

ESSAIS D'INTERPRÉTATION DES DÉPLACEMENTS DES SPECTRES ÉLECTRONIQUES DE DIVERSES AMINO-9 ACRIDINES EN SOLUTION PAR LEURS INTERACTIONS AVEC DES SOLVANTS APROTIQUES

ALAIN MARTY et PIERRE VIALLET

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Perpignan, avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan Cédex (France)

(Reçu le 24 mars 1982; révisé le 27 mai 1982)

Résumé

Nous avons enregistré les spectres d'absorption et de fluorescence de neuf amino-9 acridines diversement substituées dans 20 solvants aprotiques. En utilisant les paramètres empiriques π^* et β déterminés par Kamlet et ses collègues les déplacements spectraux sont reliés d'une part aux variations de polarité et de polarisabilité des molécules de solvant et de soluté et d'autre part à la formation de liaisons hydrogènes faisant intervenir le groupement amino comme donneur de protons. L'influence des divers substituants des molécules étudiées est discutée.

La comparaison des résultats obtenus à partir des déplacements des spectres d'absorption aux résultats obtenus à partir des déplacements des spectres de fluorescence fait apparaître des différences qui peuvent être liées à des variations de solvation entre l'état fondamental d'équilibre et l'état excité d'équilibre.

Summary

The absorption and fluorescence spectra of nine differently substituted 9-amino acridines in 20 aprotic solvents were recorded. Using the empirical parameters π^* and β determined by Kamlet and coworkers the spectral shifts are related to polarity and polarizability effects between solvent and solute molecules and also partly to the formation of hydrogen bonds in which the amino group acts as a proton donor. The influence of different substituents of these molecules is studied here.

A comparison of the results obtained for the shift of absorption spectra with those obtained for the shift of fluorescence spectra shows a difference which could be related to solvation variations between the ground state and a fully relaxed excited state.

1. Introduction

Les effets de solvant sur les spectres électroniques (absorption et fluorescence) sont souvent utilisés pour mettre en évidence des variations de la distribution électronique entre l'état fondamental et l'état excité de certaines molécules. En particulier, plusieurs théories permettant de déterminer les variations du moment dipolaire d'une molécule au cours d'une transition électronique ont été élaborées et largement appliquées [1 - 4].

C'est ainsi que les variations du moment dipolaire entre l'état électronique fondamental et le premier état singulet excité ont été déterminées pour l'acridine [5] et l'acridone [6].

Plusieurs études physicochimiques de l' amino-9 acridine (9AA) et de quelques uns de ses dérivés font apparaître la forte influence du substituant amino en position 9 sur les propriétés de ces molécules [7 - 9]. L'importance de ce substituant est telle que Schulman et ses collaborateurs [7] ont proposé un modèle d'intercalation de la 9AA dans l'acide désoxyribonucléique dans lequel des interactions de la macromolécule et de la sonde fluorescente se produiraient à son niveau.

Dans une note antérieure [10] nous avons montré que les déplacements des spectres électroniques du dichloro-9,6 méthoxy-2 acridine (dCMA) dans divers solvants peuvent s'interpréter, à partir des théories précédentes, en terme de variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. Par contre, ces mêmes théories ne permettent pas de rendre compte des déplacements spectraux de l' amino-9 méthoxy-2 chloro-6 acridine (ACMA) dans les mêmes solvants. Nous avons conclu à la formation d'interactions spécifiques entre le soluté et le solvant.

Ce qui a été développé pour l'ACMA dans la réf. 10 est également vérifié pour la série de composés regroupés dans la Fig. 1. Tous ces composés sont des acridines possédant en position 9 un groupement amino substitué ou non. Comme l'ACMA ne diffère du dCMA que par la présence du NH_2 en position 9, la 9AA ne diffère de l'acridine ou de l'acridone que par la présence de ce même substituant. Il est donc logique de penser que celui-ci joue un rôle tout particulier lors de la formation d'interactions spécifiques avec le solvant.

Kamlet et ses collaborateurs [11 - 14] ont étudié de façon approfondie les effets de solvant sur les déplacements des spectres d'absorption de toute une série de molécules. Ces études leur ont permis de proposer une méthode permettant d'interpréter les déplacements spectraux à partir de la polarité et de la polarisabilité des molécules de solvant et de soluté, et de l'établissement de liaisons hydrogènes entre les deux. En particulier, ils ont mis en évidence et étudié de façon précise la formation de liaisons hydrogènes entre des anilines diversement substituées et certains solvants.

Au cours de cet article, nous utilisons la méthodologie développée par ces chercheurs pour interpréter les effets de solvant sur les spectres d'absorption et de fluorescence des molécules représentées sur la Fig. 1 auxquelles il faut ajouter la dichloro-9,6 méthoxy-2 acridine.

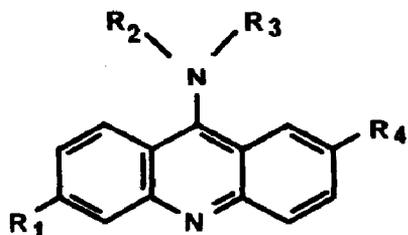


Fig. 1. Dérivés de l'acridine: 9AA, $R_1 \equiv H$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv H$, $R_4 \equiv H$; amino-9 chloro-6 acridine (ACA), $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv H$, $R_4 \equiv H$; ACMA, $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv H$, $R_4 \equiv OCH_3$; (méthyl-1-hexyl)amino-9 chloro-6 acridine (HCA), $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$, $R_4 \equiv H$; *n*-butylamino-9 méthoxy-2 chloro-6 acridine (BCMA), $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv (CH_2)_3CH_3$, $R_4 \equiv OCH_3$; (*N,N*-diéthylamino-4' méthyl-1' *n*-butyl-amino)-9 méthoxy-2 chloro-6 acridine (atébrine), $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv H$, $R_3 \equiv CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, $R_4 \equiv OCH_3$; *N,N*-diméthylamino-9 méthoxy-2 chloro-6 acridine (diméthyl ACMA), $R_1 \equiv Cl$, $R_2 \equiv CH_3$, $R_3 \equiv CH_3$, $R_4 \equiv OCH_3$.

2. Partie expérimentale

Parmi les produits étudiés, la 9AA et l'atébrine sont des produits commerciaux Fluka et Sigma respectivement. Tous les autres ont été synthétisés et purifiés au laboratoire du Dr. P. Jacquignon à l'Institut des Substances Naturelles de Gif sur Yvette.

Les solvants utilisés, de qualité spectroscopique, sont commercialisés par les établissements Merck ou Schuchardt.

Les études spectrales ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Safas 1800 convertible en spectrofluorimètre grâce à une lampe d'excitation xénon haute pression Osram XBO 450 W couplée à un monochromateur à réseau.

Lors de l'étude des spectres d'excitation et de fluorescence à basse température la cuve de mesure est un tube de quartz de forme cylindrique plongeant dans un Dewar également en quartz rempli d'azote liquide.

La concentration de chacune des solutions était de l'ordre de 5×10^{-5} mol l⁻¹.

Tout au long d'une série d'articles Kamlet, Taft et ses collaborateurs ont étudié les déplacements des spectres d'absorption de plusieurs dizaines de molécules (parmi lesquelles de nombreuses anilines différemment substituées) dans des solvants très divers. Cette étude leur a permis d'associer à chaque solvant, de façon empirique, trois paramètres π^* , α et β selon leur notation.

Le premier paramètre π^* est lié aux effets de polarité-polarisabilité du solvant considéré [15]. Lors de la mise en solution, la molécule de soluté est entourée des molécules de solvant. Entre la molécule de soluté et les molécules de solvant constituant la cage de solvation s'exercent diverses forces électrostatiques. Il s'agit principalement d'interactions de type dipole-dipole (permanent et induit). C'est l'ensemble de ces interactions qui sont regroupées dans l'expression effets de polarité et de polarisabilité. Le second

paramètre α mesure l'aptitude du solvant à former des liaisons hydrogènes avec un soluté accepteur de liaison hydrogène [16]. Le troisième paramètre β mesure l'aptitude de ce solvant à former des liaisons hydrogènes avec un soluté donneur de liaison hydrogène [11, 14].

Dans les travaux déjà cités et dans d'autres plus récents [17, 18] l'influence de différents solvants sur la position des spectres d'absorption et de fluorescence de divers composés est représentée par des combinaisons linéaires de trois paramètres π^* , α et β . L'équation la plus générale est alors

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (1)$$

Dans cette formule ν et ν_0 représentent la position du spectre dans le solvant considéré et dans le solvant de référence (cyclohexane). Les coefficients s , a et b mesurent l'influence de la polarité et de la polarisabilité du solvant et l'influence de la formation de liaisons hydrogènes sur les positions spectrales.

Nous allons examiner les résultats expérimentaux concernant les effets de solvant sur les spectres électroniques (absorption et fluorescence) des molécules étudiées à l'aide de la formule (1).

Les solvants donneurs de liaisons hydrogènes sont les solvants protiques principalement eau et alcools. Or parmi les composés étudiés certains sont fortement basiques [1, 9] et le pourcentage de molécules protonées devient important dans des solvants tels que le méthanol et même l'éthanol. D'autre part, au cours de cette étude nous nous sommes principalement intéressés aux interactions spécifiques faisant intervenir le groupement amino comme donneur de protons et le solvant comme accepteur de liaisons hydrogènes. C'est pour ces deux raisons que nous nous sommes limités, dans un premier temps, à l'étude des déplacements spectraux dans les solvants aprotiques. Par conséquent, dans ce cas, l'éqn. (1) se réduit à

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + b\beta \quad (1a)$$

C'est donc à l'éqn. (1a) que nous allons confronter nos résultats expérimentaux.

3. Résultats

3.1. Généralités

Les spectres d'absorption et de fluorescence des produits dissous dans un solvant non polaire et dans un solvant polaire sont représentés sur les Figs. 2 - 5. On constate un net glissement vers les grandes longueurs d'onde chaque fois que l'on utilise un solvant polaire. En outre, il existe une analogie importante entre les spectres de l'ACA et de la 9AA d'une part et entre les spectres du BCMA et de l'atébriane de l'autre. Les spectres de l'ACMA et du dCMA ont été présentés dans la note précédente [10].

Le Tableau 1 rassemble les résultats expérimentaux et les valeurs des paramètres π^* et β des différents solvants.

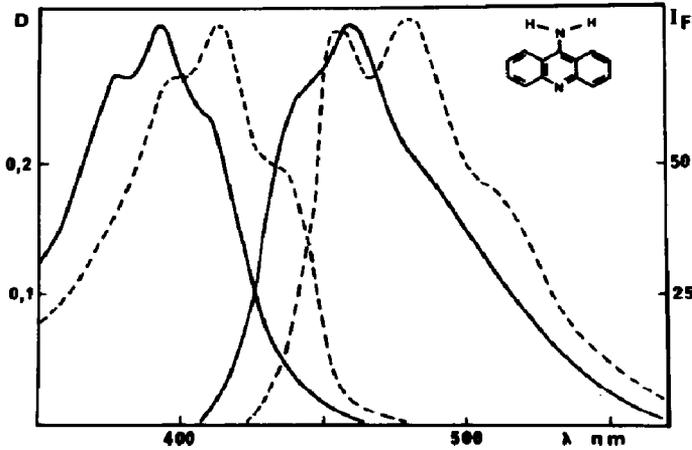


Fig. 2. Spectres d'absorption et de fluorescence de la 9AA dans un solvant non polaire (—, benzène) et dans un solvant polaire (---, diméthylsulfoxyde).

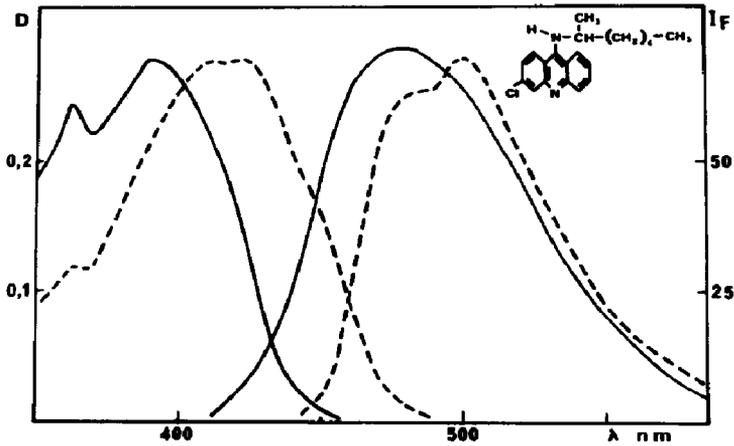


Fig. 3. Spectres d'absorption et de fluorescence de l'HCA dans un solvant non polaire (—, cyclohexane) et dans un solvant polaire (---, diméthylsulfoxyde).

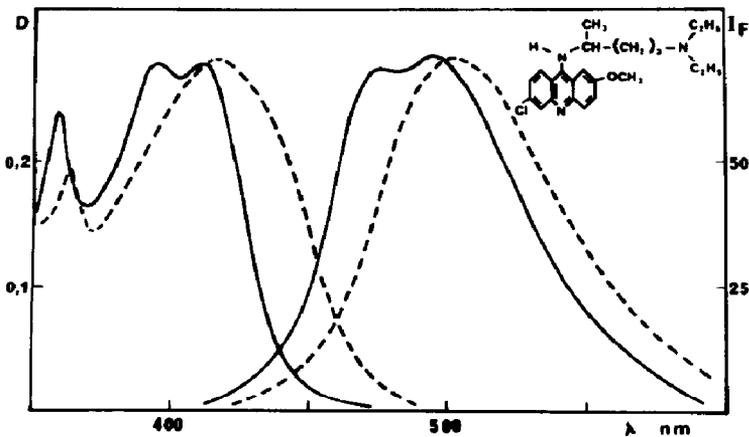


Fig. 4. Spectres d'absorption et de fluorescence de l'atébrine dans un solvant non polaire (—, cyclohexane) et dans un solvant polaire (---, diméthylsulfoxyde).

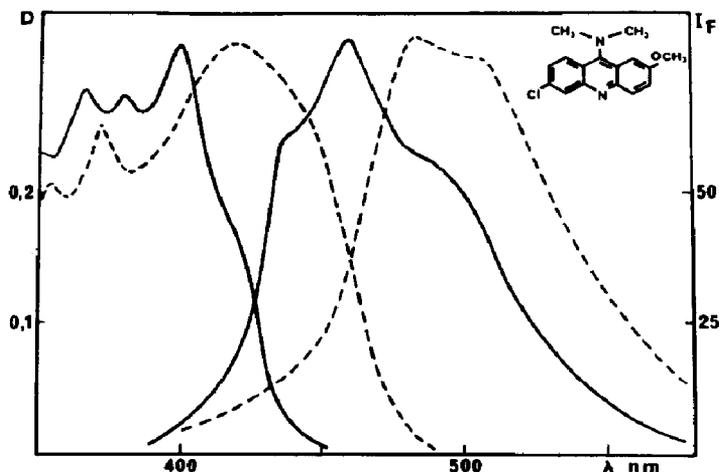


Fig. 5. Spectres d'absorption et de fluorescence du diméthyl ACMA dans un solvant non polaire (—, cyclohexane) et dans un solvant polaire (---, diméthylsulfoxyde).

Les spectres électroniques de tous les produits étudiés n'ont pas la même structure vibrationnelle. Aussi, il ne nous a pas été possible de pointer pour l'ensemble des produits le même pic des spectres d'absorption et de fluorescence. Nous nous sommes donc efforcés de repérer, toujours de la même façon, d'une part la position de tous les spectres d'absorption et d'autre part la position de tous les spectres de fluorescence d'un même produit en utilisant la technique qui nous semblait la mieux appropriée.

Lorsque le spectre conserve une structure vibrationnelle, quel que soit le solvant nous avons pointé un pic particulier, en évitant cependant le premier pic de la bande de fluorescence pour supprimer toute erreur due au phénomène d'auto-absorption. Lorsque la structure vibrationnelle est insuffisante mais que l'allure générale de la bande reste la même quel que soit le solvant, nous avons pointé son maximum.

Lorsque les deux méthodes précédentes se sont avérées inapplicables nous avons pointé le milieu de la bande à mi-hauteur.

Ainsi, les nombres d'onde mentionnés dans le Tableau 1 correspondent aux suivants: pour la 9AA et l'ACA au deuxième pic des spectres d'absorption et de fluorescence; pour l'ACMA au deuxième pic du spectre d'absorption et au premier pic du spectre de fluorescence; pour l'HCA au milieu de la première bande du spectre d'absorption et au milieu de la bande de fluorescence à mi-hauteur; pour le BCMA et l'atébrine au maximum de la bande d'absorption et au milieu de la bande de fluorescence à mi-hauteur; pour le dCMA au premier pic du spectre d'absorption et au maximum du spectre de fluorescence; pour le diméthyl ACMA au milieu de la première bande du spectre d'absorption à mi-hauteur et au premier pic du spectre de fluorescence. En conséquence, les résultats du Tableau 1 ne doivent être utilisés qu'avec prudence pour comparer des positions spectrales de produits différents.

TABLEAU 1

Solvant	π^*	β	Diméthyl ACMA		9AA		ACA		HCA		BCMA		Atébrine	
			ν_a (cm^{-1})	ν_f (cm^{-1})										
<i>n</i> -hexane	-0,081	—	25060	21980	25710	22175	25380	21980	25480	20620	25000	20365	24875	20245
Cyclohexane	0,000	—	25000	21900	25545	22175	25315	21930	25445	20575	25000	20490	24815	20265
Triéthylamine	0,140	0,705	24935	21600	24875	21320	24690	21055	25510	20410	24690	20100	24845	20120
Ether diéthylique	0,273	0,466	24905	21650	25065	21575	24690	21275	25280	20410	24600	20200	24660	20060
Tétrachloro- éthylène	0,277	—	24785	—	25410	21930	25060	21690	25250	20410	24750	20240	24690	20060
1,1,1-trichloro- éthane	0,490	—	24690	—	25315	21835	24940	21530	25030	20280	24540	20100	24510	19960
Toluène	0,535	—	24690	21270	25255	21690	24875	21390	25030	20450	24570	20120	24510	19960
Acétate d'éthyle	0,545	0,446	24690	21140	24905	21140	24510	21165	24875	20245	24360	20000	24480	19900
<i>p</i> -dioxane	0,553	0,369	24660	21230	24905	21435	24570	21185	24905	20245	24390	20000	24510	20000
Tétrahydro- furanne	0,576	0,550	24600	21230	24755	21320	24390	21000	24815	20285	24390	19960	24270	19860
Benzène	0,588	—	24660	21320	25155	21690	24875	21390	25000	20410	24510	20120	24510	19940
Acétone	0,683	0,478	24450	21240	24720	21275	24450	21010	24510	20200	24095	19880	24185	19765
Acétonitrile	0,713	0,310	24040	21140	24875	21370	24510	21055	24600	20160	24155	19880	24240	19765
Chloroforme	0,760	—	24360	21270	25095	21620	24845	21365	24690	20345	24330	19920	24390	19725
Dichloro- méthane	0,802	—	24300	21180	25125	21620	24810	21370	24720	20285	24300	19900	24390	19765
1,2-dichloro- éthane	0,807	—	24360	—	25095	21620	24815	21320	24690	20410	24330	19840	24330	19745
1,1,2-trichloro- éthane	0,829	—	24300	—	25095	21620	24780	21275	24720	20240	24270	19840	24360	19760
Pyridine	0,867	0,642	24225	20830	24360	20855	24040	20575	24420	20160	23920	19725	23925	19685
<i>N,N'</i> -diméthyl- formamide	0,875	0,689	23925	21010	24390	20950	24065	20640	24240	20080	23810	19725	23865	19685
Diméthyl- sulfoxyde	1,000	0,764	23865	20750	24270	20835	23895	20515	24040	20000	23640	19645	23750	19590

Les positions des spectres d'absorption et de fluorescence du dCMA et de l'ACMA ont été publiées dans la réf. 10.

Sur les Figs. 6 et 7 sont représentées respectivement les positions des spectres d'absorption (ν_a) et de fluorescence (ν_f) des diverses acridines en fonction du paramètre π^* .

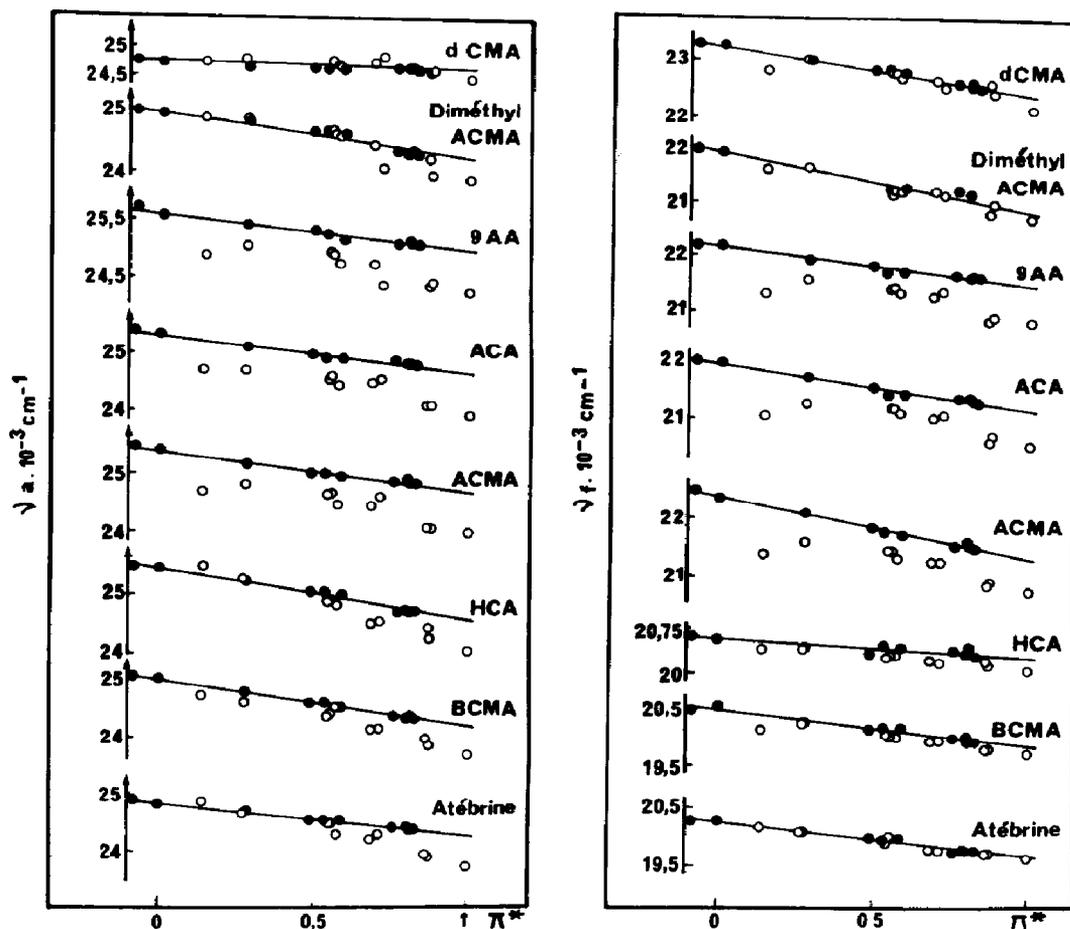


Fig. 6. Les variations de ν_a en fonction du paramètre π^* : ●, solvants non accepteurs de liaisons hydrogènes; ○, solvants accepteurs de liaisons hydrogènes.

Fig. 7. Les variations de ν_f en fonction du paramètre π^* : ●, solvants non accepteurs de liaisons hydrogènes; ○, solvants accepteurs de liaisons hydrogènes.

3.2. Cas du dichloro-9,6 méthoxy-2 acridine et du diméthyl amino-9 méthoxy-2 chloro-6 acridine

Les Figs. 6 et 7 montrent que pour le dCMA il existe une relation linéaire entre ν_a ou ν_f et le paramètre π^* . Les positions des spectres d'absorption et de fluorescence sont donc indépendantes du second paramètre β .

Ceci est également vrai pour les spectres d'absorption du diméthyl ACMA. En effet, les seuls points qui s'écartent de façon significative de la droite $\nu_a = f(\pi^*)$ correspondent aux solvants acétonitrile, *N,N*-diméthylformamide et diméthylsulfoxyde pour lesquels l'épaule situé du côté des grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption devient aussi intense

que le maximum de la bande (Fig. 5). Ceci a pour conséquence un déplacement apparemment plus important du spectre vers les faibles énergies.

Le rendement quantique du diméthyl ACMA est très faible dans la plupart des solvants. Pour enregistrer les spectres de fluorescence, nous avons dû utiliser les possibilités de détection optimale de l'appareillage, fentes ouvertes en grand et photomultiplicateur sous tension maximale. Les spectres étaient peu structurés et perturbés par un fort bruit de fond. Dans le Tableau 1 et sur la Fig. 7 nous n'avons reporté que les nombres d'onde des spectres dont l'allure permettait un pointage correct. Malgré l'incertitude sur chaque mesure nous pouvons dire qu'il existe une relation linéaire entre ν_f et le paramètre π^* .

Finalement, pour chacun de ces deux produits, les déplacements spectraux dans divers solvants ne traduisent que des différences de polarité et de polarisabilité. Nous avons calculé, par la méthode des moindres carrés, les valeurs des coefficients ν_0 et s de l'éqn. (1a) pour chacun d'eux. Les résultats figurent dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

		ν_0 (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)	b (cm ⁻¹)
dCMA	ν_a	24750	-170	0
	ν_f	23245	-880	0
Diméthyl ACMA	ν_a	25065	-860	0
	ν_f	21860	-1020	0
9AA	ν_a	25595	-630	-910
	ν_f	22150	-660	-935
ACA	ν_a	25285	-630	-940
	ν_f	21900	-750	-900
ACMA	ν_a	25385	-680	-950
	ν_f	22360	-1075	-885
HCA	ν_a	25455	-900	-660
	ν_f	20560	-310	-345
BCMA	ν_a	24970	-820	-680
	ν_f	20415	-680	-190
Atébrine	ν_a	24825	-575	-620
	ν_f	20235	-590	-80

3.3. Cas des autres produits

Les Figs. 6 et 7 montrent que pour les autres produits il n'existe pas de relation linéaire entre ν_a et ν_f et le paramètre π^* de l'ensemble des solvants. Par conséquent les déplacements spectraux ne peuvent plus être interprétés uniquement en terme de polarité et de polarisabilité.

Toutes ces molécules sont des amines primaires ou secondaires. Contrairement au dCMA et au diméthyl ACMA, elles peuvent donc former, par l'intermédiaire du substituant en position 9, des liaisons hydrogènes avec des solvants accepteurs de telles liaisons. Si tel est le cas, dans l'équation de corrélation (éqn. (1a)) doivent intervenir les deux paramètres π^* et β .

Pour ces composés si, dans un premier temps, on ne considère que les solvants non accepteurs de liaisons hydrogènes (caractérisés par $\beta = 0$ dans le Tableau 1), on est ramené au cas précédent (cas du dCMA et du diméthyl ACMA).

Les Figs. 6 et 7 montrent que dans ce cas il existe effectivement une relation linéaire entre ν_a ou ν_f et le paramètre π^* . Nous pouvons alors calculer les coefficients ν_0 et s . Les valeurs obtenues par la méthode des moindres carrés figurent dans le Tableau 3.

Une fois déterminés ν_0 et s on peut calculer pour les solvants accepteurs de liaisons hydrogènes

$$\nu_a^c = \nu_0 + s\pi^*$$

ou

$$\nu_f^c = \nu_0 + s\pi^*$$

et la différence

$$\Delta\nu_a = \nu_a^c - \nu_a$$

ou

$$\Delta\nu_f = \nu_f^c - \nu_f$$

Si pour un produit considéré ν_a et ν_f peuvent être représentés par l'éqn. (1a), les graphes des fonctions $\Delta\nu_a = f(\beta)$ ou $\Delta\nu_f = f(\beta)$ doivent être des droites passant par l'origine. Les pentes de ces droites donnent directement la valeur de $-b$.

Nous avons appliqué cette méthode aux déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence de chacun des composés et vérifié que les graphes représentant $\Delta\nu = f(\beta)$ sont bien linéaires. Ceci est illustré par la Fig. 8 à propos de la 9AA.

Les valeurs du coefficient b calculées par la méthode des moindres carrés se trouvent dans le Tableau 2.

TABLEAU 3

Solvant	ν_a calculé par l'éqn. (1a) (cm^{-1})	ν_a expérimental (cm^{-1})	ν_a calculé par l'éqn. (1a) avec $b = 0$ (cm^{-1})
Triéthylamine	24305	24845	24745
Ether diéthylique	24380	24660	24670
Acétate d'éthyle	24235	24480	24510
<i>p</i> -dioxane	24280	24510	24510
Tétrahydrofuranne	24150	24270	24495
Acétone	24135	24185	24430
Acétonitrile	24225	24240	24415
Pyridine	23930	23925	24325
<i>N,N</i> -diméthylformamide	23895	23865	24320
Diméthylsulfoxyde	23760	23750	24235

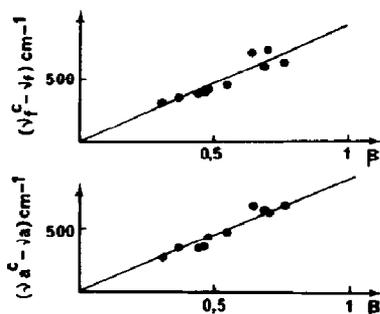


Fig. 8. Les variations des expressions $\Delta\nu_a = \nu_a^c - \nu_a$ et $\Delta\nu_f = \nu_f^c - \nu_f$ en fonction du paramètre β pour la 9AA.

Finalement, pour chacun de ces produits, les déplacements spectraux dans divers solvants traduisent d'une part des différences de polarité et de polarisabilité et d'autre part la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules de solvant et de soluté.

4. Discussion

Toutes les valeurs obtenues pour s et b sont négatives (ou nulles). Les deux phénomènes observés, effets de polarité-polarisabilité et formation de liaisons hydrogènes entre le solvant et le soluté, stabilisent l'état excité de ce dernier par rapport à son état fondamental.

4.1. Influence des liaisons hydrogènes

Les neuf molécules étudiées peuvent être classées en trois groupes.

(a) Pour le dCMA et de diméthyl ACMA il n'existe pas de possibilité de former des liaisons hydrogènes; le coefficient b est alors nul.

(b) Les molécules qui possèdent un groupement amino non substitué lié au carbone 9 (9AA, ACA et ACMA) peuvent former deux liaisons hydrogènes; les valeurs de b sont très proches les unes des autres et il n'y a pas de différences notables entre les valeurs obtenues à partir des spectres d'absorption et celles obtenues à partir des spectres de fluorescence.

(c) Les molécules pour lesquelles le groupement amino lié au carbone 9 est monosubstitué ont la possibilité de former une seule liaison hydrogène; les valeurs de b sont alors toujours inférieures à celles des molécules du groupe précédent.

En outre, pour ces trois molécules (HCA, BCMA et atébrine) les valeurs de ν_a ou ν_f calculées par l'éqn. (1a) à partir des coefficients du Tableau 2 sont, pour certains solvants, sensiblement différentes des valeurs expérimentales. Il est tentant d'attribuer ces différences à l'encombrement stérique de la chaîne aliphatique qui n'est pas pris en compte par les travaux de Kamlet et ses collaborateurs.

En effet, sur le Tableau 3 nous comparons, pour l'atébrine, les positions des spectres d'absorption calculées par l'éqn. (1a), expérimentales et cal-

culées par l'éqn. (1a) en supposant que $b = 0$. Pour certains solvants (triéthylamine, éther diéthylique, acétate d'éthyle et *p*-dioxane) ce sont les deux dernières valeurs qui sont en bon accord. Tout se passe alors comme s'il n'y avait pas formation de liaison hydrogène.

C'est pourquoi les valeurs du coefficient b correspondant à l'HCA, au BCMA et à l'atébrine ont été calculées uniquement à partir des positions des spectres d'absorption et de fluorescence dans quatre solvants: acétone, acétonitrile, *N,N*-diméthylformamide et diméthylsulfoxyde.

Pour ces mêmes solutés on constate que, contrairement aux résultats du Paragraphe 3, les valeurs de b obtenues lors de l'étude des spectres de fluorescence sont nettement inférieures à celles obtenues lors de l'étude des spectres d'absorption. De ce point de vue, la chaîne aliphatique semble donc jouer un rôle plus important dans la configuration de l'état excité que dans celle de l'état fondamental.

4.2. Influence des effets de polarité-polarisabilité

Le fait que toutes les valeurs de s soient négatives va dans le sens d'une augmentation de la polarité des molécules dans le premier état singulet excité par rapport à l'état fondamental.

Le Tableau 2 fait apparaître une plus grande disparité dans les valeurs de s que dans les valeurs de b . Les effets de polarité-polarisabilité semblent donc plus complexes que ceux provenant de la formation de liaisons hydrogènes.

En particulier, pour la plupart des produits la valeur de s obtenue lors de l'étude du déplacement des spectres d'absorption est différente de celle obtenue lors de l'étude du déplacement des spectres de fluorescence (excepté pour la 9AA et l'atébrine). Ceci peut être la conséquence de différences entre la solvation des états électroniques excités et fondamentaux des molécules de soluté.

Par exemple, nous avons montré dans le cas du dCMA qu'il était possible de calculer, à partir des déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence dans différents solvants, la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule [10]. Le résultat obtenu indique que le moment dipolaire est plus grand dans l'état excité ($\mu_e = 4,14$ debyes et $\mu_f = 2,91$ debyes). Les interactions avec le solvant, en particulier les interactions de type dipole-dipole, sont plus importantes lorsque la molécule de soluté est dans son état excité.

Par conséquent, les spectres de fluorescence sont plus sensibles à la nature du solvant que les spectres d'absorption, ce qui peut en partie expliquer la forte augmentation de la valeur de s obtenue lors de l'étude de l'émission.

Les valeurs de s calculées lors de l'étude des spectres d'absorption de la 9AA, de l'ACA et de l'ACMA sont pratiquement les mêmes. Il semble donc que la présence de l'atome de chlore en position 6 ou du groupement méthoxy en position 2 ne joue pas un rôle prépondérant lorsque la solvation de la molécule est celle de l'état fondamental.

Par contre, la valeur de s obtenue lors de l'étude des déplacements des spectres de fluorescence augmente légèrement dans le cas de l'ACA et plus nettement dans le cas de l'ACMA. Il semble donc que la présence de ces mêmes substituants (et surtout celle du méthoxy) ait une influence plus marquante lorsque la solvataion est celle de l'état excité. Ceci est en accord avec un déplacement de Stokes plus important pour l'ACMA que pour l'ACA ou la 9AA.

C'est la présence de la chaîne aliphatique sur le groupement amino qui semble avoir l'influence la plus importante sur la valeur de s .

En effet, on constate une augmentation assez sensible de la valeur de ce coefficient obtenue à partir des spectres d'absorption quand on compare l'HCA à l'ACA ou le BCMA à l'ACMA.

Le résultat le plus marquant est cependant la forte diminution de la valeur de s obtenue pour l'HCA et le BCMA lors de l'étude de l'absorption. Il semble que pour ces deux molécules la solvataion de l'état origine de la fluorescence soit sensiblement différente de celle de l'état fondamental.

Ceci pourrait être dû au fait que dans l'état excité la position de la chaîne aliphatique en augmentant le rayon de la cavité de solvataion éloigne les molécules de solvant des molécules de soluté. Si cette hypothèse était vérifiée, elle impliquerait une conformation de la molécule dans l'état excité différente de celle de l'état fondamental. Cette différence de conformation devrait apparaître lors de la comparaison des spectres d'absorption ou d'excitation et de fluorescence obtenue en solution à température ambiante et dans un verre à 77 K car à cette température la molécule est piégée dans la conformation de l'état fondamental. La Fig. 9 qui représente les spectres de l'HCA obtenus à 300 K et à 77 K dans un mélange d'éthanol et d'éther diéthylique montre que tel n'est pas le cas. Il semble

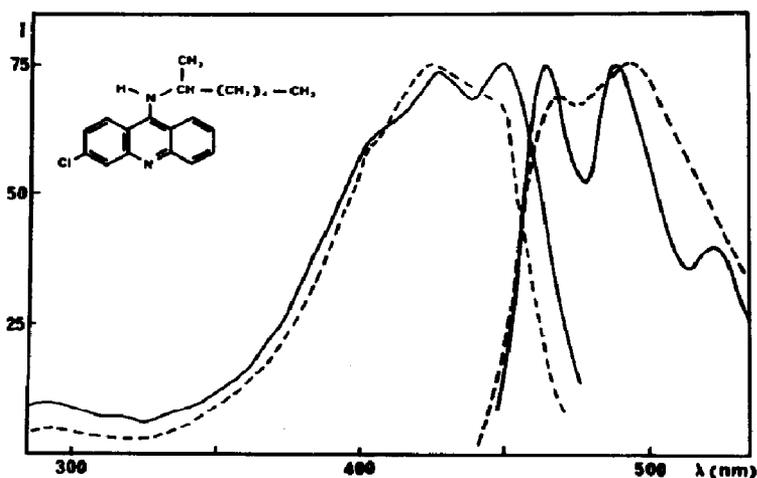


Fig. 9. Spectres d'excitation et de fluorescence de l'HCA dans un mélange d'éthanol et d'éther diéthylique (2:1 en volume) à faible température (—, 77 K) et à température ambiante (---, 300 K).

donc que la présence de la chaîne n'entraîne pas une conformation dans l'état excité différente de celle de l'état fondamental.

Une deuxième possibilité est que dans la configuration de l'état excité la chaîne aliphatique forme écran entre les charges électroniques du chromophore et une partie des molécules de solvant diminuant ainsi les interactions entre elles. Cette hypothèse offre en outre l'avantage de pouvoir expliquer la diminution des valeurs de s obtenues pour l'atébrine par rapport à celles obtenues pour le BCMA. C'est en effet à la première molécule qu'est liée la chaîne la plus volumineuse.

5. Conclusion

Les effets de solvant sur les spectres d'absorption et de fluorescence de plusieurs amino-9 acridines diversement substitués ne peuvent pas être interprétés par les théories de McRae [1], Lippert [2] ou Bachsiev [3] qui relient les déplacements spectraux aux variations du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule considérée. Le solvant est alors considéré comme un milieu homogène caractérisé par des constantes macroscopiques: indice de réfraction et constante diélectrique.

Au contraire, pour les composés étudiés il est important de considérer les interactions spécifiques entre la molécule de soluté et les molécules de solvant constituant la cage de solvation. Chaque solvant peut être alors caractérisé par des paramètres empiriques déterminés par Kamlet et ses collègues [14 - 16].

Si on ne considère que des solvants aprotiques deux paramètres suffisent pour décrire les déplacements spectraux: le premier paramètre π^* mesure les effets de polarité et de polarisabilité produits par le solvant; le deuxième paramètre β mesure l'aptitude du solvant à former des liaisons hydrogènes avec un soluté donneur de telles liaisons.

Les déplacements des spectres d'absorption et de fluorescence dans différents solvants peuvent alors s'exprimer sous la forme

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + b\beta$$

Pour certaines molécules étudiées, la valeur du coefficient s calculée à partir du déplacement des spectres d'absorption est nettement différente de la valeur de ce même coefficient calculée à partir du déplacement des spectres de fluorescence. Cette variation de s peut provenir d'une solvation de l'état excité d'équilibre différente de la solvation de l'état fondamental d'équilibre.

L'augmentation de la durée de vie de fluorescence de ces mêmes composés mesurée dans un solvant polaire par rapport aux valeurs obtenues dans un solvant non polaire pourrait être en partie liée à la stabilisation plus ou moins importante de l'état excité due à sa solvation.

En effet, des variations analogues de durée de vie et de rendement quantique ont été obtenues pour l'acridine [19, 20]. L'interprétation de ce phénomène par Kasama *et al.* [20] fait intervenir les énergies relatives des états $S_1(\pi, \pi^*)$, $S_2(n, \pi^*)$ et $T_3(\pi, \pi^*)$.

Dans le benzène l'énergie de l'état $S_1(\pi, \pi^*)$ est très voisine de celle de l'état $S_2(n, \pi^*)$ et légèrement supérieure à celle de l'état $T_3(\pi, \pi^*)$. La désactivation non radiative des états singulets par l'intermédiaire des états triplets est alors importante. La durée de vie et le rendement quantique de fluorescence sont très faibles.

Dans l'eau le niveau d'énergie de l'état $S_1(\pi, \pi^*)$ est sensiblement abaissé par rapport aux niveaux d'énergie des états $S_2(n, \pi^*)$ et $T_3(\pi, \pi^*)$. Il en résulte une désactivation des états singulets par l'intermédiaire des états triplets beaucoup moins importante et un meilleur rendement quantique de fluorescence.

De même, il se peut que le rendement quantique des diverses amino-9 acridines soit fonction de la solvataion de leur état excité. C'est pourquoi nous envisageons d'étudier ce type de molécules au moyen de la fluorimétrie de phase [21]. Cette technique consiste à exciter l'échantillon par une radiation sinusoïdale de la forme $I(t) = A + B \sin(\omega t)$ et à analyser la radiation émise qui est de la forme $I(t) = A + mB \sin(\omega t - \phi)$. Les valeurs relatives du facteur de démodulation et de l'angle de phase ϕ permettent alors de mettre en évidence une relaxation (due à la solvataion par exemple) de l'état excité [22].

Références

- 1 E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 562.
- 2 E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **61** (1957) 962.
- 3 N. G. Bachsiev, *Opt. Spektrosk.*, **10** (1961) 717.
- 4 L. Bilot et A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, **17a** (1962) 621.
- 5 M. Deumie, P. Vaigot et P. Viallet, *Proc. 6th IUPAC Symp. on Photochemistry, Aix-en-Provence, 19 - 23 juillet 1976*, p. 71.
- 6 M. Siegmund et J. Bendig, *Z. Naturforsch.*, **35a** (1980) 1076.
- 7 A. C. Capomacchia, J. Gasper et S. G. Schulman, *J. Pharm. Sci.*, **63** (1974) 1272.
- 8 A. C. Capomacchia et S. G. Schulman, *Anal. Chim. Acta*, **77** (1975) 79.
- 9 A. Marty et P. Viallet, à paraître.
- 10 A. Marty et P. Viallet, *C.R. Acad. Sci., Sér. II*, **292** (1981) 1473.
- 11 M. J. Kamlet et R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 377.
- 12 M. J. Kamlet, R. R. Minesinger et W. H. Gilligan, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4744.
- 13 M. J. Kamlet, E. G. Kayser, M. E. Jones, J. L. Abboud, J. W. Eastes et R. W. Taft, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 2477.
- 14 T. Yokoyama, R. W. Taft et M. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3233.
- 15 M. J. Kamlet, J. L. Abboud et R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6027.
- 16 R. W. Taft et M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2886.
- 17 G. Jones II, W. R. Jackson, S. Kanoktanaporn et A. M. Halpern, *Opt. Commun.*, **33** (1980) 315.
- 18 M. J. Kamlet, C. Dickinson et R. W. Taft, *Chem. Phys. Lett.*, **77** (1981) 69.
- 19 S. L. Shapiro et K. R. Winn, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 5958.
- 20 K. Kasama, K. Kikuchi, S. Yamamoto, K. Uji-Te, Y. Nishida et H. Kokubun, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 1291.
- 21 J. R. Lakowicz, H. Cherek et D. R. Bevan, *J. Biol. Chem.*, **255** (1980) 4403.
- 22 J. R. Lakowicz et H. Cherek, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **99** (1981) 1173.