

ESSAI DE DESCRIPTION SIMULTANÉE PAR LA MÉTHODE CNDO/S DES SPECTRES ELECTRONIQUES (S_0-S_1) ET DES VARIATIONS DE MOMENTS DIPOLAIRES SOUS EXCITATION DES MOLÉCULES DE CARBAZOLES ET AZACARBAZOLES

MICHEL DEUMIÉ et PIERRE VIALLET

Laboratoire de Chimie Physique, Centre Universitaire de Perpignan, Avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan (France)

ODILON CHALVET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S., 23, Rue du Maroc, 75019 Paris (France)

(Reçu le 12 avril 1978; révisé le 18 juillet 1978)

Résumé

Un calcul semi-empirique CNDO/S utilisant la paramétrisation complète de Del Bene et Jaffé permet de rendre compte de l'évolution des différentes transitions électroniques expérimentales dans la série de molécules considérée. L'effet de la position de l'azote pyridinique et l'effet d'un substituant méthyle sur l'azote pyrrolique sont interprétés à partir de l'expression des différentes configurations.

Ce même calcul, qui indique un accroissement des moments dipolaires au cours de l'excitation ($S_0 \rightarrow S_1$), est simultanément employé à la détermination des moments dipolaires comparatifs des différentes molécules dans l'état fondamental (S_0). Ces résultats sont en accord avec les mesures spectroscopiques expérimentales issues de l'effet de solvant, qui permettent d'obtenir les variations $\Delta\bar{\mu} = \bar{\mu}_E(S_1) - \bar{\mu}_F(S_0)$ de ces moments entre l'état S_0 et l'état S_1 .

Summary

A semi-empirical calculation using the CNDO/S spectral parametrization of Del Bene and Jaffé shows the evolution of various experimental electronic transitions in the molecules studied. The calculated configurations explain the effect of the position of the pyridinic nitrogen and the effect of a methyl group on the pyrrolic nitrogen of the molecules. Changes in dipole moments upon excitation are also reported.

The same theoretical study results in the determination of comparative dipole moments of the various molecules in the S_0 state. These CNDO/S calculations agree with the experimental spectroscopic results (solvent

effect) which give the values of dipole moment changes ($\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_E(S_1) - \vec{\mu}_F(S_0)$) upon excitation ($S_0 \rightarrow S_1$).

1. Introduction

La spectroscopie UV d'absorption et d'émission apporte les informations expérimentales nécessaires concernant les changements de structure électronique et de conformation nucléaire qui se manifestent dans des molécules en solution lors des transitions électroniques (S_0-S_1).

La prévision de ces transitions fut le premier succès des calculs de mécanique quantique effectués sur des molécules conjuguées et c'est toujours l'un des tests traditionnels aux confrontations théorie-expérience.

A l'heure actuelle, le traitement tout électron le plus satisfaisant de ce point de vue est le calcul CNDO/S proposé par Del Bene et Jaffé [1].

Selon cette approche théorique, nous avons essayé d'obtenir simultanément, pour une série de molécules et par un calcul cohérent de coût raisonnable, les diverses transitions électroniques ($S_0 \rightarrow S_1$) et les moments dipolaires comparatifs dans l'état fondamental (S_0).

Pour toutes les molécules choisies nous avons également effectué l'étude expérimentale de l'énergie de stabilisation d'un état électronique à partir des déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence en fonction des solvants. Ceci suppose en l'absence de solvants de type donneur ou accepteur de proton, que les énergies d'interaction soluté-solvant sont dues exclusivement à des interactions électrostatiques à longue distance, reliées aux propriétés macroscopiques du milieu.

A partir du modèle d'Onsager, nous avons utilisé les formulations de Kawski pour corrélérer ces déplacements spectraux avec les moments polaires respectifs $\vec{\mu}_F(S_0)$ et $\vec{\mu}_E(S_1)$ des molécules de soluté dans les états électroniques S_0 et S_1 et certaines fonctions paramétriques des solvants [2].

Les différentes molécules étudiées, représentées dans la Fig. 1, sont respectivement le carbazole (a), la β -carboline (b) ou 9-pyrido-3,4-indole selon la nomenclature des Chemical Abstracts, la γ -carboline (c) ou 5-pyrido-4,3-indole et les molécules homologues N-méthylées, (d), (e) et (f). Pour la commodité d'emploi, nous avons conservé dans le texte les noms usuels.

2. Partie théorique

Dans le programme CNDO/S [1] les états excités sont calculés à partir des orbitales occupées de l'état fondamental et d'orbitales virtuelles combinées au moyen d'une interaction de configurations; cette interaction de configurations est limitée aux soixante configurations singulet de plus basses énergies.

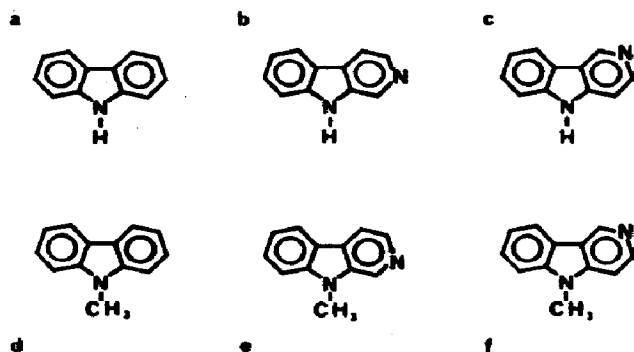


Fig. 1.

Les intégrales de répulsion à deux centres γ_{AB} sont calculées à partir de la formule de Mataga et Nishimoto [3]. Nous avons considéré que les six molécules étudiées possèdent la géométrie de base du carbazole. Le modèle géométrique est construit à partir des données cristallographiques expérimentales (rayons X) disponibles [4, 5].

Les longueurs de liaisons et les angles utilisés dans les calculs sont représentés sur la Fig. 2. Pour les molécules N_1 -méthylées, la liaison $N_1-C_{14} = 1,45 \text{ \AA}$ tandis que les trois hydrogènes du groupement méthyle sont disposés à 120° dans un plan perpendiculaire au plan de l'ensemble de la molécule, selon les angles $H-C_{14}-H = 109^\circ 28'$ et à des distances identiques $H-C$ égales à $1,09 \text{ \AA}$. Les diagrammes montrant les variations de charge électronique $[\Delta C_{ij}^2]_k$ pendant la transition électronique $i \rightarrow j$ sont établis de la manière habituelle. Pour les principales configurations on calcule les carrés des coefficients des orbitales moléculaires initiales (i) et finales (j). Pour chaque atome k l'expression C_k^2 est relative à chaque orbitale (i) et (j). De la différence $C_k^2(j) - C_k^2(i)$ on déduit la variation de charge ΔC_{ij}^2 sur l'atome k pendant la transition $i \rightarrow j$.

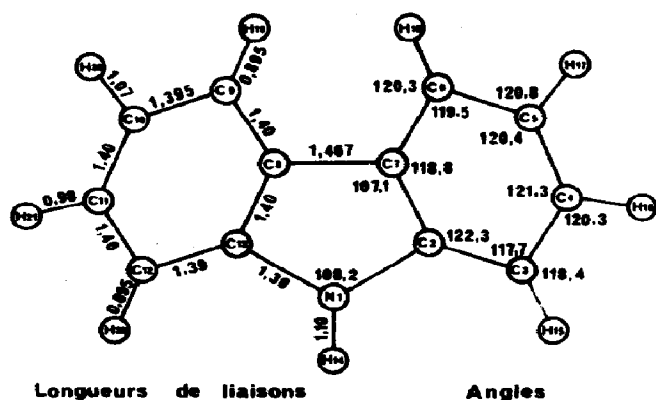


Fig. 2.

3. Partie expérimentale

Les spectres ont été pris à 20 °C sur un spectrophotomètre SAFAS 1800 double faisceau en absorption, convertible en spectrofluorimètre à l'aide d'une lampe d'excitation xénon haute pression OSRAM XBO/450 W couplée à un monochromateur à réseau.

Dans le tableau 1 sont indiquées les abréviations et les grandeurs physiques correspondant à chacun des solvants. Le classement est effectué par polarité croissante, à partir des valeurs définies par les fonctions $f(\epsilon, n)$ et $F(\epsilon, n)$ qui relient l'écart de Stokes (éqn. (1)) et la demi-somme (éqn. (2)) des nombres d'onde d'absorption ($\tilde{\nu}_a$) et de fluorescence ($\tilde{\nu}_f$) aux caractéristiques macroscopiques des solvants (indice de réfraction n et constante diélectrique ϵ) [9]:

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = Af(\epsilon, n) \quad (1)$$

avec

$$A = \frac{2}{hca^3} (\bar{\mu}_E - \bar{\mu}_F)^2$$

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

$$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = \text{Cte} + BF(\epsilon, n) \quad (2)$$

avec

$$B = -\frac{2}{hca^3} (\bar{\mu}_E^2 - \bar{\mu}_F^2)$$

$$F(\epsilon, n) = \frac{1}{2} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2}$$

a = rayon de la cavité d'Onsager, $\bar{\mu}_F$ = moment dipolaire de la molécule de soluté dans son état fondamental (S_0) et $\bar{\mu}_E$ = moment dipolaire de la molécule de soluté dans le premier état singulet excité (S_1). Ces deux équations permettent d'évaluer à partir des pentes expérimentales A et B déduites de l'effet de solvant et pour une série de molécules paramétrées par une même valeur de a , les variations des moments polaires des molécules de soluté entre l'état S_0 et l'état S_1 .

La détermination de l'angle ψ est possible à partir des expressions précédentes, lorsque l'on connaît le moment dipolaire $\bar{\mu}_F$ de la molécule de soluté dans l'état S_0 et que l'on a déterminé expérimentalement les pentes A et B (Fig. 3):

$$\cos \psi = \frac{1}{2|\bar{\mu}_E| |\bar{\mu}_F|} \left\{ \bar{\mu}_E^2 + \bar{\mu}_F^2 + \frac{A}{B} (\bar{\mu}_E^2 - \bar{\mu}_F^2) \right\}$$

TABLEAU 1

Abréviations et valeurs des grandeurs physiques relatives aux solvants utilisés

Solvants	Symboles	n_D^{20} ^a	ϵ_{20} ^a	$f(\epsilon, n)$	$F(\epsilon, n)$
2, 2, 4-Triméthyl pentane	Me ₃ C ₅	1,94	1,3915	0	0,266
Cyclohexane	Cycl-C ₆	1,4266	2,023	0,004	0,288
n-Hexane	nC ₆	1,3748	1,890	0	0,255
n-Heptane	nC ₇	1,3876	1,970 ^b	0,011	0,269
<i>o</i> -Xylène	O.Xyl	1,5058	2,568	0,060	0,371
<i>p</i> -Dioxanne	Diox	1,4224	2,2175	0,112	0,342
Furanne	Fur	1,4216	2,950	0,175	0,373
Chloroforme	CHCl ₃	1,4459	4,806	0,370	0,487
Ether éthylique	Et ₂ O	1,3526	4,335	0,379	0,429
Acétate de butyle	Ac But	1,3970	5,010	0,411	0,472
Acétate d'éthyle	Ac Et	1,3701	6,095	0,494	0,499
Tétrahydrofuranne	THF	1,4050	7,250 ^c	0,524	0,539
Formate de méthyle	For Me	1,3433	8,500	0,609	0,538
1, 2-Dichloro éthane	(CH ₂ Cl) ₂	1,4448	10,65	0,628	0,615
Dichloro méthane	CH ₂ Cl ₂	1,3348	9,08	0,630	0,543
Pentanol-1	PeOH	1,4101	13,90	0,703	0,629
Acétone	ACe	1,3588	21,724	0,796	0,641
Diméthyl sulfoxyde	DMSO	1,4782	48,90 ^c	0,806	0,726
Ethanol	EtOH	1,3611	24,30	0,812	0,652
NN-Diméthyl formamide	NN DMF	1,4269	36,70 ^b	0,836	0,707
Méthanol	MeOH	1,3288	32,63	0,859	0,650
Acétonitrile	MeCN	1,3441	38,80 ^b	0,867	0,667

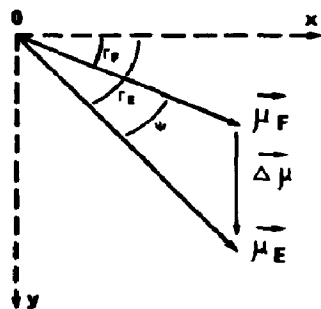
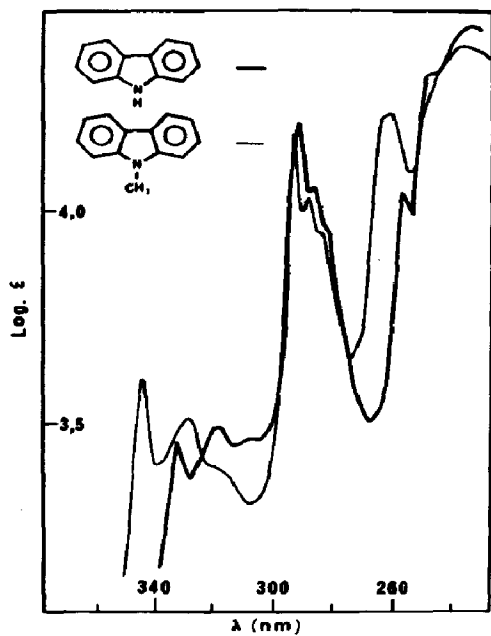
^a Ref. 6; ^b Ref. 7; ^c Ref. 8.

Fig. 3.

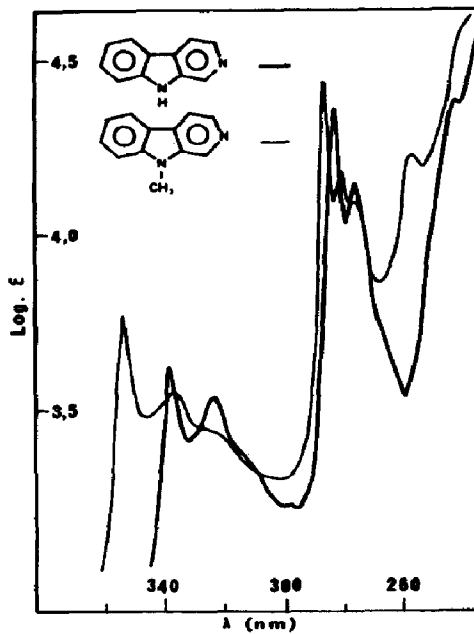
4. Résultats

4.1. Corrélation théorie-expérience

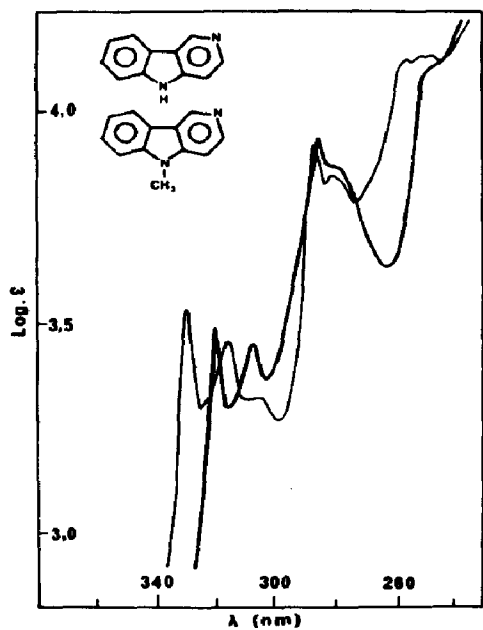
Les spectres d'absorption des six molécules étudiées sont rassemblées deux à deux — molécules de même nom, méthylée et non méthylée — dans la



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Les spectres d'absorption des diverses molécules en solution dans le cyclohexane (10^{-4} M) à 20 °C: (a) carbazole et N-methyl carbazole; (b) β -carboline et N-methyl β -carboline; (c) γ -carboline et N-methyl γ -carboline.

Fig. 4. Trois bandes distinctes sont relevées sur chaque spectre avec l'existence d'une certaine structure vibrationnelle [10].

Malgré l'allure générale semblable de ces spectres, on observe cependant des déplacements conséquents et en sens opposé de la première bande d'absorption lorsque l'on passe de la molécule de carbazole aux molécules de β - et de γ -carboline.

Selon la molécule considérée et selon qu'elle est ou non substituée, cette bande (I) d'absorption est plus ou moins séparée de la deuxième bande (II) qui reste aux environs de 270 nm pour toutes les carbolines.

Les différents maximums d'absorption relevés expérimentalement ainsi que les valeurs théoriques correspondantes obtenues par le calcul sont portées dans les tableaux 2 et 3. Dans le tableau 2 sont regroupés les résultats concernant la molécule de carbazole choisie comme molécule de référence pour l'élaboration du calcul.

Quelques valeurs choisies parmi différentes études théoriques [11 - 15] effectuées sur cette molécule sont données à titre de comparaison. La figure 5 montre la corrélation obtenue entre les énergies expérimentales et calculées pour la molécule de carbazole.

Pour les autres molécules étudiées on observe des diagrammes de corrélation semblables [2]. Le tableau 3 présente l'ensemble des résultats obtenus pour ces molécules.

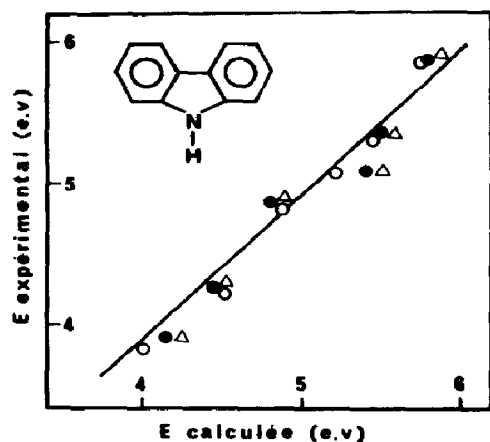


Fig. 5. Comparaison entre les énergies des transitions expérimentales et calculées pour la molécule de carbazole: ●, ce travail; △, Bigelow et Johnson [11]; ○, Favani [12].

4.1.1. Les moments dipolaires $\bar{\mu}_F(S_0)$

Les seules valeurs expérimentales connues concernent la molécule de carbazole. Liptay [16] trouve pour cette molécule un moment dipolaire (état fondamental) de 1,6 - 1,9 debye, selon le type de méthode utilisée. On notera que ces mesures expérimentales ont été effectuées dans le 1,4-dioxanne.

Le même programme CNDO/S nous donne pour toutes les molécules étudiées un ensemble de valeurs comparatives des moments dipolaires $\mu_F(S_0)$ dans l'état fondamental ainsi que les composantes de ces moments. On

TABLEAU 2

Les énergies de transition $\pi \rightarrow \pi^*(S_0 \rightarrow S_1)$ calculées et expérimentales du carbazole

Transitions	Valeurs calculées $E_{ev}(f)$		Poids des principales configurations	Valeurs expérimentales $E_{ev}(\log \epsilon)$		
	Bigelow [11] CNDO/S	Favini [12] <i>ab initio</i> fragments moléculaires		Ce travail CNDO/S	Favini [12] Mataga [13]	Ce travail
Z I	4,22 (0,015)	4,01 (0,050)	4,14 (0,015)	3,65 ^a 3,83 ^b	3,9 3,91 ^b	3,76 ^a (3,6) 3,91 ^b
X II	4,51 (0,239)	4,53 (0,30)	4,46 (0,267)	4,23	4,27	4,27 (4,2)
X III	4,87 (0,178)	4,88 (0,83)	4,81 (0,143)	4,82	5	4,87 (4,2)
X IV	5,47 (1,401)	5,22 (0,11)	5,41 (1,493)	5,08	5,32	5,08 (4,3) 5,35 (4,6)
Z V	5,55 (0,242)	5,45 (0,01)	5,50 (0,257)	5,30	5,32	5,35 (4,6)
Z VI	5,84 (0,385)	5,76 (0,08)	5,78 (0,429)	5,85		

Dans le plan de la molécule, l'axe Z est le petit axe, X le grand axe.

^a Transition 0-0 de référence, ^b maximum d'absorption.

Les poids de configuration soulignés sont ceux qui correspondent à des configurations de transfert de charge.

TABLEAU 3
Les énergies de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) calculées et expérimentales

Composé	Transition	Valeurs calculées $E_{ev}(f)$		Poids des principales configurations	Valeurs expérimentales $E(\log \epsilon)$	
		Favini [12] fragments moléculaires	Ce travail CNDO/S		Favini	Ce travail
β -Carboline	I	3,714 (0,09)	4,06 (0,08)	74% (31 \rightarrow 32), 22% (30 \rightarrow 33) 9% (29 \rightarrow 35)	3,55 ^a 3,75 ^b	3,67 ^a (3,6) 3,83 ^b
	$n \rightarrow \pi^*$	4,25 (0,16)	4,10 (0,003)	72% (27 \rightarrow 32), 20% (27 \rightarrow 35) 8% (27 \rightarrow 34)		3,97 (ep)
	II	4,544 (0,79)	4,48 (0,24)	58% (30 \rightarrow 32), 19% (29 \rightarrow 32) 12% (31 \rightarrow 35), 11% (30 \rightarrow 34)	4,33	4,39 (4,4) 4,48
	III	5,0 (0,05)	4,80 (0,17)	35% (30 \rightarrow 32), 18% (29 \rightarrow 32) 17% (30 \rightarrow 34), 12% (31 \rightarrow 33) 9% (31 \rightarrow 35)	5,02	5,07 (4,55)
IV	5,30 (0,08)			5,30	5,40	
NOCC = ϕ_{31} γ -Carboline	I	3,90 (0,18)	4,188(0,03)	39% (30 \rightarrow 32), 38% (31 \rightarrow 33) 17% (31 \rightarrow 32), 6% (31 \rightarrow 34)	3,82 ^a 3,94 ^b	3,89 ^a (3,5) 4,05 ^b
	$n \rightarrow \pi^*$	4,28 (0,06)	4,27 (0,003)	78% (27 \rightarrow 33), 10% (27 \rightarrow 34)		
	II		4,53 (0,10)	30% (31 \rightarrow 32), 25% (31 \rightarrow 33) 18% (31 \rightarrow 34), 16% (29 \rightarrow 32)	4,42	4,37 (3,95) 4,47

TABLE 3 (suite)

Composé	Valeurs calculées $E_{ev}(f)$		Ce travail CNDO/S	Poids des principales configurations	Valeurs expérimentales $E(\log \epsilon)$	
	Transition	Favini [12] fragments moléculaires			Favini	Ce travail
γ -Carboline	III	4,79 (0,57)	4,78 (0,23)	43% (31 \rightarrow 32), 28% (31 \rightarrow 34)	4,76	5,07 (4,2)
		4,89 (0,24)		12% (30 \rightarrow 32), 8% (30 \rightarrow 33)		
		4,89 (0,24)		<u>4%</u> (30 \rightarrow 35)	4,90	
NOCC = ϕ_{31} N-Méthyl-carbazole I	IV	5,54 (0,17)	5,33 (1,21)		5,40	5,45 (4,5)
		5,61 (0,40)				
		5,75 (0,50)				
NOCC = ϕ_{31} N-Méthyl-carbazole I	I		4,10 (0,019)	59% (33 \rightarrow 35), 33% (34 \rightarrow 36)		3,62 ^a (3,6)
				5% (32 \rightarrow 38)		3,79 ^b (3,6)
			4,45 (0,24)	56% (34 \rightarrow 35), 17% (34 \rightarrow 37)		4,24 (4,3)
				14% (32 \rightarrow 35), 12% (33 \rightarrow 38)		
III		4,79 (0,078)		33% (34 \rightarrow 35), 31% (34 \rightarrow 37)		4,78 (4,6)
				<u>24%</u> (33 \rightarrow 36), 12% (32 \rightarrow 35)		
IV		5,32 (1,56)	5,32 (1,56)	<u>75%</u> (33 \rightarrow 36), 17% (34 \rightarrow 35)		5,265(4,7)
				3% (34 \rightarrow 37), 3% (33 \rightarrow 38)		
				2% (32 \rightarrow 35)		
NOCC = ϕ_{34} N-Méthyl- β -carboline	I		4,01 (0,09)	77% (34 \rightarrow 35), 20% (33 \rightarrow 36)		3,51 ^a (3,75)
				3% (32 \rightarrow 38)		3,67 ^b (3,55)
$n \rightarrow \pi^*$			4,12 (0,003)	72% (30 \rightarrow 35), 20% (30 \rightarrow 38)		4,33
				8% (30 \rightarrow 37)		4,41

TABLE 3 (suite)

Composé	Valeurs calculées $E_{ev}(f)$			Poids des principales configurations	Valeurs expérimentales $E(\log \epsilon)$	
	Transition	Favini [12] fragments moléculaires	Ce travail CNDO/S		Favini	Ce travail
N-Méthyl- β -carboline	II		4,46 (0,22)	58% (33 \rightarrow 35), 19% (32 \rightarrow 36) 12% (34 \rightarrow 38), 11% (33 \rightarrow 37)		4,47 (3,9)
	III		4,77 (0,10)	31% (33 \rightarrow 35), 18% (34 \rightarrow 36) 17% (32 \rightarrow 35), 17% (33 \rightarrow 37) 10% (34 \rightarrow 38), 4% (31 \rightarrow 36)		
	IV		5,32 (1,46) 5,50 (0,27) 5,64 (0,21)			5,35 (4,3) 5,64
	I		4,16 (0,03)	37% (33 \rightarrow 35), 33% (34 \rightarrow 36) 19% (34 \rightarrow 35), 5% (33 \rightarrow 36) 5% (34 \rightarrow 37)		3,77 ^a 3,94 ^b
NOCC = ϕ_{34} N-Méthyl- γ -carboline	$n \rightarrow \pi^*$		4,28 (0,003)	83% (30 \rightarrow 36), 11% (30 \rightarrow 37) 6% (30 \rightarrow 39)		4,07 4,31
	II		4,51 (0,09)	30% (34 \rightarrow 35), 25% (34 \rightarrow 36) 16% (34 \rightarrow 37), 15% (32 \rightarrow 35) 10% (30 \rightarrow 36)		4,42 (3,9)
	III		4,77 (0,13)	33% (30 \rightarrow 36), 13% (33 \rightarrow 36) 12% (33 \rightarrow 35), 28% (34 \rightarrow 37) 5% (32 \rightarrow 35), 4% (33 \rightarrow 38)		4,87

TABLE 3 (suite et fin)

Composé	Valeurs calculées $E_{ev}(f)$		Poids des principales configurations	Valeurs expérimentales $E(\log \epsilon)$	
	Transition	Favini [1,2] fragments moléculaires		Ce travail CNDO/S	Favini
IV			5,24 (1,31)	5,33 (4,3)	
			5,54 (0,49)		
			5,69 (0,40)		
NOCC = ϕ_{34}					

^a Transition O-O de référence; ^b maximum d'absorption.

NOCC = nombre d'orbitales occupées dans l'état fondamental.

Les poids de configurations soulignés sont ceux qui correspondent à des configurations de type transfert de charge.

remarque l'effet de la méthylation sur la composante $\bar{\mu}_y$, avec un accroissement moyen $\Delta\bar{\mu}_y$ (moyen) = +0,33 debye du moment dipolaire. Les réserves que l'on peut faire sur les valeurs numériques de ces moments calculés en CNDO/S [11] ou déterminés expérimentalement [16] seront présentées plus loin.

On peut toutefois souligner dès à présent l'intérêt de cette méthode CNDO/S qui permet de corrélérer avec un même calcul les grandeurs expérimentales différentes que sont les énergies de transition et les moments dipolaires de plusieurs molécules.

4.2. Effet de solvant: variation du moment dipolaire entre l'état S_0 et l'état S_1

Les nombres d'onde d'absorption et de fluorescence correspondant aux transitions de Franck-Condon sont introduits dans les éqns. (1) et (2). Pour la série de solvants considérée, l'ensemble de ces valeurs conduit aux fonc-

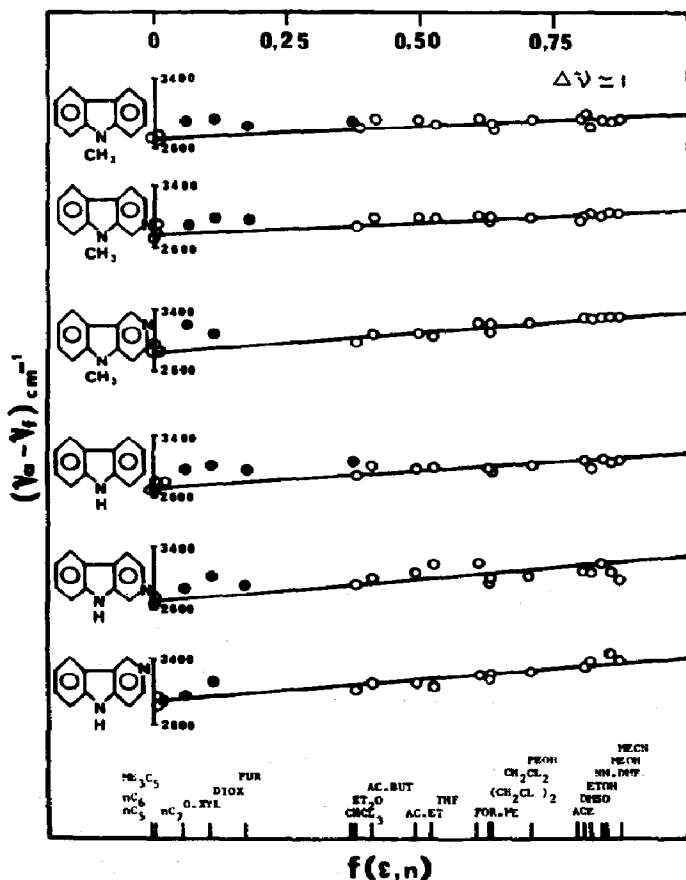
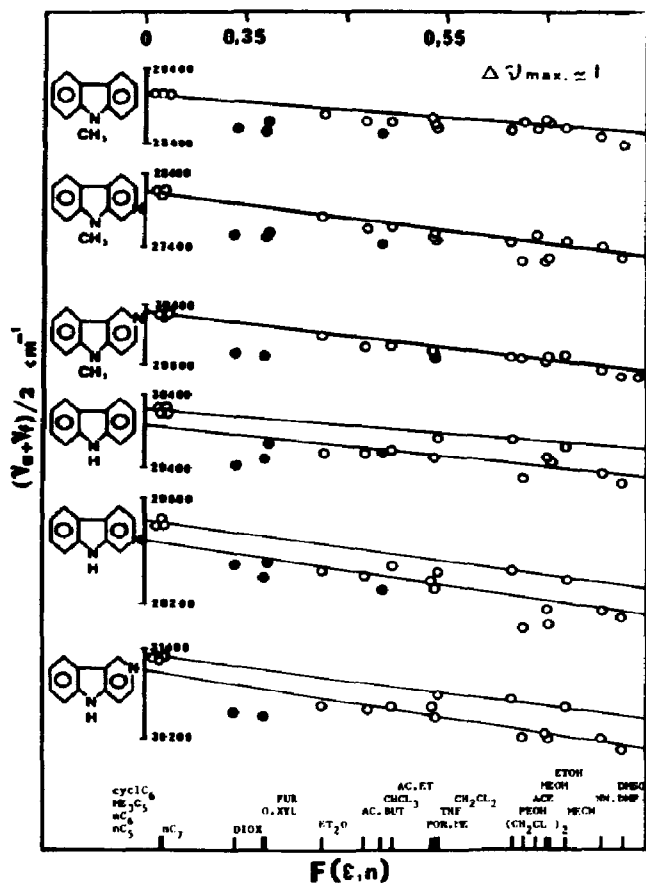


Fig. 6 (a). Détermination des pentes A (cm^{-1}) à partir des déplacements de Stokes en fonction des solvants (éqn. (3)). Les points \bullet représentent les solvants dont il n'a pas été tenu compte dans la détermination de la droite expérimentale.



(b)

Fig. 6 (b). Détermination des pentes B (cm^{-1}) à partir de l'expression $(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)/2$ en fonction des solvants (éqn. (4)).

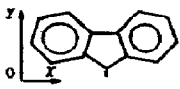
tions expérimentales $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = Af(\epsilon, n)$ d'une part et $(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f)/2 = \text{Cte} + BF(\epsilon, n)$ d'autre part. La figure 6 représente les variations de ces fonctions suivant les solvants.

Pour l'ensemble des six molécules, ce sont les mêmes solvants — *o*-xylène, *p*-dioxanne, furanne et chloroforme (à un degré moindre), respectivement O.Xyl, Diox, Fur, CHCl_3 — qui conduisent à des points expérimentaux s'écartant nettement de l'alignement moyen. L'originalité de ces solvants n'est pas spécifique d'une molécule de soluté particulière. On observe le comportement "anormal" de ces mêmes solvants vis-à-vis d'une molécule pratiquement inerte quant à d'éventuelles possibilités d'interaction spécifique locale telle la molécule de *N*. Méthyl carbazole. Parmi ces solvants, le *p*-dioxanne est connu [17] pour donner des déplacements de spectres beaucoup plus importants que ne le laisse prévoir sa faible constante diélectrique [18].

Les valeurs obtenues, calcul des moments dipolaires comparatifs dans l'état S_0 , pentes A et B (en cm^{-1}) déduites de l'effet de solvant, sont intro-

TABLEAU 4

Les moments dipolaires calculés (CNDO/S) des molécules dans l'état S_0

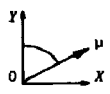
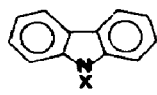
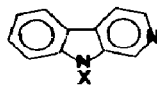
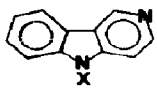
	μ_y (debye)	μ_x (debye)	μ_{Total} (debye)
Carbazole	0,84	0	0,84
N-Méthyl-carbazole	1,15	0	1,15
β -Carboline	0,28	2,86	2,87
N-Méthyl- β -carboline	0,61	2,85	2,91
γ -Carboline	2,48	1,84	3,09
N-Méthyl- γ -carboline	2,83	1,85	3,38

duites dans la formulation de Kawski. Leur combinaison permet d'estimer les variations de moments dipolaires entre l'état fondamental et le premier état singulet excité et de proposer une direction et un module pour les moments dipolaires de ces molécules dans l'état excité (Tableau 5). L'accroissement du moment polaire est conséquent pour les molécules de carbazole et de carbazole méthylé lorsque l'on passe de l'état S_0 à l'état S_1 . On rapprochera les résultats du Tableau 5 de ceux obtenus précédemment par différents auteurs [9, 13], en soulignant l'accord observé entre les diverses valeurs spectroscopiques mesurées, ce qui conduit à des valeurs semblables de $\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_E - \vec{\mu}_F$.

En ce qui concerne les carbolines, on remarque une augmentation moindre du moment polaire. A l'inverse, les orientations respectives de ces moments diffèrent notablement dans l'état S_0 comme dans l'état S_1 , selon la position occupée par l'azote pyridinique dans la molécule.

TABLEAU 5

Les moments dipolaires $\mu_F(S_0)$ et $\mu_E(S_1)$ des molécules dans l'état fondamental et dans le premier état singulet excité

		A (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	μ_F (D)	μ_E (D)	$\Gamma_F(\chi, \nu)$	ψ
	H	500	-920	0,85	2,86		
	CH ₃	360	-820	1,15	3,01		
	H	600	-1960	2,87	3,62	84°	17°
	CH ₃	400	-1680	2,91	3,42	78°	13°
	H	640	-2000	3,09	3,84	37°	18°
	CH ₃	500	-1600	3,38	3,93	33°	15°

5. Discussion

5.1. Interprétation des spectres électroniques d'absorption

Le programme de calcul CNDO/S conduit à la description théorique des transitions électroniques $\pi - \pi^*$ des molécules de carbazole et d'aza-carbazoles. Il permet ainsi d'interpréter correctement les seules mesures expérimentales dont nous disposons, c'est à dire les spectres électroniques.

On a pu rendre compte de l'évolution des différentes transitions électroniques dans la série de molécules considérées. L'effet de la position de l'azote pyridinique et l'effet du substituant méthyle sont interprétés à partir des variations en pourcentage du poids des configurations de transfert de charge (Tableaux 2 et 3) dans la description des différentes transitions[†].

Pour la molécule de carbazole, les première et troisième bandes d'absorption (I et III) sont décrites comme des mélanges entre différentes configurations (réarrangements électroniques à l'intérieur du squelette biphenyl et transferts de charges intervenant entre l'atome d'azote et les noyaux de benzène) [20]. C'est la description habituelle de la molécule de carbazole, comme composition de la molécule de biphenyle et du groupement NH [13].

Selon la transition considérée, les fonctions d'onde électroniques de transfert de charge peuvent être importantes. Ainsi, la première bande d'absorption (I) du carbazole est essentiellement décrite par une configuration (CT): $\Delta C_{ij}^2 (\phi_{30} \rightarrow \phi_{32})$. S'ajoutent d'autres configurations qui ne sont pas de transfert de charge dont la représentation la plus importante est $\Delta C_{ij}^2 (\phi_{31} \rightarrow \phi_{33})$ (Fig. 7(a)).

La deuxième bande d'absorption (II) se déduit pratiquement des seules configurations propres au biphenyl, tandis que l'on retrouve une certaine proportion de configurations de type transfert de charge dans la description des bandes (III) et (IV).

Le remplacement de l'hydrogène "pyrrolique" par un groupement méthyle conduit à un abaissement d'énergie beaucoup plus important pour les bandes (I), (III) et (IV) du carbazole, que pour la deuxième bande (II) qui n'est que faiblement modifiée.

Pour la molécule de N-méthyl-carbazole on retrouve ainsi des mélanges de configurations semblables à ceux indiqués pour le carbazole, avec une participation accrue des configurations (CT) pour les bandes (I) et (III).

De même les énergies des bandes (I) d'absorption des molécules de β - et γ -carbolines sont liées aux poids respectifs des configurations (CT) intervenant dans la description de chacune de ces bandes.

On différencie nettement chacune des carbolines par rapport au carbazole (*cf.* Tableaux 2 et 3).

[†] Selon la dénomination de Porter et Suppan [19] qui ont ainsi appelé "états de transfert de charge (CT)", les états excités de plus basses énergies atteints à partir des transitions mettant en jeu des fonctions d'onde électroniques de transfert de charge.

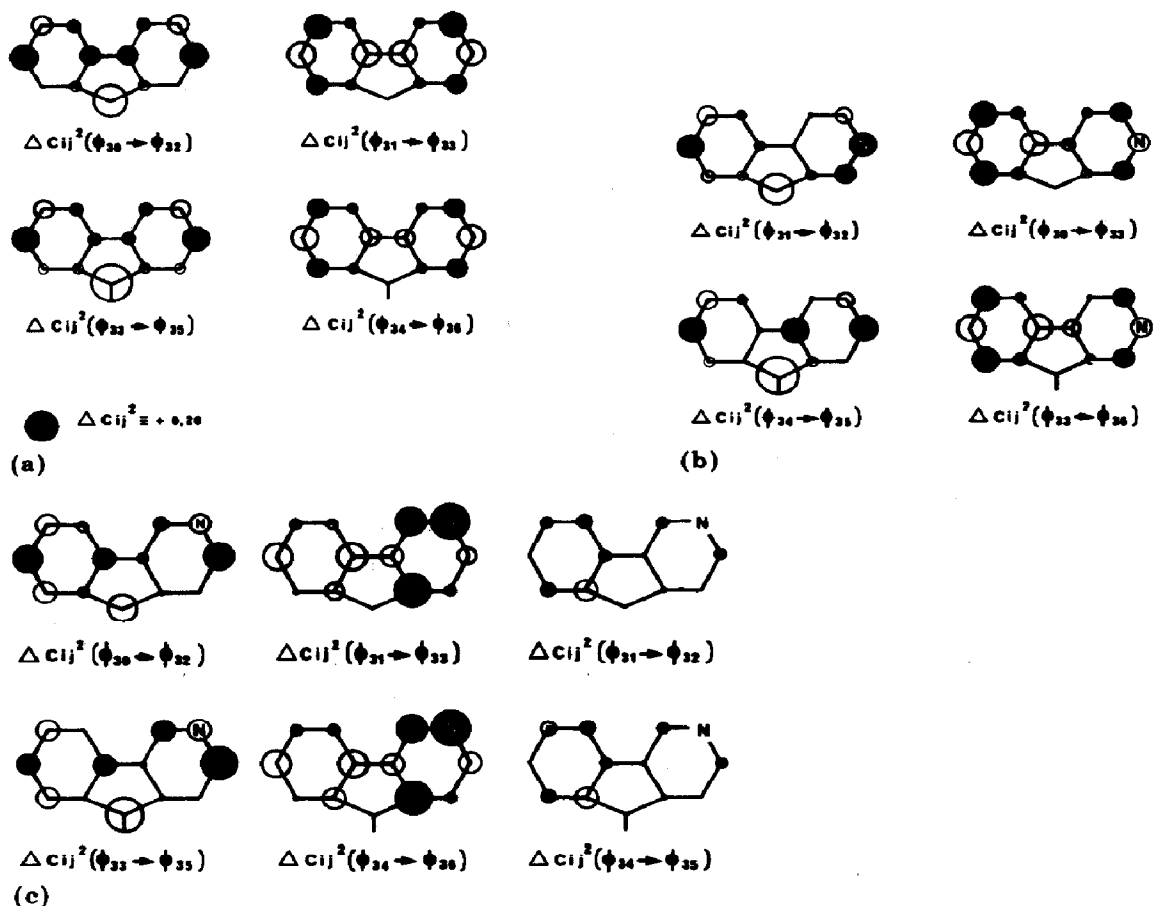


Fig. 7. Représentation des variations de charge électronique $[\Delta C_{ij}^2]_k$ au cours de la transition S_0-S_1 (première bande d'absorption). Seules les configurations les plus importantes sont représentées pour les différentes molécules: (a) carbazole et carbazole méthylé; (b) β -carboline et N-méthyl β -carboline; (c) γ -carboline et N-méthyl γ -carboline.

5.1.1. Description de la première bande (I) d'absorption

Poids de configuration	(CT)	La plus importante parmi les autres configurations
carbazole	56% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{30} \rightarrow \phi_{32})$	35% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{31} \rightarrow \phi_{33})$
β -carboline	74% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{31} \rightarrow \phi_{32})$	22% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{30} \rightarrow \phi_{33})$
γ -carboline	39% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{30} \rightarrow \phi_{32})$	38% $\Delta C_{ij}^2(\phi_{31} \rightarrow \phi_{33})$

Ceci permet d'expliquer les déplacements respectivement bathochromes et ipsochromes qui s'observent sur la première bande d'absorption lorsque l'on passe de la molécule de carbazole aux molécules de β - et γ -carbolines.

On interprète également le recouvrement important des deux premières bandes d'absorption de la γ -carboline.

5.2. Le calcul des moments dipolaires dans l'état S_0

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, les moments dipolaires $\mu_F(S_0)$ calculés dans ce travail ne peuvent être rapprochés de valeurs expérimentales correspondantes convenables.

Liptay [16] a mesuré dans le 1,4-dioxanne le moment dipolaire du carbazole. Cette valeur ($\mu = 1,6$ à $1,9$ debye) est très supérieure à ce que Bigelow et Johnson [11] ($\mu = 0,67$ à $0,85$ selon paramétrisation) et nous-mêmes ($\mu = 0,84$) avons calculé par le programme CNDO/S.

Il est connu que l'emploi d'un solvant accepteur d'électrons et localement polarisable tel le dioxanne conduit à une valeur particulière du moment polaire du soluté [21].

L'incertitude observée sur les valeurs de moments dipolaires expérimentales et théoriques dépend essentiellement des méthodes utilisées mais aussi de la manière dont on a tenu compte de la solvatation de la molécule de soluté dans ces méthodes.

L'article récent de Constanciel et Tapia [22] montre comment introduire dans le calcul SCF-CNDO l'énergie de solvatation due à la polarisation du solvant.

Suivant cette méthode nous avons comparé les résultats obtenus pour plusieurs molécules par des calculs CNDO/S et CNDO/2 [23]. Pour la molécule de carbazole et pour un solvant de constante diélectrique unité la valeur du moment polaire calculée en CNDO/2 [24] est numériquement plus proche des valeurs expérimentales (Tableau 6).

TABLEAU 6

Calcul du moment dipolaire du carbazole dans l'état fondamental (S_0)^a

Programme	Paramétrisation		
	γ_{AB}	β_{AB}	μ_D
CNDO/2	Slater	Pople	1,13
CNDO/S	Mataga	Jaffé	0,84
CNDO/S	Pariser	Jaffé	1,05

^aDans un milieu de constante diélectrique unité.

Ce programme est toutefois inadapté à la prévision des énergies de transition et ne répond donc pas à notre objectif. Le calcul CNDO/S reproduit avec des valeurs numériques plus faibles les moments dipolaires relatifs de différentes molécules d'une série homogène [23]. On peut utiliser diverses paramétrisations des γ_{AB} (Pariser) mais il semble que la paramétrisation de Mataga soit la mieux adaptée [25]. L'approximation CNDO/S constitue donc la meilleure approche théorique permettant l'interprétation des spectres électroniques simultanément avec l'obtention d'une échelle cohérente de moments dipolaires comparatifs.

Sur les molécules étudiées, carbazole et carbolines, l'effet de la méthylation de l'azote pyrrolique se traduit par un accroissement moyen (+0,33

debye) du moment dipolaire total selon l'axe de symétrie du carbazole (cf. Tableau 4).

Cette valeur est comparable à la valeur attribuée au moment mésomère d'un substituant méthyle (+0,35 debye) par l'expérience [26] comme par le calcul [27].

5.2.1. La variation des moments dipolaires entre l'état S_0 et l'état S_1

Le calcul CNDO/S qui permet la prévision des transitions $S_0 \rightarrow S_1$ montre également que le moment polaire augmente quand les molécules passent de l'état S_0 à l'état S_1 . On observe en effet, lors de la transition $\pi-\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) de plus faible énergie, une perte de charge électronique π sur l'azote pyrrolique (cf. Fig. 7). Cela se traduit par une augmentation conséquente du moment μ_π prédominant, qui n'est que faiblement contrebalancée par une augmentation du moment μ_σ opposé.

Ce résultat est en parfait accord avec les résultats issus de l'expérience. En effet le signe des pentes expérimentales A et B (éqns. (1) et (2)) déduites de l'effet de solvant indique une augmentation du moment dipolaire dans l'état S_1 :

$$|\vec{\mu}_E(S_1)| > |\vec{\mu}_F(S_0)|$$

Les valeurs numériques de ces moments $\vec{\mu}_E(S_1)$ peuvent être obtenues en combinant les variations $\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_E(S_1) - \vec{\mu}_F(S_0)$ issues de l'expérience avec les valeurs calculées des $\vec{\mu}_F(S_0)$ (cf. Tableau 5).

On trouve pour le carbazole une valeur du $\vec{\mu}_E(S_1)$ légèrement inférieure aux valeurs indiquées par d'autres auteurs [9, 16]; l'augmentation $\Delta\vec{\mu}$ observée est toutefois identique aux mesures antérieures.

En ce qui concerne les carbolines, on constate un accroissement moindre de $\Delta\vec{\mu}$ entre l'état S_0 et l'état S_1 .

Une certaine uniformité se dégage des valeurs numériques obtenues ($\vec{\mu}_E(S_1)$), compte tenu de l'incertitude inhérente à la méthode de détermination.

D'un point de vue comparatif cela ne permet pas de distinguer suffisamment les effets respectifs de la méthylation et de la position de l'azote pyridinique dans la molécule.

6. Conclusion

Le calcul CNDO/S effectué montre l'importance de l'effet de structure apporté par l'hétéroatome d'azote inclus dans le cycle pyrrolique.

L'association de cet effet aux "perturbations" apportées par la méthylation ou l'adjonction d'un azote pyridinique supplémentaire permet d'interpréter les spectres électroniques expérimentaux des molécules étudiées et permet également de prévoir une augmentation des moments polaires dans l'état excité (S_1): $|\vec{\mu}_E(S_1)| > |\vec{\mu}_F(S_0)|$.

Ce résultat est en accord avec les études spectroscopiques expérimentales basées sur l'effet de solvant, qui rendent possible l'estimation numérique de ces variations de moment polaire $\Delta\bar{\mu}$ entre les états S_0 et S_1 .

D'autre part, le même calcul CNDO/S conduit simultanément à un ensemble de valeurs numériques comparatives caractérisant les moments dipolaires $\bar{\mu}_F(S_0)$.

Par la combinaison de ces résultats théoriques ($\bar{\mu}_F(S_0)$) et expérimentaux ($\Delta\bar{\mu}$) nous avons pu ainsi estimer les moments dipolaires comparatifs des différentes molécules dans l'état S_1 . Pour cet état, les incertitudes relatives aux différentes mesures, jointes à la similitude des résultats, ne permet pas toutefois de dégager les contributions respectives des divers substituants à ces moments dipolaires.

Remerciements

Nous remercions vivement MM. J. Fouquet, ingénieur au C.M.O.A. pour son aide dans la réalisation des calculs, et P. Jacquignon, Maître de Recherche au C.N.R.S. (Institut des Substances naturelles, Gif sur Yvette), pour la synthèse ou la purification des produits.

Références

- 1 J. Del Bene et H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1126.
R. L. Ellis, G. Kuehnlenz, H. H. Jaffé, *Theor. Chim. Acta*, 26 (1972) 131.
- 2 M. Deumié, Thèse Doct. (1977).
- 3 N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 13 (1957) 140.
- 4 R. N. Lahiri, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 25 (1969) S127 pt S3.
- 5 M. Kurahashi, M. Fukuyo et A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 42 (1969) 2174.
- 6 *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd edn., 1972 - 1973.
- 7 E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 962.
- 8 C. Agami, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1967) 4033.
- 9 A. Marty et P. Viallet, *J. Photochem.*, 1 (1973) 443.
- 10 G. E. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1512.
- 11 R. W. Bigelow et G. E. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4861.
- 12 G. Favini et A. Gamba, *Gazz. Chim. Ital.*, 98 (1968) 627.
- 13 N. Mataga, Y. Torihashi et K. Ezumi, *Theor. Chim. Acta*, 2 (1964) 158.
- 14 M. Zander, F. Fratev, G. Olbritch et O. E. Polansky, *Z. Naturforsch., Teil A*, 30 (1975) 1700.
- 15 L. E. Nitzsche, C. Chabalowski et R. E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4794.
- 16 W. Liptay, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 548.
W. Liptay, *Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974.
- 17 E. Lippert, *Z. Naturforsch., Teil A*, 10 (1955) 541.
- 18 M. B. Ledger et P. Suppan, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 641.
- 19 G. Porter et P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1969) 17.
- 20 J. R. Huber et E. Adams, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78 (1974) 217.
- 21 C. Cumper et J. Wood, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 1811.
- 22 R. Constanciel et O. Tapia, *Theor. Chim. Acta*, 48 (1978) 15.

- 23 M. Deumie et R. Constanciel, article en préparation.
- 24 J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 136.
- 25 J. M. Sichel, M. A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta*, 11 (1968) 254.
- 26 V. I. Minkin, O. A. Osipov et Y. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- 27 M. H. Palmer, R. H. Findlay et A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1974) 420.