

COMPÉTITION ENTRE FLUORESCENCE ET PHOTOISOMÉRISATION DE L'ACIDE *o*-COUMARIQUE ET DE SON DÉRIVÉ MÉTHOXYLÉ, EN SOLUTION AQUEUSE

GHISLAIN GUYOT, CHRISTINE PIZZOCARO et JACQUES LEMAIRE

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Unité associée au CNRS 433, Unité de Formation et de Recherche Scientifique et Technique, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière (France)

(Reçu le 8 octobre 1985)

Résumé

La photoisomérisation et l'émission de fluorescence des acides *o*-coumarique et *o*-méthoxycinnamique *trans* ont été étudiées en solution aqueuse.

A pH 2, la forme neutre de l'acide *o*-coumarique présente une double émission de fluorescence résultant d'un équilibre acide-base à l'état excité. Cet équilibre est déplacé en présence d'ions chlorure (4,7 M). Parallèlement, le rendement quantique d'isomérisation *trans* → *cis* augmente de 0,014 à 0,065, montrant que seule la forme neutre à l'état excité se photoisomérisé.

En milieu plus acide, un équilibre supplémentaire correspondant à la protonation du groupement carboxylique est observé. Pour l'acide *o*-méthoxycinnamique, la formation de la forme cationique à l'état excité conduit à la diminution du rendement quantique d'isomérisation *trans* → *cis*. Seuls les états excités singulets sont impliqués dans le processus d'isomérisation et un diagramme d'énergie classique permet d'interpréter les variations des rendements quantiques d'isomérisation *trans* → *cis* en fonction des longueurs d'onde d'émission de fluorescence.

Summary

Photoisomerization and fluorescence of *trans o*-coumaric and *o*-methoxycinnamic acids have been studied in aqueous solution.

At pH 2, the neutral form of *o*-coumaric acid exhibits a dual fluorescence, reflecting the existence of a protolytic equilibrium in the excited state. This equilibrium is affected by the addition of chloride anions. Simultaneously, the *trans* → *cis* isomerization quantum yield increases from 0.014 to 0.065, indicating the neutral form to be the only photoisomerizable species.

In more acidic solutions, an additional equilibrium occurs, involving the protonation of the carboxylic group. The formation of the cationic form of the *o*-methoxycinnamic acid causes a decrease in the *trans* → *cis* isomeri-

zation quantum yield. Only the singlet excited states are involved in the isomerization process and an energy diagram accounts for the variations in *trans* → *cis* isomerization quantum yields with the emission wavelengths.

1. Introduction

L'émission d'une double fluorescence est un moyen privilégié de mettre en évidence un équilibre protolytique à l'état excité singulet. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour les molécules qui présentent à la fois une fonction phénolique et une fonction acide dont les pK_a à l'état fondamental et à l'état excité sont très différents. Quand de telles molécules sont également le siège d'une photoisomérisation, il est alors essentiel de comparer ce processus à l'émission de fluorescence et aux réactions protolytiques de l'état excité singulet. Cette idée est à la base du travail sur l'acide *ortho*-coumarique rapporté dans cet article.

L'acide *ortho*-coumarique est en effet un exemple d'une telle classe de molécules. Pourtant cet acide, en solution aqueuse, n'a été jusqu'à présent étudié que par quelques chercheurs dans le domaine de la photobiologie et dans celui des actinométries chimiques. Lee et Forte [1] ont utilisé la variation importante d'intensité de fluorescence entre les formes anionique et dianionique de l'acide *ortho*-coumarique pour mesurer le pH de vésicules de phospholipides, entre pH 7 et pH 12. Les chercheurs signalent l'absence de fluorescence notable au-dessous de pH 7. Un résultat analogue a été observé par Perbet *et al.* [2] qui ont proposé d'utiliser l'acide *ortho*-coumarique comme actinomètre à faible densité optique et en faisceau non parallèle. L'actinométrie proposée était alors basée sur la photoisomérisation *cis* \rightleftharpoons *trans* des formes dianioniques. La vitesse de ces processus, dont les rendements quantiques initiaux avaient été évalués, était déterminée en spectrofluorimétrie, la forme dianionique de l'isomère *trans* étant la seule forme fluorescente ($\phi_f = 0,07$).

Récemment, lors de l'étude de la photoréactivité de carboxylates de cuivre, nous avons été amenés à examiner le comportement de l'acide *ortho*-coumarique en solution dans le diméthylsulfoxyde [3]: le spectre d'émission de fluorescence présentait alors deux maximums que nous avons attribués à la forme neutre et à l'anion issu de la déprotonation à l'état excité de la fonction phénolique. Ce résultat s'oppose à ceux de Sakurovs et Ghiggino [4] qui ont étudié l'effet du solvant sur les spectres d'absorption et d'émission des acides coumariques et ne signalent pas de double fluorescence.

Il est à remarquer que le phénomène de double fluorescence est relativement répandu dans la classe des dérivés aromatiques *ortho*-hydroxylés, comme par exemple l'acide salicylique et ses dérivés [5], l'*ortho*-phénylphénol [2], les acides *ortho*-naphthoïques [6]. Ce phénomène a été considéré comme résultant, selon le cas, d'un équilibre entre conformères à l'état fondamental, d'un transfert interne de proton à l'état excité singulet

ou d'une réaction protolytique issue de cet état. Mais, dans aucune de ces molécules, ce phénomène ne pouvait être en compétition avec une isomérisation de l'état excité.

Dans le présent travail, nous avons comparé les différents processus de disparition de l'état excité singulet de l'acide *ortho*-coumarique en solution aqueuse, afin d'accéder aisément aux propriétés des formes neutre, anionique et dianionique de cet acide. L'étude d'une double émission d'un dérivé aromatique *ortho*-hydroxylé est souvent effectuée par comparaison avec le comportement du dérivé méthoxylé correspondant. Nous avons donc aussi étudié le comportement de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique.

2. Détails expérimentaux

2.1. Produits

L'acide *ortho*-coumarique et l'acide *ortho*-méthoxycinnamique (Fluka; purum) ont été utilisés sans autre purification. Le coumarate de sodium a été préparé par addition stoechiométrique de soude à une solution aqueuse d'acide *ortho*-coumarique, suivie d'une évaporation et d'une recristallisation. Aucune différence n'a été remarquée sur les spectres d'absorption et d'émission du sel de sodium ou de l'acide à pH 12.

Le pH des solutions a été ajusté par HCl, HClO₄, H₂SO₄, NaOH (Merck ou Prolabo Normapur) ou par des tampons phosphate (M/500).

2.2. Appareils et méthodes

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 118 C. Les spectres d'émission sont obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon JY-3C, associé à un ordinateur Hewlett-Packard 9825 et à une table traçante HP 9872. Ces spectres n'ont pas été corrigés de la réponse instrumentale et ont été effectués à température ambiante. Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur d'excitation ont été choisies les plus petites possibles, de façon à limiter la photoisomérisation qui se produit dans le spectrofluorimètre. Néanmoins, les solutions en milieu acide étant peu émissives, des fentes de 4 ou 10 nm ont dû être utilisées. Dans ce cas, les mesures quantitatives des intensités de fluorescence sont effectuées instantanément en calant les deux monochromateurs. Aucune influence de l'oxygène n'a été observée sur ces intensités de fluorescence. Les rendements quantiques de fluorescence ont été estimés par comparaison avec la fluorescéine en milieu basique ($\phi_f = 0.92$) [7].

Les mesures de durée de vie des états singulets ont été déterminées par comptage monophotonique, avec une excitation laser à 305 nm.

Les rendements quantiques de photoisomérisation ont été déterminés par irradiation en lumière monochromatique (313 ou 334 nm) produite par un monochromateur Bausch et Lomb, équipé d'une lampe au mercure "haute pression" Osram HBO 150 W. Les actinométries ont été effectuées en utilisant l'azobenzène en solution méthanolique [8, 9]. Les cinétiques d'iso-

mérisation ont été suivies par spectrophotométrie d'absorption à 313 ou 334 nm et linéarisées selon la méthode donnée par Gauglitz [9].

3. Résultats et discussion

3.1. Spectres d'absorption et d'émission

L'évolution du spectre d'absorption de l'acide *ortho*-coumarique avec le pH est identique à celle observée par Perbet *et al.* [2] et conduit à mettre en évidence les trois formes neutre, anionique et dianionique. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ présente alors un maximum situé respectivement à 323 nm ($\epsilon = 8500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 313 nm ($\epsilon = 7500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et 360 nm ($\epsilon = 9400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Le spectre d'absorption de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique est analogue à celui de l'acide *ortho*-coumarique, tant pour la forme neutre que pour la forme anionique, le maximum d'absorption étant situé à 322 nm ($\epsilon = 8700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ou à 312 nm ($\epsilon = 7900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Les spectres d'émission de fluorescence des deux composés à différents pH sont donnés à la Fig. 1.

En milieu basique, le dianion de l'acide *ortho*-coumarique donne lieu à une émission intense dont le maximum est situé à 498 nm.

Pour un pH égal à 7, l'excitation de l'anion conduit à deux émissions dont les maximums sont situés à 498 et environ 415 nm; le rapport des intensités correspondantes ne varie pas avec la longueur d'onde d'excitation. L'anion du dérivé méthoxylé ne donne lieu qu'à une seule émission à 403 nm. L'observation de l'émission du dianion à pH 7 traduit donc la dissociation à l'état excité singulet du groupement hydroxyle de l'acide *ortho*-coumarique. Un tel processus s'explique par le fait que la fonction phénol est beaucoup plus acide à l'état excité singulet qu'à l'état fondamental [10 - 12]. Il est d'ailleurs possible de calculer le pK à l'état excité en utilisant la relation

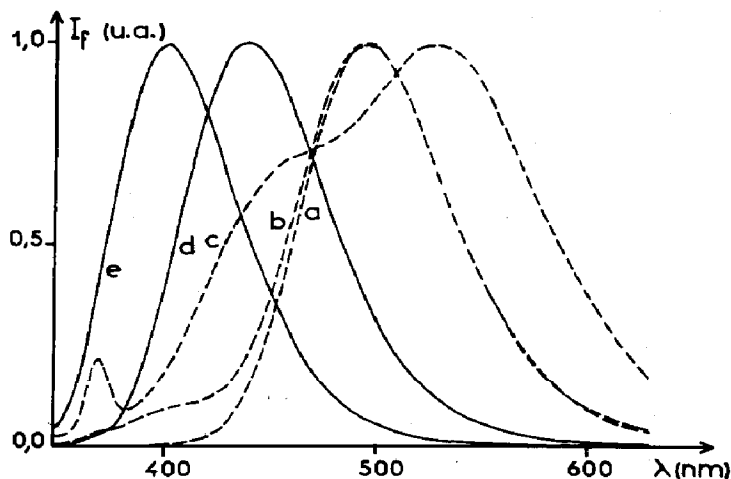


Fig. 1. Spectres d'émission de fluorescence des acides *o*-coumarique (courbes a - c) et *o*-méthoxycinnamique (courbes d, e): courbe a, pH 12; courbe b, pH 7; courbe c, pH 2; courbe d, pH 2; courbe e, pH 7.

déduite du cycle de Förster: $pK^* = pK - 2,1 \times 10^{-3} \Delta\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ étant la différence des fréquences d'absorption de la bande 0-0 des formes acide et basique participant à l'équilibre. Cette relation appliquée à l'anion de l'acide *ortho*-coumarique conduit à un pK^* égal à 0,6. Il faut remarquer que la dissociation de la fonction phénol à l'état excité n'est cependant possible qu'aux deux conditions suivantes: (1) le pK à l'état excité est suffisamment petit pour que la constante de vitesse du processus de dissociation de l'anion soit du même ordre de grandeur que celle des autres processus de désactivation de l'état excité; (2) le pH du milieu est tel que le processus bimoléculaire de protonation du dianion n'intervient pas pendant sa durée de vie.

L'émission de la forme neutre de l'acide coumarique à pH 2 se compose de deux bandes dont les maximums sont situés vers 460 et 530 nm et dont le rapport ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ni de la concentration ($\phi_f \approx 0,001$).

A pH 2, le dérivé méthoxylé présente une émission unique à 444 nm ($\phi_f \approx 0,012$). Une des deux émissions (460 ou 530 nm) doit donc là encore résulter de la déprotonation de la fonction phénol à l'état excité singulet. Le milieu n'est donc pas suffisamment acide pour permettre d'observer l'émission de la forme neutre seule.

Pour des concentrations en acide chlorhydrique variant de 10^{-2} à 2 M, on observe la diminution de l'émission à 530 nm (Fig. 2), alors que le spectre d'absorption reste invariant. Mais on observe aussi une diminution de l'émission à 460 nm, alors qu'une augmentation serait attendue si un seul équilibre acide-base était réalisé.

La forme neutre de l'acide *ortho*-coumarique à l'état excité participe donc à un autre processus conduisant à sa transformation, en milieu acide. Dans le même intervalle de pH, l'émission à 444 nm de la forme neutre du

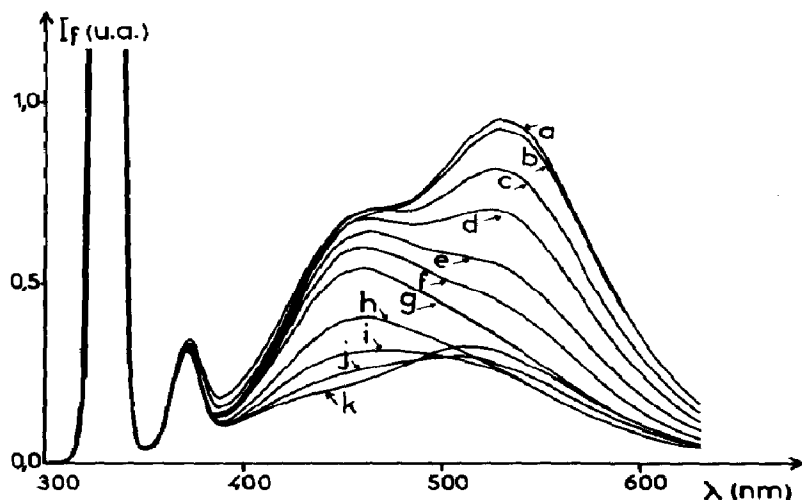


Fig. 2. Spectres d'émission de fluorescence de l'acide *o*-coumarique, en milieu acide. Les concentrations en acide chlorhydrique sont: courbe a, 0,01 M; courbe b, 0,03 M; courbe c, 0,1 M; courbe d, 0,2 M; courbe e, 0,4 M; courbe f, 0,6 M; courbe g, 1,0 M; courbe h, 2,0 M; courbe i, 3,0 M; courbe j, 4,0 M; courbe k, 4,9 M.

dérivé méthoxylé diminue aussi et une émission nouvelle apparaît vers 510 nm (Fig. 3), alors que le spectre d'absorption reste là encore invariant. Nous avons attribué cette dernière émission à la forme cationique de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique, produite par la protonation à l'état excité du groupement carboxylique. Le tracé de l'intensité de fluorescence à 444 nm en fonction du pH suit effectivement l'équation d'Henderson-Hasselbach [13] et conduit à un $pK^*_{COOH^+}$ proche de 0,8 (Fig. 4).

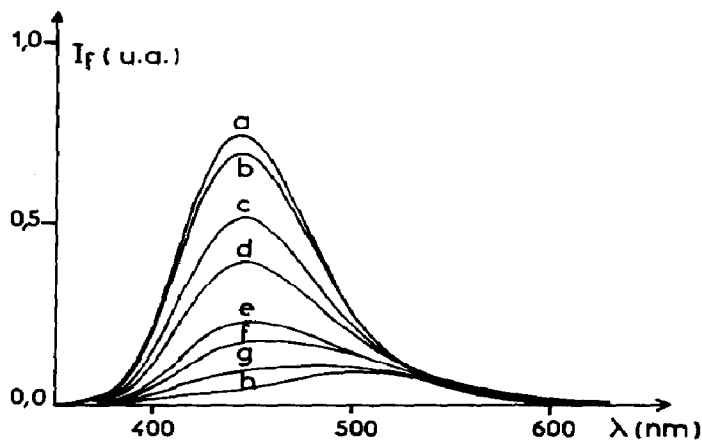


Fig. 3. Spectres d'émission de fluorescence de l'acide *o*-méthoxycinnamique, en milieu acide. Les concentrations en acide chlorhydrique sont: courbe a, 0,01 M; courbe b, 0,03 M; courbe c, 0,1 M; courbe d, 0,2 M; courbe e, 0,4 M; courbe f, 0,6 M; courbe g, 1,0 M; courbe h, 2,0 M.

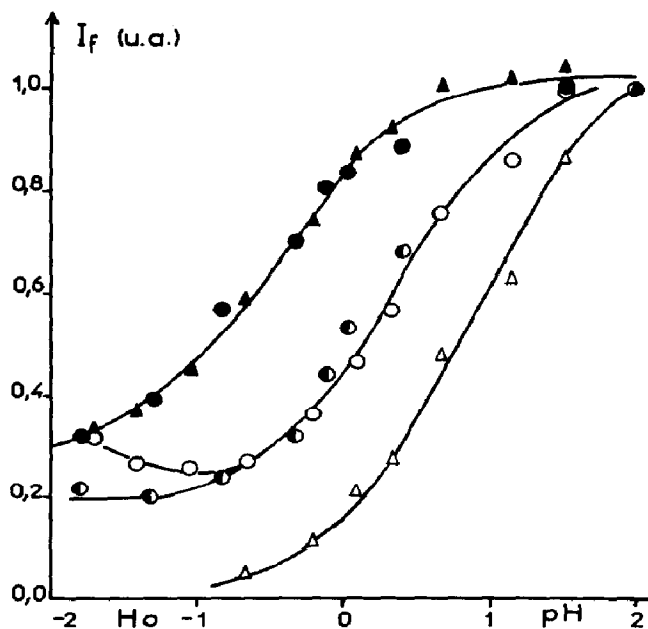


Fig. 4. Variations de l'intensité de fluorescence normalisée à celle observée à pH 2, en fonction du pH (\blacktriangle , \bullet , \circ , \ominus , acide *o*-coumarique; \triangle , acide *o*-méthoxycinnamique): \blacktriangle , émission à 460 nm, dans HCl; \bullet , émission à 460 nm, dans HClO₄; \circ , émission à 530 nm, dans HCl; \ominus , émission à 530 nm, dans HClO₄; \triangle , émission à 444 nm, dans HCl.

L'existence d'une telle forme cationique à l'état excité pouvant justifier également la diminution de la fluorescence à 460 nm de l'acide *ortho*-coumarique, les spectres d'émission ont été enregistrés pour des solutions encore plus acides (2 à 5 M) (Fig. 2). On observe effectivement l'apparition d'une émission vers 515 nm attribuable à la forme cation excitée. Nous n'avons pas pu comparer cette émission à 515 nm avec celle produite par excitation de la forme cationique qui aurait dû être présente en milieu acide concentré. En effet, dans ces milieux, les solutions évoluent très rapidement.

Finalement, pour attribuer les deux émissions observées à 460 et 530 nm dans les solutions d'acide *ortho*-coumarique, les possibilités de protonation du groupement $-\text{COOH}$ et de déprotonation du groupement $-\text{OH}$ ont été envisagées; elles permettent de considérer les trois formes excitées du Schéma I, alors qu'à l'état fondamental, seule la forme neutre est présente.

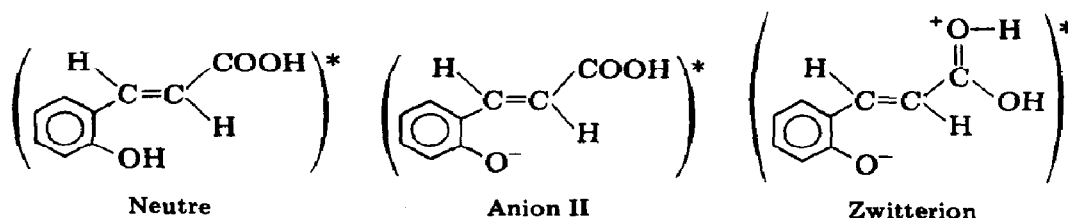


Schéma I.

L'évolution des spectres d'émission de l'acide *ortho*-coumarique de pH 2 à $H_0 = -2,5$ peut alors être interprétée à l'aide des Schémas II - IV, mettant en jeu deux équilibres entre formes à l'état excité.

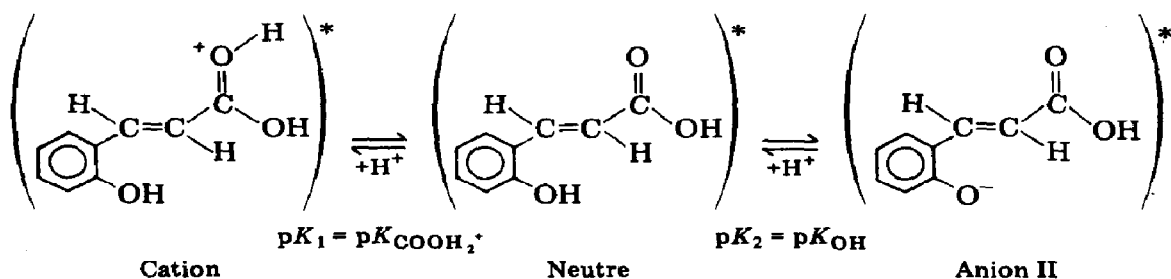


Schéma II.

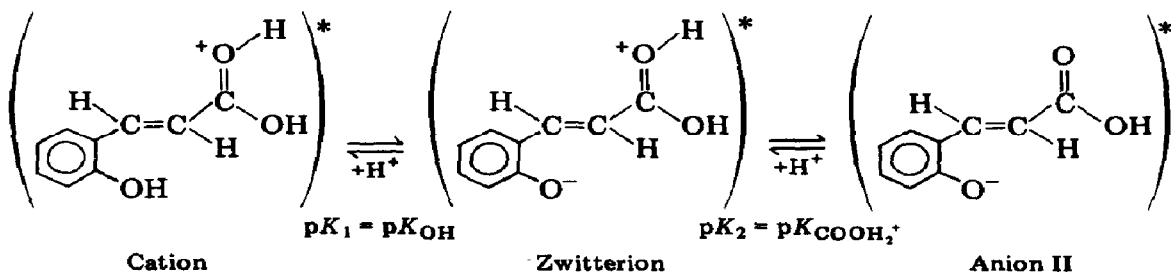
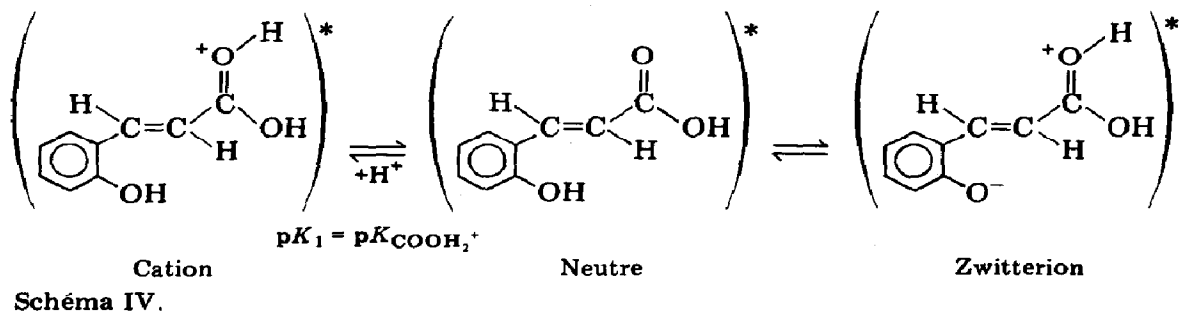


Schéma III.



Le Schéma IV peut être immédiatement éliminé car il implique que le rapport des intensités d'émission à 460 et 530 nm doit être indépendant du pH, ce qui n'est pas vérifié (*cf.* Fig. 4).

Les Schémas II et III sont difficiles à différencier sur le plan expérimental. Ils conduisent tous les deux à attribuer l'émission à 530 nm à l'anion II formé à l'état excité à partir de la forme neutre. L'émission à 460 nm peut provenir soit de la forme neutre excitée (Schéma II), soit d'un zwitterion excité (Schéma III). En milieu suffisamment acide, ces deux formes sont transformées en cation excité, précurseur de l'émission à 515 nm.

La formation éventuelle d'un zwitterion peut se produire, soit par un mécanisme de protonation (COOH)–déprotonation (OH), faisant intervenir deux molécules d'eau, soit par le transfert intramoléculaire d'un proton. Pour obtenir des informations sur ces processus, nous avons utilisé les données expérimentales de Sakurovs et Ghiggino [4], concernant les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des acides *ortho*-coumarique et *ortho*-méthoxycinnamique dans différents solvants. Plusieurs modèles ont été proposés pour relier les nombres d'onde d'absorption ou d'émission avec une fonction caractéristique du solvant [14, 15]. Nous avons utilisé la relation donnée par Arnaud et Jacques [16] pour les spectres d'absorption

$$h\bar{\nu} = h\bar{\nu}_0 - \frac{\mu(\mu^* - \mu)}{a^3} f(D, n)$$

avec $f(D, n) = (D - 1)(n^2 + 2) / \{3(2D + n^2)\}$, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde d'absorption, μ et μ^* le moment dipolaire de l'état fondamental et de l'état excité, a le rayon de Onsager du soluté et n et D l'indice de réfraction et la constante diélectrique du solvant.

La Fig. 5 montre la quasi-indépendance du nombre d'onde d'absorption avec le solvant, tant pour l'acide coumarique que pour son dérivé méthoxylé: nous en concluons que l'état de Franck–Condon, atteint après absorption par la forme neutre à l'état fondamental, possède un moment dipolaire très voisin de la forme neutre.

Une relation analogue s'applique à la fréquence d'émission de fluorescence (Fig. 5). On constate là encore une très faible dépendance du nombre d'onde d'émission avec le solvant, sauf pour les solvants protiques, où une déviation importante est observée. La forme émissive à l'état excité, relaxée

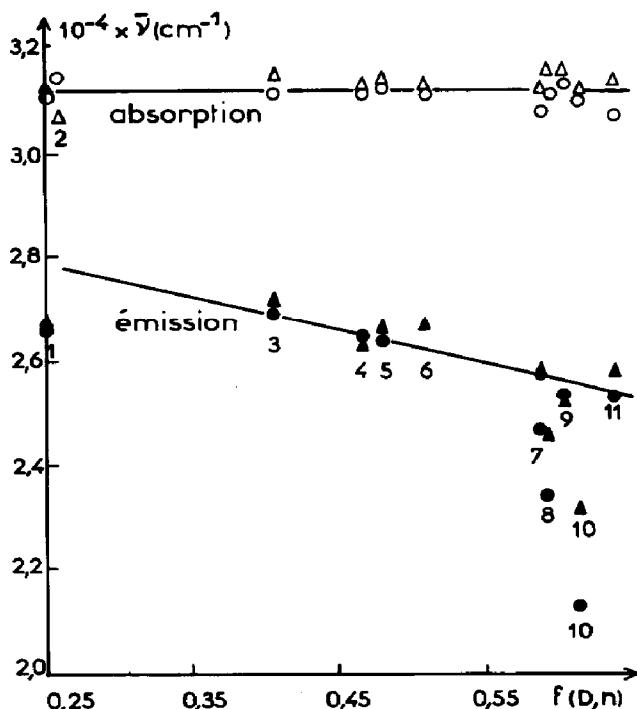


Fig. 5. Variations du nombre d'onde du maximum d'absorption ou d'émission des acides *o*-coumarique (○, ●) et *o*-méthoxycinnamique (△, ▲) en fonction de $f(D,n)$ caractéristique du solvant (voir texte): 1, dioxanne; 2, tétrachlorure de carbone; 3, éther diéthylique; 4, acétate d'éthyle; 5, acétate de méthyle; 6, tétrahydrofuranne; 7, propanol-2; 8, méthanol; 9, acétonitrile; 10, eau; 11, diméthylformamide.

vibrationnellement, est donc peu polarisée dans les solvants aprotiques, alors qu'il existe une forte polarisation ou une forte interaction avec le solvant en milieu protique.

En conclusion, il semble que le Schéma II puisse s'appliquer à l'état de Franck-Condon, quel que soit le solvant, et à l'état singulet relaxé vibrationnellement en solvant aprotique.

Par contre, il ne nous est pas possible de savoir si l'équilibre acide-base se produit avant la relaxation vibrationnelle (Schéma II) ou postérieurement (Schéma III, en milieu protique).

3.2. Effet des ions chlorure sur les spectres d'émission

Afin de vérifier que la diminution des intensités d'émission, à 460 et 530 nm, de l'acide *ortho*-coumarique dans des milieux acides de pH 1,5 à $H_0 = -1$ n'est pas due à une désactivation par les anions Cl^- , nous avons enregistré les spectres d'émission de l'acide *ortho*-coumarique à pH 2, en présence de NaCl (Fig. 6). On observe alors une augmentation de l'émission à 460 nm, sans qu'il y ait une diminution notable de l'émission à 530 nm.

Un effet semblable, mais de moindre importance, a été observé sur la double émission du 1-naphtol [17] ou du 2-naphtol [18]. Cet effet a été attribué, soit à une variation du coefficient d'activité de la forme neutre à

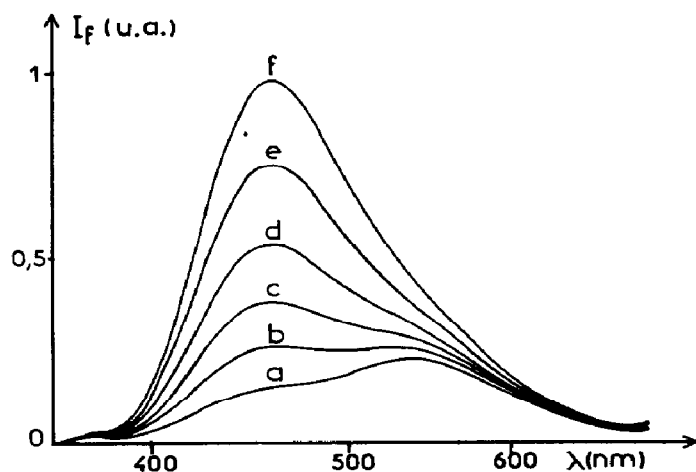


Fig. 6. Evolution du spectre d'émission de fluorescence de l'acide *o*-coumarique, à pH 2, en fonction de la concentration en ions chlorure: courbe a, 0,01 M; courbe b, 1,0 M; courbe c, 2,0 M; courbe d, 3,0 M; courbe e, 4,0 M; courbe f, 4,7 M.

l'état excité singulet [17], soit par une destruction de la structure de l'eau [19]. Quelle que soit l'interprétation choisie, ce résultat met en évidence l'existence d'un équilibre à l'état excité (Schéma II ou III; cf. le Paragraphe 3.1).

3.3. Photoisomérisation

A pH 2, l'acide *ortho*-coumarique s'isomérisse sous irradiation à 313 ou 334 nm (Fig. 7). L'isomère *cis* étant connu pour se cycliser en milieu acide [20], on obtient alors la coumarine, identifiable par son spectre d'absorption ($\epsilon^{277} = 10\,900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon^{305} = 6400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et son émission de fluorescence à 395 nm. La réaction photochimique est donc irréversible et conduit à un état final composé de 100% de coumarine, qui évolue très lentement sous irradiation ($I_0 = 1,2 \times 10^{-6} \text{ einsteins s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

Les rendements quantiques initiaux d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*, à pH 2 et en présence d'ions Cl^- , sont donnés au Tableau 1.

La Fig. 8(a) montre que le rendement quantique $\phi_{t \rightarrow c}^0$ et l'intensité de l'émission à 460 nm augmentent simultanément. Le précurseur de l'isomérisation est donc essentiellement la forme neutre à l'état excité, et non l'anion II.

Un résultat analogue est obtenu avec l'acide *ortho*-méthoxycinnamique dans des milieux d'acidité variable (Tableau 2, Figs. 7(b) et 8(b)): la forme neutre est responsable de l'isomérisation, et non pas la forme cationique.

TABLEAU 1

Rendements quantiques d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* de l'acide *ortho*-coumarique à pH 2, en présence d'ions Cl^-

$(\text{Cl}^-) \text{ (M)}$	0,010	1,0	2,0	3,0	4,0	4,7
$\phi_{t \rightarrow c}^0$	0,014	0,021	0,028	0,037	0,048	0,065

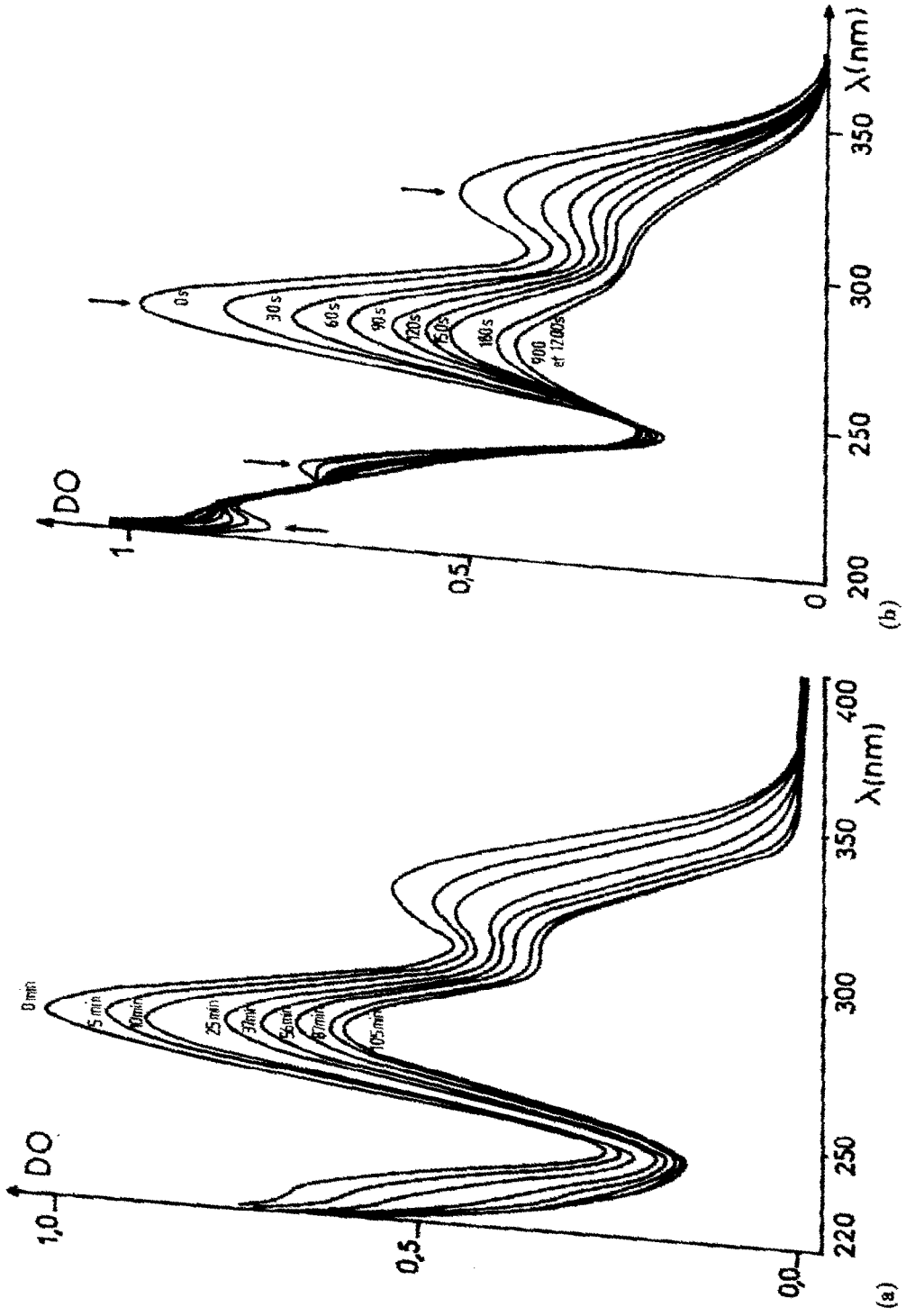


Fig. 7. Evolution du spectre d'absorption des acides (a) *o*-coumarique et (b) *o*-méthoxycinnamique sous irradiation à 334 nm.

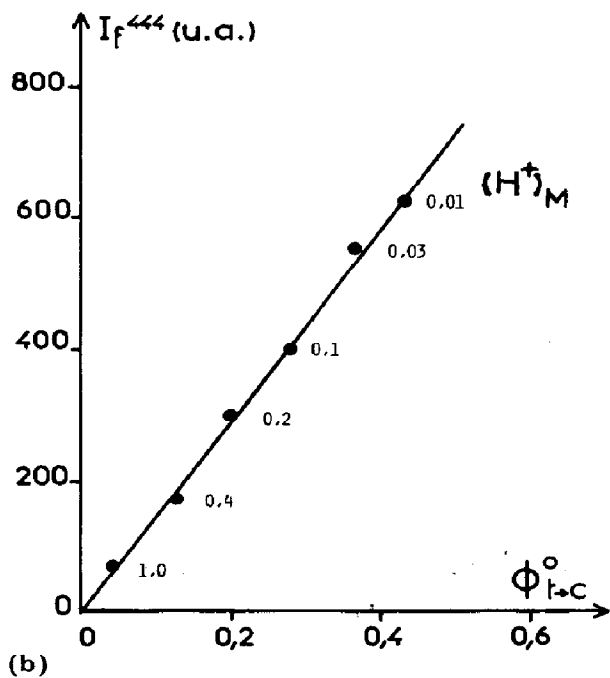
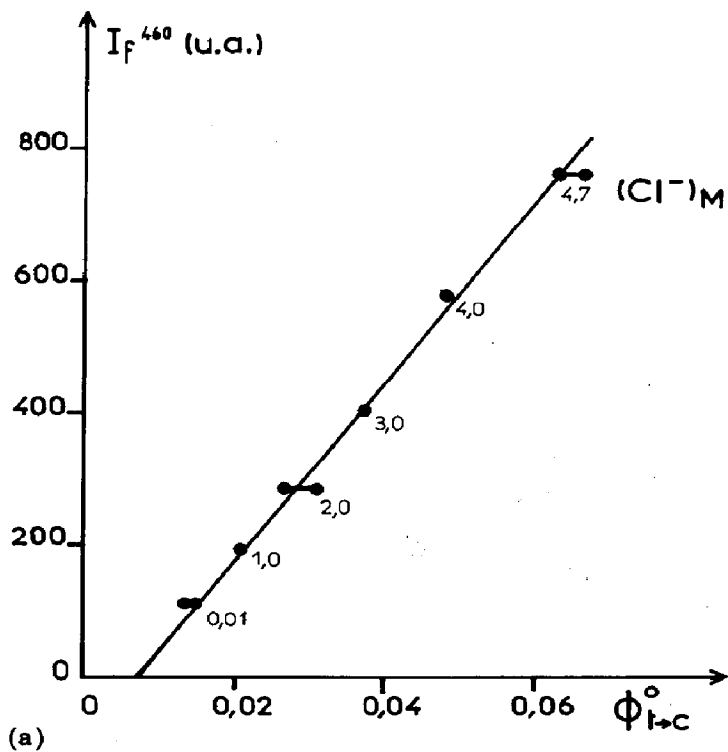


Fig. 8. Intensité de fluorescence des formes neutres des acides (a) *o*-coumarique et (b) *o*-méthoxycinnamique, en fonction du rendement quantique d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*.

TABLEAU 2

Rendements quantiques d'isomérisation *trans* → *cis* et composition des états stationnaires de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique, en milieu acide

(HCl) (M)	0,01	0,03	0,1	0,2	0,4	1,0
$\phi_{t \rightarrow c}^0$	0,44	0,36	0,28	0,20	0,13	0,047
$(c_{\infty}/t_{\infty})_{\text{exp}}$	4,8	4,2	3,0	2,3	1,5	0,5
$(c_{\infty}/t_{\infty})_{\text{calc}}$	4,8	4,0	3,1	2,2	1,4	0,5

Il faut noter que, contrairement à l'acide *ortho*-coumarique, l'isomère *cis* de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique ne peut se cycliser. Les variations de la composition de l'état stationnaire obtenu dans des milieux d'acidité différente, alors que la même forme *trans* est présente à l'état fondamental, traduisent donc la variation du rendement quantique $\phi_{t \rightarrow c}^0$. On peut le vérifier en comparant la composition expérimentale de l'état stationnaire à celle calculée par la relation

$$\left(\frac{c_{\infty}}{t_{\infty}}\right)_{\text{calc}} = \frac{\epsilon_t}{\epsilon_c} \frac{\phi_{t \rightarrow c}^0}{\phi_{c \rightarrow t}^0}$$

avec $\phi_{c \rightarrow t}^0 = 0,5$, c_{∞} , t_{∞} les concentrations à l'état stationnaire des formes *cis* et *trans* et ϵ_t , ϵ_c les coefficients d'extinction molaires à la longueur d'onde d'irradiation des isomères *trans* et *cis*.

Si l'on admet que le rendement quantique $\phi_{t \rightarrow c}^0$ de la forme neutre de l'acide coumarique (en l'absence d'anion II) est lui aussi de 0,5 on peut alors calculer le pourcentage de forme neutre à l'état excité, à pH 2 et en présence d'ions Cl^- (Tableau 3).

TABLEAU 3

Formes présentes à l'état excité de l'acide coumarique *trans*, à pH 2 et en présence d'ions Cl^-

(Cl^-) (M)	0,01	1,0	2,0	3,0	4,0	4,7
(RH_2) [*] (%)	2,8	4,2	5,6	7,4	9,6	13,0
(Anion II) [*] (%)	97,2	95,8	94,4	92,6	90,4	87,0

On comprend alors que l'augmentation de l'émission à 460 nm ne s'accompagne pas d'une diminution significative de l'émission à 530 nm due à l'anion II, lorsque la concentration en ions Cl^- croît de 0,01 M à 4,7 M (Fig. 6).

4. Conclusions

Afin de comparer les résultats obtenus en spectrofluorimétrie et en photoisomérisation, il est nécessaire de connaître l'état excité isomérisable.

Plusieurs indications montrent que les états émissifs issus de l'acide coumarique à pH 2 sont de très courtes durées de vie.

(1) La mesure directe du déclin de fluorescence des émissions à 460 et 530 nm de l'acide *ortho*-coumarique n'est pas possible dans le domaine nanoseconde: la durée de vie est inférieure à 200 - 300 ps.

(2) Une étude sommaire montre que ces deux émissions de fluorescence sont polarisées. Selon les modèles simples habituels [21], nous obtenons là encore une durée de vie dont l'ordre de grandeur est 100 à 300 ps.

(3) Le calcul de la durée de vie radiative (10^{-8} s) par la relation simplifiée $1/\tau_r \approx 10^4 \epsilon_{\max}$ [22], la mesure du rendement quantique de fluorescence (0,001) et le pourcentage de forme neutre présente à l'état excité, conduisent à une durée de vie de l'ordre de 200 ps.

Cette courte durée de vie est à rapprocher de celle du stilbène, un des composés modèles de l'isomérisation autour d'une double liaison éthylénique, dont le mécanisme est maintenant bien connu [23 - 25] (Fig. 9). A température ambiante, il y a passage par un état excité singulet perpendiculaire, commun aux formes *trans* et *cis*. Ce passage très rapide (80 ps pour l'isomère *trans*, moins de 10 ps pour l'isomère *cis*) explique que la transition intersystèmes $S_1 \rightarrow T_1$ ne puisse se produire. Il faut remarquer que la transition radiative $S_1 \rightarrow S_0$ de l'isomère *cis* ne peut, elle aussi, être en compétition avec un processus aussi rapide: l'isomère *cis* n'est pas émissif. L'existence de l'état perpendiculaire commun aux deux formes explique que la somme des rendements quantiques d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* et *cis* \rightarrow *trans* soit proche de l'unité.

Si on interprète le comportement photochimique et photophysique des acides *ortho*-coumarique et *ortho*-méthoxycinnamique par un schéma identique, on comprend alors la similitude des résultats expérimentaux observés pour ces acides et le stilbène: courte durée de vie de l'état singulet de la forme *trans*, forme *cis* non émissive, rendements quantiques d'isomérisation égaux à 0,5 pour les formes neutres. Mais on interprète aussi les différences observées entre les rendements quantiques d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* des formes *trans* neutre et ioniques de l'acide *ortho*-coumarique. En effet, le passage à l'état excité perpendiculaire nécessite une énergie d'activation qui dépend de la profondeur du puits de potentiel de l'état singulet de la forme

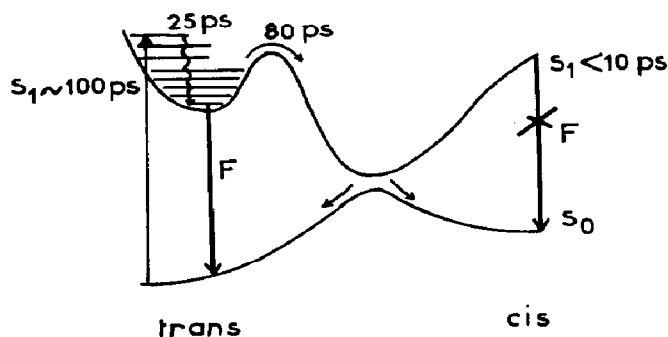


Fig. 9. Schéma énergétique des deux premiers états singulets du stilbène.

TABLEAU 4

Energies de l'état singulet des différentes formes des acides coumarique (OC) et *ortho*-méthoxycinnamique (OMC), en solution aqueuse

	Forme					
	Anion (OC)	Neutre (OMC)	Neutre (OC)	Dianion (OC)	Cation (OMC)	Anion II (OC)
λ_f (nm)	415	444	460	498	510	530
E_{S_1} (kcal mol ⁻¹)	68,9	64,4	62,1	57,4	56,1	53,9
$\phi_{T \rightarrow c}^{0_1}$	—	0,44	≈ 0,50	0,10	≈ 0,001	≈ 0,001

trans. Le Tableau 4 montre qu'effectivement le rendement quantique d'isomérisation *trans* → *cis* est d'autant plus faible que le maximum de l'émission de fluorescence se situe à plus grande longueur d'onde.

Le même schéma explique aussi que le rendement quantique d'isomérisation *cis* → *trans* varie peu avec la forme étudiée: 0,50 pour la forme neutre de l'acide *ortho*-méthoxycinnamique, 0,70 pour le dianion de l'acide *ortho*-coumarique [2], 0,44 pour la forme neutre de cet acide dans le diméthylsulfoxyde [3].

En conclusion, l'acide *ortho*-coumarique est un composé d'un intérêt exceptionnel, car il présente simultanément trois processus photochimiques (fluorescence, équilibre acide-base de l'état S₁ et photoisomérisation) appréhendables expérimentalement par des techniques d'excitation continue. Cette situation remarquable permet alors d'obtenir des informations sur ces processus, bien que ceux-ci se situent pour des durées de vie très courtes, de l'ordre de 100 ps.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur J.-L. Gardette pour les mesures de durées de vie effectuées au Laboratoire du Professeur D. Phillips (The Royal Institution, Londres).

Références

- 1 H. C. Lee et J. G. Forte, *Biochim. Biophys. Acta*, **601** (1980) 152.
- 2 G. Perbet, L.-M. Coulangeon, P. Boule et J. Lemaire, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 1096.
- 3 C. Lorain, G. Guyot et M. Bolte, *J. Chim. Phys.*, **81** (1984) 243.
- 4 R. Sakurovs et K. Ghiggino, *J. Photochem.*, **22** (1983) 373.
- 5 P. J. Kovi, C. L. Miller et S. G. Schulman, *Anal. Chim. Acta*, **61** (1972) 7.
- 6 S. G. Schulman et P. J. Kovi, *Anal. Chim. Acta*, **67** (1973) 259.
- 7 G. Weber et F. W. J. Teale, *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958) 640.
- 8 G. Gauglitz, *J. Photochem.*, **5** (1976) 41.

- 9 G. Gauglitz et S. Hubig, *J. Photochem.*, 15 (1981) 255.
- 10 A. Weller, *Prog. React. Kinet.*, 1 (1961) 187.
- 11 E. Vander Donckt, *Prog. React. Kinet.*, 5 (1970).
- 12 W. Klöpffer, *Adv. Photochem.*, 10 (1977) 311.
- 13 S. G. Schulman, dans E. L. Wehry (éd.), *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Tome 2, Plenum Press, New York, 1976, p. 239.
- 14 P. Suppan, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 3125.
- 15 P. Jacques et J. Faure, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 653.
- 16 R. Arnaud et P. Jacques, *C.R. Acad. Sci.*, 282 (1976) 1097.
- 17 R. M. C. Henson et P. A. H. Wyatt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 71 (1975) 669.
- 18 C. M. Harris et B. K. Selinger, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 891.
- 19 F. A. Long et W. F. McDevit, *Chem. Rev.*, 51 (1952) 119.
- 20 R. Hershfield et G. L. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7359.
- 21 R. A. Bradley, dans E. L. Wehry (éd.), *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Tome 2, Plenum Press, New York, 1976.
- 22 C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 23 J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton et O. C. Zafirou, *Org. Photochem.*, 3 (1973) 1.
- 24 M. Sumitani et K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 55 (1982) 85.
- 25 R. M. Hochstrasser, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2683.