

ÉFFETS DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES PAR LIAISON HYDROGENE SUR L'ABSORPTION ET LA LUMINESCENCE DES AMINES AROMATIQUES EN MATRICE VITREUSE A 77 K

J. BLAIS et M. GAUTHIER

E.R.A. 718, Bât. 350, Université Paris-Sud 91405 Orsay (France)

(Reçu le 21 février 1978; révisé le 20 avril 1978)

Résumé

Les propriétés spectrales d'une série d'amines aromatiques (aniline, *p*-toluidine, dimétylaniline, *N,N'*-*p*-phénylènediamine (PPD), *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine (TMPD), diphenylamine et diphenyl-*p*-phénylènediamine ont été étudiées en matrice organique vitreuse. La comparaison des résultats obtenus avec deux solvants typiques, un solvant non polaire, le méthylcyclohexane et un solvant hydroxylé, l'éthanol, montre l'importance des interactions intermoléculaires soluté-solvant et soluté-soluté par liaison hydrogène. Les effets observés sur l'intensité de phosphorescence et sa durée de vie sont discutés en fonction des différents types d'associations possibles dans le milieu et de leur influence sur la conformation de la molécule solutée. La protonation des composés aniline, PPD, TMPD en matrice d'éthanol est mise en évidence, elle est interprétée par le renforcement des liaisons hydrogène soluté-solvant en milieu rigide.

Summary

The spectral properties of a series of aromatic amines (aniline, *p*-toluidine, dimethylaniline, *N,N'*-*p*-phenylenediamine (PPD), *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD), diphenylamine, diphenylparaphenylenediamine in organic glasses at 77 K have been studied. The results obtained in two typical solvents, a non-polar one, methylcyclohexane, and a hydroxylic one, ethanol, indicate that solute-solvent and solute-solute H-bond associations play an important role in the phosphorescence intensity and lifetime. The various kinds of associations and their effect on the solute conformation are discussed. It is also shown that aniline, PPD and TMPD may be protonated in ethanol glasses, this is interpreted as being due to the enhancement of the solute-solvent H-bond in a rigid medium.

1. Introduction

L'absorption électronique et la luminescence des amines aromatiques sont particulièrement sensibles à l'environnement. Ceci provient du fait que les transitions de plus basse énergie de ces molécules, désignées par $\ell \rightarrow a_\pi$ dans la nomenclature de Kasha [1, 2] mettent en jeu les électrons non liants portés par l'atome d'azote. Le degré de conjugaison entre le doublet libre et le système π du noyau dépend fortement de la géométrie de la molécule, et plus précisément de l'angle θ entre le groupement amine et le plan du noyau aromatique. Ceci détermine le caractère de transfert de charge de la transition et le couplage spin-orbite dans l'état excité [3, 4]. La mesure, pour un grand nombre d'amines de structure différente, des rendements quantiques d'émission et de la durée de vie de phosphorescence a permis une vérification expérimentale de cette interprétation [3, 5 - 7]. Par contre, peu d'études systématiques se sont préoccupées de l'influence de la nature du solvant et de sa rigidité sur les propriétés spectrales d'un soluté donné. Le travail de Dubroca et Lozano [8, 9] a cependant mis en évidence, pour des anilines N substituées, des changements de conformation très importants dûs à la rigidité de la matrice. Par ailleurs, en phase liquide, le caractère spécifique des interactions soluté-solvant par liaison hydrogène a été souligné pour l'aniline [10].

Dans un travail antérieur [11] consacré à la luminescence de la N,N,N',N'-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine (TMPD) dans des verres d'éthanol, nous avons décrit certaines conséquences de la présence de liaison hydrogène soluté-solvant, en particulier la possibilité d'une protonation du soluté. Nous avons maintenant étudié une série d'amines aromatiques pour tenter de dégager le rôle de certaines propriétés de l'amine (structure, propriétés acido-basiques) sur la formation des liaisons hydrogène. Cette étude repose sur le principe d'une comparaison des propriétés spectrales de ces amines dans un solvant non polaire, le méthylcyclohexane (MCH), et un solvant hydroxylé, l'éthanol.

2. Techniques expérimentales

Les appareils et techniques de mesure utilisés ont été décrits précédemment [11].

Les solutés, *p*-toluidine, N,N'-*p*-phénylènediamine (PPD), diphenylamine (DPA) et diphenyl-*p*-phénylènediamine (DPPD) sont des produits Fluka. L'aniline et la diméthylaniline (DMA) ont été distillées sur poudre de zinc, sous atmosphère d'azote.

Les deux solvants utilisés, le MCH et l'éthanol ont été purifiés par des méthodes classiques, chromatographie sur colonne d'alumine et de silicagel pour le MCH, distillation pour l'éthanol. Dans les deux cas, une déshydratation supplémentaire a été effectuée en traitant ces solvants sur tamis moléculaire pendant 24 h. Les solutions ont ensuite été préparées par dilution

TABLEAU 1

Maximum $\bar{\nu}_{A \max}$ de la bande S_1-S_0 mesuré dans des solvants de constantes diélectriques statiques D_S différentes, à température ambiante (293 K) et à 77 K. $\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ représente le déplacement de la bande S_1-S_0 par rapport à la position obtenue dans le MCH choisi comme solvant de référence

Solvant	D_S	$\bar{\nu}_{A \max}$ (293 K) (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{A \max}$ (77 K) (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ (77 K) (cm^{-1})
MCH	2,02	30700	0	30700	0
Ether éthylique	4,228	30500	-200	29700	-1000
Méthyltétrahydrofuran	6,24	30400	-300	30050	-650
Acétonitrile	36,7	30300	-400	-	-
Ethanol	24,3	31400	+700	31800	+1100
Méthanol	32,63	31150	+450	-	-

sous vide [11]. Ces précautions sont indispensables car il s'est avéré que les résultats de luminescence sont extrêmement sensibles aux traces d'eau.

3. Résultats et discussion

3.1. La TMPD

La position du maximum de la bande S_1-S_0 ($\bar{\nu}_{A \max}$) du spectre d'absorption électronique des amines aromatiques dépend de la nature du solvant. L'analyse des valeurs de $\bar{\nu}_{A \max}$ portées sur le Tableau 1, obtenues pour la TMPD en solution dans des solvants de polarité différente fait clairement apparaître deux catégories de solvant, tant à température ambiante qu'à 77 K.

(a) Les solvants aprotiques dans lesquels l'augmentation de polarité du solvant entraîne un déplacement vers le rouge de la bande S_1-S_0 ($\Delta\bar{\nu}_{A \max} < 0$). Selon les travaux théoriques sur les effets de solvant [12, 13]; le déplacement observé est provoqué par l'augmentation du moment dipolaire de la molécule soluté à l'état S_1 relativement à l'état S_0 .

(b) Les solvants hydroxylés dans lesquels on observe au contraire un déplacement vers le bleu. ($\Delta\bar{\nu}_{A \max} > 0$). D'après Brealey et Kasha [14] et Pimentel [15] un tel déplacement spectral montre qu'il existe une liaison hydrogène entre le soluté à l'état S_0 et le solvant et qu'elle est affaiblie lors de l'excitation $S_1 \leftarrow S_0$.

Afin de mettre en évidence le rôle spécifique des liaisons hydrogène soluté-solvant, l'absorption et la luminescence de la TMPD ont été examinées dans des solutions vitreuses de MCH contenant des concentrations croissantes d'éthanol. Le Tableau 2 donne les valeurs du maximum d'absorption $\bar{\nu}_{A \max}$ mesurées à température ambiante (293 K) et à 77 K, du rendement quantique relatif P/F de phosphorescence et de fluorescence et de la durée de vie τ_P de phosphorescence. A température ambiante, $\bar{\nu}_{A \max}$ augmente progressivement avec la concentration en éthanol. Par contre, à 77 K la pré-

TABLEAU 2

[Ethanol] ¹ (M l ⁻¹)	$\bar{\nu}_{A \max}$ (293 K) ² (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{A \max}$ (77 K) ² (cm ⁻¹)	$\frac{P^3}{F}$	τ_P^3 (s)
0	30700	30700	0,7	2,3
$3,4 \times 10^{-2}$	30700	31000	0,47	2,45
$8,6 \times 10^{-2}$	30700	31400	0,44	2,5
$1,7 \times 10^{-1}$	30900	31800	0,38	2,56
1,7	31200	—	0,42	2,62
17 (éthanol pur)	31400	31800	0,4	2,7

¹La concentration en TMPD est constante et égale à 10^{-4} M l⁻¹.

²L'erreur absolue sur $\bar{\nu}_{A \max}$ est de ± 50 cm⁻¹.

³ $\lambda_{exc} = 350$ nm; l'erreur relative commise sur la détermination de ces valeurs est de 4% pour P/F , 2% pour τ_P .

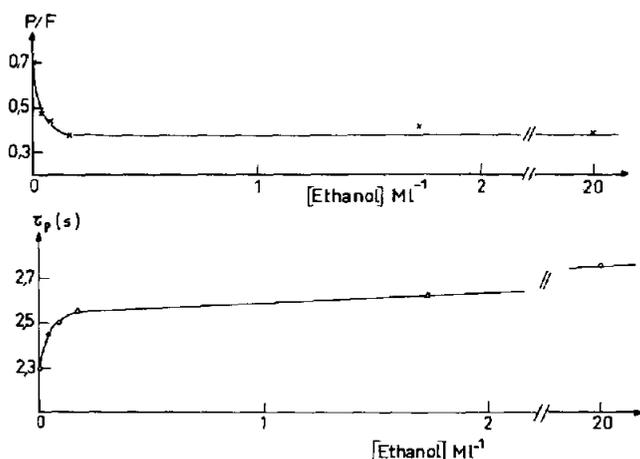


Fig. 1. Rendement quantique relatif P/F (a) et durée de vie τ_P de phosphorescence (b) ($\lambda_{exc} = 350$ nm) de la TMPD en solution dans le MCH (10^{-4} M l⁻¹) en fonction de la concentration en éthanol; température, 77 K.

sence d'une très faible quantité d'éthanol perturbe considérablement les propriétés de la TMPD. Un déplacement important du spectre d'absorption est déjà observé pour des concentrations en éthanol de quelques 10^{-2} M l⁻¹ (0,2 vol.%). Par ailleurs, dans le même domaine de concentration P/F et τ_P varient brutalement et atteignent rapidement les valeurs mesurées dans l'éthanol pur (Fig. 1(a) et (b)).

Ces résultats montrent que dans les mélanges à faible teneur en éthanol, les molécules solutés sont situées au sein d'une cage solvant enrichie en éthanol relativement à l'ensemble de la matrice et les propriétés spectrales observées sont celles de la TMPD en interaction, par liaison hydrogène, avec l'éthanol (Tableau 2, ligne 7).

3.2. Propriétés comparées de quelques amines

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les valeurs de P/F et de τ_P pour une série d'amines aromatiques en solution dans le MCH et l'éthanol.

Notons tout d'abord que pour l'ensemble des composés étudiés, l'augmentation de l'encombrement stérique se traduit par une diminution de τ_P et une augmentation de P/F conformément aux données de la littérature [2, 3, 5 - 7, 16]. Notons également que des valeurs particulièrement faibles de P/F sont observées pour la PPD, la TMPD et la DPPD. Ceci semble être une propriété caractéristique des composés diaminés.

L'effet des liaisons hydrogène sur la luminescence se manifeste par la différence des valeurs τ_P et P/F mesurées dans le MCH et l'éthanol. L'examen du Tableau 3 nous amène alors à distinguer deux séries de résultats selon la structure du soluté.

3.2.1. Les amines tertiaires

Pour la DMA et la TMPD, on observe que τ_P est plus élevé dans l'éthanol que dans le MCH, indiquant que la vitesse de décroissance du triplet est alors plus faible. Par ailleurs P/F est plus faible dans l'éthanol que dans le MCH; ceci traduit une diminution de la probabilité de la transition non radiative $S_1 \rightsquigarrow T_1$. L'augmentation du rendement quantique de fluorescence, observé à température ambiante, dans l'éthanol relativement au MCH conduit à la même conclusion; nous mesurons en effet:

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

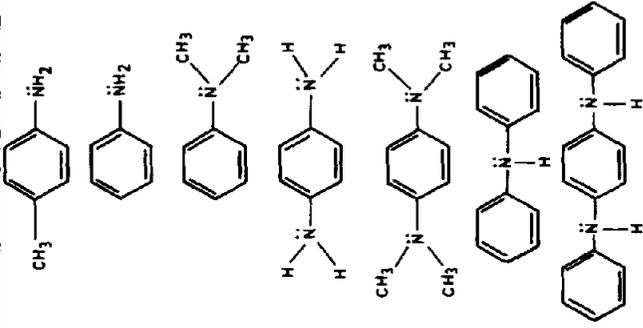
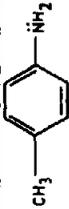
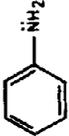
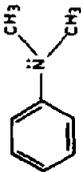
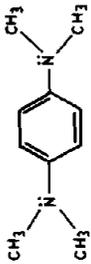
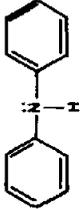
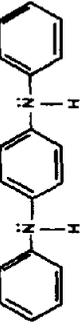
Nous avons vu ci-dessus, que la TMPD est associée par liaison hydrogène aux molécules d'éthanol. Ainsi que nous l'avons discuté antérieurement [11], ce type d'association entraîne une augmentation de la planéité de la molécule, le caractère non liant des électrons du doublet libre de l'azote décroît alors et provoque une diminution du couplage spin-orbite. La variation des constantes de vitesses de transitions intersystèmes $S_1 \rightsquigarrow T_1$ et $T_1 \rightarrow S_0$ qui en résulte rend compte des effets observés sur Φ_F , P/F et τ_P lorsqu'on passe du MCH à l'éthanol. Les résultats présentés ici montrent que le comportement de la DMA est identique à celui de la TMPD.

3.2.2. Les autres solutés

Pour les amines primaires ou secondaires, les résultats expérimentaux sont plus complexes. τ_P est plus élevé dans l'éthanol que dans le MCH indiquant là aussi une diminution de la constante de vitesse de la transition $T_1 \rightarrow S_0$. Par contre, P/F est plus faible dans le MCH que dans l'éthanol; de plus, nous avons noté pour l'aniline et la PPD que P/F diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Enfin, en phase liquide, la fluorescence de l'aniline est plus intense dans le MCH que dans l'éthanol; nous avons:

$$\frac{\Phi_F (\text{MCH})}{\Phi_F (\text{éthanol})} = 2,5$$

TABLEAU 3

Soluté		Concentration (M l ⁻¹)	λ_{exc} (nm)	Ethanol $\frac{P/F}{\tau_P}$ (s)	MCH $\frac{P/F}{\tau_P}$ (s)	$\Delta\bar{\nu}_{A,max}$ (293 K) (cm ⁻¹)	pK _a (293 K)
<i>p</i> -Toluidine		4 × 10 ⁻⁴	290	2,66 5,1	1,1 3,4	+250	5,08
Aniline		5 × 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁴ 5 × 10 ⁻⁴	300	2,8 4,6 2,8 4,6	1,7 2,7 1,3 2,7	+300	4,68
DMA		5 × 10 ⁻⁴	300	3,6 2,55	4,1 2	+100	5,06
PPD		2 × 10 ⁻⁴ 2 × 10 ⁻⁵	325	0,72 4 0,7 4	0,43 <0,5 0,55 <0,5	+1030	—
TMPD		10 ⁻⁴	340	0,4 2,7	0,7 2,3	+700	6,37
DPA		10 ⁻⁴	315	7,4 2,16	7,7 1,75	-200	0,9
DPPD		10 ⁻⁴	325	1,8 1,77	0,57 1,15	-100	—

Pour l'ensemble de ces composés, le groupement $\text{>}\ddot{\text{N}}\text{-H}$ peut être soit accepteur soit donneur de proton; dans un solvant aprotique, il y a ainsi possibilité d'interaction par liaison hydrogène entre molécules solutés. La diminution du rapport P/F observée dans le MCH quand la concentration en soluté augmente traduit donc la présence d'association soluté-soluté phénomène bien connu par ailleurs. L'influence de ce type d'association sur l'intensité de phosphorescence a déjà été discutée par plusieurs auteurs [16, - 18].

Dans l'éthanol, solvant dans lequel aucun effet de concentration n'est observé sur la luminescence, les interactions soluté-solvant dominent. Elles peuvent être de deux types selon que le groupement amine est accepteur (cas A) ou donneur (cas B).



Ainsi que le souligne Mataga [19], les interactions de type A sont prépondérantes à l'état fondamental et provoquent le déplacement hypsochrome généralement observé pour le spectre d'absorption (Tableau 3, colonne 7). Ce type d'interaction serait négligeable pour un composé tel que la DPA dont l'acidité est forte (Tableau 3, colonne 8).

Par contre à l'état S_1 , la basicité des amines diminue, la liaison de type A se trouve fortement affaiblie et la luminescence observée proviendrait alors d'associations de type B. Les mesures de P/F , de Φ_F , obtenues dans l'éthanol montrent que les associations de type B se traduisent par une augmentation de la probabilité des transitions $S_1 \rightsquigarrow T_1$ relativement aux valeurs correspondant à la molécule isolée telles qu'elles dérivent des mesures effectuées sur des solutions diluées de MCH ($5 \times 10^{-5} \text{ M l}^{-1}$). La comparaison des valeurs de la durée de vie de fluorescence de l'aniline mesurée dans l'éthanol (3,1 ns) et dans le cyclohexane (3,4 ns) [20] conduit à la même conclusion.

Il est difficile de prévoir ce que deviennent les associations de type A et B à l'état triplet. Notons toutefois que pour les amines aromatiques, les valeurs de pK_a de l'état T_1 sont voisines de celles de l'état S_0 [21], et l'on peut penser que le rôle accepteur de l'amine est alors prédominant. Dans ce cas, il est donc justifié de trouver des valeurs de τ_P plus élevées dans l'éthanol que dans le MCH, résultat qui est qualitativement semblable à celui obtenu pour les amines tertiaires.

3.3. Protonation des amines aromatiques dans les matrices rigides d'éthanol

Dans un travail antérieur [11], nous avons montré qu'il y a, à 77 K, protonation de la molécule de TMPD dans un solvant peu acide tel que l'éthanol. Nous rappellerons brièvement que cette réaction a été mise en évidence grâce à l'observation d'une émission X_P de longue durée de vie, spectralement distincte de la phosphorescence P de la molécule. L'étude détaillée des caractéristiques de X_P a montré que X_P est l'émission de phosphorescence de la forme protonée TMPDH^+ dont la formation est rendue pos-

TABLEAU 4

Soluté	Concentration ($M l^{-1}$)	Excitation X_p (cm^{-1})	Excitation X_p $\bar{\nu}_{Amax}$ (cm^{-1})	Emission X_p $\bar{\nu}_{Amax}$ (cm^{-1})	Emission $\bar{\nu}_{Amax}$ (cm^{-1})	$I(X_p)/P$	$\Delta\bar{\nu}_{A_1}$ (293 K) (cm^{-1})
Aniline	5×10^{-4}	> 35700	35200	≈ 26500	25000	$\approx 0,1$	+300
TMPD	10^{-4}	32000	31800	24000	21300	0,3	+550
PPD	2×10^{-4}	> 33300	32800	24400	21700	0,5	+1000

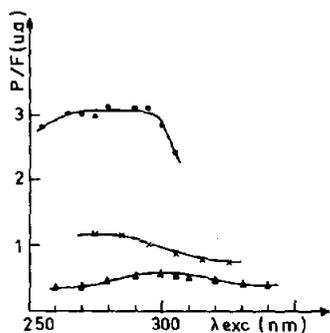


Fig. 2. Durée de vie τ_p de phosphorescence des solutés aniline (●) ($5 \times 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$), PPD (×) ($2 \times 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$) et TMPD (▲) (10^{-4} M l^{-1}) en solution dans l'éthanol à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

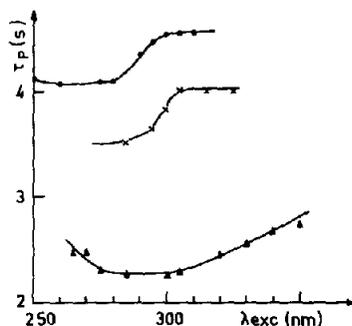


Fig. 3. Rapport des rendements de phosphorescence et de fluorescence P/F solutés aniline (●) ($5 \times 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$), PPD (×) ($2 \times 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$) et TMPD (▲) (10^{-4} M l^{-1}) en solution dans l'éthanol à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

sible grâce au renforcement des interactions soluté-solvant en milieu rigide.

Parmi les solutés étudiés dans ce travail, outre la TMPD, l'aniline et la PPD sont les deux seuls composés pour lesquels une émission caractéristique X_p , de longue durée de vie, a été observée. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

(a) L'intensité de X_p est renforcée en présence de traces d'eau ou d'acide dans l'éthanol.

(b) Le spectre d'excitation de X_p se trouve déplacé vers les grandes énergies relativement au spectre d'excitation de la phosphorescence du soluté (Tableau 4, colonnes 3 et 4); nous avons vérifié que ce dernier est identique au spectre d'absorption relatif aux solutions vitreuses.

(c) Des variations importantes des valeurs de P/F et τ_p illustrées sur les Figs. 2 et 3 sont observées pour des longueurs d'onde d'excitation correspondant au domaine d'absorption de la molécule protonée. Des effets similaires ont déjà été décrits pour la TMPD [11]; ils ont été attribués au fait que dans l'état S_1 , il y a déprotonation de la molécule protonée ce qui contribue au peuplement de l'état T_1 de la molécule neutre.

L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure que, l'aniline et la PPD sont, comme la TMPD, susceptibles de se protoner dans l'éthanol à 77 K.

L'examen des valeurs de l'intensité relative $I(X_p)/P$ qui mesure le taux de protonation de la molécule montre que celui-ci est d'autant plus élevé que le déplacement $\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ de la bande S_1-S_0 , mesuré à température ambiante dans l'éthanol relativement au MCH, est plus grand (Tableau 4, colonnes 7 et 8). Par contre, nous n'observons pas de protonation à 77 K pour les solutés pour lesquels $\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ est de l'ordre de 100 cm^{-1} seulement. L'existence de liaisons hydrogène fortes, traduites par des valeurs de $\Delta\bar{\nu}_{A \max}$ élevées en phase liquide, est donc une condition nécessaire à l'observation d'une forme protonée en milieu rigide. Cela exclut l'existence de protonation pour les amines dont l'acidité est grande.

De plus, l'observation d'une protonation du soluté nécessite un faible recouvrement des spectres d'absorption des formes protonées et neutres. En effet, l'absorption de la forme protonée, présente en faible concentration, ne doit pas être négligeable devant celle de la forme neutre. Cette condition n'est pas réalisée dans le cas de la DMA et de la *p*-toluidine; la détection de la forme protonée de ces molécules n'est donc pas possible bien que leur basicité, voisine de celles de l'aniline ($pK_a \approx 5$) suggère qu'il puisse s'en former.

En résumé ce travail montre l'importance des associations par liaison hydrogène dans l'effet de solvant sur les propriétés de luminescence des amines aromatiques. Il permet de mettre en évidence plusieurs types d'interactions; associations par liaison hydrogène soluté-solvant, soluté-soluté, protonation du soluté et d'en montrer l'évolution lors de l'excitation du soluté.

Références

- 1 M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, 9 (1950) 14.
- 2 M. Kasha, in McElroy and Glass (eds.), *Light and Life*, John Hopkins Press, Baltimore, 1961, p. 31.
- 3 M. Kasha et H. R. Rawls, *Photochem. Photobiol.*, 7 (1968) 561.
- 4 E. C. Lim et S. K. Chakrabarti, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4726.
- 5 J. E. Adams, W. W. Mantulin et J. R. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5477.
- 6 J. R. Huber et J. E. Adams, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1974) 117.
- 7 H. J. Haink et J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 44 (1976) 117.
- 8 C. Dubroca, *Chem. Phys. Lett.*, 15 (1972) 207; Thèse d'Etat, Bordeaux, 1976.
- 9 C. Dubroca et P. Lozano, *Chem. Phys. Lett.*, 24 (1974) 49.
- 10 P. Meallier, A. Berthelon et B. Pouyet, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1461.
- 11 J. Blais et M. Gauthier, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 349.
- 12 E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 6 (1957) 562.
- 13 A. T. Amos et B. L. Burrows, *Adv. Quantum Chem.*, 7 (1973) 289.
- 14 G. J. Brealey et M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4462.
- 15 G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3323.
- 16 V. L. Ermolaev, *Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)*, 11 (1961) 266.
- 17 R. S. Davidson et M. Santhanam, *J. Chem. Soc., (B)* (1971) 1151.
- 18 G. Perichet et B. Pouyet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 276 (1973) 37.
- 19 N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36 (1963) 654.
- 20 I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (2nd edn.), Academic Press, New York, 1971.
- 21 E. Van Der Donckt, in G. Porter (ed.), *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 5, 1970, p. 273.