

SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES BASES DE SCHIFF AROMATIQUES VI: PHOTOPHYSIQUE DE MOLECULES TYPES DE 3H-INDOLE *para*- SUBSTITUÉES

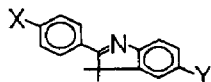
MICHEL BELLETÈTE et GILLES DUROCHER

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Succursale A, Montréal,
Québec H3C 3V1 (Canada)

(Reçu le 29 juin 1982)

Résumé

Les spectres d'absorption électronique, les spectres de fluorescence, les rendements quantiques et les durées de vie de fluorescence de six molécules de 3H-indoles substituées en *para* des cycles benzéniques



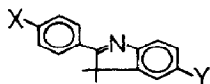
(X \equiv (CH₃)₂N—, NO₂, H; Y \equiv H, (CH₃)₂N—, NO₂)

ont été mesurés dans un solvant non-polaire à différentes températures variant autour de la température ambiante.

Nous montrons que la première bande d'absorption dans ces molécules possède généralement une double nature. En effet des transitions de type $\pi\pi^*$ conventionnelle, transfert de charge intramoléculaire et $n\pi^*$ se retrouvent dans certains cas au même endroit dans le spectre. Ceci est une des raisons pour laquelle le rendement quantique de fluorescence est très variable d'une molécule à l'autre. En ce qui concerne les propriétés photophysiques on distingue trois types de molécules en fonction de la position des substituants sur les cycles benzéniques: celles dont la constante de désactivation non-radiative k_{nr} de l'état S₁ est supérieure à $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, celles dont $k_{nr} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$ et enfin celles dont $k_{nr} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$. Il semble que la géométrie des molécules à l'état électronique fondamental de même qu'à l'état électronique excité S₁ puisse jouer un certain rôle dans l'explication de ces propriétés photophysiques. Bien qu'un état de transfert de charge intramoléculaire de torsion ait été proposé récemment dans l'explication des propriétés photophysiques de certains composés aromatiques contenant le groupement diéthylamino dans un solvant non-polaire, une seule des molécules étudiées serait susceptible de posséder un tel état et nous n'avons pu le mettre en évidence; aucune fluorescence double n'a été détectée dans le méthylcyclohexane dans la gamme de température permise par la solubilité de cette molécule de 3H-indole.

Summary

Electronic absorption spectra, fluorescence spectra, fluorescence quantum yields and fluorescence lifetimes were measured for six *para*-substituted 3*H*-indole molecules



(X \equiv (CH₃)₂N—, NO₂, H; Y \equiv H, (CH₃)₂N—, NO₂)

in a non-polar solvent at various temperatures around room temperature.

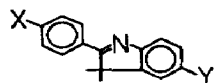
The first absorption band in these molecules is generally mixed in character. $\pi\pi^*$, intramolecular charge transfer and $n\pi^*$ transitions are found in the same wavelength range in some of these spectra. This is one of the reasons why the fluorescence quantum yields vary considerably from one molecule to another. As far as the photophysical properties are concerned, three types of molecules are characterized depending on the substituents and their positions on the aromatic rings: those which possess a very high rate of singlet radiationless deactivation ($k_{nr} > 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), those molecules with $k_{nr} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and those with $k_{nr} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$. The geometry of the molecules in the ground and first singlet excited state seems also to play a role in this photophysical behaviour. Even if it has been shown recently that a twisted intramolecular charge transfer state might play a role in the excited state dynamics of compounds with diethylamino groups in non-polar solvents, only one of the molecules studied might be influenced by such a state and we failed to prove its existence since no dual fluorescence was observed in methylcyclohexane in the temperature range allowed by the solubility of this 3*H*-indole molecule.

1. Introduction

La spectroscopie d'absorption électronique des molécules de benzylidèneaniline *para*-substituées a été étudiée récemment et est discutée dans les Parties I et II de cette série d'articles [1, 2]. Peu de travaux ont été effectués concernant la spectroscopie d'émission de ces molécules pourtant très intéressantes à cause de leurs grandes polarités tant à l'état électronique fondamental qu'aux états électroniques excités [3 - 9]. Nous avons donc entrepris l'étude récemment de la photophysique de certaines de ces molécules [10]. Il a été démontré que la constante k_{nr} de désactivation non-radiative du premier état singulet excité de ces molécules est très élevée et est responsable de l'absence de fluorescence chez beaucoup d'entre elles. Ces résultats ont été interprétés en termes de torsion des cycles benzéniques autour du double lien C=N au premier état électronique singulet excité tout comme pour les molécules de stilbène *trans* substituées en position *para*. Les molécules de

3H-indole, analogues cycliques des molécules de benzylidèneaniline, sont des molécules nettement plus rigides et présentent donc des fluorescences plus intenses. Nous avons donc étudié la photophysique de certaines molécules de *3H*-indole *para*-substituées et les résultats obtenus sont présentés dans cette publication. Ces molécules s'insèrent dans la classe des benzènes *para*-substitués de type D-Ph-A où D est un substituant électro-donneur et A est un substituant électro-attracteur. Cette classe de molécules (donnant des interactions donneur-accepteur intramoléculaire) a été bien étudiée à cause de ses applications [11 - 14]. Plusieurs de ces molécules D-Ph-A peuvent être utilisées comme sonde fluorescente pour étudier les microenvironnements dans les lipides, les membranes cellulaires, les micelles et autres systèmes biologiques [15 - 17]. D'autres parmi ces molécules qui possèdent des rendements quantiques de fluorescence élevés à la température ambiante et de forts déplacements Stokes entre les spectres d'absorption et de fluorescence sont utilisées dans l'industrie de la transformation de l'énergie solaire [18, 19]. Nous allons montrer dans cet article que, dépendant de la position des substituants sur les cycles benzéniques, les propriétés photophysiques de ces molécules sont fortement modifiées de sorte que ces colorants pourraient trouver des applications aussi intéressantes que les molécules citées plus haut.

Nous utiliserons dans cet article la même notation que celle décrite dans les publications antérieures [1, 2, 8 - 10]:



$\bar{11}$, X \equiv H, Y \equiv N(CH₃)₂; $\bar{12}$, X \equiv NO₂, Y \equiv N(CH₃)₂; $\bar{10}$, X \equiv N(CH₃)₂, Y \equiv H; $\bar{6}$, X \equiv N(CH₃)₂, Y \equiv NO₂; $\bar{3}$, X \equiv H, Y \equiv NO₂; $\bar{8}$, X \equiv NO₂, Y \equiv H.

2. Partie expérimentale

Les molécules de *3H*-indole nous ont été gracieusement offertes par le Professeur Peter Skrabal de Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich. Ces molécules ont été utilisées telles que reçues car tous les tests de pureté ont été effectués dans les laboratoires du Dr. Skrabal [20]. Nous avons vérifié que les spectres d'excitation corrigés de toutes les molécules émettant de la fluorescence étaient identiques aux spectres d'absorption. Le méthylcyclohexane (pure grade, Phillips Petroleum Co.) a été distillé sur sodium avant d'être utilisé et n'a montré aucune fluorescence lorsqu'excité à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

Les spectres d'absorption obtenus à la température ambiante ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 14. Les spectres d'absorption obtenus à différentes températures de même que les spectres de fluorescence ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre Spex Fluorolog modèle 1902 décrit ailleurs [10]. La variation de la température s'est effectuée à

l'aide d'un bain circulateur Polyscience Corporation modèle 90. Un mélange d'eau:éthylène glycol (1:1) a été utilisé comme fluide circulant directement dans le porte-échantillon pouvant contenir et refroidir quatre cuvettes de 1 cm de parcours optique. La température des échantillons a été mesurée directement à l'aide d'un thermomètre plongé dans une cellule de référence.

Les rendements de fluorescence ont été déterminés relativement à un standard, soit le diphenyl-9,10 anthracène dont $\phi_F = 0,83$ [21]. Les absorbances étaient inférieures à 0,05 dans tous les cas. Les intensités de fluorescence corrigées en nombre relatif de quanta par unité de nombre d'onde de même que toutes les surfaces utilisées pour l'obtention des différents paramètres photophysiques ont été obtenues à l'aide d'un programme adapté sur un miniordinateur Data General Nova 3/12. Les durées de vie de fluorescence ont été obtenues à l'aide d'un fluochronomètre nanoseconde à photo-électron unique décrit antérieurement [22]. Les concentrations des molécules variaient entre 2×10^{-5} et 5×10^{-5} M pour les études d'absorption. Les échantillons utilisés pour les études de rendement de fluorescence et de durée de vie ont été dégazés par cycles de gel-dégel; les concentrations variaient entre 2×10^{-6} et 5×10^{-6} M.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des molécules de 3*H*-indole étudiées ici et dissoutes dans le cyclohexane ont été publiés par Skrabal *et al.* [20]. Ces composés absorbent tous au début du spectre visible. Les maxima d'absorption de la première bande observée dans le spectre de même que l'absorptivité molaire correspondante sont donnés au Tableau 1. Un déplacement bathochrome de cette première bande est toujours observé par l'étude de ces molécules dans les solvants polaires. Cependant, nous avons montré récemment que les benzylidèneanilines dans leur état électronique fondamental montrent des interactions spécifiques avec les solvants polaires [10]. Quant aux 3*H*-indoles, seules les molécules $\bar{11}$ et $\bar{12}$ forment des complexes à l'état électronique fondamental avec les solvants polaires comme le diméthylformamide [23], ce qui explique possiblement le déplacement bathochrome inférieur subi par ces dernières molécules comparativement aux molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$. Les effets de solvant sur la première bande des molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ ont été analysés à l'aide des équations de Lippert et Mataga et de Kawski [10, 24] et une valeur de $\Delta\mu = 25 \pm 4$ debye a été obtenue pour la variation du moment dipolaire entre l'état électronique fondamental et le premier état singulet excité. Ceci démontre bien la nature transfert de charge de la première transition électronique des 3*H*-indoles.

D'autre part, nous avons démontré antérieurement [2] que la longueur d'onde de la première bande d'absorption des molécules de 3*H*-indole était davantage corrélée aux constantes σ de Hammett plutôt qu'aux constantes σ^+ . Ceci correspond davantage à un comportement de transition $\pi\pi^*$ conven-

TABLEAU 1

Résultats tirés des spectres d'absorption et de fluorescence des molécules de 3*H*-indole *para*-substituées dans le méthylcyclohexane à 23 °C

Molécule	X	Y	$\bar{\nu}_A^a$ (cm^{-1})	$\log \epsilon_{\text{max}}^b$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\bar{\nu}_A(\text{DMF})^b$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_F^c$ (cm^{-1})	Δ^d (cm^{-1})
$\bar{6}$	N(CH ₃) ₂	NO ₂	24700	4,592	23100 (1600)	21000	3700
$\bar{10}$	N(CH ₃) ₂	H	28700	4,554	27400 (1300)	22800	5900
$\bar{3}$	H	NO ₂	30000	4,386	29000 (1000)	—	—
$\bar{8}$	NO ₂	H	29000	4,305	28400 (600)	—	—
$\bar{11}$	H	N(CH ₃) ₂	27500	4,201	26700 (800)	22500	5000
$\bar{12}$	NO ₂	N(CH ₃) ₂	22700	4,370	21700 (1000)	18700	4000

^a Nombre d'onde calculé au centre de la demi-largeur de la bande d'absorption; ceci correspond dans certains cas au $\bar{\nu}_{\text{max}}$.

^b Nombre d'onde calculé au centre de la demi-largeur de la bande d'absorption dans la diméthylformamide. Entre parenthèses, le déplacement bathochrome en centimètre réciproque est indiqué.

^c Nombre d'onde calculé au centre de la demi-largeur de la bande de fluorescence.

^d Déplacement Stokes entre l'absorption et la fluorescence ($\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$) dans le méthylcyclohexane.

tionnelle. Les analogues non-cycliques des 3*H*-indoles qui sont les benzylidèneanilines montrent deux systèmes de bandes aux grandes longueurs d'onde dans les solvants non-polaires [1, 2]. Le système de bandes I subit très peu d'effet de solvant et fournit une bonne corrélation avec les constantes σ de Hammett alors que le système de bandes II subit un effet bathochrome important dans les solvants polaires et fournit une bonne corrélation avec les constantes σ^+ de Hammett.

Il est donc fort probable que la cyclisation des benzylidèneanilines amène de par la planéité moléculaire un déplacement bathochrome important du système de bandes II (caractère transfert de charge) de sorte que la seule bande d'absorption observée chez les 3*H*-indoles serait en quelque sorte un mélange des bandes I et II observées chez les benzylidèneanilines.

Les molécules $\bar{3}$ et $\bar{8}$, ne possédant qu'un seul substituant NO₂, possèdent une bande assez intense de nature $\pi\pi^*$ mais fort probablement mélangée avec du caractère $n\pi^*$ provenant du groupement NO₂ dont la transition se situe à 29 400 cm^{-1} chez le nitrobenzène [11]. Cette transition $n\pi^*$ très rapprochée de la première transition $\pi\pi^*$ de ces molécules est l'unique raison qui explique la disparition complète de la fluorescence dans ces molécules ($\phi_F < 0,0001$).

Les absorptivités molaires dans le Tableau 1 de même que les constantes radiatives $k_F^{(t)}$ théoriques dans le Tableau 2 (molécules $\bar{6}$, $\bar{10}$, $\bar{11}$ et $\bar{12}$) semblent être dans l'ordre des moments dipolaires des états électroniques fondamentaux de ces molécules si l'on en juge par les moments dipolaires des benzylidèneanilines déjà publiés [2].

TABLEAU 2

Paramètres photophysiques des molécules de 3H-indole *para*-substituées dans le méthylcyclohexane à 23 °C

Molécule	ϕ_F	τ_F (ns)	$k_F \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	$k_F^{(t)} \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)
$\bar{6}$	0,035 ± 0,005	0,11 ^a	—	3,3 ± 0,2 ^b	90
$\bar{10}$	0,025 ± 0,005	0,070 ^a	—	3,6 ± 0,2 ^b	140
$\bar{3}$	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴ ^a	—	8,4 ± 0,3 ^c	>8 × 10 ⁴
$\bar{8}$	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴ ^a	—	6,3 ± 0,3 ^c	>6 × 10 ⁴
$\bar{11}$	0,76 ± 0,03	2,1 ± 0,1	3,7	2,1 ± 0,2 ^b	1,2
$\bar{12}$	0,58 ± 0,03	3,3 ± 0,1	1,7	1,6 ± 0,2 ^b	1,3

^a Valeurs calculées à l'aide de ϕ_F et $k_F^{(t)}$.

^b Valeurs calculées à l'aide de la relation de Strickler et Berg [25].

^c Valeurs calculées à l'aide de la relation de Förster [26].

3.2. Spectres de fluorescence

Les spectres de fluorescence sont représentés aux Figs. 1 - 4 pour les molécules $\bar{11}$, $\bar{12}$, $\bar{10}$ et $\bar{6}$ respectivement et les nombres d'onde calculés au centre de la demi-largeur des spectres sont indiqués au Tableau 1. Aucune fluorescence n'a été détectée pour les molécules $\bar{3}$ et $\bar{8}$. La longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence de même que le rendement quantique sont très sensibles à la polarité du solvant de même qu'à la température. Des exciplexes ont été mis en évidence entre ces 3H-indoles et les solvants polaires et ceci fera l'objet de publications ultérieures [23]. L'effet de la température sur ces spectres en solvant non-polaire sera analysé dans cet article.

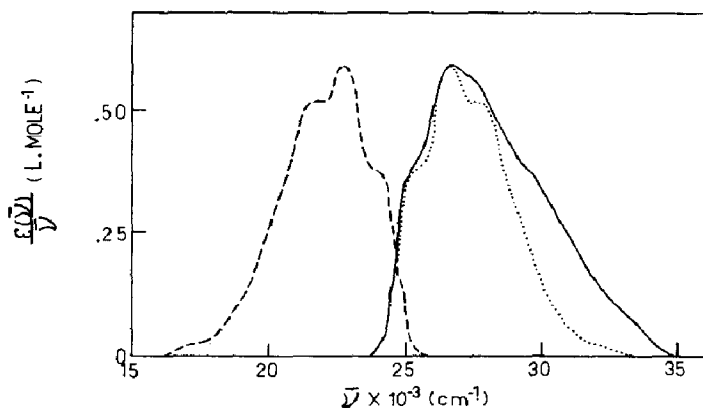


Fig. 1. Spectre d'absorption modifié $\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ (—), spectre de fluorescence modifié $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ et normalisé au spectre d'absorption (---) et réflexion du spectre de fluorescence modifié autour du point miroir $\bar{\nu}_0$ entre l'absorption et la fluorescence ($F(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3$) (.....) pour la molécule $\bar{11}$.

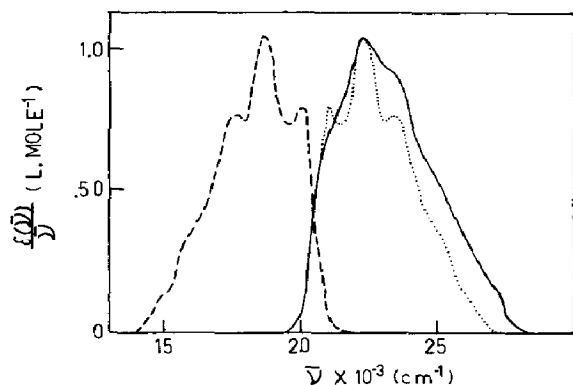


Fig. 2. Spectre d'absorption modifié $\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ (—), spectre de fluorescence modifié $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ et normalisé au spectre d'absorption (---) et réflexion du spectre de fluorescence modifié autour du point miroir $\bar{\nu}_0$ entre l'absorption et la fluorescence $(F(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3)$ (.....) pour la molécule **12**.

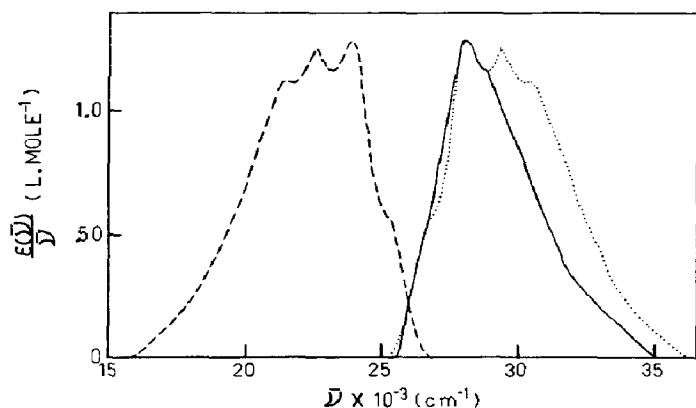


Fig. 3. Spectre d'absorption modifié $\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ (—), spectre de fluorescence modifié $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ et normalisé au spectre d'absorption (---) et réflexion du spectre de fluorescence modifié autour du point miroir $\bar{\nu}_0$ entre l'absorption et la fluorescence $(F(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3)$ (.....) pour la molécule **10**.

Les Figs. 1 - 4 montrent les spectres d'absorption et de fluorescence modifiés de façon à nous permettre de vérifier la relation empirique de la symétrie-miroir entre les deux spectres étant donné les déplacements Stokes assez considérables obtenus pour les molécules **10** et **11**. La méthode de Birks [27] a été utilisée. D'après l'examen de ces figures, seule la molécule **6** sur la Fig. 4 obéit à la relation de la symétrie-miroir. C'est bien la molécule qui conduit au déplacement Stokes le plus faible. Dans le cas des trois autres molécules, ces résultats démontrent la différence qui existe dans les configurations nucléaires des états responsables pour l'absorption (S_0) et l'émission (S_1). Les molécules **11** et **12** (Figs. 1 et 2) montrent un spectre de fluorescence bien structuré et moins large que le spectre d'absorption. Ce résultat confirmerait l'hypothèse émise plus haut que la première bande d'absorption engloberait deux transitions électroniques de nature différente chez ces

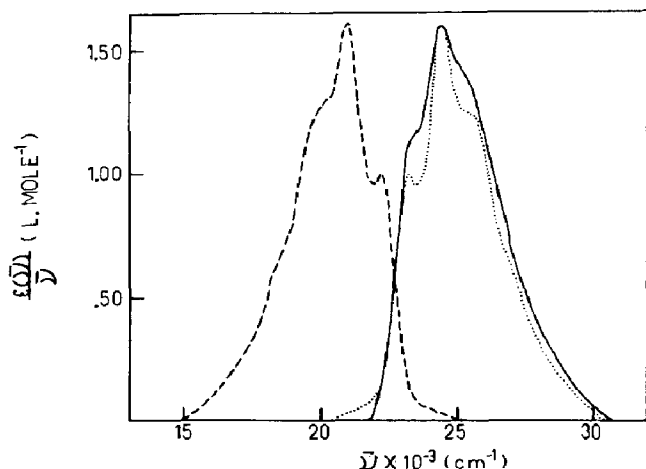


Fig. 4. Spectre d'absorption modifié $\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ (—), spectre de fluorescence modifié $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ et normalisé au spectre d'absorption (---) et réflexion du spectre de fluorescence modifié autour du point miroir $\bar{\nu}_0$ entre l'absorption et la fluorescence $(F(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3)$ (.....) pour la molécule **6**.

molécules. Par ailleurs, la molécule **10** possède un comportement totalement à l'opposé alors que son spectre de fluorescence est beaucoup plus large que son spectre d'absorption. Nous avons vérifié que le spectre d'action de la fluorescence peu importe la longueur d'onde de cette fluorescence reste identique au spectre d'absorption. Il est donc possible qu'une nouvelle espèce soit responsable de l'émission aux grandes longueurs d'onde. Finalement, trois ou quatre composantes vibrationnelles sont perçues dans le spectre de fluorescence de l'ensemble de ces molécules. Une séparation d'environ 1200 cm^{-1} est obtenue ce qui pourrait être interprété par la vibration de valence Ar-N d'après Tabei et Saitou [28].

3.3. Propriétés photophysiques des premiers états singulets excités des 3H-indoles

Les rendements quantiques de fluorescence ϕ_F de chacune des molécules ont été obtenus dans le méthylcyclohexane à $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Aucune fluorescence n'a été détectée pour les molécules **3** et **8** et le rendement de fluorescence est donc inférieur à 10^{-4} compte tenu de la sensibilité de l'appareil utilisé. Les durées de vie de fluorescence τ_F ont été mesurées pour les molécules **11** et **12** à $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Une seule exponentielle a été obtenue dans tous les cas avec une excellente fonction d'autocorrélation. Les durées de vie des autres molécules étaient trop courtes pour être mesurées par notre appareil (limite, approximativement $0,5 \text{ ns}$). Nous avons donc tenté de mesurer les spectres de fluorescence et les durées de vie à la température de l'azote liquide ($T = 77 \text{ K}$) dans le but de déterminer, à l'aide de ces résultats et des spectres de fluorescence à la température ambiante, les durées de vie de fluorescence à $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Malheureusement, toutes les molécules de 3H-indole

étudiées forment des agrégats moléculaires dans le méthylcyclohexane à 77 K rendant impossible cette opération. Les durées de vie de fluorescence des molécules $\bar{3}$, $\bar{6}$, $\bar{8}$ et $\bar{10}$ ont donc été évaluées en utilisant le rendement de fluorescence et la constante $k_F^{(t)}$ de désactivation radiative théorique du premier état singulet excité. Ces constantes pour les molécules $\bar{6}$, $\bar{10}$, $\bar{11}$ et $\bar{12}$ ont été calculées à l'aide de la relation de Strickler et Berg [25]:

$$k_F^{(t)} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int \{F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3\} d\bar{\nu}} \int \frac{\epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \quad (1)$$

où n est l'indice de réfraction du solvant, $F(\bar{\nu})$ symbolise l'intensité de fluorescence corrigée en nombre relatif de quanta par unité de nombre d'onde au nombre d'onde donné, $\epsilon(\bar{\nu})$ représente l'absorptivité molaire au nombre d'onde donné et finalement $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde en centimètre réciproque. Les constantes radiatives théoriques des molécules $\bar{3}$ et $\bar{8}$ ont été calculées à l'aide de la relation approximative de Förster [26]

$$k_F^{(t)} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \bar{\nu}^2 \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2)$$

puisque ces molécules émettent une fluorescence trop faible pour être détectée. Les constantes k_F de désactivation radiative du premier état singulet excité des molécules $\bar{11}$ et $\bar{12}$ ont été obtenues à l'aide de ϕ_F et τ_F :

$$\phi_F = k_F \tau_F \quad (3)$$

Finalement les constantes de désactivation non-radiatives du premier état singulet excité de toutes les molécules étudiées ont été calculées à l'aide de ϕ_F et k_F ou $k_F^{(t)}$ dépendant des molécules:

$$k_{nr} = k_F \left(\frac{1}{\phi_F} - 1 \right) \quad (4)$$

Tous les paramètres photophysiques sont donnés dans le Tableau 2.

Les molécules de 3H-indole étudiées forment trois classes bien distinctes quant à leurs propriétés photophysiques: (1) les molécules $\bar{11}$ et $\bar{12}$ qui possèdent un groupement électro-donneur du côté Y présentent des rendements de fluorescence élevés et des constantes non-radiatives faibles; (2) les molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ qui possèdent un groupement électro-donneur du côté X montrent des rendements de fluorescence faibles et des constantes non-radiatives plus élevées par deux ordres de grandeur; (3) les molécules $\bar{3}$ et $\bar{8}$ substituées en position *para* par un groupement nitro soit du côté X ou du côté Y possèdent des constantes non-radiatives extrêmement élevées.

Il est fort probable, pour les molécules $\bar{3}$ et $\bar{8}$, que le niveau $n\pi^*$ localisé sur le groupement NO_2 soit fortement couplé au premier singulet $\pi\pi^*$ de telle sorte que le processus photophysique le plus probable à partir des états S_1 devienne l'intercombinaison singulet $n\pi^*$ -triplet $\pi\pi^*$. Il est d'ailleurs bien connu dans la littérature que les dérivés mononitrés des molécules aromatiques polycycliques dont le système aromatique est plus petit que celui du chrysène n'émettent aucune fluorescence pour les raisons énumérées plus haut [29]. Les molécules $\bar{6}$ et $\bar{12}$ possèdent également un groupement nitro

en position Y et X respectivement mais, comme discuté antérieurement, le premier état électronique excité est très inférieur au niveau $n\pi^*$ de sorte que le couplage $n\pi^*-\pi\pi^*$ est négligeable et n'influence que faiblement les propriétés photophysiques de ces deux molécules.

Les constantes radiatives réelles k_F de l'état S_1 des molécules $\overline{11}$ et $\overline{12}$ ont pu être obtenues du fait que les durées de vie de fluorescence étaient accessibles. Dans le cas de la molécule $\overline{11}$, il est clair que la configuration nucléaire de la molécule à l'état électronique S_1 est différente de celle à l'état électronique S_0 d'une part parce que le paramètre configurationnel $\alpha (k_F/k_F^{(t)}) = 1,8$ [30] et aussi parce que la relation empirique de la symétrie-miroir ne tient pas comme démontré à la Fig. 1. La transition électronique impliquant l'état relaxé S_1 et l'état Franck-Condon S_0 est donc davantage permise que celle impliquant l'état relaxé S_0 et l'état Franck-Condon S_1 pour la molécule $\overline{11}$. Ceci ne peut s'expliquer que par un plus grand recouvrement entre l'orbitale non-liante située sur l'atome d'azote du groupement diméthylamino et l'orbitale moléculaire antiliante π^* de plus basse énergie sur le cycle aromatique octroyant ainsi à la molécule $\overline{11}$ une planéité accrue dans son état relaxé S_1 . Ce dernier point est d'ailleurs confirmé par le fait que la structure vibrationnelle est beaucoup mieux définie dans les spectres de fluorescence que dans les spectres d'absorption des molécules $\overline{11}$ et $\overline{12}$.

L'hybridation tétraédrique existerait sur l'atome d'azote à l'état S_0 , alors que l'hybridation trigonale l'emporterait à l'état S_1 . Le fait d'ailleurs d'ajouter un groupement électro-attracteur en position X (molécule $\overline{12}$) ne peut qu'augmenter le caractère sp^2 sur l'atome d'azote du groupement diméthylamino dans l'état électronique fondamental S_0 , ce qui a pour effet de réduire la différence de géométrie entre les états S_0 et S_1 .

Ces conclusions sont également en accord avec les calculs théoriques *ab initio* effectués par Scheuer-Lamalle [31] sur la densité de charge de l'atome d'azote du lien azométhine ($>C=N-$) chez les molécules de phénylimines substituées ($R'-CH=N-Ph-R$) et les molécules de benzaldimines substituées ($R'-Ph-CH=N-R$). Pour les phénylimines, la densité de charge sur l'atome d'azote demeure constante à l'état S_0 peu importe la nature des substituants. Ceci favorise nettement l'hybridation sp^3 d'un groupe diméthylamino par exemple. D'autre part, les benzaldimines où R' est un substituant électro-donneur montrent une augmentation très marquée de la charge électronique sur l'atome d'azote favorisant ainsi l'hybridation trigonale sp^2 à l'état électronique fondamental S_0 .

Nous ne pouvons malheureusement pas faire la même analyse pour les molécules $\overline{6}$ et $\overline{10}$ puisque les durées de vie de fluorescence nous sont inaccessibles. Cependant, d'après la discussion qui précède et le fait que pour ces molécules les spectres d'absorption sont davantage structurés, nous pouvons prévoir une géométrie plutôt plane pour l'état électronique fondamental S_0 contrairement aux molécules $\overline{11}$ et $\overline{12}$ ceci étant également appuyé par le fait que les constantes radiatives théoriques des molécules $\overline{6}$ et $\overline{10}$ sont environ deux fois plus grandes que celles des molécules $\overline{11}$ et $\overline{12}$. Par ailleurs

nous voyons au Tableau 2 que les constantes non-radiatives k_{nr} des molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ sont très élevées et ne peuvent s'expliquer que par une relaxation intramoléculaire rapide de ces molécules à l'état électronique S_1 [14, 16, 17, 32, 33]. Deux mécanismes de relaxation interne existent chez ces molécules: d'une part la rotation du groupement diméthylamino à l'état S_1 ou encore la torsion du chromophore $>N-Ph-$ autour du lien $Ph-C$ [32]. D'après les valeurs des constantes non-radiatives k_{nr} indiquées au Tableau 2, il semble évident que le second mécanisme est le plus probable puisque l'on sait que le temps de relaxation du groupement $(CH_3)_2-N$ est de l'ordre de 5 ps [16].

3.4. Effet de la température

Nous avons d'abord voulu vérifier l'effet de la viscosité du milieu sur le rendement quantique de fluorescence en variant la température du méthylcyclohexane. En effet, l'importance de la viscosité dans les processus de relaxation des colorants excités est bien connue [34]. Malheureusement, à des températures inférieures à 270 K, les molécules de 3H-indole commencent à dimériser et ce processus s'accroît considérablement aux températures inférieures. Dans un verre d'EPA (mélange d'isopentane:éther:éthanol (5:5:2)) à 77 K, la fluorescence des molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ est augmentée considérablement [7, 9] bien qu'il soit difficile de comparer ces intensités avec celle de la température ambiante puisque dans les solvants polaires les 3H-indoles comme les benzylidèneanilines forment des exciplexes [10, 23]. Le Tableau 3 montre la variation du rendement quantique de fluorescence ainsi que de la constante radiative théorique en fonction de la température dans le méthylcyclohexane. La correction pour la variation de l'indice de réfraction ainsi que pour l'absorbance en fonction de la température a été faite comme décrit dans la littérature [35]. Il est clair que seuls les processus non-radiatifs des molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ sont affectés par la température. De plus dans cette gamme assez restreinte de températures, les viscosités η varient entre 0,86 et 0,22 cP de sorte que la relation linéaire qui existe entre ϕ_F et η à des viscosités supérieures à 2,0 cP chez certains colorants ne se retrouve pas ici [17].

Par ailleurs entre 270 et 330 K, le spectre de fluorescence des molécules $\bar{6}$ et $\bar{10}$ possède la même forme de sorte que l'on ne peut mettre en évidence un équilibre possible entre un état de transfert de charge intramoléculaire de torsion (TCIT) A^* et l'état original relaxé B^* [14, 24, 32]. Le spectre de fluorescence de la molécule $\bar{6}$ à la Fig. 4 correspond à coup sûr à l'émission provenant d'un état B^* alors que celui de la molécule $\bar{10}$ à la Fig. 3 montre un élargissement du côté des grandes longueurs d'onde qui pourrait être causé par l'équilibre précité. Cet équilibre a été mis en évidence pour la première fois dans un solvant non-polaire sur l'ester *para*-diéthylaminobenzoïque par Wermuth *et al.* [24]. L'état TCIT émet fortement aux températures supérieures à 172 K où peu de changement est observé dans la forme du spectre. Aux températures inférieures, l'équilibre $B^* \rightleftharpoons A^*$ est très nettement perçu. L'état A^* ne semble pas exister ou émettre dans le cas de la molécule $\bar{6}$. D'autre part, la dimérisation de la molécule $\bar{10}$ aux températures inférieures nous empêche de pouvoir conclure quant à l'existence de l'état TCIT.

TABLEAU 3

Effet de la température sur les paramètres photophysiques de certaines molécules de 3*H*-indole dissoutes dans le méthylcyclohexane

Molécule	T (K)	ϕ_F	$k_F^{(t)} \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)
$\bar{6}$	281	0,051	3,2	60
	295	0,035	3,3	90
	315	0,020	3,2	160
	329	0,015	3,2	210
$\bar{10}$	273	0,037	3,6	94
	286	0,030	3,6	120
	298	0,025	3,6	140
	310	0,017	3,6	210
	330	0,013	3,6	270
$\bar{11}$	269	0,72	2,3	0,89
	284	0,71	2,2	0,90
	296	0,76	2,1	0,66
	312	0,75	2,1	0,70
	329	0,74	2,0	0,70
$\bar{12}$	273	0,58	1,6	1,2
	284	0,59	1,6	1,1
	297	0,58	1,6	1,2
	312	0,56	1,6	1,3
	331	0,55	1,5	1,2

$$k_{nr} = k_F^{(t)}(1/\phi_F - 1).$$

Nous avons montré dans cet article que les dérivés du 3*H*-indole substitués par un groupement diméthylamino en position Y possèdent une géométrie plutôt plane au premier état singulet excité ce qui diminue la probabilité des processus non-radiatifs et augmente l'intensité de la fluorescence en solution fluide dans les solvants non-polaires. L'une de ces molécules ($\bar{11}$) possède en plus un déplacement Stokes de 5000 cm⁻¹ ce qui la rend un excellent modèle pour étude dans l'industrie des capteurs solaires [18, 19]. L'étude du comportement photophysique de cette molécule dans le polymétacrylate de méthyle a été entreprise dans nos laboratoires. Par ailleurs, la substitution du groupement -N(CH₃)₂ en position X change de façon drastique les propriétés photophysiques des 3*H*-indoles. Les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence deviennent faibles dans les solvants fluides suite à la rotation du chromophore diméthylaminophényl au premier état singulet excité. Les propriétés photophysiques de ces molécules sont très sensibles à la polarité et à la viscosité du milieu et en conséquence ces molécules pourraient servir de sonde moléculaire fluorescente dans les micelles [17], les systèmes biologiques [15] et les polymères [16].

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil de Recherches en Science Naturelle et en Génie (CRSNG) ainsi que le Ministère de l'Éducation du Québec (Formation de Chercheurs et Action concertée) (MEQ) pour l'octroi de subventions de recherche. Nous voulons aussi remercier M. Luc Bordeleau qui a fortement contribué à la cueillette des données expérimentales. L'un de nous (M.B.) remercie le CRSNG, le MEQ et l'Université de Montréal pour avoir bénéficié de bourses d'étude au cours de son Ph.D.

Références

- 1 B. Scheuer-Lamalle et G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **21** (1976) 165.
- 2 M. Belletête, B. Scheuer-Lamalle, L. Baril et G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **22** (1977) 31.
- 3 E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **61** (1957) 962.
- 4 O. A. Osipov, Y. A. Zdanov, M. I. Knyazhanskii, V. I. Minkin, A. Gavnovskii et J. D. Sadekov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **41** (1967) 322.
- 5 E. B. Agracheva et V. F. Gachkovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **40** (1970) 191.
- 6 N. A. Vasilenko, R. N. Nurmukhametov et A. N. Pravednikov, *Dokl. Phys. Chem.*, **223** (1975) 1098.
- 7 M. Belletête, *Mémoire de Maîtrise*, Université de Montréal, 1977.
- 8 M. Belletête et G. Durocher, *Can. J. Chem.*, **57** (1979) 2539.
- 9 M. Belletête et G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **24** (1979) 87.
- 10 M. Belletête et G. Durocher, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2332.
- 11 C. J. Seliskar, O. S. Khalil et S. P. McGlynn, dans E. C. Lim (éd.), *Excited States*, Vol. I, Academic Press, New York, 1970, p. 260.
- 12 S. Nagakvra et J. J. Tanaka, *Chem. Phys.*, **22** (1954) 236.
- 13 T. P. Carsey, G. L. Findley et S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4502.
- 14 Z. R. Grabowskii, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley et W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, **3** (1979) 443.
- 15 E. L. Wehry, *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 2, Plenum, New York, 1976, p. 130.
- 16 R. O. Loutfy et K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 2803.
R. O. Loutfy, *Macromolecules*, **14** (1981) 270.
- 17 K. Y. Law, *Chem. Phys. Lett.*, **75** (1980) 545; *Photochem. Photobiol.*, **33** (1981) 799.
- 18 R. E. Saw, *J. Lumin.*, **24 - 25** (1981) 869.
R. E. Saw, G. Baur et H. Kelker, *Appl. Phys.*, **23** (1980) 369.
- 19 A. Goetzberger et W. Greubel, *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 4.
A. Goetzberger et W. Greubel, dans R. Van Overstraeten et W. Palz (éds.), *Proc. 2nd Eur. Community Conf. on Photovoltaic Solar Energy*, West Berlin, April 1979, Reidel, Dordrecht, 1979, p. 515.
A. Goetzberger et W. Greubel, *Proc. 3rd Eur. Community Conf. on Photovoltaic Solar Energy*, Cannes, October 1980, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 413.
- 20 P. Skrabal, J. Steiger et H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 800.
- 21 J. B. Birks, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **80** (1976) 389.
- 22 D. Rivest-Filion, K. Thamavong et G. Durocher, *Spectrochim. Acta, Part A*, **37** (1981) 627.
- 23 M. Belletête et G. Durocher, en préparation.
- 24 G. Wermuth, W. Rettig et E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85** (1981) 64.

- 25 S. J. Strickler et R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 814.
- 26 J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 88.
- 27 J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 86 - 87.
- 28 K. Tabei et E. Saitou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42** (1969) 2693.
- 29 O. S. Khalil, H. G. Bach et S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.*, **35** (1970) 455.
- 30 M. A. El-Bayoumi, J. P. Dalle et M. F. O'Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3494.
- 31 B. Scheuer-Lamalle, *Thèse de Doctorat*, Université Catholique de Louvain, 1976.
- 32 Z. R. Grabowskii, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska et E. Kirkor-Kminska, *Acta Phys. Pol. A*, **54** (1978) 767.
- 33 T. P. Carsey, G. L. Findley et S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4502, 4511.
- 34 G. E. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 4047.
G. Jones, W. R. Jackson et A. M. Halpern, *Chem. Phys. Lett.*, **72** (1980) 391.
- 35 W. W. Mantulin et J. R. Huber, *Photochem. Photobiol.*, **17** (1973) 139.