

EXCITATION CHIMIQUE & CHIMILUMINESCENCE

Joseph POULIQUEN
Faculté de Pharmacie - Monastir - Tunisie

RESUME : Les états excités des molécules sont très généralement produits par voie photochimique. Mais au cours de ces dernières années, une autre voie est apparue : l'excitation chimique dans laquelle de l'énergie chimique est transformée en énergie électronique. Cet article présente le phénomène d'une manière générale et décrit en particulier, quelques résultats obtenus récemment.

S'il est vrai que dans leur immense majorité les états excités des molécules sont engendrés par absorption de photons, on connaît cependant quelques réactions capables de donner "chimiquement", c'est-à-dire sans intervention d'aucune radiation, des produits dans un état excité E^* . Dans le premier cas on parle de photochimie ; dans le second d'excitation chimique et de chimiluminescence si E^* se désactive par émission de lumière.

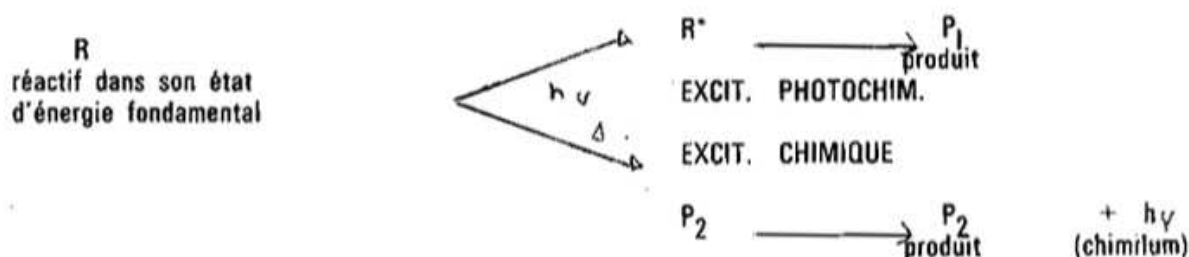
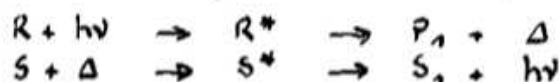


Fig. 1 : $h\nu$ symbolise l'absorption d'un photon ; dans ce processus il y a excitation photochimique.
 Δ symbolise une réaction thermique ; dans ce processus il y a excitation chimique.

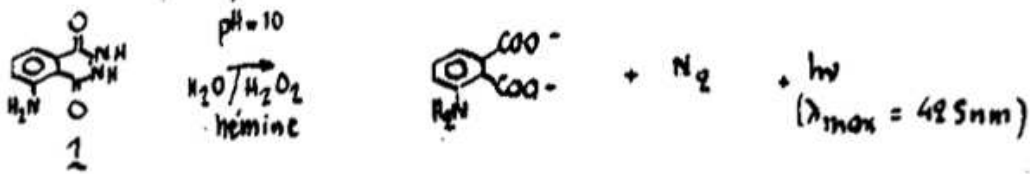
Sur ce schéma, apparaît clairement le lien entre excitation chimique et photochimie, l'une offrant, en quelque sorte, l'inverse de l'autre. Fondamentalement, une réaction photochimique transforme de l'énergie



lumineuse en énergie chimique alors que par excitation chimique, de l'énergie chimique est transformée en énergie lumineuse. "Energie chimique" désigne l'énergie potentielle contenue dans les liaisons interatomiques constitutives des molécules.

Cet article se propose d'exposer brièvement les points fondamentaux du phénomène d'excitation chimique et de présenter quelques résultats récemment acquis. Le processus d'émission se rattache aux phénomènes bien connus de fluorescence ou de phosphorescence ; il ne nécessite pas de commentaire particulier.

La chimiluminescence a été décrite depuis de nombreuses années. Ainsi en 1928 ALBRETCH (1) étudiant l'oxydation du luminol observa une intense émission de lumière bleue.



Par la suite, plusieurs hydrazides, cycliques ou non, se révélèrent chimiluminescents.

D'autres systèmes depuis ont été découverts ; en particulier les réactions de transfert d'électrons entre ions radicaux (2).

Mais certains organismes vivants (poissons et mollusques des profondeurs, insectes, bactéries) émettent eux aussi spontanément des radiations. Vers luisants et lucioles offrent les exemples les plus répandus. Découvert de longue date, ce phénomène de bioluminescence (3) n'est étudié sérieusement que depuis quelques années. Dans ce processus les substances actives commencent à être repérées et les mécanismes réactionnels à être proposés. Les biologistes de leur côté cherchent à élucider le rôle de l'émission lumineuse (attraction des proies, défense, communication ?).

Dans le cas de la luciole par exemple il a été démontré que l'oxydation enzymatique de la luciférine² est au centre du phénomène (4).

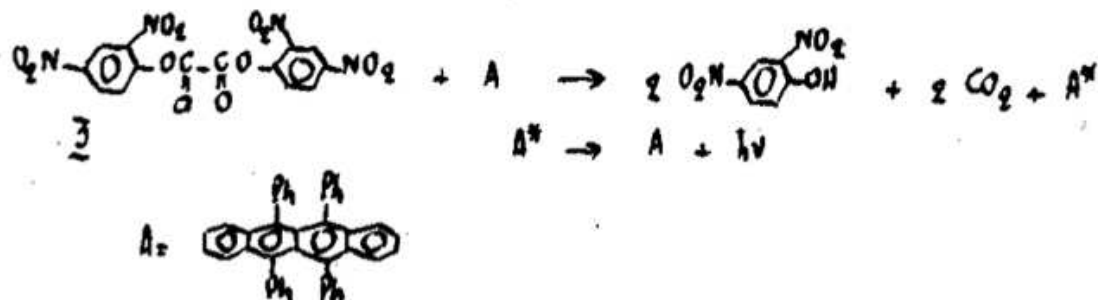


L'efficacité de la réaction atteint une valeur exceptionnellement élevée $\phi = 1 (+)$; chaque molécule oxydée émet un photon.

Le plus souvent cependant, les rendements quantiques d'émission sont faibles et les radiations émises n'appartiennent pas au spectre visible. L'adjonction d'un accepteur (4) approprié ayant un rendement quantique de fluorescence élevée et une émission dans le visible, pallie à cet inconvénient. Les équations suivantes résument la réaction non enzymatique la plus efficace connue actuellement ; la décomposition de l'ester oxalique 3 en présence de rubrène donne 0,23 photon par molécule.

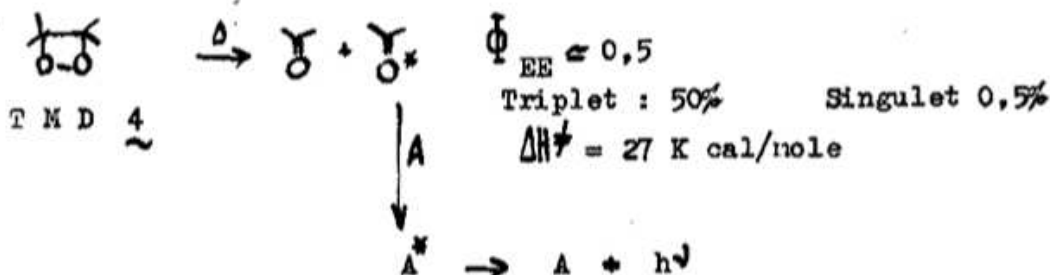
ϕ désigne le rendement quantique de la réaction ou le nombre de photons émis par molécules oxydées.

A : Par accepteur (d'énergie) on désigne une substance capable de recevoir l'excès d'énergie d'un donneur. $D + A \rightarrow A + D$



Bien que l'efficacité globale de la réaction soit importante en chimiluminescence, le point fondamental reste l'efficacité ϕ_{EE} avec laquelle les états excités sont produits. Les dioxétanes, récemment synthétisés (5), fournissent de ce point de vue, les exemples les plus remarquables : selon la nature des substituants ϕ_{EE} varie de 0,2 à 1.

Le tétraméthyl-dioxétane (TMD) 4, le plus étudié (6) de la famille, fournit, par thermolyse, en solution, de l'acétone dans un état électronique excité : $\phi_{EE} \approx 0,5$. A remarquer que cette réaction engendre sélectivement un état triplet (100 triplets pour un singulet) alors que l'on verra ci-dessous que l'énergie disponible est suffisante pour peupler aussi l'état singulet et que le principe de la conservation du spin devrait rendre peu probable cette transition entre un état fondamental singulet et un état excité triplet.

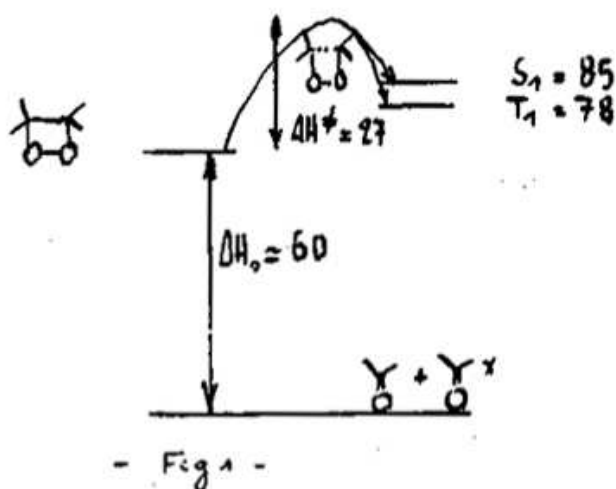


Expérimentalement, l'état excité est mis en évidence par transfert d'énergie sur un accepteur fluorescent.

Si de nombreux points du mécanisme restent encore à prouver (réaction péricyclique, radicalaire ?) on sait, par contre, reconnaître des conditions énergétiques nécessaires (mais pas suffisantes). Elles sont résumées dans la schéma de la figure 1.

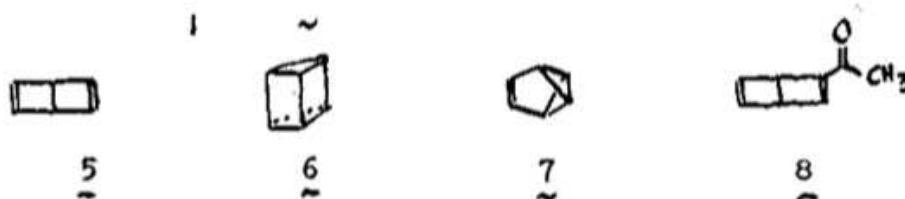
Les énergies sont repérées par rapport à celles des molécules d'acétone dans leur état fondamental : singulets S_1 et triplet T_1 sont respectivement à 85 et 78 kcal/mole. De par sa structure et sa nature, le TMD renferme environ 80 kcal/mole d'énergie en excès.

Comme pour toute réaction chimique le passage des réactifs aux produits se fait via un état de transition que les molécules atteignent si le milieu extérieur peut fournir l'énergie d'activation nécessaire. Ici $\Delta H \approx 30$ kcal/mole.

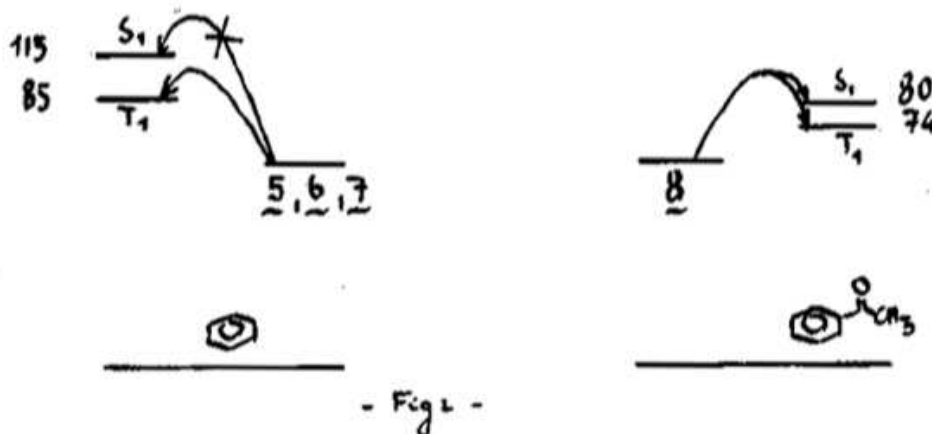


Pour que l'excitation chimique ait lieu, il faut que la somme $\Delta H_0 + \Delta H^\ddagger$ soit supérieure à l'énergie de l'état excité produit. Dans l'exemple choisi, cette somme (90 kcal/mole environ) permet effectivement de peupler S_1 et T_1 de l'acétone.

A l'examen de ce seul critère on pourrait penser à d'autres molécules, récemment préparées, elles aussi riche en énergie, comme le benzène de DEWAR 5, le prismane 6, le benzvalène 7 ou l'acétophénone de DEWAR 8.

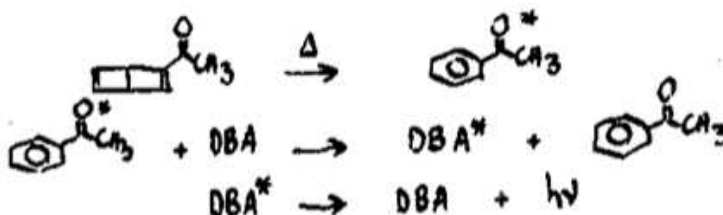


L'énergie potentielle de ces molécules se situe autour de 60 kcal/mole ; à laquelle on peut ajouter l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation, soit une trentaine de kcal/mole. L'énergie totale ainsi disponible est suffisante pour peupler l'état du triplet du benzène ($E_3 = 85$ kcal/mole) mais pas le singlet ($E_1 = 115$ kcal/mole) ou les deux dans le cas de l'acétophénone ($E_1 = 80$ kcal/mole, $E_3 = 74$ kcal/mole).



Pour notre part, nous avons étudié le comportement de l'acétophénone de DEWAR 8 et du benzvalène (7,8).

La thermolyse, dans le benzène ou l'acétonitrile, de l'acétophénone de DEWAR 8 conduit exclusivement à l'acétophénone (analyse par RMN). La chimiluminescence, trop faible pour être détectée directement, est facilement mise en évidence par transfert d'énergie sur le dibromo 9,10 anthracène (DBA), qui, lui, fluoresce intensément.



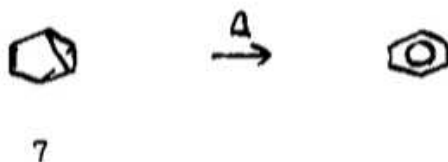
La variation de l'intensité de cette émission en fonction du temps permet de mesurer la vitesse globale de disparition de 8. La cinétique de la réaction est du 1er ordre pour au moins 4 demi-temps de vie. L'énergie d'activation qui en résulte est $24,8 \pm 0,8$ kcal/mole.

Les 2 méthodes employées pour déterminer le rendement quantique en acétophénone excitée ont fourni une valeur faible : $\Phi_{EE} = 0,01$.

La multiplicité de l'état excité produit a été identifiée par des techniques cinétiques, courantes en photochimie. De l'analyse des résultats on en déduit que seul le triplet est formé.

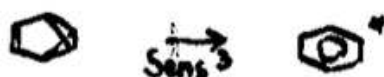
Le point troublant de cette étude réside dans la faiblesse de Φ_{EE} . Entre autres raisons, on peut invoquer deux. La première résulte d'une analyse plus fine de la cinétique qui montre que le processus d'excitation chimique proprement dit réclame une énergie d'activation supplémentaire de 4-6 kcal/mole ; ceci pourrait être suffisant pour rendre le processus moins probable. La seconde découle de l'observation suivante : l'évènement fondamental du processus est la rupture de la liaison C-C ; l'énergie est libérée dans la partie benzénique de la molécule alors qu'en fin de compte l'excitation est surtout localisée sur la partie carbonyle ; on peut penser, que faute d'un mécanisme approprié, l'espèce de transfert interne $CC \rightarrow CO$ se fait mal.

Dans le cas du benzvalène 7, cette éventuelle limitation n'existe pas puisque l'excitation électronique se localise forcément sur le cycle. Et cependant nous n'avons pu mettre en évidence aucune excitation chimique du benzène par thermolyse du benzvalène.

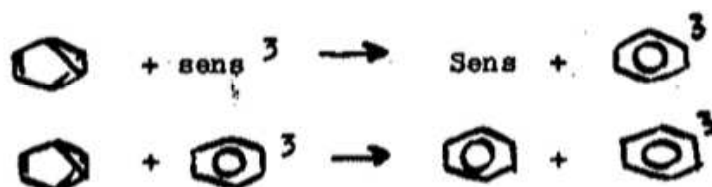


L'étude cinétique de la réaction (10^{-2} - 10^{-7} M dans le méthylcyclohexane ou l'acétonitrile : $k_{80} = 1-2 \cdot 10^{-4}$ sec.⁻¹) a permis de calculer l'énergie d'activation pour la disparition de 7 ($\Delta H^\ddagger = 30$ kcal/mole) et de vérifier que l'énergie totale disponible $\Delta H_0 - \Delta H^\ddagger$ est supérieure à l'énergie de l'état triplet du benzène ($E_3 = 85$ kcal/mole).

Cependant, l'excitation sensibilisée de 7 par des sensibilisateurs tels que $E_3 > 65$ kcal/mole, provoque l'isomérisation de 7 en benzène et le rendement quantique de disparition de 7 tend vers 4. Cette valeur caractérise sans doute une réaction en chaîne qui ne s'explique que si 7 peut donner un benzène dans un état excité :



Nous avons donc proposé le mécanisme suivant, seul point positif, pour l'instant, en ce qui concerne l'excitation chimique du benzène à partir du benzvalène :



De ceci il résulte que même si les conditions énergétiques apparaissent favorables, il faut aussi que le système dispose d'un mécanisme lui permettant de transformer de l'énergie chimique en énergie électronique, ou en d'autres termes, ait des raisons de donner préférentiellement une réaction non-adiabatique *. Actuellement des chimistes théoriciens mènent des calculs pour déterminer les surfaces d'énergie des systèmes étudiés et voir si elles présentent des points de contact permettant le passage de l'une à l'autre. leur recherche se porte aussi sur les facteurs favorisant ces contacts.

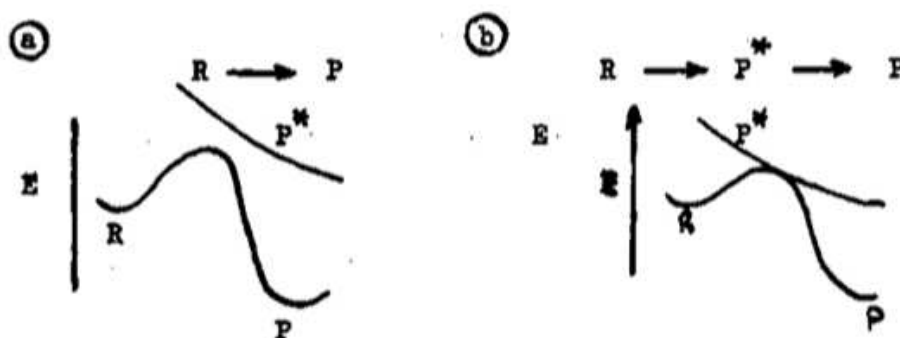
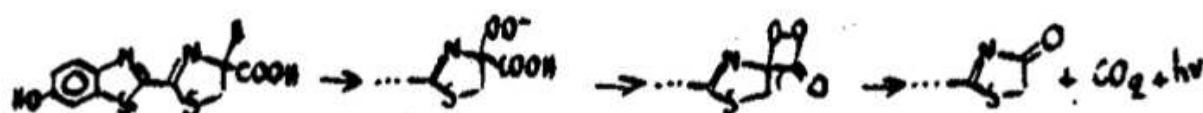


Fig. 3 : coupe des surfaces d'énergie fondamentale et excitée.
 a) : pas d'interaction, réaction adiabatique, pas d'excitation chimique.
 b) : point de contact entre surfaces, excitation chimique possible.

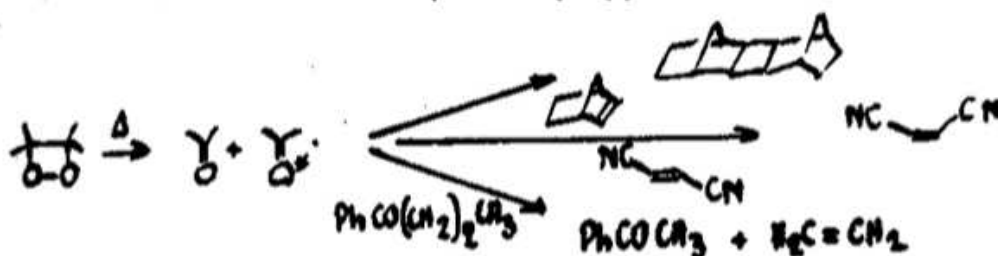
Les composés décrits ci-dessus, entre autres, ont permis de mieux appréhender le phénomène d'excitation chimique et de chimiluminescence ; ils ont servi de modèles à l'étude de molécules plus complexes. Ainsi, il semble acquis maintenant que les dioxétanes et peroxy lactones constituent des intermédiaires fondamentaux dans bon nombre de systèmes bioluminescents.

Dans le cas de la luciférine, par exemple, le mécanisme suivant est à peu près accepté. :



L'action de l'oxygène conduit à une peroxy lactone instable qui se décarboxyle laissant la molécule dans un état excité. Celle-ci se désactive par émission lumineuse.

La possibilité d'exciter chimiquement des molécules autorise de nombreuses applications à l'étude des phénomènes de diffusion moléculaire en solution, d'effets de cage, à la mesure de temps de vie d'états excités. On a même pu comparer les dioxétanes à des états excités masqués, cinétiquement stables. En solution avec un substrat, ils libèrent dans des conditions convenables une molécule excitée qui transfère son énergie au substrat, déclenchant alors une réaction photochimique (9).



Ainsi, le TMD peut sensibiliser la dimérisation du norbonène, l'isomérisation cis-trans du dicyanoéthylène, la fragmentation de la butyrophénone. Toutes réactions bien connues des photochimistes, mais ici réalisées sans lumière : De la photochimie sans photon !

* Une réaction adiabatique se déroule sur une même surface d'énergie électronique, fondamentale ou excitée. Une réaction est non adiabatique si les réactifs se situent sur une surface d'énergie fondamentale et les produits, sur une surface d'énergie excitée (ou inversement). Une telle réaction suppose un changement de surface; processus a priori peu probable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.O. ALBRECHT, Z. Physik. Chem. 138, 321, (1928).
- (2) Allen J. BARD, Actualité Chimique 5, 1974.
- (3) J.W. HASTING, A.M. MICHELSON, La Recherche vol 5, n 51, 1032 (1974).

- (4) Emil WHITE *Coll. J. Am Chem. Soc.* 97 : 1, 198, (1975).
- (5) K.R. KOPECKY, C. MUMFORD, *Canad J. Chem.* 47, 709, (1969).
N. MAZUR, C.S. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3225, (1970).
P.D. BARTLETT, A.P. SCHAAP, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 3223, (1970).
W. ADAM, J.C. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2894, (1972).
H.E. NEAL, W.H. RICHARDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 6553, (1970).
- (6) N.J. TURRO et al *Acc. Chem. Res.* 7 97, (1974).
- (7) N.J. TURRO, G. SCHUSTER, J. POULIQUEN, R. PETIT,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 6797, (1974).
- (8) C. RENNER, T.J. KOTZ, J. POULIQUEN, N.J. TURRO, W.H. WADDELL,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 2568, (1975).
- (9) E. WHITE et al, *Angers Chemie. Int. Ed.* 4, 229, (1974).