

PHOTOCONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES COMPOSÉS AROMATIQUES NITRÉS HALOGÉNÉS EN SOLUTIONS

J. SZYCHLIŃSKI, M. JAROSIEWICZ et M. DOROSZKIEWICZ

Institut de Chimie, Université de Gdańsk, Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk (Pologne)

(Reçu le 22 mars 1982; révisé le 26 juillet 1982)

Résumé

La photoconductivité électrique réversible de longue durée de vie (10^3 s) fut souvent observée pour les solutions étheréales de plusieurs composés organiques halogénés ou nitrés. Nous avons entrepris l'étude de la photoconductivité des dérivés contenant les deux substituants dans la même molécule, c'est-à-dire des isomères du chloronitrobenzène et bromonitrobenzène.

L'irradiation ($\lambda_{\max} = 254$ nm) des dérivés halogénés ainsi que nitrés halogénés du benzène aboutit à la formation des ions du halogène. Le rendement quantique de la création de ces ions à partir du chlorobenzène et bromobenzène dépasse largement celui déterminé pour des chloronitrobenzènes et bromonitrobenzènes. L'explication quantitative de ce résultat repose sur les différences entre les structures électroniques (S_0 , S_1 , T_1) de ces composés. Le calcul (à l'aide de la méthode Pariser-Parr-Pople) de la distribution de densités électroniques π dans les molécules étudiées témoigne de l'influence dominante d'un groupe NO_2 sur leur réactivité.

L'irradiation des composés en considération en éther éthylique ou en tétrahydrofurane dans la région UV donne naissance à deux effets: (a) l'accroissement de la conductivité au cours de l'irradiation; (b) la relaxation de la conductivité après coupure de l'irradiation. Toutes les études ont été effectuées sous une tension continue. On a constaté l'influence de facteurs comme la structure d'un composé, sa concentration, la nature d'un solvant, la température, le temps d'irradiation et l'intensité de la lumière.

La cinétique de l'augmentation de la conductivité au cours de l'irradiation est compliquée, tandis que la relaxation de la conductivité semble suivre la cinétique du premier ordre.

Le schéma proposé de la réaction reste en accord avec les données expérimentales ainsi qu'avec notre connaissance de la photochimie des composés aromatiques nitrés halogénés.

Nos résultats nous ont permis de formuler l'hypothèse de l'influence décisive d'un groupe NO_2 sur le comportement photochimique de composés étudiés et probablement tous les autres composés aromatiques nitrés halogénés.

Summary

Reversible long lifetime (10^3 s) photoconductivity has already been found for many halogeno and nitro organic compounds dissolved in some ethers. In this work an attempt was therefore made to investigate the photoconductivity of some chloronitrobenzenes and bromonitrobenzenes for compounds possessing two functional groups.

The irradiation at 254 nm of both halogenobenzenes and halogenonitrobenzenes resulted in the formation of halide ions. The quantum yields of formation of these ions were found to be much lower for halogenonitrobenzenes than for halogenobenzenes. These results might be explained quantitatively by the differences in the electronic structures (S_0 , S_1 , T_1) of the compounds. The electron density functions for molecules of the compounds investigated, obtained from quantum calculations by the Pariser-Parr-Pople method, indicate that the NO_2 group plays a predominant role in the reactivity of these compounds.

The UV irradiation of halogenonitrobenzenes dissolved in ethyl ether or tetrahydrofuran gives rise to two effects: (a) an increase in conductivity during the exposure and (b) relaxation of the conductivity after the irradiation is stopped. Both effects were investigated in a constant electric field. It was found that the structure of the compound, its concentration, the nature of the solvent, the temperature, the time of irradiation and the light intensity had an influence on the effects.

An analysis of the kinetics of both processes indicated the complicated nature of the increase in the conductivity during irradiation whereas the relaxation of the conductivity appeared to obey first-order kinetics.

A preliminary reaction scheme is proposed which is in accord with the experimental observations as well as with our knowledge of the photochemistry of halogenonitroarenes. From our results it may be also seen that the photochemical behaviour of halogenonitrobenzenes (probably also halogenonitroarenes) is mainly determined by the nitro group.

1. Introduction

Parmi les travaux nombreux consacrés à l'étude de la conduction électrique dans la matière, le phénomène de la photoconduction réversible de longue durée de vie, observé aussi bien dans des liquides purs que dans des solutions, occupe sûrement une place plutôt modeste.

Néanmoins, on note des publications concernant le nitrobenzène pur [1] ainsi que les composés halogénés [2 - 8] et nitrés, aromatiques [9 - 11] et aliphatiques [12] purs et dans des éthers. Nos investigations ont été étendues à des composés nitrés halogénés; l'étude a été orientée vers les isomères du nitrochlorobenzène (ClNB) et du nitrobromobenzène (BrNB) ainsi que le chlorure de picryle (TNBCl) en solution dans l'éther éthylique (Et_2O) ou

dans le tétrahydrofuranne (THF). Ce groupe de composés peut être intéressant en égard à l'influence réciproque de substituants, d'autant plus qu'il existe la possibilité de comparaison avec les dérivés nitrés ou halogénés, la photoconductivité desquels est déjà considérablement connue.

2. Description de l'expérience

Le Et₂O a été purifié comme au préalable [10]. Le processus de purification du THF ressemblait à celle du 1,4-dioxanne [9]. Les composés nitrés halogénés ont été purifiés soit par cristallisation soit par distillation.

La partie optique de l'appareillage comprenait une lampe (S-5, Original Hanau) à vapeur de mercure (ses conditions de travail étant $U = 104$ V et $I = 3,5$ A), des filtres: en verre UG-11 (Schott und Gen, Jena; $T \geq 10\%$ pour $260 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$), UG-11 plus une solution du K₂CrO₄ [9] ($\lambda_{\text{max}} = 313$ nm), une solution du KI₃ [9] ($\lambda_{\text{max}} = 254$ nm), un collimateur en quartz et un système de diaphragmes. L'intensité d'un faisceau parallèle a été mesurée à l'aide d'un actinomètre contenant une solution alcoolique du leucocyanure du vert de malachite [13].

Le dispositif de mesure de la conductivité a été construit comme au préalable [12] en rassemblant un générateur stabilisé de tension continue (gamme de tension, 0.3 - 9 kV [10]), un amplificateur de courant continu (I-37) suivi d'un enregistreur milliampèremétrique (N-37, ZIP-US).

Afin de fixer le rendement quantique de la création des ions de halogènes on a irradié les solutions de la même façon que pour des mesures de leur photoconductivités. Les anions halogénures ont été déterminés mercurométriquement.

3. Résultats et discussion

Les composés nitrés halogénés aromatiques dans les solutions étheréales, irradiés pendant 5 - 20 h en lumière UV de $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm, créent très peu d'ions des halogènes. Les rendements quantiques φ observés sont les suivants: $\varphi_{\text{Cl}^-} \approx 1\%$ pour le TNBCL, $\varphi_{\text{Br}^-} \approx 10^{-1}\%$ pour le 1,2-BrNB et $\varphi_{\text{X}^-} < 0.1\%$ pour les autres isomères du BrNB et tous les ClNB, tandis que, dans des conditions analogiques, on obtient $\varphi_{\text{Cl}^-} = 27,5\%$ pour le chlorobenzène et $\varphi_{\text{Br}^-} = 60\%$ pour le bromobenzène. Les résultats sont en accord avec ceux présentés, pour les systèmes semblables, par Robinson et Vernon [14] et par Behar et Neta [15] en particulier, quoique, en même temps, dans les autres réactions des composés du même type [16] la mobilité considérable du halogène a été constaté.

3.1. Considérations théoriques

En vue d'expliquer les divergences nous avons entrepris à l'aide de la méthode Pariser-Parr-Pople un essai de comparaison d'une structure électronique de composés étudiés dans leurs états: fondamental S₀ et excités S₁* et T₁*.

Nous avons évalué l'influence réciproque des substituants dans l'état fondamental de molécules sur la base de la spécification: des longueurs et des ordres électroniques π des liaisons C—N et C—X; des indexes de la valence libre sur les atomes de carbone, liés au groupe NO₂ et au halogène, de l'énergie de niveaux électroniques et de la distribution de densité électronique dans les molécules des composés nitrés halogénés, en comparaison avec les données correspondantes pour le nitrobenzène, le chlorobenzène et le bromobenzène. Les données présentées dans le Tableau 1 montrent que la structure électronique des nitrochlorobenzènes et nitrobromobenzènes varie moins en comparaison avec celle du nitrobenzène qu'avec celles des C₆H₅X. Ce résultat suggère l'influence dominante du groupe NO₂ par rapport à l'influence de l'atome du halogène sur le comportement et les propriétés des composés nitrés halogénés, ce qui se trouve confirmé par la comparaison de la distribution de densités électroniques π dans les molécules en considération (Fig. 1). Il est bien visible que le groupe NO₂ joue dans tous les cas le rôle d'un pôle négatif de chaque molécule; l'introduction additionnelle du halogène dans une position quelconque au voisinage du groupe NO₂ n'a pas d'influence notable sur cette situation. La charge du noyau aromatique varie de la façon la plus remarquable, surtout sur les atomes de carbone liés au groupe NO₂ et sur le halogène. Le changement le plus marquant de la distribution de charge a lieu dans l'entourage de la liaison C—X où le déplacement de la charge sous l'influence du groupe NO₂ est nettement visible.

La comparaison de la structure électronique de composés étudiés dans leur état fondamental S₀ avec celle correspondante aux états S₁* et T₁* nous a permis d'évaluer les modifications causées par l'excitation des molécules (Fig. 2). Les changements sont particulièrement profonds dans l'état S₁*. On observe une augmentation considérable de la charge excessive de l'atome du halogène ainsi que du carbone lié avec lui. La charge négative du groupe NO₂ croît aussi et l'atome du carbone lié avec lui, toujours positif dans l'état S₀, devient négatif.

Des variations semblables, bien que moins remarquables, résultent de l'excitation des molécules à l'état T₁*. Le déficit électronique π dans la région de la liaison C—X diminue; l'effet, particulièrement marqué dans le cas du TNBCl, est d'ailleurs dû principalement à la diminution de déficit électronique π sur l'atome de carbone lié au halogène parce que, à l'exception du TNBCl, l'excitation fait augmenter la charge positive du halogène. La charge excessive négative du groupe NO₂ et positive de l'atome de carbone lié avec lui croissent; cette augmentation est la plus faible dans le cas de groupes NO₂ du TNBCl. L'excitation provoque donc un plus fort déplacement de la charge électronique π vers le groupe NO₂ ainsi qu'une plus forte polarisation des molécules par rapport à l'état S₀.

Si l'on suppose que la réaction photochimique primaire, ensuite la photoconductivité et la formation des ions X⁻ qui en résultent, consistent dans le déplacement d'un électron de la molécule de l'éther vers celle du composé nitré halogéné on peut en tirer deux conclusions. L'accroissement d'un nombre d'atomes ou de groupes d'atomes électronégatifs dans une

TABLEAU 1

L'état fondamental des molécules étudiées

Composé	Longueur de la liaison C-N (Å)	Ordre électro- nique π de la liaison C-X	Indice de la valence libre sur l'atome C		Energie des niveaux électroniques	
			Lié au NO ₂	Lié au X	LUMO ^a	HOMO ^b
NB	1,4566		0,2268		-1,9472	-10,8319
ArCl		0,1661		0,2522	-0,7754	-10,0548
ArBr		0,1018		0,3042	-0,8122	-10,2347
1,2-CINB	1,4549	0,1854	0,2343	0,2537	-1,8802	-10,5380
1,3-CINB	1,4567	0,1798	0,2268	0,2405	-1,9393	-10,6428
1,4-CINB	1,4558	0,1763	0,2295	0,2514	-1,8352	-10,6568
1,2-BrNB	1,4560	0,1115	0,2296	0,2514	-1,9167	-10,7248
1,3-BrNB	1,4567	0,1071	0,2269	0,2983	-1,9440	-10,7613
1,4-BrNB	1,4563	0,1072	0,2279	0,3059	-1,8912	-10,8101
TNBrCl	1,4576 [2, 6]	0,2081	0,2357 [2, 6]	0,2547	-2,8459	-11,6037
	1,4581 [4]		0,2297 [4]			

^a"Lowest unoccupied molecular orbital".^b"Highest occupied molecular orbital".

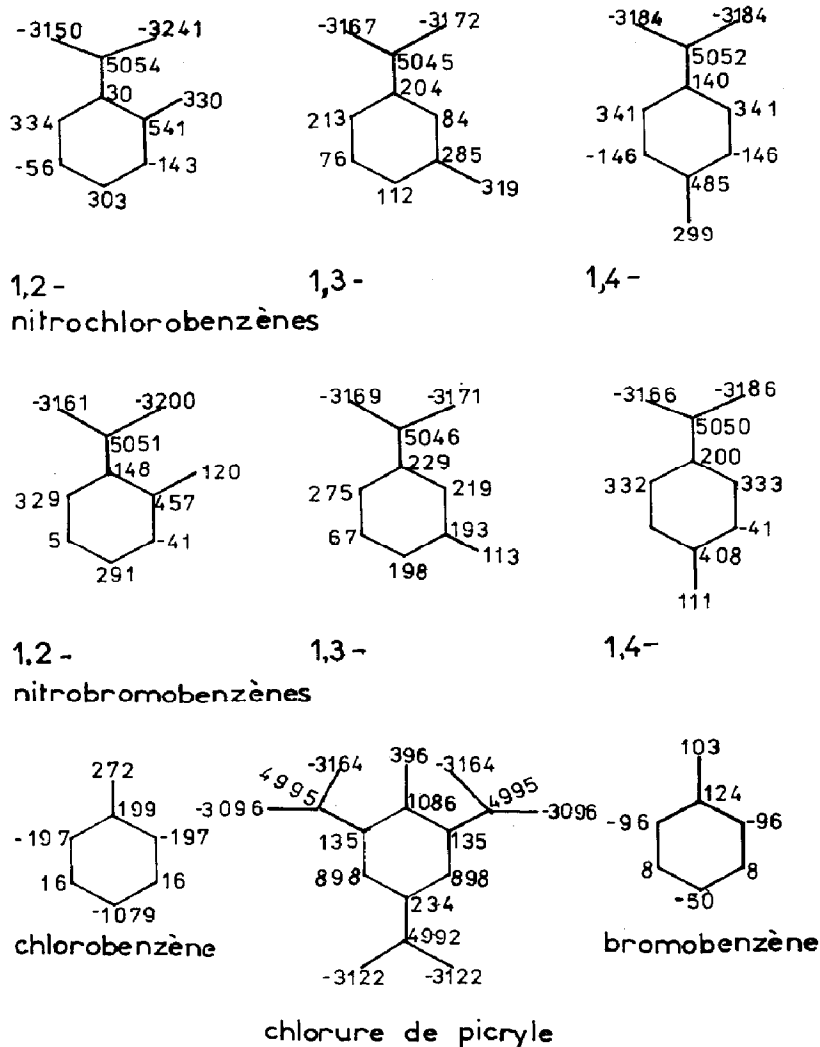


Fig. 1. L'excès de la charge électronique π ($\times 10^4$) des molécules étudiées dans leur état fondamental.

molécule fait augmenter son électroaffinité (voir les énergies LUMO dans le Tableau 1); donc le processus de déplacement de la charge devient plus probable et, dans les conditions données, plus fréquent [10]. En même temps la densité de la charge négative, étendue sur plusieurs centres accepteurs d'électrons, n'atteint nulle part une valeur considérable (voir Figs. 1 et 2) ce qui fait diminuer la possibilité de détacher un atome ou un groupe d'atomes sous la forme d'anion. La densité de la charge négative de molécules étudiées est beaucoup plus élevée dans la zone des groupes NO_2 que dans celle du halogène; l'excitation électronique agrandit cette différence. Dans l'état fondamental, cette situation peut être prévue d'après les valeurs des moments dipolaires, approximativement additives, des molécules nitrées halogénées lesquelles valeurs situent les pôles négatifs des dipôles moléculaires auprès des groupes NO_2 [17].

La méthode de calcul appliquée ne nous permet pas d'évaluer correctement des moments dipolaires; les résultats sont d'habitude trop élevés par rapport aux expériences. Il est néanmoins indubitable que de l'excitation des molécules étudiées résulte une augmentation de leurs moments dipolaires [18]. Les données expérimentales et les résultats de calculs mentionnés ci-dessus permettent de prendre des composés nitrés halogénés aromatiques comme les composés nitrés substitués.

3.2. L'étude de la photoconductivité électrique

Tous les dérivés nitrés halogénés du benzène examinés, dissous dans le Et₂O ou dans le THF et exposés à la lumière UV, prouvent la photoconductivité électrique réversible [9]. Cette réversibilité n'est pas cependant achevée, ce qui peut être attribué à la photolyse partielle simultanée de solutions [4, 10]. La conductivité de solutions dans le Et₂O est de l'ordre de 10⁻¹³ S cm⁻¹, alors que son accroissement au bout de 10 min d'irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 313$ nm) atteint de 50% à 400% de sa valeur initiale.

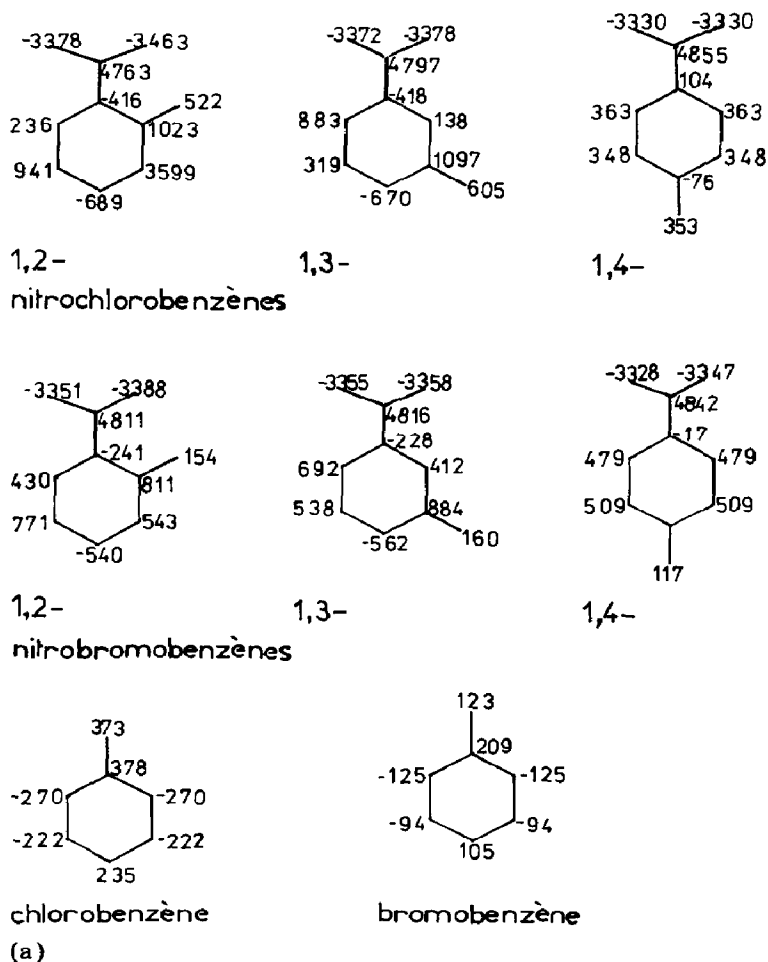
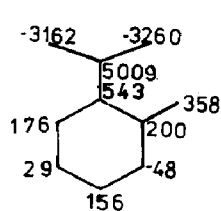
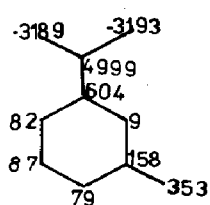


Fig. 2 (à suivre).

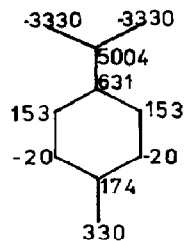


1,2-

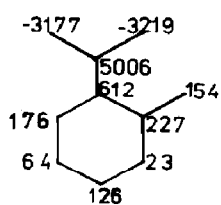
nitrochlorobenzènes



1,3-

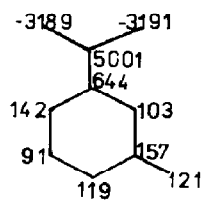


1,4-

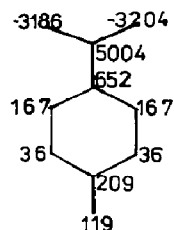


1,2-

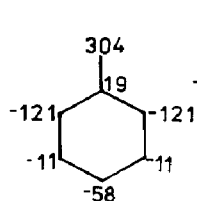
nitrobromobenzènes



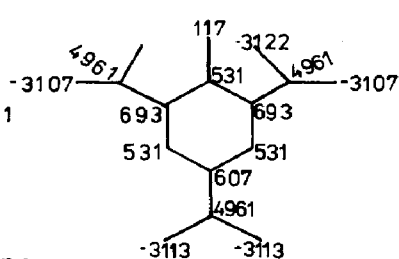
1,3-



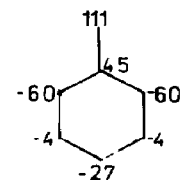
1,4-



chlorobenzène



chlorure de picryle



bromobenzène

(b)

Fig. 2 (suite). L'excès de la charge électronique π ($\times 10^4$) des molécules dans leurs états (a) S_1^* et (b) T_1^* .

Dans le THF, la conductivité est en moyenne plus élevée de trois ordres de grandeur. Sur ce fond, l'enregistrement des variations bien détectables de la conductivité est rendu possible par l'utilisation d'un filtre de vaste transparence UG-11. En résultat, au bout de 3 min d'illumination des solutions leur conductivité prend une valeur dépassant la valeur de départ d'un à plusieurs dixièmes.

Dans le but de caractériser l'effet de photoconductivité nous avons calculé la valeur

$$\frac{\kappa_{\max} - \kappa_0}{I}$$

où κ_{\max} est la conductivité maximum atteinte au cours de l'irradiation, κ_0 est la conductivité dans l'obscurité et I (mol einstein^{-1}) est l'intensité d'un

faisceau lumineux. Les solutions des isomères du BrNB dans le Et₂O montrent une photoconductivité un peu plus élevée que celle du nitrobenzène, tandis que, dans le cas des nitrochlorobenzènes, une décroissance profonde a été constatée. En ce qui concerne les solutions du TNBCl, leur photoconductivité est moins élevée d'un ordre de grandeur que celle du trinitrobenzène. Les résultats expérimentaux essentiels sont présentés dans le Tableau 2. Leur interprétation repose, de même que pour les autres produits de substitution du nitrobenzène [9], sur l'électronégativité et la distribution de la densité électronique dans les molécules des composés nitrés halogénés envisagés (voir Figs. 1 et 2).

La photoconductivité des solutions du TNBCl dans le Et₂O croît avec leur concentration (la gamme de c est $(1 - 25) \times 10^{-6}$ mol dm⁻³), quoique l'effet qui suit la relation

$$\frac{\Delta\kappa_{c_1}}{\Delta\kappa_{c_2}} \approx \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{1/2}$$

est plus faible que dans le cas de nitroalcanes [12]. L'influence du champ électrique est pareille que sur les solutions des autres composés nitrés: le photocourant n'arrive pas à suivre le champ [1, 9, 10, 12, 19, 20]. La fonction $\Delta\kappa(I)$ est, en approximation définie par l'erreur expérimentale, linéaire, ce qui confirme aussi dans ce cas-là le caractère monophotonique d'un processus étant la source de la photoconductivité. Dans le THF, la conductivité des solutions croît avec la température; le coefficient [21] $\alpha \approx 2\%$ K⁻¹ correspond à l'énergie d'activation de la conductivité égale à 14,5 kJ mol⁻¹ environ. Par contre, les valeurs α concernant la photoconductivité sont comprises entre 0% et 2% K⁻¹ pour les composés en question.

En vue d'obtenir des informations sur la cinétique de relaxation de la conductivité, nous avons entrepris des mesures de κ en fonction du temps t , du moment où l'irradiation cesse jusqu'au moment où la valeur κ devient pratiquement stable, c'est-à-dire un laps de quelques minutes pouvant aller jusqu'à 30 min. Ensuite nous avons vérifié la linéarité des fonctions suivantes: $\log \kappa = f(t)$ et $1/\kappa = f(t)$. Pour la première d'entre eux le coefficient de corrélation r est égal à 95% en moyenne, tandis que pour la seconde il est inférieur à 90%, ce qui démontre que le processus considéré suit une cinétique du premier ordre, comme c'est le cas des autres composés nitrés [9, 10, 12]. A partir de l'équation

$$\log \Delta\kappa_t = \log \Delta\kappa_{\max} - \frac{kt}{2,303}$$

(où $\Delta\kappa_t$ et $\Delta\kappa_{\max}$ sont mesurés à l'égard de la conductivité finale au bout de la relaxation) on a calculé les constantes moyennes de vitesse résultant de chaque expérience et ensuite les moyennes pondérées pour toutes les expériences (10 - 20) réalisées dans les mêmes conditions.

Les constantes de vitesse de la relaxation k obtenues ainsi sont de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-2}$ s⁻¹, c'est-à-dire peu inférieures par rapport à celles trouvées, dans des conditions pareilles, pour des solutions éthérées de composés nitrés aromatiques sans atome de halogène dans leurs molécules [10].

TABLEAU 2

Photoconductivité électrique des dérivés nitrés halogénés du benzène en solution

Composé	$\Delta k_{\max} \times 10^{14}$ a ($S \text{ cm}^{-1}$) pour les températures suivantes		$I \times 10^9$ (einsteins s^{-1})	$\Delta k_{\max} \times 10^{11}$ b ($S \text{ cm}^{-1}$) pour les températures suivantes		$I \times 10^9$ (einsteins s^{-1})
	288 K	298 K		293 K	303 K	
1,2-CINB	1,42 (4,2)	1,7 (3,5)	1,56	2,4 (12,5)	2,6 (8,7)	4,40
1,3-CINB	2,1 (3,8)	1,8 (3,6)	1,50	69,9 (9,0)	77,4 (12,2)	4,80
1,4-CINB	2,9 (12,4)	2,8 (9,4)	1,26	30,8 (2,6)	36,1 (8,6)	4,20
1,2-BrNB	18,4 (11,9)	20,4 (9,8)	1,52	4,7 (10,0)	5,4 (9,8)	4,56
1,3-BrNB	11,8 (8,4)	10,5 (7,6)	1,80	14,9 (12,1)	15,7 (1,8)	4,65
1,4-BrNB	28,7 (10,5)	24,3 (8,8)	1,80	40,5 (3,7)	43,9 (9,8)	4,30
TNBrCl	183,8 (1,95)	138,9 (2,4)	1,20	141,0 (1,4)	98,1 (1,3)	4,20

Entre parenthèses sont donnés les coefficients de variation.

^aDans le Et_2O .^bDans le THF.

Les valeurs k pour les solutions dans le Et_2O sont environ quatre fois plus faibles (en moyenne) que celles dans le THF (1,5 fois dans le cas du TNBCl); il faut quand même prendre en considération des conditions expérimentales différentes, qu'il s'agisse de la longueur d'onde de la lumière active, de l'intensité du faisceau, du temps d'irradiation ou du champ électrique appliqué. Les différences de valeurs k entre les isomères de position ainsi qu'entre les dérivés chlorés et bromés n'ont aucune importance; le TNBCl seul se distingue des autres (Tableau 3).

La dépendance $k(T)$ est peu marquée. Pour les solutions dans le Et_2O la vitesse de relaxation décroît légèrement pendant que la température augmente; par contre pour les solutions dans le THF le changement est en sens inverse. L'entropie d'activation de ce processus peut être évaluée à -250 à $-300 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La réduction du temps d'irradiation entraîne une augmentation de la constante de vitesse k , ce qui peut être expliqué par la création de porteurs de charge de deux espèces, ayant comme dans le cas des composés nitrés aromatiques des durées de vie différentes [10, 22]. En appliquant un champ électrique de 2,0, 1,0 et 0,25 kV cm^{-1} successivement à la cellule on aboutit à la proportion suivante des constantes de vitesse: $k_2:k_1:k_{0,25} = 1,32:1,0:0,45$ (en divisant les valeurs de k par le courant I_0 avant l'irradiation on obtient, pour la solution du TNBCl dans le THF, la proportion 0,99:1,0:1,03. Le courant de photoconduction n'arrive donc pas non plus à suivre le champ appliqué.

L'évolution du courant en fonction du temps d'exposition à la lumière représente une courbe qui tend vers la valeur stationnaire stable du courant. L'interprétation de courbes $\kappa(t_{\text{irr}})$ repose sur l'équation [8]

$$\Delta\kappa = \Delta\kappa_{\text{max}} \{1 - \exp(-k^*t)\}$$

où $\Delta\kappa$ et $\Delta\kappa_{\text{max}}$ sont calculés à partir de la valeur initiale de la conductivité κ_0 . Les valeurs optimales de k^* et $\Delta\kappa_{\text{max}}$ ont été calculées à l'aide d'un ordinateur; les valeurs moyennes de k^* ont été obtenues de la même façon que pour la relaxation. Les coefficients de corrélation sont, dans tous les cas, supérieurs à 95%, ce qui confirme l'utilité de cette relation. Une confirmation supplémentaire est fournie par le bon accord entre les valeurs calculées et mesurées directement. Les constantes k^* sont de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} s^{-1} , aussi bien pour des solutions dans le Et_2O que dans le THF.

La différence de valeurs moyennes de k^* et k dans le THF n'a pas d'importance fondamentale. Dans ce solvant, les vitesses de la disparition de porteurs de charge au cours d'une irradiation et après sa coupure sont donc pratiquement les mêmes. Par contre, dans le Et_2O , les constantes k^* sont trois fois plus élevées que celles de relaxation k ; ce résultat est voisin de celui obtenu pour les isomères du dinitrobenzène ou du nitrotoluène [9]. L'accroissement de la température fait augmenter légèrement la valeur k^* , ce qui a lieu également dans le cas des composés nitrés aromatiques [8]. Les énergies d'activation sont de l'ordre de quelques à 20 kJ mol^{-1} . La valeur k^* croît aussi légèrement avec l'intensité d'un faisceau de lumière appliquée. Les relations de k^* et k au temps d'irradiation sont analogiques.

TABLEAU 3

Les valeurs \bar{k} pour la relaxation de la conductivité et \bar{k}^* pour le processus analogue au cours de l'irradiation

Composé	$\bar{k} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{) pour les conditions suivantes}$			$\bar{k}^* \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{) pour les conditions suivantes}$			
	<i>Et</i> ₂ <i>O</i> , 288 K	<i>THF</i> , 293 K	<i>THF</i> , 303 K	<i>Et</i> ₂ <i>O</i> , 288 K	<i>Et</i> ₂ <i>O</i> , 298 K	<i>THF</i> , 293 K	<i>THF</i> , 303 K
1,2-CINB	2,68 (1,5)	2,82 (1,1)	11,0 (1,7)	5,7 (7,0)	5,8 (1,2)	16,2 (2,2)	15,3 (3,9)
1,3-CINB	2,62 (3,4)	2,22 (2,7)	9,6 (4,2)	15,8 (8,9)	18,0 (1,0)	8,0 (8,7)	8,8 (1,1)
1,4-CINB	2,50 (2,4)	2,27 (0,9)	11,6 (1,8)	16,5 (3,9)	19,0 (1,0)	9,5 (2,1)	8,0 (2,5)
1,2-BrNB	2,77 (6,1)	2,18 (1,2)	9,9 (1,1)	8,0 (2,0)	9,2 (3,8)	13,5 (2,7)	15,3 (3,1)
1,3-BrNB	3,65 (1,6)	—	8,2 (2,6)	5,7 (2,3)	7,3 (3,8)	7,3 (1,4)	8,5 (1,5)
1,4-BrNB	1,80 (3,9)	3,67 (1,4)	12,4 (1,3)	8,5 (5,9)	10,7 (4,3)	7,7 (9,1)	8,5 (1,2)
TNBCl	4,50 (1,3)	4,42 (1,3)	6,6 (4,4)	4,2 (2,9)	5,3 (2,2)	13,8 (4,8)	10,0 (8,0)

Entre parenthèses sont donnés les coefficients de variation.

En écrivant [22] pour la relaxation de la conductivité après coupure de l'irradiation

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = kT$$

on obtient la charge globale:

$$Q_e = \int_0^{\infty} I dt = I_0 \int_0^{\infty} \exp(-kt) dt = \frac{I_0}{k}$$

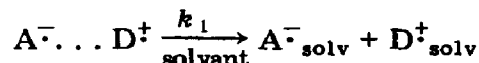
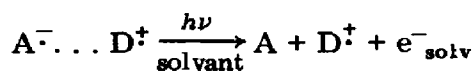
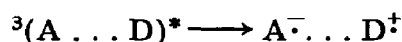
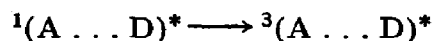
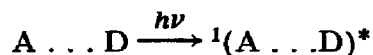
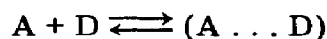
En même temps $Q_e = nzF$, donc le nombre de porteurs de charge (en moles) $n = \Delta I_{\max}/kF$; pour $z = 1$, $\Delta I_{\max} = I_{\max} - I_{\text{fin}}$. Puisque $I = \kappa U/k_R = Uc\Lambda/k_R$ on a $n = k_R Iv/UA$ et enfin

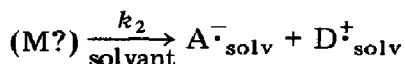
$$\Lambda = Fkk_R v/U$$

où I_{\max} est le courant au moment de coupure de l'irradiation, I_{fin} est le courant stationnaire après coupure de l'irradiation, k_R est la constante de la cellule, v est la capacité de la cellule, Λ est la conductivité équivalente, F est le nombre de Faraday, k est la constante de vitesse de la relaxation et U est la tension appliquée à la cellule.

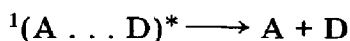
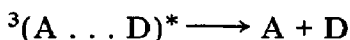
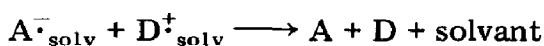
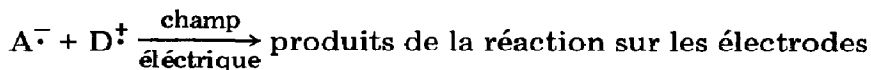
Les relations présentées ci-dessus sont approximatives, car on n'a pas pris en considération une disparition de porteurs de charge ni, pour Λ , des écarts de la loi d'Ohm. Il est quand même possible d'évaluer, de manière approchée, l'ordre de grandeur du rendement quantique de porteurs de charge créés, égal à 10^{-5} mol einstein $^{-1}$ et 10^{-3} mol einstein $^{-1}$ respectivement pour les solutions dans le Et $_2$ O et le THF.

On peut aussi estimer la vitesse des porteurs de charge pour les champs appliqués, qui est de l'ordre de 10^{-3} m s $^{-1}$. Il n'est donc pas possible que le passage des porteurs de charge vers les électrodes décide la cinétique de relaxation parce que, dans ce cas-là, le processus doit durer entre quelques secondes et quelques dizaines de secondes. La vitesse de relaxation de la conductivité est donc déterminée par le processus de la génération des porteurs de charge, décrit, par exemple, d'après les réactions suivantes:





(M?) \longrightarrow produits de la photolyse



dans lesquelles un complexe "de rencontre" donneur-accepteur d'électrons, devenant excité, forme, par l'intermédiaire d'un état triplet, un couple d'ions radicaux et ensuite un complexe de longue durée de vie, jusqu'au présent non-identifié (de Meisenheimer?) [23, 24]. Ces deux dernières formes peuvent se dissocier lentement en ions ou ions radicaux.

Toutes les étapes du processus, qui précèdent la formation d'un couple d'ions radicaux, nécessitent un temps considérablement inférieur à 1 s. Il est donc, à notre avis, justifié de présumer que les vitesses mesurées des changements en conductivité des solutions, aussi bien pendant qu'après l'irradiation, caractérisent deux processus: un processus plus rapide (d'une durée de l'ordre de secondes) qui est la dissociation d'un couple d'ions (k_1); un processus plus lent (d'une durée de l'ordre de minutes) représentant la création et la dissociation d'un complexe de longue durée de vie (k_2). Les ions disparaissent vite à la suite de réactions sur les électrodes ainsi que par la recombinaison et la relaxation vers leur état de départ.

Selon notre schéma ci-dessus, l'existence des états excités d'électrons solvatés ou d'ions radicaux de très longue durée de vie n'est pas admise. Le premier ordre cinétique du processus de relaxation est, selon le mécanisme proposé, évident. Compte tenu des propriétés des solvants employés, des donneurs d'électrons connus, notre hypothèse explique les ressemblances et les différences du comportement des solutions dans le Et_2O et le THF, qu'il s'agisse de leurs valeurs $\Delta\kappa_{\text{max}}$ et de rendement quantique des porteurs de charge, ou de leurs constantes de vitesse k et k^* . La corrélation entre $\Delta\kappa_{\text{max}}$ et la concentration pourrait éventuellement servir de preuve de la participation d'une autre molécule non-excitée de solute dans ce complexe [12, 23].

L'influence des facteurs comme la nature du halogène et l'isomérisation de la position sur les paramètres mesurés est compliquée; elle nécessite d'autres investigations et il n'est pas possible d'en donner d'explication exhaustive aujourd'hui. Il semble qu'en général la formation de complexes par transfert de charge est favorisée par la présence d'un accepteur d'électrons ayant le

moindre moment dipolaire possible [10]. En règle générale, plus les substituants électronégatifs identiques sont nombreux dans une molécule, plus la valeur $\Delta\kappa_{\max}$ est élevée [10, 12]. Par contre, l'introduction d'un substituant différent de même caractère électrique fait diminuer la photoconductivité d'une molécule. Le degré de participation de l'effet mésomère et inducteur à l'interaction de substituants entre eux et à un noyau aromatique peut être décisif dans ce dernier cas. Dans le Et_2O , la valeur k^* dépasse d'environ trois fois la valeur k , ce qui indique une désactivation photochimique des états donnant lieu à la création de porteurs de charge [25]. La relation $k(I)$ est interprétée de la même manière.

Enfin, nos considérations nous permettent de constater des ressemblances remarquables entre la photoconductivité électrique des composés nitrés halogénés en solution et le même phénomène chez les polynitrobenzènes et isomères du nitrotoluène déjà examinés.

Remerciement

Les auteurs expriment leur gratitude envers le Dr. Jerzy Kruszewski qui a bien voulu fournir le programme des calculs de la méthode Pariser-Parr-Pople et aider à leur réalisation.

Références

- 1 G. Brière et F. Gaspard, *J. Chim. Phys.*, **67** (1970) 1051; *Chem Phys. Lett.*, **7** (1970) 537.
- 2 J. A. Kopyłow, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **24** (1960) 273.
- 3 P. K. Mickiewicz et W. G. Bobyl, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **24** (1960) 232.
- 4 J. Szychliński, W. Moska et K. Martuszewski, *Zesz. Nauk. Wyzsz. Szk. Pedagog. Gdańsku, Chem.*, **9** (1969) 153.
- 5 J. A. Kopyłow, *Ref. Zh. Fiz. E*, **7** (1970) 148.
- 6 T. N. Trofimowa, J. A. Kopyłow, L. A. Swiergunienko et W. M. Kowal, *Zh. Fiz. Khim.*, **45** (1971) 1160.
- 7 T. N. Trofimowa, J. A. Kopyłow, L. A. Swiergunienko et W. M. Kowal, *Zh. Fiz. Khim.*, **46** (1972) 2219.
- 8 T. N. Trofimowa, *Ref. Zh. Fiz. I*, **3** (1975) 256.
- 9 J. Szychliński, *Rocz. Chem.*, **46** (1972) 683.
- 10 J. Szychliński, *Rocz. Chem.*, **47** (1973) 1467.
- 11 R. W. Bigelow, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 1395.
- 12 M. Jarosiewicz et J. Szychliński, *Rocz. Chem.*, **48** (1974) 1545.
- 13 J. G. Calvert et J. L. Rechen, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2101.
- 14 G. E. Robinson et J. H. Vernon, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 3363.
- 15 D. Behar et P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 690.
- 16 R. Muthukrishnan, R. Kannan et S. Swaminathan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 2949.
- 17 A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco, CA, 1963.
- 18 S. Millefiori, F. Zuccarello et G. Buemi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1978) 849.
- 19 N. Felici, B. Gosse et J. P. Gosse, *Rev. Gén. Electr.*, **85** (1976) 861.

- 20 P. Atten, communication personnelle, 1979.
- 21 J. Szychliński et K. Martuszewski, *Zesz. Nauk. Wydz. Mat. Fiz. Chem., Uniw. Gdański., Chem.*, 2 (1972) 101.
- 22 J. Milewski, Conductivité d'impulsion des composés aromatiques nitrés et sa relaxation pendant 1 minute, *Thèse de Doctorat*, Université de Gdańsk, 1978.
- 23 G. Briegleb et G. Lind, *Z. Naturforsch.*, 23a (1968) 1752.
- 24 L. A. Blumenfeld, L. W. Briuchowieckaja, G. W. Fomin et S. M. Wejn, *Zh. Fiz. Khim.*, 44 (1970) 931.
- 25 J. A. Kopyłow, *Zh. Fiz. Khim.*, 52 (1978) 994.