

DÉTERMINATION, PAR EFFET DE SOLVANT, DES MOMENTS DIPO- LAIRES DES CARBAZOLE, DIBENZOFURANNE ET DIBENZOTHIO- PHÈNE DANS LEUR PREMIER ÉTAT SINGULET EXCITÉ

ALAIN MARTY et PIERRE VIALLET

Laboratoire de Chimie Physique, Centre Universitaire de Perpignan, Perpignan 66000 (France)

(Reçu le 14 novembre 1972)

RÉSUMÉ

A l'aide d'une modification de la méthode de Kowski pour interpréter les effets de solvants sur les spectres d'absorption et de fluorescence, nous avons entrepris la détermination du moment polaire dans l'état excité de plus faible énergie de trois substances: le carbazole, le dibenzofuranne et le dibenzothiophène.

Bien que la géométrie de chaque molécule étudiée soit à priori la même dans l'état fondamental et dans cet état excité, ce qui suggère que les vecteurs moments dipolaires sont colinéaires, l'intérêt de notre procédé est manifeste car il nous permet d'atteindre les variations du moment polaire entre les deux états électroniques en grandeur et en signe. La détermination de la propriété recherchée peut ainsi être obtenue sans ambiguïté même lorsque les valeurs numériques sont faibles.

SUMMARY

This paper develops a modification of Kowski's theory about calculations of dipole moments for excited states from solvent effects on absorption and fluorescence spectra.

The substances under study—carbazole, dibenzofuran and dibenzothiophene—belong to the C_{2v} point group in the ground state and are expected to remain in this point group in the excited state. Arguments in favour of this hypothesis are indicated here and experimental results are consistent with the main consequence: dipole moments in these two electronic states are colinear.

With that modification, we are able to obtain separately absolute values and signs for the variation of dipole moments during excitation, so that the dipole moment in the excited state may be obtained unambiguously.

Results may be summarized as follows:

Carbazole: $\mu_{\text{f}} = 1.7 \text{ D}$, $\Delta\mu = 1.9 \text{ D}$, $\mu_{\text{e}} = 3.6 \text{ D}$.

Dibenzofuran: $\mu_{\text{f}} = 0.88 \text{ D}$, $\Delta\mu \simeq 0.0 \text{ D}$, $\mu_{\text{e}} = 0.88 \text{ D}$.

Dibenzothiophene: $\mu_{\text{f}} = 0.8 \text{ D}$, $\Delta\mu \simeq 1.5 \text{ D}$, $\mu_{\text{e}} = 0.8 \text{ D}$.

But with $\overline{\mu_{\text{e}}} = -\overline{\mu_{\text{f}}}$.

INTRODUCTION

Les effets de solvant ont été largement utilisés pour la détermination des moments polaires de l'état singulet excité de plus faible énergie¹⁻⁶. Dans notre laboratoire nous avons tenté d'améliorer la méthode de Kawski^{7,8}, qui permet d'atteindre les variations en module et argument polaire^{9,10} et nous avons ici appliqué ce mode de calcul à des substances pour lesquelles une variation en argument est peu probable afin de montrer l'intérêt que présente notre méthode même pour des problèmes aussi simples.

Les produits étudiés possèdent tous la symétrie C_{2v} dans l'état fondamental ce qui nous fournit la direction du moment polaire, et il est peu probable que des modifications importantes de géométrie se manifestent dans le premier état singulet. Cette affirmation est d'ailleurs confirmée par la comparaison des spectres d'absorption et des spectres de fluorescence de ces divers composés, réalisée aussi bien dans notre propre laboratoire¹¹, que par divers auteurs¹²⁻¹⁷. Aussi pouvons nous nous attendre à ce que les vecteurs moment dipolaire à l'état fondamental et moment dipolaire à l'état excité soient colinéaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Parce que les spectres de fluorescence à basse température obtenus étaient identiques à ceux figurant dans la littérature, nous avons utilisé sans purification ultérieure les produits commerciaux dans le cas du carbazole (Aldrich + 99%) et du dibenzothiophène (Fluka — qualité purum).

Par contre nous avons dû effectuer une purification d'après la méthode de Cass¹⁸ pour le dibenzofuranne (Fluka Pratique).

TABLEAU 1

Solvants	ϵ	n	$D(\epsilon, n)$	$F(\epsilon, n)$
(1) Acétate de butyle	5,01	1,3701	0,424	0,464
(2) Acétate d'éthyle	6,09	1,4109	0,476	0,517
(3) Acétonitrile	38,80	1,3441	0,886	0,667
(4) Benzène	2,28	1,5011	0,007	0,341
(5) Cyclohexane	2,02	1,4266	-0,002	0,288
(6) Dichloroéthane	10,65	1,4448	0,628	0,616
(7) Dichlorométhane	9,08	1,3348	0,630	0,543
(8) Diéthyl éther	4,33	1,3526	0,377	0,428
(9) Diméthylsulfoxyde	48,9	1,4782	0,806	0,726
(10) <i>N, N</i> , Diméthylformamide	36,70	1,4269	0,837	0,708
(11) Ethanol	24,2	1,3611	0,812	0,652
(12) Heptane	1,92	1,3876	-0,002	0,262
(13) Hexane	1,89	1,3748	0	0,255
(14) Méthanol	33,62	1,3288	0,859	0,650
(15) Tétrahydrofuranne	7,25	1,4076	0,535	0,544
(16) Triméthyl 2, 2, 4, pentane	1,94	1,3915	0	0,266

Les solvants utilisés sont des produits Merck ou Schuchardt pour spectroscopie. Le Tableau 1 fournit pour ces solvants, sélectionnés de façon à minimiser les interactions spécifiques, les valeurs des fonctions $D(\epsilon, n)$ et $F(\epsilon, n)$ qui seront définies dans la suite de ce travail.

Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre SAFAS 1800. La définition des spectres n'a pas toujours permis le pointé des transitions $0 \rightarrow 0$ d'absorption et de fluorescence. L'importance de cette différence par rapport à ce qui sera exposé plus loin a été largement discutée dans une publication précédente et il a été montré que les écarts obtenus n'étaient pas significatifs en l'absence d'interactions spécifiques¹⁹.

PARTIE THÉORIQUE

Les auteurs précédemment cités ont montré qu'il était possible d'exprimer les nombres d'onde des transitions $0 \rightarrow 0$ d'absorption $\tilde{\nu}_a$ et de fluorescence $\tilde{\nu}_f$ à l'aide de relations du type:

$$hc\tilde{\nu}_a = A - \mu_f(\mu_e - \mu_f) B(\epsilon, n) - \frac{\mu_e^2 - \mu_f^2}{2} C_n + \dots \quad (1)$$

$$hc\tilde{\nu}_f = A - \mu_e(\mu_e - \mu_f) B(\epsilon, n) - \frac{\mu_e^2 - \mu_f^2}{2} C_n + \dots \quad (2)$$

Dans ces expressions où $+ \dots$ représentent des termes supposés négligeables, A est une constante caractérisant la transition électronique considérée pour une molécule en phase gazeuse, μ_f est le moment dipolaire de l'état fondamental, et μ_e est le moment dipolaire de l'état excité considéré.

$$B(\epsilon, n) = \frac{1}{1 - af(n^2)} \frac{f(\epsilon)}{1 - af(\epsilon)} - \frac{f(n^2)}{1 - af(n^2)}$$

où ϵ est la susceptibilité diélectrique du solvant considéré, et n est l'indice de réfraction du solvant considéré,

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

$$f(\epsilon) = \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

a est le rayon de la cavité d'Onsager et a est la polarisabilité de la substance étudiée (on suppose qu'il n'y a pas de variation importante de cette propriété au cours de l'excitation). Il est d'usage de considérer, au lieu des équations (1) et (2), l'ex-

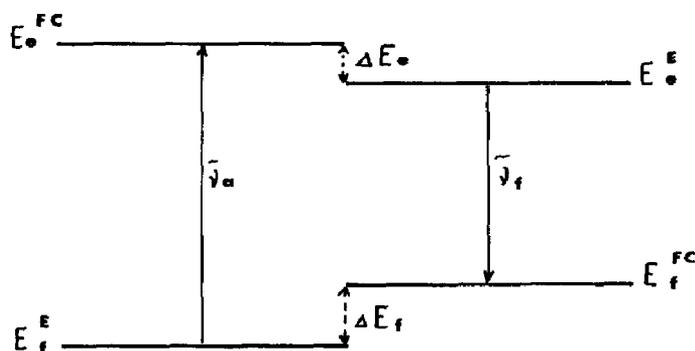


Fig. 1. Diagramme d'énergie servant de base au calcul des variations de moments polaires. Les notations sont celles utilisées habituellement (réf. 19 par exemple).

pression $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$. Il est facile de voir en effet que cette expression peut se mettre sous la forme simple suivante

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{B(\varepsilon, n)}{hc} (\mu_f - \mu_e)^2 + \dots \quad (3)$$

La grandeur expérimentale, $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$, obtenue pour divers solvants choisis de façon à éviter les interactions spécifiques s'exprime donc par une relation linéaire en fonction de la quantité $B(\varepsilon, n)/hc$.

La pente de la droite ainsi obtenue fournit donc une expression de $(\mu_e - \mu_f)^2$ mais elle ne permet pas de savoir si l'on a $|\mu_e| > |\mu_f|$ ou l'inverse, elle ne suffit pas à déterminer de façon non équivoque μ_e , l'angle (μ_e, μ_f) étant inconnu.

Il est possible d'obtenir une deuxième expression contenant μ_e et μ_f . Avec des approximations analogues à celles faites précédemment il est facile de voir que l'on obtient:

$$(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f) = 2b - \frac{C_n + B(\varepsilon, n)}{hc} (\mu_e^2 - \mu_f^2) \quad (4)$$

expression qui permet de savoir si l'on a $|\mu_e| > |\mu_f|$ ou l'inverse et qui associée à la première, permet de déterminer μ_e sans ambiguïté quand $(\mu_e, \mu_f) \neq 0$.

Les expressions précédentes contiennent deux paramètres, le rayon d'Onsager a et la polarisabilité α .

Ainsi que nous le faisons habituellement au laboratoire, nous admettrons avec Kawski que l'on peut sans grand risque d'erreurs poser $a/a^3 = 1/2$. Avec cette convention, les relations (3) et (4) deviennent

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f \simeq \frac{2}{hc a^3} (\mu_e - \mu_f)^2 D(\varepsilon, n)$$

avec

$$D(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

et

$$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = b - \frac{2}{hc a^3} (\mu_e^2 - \mu_f^2) F(\varepsilon, n)$$

avec

$$F(\varepsilon, n) = \frac{1}{2} D(\varepsilon, n) + \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2}$$

Dans une étude antérieure à la nôtre, Mataga²⁰ a déterminé le moment dipolaire de l'état excité singulet du carbazole, en donnant à a la valeur de 4 Å. Afin de pouvoir comparer ses résultats aux nôtres, nous utiliserons pour a la même valeur.

RÉSULTATS

Nous donnons dans le Tableau 2 les valeurs obtenues pour $\tilde{\nu}_a$, $\tilde{\nu}_f$, $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$, et $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$ pour les divers solvants utilisés dans le cas du carbazole.

Pour les autres composés étudiés nous donnerons simplement les diagrammes obtenus. Ainsi la Figure 2 montre les variations de $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ et $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$ pour le carbazole.

Les Figures 3 et 4 fournissent les mêmes résultats pour le dibenzofuranne et le dibenzothiophène respectivement.

TABLEAU 2

Solvants	$\tilde{\nu}_a$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_f$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$	$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2}$
(1) Acétate de butyle	29 900	29 282	612	29 591
(2) Acétate d'éthyle	29 958	29 343	615	29 650
(3) Acétronitrile	30 039	29 334	705	29 686
(4) Benzène	30 003	29 425	578	29 714
(5) Cyclohexane	30 303	30 039	264	30 171
(6) Dichloroéthane	30 093	29 525	568	29 803
(7) Dichlorométhane	30 066	29 403	663	29 724
(8) Diéthyléther	29 922	29 412	510	29 667
(9) Diméthylsulfoxyde	29 586	28 802	784	29 194
(10) <i>N, N</i> , Diméthylformamide	29 709	28 935	774	29 322
(11) Ethanol	29 788	29 180	608	29 484
(12) Heptane	30 294	30 039	255	30 166
(13) Hexane	30 321	30 055	266	30 188
(14) Méthanol	29 913	29 218	695	29 565
(15) Tétrahydrofuranne	29 806	29 240	566	29 523
(16) Triméthyl 2, 2, 4, Pentane	30 303	30 039	264	30 171

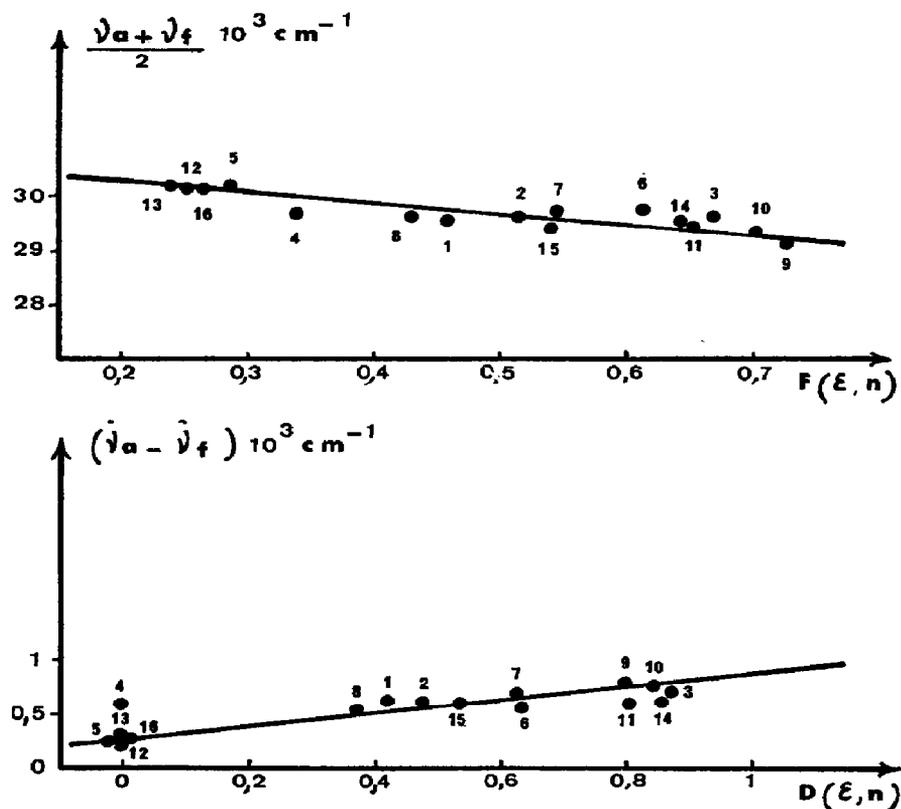


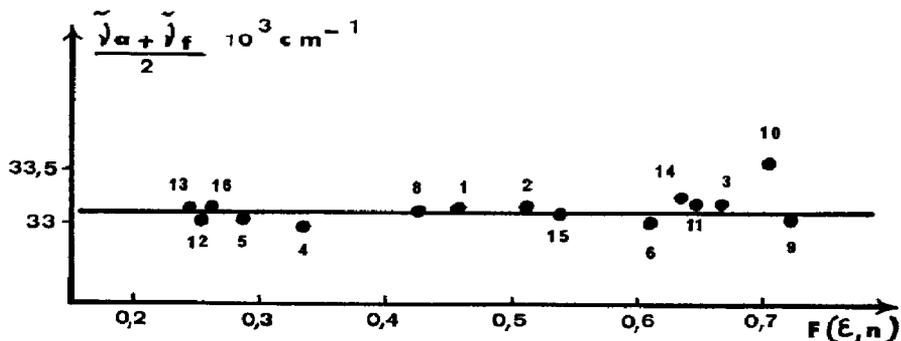
Fig. 2. Variations de $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$ et $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ pour le carbazole.

Carbazole

D'après la Figure 2, la pente m_1 de la droite représentant les variations de $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ a pour valeur

$$m_1 = \frac{2}{hc a^3} (\Delta\mu)^2 = 600$$

ce qui correspond à une valeur de $|\Delta\mu| = 1,9 \text{ D}$.



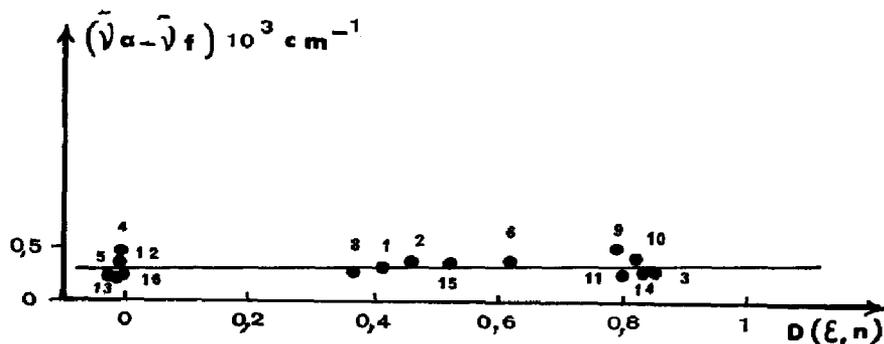


Fig. 3. Variations de $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$ et $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ pour le dibenzofuranne.

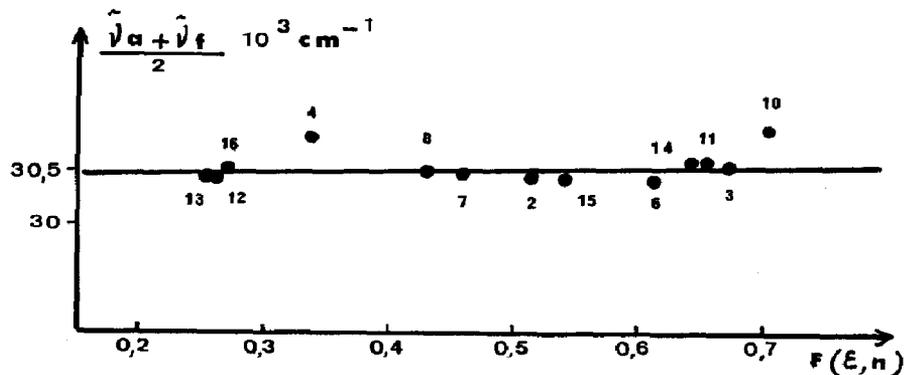
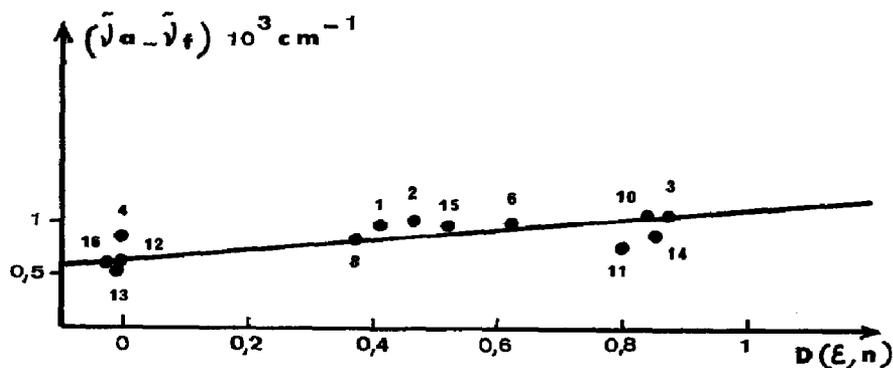


Fig. 4. Variations de $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ et $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$ pour le dibenzothiophène.

Notons d'abord que Mataga, avec une expression différente, trouvait une valeur de 1,5 D; l'écart entre les deux ne paraît pas significatif.

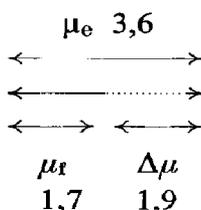
Les tables numériques²¹ fournissent pour μ_f la valeur 1,7 D.

Le diagramme de $\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f$ nous donne pour la pente $-m_2$ de la droite obtenue une valeur négative. Or

$$m_2 = \frac{+2}{hc a^3} (\mu_e^2 - \mu_f^2) = 1940$$

donc $|\mu_e| > |\mu_f|$ en accord avec l'opinion de Mataga, opinion fondée sur d'autres considérations.

La valeur numérique de m_2 permet d'obtenir une estimation de μ_e ce qui nous conduit à proposer le schéma suivant:



Dibenzofuranne

La Figure 3 donne d'une part $m_1 \simeq 0$ ce qui entraîne $|\Delta\mu| \simeq 0,0$ D. D'autre part $m_2 = 0$. On relève dans les tables ²¹ $\mu_f = 0,88$ D. On a donc:

$$\mu_f^2 - \mu_e^2 \simeq (\mu_e - \mu_f)^2 \simeq 0.$$

Ces deux conditions ne sont simultanément satisfaites que si $\mu_f \simeq \mu_e$ ce qui signifierait que l'oxygène intervient de la même façon dans la configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité.

Dibenzothiophène

La Figure 4 donne d'une part

$$m_1 \simeq 350 \rightarrow |\Delta\mu| = 1,5 \text{ D.}$$

D'autre part

$$m_2 \simeq 0 \text{ soit } \mu_e^2 \simeq \mu_f^2.$$

Les tables fournissent d'autre part pour μ_f la valeur 0,83 D. En remarquant que $|\Delta\mu| \simeq 2 \mu_f$ on arrive à la représentation suivante

$$\mu_e \simeq 0,8 \text{ D } \mu_f = 0,8 \text{ D.}$$

CONCLUSION

L'utilisation simultanée des deux expressions, $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ et $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)$, permet une interprétation des effets de solvant même lorsque les moments dipolaires des molécules étudiées possèdent des valeurs très faibles, pourvu que les directions des moments dipolaires soient connus à priori.

La confrontation des interprétations obtenues à partir de m_1 et m_2 permet dans ce cas de proposer un résultat avec le maximum de confiance.

La série de substances utilisées, sélectionnées à partir de considérations de symétrie, manifeste une évolution remarquable du carbazole au dibenzothiophène. Il est à noter dans cet optique le comportement particulier du dibenzofuranne dans lequel l'oxygène ne semble pas participer au système aromatique comme cela a déjà été signalé pour le benzo(b)furanne²².

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Lippert, *Z. Naturforsch.*, 10a (1955) 541.
- 2 N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koisumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 465.
- 3 E. G. Mac Rae, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 562.
- 4 S. Basu, *Adv. Quantum Chem.*, 1 (1964) 145.
- 5 W. Liptay, *Z. Naturforsch.*, 20 a (1965) 1261.
- 6 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 1261.
- 7 A. Kowski and L. Bilot, *Acta Phys. Polon.*, 26 (1964) 41.
- 8 A. Kowski, *Acta Phys. Polon.*, 29 (1966) 506.
- 9 A. Chamma and P. Viallet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 1901.
- 10 G. Abribat and P. Viallet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271 (1970) 1029.
- 11 A. Marty, *Thèse de Spécialité Chimie Physique*, Montpellier, Octobre 1972.
- 12 C. A. Pinkmann and S. C. Wait, *J. Molec. Spectr.*, 27 (1968) 326.
- 13 R. N. Nurmukhametov and G. V. Gobov, *Opt. Spectr.*, 18 (1965) 126.
- 14 G. V. Gobov, R. N. Nurmukhametov and L. A. Nahkinovskaya, *Opt. Spectr.*, 25 (1968) 120.
- 15 A. Bree and Z. Zwarich, *Spectrochim. Acta*, 27 A (1971) 621.
- 16 A. Bree and Z. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3344.
- 17 A. Bree and Z. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3355.
- 18 R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Spingall and T. R. White, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1406.
- 19 A. Chamma, *Thèse Spécialité Chimie Physique*, Montpellier, Décembre 1969.
- 20 N. Mataga, *Theor. Chim. Acta (Borl)*, 2 (1964) 158.
- 21 A. L. MacLellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman Co., London, 1963.
- 22 O. Chalvet, R. Royer and P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim.*, (1970) 1483.