



HAL
open science

Approche moléculaire des processus photochimiques de libération de superbase de deux carboxy-xanthones

Antoine Siedel

► **To cite this version:**

Antoine Siedel. Approche moléculaire des processus photochimiques de libération de superbase de deux carboxy-xanthones. Chimie théorique et/ou physique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH4568 . tel-03828040

HAL Id: tel-03828040

<https://theses.hal.science/tel-03828040v1>

Submitted on 25 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR EN CHIMIE DES MATÉRIAUX

Présentée par :

Antoine SIEDEL

APPROCHE MOLECULAIRE DES PROCESSUS PHOTOCHEMIQUES DE LIBERATION DE SUPERBASE DE DEUX CARBOXY-XANTHONES

Soutenue le 8 juin 2022 devant la Commission d'Examen :

Prof. Mohamed SARAHA, Université Blaise Pascal

Dr. Manuel DOSSOT, Université de Lorraine

Prof. Christian LEY, Université de Haute Alsace

Prof. Céline CROUTXE-BARGHORN, Université de Haute Alsace

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Codirecteur de thèse

"Contentez-vous de ce que vous avez et faites-en le meilleur usage possible"

R. Baden-Powell

Remerciements

Avec ces quelques lignes je tiens à remercier un certain nombre de personnes sans lesquelles ce manuscrit de thèse n'aurait jamais pu voir le jour.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, les professeurs Céline CROUTXE-BARGHORN et Christian LEY, qui m'ont encadré durant ces longues années de recherches. Je remercie Christian pour les nombreux temps passés ensemble à débattre sur mes différents problèmes scientifiques. Je remercie Céline pour sa rigueur et ses conseils dès qu'ils ont été nécessaires.

Je remercie également le professeur Xavier ALLONAS, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillis au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire, ainsi que pour m'avoir encadré et conseillé durant mes premières années de thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury, le professeur Mohamed SARAKHA, de l'université de Clermont-Ferrand, et le maître de conférence Manuel DOSSOT de l'université de Lorraine, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux, et je remercie également leur patience vis-à-vis du temps dont j'ai eu besoin afin de les finaliser.

Je remercie Vincent BECK, Maître de conférences à l'université d'Orléans, ainsi que les Maîtres de conférences Benjamin MOURLLION et Abdezarick BIROUCHE de l'université de Haute-Alsace pour leur aide vis-à-vis de différents problèmes mathématiques.

Je remercie du fond du cœur tous les collègues de recherche du LPIM pour leur gentillesse et leur soutien malgré mon caractère que je sais pouvant être un peu bougon. Je les remercie pour nos nombreux moments d'échanges, que ce soit sur les sciences exactes ou les sciences moins exactes. Mention spéciale à Aymeric pour ses nombreux calembours. Mention à Justin, avec qui nous avons fait de nombreuses séances de sport me permettant de sortir la tête de l'eau. Mention à Boris et Benoit, sans qui la vie au laboratoire aurait été nettement moins amusante. Et merci à tous ceux que je n'aurais pas cités.

Merci à mes nombreux amis scouts, qui m'ont permis de me ressourcer lorsque le besoin s'en faisait le plus ressentir ! Merci à Céline et Corentin pour nos nombreux skypes durant le confinement, et qui ont suivi toutes mes phases sentimentales rencontrées durant cette thèse.

Je tiens également à remercier ma famille qui, durant ces longues années, a toujours été présente pour moi. Mon père, ma mère, ma sœur et mes deux frères. Et pour finir je remercie particulièrement Irène, dont le soutien et le support envers et contre tout m'a permis de toujours aller de l'avant !

Table des matières générale

Remerciements	5
Introduction Générale	13
Références bibliographiques.....	19
Chapitre I : Etat de l'art sur les photobases – détails mécanistiques	21
I. Introduction	25
II. Caractéristiques associées aux photobases	25
III. Les photobases de Brønsted-Lowry	26
IV. Les photocomposés en cage	27
a. Les photogénérateurs d'ions.....	27
b. Les photogénérateurs d'amines.....	29
c. Les photogénérateurs d'autres nucléophiles.....	38
V. Historique de la photobase d'Arimitsu	40
a. Kétoprofène	40
b. Xanthone	45
c. Thioxanthone	46
d. Acide phenylglyoxilique.....	47
VI. Conclusion	48
VII. Références bibliographiques.....	51
Chapitre II : Etude des propriétés photophysiques et photochimiques de sels de xanthone acide acétique, propionique – triazabicyclodécène, et leurs dérivés	59
I. Introduction	63
II. Absorbance stationnaire en UV-Visible.....	63
a. Spectres d'absorbance et coefficients d'absorption molaire des PBG et leurs dérivés... 63	
b. Observation de la photolyse des PBG	69
III. Fluorescence	71
a. Emission de fluorescence	71
b. Rendement quantique de fluorescence.....	72
IV. Etude de l'état excité triplet.....	74
a. Absorbance et durée de vie	74
b. Rendement quantique en état triplet	77
c. Coefficient d'absorption molaire des états excités triplets	86
V. Décarboxylation des PBG	88
VI. Conclusion	92

VII.	Références bibliographiques	95
Chapitre III : Etude des rendements quantiques de libération de base par spectroscopie stationnaire		
97		
I.	Introduction.....	101
II.	Méthode de calcul et choix d'indicateur coloré (IC)	101
a.	Calcul de rendement quantique.....	101
b.	Choix d'indicateur coloré	104
c.	Calcul de coefficients d'absorption molaire.....	107
d.	Vérification empirique de la méthode de calcul	107
III.	Modélisation de la photolyse de la photobase	110
a.	Description de la modélisation.....	110
b.	Influence du rendement quantique	113
c.	Influence de l'énergie de pompe laser.....	115
d.	Influence de la concentration initiale en photobase	116
e.	Comparaison avec une mesure expérimentale.....	118
IV.	Mesure de rendement quantique dans l'acétonitrile	120
a.	Estimation de la valeur de concentration en PBG initiale en solution.....	120
b.	Mesures expérimentales	122
V.	Effet de solvant.....	125
VI.	Comparaison de rendement quantique avec la modélisation dans différents solvants	129
VII.	Difficultés expérimentales.....	132
VIII.	Conclusion	134
IX.	Références bibliographiques.....	137
Chapitre IV : Etude des rendements quantiques de libération de base par spectroscopie transitoire.....		
139		
I.	Introduction.....	143
II.	Modèle de réaction	143
a.	Réaction chimique.....	143
b.	Cinétiques chimiques	144
III.	Méthode de calcul de rendement quantique en LFP.....	147
IV.	Comparaison entre mesure stationnaire et transitoire du rendement quantique.....	148
a.	Valeur de ϕ	148
b.	Comparaison ΔA et ΔOD	152
V.	Rendement quantique par cinétique et utilisation d'un actinomètre	155
VI.	Effet des paramètres physico-chimiques des solvants sur le rendement quantique	157

a.	Théorie d'Onsager	157
b.	Paramètre de Dimroth	161
c.	Paramètres de Kamlet et Taft	162
VII.	Conclusion	166
VIII.	Références bibliographiques.....	169
Chapitre V : Etude des états excités de XnAA-TBD et ses dérivés par méthode spectroscopique transitoire femtoseconde		171
I.	Introduction	175
II.	Technique spectroscopique femtoseconde	176
a.	Analyse globale (Decay Associated Differential Spectra : DADS).....	176
b.	Analyse ciblée (Species Associated Diffetential Spectra : SADS)	176
III.	Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans l'acétonitrile	177
a.	XnMe dans MeCN.....	177
b.	XnAAH dans MeCN	186
c.	XnAA-TBD dans MeCN.....	190
IV.	Quantification de la photophysique de XnAA-TBD	194
V.	Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans le méthanol	195
VI.	Conclusion	197
VII.	Références bibliographiques.....	199
Chapitre VI : Etude de vitesses de génération de superbases		201
I.	Introduction	205
II.	Comparaison de cinétiques transitoires	205
III.	Constantes de vitesse de réaction	210
a.	Approche algébrique.....	210
b.	Approche numérique	211
IV.	Conclusion	213
V.	Références bibliographiques.....	215
Conclusion Générale et Perspectives		217
Annexe I : Abréviations.....		223
Annexe II : Structures moléculaires des principaux composés		229
Annexe III : Techniques expérimentales		233

Introduction Générale

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont ». Cette phrase, provenant du philosophe Aristote, explique que la curiosité que l'on peut avoir pour notre environnement peut mener à de grandes découvertes. Par exemple, il aurait suffi à Newton d'observer une pomme tomber pour se poser la question « Pourquoi » et développer la théorie de la gravitation universelle. Pourquoi les choses sont ce qu'elles sont ? Quels en sont les mécanismes ? Ce sont là des questions clefs au début de tout raisonnement scientifique. Et c'est dans cet état d'esprit, avec une grande curiosité et la volonté d'aller au fond des choses, que ce travail de recherche a été mené.

Celui-ci s'est déroulé au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) et plus spécifiquement dans l'équipe Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (P2M). Celle-ci s'intéresse particulièrement à l'interaction que peut avoir la lumière avec la matière, et ce dans le but de développer des matériaux à hautes performances. Dans ce domaine, les Egyptiens avaient déjà une certaine avance car ils utilisaient, il y a 4000 ans, une huile à base d'asphalte à répandre sur les bateaux et à laisser sécher au soleil afin de créer un revêtement servant à les étanchéifier¹. Cependant, il est connu aujourd'hui que c'est surtout grâce aux énergies thermiques, notamment via l'utilisation du pétrole et du charbon, que l'ère industrielle a pu avoir lieu, augmentant ainsi considérablement le niveau de vie d'un grand nombre de personnes². En 1912, Ciamician, le père de la photochimie moderne, fait le constat que l'utilisation des énergies fossiles est majoritaire dans l'industrie³, et que celles-ci, par définition ne sont pas éternelles. Il pose alors la question de savoir s'il ne serait pas avantageux de développer l'utilisation d'énergies de rayonnement (comme le soleil), d'autant plus que celles-ci sont abondantes et renouvelables. Avec le temps, les technologies ont évolué en ce sens et aujourd'hui, la lumière peut être utilisée dans différents domaines comme la production d'électricité, les réactions de chimie organique⁴ ou encore le domaine des matériaux. Le nombre d'applications n'est pas insignifiant : la photopolymérisation peut être employée pour du traitement de surface⁵, des adhésifs⁵, de l'électronique et microélectronique⁶, des cosmétiques⁷, des arts graphiques⁵, de la médecine⁸ ou encore du prototypage⁹. Cette pluralité peut s'expliquer par les nombreux avantages qu'offre l'utilisation de la lumière pour amorcer des réactions de polymérisation comparée à l'amorçage thermique. La photopolymérisation permet :

- un contrôle spatio-temporel, dans la mesure où la réaction ne démarre que grâce à la lumière
- un contrôle énergétique, car les réactions se font à température ambiante et non plus dans un four
- une économie de matières premières, car ces procédés ne nécessitent pas ou très peu de solvant
- une vitesse de réaction élevée
- l'obtention de matériaux finaux possédant d'excellentes propriétés physiques et chimiques

La photopolymérisation peut être classifiée en 3 grandes familles, selon le type de réaction chimique employée : radicalaire, cationique et anionique, chacune étant amorcée par un photoamorceur différent, et chacun présentant ses propres spécificités.

La photopolymérisation radicalaire est encore aujourd’hui largement dominante en termes de travaux de recherches et applications, comme l’illustre la Figure 1. Il existe deux types de photoamorceurs radicalaires : ceux permettant la création de radicaux par une scission homolytique d’une liaison chimique (appelé type I), et ceux utilisant un transfert d’hydrogène (appelé type II). Ce type de réaction présente cependant certains inconvénients comme par exemple une grande sensibilité à l’oxygène de l’air. Ce dernier étant naturellement un désactivateur de radicaux, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte ou d’employer des additifs spécifiques, ce qui selon les cas, peut poser des difficultés techniques d’un point de vue industriel.

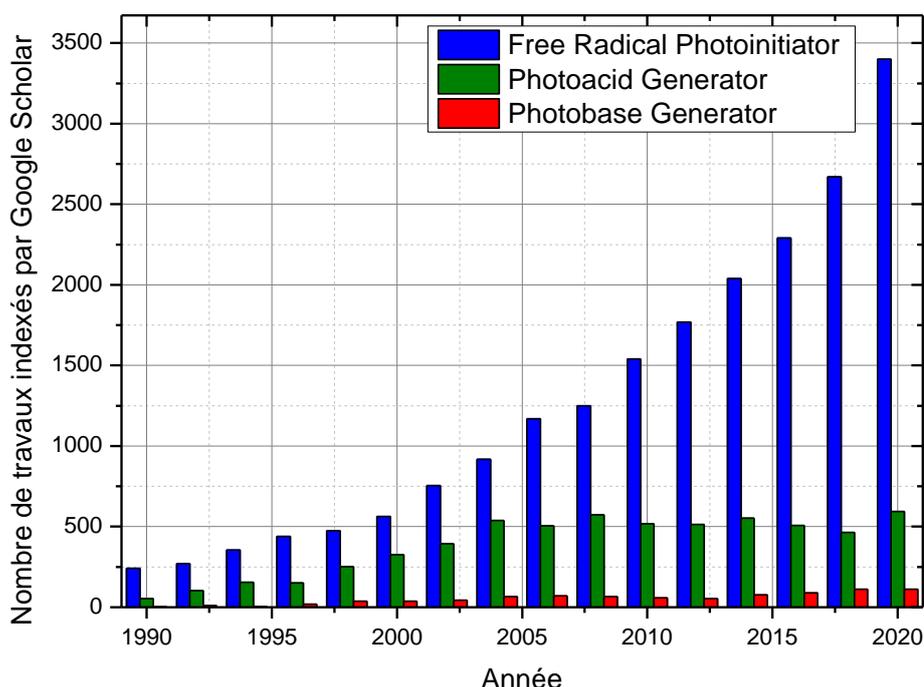


Figure 1 : Evolution du nombre de nouveaux travaux (en incluant brevets et citations) indexés par Google Scholar dans le temps, avec les mots de recherches « Free Radical Photoinitiator », « Photoacid Generator » et « Photobase Generator »

La photopolymérisation cationique utilise des photogénérateurs d’acide (PAG pour PhotoAcid Generator) pour amorcer sa réaction. Sous l’effet de la lumière, ces amorceurs vont générer des acides forts, qui présentent l’avantage d’être insensible à l’oxygène de l’air. De plus, contrairement à une chaîne de réactions radicalaires, puisqu’un acide ne réagit pas avec un acide, les phénomènes de terminaison sont très limités. Les PAG étant souvent de sels d’iodonium ou de sulfonium¹⁰, les principaux inconvénients de ce type de réaction résident dans la faible solubilité des photoamorceurs dans les solvants organiques et résines, et leur sensibilité à l’humidité, l’eau réduisant leur efficacité.

Enfin, la photopolymérisation anionique, utilisant des photogénérateurs de base, abrégés en photobases (PBG pour photobase generator), ne présente aucun des inconvénients précédemment cités. Le principal problème de cette famille de photoamorceurs réside dans la

quasi-absence de composés commerciaux, leurs voies de synthèse étant souvent longues et coûteuses¹¹. Néanmoins, l'utilité des PBG n'est plus à démontrer : ils peuvent permettre des réactions de polymérisation par ouverture de cycle¹², des réactions thiols-époxy¹³, thiol-michael¹⁴, ou encore servir à la réticulation de résine époxy¹⁵. Mais malgré cette pluralité d'applications, il n'y a eu que très peu d'études concernant la photochimie fondamentale de ces molécules. Or il est nécessaire de connaître au mieux une molécule afin d'en tirer le meilleur parti, et de pouvoir l'utiliser dans les meilleures conditions possibles. C'est dans ce contexte que se situe cette thèse. On en revient alors au *leitmotiv* énoncé plus haut : Comment et pourquoi est-ce que cela fonctionne ? Quels en sont les mécanismes sous-jacents ? Ce travail de recherche s'est focalisé sur une molécule en particulier, une exception parmi les PBG car disponible commercialement et facile à synthétiser : un sel de xanthone acide acétique-triazabicyclodécène. Cette thèse aura pour but de comprendre comment fonctionne cette photobase au niveau moléculaire et d'établir un diagramme réactionnel explicitant ce qu'il se passe dès lors que cette molécule absorbe un photon. Pour ce faire, ce manuscrit a été articulé en 6 grands axes.

Le 1^{er} chapitre constituera un bref aperçu de la diversité des photobases. Les différentes familles de ces dernières seront abordées, avec un accent sur les mécanismes mis en jeu lors de leur photolyse.

Le 2^{ème} chapitre portera sur une étude des propriétés photophysiques et photochimiques de la PBG d'étude afin de cartographier et quantifier ces phénomènes (tel que la fluorescence, ou les états excités triplets)

Le 3^{ème} chapitre décrira une méthode originale de calcul de rendement quantique en base généré via l'utilisation d'une technique spectroscopique stationnaire. Les rendements de la PBG seront évalués dans différents milieux.

Le 4^{ème} chapitre aura pour but de mettre en perspective les résultats du précédent chapitre avec l'utilisation d'une technique spectroscopique transitoire nanoseconde. De plus, l'efficacité de la réaction de libération de la base sera mise en corrélation avec les propriétés photophysiques des solvants dans lesquels la PBG peut se trouver.

Le 5^{ème} chapitre portera sur la finalisation de cette route photochimique, avec la quantification de certaines constantes de vitesse via l'utilisation d'une technique spectroscopique transitoire femtoseconde.

Et enfin le 6^{ème} chapitre tentera de déterminer la vitesse de production de la base libérée lors de la photolyse de la photobase.

Références bibliographiques

1. Decker, C., UV-curing chemistry: past, present, and future. *Journal of coatings technology* **1987**, *59* (751), 97-106.
2. Donella, H. M., *The Limits to growth; a report for the Club of Rome's project on the predicament of mankind*. New York : Universe Books, [1972]: 1972.
3. Ciamician, G., The Photochemistry of the Future. *Science* **1912**, *36* (926), 385-394.
4. Cheng, W.-M.; Shang, R., Transition Metal-Catalyzed Organic Reactions under Visible Light: Recent Developments and Future Perspectives. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (16), 9170-9196.
5. Schwalm, R., *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. Elsevier: 2006.
6. Schnabel, W., Photopolymerization. In *Polymers and Light*, 2007; pp 273-304.
7. Zareanshahraki, F.; Mannari, V., "Green" UV-LED gel nail polishes from bio-based materials. *International Journal of Cosmetic Science* **2018**, *40* (6), 555-564.
8. Stansbury, J. W., Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of esthetic dentistry* **2000**, *12* (6), 300-8.
9. Zhou, J.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Tan, J.; Chen, S.; Liu, Q.; Ma, M.; Xin, T., Evaluation of thiol-ene photo-curable resins using in rapid prototyping. *Rapid Prototyping Journal* **2016**, *22* (3), 465-473.
10. Crivello, J. V., Design and Synthesis of Photoacid Generating Systems. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2008**, *21* (4), 493-497.
11. Arimitsu, K.; Kushima, A.; Endo, R., Novel Photobase Generators and Their Application to Photopolymers. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2009**, *22* (5), 663-666.
12. Placet, E.; Pinaud, J.; Gimello, O.; Lacroix-Desmazes, P., UV-Initiated Ring Opening Polymerization of L-Lactide Using a Photobase Generator. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (6), 688-692.
13. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C.; Defoin, A.; Ak, A., Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (22), 6577-6583.
14. Zhang, X.; Wang, X.; Chatani, S.; Bowman, C. N., Phosphonium Tetrphenylborate: A Photocatalyst for Visible-Light-Induced, Nucleophile-Initiated Thiol-Michael Addition Photopolymerization. *ACS Macro Letters* **2020**, 84-89.
15. Kutal, C.; Willson, C. G., Photoinitiated Cross-Linking and Image Formation in Thin Polymer Films Containing a Transition Metal Compound. *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134* (9), 2280-2285.

Chapitre I : Etat de l'art sur les photobases – détails mécanistiques

Table des matières

I.	Introduction	25
II.	Caractéristiques associées aux photobases	25
III.	Les photobases de Brønsted-Lowry	26
IV.	Les photocomposés en cage	27
a.	Les photogénérateurs d'ions.....	27
i.	Photobases d'Arrhénius	27
ii.	Composés Nifédipines.....	28
iii.	Composés Metallocènes	29
b.	Les photogénérateurs d'amines.....	29
i.	Complexe de métaux de transition / amine.....	29
ii.	O-acyloximes	30
iii.	Carbamates et dérivés	31
iv.	Dérivés benzyle	32
v.	Dérivés α -aminocétones	33
vi.	Sel d'ammonium	34
vii.	Dérivés coumarine et coumarique	36
viii.	Dérivés de diarylethene	37
c.	Les photogénérateurs d'autres nucléophiles.....	38
i.	Photogénérateur de phosphine	38
ii.	Photogénérateur de carbene.....	39
V.	Historique de la photobase d'Arimitsu	40
a.	Kétoprofène	40
b.	Xanthone	45
c.	Thioxanthone	46
d.	Acide phenylglyoxilique.....	47
VI.	Conclusion	48
VII.	Références bibliographiques.....	51

I. Introduction

Dans un premier temps, il sera présenté une description générale des différentes familles de photobases, elle sera classée par type de base générée (anion hydroxyde, phosphine, base azotée). Les bases azotées étant les plus nombreuses, un ordre chronologique de développement de ces dernières sera suivi. Il sera abordé en premier des composés permettant la libération d'amines faibles (primaire et secondaire) qui étaient alors utilisées dans la réticulation de résines époxydes¹. Ensuite seront vues des photobases libérant des molécules de très forte basicité (composés azotés appelés « superbase ») qui ont alors permis la catalyse/l'amorçage de réactions de polymérisation jusqu'alors impossibles de par la faible réactivité des amines générées (par exemple : réaction thiol/époxy, thiol/Michael, polymérisation par ouverture de cycle, etc..). Dans un second temps, cette étude abordera l'historique de l'évolution de la photobase dite d'Arimitsu, notamment car ce travail de thèse se base sur celle-ci ainsi qu'un de ses dérivés. Il sera alors décrit son origine historique ainsi que les mécanismes photochimiques proposés à ce jour concernant sa décarboxylation, et la libération de base. Mais avant tout cela, il semble nécessaire de décrire les caractéristiques et propriétés recherchées d'une photobase, notamment dans le domaine des matériaux.

II. Caractéristiques associées aux photobases

Les caractéristiques associées aux photobases peuvent s'articuler en 4 catégories : la capacité d'absorption, le rendement quantique, la nature de l'espèce active générée et enfin sa stabilité thermique.

La **capacité d'absorption** est une composante importante pour une photobase. En effet, afin de pouvoir amorcer une réaction photochimique, la molécule a besoin d'absorber un photon. Toutes les molécules n'absorbant pas à la même longueur d'onde, il est nécessaire de connaître le spectre d'absorption de la photobase afin de pouvoir utiliser une source d'excitation la plus adéquate. Un coefficient d'absorption molaire élevé est donc recherché chez les photobases car celui-ci permettra d'absorber une quantité plus importante de photons.

Ensuite peut venir son **rendement quantique**, c'est-à-dire son efficacité à donner une base en fonction du nombre de photons absorbés. Celui-ci est noté ϕ et se calcule de la manière suivante :

$$\phi = \frac{\text{nombre de bases libres générées}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (1)$$

Ce nombre est toujours compris en 0 et 1, et plus il est élevé, meilleur est le rendement.

Concernant la **nature de la base libérée**, nous verrons que toutes les structures de photobases ne permettent pas de libérer la même base. Certains photogénérateurs vont libérer une amine primaire, d'autres une amine tertiaire, et d'autre encore des ions OH⁻. La capacité à induire une

réaction acido-basique est souvent illustrée par le pK_a de la molécule qui sera libérée. Plus celui-ci sera élevé, plus la base sera puissante et efficace.

Enfin, afin d'éviter des réactions parasites, et pour maîtriser une réaction sur demande photonique, la stabilité thermique d'une photobase est également importante.

III. Les photobases de Brønsted-Lowry

Les photobases de Brønsted-Lowry sont des molécules qui, à l'état excité, possèdent un potentiel basique plus élevé, c'est-à-dire $pK_a < pK_a^*$ (* faisant référence à un état excité).

Les hétérocycles azotés (Schéma 1) font partie des photobases de Brønsted-Lowry, et ont été étudiés depuis le milieu du XX^{ème} siècle². L'objectif des recherches était alors de démontrer que dans un état excité, la structure électronique d'une molécule s'en trouve modifiée, et donc ses propriétés acido-basiques également. Aujourd'hui, ces molécules permettent un contrôle optique sur des réactions de transfert de proton, ce qui a permis de comprendre des phénomènes rapides dépendants du pH comme le repliement des protéines^{3, 4} ou encore les activités enzymatiques^{5, 6}.

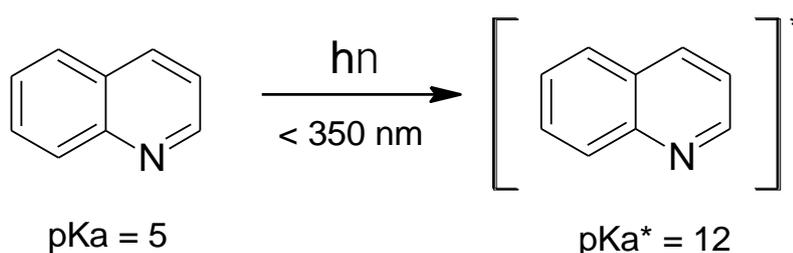


Schéma 1 : Excitation de la quinoléine et ses valeurs de pK_a

La quinoléine et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études, que ce soit pour déterminer leur pK_a^* , ou pour étudier les effets des substituants sur celui-ci^{2, 7-11}, ou encore le nombre de donneurs de protons nécessaire pour qu'une réaction de transfert de proton à l'état excité soit efficace¹². La valeur de pK_a de la quinoléine à l'état fondamental équivaut à 5, et son pK_a^* vaut 12, soit un saut de 7, ce qui augmente grandement sa basicité et permet ainsi à la quinoléine de capturer un proton.

D'autres molécules telles que la curcumine¹³, la styrylpyridine¹⁴, les aminoanthraquinones¹⁵, la xanthone¹⁶ ou encore certaines bases de Schiff^{17, 18} sont utilisées de la même manière, grâce à un $pK_a^* > pK_a$ et permettent des réactions de transfert de proton à l'état excité. Cependant, ce type de photobases présente quelques inconvénients : la réaction acido-basique doit pouvoir avoir lieu durant la durée de vie de l'état excité, ce qui limite son efficacité¹⁹. En effet, dans un milieu donné, les molécules présentes diffusent les unes vers les autres, et ce n'est que lorsqu'il y a rapprochement spatial suffisant qu'une réaction peut avoir lieu. En admettant que la déprotonation ait lieu en l'espace d'une dizaine de picosecondes (10^{-12} seconde)⁹, lorsque la molécule se désexcite et retourne à l'état fondamental, il peut alors se produire une réaction de transfert de proton inverse, ce qui signifie que le changement de pH n'est pas irréversible.

IV. Les photocomposés en cage

Le concept de « cage » pour les composés libérant des amines a été introduit au début de XXIème siècle²⁰⁻²³. Le principe est le suivant : à l'aide de différents groupements protecteurs, la base se trouve confinée, l'espèce est alors dormante jusqu'à ce que l'arrivée d'un photon active un mécanisme de libération permettant donc son activation.

Parmi les photocomposés en cage, il est possible de discerner 2 grandes familles :

- Des photocages permettant la libération d'anions qui eux servent de base. Par exemple les photobases d'Arrhenius²⁴ font partie de cette sous-catégorie, en permettant la libération d'un ion OH⁻.
- Des photocages permettant la libération des espèces nucléophiles. Il peut s'agir d'amine primaire, secondaire ou tertiaire. L'amine alors générée peut avoir un rôle de nucléophile ou de base. D'autres espèces telles que les phosphines ou les carbènes peuvent également être générées.

Cette partie vise à présenter les différentes sous-familles structurales de photobases, ainsi que leur mécanisme réactionnel.

a. Les photogénérateurs d'ions

i. Photobases d'Arrhénius

Park *et al.*²⁴ énoncent le concept de photobase d'Arrhenius comme étant une molécule capable de procéder à une dissociation d'ion hydroxyde à l'état excité, et donc de réaliser un saut de pH ou encore de catalyser des réactions par voie basique. Historiquement, ces photobases sont des dérivés de triphénylméthanol (Schéma 2)²⁵⁻²⁸.

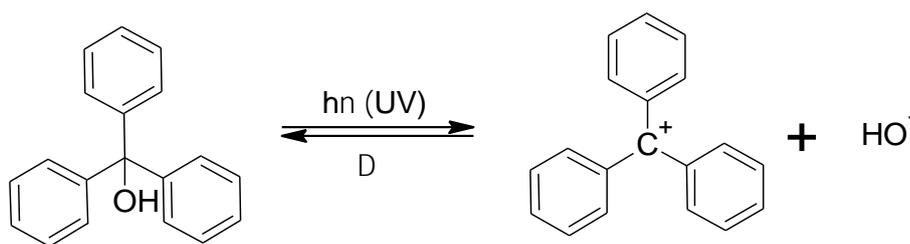


Schéma 2 : Mécanisme de libération d'un ion OH⁻ par le triphénylméthanol

Du point de vue mécanistique, lorsque le triphénylméthanol est irradié, il se produit une scission hétérolytique entre le centre carboné et la fonction alcool. Il en résulte la formation d'un anion hydroxyde et d'un carbocation. Cette réaction est rendue possible par la délocalisation électronique de la charge positive entre les 3 groupements phényle, stabilisant ainsi la charge positive du carbocation.

Les inconvénients de cette réaction sont :

- d'une part le milieu réactionnel : le relargage d'ion OH^- est plus efficace dans un milieu aqueux, grâce au caractère polaire protique de l'eau.
- d'autre part la nature transitoire des espèces créées. En effet, Masahiro Irie montre en 1982 la formation sous irradiation lumineuse de l'ion OH^- par les composés triphénylméthanol, mais également la recombinaison au cours du temps des ions formés lorsque l'irradiation s'arrête²⁸. La réaction de libération d'ion hydroxyde n'est donc pas définitive.

D'autres molécules ont ainsi été utilisées dans le but de libérer un ion OH^- . C'est le cas des dérivés de xanthénol utilisés par Popik *et al.*²⁹ et Glusac *et al.*³⁰. Cette dernière équipe a également développé des photobases d'Arrhenius dérivées d'Acridinol^{31, 32}. Les problématiques de tous ces composés restent les mêmes : la nécessité d'être en présence d'un solvant protique, et l'utilisation d'irradiation UV inférieure à 300 nm.

Une solution à ces problématiques a récemment été proposée. Park *et al.* ont développé une photobase dérivée d'acridine²⁴, qui possède la faculté d'être utilisée dans des solvants aprotiques polaires tels que l'acétonitrile (MeCN), ou encore le diméthylsulfoxyde (DMSO). Et en y ajoutant un groupement nitro ($-\text{NO}_2$), la bande d'absorbance de ce composé est déplacée de 300 à 400nm.

ii. Composés Nifédipines

Historiquement, les composés nifédipines ont été développés pour des applications médicales, toutefois leur première utilisation dans le domaine des matériaux est reportée dans les années 1990³³⁻³⁵ par Leuschner *et al.*. Ils ont alors permis la réticulation de résines hydriolsesquioxanes via la libération d'un ion OH^- . Ces composés présentent certains avantages comme une bonne stabilité thermique (jusqu'à 180°C), une très bonne solubilité dans des résines polymères et une zone d'absorption située entre 300 et 400nm. Leur rendement quantique n'a toutefois pas été déterminé, mais présente des résultats similaires aux photobases dérivées de nitrocarbamate qui seront discutés par la suite. Un post-traitement thermique est souvent nécessaire à la fin du processus de polymérisation.

D'un point de vue mécanistique (Schéma 3), lorsque la nifédipine se trouve dans un état excité, le groupement nitro ($-\text{NO}_2$) procède à un arrachement d'hydrogène sur le carbone central, puis suite à un réarrangement, l'ion OH^- est éjecté.

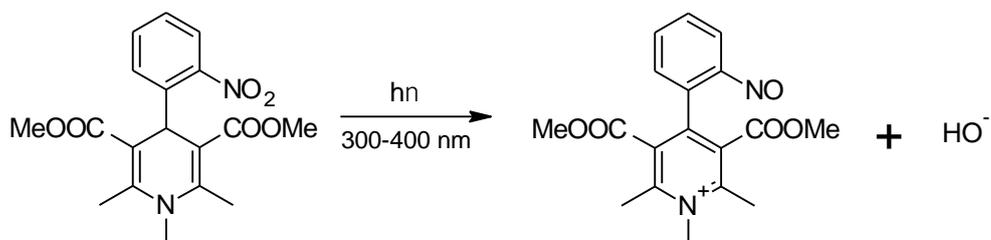


Schéma 3 : libération d'ion OH^- sous UV par nifédipines

iii. Composés Metallocènes

L'utilisation de dérivés metallocènes dans la polymérisation de cyanoacrylates a été reportée par Yamaguchi *et al.* en 1998³⁶⁻³⁹. Ils reportent la formation d'un anion cyclopentadienyle via un transfert d'électron photoinduit. Le carbanion formé est alors capable d'amorcer des réactions de polymérisation (Schéma 4).

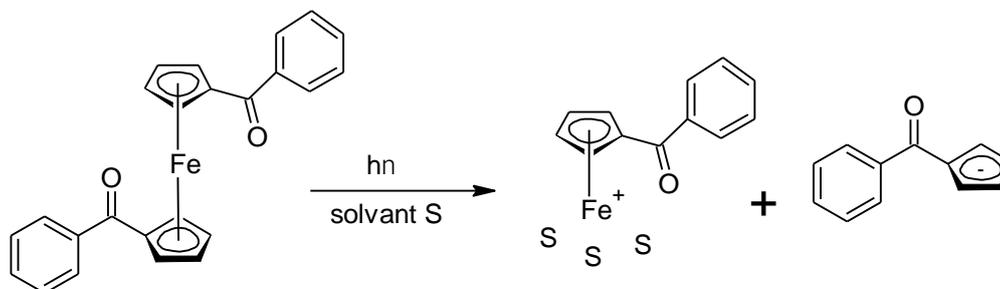


Schéma 4 : Photolyse d'un composé ferrocène

Ces composés sont considérés comme des photobases efficaces de par leur absorption dans le domaine du visible (300-500 nm) et leur stabilité thermique. Ils sont également solubles dans la plupart des solvants non aqueux et possèdent un rendement quantique élevé (0,3 à 0,4 en fonction des substituants positionnés sur le groupement benzyl).

b. Les photogénérateurs d'amines

i. Complexe de métaux de transition / amine

Les premiers générateurs d'amines ont été décrits par Kutal et Wilson en 1987¹. Dans ces travaux, un complexe de cobalt(III)-amine est irradié à 254 nm et permet de générer de l'ammoniaque (NH₃) qui à son tour déclenche la polymérisation anionique d'un copolymère glycidyl méthacrylate par ouverture de cycles.

Quelques études ont par la suite été menées afin de déterminer les rendements quantiques et les possibles effets des contre ions utilisés⁴⁰⁻⁴⁴ (0,009 < ϕ < 0,35 en fonction du contre ion avec une irradiation à 254 nm).

D'un point de vue mécanistique (Schéma 5), une réaction de photo oxydoréduction a lieu. Il s'opère alors un transfert de charge entre le ligand X (le contre ion) et le métal au sein du complexe, ce qui permet la formation d'amine libre, d'un cation métallique et d'un radical X[•].

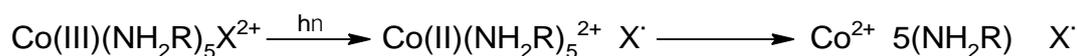


Schéma 5 : Photolyse de complexe Co(III)(NH₂R)₅X²⁺ avec R = H, Me ou Eth et X = Cl, Br ou I

Il est à noter que ces photobases se limitent à la libération d'amines primaires peu réactives. Et ici encore, la libération d'un cation métallique peut poser problème selon les utilisations.

ii. O-acyloximes

Il est également possible de générer des amines primaires via l'utilisation de dérivés O-acyloximes comme l'ont démontré Tsunooka *et al.* en 1987⁴⁵. Ils observent que la photolyse de deux copolymères possédant des chaînes pendantes acyloxy-imino permettait une décomposition en amines primaires. Par la suite, de nombreuses études ont été menées afin de déterminer des rendements quantiques, l'effet du nombre de chaînes acyloxy-imino ou encore l'effet du substituant de l'oxime⁴⁵⁻⁵². Le rendement quantique peut par ailleurs énormément varier selon le substituant de l'acyl-oxime ou encore l'amine libérée ($0.07 < \phi < 0.72$). Afin d'améliorer les propriétés d'absorption de ces photobases, la benzophénone (BP) a été utilisée comme photosensibilisateur, celle-ci absorbant vers 340 nm. Lorsqu'elle est irradiée, la benzophénone se retrouve dans un état excité triplet, elle peut alors transmettre cet état à d'autres molécules par une réaction de transfert d'énergie, activant ainsi le mécanisme de libération d'amines des dérivés O-acyloximes.

Le mécanisme de photolyse peut être décrit comme suit (Schéma 6) : l'irradiation initiale permet la création de 2 radicaux (alkyle et iminyle) et de dioxyde de carbone (CO_2). Ces deux radicaux peuvent réagir de deux manières différentes.

- Le schéma réactionnel 1 correspond à un arrachement d'hydrogène du radical iminyle sur le radical alkyle, et permet la création d'un alcène et d'une imine.
- Le schéma réactionnel 2 correspond à une recombinaison des radicaux, et comme il y a eu décarboxylation (perte de CO_2), cela permet de créer une base de Schiff, qui est hydrolysable. Il y a alors formation d'amines primaires.

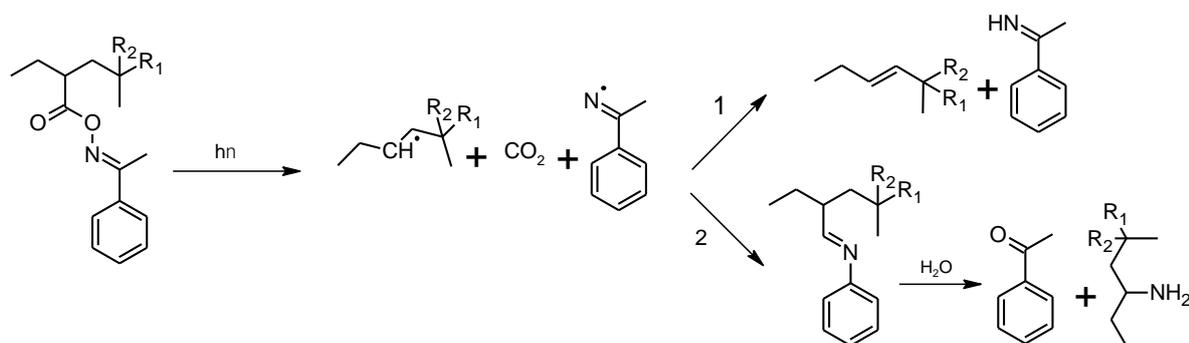


Schéma 6 : Mécanisme de photolyse de dérivés O-acyloximes

Bien que ces composés soient compatibles avec la plupart des solvants organiques, la nécessité d'utiliser de l'eau durant l'étape d'hydrolyse, ainsi que leur faible stabilité thermique (130°C) limitent toutefois le champ d'applications possible de cette photobase.

iii. Carbamates et dérivés

Les groupements carbamates sont utilisés depuis de nombreuses années pour la synthèse organique et il en existe toutes sortes (benzyloxycarbonyl, O-nitrobenzyle, fluorenylméthyle)⁵³. Ils ont la faculté d'être photolabiles, et permettent de cacher le caractère basique d'une amine grâce à la délocalisation électronique du doublet non liant de l'amine. C'est en se basant sur ce postulat que Cameron et Fréchet ont pour la première fois utilisé un dérivé carbamate en tant que photobase⁵⁴⁻⁶¹. Le composé est initialement le Benzyloxycarbonyl (Boc Carbamate) et le mécanisme de génération d'amine se décline comme suit (Schéma 7) :

L'irradiation UV de la molécule permet une scission homolytique de la liaison benzyloxy-carbonyl, suivie d'une décarboxylation. Il se forme alors deux radicaux, et un arrachement d'hydrogène permet de terminer la réaction et libérer l'amine.

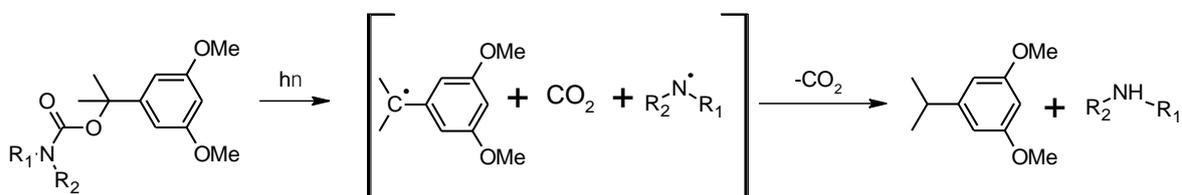


Schéma 7 : Mécanisme de photolyse de dérivés Boc-Carbamate

Le Boc carbamate ne possède un rendement quantique que de 0.1 dans une matrice polymère de type PMMA, irradié à 280 nm. Il faut également souligner qu'initialement, ces dérivés ne permettaient de ne libérer que des amines secondaires ou primaires. A partir de ces travaux, une multitude d'études a été menée sur différents dérivés⁶²⁻⁶⁷. Leurs rendements quantiques sont très variés en fonction des groupements utilisés, pouvant aller de 0.1 (à 280 nm) pour les Boc, jusqu'à 0.6 pour certains nitrocarbamates, et jusqu'à 0.9 pour des carbamoyloximes.

La plupart des dérivés carbamates ne permettent la libération que d'une amine secondaire, avec un pKa de 10-11. Cependant, Bowman *et al.* se sont intéressés au 2-(2-nitrophényl)propyloxycarbonyl (NPPOC)^{68, 69} qui est un groupement protecteur capable de générer une superbase : la triméthylguanidine (TMG), possédant un pKa de 13. Cette photobase a notamment été utilisée dans la polymérisation par ouverture de cycle de lactide⁶⁷ ou encore dans l'activation d'une réaction d'addition thiol-Michael⁶⁸. Son rendement quantique de libération de base vaut 0,15 avec une irradiation comprise entre 320 et 390 nm dans du méthanol.

Le mécanisme de photolyse a été proposé par Steiner *et al.* et est illustré ci-après^{70, 71} (Schéma 8). Toutefois selon les conditions expérimentales, deux voies de photolyses sont possibles⁷². Lors de l'irradiation, le NPPOC passe dans un état triplet. A partir de cet état, deux voies de désexcitations sont possibles.

- La voie A est une réaction de β -élimination conduisant à des dérivés styrènes. Ce chemin réactionnel ne peut avoir lieu qu'en présence d'eau ou d'amine.
- La voie B se traduit par un réarrangement permettant le déplacement de la fonction OH. Un second réarrangement mène à des composés de type nitroso.

Une amine est libérée par les deux chemins réactionnels. Cependant, Bowman et al. ont démontré par suivi spectroscopique UV/Vis que la voie B était préférée dans un premier temps, puis l'amine formée de la sorte permettait de favoriser la voie A⁶⁹.

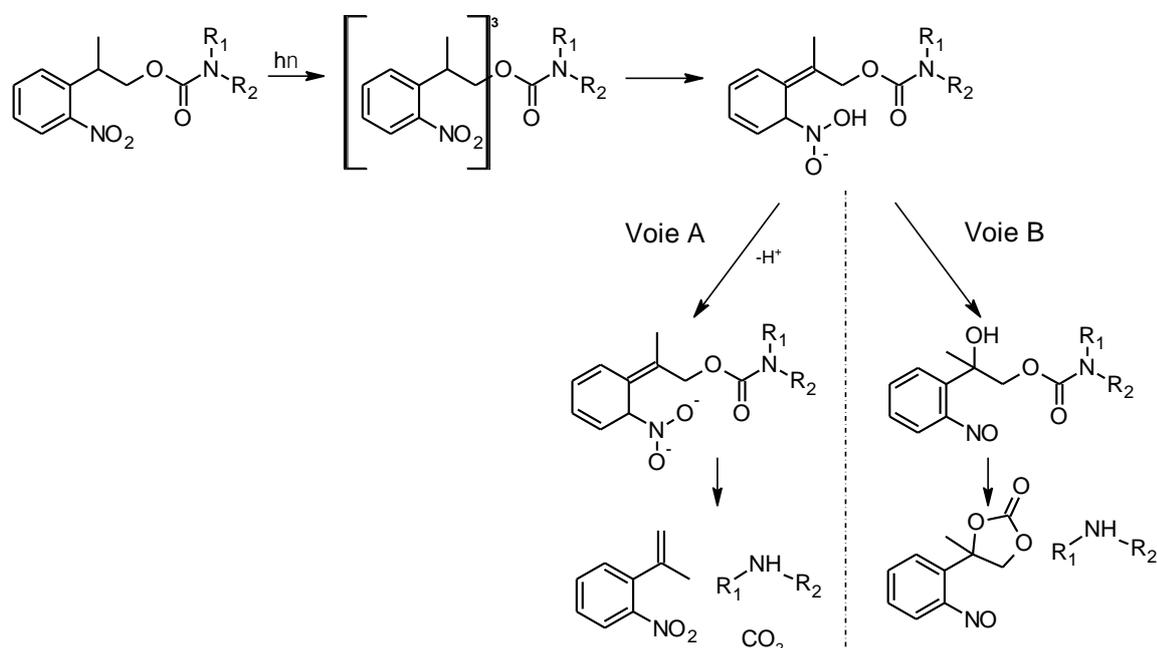


Schéma 8: Mécanisme de photolyse d'un dérivé NPPOC

iv. Dérivés benzyle

Au début des années 2000, Dietliker *et al.* développent une nouvelle photobase capable de libérer une superbases telle que le 1.5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN : Schéma 9)⁷³⁻⁷⁶. Pour y parvenir, la fonction imine de la superbases a subi une réaction d'alkylation avec un groupement benzyle. Ce groupement possède alors une double fonction : il permet de réduire le caractère basique de la base, en la désactivant légèrement, et joue également un rôle de chromophore au sein de la molécule (une chaîne aromatique absorbe des photons de plus faibles énergies, et donc de plus grandes longueurs d'onde, qu'une chaîne aliphatique). Cette photobase absorbe dans le domaine des UVc (225-275nm) mais l'utilisation d'un photosensibilisateur comme la benzophénone permet l'utilisation d'une irradiation avec des longueurs d'onde plus élevées. Le rendement quantique de libération de base n'est pas donné dans la littérature.

D'un point de vue mécanistique, sous irradiation, la molécule passe d'un état fondamental à un état excité. La désactivation de cet état haut en énergie se produit par la rupture homolytique de la liaison C-N précédemment formée. Il y a création d'un radical benzylique d'un côté, et d'un carboradical de l'autre. Il s'ensuit un arrachement d'hydrogène par le radical benzylique, ce qui reformera la superbases libre et activée.

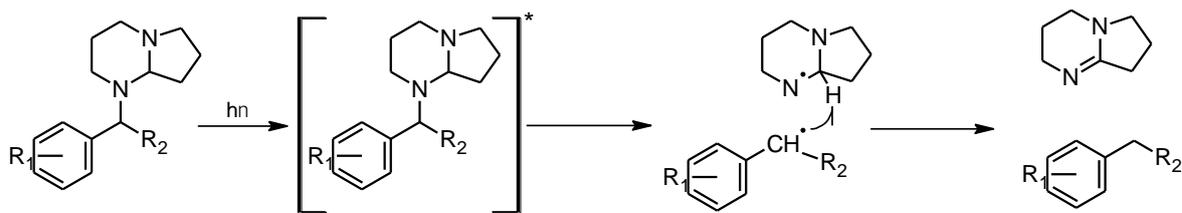


Schéma 9 : Mécanisme de photolyse d'un dérivé benzyle

Dans le cas présent, contrairement au groupe protecteur dérivé de carbamate, la fonction amine reste présente dans sa forme latente, avec un pKa moins élevé que dans sa forme superbases (8,96 dans forme benzyle-DBN contre 13,41 pour le DBN seul). Cependant, la protection reste efficace car la basicité de la forme latente ne suffit pas à catalyser une réaction de polymérisation, comme par exemple une réaction d'addition Thiol Michael. Ce type de photobase a été utilisé par exemple pour les vernis de finition automobile (mélange de polyisocyanate et polyalcool).

v. Dérivés α -aminocétones

Les dérivés α -aminocétones ne sont pas connus pour être des photogénérateurs de base. En effet, ce sont initialement des photoamorceurs de réactions radicalaires disponibles commercialement (Irgacure 907, Irgacure 369).

Lorsque ces composés sont irradiés, une scission homolytique de liaison en α du groupe carbonyle permet de générer deux radicaux, qui à leur tour amorcent des réactions de polymérisation radicalaire en présence de liaison C=C. Cependant, il a été mis en évidence qu'en l'absence d'un réactif approprié (des doubles liaisons C=C par exemple), ces radicaux se décomposent afin de générer une amine tertiaire^{76,77} (Schéma 10).

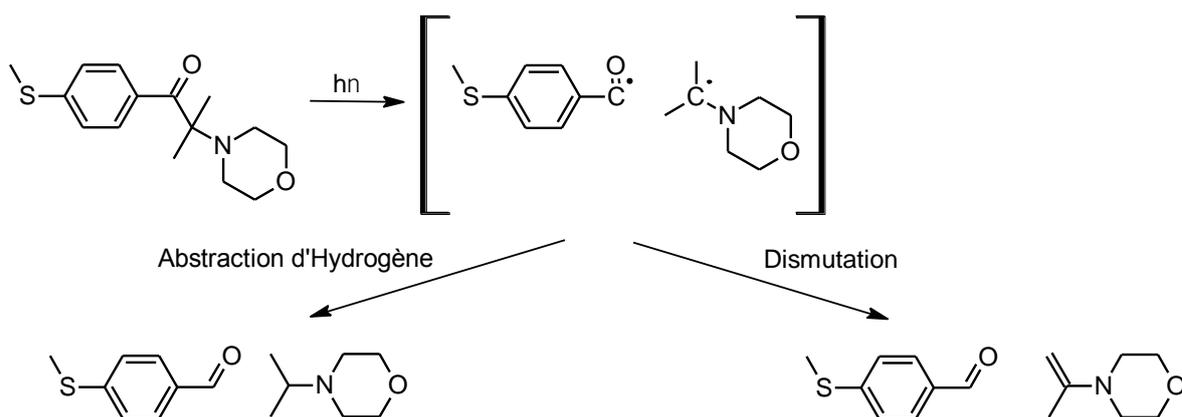


Schéma 10 : Mécanisme de photolyse d' α -aminocétones.

Après irradiation, une réaction d'arrachement d'hydrogène peut avoir lieu avec un composé présent en formulation, ou alors il peut y avoir dismutation entre les deux radicaux. Cependant les amines formées ne sont pas des superbases et possèdent une faible réactivité. Il est possible néanmoins de constater l'utilisation de ces composés par Chemtob *et al.* en 2014 dans la synthèse

de matériaux hybrides organiques/inorganiques sans étape de post-réticulation et sans solvant⁷⁸. Ces travaux montrent qu'une hydrolyse totale des composés siloxanes est possible en 1 min, et ce en dépit de la faible basicité de l'amine générée. L'apport d'eau dans cette réaction est uniquement réalisé via l'humidité présente dans l'atmosphère.

vi. Sel d'ammonium

Neckers *et al.* sont les premiers à la fin en 1998 à avoir fait mention de l'utilisation de sels d'ammonium quaternaires dans le cas d'une polymérisation impliquant un système époxy^{79, 80}. Il s'agit alors de sels d'amines (primaire, secondaire ou tertiaire) à contre-ion borate ou thicyanate⁸¹ possédant une bonne stabilité thermique (230°C).

Aujourd'hui il est possible de classer les sels d'ammonium en 2 catégories :

- Une première catégorie correspond aux travaux de Neckers *et al.*. Ces sels sont composés d'un chromophore, une amine liée de manière covalente à celui-ci, et un contre-ion permettant la stabilisation du composé.
- Une seconde catégorie peut être décrite comme étant la complexation directe entre une base aminée (souvent une superbases) et un contre-ion. C'est le cas par exemple dans les travaux de Sun *et al.*⁸².

Le mécanisme de relargage de base concernant la première catégorie de sel d'ammonium peut s'expliquer de la manière suivante (ici exemple avec un contre ion borate, Schéma 11) : le contre-ion étant facilement oxydable, il se produit une réaction de transfert d'électron à l'état excité entre le chromophore et le borate. Il en résulte deux radicaux produits lors d'une scission homolytique de la liaison C-N entre l'amine et le chromophore. Puis après un second transfert d'électron, l'amine est alors libérée. Neckers *et al.* ont également mis en évidence l'importance du contre-ion ainsi que du chromophore sur le rendement quantique, pouvant passer de 0,06 à 0,98, celui-ci étant dépendant de la facilité des réactions de transfert d'électron dans la molécule.

Concernant la seconde catégorie de sels d'ammonium, Sun *et al.* ont développé un complexe entre la forme protonée de la superbases TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) et un ion tétraphénylborate⁸². Dans ce cas, l'ion borate sert de chromophore. Lorsqu'il est irradié, il subit un réarrangement moléculaire (Schéma 12) qui va lui permettre de venir arracher un proton au TBD, libérant alors la base libre dans le milieu. Cette photobase possède un rendement quantique estimé à 0,18 par RMN, cependant l'irradiation doit s'effectuer dans les UV lointains (254 nm) et son absorbance dans ce domaine de longueur d'onde est assez faible. Cet inconvénient a toutefois été pallié par l'utilisation d'un photosensibilisateur tel que l'ITX (isopropylthioxanthone) qui lui absorbe aux alentours de 400 nm. Une fois à l'état excité, celui-ci excite à son tour la photobase par réaction de transfert d'énergie⁸³.

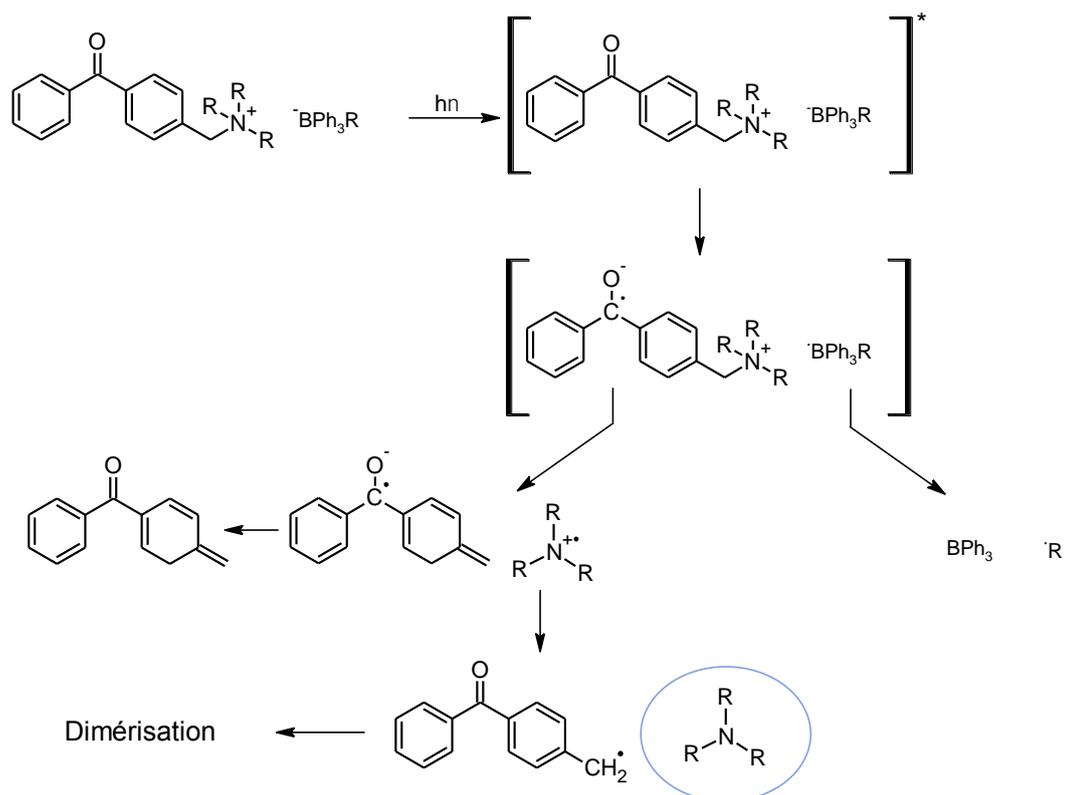


Schéma 11 : Mécanisme de photolyse d'un sel d'ammonium selon Neckers *et al.*

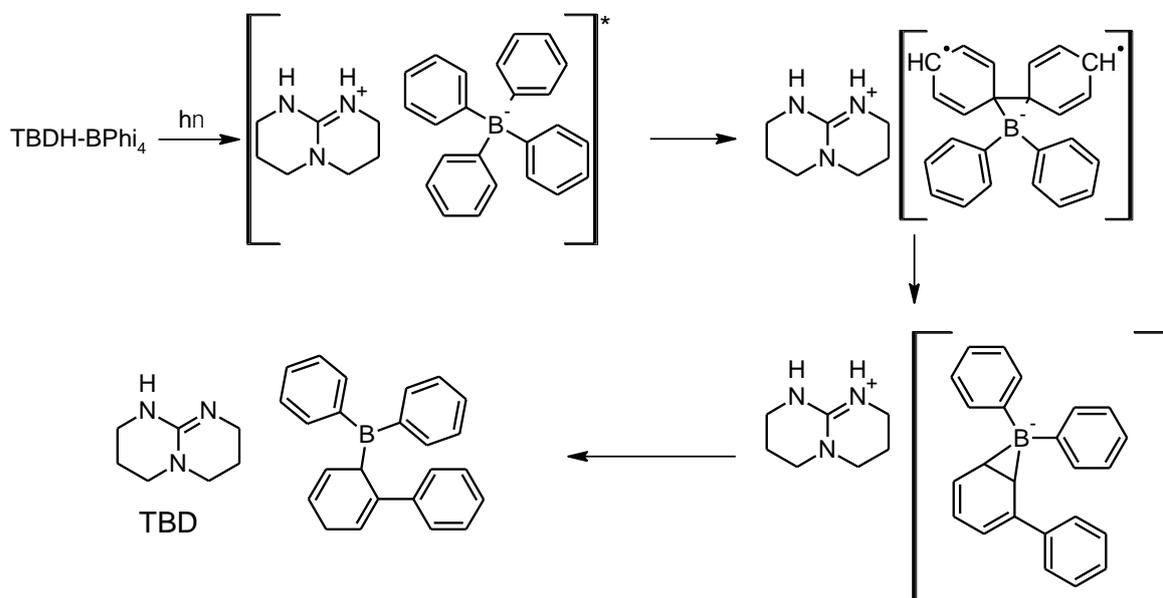


Schéma 12: Mécanisme de photolyse d'un sel d'ammonium par Sun *et al.*

On peut noter qu'encore aujourd'hui des études sont menées afin de bien comprendre le mécanisme ayant lieu durant la libération d'une superbase notamment pour le cas des photobases à contre-ion tétraphénylborate en présence d'un chromophore, lié ou non de manière covalente à l'anion ou au cation. C'est le cas notamment des travaux de Yamashita *et al.*⁸⁴ qui à l'aide de différentes amidines et différents sels ont réalisé de nombreux calculs de

constante de désactivation qui ont permis de démontrer que le transfert d'électron de l'ion borate est très dépendant de la position spatiale du chromophore, celui-ci devant être proche de l'anion afin de capter l'électron et ainsi entraîner la décomposition de la photobase. Leur étude ne se limite toutefois qu'à la décomposition de l'anion borate. Ils annoncent que d'autres études seront menées dans le futur afin de mieux comprendre le mécanisme de décomposition du cation amidinium.

vii. Dérivés coumarine et coumarique

De récents travaux d'Arimitsu *et al.* ont décrit l'utilisation de dérivés trans-o-coumariques comme photobases, permettant la génération d'une amine secondaire^{85, 86}. Contrairement aux autres photobases développées par son équipe, et qui seront détaillées par la suite, les dérivés coumariques ne génèrent pas de CO₂ durant la photolyse, ce qui permet d'éviter la formation de bulles dans les matériaux synthétisés. La photobase est stable thermiquement (240-280°C), soluble dans les solvants organiques et possède une zone d'absorbance dans les UV proches (irradiation à 365 nm). Le rendement quantique de cette photobase n'est pas décrit dans la littérature, mais elle a été utilisée avec succès dans la réticulation de polyglycérol méthacrylate (PGMA) via une réaction de polycondensation.

Le mécanisme de libération de l'amine se décrit comme suit (Schéma 13) : lors de l'irradiation, la fonction alcène passe de sa forme E à sa forme Z via une isomérisation cis-trans. Cela permet un rapprochement spatial entre les fonctions phénol et amide, suivit de l'alkoylese de cette dernière, libérant ainsi une amine secondaire.

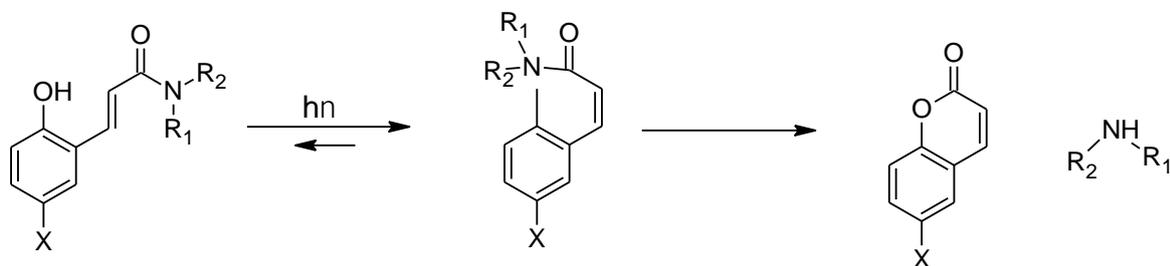


Schéma 13: Mécanisme de photolyse d'un dérivé coumarique

En 2016, Bowman *et al.* ont quant à eux décrit l'utilisation d'un dérivé coumarine afin de générer la superbase TMG (tetramethylguanidine), permettant alors une réaction Thiol-Michael⁸⁷. Le mécanisme proposé de libération de la base est le suivant (Schéma 14) : dans son état excité S1, la molécule peut se désexciter en émettant un photon par fluorescence, mais elle peut également être amenée à subir une scission hétérolytique de liaison, qui suivie d'une décarboxylation permettra de libérer la TMG.

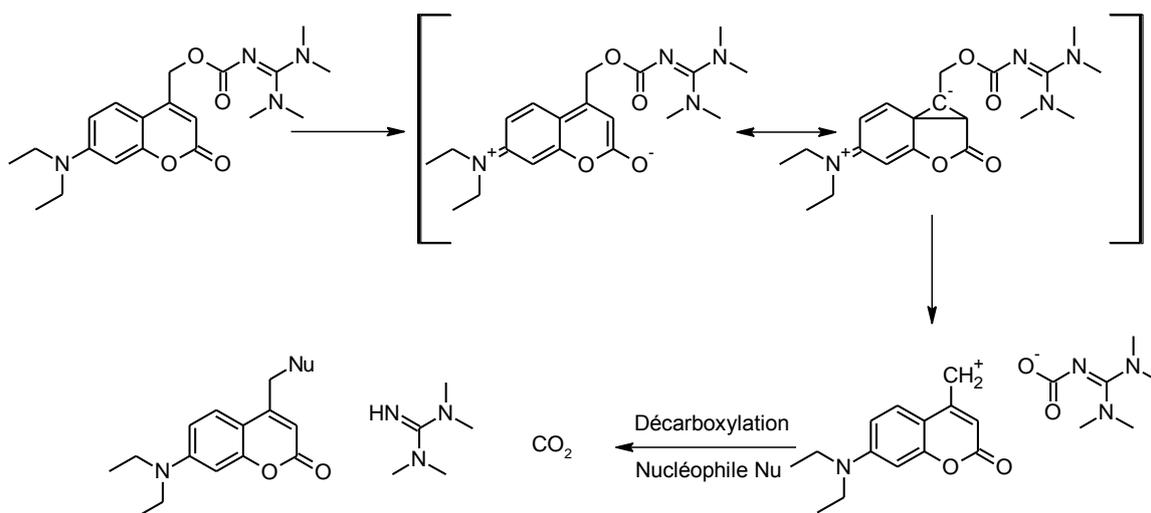


Schéma 14 : Mécanisme de photolyse d'un dérivé coumarine

Le rendement quantique de décarboxylation a été calculé par suivi infra-rouge à transformée de Fourier (RTFT-IR) et équivaut à 0,04. Ce faible rendement est toutefois contrebalancé par la zone d'absorbance de la molécule, celle-ci pouvant être irradiée sous lumière visible entre 400 et 500nm.

viii. Dérivés de diarylethene

La plupart des photogénérateurs de base abordés jusqu'à présent sont capables de libérer une base dans un milieu donné avec un contrôle spatio-temporel, cependant cette libération est irréversible. Par exemple dans le cas d'une réaction chimique catalysée par voie basique, la base produite va servir de catalyseur jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réactifs. Afin de pouvoir contrôler le moment où une base est générée mais également celui où la base redevient inactive, Yamashita et al.⁸⁸ ont eu l'idée de complexer une superbases telle que le diazabicycloundécène (DBU) avec un diarylethene. Ces composés sont connus pour avoir un changement structurel photoinduit en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Dans ce cas la molécule subit une ouverture de cycle par irradiation visible, et une fermeture de cycle par irradiation UV (Schéma 15).

Sous forme cyclisée, le DBU peut former un sel avec le composé. Le fragment diarylethene subit une ouverture de cycle sous irradiation visible, cassant ainsi le sel, et libérant une molécule de DBU active. Dans ces travaux, la libération de DBU a bien été observée sous irradiation visible, ainsi que la disparition de celui-ci sous irradiation UV. Cependant, lors d'un second cycle de libération de DBU, aucun changement de basicité de solution n'est observé, ce qui est possiblement dû à une complexation du DBU avec l'acide boronique formé durant la photolyse du composé. Ils en déduisent que pour un tel objectif de contrôle de photobase, des études plus approfondies sont nécessaires dans le futur.

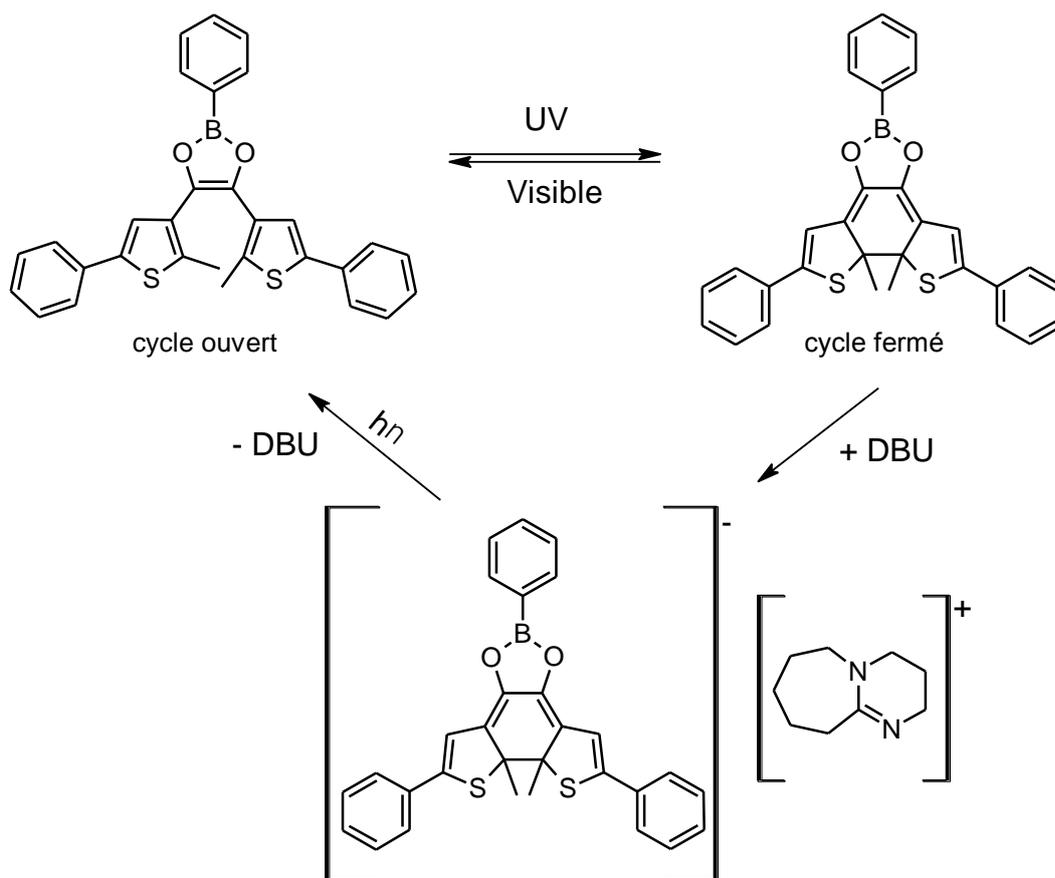


Schéma 15: Isomérisation d'un diarylethène et complexation avec une superbases (DBU)

c. Les photogénérateurs d'autres nucléophiles

i. Photogénérateur de phosphine

En 2020, Bowman *et al.* ont réussi à induire une réaction Thiol-Michael via la photogénération d'une phosphine. Cette dernière n'est pas une très bonne base selon Brønsted, son pKa n'étant pas très élevé, cependant il s'agit d'une base de Lewis avec un doublet électronique non liant⁸⁹. Dans ces travaux, la phosphine générée ne permet pas de catalyser la réaction de Thiol-Michael par une voie basique, mais par une voie nucléophile (Schéma 16).

Un complexe méthyldiphénylphosphine (MDPP)-tétraphénylborate(BPh₄) est excité à l'aide d'un photosensibilisateur (ici l'isopropylthioxanthone ITX). Le mécanisme est alors le même que celui utilisé pour les sels d'ammonium vu précédemment : le groupement borate subit un réarrangement moléculaire qui lui permettra de venir capter un proton sur la phosphine, et ainsi l'activer.

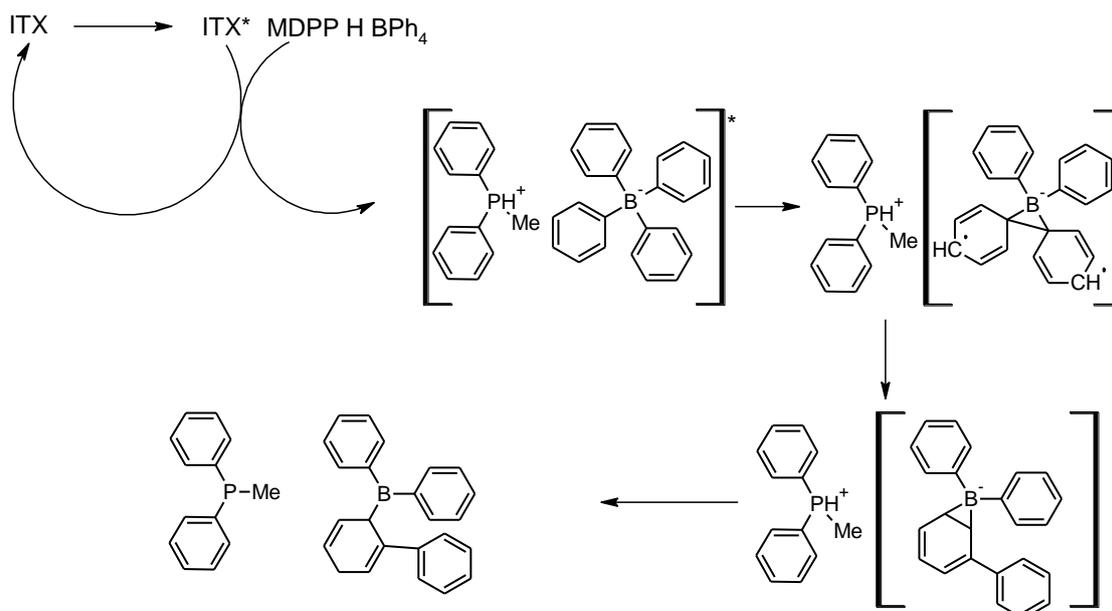


Schéma 16: Mécanisme de photolyse d'un complexe phosphine MDPP-BPhii₄

Le rendement quantique de libération de phosphine n'est pas calculé ici, le peu de phosphine créée permettant la catalyse de la réaction souhaitée.

ii. Photogénérateur de carbène.

En 2018, Chemtob et al. développent une molécule capable de générer un carbène, atome de carbone divalent possédant un doublet non liant, celui-ci étant mis en jeu efficacement dans une réaction d'ouverture de cycle par métathèse⁹⁰. Le mécanisme théorique de génération du carbène est expliqué ci-dessous (Schéma 17). Il se produit une réaction de transfert d'électron entre l'ion BPhii₄⁻ et l'ITX lors de l'irradiation. L'anion ainsi formé est alors capable de capturer le proton situé sur le carbone qui formera alors le carbène.

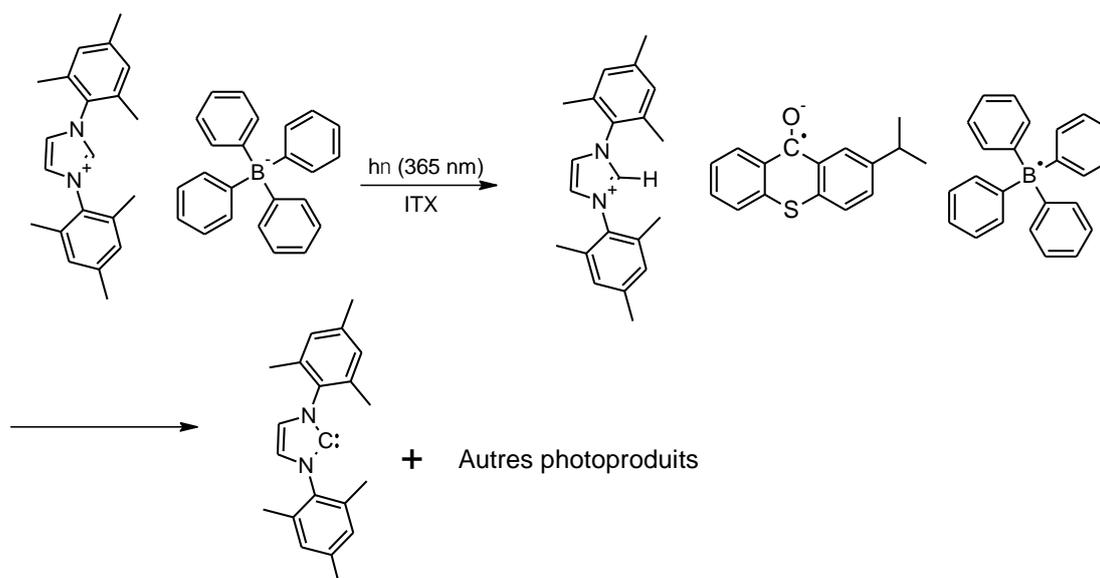


Schéma 17: Mécanisme de photolyse d'un complexe carbène-Bphi₄ en présence d'ITX

V. Historique de la photobase d'Arimitsu

Malgré la versatilité de structures chimiques et de possibilités de bases générées, la plupart des photobases précédemment listées possède un point commun : leur voie de synthèse est souvent lourde et complexe. C'est dans ce contexte qu'Arimitsu *et al.* proposent en 2009 une nouvelle photobase, un sel d'ammonium, facilement synthétisable, et capable de libérer des amines primaires, secondaires, tertiaires, ainsi que des superbase⁹¹. C'est en se basant sur le kétoprofène (KP), une molécule déjà fortement étudiée car étant un anti-inflammatoire non stéroïdien, et possédant un rendement quantique de décarboxylation élevé, que Arimitsu développe sa 1^{ère} photobase. Par la suite, beaucoup de photobases se basant sur le principe de sel d'ammonium pouvant subir une décarboxylation ont vu le jour^{86, 91-98}. La synthèse s'effectue simplement en complexant une molécule possédant un groupe acide acétique ou propionique avec l'amine souhaitée. Il en résulte un sel qui sous irradiation perdra une molécule de CO₂ et libérera l'amine. La décarboxylation peut entraîner des bulles dans les matériaux, mais ces photobases ont l'avantage d'avoir un rendement quantique très élevé.

a. Kétoprofène

Le kétoprofène (Schéma 18) est un composé possédant un groupement acide propionique photolabile, ce qui peut provoquer des effets indésirables dans le corps tel que des œdèmes ou une hyperpigmentation⁹⁹ par exemple, ce qui explique les nombreuses études sur cette molécule. Le pKa de cette molécule est égale à 4,7, elle se trouve donc sous forme de carboxylate (base conjuguée RCOO⁻) dans le corps humain, et dans des solutions aqueuses neutres.

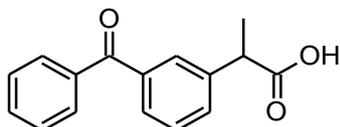


Schéma 18 : Structure du ketoprofène.

En 1989, l'équipe de Costanzo a étudié le kétoprofène (KP) ainsi que ses différents photoproduits afin d'élucider le mécanisme moléculaire de photosensibilisation de cette molécule. En solution tampon phosphaté (afin de reproduire le pH du corps humain), il établit que le rendement quantique de photodécarboxylation est égal à 0,75 en utilisant la vitesse de disparition de KP initial dans l'échantillon.

$$-\frac{d[KP]}{dt} = \Phi F/\vartheta \quad (2)$$

F correspond ici à la fraction de mole de photons absorbés par le kétoprofène et ϑ représente le volume de la solution.¹⁰⁰

En irradiant une solution de KP à 313 nm, ils détectent 4 photoproduits possibles (Schéma 19).

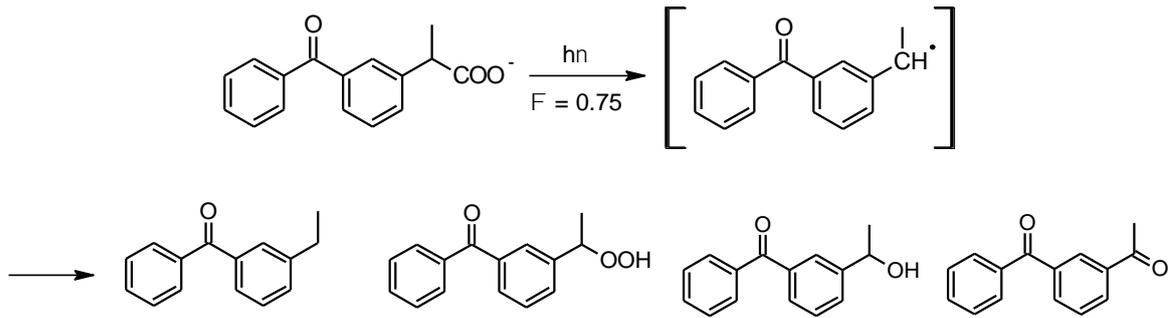


Schéma 19: Liste des photoproduits de décomposition de KP par la lumière et radical intermédiaire supposé (de gauche à droite : éthylbenzophénone, peroxyéthylbenzophénone, hydroxyéthylbenzophénone, benzophénone-éthanone)

Ils concluent que la photolyse de KP permet de former des espèces radicalaires libres. Ce postulat est appuyé par le fait que sous irradiation et en présence d'acrylamide, une polymérisation a lieu. Par ailleurs, en présence de méthylviologène, ce dernier est réduit, ce qui signifie un transfert d'électron entre le radical intermédiaire formé et le méthylviologène. Ils estiment alors que le KP pourrait être considéré comme un médicament photo-toxique.

En 1994 Bosca *et al.* ont déduit la formation d'un radical et d'un anion benzylique par irradiation d'une solution aqueuse neutre de KP par le soleil⁹⁹. Ils en viennent à cette conclusion par l'analyse des différents photoproduits (majoritaires et minoritaires) trouvés dans la solution irradiée. L'expérience a également été réalisée dans du méthanol deutéré, pour le kétoprofène sodique (pour étudier la forme carboxylate) et le kétoprofène seul (pour la forme acide) afin de connaître l'origine des atomes d'hydrogène sur le photoproduit majoritaire. Il en résulte que dans le méthanol, la base conjuguée se décarboxyle, ce n'est pas le cas pour la forme acide. Cependant, les deux molécules forment un radical cétyle conduisant à la dimérisation du photoproduit. Ils en concluent que la photodécarboxylation de KP dans une solution aqueuse neutre a lieu via un radical benzyle et un carbanion benzylique (Schéma 20). La protonation de l'anion et l'arrachement d'hydrogène du radical justifie la formation du dérivé éthyle comme photoproduit majoritaire.

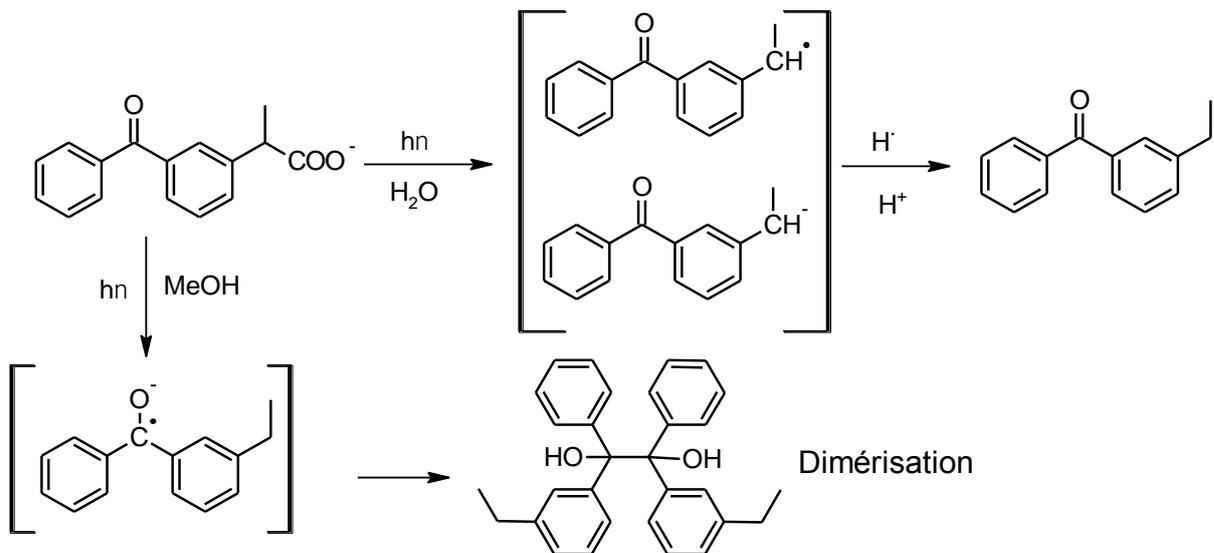


Schéma 20: Mécanisme de décarboxylation de KP proposé par Bosca *et al.*⁹⁹

Les travaux vus précédemment concernant le mécanisme de décarboxylation de KP s'appuyaient sur l'étude des produits de photolyse afin d'élaborer leurs théories. En 1997, en se basant sur des expériences de spectroscopies transitoires rapides, deux équipes de recherches s'opposent à propos du mécanisme de décarboxylation de KP. Monti *et al.* proposent alors une voie réactionnelle à partir de l'état excité triplet de KP¹⁰¹, tandis que Scaiano *et al.* proposent un chemin réactionnel passant par son état excité singulet¹⁰².

Monti *et al.*, en utilisant des techniques de photolyses laser éclair (LFP) nanoseconde ainsi que d'absorption transitoire picoseconde, avancent un état transitionnel excité triplet. La technique picoseconde a dans un premier temps permis de mettre en évidence un signal qui est attribué à la présence d'un état excité triplet. Suite à cela, la formation d'électrons solvatés par photoionisation (Schéma 21, voie A) peut être observée par LFP, et mène à la formation d'un radical benzylique. Cette voie ne serait que minoritaire dans le cas de faibles irradiations, mais sous plus forte intensité prendrait en importance. La voie majoritaire quant à elle, (Schéma 21, voie B) consiste en un transfert d'électron intramoléculaire entre le carbonyle et le carboxyle, ce qui laisserait la réaction de décarboxylation se produire. On peut constater que pour Monti *et al.*, à ce moment-là, la décarboxylation ne se produit qu'après une 1^{ère} réaction d'ionisation ou de transfert d'électron, et qu'un intermédiaire carbanion n'est pas envisagé, mettant en avant un chemin réactionnel exclusivement radicalaire, contrairement à Scaiano *et al.* (vide infra).

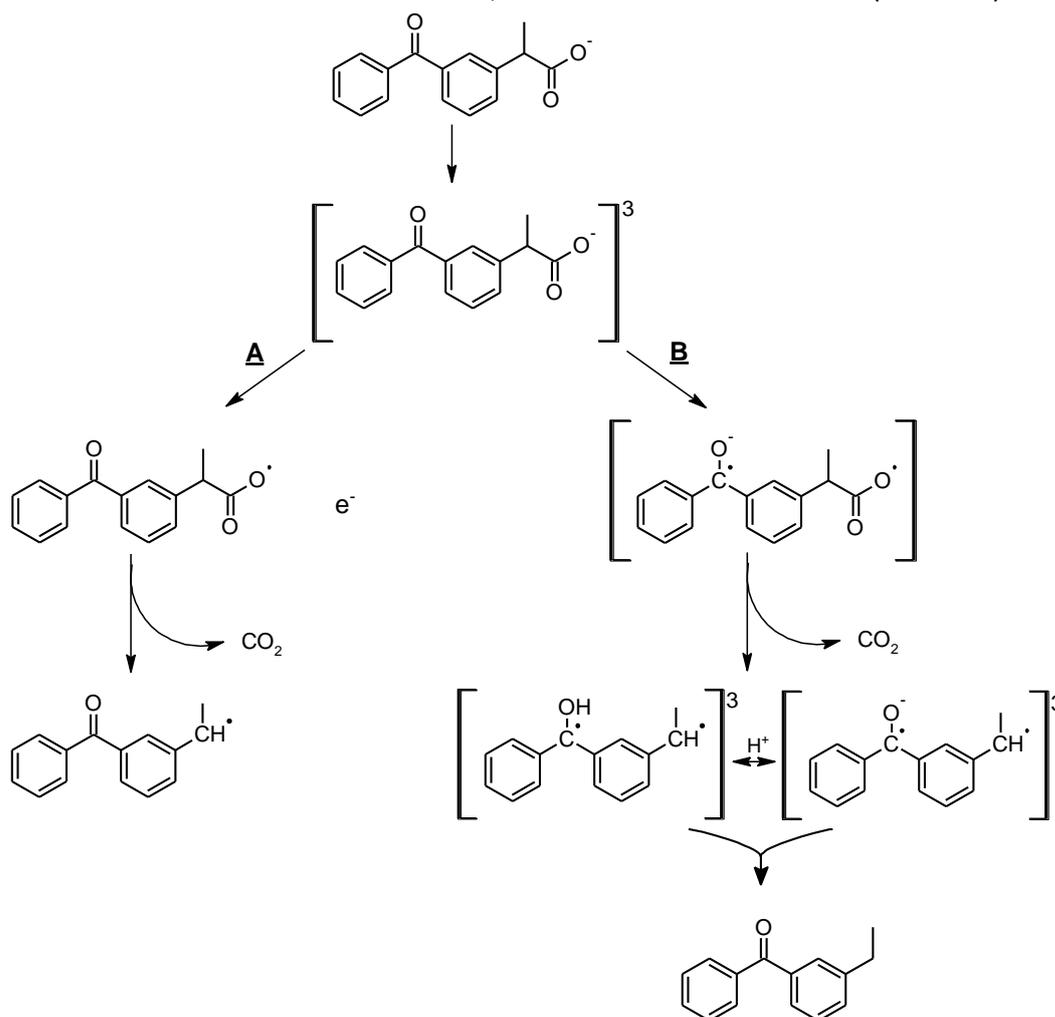


Schéma 21 : Chemins réactionnels proposés par Monti *et al.* passant par l'état triplet ¹⁰¹

L'étude menée simultanément par Scaiano *et al.* avance une autre théorie avec un passage par l'état singulet, ou un état triplet extrêmement court.

En utilisant des expériences de spectroscopie résolue en temps nanoseconde, ils démontrent la formation d'un intermédiaire anionique, un carbanion, possédant des propriétés spectroscopiques mixtes : à la fois celle d'un anion radical cétyle, et celle d'un radical benzylique (Schéma 22). Cette étude explique que KP peut réagir de 2 manières sous irradiation en milieu tampon phosphate.

- Une photoionisation biphotonique peut avoir lieu, à l'instar de la benzophénone, qui conduit à la formation d'un radical benzylique après décarboxylation. Mais cette réaction ne représenterait que 8% du processus de dégradation par la lumière de KP. Cette réaction a lieu via l'état triplet.
- La réaction principale correspond à la formation d'un carbanion, formé monophotoniquement.

Scaiano *et al.* n'ont pas réussi à détecter un signal transitoire correspondant au triplet de KP en essayant de le sensibiliser avec de l'1-azaxanthone. Ils en concluent donc que le précurseur du carbanion passe par l'état singulet.

Il est également observé que la photoionisation n'a pas lieu dans des solvants comme l'acétonitrile, le méthanol ou le cyclohexane, cependant l'absorption triplet-triplet similaire à la benzophénone est facilement détectable. Cette différence provient de la différence d'équilibre des formes acide carboxylique/carboxylate (R-COOH/ R-COO⁻) en fonction des solvants d'études. Cette différence sera étudiée par la suite en 1999¹⁰³.

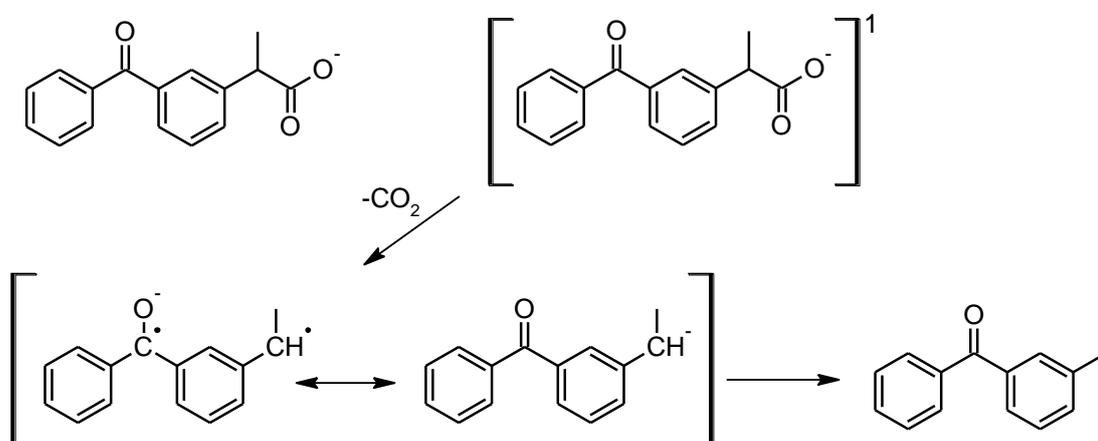


Schéma 22 : Chemin réactionnel proposé par Scaiano *et al.* passant par l'état singulet ¹⁰²

Scaiano *et al.* montrent donc, suite à la précédente publication, que la photochimie du kétoprofène varie en fonction du pH¹⁰³. En effet, la molécule possède un groupe acide, qui selon le pH peut se trouver sous forme protonée (pH < pKa), ou sous forme carboxylate si le pH > pKa. (pKa acide acétique = 4,8). Ces travaux montrent que la forme acide de KP présente des propriétés photochimiques similaires à la benzophénone (BP) avec un fort taux de croisement intersystème et un comportement d'état triplet, tandis que sa forme basique subit une décarboxylation efficace via un intermédiaire carbanion.

En effet, en irradiant le KP avec un laser impulsif à 308 nm, et ce dans différents solvants (eau, acetonitrile, méthanol, mélange MeCN/H₂O), l'équipe de Scaiano a permis de montrer que la décarboxylation dépend de la proportion en carboxylate dans son état fondamental. La forme protonée subit un croisement intersystème, et peut alors voir un échange de proton, celui-ci ne décarboxylant pas (Schéma 23). Cette publication vient appuyer les derniers travaux : puisque l'état triplet ne mène pas à la formation de l'intermédiaire carbanion, la décarboxylation doit avoir lieu depuis un état excité singulet.

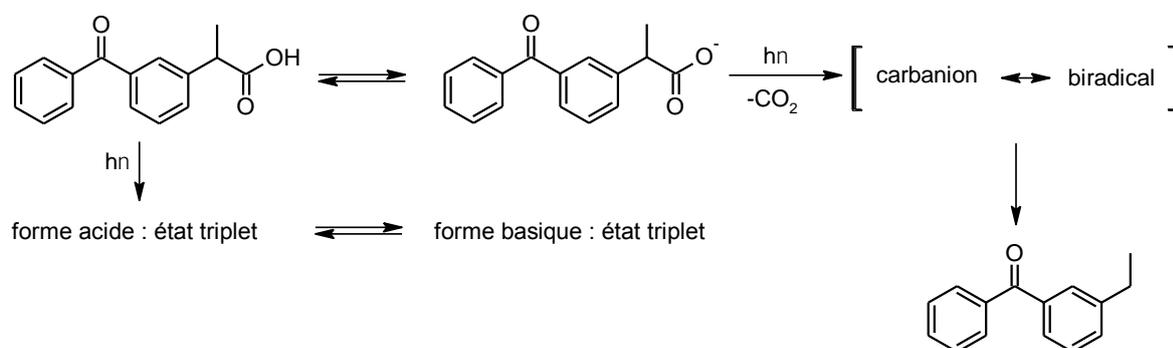


Schéma 23: Mécanisme proposé par Scaiano concernant la photolyse de KP¹⁰³

En 2000, Monti *et al.* effectuent une étude optoacoustique résolue en temps induite par laser sur le mécanisme de décarboxylation du kétoprofène¹⁰⁴ venant appuyer les travaux de Scaiano. La décarboxylation est rapide et a lieu en l'espace d'une nanoseconde.

Plus tard, Eriksson *et al.* en 2007, aidés d'études théoriques, indiquent que la décarboxylation peut provenir à la fois de l'état triplet et singulet¹⁰⁵, le passage par l'état triplet nécessitant une plus grande énergie.

Deux années plus tard, Phillips *et al.* en 2009 démontrent plutôt un passage par l'état excité triplet en réalisant des études de spectroscopie de résonance Raman¹⁰⁶. Ce qui se confirmera plus tard par d'autres études^{107, 108}. Il sera alors également démontré – par l'utilisation de spectroscopie Raman résolue dans le temps à l'échelle nanoseconde et des études de spectroscopies femtoseconde – que la décarboxylation, qui jusque-là n'était viable qu'à partir de la forme anionique de KP, est également possible via sa forme neutre si elle est irradiée à une longueur d'onde inférieure à 300 nm. Le mécanisme de décarboxylation est indiqué ci-dessous (Schéma 24) :

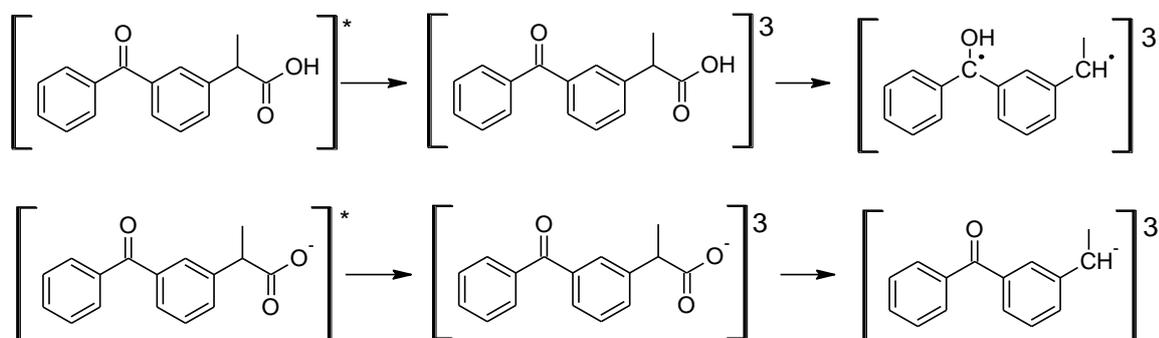


Schéma 24: Etats transitoires impliqués dans la décarboxylation du kétoprofène selon sa forme acide/basique proposés Philips *et al.*¹⁰⁶

En 2020, Babenko et al. utilisent une technique particulière dite de polarisation dynamique nucléaire chimio-induite (CIDNP), permettant d'étudier les particules de durée de vie extrêmement courtes, pour étudier la réaction de décarboxylation du KP¹⁰⁹. Ils en déduisent que cette réaction peut avoir lieu par voie radicalaire (et pas seulement ionique), et détectent des paires de radicaux et la formation parallèle d'un radical cétyle (Schéma 25). Cependant il est aussi dit que la mise en évidence de ces nouvelles espèces transitoires ne remet pas en cause ce qui a été vu précédemment dans la littérature au regard du mécanisme de décarboxylation, cette technique d'analyse permettant d'analyser des espèces transitoires très minoritaires.

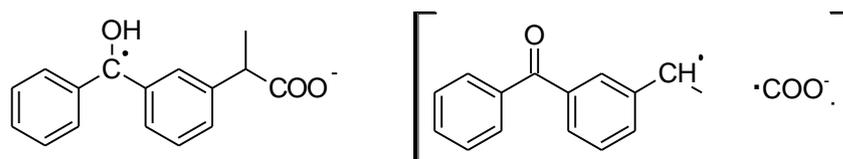


Schéma 25 : Nouvelles espèces radicalaires observées par Babenko lors de la photolyse de KP. Radical cétyle à gauche, paire de radicaux à droite¹⁰⁹

Au-delà des débats mécanistiques au sujet de la décarboxylation, à ce jour, des sels de kétoprofène sont utilisés comme photogénérateurs de base, permettant de libérer des amines primaires, secondaires, tertiaires ou superbase^{91, 110} utilisées dans des réactions de réticulations de résines époxy ou encore de polymérisation par ouverture de cycle de lactides.

b. Xanthone

Le kétoprofène est très peu fluorescent compte tenu de rendement quantique de croisement intersystème équivalent à celui de la benzophénone (≈ 1), ce qui ne permet pas d'étudier plus en profondeur l'état singulet. C'est pourquoi Scaiano *et al.* décident d'utiliser un dérivé de KP, une molécule de xanthone à laquelle un groupe acide acétique a été ajouté, afin de mieux étudier le mécanisme de décarboxylation¹¹¹. La xanthone possède en effet des propriétés qui lui permettent en milieu polaire de subir de la fluorescence retardée : ses états triplet et singulet sont suffisamment proches en énergie pour permettre des échanges de populations entre ces deux états, et ainsi permettre l'observation de fluorescence^{112, 113}. Scaiano *et al.* synthétisent alors 3 isomères de position (acide situé en position méta ou para par rapport aux carbones benzyliques) de la xanthone acétique afin d'étudier plus en détail le mécanisme de décarboxylation (Schéma 26).

Le postulat de départ est que si le chemin réactionnel passe par un état singulet, et donc par hétérolyse directe d'une liaison, alors le rendement de cette réaction sera dépendant de l'état singulet ou triplet du carbone benzylique, et ainsi de la position du groupement acide acétique. A l'inverse, dans le cas d'un chemin réactionnel utilisant l'état triplet, par transfert d'électron, la position de l'acide ne devrait en rien influencer au vu des potentiels d'oxydations et de la distance donneur/accepteur qui sont sensiblement les mêmes pour les 3 isomères. L'étude révèle que dans les positions méta, les rendements quantiques de décarboxylation sont similaires à celui du KP pour la même réaction, alors qu'en position para, aucune réaction n'est observable, suggérant ainsi un passage par l'état singulet¹¹⁴. Ces rendements quantiques de décarboxylation sont calculés par RMN en utilisant le kétoprofène comme référence actinométrique.

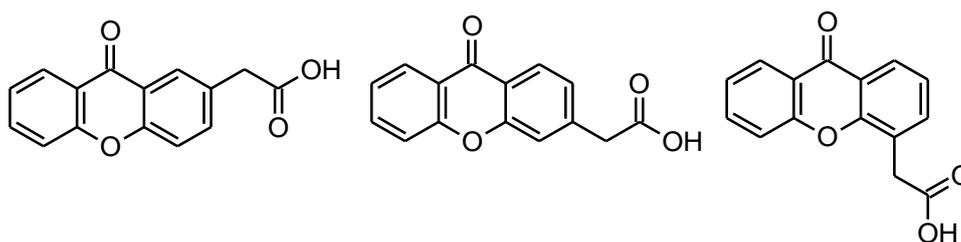


Schéma 26 : Structures des 3 isomères étudiés par Scaiano *et al.* ¹¹⁴

D'autre part, les spectres d'absorption résolus dans le temps de ces 3 molécules montrent des espèces transitoires avec des temps de vie similaires de l'ordre de 5 μ s dans des solutions saturées en N_2 . Lors de la saturation de ces solutions en O_2 , les mêmes espèces transitoires ont été observées, seulement avec des durées de vie légèrement plus courtes. En sachant que l'oxygène est naturellement à l'état triplet, il inhibe les états excités triplet par transfert d'énergie¹¹⁵. Dans cette optique, Scaiano *et al.* ont essayé d'utiliser un autre désactivateur d'état triplet comme le sorbate de potassium. Le signal dû à l'absorption triplet-triplet disparaît alors complètement, suggérant une durée de vie du carbanion formé trop courte pour être observée. Cependant, la présence de ce désactivateur n'influe en rien sur le rendement quantique de décarboxylation, apportant la preuve du chemin réactionnel via un état singulet.

C'est en se basant sur toutes ces recherches qu'Arimitsu *et al.* développent une nouvelle photobase⁹² (Schéma 27). Ils synthétisent alors un sel de xanthone acide acétique / TBD.

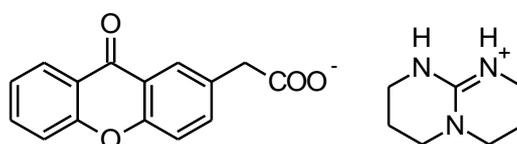


Schéma 27: Photobase basée sur la xanthone acide acétique développée par Arimitsu⁹²

L'objectif est que sous irradiation, la xanthone subisse une réaction de décarboxylation, permettant la libération de la superbase. Puisque le rendement quantique de décarboxylation de la xanthone est efficace (0,64¹¹¹), il est supposé que le rendement quantique en base le sera également. Dans ces travaux, la libération de base est mise en évidence via utilisation d'un colorant, le rouge de phénol, qui change de couleur en fonction du pH. Le rendement quantique de cette photobase est déterminé dans un film de polystyrène égal à 0,38.

c. Thioxanthone

En 2015, dans la suite des travaux d'Arimitsu, et en se basant sur les travaux d'Arusu *et al.* concernant la décarboxylation d'une thioxanthone-acide acétique¹¹⁶⁻¹¹⁹, Dong *et al.* développent une photobase comprenant un cœur thioxanthone acide acétique complexé avec une superbase telle que la TBD¹²⁰ (Schéma 28).

La thioxanthone a été largement étudiée, et lorsqu'un groupement acide acétique lui est ajouté, celle-ci possède un rendement quantique de décarboxylation élevé. A noter toutefois que la

valeur de ce rendement quantique n'est pas mentionnée dans les travaux de Dong. Une autre propriété intéressante de la thioxanthone réside dans son absorbance : celle-ci possédant une bande d'absorption se situant plus dans le visible par rapport à son homologue xanthone. Le mécanisme réactionnel proposé est indiqué ci-dessous (Schéma 28).

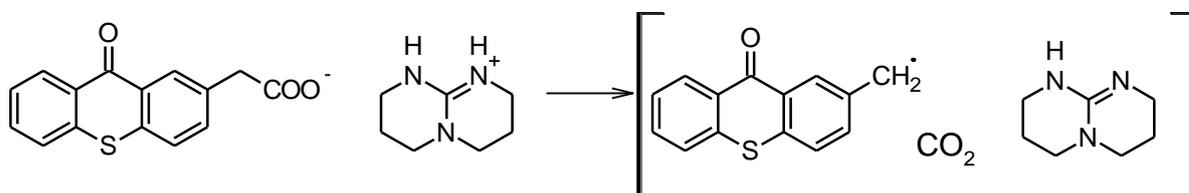


Schéma 28: Mécanisme de photolyse proposé par Dong pour la photobase basée sur la thioxanthone¹²⁰

Lors de son irradiation, la photobase va libérer une molécule de CO_2 , une amine libre ainsi qu'un radical benzyle, celui pouvant amorcer des réactions de polymérisations radicalaires. Cet aspect binaire de ce photoamorceur, radicalaire et anionique, le rend particulièrement intéressant de par sa capacité à catalyser des réactions thiol-époxy (partie anionique) mais également des réactions de polymérisation d'acrylate ou thiol-ène.

d. Acide phénylglyoxilique

En 2014, un nouveau chemin réactionnel concernant la décarboxylation est proposé par Salmi *et al.*⁹⁶ au sein de notre laboratoire. Ils développent alors un sel d'ammonium quaternaire basé sur l'acide phénylglyoxylique complexé avec de la TMG (Schéma 29). Il a alors été démontré que la photolyse de cet acide procède via une décarboxylation efficace (0,72 dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$, en observant l'évolution de l'absorbance au cours du temps et en utilisant un actinomètre)¹²¹.

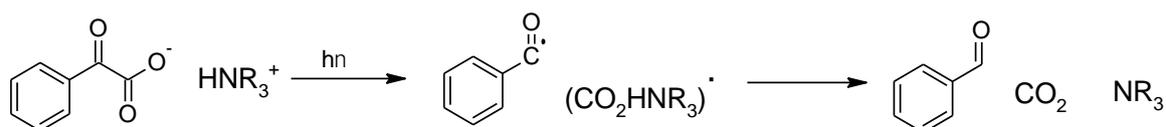


Schéma 29: Mécanisme de photolyse d'une photobase basée sur l'acide phénylglyoxilique proposé par Salmi *et al.*⁹⁶

Sous irradiation, l'anion phénylglyoxylate subit une scission homolytique de la liaison C-C. Cela donne lieu à la formation d'une espèce radicalaire $(\text{CO}_2\text{HNR}_3)^{\bullet}$ et d'un radical benzoylé qui a été observé en RPE par Salmi *et al.*

Une étude datant des années 2000 concernant le mécanisme de décarboxylation a montré que celui-ci devait être général pour tous les dérivés de composés arylphényl acide acétique¹²². Dans ces travaux, le rendement quantique de décarboxylation de différents composés (Schéma 30) a été déterminé par analyse RMN et utilisation du kétoprofène comme actinomètre. Il est alors constaté que le rendement quantique de chacun des composés est similaire à celui de KP, et il en est donc déduit que le mécanisme de décarboxylation doit être le même pour chaque composé.

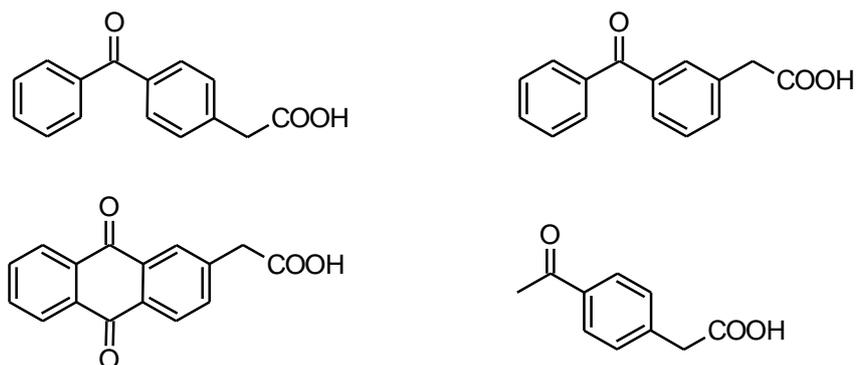


Schéma 30 : Espèces étudiées pour démontrer la similarité du mécanisme de décarboxylation pour tous les dérivés de composés aroylphényl acide acétique¹²²

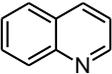
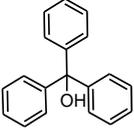
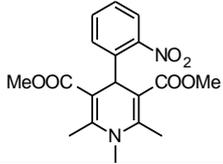
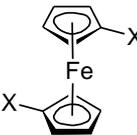
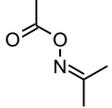
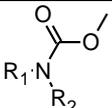
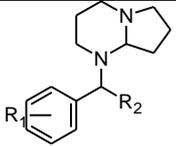
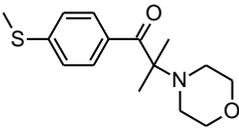
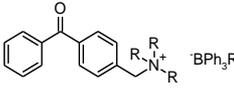
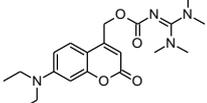
VI. Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'aborder les différentes familles de photobases existantes à ce jour (Tableau 1), aussi bien celles utilisées dans le domaine de la biologie que celles servant le domaine des matériaux, ces dernières étant plus conséquemment présentées dans la mesure où elles sont régulièrement utilisées au sein du LPIM. L'utilisation de ces photobases est très versatile : elles permettent de réaliser des catalyses de réaction Thiol-Michael^{83, 123, 124}, de thiol-isocyanate⁹⁵, des polymérisations d'époxydes^{96, 98, 125, 126}, des polymérisations thiol-thiol^{127, 128}, des polymérisations par ouverture de cycle^{67, 110}, etc...

Parmi toutes ces photobases, la photobase dite « d'Arimitsu », un sel de xanthone acide propionique complexé avec du TBD, est spécialement intéressante grâce à son fort rendement quantique et sa facilité de synthèse. Cependant, le mécanisme permettant la libération de la base, ainsi que celui de la décarboxylation sont sujets à débats dans la communauté scientifique. Les études tendent à démontrer un passage par un état excité singulet, ce qui est inhabituel car les composés cétones ont usuellement un rendement en état triplet élevé. Les radicaux intermédiaires sont aussi à débat dans la mesure où ceux-ci varient en fonction du milieu dans lequel la molécule se trouve. Enfin, la xanthone possède une photochimie et une photophysique bien particulière sensible à son environnement, dû à ses états singulets et triplets proches en énergie^{112, 129-133}. La seconde partie de ce chapitre retrace l'histoire et les évolutions des connaissances concernant cette photobase.

Le kétoprofène, une molécule similaire à la xanthone acide propionique, a largement été étudiée compte tenu de son caractère médicamenteux, mais même encore aujourd'hui, avec des techniques d'analyses toujours plus poussées, de nouveaux éléments nous parviennent quant à ce mécanisme de décarboxylation. Mais concernant la photobase d'Arimitsu, aucune réelle étude photo-physique et -chimique de ce composé n'a été décrite concernant le mécanisme de libération de la base. La suite de cette thèse présentera donc une étude photophysique et -chimique de 2 photobases dérivées de celle d'Arimitsu. Les propriétés optiques, transitoires et stationnaires, seront abordées et une nouvelle méthode de calcul de rendement quantique sera détaillée.

Tableau 1: Structure et caractéristiques de photobase

Type	dérivés	structures	Absorption	Base libérée	ϕ	Remarque
Photobase de Brønsted	Hétérocycles azotés		< 350 nm	-	-	pKa* > pKa
Photo-générateur d'ions	Triphényl-méthanoles		< 300 nm	OH ⁻	-	Nécessité d'être en solvant protique
	Nifédipines		300-400 nm	OH ⁻	-	Stabilité thermique soluble dans résines
	Métalloènes		300-500 nm	Anion cyclopentadiényle	0,3	Soluble dans solvants non aqueux
Photo-générateur de Nucléophile	Complexe de métaux de transition	M L C Avec M le métal, L le ligand type amine et C le contre ion	254 nm	Ammoniaque	0,009-0,35	Faible solubilité en milieu organique
	O-acyloximes		250 nm	Amine primaire	0,07-0,7	Hydrolise nécessaire libération de CO ₂
	Carbamates		280 nm	Amine primaire/secondaire (Boc) Superbase (NPPOC)	0,1	Libération de CO ₂
	Benzyles		275 nm	Superbase DBN	-	Forme latente basique
	α -amino-cetophénone		350 nm	Amine tertiaire	-	Pour libérer l'amine : absence de C=C dans le milieu
	Sels d'ammonium I : amine liée de manière covalente au chromophore		350 nm	Amine primaire, secondaire, tertiaire	0,06-0,98 selon chromophore	Faible solubilité dans solvant organique
	Sels d'ammonium II : complexation entre nucléophile et contre-ion	TBDH-BPh ₄ TBDH-KP	254 nm (BPh ₄) 300-400 nm (KP)	Amine tertiaire, superbase Phosphine, carbène	0,2-0,7 selon contre-ion	Libération de CO ₂ Φ élevé
	Coumarines		460 nm	TMG (superbase)	0,04	Absorption visible, libération de CO ₂

VII. Références bibliographiques

1. Kotal, C.; Willson, C. G., Photoinitiated Cross-Linking and Image Formation in Thin Polymer Films Containing a Transition Metal Compound. *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134* (9), 2280-2285.
2. Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M., On the Base Strength of Some Nitrogen Heterocycles in the Excited State. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1956**, *29* (3), 373-379.
3. Causgrove, T.; Dyer, R. J. C. P., Nonequilibrium protein folding dynamics : laser-induced pH-jump studies of the helix-coil transition. **2006**, *323*, 2-10.
4. Abbruzzetti, S.; Crema, E.; Masino, L.; Vecchi, A.; Viappiani, C.; Small, J. R.; Libertini, L. J.; Small, E. W., Fast Events in Protein Folding: Structural Volume Changes Accompanying the Early Events in the N²¹⁹²I Transition of Apomyoglobin Induced by Ultrafast pH Jump. *Biophysical Journal* **2000**, *78* (1), 405-415.
5. Kohse, S.; Neubauer, A.; Pazidis, A.; Lochbrunner, S.; Kragl, U., Photoswitching of Enzyme Activity by Laser-Induced pH-Jump. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (25), 9407-9411.
6. Peretz-Soroka, H.; Pevzner, A.; Davidi, G.; Naddaka, V.; Kwiat, M.; Huppert, D.; Patolsky, F., Manipulating and Monitoring On-Surface Biological Reactions by Light-Triggered Local pH Alterations. *Nano Letters* **2015**, *15* (7), 4758-4768.
7. Munitz, N.; Avital, Y.; Pines, D.; Nibbering, E. T. J.; Pines, E., Cation-Enhanced Deprotonation of Water by a Strong Photobase. *Israel Journal of Chemistry* **2009**, *49* (2), 261-272.
8. Driscoll, E. W.; Hunt, J. R.; Dawlaty, J. M., Proton Capture Dynamics in Quinoline Photobases: Substituent Effect and Involvement of Triplet States. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (38), 7099-7107.
9. Hunt, J. R.; Dawlaty, J. M., Photodriven Deprotonation of Alcohols by a Quinoline Photobase. *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122* (40), 7931-7940.
10. Driscoll, E. W.; Hunt, J. R.; Dawlaty, J. M., Photobasicity in Quinolines: Origin and Tunability via the Substituents' Hammett Parameters. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (11), 2093-2099.
11. Demianets, I.; Hunt, J. R.; Dawlaty, J. M.; Williams, T. J., Optical pKa Control in a Bifunctional Iridium Complex. *Organometallics* **2019**, *38* (2), 200-204.
12. Hunt, J. R.; Dawlaty, J. M., Kinetic Evidence for the Necessity of Two Proton Donor Molecules for Successful Excited State Proton Transfer by a Photobase. *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, *123* (48), 10372-10380.
13. Akulov, K.; Simkovitch, R.; Erez, Y.; Gepshtein, R.; Schwartz, T.; Huppert, D., Acid Effect on Photobase Properties of Curcumin. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (13), 2470-2479.
14. Favaro, G.; Mazzucato, U.; Masetti, F., Excited state reactivity of aza aromatics. I. Basicity of 3-styrylpyridines in the first excited singlet state. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (5), 601-604.
15. Yatsushashi, T.; Inoue, H., Molecular Mechanism of Radiationless Deactivation of Aminoanthraquinones through Intermolecular Hydrogen-Bonding Interaction with Alcohols and Hydroperoxides. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (44), 8166-8173.
16. Vogt, B. S.; Schulman, S. G., Reversible proton transfer in photoexcited xanthone. *Chemical Physics Letters* **1983**, *97* (4), 450-453.
17. Jiménez-Sánchez, A.; Santillan, R., A photochromic-acidochromic HCl fluorescent probe. An unexpected chloride-directed recognition. *Analyst* **2016**, *141* (13), 4108-4120.

18. Sheng, W.; Nairat, M.; Pawlaczyk, P. D.; Mroczka, E.; Farris, B.; Pines, E.; Geiger, J. H.; Borhan, B.; Dantus, M., Ultrafast Dynamics of a "Super" Photobase. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (45), 14742-14746.
19. Hunt, J. R.; Tseng, C.; Dawlaty, J. M., Donor-acceptor preassociation, excited state solvation threshold, and optical energy cost as challenges in chemical applications of photobases. *Faraday Discuss* **2019**, *216* (0), 252-268.
20. Stoll, R. S.; Hecht, S., Artificial Light-Gated Catalyst Systems. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (30), 5054-5075.
21. Klán, P.; Šolomek, T.; Bochet, C. G.; Blanc, A.; Givens, R.; Rubina, M.; Popik, V.; Kostikov, A.; Wirz, J., Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficacy. *Chemical reviews* **2013**, *113* (1), 119-191.
22. Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Carbanion-Mediated Photocages: Rapid and Efficient Photorelease with Aqueous Compatibility. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (21), 7698-7699.
23. Pelliccioli, A. P.; Wirz, J., Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1* (7), 441-458.
24. Joung, J. F.; Lee, J.; Hwang, J.; Choi, K.; Park, S., A new visible light triggered Arrhenius photobase and its photo-induced reactions. *New Journal of Chemistry* **2020**, *44* (3), 668-673.
25. Abbruzzetti, S.; Carcelli, M.; Pelagatti, P.; Rogolino, D.; Viappiani, C., Photoinduced alkaline pH-jump on the nanosecond time scale. *Chemical Physics Letters* **2001**, *344* (3), 387-394.
26. Ding, X.; Wang, P., 1-[3-(Diethylamino)phenyl]ethyl (DEAPE): A Photolabile Protecting Group for Hydroxyl and Carboxyl Groups. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (18), 10736-10742.
27. Zhou, L.; Yang, H.; Wang, P., Development of Trityl-Based Photolabile Hydroxyl Protecting Groups. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (15), 5873-5881.
28. Irie, M., Light-induced reversible pH change. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (7), 2078-2079.
29. Nekongo, E. E.; Bagchi, P.; Fahrni, C. J.; Popik, V. V., 9-Aryl-9-xanthenols: a convenient platform for the design of fluorimetric and colorimetric pH indicators. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, *10* (46), 9214-9218.
30. Xie, Y.; Luk, H. L.; Yang, X.; Glusac, K. D., Excited-State Hydroxide Ion Transfer from a Model Xanthenol Photobase. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (6), 2498-2506.
31. Xie, Y.; Ilic, S.; Skaro, S.; Maslak, V.; Glusac, K. D., Excited-State Hydroxide Ion Release From a Series of Acridinol Photobases. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (2), 448-457.
32. Zhou, D.; Khatmullin, R.; Walpita, J.; Miller, N. A.; Luk, H. L.; Vyas, S.; Hadad, C. M.; Glusac, K. D., Mechanistic Study of the Photochemical Hydroxide Ion Release from 9-Hydroxy-10-methyl-9-phenyl-9,10-dihydroacridine. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (28), 11301-11303.
33. Harkness, B. R.; Takeuchi, K.; Tachikawa, M., Demonstration of a Directly Photopatternable Spin-On-Glass Based on Hydrogen Silsesquioxane and Photobase Generators. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 4798-4805.
34. Leuschner, R.; Ahne, H.; Marquardt, U.; Nickel, U.; Schmidt, E.; Sebald, M.; Sezi, R., Patterning of organic layers using negative and positive working Top-CARL process. *Microelectronic Engineering* **1993**, *20* (4), 305-319.
35. Harkness, B. R.; Takeuchi, K.; Tachikawa, M., Photopatternable thin films from silyl hydride containing silicone resins and photobase generators. *Polymers for Advanced Technologies* **1999**, *10* (11), 669-677.

36. Yamaguchi, Y.; Ding, W.; Sanderson, C. T.; Borden, M. L.; Morgan, M. J.; Kutal, C., Electronic structure, spectroscopy, and photochemistry of group 8 metallocenes. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (3), 515-524.
37. Yamaguchi, Y.; Kutal, C., Efficient Photodissociation of Anions from Benzoyl-Functionalized Ferrocene Complexes. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (21), 4861-4867.
38. Yamaguchi, Y.; Kutal, C., Benzoyl-Substituted Ferrocenes: An Attractive New Class of Anionic Photoinitiators. *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1152-1156.
39. Yamaguchi, Y.; Palmer, B. J.; Kutal, C.; Wakamatsu, T.; Yang, D. B., Ferrocenes as Anionic Photoinitiators. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5155-5157.
40. Davies, J. D.; Daly, W. H.; Wang, Z.; Kutal, C., Imaging of Aliphatic Polycarbonates with Photogenerated Base. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (4), 850-855.
41. Weit, S. K.; Kutal, C.; Allen, R. D., A new class of inorganic base-generating photoinitiators. *Chemistry of Materials* **1992**, *4* (2), 453-457.
42. Weit, S. K.; Grutsch, P. A.; Kutal, C., Role of solvent in photoredox reactions of cobalt(III) am(m)ine complexes. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30* (13), 2819-2821.
43. Weit, S. K.; Kutal, C., Contrasting reactivities of ligand-to-metal charge transfer excited states in ammine and methylamine complexes of cobalt(III). *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (8), 1455-1456.
44. Shirai, M.; Tsunooka, M., Photoacid and photobase generators: Chemistry and applications to polymeric materials. *Progress in Polymer Science* **1996**, *21* (1), 1-45.
45. Song, K.-H.; Urano, A.; Tsunooka, M.; Tanaka, M., Crosslinking of 2,3-epoxypropyl methacrylate copolymer films by the use of photochemically produced pendent amino groups. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1987**, *25* (10), 417-421.
46. Ito, K.-i.; Shigeru, Y.; Kawata, Y.-u.; Ito, K.; Tsunooka, M., Photo-initiated and thermal curing of epoxides by the use of photo-base generators bearing acyloxyimino groups. *Canadian Journal of Chemistry* **1995**, *73* (11), 1924-1932.
47. Song, K.-H.; Tsunooka, M.; Tanaka, M., Photochemical reactions of polymers bearing O-acyloxyimino groups in the solid phase. Effects of main-chain structure on the formation of pendent amino groups. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1988**, *9* (8), 519-524.
48. Lalevéé, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; Tachi, H.; Izumitani, A.; Shirai, M.; Tsunooka, M., Investigation of the photochemical properties of an important class of photobase generators: the O-acyloximes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *151* (1), 27-37.
49. Suyama, K.; Ogata, S.; Inoue, T.; Shirai, M., Photoreactivity of Mono-, Di-, and Trifunctional O-Acyloximes and Their Abilities to Crosslink Poly(glycidyl methacrylate). *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2010**, *23* (3), 439-446.
50. Suyama, K.; Miyamoto, Y.; Matsuoka, T.; Wada, S.; Tsunooka, M., Photo-initiated thermal crosslinking of copolymers bearing pendant base generating groups. *Polymers for Advanced Technologies* **2000**, *11* (8-12), 589-596.
51. Suyama, K.; Ozaki, S.; Shirai, M., Photo-crosslinking of polymeric photobase generator bearing O-acyloxime moieties with low eliminating by-products and high sensitivity. *Reactive and Functional Polymers* **2013**, *73* (3), 518-523.
52. Suyama, K.; Tachi, H., Novel photolabile crosslinkers based on O-acyloxime moiety. *RSC Advances* **2015**, *5* (40), 31506-31513.
53. Suyama, K.; Shirai, M., Photobase generators: Recent progress and application trend in polymer systems. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 194-209.
54. Cameron, J. F.; Frechet, J. M. J., Base catalysis in imaging materials. 1. Design and synthesis of novel light-sensitive urethanes as photoprecursors of amines. *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55* (23), 5919-5922.

55. Cameron, J. F.; Fréchet, J. M. J., Solid state quantum yield determination of a novel base photogenerator. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1991**, *59* (1), 105-113.
56. Cameron, J. F.; Frechet, J. M. J., Photogeneration of organic bases from o-nitrobenzyl-derived carbamates. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (11), 4303-4313.
57. Cameron, J. F.; Willson, C. G.; Fréchet, J. M. J., Photogeneration of Amines from α -Keto Carbamates: Photochemical Studies. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (51), 12925-12937.
58. Cameron, J. F.; Willson, C. G.; Fréchet, J. M. J., New photolabile amino protecting groups: photogeneration of amines from [(3',5'-dimethoxybenzoinyl)oxy]carbonyl carbamates. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, (9), 923-924.
59. F. Cameron, J.; Grant Willson, C.; M. J. Fréchet, J., Photogeneration of amines from α -keto carbamates: design and preparation of photoactive compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1997**, (16), 2429-2442.
60. Frechet, J. M. J.; Cameron, J. F., Photogenerated amines and diamines. Novel curing systems for thin film coatings. *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering* **1991**, *64*, 55-56.
61. Fréchet, J. M. J., The photogeneration of acid and base within polymer coatings: Approaches to polymer curing and imaging *Pure and Applied Chemistry* **1992**, *64*, 1239-1248.
62. Suyama, K.; Iriyama, H.; Shirai, M.; Tsunooka, M., Curing Systems Using Photolysis of Carbamoyloxyimino Groups and Thermally Regenerated Isocyanate Groups. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2001**, *14* (2), 155-158.
63. Suyama, K.; Iriyama, H.; Tsunooka, M.; Shirai, m., Crosslinking of Oligomers Utilizing Sensitized Photoreaction at 366 nm and Thermal Decomposition of Pendant Carbamoyloxyimino Groups. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2004**, *17* (5), 707-712.
64. Igarashi, A.; Arimitsu, K.; Aoki, K. i.; Ichimura, K., Water-developable Base-amplifying Copolymers. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2005**, *18* (3), 419-420.
65. Kanji, S.; Satoshi, N.; Masamitsu, S., Thermally Stable Carbamates as Novel Photobase Generator. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2005**, *18* (1), 141-148.
66. Liu, Z.-C.; Shin, D.-S.; Lee, K.-T.; Jun, B.-H.; Kim, Y.-K.; Lee, Y.-S., Synthesis of photolabile o-nitroveratryloxycarbonyl (NVOC) protected peptide nucleic acid monomers. *Tetrahedron* **2005**, *61* (33), 7967-7973.
67. K. Kuroishi, P.; Dove, A. P., Photoinduced ring-opening polymerisation of l-lactide via a photocaged superbases. *Chemical Communications* **2018**, *54* (49), 6264-6267.
68. Xi, W.; Peng, H.; Aguirre-Soto, A.; Kloxin, C. J.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N., Spatial and Temporal Control of Thiol-Michael Addition via Photocaged Superbase in Photopatterning and Two-Stage Polymer Networks Formation. *Macromolecules* **2014**, *47* (18), 6159-6165.
69. Xi, W.; Krieger, M.; Kloxin, C. J.; Bowman, C. N., A new photoclick reaction strategy: photo-induced catalysis of the thiol-Michael addition via a caged primary amine. *Chemical Communications* **2013**, *49* (40), 4504-4506.
70. Wöll, D.; Smirnova, J.; Galetskaya, M.; Prykota, T.; Bühler, J.; Stengele, K.-P.; Pfeleiderer, W.; Steiner, U. E., Intramolecular Sensitization of Photocleavage of the Photolabile 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) Protecting Group: Photoproducts and Photokinetics of the Release of Nucleosides. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (21), 6490-6497.
71. Walbert, S.; Pfeleiderer, W.; Steiner, U. E., Photolabile Protecting Groups for Nucleosides: Mechanistic Studies of the 2-(2-Nitrophenyl)ethyl Group. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84* (6), 1601-1611.

72. Yi, H.; Maisonneuve, S.; Xie, J., Synthesis, glycosylation and photolysis of photolabile 2-(2-nitrophenyl)propyloxycarbonyl (NPPOC) protected glycopyranosides. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, *7* (18), 3847-3854.
73. Dietliker, K.; Birbaum, J.-L.; Hüsler, R.; Baudin, G.; Wolf, J.-P., Photolabile Catalysts. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2002**, *56* (5), 197-202.
74. Dietliker, K.; Jung, T.; Studer, K.; Benkhoff, J., Photolabile Tertiary Amines ; A New Technology Platform for Radiation Curing. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2007**, *61* (10), 655-660.
75. Dietliker, K.; Jung, T.; Benkhoff, J.; Kura, H.; Matsumoto, A.; Oka, H.; Hristova, D.; Gescheidt, G.; Rist, G., New Developments in Photoinitiators. *Macromolecular Symposia* **2004**, *217* (1), 77-98.
76. Dietliker, K.; Hüsler, R.; Birbaum, J. L.; Ilg, S.; Villeneuve, S.; Studer, K.; Jung, T.; Benkhoff, J.; Kura, H.; Matsumoto, A.; Oka, H., Advancements in photoinitiators—Opening up new applications for radiation curing. *Progress in Organic Coatings* **2007**, *58* (2), 146-157.
77. Kura, H.; Oka, H.; Birbaum, J.-L.; Kikuchi, T., Study on Photobase Generation from α -Aminoketones: Photocrosslinking of Epoxides with Carboxylic Acids. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2000**, *13* (1), 145-152.
78. Chemtob, A.; De Paz-Simon, H.; Dietlin, C.; Croutxé-Barghorn, C.; Salmi, H.; Allonas, X.; Chany, A.-C.; Vidal, L.; Rigolet, S., A highly reactive photobase catalytic system for sol-gel polymerization. *Thin Solid Films* **2014**, *550*, 177-183.
79. Sarker, A. M.; Kaneko, Y.; Neckers, D. C., Synthesis of Tetraorganylborate Salts: Photogeneration of Tertiary Amines. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 3949-3953.
80. M. Sarker, A.; Lungu, A.; Mejiritski, A.; Kaneko, Y.; C. Neckers, D., Tetraorganylborate salts as convenient precursors for photogeneration of tertiary amines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1998**, (10), 2315-2322.
81. Suyama, K.; Fuke, K.; Shirai, M.; Tsunooka, M., Photo- and Thermochemical Behavior of Quaternary Ammonium Thiocyanates and Their Use as Crosslinkers. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2003**, *16* (1), 83-86.
82. Sun, X.; Gao, J. P.; Wang, Z. Y., Bicyclic Guanidinium Tetraphenylborate: A Photobase Generator and A Photocatalyst for Living Anionic Ring-Opening Polymerization and Cross-Linking of Polymeric Materials Containing Ester and Hydroxy Groups. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (26), 8130-8131.
83. Chatani, S.; Gong, T.; Earle, B. A.; Podgórski, M.; Bowman, C. N., Visible-Light Initiated Thiol-Michael Addition Photopolymerization Reactions. *ACS Macro Letters* **2014**, *3* (4), 315-318.
84. Shiraishi, A.; Yamashita, T., Photolysis Mechanism of Quaternary Amidinium Salts. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (9), 2858-2863.
85. Arimitsu, K.; Takemori, Y.; Nakajima, A.; Oguri, A.; Furutani, M.; Gunji, T.; Abe, Y., Photobase generators derived from trans-o-coumaric acid for anionic UV curing systems without gas generation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53* (10), 1174-1177.
86. Arimitsu, K.; Oguri, A.; Furutani, M., 365nm-Light-sensitive photobase generators derived from trans-o-coumaric acid. *Materials Letters* **2015**, *140*, 92-94.
87. Zhang, X.; Xi, W.; Wang, C.; Podgórski, M.; Bowman, C. N., Visible-Light-Initiated Thiol-Michael Addition Polymerizations with Coumarin-Based Photobase Generators: Another Photoclick Reaction Strategy. *ACS Macro Letters* **2016**, *5* (2), 229-233.
88. Ikuta, K.; Iritani, K.; Shiraishi, A.; Yamashita, T., Photo-Induced Basicity Control of A DBU-Diarylethene Complex. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2020**, *33* (1), 85-90.

89. Zhang, X.; Wang, X.; Chatani, S.; Bowman, C. N., Phosphonium Tetrphenylborate: A Photocatalyst for Visible-Light-Induced, Nucleophile-Initiated Thiol-Michael Addition Photopolymerization. *ACS Macro Letters* **2020**, 84-89.
90. Pinaud, J.; Trinh, T. K. H.; Sauvanier, D.; Placet, E.; Songsee, S.; Lacroix-Desmazes, P.; Becht, J.-M.; Tarablsi, B.; Lalevee, J.; Pichavant, L.; Héroguez, V.; Chemtob, A., In Situ Generated Ruthenium–Arene Catalyst for Photoactivated Ring-Opening Metathesis Polymerization through Photolabile N-Heterocyclic Carbene Ligand. **2018**, *24*, 337-341.
91. Arimitsu, K.; Kushima, A.; Endo, R., Novel Photobase Generators and Their Application to Photopolymers. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2009**, *22* (5), 663-666.
92. Arimitsu, K.; Endo, R., Application to Photoreactive Materials of Photochemical Generation of Superbases with High Efficiency Based on Photodecarboxylation Reactions. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (22), 4461-4463.
93. Arimitsu, K.; Fukuda, K.; Sakai, N., Photochemical Generation of Superbases from Carboxylates Consisting of Phthalimidoacetic Acid Derivatives and Superbases. *Chemistry Letters* **2014**, *43* (6), 831-833.
94. Arimitsu, K.; Maruyama, Y.; Furutani, M., Photobase Generators Liberating Two Bases by Absorbing One Photon and Their Application to Photosensitive Materials. *Chemistry Letters* **2015**, *44* (9), 1194-1196.
95. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C., Polythiourethane networks catalyzed by photobase generators. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *100*, 81-85.
96. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C.; Defoin, A.; Ak, A., Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (22), 6577-6583.
97. Terada, K.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Development of Photobase Generators Liberating Radicals as well as Bases and Their Application to Hardcoating Materials. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2018**, *31* (4), 493-496.
98. Terada, K.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Photoresist materials comprising photobase generators and epoxy resins bearing carboxylic acids to lead to marked enhancement of base-catalyzed cross-linking reactions. *Polymers for Advanced Technologies* **2019**, *30* (2), 304-311.
99. Boscá, F.; Miranda, M. A.; Carganico, G.; Mauleon, D., PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGICAL PROPERTIES OF KETOPROFEN ASSOCIATED WITH THE BENZOPHENONE CHROMOPHORE. *Photochemistry and Photobiology* **1994**, *60* (2), 96-101.
100. Costanzo, L. L.; Guidi, G. D.; Condorelli, G.; Cambria, A.; Fama, M., MOLECULAR MECHANISM OF DRUG PHOTOSENSITIZATION–II. PHOTOHEMOLYSIS SENSITIZED BY KETOPROFEN. *Photochemistry and Photobiology* **1989**, *50* (3), 359-365.
101. Monti, S.; Sortino, S.; De Guidi, G.; Marconi, G., Photochemistry of 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid (ketoprofen) Part 1A picosecond and nanosecond time resolved study in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, *93* (13), 2269-2275.
102. Martínez, L. J.; Scaiano, J. C., Transient Intermediates in the Laser Flash Photolysis of Ketoprofen in Aqueous Solutions: Unusual Photochemistry for the Benzophenone Chromophore. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (45), 11066-11070.
103. Cosa, G.; J. Martínez, L.; C. Scaiano, J., Influence of solvent polarity and base concentration on the photochemistry of ketoprofen: independent singlet and triplet pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (15), 3533-3537.
104. Borsarelli, C. D.; Braslavsky, S. E.; Sortino, S.; Marconi, G.; Monti, S., Photodecarboxylation of Ketoprofen in Aqueous Solution. A Time-resolved Laser-induced Optoacoustic Study. *Photochemistry and Photobiology* **2000**, *72* (2), 163-171.
105. Musa, K. A. K.; Matxain, J. M.; Eriksson, L. A., Mechanism of Photoinduced Decomposition of Ketoprofen. *Journal of Medicinal Chemistry* **2007**, *50* (8), 1735-1743.

106. Chuang, Y. P.; Xue, J.; Du, Y.; Li, M.; An, H.-Y.; Phillips, D. L., Time-Resolved Resonance Raman and Density Functional Theory Investigation of the Photochemistry of (S)-Ketoprofen. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (30), 10530-10539.
107. Li, M.-D.; Yeung, C. S.; Guan, X.; Ma, J.; Li, W.; Ma, C.; Phillips, D. L., Water- and acid-mediated excited-state intramolecular proton transfer and decarboxylation reactions of ketoprofen in water-rich and acidic aqueous solutions. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *17* (39), 10935-10950.
108. Li, M.-D.; Ma, J.; Su, T.; Liu, M.; Yu, L.; Phillips, D. L., Direct Observation of Triplet State Mediated Decarboxylation of the Neutral and Anion Forms of Ketoprofen in Water-Rich, Acidic, and PBS Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (20), 5882-5887.
109. Babenko, S. V.; Kuznetsova, P. S.; Polyakov, N. E.; Kruppa, A. I.; Leshina, T. V., New insights into the nature of short-lived paramagnetic intermediates of ketoprofen. Photo-CIDNP study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, *392*, 112383.
110. Placet, E.; Pinaud, J.; Gimello, O.; Lacroix-Desmazes, P., UV-Initiated Ring Opening Polymerization of L-Lactide Using a Photobase Generator. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (6), 688-692.
111. Blake, J. A.; Gagnon, E.; Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Photodecarboxylation of Xanthone Acetic Acids: C–C Bond Heterolysis from the Singlet Excited State. *Organic letters* **2006**, *8* (6), 1057-1060.
112. Heinz, B.; Schmidt, B.; Root, C.; Satzger, H.; Milota, F.; Fierz, B.; Kiefhaber, T.; Zinth, W.; Gilch, P., On the unusual fluorescence properties of xanthone in water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (29), 3432-3439.
113. Abdullah, K. A.; Kemp, T. J., Solvatochromic effects in the fluorescence and triplet–triplet absorption spectra of xanthone, thioxanthone and N-methylacridone. *Journal of Photochemistry* **1986**, *32* (1), 49-57.
114. Blake, J. A. The Development of a novel photolabile protecting group based on xanthone acetic acid photodécarboxylation for corneal drug delivery. University of Ottawa, 2010.
115. Garner, A.; Wilkinson, F., Laser photolysis studies of the triplet state of xanthone and its ketyl radical in fluid solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72* (0), 1010-1020.
116. Aydin, M.; Arsu, N.; Yagci, Y., One-Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24* (12), 718-723.
117. Aydin, M.; Arsu, N.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J., Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid as One-Component Type II Photoinitiator. *Macromolecules* **2005**, *38* (10), 4133-4138.
118. Karasu, F.; Arsu, N.; Jockusch, S.; Turro, N. J., Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxanthone Acetic Acid Derivative as Photoinitiator. *Macromolecules* **2009**, *42* (19), 7318-7323.
119. Esen, D. S.; Temel, G.; Balta, D. K.; Allonas, X.; Arsu, N., One-Component Thioxanthone Acetic Acid Derivative Photoinitiator for Free Radical Polymerization. *Photochemistry and Photobiology* **2014**, *90* (2), 463-469.
120. Dong, X.; Hu, P.; Zhu, G.; Li, Z.; Liu, R.; Liu, X., Thioxanthone acetic acid ammonium salts: highly efficient photobase generators based on photodecarboxylation. *RSC Advances* **2015**, *5* (66), 53342-53348.
121. Defoin, A.; Defoin-Straatmann, R.; Hildenbrand, K.; Bittersmann, E.; Kreft, D.; Kuhn, H. J., A new liquid phase actinometer: quantum yield and photo-CIDNP study of phenylglyoxylic acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry* **1986**, *33* (2), 237-255.
122. Xu, M.; Wan, P., Efficient photodecarboxylation of aryl-substituted phenylacetic acids in aqueous solution: a general photochemical reaction. *Chemical Communications* **2000**, (21), 2147-2148.

123. Zhang, X.; Cox, L.; Wen, Z.; Xi, W.; Ding, Y.; Bowman, C. N., Implementation of two distinct wavelengths to induce multistage polymerization in shape memory materials and nanoimprint lithography. *Polymer* **2018**, *156*, 162-168.
124. Zhang, X.; Xi, W.; Gao, G.; Wang, X.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N., o-Nitrobenzyl-Based Photobase Generators: Efficient Photoinitiators for Visible-Light Induced Thiol-Michael Addition Photopolymerization. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (7), 852-857.
125. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C.; Marechai, D.; Ak, A., Photopolymerization using Photolabile Amine Catalysts. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2012**, *25* (2), 147-151.
126. Terada, K.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Photosensitivity Characteristics of Novel Resists Consisting of a Photobase Generator and an Epoxy Resin. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2017**, *30* (3), 271-273.
127. Feillée, N.; Chemtob, A.; Ley, C.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X.; Ponche, A.; Le Nouen, D.; Majjad, H.; Jacomine, L., Photoinduced Cross-Linking of Dynamic Poly(disulfide) Films via Thiol Oxidative Coupling. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37* (2), 155-160.
128. Feillée, N.; De Fina, M.; Ponche, A.; Vaultot, C.; Rigolet, S.; Jacomine, L.; Majjad, H.; Ley, C.; Chemtob, A., Step-growth thiol-thiol photopolymerization as radiation curing technology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (1), 117-128.
129. Scaiano, J. C., Solvent effects in the photochemistry of xanthone. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (26), 7747-7753.
130. Barra, M.; Bohne, C.; Scaiano, J. C., Effect of cyclodextrin complexation on the photochemistry of xanthone. Absolute measurement of the kinetics for triplet-state exit. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (22), 8075-8079.
131. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Jacques, P., The spectral shape dependence of xanthone triplet-triplet absorption on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *137* (2), 87-92.
132. Satzger, H.; Schmidt, B.; Root, C.; Zinth, W.; Fierz, B.; Krieger, F.; Kiefhaber, T.; Gilch, P., Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (46), 10072-10079.
133. Rai-Constapel, V.; Etinski, M.; Marian, C. M., Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (19), 3935-3944.

Chapitre II : Etude des propriétés
photophysiques et photochimiques de
sels de xanthone acide acétique,
propionique – triazabicyclodécène, et
leurs dérivés

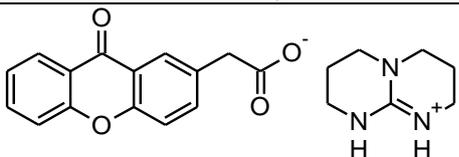
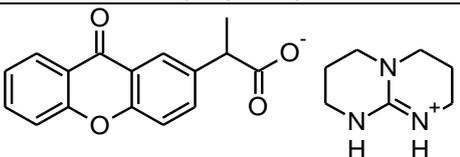
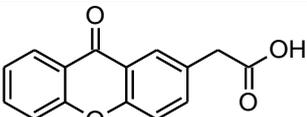
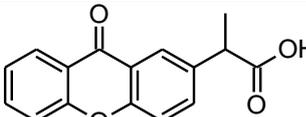
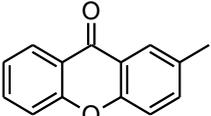
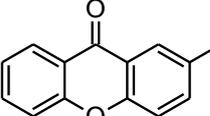
Table des matières

I.	Introduction	63
II.	Absorbance stationnaire en UV-Visible.....	63
a.	Spectres d'absorbance et coefficients d'absorption molaire des PBG et leurs dérivés.....	63
b.	Observation de la photolyse des PBG	69
III.	Fluorescence	71
a.	Emission de fluorescence.....	71
b.	Rendement quantique de fluorescence.....	72
IV.	Etude de l'état excité triplet.....	74
a.	Absorbance et durée de vie	74
b.	Rendement quantique en état triplet.....	77
i.	Raisonnement théorique	77
ii.	Détermination du maximum d'absorption des états excités triplets dans différents solvants	80
iii.	Calcul de constante de vitesse de réaction entre MN et BP	81
iv.	Calcul de rendement quantique en état triplet	83
v.	Valeur de rendement quantique en état triplet	84
c.	Coefficient d'absorption molaire des états excités triplets	86
i.	Méthode de calcul n°1	86
ii.	Méthode de calcul n°2	87
V.	Décarboxylation des PBG	88
VI.	Conclusion	92
VII.	Références bibliographiques.....	95

I. Introduction

Il a été vu dans le précédent chapitre que le mécanisme de photodécarboxylation de molécules dérivées de la xanthone (la thioxanthone ou le kétoprofène) est encore incertain. Ceci est dû au fait que la xanthone possède une photochimie pouvant beaucoup varier en fonction du milieu dans lequel elle se trouve, ou encore en fonction des substituants de celle-ci. Afin d'essayer d'apporter un regard nouveau sur cette photochimie, une étude spectroscopique approfondie sera réalisée sur différentes molécules (récapitulées dans le Tableau 1). Les deux photobases, leur forme acide non complexée respective ainsi que leur produit de photolyse respectif ont été synthétisés au laboratoire. Cette étude spectroscopique comprendra une analyse de l'absorbance stationnaire UV-Visible, une étude de la fluorescence de ces composés dans différents solvants avec la détermination de rendement quantique de fluorescence et une étude sur l'état excité triplet de ces molécules par photolyse laser éclair. De plus, une brève partie sur la détection de la décarboxylation des photobases sera abordée.

Tableau 1 : Formules développées et abréviations des molécules étudiées

Forme	Série acétique	Série propionique
Photobase	 <p>Xanthone acide acétique-TBD (XnAA-TBD)</p>	 <p>Xanthone acide propionique-TBD (XnAP-TBD)</p>
Acide	 <p>Xanthone acide acétique (XnAAH)</p>	 <p>Xanthone acide propionique (XnAPH)</p>
Photoproduit	 <p>Methylxanthone (XnMe)</p>	 <p>Ethylxanthone (XnEth)</p>

II. Absorbance stationnaire en UV-Visible

a. Spectres d'absorbance et coefficients d'absorption molaire des PBG et leurs dérivés

L'état de l'art a montré que le produit majoritaire de la photolyse d'un sel de xanthone acide-TBD correspond à son dérivé décarboxylé. Cela signifie donc que XnAA-TBD conduit à la formation de XnMe, et XnAP-TBD à celle de XnEth. Les spectres d'absorption UV-Vis de ces molécules ont été réalisés dans un premier temps dans l'acétonitrile (MeCN). Ces spectres d'absorbance seront

comparés à celui de la xanthone simple (Xn) afin d'observer les effets du groupement adduit sur les transitions électroniques.

La Figure 1 montre les spectres d'absorbance UV-Visible de la xanthone et de la photobase dérivé de l'acide acétique (XnAA-TBD), dont l'absorbance maximale a été normalisée. A l'instar de la xanthone, la photobase présente 2 bandes d'absorption principales : la première se situe dans les UV lointains avec un maximum λ à 239 nm contre un maximum λ à 236 nm pour Xn. Il apparaît ici un léger décalage bathochrome, c'est-à-dire un déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées. Ce même décalage se retrouve sur la seconde bande d'absorption principale située dans les UV proches avec un maximum λ à 347 nm pour la photobase contre 338 nm pour Xn. Un décalage pouvait être attendu, mais sans certitude quant à son importance dans la mesure où la faculté de modification de spectre dépend de plusieurs paramètres comme le groupe fonctionnel, le solvant ou encore la position du substituant sur le squelette d'un chromophore.^{1,2}

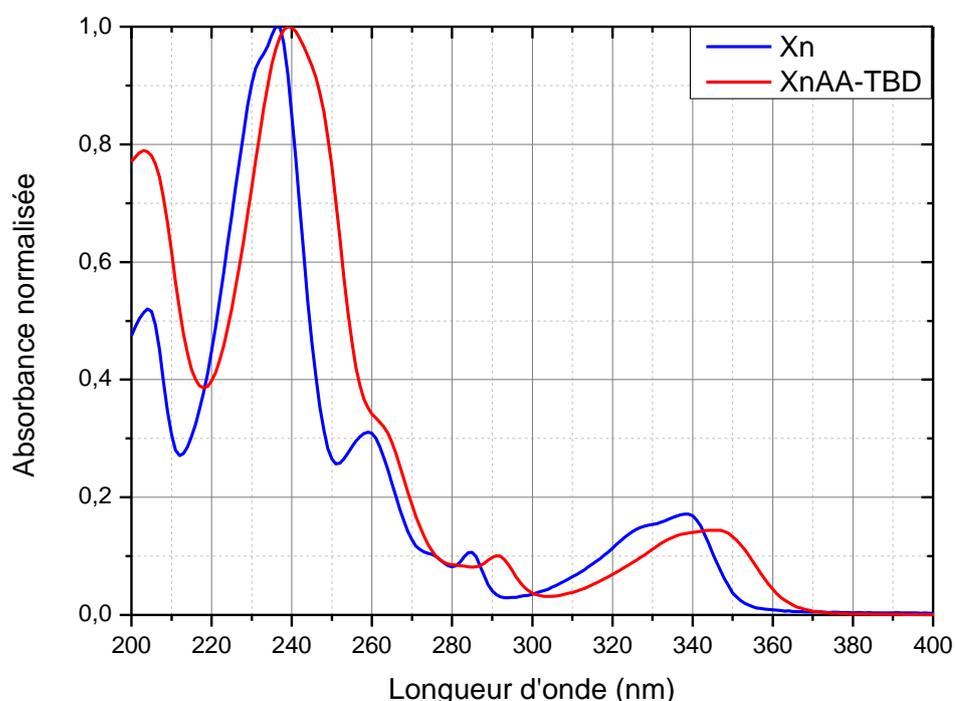


Figure 1: Spectre d'absorption UV-Visible de Xn et XnAA-TBD dans MeCN

A ce stade, il est opportun de s'intéresser à la photochimie particulière de la xanthone. En effet, contrairement à la plupart des molécules, celle-ci possède des états excités S_1 , S_2 , T_1 et T_2 très proche en énergie³⁻⁷. Il est connu d'ailleurs que son état S_1 est un état noir⁵, c'est-à-dire que lors de l'absorption d'un photon, la molécule de xanthone se trouve directement dans un état excité S_2 . De plus, les niveaux d'énergie des transitions $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ (triplet et singulet) sont dépendants de la polarité du solvant. Un solvant polaire stabilisera la transition $\pi\pi^*$, et déstabilisera la transition $n\pi^*$, ce qui peut mener à l'interversion de ces deux configurations électroniques, et par conséquent l'interversion des deux transitions électroniques en fonction de la polarité des solvants.

Un diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 2) retranscrit ce qu'il se produit lorsqu'une molécule classique de type cétone aromatique (ici la benzophénone), ainsi que lorsque la xanthone sont excitées, afin de mettre en évidence la photophysique complexe de cette molécule.

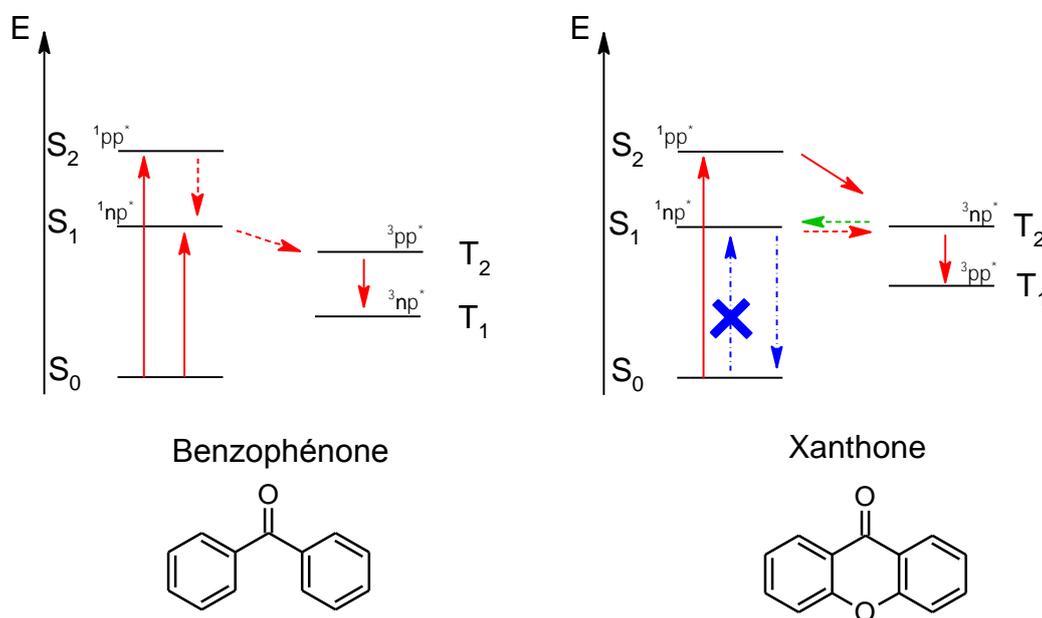


Figure 2: Diagramme de Jablonski de la benzophénone (à gauche) et de la xanthone (à droite) dans le méthanol

Le spectre d'absorption de la benzophénone permet d'observer deux transitions différentes :

- La transition S_0-S_1 ($n \rightarrow \pi^*$) aux alentours de 340 nm, qui est une transition interdite, possède un coefficient d'absorption molaire $\approx 180 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- la transition S_0-S_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) aux alentours de 250 nm, qui est une transition permise, possède un coefficient d'absorption molaire $\approx 20\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Le rendement quantique de croisement intersystème (ISC « intersystem crossing ») de la BP est égal à 1, ce qui signifie que 100% des molécules à l'état excité passeront de l'état singulet à l'état triplet. Bien que l'ISC de la xanthone soit très proche ($\text{ISC}_{\text{xanthone}} = 0,97$), son comportement est tout autre. Comme évoqué précédemment, la transition S_0-S_1 est interdite, et la littérature tend à avancer que les configurations électroniques $^1n\pi^*$ et $^1\pi\pi^*$ de la xanthone sont proches en énergie et peuvent s'inverser^{3-5, 7}. Le coefficient d'absorption molaire de la bande d'absorption aux alentours de 350 nm ($\epsilon \approx 6000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ne correspond pas une transition classique comme celle de BP. De plus, dans les solvants polaires comme le méthanol, les états excités $\pi\pi^*$ sont stabilisés tandis que les états excités $n\pi^*$ sont déstabilisés. Il peut y avoir interversion des états triplet $^3n\pi^*$ et $^3\pi\pi^*$. L'état T_2 se trouve alors suffisamment proche en énergie de l'état S_1 pour permettre un rétro-croisement intersystème, ce qui donne lieu alors au phénomène de fluorescence retardée⁷.

Dans la suite des expériences, la bande d'absorption se situant aux alentours de 340 nm sera le centre des analyses expérimentales car il s'agit de la bande qui est irradiée dans la littérature pour déclencher une réaction de décarboxylation, ou encore déclencher le mécanisme de libération de la base.

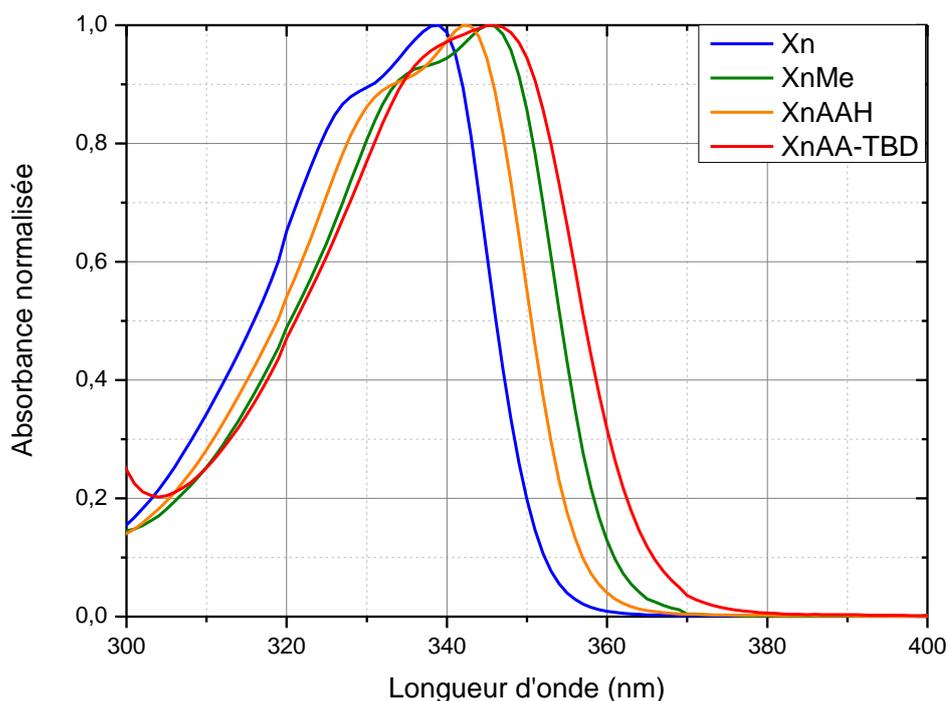


Figure 3: Spectre d'absorption normalisée de Xn, XnMe, XnAAH et XnAA-TBD dans l'acétonitrile

La Figure 3 représente les spectres d'absorption normalisée de la xanthone (Xn), de la photobase dérivée acide acétique (XnAA-TBD), de l'acide (XnAAH) ainsi que son photoproduit (XnMe) dans l'acétonitrile (MeCN). Le décalage bathochrome observé précédemment est dépendant du substituant. Le sel de TBD (en rouge) présente le plus fort décalage, tandis que XnAAH (en orange) présente le plus faible. XnMe (en vert), présente quant à lui un décalage important intermédiaire entre la photobase XnAA-TBD et l'acide XnAAH. Il est également possible d'observer que le spectre de la photobase est légèrement moins structuré que celui des autres molécules, avec un épaulement moins marqué. Une explication possible résiderait dans la différence d'effet inducteur donneur des différents substituants, permettant une stabilisation plus ou moins importante de la transition électronique.

L'ajout d'un groupement méthyl sur la fonction acétique n'a que très peu d'impact sur les spectres d'absorption UV-Visible (Figure 4). En effet, les spectres d'absorption des dérivés acides acétiques (XnAA-TBD, XnAAH et XnMe en pointillé) présentent une différence inférieure à 1 nm par rapport aux spectres des dérivés acides propioniques (XnAP-TBD, XnAPH et XnEth en trait plein). Le groupement $-CH_3$ n'ajoute qu'un faible effet inducteur donneur sur la chaîne carbonée.

Les coefficients d'absorption molaire ϵ dans l'acétonitrile des composés ainsi que celui de la xanthone ont été déterminés en suivant le mode opératoire décrit en annexe, en se basant sur la loi de Beer-Lambert. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

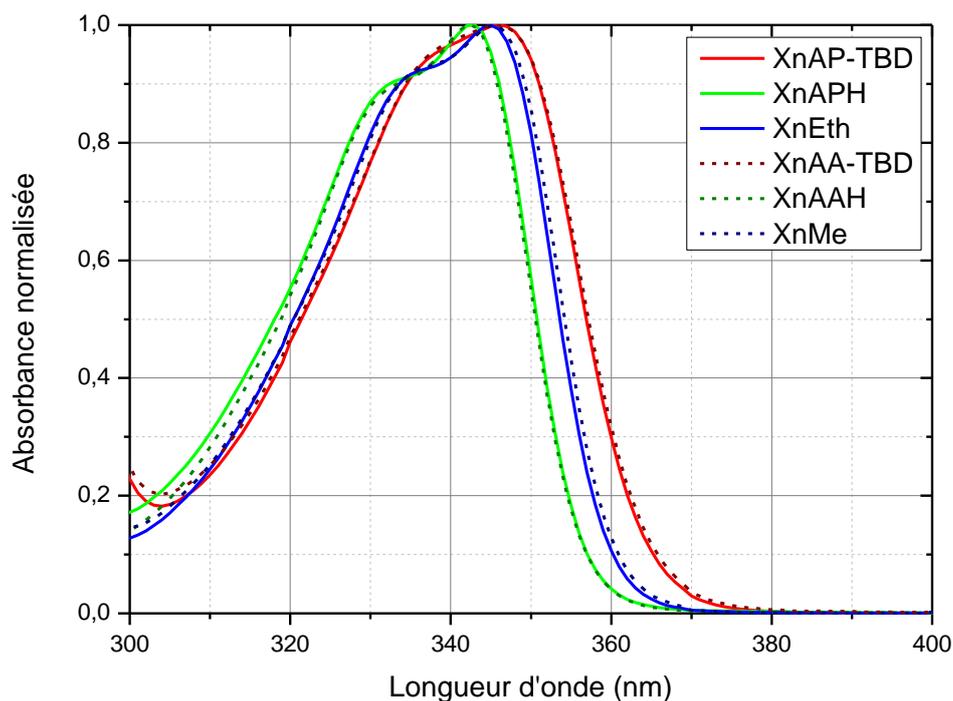


Figure 4: Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible normalisée des différents PBG et leurs dérivés dans l'acétonitrile

Tableau 2: Tableau récapitulatif des valeurs de coefficients d'absorption molaire dans MeCN

Molécule	λ_{\max}/nm	$\epsilon / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Xn	338	6928
XnAP-TBD	346	5870
Xn-APH	342	6141
Xn-Eth	345	6444
XnAA-TBD	346	5926
Xn-AAH	342	6474
Xn-Me	345	6524

Un fait intéressant est alors observable : la valeur du coefficient d'absorption molaire décroît légèrement selon le substituant en respectant l'ordre suivant : Xn > XnEth > XnAPH > XnAP-TBD. La photobase possède le ϵ le plus bas par rapport à la xanthone. Le photoproduit XnEth est la molécule qui structurellement s'en rapproche le plus, et est également la molécule qui possède le ϵ le plus proche de celui de Xn. La variation de coefficient d'absorption molaire n'est pas très importante, mais, associée au déplacement bathochrome, il devrait cependant être possible d'observer des changements de spectres en cas de photolyse de la photobase. Cette même tendance se trouve dans la xanthone acide acétique et ses dérivés. Compte tenu des valeurs de longueur d'onde maximum λ_{\max} et des ϵ , il devrait être possible d'observer théoriquement un léger décalage hypsochrome et hyperchrome du spectre d'absorption lors de la photolyse de la

photobase. C'est-à-dire un décalage vers les UV, et une augmentation de l'absorbance générale. Cet effet sera observé plus tard dans ce travail de thèse. (Chapitre II, II, b, page 70)

Il a été vu que la xanthone est très sensible à son environnement, ses configurations électroniques pouvant très facilement varier. Cet effet de polarité a été étudié sur les propriétés optiques de nos molécules en réalisant les spectres d'absorption dans le méthanol. Il a été démontré que l'ajout d'un groupement méthyl sur la chaîne carbonée n'a pas d'influence sur le spectre, c'est pourquoi une seule série de composés sera représentée (Figure 5).

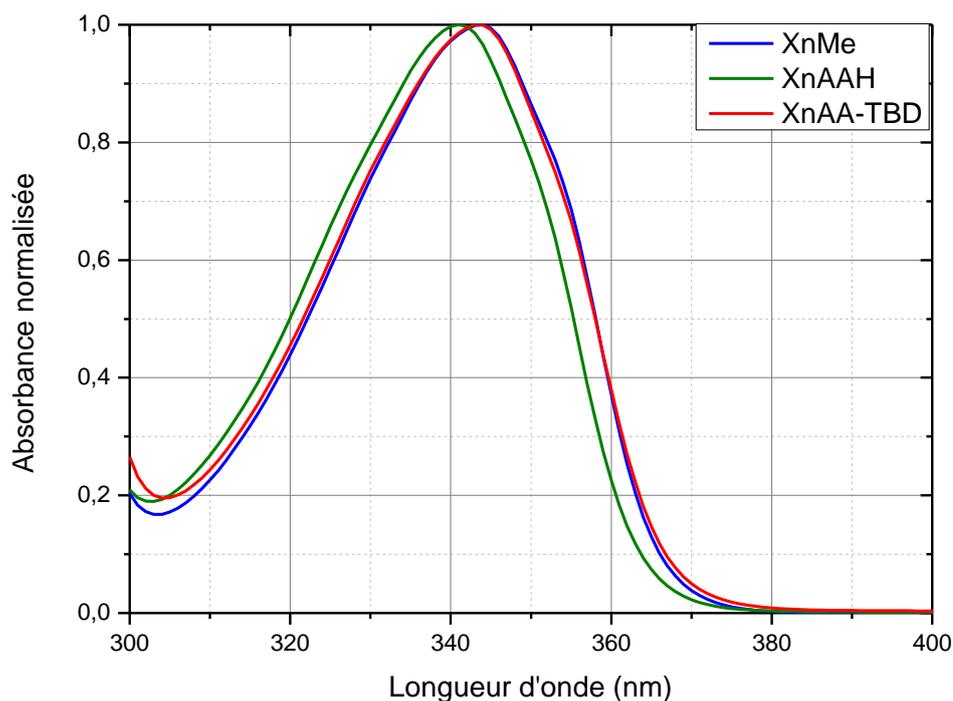


Figure 5 : Spectre d'absorption normalisée de XnMe, XnAAH et XnAA-TBD dans le méthanol

La Figure 5 représente les spectres d'absorption normalisée de la photobase acétique, de sa forme acide et son photoproduit dans le méthanol. Il apparaît ici que le spectre n'a pas la même allure que dans l'acétonitrile, ni les mêmes longueurs d'ondes maximales. Dans l'acétonitrile, un épaulement est observable sur la gauche du maximum d'absorbance. Dans le méthanol, un très léger épaulement se laisse apercevoir sur la droite du maximum. Les spectres d'absorptions montrent un changement d'allure général en fonction du solvant utilisé, ce qui appuie l'idée d'un changement de structure vibrationnelle, ce qui démontre l'importance du milieu dans lequel la molécule se trouve. C'est pourquoi dans cette thèse différents solvants seront utilisés à des fins de comparaison. Les coefficients d'absorption molaire dans ces solvants sont représentés dans le Tableau 3. La valeur du maximum d'absorption varie en fonction du solvant, entre 343 et 350 nm grâce à un effet de solvatochromie, cependant le coefficient d'absorption molaire en est indépendant et ne varie pas.

Tableau 3 : Longueurs d'onde d'absorption maximales de XnAP-TBD et coefficients d'absorption molaires correspondant dans différents solvants

Solvants	λ max (en nm)	ϵ (en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
MeOH	343	6035
MeCN	346	5870
10mol% H ₂ O/MeCN	346	5830
30mol% H ₂ O/MeCN	346	5901
70mol% H ₂ O/MeCN	347	5863
H ₂ O	350	5921
BuCN	347	6037
Acétone	346	5968

b. Observation de la photolyse des PBG

Dans le méthanol, les spectres de la photobase et du photoproduit sont beaucoup plus proches entre eux que dans l'acétonitrile, et les maximums d'absorbances sont inversés. Le Tableau 4 reprend les différentes longueurs d'onde au maximum d'absorption pour ces molécules dans l'acétonitrile et le méthanol.

Tableau 4 : Longueurs d'onde d'absorption maximale, largeur à mi-hauteur et borne à mi-hauteur de XnAA-TBD et dérivés dans 2 solvants différents

Molécules / Solvant	MeCN	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	Borne à mi-hauteur (nm)	MeOH	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	Borne à mi-hauteur (nm)
XnAA-TBD	346 nm	2,78*10 ⁵	[321,2-357,2]	343 nm	2,75*10 ⁵	[321,6-358,0]
XnAAH	342 nm	3,15*10 ⁵	[318,8-350,5]	341 nm	2,82*10 ⁵	[319,9-355,3]
XnMe	345 nm	2,96*10 ⁵	[320,4-354,2]	344 nm	2,78*10 ⁵	[322,1-358,1]

Il apparaît ici que les largeurs de bandes d'absorption à mi-hauteur ne varient que légèrement d'un produit à l'autre. La photobase présente toujours la largeur la plus faible tandis que l'acide présente la plus large. L'écart entre la photobase et son photoproduit est plus important dans l'acétonitrile que dans le méthanol où l'écart est sensiblement le même. Les spectres d'absorption de la photobase XnAA-TBD et du photoproduit XnMe sont très proches dans le méthanol, et dans le cas d'une photolyse dans ce milieu, un changement de spectre serait difficile à observer contrairement à la situation où l'acétonitrile est le solvant. Dans le but d'effectuer cette observation, les spectres d'absorption d'une solution de photobase dans l'acétonitrile et dans le méthanol ont été enregistrés pour différents nombres d'impulsions laser.

En effet, un décalage hypsochrome et hyperchrome est observé dans la photolyse des photobase dans l'acétonitrile (Figure 6), ce qui est en accord avec l'analyse UV-Visible de ces composés. Pour rappel, le photoproduit possède un coefficient d'absorption molaire légèrement supérieur à la photobase, avec une longueur d'onde maximum légèrement décalée vers le bleu, ce qui explique l'évolution du spectre d'absorption : la décarboxylation de la photobase XnAA-TBD donne lieu à la formation du photoproduit XnMe. A l'inverse, la photolyse des photobases dans le méthanol (Figure 7) ne montre qu'un léger décalage hyperchrome beaucoup plus faible que celui observé dans l'acétonitrile. Cela suggère une photolyse beaucoup plus efficace de la photobase dans l'acétonitrile que dans le méthanol, (cela sera étudié en détail dans le prochain chapitre) ce qui

met une fois de plus en avant le fait que la photochimie de la xanthone est ses dérivés est extrêmement complexe, et dépend du milieu dans laquelle elle se situe.

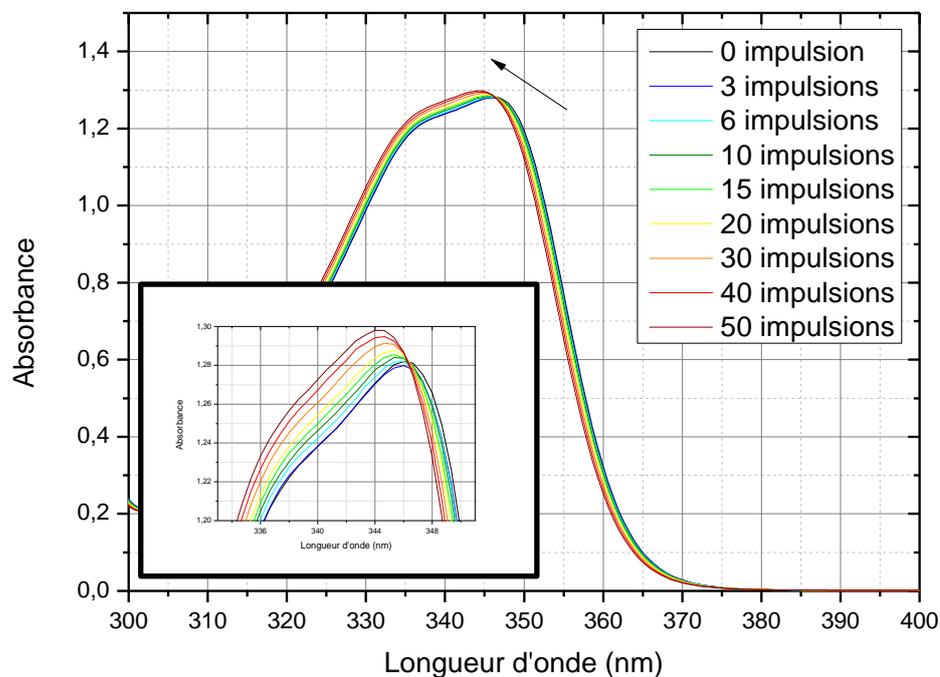


Figure 6: Evolution du spectre d'absorption de XnAP-TBD au cours de sa photolyse dans MeCN

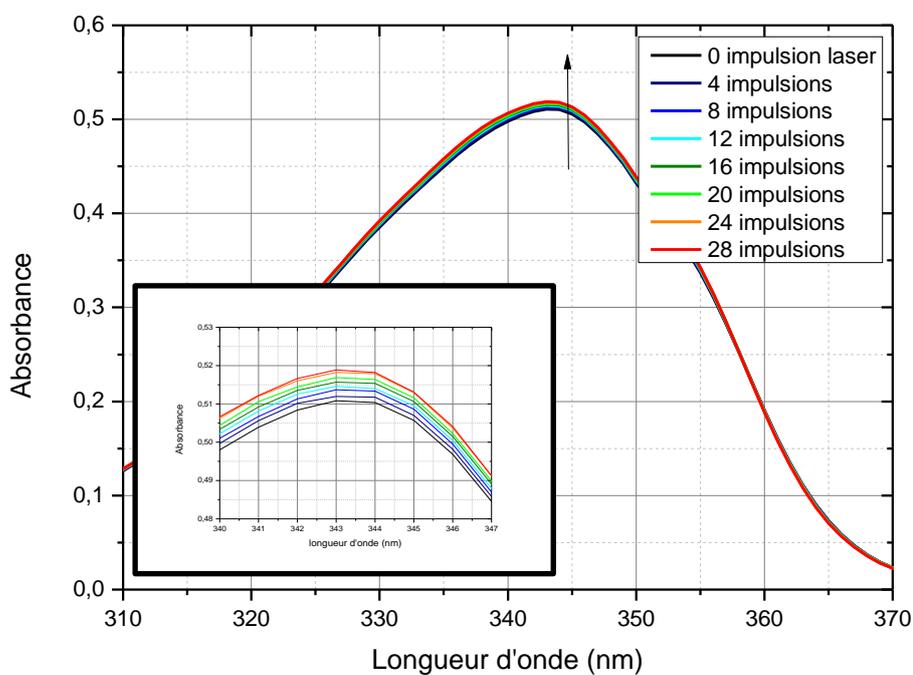


Figure 7: Evolution du spectre d'absorption de XnAP-TBD au cours de sa photolyse dans MeOH

III. Fluorescence

a. Emission de fluorescence

Le phénomène de fluorescence correspond à la désactivation radiative d'une molécule se trouvant dans un état excité singulet S_1 . C'est pourquoi l'étude de celle-ci est importante dans la mesure où Scaiano *et al.* prônent un mécanisme réactionnel de décarboxylation passant par un état transitoire singulet. Il est également connu que la xanthone et ses dérivés sont faiblement voire très faiblement fluorescents, mais que le rendement quantique de fluorescence dépend largement du solvant dans lequel la molécule est dissoute (Figure 2)⁷. Dans cette partie, des analyses de fluorescence des photobases, acides et photoproduits seront réalisées dans différents solvants. Le protocole de mesure de fluorescence sera décrit en Annexes 2.

Les résultats montrent que la photobase ne fluoresce pas dans l'acétonitrile. La même observation est réalisée pour chacune des photobases, acides et photoproduits ainsi que la xanthone dans l'acétonitrile : aucune émission de fluorescence n'est observable. Il est opportun à ce stade de rappeler que Scaiano *et al.* ont réalisé chacune de leurs expériences dans une solution aqueuse tampon phosphaté⁸, et que sous irradiation d'une solution de xanthone acétate, une élévation de la fluorescence a été observée. Pour rappel, la xanthone présente des propriétés de fluorescence retardée dans les solvants très polaires⁷. Il a été observé ici que dans l'acétonitrile, ni la photobase, ni le photoproduit ne fluorescent. D'autres mesures de fluorescence ont donc été réalisées dans différents solvants (référencés dans le Tableau 5) possédant un caractère plus ou moins polaire, combiné ou non avec le caractère protique. Les photobases sont solubles dans l'eau, ce qui n'est pas le cas de leurs dérivés. La valeur de paramètre de Dimroth (Et(30)⁹) correspond à une somme de différents facteurs permettant de rendre compte de la polarité des solvants, et ainsi de pouvoir les classer.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des solvants utilisés pour des mesures de fluorescence et leurs caractéristiques

Solvants	Et(30)	Protique/ non protique	Signal de fluorescence
Acétonitrile (MeCN)	45,6	Non	non
Propionitrile (PrCN)	43,6	Non	non
Butyronitrile (BuCN)	42,5	Non	non
Méthanol (MeOH)	55,4	Oui	oui
H ₂ O	63,1	Oui	oui
Acetone	42,2	Non	non

Parmi tous les solvants étudiés, les molécules ne présentent de fluorescence que dans le méthanol ainsi que dans l'eau : uniquement les solvants à caractère protique (Figure 8). Ce résultat est cohérent avec la littérature. En effet, la xanthone et ses dérivés peuvent subir un phénomène dit de fluorescence retardée dans certains solvants très polaire. Dans ces solvants, il y a un équilibre thermodynamique entre les états excités triplet et singulet, permettant alors un retour de l'état triplet vers l'état singulet, ce qui résulte alors en un signal de fluorescence.

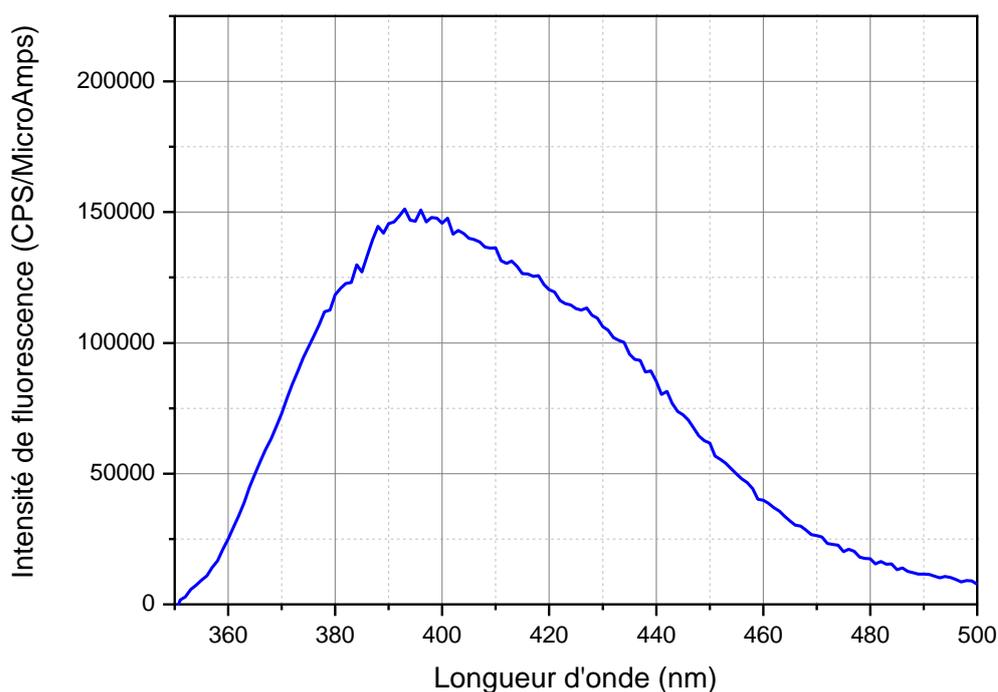


Figure 8: Spectre d'émission de fluorescence de la photobase XnAA-TBD dans MeOH ($\lambda_{\text{excitation}} = 345 \text{ nm}$, Plage d'analyse = 350-500 nm, ouverture de fente : 3nm * 2)

b. Rendement quantique de fluorescence

Afin de comprendre le résultat d'augmentation de fluorescence observé lors de la photolyse de nos molécules dans la littérature, le rendement quantique de fluorescence a été calculé dans les deux solvants à caractère protique. Pour ce faire, une méthode expérimentale, issue de la littérature utilisant une molécule de référence a été utilisée¹⁰⁻¹². L'hémisulfate monohydrate de quinine (Schéma 1) a été utilisé comme molécule standard de référence, celle-ci possédant un rendement quantique de fluorescence de 0,6.

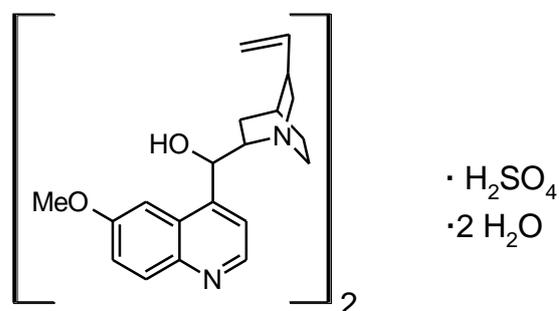


Schéma 1 : Structure de l'hémisulfate monohydrate de quinine

En suivant l'équation suivante, il est possible de déterminer les rendements quantiques de fluorescence :

$$\phi_x = \left(\frac{A_r}{A_x}\right) * \left(\frac{F_x}{F_r}\right) * \left(\frac{n_x}{n_r}\right)^2 * \phi_r \quad (1)$$

Avec ϕ le rendement quantique de fluorescence, A l'absorbance du composé, F l'aire sous la courbe d'émission de fluorescence, n l'indice de réfraction du solvant utilisé. Enfin les indices x et r font référence à la molécule inconnue et de référence respectivement.

Tableau 6 : Valeurs de rendement quantique de fluorescence des photobases et leurs dérivés dans l'eau et le méthanol

Molécules / solvants	Méthanol	Eau
XnAP-TBD	0,0017	0,12
XnAPH	0,0014	-
XnEth	0,0039	-
XnAA-TBD	0,0019	0,14
XnAAH	0,0018	-
XnMe	0,0041	-
Xn	0,0006	-

Dans l'eau, seules les photobases sont solubles et leurs rendements quantiques sont équivalents. Ces valeurs sont 100 fois supérieures aux valeurs de rendement quantique dans le méthanol, ceci pouvant être dû à la différence de polarité des solvants, l'eau permettant alors une fluorescence retardée plus intense que le méthanol. Dans le cas de ce dernier, on observe que le rendement quantique est plus important dans le cas des photoproduits XnMe et XnEth, et que les photobases et les acides possèdent tous deux un rendement très similaire. Le photoproduit fluoresce 2 à 3 fois plus que la photobase. Le postulat de Scaiano faisant passer la décarboxylation par un état singulet peut sembler cohérent : si la réaction de décarboxylation passe par un état singulet, celle-ci réduit le rendement quantique de fluorescence par rapport à celui du photoproduit. Cependant, la littérature montre que sous forme protonée, à cette longueur d'onde d'irradiation, l'acide ne peut pas décarboxyler¹³, or la photobase et la forme acide présente le même rendement quantique de fluorescence. Cela signifie alors que le facteur présent entre photobase et photoproduit n'est pas lié à la réaction de décarboxylation, mais à l'effet de substituant. Cet argument est renforcé par le rendement quantique de fluorescence de la xanthone seule, qui lui est nettement inférieur dans le méthanol. De plus, dans les solvants où les molécules ne fluorescent pas, il est difficile d'apporter une conclusion quant au chemin réactionnel de la décarboxylation.

Cette analyse globale de la fluorescence des molécules d'études permet d'avancer que ces photobases ne présentent pas de fluorescence dans la plupart des solvants, ce qui correspond à la photochimie des cétones aromatiques, dont le rendement quantique de croisement intersystème (passage de l'état singulet à l'état triplet) est environ égal à 1. Lorsque le rendement quantique en état triplet est très élevé, il semble difficile pour la molécule d'utiliser un passage par un état singulet pour permettre une désactivation.

IV. Etude de l'état excité triplet

Pour aller plus loin dans l'étude photophysique et photochimique, et après avoir utilisé des techniques d'étude stationnaire pour caractériser l'état fondamental ainsi que l'état excité S_1 , le choix s'est tourné vers l'utilisation d'une technique d'analyse transitoire rapide afin de caractériser l'état excité triplet.

a. Absorbance et durée de vie

La photolyse laser éclair (LFP « Laser Flash Photolysis ») est une technique d'analyse transitoire qui permet d'analyser des espèces chimiques dont la durée de vie est très courte (dizaine de nanosecondes aux dizaines de microsecondes). Le montage expérimental ainsi que la méthode d'analyse et de préparation des solutions seront décrits en Annexes 2. Cette technique permet de mesurer l'évolution de l'absorbance en fonction du temps à une longueur d'onde λ donnée avant et après une impulsion laser. La valeur d'absorbance $\Delta OD(\lambda)$ obtenue correspond à une cinétique de désexcitation à la longueur d'onde λ .

Il est possible ainsi de reconstruire le spectre d'absorption transitoire pour différents temps en balayant les longueurs d'onde. Dans le cadre de cette thèse, le laser utilisé est un laser Nd : YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) qui après l'utilisation d'un doubleur et tripleur de fréquence permet d'émettre une impulsion de 10 ns à 355 nm. Les cinétiques de désexcitation des espèces transitoires de la xanthone et ses dérivés ont été enregistrées à différentes longueurs d'onde, ce qui a permis de reconstruire les spectres d'absorption transitoire de ces molécules. Dans la Figure 9, la cinétique de désexcitation d'un état transitoire de la xanthone à 630 nm dans l'acétonitrile est représentée, ainsi que le spectre d'absorption transitoire à différents temps après l'impulsion laser.

Le spectre d'absorption transitoire de la xanthone dans l'acétonitrile présente deux bandes d'absorption positives à 630 et 300 nm, et 1 bande négative plus ou moins facile à observer à 350 nm (Figure 9). Les signaux de désexcitation des absorbances observables à 300 et 630 nm montrent une cinétique de désexcitation équivalente, ils peuvent donc être attribués tous deux au triplet de la xanthone. La bande négative quant à elle correspond au retour à l'état fondamental de la molécule, appelé aussi photoblanchiment. La différence d'absorbance y est négative, cela correspond à la disparition de l'état fondamental.

La Figure 10 représente les spectres d'absorption transitoires de XnAA-TBD, XnAAH et XnMe dans l'acétonitrile et le méthanol. Il est alors possible de constater que l'allure du spectre est similaire au spectre transitoire de la xanthone. L'absorption du triplet dans l'acétonitrile se trouve également vers 630 et 300nm, et le photoblanchiment s'observe vers 350 nm. Dans le méthanol, le signal du triplet se trouve centré vers 600 nm (effet de solvant bathochrome), et le signal à 300 nm reste visible, ainsi que le photoblanchiment à 350 nm. Par ailleurs, les mesures semblent montrer que les spectres d'absorption transitoires des photobases sont toujours plus bruités que ceux des acides et photoproduits. Ce premier élément peut indiquer qu'une réaction adjacente désactive le triplet observé, ou alors réduit sa formation. Dans une première analyse et dans le but de comparer chacun des triplets des différentes molécules dans l'acétonitrile et le méthanol,

l'amplitude normalisée des états excités triplets est calculée avec le rapport signal obtenu du triplet divisé par l'intensité absorbée I_{Abs} . Les résultats sont donnés dans le Tableau 7 et il en ressort que l'amplitude normalisée des photobases est systématiquement inférieure à celles des autres molécules, ce qui explique le bruitage des spectres transitoires et confirmerait l'hypothèse selon laquelle la décarboxylation désactive l'état triplet.

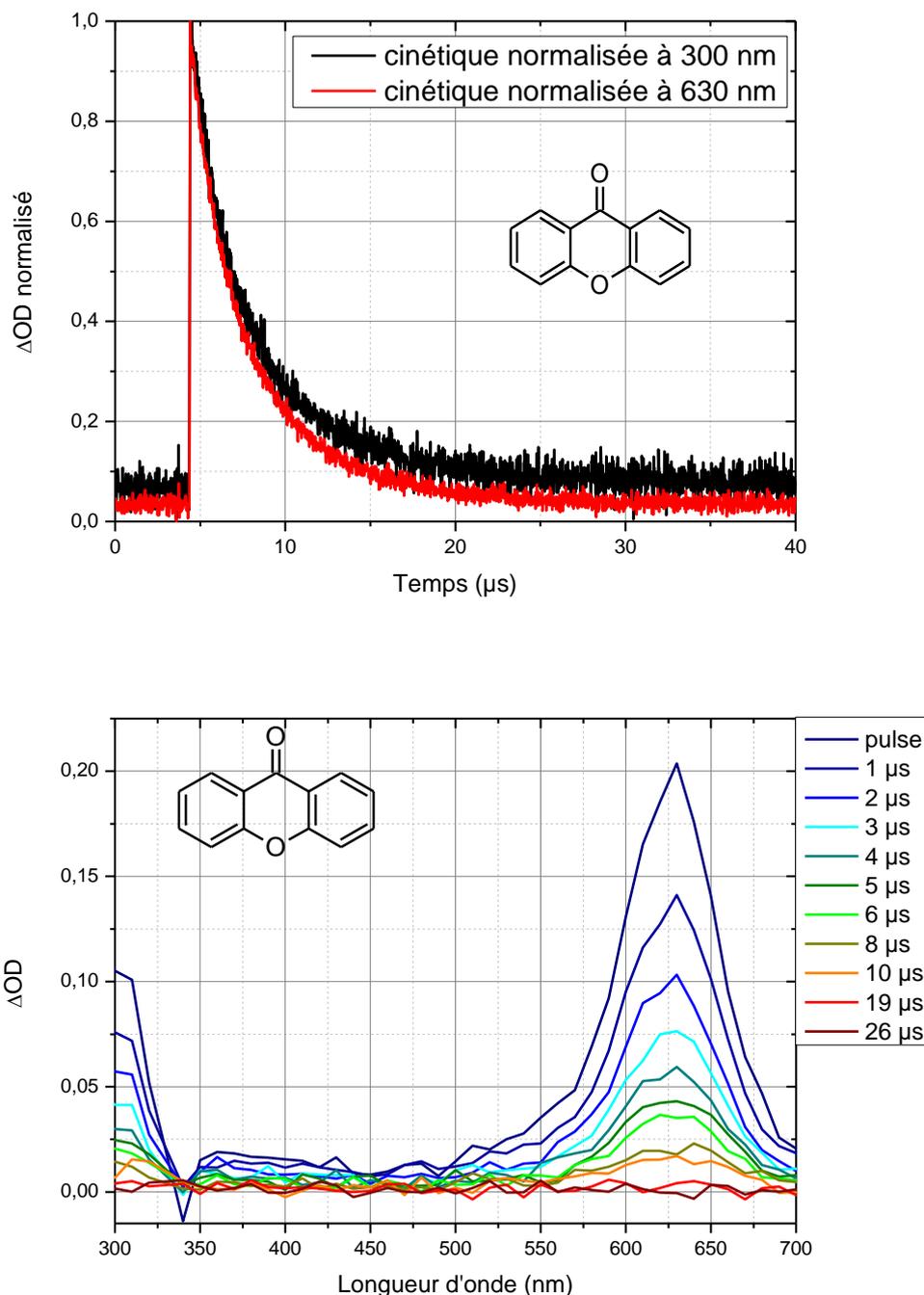


Figure 9: Cinétique de désexcitation de l'état triplet de la xanthone à 630 nm dans l'acétonitrile (haut). Spectre d'absorption transitoire de la xanthone dans l'acétonitrile (Energie d'impulsion laser ≈ 9 mJ) (bas)

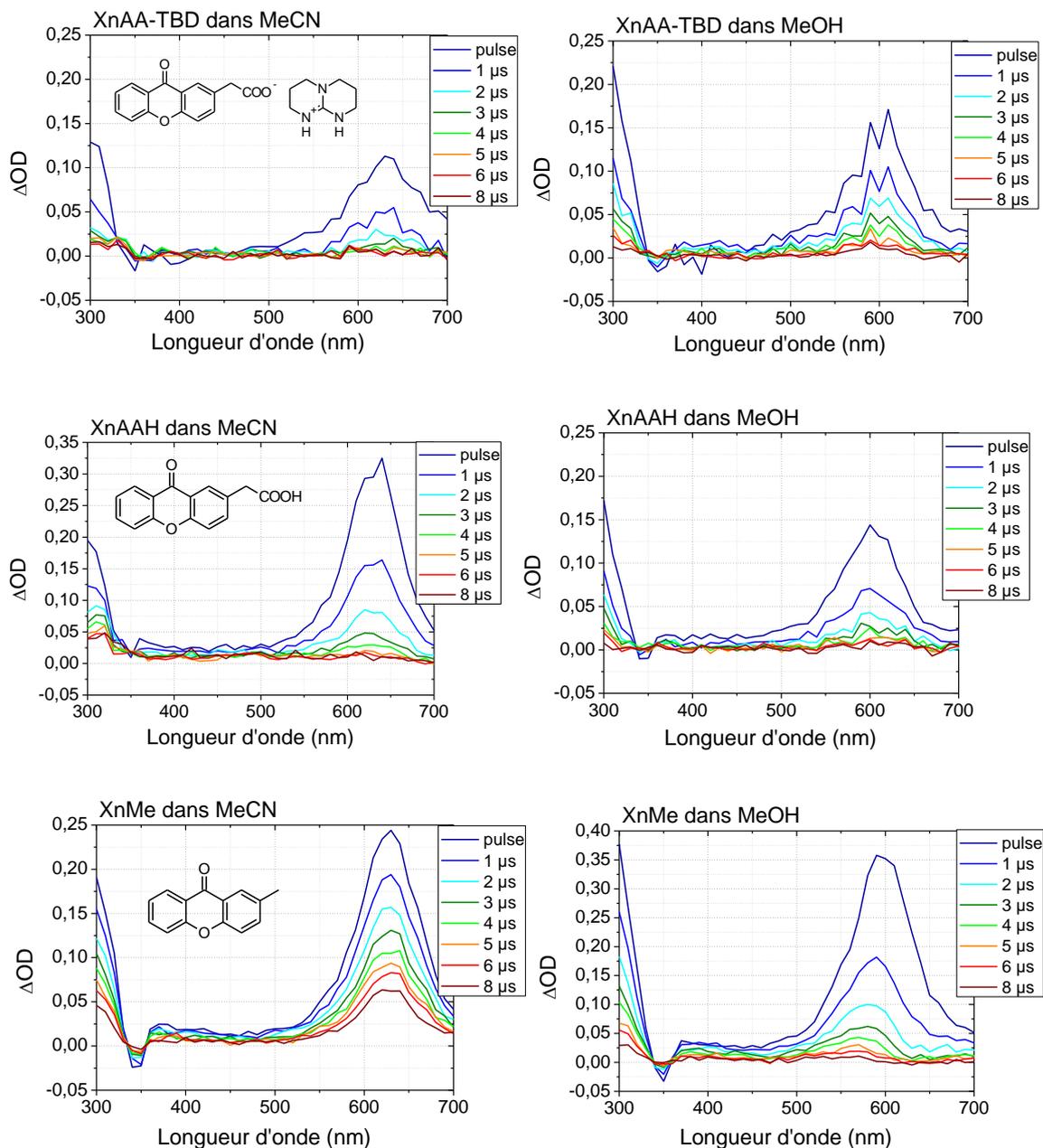


Figure 10 : Spectres d'absorption transitoire de la xanthone acide acétique et dérivés dans l'acétonitrile (à gauche) et le méthanol (à droite)

Tableau 7 : Rapport $\text{Signal}/I_{\text{Abs}}$ des molécules dans l'acétonitrile et le méthanol

Solvant	XnAP-TBD	XnAPH	XnEth	XnAA-TBD	XnAAH	XnMe
Acétonitrile	0,016	0,033	0,037	0,035	0,093	0,060
Méthanol	0,016	0,071	0,066	0,020	0,026	0,053

Par ailleurs, la durée de vie de l'état excité triplet des différents composés dans les deux solvants a été extraite des cinétiques transitoires. Les résultats sont compilés dans le Tableau 8. Il apparaît que chacune des molécules possède une durée de vie de l'état excité triplet dans le même ordre

de grandeur que la xanthone. Si la décarboxylation avait lieu à partir de l'état T_1 , la réaction devrait désactiver l'état excité, et ainsi réduire sa durée de vie, ce qui n'apparaît pas ici. Il est possible alors d'affirmer que la décarboxylation ne passe pas par l'état excité triplet T_1 .

Tableau 8 : Durée de vie de l'état triplet de la xanthone et ses dérivés dans l'acétonitrile et le méthanol (en μ s).

	XnAP-TBD	XnAP	XnEth	XnAA-TBD	XnAAH	XnMe	Xn
MeOH (600nm)	2,58	2,61	6,89	2,80	2,14	1,45	6,96
MeCN (630nm)	1,96	1,40	4,14	1,63	1,55	6,13	3,52

b. Rendement quantique en état triplet

i. Raisonnement théorique

Les spectres d'absorption transitoire des photobases sont plus bruités que ceux des autres molécules, de plus les valeurs d'amplitude normalisée des triplets sont également systématiquement inférieures à celles des autres molécules. Cela signifie indirectement qu'une autre voie de désactivation existe dans le cas des photobases, qui empêche l'état triplet de se former. Afin de quantifier ce phénomène, le rendement quantique en état triplet de chacune des molécules a été calculé dans différents solvants en utilisant le 1-méthyl-naphtalène (MN, Schéma 2). Cette molécule est un quencher d'état triplet : elle est capable, par transfert d'énergie, de désactiver une molécule à l'état excité triplet, se retrouvant ainsi elle-même dans un état excité triplet.

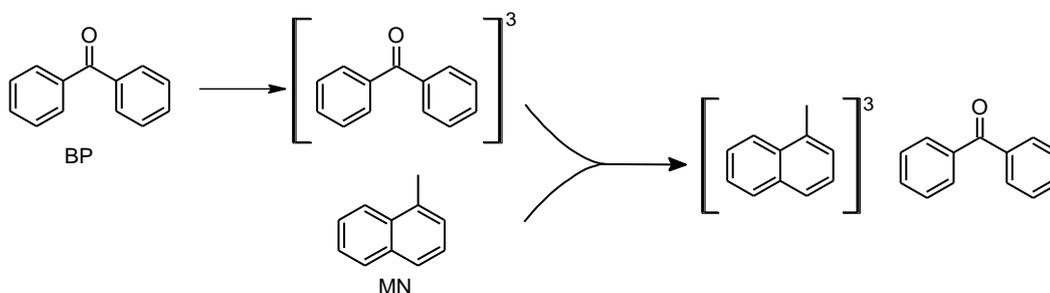


Schéma 2 : Mécanisme de désactivation du triplet de la benzophénone (BP) par le 1-méthyl-naphtalène (MN)

Il est possible de déterminer de manière relative le rendement quantique en état triplet en utilisant une molécule de référence qui sera ici la benzophénone, dont le rendement quantique est égal à 1¹⁴. Le raisonnement est le suivant :



Dans les conditions de manipulation, le triplet de la benzophénone (visible à 520 nm) est entièrement désactivé, et un signal correspondant au triplet du méthyl-naphtalène apparaît (à 420 nm). Il est alors possible d'écrire :

$$\phi_{BP} = [BP]^3 / [\varphi]_{BP} = [MN]_{BP}^3 / [\varphi]_{BP} \quad (3)$$

Avec ϕ le rendement quantique en état triplet, $[BP]^3$ la concentration de la benzophénone à l'état excité triplet et $[\varphi]$ la concentration de photons absorbés. Le même raisonnement s'applique avec les molécules dont le rendement quantique est cherché.

$$\phi_X = [X]^3 / [\varphi]_X = [MN]_X^3 / [\varphi]_X \quad (4)$$

En réalisant le rapport des deux dernières équations, on obtient donc :

$$\phi_X = \frac{[MN]_X^3}{[MN]_{BP}^3} * \frac{[\varphi]_{BP}}{[\varphi]_X} * \phi_{BP} \quad (5)$$

Or

$$\Delta OD_{420nm} = \varepsilon * l * [MN]^3 \quad (6)$$

Avec ΔOD_{420nm} le signal d'absorption transitoire à 420nm de $[MN]^3$. De plus :

$$[\varphi] = I_{Abs} / V_{laser} \quad (7)$$

Avec I_{Abs} l'intensité lumineuse absorbée par la molécule désactivée et V_{laser} le volume d'interaction entre le laser et la solution, ce dernier étant supposé stable pour les deux mesures, il est donc possible d'écrire :

$$\phi_X = \frac{\Delta OD_{420 nm X}}{\Delta OD_{420 nm BP}} * \frac{I_{Abs BP}}{I_{Abs X}} * \phi_{BP} \quad (8)$$

Le calcul de I_{Abs} , bien que facile de prime abord, présente quelques détails techniques explicités ici. La loi de Beer-Lambert stipule :

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (9)$$

Avec A l'absorbance à une longueur d'onde d'irradiation, I_t l'intensité transmise et I_0 l'intensité d'irradiation incidente. De plus, on sait que :

$$I_{abs} = I_0 - I_t \quad (10)$$

De ces deux équations, il est possible de déduire la formule suivante :

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-A}) \quad (11)$$

Cependant, il ne nous est pas possible de mesurer directement I_0 avec le montage expérimental utilisé au laboratoire. Pour des raisons de conception, le bolomètre servant à mesurer une intensité lumineuse n'a pu être placé que derrière la cellule irradiée par les impulsions laser. Par conséquent, seule l'intensité transmise I_t peut être mesurée. Toutes les intensités lumineuses en présence sont représentées dans la Figure 11.

Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur la surface d'une cellule en quartz, une toute petite partie de l'intensité lumineuse incidente I_0 est réfléchiée directement sur chacune des parois. Cette intensité réfléchiée $I_{réfléchie}$ n'est pas prise en compte lors du calcul de l'absorbance dans la loi de Beer-Lambert (équation (9)) car l'utilisation d'un spectrophotomètre à double faisceau et la présence d'une cellule de référence dans le trajet optique correspondant permet de s'en affranchir (voir annexe). Dans l'appareil de photolyse laser éclair, il n'y a pas de double faisceau avec un trajet de référence. Pour connaître I_0 , il est nécessaire de prendre en compte $I_{réfléchie}$.

Grâce aux équations vues précédemment, il est possible d'écrire :

$$I_0 = I_t / 10^{-A} \quad (12)$$

Afin de rendre compte des intensités réfléchies et les englober dans la valeur de l'absorbance, celle-ci ne doit pas être mesurée « classiquement » en utilisant une cellule de référence dans le spectrophotomètre à double faisceau, mais en réalisant une mesure par rapport à l'air, c'est-à-dire sans cellule dans le trajet optique de référence. On obtient alors une valeur que l'on peut nommer A_{brute} . La valeur de l'intensité incidente est donc donnée par la formule :

$$I_0 = I_t / 10^{-A_{brute}} \quad (13)$$

Et cette valeur de I_0 , issue de l'équation (13), est réinjectée dans l'équation (11) afin de calculer I_{Abs} . Dans ce dernier calcul, contrairement à l'équation (13), la valeur de l'absorbance est mesurée « classiquement », avec une cellule de référence dans un spectrophotomètre à double faisceaux.

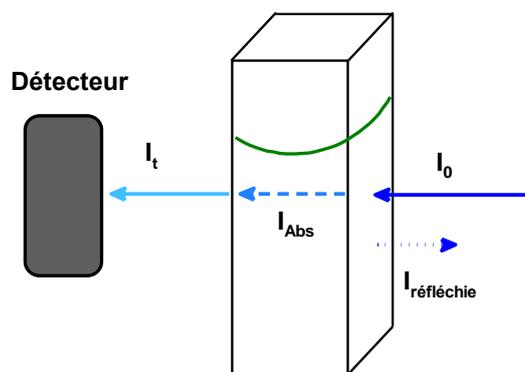


Figure 11 : Représentation des différentes irradiations lumineuses présentes lors d'une mesure d'intensité (I_0 l'intensité incidente, I_{Abs} l'intensité absorbée, $I_{réfléchie}$ l'intensité réfléchiée par les parois de la cellule et I_t l'intensité transmise)

ii. Détermination du maximum d'absorption des états excités triplets dans différents solvants

Dans un premier temps, il est nécessaire de connaître le maximum d'absorption des états excités triplet dans les différents solvants étudiés afin de déterminer les valeurs de rendements quantiques. Les spectres d'absorption transitoire sont représentés dans la Figure 12. La benzophénone ainsi que le méthyl-naphtalène, contrairement à la xanthone, ne sont pas affectés par le solvant. Leurs maximums d'absorption restent respectivement à 520 et 420 nm. La forte solvatochromie de la xanthone démontre encore la photochimie particulière des dérivés xanthoniques par rapport aux composés cétones aromatiques classiques comme la benzophénone. Ces effets seront étudiés sur la capacité de photolyse de la photobase, mais également sur le rendement quantique en état triplet des molécules.

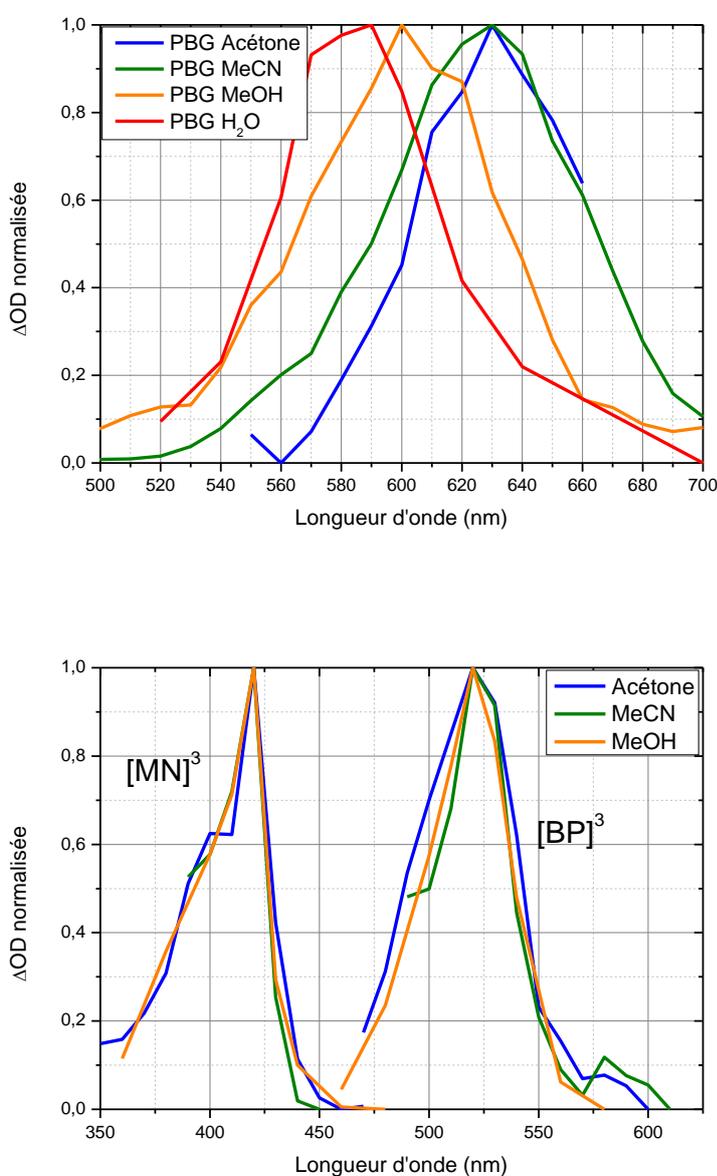


Figure 12: Spectre d'absorption transitoire de XnAP-TBD normalisé dans différents solvants (haut). Spectre d'absorption transitoire de MN et BP dans différents solvants (bas).

iii. Calcul de constante de vitesse de réaction entre MN et BP

Dans un second temps, les constantes de vitesse de réaction du méthylnaphtalène sur nos molécules ont été déterminées dans différents solvants afin de vérifier que la réaction de transfert d'énergie est bien contrôlée par la diffusion des molécules dans le milieu, et non par un contrôle cinétique ou thermodynamique. Pour ce faire, la relation de Stern-Volmer est utilisée :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[Q] \quad (14)$$

Avec τ la durée de vie de l'état excité triplet pour une certaine concentration de quencher $[Q]$, τ_0 la durée de vie de l'état excité sans quencher, et enfin k_q la constante de vitesse de réaction. Si la réaction est limitée par la diffusion du milieu, cette constante sera égale à la constante de diffusion k_d du milieu qui peut être calculée par la relation de Stockes Einstein :

$$k_d = \frac{8 * R * T}{3 * \eta} \quad (15)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température et η la viscosité du milieu. Les valeurs de k_d sont données ci-dessous :

Tableau 9 : Liste des valeurs de coefficients de diffusion à 20°C

Solvant	k_d (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Acétonitrile	1,9.10 ¹⁰
Acétone	2,0.10 ¹⁰
Méthanol	1,2.10 ¹⁰

La Figure 13 montre un exemple de régression linéaire réalisée en désactivant le triplet de la benzophénone avec du méthylnaphtalène dans l'acétonitrile. Le k_q déterminé est égal à 1,02.10¹⁰ L.mol⁻¹.s⁻¹. Des valeurs similaires ont été obtenues dans l'acétone et le méthanol, permettant de conclure que la réaction de transfert d'énergie entre MN et BP, ainsi qu'entre BP et les dérivés xanthonés, est limitée par la diffusion des molécules dans le milieu.

La Figure 14 illustre quant à elle l'augmentation de signal lors de l'ajout de méthylnaphtalène à une solution, ainsi que la disparition du signal triplet d'un dérivé xanthone. C'est en ajoutant 20µL de solution pure de méthylnaphtalène que le triplet se retrouve complètement désactiver. La détermination de rendement quantique sera donc effectuée dans ces conditions d'analyse.

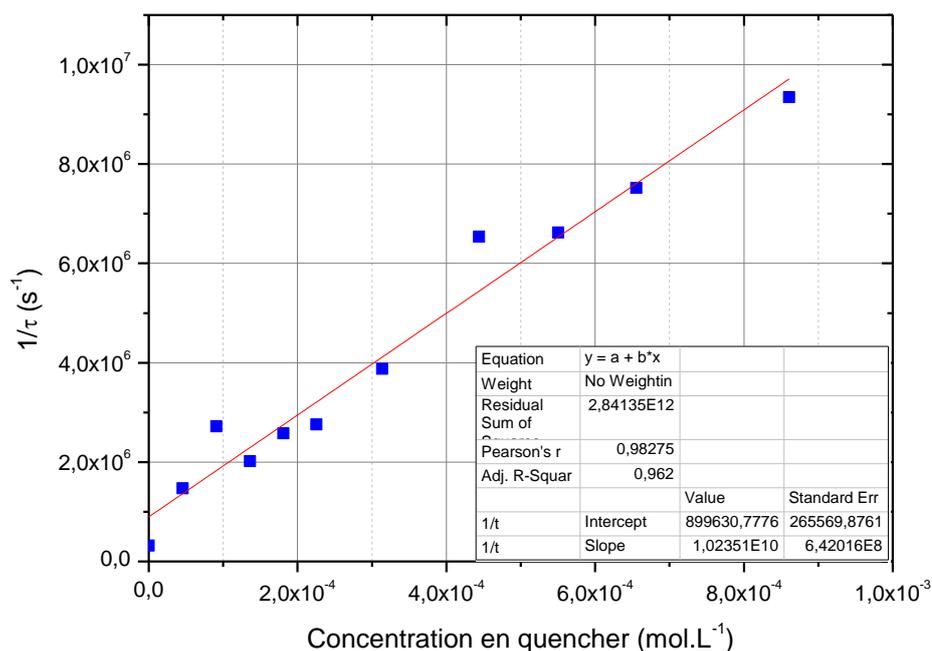


Figure 13 : Détermination de la constante de désactivation de la benzophénone par le méthylnaphtalène dans MeCN

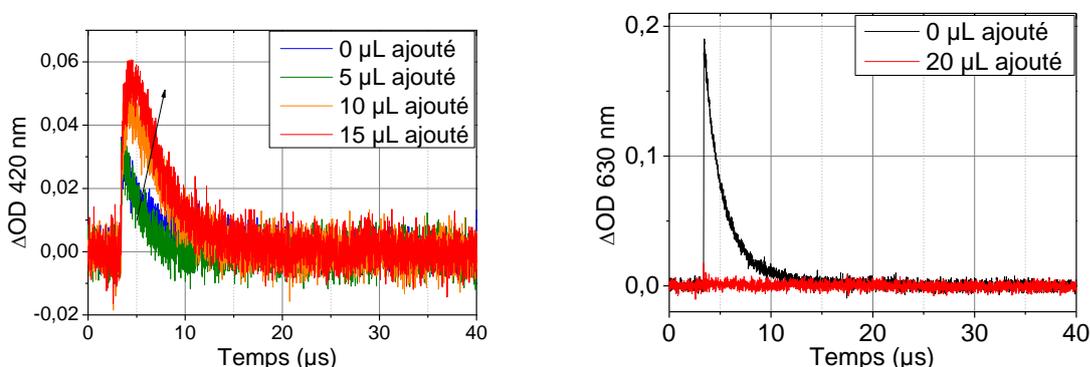


Figure 14 : A gauche : évolution du signal transitoire à 420 nm pour différents ajouts de solution de méthylnaphtalène à une solution de XnMe. A droite : disparition du signal d'absorption transitoire à 630 nm de XnMe dans l'acétonitrile

iv. Calcul de rendement quantique en état triplet

Le calcul permettant la détermination du rendement quantique en état triplet de la xanthone dans l'acétonitrile sera décrit étape par étape. Une solution de benzophénone (BP) dans MeCN ainsi qu'une solution de xanthone (Xn) sont dégazées à l'argon parallèlement durant 20 minutes. Les absorbances brutes et réelles de ces solutions sont relevées (cf. équation (11) et (13)).

Tableau 10 : Valeurs d'absorbance brute et réelle à 355 nm de solution de BP et Xn dans MeCN

Absorbance / Molécules	Benzophénone	Xanthone
Absorbance brute	0,3887	0,3465
Absorbance réelle	0,3514	0,3127

Après vérification de la disparition de l'état triplet de la benzophénone lors de l'ajout de 20 µL de méthylnaphtalène pur, 4 cinétiques de l'état triplet de MN sont enregistrées. Chaque cinétique représente une moyenne sur 4 impulsions laser, et l'énergie de pompe transmise à travers l'échantillon de chaque impulsion est relevée.

Tableau 11 : Valeur de densité optique transitoire et énergie de pompe transmise moyenne de 4 cinétiques de désactivation du triplet de MN activé par transfert d'énergie du triplet de la BP

Cinétique BP	ΔOD à 420 nm	I_t (mJ)
1	0,076	1,20
2	0,082	1,20
3	0,092	1,28
4	0,090	1,31
Moyenne	0,085	1,25

En appliquant l'équation (13), il est possible de calculer la valeur moyenne de l'intensité laser incidente (I_0), et en utilisant l'équation (11), on obtient la valeur de l'intensité absorbée moyenne (I_{Abs}).

Tableau 12 : Valeur de l'intensité incidente et de l'intensité absorbée calculées pour la solution de BP + MN

I_0 moyen BP (mJ)	I_{Abs} moyen BP (mJ)
3,06	1,70

La même manipulation est effectuée avec la solution de xanthone.

Tableau 13 : Valeur de densité optique transitoire et énergie transmise moyenne de 4 cinétiques de désactivation du triplet du méthylnaphtalène activé par transfert d'énergie du triplet de la xanthone

Cinétique Xn	ΔOD à 420 nm	I_t (mJ)
1	0,066	1,36
2	0,065	1,21
3	0,080	1,37
4	0,084	1,41
Moyenne	0,074	1,34

Les valeurs de I_0 et I_{Abs} qui en résultent sont données dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Valeur de l'intensité incidente et de l'intensité absorbée calculées pour la solution de Xn + MN calculées

I_0 moyen Xn (mJ)	I_{Abs} moyen Xn (mJ)
2,96	1,52

En appliquant l'équation (8), on obtient alors la valeur du rendement quantique en état triplet :

$$\phi_{T Xn} = 0,97$$

La même expérience est réalisée pour chacune des molécules dans les différents solvants utilisés.

v. Valeur de rendement quantique en état triplet

Les valeurs de rendements quantiques en état triplet sont reportées dans le Tableau 15, et dans la Figure 15. En accord avec les spectres d'absorption transitoire observés précédemment, le rendement quantique des photobases est systématiquement inférieur à celui des acides et photoproduits. Par ailleurs, ceux-ci ont un comportement similaire à celui de la xanthone, en présentant un rendement quantique proche de 1. Il semble que le caractère protique des solvants, H₂O et MeOH, permette un rendement quantique légèrement supérieur aux photobases que dans les autres solvants. Dans le même temps dans le méthanol, les acides et photoproduits possèdent un rendement quantique légèrement inférieur à ceux des autres solvants. Dans le cas de l'eau, ces dernières molécules ne sont pas solubles, et de ce fait, aucun signal n'a pu être obtenu. La différence de rendement quantique entre les photobases et leurs dérivés peut s'expliquer par le caractère ionique de ces dernières : en solution, le nuage électronique est modifié, et par conséquent, les états énergétiques excités, et donc les différents rendements quantiques.

Il apparaît dans ces résultats qu'une réaction ayant lieu avant l'état excité T₁ le désactive. Elle permet de diviser par trois le rendement quantique dans l'acétonitrile ainsi que l'acétone. Dans le méthanol, la différence entre photobases et photoproduits est plus faible, la réaction parasite y serait donc moins favorable. Un des seuls faits permettant d'expliquer la différence de rendement quantique en état triplet au sein d'un même solvant est la capacité de la photobase à décarboxyler. Cette réaction permettrait de désactiver l'état triplet, et donc se produirait avant ce dernier. Pour rappel, une des hypothèses initiales de Scaiano plaideait pour un mécanisme passant par un état excité triplet très court. De plus, il a été vu précédemment que la xanthone possède un état excité T₂ facilement accessible, il est alors possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle la décarboxylation n'aurait pas lieu via l'état singulet, mais via l'état triplet T₂.

Tableau 15 : Valeurs de rendement quantique en état triplet de XnAP-TBD et ses dérivés dans différents solvants

Molécules/solvants	MeCN	Acétone	MeOH	H ₂ O
XnAP-TBD	0,37	0,25	0,53	0,47
XnAPH	0,98	1,04	0,75	-
XnEth	0,92	1,00	0,80	-
XnAA-TBD	0,41	0,32	0,40	0,48
XnAAH	0,97	0,95	0,68	-
XnMe	0,96	1,02	0,82	-
Xn	0,97	1,00	0,92	-

Le méthylnaphtalène n'étant pas soluble dans l'eau, la valeur de rendement quantique dans ce solvant a donc été calculée en suivant le raisonnement suivant :

$$\phi = \frac{[X]^3}{[\varphi]} = \frac{\Delta OD}{\varepsilon * [\varphi]} \quad (16)$$

Avec ϕ le rendement quantique en état triplet, $[X]^3$ la concentration en molécule à l'état excité triplet et $[\varphi]$ la concentration en photon absorbés par la molécule.

Le signal transitoire ΔOD des photobases est donné par la LFP, le coefficient d'absorption molaire utilisé correspond à la moyenne des coefficients d'absorptions molaires calculés dans la partie ci-dessous (ces derniers étant similaires dans chacun des solvants), et la concentration du nombre de photon absorbés $[\varphi]$ est calculée en suivant l'équation (7). Il reste alors encore une inconnue : le volume d'interaction laser V_{laser} . Il est possible de le déterminer en utilisant une molécule standard dont les propriétés physico-chimiques sont connues. La benzophénone répond à ce critère avec un rendement quantique de croisement intersystème égale à 1, et un coefficient d'absorption molaire du triplet égal à 6500^{14} . En prenant alors les équations (3), (6) et (7), il est possible d'écrire :

$$V_{laser} = \phi * \frac{\varepsilon}{\Delta OD} * I_{Abs} \quad (17)$$

Avec ϕ le rendement quantique de croisement intersystème, ε le coefficient d'absorption molaire du triplet de BP à 520 nm, ΔOD l'absorbance du signal transitoire de BP à 520 nm, et I_{Abs} l'intensité absorbée donnée en mol de photon.

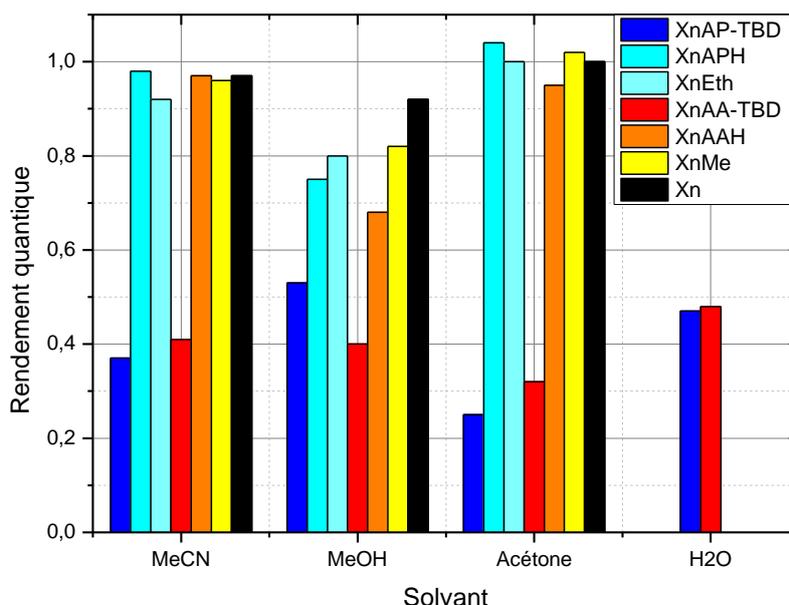


Figure 15 : Rendement quantique de croisement intersystème des photobases, acides et photoproduits dans différents solvants

c. Coefficient d'absorption molaire des états excités triplets

Afin de pousser plus loin la caractérisation des états triplets T_1 observés, les coefficients d'absorption molaire de ces derniers ont été déterminés à partir des mesures effectuées pour déterminer la valeur du rendement quantique en état triplet. Afin de pouvoir établir une valeur moyenne ainsi qu'un écart type, deux méthodes de calcul ont été pensées.

i. Méthode de calcul n°1

La 1ère méthode de calcul est relative et se base sur le signal transitoire obtenu de la benzophénone. En effectuant le rapport des équations (18) et (19), il est possible d'extraire la valeur du coefficient d'absorption molaire de la molécule analysée.

$$\phi_{BP} = \frac{[BP]^3}{[\varphi]_{BP}} = \frac{\Delta OD_{BP}}{\varepsilon_{BP} * [\varphi]_{BP}} \quad (18)$$

$$\phi_X = \frac{[X]^3}{[\varphi]_X} = \frac{\Delta OD_X}{\varepsilon_X * [\varphi]_X} \quad (19)$$

$$\varepsilon_X = \frac{\phi_{BP}}{\phi_X} * \frac{[\varphi]_{BP}}{[\varphi]_X} * \frac{\Delta OD_X}{\Delta OD_{BP}} * \varepsilon_{BP} \quad (20)$$

ii. Méthode de calcul n°2

Dans un second temps, l'idée est venue de voir s'il était possible de déterminer le coefficient d'absorption molaire du méthylnaphtalène à partir des absorptions transitoires. Pour ce raisonnement, il a dans un premier temps été nécessaire de déterminer le coefficient d'absorption molaire de l'état triplet du méthylnaphtalène. En reprenant l'équation (2), dans le cas d'un transfert d'énergie total, il est possible d'écrire :

$$[BP]^3 = [MN]^3 \quad (21)$$

Il en résulte alors :

$$\frac{\Delta OD^{BP}}{\varepsilon^{BP}} = \frac{\Delta OD^{MN}}{\varepsilon^{MN}} \quad (22)$$

Il est donc possible de calculer le coefficient d'absorption molaire du méthylnaphtalène dans chacun des solvants à partir du coefficient d'absorption molaire de l'état excité triplet de la benzophénone (résultats donnés dans le Tableau 16). Chaque valeur de ε représente une moyenne sur cinq mesures de ΔOD .

Tableau 16 : Valeurs de coefficient d'absorption molaire de l'état triplet du méthylnaphtalène à 420 nm en L.mol⁻¹.cm⁻¹

MeCN	MeOH	Acétone
12041 ± 1000	13088 ± 1700	11084 ± 500

En utilisant la même formule et les valeurs de coefficients d'absorption molaire du méthylnaphtalène, le ϵ de chaque état excité triplet des PBG et leurs dérivés est égal à :

$$\epsilon^X = \frac{\Delta OD^X}{\Delta OD^{MN}} * \epsilon^{MN} \quad (23)$$

Les valeurs moyennes des coefficients d'absorption molaire de l'état excité triplet des PBGs, et leurs dérivés, calculées à partir des deux méthodes énoncées plus haut sont représentées dans le Tableau 17 et dans la Figure 16. Il est possible d'observer que les coefficients d'extinctions molaires sont tous dans le même ordre de grandeur pour un même solvant. Les valeurs moyennes de ϵ dans l'acétonitrile (≈ 17500) sont supérieures à celles obtenues dans le méthanol (≈ 15000), elles-mêmes supérieures à celles déterminées dans l'acétone (≈ 12500).

Dans la littérature, il est possible de trouver des valeurs de coefficients d'absorption molaire du triplet de la xanthone : 5300 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 610 nm ou encore 6500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ ± 2000 à 605 nm dans le benzène^{15, 16}. Ces valeurs sont trois fois inférieures à celles obtenues dans ces travaux, toutefois, le solvant utilisé est différent, et il a été vu que les effets de solvants, dans le cas de la xanthone et ses dérivés, peuvent être importants, ce qui peut expliquer cette différence. De plus, toutes les données calculées ici sont relatives et se basent sur le principe que le triplet de la benzophénone possède un coefficient d'absorption molaire égale à 6500 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Plusieurs publications dans la littérature utilisent cette valeur lors de l'utilisation de BP comme actinomètre ou référence^{17, 18}, cependant ces publications citent la même référence comme source¹⁴, où la valeur de coefficient d'absorption molaire de BP³ est donnée avec une incertitude de 6% (6500 ± 400 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et se basant sur une hypothèse de comportement similaire de la benzophénone dans l'eau et dans l'acétonitrile.

Tableau 17 : Valeurs moyennes de coefficient d'absorption molaire de l'état triplet des PBGs et leurs dérivés dans l'acétonitrile, le méthanol et l'acétone en L.mol⁻¹.cm⁻¹

Molécules/Solvant	MeCN ($\lambda=630$ nm)	MeOH ($\lambda=600$ nm)	Acétone($\lambda=630$ nm)
XnAP-TBD	19300 ± 30	15000 ± 200	11400 ± 1500
XnAP	19700 ± 1880	17800 ± 1400	14000 ± 1700
XnEth	16460 ± 1260	16700 ± 50	15000 ± 1700
XnAA-TBD	14300 ± 1400	-	-
XnAA	15400 ± 700	16000 ± 1300	13300 ± 1500
XnMe	17900 ± 430	16000 ± 1300	13300 ± 1500
Xn	18800 ± 2100	19300 ± 1600	14000 ± 1600

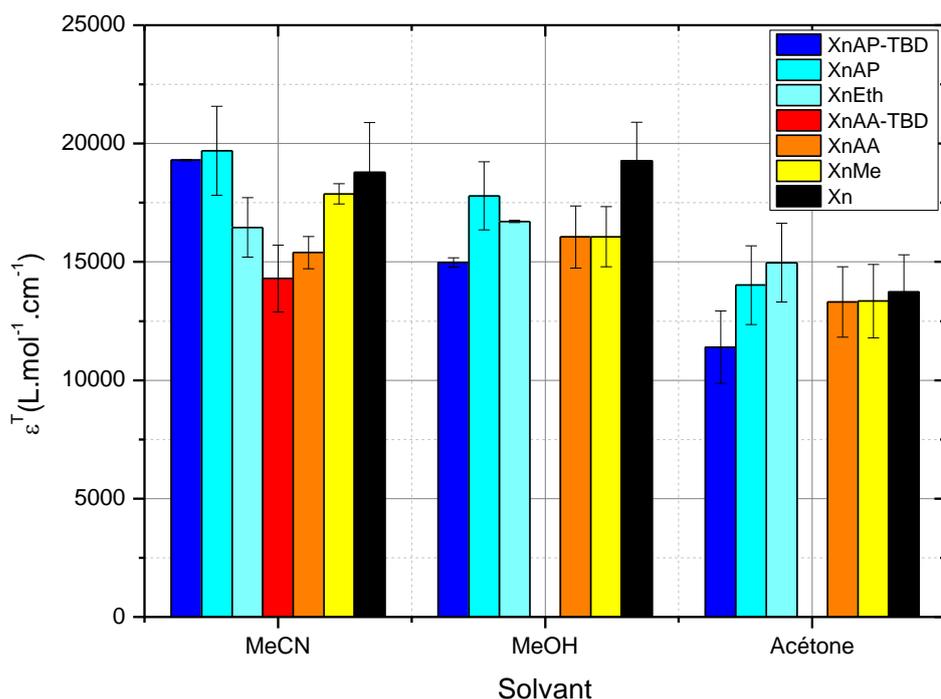


Figure 16 : Valeurs de coefficient d'absorption molaire du triplet des photobases, acides et photoproduits dans différents solvants.

V. Décarboxylation des PBG

Après avoir déterminé les rendements quantiques de fluorescence et de croisement intersystème, nous avons essayé de détecter et de quantifier la décarboxylation des photobases dans chacun des solvants utilisés précédemment. De l'eau de chaux est alors utilisée pour une détection *in situ* de la génération de CO_2 en milieu aqueux. L'eau de chaux est une solution saturée en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui en présence de dioxyde de carbone précipite sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 . La solution initialement incolore se trouble en blanc. C'est ce qui est observée lorsqu'une solution d'eau de chaux contenant XnAP-TBD est irradiée (Schéma 3). Il y a donc bien décarboxylation dans l'eau. L'utilisation d'hydroxyde de calcium présente toutefois des limites, le composé n'étant pas soluble dans le méthanol, l'acétonitrile ou l'acétone. Une solution d'eau de chaux est alors utilisée *ex situ* : une cellule contenant une solution de photobase dans de l'acétonitrile a été reliée à une seconde cellule contenant de l'eau de chaux par un tube en caoutchouc. Après un certain temps d'irradiation, le CO_2 généré devrait diffuser jusqu'à la seconde cellule et troubler l'eau. Cette méthode n'a cependant pas été concluante présentant des résultats non reproductibles. Par moment, la surface de l'eau de chaux présentait une légère couche de carbonate de calcium, possiblement liée à un dépôt de CO_2 en surface, et souvent l'expérience ne présentait aucun changement des solutions. Une explication possible

serait que le CO₂ généré n'est pas assez volatil et serait resté dans la première cellule, ou encore que le système n'ait pas été parfaitement étanche.

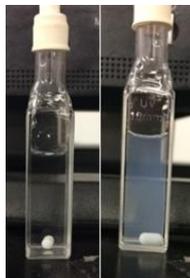


Schéma 3 : Mécanisme permettant la détection de CO₂ avec de l'eau de chaux. Comparaison avant/après irradiation d'une solution de XnAP-TBD dans de l'eau de chaux.

Deux autres techniques similaires de détection de CO₂ ont été trouvées dans la littérature. La première est utilisée par Dong *et al.*¹⁹ avec l'utilisation d'une solution de phénolphthaléine contenant du carbonate de sodium. La phénolphthaléine est un indicateur coloré pHmétrique : il change de couleur en fonction du pH. L'idée derrière cette expérience est que le CO₂ généré réagisse avec le Na₂CO₃ et change ainsi le pH de la solution, permettant alors à l'indicateur de changer de couleur.

Techniquement, Dong *et al.* placent une solution de photobase subissant une décarboxylation dans un pillulier en verre. Ce dernier est relié à un second pillulier par un tube qui plonge directement dans la solution contenant le colorant. Ils décrivent avoir observé des bulles apparaître dans le colorant durant l'irradiation et assister au changement de couleur de celui-ci. Cela signifie donc que la pression générée était suffisante pour passer d'un pillulier à l'autre. Le CO₂ gazeux généré doit réagir avec l'eau pour donner le diacide faible H₂CO₃, qui à son tour réagira avec sa base conjuguée CO₃²⁻ pour acidifier le milieu.

Pour comprendre le concept derrière cette expérience afin de la reproduire, il faut dans un premier temps calculer le pH initial de la solution de carbonate de sodium. Par définition le potentiel en ion H⁺ est donné par :

$$pH = -\log[H^+] = 14 - pOH \quad (24)$$

Avec [H⁺] la concentration en ion H⁺ dans le milieu, et pOH le potentiel en ion hydroxyde. Dans le cas d'une base faible comme CO₃²⁻, pOH est donné par :

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C) \quad (25)$$

Avec C la concentration de forme basique présente dans le milieu, pK_b est donné par :

$$pK_b = 14 - pK_a \quad (26)$$

De ces équations, il est alors possible de calculer le pH d'une solution de CO_3^{2-} avec la formule :

$$pH = \frac{1}{2} \log C - 14 - \frac{1}{2} pK_b \quad (27)$$

En utilisant l'équation (27), la valeur de pH initial de la solution utilisé par Dong est égale à 10,3. Le pKa de la phénolphtaléine valant 9, environ 95% des molécules sont donc sous forme basique car il est commun de considérer qu'à partir de $pH \geq pK_a + 1$, un équilibre acido-basique est complètement déplacé dans le sens de la base.

Dans un second temps, il est alors possible de calculer la concentration nécessaire d'acide pour faire diminuer le pH et ainsi atteindre le point d'équivalence et permettre le changement de couleur de la solution. Dans le cas d'un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée (ici $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$), la valeur du pH est donnée par :

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{AH} \quad (28)$$

Avec A^- la concentration de base conjuguée, AH la concentration d'acide et pK_a la valeur de constante d'acidité du couple acido-basique. Dans la publication de Dong *et al.*, afin d'atteindre une valeur de $pH = 9$ pour permettre l'observation d'un changement de couleur, il est nécessaire d'ajouter une concentration d'acide $[\text{acide}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution de photobase est saturée ($[\text{PBG}] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) avec un volume équivalent à la solution de carbonate de sodium, ce qui est théoriquement suffisant pour mettre le changement de couleur. Les différents équilibres chimiques mis en jeu sont reportés dans le Schéma 4.

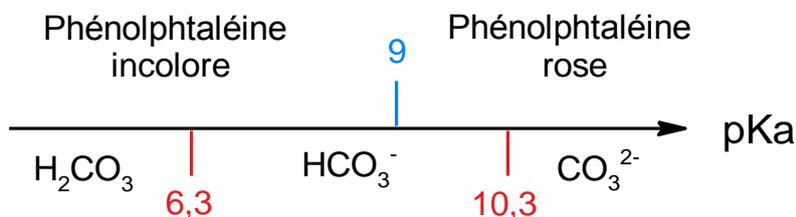


Schéma 4 : pKa et couples acido-basique mis en jeu dans l'expérience de détection de CO_2 utilisé par Dong *et al.*

L'expérience a été reproduite dans des conditions similaires en utilisant deux cellules, scellées par un septum et reliées par un tube terminé par des aiguilles. L'expérience n'est pas concluante, la phénolphtaléine aqueuse ne change pas de couleur après irradiation de la solution de photobase dans l'acétonitrile. Suite à ce constat, un filet d'argon est alors utilisé et envoyé dans la première cellule afin de créer un flux dans le système et ainsi favoriser le passage de CO_2 gazeux dans la cellule de l'indicateur coloré. Là encore l'expérience se montre non concluante. Le CO_2 étant légèrement plus dense que l'argon ($d_{\text{Argon}} = 1,78 \text{ g.L}^{-1}$ et $d_{\text{CO}_2} = 1,98 \text{ g.L}^{-1}$ dans des conditions standard de pression et température), il se peut alors que le CO_2 soit resté dans le fond de la solution de photobase, dissous.

Salmi *et al.* utilisent un système de détection similaire, en utilisant du rouge de phénol comme indicateur coloré²⁰. Dans leur cas, un simple tube en caoutchouc relie deux cellules, l'une

contenant une solution de photobase, et l'autre contenant une solution de rouge de phénol avec une certaine quantité de carbonate de sodium (Schéma 6). L'expérience a été reproduite au laboratoire mais est restée sans résultat.

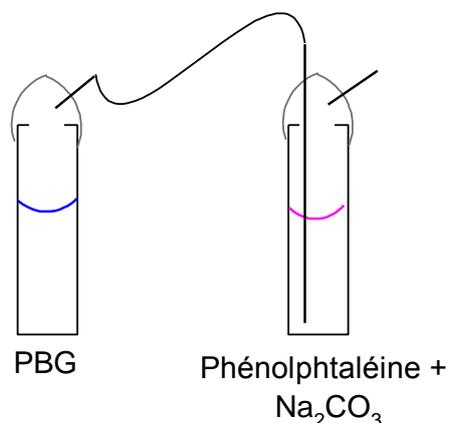


Schéma 5 : Montage expérimental utilisé pour reproduire l'expérience proposé par Dong *et al.*

En résumé, la production de CO_2 a été démontrée avec certitude grâce à une méthode de détection *in situ* dans un milieu aqueux. En revanche, aucune des méthodes *ex situ* utilisées n'a donné de résultats probants. Plusieurs hypothèses se profilent alors.

- Il n'y a pas de décarboxylation. Cette hypothèse ne fonctionne pas car dans l'eau, la décarboxylation est détectée.
- Il y a trop peu de CO_2 généré pour permettre un changement de pH significatif, et donc passer le point d'équivalence de l'indicateur coloré.
- Le CO_2 généré ne passe pas dans la solution d'indicateur coloré.

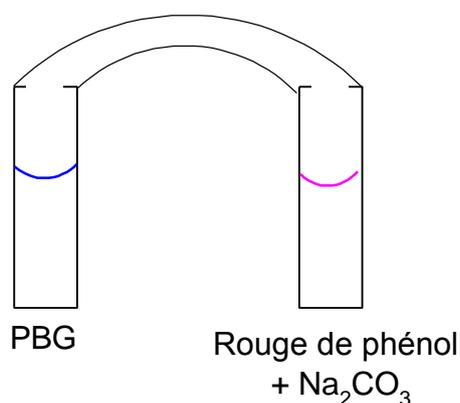


Schéma 6 : Montage expérimental utilisé par Salmi *et al.* afin de détecter la production de CO_2

Par manque de temps, les mesures concernant la détection de CO_2 n'ont pas été poursuivies. Cependant, des mesures d'HPLC auraient pu être effectuées afin d'observer la disparition d'un carbone sur la photobase après irradiation, et donc déduire la production de CO_2 . Le CO_2 possédant des bandes de vibration infra-rouge spécifiques (aux alentours de 2350 cm^{-1} par exemple), un suivi Infra-rouge à transformée de Fourier aurait également pu être mis en place afin de détecter la génération de CO_2 .

VI. Conclusion

Dans ce chapitre les propriétés physiques et chimiques de la xanthone, de deux photobases dérivées de cette dernière, leurs formes acides et photoproduits ont été présentées en détail. Les différences entre chacune de ces molécules ont été mises en évidence par analyse UV-Visible stationnaire. Ces spectres d'absorption montrent la forte solvatochromie de la xanthone, ce qui indique l'importance du milieu utilisé pour comprendre la photochimie de cette molécule et ses dérivés.

Un des postulats de la littérature suppose que la réaction de décarboxylation des photobases xanthone acide acétique et propionique a lieu via un état excité singulet. C'est pourquoi dans un second temps, une analyse d'émission de fluorescence a été menée sur les différentes molécules étudiées. Cette analyse corrobore certains résultats de la littérature, notamment la présence de fluorescence en milieu fortement polaire-protique, mais montre également qu'en dehors de ces solvants bien spécifiques, aucune fluorescence n'est observable. S'il y a décarboxylation dans ces solvants, et que ce mécanisme passe par un état singulet, il occulte complètement la voie de désexcitation radiative. De plus, il faut garder à l'esprit que la fluorescence observée est une fluorescence retardée, celle-ci provient du peuplement de l'état S_1 par un état triplet proche en énergie.

Dans la suite de l'analyse des états excités S_1 , les états excités T_1 ont été étudiés en profondeur. Les rendements quantiques de croisement intersystème présentent une différence significative des photobases par rapport aux autres molécules, toutefois, il n'est pas possible d'en déduire une décarboxylation à partir de l'état excité triplet T_1 . En effet, la présence d'un signal correspondant à l'état excité triplet avec une durée de vie normale et similaire à celui de la xanthone permet de dire que la décarboxylation n'a pas lieu via cet état T_1 observé en LFP. Cela signifie donc que la différence de rendement quantique en état T_1 triplet est due à une réaction ayant lieu avant sa formation. Scaiano *et al.* énonçaient la décarboxylation comme ayant lieu depuis un état excité singulet ou triplet de très courte durée. Or, il a été vu que la xanthone ainsi que ses dérivés possèdent des états excités T_1 et T_2 très proches en énergie.

La somme des rendements quantiques en fluorescence et en croisement intersystème de chacune des molécules est reportée dans la Figure 17. Celle-ci est proche de l'unité dans le cas des molécules ne se décarboxylant pas. Pour cette raison, différentes expériences ont été mises en place afin d'observer la décarboxylation et tenter de la quantifier. Cependant, aucune méthode ne s'étant révélée concluante, la quantification de la réaction de libération de base par nos molécules sera décrite dans le prochain chapitre. Mécanistiquement parlant, le rendement quantique en base libérée doit alors être égal à celui de décarboxylation.

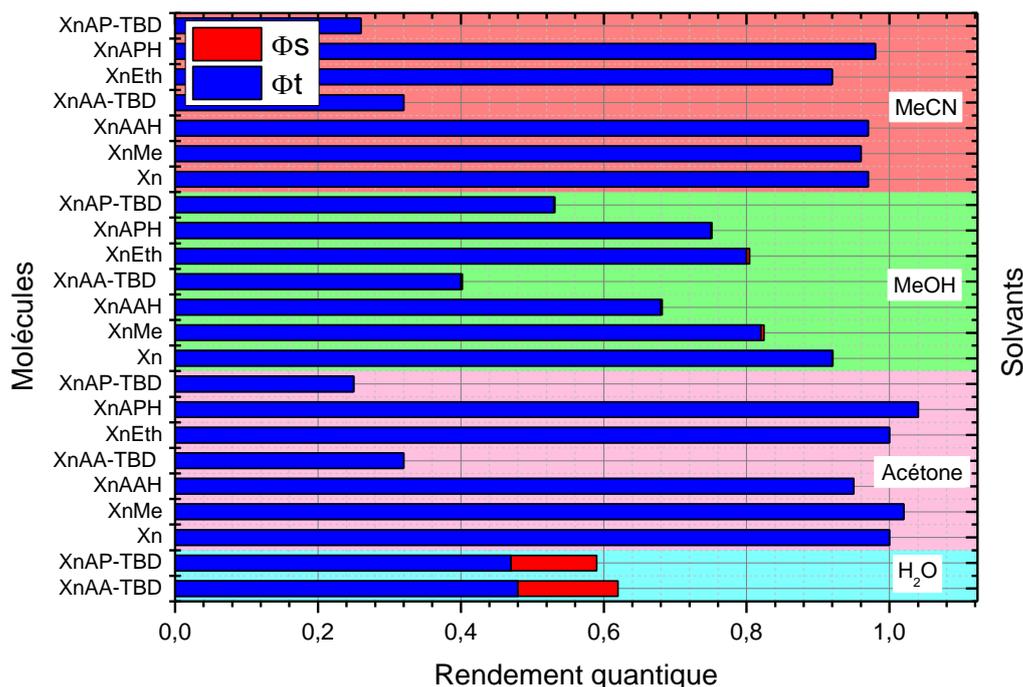


Figure 17 : Résumé des résultats de rendement quantique de fluorescence et de croisement intersystème des différentes molécules étudiées dans chacun des solvants analysés

Tous ces résultats amènent à élaborer une nouvelle théorie quant à la décarboxylation des photobases dérivées de la xanthone (Schéma 7). Lorsque la molécule est excitée, celle-ci passe d'abord dans un état S_2 , qui grâce à un fort taux de croisement intersystème passe alors dans un état T_2 . Il pourrait alors se produire la décarboxylation, ou une désexcitation en T_1 , ou un rétro-croisement intersystème pour donner S_1 en fonction du solvant utilisé.

Afin d'approfondir le mécanisme de décarboxylation et ainsi confirmer ou infirmer cette théorie, des études transitoires à l'échelle femtoseconde seront réalisées. Mais avant cela, pour compléter les rendements quantiques abordés dans ce chapitre (singulet et triplet), une nouvelle méthode pour déterminer leurs rendements quantiques de libération de base a été mise au point. Elle fait l'objet du chapitre suivant.

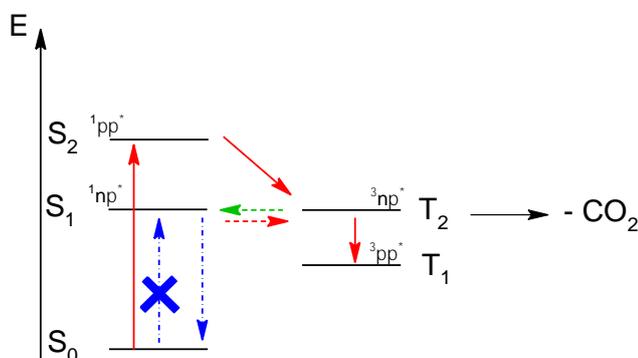


Schéma 7 : Schéma énergétique réactionnel proposé lors de l'excitation d'une molécule de XnAP-TBD

VII. Références bibliographiques

1. Padhye, M.; Rao, N. R.; Venkataraman, K. J. P. o. t. I. A. o. S.-S. A., The effect of substitution on the light absorption of naphthalene. **1953**, *38*, 297-306.
2. Liu, X.; Xu, Z.; Cole, J. M., Molecular Design of UV–vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (32), 16584-16595.
3. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Jacques, P., The spectral shape dependence of xanthone triplet–triplet absorption on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *137* (2), 87-92.
4. Rai-Constapel, V.; Etinski, M.; Marian, C. M., Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (19), 3935-3944.
5. Satzger, H.; Schmidt, B.; Root, C.; Zinth, W.; Fierz, B.; Krieger, F.; Kiefhaber, T.; Gilch, P., Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (46), 10072-10079.
6. Scaiano, J. C., Solvent effects in the photochemistry of xanthone. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (26), 7747-7753.
7. Heinz, B.; Schmidt, B.; Root, C.; Satzger, H.; Milota, F.; Fierz, B.; Kiefhaber, T.; Zinth, W.; Gilch, P., On the unusual fluorescence properties of xanthone in water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (29), 3432-3439.
8. Blake, J. A.; Gagnon, E.; Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Photodecarboxylation of Xanthone Acetic Acids: C–C Bond Heterolysis from the Singlet Excited State. *Organic letters* **2006**, *8* (6), 1057-1060.
9. Marcus, Y., The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. *Chemical Society Reviews* **1993**, *22* (6), 409-416.
10. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D., Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76* (9), 1260.
11. Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U., Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols* **2013**, *8* (8), 1535-1550.
12. Brouwer, A. M., Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83* (12), 2213-2228.
13. Cosa, G.; J. Martínez, L.; C. Scaiano, J., Influence of solvent polarity and base concentration on the photochemistry of ketoprofen: independent singlet and triplet pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (15), 3533-3537.
14. Bensasson, R. V.; Gramain, J.-C., Benzophenone triplet properties in acetonitrile and water. Reduction by lactams. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1980**, *76* (0), 1801-1810.
15. Carmichael, I.; Helman, W. P.; Hug, G. L., Extinction Coefficients of Triplet–Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases: A Least-Squares Analysis. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1987**, *16* (2), 239-260.
16. Garner, A.; Wilkinson, F., Laser photolysis studies of the triplet state of xanthone and its ketyl radical in fluid solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72* (0), 1010-1020.

17. Miyasaka, H.; Mataga, N., Picosecond Laser Photolysis Studies on the Photoreduction of Excited Benzophenone by Diphenylamine in Solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63* (1), 131-137.
18. Ortica, F.; Coenjarts, C.; Scaiano, J. C.; Liu, H.; Pohlers, G.; Cameron, J. F., Mechanism of Reaction and Photoacid Generation of N-Oxysuccinimidoarylsulfonate PAGs: A Laser Flash Photolytic Study. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (7), 2297-2304.
19. Dong, X.; Hu, P.; Zhu, G.; Li, Z.; Liu, R.; Liu, X., Thioxanthone acetic acid ammonium salts: highly efficient photobase generators based on photodecarboxylation. *RSC Advances* **2015**, *5* (66), 53342-53348.
20. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C.; Defoin, A.; Ak, A., Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (22), 6577-6583.

Chapitre III : Etude des rendements quantiques de libération de base par spectroscopie stationnaire

Table des matières

I.	Introduction	101
II.	Méthode de calcul et choix d'indicateur coloré (IC)	101
a.	Calcul de rendement quantique.....	101
i.	Détermination du nombre de molécules de bases libérées	102
ii.	Détermination du nombre de photons absorbés à une longueur d'onde λ spécifique.	103
b.	Choix d'indicateur coloré	104
c.	Calcul de coefficients d'absorption molaire.....	107
d.	Vérification empirique de la méthode de calcul.....	108
III.	Modélisation de la photolyse de la photobase	110
a.	Description de la modélisation	110
b.	Influence du rendement quantique	113
c.	Influence de l'énergie de pompe laser.....	115
d.	Influence de la concentration initiale en photobase	116
e.	Comparaison avec une mesure expérimentale.....	118
IV.	Mesure de rendement quantique dans l'acétonitrile	120
a.	Estimation de la valeur de concentration en PBG initiale en solution.....	120
b.	Mesures expérimentales.....	122
V.	Effet de solvant	125
VI.	Comparaison de rendement quantique avec la modélisation dans différents solvants ...	129
VII.	Difficultés expérimentales	132
VIII.	Conclusion	134
IX.	Références bibliographiques.....	137

I. Introduction

Dans le précédent chapitre de cette thèse, différentes propriétés photochimiques et photophysiques concernant nos molécules d'études ont été abordées. Les rendements quantiques de fluorescence, ainsi que de croisement intersystème ont été déterminés pour chacune des photobases étudiées et leurs dérivés. Cependant, il a été impossible de déterminer le rendement quantique de décarboxylation. Mécanistiquement, la décarboxylation permet la génération d'une base libre dans le milieu. Ainsi, déterminer le rendement quantique de décarboxylation revient à calculer le rendement quantique en bases générées. Afin de connaître ce dernier, une méthode simple et facile a été élaborée et sera décrite dans ce chapitre. Pour rappel, Scaiano *et al.* calculent le rendement quantique de décarboxylation de la xanthone acide acétique dans un milieu tampon phosphate (pH = 7,4 l'acide se trouve alors sous forme déprotonnée acétate)¹. Des analyses RMN ont été réalisées avant et après irradiation de la molécule, en utilisant le ketoprofène comme référence standard (rendement quantique de décarboxylation = 0,75²). Un rendement quantique ϕ de **0,67** a ainsi été déterminé. Arimitsu *et al.* quant à eux déterminent un rendement quantique de génération de base sur la xanthone acide acétique – TBD (XnAA-TBD) dans un film polystyrène³. Pour ce faire ils utilisent une méthode issue de la littérature⁴, où le principe est d'observer par un suivi Infra-Rouge la disparition d'une bande spécifique lors de l'irradiation. La valeur de ϕ de génération de base dans un film polymère calculée est égale à **0,38**.

Il a été vu précédemment que la photochimie de la xanthone et ses dérivés est fortement dépendante du milieu dans lequel elle se trouve, notamment vis-à-vis de la polarité de celui-ci. C'est pourquoi il a paru judicieux de travailler sur une méthode de calcul de rendement quantique de génération de base simple à mettre en place, et applicable dans la plupart des solvants. Dans les publications citées, une méthode est régulièrement utilisée afin de montrer qualitativement l'apparition de base dans le milieu. Le rouge de phénol est un indicateur coloré qui change de couleur en fonction du pH de la solution dans laquelle il se trouve. En présence de photobase dans le méthanol par exemple, celui-ci passe de sa forme acide jaune vers sa forme basique rouge lors de l'irradiation de la solution. Ce changement de couleur indique donc la libération d'une base dans le milieu. C'est sur la quantification de cette approche que se base ce chapitre.

II. Méthode de calcul et choix d'indicateur coloré (IC)

a. Calcul de rendement quantique

Le rendement quantique de génération de base ϕ d'une molécule se calcule de la manière suivante :

$$\phi = \frac{\text{nombre de molécules de bases libérées}}{\text{nombre de photons absorbés à la longueur d'onde } \lambda} \quad (1)$$

i. Détermination du nombre de molécules de bases libérées

Comme énoncé précédemment, le rouge de phénol est un indicateur coloré acido-basique dont la propriété est de changer de couleur en fonction du pH d'une solution. Il a été utilisé à plusieurs reprises afin de montrer de manière qualitative la libération d'une base dans un milieu^{3,5}. La Figure 1 montre la différence entre le spectre de la forme acide du rouge de phénol, et sa forme basique. En milieu basique, le pic de la forme basique va augmenter en intensité, et le pic de la forme acide diminuera.

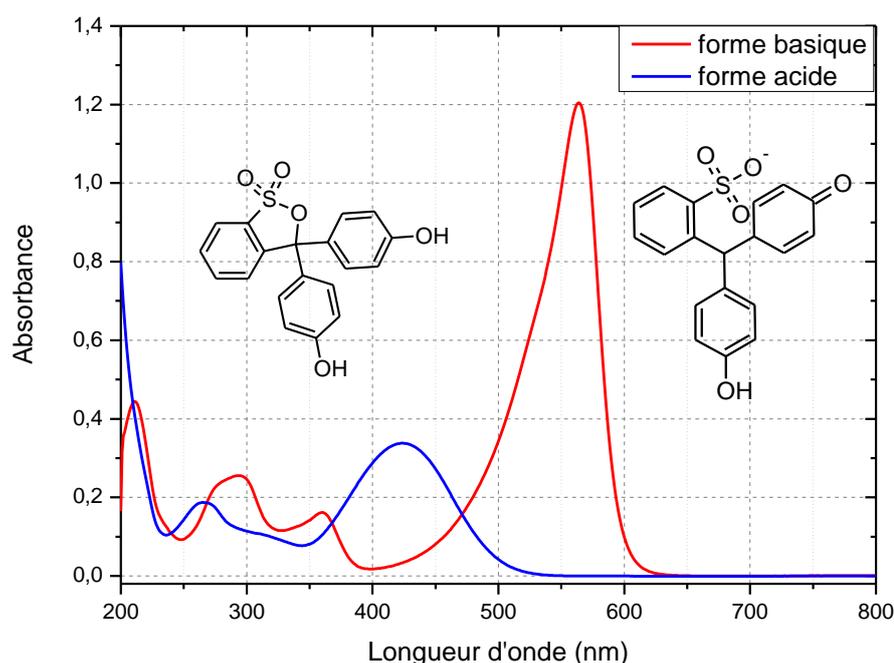


Figure 1: Spectres d'absorption des formes acide et basique du rouge de phénol dans le méthanol

Pendant à notre connaissance, aucune analyse quantitative n'a été reportée concernant l'utilisation d'un colorant pour déterminer un rendement quantique de libération de base. Cette thèse démontrera cette possibilité. L'idée repose sur l'hypothèse suivante : 1 molécule de base libérée réagira avec 1 molécule de colorant. En suivant ce postulat, il est possible d'effectuer un suivi UV-Visible des bandes d'absorption du colorant choisi, et ainsi déterminer le nombre de bases relâchées.

En effet, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon * l * C \quad (2)$$

Avec A l'absorbance du colorant à une longueur d'onde λ spécifique, ε le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ de celui-ci, l la longueur de la cuve d'analyse et C la concentration de molécules absorbant à la longueur d'onde λ .

Cela signifie qu'en connaissant l'évolution de l'absorbance du pic basique du colorant avant et après irradiation (ΔA), et en connaissant son coefficient d'absorption molaire, il est possible de connaître la concentration en colorant sous forme basique dans le milieu. Si 1 molécule de base libérée réagit avec 1 molécule de colorant, il est possible de dire :

$$C_{\text{colorant forme basique}} = C_{\text{base libérée}} \quad (3)$$

Avec C_i les concentrations en colorant sous forme basique et en base libérée respectivement.

En déterminant le volume de solution contenu dans la cellule d'analyse, il est possible de calculer le nombre de mol de base libérée :

$$n_{\text{base libérée}} = C * V_{\text{cellule}} \quad (4)$$

En y injectant le nombre d'Avogadro (N_A), il est possible de déterminer alors le nombre de molécules de bases libérées dans le milieu :

$$\text{nombre de molécules de bases libérées} = n_{\text{base libéré}} * N_A \quad (5)$$

ii. Détermination du nombre de photons absorbés à une longueur d'onde λ spécifique

Le nombre de photons absorbés par une solution est donné par :

$$I_{\text{abs}} = I_0(1 - 10^{-A}) \quad (6)$$

La formule (6) n'est valable que si une molécule absorbe à la longueur d'onde d'étude. Dans le cas où plusieurs espèces chimiques dans un milieu absorbent à la même longueur d'onde, l'absorbance totale A_{tot} mesurable par un spectrophotomètre correspond à la somme des absorbances de chacune des espèces en présence. Par conséquent, le calcul ne donne que l'intensité absorbée par tout le milieu et non l'intensité absorbée par la photobase seule. Il faut alors ajouter un facteur à l'équation correspondant au rapport de l'absorbance de la photobase sur l'absorbance totale du milieu⁶. Il en résulte l'équation suivante :

$$I_{\text{abs Photobase}} = I_0(1 - 10^{-A_{\text{tot}}}) * \frac{A_{\text{Photobase}}}{A_{\text{tot}}} \quad (7)$$

$A_{\text{Photobase}}$ représente l'absorbance de la photobase à la longueur d'onde d'irradiation et peut facilement être calculée en connaissant son coefficient d'absorption molaire (qui a été calculé au chapitre précédent) via l'utilisation de la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\text{Photobase}} = \varepsilon * l * C_{\text{Photobase}} \quad (8)$$

Avec ε le coefficient d'absorption molaire, l la longueur de la cuve et C la concentration molaire.

Mathématiquement, le nombre de photons absorbés est proportionnel à l'intensité absorbée. Cette dernière est dépendante de la concentration en photobase. Or durant l'irradiation, la molécule réagit, se dissocie, et sa concentration diminue. Cela signifie que, pour calculer la valeur réelle du rendement quantique de libération de base, il est nécessaire de tenir compte de la photolyse de la molécule à chaque impulsion laser. La concentration restante en photobase est donc recalculée après chaque impulsion, en utilisant la même approximation que précédemment : 1 molécule de base libérée réagit avec 1 molécule de colorant. Il en résulte :

$$C_{\text{photobase après impulsion}} = C_{\text{photobase avant impulsion}} - C_{\text{base libérée}} \quad (9)$$

En suivant l'équation (3), la concentration en base libérée peut se calculer en suivant l'évolution de l'absorbance du colorant sous forme basique :

$$\Delta A_{\text{colorant forme basique}} = \varepsilon_{\text{colorant}} * l * C_{\text{colorant forme basique}} \quad (10)$$

Avec ΔA la différence d'absorbance mesuré par spectroscopie stationnaire entre deux impulsions laser. Il suffit de retrancher la concentration de colorant sous forme basique créée à la concentration en photobase avant impulsion laser pour calculer la nouvelle concentration en photobase restante dans le milieu. Cette valeur peut alors être réinjectée dans l'équation (8). Elle est nécessaire pour calculer, impulsion par impulsion, la valeur du rendement quantique en tenant compte de la photolyse de la photobase.

Remarque : le ΔA ici est différent du ΔOD utilisé dans le chapitre précédent. Il représente une différence de mesure d'absorbances stationnaires entre deux impulsions laser tandis que ΔOD , en spectroscopie transitoire nanoseconde, représente le différentiel d'absorbance avant et après excitation par une impulsion laser.

b. Choix d'indicateur coloré

Dans un premier temps, afin de mettre en place cette méthode de détermination de rendement quantique en base générée, du rouge de phénol a été utilisé comme indicateur coloré (IC) car celui-ci est utilisé dans la littérature afin de démontrer qualitativement l'apparition de bases dans du méthanol^{3, 5}. Cependant, celui-ci présente des problèmes de solubilité dans notre solvant principal : l'acétonitrile. Le choix s'est tourné vers le bleu de bromothymol (sous forme de sel sodique, **BBT**) qui présente une très bonne solubilité dans tous les solvants utilisés par la suite. La Figure 2 représente les spectres d'absorptions des formes acide et basique du BBT. La forme acide possède une bande d'absorption avec un pic centré à 400 nm. La forme basique, quant à elle, possède une bande d'absorption intense à 630 nm dans l'acétonitrile. Lorsque le premier disparaît, le second apparaît, on observe alors la présence du point isobestique à 487 nm. A cette longueur d'onde, l'absorbance ne varie pas au cours de la réaction, et démontre ainsi le passage d'une forme A à une forme B. La forme basique possède une absorbance 3 fois plus élevée que la forme acide. Durant la photolyse d'une solution contenant ce colorant et une photobase, une augmentation de l'absorbance du pic basique devrait pouvoir être observée.

Pour savoir si une réaction entre un acide et une base est efficace, la valeur de leur pK_a respectif est un bon indicateur. Pour rappel, plus le pK_a d'une molécule est bas, plus elle sera acide. A l'inverse, plus le pK_a est grand, plus la base sera forte. Dans la littérature cette valeur est le plus souvent donnée dans l'eau. Cependant, les choses se compliquent lorsque l'on travaille en milieu non aqueux. En effet, le pH représente la concentration en ion H^+ ou H_3O^+ en solution, il permet de calculer les pK_a . Seulement dans un solvant autre que l'eau, ces ions ne sont plus aussi facilement solvatés, ce qui modifie les valeurs de pK_a . Par exemple, l'acide acétique possède un pK_a dans l'eau égal à 4,8, celui-ci change et passe à 23,5 dans l'acétonitrile⁷.

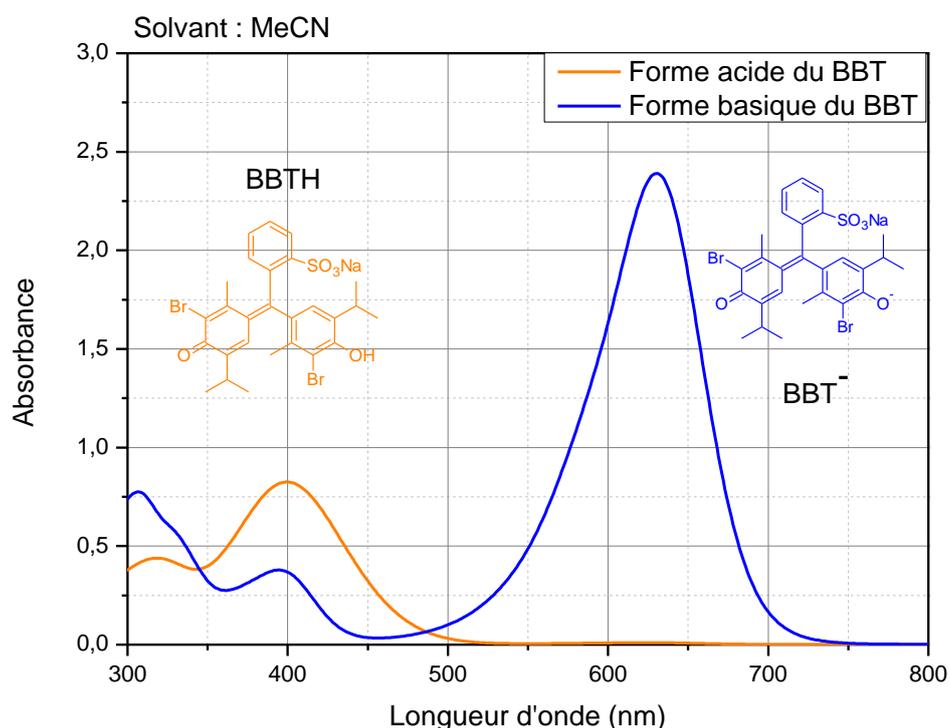
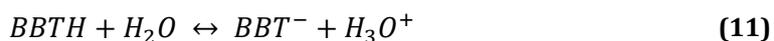


Figure 2: Spectre d'absorbance de la forme acide (en orange) et basique (en bleu) du BBT à la même concentration ($[BBT]=4,9.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Dans un premier temps, afin de savoir si la réaction acido-basique entre le colorant choisi et la base libérée (ici le triazabicyclodécène) peut théoriquement se produire, la constante de réaction a été déterminée mathématiquement. Pour la démonstration ci-dessous, la forme acide du bleu de bromothymol est abrégée BBTH, sa forme basique BBT^- . La forme acide du TBD est abrégée $TBDH^+$, sa forme basique TBD. La réaction du colorant avec l'eau s'écrit comme suit :



La constante d'acidité s'écrit donc :

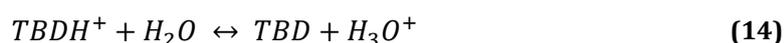
$$K_a \left(\frac{BBTH}{BBT^-} \right) = \frac{a(BBT^-) a(H_3O^+)}{a(BBTH) a(H_2O)} \quad (12)$$

Avec K_a la constante d'acidité en milieu aqueux, et a les activités chimiques des différents produits et réactifs.

L'eau est le solvant, son activité sera égale à 1. D'autre part, en solution diluée, il est possible de supposer que les activités des autres composés sont égales à leurs concentrations. Il en résulte :

$$K_a\left(\frac{BBTH}{BBT^-}\right) = \frac{[BBT^-][H_3O^+]}{[BBTH]} \quad (13)$$

Il en va de même pour le TBD :



$$K_a\left(\frac{TBDH^+}{TBD}\right) = \frac{[TBD][H_3O^+]}{[TBDH^+]} \quad (15)$$

La réaction entre l'acide et la base est la suivante :



La constante de réaction est donc :

$$K = \frac{[BBT^-][TBDH^+]}{[BBTH][TBD]} \quad (17)$$

Or cette constante d'équilibre est égale au rapport des équations (13) et (15). Il est possible d'en déduire :

$$K = \frac{K_a\left(\frac{BBTH}{BBT^-}\right)}{K_a\left(\frac{TBDH^+}{TBD}\right)} \quad (18)$$

Les pK_a des 2 couples sont connus dans l'eau et dans l'acétonitrile, on peut donc en conclure :

$$K = \frac{10^{-pK_a\left(\frac{BBTH}{BBT^-}\right)}}{10^{-pK_a\left(\frac{TBDH^+}{TBD}\right)}} \quad (19)$$

Tableau 1 : liste des valeurs de pK_a des différents couples dans différents solvants ⁸⁻¹⁰

Couple/solvant	H ₂ O	MeCN
(BBT/BBT ⁻)	7,1	22,3
(TBDH ⁺ /TBD)	15,2	26,0

Les valeurs de K dans l'eau et dans l'acétonitrile sont donc :

$$K_{H_2O} = 1,25. 10^8$$

$$K_{MeCN} = 5,37. 10^3$$

Ce calcul démontre que la réaction acido-basique peut se produire dans l'eau et dans l'acétonitrile, mais que la réaction sera beaucoup plus efficace dans l'eau, la différence de pK_a y étant plus grande. Pour faire écho à la partie précédente concernant le calcul de rendement quantique, le coefficient d'absorption molaire ϵ du BBT sous forme basique a été déterminé dans l'acétonitrile.

c. Calcul de coefficients d'absorption molaire

Le calcul de rendement quantique montre qu'il est nécessaire de connaître les valeurs de certains coefficients d'absorption molaire : celui de la photobase à la longueur d'onde d'irradiation (355nm) mais également ceux de l'indicateur coloré à son maximum d'absorption dans différents solvants sont reportés dans le Tableau 2. Il a été vu dans le précédent chapitre que le coefficient d'absorption molaire de la xanthone à son maximum était similaire dans différents solvants comme l'acétonitrile et le méthanol. La même conclusion peut être réalisée avec les autres solvants présentés ici. Cependant, compte tenu de la solvatochromie importante de la photobase, la valeur du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation varie drastiquement, pouvant presque doubler entre deux solvants (acétone et eau par exemple). C'est pourquoi il a été nécessaire de bien déterminer ces valeurs dans les différents milieux qui seront utilisés par la suite.

Tableau 2 : Récapitulatif des valeurs de coefficients d'absorption molaire mesurés pour la photobase à son maximum d'absorption et à la longueur d'onde d'irradiation (en nm) ainsi que ceux de l'indicateur coloré dans différents solvants (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

Solvant	PBG			BBT	
	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{max}}$	$\epsilon_{355\text{ nm}}$	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{max}}$
MeOH	343	6035	3959	621	35429
MeCN	346	5870	3532	630	49653
Mélange 50w% MeCN/H ₂ O	347	5882	5007	623	36181
H ₂ O	350	5909	5593	617	39577
BuCN	347	6037	3495	635	41594
Acétone	346	5983	3252	635	44090

d. Vérification empirique de la méthode de calcul

L'étude des pKa du paragraphe b montre qu'un indicateur coloré tel que le BBT peut être utilisé pour quantifier la libération de base dans un milieu comme l'acétonitrile. Afin de vérifier la réponse de ce système acido-basique, l'évolution de l'absorbance d'une solution de BBT dans laquelle quelques microlitres d'une solution de TBD dans l'acétonitrile ont été ajoutés a été relevée. Le résultat est illustré dans la Figure 3. Le pic d'absorption basique à 630 nm augmente lorsque la concentration en base dans le milieu augmente, tandis le pic d'absorption acide à 400 nm diminue. L'évolution du pic d'absorption en fonction du volume de TBD ajouté est reportée dans la Figure 4. Il apparaît alors que l'évolution du pic d'absorbance semble linéaire. Cependant, l'évolution de la différence d'absorbance entre deux ajouts en fonction de la concentration de TBD montre une légère décroissance qui peut être due à l'approche du point où tout le colorant est passé sous forme basique.

La valeur de ΔA représente la concentration de BBT ayant réagi avec le TBD ajouté. Il est alors possible de calculer le nombre de mole de BBT sous forme basique. Si la réaction est totale, ce dernier devrait être égal aux nombre de moles de TBD dans le milieu. Cette valeur expérimentale présente un léger écart de 20% par rapport à la valeur théorique d'ajout de TBD (Figure 5), ce qui s'explique par une forte hydratation de la base utilisée pour réaliser la solution. Deux effets rentrent alors en jeu : le TBD étant hygroscopique, les valeurs de masses pesées sont supérieures à la masse réelle de la base. De plus, si de l'eau s'est adsorbée sur la base, celle-ci a pu réagir pour donner $TBDH^+$ et OH^- . La base protonée est alors inerte, il y a donc moins de base disponible pour réagir avec le colorant. Tout ceci implique que la concentration de la solution mère de TBD est surestimée et donc que le nombre de moles de TBD ajouté est plus grand que l'ajout réel, expliquant l'écart de 15% observé dans la Figure 5. Cette expérience démontre par la pratique la possibilité d'utiliser ce système acido-basique pour déterminer un rendement quantique en base libérée.

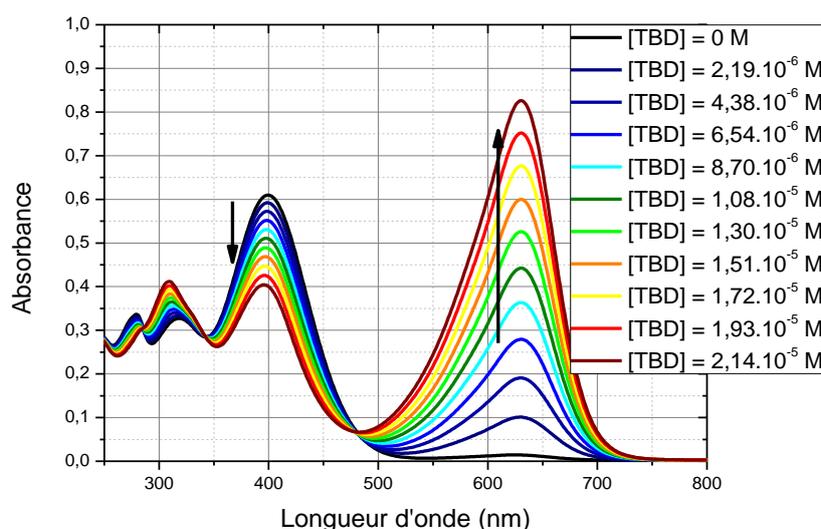


Figure 3: Evolution de l'absorbance d'une solution de BBT ($3,65 \cdot 10^{-5}$ M) à différents ajouts de TBD dans l'acétonitrile

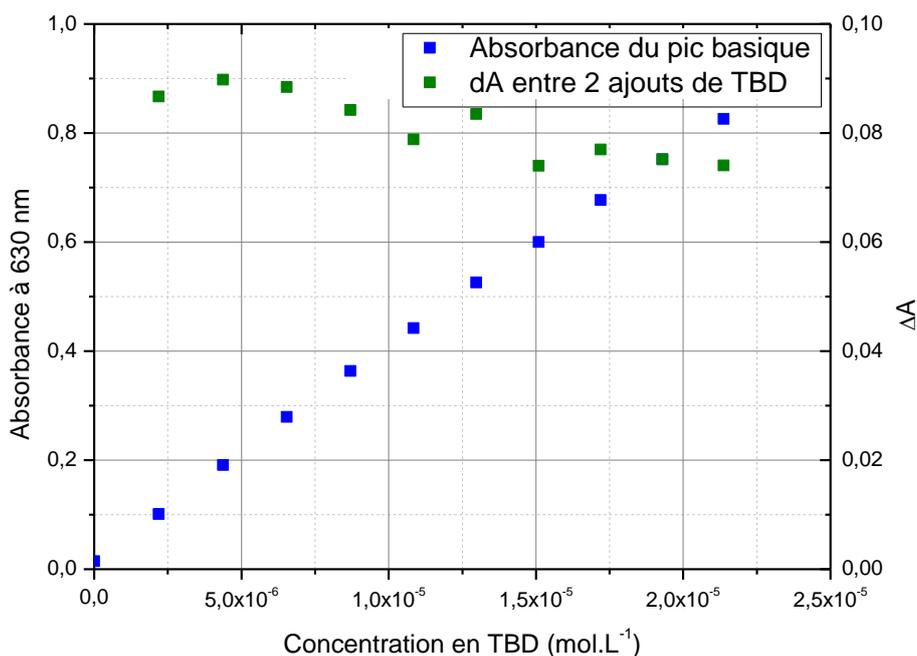


Figure 4 : Evolution de l'absorbance du pic basique du BBT à 630 nm ($C=3,65.10^{-5}$ M) en fonction du volume de solution de TBD ajouté ($C_0=7,45.10^{-4}$ M) et de la différence d'absorbance à 630 nm entre 2 ajouts de solution de TBD

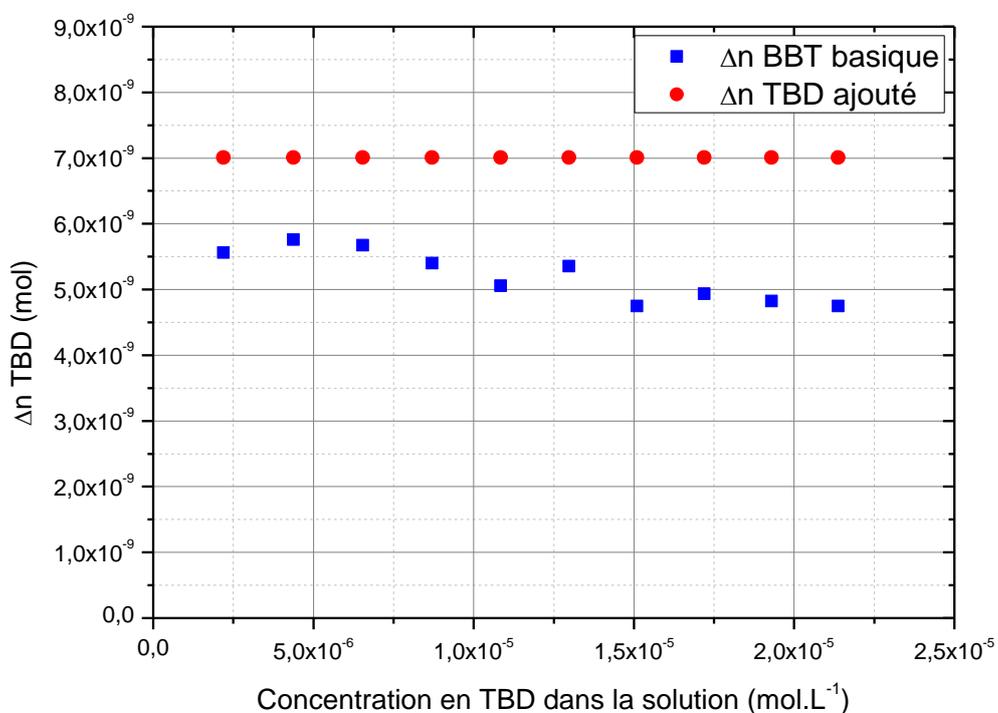


Figure 5 : Evolution du nombre de moles de TBD et de BBT sous forme basique en fonction de l'évolution de la concentration en TBD

III. Modélisation de la photolyse de la photobase

Le calcul concernant la détermination de rendement quantique en base générée a été abordé, ainsi que les différentes caractéristiques du colorant choisi. L'étude théorique de la photolyse de la photobase en présence de colorant sera étudiée par le biais d'une modélisation décrite dans cette partie. Il sera alors abordé les effets de la concentration initiale en photobase, du rendement quantique et de l'énergie incidente d'irradiation du laser sur le comportement théorique de l'absorbance du BBT.

a. Description de la modélisation

En accord avec les calculs sur le rendement quantique abordés précédemment, afin de réaliser une modélisation, les paramètres suivants doivent être définis :

- $[PBG]_0$: La concentration initiale en photobase. Celle-ci permettra de connaître son absorbance à la longueur d'onde d'irradiation, en déterminant au préalable ϵ_{PBG} (le coefficient d'absorption molaire de la photobase à la longueur d'onde d'irradiation).
- I_0 : énergie de l'impulsion incidente du laser. Elle permet de calculer le nombre de photon absorbé lors de la 1^{ère} impulsion laser.
- ϕ : le rendement quantique. Celui-ci, en connaissant le nombre de photons absorbés, permet de calculer le nombre de bases générées. Dans l'optique où une base libérée correspond une photobase utilisée, cela permet la quantification de la photolyse du système.
- h , c , λ , l , N_A et $V_{cellule}$ correspondent respectivement à la constante de Planck, la célérité de la lumière, la longueur d'onde d'irradiation incidente, le chemin optique, le nombre d'Avogadro et le volume de solution présent dans la cellule. Ces différentes valeurs permettent les calculs d'énergie des photons et de concentrations de photobases restantes après irradiations et donc après photolyses.
- Et enfin ϵ_{BBT} qui correspond au coefficient d'absorption molaire de la forme basique du colorant à son maximum d'absorption. Il permettra de représenter l'évolution théorique de l'absorbance du colorant au cours de la photolyse.

Pour rappel, le rendement quantique de libération de base est défini comme :

$$\phi = \frac{\text{nombre de molécules de bases libérées}}{\text{nombre de photons absorbés à la longueur d'onde } \lambda} \quad (20)$$

Le calcul peut se faire en nombre de mol ou en nombre de molécule, en respectant les dimensions de calcul. Dans cette démonstration, le calcul est réalisé en mol.

A la première impulsion laser, en suivant l'équation (7), l'intensité d'irradiation absorbée par la photobase $I_{abs 1}$ peut être calculée :

$$I_{abs 1} = I_0(1 - 10^{-A_{total}}) * \frac{A_{PBG 0}}{A_{total}} \quad (21)$$

Il a été vu dans le chapitre précédent que le coefficient d'absorption molaire du produit de photolyse est similaire à celui de la photobase, il est donc possible d'affirmer que l'absorbance totale dans ce modèle ne varie pas au cours de la photolyse. L'absorbance totale en solution est donc égale à l'absorbance initiale de la photobase et peut se calculer par :

$$A_{total} = A_{PBG\ 0} = \varepsilon_{PBG} * l * [PBG]_0 \quad (22)$$

L'énergie de l'impulsion absorbée ainsi calculée peut être transformée en nombre de photons absorbés, en intégrant l'équation de Planck Einstein, comme suit :

$$\text{nombre de photons absorbés} = \frac{I_{abs} * \lambda}{h * c} \quad (23)$$

Et ce nombre de photons peut être convertit en nombre de mol en utilisant le Nombre d'Avogadro :

$$\text{mol de photons absorbés} = \frac{\text{nombre de photons absorbés}}{N_A} \quad (24)$$

Il est ensuite possible de calculer le nombre de moles de bases libérées dans le milieu grâce à l'équation (20) :

$$\text{mol de bases libérées} = \phi * \text{mol de photons absorbés} \quad (25)$$

Avec cette donnée, en partant du principe qu'une base réagit avec 1 colorant, il est possible de déterminer la concentration de colorant sous forme basique créée lors de cette 1^{ère} impulsion laser :

$$[BBT]_1 = \frac{\text{mol de bases libérées}}{V_{cellule}} \quad (26)$$

Cette concentration $[BBT]_1$ peut être utilisée afin de calculer l'évolution de l'absorbance du colorant sous forme basique pour la 1^{ère} impulsion laser :

$$\Delta A_1 = \varepsilon_{BBT} * l * [BBT]_1 \quad (27)$$

De plus, la donnée obtenue grâce à l'équation (25) permet calculer la photolyse de la photobase. Pour chaque mole de bases libérées, il y a une mole de moins de photobase :

$$\text{mol de PBG restant}_1 = [PBG]_0 * V_{cellule} - \text{mol de bases libérées} \quad (28)$$

La nouvelle concentration en photobase $[PBG]_1$ devient alors accessible :

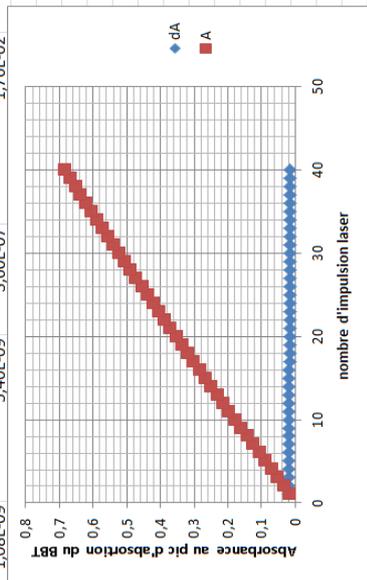
$$[PBG]_1 = \frac{\text{mol de PBG restant}_1}{V_{cellule}} \quad (29)$$

Cette valeur de concentration peut alors être réinjectée dans les équations (21) et (22) pour calculer l'intensité d'irradiation absorbée lors d'une 2^{ème} impulsion laser, et ainsi de suite. En déroulant dans une feuille de calcul ces différentes formules, le Tableau 3 est réalisé. Celui-ci permet alors d'étudier l'effet des différents facteurs dans le calcul du rendement quantique.

Remarque : Afin de simplifier le modèle et les calculs, l'absorbance de l'indicateur coloré est négligée à la longueur d'onde d'irradiation.

Tableau 3: Modélisation de l'évolution de l'absorbance du colorant en fonction du nombre d'impulsions laser

Modélisation de l'évolution de l'absorbance du colorant en fonction du nombre d'impulsion laser									
[PBG]o	8,00E-05 M	Tir	C PBG restant	mol PBG restant	mol TBD créée	mol Photon absorbé [TBD] créée	ΔA BBT en fonction du TBD	somme ΔA	
φ	0,2	0	8,00E-05	2,40E-07					
l _o	4,00E-03 J	1	7,96E-05	2,39E-07	1,13E-09	5,63E-09	1,84E-02	0,02	
h	6,64E-34 Js	2	7,93E-05	2,38E-07	1,12E-09	5,61E-09	1,83E-02	0,04	
c	3,00E+08 m/s	3	7,89E-05	2,37E-07	1,12E-09	5,59E-09	1,83E-02	0,05	
λ	3,55E-07 m	4	7,85E-05	2,36E-07	1,11E-09	5,57E-09	1,82E-02	0,07	
E Photon	5,61E-19 J	5	7,81E-05	2,34E-07	1,11E-09	5,55E-09	1,81E-02	0,09	
ε PBG	3500	6	7,78E-05	2,33E-07	1,11E-09	5,53E-09	1,81E-02	0,11	
l	1 cm	7	7,74E-05	2,32E-07	1,10E-09	5,51E-09	1,80E-02	0,13	
N _A	6,022E+23	8	7,70E-05	2,31E-07	1,10E-09	5,49E-09	1,79E-02	0,15	
V cellule	0,003 L	9	7,67E-05	2,30E-07	1,09E-09	5,47E-09	1,79E-02	0,16	
ε BBT	49000 L/mol.cm	10	7,63E-05	2,29E-07	1,09E-09	5,46E-09	1,78E-02	0,18	
Abs initiale à 355nm	0,28	11	7,59E-05	2,28E-07	1,09E-09	5,44E-09	1,78E-02	0,20	
		12	7,56E-05	2,27E-07	1,08E-09	5,42E-09	1,77E-02	0,22	
		13	7,52E-05	2,26E-07	1,08E-09	5,40E-09	1,76E-02	0,23	
		14	7,49E-05	2,25E-07				0,25	
		15	7,45E-05	2,24E-07				0,27	
		16	7,42E-05	2,22E-07				0,29	
		17	7,38E-05	2,21E-07				0,30	
		18	7,34E-05	2,20E-07				0,32	
		19	7,31E-05	2,19E-07				0,34	
		20	7,27E-05	2,18E-07				0,36	
		21	7,24E-05	2,17E-07				0,37	
		22	7,20E-05	2,16E-07				0,39	
		23	7,17E-05	2,15E-07				0,41	
		24	7,13E-05	2,14E-07				0,42	
		25	7,10E-05	2,13E-07				0,44	
		26	7,07E-05	2,12E-07				0,46	
		27	7,03E-05	2,11E-07				0,47	
		28	7,00E-05	2,10E-07	1,02E-09	5,12E-09	1,67E-02	0,49	
		29	6,96E-05	2,09E-07	1,02E-09	5,10E-09	1,67E-02	0,51	



b. Influence du rendement quantique

Dans un premier temps, il a été décidé de fixer l'intensité d'irradiation incidente ainsi que la concentration initiale et de faire varier le rendement quantique afin d'étudier son influence sur l'évolution de l'absorbance de la solution. Ici I_0 est fixée à 4 mJ, et $[PBG]_0$ est fixée à $8 \cdot 10^{-5}$ M. La Figure 6 montre l'évolution théorique de l'absorbance du pic basique du colorant (630nm) en fonction du nombre d'impulsion laser. Il est possible de voir que pour un rendement quantique faible ($0,1 < \phi < 0,4$) l'évolution de l'absorbance paraît linéaire. Cependant, lorsque le rendement quantique est fixé à son maximum ($\phi=1$), une inflexion significative apparaît au cours de l'irradiation.

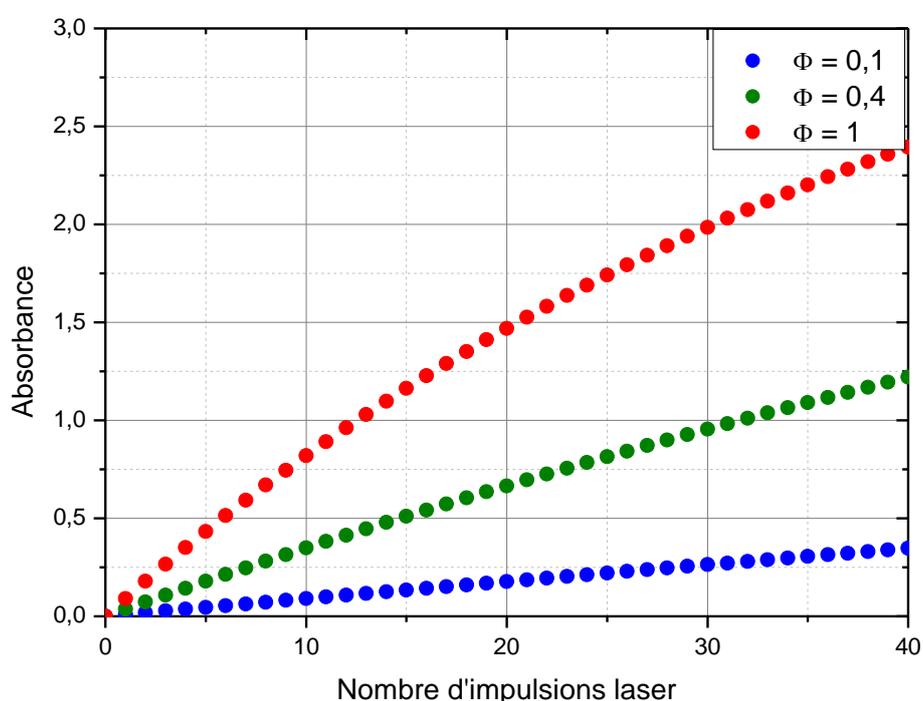


Figure 6: Evolution théorique du pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différents rendements quantiques ($[PBG] = 8 \cdot 10^{-5}$ M et $I_0 = 4$ mJ)

D'un point de vue pratique, il est judicieux de s'intéresser à l'évolution du différentiel d'absorbance ΔA entre deux impulsions laser successives car cette valeur permet de justifier de la linéarité ou non de l'évolution de l'absorbance. La Figure 7 représente ce ΔA en fonction du nombre d'impulsions. Pour un rendement quantique faible, ($\phi = 0,1$ courbe bleue), ΔA est pour ainsi dire constant sur la plage d'observation. L'évolution de l'absorbance est donc mathématiquement linéaire. Cela s'explique par le faible rendement quantique : avec une photolyse peu efficace, la concentration en photobase diminue très lentement, et donc il y a approximativement toujours la même quantité de photons absorbés, ce qui signifie qu'il y a à chaque impulsion laser la même quantité de photobases à l'état excité. Comme le rendement quantique est constant ainsi que le nombre de photobases à l'état excité, la même quantité de

base libre est générée dans le milieu à chaque impulsion : l'évolution de l'absorbance totale du colorant sous forme basique est linéaire.

Lorsque le rendement quantique est fixé à 0,4 (courbe verte), une légère diminution linéaire est observable pour ΔA . Sa valeur passe de 0,037 à 0,025. Cette différence est relativement faible devant les valeurs totales d'absorbance du colorant, ce qui explique le comportement linéaire apparent de l'absorbance du BBT. Enfin, lorsque le rendement quantique est au maximum (fixé à 1), la valeur de ΔA est divisée par 2,5 sur 40 impulsions laser. Cette diminution est visible sur l'absorbance totale du colorant et explique mathématiquement l'inflexion observée précédemment. Lorsque le rendement quantique est élevé comme dans le cas présent, toutes les molécules se trouvant dans un état excité vont se scinder pour libérer une base libre. L'énergie absorbée, et donc le nombre de molécules à l'état excité, dépend de l'absorbance des photobases restantes dans le milieu. Après une impulsion laser, la population de molécules capables de photolyse est alors plus faible, ce qui explique que lors d'une seconde impulsion, il y ait moins de photons absorbés, et donc de molécules à l'état excité, ce qui entraîne une plus petite quantité de base libérée dans le milieu : le ΔA diminue en conséquence.

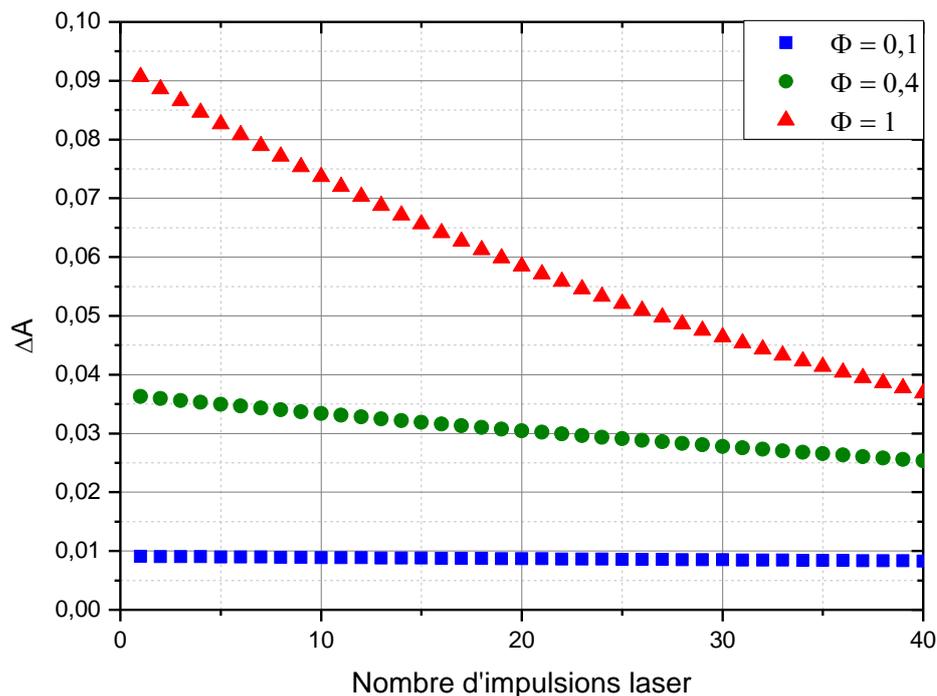


Figure 7: Evolution de ΔA au pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différents rendements quantique ($[PBG] = 8.10^{-5} M$ et $I_0 = 4 mJ$)

c. Influence de l'énergie de pompe laser

Dans un deuxième temps, la concentration en photobase ainsi que le rendement quantique seront fixés, tandis que différentes énergies d'irradiations seront appliquées aux modèles afin d'en observer les effets théoriques sur l'absorbance de la solution. Comme précédemment, la concentration en photobase est fixée à $8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, et le rendement quantique est fixé à 0,4. La Figure 8 et la Figure 9 représentent respectivement l'évolution de l'absorbance théorique du colorant en fonction du nombre d'impulsions laser, et l'évolution du différentiel d'absorbance ΔA entre chaque impulsion laser. Il est alors possible d'observer l'influence de l'énergie d'irradiation sur l'évolution de l'absorbance à rendement quantique constant. A faible énergie (en bleue), la photolyse est très faible, le ΔA ne varie pas sur la plage d'analyse, l'évolution de l'absorbance totale en BBT est linéaire. A l'inverse, à haute énergie, le ΔA est divisé par 3, ce qui induit l'inflexion observée dans l'évolution de l'absorbance A.

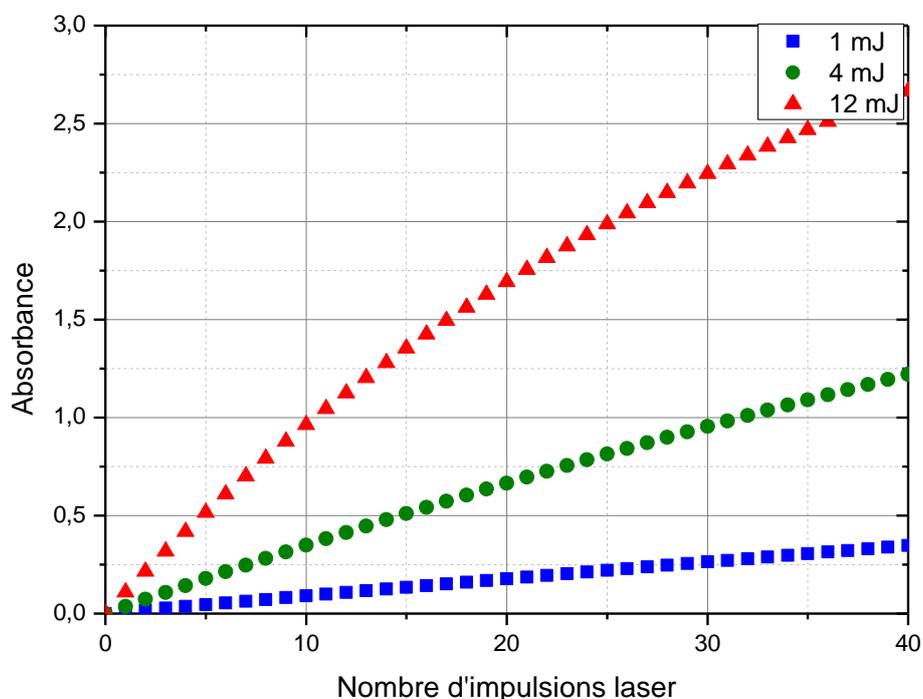


Figure 8: Evolution théorique du pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différentes énergies d'irradiation ($\phi=0,4$ et $[PBG] = 8.10^{-5} \text{ M}$)

Il existe un rapport linéaire entre l'énergie incidente et l'énergie absorbée par une solution qui permet d'expliquer ces différents comportements. A haute énergie d'irradiation, il y a plus de photons absorbés, et donc plus de photobases à l'état excité, ce qui amène à une plus grande photolyse et génération de base libre : l'absorbance évolue plus rapidement et donc arrive plus rapidement vers un point de saturation.

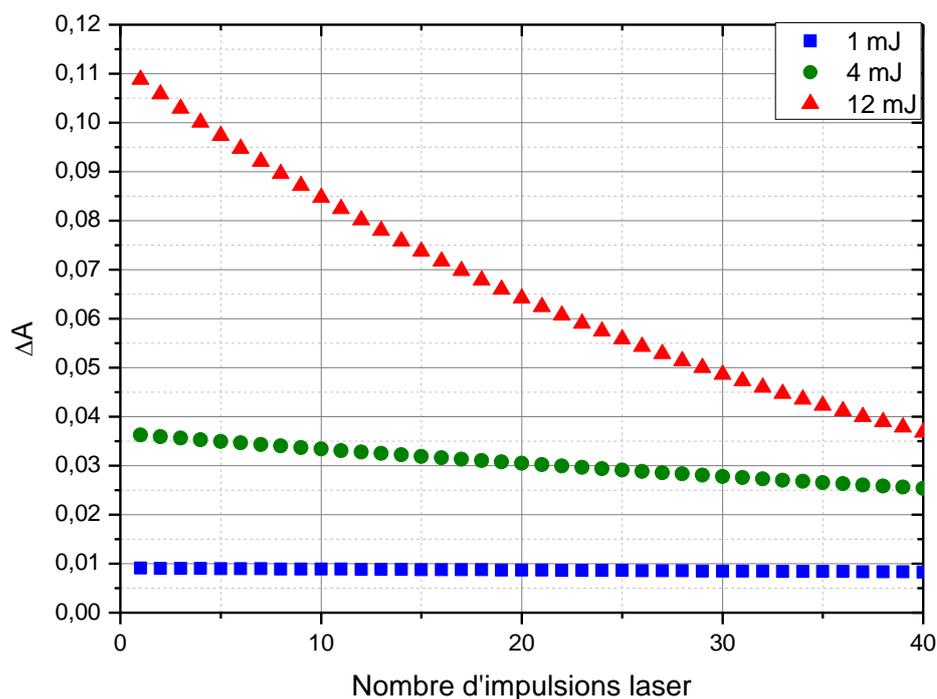


Figure 9: Evolution de ΔA au pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différentes énergies d'irradiation ($\phi=0,4$ et $[PBG] = 8.10^{-5} M$)

d. Influence de la concentration initiale en photobase

Enfin dans un troisième temps, l'effet de la concentration initiale en photobase sur l'évolution de l'absorbance est étudié. L'énergie d'une impulsion laser est fixée à 4 mJ et le rendement quantique est fixé à 0,4. La Figure 10 montre que pour chacune des concentrations utilisées dans le modèle, l'évolution de l'absorbance paraît linéaire, malgré le facteur 10 présent entre la concentration la plus faible (en bleue) et la concentration la plus forte (en rouge). En accord avec cette observation, la Figure 11 montre les variations de ΔA correspondant aux trois concentrations choisies. Les évolutions sont très similaires. Les trois courbes sont parallèles, avec un écart de ΔA entre le début et la fin de l'irradiation $\approx 0,01$. Ce très faible écart ne peut être observé sur l'évolution de l'absorbance, donnant ainsi l'impression d'une réponse linéaire des systèmes d'études. Les trois concentrations donnent lieu à trois évolutions d'absorbance du BBT linéaires avec des pentes différentes. Plus la concentration est élevée, plus la pente est forte car à énergie et rendement quantique constants, une concentration plus élevée signifie qu'il y a plus de photons absorbés, et donc plus de photolyse. Cette explication se retrouve également dans les ΔA : si la photolyse est plus forte, la valeur du ΔA entre chaque impulsion laser est plus élevée.

En résumé, ces 3 expériences montrent qu'à rendement quantique et énergie d'impulsion incidente constants, l'évolution de l'absorbance de l'indicateur coloré est linéaire pour des concentrations faibles et élevées en photobases. Cette évolution d'absorbance est également

linéaire sur une quinzaine d'impulsions laser, à faible et forte énergie. Enfin, il est possible de la considérer linéaire sur une dizaine d'impulsions laser à tout rendement quantique.

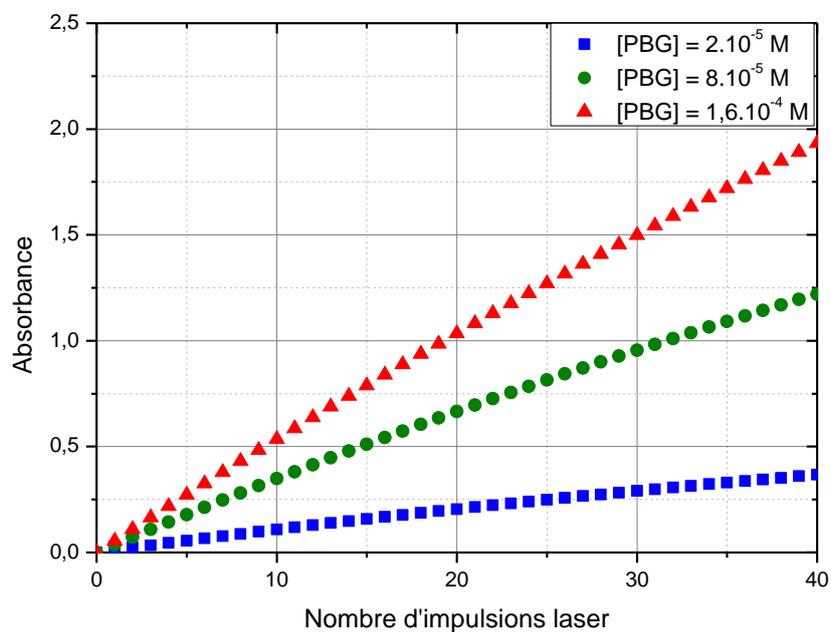


Figure 10: Evolution théorique du pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différentes concentrations initiales en photobases ($\phi=0,4$ et $I_0= 4$ mJ)

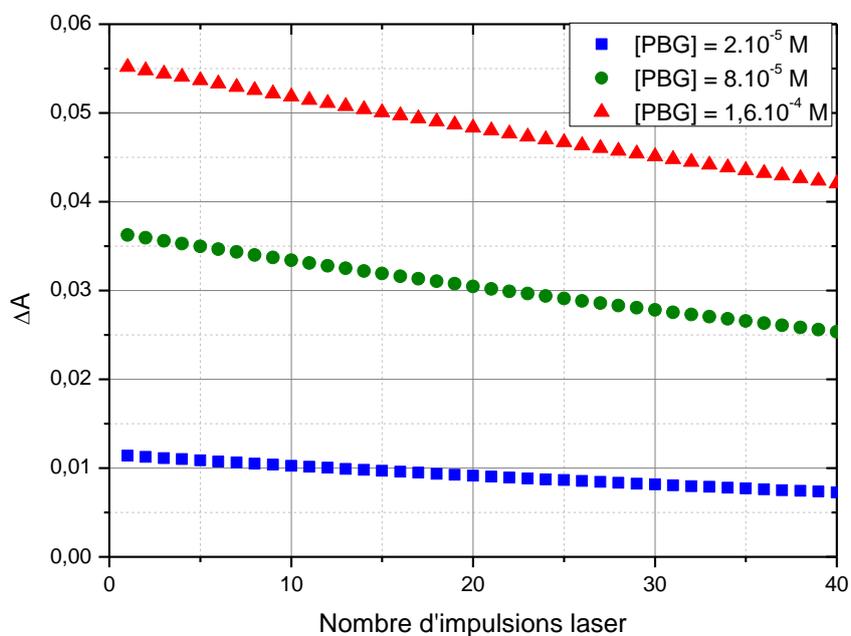


Figure 11: Evolution de ΔA du pic d'absorbance du BBT (630 nm) en fonction du nombre d'impulsion laser pour différentes concentrations initiales en photobases ($\phi=0,4$ et $I_0= 4$ mJ)

e. Comparaison avec une mesure expérimentale

Après avoir étudié chacun des paramètres pouvant influencer l'évolution de l'absorbance d'une solution de photobase contenant un indicateur coloré, le modèle théorique a été confronté à une mesure expérimentale. Pour cette expérience, la concentration en photobase a été calculée à $8,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à une absorbance théorique de la photobase seule d'environ 0,3. La mesure montre toutefois que l'absorbance à 355 nm est égale à 0,6 ce qui est due à l'absorbance cumulé de la photobase ainsi que de l'indicateur coloré. Cette valeur d'absorbance totale sera reprise dans la modélisation (équation (21)) L'énergie d'impulsion a été réglée à environ 4 mJ. L'évolution de l'absorbance est représentée dans la Figure 12. A 630 nm, il est possible d'observer l'évolution du pic basique du colorant, et à 400 nm, la diminution du pic acide et vers 480 nm la présence d'un point isobestique (dont l'absorbance est toujours la même) démontrant le passage de la forme acide vers la forme basique du BBT. Un fait important à noter est que le pic basique n'est pas nul avant irradiation. Lorsqu'il n'y a que le colorant présent en solution, celle-ci apparaît jaune, sans pic d'absorption vers 630 nm. En présence de PBG, l'échantillon est vert. Ce phénomène sera abordé dans le paragraphe suivant (IV. a. Estimation de la valeur de concentration en PBG initiale en solution).

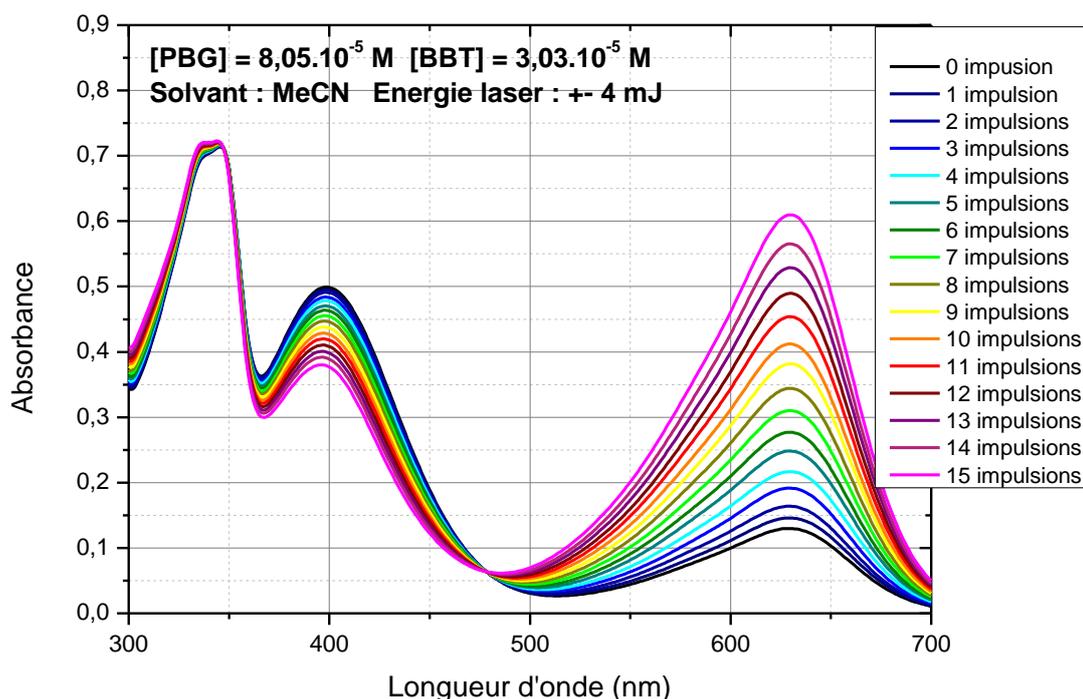


Figure 12: Evolution de l'absorbance d'une solution PBG + BBT à différentes impulsions laser

Sur la Figure 13, l'évolution du pic d'absorbance du colorant à 630 nm est représentée en bleu. Celle-ci montre une zone de linéarité précédée d'une zone transitoire : dans un premier temps, le ΔA augmente durant les 8 premières impulsions laser puis se stabilise par la suite. Ce comportement est illustré en bleu dans la Figure 14. L'évolution théorique de l'absorbance

représentée en rouge en reprenant dans le modèle les différentes mesures expérimentales (rendement quantique calculé, absorbance et concentration initiale, énergie incidente moyenne). Suite à la zone transitoire observée, les deux courbes représentant l'absorbance sont parfaitement parallèles, mais ne sont pas superposées en raison de la différence d'absorbance initiale du colorant, ainsi que de cette zone transitoire non linéaire. Celle-ci pourrait s'expliquer par la présence de réactions parasites entre la base libérée et des impuretés dans le milieu : en présence d'impuretés, la base libérée peut réagir préférentiellement avec ces dernières, ce qui diminue le nombre de bases pouvant interagir avec le colorant, expliquant ainsi la faible élévation d'absorbance en début d'irradiation. Le colorant peut également présenter une instabilité partielle, qui se traduirait par la présence de cette zone transitoire. La zone de linéarité était quant à elle attendue compte tenu de la modélisation précédente.

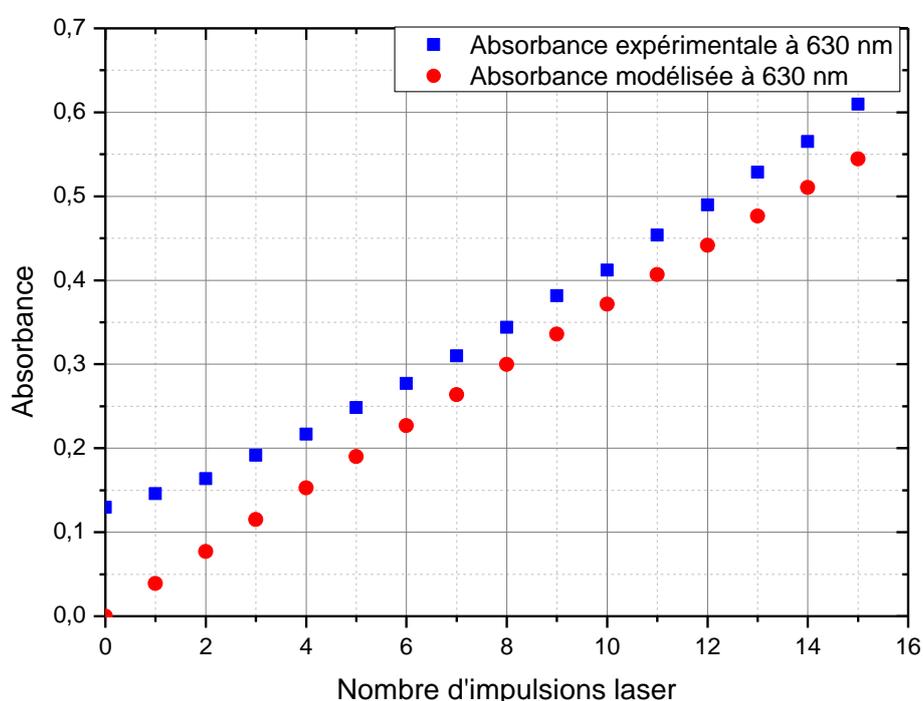


Figure 13 : Evolution théorique et expérimentale de l'absorbance du colorant (630nm) en fonction du nombre d'impulsion laser ($[PBG]=8,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 = 4 \text{ m}$, $\Phi = 0,45$, solvant : MeCN)

En étudiant l'évolution du ΔA , la zone transitoire apparaît à travers une courbe croissante, puis se stabilise au niveau de la courbe théorique. Les variations dans cette zone peuvent s'expliquer par la valeur de l'énergie d'impulsion incidente qui est constante dans le modèle, mais qui fluctue dans la réalité.

Cette expérience montre que le modèle utilisé correspond à la réalité car les mesures théoriques peuvent se superposer aux mesures expérimentales. Cependant, l'expérience a également mis en évidence l'importance de mesurer quantitativement l'énergie laser pour chaque impulsion, celle-ci pouvant être sujette à des variations liées à la température de la pièce par exemple. Pailleurs, la présence d'une zone transitoire en début d'expérience indique que, pour le calcul de rendement

quantique, le résultat réel doit se situer dans la zone de linéarité (ici à partir de 7-8 impulsions). C'est pourquoi par la suite et dans un souci d'optimisation du temps, les mesures de rendements quantiques seront réalisées sur une quinzaine d'impulsions laser. La modélisation prouve également l'importance de prendre en compte la photolyse de la solution dans le calcul de rendement quantique.

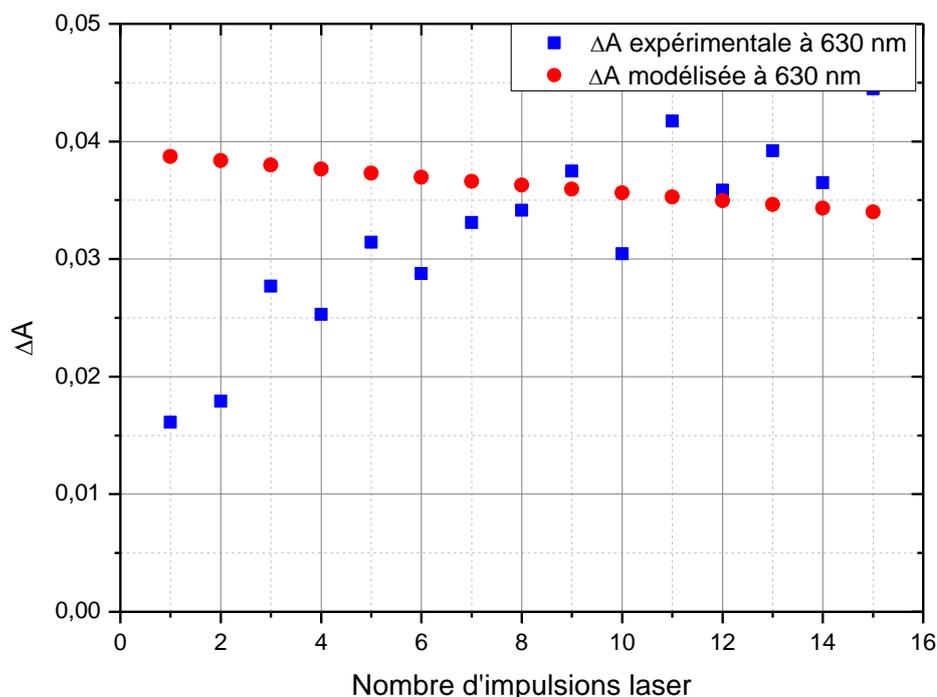


Figure 14: Evolution théorique et expérimentale du ΔA à 630 nm en fonction du nombre d'impulsion laser ($[PBG]=8,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 = 4 \text{ m}$), $\Phi = 0,45$, solvant : MeCN)

IV. Mesure de rendement quantique dans l'acétonitrile

a. Estimation de la valeur de concentration en PBG initiale en solution

Lors de la conception des solutions qui seront irradiées pour déterminer les rendements quantiques de génération de base libre, un changement des couleurs initiales des solutions est observable. En effet, lors du mélange de la solution de colorant seul (couleur jaune) avec la solution de photobase (incolore), la solution devient alors verte. Plusieurs hypothèses se posent alors. Pour synthétiser la photobase, le TBD est mis en présence de la forme acide $XnAAH$, il y a alors réaction acido-basique et le sel créé forme la photobase $XnAA-TBD$. Une première hypothèse serait alors que des molécules de base TBD non appariées dans le sel de photobases réagissent avec le BBT et explique le changement de couleur. Cependant, la photobase synthétisée au laboratoire ($XnAA-TBD$) a été purifiée à plusieurs reprises par recristallisation. De plus, la photobase commerciale ($XnAP-TBD$) possède une pureté supérieure à 98%, et le passage

du jaune au vert reste observable pour les deux photobases, ce qui écarte cette possibilité. La seconde hypothèse réside dans la possibilité que la fonction carboxylate du sel ($-\text{COO}^-$) est suffisamment basique pour interagir avec l'indicateur coloré. Cela suppose qu'une pré-dissociation de la photobase XnAA-TBD a lieu dans l'acétonitrile, la photobase se comporterait comme un électrolyte faible et se dissocierait partiellement. Il y aurait alors une séparation du sel donnant ainsi XnAA^- d'un côté et TBDH^+ de l'autre. Afin de vérifier cette hypothèse, une pointe de spatule d'acétate de sodium a été dissoute dans une solution de bleu de bromothymol dans l'acétonitrile. Le résultat de cette expérience est représenté dans la Figure 15. La solution passe du jaune au vert, ce qui prouve que l'indicateur réagit en partie seulement avec l'acétate.

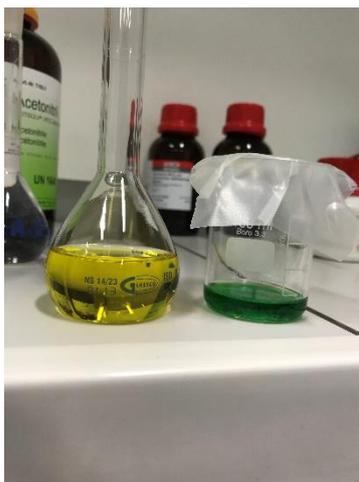
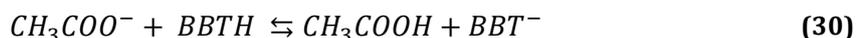


Figure 15 : à gauche : une solution de BBT. A droite, une solution de BBT avec une pointe de spatule d'acétate de sodium

La réaction attendue est :



La constante de réaction s'écrit alors :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{BBT}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{BBTH}]} \quad (31)$$

Pour rappel :

$$K_a\left(\frac{\text{BBTH}}{\text{BBT}^-}\right) = \frac{[\text{BBT}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BBTH}]} \quad \text{et} \quad K_a\left(\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COO}^-}\right) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (32)$$

Il est alors possible de conclure :

$$K = \frac{K_a\left(\frac{\text{BBTH}}{\text{BBT}^-}\right)}{K_a\left(\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COO}^-}\right)} = \frac{10^{-pK_a\left(\frac{\text{BBTH}}{\text{BBT}^-}\right)}}{10^{-pK_a\left(\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COO}^-}\right)}} \quad (33)$$

Dans l'eau, le $pK_{a(IC)} = 7,1$ et $pK_{a(acide\ ac\acute{e}tique)} = 4,8$. Il en résulte $K = 10^{-2,3}$

Dans l'acétonitrile, $pK_{a(IC)} = 22,3$ et $pK_{a(acide\ ac\acute{e}tique)} = 23,5$. On obtient $K = 10^{1,2}$

La constante de réaction est faible dans l'eau et peu favorisée, c'est un équilibre, mais couplée au coefficient d'absorption molaire élevé du BBT, les faibles variations peuvent être observées à l'œil nu. Cette constante est plus grande dans MeCN, et va dans le même sens que les observations réalisées : le vert qui apparaît lors de la dissolution de la PBG dans une solution de BBT est plus important lorsque l'on se place dans l'acétonitrile que dans l'eau. Il y a une prédissociation faible de la photobase en solution, la fonction acétate étant suffisamment basique pour capturer un proton de l'indicateur coloré et ainsi faire changer la couleur de la solution. L'anion $XnAA^-$ se protonne donc pour donner l'acide $XnAAH$. Son contre-ion $TBDH^+$ est alors libéré du sel. Cependant pour rappel, la forme acide ne photo-décarboxyle pas. Il ne peut alors pas y avoir de réaction permettant d'arracher son proton au $TBDH^+$, et donc ne permet pas de libérer une base libre. Il est alors nécessaire de corriger la concentration initiale en photobase disponible pour participer à la réaction de décarboxylation dans le calcul de rendement quantique. La formule suivante est utilisée :

$$C'_0 = C_0 - \frac{A_{\text{maximum forme basique IC}}}{\epsilon IC} \quad (34)$$

Ce C'_0 calculé est alors utilisé dans l'équation (8) afin de calculer la vraie absorbance de la photobase lors du calcul du nombre de photon absorbée dans la détermination du rendement quantique. Cette correction a été appliquée dans la comparaison du modèle avec une mesure expérimentale.

b. Mesures expérimentales

La méthode de calcul de rendement quantique a été décrite en détail dans ce chapitre. Elle a fait l'objet d'études théoriques et pratiques afin de la valider, et corriger certaines mesures expérimentales. La modélisation permet de tenir compte de la photolyse de la photobase en fonction du nombre d'impulsions laser, et ainsi estimer l'absorbance théorique exacte de la photobase dans le milieu. Ces corrections permettent alors de donner une valeur du rendement quantique la plus précise possible. Sans celles-ci, le rendement quantique s'en trouverait sous-estimé. Cette partie va s'intéresser aux résultats obtenus de rendement quantique de libération de base dans l'acétonitrile. La méthode de préparation des solutions est décrite en Annexes 2. Chacune des expériences présentées ici a été réalisée avec la photobase disponible commercialement ($XnAP-TBD$), et pour chaque mesure, la cellule est dégazée durant 20 min avec un flux d'argon.

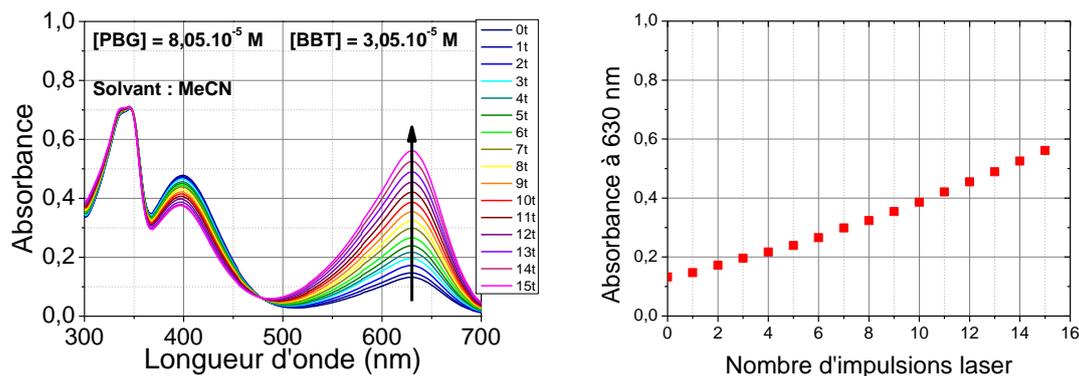


Figure 16: Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'impulsion laser d'une solution PBG + BBT dans MeCN (à gauche), évolution de l'absorbance à 630 nm de cette même solution en fonction de l'énergie absorbée (à droite)

La Figure 16 représente l'évolution générale de l'absorbance d'une solution de photobase et colorant dans l'acétonitrile en fonction du nombre d'impulsions laser, ainsi que l'évolution précise de l'absorbance à 630 nm (longueur d'onde du pic d'absorbance de la forme basique du BBT) en fonction du nombre d'impulsions laser. A l'instar de l'expérience réalisée précédemment (III.e. Comparaison avec une mesure expérimentale), la présence d'une zone transitoire est observable en début de mesure, suivie d'une zone linéaire. La mesure a été arrêtée avant d'atteindre la saturation du colorant : point où l'entièreté du colorant serait passé sous forme basique mais la PBG non photolysée. Le rendement quantique en bases générées de XnAP-TBD dans l'acétonitrile est représenté dans la Figure 17. L'expérience a été reproduite trois fois à partir de solutions différentes. L'évolution du rendement quantique en fonction de l'irradiation des trois solutions est similaire. En début d'irradiation, le rendement quantique présente une zone de croissance, qui est liée à la zone transitoire observée précédemment concernant l'absorbance de la solution. Suite à cette partie croissante, le rendement quantique arrive sur un plateau correspondant à l'évolution linéaire de l'absorbance des solutions. Dans cette zone, le rendement quantique est environ égal à 0,5. Pour rappel, dans la littérature le rendement quantique de décarboxylation de la xanthone acétique acide est égal à 0,64³ dans un milieu tampon phosphate. Cependant, il est à noter que les résultats de rendement quantique présentent un bruit plus important pouvant gêner la lecture du résultat final. Cette disparité des résultats est liée à l'utilisation de différentes solutions. De plus, le solvant utilisé, l'acétonitrile, est hygroscopique et peut contenir une quantité aléatoire non négligeable d'eau. Cette quantité variable d'eau modifie la polarité du milieu, et comme il a été vu dans les chapitres précédents que la photochimie de la xanthone est très dépendante du milieu dans lequel elle se trouve, les valeurs obtenues peuvent être modifiées. Les effets de solvants seront abordés dans la partie suivante.

La mise en place du protocole expérimental permettant la mesure ayant demandé beaucoup de temps, de réflexion et d'ajustement, la photobase disponible commercialement (XnAP-TBD) a été utilisée en priorité. Toutefois, suite à ces mesures et compte tenu de la photochimie assez variable de la xanthone en fonction de ses substituants, une expérience a été réalisée en utilisant la seconde photobase à notre disposition synthétisée au laboratoire (XnAA-TBD). Cette solution a présenté un comportement très similaire à celui des solutions avec la photobase commerciale avec une valeur de rendement quantique situé dans le même ordre de grandeur que les solutions précédentes ($\phi \approx 0,5$: Figure 18).

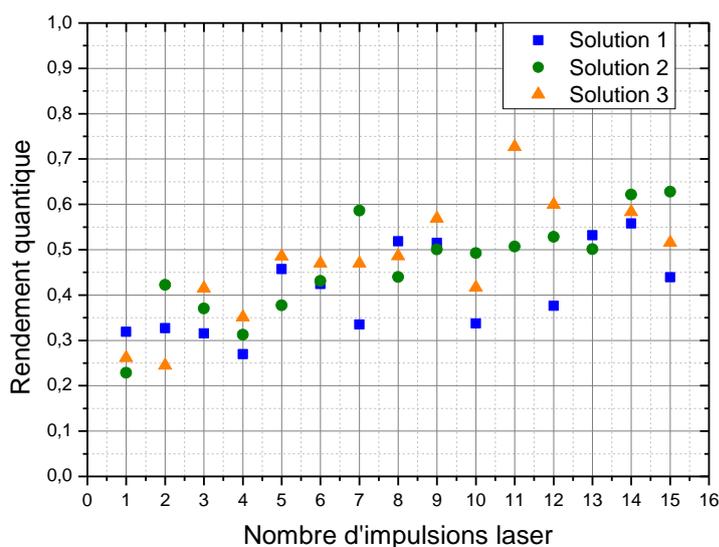


Figure 17 : Valeur de rendement quantique de XnAP-TBD en fonction du nombre d'impulsions laser dans l'acétonitrile ([PBG]= $8,05 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, [BBT] = $3,03 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, I_0 moyen = 4 mJ, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355$ nm)

Ce résultat était attendu dans la mesure où la photochimie et photophysique des photobases étudiées dans le chapitre précédent présentaient les mêmes résultats en absorptions UV-Visible, fluorescence et photolyse laser éclair. La modification du comportement de photolyse induit par la présence ou l'absence d'un groupement méthyl sur la chaîne comprenant la fonction acide n'est pas suffisamment significative pour qu'elle soit observable sur le rendement quantique en base générée mesuré par voie stationnaire, les mesures présentant un bruit élevé.

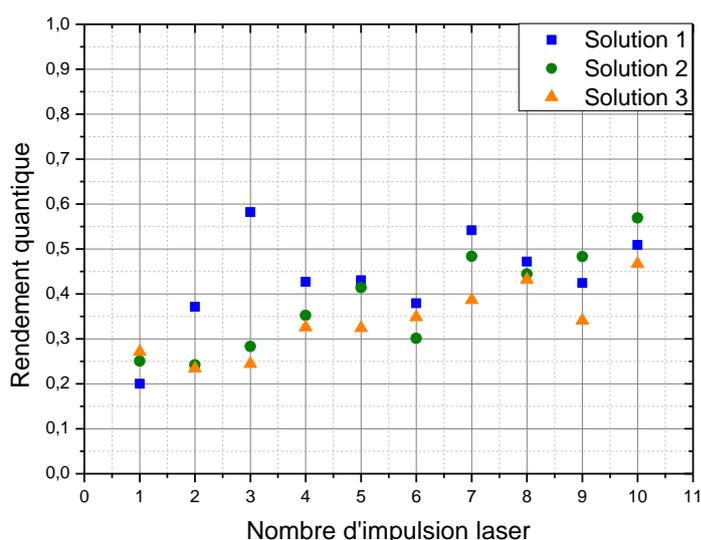


Figure 18 : Valeur de rendement quantique de XnAA-TBD en fonction du nombre d'impulsion laser dans l'acétonitrile ([PBG]= $8,03 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, [BBT] = $3,31 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, I_0 moyen = 4 mJ, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355$ nm)

Quelques mesures ont également été réalisées sans dégazage à l'argon, en présence donc d'oxygène dans le milieu, et les résultats de rendements de rendement quantique s'en trouvent inchangés. La présence ou non d'oxygène n'influence ainsi pas le rendement quantique de libération de base. Scaiano *et al.* avaient déjà montré que les quenchers d'état triplet comme l'oxygène n'avaient pas d'effet sur le rendement quantique de décarboxylation¹, c'est pourquoi la conclusion d'un passage par l'état singulet avait été avancée. Cependant, il a été vu que l'état excité triplet T_1 de la xanthone se forme en passant d'abord par un état excité S_2 puis T_2 . De plus, avec la photophysique de ces molécules étudiée dans le chapitre précédent, il est possible de supposer que la décarboxylation se produit à partir de l'état excité T_2 , sa formation étant ultra-rapide ce qui expliquerait l'insensibilité du rendement quantique par rapport à l'oxygène. Pour rappel, dans l'acétonitrile, aucune fluorescence n'est observée, et le rendement quantique de libération de base libérée est environ égal à 0,5. Compte tenu du fort rendement quantique de croisement intersystème de la molécule, un passage par un état singulet concernant la décarboxylation, et donc la libération de base, semble peu probable.

V. Effet de solvant

Le rendement quantique de libération de base a été défini dans l'acétonitrile étant environ égal à 0,5. Il a également été observé que le solvant peut avoir un impact important sur les propriétés physico-chimique de la xanthone. C'est pourquoi dans cette partie, le rendement quantique des photobases d'études sera déterminé dans différents solvants, possédant un caractère plus ou moins polaire, avec la possibilité de réaliser des liaisons hydrogène ou non. L'évolution du rendement quantique en fonction du nombre d'impulsion laser en utilisant l'acétone comme solvant est représentée dans la Figure 19. Celle-ci présente le même comportement que dans l'acétonitrile (Figure 17) avec une phase croissante suivi d'une zone stable. Le rendement quantique de libération de base dans l'acétone calculé par ces mesures est environ égal à 0,4. La répétabilité de ces mesures est supérieure à celle des mesures effectuées dans l'acétonitrile car l'acétone est moins sensible à l'eau.

Afin de prouver expérimentalement que l'énergie incidente n'a pas d'influence sur le rendement quantique, l'énergie du laser a été doublée pour la mesure concernant la solution 3 (courbe rouge). Le rendement quantique ne s'en trouve pas modifié, la réponse du système reste dans la linéarité du modèle défini dans ce chapitre. Ceci prouve que l'énergie incidente n'a pas d'effet sur le rendement quantique. L'acétone est un solvant légèrement moins polaire que l'acétonitrile, le rendement quantique de libération de base dans celui-ci est légèrement inférieur. Ces résultats montrent que le rendement quantique dépend de la polarité du milieu. Par la suite, le rendement quantique sera également calculé dans le méthanol.

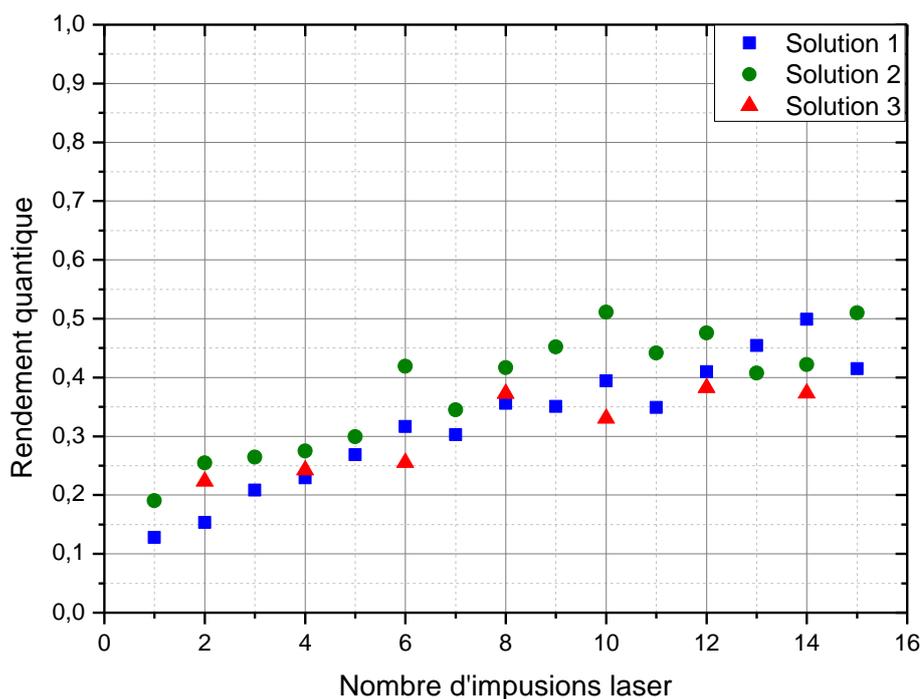


Figure 19: Valeur de rendement quantique de XnAP-TBD en fonction du nombre d'impulsion laser dans l'acétone ($[PBG]=7,93.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 3,19.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 \text{ moyen} = 6 \text{ mJ}$, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355 \text{ nm}$)

La Figure 20 montre que dans le méthanol, le comportement de la solution est tout à fait différent que dans l'acétonitrile et l'acétone. Le rendement quantique est plus faible, stable au cours de toute l'analyse, et ne présente pas la zone transitoire vue précédemment. Par ailleurs, la valeur du rendement quantique calculé est également beaucoup plus faible, tournant autour de 0,04. Ce résultat peut donner matière à réflexion. D'un côté, un rendement quantique plus faible était attendu suite aux résultats obtenus dans le précédent chapitre : les expériences d'observation de la photolyse de la photobase par absorption UV-Visible étaient beaucoup plus prononcées dans l'acétonitrile que dans le méthanol. D'un autre côté, le méthanol possède une polarité plus importante que l'acétonitrile. Un des facteurs importants pouvant rentrer en jeu dans l'explication de ces résultats est la capacité du méthanol à former des liaisons hydrogènes. Pour pousser plus en avant cette réflexion, les mesures de rendement quantique ont été réalisées dans l'eau distillée, ainsi que dans un mélange 50/50 massique acétonitrile/eau (respectivement Figure 21 et Figure 22).

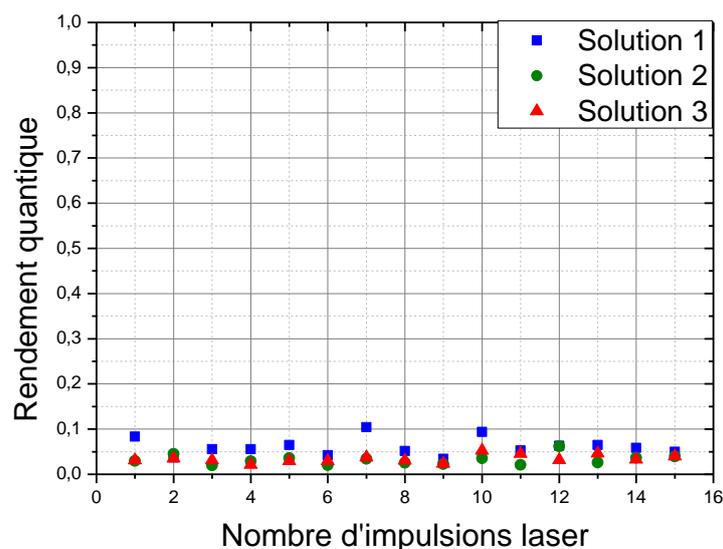


Figure 20: Evolution du rendement quantique de XnAP-TBD en fonction du nombre d'impulsion laser dans le méthanol ([PBG]= $7,85 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, [BBT] = $3,31 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, I_0 moyen = 5 mJ, $\lambda_{\text{irradiation}}$ = 355 nm)

Les résultats montrent que le rendement quantique dans l'eau et dans le mélange eau/acétonitrile est environ le même ($\approx 0,05$). Il est légèrement supérieur à celui calculé dans le méthanol. L'eau est plus polaire que le méthanol, ce qui pourrait expliquer ce résultat. Par ailleurs, le comportement de la photobase dans le mélange eau/acétonitrile se rapproche beaucoup plus de celui de la photobase dans l'eau seule que dans l'acétonitrile. Cela montre que le caractère protique de l'eau est déterminant par rapport à cette expérience.

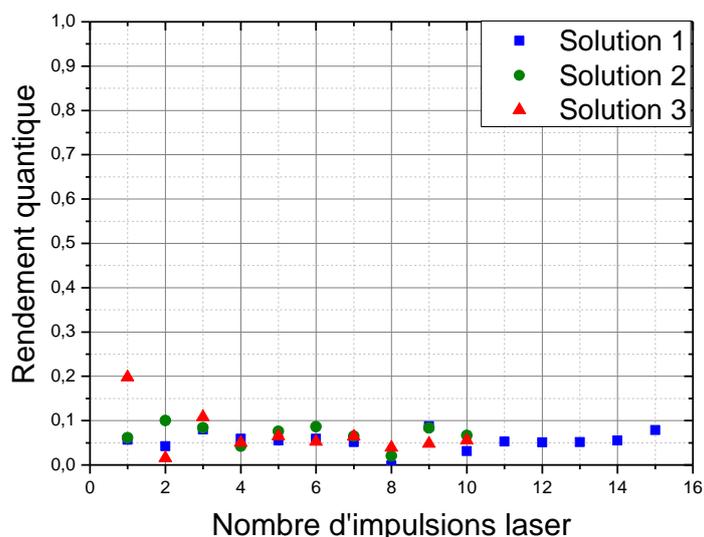


Figure 21: Evolution du rendement quantique de XnAP-TBD en fonction du nombre d'impulsion laser dans l'eau distillée ([PBG]= $8,05 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, [BBT] = $3,89 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, I_0 moyen = 4 mJ, $\lambda_{\text{irradiation}}$ = 355 nm)

L'expérience a également été réalisée dans le butyronitrile (Figure 23). Ce solvant possède la même fonction chimique que l'acétonitrile, avec une chaîne carbonée plus longue. Il est donc moins polaire que ce dernier. L'évolution du rendement quantique présente à nouveau cette phase transitoire observée dans l'acétonitrile et l'acétone. Le rendement quantique croît jusqu'à 0,4. Le récapitulatif des résultats de rendement quantique en fonction des solvants utilisés, ainsi que leur polarité respective est donné dans le Tableau 4. D'après le paramètre de Dimroth (E_{t30}), le butyronitrile et l'acétone présentent des polarités proches, ce qui expliquerait la similarité des résultats de calcul de rendement quantique. Il est également possible de constater que dans chaque milieu à caractère protique, le rendement quantique chute drastiquement.

Tableau 4: Récapitulatif des solvants utilisés et du rendement quantique de libération de base dans ces milieux

Solvant	E_{t30}	Caractère protique	Φ
Acétonitrile	45,6	non	$0,5 \pm 0,1$
Butyronitrile	42,5	non	$0,40 \pm 0,07$
Acétone	42,2	non	$0,42 \pm 0,06$
Eau	63,1	oui	$0,05 \pm 0,02$
Mélange eau/acétonitrile	55,7	oui	$0,04 \pm 0,01$
Méthanol	55,4	oui	$0,05 \pm 0,02$

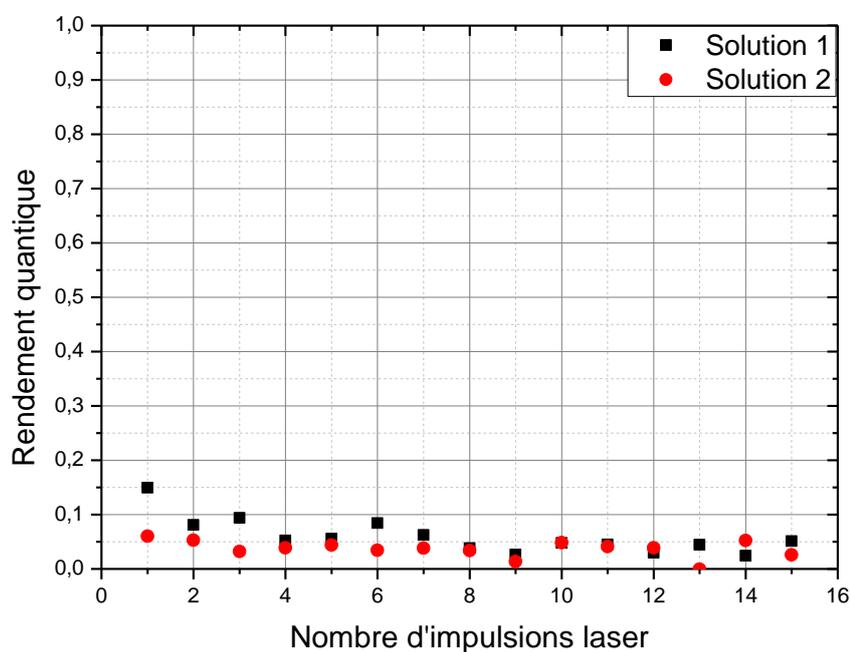


Figure 22: Evolution du rendement quantique en fonction du nombre d'impulsions laser dans un mélange 50/50 massique acétonitrile/eau ($[PBG]=9,90.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 3,28.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 \text{ moyen} = 5 \text{ mJ}$, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355 \text{ nm}$)

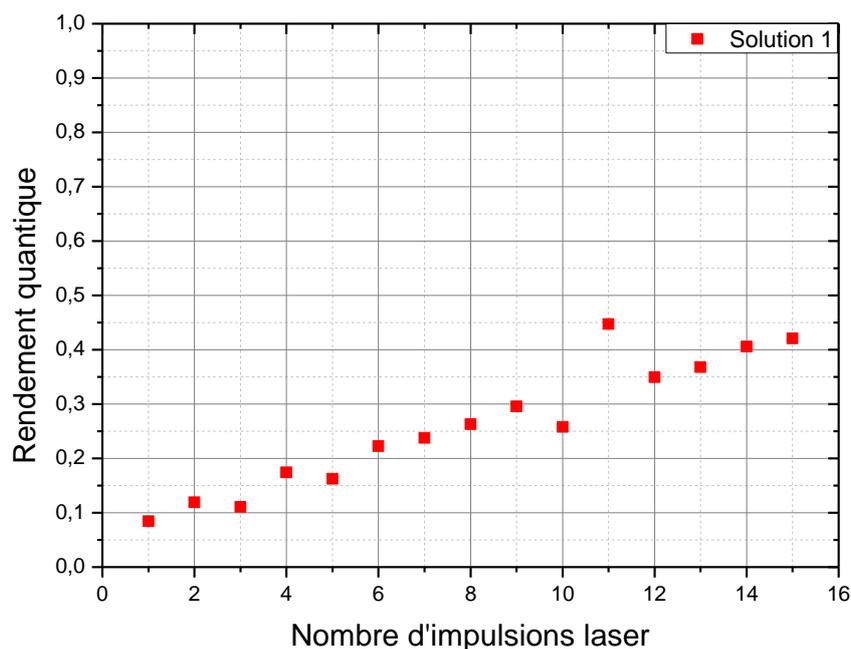


Figure 23: Evolution du rendement quantique en fonction du nombre d'impulsions laser dans le butyronytrile ($[PBG]=8,09.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 4,15.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 \text{ moyen} = 4 \text{ mJ}$, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355 \text{ nm}$)

VI. Comparaison de rendement quantique avec la modélisation dans différents solvants

Le rendement quantique de libération de base a été calculé dans différents solvants. Cette partie a pour objectif de prendre les conditions expérimentales de ces mesures et de les utiliser dans le programme de modélisation afin d'étudier la pertinence de ce modèle pour d'autres solvants que l'acétonitrile. Concernant les solvants aprotiques, la Figure 24 reprend l'évolution de l'absorbance de la solution 1 réalisée dans l'acétone (Figure 19, en bleue). Si les conditions expérimentales sont injectées dans le calcul avec un rendement ϕ égal à 0,4, la courbe rouge est alors obtenue. Les deux séries de points commencent par converger, ce qui est due à la zone transitoire observée précédemment. Cependant, après la 5^{ème} impulsion laser, les deux courbes se superposent et sont parallèles. Pour mieux comparer et conclure, l'évolution de la différence d'absorbance entre 2 irradiations en fonction du nombre d'impulsions laser est reportée dans la Figure 25. Le ΔA expérimental augmente dans une première phase, ce qui correspond à la zone d'induction, et il se stabilise sur les dernières impulsions laser. A partir de la 10^{ème} impulsion, le ΔA expérimentale rejoint parfaitement la valeur théorique. Le modèle est donc assez représentatif de la réalité en fin de mesure expérimentale, lorsque la zone d'induction est terminée. Les mêmes conclusions sont obtenues dans l'acétonitrile et le butyronytrile.

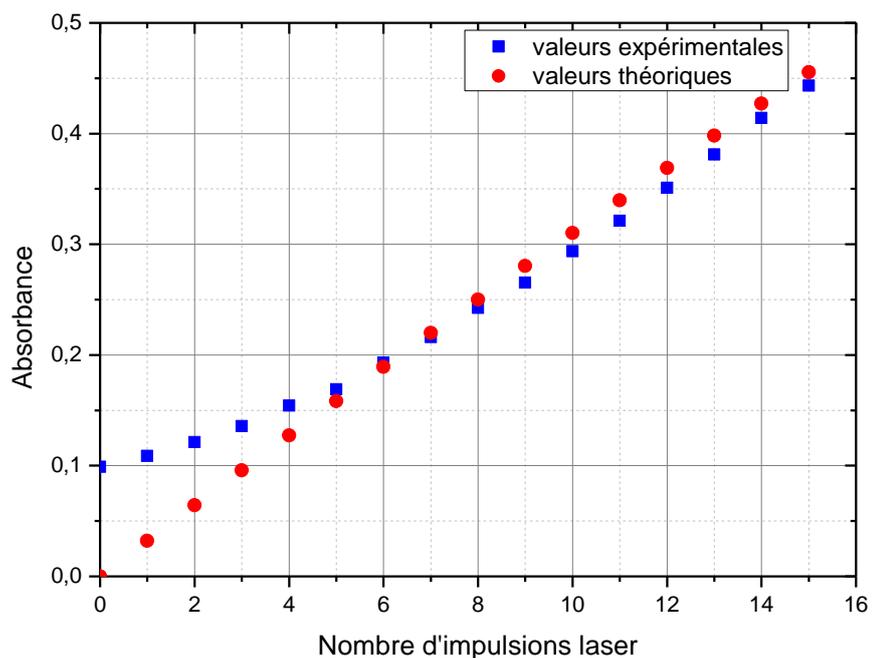


Figure 24: Comparaison de l'évolution de l'absorbance expérimentale et théorique du maximum d'absorption du BBT (635 nm) dans l'acétone ($\phi=0,4$ - $I_0= 5,8$ mJ) - $[PBG]=7,93.10^{-5}$ mol.L $^{-1}$)

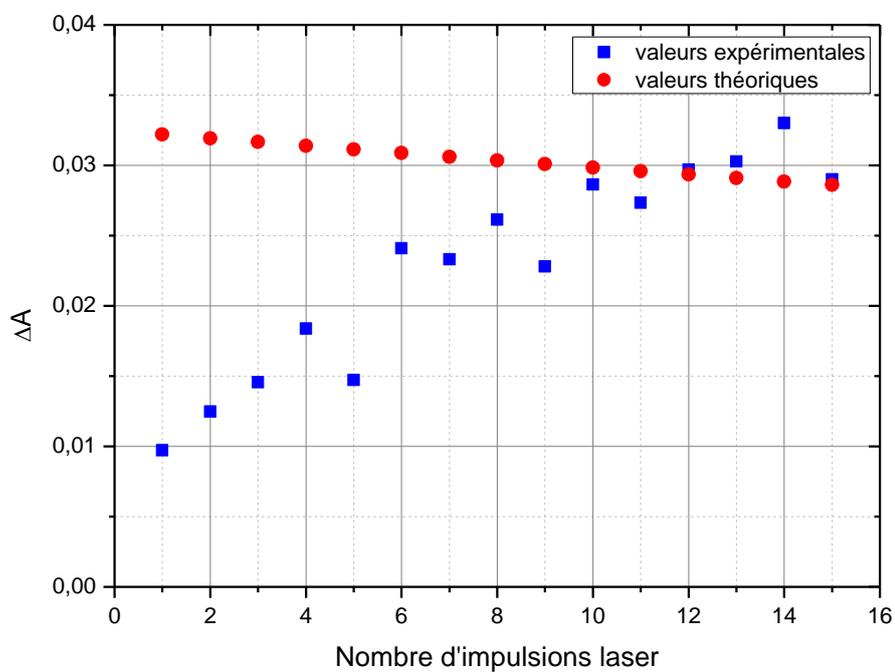


Figure 25: Evolution du différentiel d'absorbance (635 nm) entre 2 impulsions laser en fonction du nombre d'impulsions laser dans l'acétone ($\phi=0,4$ - $I_0= 5,8$ mJ) - $[PBG]=7,93.10^{-5}$ mol.L $^{-1}$)

Concernant les solvants protiques, la solution 3 de l'expérience dans le méthanol (Figure 20, en rouge) est prise comme exemple. Le rendement quantique moyen de cette solution est égal à 0,04 et la comparaison entre la mesure expérimentale et la mesure théorique est représentée dans la Figure 26. Les courbes sont parallèles, ce qui est mis en avant lorsque les ΔA théoriques et expérimentales sont représentés (Figure 27). Le ΔA expérimentale est bruité mais tourne autour de la valeur théorique. Le même résultat est obtenu dans l'eau ainsi que le mélange acétonitrile/eau. Il est alors possible de conclure que le modèle développé permet de prédire avec pertinence le comportement de la solution en milieu protique. En milieu aprotique, une zone d'induction doit d'abord avoir lieu avant que le modèle ne décrive avec précision l'expérience.

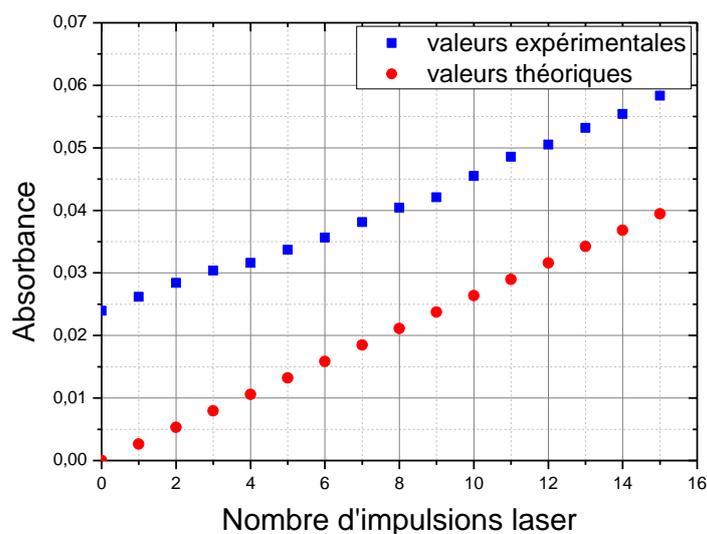


Figure 26: Comparaison de l'évolution du pic d'absorption du BBT (621 nm) expérimentale et théorique dans le méthanol ($\phi=0,04$ - $I_0= 5,2$ mJ) - $[PBG]=7,93.10^{-5}$ mol.L $^{-1}$)

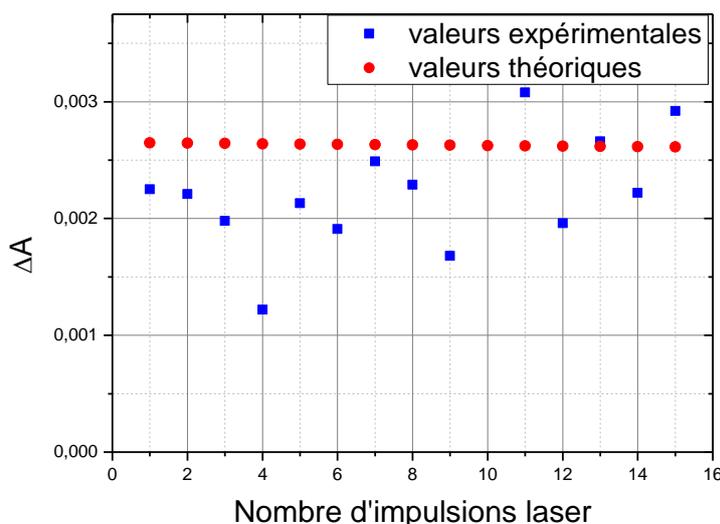


Figure 27: Evolution du différentiel d'absorbance (621 nm) entre 2 impulsions laser en fonction du nombre d'impulsions laser dans le méthanol ($\phi=0,04$ - $I_0= 5,2$ mJ) - $[PBG]=7,93.10^{-5}$ mol.L $^{-1}$)

VII. Difficultés expérimentales

Durant le développement de cette méthode de calcul de rendement quantique, plusieurs difficultés ont été rencontrées. La première est la mesure de l'énergie de pompe absorbée par la solution. En effet, pour calculer précisément ϕ , il est nécessaire de bien connaître le nombre de photons absorbés par la solution utilisée, et donc de connaître à la fois l'absorbance de la solution, ainsi que l'énergie d'impulsion incidente. Le laser utilisé peut être employé de différentes façons : il peut pulser en continu avec une fréquence de 10 Hertz, il peut être utilisé manuellement et n'envoyer qu'une seule impulsion, ou être piloté par un ordinateur (dans ce dernier cas, le laser envoie 5 impulsions à la suite, l'ordinateur contrôlant l'obturateur ne laisse alors passer que la dernière impulsion sur l'échantillon). Dans un premier temps, l'énergie de l'impulsion du laser était mesurée en mode continu par un premier bolomètre, l'énergie relevée était ensuite directement utilisée dans les calculs de rendement quantique. Cependant cette méthode montre ses limites rapidement dans la mesure où il est impossible de savoir précisément, impulsion par impulsion, le nombre de photon envoyé dans l'échantillon. Un second bolomètre est alors mis en place, celui-ci permettant de mesurer l'énergie d'une unique impulsion. L'irradiation manuelle est alors mise en place. Une plaque de verre a été placée sur le chemin du faisceau laser, permettant de réfléchir un faible pourcentage de l'impulsion laser. Ce second faisceau est alors envoyé sur le détecteur afin de mesurer l'énergie de l'impulsion. Une forte variance de cette énergie était alors observée, menant à des résultats difficiles à exploiter. C'est pourquoi finalement les mesures ont été réalisées avec le montage de laser photolyse éclair, avec un contrôle non plus manuel mais automatisé. Lorsque ce dernier est utilisé, cinq impulsions consécutives sont émises, dont seule la cinquième est active et arrive sur l'échantillon, ce qui permet une mise en régime et une polarisation des cristaux laser, donnant ainsi une meilleure répétabilité de l'énergie incidente. Le bolomètre utilisé étant incapable de mesurer la dose lumineuse des cinq impulsions séparément, il a été nécessaire de le placer derrière l'échantillon. Cela implique alors que seule l'énergie de l'impulsion transmise à travers l'échantillon peut être mesurée. Toutefois le montage en lui-même présente des limites car en fonction du temps de chauffe du laser, et de la température de la pièce, l'énergie de pompe mesurée peut beaucoup varier au cours de la journée, et nécessitait un réajustement régulier afin de rester dans des conditions d'irradiation similaire entre les différents échantillons. Si celle-ci est trop faible, l'évolution de l'absorbance de l'échantillon reste dans la zone transitoire non linéaire, tandis que si celle-ci est trop intense, cette zone est englobée, de plus, le colorant est alors beaucoup plus rapidement saturé, réduisant la qualité du calcul de rendement quantique.

La valeur de rendement quantique calculé dans le butyronitrile est à prendre avec précaution. Lors des mesures d'absorbances de la solution de photobase et colorant dans ce dernier à différentes impulsions laser, un épaulement est apparu dans le spectre de la forme basique du BBT, indiquant possiblement la formation d'un complexe à transfert de charge. Cet épaulement est absent sans la présence de PBG dans le milieu (Figure 28). La valeur du coefficient d'absorption molaire est donc possiblement faussée, impliquant une valeur erronée du rendement quantique dans ce solvant.

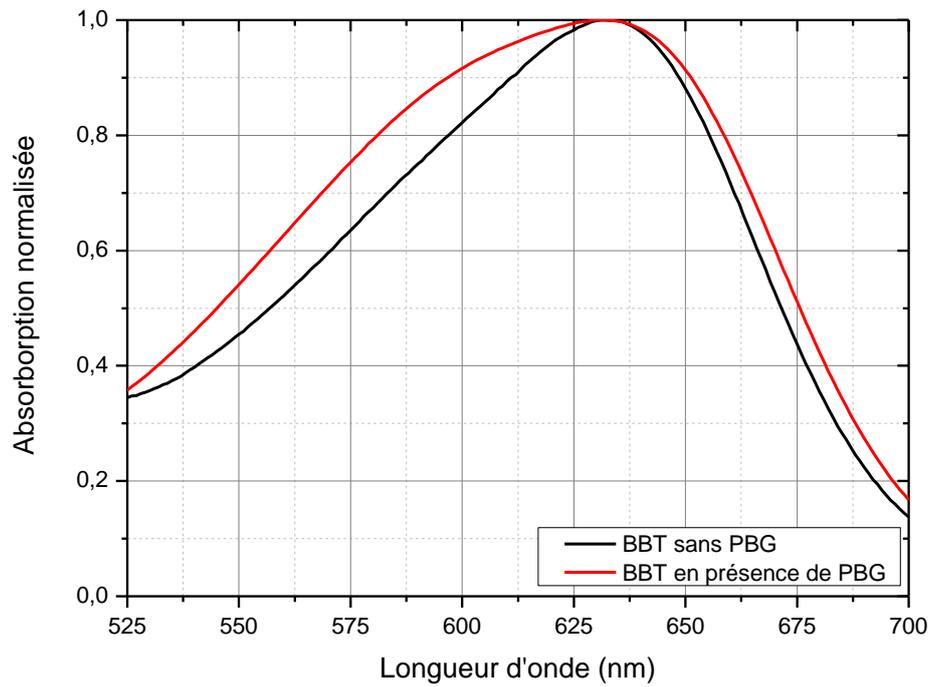


Figure 28: Spectres d'absorptions normalisées de la forme basique du BBT dans le butyronitrile en présence et en absence de PBG dans le milieu

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode de détermination de rendement quantique en base libre a été abordée en utilisant un indicateur coloré. Dans un premier temps, les différentes équations permettant ce calcul ont été détaillées, en prenant en compte tous les éléments pouvant interagir avec la valeur de rendement. C'est le cas par exemple avec le calcul précis du nombre de photons absorbés qui est possible via la prise en compte de la photolyse de la photobase au cours de l'irradiation ainsi que la valeur précise de l'intensité d'irradiation initiale. A partir de la description de l'équation du rendement quantique, une modélisation a été réalisée permettant de prédire le comportement d'un indicateur coloré en présence d'une photobase sous irradiation. Les effets théoriques du rendement quantique, de la concentration initiale en photobase ainsi que de l'énergie d'irradiation sur le comportement de la solution ont été étudiés. Ainsi il a pu être observé que sous certaines conditions (faible rendement quantique ou faible énergie d'impulsion laser), l'évolution théorique de l'absorbance en fonction du nombre d'impulsions laser est linéaire.

Les manipulations expérimentales ont révélé qu'une correction supplémentaire dans le calcul était nécessaire. En effet, la partie anionique des photobases (c'est-à-dire la fonction carboxylate) étudiées est suffisamment basique pour réagir avec l'indicateur coloré, cassant ainsi le sel de photobase, la concentration restante de molécules capables de donner lieu à une photolyse diminue et il est nécessaire de redéterminer la concentration réelle de photobase restante dans le milieu.

Par la suite, le rendement quantique a été calculé dans différents solvants de polarité croissante, éventuellement protiques. Il en ressort alors que dans les solvants non protiques comme l'acétonitrile, l'acétone ou le butyronitrile, le rendement quantique augmente avec la polarité. Cependant, dans les solvants polaires et protiques comme l'eau et le méthanol, le rendement quantique déterminé par cette méthode est beaucoup plus faible (environ 10 fois inférieur), malgré une polarité supérieure. Ce phénomène pourrait indiquer que la réaction de décarboxylation, et donc de libération de la base, est influencée par la capacité à donner des hydrogènes des solvants. Une autre explication plausible serait que dans un solvant protique, les équilibres acido-basiques changent drastiquement. Un ion H^+ est plus labile dans l'eau que dans l'acétonitrile. Ceci pourrait perturber le fonctionnement de l'indicateur coloré.

Le Tableau 5 reprend les différentes valeurs de rendement quantique déterminées dans ce chapitre ainsi que celles disponible dans la littérature. Il a été démontré que ce rendement quantique est très dépendant du milieu dans lequel la photobase se trouve rendant alors difficile la comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques car les photobases ne sont pas utilisées dans les mêmes conditions. De plus, les valeurs trouvées dans la littérature sont liées à la réaction de décarboxylation directement, tandis que les valeurs expérimentales sont liées à la réaction entre la base générée et un indicateur coloré. Le rendement quantique de XnAAH placé en solution tampon phosphaté donné par Scaiano *et al*¹ a été déterminé par analyse RMN avant et après irradiation, en utilisant le ketoprofène comme référence standard. Arimitsu *et al*³, quant à eux, utilisent un suivi Infra-Rouge de la bande de vibration correspondant à la fonction

carboxylate de la PBG pour déterminer le rendement quantique. La PBG en question se trouve alors dans un film polystyrène.

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs expérimentales et issues de la littérature de rendements quantiques de décarboxylations de XnAP-TBD

	Solvant	Φ
Expérimentaux	Acétonitrile	$0,5 \pm 0,1$
	Butyronitrile	$0,40 \pm 0,07$
	Acétone	$0,42 \pm 0,06$
	Eau	$0,05 \pm 0,02$
	Mélange eau/acétonitrile	$0,04 \pm 0,01$
	Méthanol	$0,05 \pm 0,02$
Littérature	Tampon aqueux phosphaté ¹	0,67
	Film polystyrène ³	0,38

Suite aux mesures stationnaires de rendement quantique, la modélisation a été confrontée aux mesures expérimentales. Il en ressort que les courbes obtenues expérimentalement présentent la même tendance que les courbes théoriques, ce qui permet de valider la modélisation.

Dans le prochain chapitre, la méthode de photolyse laser éclair sera utilisée afin de déterminer les constantes de vitesses impliquées dans la réaction de libération de la base. En parallèle, les mesures réalisées seront utilisées afin de calculer, non plus par spectroscopie stationnaire mais de manière résolue en temps, le rendement quantique en libération de base et les deux méthodes seront confrontées. Ces manipulations permettront d'apporter une réponse quant au comportement des solutions dans les solvants protiques.

IX. Références bibliographiques

1. Blake, J. A.; Gagnon, E.; Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Photodecarboxylation of Xanthone Acetic Acids: C–C Bond Heterolysis from the Singlet Excited State. *Organic letters* **2006**, *8* (6), 1057-1060.
2. Costanzo, L. L.; Guidi, G. D.; Condorelli, G.; Cambria, A.; Fama, M., Molecular mechanism of drug photosensitization-II. Photohemolysis sensitized by ketoprofen. *Photochemistry and Photobiology* **1989**, *50* (3), 359-365.
3. Arimitsu, K.; Endo, R., Application to Photoreactive Materials of Photochemical Generation of Superbases with High Efficiency Based on Photodecarboxylation Reactions. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (22), 4461-4463.
4. Cameron, J. F.; Fréchet, J. M. J., Solid state quantum yield determination of a novel base photogenerator. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1991**, *59* (1), 105-113.
5. Dong, X.; Hu, P.; Zhu, G.; Li, Z.; Liu, R.; Liu, X., Thioxanthone acetic acid ammonium salts: highly efficient photobase generators based on photodecarboxylation. *RSC Advances* **2015**, *5* (66), 53342-53348.
6. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D., Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76* (9), 1260.
7. Eckert, F.; Leito, I.; Kaljurand, I.; Kütt, A.; Klamt, A.; Diedenhofen, M., Prediction of acidity in acetonitrile solution with COSMO-RS. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30* (5), 799-810.
8. Kaupmees, K.; Trummal, A.; Leito, I., Basicities of Strong Bases in Water: A Computational Study. *Croatica Chemica Acta* **2014**, *87* (4), 385-395.
9. Kaljurand, I.; Kütt, A.; Sooväli, L.; Rodima, T.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A., Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity Scales. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (3), 1019-1028.
10. Kolthoff, I. M.; Bhowmik, S.; Chantooni, M. K., Acid-base indicator properties of sulfonephthaleins and benzeins in acetonitrile. *Proc Natl Acad Sci U S A* **1966**, *56* (5), 1370-6.

Chapitre IV : Etude des rendements quantiques de libération de base par spectroscopie transitoire

Table des matières

I.	Introduction	143
II.	Modèle de réaction	143
a.	Réaction chimique	143
b.	Cinétiques chimiques	144
III.	Méthode de calcul de rendement quantique en LFP	147
IV.	Comparaison entre mesure stationnaire et transitoire du rendement quantique	148
a.	Valeur de ϕ	148
i.	Exemple de rendement quantique par LFP dans l'acétone et le méthanol	149
ii.	Comparaison du rendement quantique dans différents solvants	151
b.	Comparaison ΔA et ΔOD	152
V.	Rendement quantique par cinétique et utilisation d'un actinomètre	155
VI.	Effet des paramètres physico-chimiques des solvants sur le rendement quantique	157
a.	Théorie d'Onsager	157
b.	Paramètre de Dimroth	161
c.	Paramètres de Kamlet et Taft	162
VII.	Conclusion	166
VIII.	Références bibliographiques	169

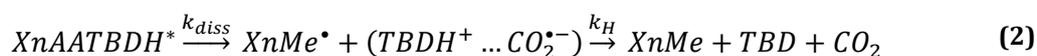
I. Introduction

Dans le précédent chapitre, le rendement quantique de libération de bases de nos différents composés a été déterminé dans une série de solvants afin d'étudier l'effet de la polarité du milieu sur l'efficacité de la réaction de libération, et ce grâce à l'utilisation quantitative d'un indicateur coloré. Les rendements quantiques de fluorescence et en état excité triplet ont également été mesurés dans différents solvants. Cette analyse photophysique complète a permis de proposer une nouvelle hypothèse concernant le mécanisme de décarboxylation impliquant un second état excité triplet. En se basant sur les travaux de Salmi *et al.*¹ réalisés au laboratoire concernant un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de décarboxylation, un modèle cinétique complet de la photochimie de la xanthone acide acétique et ses dérivés sera établi dans ce chapitre. Différentes constantes de vitesse seront mises en évidence, et l'importance de chacune d'entre elles sur la décarboxylation sera étudiée par le biais d'expériences de photolyse laser éclair. Les cinétiques d'absorption transitoire obtenues permettront également de vérifier les rendements quantiques en base déterminés précédemment par spectroscopie stationnaire. Les deux techniques d'absorption transitoire et stationnaire permettant le calcul de rendement quantique, seront ensuite comparées. Enfin, l'influence de la polarité du milieu sur les rendements mesurés sera étudiée avec les paramètres de Dimroth ainsi que de Kamlet-Taft afin de comprendre l'effet du solvant sur l'efficacité de la réaction.

II. Modèle de réaction

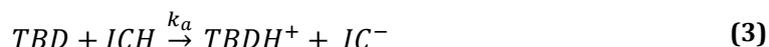
a. Réaction chimique

Les travaux de Salmi *et al.*¹ ont montré par Résonance Paramagnétique de l'Electron (RPE) la formation d'un radical intermédiaire lors de la décarboxylation d'un acide phénylglyoxilique. En reprenant ces résultats et en les appliquant à notre photobase, il est possible de postuler que la réaction ayant lieu lors de l'irradiation de la photobase se déroule comme décrit ici :



Sous irradiation, la photobase passe dans un premier temps d'un état fondamental S_0 vers un état excité $XnAA-TBD^*$ (S_2 puis T_2). Cet état excité va subir une scission homolytique de liaison pour créer le radical $XnMe^{\bullet}$ ainsi que le complexe radical $(TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-})$ en suivant une constante de vitesse de dissociation appelée k_{diss} . Ces deux molécules créées subissent alors un réarrangement pour donner le photoproduit $XnMe$, former la base libre TBD et libérer une molécule de CO_2 . Cette étape suit une constante de vitesse de réaction nommée k_H .

Dans un second temps, lors de la mesure de rendement quantique en base, le TBD réagit par une réaction acido-basique avec l'indicateur coloré IC présent en solution avec la constante de vitesse de réaction k_a .



Ainsi, il est possible de décrire la photophysique et la photochimie de nos photobases (XnAA-TBD et XnAP-TBD) étudiées dans les chapitres précédents comme suit (Schéma 1) :

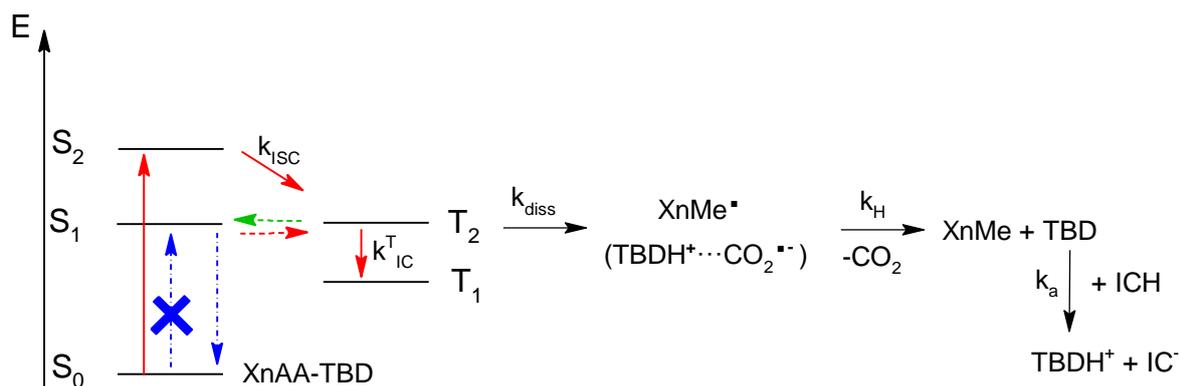


Schéma 1 : Schéma complet de la photophysique de XnAA-TBD, de sa photochimie et de sa réaction avec un indicateur coloré permettant le calcul de rendement quantique en base.

b. Cinétiques chimiques

Les composés cétones aromatiques comme la benzophénone, possèdent généralement un rendement quantique de croisement intersystème très élevé (proche de 1), la xanthone n'y fait pas exception et par conséquent, la constante de croisement intersystème k_{isc} est grande. Il y a alors trois constantes de vitesse qui peuvent être cinétiquement déterminantes. k_{diss} représente la dissociation du sel de photobase, c'est une réaction pseudo-intramoléculaire (dans la mesure où la molécule est un sel). En tenant compte des valeurs de rendements quantiques en état excité triplet T_1 déterminés dans un chapitre précédent (Chapitre II : partie IV, b, v ; Tableau 15), il est possible de dire que celle-ci est du même ordre de grandeur que la constante de vitesse de conversion interne entre état triplet k_{IC}^T , soit 10^{12} s^{-1} . k_{diss} est donc grande devant k_H et k_a . Cependant, il est impossible de statuer à ce stade sur l'importance de k_H devant k_A ou inversement.

Des mesures d'absorptions transitoires nanosecondes (LFP) de solutions contenant la photobase ainsi que l'indicateur coloré sont réalisées afin de déterminer l'importance de l'une ou l'autre de ces constantes. Les solutions utilisées suivent les mêmes conditions expérimentales que lors de la détermination de rendement quantique par spectroscopie stationnaire. La formation des radicaux intermédiaires dans le mécanisme de décarboxylation de même que la formation du photoproduit XnMe à partir de XnAA-TBD (ou XnEth à parti de XnAP-TBD) sont impossibles à observer avec cette technique. L'observation de la réaction de décarboxylation est donc indirecte via la réaction entre la base relâchée et l'indicateur coloré.

La Figure 1 montre des exemples de cinétiques obtenues sur une solution PBG+BBT dans l'acétone pour quinze impulsions laser. Cette figure représente l'évolution du différentiel d'absorbance (ΔOD) en fonction du temps et permet de visualiser la vitesse de réaction entre le TBD et le BBT. Le signal ΔOD correspond donc à l'évolution d'une différence d'absorbance, ici à 580 nm, en fonction du temps. La Figure 2 montre que le maximum d'absorption de la forme basique de l'indicateur coloré se superpose à celui de l'état excité triplet T_1 de la PBG. Le monochromateur de la LFP a été positionné à 580 nm afin que le signal lié au T_1 de la photobase n'interfère que dans une moindre mesure avec celui de l'indicateur coloré. De plus, s'éloigner du pic d'absorption permet d'obtenir des signaux de moins grande intensité car le coefficient d'absorption molaire γ est plus faible, et donc permet de rester dans la limite de linéarité du photomultiplicateur de la LFP.

Avant l'impulsion laser, la valeur mesurée de ΔOD est nulle, il n'y a pas de différence d'absorbance observable. Au moment de l'impulsion laser, le signal augmente jusqu'à atteindre un palier autour de $\Delta OD = 0,1$. On observe alors que la vitesse de montée du signal n'est pas immédiate et que celle-ci diminue légèrement avec le nombre d'impulsions laser. Ces mesures ont été réalisées pour des solutions contenant le colorant ainsi que la photobase dans les mêmes conditions expérimentales de concentrations et d'énergie d'impulsion laser que dans la partie précédente, et dans les mêmes solvants (l'acétonitrile, l'acétone, l'eau, le méthanol et un mélange à 50 % massique eau/acétonitrile). Chaque solution présente le même comportement. Pour rappel, l'objectif initial est de déterminer la constante de vitesse de réarrangement moléculaire. Pour cela, il est nécessaire de savoir, dans le mécanisme proposé (Schéma 1), quelle est l'étape cinétiquement déterminante : la vitesse de réarrangement (constante k_H) ou la vitesse de réaction acido-basique avec l'indicateur coloré BBT (constante k_a) ? A ce stade, il n'est encore pas possible de statuer.

Par spectroscopie stationnaire, le différentiel d'absorbance entre deux impulsions laser présentait une zone transitoire, dans laquelle le différentiel augmentait, avant de se stabiliser, ce qui se traduisait directement dans le rendement quantique en base, présentant lui aussi un régime intermédiaire sur une quinzaine d'impulsions laser. Ici le comportement observé en LFP est différent : suite à la montée du signal, la valeur finale ΔOD reste stable. Cette valeur doit être proportionnelle au nombre de bases libérées et par conséquent au rendement quantique. Afin de comprendre cette différence de comportement, le rendement quantique en base générée va être déterminé à partir des valeurs finales de ΔOD des cinétiques transitoires obtenues.

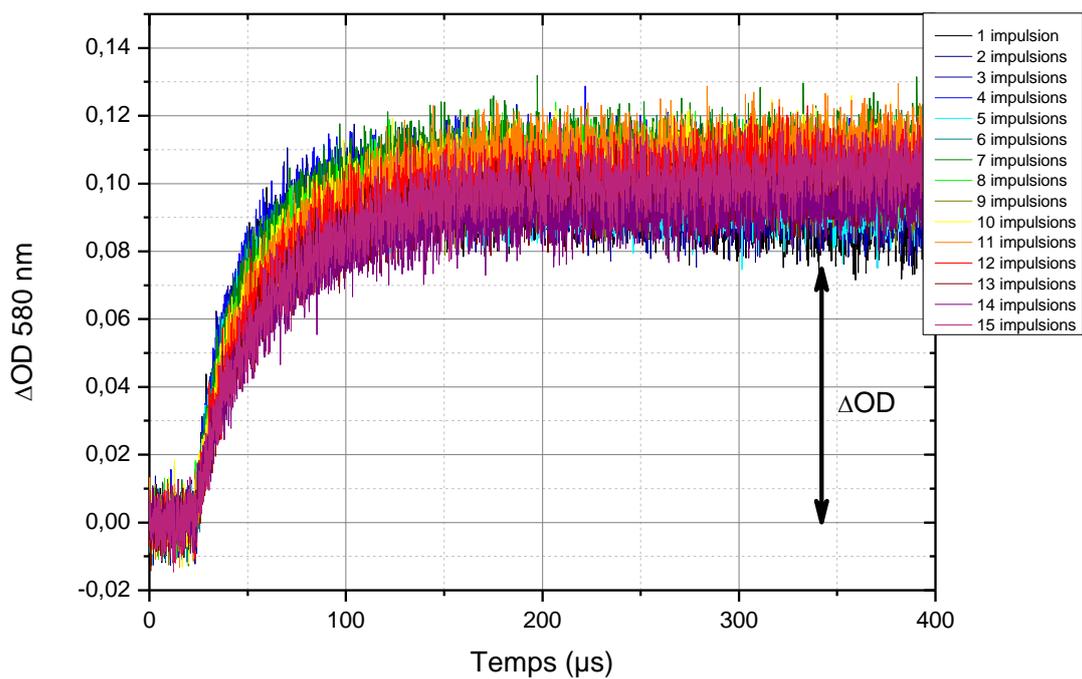


Figure 1 : Exemple de cinétiques d'irradiation d'une solution de photobase + indicateur coloré dans l'acétone.

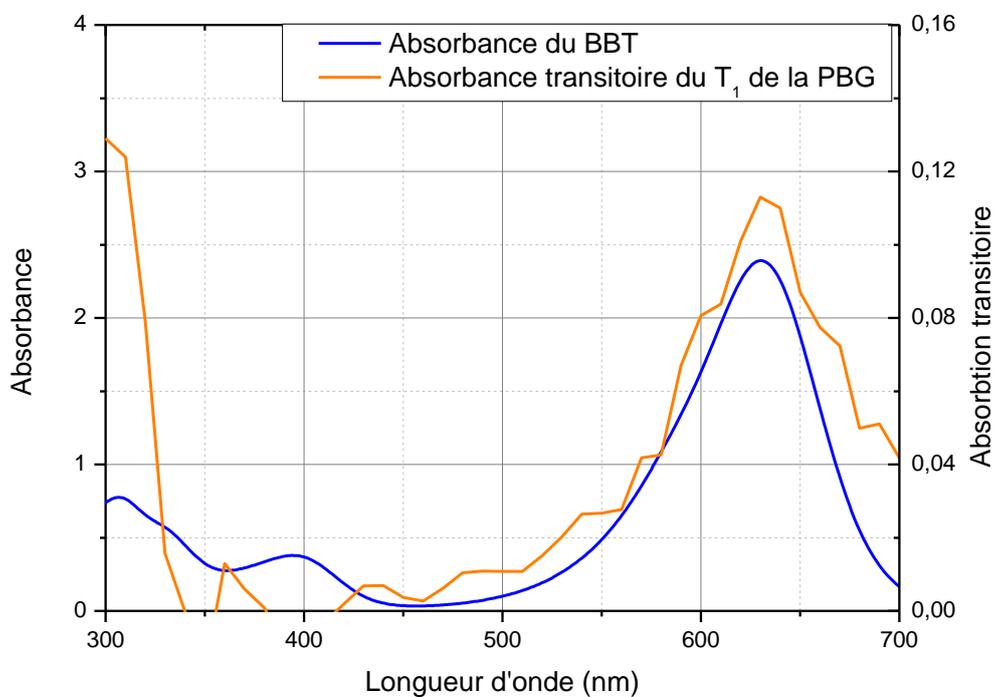


Figure 2 : Comparaison du spectre d'absorption de la forme basique de l'indicateur coloré (BBT) et du spectre d'absorption transitoire de la photobase XnAA-TBD dans l'acétonitrile

III. Méthode de calcul de rendement quantique en LFP

Pour rappel, la formule permettant de calculer le rendement quantique est la suivante :

$$\phi = \frac{\text{nombre de bases libérées}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (4)$$

Tout en respectant la dimension du calcul, ces valeurs peuvent être utilisées en nombre de molécules, en moles ou encore en concentration. Avec le calcul de rendement quantique utilisant la spectroscopie stationnaire, l'évolution de l'absorbance de l'indicateur coloré permet d'obtenir une concentration. Celle-ci, couplée à la valeur précise du volume de solution dans la cellule d'analyse, permet d'obtenir un nombre d'indicateur coloré ayant réagi avec la base, et donc de connaître le nombre de bases libérées lors de l'irradiation. Le nombre de photons absorbés, quant à lui, est directement obtenu à partir de l'absorbance théorique de la photobase et de l'absorbance totale du milieu grâce à la formule suivante :

$$\text{nombre de photons absorbés} = \left(I_0 (1 - 10^{-A_{tot}}) * \frac{A_{Photobase}}{A_{tot}} \right) / E_{photon} \quad (5)$$

Avec I_0 l'énergie de l'impulsion laser incidente, $A_{Photobase}$ l'absorbance théorique de la photobase à la longueur d'onde d'irradiation, A_{tot} l'absorbance totale du milieu à la longueur d'onde d'irradiation et E_{photon} l'énergie d'un photon à la longueur d'onde d'irradiation.

Par spectroscopie transitoire nanoseconde, la formule permettant d'obtenir le nombre de photons absorbés reste la même qu'avec la spectroscopie stationnaire. Concernant le nombre de bases libérées, les cinétiques utilisées permettent de connaître l'évolution du différentiel d'absorbance à une longueur d'onde spécifique (ΔOD) en fonction du temps comme indiqué dans la Figure 1.

Cette évolution ΔOD permet par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert d'obtenir l'évolution de la concentration en bases libérées dans le milieu. Puisque les cinétiques ont été réalisées à une longueur d'onde différente du maximum d'absorption du colorant utilisé (afin que le signal ne soit pas perturbé par l'absorption du triplet de la photobase), il a été nécessaire de calculer le coefficient d'absorption molaire du BBT dans chacun des solvants utilisés.

La différence entre les deux techniques permettant le calcul de rendement quantique réside dans la connaissance du volume utilisé pour l'analyse. En stationnaire, l'absorbance mesurée correspond à la concentration en tout point de la cellule analysée. Le volume de solution est alors connu précisément. En revanche, en transitoire, le ΔOD obtenu ne permet de mesurer l'évolution de l'absorbance que dans l'espace irradié par le laser, et donc la concentration dans ce volume, les molécules de bases libérées n'ayant pas eu le temps de diffuser dans toute la cellule au cours de la mesure (Figure 3). Cependant, comme l'objectif premier des cinétiques obtenues n'était pas le calcul de rendement quantique, ce volume d'interaction laser n'a pas été déterminé comme pour le calcul de rendement quantique en état triplet. Sa valeur a alors été estimée en utilisant le

rayon d'impact du laser sur une feuille blanche. Comme le faisceau traverse toute la cellule d'analyse, il est possible d'utiliser la formule suivante :

$$\text{Volume d'interaction} = \pi * (r_{\text{laser}})^2 * l \quad (6)$$

Avec r_{laser} le rayon d'impact laser (0,35 cm) et l la longueur de la cuve (1 cm) il en résulte que le volume d'interaction est égal à 0,38 mL.

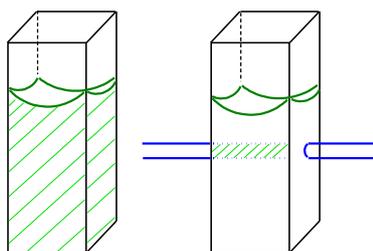


Figure 3 : Comparaison des zones d'interaction en mode stationnaire (à gauche : volume de solvant dans la cellule) et cinétique (à droite : volume d'irradiation laser)

A l'instar du calcul de rendement quantique en base calculé par spectroscopie stationnaire, la photolyse de la photobase est prise en compte : après chaque impulsion laser, la concentration restante en photobase est recalculée puis utilisée pour obtenir le vrai nombre de photons absorbés.

IV. Comparaison entre mesure stationnaire et transitoire du rendement quantique

a. Valeur de ϕ

Cette partie a pour objectif de comparer les résultats de rendement quantique des deux techniques (stationnaire et transitoire) des photobases étudiées dans différents solvants. Les cinétiques ont été enregistrées à une longueur d'onde où l'état excité triplet n'absorbe pas ou peu, de manière à ce que l'évolution du signal observé ne soit pas perturbé par ce dernier et corresponde uniquement à l'évolution de l'absorbance de l'indicateur coloré. Les coefficients d'absorption molaire du BBT ont donc été déterminés pour ces différentes longueurs d'onde et sont répertoriés dans le Tableau 1. De plus, afin de justifier l'utilisation de la valeur de ΔOD à une longueur d'onde différente du maximum d'absorption du BBT pour la détermination de rendement quantique, ceux-ci ont été mesurés pour plusieurs longueurs d'onde puis comparés entre eux. Par exemple dans l'eau, ϕ a été obtenu en réalisant un suivi des ΔOD à 560 nm, puis à 650 nm. Les deux mesures donnent le même résultat, confirmant ainsi le calcul de ϕ par LFP.

Tableau 1 : Coefficients d'absorption molaire ϵ (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) du BBT à différentes longueurs d'onde et dans différents solvants

	λ d'absorption maximum	$\epsilon \lambda$ d'absorption maximum	ϵ 560 nm	ϵ 580 nm	ϵ 650 nm	ϵ 670 nm
MeOH	621	35429	-	24661	-	-
MeCN	631	49653	12724	-	-	17935
10 mol% H ₂ O/MeCN	625	38100	15100	23146	-	-
30 mol% H ₂ O/MeCN	623	36872	17267	24150	-	-
70 mol% H ₂ O/MeCN	622	36181	17413	24009	23325	-
H ₂ O	617	39577	28087	X	19749	-
Acétone	634	44090	15495	21290	-	-

i. Exemple de rendement quantique par LFP dans l'acétone et le méthanol

La Figure 4 reprend les résultats de rendement quantique obtenus dans l'acétone avec les trois solutions utilisées pour le calcul par spectroscopie stationnaire. Contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre précédent, le rendement quantique déterminé grâce aux cinétiques nanosecondes reste stable dans le temps et se trouve autour de 0,3. Précédemment, ce dernier commençait à une valeur de 0,1 pour arriver à 0,4. En mode stationnaire, une zone transitoire dans l'évolution de l'absorbance de l'indicateur coloré était observable. Cette zone transitoire se traduisait directement sur le rendement quantique qui possédait alors lui aussi cette zone croissante. L'hypothèse pour expliquer ce comportement est la présence de réactions parasites impactant la réponse de l'indicateur coloré. Cependant, la technique spectroscopique ultra-rapide permet en général de s'affranchir de ces phénomènes car la mesure se produit avant que les réactions secondaires n'aient lieu, et permet ainsi de donner une valeur de rendement quantique plus juste et stable. Le même constat est réalisé dans chacun des solvants analysés : le rendement quantique obtenu par spectroscopie transitoire reste stable et oscille avec un certain bruit autour d'une valeur moyenne.

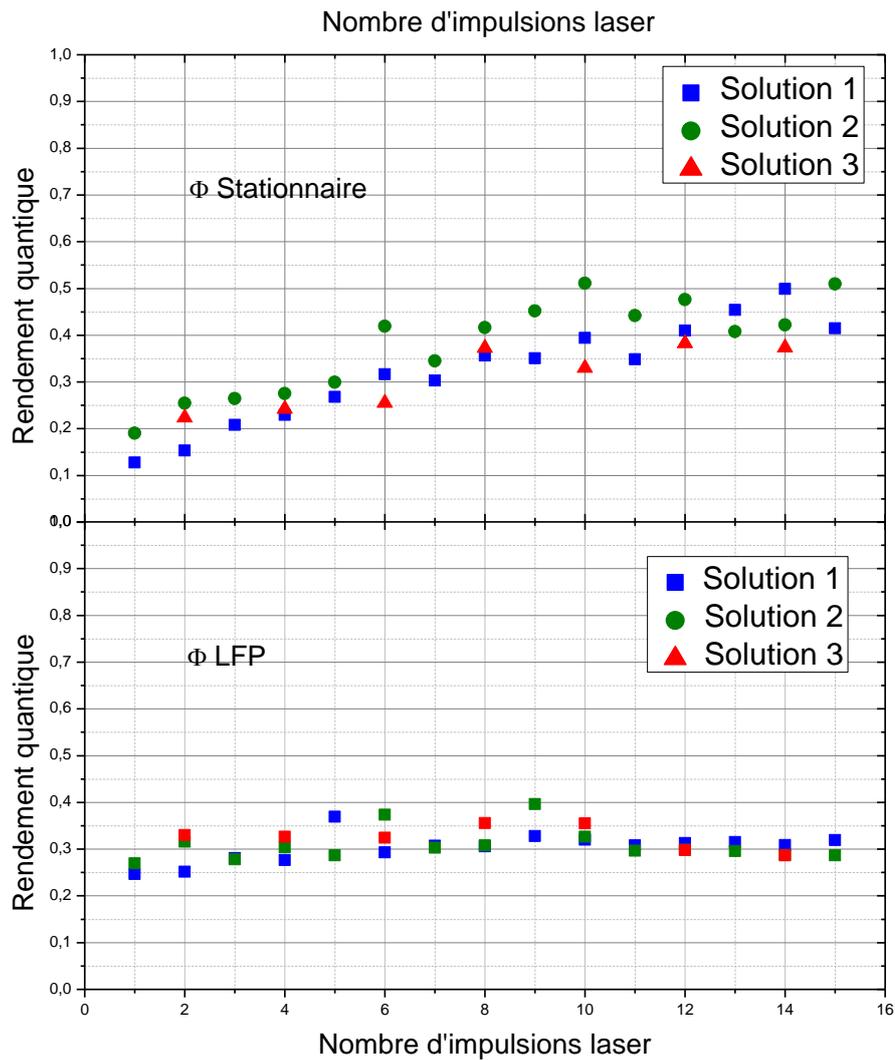


Figure 4 : Evolution du rendement quantique en base libérée en fonction du nombre d'impulsion laser dans l'acétone ($[PBG] = 7,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[BBT] = 3,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 \approx 5 \text{ m}$), $\lambda_{\text{irradiation}} = 355 \text{ nm}$). En bas : valeurs obtenues par spectroscopie transitoire. En haut : valeurs obtenues par spectroscopie stationnaire

La Figure 5 compare quant à elle les rendements quantiques en base obtenus par spectroscopie stationnaire et transitoire dans un solvant protique : le méthanol. Contrairement aux solvants non protiques, le rendement quantique dans ces solvants était stable mais extrêmement faible par spectroscopie stationnaire. La valeur de rendement quantique obtenu par LFP montre un rendement quantique supérieur d'un facteur 6. La même observation peut être réalisée pour les autres solvants protiques.

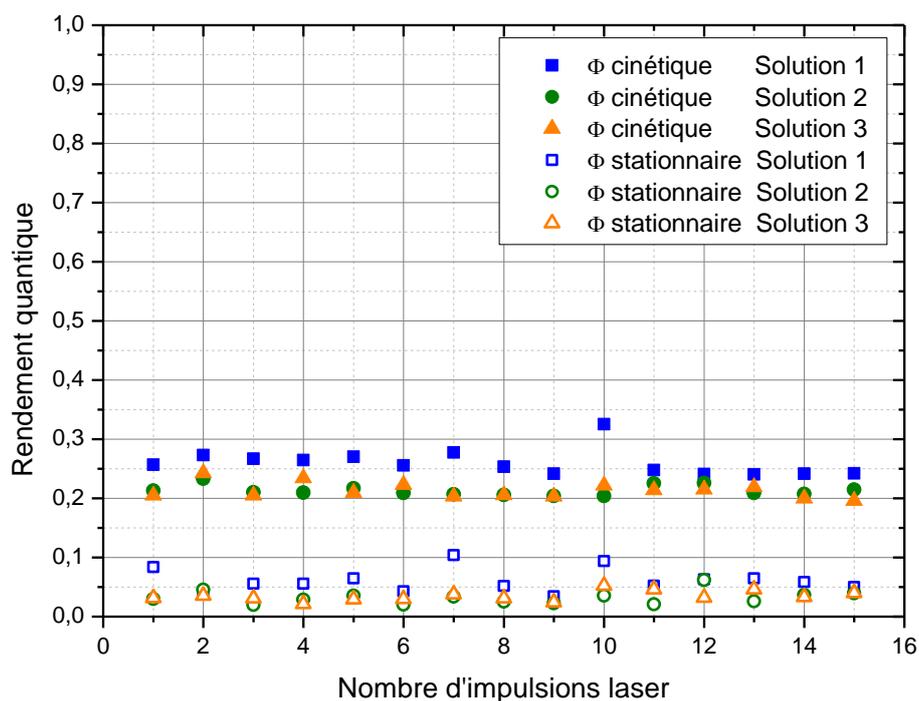


Figure 5 : Evolution du rendement quantique en base libérée (par spectroscopie stationnaire et cinétique) en fonction du nombre d'impulsions laser dans le méthanol ([PBG] = $7,85 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, [BBT] = $3,31 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $I_0 \approx 4$ mJ, $\lambda_{\text{irradiation}} = 355$ nm)

ii. Comparaison du rendement quantique dans différents solvants

Le Tableau 2 reprend les différentes valeurs moyennes de rendements quantiques obtenus par spectroscopie stationnaires et cinétiques calculées en fonction des solvants utilisés. Pour les solvants non protiques, les deux techniques donnent des résultats proches et cohérents (par exemple 0,3 et 0,4 pour l'acétone) contrairement aux solvants protiques, où la différence est non négligeable (avec un facteur 6). Cet écart pourrait s'expliquer par une mauvaise estimation du volume d'interaction laser par exemple, mais celui-ci n'a à première vue aucune raison d'être différent entre les solvants protiques et non protiques. Pour éclaircir ce point, et dans le but de comparer la détermination de rendement quantique par spectroscopie transitoire et celle stationnaire, les valeurs du différentiel d'absorbance entre deux impulsions laser des solutions utilisées en stationnaire vont être mises en relation avec les valeurs obtenues par spectroscopie nanoseconde. C'est-à-dire que les ΔA vont être comparés aux valeurs différentielles d'absorbances transitoires des cinétiques appelées ici ΔOD afin de les différencier des calculs de ΔA (en spectroscopie stationnaire).

Tableau 2 : Comparaison des valeurs de ϕ stationnaire et ϕ cinétique dans les différents solvants utilisés

Solvant	Φ LFP	Φ Stationnaire
MeCN	$0,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
MeOH	$0,23 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$
H ₂ O	$0,45 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,02$
Acétone	$0,31 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,06$
Mélange 50w% MeCN/H ₂ O	$0,53 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,01$

Remarque : la valeur de la moyenne du rendement quantique par spectroscopie transitoire a été calculée sur l'ensemble des ϕ déterminés à chaque impulsion laser de chacune des solutions irradiées (soit une moyenne sur 45 valeurs). Pour rappel, la valeur de rendement quantique moyenne par spectroscopie stationnaire était quant à elle déterminée en ne prenant que la valeur de ϕ sur les dernières impulsions laser (donc sur 15 valeurs). L'écart type a été calculé avec la formule suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7)$$

Avec x la valeur d'un échantillon, \bar{x} la moyenne de ces échantillons et n le nombre d'échantillon.

b. Comparaison ΔA et ΔOD

Pour une même solution, le rendement quantique calculé devrait être le même pour les deux méthodes d'analyses. Ainsi, le nombre de moles de base libérée pour une impulsion laser devrait être inchangé puisque l'intensité absorbée est la même. Les deux méthodes d'analyse permettent de mesurer une absorbance, et en suivant la loi de Beer-Lambert, il est possible de connaître une concentration. Cela signifie que la seule différence entre ces deux techniques réside dans le volume d'interaction : par analyse stationnaire, tout le volume de solvant contenu dans la cellule d'analyse est utilisé tandis que par spectroscopie transitoire, la mesure de rendement quantique est réalisée dans le volume d'interaction laser/solution (qui a été estimé plus tôt).

$$C_{stationnaire} = \frac{\Delta A}{\epsilon * l} = \frac{\text{mole de bases libérés}}{V_{total}} \quad (8)$$

$$C_{laser} = \frac{\Delta OD}{\epsilon * l} = \frac{\text{mole de bases libérés}}{V_{laser}} \quad (9)$$

$$\phi = \frac{\text{mole de bases libérées}}{\text{mole de photons absorbés}} = \frac{C_{stationnaire} * V_{total}}{I_{abs}} = \frac{C_{laser} * V_{laser}}{I_{abs}} \quad (10)$$

En réalisant le rapport $\Delta OD/\Delta A$, on obtient :

$$\frac{\Delta OD}{\Delta A} = \frac{C_{laser}}{C_{stationnaire}} = \frac{V_{total}}{V_{laser}} \quad (11)$$

Ainsi ce rapport devrait être égal au rapport des volumes. Pour rappel, le volume d'interaction laser estimé est égal à 0,38 mL, et le volume moyen dans une cellule en quartz est compris entre 3 et 3,3 mL. Cela signifie alors que le rapport doit être d'environ 8. Pour chaque mesure effectuée, le rapport des différentiels d'absorbances a été calculé, et les résultats moyens obtenus pour chacun de solvants sont répertoriés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des rapports moyens des absorbances stationnaires et cinétiques dans les différents solvants utilisés

Solvant	Rapport théorique	Acétone	Acétonitrile	Méthanol	Eau	Mélange acétonitrile/eau
Rapport moyen $\Delta OD/\Delta A$	8	7,1	7,8	44,0	56,6	92,9

On observe alors que le rapport des absorbances est relativement proche de la valeur théorique dans les solvants non protiques : cela signifie que le volume d'interaction laser estimé s'approche de la réalité. En revanche dans les solvants protiques, ce rapport ne correspond pas allant d'un facteur 40 à presque 100. Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- Soit le volume d'interaction laser est nettement plus petit dans les solvants protiques, et donc augmenterait la valeur du rapport des absorbances
- Soit une des techniques d'analyse est erronée et ne permet pas la détermination du rendement quantique

La première hypothèse semble absurde, d'autant plus que le rapport moyen des absorbances correspond à la théorie dans les solvants non protiques. Cela laisse penser que le calcul de rendement quantique par spectroscopie stationnaire est faussé dans le cas des solvants protiques. De plus, lors des mesures LFP, une solution utilisant le chloroforme comme solvant a été analysée (Figure 6). Il est possible d'y observer l'apparition et la disparition ultra-rapide de la forme basique de l'indicateur coloré, démontrant ainsi une certaine instabilité du colorant qui expliquerait les valeurs extravagantes du rapport des absorbances dans les solvants protiques. En mode stationnaire, il se passe plusieurs dizaines voire centaines de secondes entre l'impulsion laser et l'analyse UV-Visible, laissant ainsi le temps au BBT de se détériorer. La valeur d'absorbance stationnaire s'en trouve diminuée, le rendement quantique calculé est donc faux, et le rapport des absorbances augmente considérablement.

Il semble donc que la mesure de l'absorbance de l'indicateur coloré par spectroscopie stationnaire est faussée par une réaction noire ou une certaine instabilité de l'indicateur coloré, diminuant ainsi la valeur qu'elle devrait avoir réellement. Cette donnée confirme que le rendement quantique calculé par spectroscopie stationnaire n'est pas juste et explique les problèmes de reproductibilité des mesures stationnaires. Enfin, dans certains solvants comme le

chloroforme, la détermination de rendement quantique par LFP ne peut être mise en place en raison de la grande instabilité de l'indicateur coloré.

Afin de pouvoir confirmer les résultats de rendements quantiques par spectroscopie d'absorption transitoire, et ainsi pouvoir raisonner quant aux effets de solvants par exemple, il est nécessaire de déterminer le volume d'interaction laser car les manipulations ont montré que ce volume varie au cours de la journée selon l'état de chauffe du laser. De plus, le laser utilisé au laboratoire a été changé à ce moment-là de mes travaux de recherches, en y ajoutant un Oscillateur Paramétrique Optiques (OPO) permettant de modifier la longueur d'onde d'irradiation. Cette modification a également entraîné un changement de la forme du faisceau laser, rendant ainsi obsolète l'estimation du volume laser précédemment réalisée. C'est pourquoi les rendements quantiques vont être déterminés une seconde fois, plus rigoureusement, en utilisant un actinomètre comme dans le chapitre II, paragraphe IV, b.

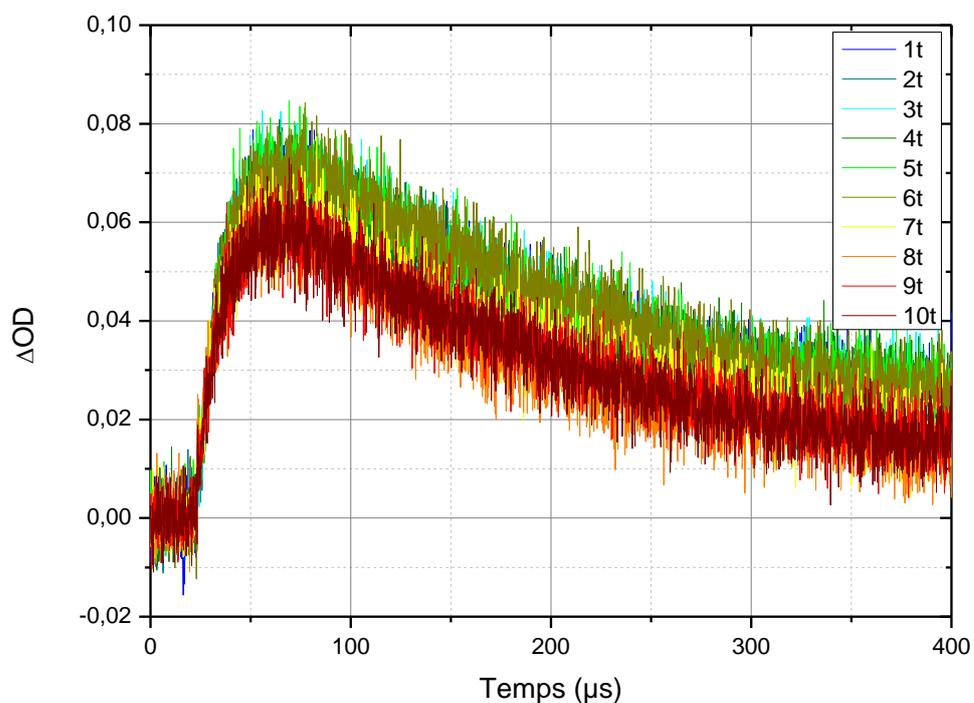


Figure 6 : Evolution des cinétiques d'absorption transitoire à 580 nm d'une solution de photobase et d'indicateur coloré dans CHCl_3 sur 10 impulsions laser (I_0 moyen ≈ 4 mJ), $\lambda_{\text{irradiation}} = 355\text{nm}$, $[\text{PBG}] = 8,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{BBT}] = 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

V. Rendement quantique par cinétique et utilisation d'un actinomètre

Les mesures de rendements quantiques vont être menées à nouveau en utilisant une solution de benzophénone comme actinomètre afin de déterminer avec précision le volume d'interaction laser. La méthodologie utilisée ici a déjà été explicitée dans le chapitre 2 de cette thèse, pour la détermination de rendements quantiques en état triplet : connaissant le rendement quantique en état triplet de la benzophénone, l'intensité absorbée de cette solution ainsi que le coefficient d'absorption molaire de son état triplet, il est possible de connaître le volume d'interaction laser en utilisant le calcul suivant :

$$V_{laser} = \phi * \frac{\epsilon}{\Delta OD} * I_{Abs} \quad (12)$$

Les précédentes expériences ont montré que la mesure du rendement quantique en LFP est plus précise qu'en stationnaire. Ainsi, pour chaque solvant utilisé, une seule solution mère de chaque photobase sera préparée, et quatre séries de mesures réalisées. Chaque série de mesure correspond à une cellule remplie avec la solution mère, avec laquelle dix cinétiques nanosecondes seront enregistrées. Le rendement quantique sera alors calculé pour dix impulsions laser. De plus, parmi les quatre séries de mesures, deux seront dégazées et deux non dégazées. Ce protocole permettra de confirmer ou d'infirmer d'une part la différence de rendement quantique entre les deux photobases à notre disposition, et d'autre part l'effet de l'oxygène sur les solutions. Enfin, afin de compléter l'étude commencée précédemment sur l'effet de la polarité du milieu sur le rendement quantique en base générée, différents mélanges eau-acétonitrile seront ajoutés à la liste des solvants utilisés dans le calcul (à savoir 10%, 30% et 70% molaire en proportion d'eau dans l'acétonitrile). Les résultats finaux de rendement quantique en base sont représentés dans la Figure 7 et dans le Tableau 4.

Contrairement à ce qui a été vu précédemment, lorsque tous les paramètres sont maîtrisés (énergie d'irradiation, volume d'interaction, concentration), une légère différence de rendement quantique apparaît entre la forme acétique et propionique de la photobase (XnAA-TBD et XnAP-TBD). Cependant cet écart diffère en fonction des solvants : la forme propionique semble avoir un rendement quantique supérieur à la forme acétique dans l'acétonitrile, mais cette dernière possède un meilleur rendement dans l'eau ainsi que les mélanges eau-acétonitrile. Enfin dans l'acétone et le méthanol, les deux formes possèdent un rendement très proche. Pour rappel, les deux PBG XnAP-TBD et XnAA-TBD ont été étudiées afin d'observer l'effet du groupement méthyle supplémentaire de la forme propionique sur la stabilisation de l'espèce radicalaire intermédiaire dans le mécanisme de décarboxylation. En effet, la stabilisation électronique d'un carbo-radical suit la même tendance que celle d'un carbo-cation : un radical sur un carbone primaire est moins stable que sur un carbone secondaire, lui-même moins stable que sur un carbone tertiaire. La décarboxylation de XnAP-TBD mène à un radical XnEth•, qui est secondaire et plus stable que le radical issu de la photolyse de XnAA-TBD qui est primaire (Schéma 2). La stabilité accrue de XnEth• aurait pu se traduire par un rendement quantique supérieur pour XnAP-TBD par rapport à XnAA-TBD.

Tableau 4 : Influence du dégazage à l'argon et du solvant sur les rendements quantiques en bases des deux photobases étudiées

Solvant	XnAP-TBD dégazé	XnAP-TBD non dégazé	XnAA-TBD dégazé	XnAA-TBD non dégazé
MeCN	0,74 ± 0,06	0,62 ± 0,04	0,56 ± 0,04	0,44 ± 0,05
10mol% H ₂ O/MeCN	0,46 ± 0,05	0,38 ± 0,05	0,53 ± 0,05	0,47 ± 0,04
30mol% H ₂ O/MeCN	0,42 ± 0,02	0,40 ± 0,01	0,50 ± 0,03	0,38 ± 0,03
70mol% H ₂ O/MeCN	0,27 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,40 ± 0,03	0,29 ± 0,03
H ₂ O	0,27 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,03
MeOH	0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Acétone	0,45 ± 0,03	0,35 ± 0,05	0,44 ± 0,04	0,39 ± 0,05

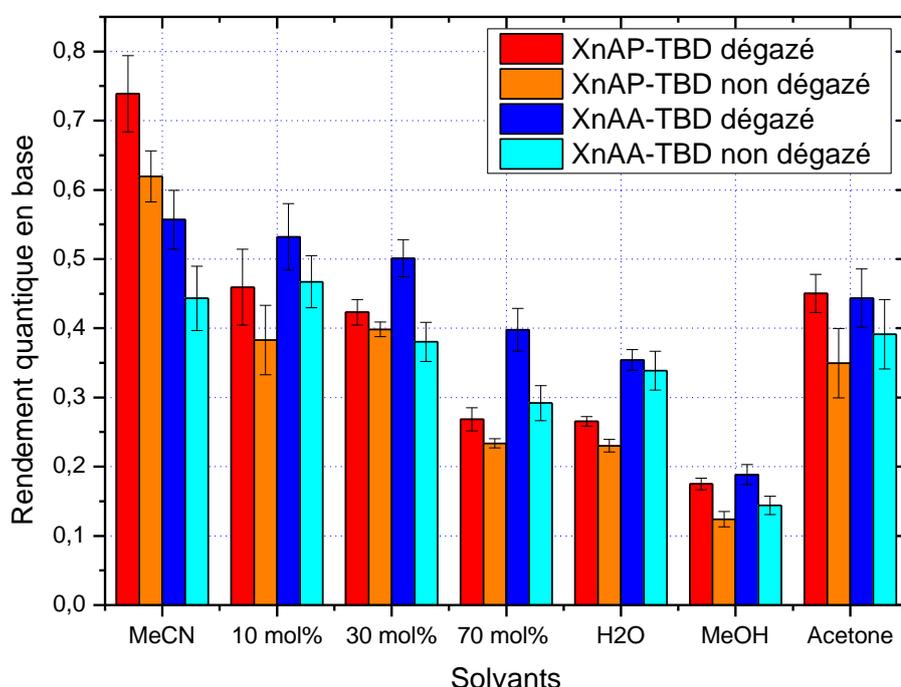


Figure 7 : Influence du dégazage à l'argon et du solvant sur les rendements quantiques en bases des deux photobases étudiées

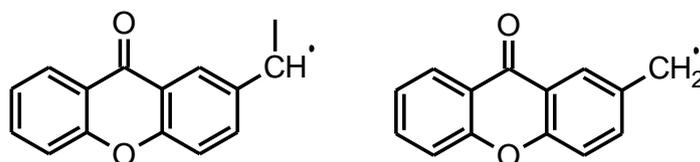


Schéma 2 : Radicaux intermédiaires issus de la décarboxylation de XnAP-TBD (à gauche) et XnAA-TBD (à droite)

Cependant, avec les résultats de rendements quantiques en bases obtenus, il n'est pas possible de conclure sur l'impact du groupement méthyle sur l'efficacité des deux photobases.

Ces données permettent en revanche de mettre en évidence un léger effet de l'oxygène sur les rendements quantiques. En effet, lorsque les solutions ne sont pas dégazées avec de l'argon, le rendement quantique de ces dernières sont légèrement inférieurs à ceux de leurs homologues dégazés. Cette information est importante car l'oxygène est un quencher d'état triplet, et si le rendement quantique en base est supérieur sans oxygène, cela signifie que le mécanisme de libération de base pourrait passer par un état excité triplet. L'hypothèse proposée durant cette thèse stipule que la réaction de décarboxylation n'a pas lieu depuis un état excité singulet, mais depuis l'état excité T_2 de la molécule. Ce dernier ayant une durée de vie extrêmement courte (car non détectable en spectroscopie nanoseconde), les molécules d'oxygène n'ont pas la possibilité de le désactiver complètement, et donc ne réduirait que partiellement le rendement quantique. Ceci constitue un argument supplémentaire pour notre hypothèse et expliquerait l'effet mineur de l'oxygène sur les rendements quantiques.

Scaiano, dans ses premières études, énonçait que le mécanisme de décarboxylation devait passer par un état excité singulet ou un état excité triplet dont la durée de vie est très courte². Ses études suivantes lui ont permis de conclure à un mécanisme passant par un état excité singulet^{3,4}. Cependant notre méthode de calcul de rendement quantique prouve une différence en fonction de la présence ou de l'absence d'oxygène dans le milieu, favorisant l'hypothèse d'un mécanisme passant par un état excité triplet T_2 des photobases.

VI. Effet des paramètres physico-chimiques des solvants sur le rendement quantique

Afin de savoir comment et dans quelle mesure le solvant est capable d'influencer les rendements quantiques calculés précédemment, différents modèles (empiriques et théoriques) permettant de décrire les phénomènes solvatochromiques seront appliqués à ces résultats.

a. Théorie d'Onsager

Onsager utilise la constante diélectrique statique ainsi que l'indice de réfraction des solvants (notés respectivement D et n) afin de décrire les interactions soluté-solvant dans le cadre du modèle du continuum diélectrique, où chaque molécule de soluté est considérée comme un dipôle idéal. Il développe alors la fonction $f(n^2)$ représentant la polarisabilité électronique du solvant, c'est-à-dire la capacité des électrons des molécules de solvants à se déplacer pour stabiliser une charge d'un soluté. Onsager développe également la fonction $f(D)$ qui regroupe à la fois les effets de polarisabilité électroniques (donc $f(n^2)$), ainsi que le mouvement des molécules de solvants visant à minimiser les effets d'interactions entre dipôles électriques ; on parle de polarisabilité d'orientation. Enfin, la fonction $f(D)-f(n^2)$ permet de considérer uniquement l'effet de l'orientation des molécules.

$$f(n^2) = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \quad (13)$$

$$f(D) = \frac{2(D - 1)}{2D + 1} \quad (14)$$

$$f(D) - f(n^2) = \frac{2(D - 1)}{2D + 1} - \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \quad (15)$$

Les valeurs des paramètres physico-chimiques qui seront utilisés dans ce chapitre sont répertoriées dans le Tableau 5. Les figures 9, 10 et 11 représentent ces trois fonctions par rapport aux rendements quantiques déterminés précédemment.

Remarque : dans le cas des mélanges acétonitrile-eau, il n'a pas été possible de trouver dans la littérature les valeurs des paramètres correspondant aux proportions réalisées lors des manipulations. Cependant, différentes valeurs de paramètres physico-chimiques correspondant à d'autres mélanges eau/acétonitrile ont été répertoriées. Celles-ci ont permis de construire des représentations graphiques dont un exemple est donné dans la Figure 8 pour les valeurs de D. Puis une lecture graphique a permis de trouver les valeurs des paramètres physico-chimiques correspondant à nos proportions eau/acétonitrile.

Tableau 5 : Valeurs des paramètres physico-chimiques des différents solvants utilisés ⁵⁻⁹. (D représente la constante diélectrique statique, f(D) la polarisabilité d'orientation, n l'indice de réfraction, f(n²) la polarisabilité électronique, Et(30) le paramètre de Dimroth, α la capacité à donner des liaisons hydrogène, β la capacité à accepter des liaisons hydrogène et π* le rapport de polarité sur polarisabilité du solvant)

Solvant	D	f(D)	n	f(n ²)	f(D)-f(n ²)	Et(30)	α	β	π*
MeCN	35,94	0,958	1,344	0,350	0,609	45,6	0,19	0,4	0,75
MeCN/H ₂ O (10mol%)	36,92	0,960	1,345	0,351	0,609	42,2	0,33	0,44	0,77
MeCN/H ₂ O (30mol%)	39,84	0,963	1,346	0,352	0,611	55,4	0,63	0,52	0,83
MeCN/H ₂ O (70mol%)	56,59	0,974	1,348	0,352	0,621	63,1	0,91	0,61	0,97
H ₂ O	78,33	0,980	1,332	0,340	0,640	47,3	1,17	0,47	1,09
MeOH	32,66	0,954	1,327	0,336	0,619	50,1	0,98	0,66	0,60
Acétone	20,56	0,928	1,356	0,359	0,570	55,7	0,08	0,43	0,71

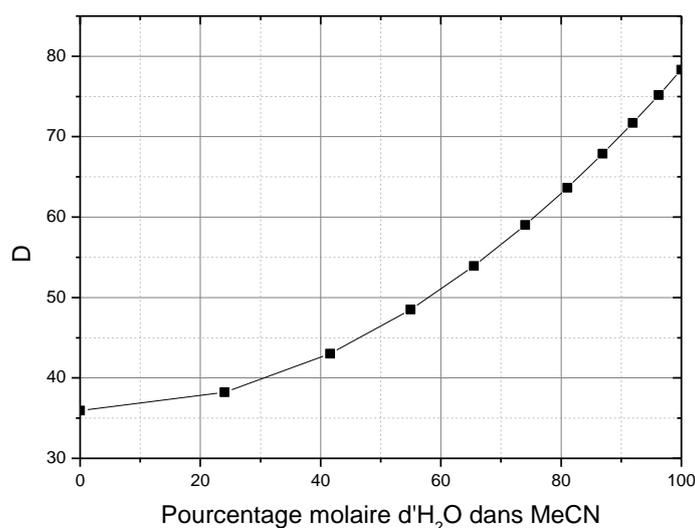


Figure 8 : Représentation de l'évolution de la constante diélectrique statique D pour différents mélange acétonitrile / eau (valeurs issues de la littérature⁷)

Aucune des trois représentations s'inscrivant dans la théorie d'Onsager ne permet de conclure quant aux effets de polarité des solvants utilisés sur les rendements quantiques. Ce modèle prend uniquement en compte les interactions électrostatiques entre soluté et solvant, c'est-à-dire les interactions non spécifiques, ce qui explique ce résultat. La majorité des solvants utilisés sont de nature protique, les possibles liaisons hydrogène qui peuvent s'établir ne sont pas prises en compte dans ce modèle. Pour pallier ce manque, diverses échelles empiriques de polarités de solvants ont été mises au point, utilisant par exemple le paramètre de Dimroth.

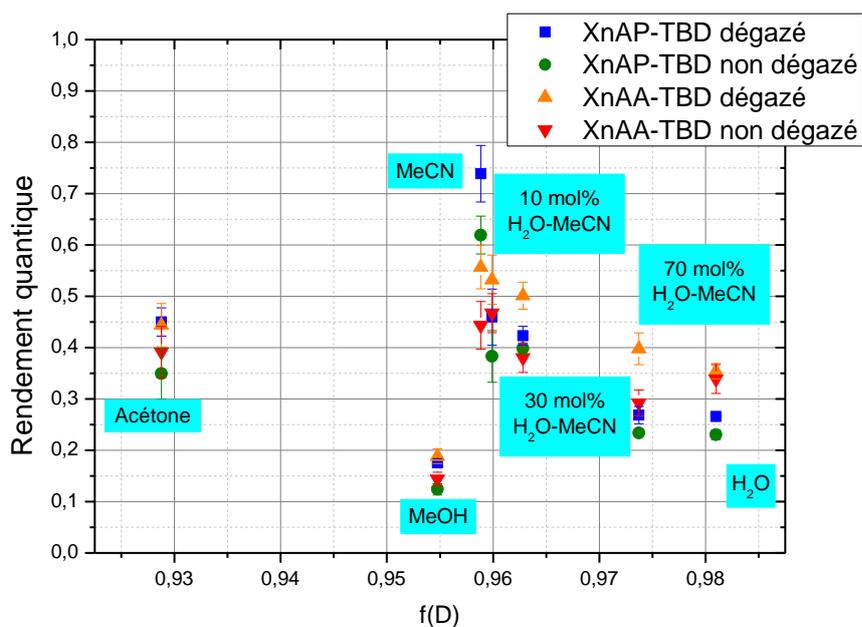


Figure 9 : Evolution du rendement quantique en base générée en fonction de f(D)

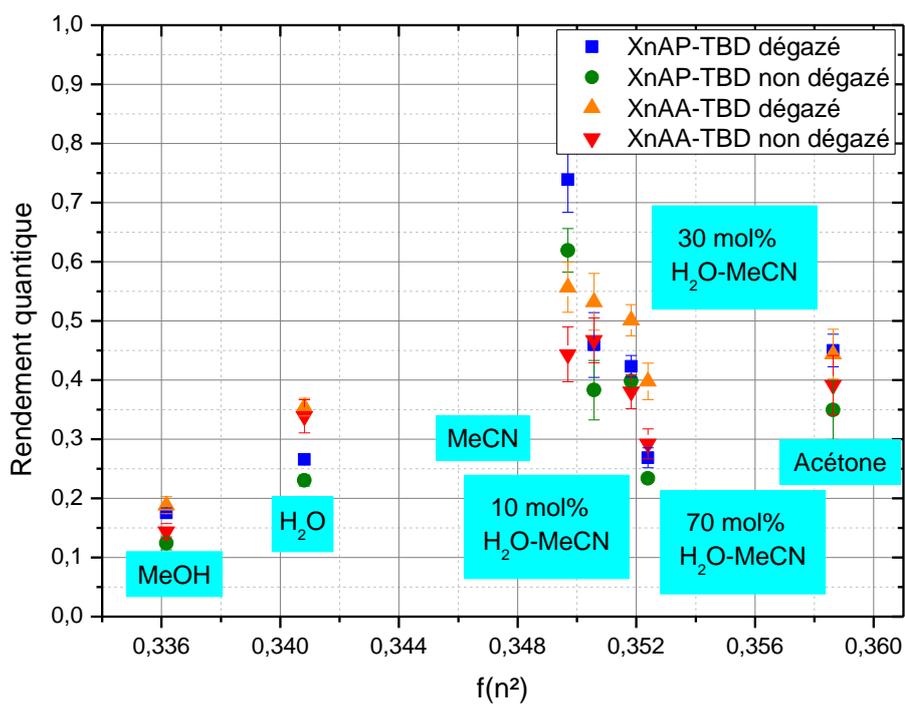


Figure 10 : Evolution du rendement quantique en base générée en fonction de $f(n^2)$

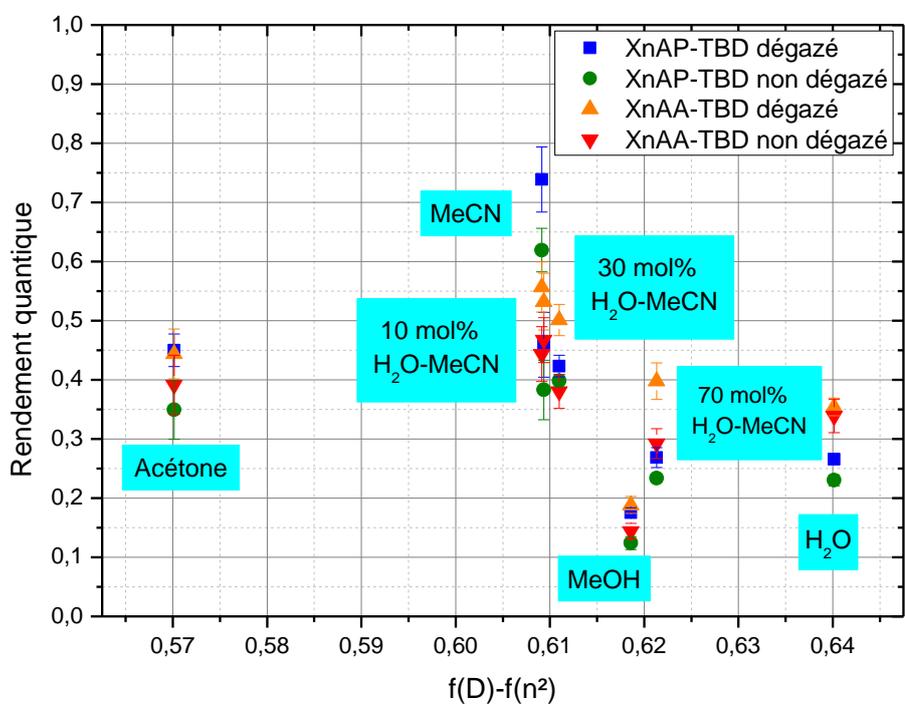


Figure 11 : Evolution du rendement quantique en base générée en fonction de $f(D)-f(n^2)$

b. Paramètre de Dimroth

Le paramètre de polarité de Dimroth $Et(30)$ permet de créer une échelle de polarité empirique, obtenue à partir de la solvatochromie du colorant de Reichardt. La bande d'absorption de ce colorant se déplace en fonction du solvant (et de la polarité de celui-ci) dans lequel il se trouve. La valeur d' $Et(30)$, en kcal.mol^{-1} , est directement reliée à la valeur du maximum de la bande d'absorption du colorant de Reichardt par la formule :

$$Et(30) = \frac{h * c}{\lambda} * \frac{1}{4,18} * N_a * 10^{-3} \quad (16)$$

Les valeurs ainsi obtenues peuvent construire une échelle empirique¹⁰ qui permet de classer les solvants selon leur polarité globale en prenant en compte les interactions spécifiques comme les liaisons hydrogènes. La Figure 12 représente les rendements quantiques obtenus en fonction de ce paramètre. Dans le cas des solvants aprotiques (acétone, acétonitrile), il est possible d'observer que le rendement quantique croît avec la polarité du milieu dans lequel la photobase se trouve. Le même constat peut être fait concernant les solvants protiques : l'eau est plus polaire que le méthanol et possède un rendement quantique plus élevé. Les mélanges eau/acétonitrile sont des compositions mixtes, protique/non protique, ils ne peuvent rentrer dans les deux catégories précédentes. Ces résultats ne permettent pas de conclure quant à l'effet de la polarité sur les rendements quantiques.

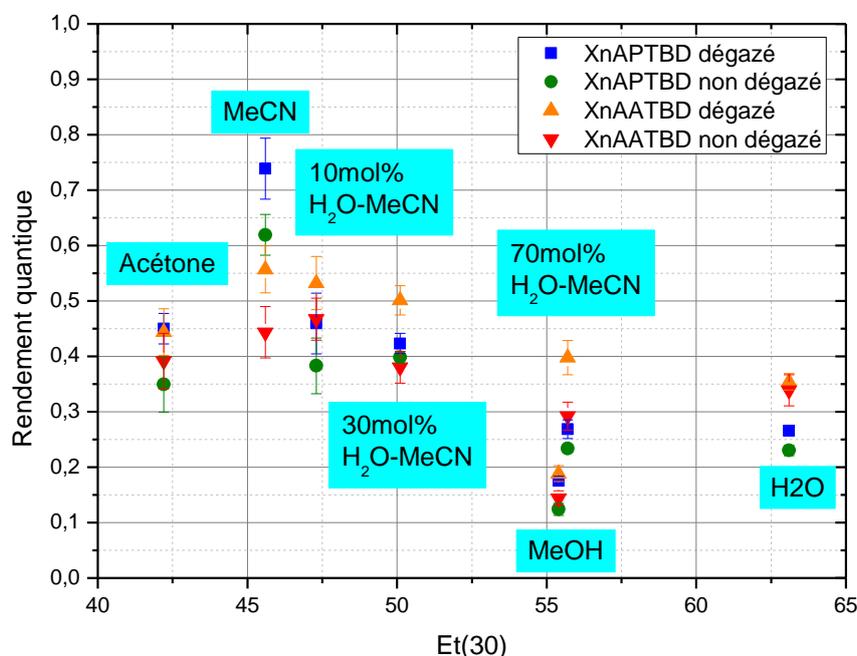


Figure 12 : Evolution des rendements quantiques en base générée en fonction du paramètre $Et(30)$ du solvant utilisé

L'inconvénient de l'échelle de polarité basée sur le paramètre de Dimroth est qu'elle se base sur le colorant de Reichardt, une molécule susceptible d'interagir d'une autre manière que nos composés avec le solvant. De plus, ce paramètre ne permet pas de différencier les effets électrostatiques des interactions spécifiques. La méthode de Kamlet et Taft va donc être appliquée.

c. Paramètres de Kamlet et Taft

Les paramètres de Kamlet et Taft sont subdivisés en trois valeurs : α , β et π^* qui représentent respectivement la capacité du solvant à donner des liaisons hydrogène (donner un proton), la capacité du solvant à recevoir des liaisons hydrogènes (présence d'un doublet non liant), et enfin le rapport de polarité sur polarisabilité⁶ du solvant. Les différents rendements quantique en base obtenus précédemment seront mis en perspective avec ces différents paramètres physico-chimiques afin d'en tirer une tendance générale.

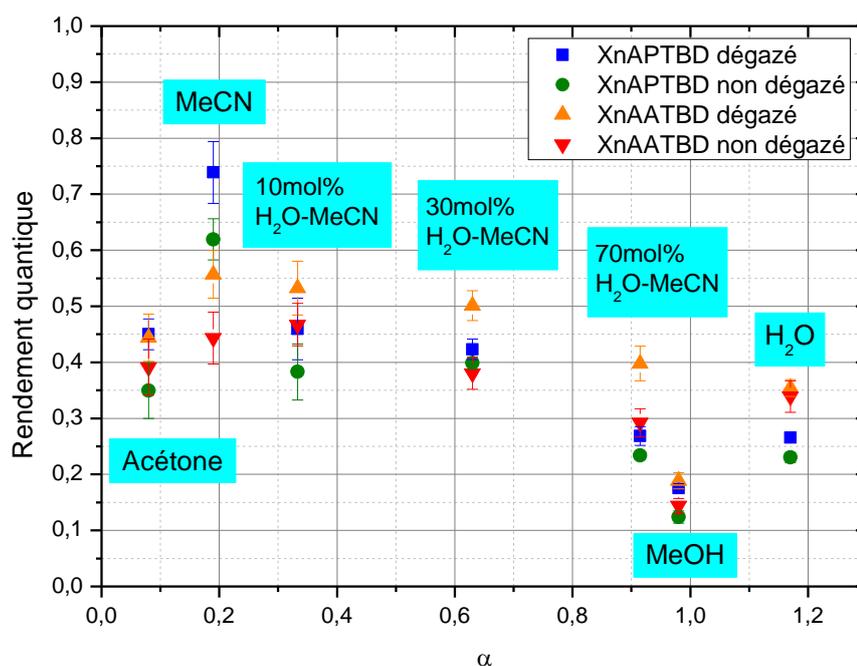


Figure 13 : Evolution des rendements quantiques en base générée en fonction de la capacité à donner des liaisons hydrogène (paramètre α) du solvant utilisé

Les Figures 13 à 15 représentent respectivement l'évolution du rendement quantique en base générée en fonction du paramètre α , β , π^* . Le paramètre α semble avoir un léger effet sur le rendement quantique : celui-ci augmente lorsqu' α diminue. On observe un maximum pour l'acétonitrile à 0,19 et un minimum pour le méthanol à 0,98 mais des valeurs en deçà et au-dessus (l'acétone et l'eau notamment) ne suivent pas cette tendance. Le paramètre π^* , quant à lui, ne donne pas de tendance réelle. Pour rappel, ce paramètre représente la polarité/polarisabilité du

solvant, ce qui correspond aux interactions non spécifiques, et il a été observé, via la méthode d'Onsager, que ces interactions ne permettaient pas de tirer de conclusions des effets de solvants sur le rendement quantique. En revanche, le paramètre β permet d'observer une évolution : plus la capacité du solvant à recevoir une liaison hydrogène est faible, plus le rendement quantique est élevé pour les solvants analysés. Cela signifie que mécanistiquement, le processus permettant la libération de la base est limité lorsque le solvant accepte des liaisons hydrogène. La photobase ne peut donner une liaison hydrogène qu'uniquement grâce aux atomes d'azote protonés présents sur le TBD. Les liaisons hydrogènes créées avec le solvant encombreraient la partie basique de la photobase, et ainsi diminueraient le rendement quantique en empêchant le réarrangement moléculaire photo-induit. (Schéma 3)

Le modèle de Kamlet et Taft décrit la relation entre une propriété P et le solvant avec la relation linéaire suivante :

$$P = P_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (17)$$

Avec P_0 l'ordonnée à l'origine. Une régression multilinéaire permet alors de quantifier les contributions de chaque paramètre sur le rendement quantique.

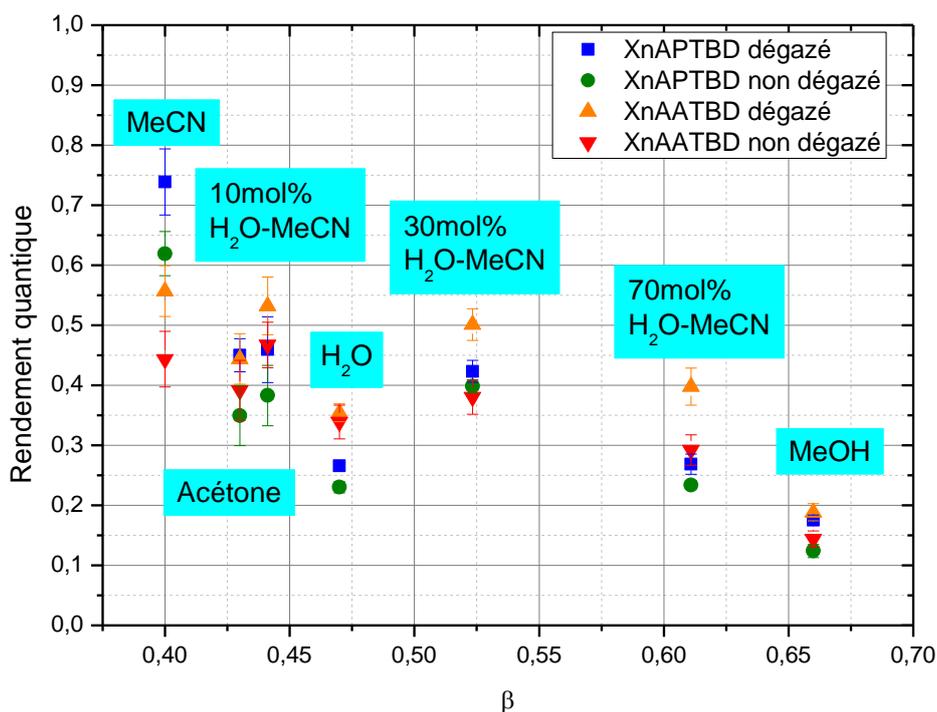


Figure 14 : Evolution des rendements quantiques en base générée en fonction de la capacité à accepter des liaisons hydrogène (paramètre β) du solvant utilisé

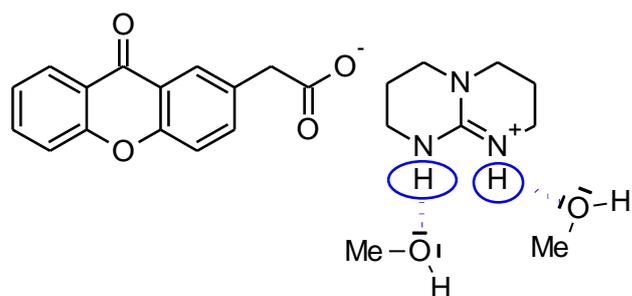


Schéma 3 : Représentation des liaisons hydrogène formées entre la photobase et le solvant perturbant la libération de la base, et donc réduisant le rendement quantique

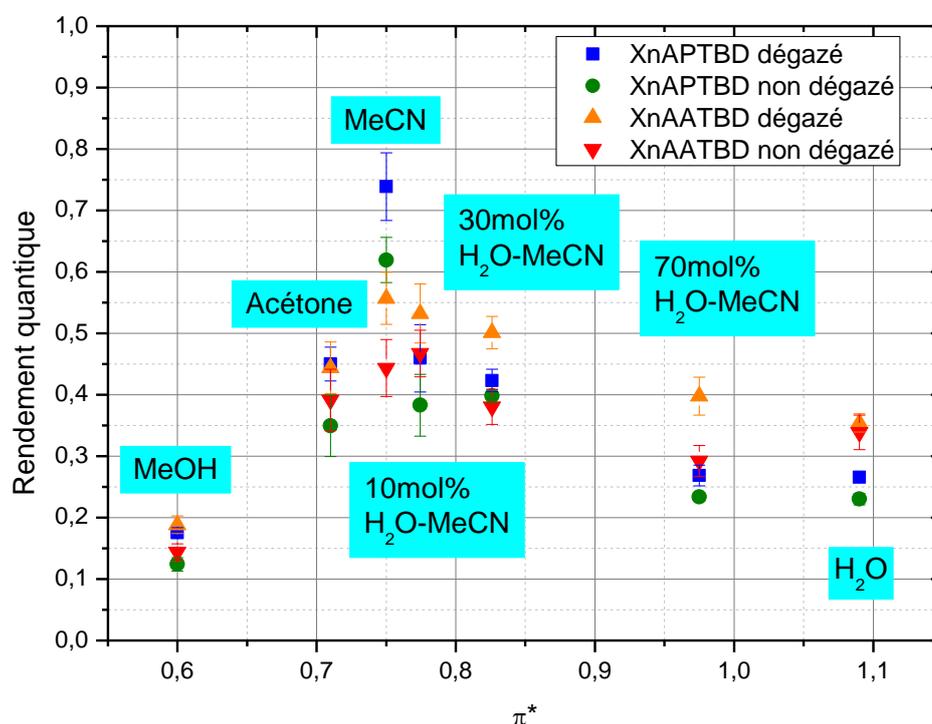


Figure 15 : Evolution des rendements quantiques en base générée en fonction de la polarité/polarisabilité (paramètre π^*) du solvant utilisé

Les résultats des régressions multilinéaires effectués sur le logiciel Matlab sont représentés dans le Tableau 6. Ces derniers varient beaucoup et leur écart type est souvent aussi élevé sinon plus que la valeur du paramètre. Afin d'affiner ce résultat, une nouvelle régression linéaire sera reproduite en enlevant le paramètre π^* , dans la mesure où la composante de polarité des solvants ($f(D)$, $f(n^2)$, etc...) n'a pas permis d'observer de tendance sur le rendement quantique. Les résultats de cette seconde régression sont reportés dans le Tableau 7. On observe alors que l'ordonnée à l'origine est presque la même pour toutes les solutions analysées (XnAA-TBD et XnAP-TBD, dégazées à l'argon et non dégazées). Cette ordonnée à l'origine P_0 pourrait représenter le rendement quantique maximal de libération de base des PBG lorsque rien ne vient perturber la photolyse ($\phi_{\max} = 0,9$).

La valeur du coefficient associé à β est en moyenne quatre fois plus importante que celle de α , ce qui confirme ce qui a été observé dans la Figure 14. Le caractère accepteur de liaisons hydrogène du solvant est plus important que son caractère donneur sur la valeur du rendement quantique.

Tableau 6 : Résultats de régressions multilinéaires tenant compte des trois paramètres α , β et π^*

XnAP-TBD dégazé	valeur	Ecart-type	XnAP-TBD non dégazé	valeur	Ecart-type
P_0	0,928	0,746	P_0	0,675	0,725
α	-0,231	0,285	α	-0,211	0,276
β	-0,812	1,059	β	-0,614	1,029
π^*	0,027	0,529	π^*	0,120	0,514
XnAA-TBD dégazé	valeur	Ecart-type	XnAA-TBD non dégazé	valeur	Ecart-type
P_0	0,214	0,464	P_0	0,433	0,288
α	-0,312	0,177	α	-0,169	0,110
β	0,001	0,659	β	-0,450	0,409
π^*	0,492	0,329	π^*	0,304	0,204

Tableau 7 : Résultats de régressions multilinéaires tenant compte des deux paramètres α et β

XnAP-TBD dégazé	valeur	Ecart-type	XnAP-TBD non dégazé	valeur	Ecart-type
P_0	0,867	0,125	P_0	0,941	0,150
α	-0,240	0,066	α	-0,320	0,080
β	-0,676	0,179	β	-0,701	0,232
XnAA-TBD dégazé	valeur	Ecart-type	XnAA-TBD non dégazé	valeur	Ecart-type
P_0	0,970	0,178	P_0	0,940	0,129
α	-0,153	0,098	α	-0,059	0,088
β	-0,909	0,321	β	-1,089	0,274

VII. Conclusion

L'objectif initial de ce chapitre était d'étudier la vitesse de libération de la base dans un milieu donné par spectroscopie transitoire nanoseconde. Toutefois cette étude a été mise de côté pour le moment, l'accent ayant été porté sur la détermination de rendement quantique par LFP afin de confirmer les résultats de rendements quantiques en base générée obtenus par spectroscopie stationnaire. En effet, les cinétiques mesurées ont permis d'observer l'évolution de l'absorbance du colorant durant un intervalle de temps très court. Le changement ainsi observé étant dû à la réaction du colorant avec la base libérée après excitation par une impulsion laser, ceci a permis de déterminer le rendement quantique ϕ_{base} par spectroscopie transitoire.

Théoriquement, les rendements quantiques déterminés par les deux techniques spectroscopiques auraient dû être les mêmes. Cependant, ces derniers présentent des différences non négligeables selon les solvants, ce qui nous a poussé à analyser plus en détail le rapport entre la mesure effectuée en stationnaire et celle réalisée en transitoire. Cette étude a démontré que la mesure de rendement quantique par spectroscopie stationnaire pouvait être erronée par rapport à la spectroscopie transitoire pour cause d'instabilité de l'indicateur coloré.

Enfin, les différents rendements quantiques calculés par spectroscopie transitoire ont été analysés en fonction de quelques paramètres physico-chimiques des solvants utilisés. Cette étude a montré l'importance de la capacité à donner des liaisons hydrogène du solvant vis-à-vis du rendement quantique : plus cette capacité est faible, plus le rendement quantique est élevé.

Pour rappel, les résultats obtenus jusqu'à présent tendent à montrer que le mécanisme de libération de base passe par l'état excité T_2 (Schéma 4).

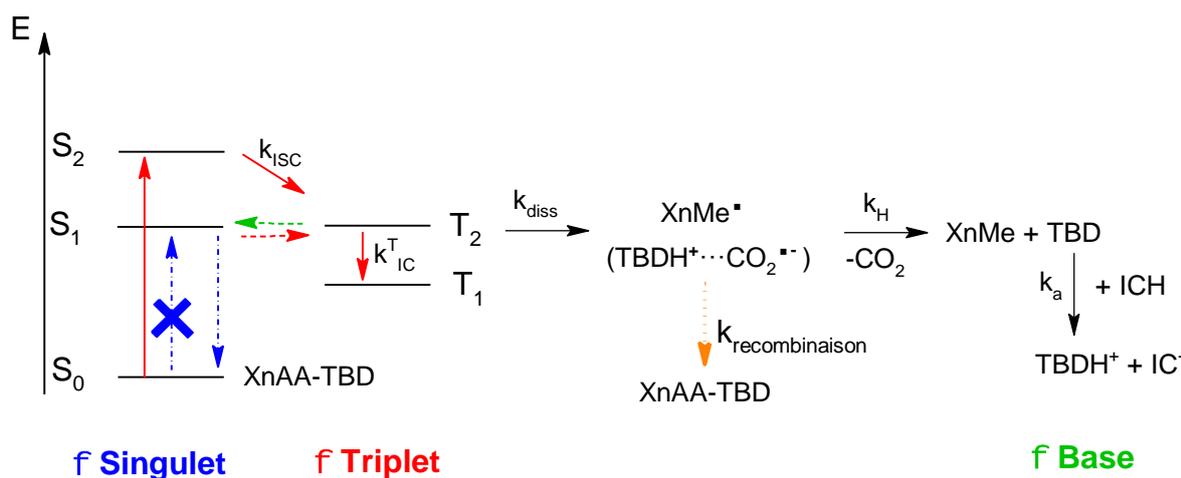


Schéma 4 : Diagramme des procédés photochimiques de la photobase XnAA-TBD

Si les valeurs de rendements quantiques de fluorescence et en état triplet obtenus dans un précédent chapitre sont additionnées aux valeurs de rendements quantiques en base, la Figure 16 est obtenue. Moyennant une possible erreur expérimentale, la somme des rendements quantiques en base, en état triplet et de fluorescence donne environ 1 dans l'eau ainsi que l'acétonitrile. Cela permet d'affirmer que toutes les réactions photochimiques dans ces solvants ont été envisagées, analysées puis quantifiées. En revanche cette somme n'est pas égale à 1 dans le cas de l'acétone et du méthanol : cela démontre l'existence d'une autre voie de désactivation possible de l'état excité des photobases, comme par exemple une désexcitation non radiative qu'il n'a pas été possible de mesurer. Le méthanol est le solvant possédant la plus grande valeur de β , donc le solvant pouvant le mieux accepter des liaisons hydrogène, et celui pour lequel le rendement quantique en base est le plus faible. Il existe alors une autre réaction plausible capable d'expliquer ce résultat : les molécules de méthanol positionnées autour de la photobase ralentiraient la décarboxylation grâce aux liaisons hydrogène, permettant alors la recombinaison des radicaux intermédiaires via une constante de vitesse de réaction $k_{\text{recombinaison}}$, recréant ainsi la photobase à son état fondamental.

L'étude photophysique et photochimique menée sera complétée par des mesures transitoires femtosecondes, qui permettront, à l'aide des rendements quantiques obtenus, de déterminer la durée de vie de l'état excité T_2 , ainsi que différentes constantes de vitesse.

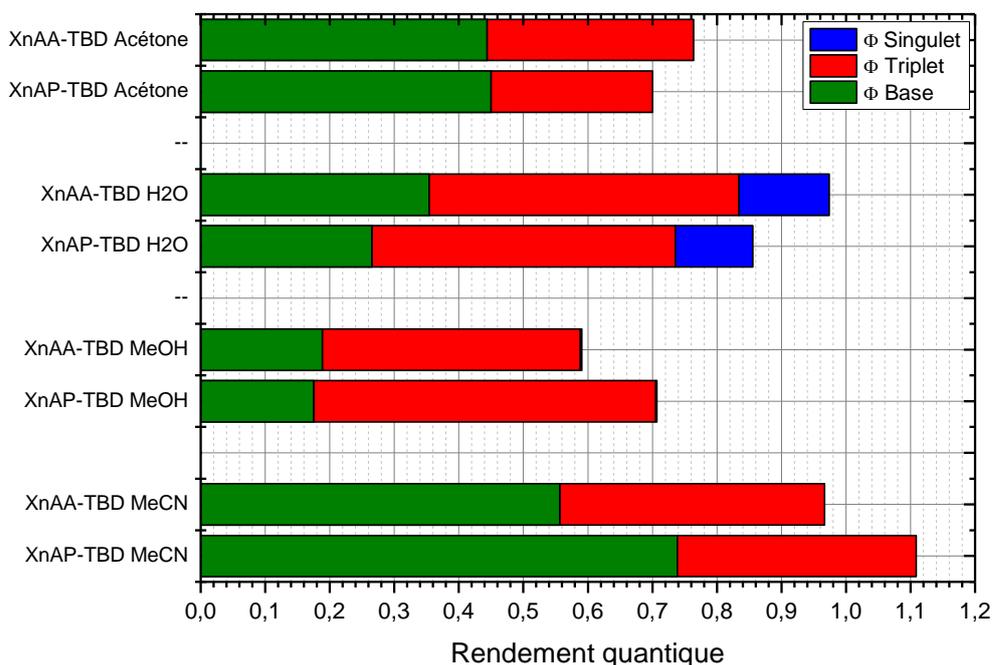


Figure 16 : Représentation de la somme des différents rendements quantiques des deux photobases étudiées pour quatre solvants

VIII. Références bibliographiques

1. Salmi, H.; Allonas, X.; Ley, C.; Defoin, A.; Ak, A., Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (22), 6577-6583.
2. Martínez, L. J.; Scaiano, J. C., Transient Intermediates in the Laser Flash Photolysis of Ketoprofen in Aqueous Solutions: Unusual Photochemistry for the Benzophenone Chromophore. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (45), 11066-11070.
3. Blake, J. A.; Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Photolabile Protecting Groups Based on the Singlet State Photodecarboxylation of Xanthone Acetic Acid. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (11), 4127-4135.
4. Blake, J. A.; Gagnon, E.; Lukeman, M.; Scaiano, J. C., Photodecarboxylation of Xanthone Acetic Acids: C–C Bond Heterolysis from the Singlet Excited State. *Organic letters* **2006**, *8* (6), 1057-1060.
5. Marcus, Y. In *The properties of solvents*, Wiley: 1998.
6. Marcus, Y., The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. *Chemical Society Reviews* **1993**, *22* (6), 409-416.
7. Jabbari, M., Solvent dependence of protonation equilibria for gallic acid in water and different acetonitrile–water cosolvent systems. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *208*, 5-10.
8. Bertie, J. E.; Lan, Z., Liquid Water–Acetonitrile Mixtures at 25 °C: The Hydrogen-Bonded Structure Studied through Infrared Absolute Integrated Absorption Intensities. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (20), 4111-4119.
9. Haak, J. R.; Engberts, J. B. F. N., Solvent polarity and solvation effects in highly aqueous mixed solvents. Application of the Dimroth-Reichardt ET(30) parameter. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1986**, *105* (9), 307-311.
10. Muller, P., Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (5), 1077-1184.

Chapitre V : Etude des états excités de
XnAA-TBD et ses dérivés par méthode
spectroscopique transitoire
femtoseconde

Table des matières

I.	Introduction	175
II.	Technique spectroscopique femtoseconde	176
a.	Analyse globale (Decay Associated Differential Spectra : DADS).....	176
b.	Analyse ciblée (Species Associated Diffetential Spectra : SADS)	176
III.	Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans l'acétonitrile	177
a.	XnMe dans MeCN.....	177
i.	Analyse globale	177
ii.	Analyse ciblée.....	183
b.	XnAAH dans MeCN.....	186
i.	Analyse globale	186
ii.	Analyse ciblée.....	189
c.	XnAA-TBD dans MeCN.....	190
i.	Analyse globale	190
ii.	Analyse ciblée.....	192
IV.	Quantification de la photophysique de XnAA-TBD	194
V.	Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans le méthanol	195
VI.	Conclusion	197
VII.	Références bibliographiques.....	199

I. Introduction

Lors de la partie précédente de ce travail de thèse, les rendements quantiques de génération de base des molécules XnAA-TBD et XnAP-TBD ont été déterminés grâce à une technique spectroscopique transitoire nanoseconde. L'analyse des rendements quantiques obtenus vis-à-vis des paramètres physico-chimiques des solvants utilisés a permis d'identifier la capacité à accepter une liaison hydrogène du solvant comme un facteur clef dans la libération de base. Ces analyses ont mené à l'élaboration d'un schéma réactionnel possible complet des différents procédés photochimiques ayant lieu lors de l'irradiation de photobases (Schéma 1). Différentes constantes de vitesse sont ainsi impliquées : k_{ISC} la constante de croisement intersystème, k_{IC}^T la constante de conversion interne d'état triplet, k_{diss} la constante de dissociation, k_H la constante de réarrangement moléculaire et enfin k_a la constante de réaction acido-basique. Lorsque le solvant utilisé est le méthanol, une réaction supplémentaire a été proposée, correspondant à la recombinaison du complexe radical, avec $k_{recombinaison}$ comme constante de vitesse.

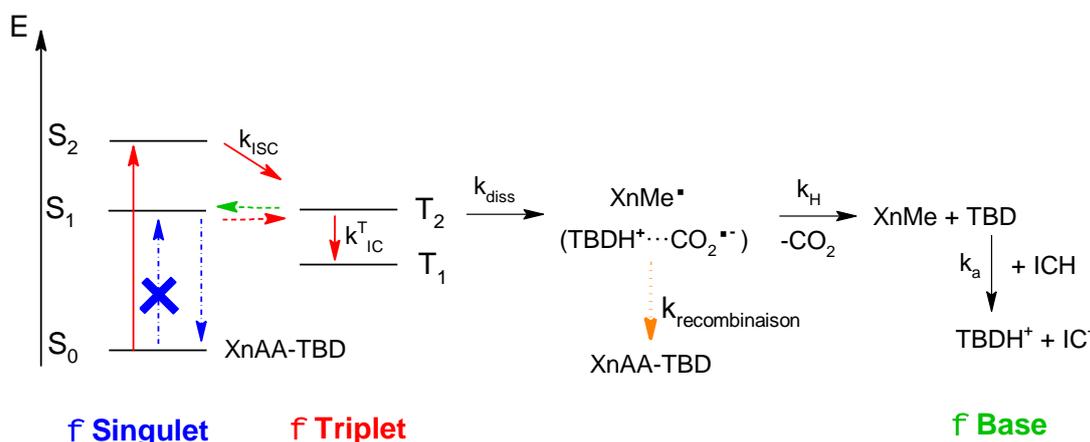


Schéma 1 : Diagramme des procédés photochimiques de la photobase XnAA-TBD ainsi que sa réaction avec un indicateur coloré ICH

L'objectif initial du chapitre précédent était de mesurer les vitesses de réactions k_{diss} , k_H et k_a afin de déterminer quelle est l'étape cinétiquement déterminante dans le schéma réactionnel proposé. Il est connu que pour les xanthones, le croisement intersystème est très élevé (passage de l'état S vers T), donc k_{ISC} est très grand devant les autres constantes. Les rendements quantiques en base et en triplet, ϕ_{base} et ϕ_T , sont quant à eux du même ordre de grandeur, ce qui tend à montrer que les constantes de vitesse k_{IC}^T et k_{diss} sont similaires et rapides. Cependant, la technique spectroscopique nanoseconde est limitée et ne permet pas d'obtenir de résolutions inférieures à 100 ns. A cette échelle de temps, la formation de l'état excité T₁ est instantanée, ce qui ne permet pas la détermination de ces différentes constantes de vitesse. Une meilleure résolution temporelle est donc nécessaire. Dans ce but, ce chapitre verra l'utilisation d'une technique de spectroscopie transitoire femtoseconde afin de tenter d'observer l'état excité T₂, et ainsi corroborer ou non le diagramme des processus photochimiques établi, et pouvoir caractériser les différentes constantes de vitesse.

II. Technique spectroscopique femtoseconde

a. Analyse globale (Decay Associated Differential Spectra : DADS)

Contrairement à la LFP, la technique femtoseconde permet d'enregistrer des spectres complet d'absorption transitoire pour un temps défini par le retard établi entre la pompe et la sonde. Pour reconstruire des cinétiques à différentes longueur d'onde, il est nécessaire de relever l'absorbance sur chaque spectre puis de la tracer en fonction du temps. Lorsque les données brutes ont été corrigées et mises en formes comme indiqué dans les annexes de cette thèse, une première analyse consiste à ajuster toutes les cinétiques $\Delta OD(\lambda) = f(t)$ obtenues, avec une somme d'exponentielles, pour toutes les longueurs d'onde en même temps (équation (1)). Cette analyse dite « globale » permet d'obtenir les constantes de temps caractéristiques τ_i du système étudié indépendamment des longueurs d'onde. On obtient également l'évolution des facteurs pré-exponentiels en fonction de la longueur d'onde $a_i(\lambda)$ pour chaque temps caractéristique τ_i

$$\Delta OD(\lambda) = \sum_{i=1}^N a_i(\lambda) e^{\left(-\frac{t-t_0}{\tau_i}\right)} \quad (1)$$

Lorsque les facteurs pré-exponentiels $a_i(\lambda)$ sont tracés en fonction de la longueur d'onde, on obtient alors les DADS (Decay Associated Differential Spectra), correspondant aux amplitudes différentielles associées aux constantes de temps.

Les spectres ainsi obtenus ne sont pas des spectres d'espèces, mais permettent cependant de savoir combien de constantes sont nécessaire pour d'ajuster au mieux les données brutes et d'obtenir un ordre de grandeur des constantes de temps.

b. Analyse ciblée (Species Associated Differential Spectra : SADS)

Après l'analyse des DADS, l'analyse des données expérimentales se précise en appliquant un modèle cinétique aux données expérimentales. C'est-à-dire lorsque l'on souhaite appliquer un modèle de réaction spécifique. Cette étude permet d'obtenir des spectres d'espèces (Species Associated Differential Spectra : SADS). Ce modèle cinétique s'écrit sous forme matricielle.

Par exemple : un état excité S_2 passe à un état T_2 avec une constante de temps $k(1)$. Ce même état T_2 passe à un état T_1 avec une constante de temps $k(2)$. Enfin ce dernier se désactive avec une constante de temps $k(3)$. Soit :



La cinétique de chaque espèce s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{dS_2}{dt} = -k(1) * S_2 \\ \frac{dT_2}{dt} = +k(1) * S_2 - k(2)T_2 \\ \frac{dT_1}{dt} = +k(2) * T_2 - k(3)T_1 \end{cases} \quad (3)$$

Pour le programme d'analyse cinétique utilisé, il est nécessaire d'écrire ce modèle sous forme matricielle :

$$dy = \begin{bmatrix} -k(1) & 0 & 0 \\ k(1) & -k(2) & 0 \\ 0 & k(2) & -k(3) \end{bmatrix} * y \quad (4)$$

L'utilisation de ce modèle peut permettre d'obtenir la durée de vie de ces trois états excités ainsi que leur spectre d'absorption dans le cas où l'analyse convergerait.

Tous les spectres abordés dans ce chapitre (DADS et SADS) ont été analysés à l'aide d'un programme développé par l'équipe du Professeur Eric Vauthey de l'université de Genève sur le logiciel Matlab.

III. Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans l'acétonitrile

a. XnMe dans MeCN

Une première analyse complète sera effectuée sur le photoproduit de décarboxylation de la photobase, la methyxanthone XnMe dans l'acétonitrile.

i. Analyse globale

La première étape de l'analyse globale consiste à observer le spectre d'absorption transitoire brute. La Figure 1 représente la vue du dessus avec une échelle de temps logarithmique, ce qui permet de mieux observer les signaux aux temps courts. La Figure 2 représente le même spectre d'absorption transitoire que la Figure 1 en coupe temporelle, similaire à ce qui peut s'obtenir en LFP (spectroscopie nanoseconde). Ces deux figures permettent d'observer l'apparition d'un signal aux environs de 630-640 nm en une dizaine de picosecondes. Il est également possible de déceler un léger décalage hypsochrome durant la montée du signal : le maximum de la courbe bleue (1,33 ps sur la Figure 2) se situe vers 635 nm, tandis que le maximum des courbes jaunes à rouge (à partir de 7 ps) est à 630 nm. Il a été vu dans le chapitre 2 que l'état excité T_1 de XnMe dans l'acétonitrile se situe à 630 nm. Il est donc possible de supposer que la mesure du spectre d'absorption transitoire femtoseconde se termine par cet état. Un décalage hypsochrome peut être lié à différents facteurs comme la présence d'un autre état excité comme l'état T_2 , ce qui

serait en accord avec le chemin réactionnel proposé concernant la photophysique des dérivés xanthones (Schéma 1).

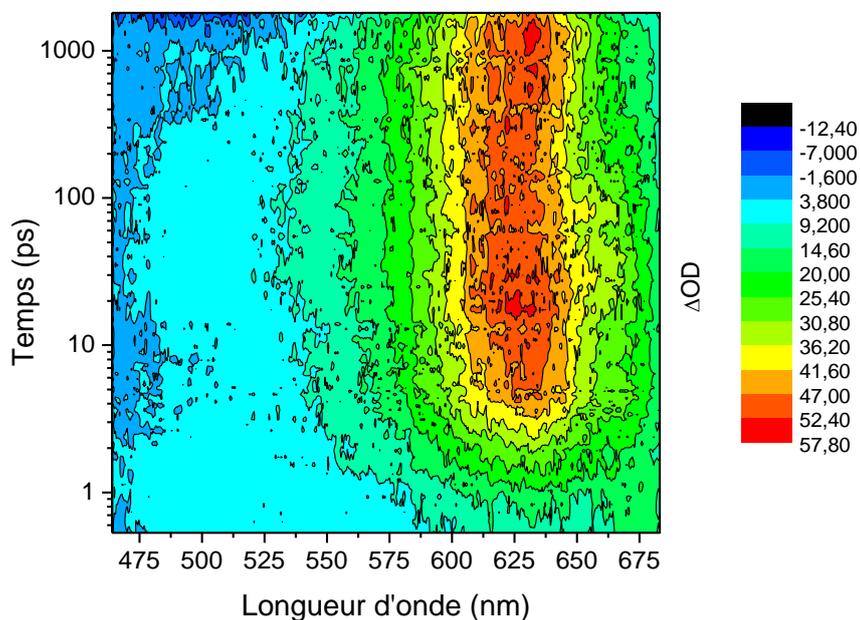


Figure 1 : Spectre d'absorption transitoire (vue du dessus) de XnMe dans MeCN ($\lambda_{\text{excitation}} = 345$ nm, $E_{\text{impulsion laser}} = 8\mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

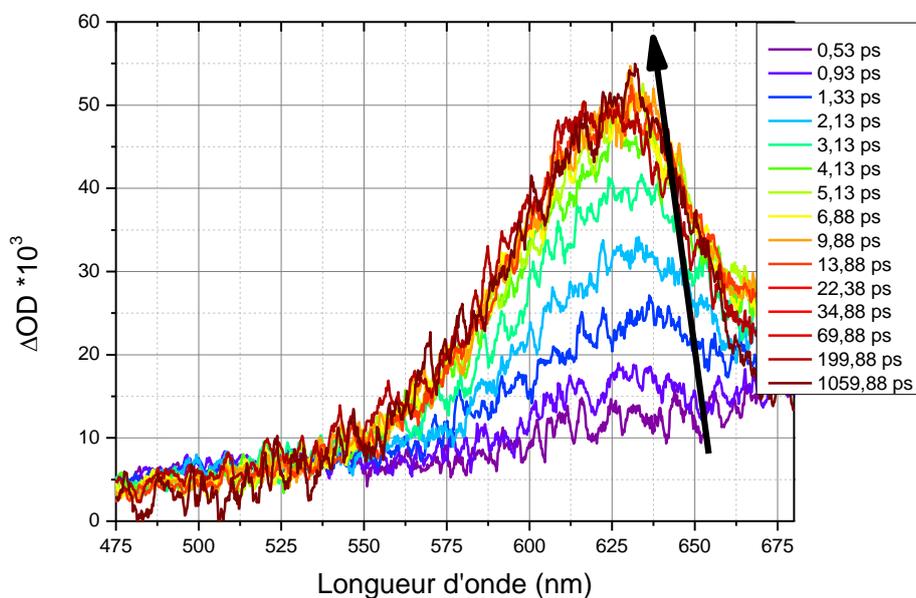


Figure 2 : Spectre d'absorption transitoire (vue de profil) à différents temps de XnMe dans MeCN ($\lambda_{\text{excitation}} = 345$ nm, $E_{\text{impulsion laser}} = 8\mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

L'autre facteur pouvant donner lieu à un décalage hypsochrome est la capacité du solvant à solvater des états excités d'un soluté. Lorsqu'une molécule passe d'un état fondamental à un état excité, celle-ci gagne en énergie et modifie ainsi son moment dipolaire, ce qui induit un changement de champ électrique. Les molécules de solvants aux alentours de ce soluté se réorganisent afin de stabiliser cette nouvelle charge. Ce temps de stabilisation, appelé temps de solvation (τ_{solv}), est plus ou moins long selon les solvants et les types d'interactions impliqués. Dans le cas de l'acétonitrile, un solvant polaire non hydroxylique, les seules interactions possibles, qui sont de type électrostatique dipôle-dipôle, sont extrêmement rapides ($< 2 \text{ ps}^{-1}$). Puisque le temps de solvation ne peut être mis en cause, il y a donc bien un second état excité observable dans les Figures 1 et 2.

Après cette première étape, une analyse globale à deux constantes de temps est appliquée sur les données (ajustement paramétrique de toutes les cinétiques avec une suite d'exponentielle d'ordre 1 : équation (1)). Les spectres d'absorption transitoire reconstruits par ajustement paramétrique sont représentés dans les Figure 3 et la Figure 4. Ces derniers présentent l'avantage d'éliminer la plupart du bruit des spectres bruts. Par rapport à ces derniers, le léger décalage hypsochrome n'apparaît plus. La montée du signal observable reste stable à 630 nm. En revanche il apparaît une petite diminution du signal à 500 nm ainsi que la présence d'un point isobestique à 530 nm (point où l'absorbance ne varie pas traduisant la transformation d'une molécule en une autre, ou dans le cas présent le passage d'un état excité vers un autre). Ce point qui était invisible précédemment en raison du bruit expérimental peut être interprété comme la présence de l'état excité S_2 qui se désactive en un état triplet T_2 ou T_1 . Cette approche est complétée par l'élaboration du DADS (Figure 5) représentant les valeurs des facteurs pré-exponentiels en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas présent, le spectre est ajusté avec la formule :

$$\Delta OD(\lambda) = a_1(\lambda)e\left(\frac{-t-t_0}{\tau_1}\right) + a_2(\lambda)e\left(\frac{-t-t_0}{\tau_2}\right) \quad (5)$$

Le DADS représente alors les valeurs de a_1 et a_2 en fonction de λ .

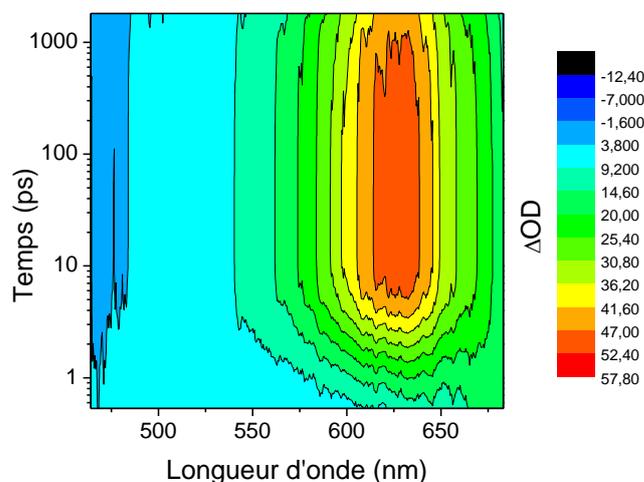


Figure 3 : Spectre d'absorption transitoire (vue du dessus) de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 2 composantes de temps

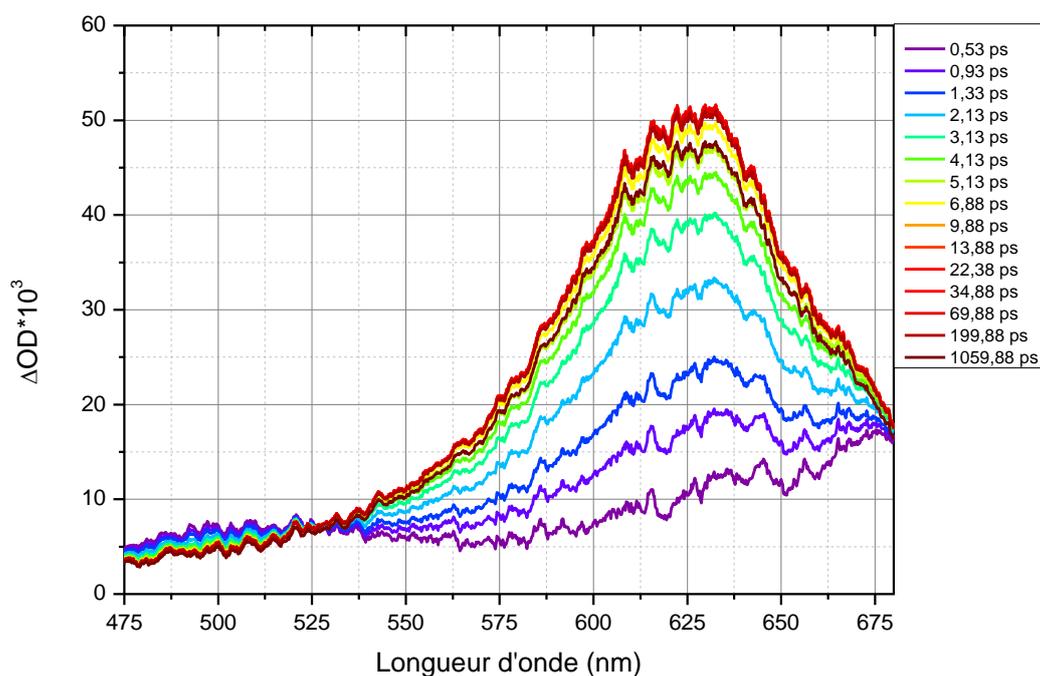


Figure 4 : Spectre d'absorption transitoire de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 2 composantes de temps

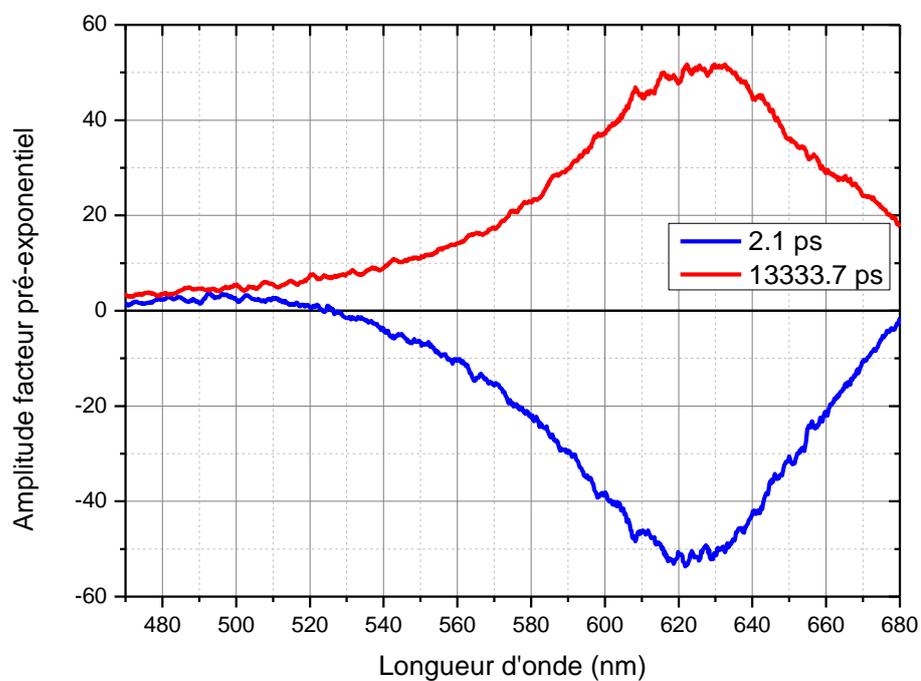


Figure 5 : Decay Associated Differential Spectra de XnMe dans MeCN à 2 constantes de temps

Une amplitude positive sur un DADS correspond à une disparition de l'espèce tandis qu'une amplitude négative correspond à son apparition. La première constante de temps (2,1 ps en bleue) correspond à la durée de vie d'une première espèce, il peut s'agir dans ce cas de l'état S_2 . Il disparaît entre 470 et 520 nm et apparaît de 520 à 680 nm. La seconde constante de temps (13333,7 ps en rouge) disparaît sur toute la plage d'analyse. Cette durée de vie très longue n'est pas significative numériquement parlant (car la mesure expérimentale est plus courte que celle-ci) mais correspond typiquement aux durées de vie d'états excités triplets. Attention, les DADS ne sont pas des spectres d'absorbances d'espèces. Afin d'obtenir ces spectres, il est nécessaire de réaliser une analyse ciblée avec un modèle de réaction (vide infra).

En résumé, le spectre d'absorption transitoire étudié peut être ajusté avec une série de deux exponentielles d'ordre 1. Avant de passer à l'analyse ciblée, une analyse globale à 3 composantes de temps va être appliquée. Les résultats sont reportés dans les Figure 6, Figure 7 et Figure 8. Bien que l'on retrouve dans les spectres reconstruits le décalage hypsochrome à 635 nm ainsi que la légère diminution à 500 nm, le programme n'a pas convergé vers une solution viable, ce qui se retrouve dans le DADS à 3 constantes avec une première constante proche de zéro, et deux autres constantes symétriques extrêmement bruités. Cela signifie qu'il n'y a que 2 constantes de temps caractéristiques qui peuvent permettre d'ajuster ces mesures.

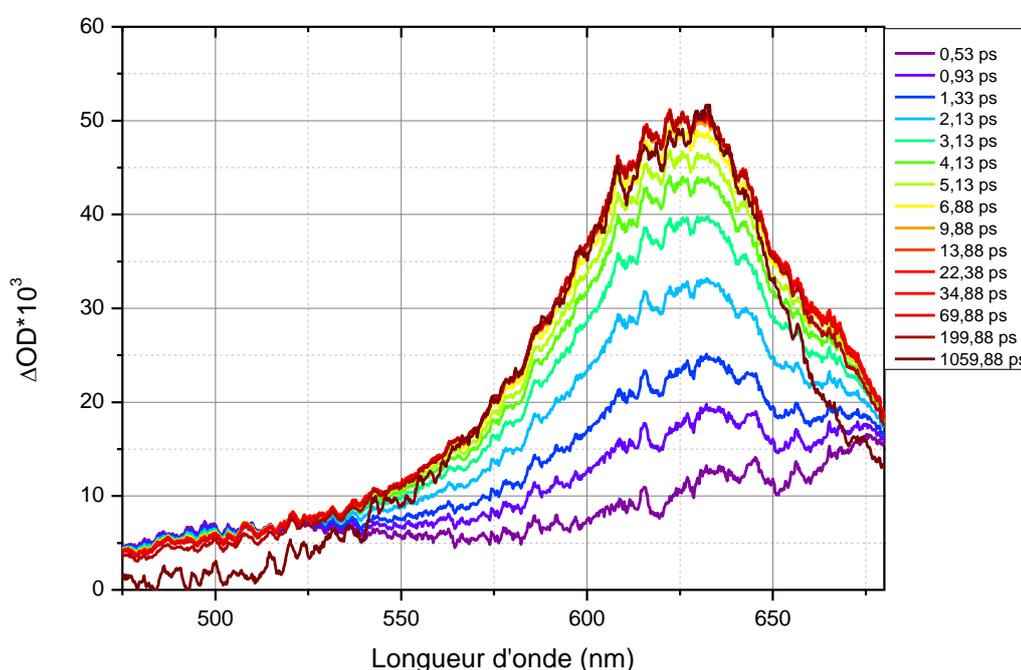


Figure 6: Spectre d'absorption transitoire de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 3 composantes de temps

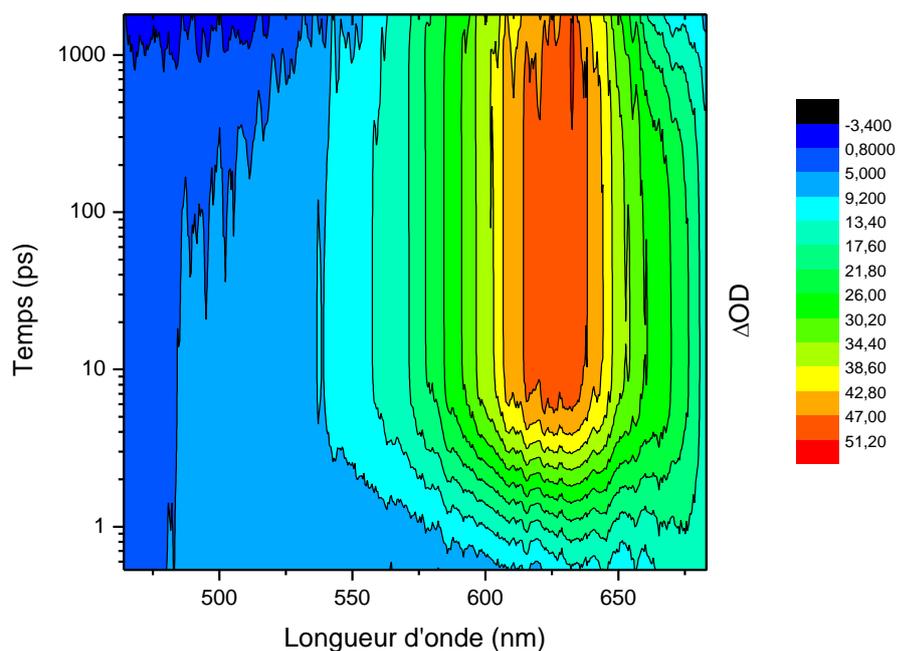


Figure 7 : Spectre d'absorption transitoire (vue du dessus) de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 3 composantes de temps

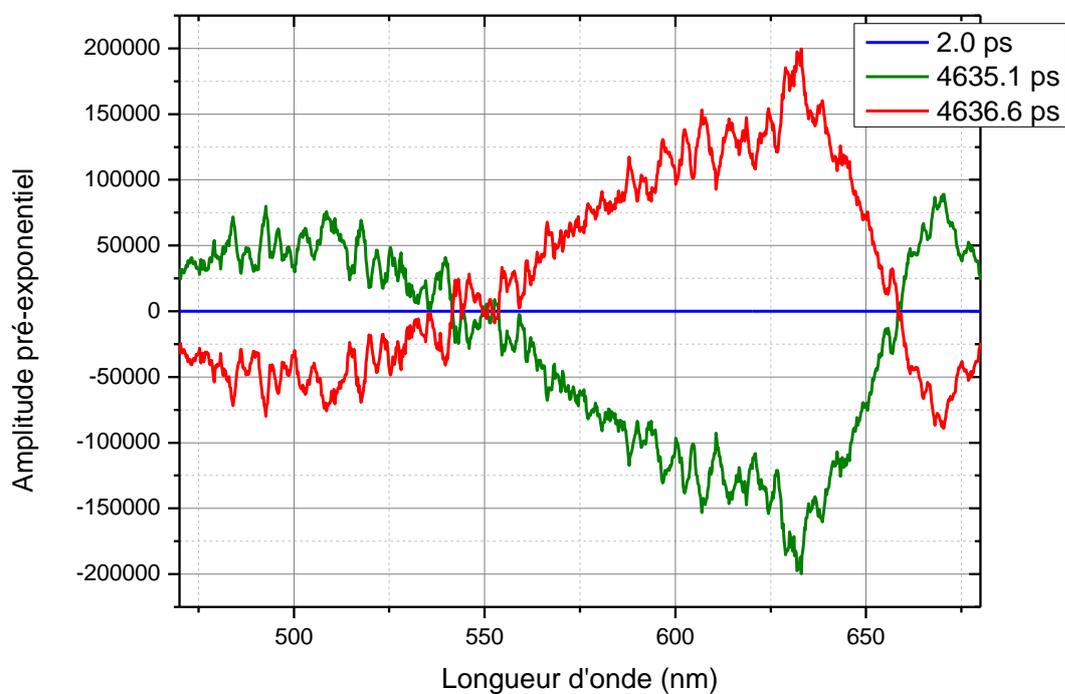


Figure 8 : Decay Associated Differential Spectra de XnMe dans MeCN à 3 constantes de temps

ii. Analyse ciblée

L'analyse globale a montré que deux constantes de temps sont nécessaires pour ajuster le spectre d'absorption transitoire. De plus, il a été abordé dans le chapitre 2 que les états $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ (S_1 S_2 et T_1 T_2) peuvent s'inverser selon la polarité du milieu. Il a également été vu que la photochimie de la xanthone peut varier selon son substituant (avec pour preuve les spectres d'absorption différents selon le composé) et que l'état S_1 de la xanthone est un état noir qui n'absorbe pas²⁻⁴. La première espèce observable est donc l'état S_2 . L'analyse globale n'ayant montré qu'une autre espèce présente, il est possible de supposer que celle-ci représente un mélange d'états triplets T_1 et T_2 car ils sont suffisamment proches en énergie pour pouvoir s'intervertir. Le modèle de réaction qui sera donc utilisé est le suivant : 2 états excités qui se désactivent. Soit :



Il y aurait donc un état excité S_2 se désactivant avec une constante $k(1)$ vers un état triplet mixte, lui-même se désactivant avec une constante $k(2)$.

La Figure 9 et la Figure 10 représentent respectivement le spectre d'absorption en trois dimensions observé du dessus reconstruit par le modèle ainsi que ce spectre vu de profil. Ici les mêmes observations que pour l'analyse globale peuvent être réalisées.

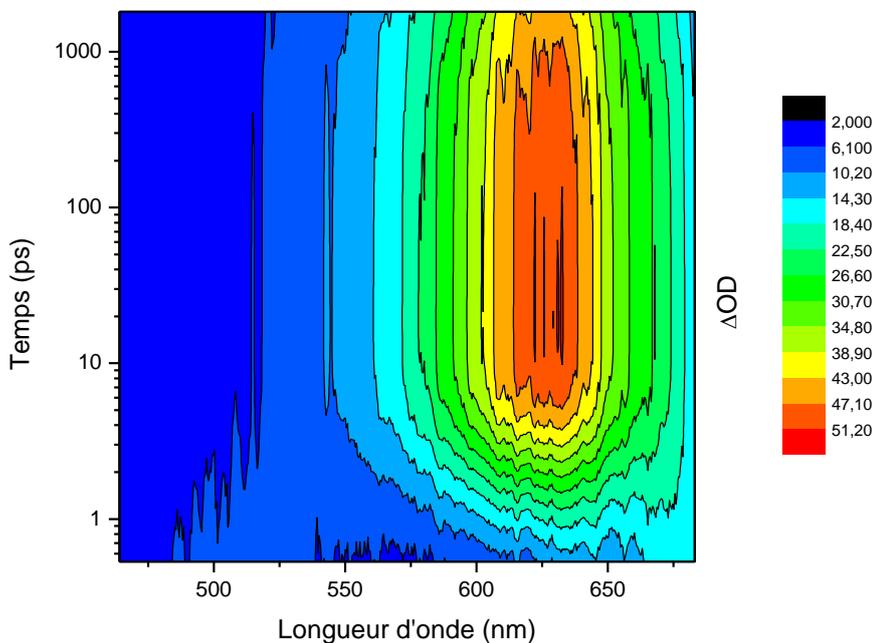


Figure 9 : Spectre d'absorption transitoire en 3D (vue du dessus) de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse ciblée avec un modèle contenant 2 états excités se désactivant ($S_2 \rightarrow T \rightarrow$)

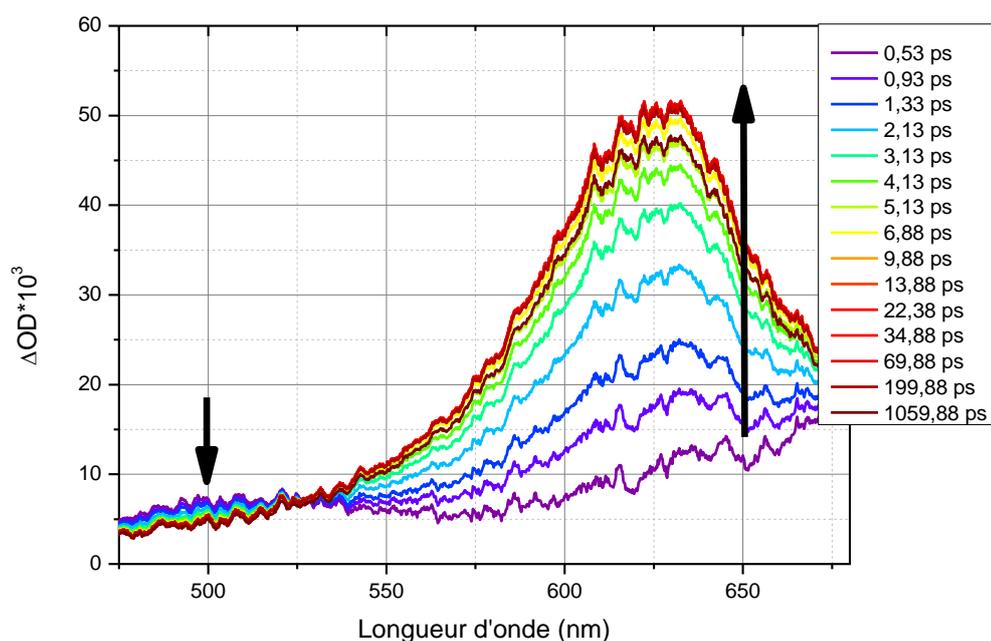


Figure 10 : Spectre d'absorption transitoire (vue de profil à différents temps) de XnMe dans MeCN reconstruit par une analyse ciblée avec un modèle contenant 2 états excités se désactivant ($S_2 \rightarrow T \rightarrow$)

Les Figure 11 et Figure 12 représentent quant à elle les cinétiques d'apparition et de disparition dans le temps des deux espèces supposées ainsi que leur spectre d'absorbance (SADS). L'état S_2 se désactive très rapidement avec une durée de vie de 2,1 ps. Celui-ci présente, comme énoncé précédemment, une zone d'absorbance centrée à 500 nm, mais également une seconde zone d'absorption vers 680 nm. Il est possible d'observer l'apparition de l'état triplet tandis que le S_2 se désactive. Il a une durée de vie très longue pour l'échelle de temps de la manipulation expérimentale, et possède une zone d'absorbance centrée à 630 nm. Ceci permet d'expliquer le décalage hypsochrome observé dans les spectres bruts : il y a 2 états possédant une bande d'absorption aux mêmes longueurs d'ondes. La disparition de l'état S_2 entraîne alors le décalage de la bande d'absorption globale.

En conclusion, le SADS nous montre en bleu le spectre d'absorption de l'état excité S_2 , possédant une durée de vie de 2,1 ps, et le SADS rouge montre celui de l'état excité T_1 .

Dans la mesure où l'analyse globale à 3 composantes de temps n'a pas convergé, l'analyse ciblée correspondante n'a pas été menée.

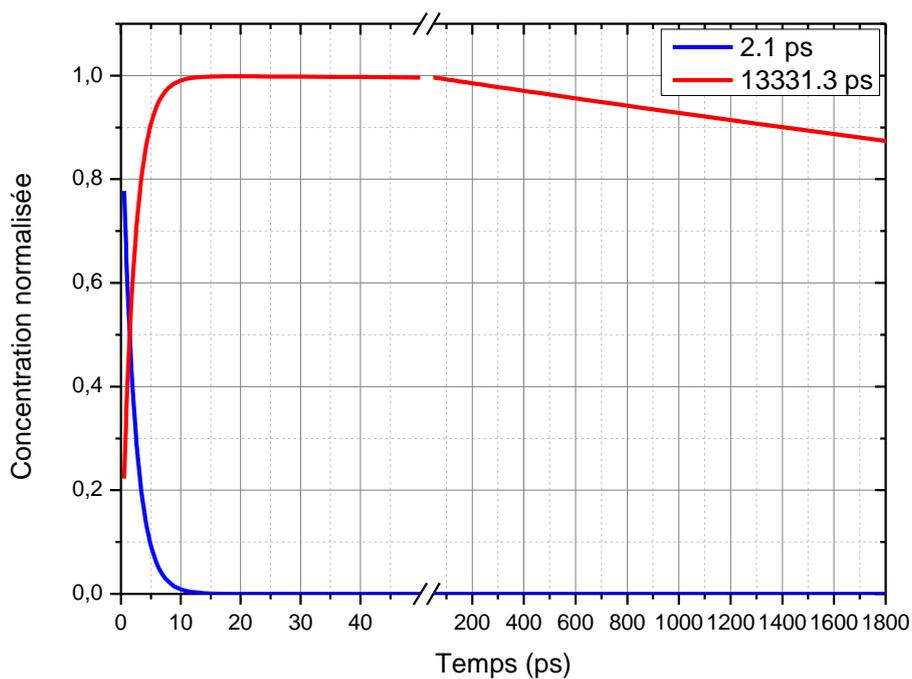


Figure 11 : Evolution des concentrations normalisées en fonction du temps des espèces utilisées pour le modèle de l'analyse ciblée

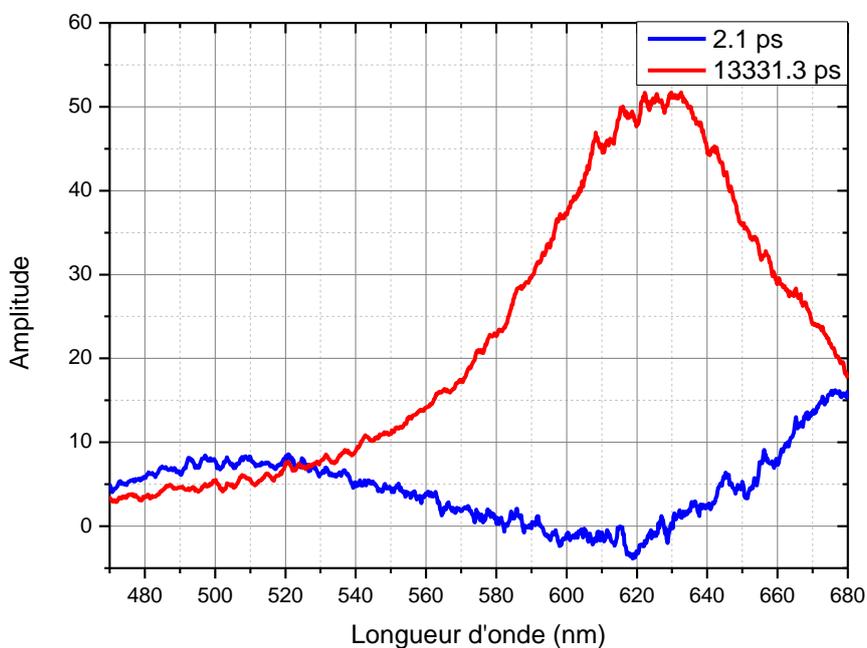


Figure 12 : Species Associated Differential Spectra de de XnMe dans MeCN contenant 2 états excités se désactivant ($S_2 \rightarrow T \rightarrow$)

b. XnAAH dans MeCN

i. Analyse globale

Le spectre d'absorption transitoire de XnAAH dans MeCN est représenté sur les Figure 13 et Figure 14 et l'on peut y observer de prime abord une montée du signal de l'état triplet plus lente que dans le cas de XnMe. De plus, un déplacement hypsochrome est cette fois-ci observable entre 650 nm pour les premiers signaux jusqu'à 630 nm en fin de mesure. Il est également possible d'observer une légère diminution du signal peu après 100 ps, chute pouvant s'expliquer par une chute de l'énergie d'impulsion du laser, ou encore l'apparition d'une nouvelle espèce absorbant moins que la première. Enfin une légère disparition de signal est visible autour de 500 nm.

Dans le cas présent, et contrairement à XnMe, l'analyse globale à 3 composantes de temps a convergé et donné accès à des résultats exploitables. Les spectres reconstruits grâce à l'ajustement paramétrique d'une somme de 3 exponentielles (Figure 15 et Figure 16) permettent de mieux observer le décalage hypsochrome ainsi que la diminution d'absorbance à 500 nm. A l'instar de la molécule XnMe, ces données peuvent être imputées à la présence d'un état excité S_2 qui posséderait des bandes d'absorption à ces longueurs d'onde. Les DADS (Figure 17) montrent comme précédemment une 1^{ère} espèce d'une durée de vie très courte (0,6 ps) donnant naissance à une 2^{ème} espèce (40,5 ps) se transformant en une 3^{ème} beaucoup plus longue (5601,2 ps). Bien que ce graphique ne représente pas encore les spectres d'espèces, il est possible d'interpréter ces 3 espèces comme étant les états S_2 , T_2 puis T_1 .

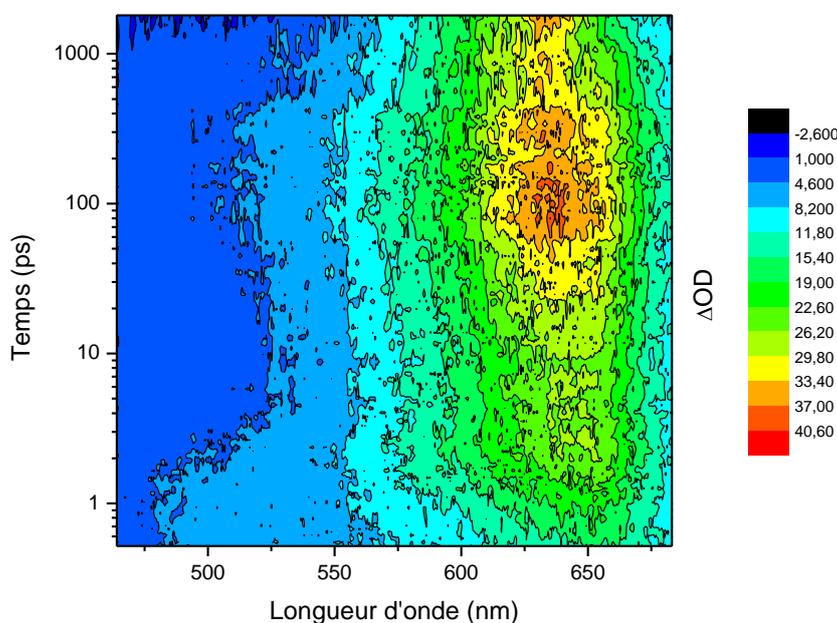


Figure 13 : Spectre d'absorption transitoire en 3D (vue du dessus) de XnAAH dans MeCN ($\lambda_{\text{excitation}} = 345 \text{ nm}$, $E_{\text{impulsion laser}} = 9 \mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

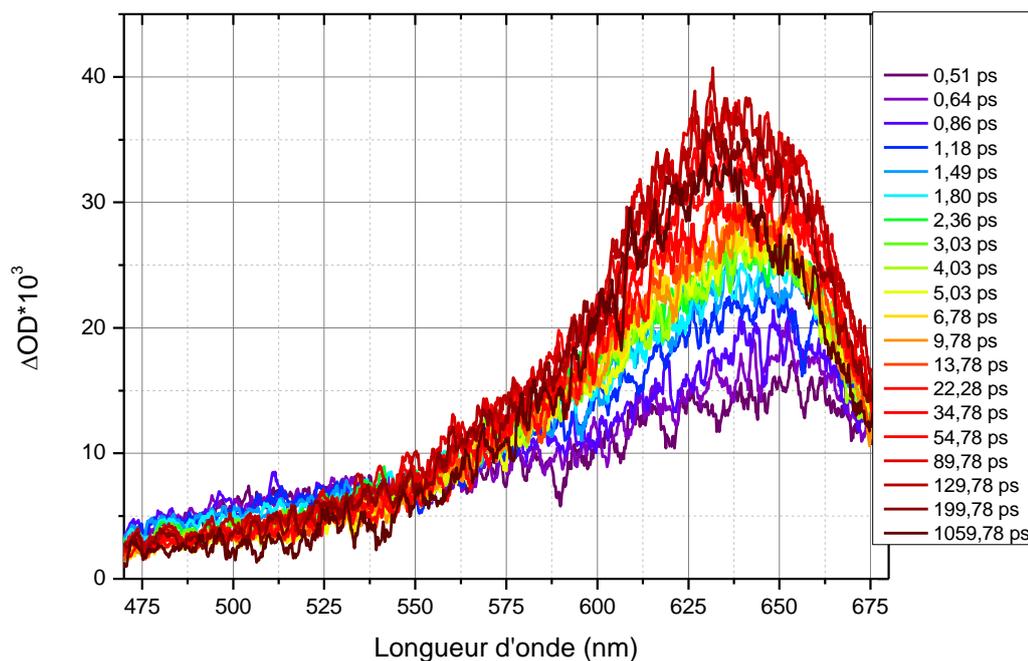


Figure 14 : Spectre d'absorption transitoire (vue de profil) à différents temps de XnAAH dans MeCN ($\lambda_{excitation} = 345 \text{ nm}$, $E_{impulsion \text{ laser}} = 9 \mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

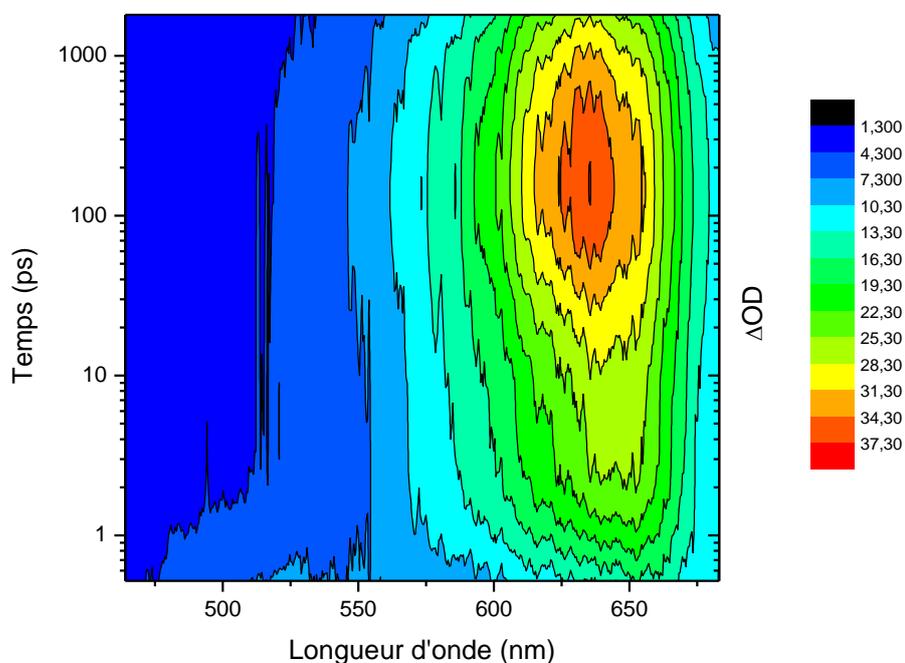


Figure 15: Spectre d'absorption transitoire en 3D (vue du dessus) de XnAAH dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 3 composantes de temps

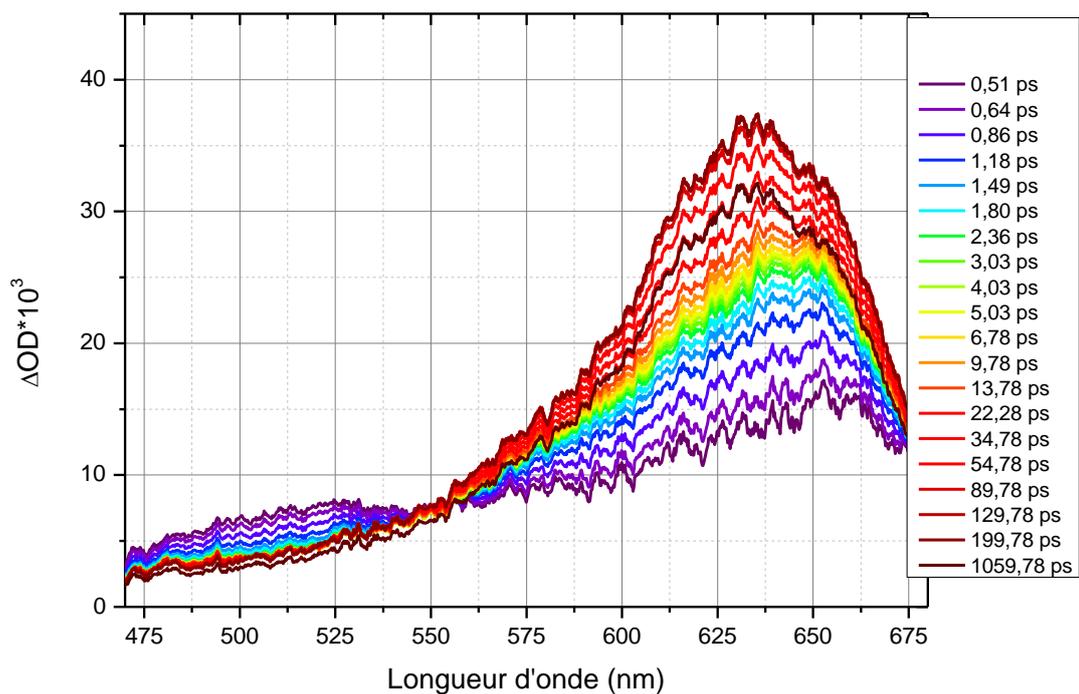


Figure 16 : Spectre d'absorption transitoire (vue de profil) de XnAAH dans MeCN reconstruit par une analyse globale contenant 3 composantes de temps

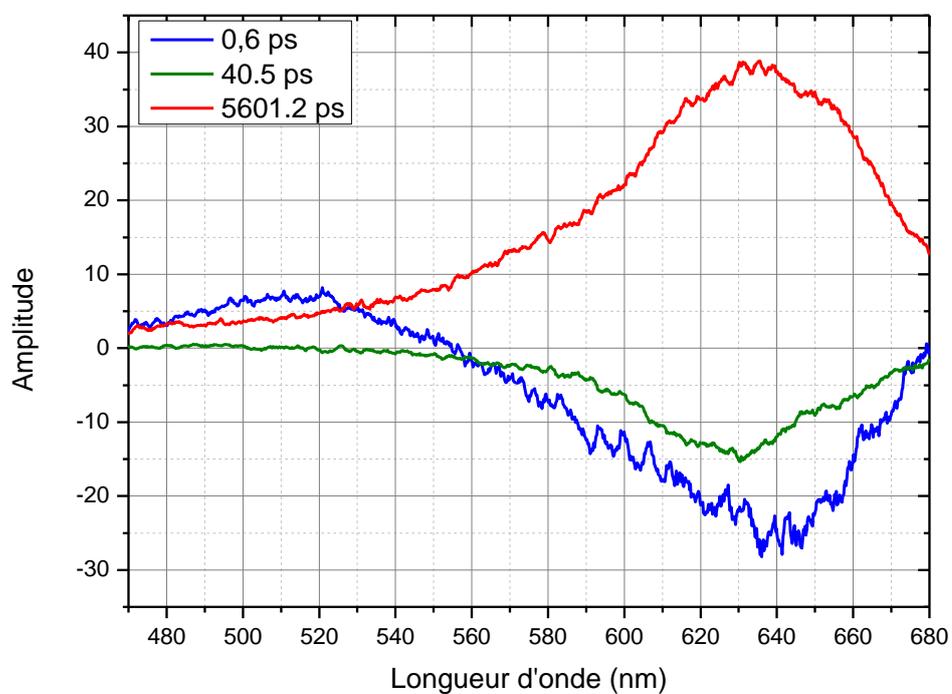


Figure 17 : Decay Associated Differential Spectra de XnAAH dans MeCN à 3 constantes de temps

ii. Analyse ciblée

Pour l'analyse ciblée de cette molécule, le modèle cinétique employé est le même que celui donné en début de ce chapitre : 3 états excités se désactivant chacun avec une constante spécifique (soit $S_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow$). Le SADS (Figure 18) montre la différence entre les deux états triplets. De plus, l'état S_2 possède un spectre d'absorption très similaire à celui observé pour XnMe. Le bruit présent peut être lié à sa durée de vie extrêmement courte. Il possède un pic d'absorption vers 520 nm, puis un second à 680 nm. L'état T_2 se trouve dans la bande d'absorption du T_1 , mais possède un pic d'absorbance à 650 nm. Enfin, faisant écho à ce qui avait été observé dans le chapitre 2, le pic d'absorption du T_1 se situe à 630 nm.

En conclusion, trois états excités sont observables pour la molécule XnAAH : le S_2 , le T_2 et le T_1 . Leurs SADS sont proches de ceux observés dans le cas de XnMe, traduisant ainsi une certaine cohérence dans leur interprétation.

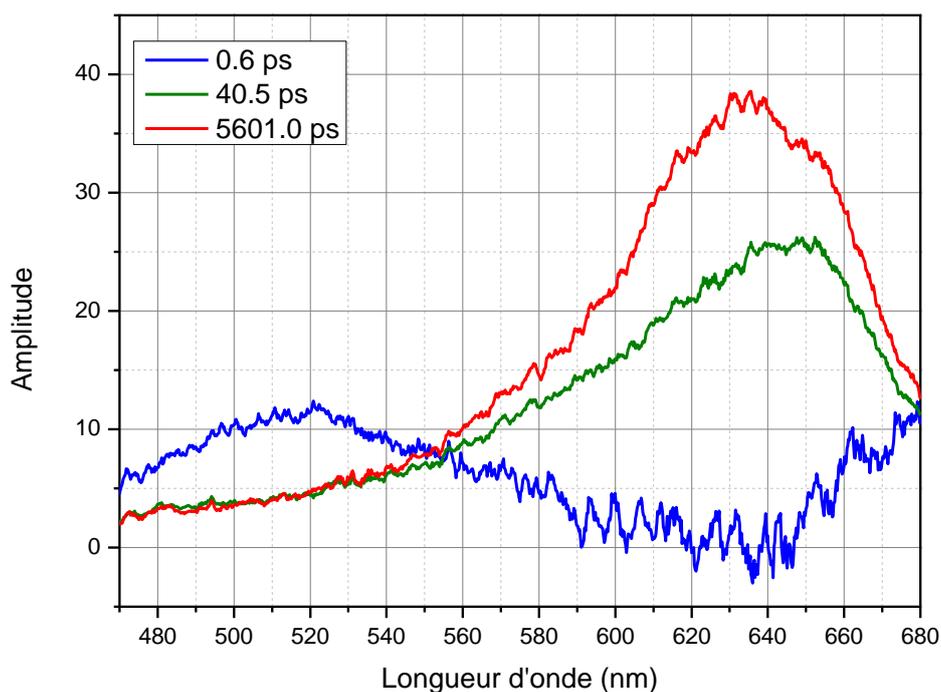


Figure 18 : Species Associated Spectra de XnAAH dans MeCN contenant 3 états excités se désactivant ($S_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow$)

c. XnAA-TBD dans MeCN

i. Analyse globale

Le spectre d'absorption transitoire brut de XnAA-TBD est représenté dans les Figure 19 et Figure 20 et il est possible de constater que le comportement de la photobase est encore différent de celui de la forme acide XnAAH ou du photoproduit de décarboxylation XnMe. Précédemment, un seul signal large apparaissait autour de 630 nm. Dans le cas présent, il est possible d'observer l'apparition de 2 bandes larges, l'une centrée à 670 nm, l'autre à 625 nm. Ce phénomène peut être lié à un écart plus conséquent entre les bandes d'absorbance des états T_1 et T_2 . Comme pour XnAAH, l'analyse globale montre que 3 constantes de temps caractéristiques permettent de modéliser le spectre brut. Les DADS sont représentés dans la Figure 21. Il en ressort 1 première composante à 2,1 ps, une seconde à 272,3 ps et une dernière à 5895,8 ps.

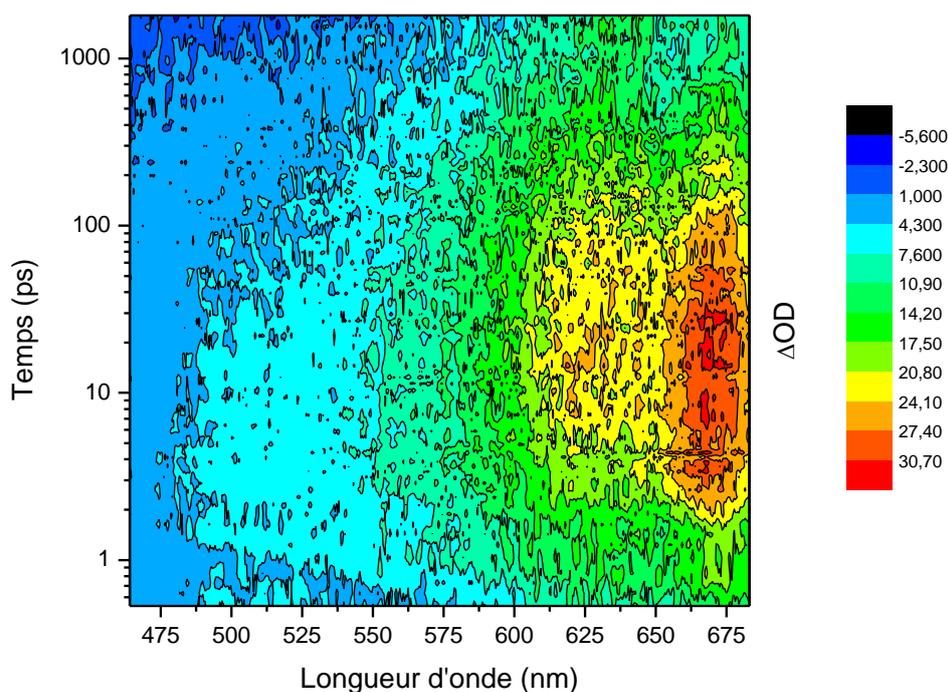


Figure 19 : Spectre d'absorption transitoire en 3D (vue du dessus) de XnAA-TBD dans MeCN ($\lambda_{\text{excitation}} = 345 \text{ nm}$, $E_{\text{impulsion laser}} = 8 \mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

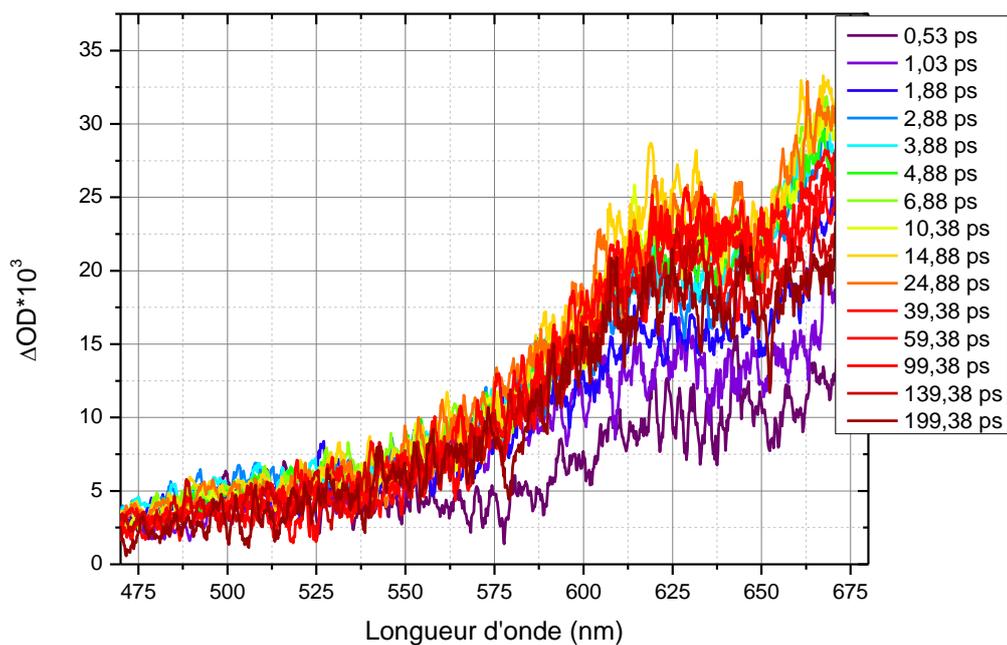


Figure 20 : Spectre d'absorption transitoire (vue de profil) à différents temps de XnAA-TBD dans MeCN ($\lambda_{\text{excitation}} = 345 \text{ nm}$, $E_{\text{impulsion laser}} = 8 \mu\text{J}$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

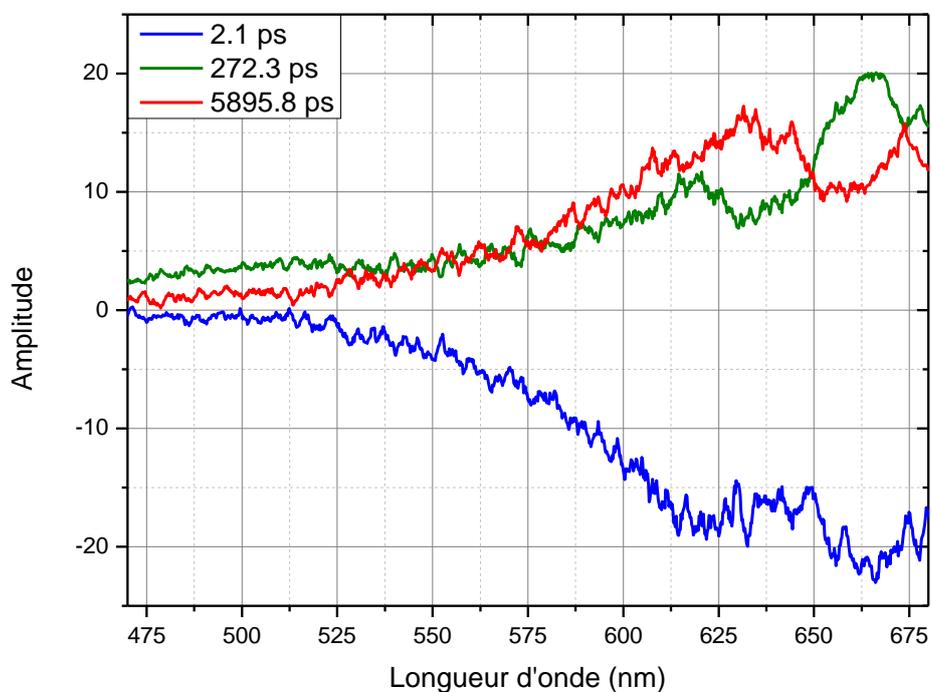


Figure 21 : Decay Associated Differential Spectra de XnAA-TBD dans MeCN à 3 constantes de temps

ii. Analyse ciblée

Dans un premier temps, le même modèle que celui utilisé lors de l'analyse de XnAAH est employé : 3 états excités avec un chacun une constante de désactivation, soit : $S_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow$. Le SADS correspondant est représenté dans la Figure 22. Il y est possible d'observer un spectre d'absorbance similaire aux autres molécules concernant l'état S_2 , avec une bande d'absorbance centrée à 500 et 680 nm. L'état excité T_2 possède quant à lui une bande d'absorption très large couvrant toute la fenêtre d'analyse, avec un pic à 670 nm. Et enfin l'état T_1 ressemble à celui des autres molécules, avec une zone d'absorbance centrée vers 630 nm, en accord avec ce qui avait été observé dans le chapitre 2. Cependant, contrairement aux autres molécules, le spectre de T_1 est nettement moins intense que celui de T_2 , ce qui pourrait s'expliquer par la présence de la réaction de décarboxylation de la photobase. Expérimentalement il a été très difficile d'obtenir un signal permettant une mesure plus propre.

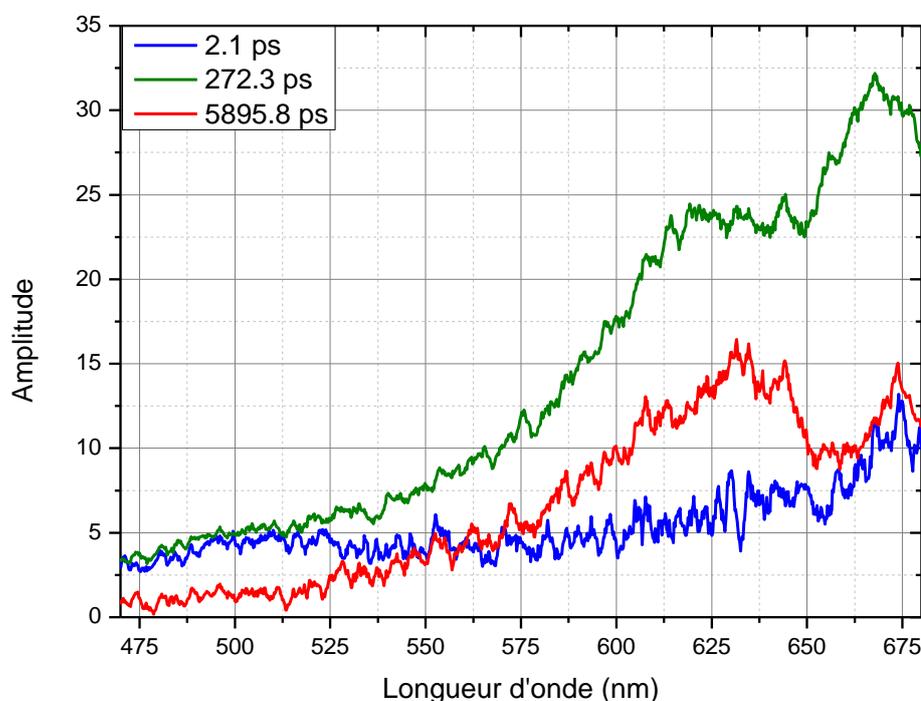


Figure 22 : Species Associated Differential Spectra de XnAA-TBD dans MeCN contenant 3 états excités se désactivant ($S_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow$)

Dans le but de prendre en compte la réaction de décarboxylation, un modèle cinétique a été imaginé en suivant le chemin réactionnel explicité dans le Schéma 1, comprenant alors 4 états excités différents : S_2 , T_2 , T_1 et enfin un état appelé R, correspondant au complexe radical intermédiaire. Soit :



Dans le but de simplifier l'ajustement paramétrique, il a été décidé d'exprimer $k(3)$ en fonction de $k(2)$. Si l'on reprend le Schéma 1, $k(2) = k_{IC}^T$ et $k(3) = k_{diss}$ et puisque $\phi_T + \phi_{Base} = 1$, il est alors possible de dire que :

$$\begin{cases} \phi_T = \frac{k_{IC}^T}{k_{IC}^T + k_{diss}} \\ \phi_{base} = \frac{k_{diss}}{k_{IC}^T + k_{diss}} \end{cases} \quad (8)$$

Soit :

$$\begin{cases} \phi_T = \frac{k(2)}{k(2) + k(3)} \\ \phi_{base} = \frac{k(3)}{k(2) + k(3)} \end{cases} \quad (9)$$

La résolution de ces équations permet d'exprimer $k(3)$ en fonction de $k(2)$ de 2 manières différentes :

$$\begin{cases} k(3) = \frac{1 - \phi_T}{\phi_T} k(2) \\ k(3) = \frac{\phi_{base}}{1 - \phi_{base}} k(2) \end{cases} \quad (10)$$

Pour rappel : $\phi_{base} = 0,55$ et $\phi_T = 0,41$. Il en résulte donc :

$$\begin{cases} k(3) = 1,44 * k(2) \rightarrow \text{Calcul avec } \phi_T \\ k(3) = 1,22 * k(2) \rightarrow \text{Calcul avec } \phi_{base} \end{cases} \quad (11)$$

Ce calcul se justifie d'autant plus que les résultats de $k(3)$ en fonction de $k(2)$ sont relativement proches. Il a ainsi été possible d'enlever une constante de temps dans le modèle pour le simplifier. Cependant, mathématiquement le logiciel n'a pas réussi à fournir de spectres correctement exploitables.

Néanmoins l'analyse spectroscopique femtoseconde de XnAA-TBD a tout de même permis d'obtenir une donnée essentielle pour la suite. En effet, par définition, la durée de vie d'un état excité est donnée par l'inverse de la somme des constantes de désactivations. Soit :

$$\tau = \frac{1}{\sum k} \quad (12)$$

La durée de vie τT_2 est donnée indépendamment du nombre de constante de désactivation de l'état en question par le logiciel, et pourra donc être utilisée pour déterminer $k(2)$ et $k(3)$ dans la partie ci-dessous.

IV. Quantification de la photophysique de XnAA-TBD

L'étude spectroscopique femtoseconde a permis de connaître la durée de vie de certains états excités de la photobase XnAA-TBD dans l'acétonitrile. Son schéma réactionnel complet dans ce solvant est rappelé dans le Schéma 2.

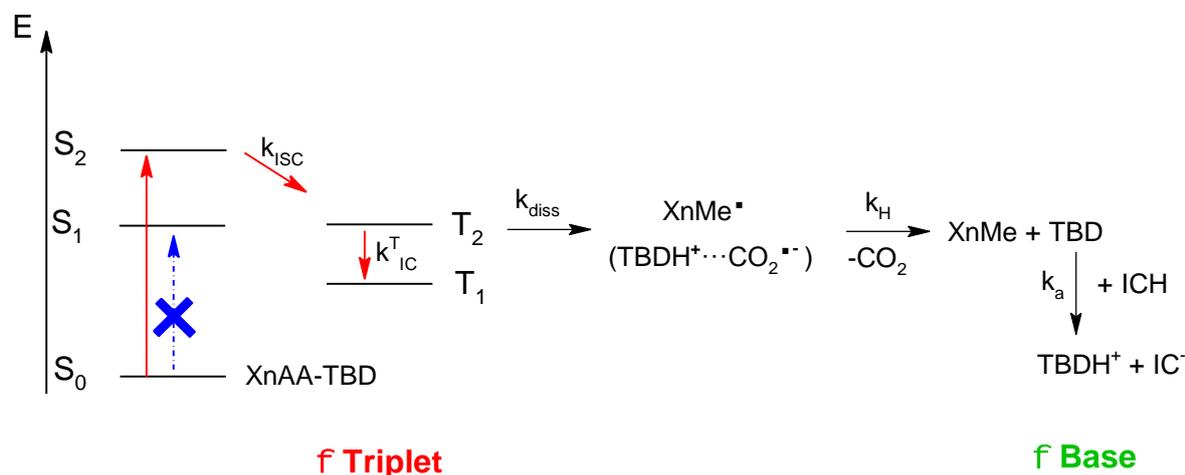


Schéma 2 : Diagramme des procédés photochimiques de la photobase XnAA-TBD ainsi que sa réaction avec un indicateur coloré dans l'acétonitrile

La durée de vie de l'état T_2 étant à présent connue, il est possible de déterminer différentes constantes de vitesse. En effet, puisque $\phi_T + \phi_{\text{Base}} \approx 1$, cela signifie que la totalité des photons absorbés permet soit le passage vers l'état T_1 , soit la dissociation vers le radical intermédiaire. De plus, cela signifie que la réaction de décarboxylation ainsi que la réaction acido-basique (dont les constantes sont k_H et k_a) sont totales. Enfin, par définition la durée de vie de l'état excité T_2 est égale à :

$$\tau_{T_2} = \frac{1}{k_{T_{IC}}^T + k_{diss}} \quad (13)$$

En reprenant l'équation (8), il est possible de dire que :

$$\phi_T = k_{T_{IC}}^T * \tau_{T_2} \quad (14)$$

La constante $k_{T_{IC}}^T$ peut alors se calculer avec :

$$k_{T_{IC}}^T = \frac{\phi_T}{\tau_{T_2}} \quad (15)$$

Enfin, si l'on réinjecte ce résultat dans l'équation (13), il est possible de déterminer k_{diss} par :

$$k_{diss} = \frac{1}{\tau_{T_2}} - k_{T_{IC}}^T \quad (16)$$

Il est également possible de déterminer k_{ISC} à l'aide de ces mesures car :

$$k_{ISC} = \frac{1}{\tau_{S_2}} \quad (17)$$

Les valeurs de ces constantes dans l'acétonitrile, avec $\phi_T = 0,41$ et $\tau_{T_2} = 272$ ps, sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats des constantes k_{IC}^T et k_{diss} dans MeCN

k_{ISC}	k_{IC}^T	k_{diss}
$4,76 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$1,53 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	$2,20 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

La connaissance de ces constantes permet de compléter le schéma de la photochimie de XnAA-TBD, et permet d'enlever une inconnue à la question : quelle est la constante de vitesse cinétiquement déterminante entre k_{diss} , k_a et k_H ? Il est possible à ce stade de dire que $k_{diss} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, et donc que cette étape n'est pas déterminante dans la vitesse de réaction.

V. Etude femtoseconde de photobase et dérivés dans le méthanol

Afin de compléter cette analyse femtoseconde, des mesures ont également été réalisées dans le méthanol comme solvant, car dans ce dernier la photobase présente un rendement quantique de décarboxylation nettement plus faible. Des exemples de spectres en trois dimensions sont donnés dans la Figure 23, et la première chose observable est que le comportement des dérivés xanthone dans ce solvant est complètement différent de ce qui a pu être vu précédemment. Dans l'acétonitrile, un léger décalage hypsochrome rapide était observable, tandis que dans le méthanol, ce décalage est nettement plus important et plus lent. Celui-ci est dû au temps de solvation de l'état excité mentionné plus haut. Le méthanol est un solvant polaire protique, donc capable de créer des liaisons hydrogène. Celles-ci participent à la stabilisation de l'état excité créé, mais à une échelle bien plus lente que les interactions dipôle-dipôle de l'acétonitrile. La littérature montre que le temps de solvation moyen du méthanol est de 20 ps¹. La Figure 24 représente les DADS de XnAA dans le méthanol. On constate que la seconde constante de temps caractéristique du système est égale à 26 ps, donc du même ordre de grandeur que le temps de solvation. De plus, son aspect sinusoïdal est caractéristique du phénomène de solvation des états excités.

Il est donc impossible de pouvoir observer précisément les cinétiques des différents états excités, empêchant ainsi leur modélisation, et de pouvoir connaître leur durée de vie. Il est cependant possible de dire que la durée de vie de l'état triplet semble plus courte dans le méthanol que dans l'acétonitrile, laissant ainsi penser à un lien entre celle-ci et le rendement quantique de décarboxylation.

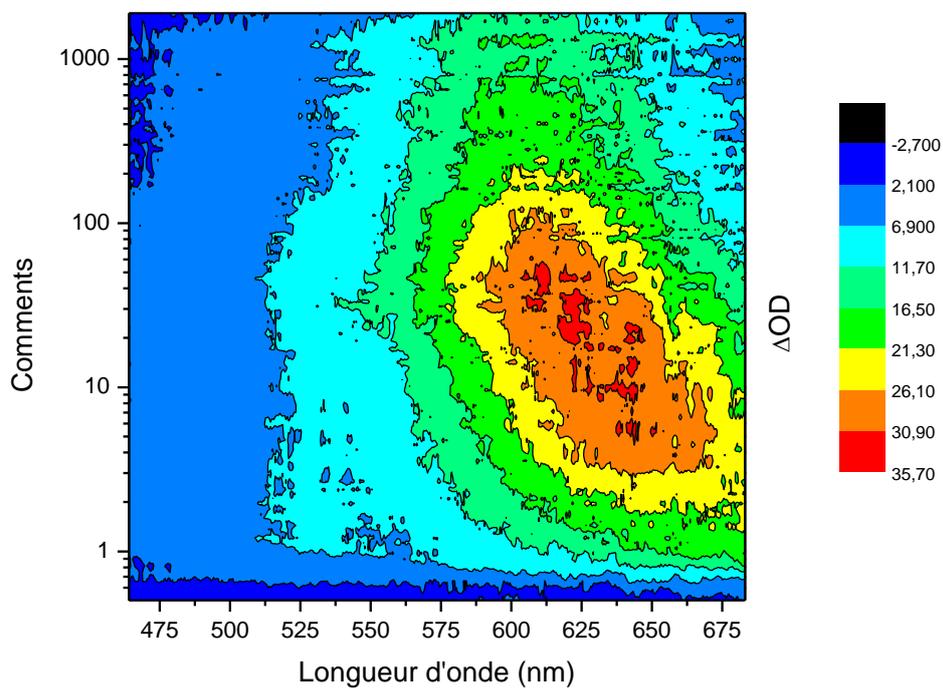


Figure 23 : Spectre d'absorption transitoire vue du dessus de XnAA-TBD dans MeOH ($\lambda_{excitation} = 345$ nm, $E_{impulsion\ laser} = 7\mu J$, Absorbance de la solution = 0,3 à 345 nm dans une cellule d'1mm)

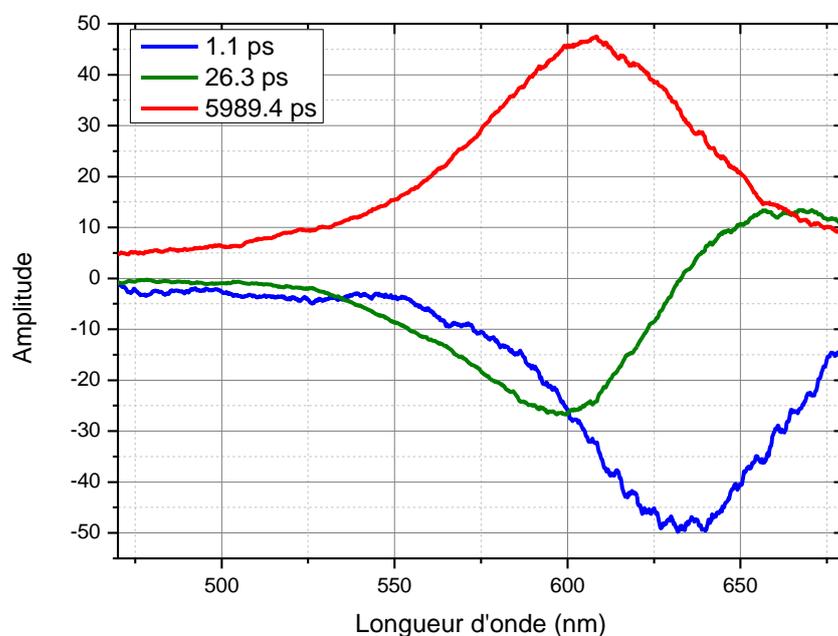


Figure 24 : Decay Associated Differential Spectra de XnAA-TBD dans MeOH à 3 constantes de temps

VI. Conclusion

Durant ce chapitre, une analyse spectroscopique femtoseconde a été menée sur les molécules XnAA-TBD, XnAAH ainsi que XnMe dans l'acétonitrile et dans le méthanol. Celle-ci a permis de confirmer la présence d'un second état excité triplet pour chacune de ces molécules. Dans le cas du photoproduit XnMe, les deux états excités triplets sont tellement proches qu'il n'est pas possible de les discerner l'un de l'autre lors de l'analyse femtoseconde, contrairement au cas de XnAAH où ils sont bien distincts. Enfin pour la photobase, une analyse poussée via l'utilisation d'un modèle cinétique complexe, comprenant les deux états excités triplet ainsi que le radical intermédiaire, ne s'est pas révélée concluante, le logiciel donnant des résultats aberrants. Mathématiquement, le programme n'arrive pas à converger. Une hypothèse pouvant expliquer ce résultat serait que ce radical n'absorbe pas, faussant ainsi les calculs matriciels. Une autre hypothèse est que le calcul est impossible mathématiquement. Une analyse simple, à l'instar de celle utilisée pour XnAAH et XnMe, permet cependant de déterminer la durée de vie de l'état excité T_2 , donnant ainsi accès aux différentes valeurs de constantes de vitesse de désactivation de cet état. Ainsi, $k_{\text{diss}} = 2,20 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{IC}}^{\text{T}} = 1,53 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs permettent de compléter le schéma réactionnel proposé concernant la photochimie de la photobase XnAA-TBD, et donc de s'approcher de la réponse à la question : quelle est l'étape cinétiquement déterminante dans le processus de décarboxylation.

Une analyse des composés a également été menée dans le méthanol, cependant celle-ci n'a pu aboutir pour des raisons d'effet de solvatation des états excités. A la différence de l'acétonitrile, le méthanol est un solvant créant des liaisons hydrogène qui participent à la stabilisation des charges électroniques des molécules. Ce processus est du même ordre de grandeur que les phénomènes de relaxation intramoléculaire des composés, ce qui empêche l'analyse des spectres obtenus.

VII. Références bibliographiques

1. Ley, C. Propriétés photophysiques et photochimiques de thioxanones : spectroscopie des états excités et dynamiques de solvation. Thèse de doctorat en Chimie-Physique, sous la direction de Fouassier J. P., Mulhouse, Université de Haute-Alsace, 1999.
2. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Jacques, P., The spectral shape dependence of xanthone triplet–triplet absorption on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *137* (2), 87-92.
3. Rai-Constapel, V.; Etinski, M.; Marian, C. M., Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (19), 3935-3944.
4. Heinz, B.; Schmidt, B.; Root, C.; Satzger, H.; Milota, F.; Fierz, B.; Kiefhaber, T.; Zinth, W.; Gilch, P., On the unusual fluorescence properties of xanthone in water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (29), 3432-3439.

Chapitre VI : Etude de vitesses de génération de superbase

Table des matières

I.	Introduction	205
II.	Comparaison de cinétiques transitoires	205
III.	Détermination de constantes de vitesse de réaction	210
a.	Approche algébrique	210
b.	Approche numérique	211
IV.	Conclusion	213
V.	Références bibliographiques	215

I. Introduction

L'objectif initial du 4^{ème} chapitre était de déterminer la constante de vitesse de la réaction de réarrangement k_H à partir de l'observation de l'apparition du signal d'absorbance transitoire en LFP de la forme basique de l'indicateur coloré. Toutefois, un problème dans la mesure des rendements quantiques en base par méthode spectroscopique stationnaire avait été constaté, et il avait été décidé de clarifier ce point avant d'aller plus loin. Cette étude aura permis de déterminer le diagramme réactionnel des processus photophysiques et photochimiques impliqués dans la décarboxylation de photobases dérivées de la xanthone, qui a ensuite été confirmé par une analyse spectroscopique femtoseconde dans le chapitre suivant. Différentes constantes de vitesse y ont alors été déterminées : la constante de croisement intersystème, de conversion interne et de dissociation de la photobase (respectivement k_{ISC} , k_{IC}^T et k_{diss}). Cependant, les constantes de vitesse de réarrangement (k_H), et de réaction acido-basique (k_a) restent inconnues (Schéma 1). Dans le but de déterminer quelle est l'étape cinétiquement déterminante dans le schéma réactionnel proposé, ce chapitre verra tout d'abord l'analyse des cinétiques d'absorption transitoire utilisées dans la détermination de rendement quantique afin d'en extraire les vitesses de réaction maximale. Puis dans un second temps, l'objectif sera de déterminer les constantes de vitesse manquantes à partir de ces vitesses de réactions.

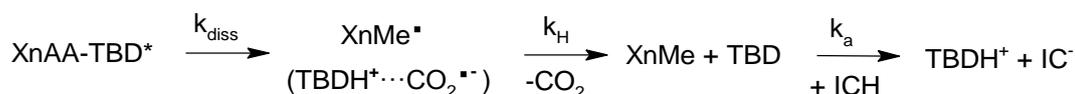
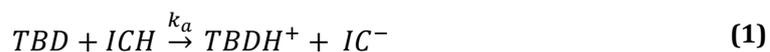


Schéma 1 : Diagramme réactionnel de la décarboxylation de XnAA-TBD et de la réaction entre la base libérée et un indicateur coloré (ICH)

II. Comparaison de cinétiques transitoires

Pour rappel, les cinétiques obtenues en LFP (exemple en Figure 1) représentent l'évolution d'un signal d'absorbance transitoire à une longueur d'onde donnée en fonction du temps. La réaction qui est observée ici est la réaction acido-basique entre la base libérée par la décarboxylation et l'indicateur coloré présent en solution. Soit :



Les signaux observés correspondent donc à l'apparition de la forme déprotonée de l'indicateur coloré (IC⁻).

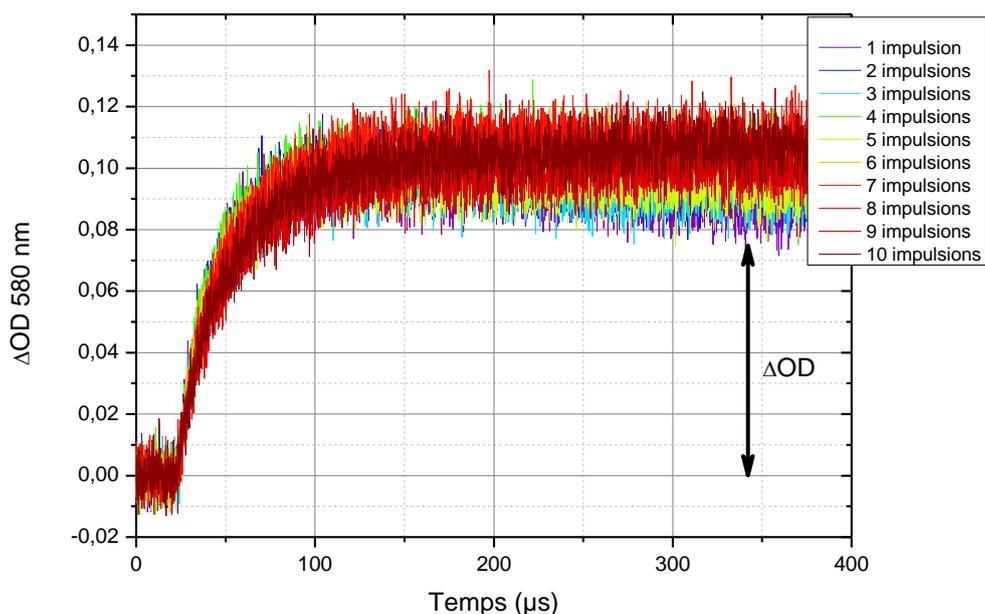


Figure 1 : Exemple de cinétiques d'irradiation d'une solution de photobase + indicateur coloré dans l'acétone

Si l'on dérive par rapport au temps ces signaux transitoires, il est possible d'obtenir une vitesse de réaction en s^{-1} en fonction du temps et donc de déterminer la vitesse maximale de la réaction. Soit :

$$\frac{d(\Delta OD)}{dt} = \text{vitesse de réaction } (s^{-1}) \quad (2)$$

Cependant, ces cinétiques ont été enregistrées dans différents solvants et à différentes longueurs d'onde. Afin de pouvoir les comparer entre elles, il est nécessaire de reprendre chacune de ces cinétiques et de les diviser par la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ de l'indicateur coloré à la bonne longueur d'onde. Les signaux correspondent alors à l'évolution d'une concentration en fonction du temps et leurs dérivés permettent alors d'obtenir une vitesse de réaction en $\text{mol.L}^{-1}.s^{-1}$. Soit :

$$\frac{d[C]}{dt} = \text{vitesse de réaction } (\text{mol.L}^{-1}.s^{-1}) \quad (3)$$

Il est possible d'observer sur la Figure 2 un exemple d'évolution de la concentration transitoire en fonction du temps d'une solution de XnAA-TBD dans l'acétone. Il y est également reporté son signal lissé, afin d'en réduire le bruit et de faciliter le calcul de la dérivée par rapport au temps. Ce signal lissé ainsi que la première dérivée ont été obtenus à partir du logiciel Origin. Il est alors possible d'obtenir la vitesse maximale par lecture graphique de la dérivée. Elle est ici environ égale à $0,28 \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}$.

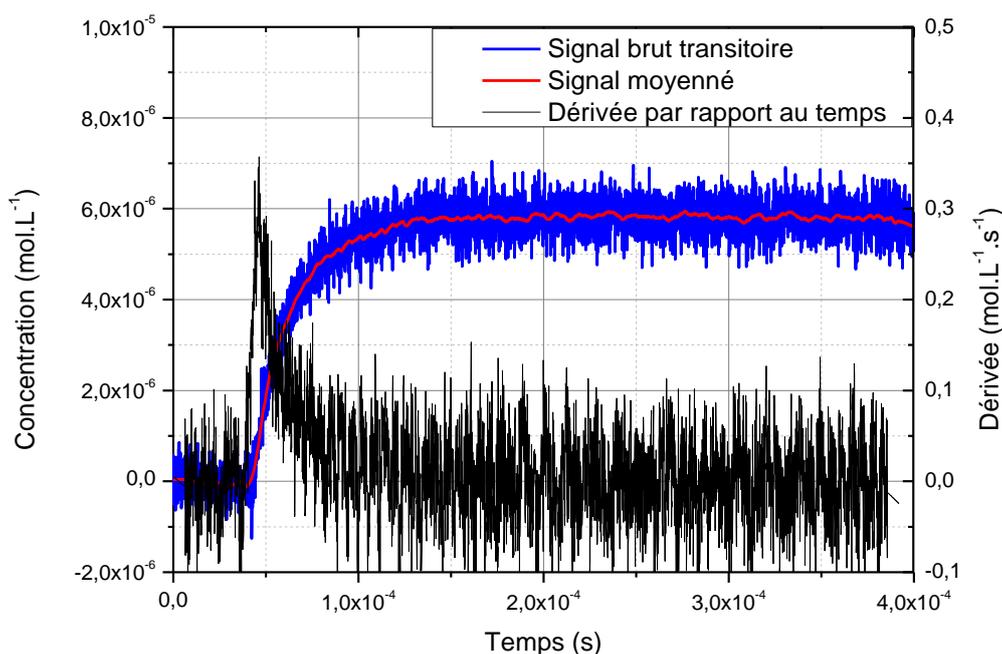


Figure 2 : Exemple de l'évolution du signal de concentration transitoire en fonction du temps, son signal moyenné et sa dérivée d'une solution de XnAA-TBD et ICH dans l'acétone

Les vitesses maximales de chaque cinétique réalisée dans le chapitre 4 sur le calcul de rendement quantique en base générée avec un actinomètre ont été déterminées et compilées dans le Tableau 1. La première observation est que dans un même solvant, le dégazage de la solution n'a pas d'impact sur la vitesse maximale de la réaction observée. De plus, aucune différence n'est observable dans un même solvant entre les deux photobases employées. Enfin, en prenant en compte l'écart-type de ces mesures, seuls deux solvants possèdent une vitesse de réaction significativement différente des autres : le méthanol ainsi que le mélange eau-acétonitrile à 70 % molaire.

Tableau 1 : Liste des valeurs des vitesses maximales moyennes de réaction observées entre le TBD libéré et l'indicateur coloré présent en solution (en mol.L⁻¹.s⁻¹)

Solvant/Molécules	vitesse maximale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)		vitesse maximale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	
	XnAP-TBD	±	XnAA-TBD	±
MeCN	0,33	0,04	0,34	0,06
10 mol% H ₂ O/MeCN	0,35	0,06	0,39	0,06
30 mol% H ₂ O/MeCN	0,32	0,03	0,29	0,05
70 mol% H ₂ O/MeCN	0,20	0,02	0,20	0,04
H ₂ O	0,40	0,03	0,37	0,07
MeOH	0,13	0,02	0,17	0,02
Acétone	0,25	0,05	0,26	0,04

Dans un premier temps, la constante de diffusion k_d des différents solvants a été déterminée afin de savoir si la viscosité du milieu a un impact sur la vitesse de réaction observée. Celles-ci ont été calculées à l'aide de la relation de Stokes-Einstein (comme dans le chapitre 2).

Les différentes constantes de diffusions sont données à 25 °C dans le Tableau 2. Les valeurs de viscosité permettant le calcul sont issues de la littérature^{1,2}.

Tableau 2 : Liste des valeurs de constantes de diffusion à 25°C dans différents solvants

Solvant	k_d (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
MeCN	$1,92.10^{10}$
10 mol% H ₂ O/MeCN	$1,79.10^{10}$
30 mol% H ₂ O/MeCN	$1,50.10^{10}$
70 mol% H ₂ O/MeCN	$8,81.10^9$
H ₂ O	$7,42.10^9$
MeOH	$1,20.10^{10}$
Acétone	$2,13.10^{10}$

La Figure 3 représente l'évolution de la vitesse maximale de réaction en fonction de la constante de diffusion du milieu. On constate alors qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux éléments. En effet dans l'eau, qui est le solvant possédant la constante la plus faible, la vitesse de réaction se trouve dans le même ordre de grandeur que les solvants possédant la constante la plus grande.

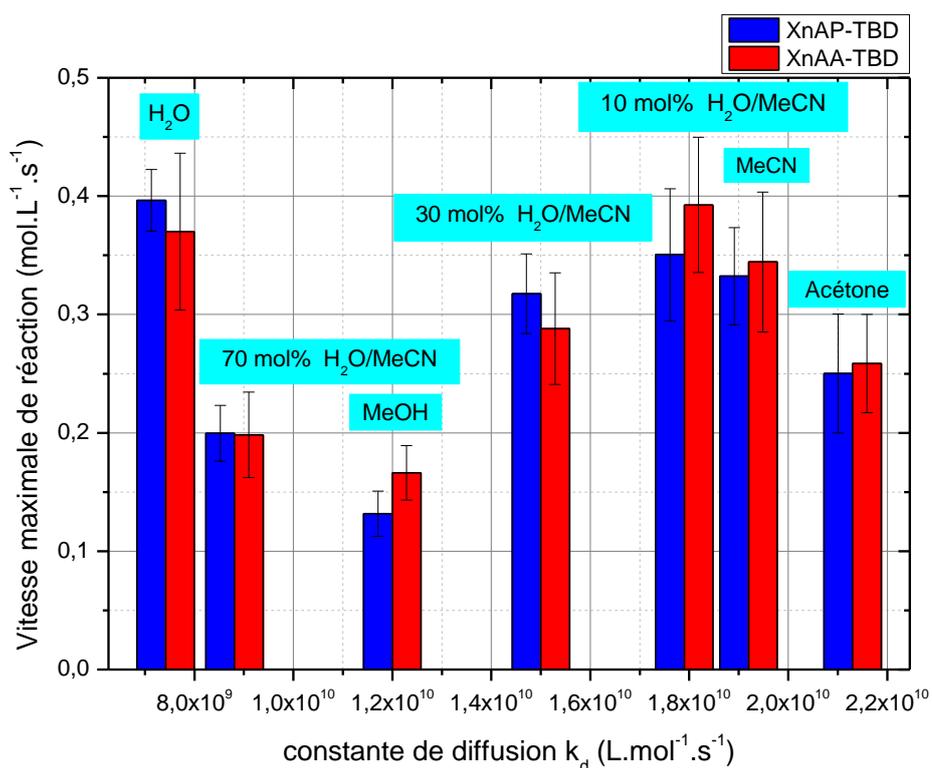


Figure 3 : Vitesse de réaction maximale moyenne de la réaction entre la base libérée et l'indicateur coloré en fonction de la constante de diffusion des différents solvants employés

Il a été observé, dans le chapitre 4, que la capacité à accepter des liaisons hydrogène du solvant (paramètre physico-chimique β de Kamlet et Taft) avait un impact important sur la valeur de rendement quantique. Pour rappel, l'hypothèse, qui a été émise pour expliquer ce résultat, stipule que plus le β d'un solvant est grand, plus le rendement quantique en base générée sera faible car le solvant favoriserait une réaction de recombinaison des radicaux intermédiaires (Schéma 2).

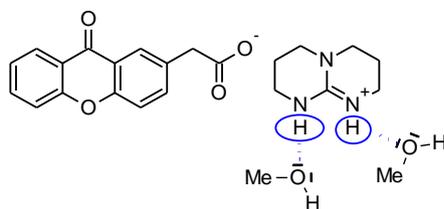


Schéma 2 : Représentation des liaisons hydrogène formées entre la photobase et le solvant perturbant la libération de la base, et réduisant le rendement quantique

Si ce paramètre β influence le rendement quantique, il est possible qu'il ait un impact sur la vitesse maximale de réaction. Afin de tester cette corrélation, la vitesse de réaction a été tracée en fonction du paramètre β dans la Figure 4. Il est ainsi été constaté qu'à partir d'une certaine valeur de β , il semble y avoir une relation linéaire avec la vitesse de réaction. Un seuil est observable pour des valeurs de β inférieures à 0,5. La tendance générale observable ici tend à confirmer l'hypothèse émise dans le chapitre 4. Les molécules de solvant réalisant des liaisons hydrogène avec les protons de la base complexée encombreraient stériquement la molécule, ralentissant ainsi le mécanisme générale de photolyse, ce qui se ressent sur le rendement quantique en base libre ainsi que sur la vitesse de réaction. Cela signifie également que la réaction cinétiquement déterminante serait la réaction de réarrangement permettant la décarboxylation et la libération de la base.

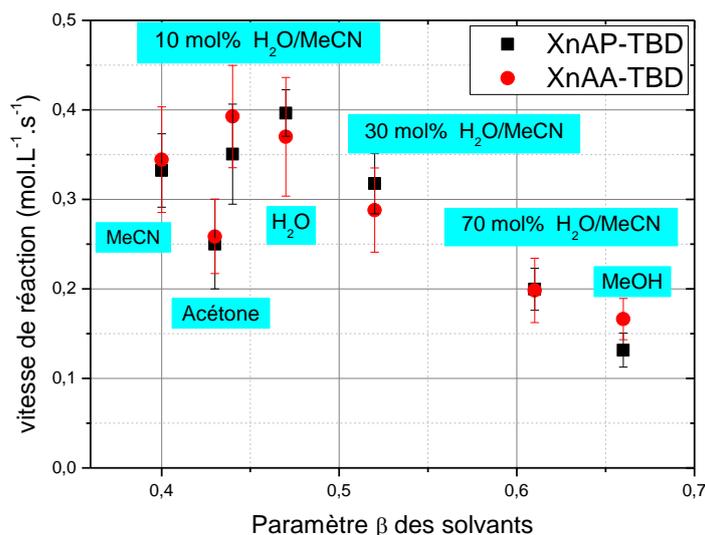


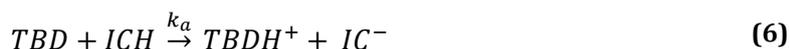
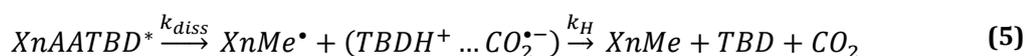
Figure 4 : Evolution de la vitesse maximale de réaction en fonction du paramètre de Kamlet et Taft β des solvants pour les photobases XnAP-TBD et XnAA-TBD

III. Détermination de constantes de vitesse de réaction

Après avoir analysé les vitesses de réactions apparentes des photobases dans différents solvant, l'objectif de cette partie sera de réussir à quantifier la valeur des constantes de vitesses manquantes sur le diagramme réactionnel proposé. Une approche algébrique puis numérique seront abordées.

a. Approche algébrique

Pour rappel, les réactions mises en jeu durant les mesures de rendement quantique sont les suivantes :



La vitesse qui a été observée dans la partie précédente correspond à l'apparition de IC^- . Par définition :

$$vitesse\ de\ réaction = \frac{d[IC^-]}{dt} = +k_a[TBD][ICH] \quad (7)$$

Théoriquement, en divisant la vitesse de réaction par les concentrations en TBD et en ICH, il serait possible de déterminer la constante de vitesse k_a . Bien qu'il soit possible de connaître la concentration en indicateur coloré, la concentration en TBD n'est en revanche pas connue. Il est alors envisageable d'appliquer l'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS) pour la déterminer. Celle-ci stipulerait que :

$$\frac{d[TBD]}{dt} = 0 \quad (8)$$

Et par définition :

$$\frac{d[TBD]}{dt} = +k_H[XnMe^{\bullet}][TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}] - k_a[TBD][ICH] \quad (9)$$

Il en résulte donc :

$$k_H[XnMe^{\bullet}][TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}] = k_a[TBD][ICH] \quad (10)$$

Cependant la constante k_H est également inconnue, on a alors un système à deux inconnues pour une équation : il n'est pas possible de pousser plus loin le raisonnement.

b. Approche numérique

L'approche algébrique ayant débouchée sur une impasse, les recherches se sont tournées vers une approche numérique pour la détermination de k_a et k_H . L'idée est qu'un logiciel de calcul comme Matlab soit capable de résoudre mathématiquement un système d'équation représentant le modèle proposé, et puisse réaliser un ajustement paramétrique afin d'extraire des cinétiques les constantes de vitesses. Pour mener à bien cette étude, j'ai fait appel aux connaissances de différentes personnes. Aussi je remercie Vincent BECK, Maître de conférences à l'université d'Orléans, de l'institut Denis Poisson, pour son aide dans la simplification du système d'équations différentielles. Je remercie également les Maîtres de conférences Benjamin MOURLLION et Abdezarick BIROUCHE à l'Université de Haute-Alsace, de l'Institut de Recherche en Informatique, Mathématiques, Automatique et Signal (IRIMAS) pour leur aide dans le développement du programme permettant l'ajustement paramétrique.

Chacune des réactions chimiques abordées précédemment peut se décrire par une équation différentielle. L'enchaînement de réactions menant à la décarboxylation puis la réaction acido-basique commence avec la molécule de photobase sous forme excitée $XnAA\text{-}TBD^*$, c'est donc avec ce terme que le système débute. De plus, une notation d'équation différentielle simplifiée est utilisée (exemple ici : $[X]' = \frac{dx}{dt}$).

Le système des différentes équations de vitesse s'écrit comme suit :

$$\begin{cases} [XnAATBD^*]' = -k_{diss}[XnAATBD^*] \\ [XnMe^*]' = +k_{diss}[XnAATBD^*] - k_H[XnMe^*][TBDH^+ \dots CO_2^{*-}] \\ [TBDH^+ \dots CO_2^{*-}]' = +k_{diss}[XnAATBD^*] - k_H[XnMe^*][TBDH^+ \dots CO_2^{*-}] \\ [XnMe]' = +k_H[XnMe^*][TBDH^+ \dots CO_2^{*-}] \\ [TBD]' = +k_H[XnMe^*][TBDH^+ \dots CO_2^{*-}] - k_a[TBD][ICH] \\ [ICH]' = -k_a[TBD][ICH] \\ [CO_2]' = +k_H[XnMe^*][TBDH^+ \dots CO_2^{*-}] \\ [TBDH^+]' = +k_a[TBD][ICH] \\ [IC^-]' = +k_a[TBD][ICH] \end{cases} \quad (11)$$

En regardant de plus près ce système, plusieurs choses apparaissent :

- Les équations $[XnMe]'$, $[CO_2]'$ et $[TBDH^+]'$ n'apportent rien quant à la résolution du système. En effet, ces molécules, une fois formées, n'interagissent plus avec la finalité du système : IC^- .
- Mathématiquement, $[ICH]' + [IC^-]' = 0$. Il existe alors une constante C_{IC} tel que $[ICH] + [IC^-] = C_{IC}$. Or par définition, la quantité d'indicateur coloré dans le milieu est constante. C_{IC} représente alors la quantité de colorant introduit initialement dans le milieu. Il est alors possible d'exprimer la concentration d'une des formes de l'indicateur coloré en fonction de l'autre. Il en résulte : $[ICH] = C_{IC} - [IC^-]$

- Le même raisonnement est réalisable avec $[XnMe^*]$ et $[TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}]$, il est possible d'écrire : $[XnMe^*]' - [TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}]' = 0$. Il existe donc une constante C tel que $[XnMe^*] = [TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}] + C$. Or par définition, les radicaux sont créés de manière équimolaires : lorsqu'une molécule de $XnMe^*$ est produite, une molécule de complexe $TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}$ l'est également. Ainsi $C = 0$ et $[XnMe^*] = [TBDH^+ \dots CO_2^{\bullet-}]$.

Il en découle le système suivant :

$$\begin{cases} [XnAATBD^*]' = -k_{diss}[XnAATBD^*] \\ [XnMe^*]' = +k_{diss}[XnAATBD^*] - k_H[XnMe^*]^2 \\ [TBD]' = +k_H[XnMe^*]^2 - k_a[TBD][IC^-] \\ [IC^-]' = +k_a[TBD] * (C_{IC} - [IC^-]) \end{cases} \quad (12)$$

Il est possible alors de constater mathématiquement que :

$$[XnAATBD^*]' + [XnMe^*]' + [TBD]' + [IC^-]' = 0 \quad (13)$$

Il existe alors une constante tel que :

$$[XnAATBD^*] + [XnMe^*] + [TBD] + [IC^-] = C_1 \quad (14)$$

Cependant, au temps 0, au tout début de la manipulation, on sait que :

$$[XnAATBD^*] + [XnMe^*] + [TBD] + [IC^-] = [XnAATBD^*]_0 \quad (15)$$

Car au début de la réaction, les sous-produits ne sont encore pas formés. Donc :

$$C_1 = [XnAATBD^*]_0 \quad (16)$$

Et la concentration initiale en photobase à l'état excité peut être estimée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert ainsi que du rendement quantique en base libérée.

Il est possible alors de dire que :

$$[TBD] = [XnAATBD^*]_0 - [XnAATBD^*] - [XnMe^*] - [IC^-] \quad (17)$$

Ce qui permet alors de décrire le système comme suit :

$$\begin{cases} [XnAATBD^*]' = -k_{diss}[XnAATBD^*] \\ [XnMe^*]' = +k_{diss}[XnAATBD^*] - k_H[XnMe^*]^2 \\ [IC^-]' = +k_a * ([XnAATBD^*]_0 - [XnAATBD^*] - [XnMe^*] - [IC^-]) * (C_{IC} - [IC^-]) \end{cases} \quad (18)$$

Ce système à trois équations permet donc de modéliser la réaction de photolyse des photobases étudiées ainsi que la réaction de la base libérée avec l'indicateur coloré présent en solution.

Par la suite, un programme permettant un ajustement paramétrique de ce système sur les cinétiques enregistrées a été développé, dont les deux variables sont k_H et k_a pour en déterminer les valeurs. Malheureusement le programme n'a pas réussi à converger, ne permettant pas d'obtenir les valeurs manquantes au schéma réactionnel. Il faudrait alors modifier le programme, ce qui est pour le moment hors de mes compétences. Ou alors les deux constantes de vitesses sont plus complexes que ne le montre ce système, et le modèle ne permettrait alors pas de les déterminer.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, les cinétiques transitoires nanosecondes obtenues en LFP pour la détermination de rendement quantique en base ont été analysées afin de comparer les différentes vitesses de réaction observables entre le colorant et la base libérée durant la photolyse.

L'analyse de ces vitesses de réaction a montré un lien avec la capacité d'accepter des liaisons hydrogène du solvant : plus cette capacité est élevée, plus la vitesse de réaction observable est faible. Le même constat avait été réalisé concernant le rendement quantique, ce qui permet de postuler que l'étape cinétiquement déterminante dans le processus de photolyse réside dans la réaction de réarrangement entre les espèces radicalaires intermédiaires.

Afin d'aller plus loin et confirmer cette hypothèse, un système d'équation différentielles a été établi pour représenter le modèle photochimique proposé. Un programme développé sur le logiciel Matlab, permettant un ajustement paramétrique dont les variables sont les constantes de vitesses des réactions de réarrangement et acido-basique, a été créé afin d'en quantifier les valeurs. Le programme n'ayant pas réussi à converger, il n'a pas été possible de confirmer quelle est la réaction cinétiquement déterminante dans le diagramme de Perrin-Jablonski proposé concernant les mécanismes photochimiques impliqués dans la photolyse de XnAA-TBD et XnAP-TBD.

V. Références bibliographiques

1. Cunningham, G. P.; Vidulich, G. A.; Kay, R. L., Several properties of acetonitrile-water, acetonitrile-methanol, and ethylene carbonate-water systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1967**, 12 (3), 336-337.
2. Howard, K. S.; McAllister, R. A., The viscosity of acetone-water solutions up to their normal boiling points. *AIChE Journal* **1958**, 4 (3), 362-366.

Conclusion Générale et Perspectives

Le sel de xanthone acide propionique complexé avec du TBD est une photobase présentant un fort intérêt dans le domaine de la photopolymérisation anionique, notamment grâce à une voie de synthèse aisée, et un rendement quantique relativement élevé. Pourtant, malgré ces avantages, le mécanisme de photolyse de cette molécule n'est encore pas totalement défini et unanime dans la communauté scientifique. C'est pourquoi ce travail de recherche s'est focalisé sur l'exploration du diagramme de Perrin-Jablonski de ce composé ainsi que ses dérivés, avec la volonté de quantifier les différents phénomènes photo-physique et -chimique qui y sont liés.

Dans un premier temps, les transitions S_0-S_n des différentes molécules ont été caractérisées grâce à une technique d'absorption UV-Visible. Suite à cela, leurs transitions S_1-S_0 ont été étudiées à l'aide d'une technique spectroscopique de fluorescence stationnaire. Enfin les transitions T_1-T_n ont été analysées par spectroscopie transitoire nanoseconde (photolyse laser éclair). Ainsi, les photobases propionique et acétique ont été comparées à leurs formes non complexées avec du TBD ainsi que leur produit de photolyse, et ce dans plusieurs solvants différents. Avec ces analyses, il a été mis en évidence un effet important du milieu sur les états excités des différentes molécules, stabilisant ou non les différentes transitions électroniques selon les cas. Aucune fluorescence n'est observable sauf lorsque le solvant utilisé est donneur de liaisons hydrogène (eau et méthanol). Dans ce cas, le peuplement de l'état excité S_1 provient de l'état T_1 , par un rétro-croisement intersystème dû à la proximité des deux états excités. Enfin, bien que les rendements quantiques en état excité T_1 soient sensiblement différents entre les photobases et leurs dérivés, les durée de vie de ces derniers sont similaires, laissant donc penser que la décarboxylation des photobases (cause de la différence de rendement quantique) se produit avant la formation de l'état excité T_1 . Tous ces résultats ont mené à l'hypothèse que la décarboxylation, et donc la libération de la base a lieu depuis un second état excité triplet survenant avant le T_1 .

Dans un second temps et afin de quantifier la réaction de décarboxylation, une nouvelle méthode permettant de déterminer le rendement quantique en base libre générée à l'aide d'une technique spectroscopique stationnaire a été détaillée. Celle-ci se base sur l'utilisation d'un indicateur coloré, et sur l'évaluation quantitative du changement de couleur de ce dernier lors de la photolyse de la photobase. Lors de la mise au point de cette méthode, une modélisation a été réalisée pour décrire l'évolution de la photolyse de la photobase lors de son irradiation en fonction de différents facteurs (rendement quantique en base, concentration initiale, énergie par impulsion laser). Cela a permis de mettre en avant l'importance de bien prendre en compte la photolyse dans le calcul du rendement quantique en base. Suite à cette modélisation, le rendement quantique des photobases a été déterminé dans différents solvants. A ce stade, aucune différence significative de rendement quantique n'est observable entre les deux photobases (acétique et propionique) dans un même solvant. De même, le dégazage des solutions à l'argon ne semble avoir aucun effet sur l'efficacité de la réaction. De prime abord, il est donc possible de conclure que le mécanisme de décarboxylation passe par un état excité trop rapide pour être impacté par l'oxygène présent en solution. De plus, le rendement quantique augmente avec la polarité du milieu lorsque celui-ci n'est pas hydroxylique. Lors des mesures dans l'eau ou le méthanol, le rendement quantique est dix fois inférieur. La capacité à donner des liaisons hydrogènes aurait donc un impact prépondérant dans le mécanisme de décarboxylation.

Une autre explication plausible serait que dans un solvant protique, les équilibres acido-basiques changent drastiquement, perturbant ainsi le fonctionnement de l'indicateur coloré.

Dans un troisième temps, la vitesse d'apparition de la forme basique de l'indicateur coloré en fonction du solvant a été enregistrée par spectroscopie transitoire nanoseconde. Ces cinétiques ont donc permis d'observer l'évolution de l'absorbance pour des temps très courts, et l'idée est venue de les utiliser afin de déterminer les rendements quantiques par méthode transitoire. Une nette différence est alors apparue entre les deux techniques (transitoire et stationnaire). L'analyse des vitesses de libération de la base a donc été laissée de côté afin de comprendre cette divergence. L'étude poussée du rendement quantique par voie transitoire a permis de démontrer que la voie stationnaire pouvait être erronée très vraisemblablement pour cause d'instabilité de l'équilibre acido-basique de l'indicateur coloré dans le temps. Ce problème est évité par la spectroscopie nanoseconde car la mesure y est plus rapide que la disparition de la forme basique de l'indicateur coloré. Ensuite, afin de comprendre les effets de solvant sur l'efficacité de la réaction, les rendements quantiques en base ont été comparés aux paramètres physico-chimiques des solvants (Et(30), α , β , π^*), ce qui a permis de mettre en évidence l'importance de la capacité d'accepteur de liaison hydrogène du milieu : moins le solvant est capable d'en accepter une, plus le rendement quantique est élevé. Il a également été observé que dans l'eau et l'acétonitrile, la somme des rendements quantiques en état triplet T_1 , en S_1 et en base générée est égale à 1, démontrant que toutes les réactions possibles ont été identifiées puis quantifiées. Dans les solvants où cette somme n'est pas égale à 1 (méthanol et acétone), une autre réaction de désactivation doit être envisagée. Celle-ci peut résider dans une désexcitation non radiative des états excités, ou encore une réaction de recombinaison du radical intermédiaire, favorisée par la capacité à accepter des liaisons hydrogènes du solvant : les molécules de solvants s'agglomèrent autour du complexe radical, ralentissant le réarrangement et favorisant la réaction de recombinaison.

L'avant-dernière partie de ce travail de thèse a porté sur l'analyse par spectroscopie transitoire femtoseconde de la photobase, sa forme acide non complexée ainsi que son photoproduit. Cette étude a permis d'observer les états excités S_2 et T_2 des molécules avec leurs durée de vie, complétant ainsi le diagramme de Perrin-Jablonski établi précédemment. Il se décline comme suit : lorsque la photobase absorbe un photon, celle-ci va se trouver dans un état excité S_2 , par croisement intersystème, va être dans un état excité T_2 . A partir de ce point, plusieurs voies de désexcitation peuvent avoir lieu. Si le milieu le permet, il peut se produire un rétro croisement intersystème vers l'état excité S_1 , qui se désactivera par fluorescence (c'est le cas dans l'eau et le méthanol). L'état T_2 peut également se désexciter vers l'état T_1 par conversion interne, qui lui-même retournera à l'état S_0 par croisement intersystème. Et enfin, T_2 peut se dissocier pour former deux radicaux, qui à leur tour vont subir une réaction de décarboxylation et de réarrangement moléculaire pour donner le photoproduit ainsi que la base libre. De plus, ces mesures spectroscopiques ont permis de déterminer les constantes de croisement intersystème, de conversion interne entre états triplets, ainsi que la constante de dissociation (réaction menant au complexe radical)

La dernière partie de ce travail thèse avait pour objectif de déterminer la constante de vitesse de réarrangement moléculaire à partir de l'observation par spectroscopie transitoire nanoseconde de la réaction acido-basique entre la base libérée et l'indicateur coloré. Dans un

premier temps, la vitesse maximale de cette réaction a été extraite des cinétiques obtenues lors de la détermination du rendement quantique en base par méthode transitoire. L'analyse de ces vitesses a mis en évidence une corrélation entre ces dernières et le paramètre physico-chimique β des solvants : plus le caractère accepteur de liaisons hydrogène est grand, plus la vitesse de réaction semble lente. La même observation avait été réalisée concernant le rendement quantique en base, ce qui tend à dire que l'étape cinétiquement déterminante dans le processus de photolyse réside dans la réaction de réarrangement entre les espèces radicalaires intermédiaires. Dans un second temps et afin d'aller plus loin, un programme a été développé afin de pouvoir extraire les deux constantes de vitesses des réactions, de réarrangement et acido-basique, par ajustement paramétrique à partir des cinétiques précédemment employées. Cependant le programme n'ayant pas réussi à converger, il n'a pas été possible de confirmer la réaction cinétiquement déterminante dans le diagramme de Perrin-Jablonski proposé. A noter que ce diagramme est schématique, et que la réaction de réarrangement k_H est potentiellement bien plus complexe qu'il n'y paraît, avec différentes sous étapes (transfert d'électron, arrachement d'hydrogène, etc...)

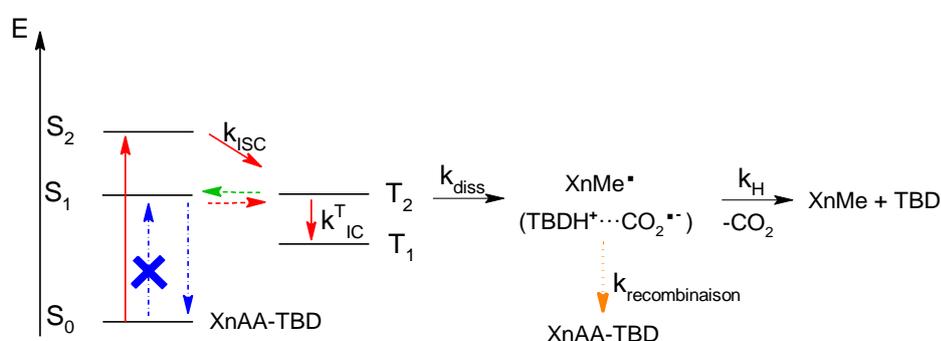


Schéma 1 : Diagramme des procédés photochimiques de la photobase XnAA-TBD

Tous ces résultats doivent être mis en perspective. La présence de deux états excités triplets et singulets a été prouvée. Cependant le complexe radical a été extrapolé d'une étude effectuée au laboratoire sur une autre photobase subissant une réaction de décarboxylation, avec la même base latente. La différence de rendement quantique en base qui existe entre la photobase acétique et propionique semble corroborer ce complexe, mais il serait intéressant de réaliser une mesure de RPE sur nos photobases afin de confirmer ce résultat. Ensuite, l'étude sur le rendement quantique en base générée en fonction des paramètres physico-chimiques des solvants pourrait être complétée. Seuls l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et des mélanges eau-acétonitrile ont été employés, ce qui correspond uniquement à des solvants plutôt polaires, ou polaires et protiques. D'autres solvants, avec d'autres caractéristiques, auraient pu être employés afin de compléter cette caractérisation, avec notamment des solvants plus apolaires par exemple. La photobase d'Arimitsu présente un carbone asymétrique et de ce fait, employer un solvant chiral pourrait être une étude intéressante pour le mécanisme de décarboxylation. Ce travail a démontré l'importance du paramètre β , semblant contrôler la vitesse de décarboxylation, et il serait intéressant d'élargir la gamme de solvants en fonction de ce paramètre. Réussir à caractériser le comportement de la photobase dans une résine serait intéressant pour la suite de ces travaux. Il faudrait d'abord caractériser les paramètres physico-chimiques de la résine, en employant le colorant de Reichardt par exemple si ce dernier y est soluble, pour ensuite déterminer le rendement quantique de la photobase. La viscosité serait

alors également un paramètre à prendre en compte. Il a été vu que la constante de diffusion n'est pas cinétiquement déterminante, mais ce constat concerne uniquement des solvants fluides (comme l'eau) et pourrait ne plus être valable dans le cas de l'utilisation d'une résine très visqueuse. Enfin, il serait intéressant de réussir à quantifier les niveaux énergétiques des différents états excités qui ont été mis en avant durant cette thèse. Cela permettrait de compléter le diagramme photochimique proposé, et ainsi d'aller toujours plus loin dans la compréhension du mécanisme de décarboxylation des photobases.

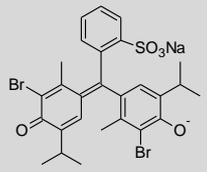
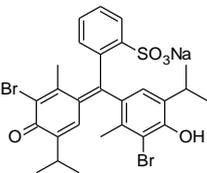
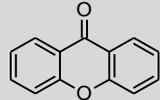
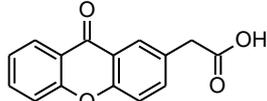
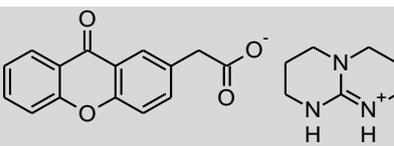
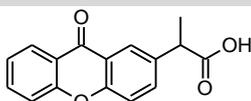
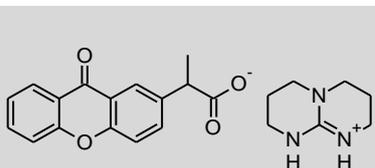
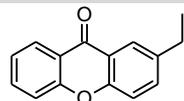
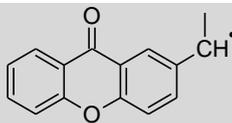
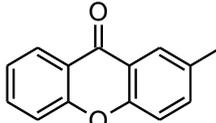
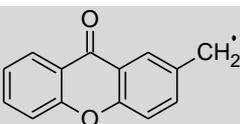
Annexe I : Abréviations

[X]	Concentration de l'espèce X
A	Absorbance
BBT	Bleu de Bromothymol
BBT⁻	Forme basique du bleu de bromothymol
BBTH	Forme acide du bleu de bromothymol
BOC	Benzyloxycarbonyl
BP	Benzophénone
BuCN	Butyronitrile
c	Célérité de la lumière
CHCl₃	Chloroforme
CO₂	Dioxyde de carbone
D	Constante diélectrique statique
DADS	Decay Associated Differential Spectra
DBN	Diazabicyclononène
DBU	Diazabicycloundecène
Et(30)	Paramètre de Dimroth
f(D)	Polarisabilité d'orientation
f(n²)	Polarisabilité électronique
h	Constante de Planck
H₂O	Eau
I₀	Intensité incidente
I_{abs}	Intensité absorbée
IC⁻	Forme basique de l'indicateur coloré
IC	Indicateur coloré
ICH	Forme acide de l'indicateur coloré
I_t	Intensité transmise
ITX	Isopropylthioxanthone
K_a	Constante d'acidité
k_a	constante de réaction acido-basique
k_d	Constante de diffusion
k_{di}	Constante de dissociation
k_H	Constante de réarrangement
k_{IC}	Constante de conversion interne
k_{ISC}	Constante de croisement intersystème
KP	Kétoprofène
k_q	Constante de quenching

k_{rec}	constante de recombinaison
l	longueur de cuve
LFP	Photolyse Laser Eclair (Laser Flash Photolysis)
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MN	Méthylnaphtalène
mol%	Pourcentage molaire
n	Indice de réfraction
N_A	Nombre d'Avogadro
NPPOC	2-(2-nitrophényle)propyloxy-carbonyle
NVOC	2-nitrovératryloxy-carbonyle
P_0	Ordonnée à l'origine de la régression multilinéaire sur les paramètres de Kamlet et Taft
PAG	Photogénérateur d'acide
PBG	Photogénérateur de base
pH	Potentiel hydrogène
pka	Logarithme de la constante d'acidité
Q	Quencher
RP	Rouge de phénol
RPE	Résonnance paramagnétique de l'Electron
RTFT-IR	Infrarouge à transformée de fourrier résolu en temps
S_0	Etat fondamental
S_1	1 ^{er} état excité singulet
S_2	2 ^{ème} état excité singulet
SADS	Species Associated Differential Spectra
T_1	1 ^{er} état excité triplet
T_2	2 ^{ème} état excité triplet
TBD	Triazabicyclodécène
TBDH⁺...CO₂⁻	Complexe radical intermédiaire de la réaction de décarboxylation de XnAA-TBD
TMG	Tétraméthylguanidine
UV	Ultraviolet
w%	Pourcentage massique
Xn	Xanthone
XnAAH	Xanthone acide acétique
XnAA-TBD	Sel de xanthone acide acétique – triazabicyclodécène
XnAPH	Xanthone acide propionique

XnAP-TBD	Sel de xanthone acide propionique – triazabicyclodécène (2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt)
XnEth	Ethyl-xanthone
XnEth[•]	Radical intermédiaire de la réaction de décarboxylation de XnAP-TBD
XnMe	Methyl-xanthone
XnMe[•]	Radical intermédiaire de la réaction de décarboxylation de XnAA-TBD
α	Paramètre de Kamlet-Taft : capacité à donner une liaison hydrogène
β	Paramètre de Kamlet-Taft : capacité à accepter une liaison hydrogène
ϵ	Coefficient d'absorption molaire
λ	Longueur d'onde
π^*	Paramètre de Kamlet-Taft : rapport de polarité sur polarisabilité
τ	Durée de vie d'un état excité
ϕ	Rendement quantique
ΔA	Différentiel d'absorbance stationnaire
ΔOD	Différentiel d'absorbance transitoire

Annexe II : Structures moléculaires des principaux composés

Abréviation	Nom	Structure
BBT ⁻	Forme basique du bleu de bromothymol	
BBTH	Forme acide du bleu de bromothymol	
Xn	Xanthone	
XnAAH	Xanthone acide acétique	
XnAA-TBD	Sel de xanthone acide acétique – triazabicyclodécène	
XnAPH	Xanthone acide propionique	
XnAP-TBD	Sel de xanthone acide propionique – triazabicyclodécène (2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt)	
XnEth	Ethyl-xanthone	
XnEth [•]	Radical intermédiaire de la réaction de décarboxylation de XnAP-TBD	
XnMe	Methyl-xanthone	
XnMe [•]	Radical intermédiaire de la réaction de décarboxylation de XnAA-TBD	

Annexe III : Techniques expérimentales

Table des matières

I.	Spectroscopie d'absorption stationnaire UV-Visible	237
a.	Principe.....	237
b.	Conditions expérimentales	238
c.	Protocole de détermination de coefficients d'absorption molaire	238
II.	Spectroscopie de fluorescence stationnaire	239
a.	Principe.....	239
b.	Conditions expérimentales	240
III.	Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde	240
a.	Principe.....	240
b.	Conditions expérimentales	241
c.	Préparation des solutions pour l'analyse des états excités triplets.....	241
d.	Préparation des solutions de photobase et d'indicateur coloré pour la détermination de rendement quantique en base libre	242
IV.	Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde	243
a.	Principe.....	243
b.	Mise en forme des données expérimentales.....	244
c.	Conditions expérimentales	246

I. Spectroscopie d'absorption stationnaire UV-Visible

a. Principe

La spectroscopie d'absorption stationnaire UV-Visible est à la base de toute étude photochimique, et permet l'étude des transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_n$. Le principe de cette technique expérimentale repose sur la loi de Beer-Lambert (Equation (1)) : lorsqu'une onde électromagnétique traverse un composé, ce dernier absorbe une partie de l'énergie incidente en respectant ses transitions électroniques. L'absorbance peut alors se calculer en connaissant l'intensité incidente ainsi que l'intensité transmise.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda * l * C = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad (1)$$

Avec A_λ l'absorbance du composé à la longueur d'onde λ , ε_λ le coefficient d'absorption molaire du composé à la longueur d'onde λ , l la longueur du trajet optique, C la concentration d'espèce optiquement active, et I_t et I_0 sont respectivement l'intensité transmise et incidente.

Le fonctionnement général d'un spectrophotomètre à double faisceau est illustré dans le Schéma 1. Une source lumineuse (composée d'une lampe à deutérium pour le domaine des UV et une lampe à halogène pour le visible) génère une lumière polychromatique qui est décomposée spectralement à l'aide d'un monochromateur. La lumière monochromatique ainsi créée est ensuite séparée en deux faisceaux distincts, le premier irradiant l'échantillon analysé, le second une référence. Les photons transmis sont ensuite détectés par un photomultiplicateur (ou une photodiode) permettant de transformer le signal lumineux en signal électrique, ce dernier étant analysé sur un ordinateur.

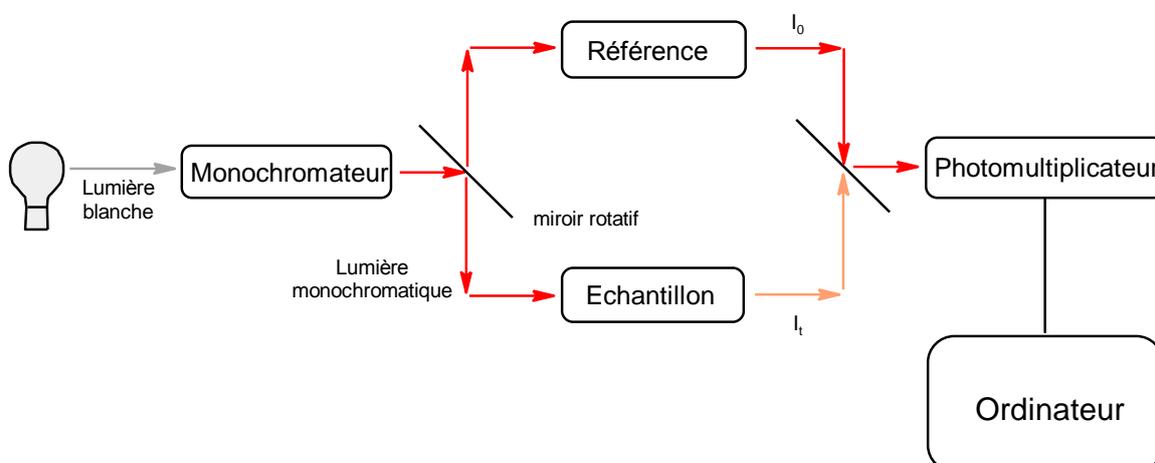


Schéma 1 : Schéma général du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau

b. Conditions expérimentales

Différents spectrophotomètres ont été utilisés au cours de cette thèse : un *Specor 210 (Analytic Jena)* et un *Cary 4000 (Agilent)* tous deux à double faisceau. Le premier a servi à l'acquisition de spectre de routine tandis que le second, pouvant être linéaire sur une plus grande plage d'absorbance, a été utilisé pour l'enregistrement de spectres pour la détermination de coefficients d'absorption molaire. Enfin un *Specor S600 (Analytic Jena)* est arrivé en fin de thèse au laboratoire, il s'agit d'un spectrophotomètre à simple faisceau à barrette de diodes. Celui-ci a principalement été utilisé pour les mesures de rendements quantiques en libération de base.

Pour chaque solution créée, la masse pesée est à chaque fois supérieure à 10 mg sur une balance Sartorius à 4 digits après la virgule. Chaque solution a été placée dans une cellule en quartz à deux faces polies pour les mesures d'absorbances, et une solution de référence a été utilisée dans ces mêmes conditions lors de l'utilisation de spectrophotomètre à double faisceau. Deux types de cellules ont pu être utilisés selon les cas : 1 cm ou 1 mm d'épaisseur.

c. Protocole de détermination de coefficients d'absorption molaire

Pour déterminer le coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde spécifique d'un composé, deux solutions mères concentrées et de concentrations différentes sont préparées. Ces solutions mères sont diluées afin de préparer cinq solutions filles de concentrations croissantes. Le spectre d'absorption molaire de chacune des solutions filles est ensuite enregistré, par ordre croissant de concentration. Entre chaque spectre, la cellule d'analyse est rincée plusieurs fois avec le solvant, puis conditionnée trois fois avec la prochaine solution à analyser. Suite à l'enregistrement des dix spectres, ceux-ci sont normalisés puis superposés afin de vérifier l'absence d'effet parasite comme l'agrégation des molécules : si la loi de Beer-Lambert est vérifiée, tous les spectres normalisés se superposent parfaitement. Ensuite, l'absorbance au maximum d'absorption de chaque solution fille est reportée dans un graphique en fonction de sa concentration. Une régression linéaire est alors réalisée avec les dix points obtenus. Le coefficient directeur de la droite représente alors le coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption.

Dans un second temps, en connaissant ϵ pour un λ , et en ayant un spectre d'absorption complet, il est possible de connaître ϵ pour n'importe quel λ . Par exemple :

$$A_{338\text{ nm}} = \epsilon_{338\text{ nm}} * l * C \quad (2)$$

$$A_{x\text{ nm}} = \epsilon_{x\text{ nm}} * l * C \quad (3)$$

Sur un même spectre d'absorption, l et C ne varient pas, donc en divisant une équation par l'autre, il en résulte :

$$\frac{A_{338\text{ nm}}}{A_{x\text{ nm}}} = \frac{\epsilon_{338\text{ nm}}}{\epsilon_{x\text{ nm}}} \quad (4)$$

Et après réarrangement :

$$\varepsilon_{x \text{ nm}} = \frac{\varepsilon_{338 \text{ nm}} * A_{x \text{ nm}}}{A_{338 \text{ nm}}} \quad (5)$$

II. Spectroscopie de fluorescence stationnaire

a. Principe

La fluorescence correspond à la désexcitation radiative de l'état excité S_1 d'un composé vers son état fondamental S_0 (règle dite de Kasha) et peut être étudié avec un spectrofluorimètre. Cet appareil excite un échantillon avec une irradiation monochromatique et analyse le signal lumineux émis lors de la désexcitation de ce dernier. Le fonctionnement de cet appareil est illustré dans le Schéma 2. Une lumière blanche est séparée par un monochromateur, puis envoyée sur l'échantillon. Celui-ci va émettre des photons de fluorescence dans toutes les directions. Afin d'éviter de saturer le détecteur, la chaîne de détection est placée à 90° du rayon d'excitation incident. Un second monochromateur est placé après l'échantillon, afin de sélectionner la longueur d'onde à analyser, et enfin un photomultiplicateur permet de transformer le signal lumineux en signal électrique. Les fentes d'ouvertures de chaque monochromateur peuvent être réglées manuellement, permettant ainsi de laisser passer plus ou moins de lumière.

Plusieurs facteurs peuvent modifier le spectre d'émission de fluorescence, notamment les effets de filtres internes (en émission et excitation). Si la solution étudiée est trop concentrée, les photons d'excitation vont être absorbés avant d'atteindre le centre de la cellule, réduisant ainsi la fluorescence détectable. De plus, il est possible que les photons de fluorescence émis soient absorbés par les molécules environnantes à l'état fondamental lorsque les spectres d'absorption et d'émission se recouvrent. L'absorbance des solutions analysées sera toujours inférieure à 0,1, permettant ainsi de passer outre ces problèmes. Enfin, une faible absorbance de la solution permet d'obtenir une proportionnalité entre l'intensité lumineuse de fluorescence I_f et la concentration en espèces fluorescentes (Equation (6)).

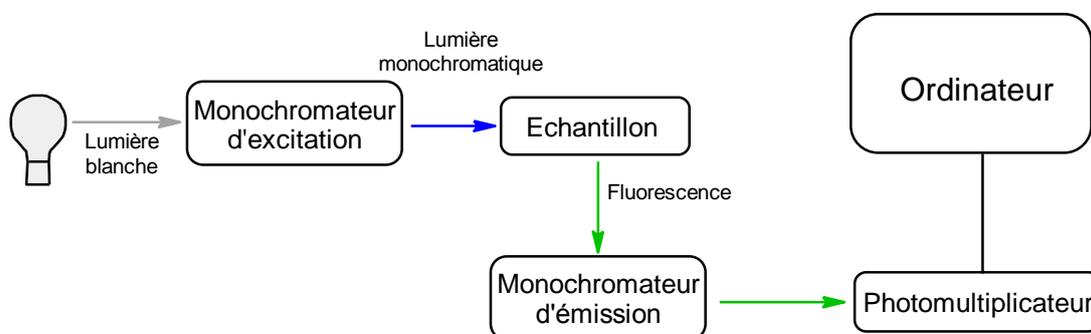


Schéma 2 : Schéma du fonctionnement d'un spectrofluorimètre

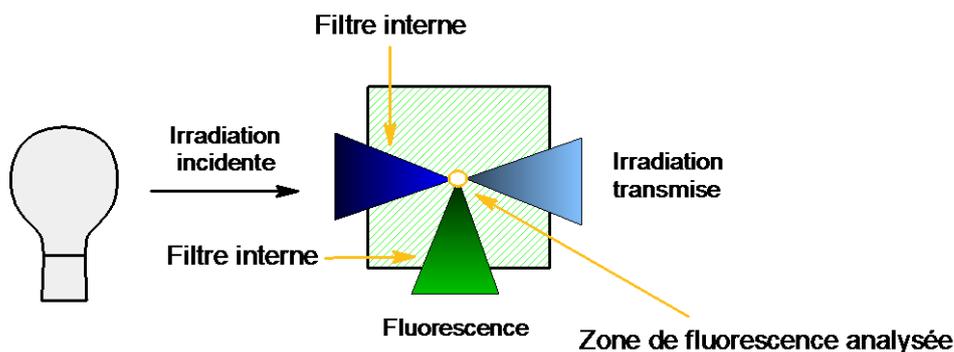


Schéma 3 : Représentation des effets de filtres lors d'une mesure de fluorescence

$$I_f = 2,3 * I_0 * \phi_f * \epsilon_\lambda * C \quad (6)$$

Avec ϕ_f le rendement quantique de fluorescence.

b. Conditions expérimentales

Les spectres d'émission obtenus dans cette thèse ont été réalisés avec un spectrofluorimètre *Fluoromax 4 – TCSPC (Horiba Jobin Yvon)* pour ouvertures de fentes allant de 1nm à 5 nm pour les composés fluoresçant le moins. Chaque solution analysée a été placée dans une cellule en quartz à quatre faces polies de 1 cm d'épaisseur. Chaque spectre a été corrigé manuellement en enregistrant un blanc correspondant à la fluorescence du solvant seul dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la molécule analysée.

III. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde

a. Principe

La photolyse laser éclair (Laser Flash Photolysis : LFP) permet d'étudier les modifications d'absorbance photo-induite résolu en temps grâce à l'excitation d'un échantillon par une brève impulsion d'un laser. Elle permet notamment l'observation des cinétiques de désexcitation d'états triplets et d'espèces radicalaires. Le fonctionnement de cet appareil est illustré dans le Schéma 4. Un laser émettant des impulsions d'une durée de l'ordre de la dizaine de nanosecondes est utilisé pour exciter un échantillon (système de pompe). Le système de détection (la sonde) se situe perpendiculairement à la pompe et comprend une source de lumière blanche pulsée, un monochromateur et un photomultiplicateur, relié à un oscilloscope. Le signal obtenu avec cet appareil correspond à la différence d'absorbance de l'échantillon avant et après l'impulsion laser. L'échantillon est sondé en continu, puis le laser vient le pomper instantanément, il est alors possible d'observer au cours du temps l'évolution du différentiel d'absorbance (ΔOD) induit par le pompage.

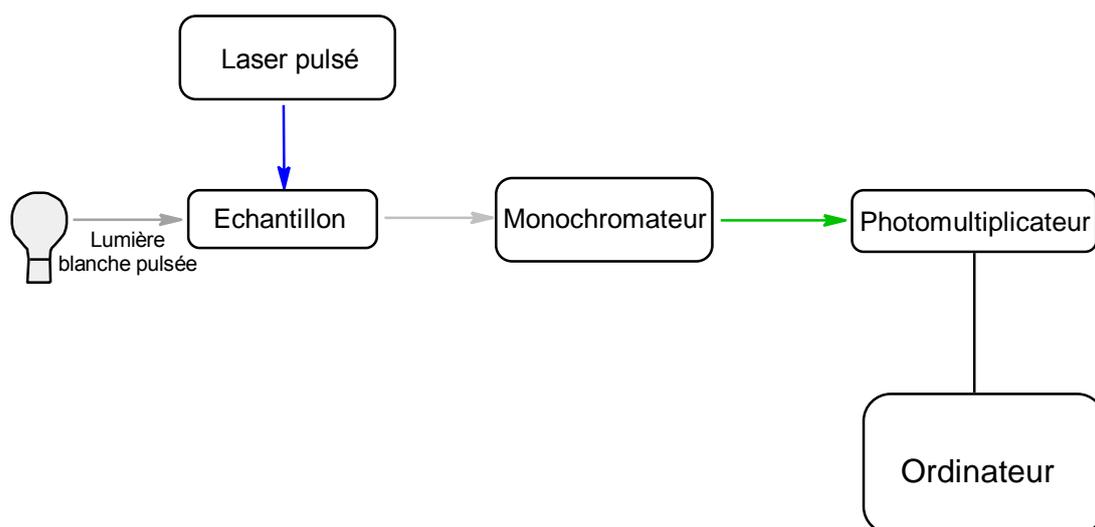


Schéma 4 : Schéma du fonctionnement d'un montage de photolyse laser éclair

Lorsque le signal obtenu est positif, cela signifie que le ΔOD est positif : il y a création d'une espèce possédant une bande d'absorption à la longueur d'onde étudiée. À l'inverse, lorsque le signal est négatif, cela signifie qu'il y a disparition d'espèces.

b. Conditions expérimentales

Plusieurs phénomènes peuvent perturber les signaux obtenus (inhibition des triplets par l'oxygène présents en solution, annihilation triplet-triplet...). Afin de les éviter, chaque solution analysée est préalablement dégazée à l'argon durant 20 minutes par bullage dans la cellule d'analyse. De plus, l'absorbance des solutions à la longueur d'onde d'excitation est fixée entre 0,3-0,4. Chaque analyse est réalisée dans une cuve en quartz à quatre faces actives.

Deux montages de LFP ont été utilisés durant cette thèse. Le premier montage utilise un laser Nd:YAG (Surelite) délivrant des impulsions de 10 ns à une fréquence de 10 Hz. Suite au passage de son signal fondamental à 1064 nm dans un doubleur et un tripleur de fréquence, le mélange des différents signaux permet d'obtenir une impulsion à 355nm. La chaîne d'analyse (*LP900, Edinburgh Instruments*) est composée d'une lampe à arc xénon pulsée, un monochromateur, un tube photomultiplicateur et d'un oscilloscope.

c. Préparation des solutions pour l'analyse des états excités triplets

Pour l'analyse fondamentale des états excités triplets des photobases, des formes acides et des produits de décarboxylation, des solutions dont l'absorbance est environ égale à 0,3 ont été préparées dans le but de limiter les phénomènes parasites comme l'annihilation triplet-triplet ou encore les effets de selfquenching.

d. Préparation des solutions de photobase et d'indicateur coloré pour la détermination de rendement quantique en base libre

Tout d'abord une première solution mère d'indicateur coloré (sel sodique de bleu de bromothymol) est préparée en diluant environ précisément 10 mg de produit dans une fiole jaugée de 100 mL. Ensuite une solution mère de photobase est préparée en diluant environ précisément 20 mg de produit dans une fiole jaugée de 50 mL. Enfin, 5 mL de la solution mère d'indicateur coloré sont prélevés avec une pipette jaugée de 5 mL puis placés dans une fiole jaugée de 25 mL. A ceux-ci sont ajoutés 2 mL de la solution mère de photobase, prélevés également avec une pipette jaugée de 2 mL. Enfin la fiole est remplie jusqu'au trait de jauge avec le solvant. Cette préparation est illustrée dans le Schéma 5. Ce protocole a été mis en place car il permet de peser une masse suffisamment importante pour être précise sur la balance tout en obtenant une absorbance de la photobase environ égale à 0,3. Concernant l'indicateur coloré, possédant un ϵ relativement élevé, ce protocole permet d'obtenir une absorbance suffisamment faible pour ne pas perturber les mesures spectroscopiques.

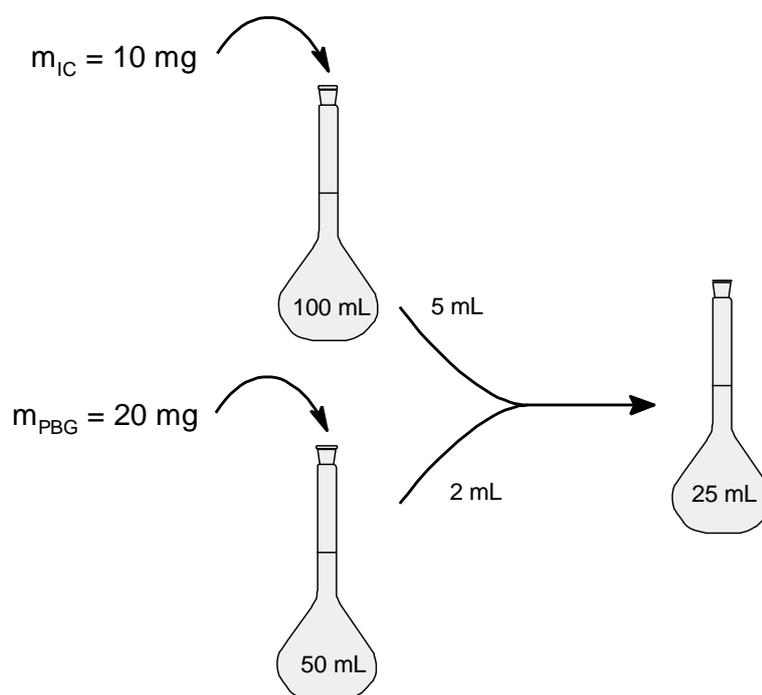


Schéma 5 : Méthode de préparation des solutions de photobase (PBG) et d'indicateur coloré (IC) pour la détermination de rendement quantique de décarboxylation

IV. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

a. Principe

Avec une analyse spectroscopique transitoire nanoseconde, il est possible de suivre l'évolution de la transmittance d'un échantillon en temps réel à l'échelle nanoseconde par détection électronique. Cette technique permet d'obtenir une cinétique à une longueur d'onde donnée. Il est alors nécessaire de prendre toutes ces cinétiques et de relever le différentiel d'absorbance à un temps donné après l'impulsion d'excitation nanoseconde afin de pouvoir construire un spectre d'absorption transitoire. Il est cependant impossible d'utiliser cette méthode pour des échelles picosecondes. En effet, la durée de vie des signaux y est plus courte que le temps de réponse des appareils électroniques de détection (tel un tube photomultiplicateur). Afin de pouvoir atteindre les échelles pico- et femtoseconde (ps et fs), l'idée n'est plus de suivre le ΔOD en temps réel, mais d'obtenir des spectres d'absorption transitoire à des temps ou délais définis par rapport à une impulsion d'excitation femtoseconde en créant un retard entre l'impulsion de pompe et de sonde. Le signal de pompe suit un trajet dont la longueur est fixe, il a donc toujours le même temps de parcours. Le signal de sonde quant à lui, suit un trajet optique situé sur une ligne à retard. Cette dernière est munie d'un moteur pas à pas permettant d'allonger ou de réduire la distance parcourue par l'impulsion de sonde, définissant ainsi le retard entre l'impulsion de pompe et celle de sonde. Enfin le temps zéro correspond à la cohésion temporelle des ondes de pompe et de sonde.

Concrètement, un laser orthovanadate d'yttrium dopé au néodyme ($Nd:YVO_4$) est utilisé pour pomper un cristal de titane-saphir ($Ti:Al_2O_3$) délivrant des impulsions à 810 nm d'une durée de 100 fs, à 83 MHz avec une énergie d'impulsion de 10^{-9} J (Schéma 2). Ces impulsions sont ensuite amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif permettant d'obtenir des énergies d'impulsions laser de l'ordre du mJ, avec une fréquence de 1kHz. Les impulsions laser sont à ce moment-là scindées en deux. La partie la plus énergétique (la pompe) est envoyée dans un amplificateur paramétrique optique colinéaire (OPA pour Optical Parametric Amplifier) qui va accorder en fréquence le signal de pompe, et ainsi permettre de choisir la longueur d'onde d'excitation. La seconde partie (la sonde), suit quant à elle la ligne à retard avant d'être focalisée et envoyée dans une lame de fluorine. Cette dernière permet de générer un continuum de lumière blanche (un signal polychromatique donc) qui sera séparé en deux faisceaux sondes (le 1^{er} sera appelé « référence », le 2nd appelé « échantillon ») avant de se diriger vers la cellule d'analyse. Ensuite, à l'instar du fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux, le signal de sonde « référence » traverse la cellule en un point donné. La pompe est superposée au signal de sonde « échantillon ». Enfin les signaux entrent dans un monochromateur muni d'une matrice CCD pour les enregistrer.

Pour résumer, à l'inverse de la LFP, cette technique permet d'obtenir un spectre d'absorption transitoire à un temps donné défini par le retard entre la pompe et la sonde. Pour reconstruire des cinétiques à différentes longueur d'onde, il est nécessaire de relever l'absorbance sur chaque spectre puis de la tracer en fonction du temps.

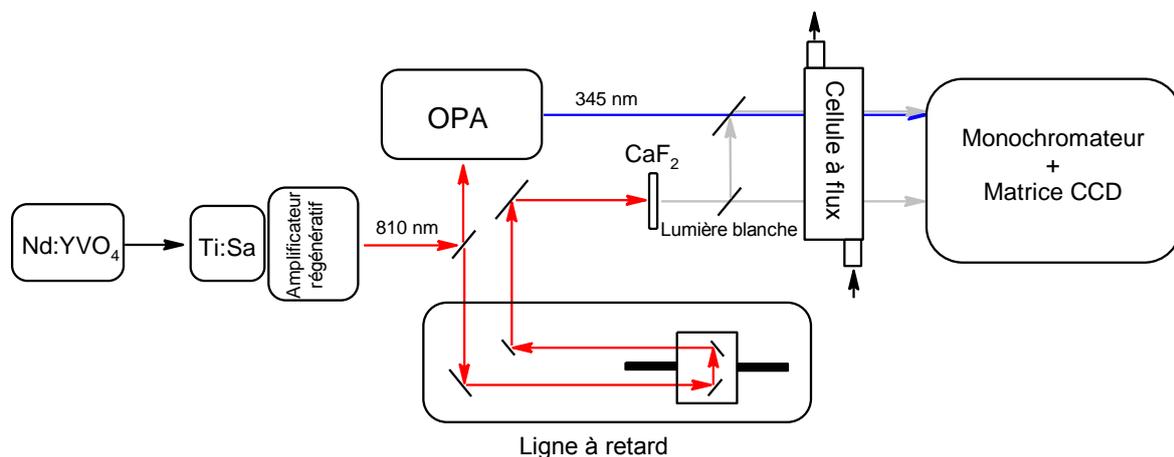


Schéma 6 : Modèle simplifié d'un montage spectroscopique à laser femtoseconde

b. Mise en forme des données expérimentales

Lorsque les spectres d'absorption transitoire ont été enregistrés à différents temps, il est nécessaire de mettre en forme les données obtenues et de les corriger afin de pouvoir les analyser correctement. Dans un premier temps, des mesures sont réalisées avant le *temps zéro* (moment auquel les impulsions de sonde et de pompe arrivent sur l'échantillon en même temps). On parle alors de temps de sonde négatifs, l'échantillon n'est encore pas pompé. Ces spectres, réalisés à temps négatifs, permettent de corriger à posteriori les signaux en leur enlevant la fluorescence stationnaire, mais également de passer outre les problèmes de variations de lignes de base. Dans un second temps, la déformation temporelle de l'impulsion de sonde, on parle de « chirp », doit être prise en compte. Pour rappel, la vitesse de la lumière est dépendante de l'indice de réfraction du matériau qu'elle traverse, ce dernier étant lui-même dépendant de la longueur d'onde. La sonde étant polychromatique, cela signifie que toutes ses longueurs d'onde ne vont pas arriver au même moment sur l'échantillon, et donc que le *temps zéro* (le moment où les impulsions de pompe et de sonde coïncident temporellement) est dépendant de la longueur d'onde (Schéma 7). Le *temps zéro* peut être parfaitement défini grâce à un effet d'optique non linéaire. En effet, dans certains solvants, lorsque les trains d'onde de la pompe et de la sonde sont en cohérence temporelle, il se produit ce que l'on appelle l'effet de modulation de phase croisée (XPM pour Cross Phase Modulation). Il y a alors génération d'un signal transitoire instantané au *temps zéro*, qui de par l'effet de déformation temporelle de l'impulsion de sonde (car polychromatique), est dépendant de la longueur d'onde. Afin de pouvoir déterminer ce *temps zéro* pour chaque longueur d'onde, il suffit d'enregistrer un spectre d'absorbance transitoire sur différents échantillonnages du solvant seul pour des délais pompes sondes allant de -5ps à 5 ps et de relever le délai pour lequel chaque longueur d'onde possède un signal transitoire instantané (Figure 1).

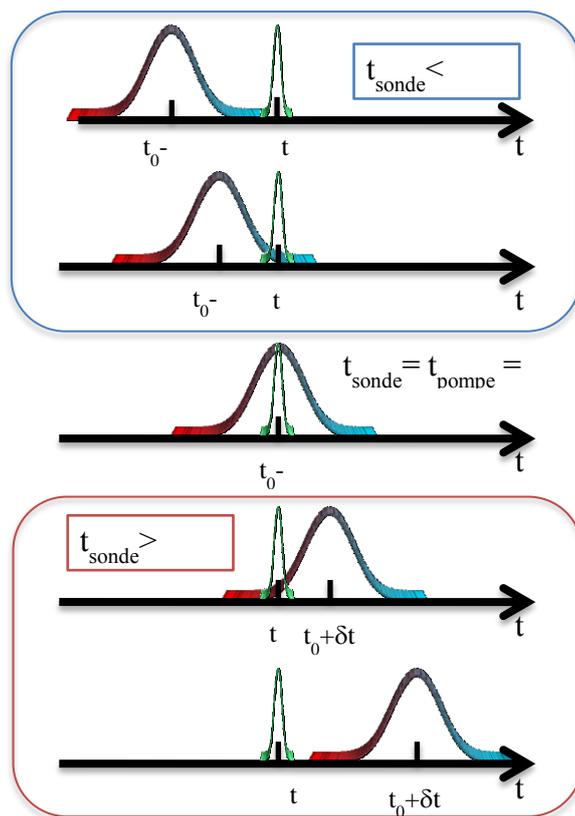


Schéma 7 : Illustration du phénomène de « chirp » représentant l'avancée d'un train d'onde de sonde en fonction du temps

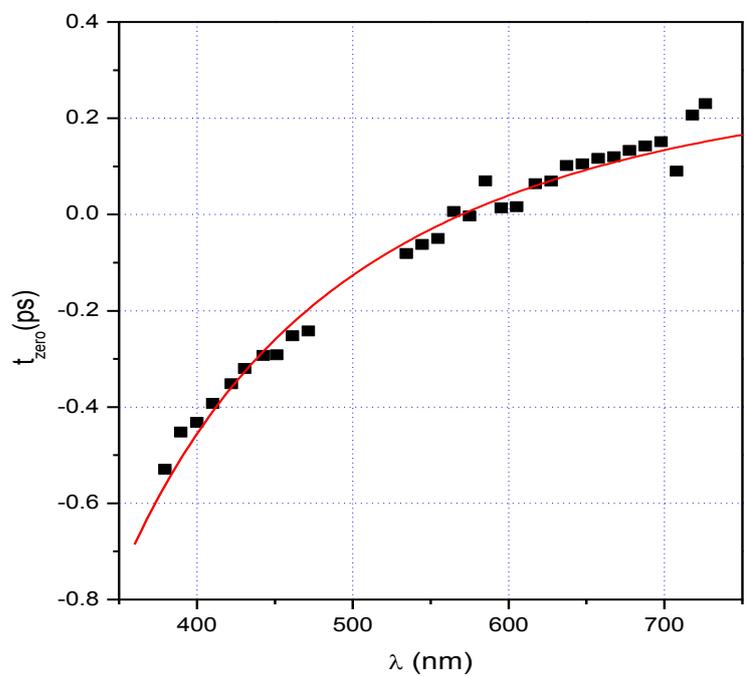


Figure 1 : Exemple de courbe de détermination du *temps zéro* en fonction de la longueur d'onde

c. Conditions expérimentales

La cellule d'analyse est en quartz et mesure 1 mm d'épaisseur. Elle permet la circulation de la solution. Cette dernière est réalisée de manière à avoir une absorbance de 0,3 à la longueur d'onde d'excitation.