à l'état fondamental

Si le spectre d'absorption de la benzophénone ne se modifie pas en fonction de la polarité du solvant indiquant ainsi un moment dipolaire nul ou très faible à l'état fondamental, celui de son dérivé, la bis(4-diméthylamino)benzophénone (ou cétone de Michler) est sensible à la polarité du milieu et se comporte comme les molécules présentant un caractère de transfert de charge interne. La bande d'absorption intense située dans le proche ultraviolet est stabilisée par le solvant, ainsi 653 cm^{-1} de décalage bathochromique séparent les maxima d'absorption enregistrés dans l'hexane et l'acétonitrile.

Le fait d'avoir substitué les positions 4 et 4' de la benzophénone par des groupes (diméthylamino) électrodonneurs, donne à la molécule un certain caractère de transfert de charge interne entre le groupe diméthylamino et le groupement carbonyle ce qui explique l'effet bathochrome observé dans les solvants polaires.

En plus du solvatochromisme classique dans les solutions alcooliques, on note des interactions spécifiques soluté-solvant. Plusieurs auteurs^{2,3} ont mis en évidence la dépendance du spectre d'absorption de la cétone de Michler avec la température dans l'éthanol. En effet, une diminution de la température provoque un déplacement bathochrome de la bande intense vers le rouge et à 77K le spectre d'absorption devient structuré et une nouvelle bande de faible intensité apparaît vers 410 nm.

Pour expliquer les variations du spectre d'absorption dans l'éthanol, on a considéré que la cétone de Michler possède trois sites pour la formation de liaison hydrogène (les deux atomes d'azote des groupes diméthylamino et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle) d'où la possibilité d'existence de plusieurs espèces à liaison hydrogène en équilibre dans l'éthanol³. La variation de température modifie ces équilibres et peut expliquer les changements du spectre observés.

2) Son émission

La cétone de Michler est très faiblement fluorescente. Le spectre de fluorescence présente un effet bathochrome dont l'importance est liée à la polarité du solvant. Ceci indique que l'état singulet possède lui aussi un caractère dipolaire important. Il a été montré² que l'état excité de la cétone de Michler est polarisé

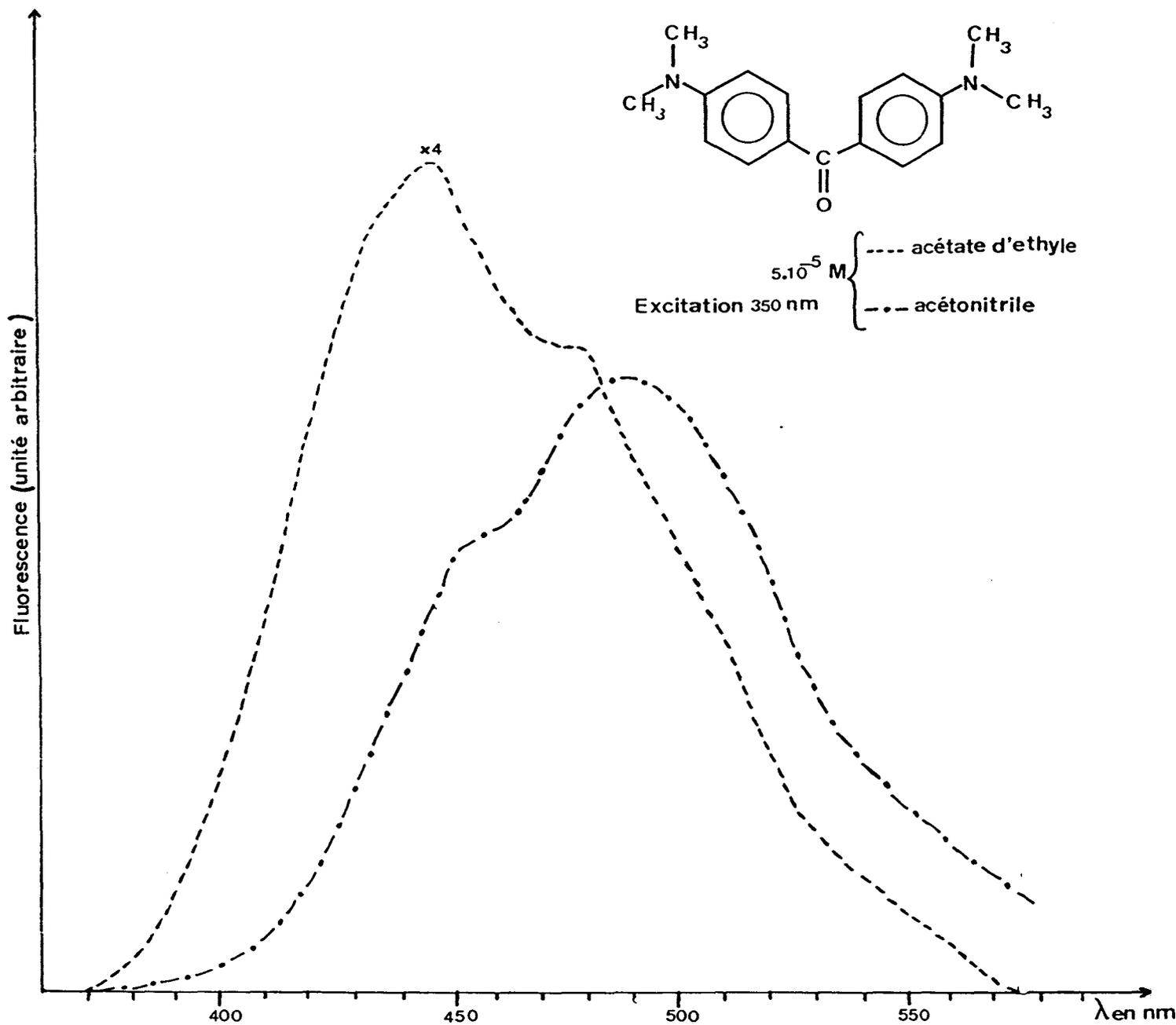


Figure 1 : Spectre d'émission de la cétone de Michler à 298K dans l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile.

suisant deux axes, un premier moment dipolaire suivant la direction des deux atomes d'azote des groupes diméthylamino et un deuxième, plus faible, orienté comme dans l'état fondamental vers l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. Ainsi, l'augmentation du moment dipolaire par rapport à l'état fondamental est de l'ordre de 5,8D et 3D suivant les axes respectifs des deux atomes d'azote et du groupe carbonyle.

Le spectre de fluorescence en solvant polaire présente une fluorescence double, une première bande d'émission légèrement structurée très peu sensible à la polarité du solvant, et une deuxième, plus diffuse décalée vers le rouge par rapport à la première dont la stabilité et l'intensité augmentent avec la polarité du solvant (figure 1).

La fluorescence double observée dans les solvants polaires est le résultat de la désactivation radiative de deux conformères de géométrie différente. La première bande est l'émission d'un état localement excité ${}^1(L.E.)^*$ ayant la même géométrie que celle de la molécule dans son état fondamental (les deux noyaux phényles sont inclinés d'environ 30° par rapport au plan de la fonction carbonyle)⁴, la deuxième bande correspond à la fluorescence d'un état relaxé atteint par rotation de 60° d'un groupe anilino à partir de sa position dans l'état ${}^1(L.E.)^*$. Donc, l'état singulet fluorescent de la cétone de Michler entre dans la catégorie des états excités (T.C.I.T.).

3) Son inefficacité d'arrachement d'hydrogène dans les alcools

Les effets de substituants et les effets de solvants sur la photochimie des dérivés de la benzophénone ont fait l'objet de nombreux travaux afin d'élucider la nature de l'état triplet intervenant dans les réactions de photoabstraction d'hydrogène.

La cétone de Michler a un triplet plus réactif dans les hydrocarbures saturés que dans les alcools où sa capacité d'abstraction d'hydrogène est très faible^{5,6}, alors que la benzophénone est beaucoup plus réactive dans les alcools que dans les hydrocarbures saturés.

Sachant que le triplet $n\pi^*$ des cétones aromatiques est plus réactif lors de l'abstraction d'hydrogène sur le solvant que le triplet $\pi\pi^*$, certains auteurs⁷ ont proposé pour le triplet de la cétone de Michler un état $n\pi^*$ dans les hydrocarbures

saturés qui, dans les alcools, solvants polaires, devient de nature $\pi \pi^*$ ayant un caractère T.C.I.. D'autres⁸ ont proposé un état $\pi \pi^*$ dans les hydrocarbures et dans les alcools et l'arrachement d'hydrogène radicalaire dans les hydrocarbures saturés se faisant à partir d'un état $n \pi^*$ peuplé thermiquement. Récemment, il a été montré que dans l'éthanol, la cétone de Michler photoexcitée présente deux états triplets différents ayant un caractère de transfert de charge interne et dont l'un est obtenu par relaxation de l'autre³. Le triplet relaxé est obtenu par torsion du groupe diméthylamino, il a un caractère T.C.I. plus marqué et une énergie plus faible que le triplet non relaxé. Donc, le caractère de transfert de charge T.C.I. du triplet de la cétone de Michler peut être une explication de sa faible réactivité comparée aux autres cétones.

Le tableau I met en évidence l'importance de la nature des états triplets de cétones dans les réactions d'arrachement d'hydrogène.

Tableau I : Constantes de vitesse d'inhibition du triplet de quelques cétones par l'isopropanol.

Cétone	Nature du triplet	Constante de vitesse d'inhibition en mol.l. s ⁻¹
(CH ₃) ₂ CO	$n \pi^*$	1×10^6
PhCOCH ₃	$n \pi^*$	1×10^6
4-CH ₃ (C ₆ H ₄)COPh	$\pi \pi^*$	1×10^5
4-CF ₃ (C ₆ H ₄)COPh	$n \pi^*$	2×10^6
PhCOPh	$n \pi^*$	1×10^6
Cétone de Michler	CT	2×10^3

d'après J.N. TURRO, "Modern Molecular Photochemistry" Chapitre 10, page 378 Benjamin/Cummings : Menlo Park, California 1978.

B/ PHOTOADDITION DE R-OH SUR LES COMPOSES VINyliQUES

I - Photoréactivité des liaisons éthyléniques vis-à-vis des alcools.

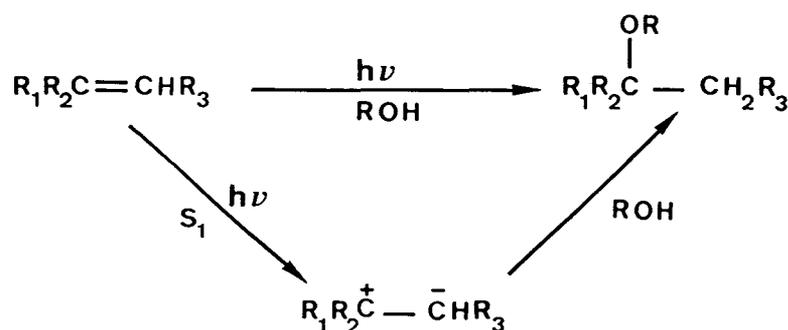
Nous avons vu plus haut que l'état singulet S_1 de l'éthylénique excité est de caractère zwitterionique ou polaire, par contre l'état triplet est de caractère radicalaire.

En général, lorsqu'une oléfine est irradiée en présence d'un nucléophile et en particulier d'un alcool, il y a compétition entre la réaction d'isomérisation cis-trans de cette oléfine et une réaction d'addition du nucléophile. Cette compétition se fait en faveur de la réaction d'isomérisation.

La réaction et la stéréochimie de l'addition de l'alcool sur l'oléfine excitée dépendent de la nature de l'état excité impliqué dans la réaction.

1) A partir de l'état singulet S_1 de l'oléfine

L'excitation directe des alcènes conduit à un singulet polarisé S_1 qui peut par torsion, conduire à un état métastable. En présence d'un nucléophile, l'espèce ainsi formée conduit à des additions ioniques de type Markovnikoff.



2) Photosensibilisation par transfert d'électron

La photosensibilisation par transfert d'électron d'une oléfine donne naissance au radical cation de cette dernière qui, en présence d'un nucléophile, conduit à des produits d'addition anti-Markovnikoff. Ainsi, l'irradiation du diphényl-1,1-éthylène photosensibilisée par le paracyanobenzoate de méthyle (S) dans le méthanol conduit

fondamental dont le moment dipolaire est nul ou très faible et un état singulet possédant un moment dipolaire important matérialisé par un déplacement bathochrome du spectre d'émission observé.

La figure 2 présente le spectre d'émission de **1** dans l'hexane et dans l'acétonitrile.

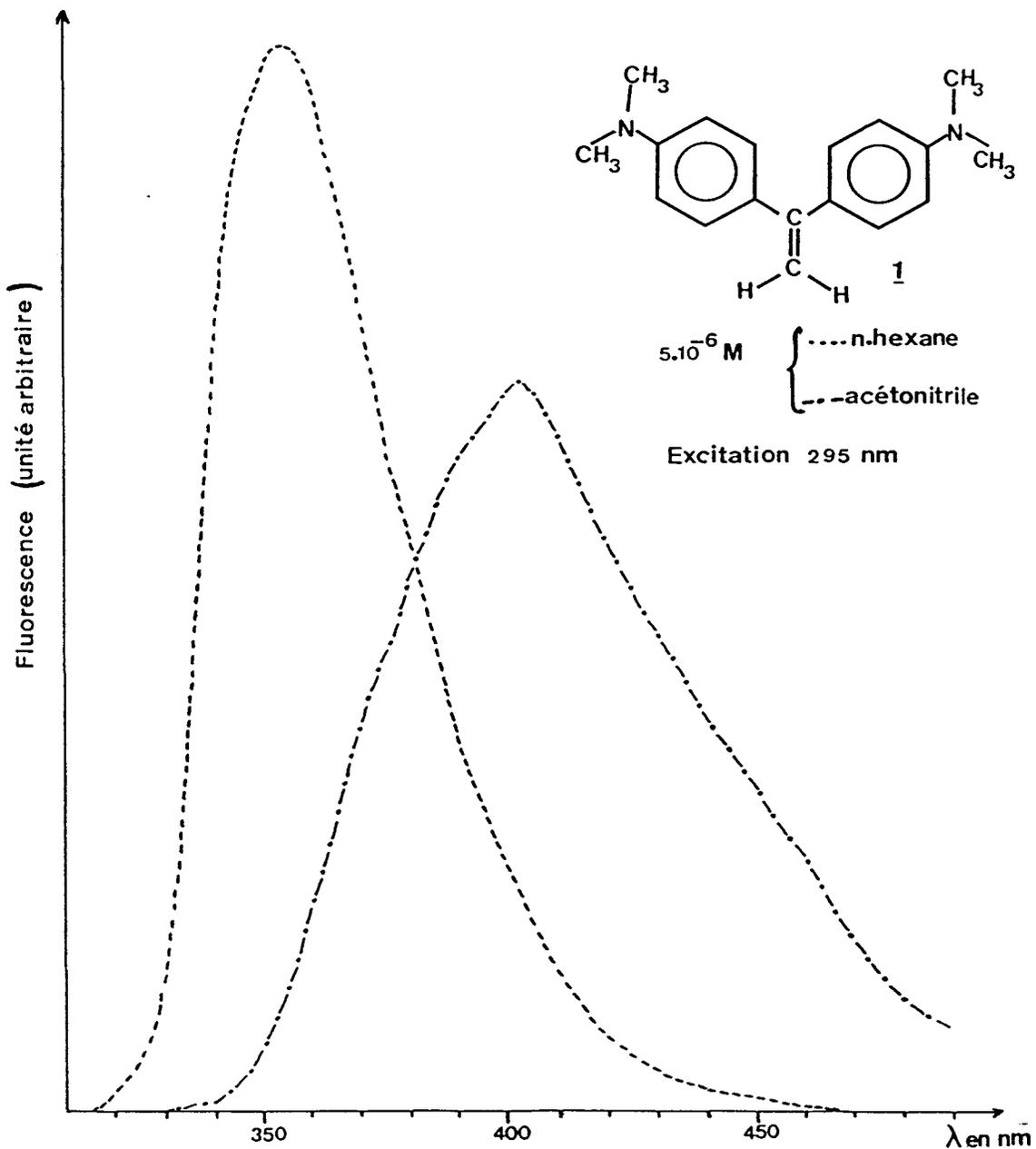


Figure 2 : Spectre d'émission de **1** à 298K dans l'hexane et l'acétonitrile.

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 corréler 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, ici indépendante de la polarité du solvant, et du maximum de l'émission) et le paramètre empirique $E_T(30)$. La deuxième utilise comme paramètre de polarité de solvant, la grandeur $f - 1/2f'$.

La deuxième corrélation entre $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ et $f - 1/2f'$ présente comme cela est habituel, une dispersion relativement importante des valeurs. A partir de la pente de cette droite, il est possible d'évaluer la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. En supposant la même sphère de solvation pour le composé (1) et pour la cétone de Michler, le rapport des deux pentes trouvées pour ces deux composés permet d'éliminer le paramètre a (rayon de la sphère de solvation) et donne le rapport entre les variations des moments dipolaires des deux composés. On trouve une variation de moment dipolaire de l'ordre de 8D pour le bis(4-N,N-diméthylaminophényl)-1,1-éthylène (la valeur moyenne de variation de moment dipolaire pour la cétone de Michler étant de l'ordre de 6,5D).

Les résultats des mesures d'effet bathochrome sont compilés dans le tableau II et l'illustration des deux corrélations est présentée par la figure 3.

Solvant	$E_T(30)$ en KJ.mol^{-1} (en Kcal.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	6,00
2. Cyclohexane	130,5 (31,2)	0,0999	6,08
3. Ether éthylique	144,2 (34,5)	0,2541	6,84
4. Benzène	144,2 (34,5)	0,1168	6,54
5. Acétate d'Ethyle	159,3 (38,1)	0,2928	7,35
6. Acétonitrile	192,3 (46,0)	0,3923	9,32

(a) Réf. 10

Tableau II : Déplacement du maximum d'émission de 1 en fonction de la polarité du solvant.

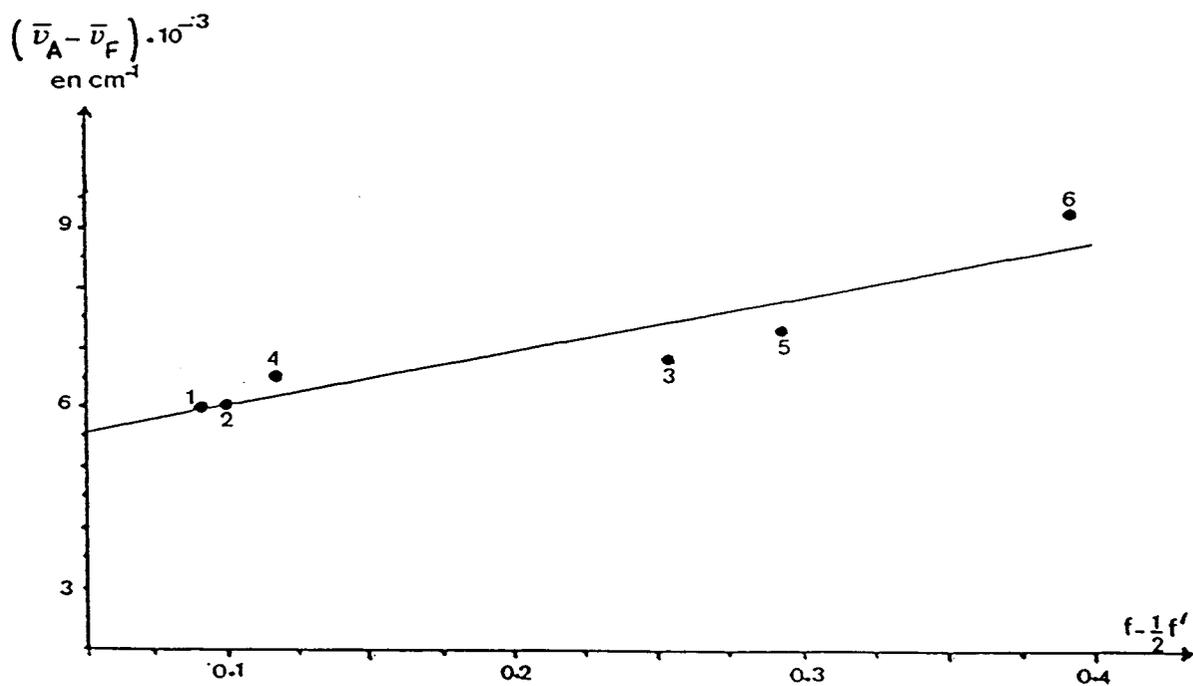
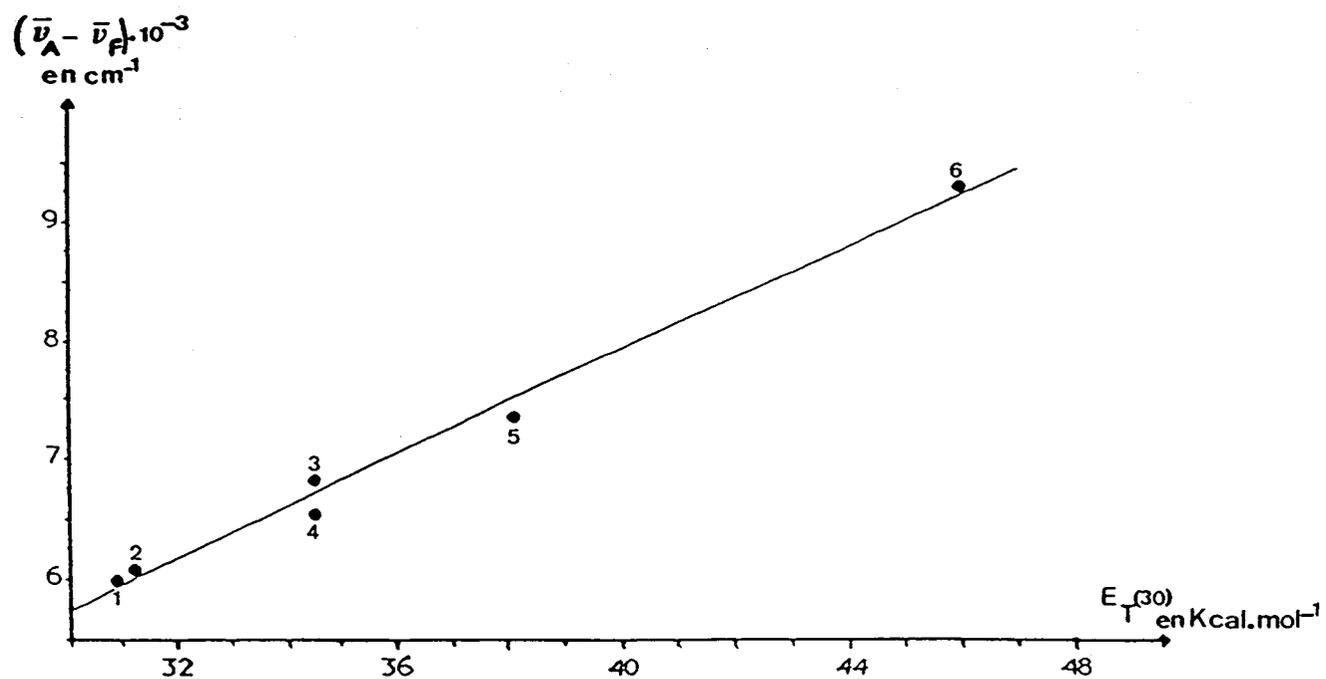


Figure 3 : Corrélations entre le déplacement bathochrome de l'émission de 1 et les paramètres de la polarité de solvant $E_T(30)$ et $f - \frac{1}{2}f'$.

3) Interaction spécifique de (1) excité avec les alcools

Dans les solvants aprotiques, le spectre de fluorescence du composé (1) présente une bande d'émission dont l'énergie dépend de la polarité du solvant mettant ainsi en évidence le caractère de transfert de charge interne (T.C.I.) du singulet fluorescent. En milieu alcoolique, en plus de la chute importante du rendement quantique de fluorescence, l'effet de la polarité n'est plus ressenti et on remarque deux comportements différents de la fluorescence suivant "le volume" de l'alcool utilisé.

Dans les alcools à chaîne linéaire (méthanol, éthanol), le spectre de fluorescence présente une seule bande d'émission qui se situe dans la même gamme de longueurs d'onde que celle observée dans les solvants non polaires (hexane, par exemple). Dans l'isopropanol, dont la chaîne carbonée est ramifiée, le spectre d'émission présente une fluorescence double. La première bande d'émission, légèrement structurée, semblable à l'émission dans les alcools à chaîne linéaire et une deuxième, plus diffuse et d'intensité plus faible que la première, décalée vers les grandes longueurs d'onde.

La figure 4 présente le spectre d'émission de (1) dans le méthanol et dans l'isopropanol.

Donc, le comportement anormal de la fluorescence de (1) dans les alcools ne peut être expliqué que par une interaction soluté-solvant à l'état excité, toutefois cette interaction est inexistante à l'état fondamental (le spectre d'absorption dans les alcools est identique à celui enregistré dans les autres solvants).

Comme on l'a déjà vu, pour l'état excité singulet de la cétone de Michler, la polarisation est maximale suivant l'axe des deux atomes d'azote. Si on suppose que c'est aussi vrai dans le cas de (1), ceci nous conduit à considérer que l'état singulet de (1) possède deux sites polarisés différemment (les deux atomes d'azote des groupes diméthylamino) pouvant être à l'origine d'une éventuelle interaction avec le solvant.

En milieu alcoolique, une association est possible entre (1) excité et au moins deux molécules d'alcool (vu la distance séparant les deux atomes d'azote). Ces dernières viennent se loger entre les deux sites diméthylamino formant une nouvelle entité que l'on peut schématiser comme suit :

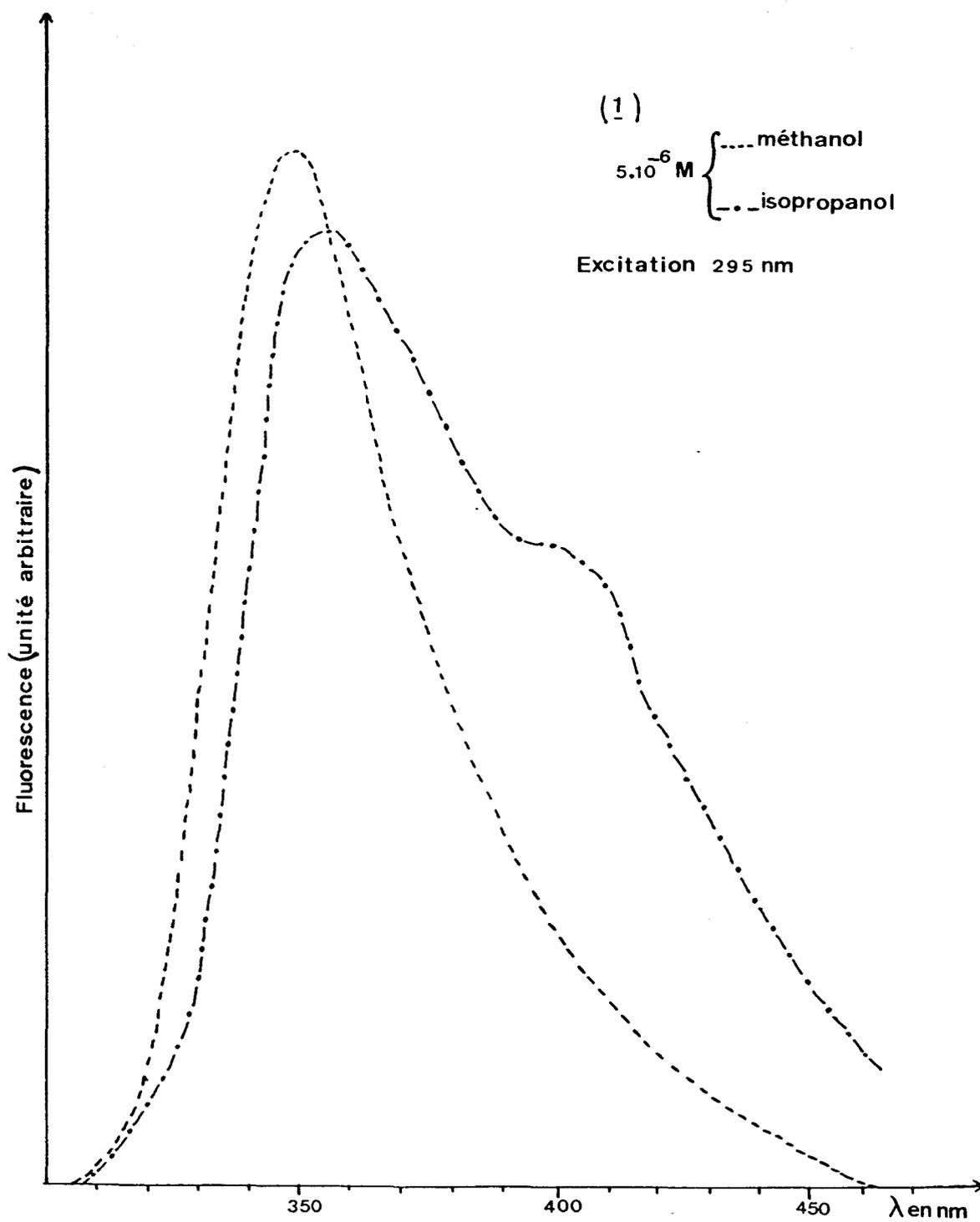
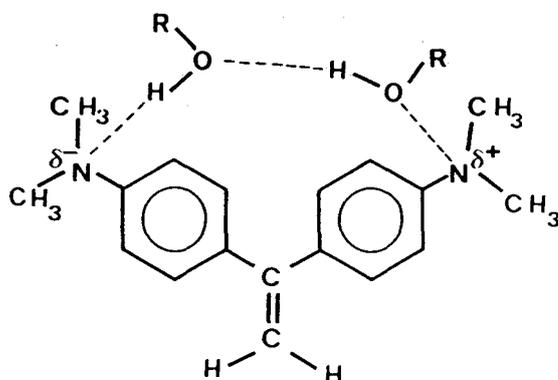


Figure 4 : Spectre de fluorescence de 1 dans le méthanol et l'isopropanol.



Dans les solvants alcooliques à chaîne linéaire, l'émission peut être attribuée à cette nouvelle entité ainsi formée. Dans l'isopropanol, l'association ainsi proposée est plus difficile à se faire du fait de l'encombrement de cet alcool qui défavorise l'approche des deux sites diméthylamino et par conséquent, l'association. Donc on peut supposer que dans l'isopropanol deux formes de (1) excité coexistent : la forme associée à qui on peut attribuer l'émission courtes longueurs d'onde et la forme libre non associée qui conserve son caractère (T.C.I.) responsable de l'émission grandes longueurs d'onde.

En essayant d'étudier l'équilibre forme libre-forme associée du composé (1) à l'état excité dans un mélange acétonitrile-méthanol suivant la composition de ce mélange, nous avons constaté, pour une même composition du mélange et à température constante, la non répétitivité du spectre de fluorescence. Ceci nous a amené à étudier de près la photoréactivité du composé (1). Dans le méthanol pur, on ne note pas de photoréactivité de (1).

4) Photoaddition du méthanol et de l'eau sur la double liaison vinylique de (1)

Nous avons étudié la photoréactivité du composé (1) dans des mélanges eau-acétonitrile et méthanol-acétonitrile. L'évolution de la réaction a été suivie par absorption et par fluorescence.

Les échantillons dégazés, en saturant avec de l'azote, sont excités à 295 nm. Le spectre de fluorescence des mélanges eau-acétonitrile et méthanol-acétonitrile présente une bande d'émission, diffuse, dont le maximum est décalé de 20 nm vers le rouge par rapport à sa position dans l'acétonitrile pur. Le spectre d'absorption est le même que dans l'acétonitrile ou l'alcool pur.

a) Effets d'irradiation

Au cours de l'excitation alors que la bande d'absorption initiale du mélange diminue, une nouvelle bande apparaît dont le maximum se situe vers 265 nm. Au niveau du spectre de fluorescence, le même phénomène est observé : diminution de l'intensité de la bande d'émission, grandes longueurs d'onde et apparition d'une nouvelle émission dans les courtes longueurs d'onde. Pour l'absorption comme pour la fluorescence, l'intensité de la bande ainsi formée, augmente au dépens de l'intensité de la bande initiale du mélange tout le long de l'excitation, avec apparition d'un point isobestique.

L'évolution photochimique de (1) dans un mélange méthanol-acétonitrile (5:95) est représentée par la figure 5.

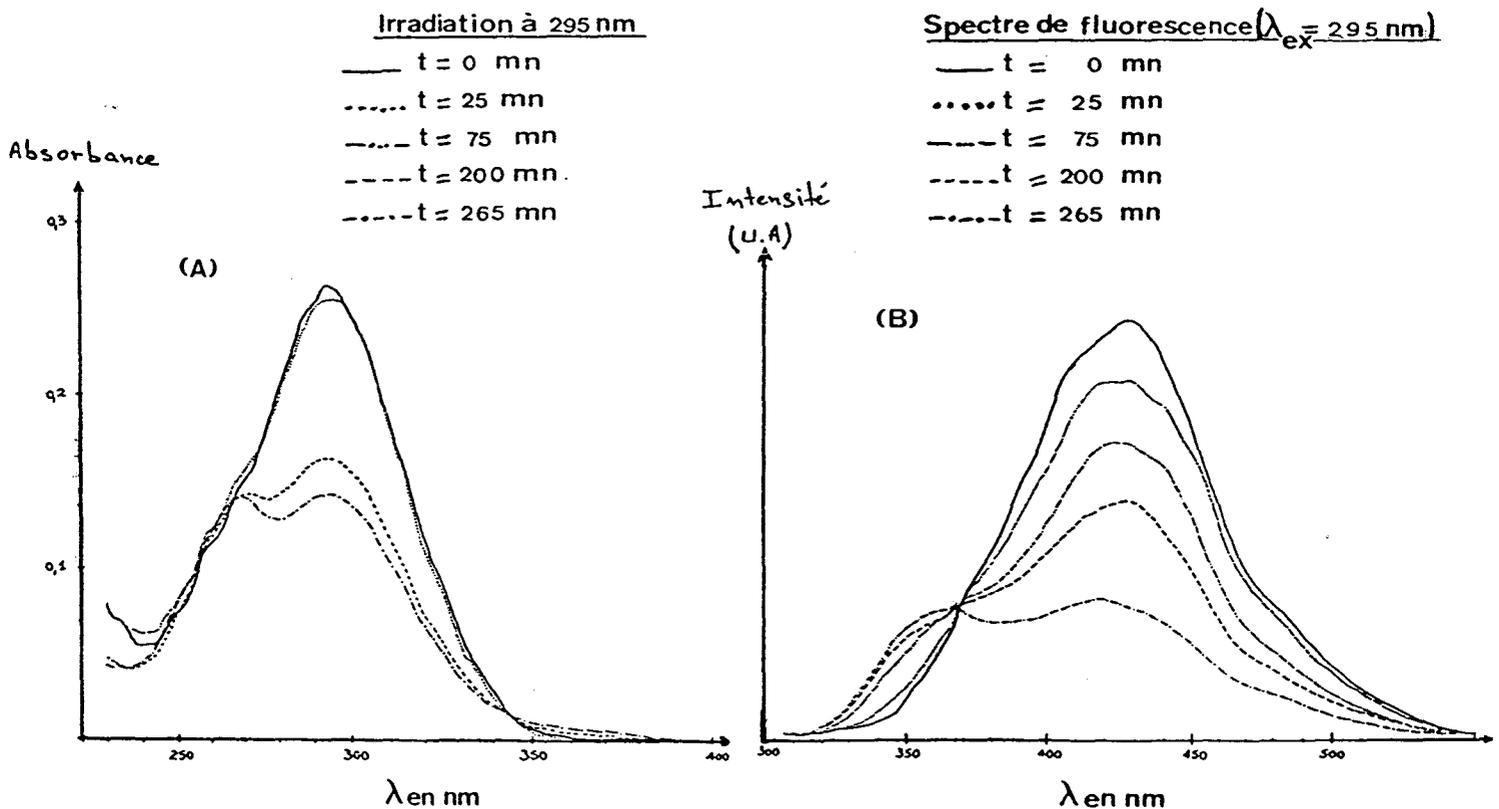


Figure 5 : Evolution photochimique de 1, dans un mélange méthanol-acétonitrile (5/95), suivie par : - absorption (A) - fluorescence (B)

La photoconversion du composé (1) augmente quand la composition du mélange en alcool ou en eau augmente. De même, sa photoconversion est plus rapide en présence d'alcool qu'en présence d'eau. Ainsi pour un mélange (50/50) après sept heures d'irradiation, la photoconversion de (1) est de l'ordre de 75% (estimée à partir du spectre d'absorption) dans l'acétonitrile aqueux alors que le même taux de conversion est atteint seulement au bout de trois heures d'irradiation dans le mélange méthanol-acétonitrile (50/50) (figure 6).

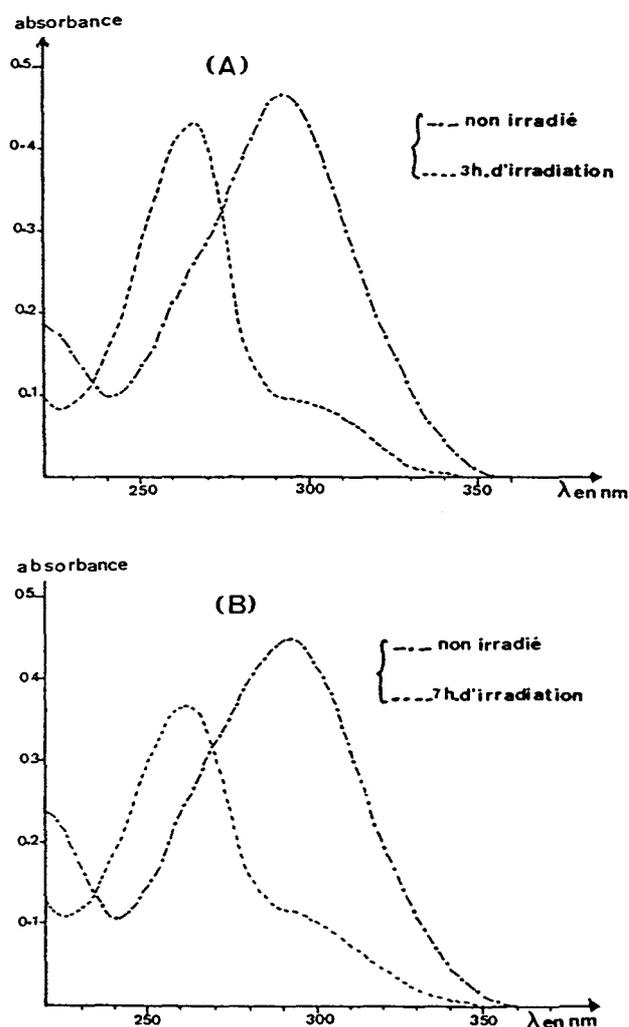


Figure 6 : Photoconversion de 1
_(A) 1 irradié dans un mélange méthanol-acétonitrile (50/50).
_(B) 1 irradié dans un mélange eau-acétonitrile (50/50).

b) Phénomène de réversibilité de la photoréaction

Les échantillons irradiés, laissés à l'obscurité restituent le spectre de départ au bout de quelques heures. Le phénomène ainsi observé se fait lentement et n'est pas total, on constate la disparition d'une faible quantité de produit de départ (figure 7).

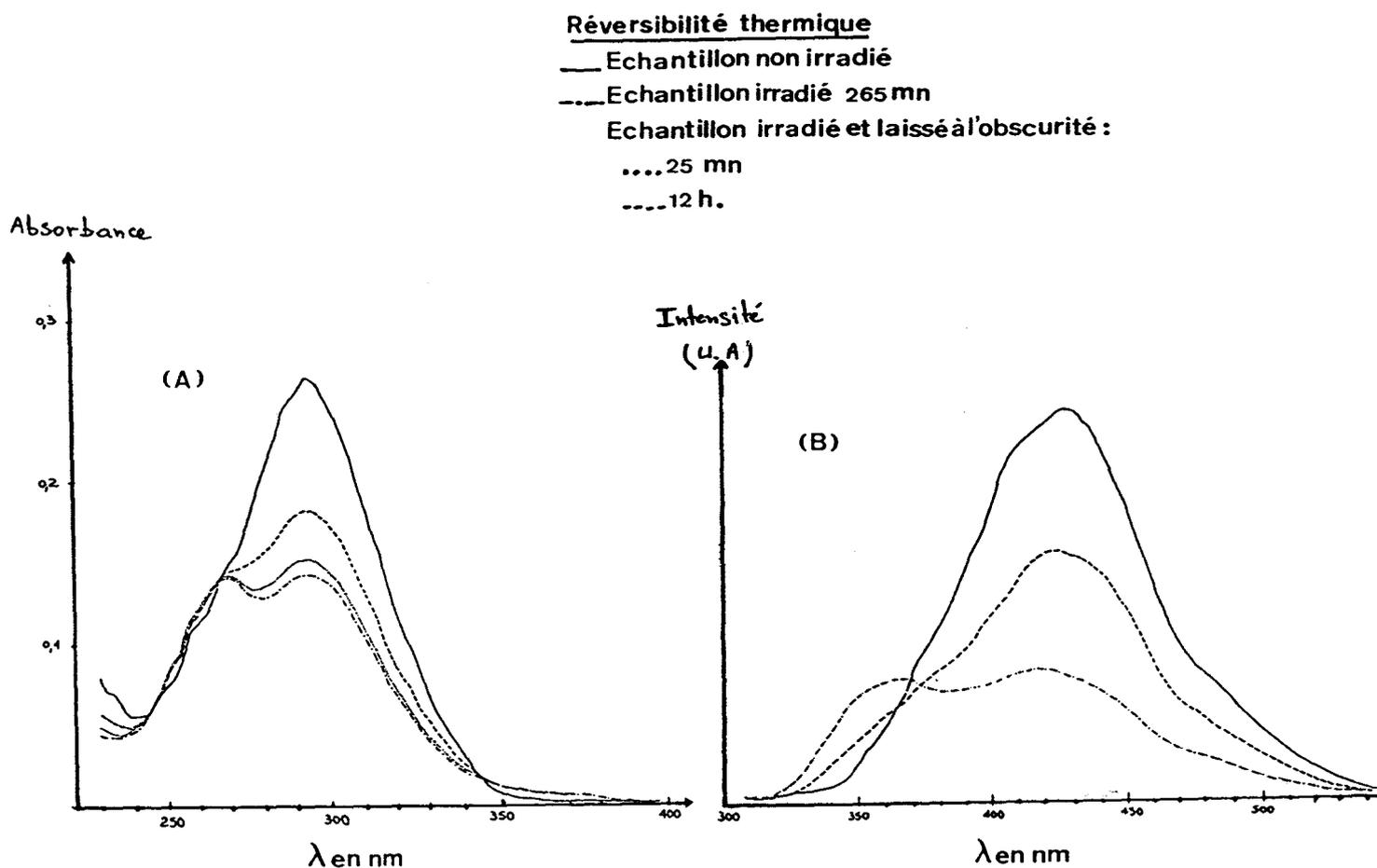


Figure 7 : Réversibilité thermique de la photoréactivité de 1 , irradié dans un mélange méthanol-acétonitrile (5/95), suivie par : - absorption (A)
- fluorescence (B)

Si on ajoute des traces d'acide chlorhydrique, la réversibilité devient très rapide et presque totale. On note aussi l'apparition fugace d'une coloration bleue qui disparaît quelques minutes après. Cette coloration bleue se matérialise au niveau du spectre d'absorption par une bande de faible intensité dont le maximum se situe

vers 610 nm. La figure 8 présente le spectre d'absorption de (1), dans un mélange eau-acétonitrile (50/50), irradié et celui obtenu après ajout de traces d'acide.

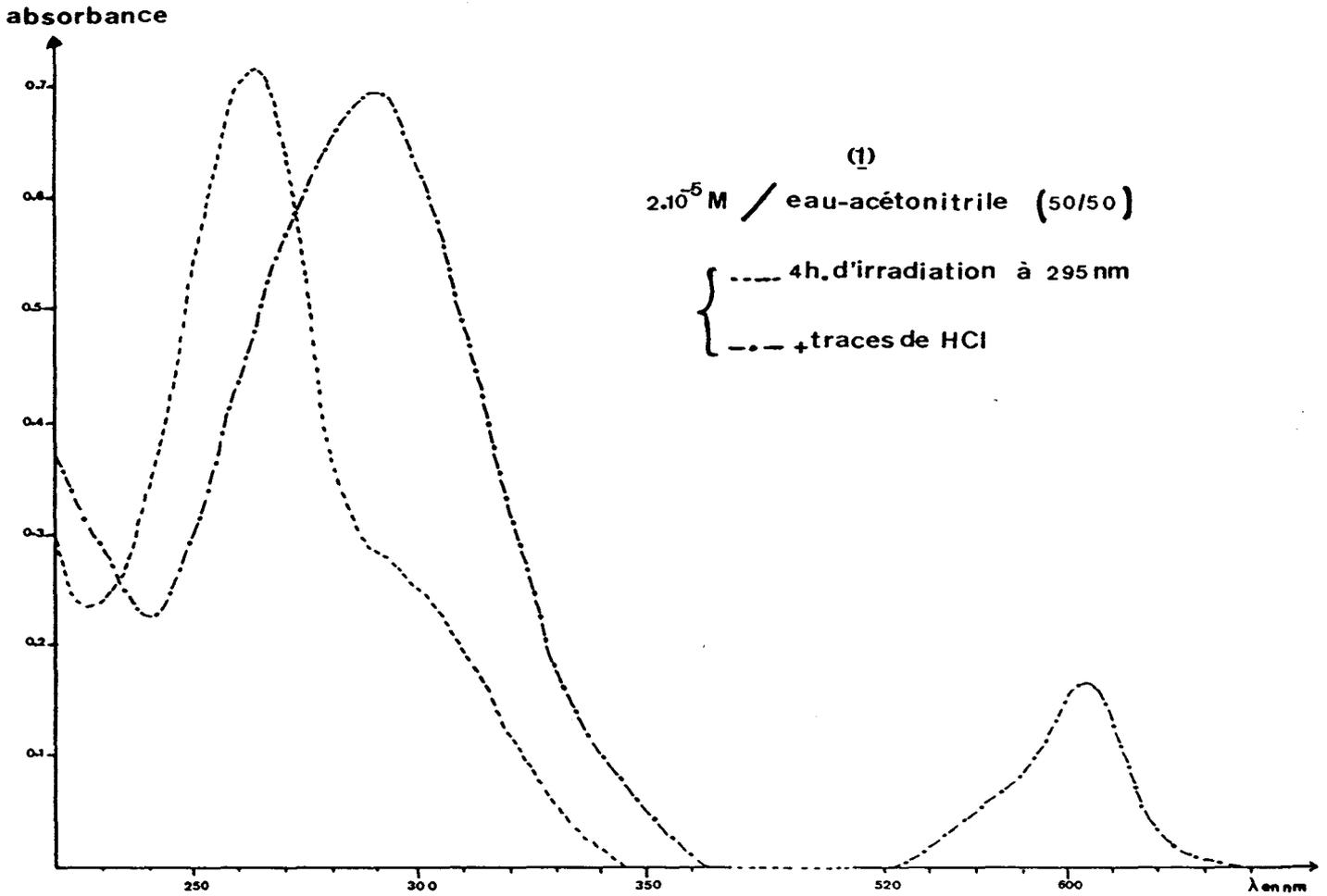
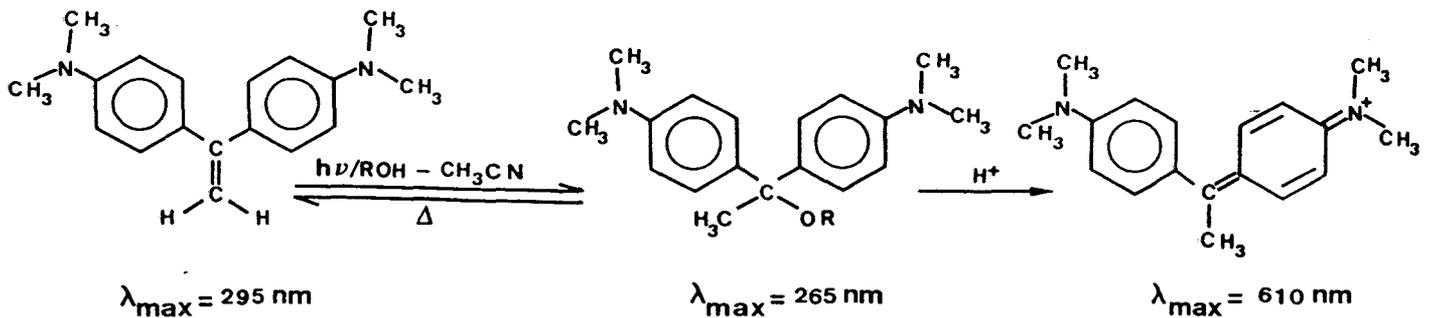


Figure 8 : Spectre d'absorption de 1 dans un mélange eau-acétonitrile, irradié et après ajout d'acide chlorhydrique. Réversibilité rapide due à l'acide.

La photoréactivité de (1) peut s'expliquer à l'aide du schéma suivant :



Le photoadduit, éther ou alcool, est particulièrement instable. En effet, des essais de synthèse de l'alcool par synthèse magnésienne à partir de la cétone de Michler ont tous conduit à l'obtention du dérivé vinylique (1) avec de très bons rendements.

Nous avons procédé autrement pour vérifier la formation de l'alcool ou de l'éther. Nous nous sommes intéressés au (4-N,N-diméthylaminophényl)1-phényl-1-éthylène (2) issu de la 4-diméthylaminobenzophénone, présentant lui aussi un caractère dipolaire marqué uniquement à l'état excité. Son évolution photochimique est semblable à celle du composé (1). La réversibilité thermique dans ce cas est très faible, ce qui veut peut-être dire que les photoadduits alcool ou éther sont relativement plus stables que leurs semblables dans le cas du composé (1). Cette fois, la synthèse magnésienne à partir de la 4-diméthylaminobenzophénone a conduit à l'obtention du composé alcool attendu et on note aussi la formation d'une faible quantité du composé vinylique (2). Le spectre d'absorption de l'alcool présente la même bande d'absorption que celle observée lors de l'irradiation de (2) dans un mélange eau-acétonitrile (figure 9).

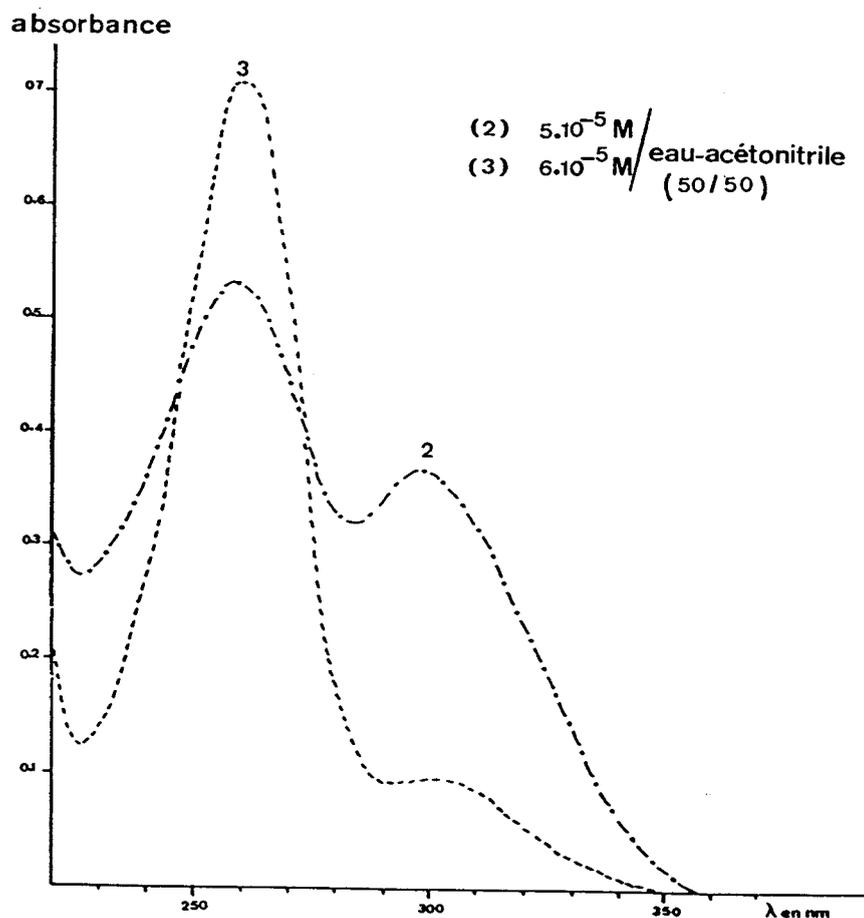


Figure 9 : Spectres d'absorption du (4-N,N-diméthylaminophényl)1-phényl-1-éthylène irradié trois heures (2) et du (4-N,N-diméthylaminophényl)1-phényl-1-éthanol (3).

Donc à partir de ces résultats, on peut dire que l'irradiation de (1) en présence d'alcool ou d'eau, conduit à une addition Markovnikoff sur la double liaison vinylique.

C/ CONCLUSION

Le bis(4-N,N-diméthylaminophényl)-1,1-éthylène (1) possède un état excité fluorescent possédant un caractère de transfert de charge important contrairement à son état fondamental dont le moment dipolaire est très faible voire nul. Les mesures de solvatochromisme permettent d'évaluer le moment dipolaire de l'état excité à 8D. Cependant, dans les alcools purs, les interactions spécifiques soluté-solvant (vraisemblablement la formation de liaisons hydrogène au niveau des fonctions diméthylamino) l'état excité semble perdre son caractère dipolaire, l'émission observée, beaucoup moins intense, se situant spectralement au même niveau que celle observée dans l'hexane.

Irradié dans des solvants purs, y compris les alcools, (1) se révèle être photochimiquement inerte. Par contre, les irradiations dans des mélanges acétonitrile-alcool ou acétonitrile-eau, conduisent à une réaction de photoaddition type Markovnikoff sur la double liaison. Cette réactivité est due au caractère dipolaire marqué initié par l'acétonitrile, solvant à forte constante diélectrique.

Les photoadduits obtenus, éther ou alcool, suivant la composition du mélange d'irradiation, présentent une instabilité thermique importante, le produit de départ étant restitué à peu près intégralement. En cas de présence de trace acide dans le milieu, la réversibilité est ultra-rapide.

Par rapport au diphenyl-1,1-éthylène, le comportement photochimique de (1) est original et dû au caractère ICT de son état excité. En effet, le diphenyl-1,1-éthylène irradié en présence d'alcool donne des photoproduits provenant de l'arrachement d'hydrogène par le triplet très réactif : la vitesse d'arrachement d'hydrogène sur l'isopropanol est $1,4 \cdot 10^9 \text{ mol. dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'elle n'est que de l'ordre de $10^6 \text{ mol. dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la benzophénone⁹. Dans le cas de (1), il est vraisemblable que le passage intersystème conduise à un triplet conservant le caractère ICT du singulet, triplet ayant comme celui de la cétone de Michler une très faible efficacité d'arracheur d'hydrogène. Toutefois, en raison de cette photoréactivité et des interactions spécifiques soluté-solvant, il n'a pas été possible d'envisager des mesures dans le glycérol permettant de mettre en évidence une réorientation par torsion de l'état excité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J. DEDINAS, J. Phys. Chem. 75, (1971), 181.
- (2) E.J.J. GRONEN et W.N. KOELMAN, J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, 75, (1979), 58.
- (3) M. HOSHINO et M. KOGURE, J. Phys. Chem. 92, (1988), 417.
- (4) W. RETTIG et E.A. CHANDROSS, J. Amer. Chem. Soc. 107, (1985), 5617.
- (5) D.I. SCHUSTER, M.D. GOLDSTEIN et P.J. BANE, J. Amer. Chem. Soc. 99, (1977), 187.
- (6) S.G. COHEN, M.D. SALTZMAN, J.B. GUTTENPLAN, Tetrahedron Letters, (1969), 4321.
- (7) G. PORTER et P. SUPPAN, Trans. Faraday Soc. 61, (1965), 1664.
- (8) R.A. NEUNTEUFEL et D.R. ARNOLD, J. Amer. Chem. Soc. 95, (1973), 4080.
- (9) H.M. ROSENBERG et P. SERVE, J. Amer. Chem. Soc. 92, (1970), 4746.
- (10) C. REICHARDT, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, (1979), 98.

--oooOooo--

PARTIE EXPERIMENTALE

--oooOooo--

GENERALITES

Les spectres de RMN proton ont été réalisés dans CDCl_3 ou CD_3CN avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil BRUCKER WP 60.

Les abréviations suivantes ont été employées : (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadriplet, (m) multiplet et (mr) massif non résolu.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre RIBER 10-10.

Les spectres IR des composés étudiés ont été réalisés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 881.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope REICHERT THERMOPAN.

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.

Les solvants sont, pour la plupart, de qualité spectroscopique ou pour fluorescence (MERCK ou CARLO ERBA). Les alcools sont traités suivant la méthode habituelle préconisée par PARKER¹. L'éther éthylique est distillée d'abord sur NaOH puis sur NaH avant utilisation.

La méthode utilisée pour mesurer les rendements quantiques d'émission des benzylidènes parasubstitués est celle de PARKER et REES². Les échantillons sont soigneusement dégazés (10^{-5} Toor) par gel et dégel. Le N,N-dialkylaminobenzylidènemalonitrile en solution dans le glycérol ($q_F^E = 0,021$)³ est pris comme étalon. Le rendement quantique de fluorescence du composé i, q_F^i , est déterminé suivant la relation :

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

A_i et A_E étant les aires respectives sous les courbes Intensité de fluorescence en fonction de λ pour le benzylidène 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 $(D.O)_E$. Le terme $(n_i/n_E)^2$ tient compte des différences d'indice de réfraction des solvants correspondants.

A/ SYNTHESE DES BENZYLIDENES PARA DISUBSTITUES

Les composés benzylidènes paradisubstitués sont préparés soit par condensation directe de Knoevenagel suivant un mode opératoire décrit par CHARLES⁴, soit par condensation de Knoevenagel améliorée décrite par LEHNERT⁵.

Tous les réactifs de départ sont commercialisés sauf la julolidine-9-carbaldéhyde, permettant la synthèse des composés IV, V et VI, qui a été synthétisée au laboratoire.

I - SYNTHESE DE JULOLIDINE-9-CARBALDEHYDE

Dans un ballon de 500 ml à 3 tubulures pourvu d'un agitateur et d'un barboteur, on fait agiter à froid et pendant 15 mn une solution de $2,90 \cdot 10^{-2}$ M de $POCl_3$ dans 10 ml de D.M.F. anhydre. Puis on additionne goutte à goutte une solution de $2,64 \cdot 10^{-2}$ M de julolidine dans 5 ml de D.M.F anhydre. Après 30 mn à température ambiante, le mélange est chauffé au bain-marie, sous barbotage d'azote pendant 30 mn.

Quand le mélange est revenu à température ambiante, on ajoute 25 ml d'eau en agitant vigoureusement. Des cristaux verts commencent alors à apparaître peu à peu. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché au dessiccateur.

Le solide est alors dissout dans un mélange benzène-acétate d'éthyle (95-5) filtré sur 3 cm de gel de silice et recristallisé dans un mélange hexane-benzène (Rdt 70%).

Point de fusion : 77-79°C.

II - SYNTHÈSE DES N,N-dialkylaminobenzylidénemalonitriles : I, IV, VII, X, XI

1°/ Préparation et synthèse

A une solution de 10^{-2} M du malonitrile dans 20 ml d'éthanol absolu, on ajoute 10^{-2} M d'aldéhyde (ou de l'auramine dans le cas de la préparation de VII). Aussitôt après dissolution totale, un précipité rouge commence à apparaître. On porte à reflux pendant 15 à 40 mn.

Le précipité est filtré lavé avec de l'éthanol et recristallisé dans un mélange hexane-benzène. Les rendements et les points de fusion concernant ces composés sont répertoriés dans le tableau I.

TABLEAU I

	Formule Brute	Rdt %	P.F. °C
I p.(CH ₃) ₂ N-PhCH=C(CN) ₂	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	95	179-180
IV Julolidino-CH=C(CN) ₂	C ₁₆ H ₁₅ N ₃	92	160-161
VII (p.(CH ₃) ₂ N-Ph) ₂ C=C(CN) ₂	C ₂₀ H ₂₀ N ₄	98	247-249
X p.(C ₂ H ₅) ₂ N-Ph-CH=C(CN) ₂	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	95	124-126
XI p.(CH ₃) ₂ N-naphtyl-CH=C(CN) ₂	C ₁₆ H ₁₃ N ₃	98	155-156

2°/ Caractéristiques physiques des composés

a) p.N,N-diméthylaminobenzylidenemalonitrile : I

RMN : (CDCl₃, δ ppm, TMS) : 3,1(6H, s, 2(CH₃)) ; 6,7(2H, d J=10Hz, Ar) ; 7,4 (1H, s, CH) ; 7,7 (2H, d J=10Hz, Ar).

Spectre de masse m/e : 197 (M^+ , 100%) ; 196 (M^+-H , 91%) ; 153 ($M^+-N(CH_3)_2$, 10%).

IR (KBr, cm^{-1}) : 2209 (\checkmark CN).

b) 9-dicyanovinyljulolidine:IV

RMN ($CDCl_3$, δ ppm, TMS) : 1,9 (4H, m J=6Hz, 2(CH₂)) ; 2,7 (4H, t J=6Hz, 2(CH₂)) ; 3,3 (4H, t J=6Hz, 2(CH₂)) ; 7,2 (1H, s, CH) ; 7,3 (2H, s, Ar).

Spectre de masse m/e : 249 (M^+ , 100%) ; 248 (M^+-H , 65%)

IR (KBr, cm^{-1}) : 2212 (\checkmark CN)

c) Composé VII

RMN ($CDCl_3$, δ ppm, TMS) : 3,1 (12H, s, 2N(CH₃)₂) ; 6,8 (4H, d J=10Hz, Ar) ; 7,5 (4H, d J=10Hz, Ar).

Spectre de masse m/e : 316 (M^+ , 100%) ; 315 (M^+-H , 42%)

IR (KBr, cm^{-1}) : 2202 (\checkmark CN) ; 2194 (\checkmark CN).

d) p.N,N-diéthylaminobenzylidenemalonitrile:X

RMN ($CDCl_3$, δ ppm, TMS) : 1,2 (6H, t J=8Hz, 2(CH₃)) ; 3,4 (4H, q J=8Hz, N(CH₂)₂) ; 6,7 (2H, d J=10Hz, Ar) ; 7,4 (1H, s, CH) ; 7,8 (2H, d J=10Hz, Ar).

Spectre de masse m/e : 225 (M^+ , 100%)

e) p.N,N-diméthylaminonaphtylidenemalonitrile:XI

RMN ($CDCl_3$, δ ppm, TMS) : 3 (6H, s, 2CH₃) ; 6,8-8,4 (7H, mr, Ar+CH).

Spectre de masse m/e : 247 (M^+ , 100%) ; 246 (M^+-H , 27%) ; 203 ($M^+-N(CH_3)_2$, 14%)

III - SYNTHÈSE DES N,N-dialkylaminobenzylidenecyanoacétate d'éthyle : II, V, VIII

1°/ Préparation

Dans un ballon de 100 ml à trois tubulures à une solution de 10^{-2} M de cyanoacétate d'éthyle dans 20 ml d'éthanol absolu est ajouté, sous barbotage d'azote, une solution de 10^{-2} M d'aldéhyde (ou d'auramine) dans 15 ml d'éthanol absolu. On chauffe lentement jusqu'à l'obtention d'une légère ébullition puis on ajoute quelques gouttes de pipéridine. Le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant 1h30.

Après refroidissement de la solution, le précipité formé est filtré puis recristallisé dans un mélange hexane-benzène. Les rendements et les points de fusion concernant ces produits sont répertoriés dans le tableau II.

TABLEAU II

Composé	Formule brute	Rdt %	P.F.°C
II. p(CH ₃) ₂ N-Ph CH=C(CN)(COOC ₂ H ₅)	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	90	123-124
V. Julolidino CH=C(CN)(COOC ₂ H ₅)	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	90	114-116
VIII. (p(CH ₃) ₂ N-Ph) ₂ C=C(CN)(COOC ₂ H ₅)	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₂	95	181-182

2°/ Caractéristiques physiques des composés

a) p.N,N-diméthylaminobenzylidenecyanoacétate d'éthyle : II

RMN (CDCl₃, δ ppm, TMS) : 1,3 (3H, t J=8Hz, CH₃) ; 3,1 (6H, s, N(CH₃)₂) ; 4,3 (2H, q J=8Hz, OCH₂) ; 6,7 (2H, d J=10Hz, Ar) ; 8,0 (2H, d J=10Hz, Ar) ; 8,1 (1H, s, CH).

Spectre de masse m/e : 244 (M⁺, 100%) ; 216 (M⁺-CO, 49%) ; 199 (M⁺-OC₂H₅, 28%) ; 171 (M⁺-CO₂C₂H₅, 39%)

IR (KBr, cm⁻¹) : 2209 (∇CN) ; 1704 (∇COOC₂H₅).

b) Julolidinocynoacétate d'éthyle : V

RMN (CDCl_3 , δ ppm, TMS) : 1,4 (3H, t J=8Hz, CH_3) ; 2,1 (4H, m J=6Hz, $2(\text{CH}_2)_2$) ; 2,8 (4H, t J=6Hz, $2(\text{CH}_2)$) ; 3,4 (4H, t J=6Hz, $2(\text{CH}_2)$) ; 4,4 (2H, q J=8Hz, OCH_2) ; 7,7 (2H, s, Ar) ; 8,1 (1H, s, CH).

Spectre de masse m/e : 296 (M^+ , 100%) ; 268 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 25%) ; 251 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$, 14%) ; 223 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 19%).

IR (KBr, cm^{-1}) : 2207 ($\sqrt{\text{CN}}$) ; 1707 ($\sqrt{\text{COOC}_2\text{H}_5}$).

c) Composé VIII

RMN (CDCl_3 , δ ppm, TMS) : 1,2 (3H, t J=8Hz, CH_3) ; 3 (12H, s, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 4,2 (2H, q J=8Hz, OCH_2) ; 6,5-7,4 (8H, mr, Ar).

Spectre de masse m/e : 363 (M^+ , 100%) ; 362 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 44%)

IR (KBr, cm^{-1}) : 2192 ($\sqrt{\text{CN}}$) ; 1705 ($\sqrt{\text{COOC}_2\text{H}_5}$).

IV - SYNTHESSES DES N,N-dialkylaminobenzylidénemalonate diéthylique

Ces composés ont été préparés suivant un mode opératoire décrit par LEHNER⁵.

1°/ Préparation

Dans un réacteur de 1 litre muni d'un agitateur mécanique et contenant 200 ml de T.H.F. anhydre, on ajoute à -5°C , sous atmosphère d'azote sec, goutte à goutte, une solution de 0,1 M (11 ml) de TiCl_4 dans 25 ml de CCl_4 anhydre. Un précipité jaune est formé. Puis on ajoute par fraction, une solution de $5 \cdot 10^{-2}$ M d'aldéhyde ou de cétone et $5 \cdot 10^{-2}$ M de malonate diéthylique dans 150 ml de T.H.F. anhydre.

Quand le mélange réactionnel est à -10°C , on ajoute goutte à goutte et pendant 40 mn, une solution de 0,2M (16 ml) de pyridine dans 35 ml de T.H.F. La durée et la température de réaction dépendent de la nature du composé carbonyle à condenser (Tableau III).

Le mélange réactionnel est traité avec une solution de 0,2M de NaOH dans 100 ml d'eau puis on extrait avec 3 x 30 ml d'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées et lavées successivement par 50 ml de solution saturée : 1. en NaCl, 2. en bicarbonate de sodium, 3. en NaCl. Les solvants sont séchés sur sulfate de magnésium et évaporés sous pression réduite. Le produit brut est traité par chromatographie sur colonne de silice avec pour éluant un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole 1-9 puis recristallisé dans un mélange hexane-benzène.

Les points de fusion et les rendements concernant ces produits sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU III : TEMPERATURE ET DUREE DE LA CONDENSATION DU MALONATE DIETHYLIQUE AVEC LES COMPOSES CARBONYLES.

CARBONYLE	Température en °C	Temps en heure
p.N,N-diméthylaminobenzaldéhyde	0	15
Julolidino-9-carbaldéhyde	0	10
Cétone de Michler	25	40

TABLEAU IV

COMPOSES	Formule brute	Rdt %	P.F.°C
III.p. $(CH_3)_2N-PhCH=C(COOC_2H_5)_2$	$C_{16}H_{21}NO_4$	88	109-110
VI. Julolidino- $CH=C(COOC_2H_5)_2$	$C_{20}H_{25}NO_4$	68	82-84
IX. $(p.(CH_3)_2NPh)_2C=C(COOC_2H_5)_2$	$C_{24}H_{30}N_2O_4$	15	115-117

2°/ Caractéristiques physiques des composés III, VI et IX

a) Composé III

RMN (CDCl₃, δ ppm, TMS) : 1,2 (3H, t J=8Hz, CH₃) ; 1,3 (3H, t J=8Hz, CH₃) ; 3 (6H, s, N(CH₃)₂) ; 4,2 (2H, q J=8Hz, OCH₂) ; 4,4 (2H, q J=8Hz, OCH₂) ; 6,7 (2H, d J=10Hz, Ar) ; 7,4 (2H, d J=10Hz, Ar) ; 7,8 (1H, s, CH).

Spectre de masse m/e : 291 (M⁺, 100%) ; 246 (M⁺OC₂H₅, 49%) ; 218 (M⁺-CO₂C₂H₅, 14%) ; 145 (M⁺-2(CO₂C₂H₅), 36%)

IR (KBr, cm⁻¹) : 1724 (√ COOC₂H₅) ; 1698 (√ COOC₂H₅)

b) Composé VI

RMN (CDCl₃, δ ppm, TMS) : 1,2 (3H, t J=8Hz, CH₃) ; 1,3 (3H, t J=8Hz, CH₃) ; 1,9 (4H, m J=6Hz, 2(CH₂)) ; 2,7 (4H, t J=6Hz, 2CH₂) ; 3,2 (4H, t J=6Hz, N(CH₂)₂) ; 4,28 (2H, q J=8Hz, OCH₂) ; 4,4 (2H, q J=8Hz, OCH₂) ; 7 (2H, s, Ar) ; 7,6 (1H, s, CH)

Spectre de masse m/e : 343 (M⁺, 100%)

IR (KBr, cm⁻¹) : 1720 (√ COOC₂H₅) ; 1700 (√ COOC₂H₅)

c) Composé IX

RMN (CDCl₃, δ ppm, TMS) : 1,23 (6H, t J=8Hz, 2(CH₃)) ; 3 (12H, s, 2(N(CH₃)₂)) ; 4,2 (4H, q J=8Hz, 2(OCH₃)) ; 6,9 (4H, d J=10Hz, Ar) ; 7,5 (4H, d J=10Hz, Ar).

Spectre de masse m/e : 410 (M⁺, 63%)

IR (KBr, cm⁻¹) : 1717 (√ COOC₂H₅) ; 1687 (√ COOC₂H₅).

B/ SYNTHÈSE DU BIS(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1,1-ÉTHYLENE ET DU (4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1-PHENYL-1-ÉTHYLENE

Ces deux composés ont été synthétisés à partir de la réaction de WITTIG.

o Mode opératoire

Une solution commerciale de butyllithium (1,6M) dans l'hexane (16 ml) est ajoutée goutte à goutte, sous courant d'azote sec, à une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ M de bromure de méthyltriphénylphosphonium dans 200 ml de T.H.F. anhydre. On laisse réagir à température ambiante pendant 4h. Puis on ajoute goutte à goutte, sous bonne agitation, une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ M de cétone de Michler ou de la 4-N,N-diméthylaminobenzophénone dans 100 ml de T.H.F. anhydre. Le mélange réactionnel est mis à reflux de T.H.F. pendant 4h.

Après refroidissement et filtration des résidus insolubles, la phase étherée est lavée 3 x 30 ml d'eau puis séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite. Le brut est traité par chromatographie sur colonne d'alumine neutre avec pour éluant un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole 1-9 puis recristallisé dans l'hexane.

. Le bis (4-N,N-diméthylaminophényl)-1,1-éthylène est obtenu avec un rendement de 85%.

Point de fusion : 121-122°C

RMN (CDCl_3 , δ ppm, TMS) : 2,9 (12H,s, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 5,1 (2H,s, CH_2) ; 6,7 (4H,d $J=10\text{Hz}$, Ar) ; 7,2 (4H,d $J=10\text{Hz}$, Ar).

. Le (4-N,N-diméthylaminophényl)-1,phényl-1,éthylène est obtenu avec un rendement de 80%.

Point de fusion : 52-54°C

RMN (CDCl_3 , δ ppm, TMS) : 3 (6H,s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 5,2 (1H,s, CH) ; 5,4 (1H,s, CH) ; 6,6-7,3 (9H,m, Ar).

C/ SYNTHESE DU (4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1-PHENYL-1-ETHANOL

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures et contenant 50 ml d'éther éthylique anhydre et 1 mole de magnésium, on ajoute goutte à goutte, à température ambiante, une solution molaire d'iodure de méthyle dans 200 ml d'éther éthylique anhydre.

Après disparition du magnésium, on ajoute lentement, tout en agitant, une solution molaire de la 4-N,N-diméthylaminobenzophénone dans 100 ml d'éther éthylique anhydre et on laisse réagir à température ambiante pendant 90 mn. Puis on porte à reflux pendant 1 heure.

Après refroidissement de la solution, on additionne lentement 20 g de NH_4Cl sous forme de solution aqueuse saturée. La phase étherée, récupérée, est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous pression réduite. Le brut est traité par chromatographie sur colonne d'alumine neutre avec pour éluant un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole 1-9 puis recristallisé dans l'hexane (Rdt 45%).

RMN (CDCl_3 , δ ppm, TMS) : 1,9 (3H, s, CH_3) ; 2,2 (1H, s, OH) ; 3 (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 6,6-7,4 (9H, m, Ar).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- 1) C.A. PARKER, "Photoluminescence of solutions", Elsevier Publishing Company Edit. Amsterdam, London, New York, (1968), page 288.
- 2) C.A. PARKER et W.T. REES, Analyst. 85, (1960), 587.
- 3) R.O. LOUTFY et B.A. ARNOLD, J. Phys. Chem. 86, (1982), 4205.
- 4) G. CHARLES, Bull. Soc. Chim. (1963), 1559.
- 5) W. LEHNERT, Tetrahedron Letters 28, (1970), 4723.; 28, (1972), 663 ; 29 (1973), 635.

--0000000--

CONCLUSION

-0000000-

L'objet de ce travail était d'étudier le comportement de l'état singulet excité de N,N-dialkylaminobenzylidènes, qui de par leur structure électronique dissymétrique, possèdent un état fondamental fortement polaire. Suite à l'excitation électronique, l'état excité est l'objet d'une forte augmentation du transfert de charge intramoléculaire et d'une réorientation interne.

En milieu fluide, la faible fluorescence observée se manifeste par une bande large, d'énergie très sensible à la polarité du milieu traduisant ainsi le caractère dipolaire marqué du singulet excité. A partir d'équations classiques (équation de Mc Rae et équation de Kawski) les mesures de solvatochromisme des spectres d'absorption et de fluorescence permettent l'évaluation de l'importante augmentation de moment dipolaire suite à l'excitation. Mis à part les composés possédant le groupe julolidino comme groupe électrodonneur, il existe deux degrés de liberté : le premier étant la liaison entre l'atome d'azote de la fonction N,N-dialkylamino et le cycle aromatique, le deuxième, la liaison entre le cycle aromatique et le groupe éthylénique électroattracteur. La suppression du premier niveau de liberté (cas du groupe julolidino) se traduit par une augmentation plus limitée du moment dipolaire de l'état excité par rapport à celle observée pour les molécules à fonction N,N-dialkylamino non bloquée.

Dans le cas de ces dernières, on n'observe pas de fluorescence double comme en présentent les N,N-dialkylaminobenzonitriles. Cette fluorescence double est générée par deux états excités, le premier de géométrie voisine de celle de l'état fondamental et le deuxième issu de la relaxation du précédent par transfert de charge intramoléculaire et torsion de la liaison atome d'azote-cycle aromatique amenant le doublet libre dans le plan du cycle (état T.C.I.T.).

L'absence de déplacement du maximum d'émission et de modification de la largeur spectrale suite à des variations de température permettent d'avancer l'hypothèse d'un seul état émissif. De plus, l'augmentation d'émission observée lors de l'abaissement de la température permet d'exclure l'état T.C.I.T. comme étant à l'origine de cette émission. La formation de celui-ci constitue le principal processus de relaxation non radiative de l'état fluorescent. La dissymétrie de la molécule, à cause de la différence de caractère très importante des deux groupes électro-

donneur et électroaccepteur, est responsable d'une vitesse de désactivation non radiative très grande et d'une durée de vie très courte de l'état T.C.I.T., expliquant ainsi la fluorescence simple observée pour tous les composés étudiés.

L'évolution du rendement quantique de fluorescence dans un solvant visqueux, le glycérol, en fonction de la température permet la détermination de la barrière de potentiel franchie lors de la formation de l'état T.C.I.T. Une relation linéaire entre l'énergie d'activation de réorientation et le volume total du groupe N,N-dialkylanilino peut être établie. Dans tous les cas, l'énergie d'activation de réorientation est plus faible que l'activation de fluidité du solvant excluant ainsi une réorientation contrôlée par la viscosité macroscopique du solvant. Pour chaque composé, il est possible de déterminer un coefficient correctif à l'équation hydrodynamique de Debye-Stokes-Einstein, ce coefficient étant lui aussi relié au volume du rotor. Les différents résultats obtenus sont interprétés de manière satisfaisante en envisageant le solvant d'un point de vue microscopique suivant la théorie des volumes libres. L'énergie d'activation de réorientation est d'autant plus élevée que le rapport volume du rotor/volume libre du solvant diminue.

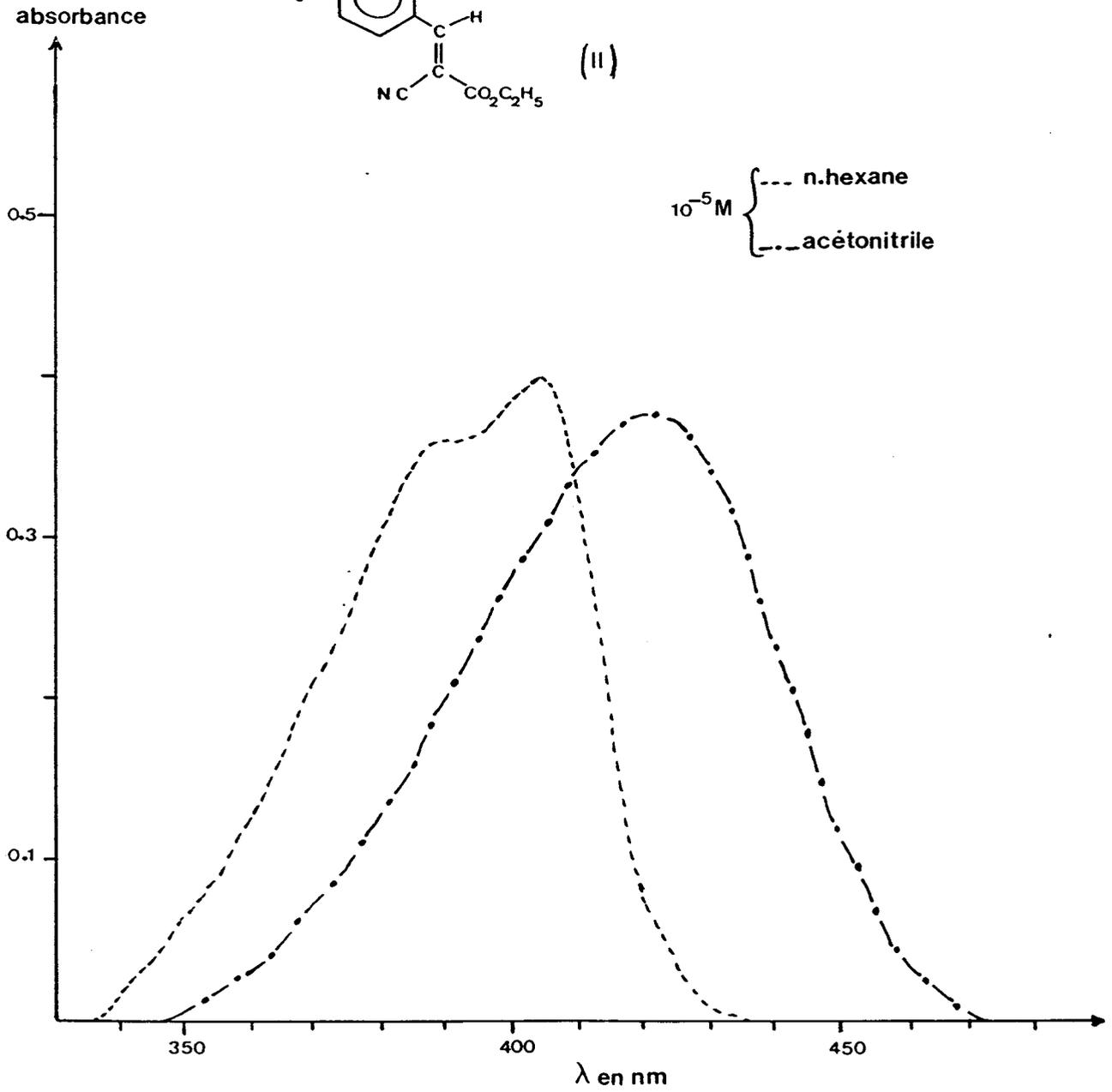
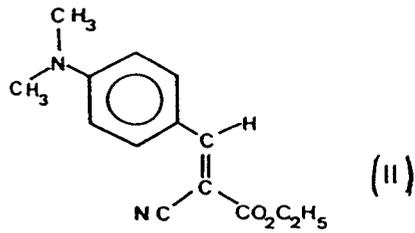
Quelque soit le groupe électrodonneur et le groupe électroaccepteur, les composés étudiés sont tous photochimiquement inertes. En particulier, ils ne semblent pas donner lieu à une photoisomérisation trans-cis de la double liaison (des échantillons de composés possédant un groupe électroaccepteur dissymétrique, irradiés longuement dans des solvants différents, ne présentent aucune modification de leur spectre d'absorption). Il est possible que le processus de réorientation conduisant à l'état T.C.I.T. soit tellement efficace qu'il empêche toute réactivité photochimique. Par contre, le bis(4-N,N-diméthylaminophényl)-1,1-éthylène, molécule dont la dissymétrie électronique est beaucoup plus faible, présente une photo-réactivité particulière qui semble due au caractère de transfert de charge interne de son état fluorescent. L'exaltation de ce caractère par un solvant à forte constante diélectrique comme l'acétonitrile permet la photoaddition d'alcools ou d'eau, photoaddition qui n'est pas observée dans les solutions d'alcools où la molécule subit vraisemblablement une solvation spécifique empêchant le transfert de charge intramoléculaire. Les photoadduits obtenus sont relativement instables et régénèrent l'oléfine de départ.

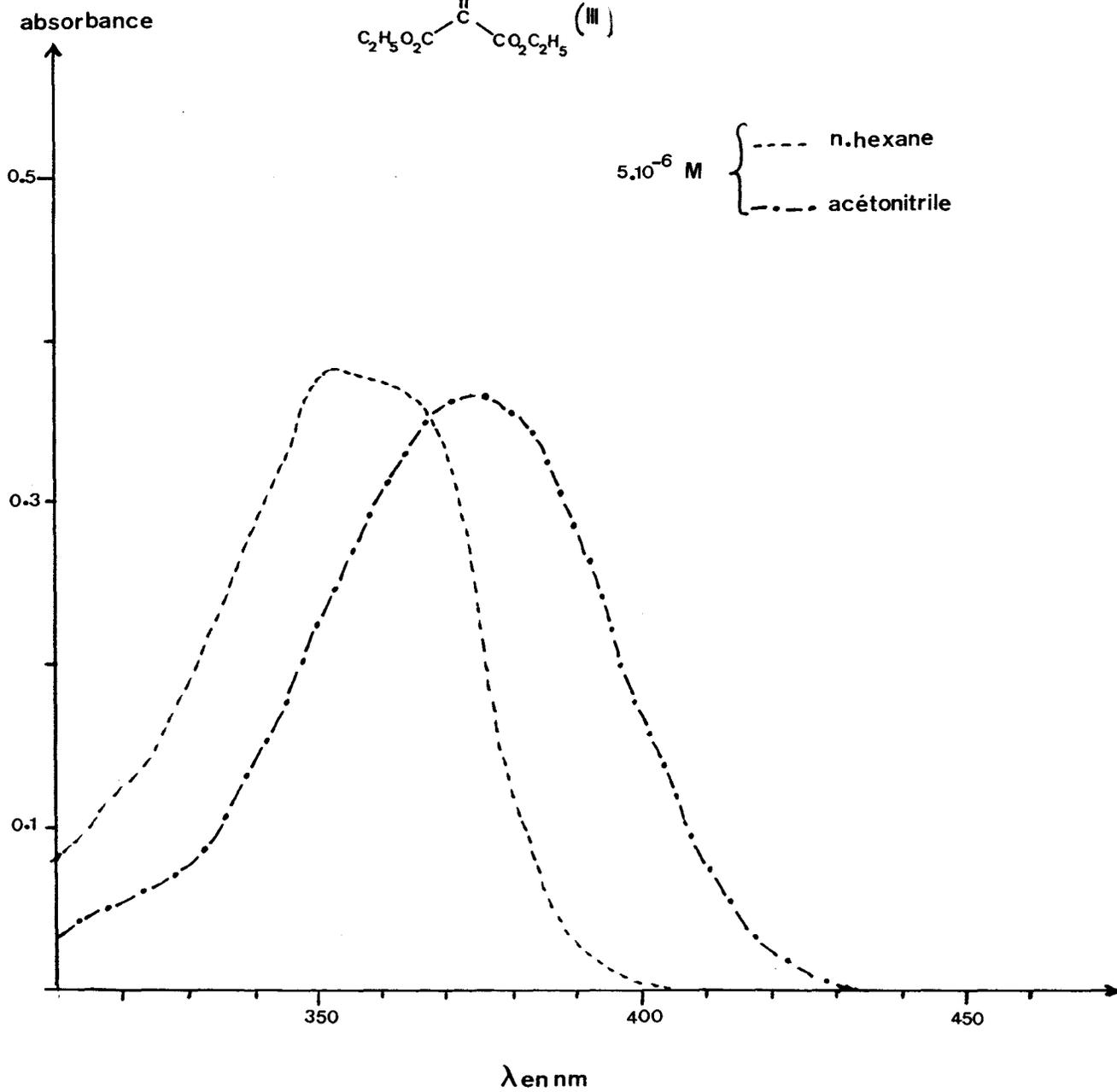
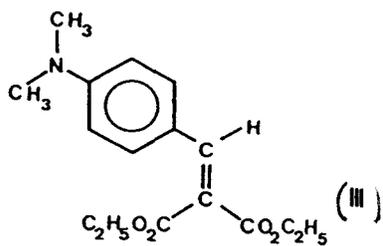
Les résultats obtenus sont tous issus de mesures de fluorescence stationnaire et il est évident qu'une étude cinétique plus approfondie aurait nécessité l'utilisation de la fluorescence dynamique. Cependant, au vu des durées de vie de fluorescence des différents composés étudiés, l'obtention de spectres d'émission résolus en temps n'aurait pu être menée qu'avec un appareillage de résolution temporelle picoseconde, ce dont nous ne disposons pas.

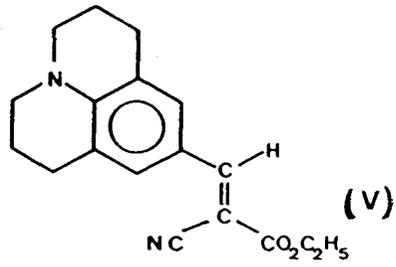
--oooOooo--

A N N E X E S

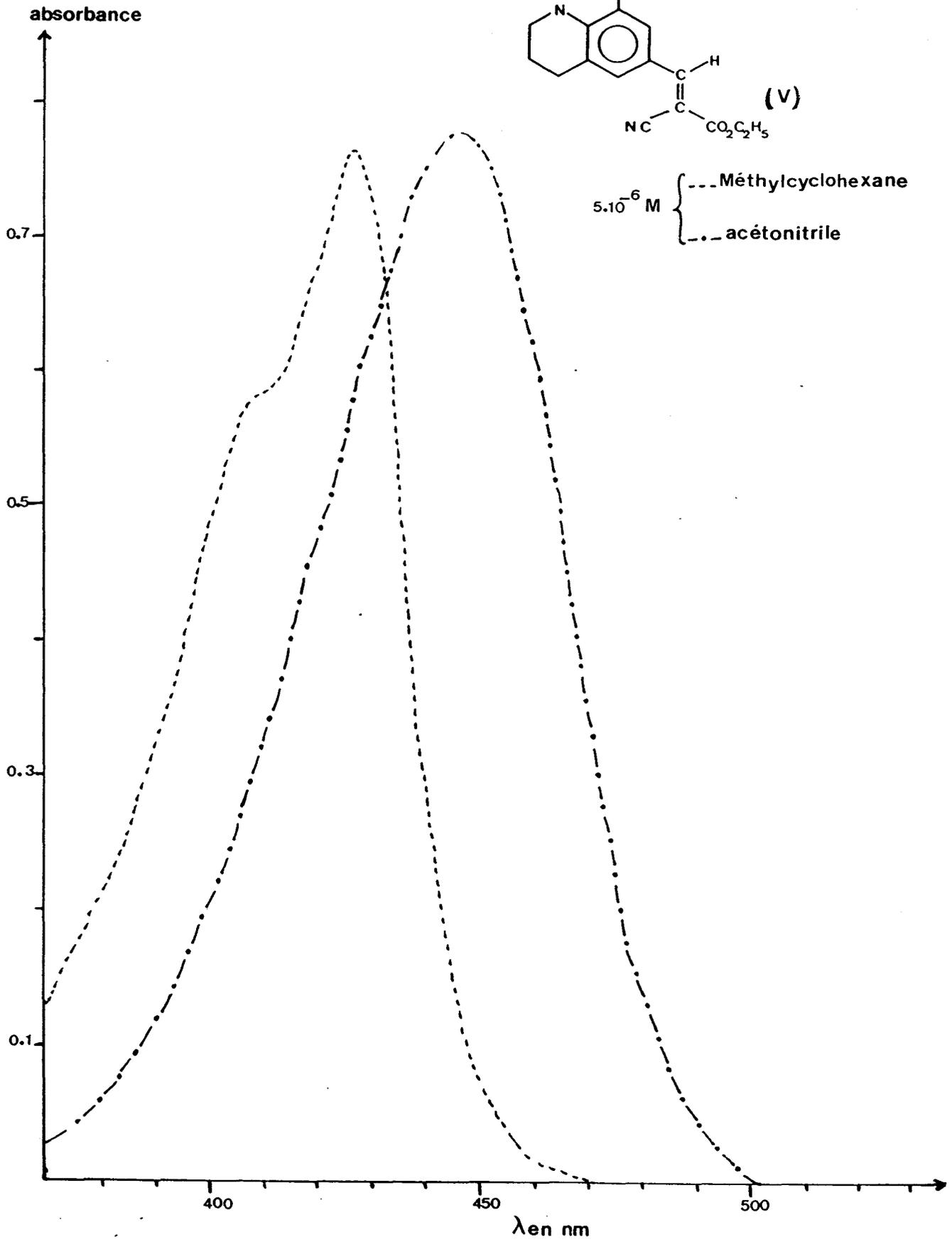
--oooOooo--

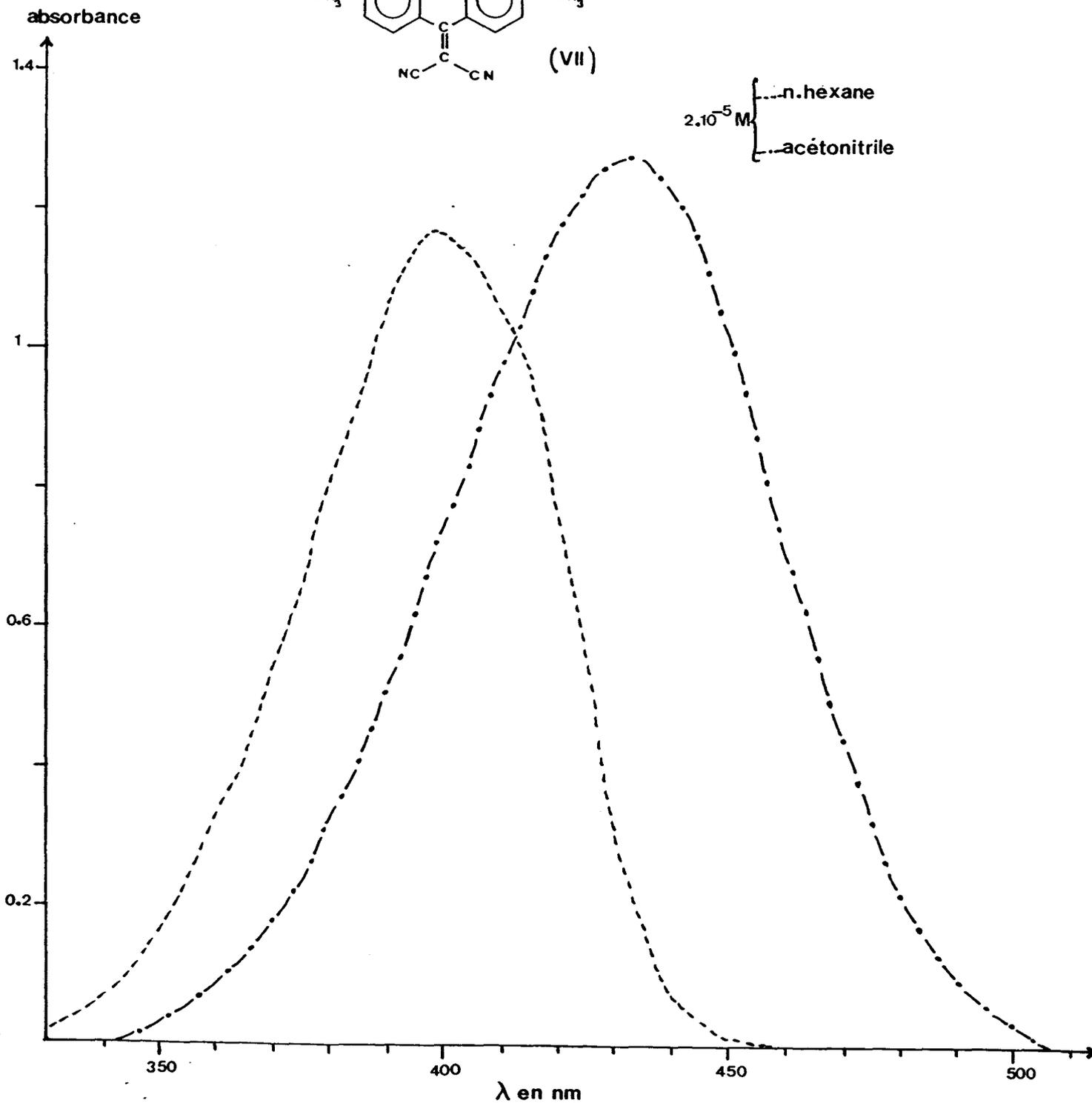
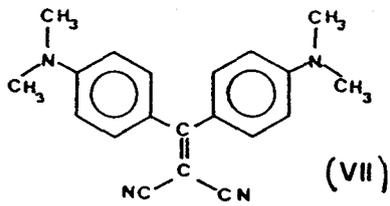


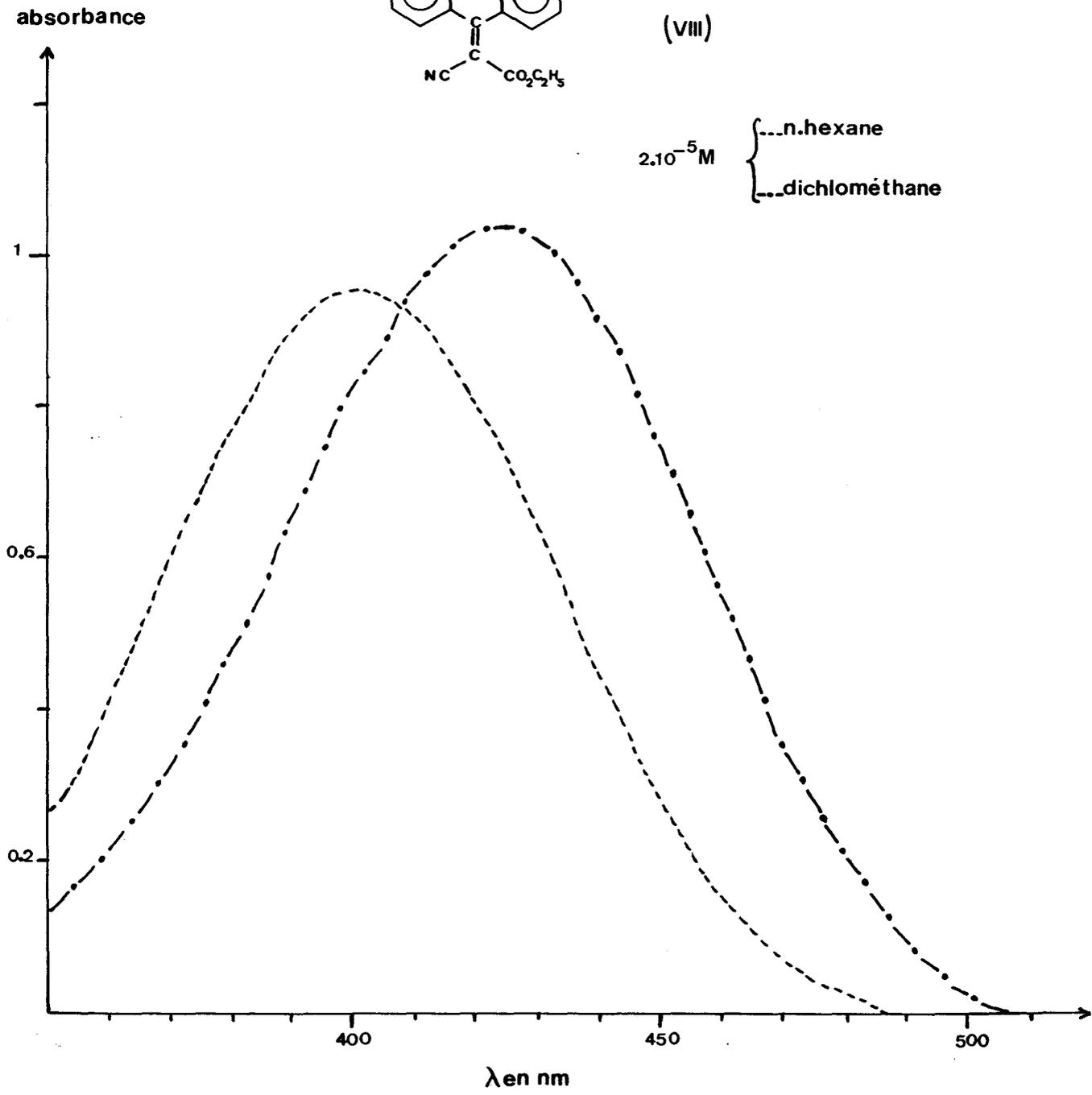
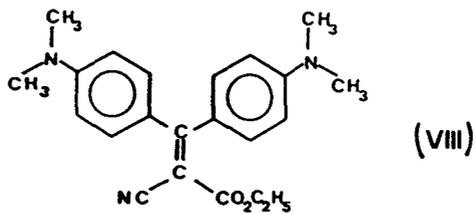


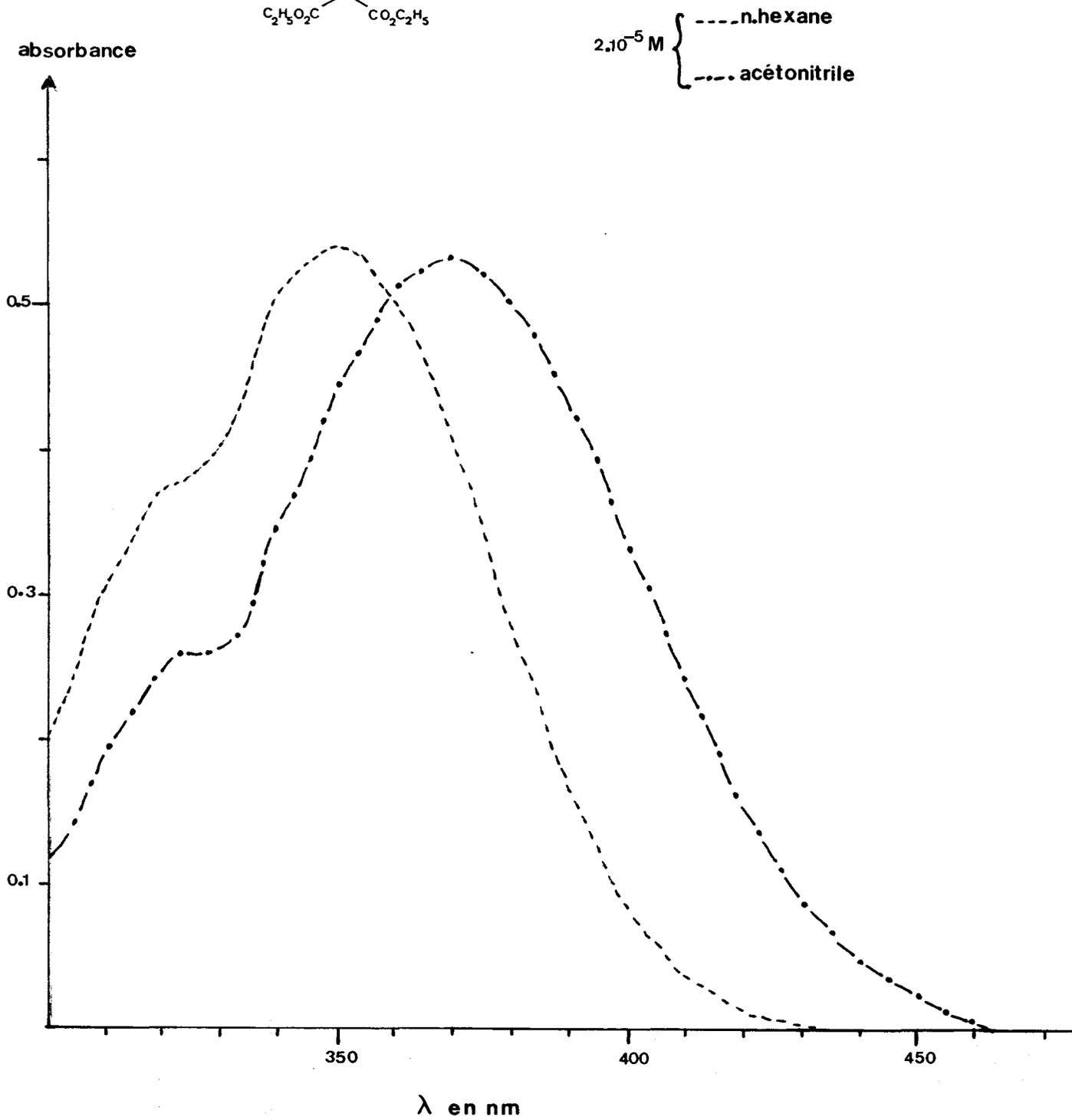
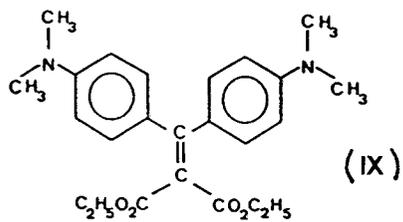


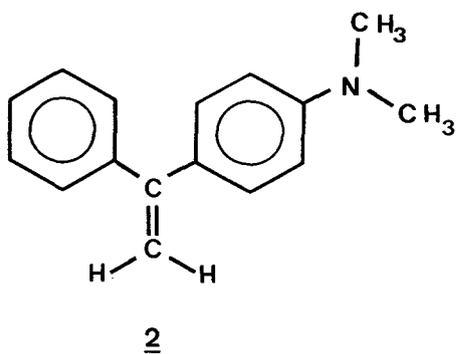
5.10⁻⁶ M {
--- Méthylcyclohexane
-.- acétonitrile











absorbance

