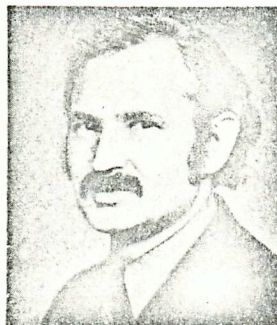


## Électrochimiluminescence \*

par Allen J. Bard

*(University of Texas at Austin et Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Paris VII)*

Qui, étant enfant, ne s'est pas émerveillé en regardant des vers luisants ?

Cette sorte de chimiluminescence, qui est la plus familière (comme celles du luminol ou de la luciférine), est souvent très compliquée et fait intervenir l'oxygène ou les enzymes (luciférase) dans les réactions. Il y a huit ans, une autre sorte de chimiluminescence a été découverte qui est plus simple

et aussi, qui permet l'obtention d'informations sur le mécanisme par lequel les électrons sont transférés. Faisons d'abord une petite révision des principes de la spectroscopie et de la photochimie, qui sont nécessaires pour comprendre l'électrochimiluminescence.

UV	violet	VISIBLE	rouge	IR
$\lambda$	390 nm		780 nm	
$\nu$	$7.7 \times 10^{14}$		$3.8 \times 10^{14}$	
E	3,2 ev		1,6 ev	
	73 Kcal		36 Kcal	

Figure 1.

Sur la figure 1 se trouve le spectre visible qui s'étend entre 390 nm (ou 3,2 eV) dans le violet jusqu'à 780 nm (ou 1,6 eV) dans le rouge. Donc, si une réaction chimique produit de la lumière plutôt que de la chaleur, il faut que l'enthalpie standard de la réaction ( $\Delta H^\circ$ ) soit comprise entre 1,6 et 3,2 eV. C'est une condition nécessaire (mais non suffisante) pour une réaction de chimiluminescence. La figure 2 montre une représentation par orbitales moléculaires des composés aromatiques ainsi que le processus d'excitation. La structure d'un composé peut se représenter par orbitales moléculaires (o.m.) : les orbitales liantes (o.l.), qui sont remplies avec des électrons dans l'état fondamental et les orbitales antiliantes (o.a.) qui sont vides dans cet état.

\* Conférence présentée aux Journées d'électrochimie 1973 (Pau, 7-9 novembre)

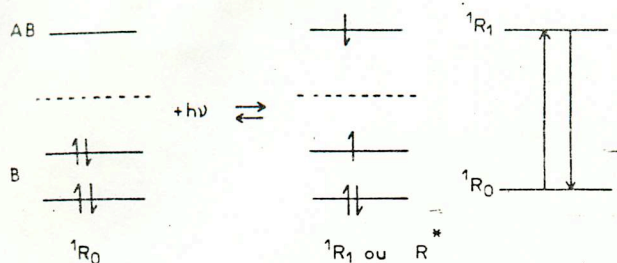


Figure 2.

Avec l'absorption d'une radiation, c'est-à-dire l'absorption d'un photon par la molécule, un électron est transféré d'une orbitale liante à une orbitale antiliante. On peut représenter la même chose par un diagramme des niveaux d'énergie. L'absorption de la lumière (ou l'absorption d'un photon) induit une transition entre le niveau fondamental et un niveau excité. Donc, dans ce processus, « la photoexcitation », la radiation absorbée correspond à l'énergie nécessaire pour induire l'excitation électronique, c'est-à-dire pour provoquer le transfert d'un électron d'un certain niveau électronique à un autre, d'énergie supérieure. Quelquefois, après la formation de l'état excité, la molécule peut retomber à l'état fondamental avec émission d'un photon. Ce processus est appelé « fluorescence ». Dans les réactions chimiluminescentes l'état excité est produit par l'énergie chimique et non par l'énergie lumineuse, c'est-à-dire, la molécule naît excitée dans une réaction chimique. Après sa naissance dans l'état excité, elle retombe à l'état fondamental avec émission de lumière. La figure 3 montre les niveaux d'énergie pour deux hydrocarbures aromatiques, le diphenyl-9,10 anthracène (D.P.A.) et le rubrène. Pour le D.P.A. le niveau excité est situé à 3,0 eV au-dessus du niveau fondamental. La fluorescence a lieu dans la région violette du spectre. Pour le rubrène, cette transition est seulement de 2,3 eV, et l'émission est jaune ou orange. Il faut aussi noter les autres niveaux, ceux des états triplets, qui sont situés au-dessous des niveaux singulet excités. Pour le D.P.A. la différence entre le niveau triplet et le niveau fondamental est 1,7 eV. L'énergie de l'état triplet est toujours inférieure à celle de l'état singulet excité parce que les électrons sont appariés dans l'état singulet et ne sont pas appariés dans l'état triplet. Du fait de la règle de Hund, les états dans lesquels les électrons ne sont pas appariés ont une énergie inférieure à ceux dont les électrons sont appariés dans les mêmes orbitales moléculaires. On n'observe pas ordinairement d'émission pour la transition entre le niveau triplet et le niveau fondamental (la phosphorescence) en phase

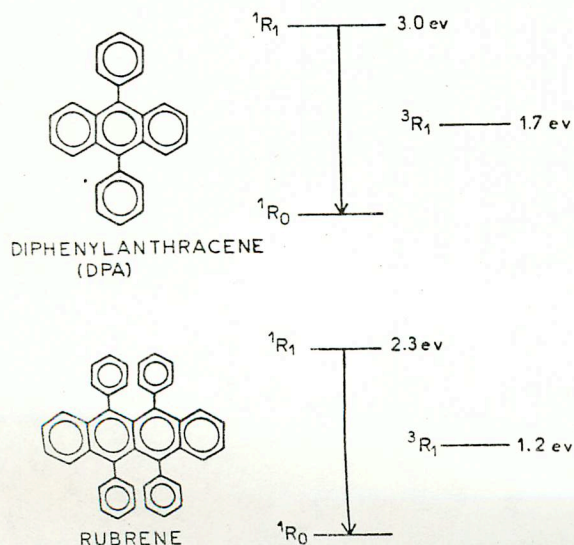


Figure 3.

liquide, parce que le temps de vie radiative de l'état triplet est long et que l'état triplet peut disposer d'un excédent d'énergie par désactivation non radiative (en anglais « Quenching »). Les cellules pour les études d'électrochimiluminescence (E.C.L.) sont les mêmes que celles utilisées pour les études électrochimiques dans les solvants aprotiques. Par exemple, le montage représenté figure 4 comporte une électrode de travail, ordinairement un fil ou un disque de platine qui est mis dans le spectromètre, une électrode de référence et une électrode auxiliaire. La cellule est branchée sur une ligne à vide poussé. Le solvant est ajouté à la cellule par distillation et toutes les expériences sont faites sous vide. Avec cette méthode, l'introduction d'eau et d'oxygène dans la solution est évitée. On emploie le plus souvent des solvants comme le diméthylformamide (D.M.F.) et l'acétonitrile (A.C.N.) et comme électrolytes-supports, les perchlorates ou tétrafluoroborates de tétrabutylammonium (T.B.A.P.).

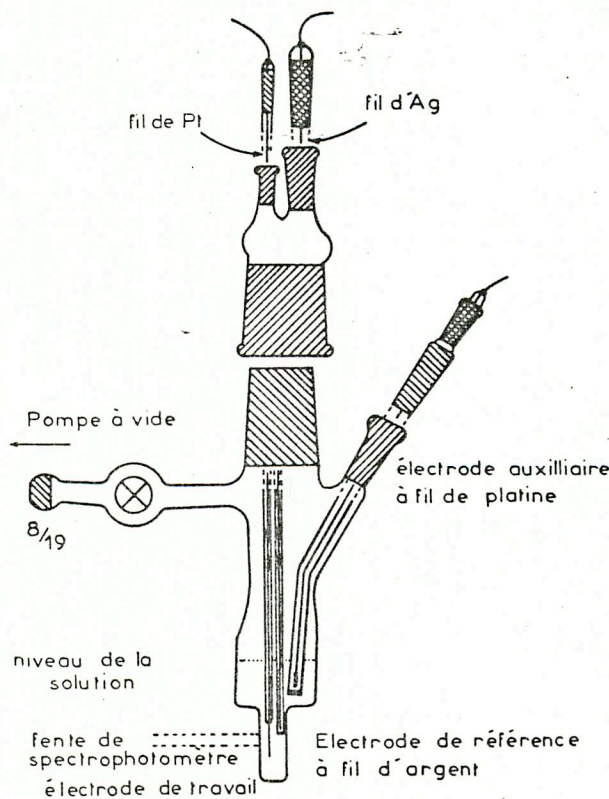


Figure 4.

### L'expérience d'E.C.L.

Considérons une expérience avec une solution de D.M.F., de T.B.A.P. (0,1 M) et D.P.A. (1 mM) dans une cellule comme celle qui est représentée figure 4. Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique sont montrés en haut dans la figure 5. On observe un pic dans la région des potentiels négatifs, qui correspond à l'échange d'un électron par molécule dans la réaction :  $D.P.A. + e \rightleftharpoons D.P.A.^-$  ou, sur le diagramme orbitale moléculaire, à l'addition d'un électron dans l'orbitale antiliante à  $-1,8$  V (fig. 6a). La vague qu'on obtient en inversant le balayage correspond à l'oxydation du  $D.P.A.^-$ , qui est un radical-anion très stable. Si on se déplace vers les potentiels positifs, on voit un pic d'oxydation du D.P.A. Ce pic correspond aussi à l'échange d'un électron par molécule, c'est-à-dire  $D.P.A. - e \rightleftharpoons D.P.A.^+$ . A faible vitesse de balayage, on ne peut pas observer de vague par inversion de potentiel dans le D.M.F. Mais lorsque la vitesse de balayage est élevée, ou avec des solvants comme l'A.C.N. ou le dichlorométhane, un pic cathodique apparaît en

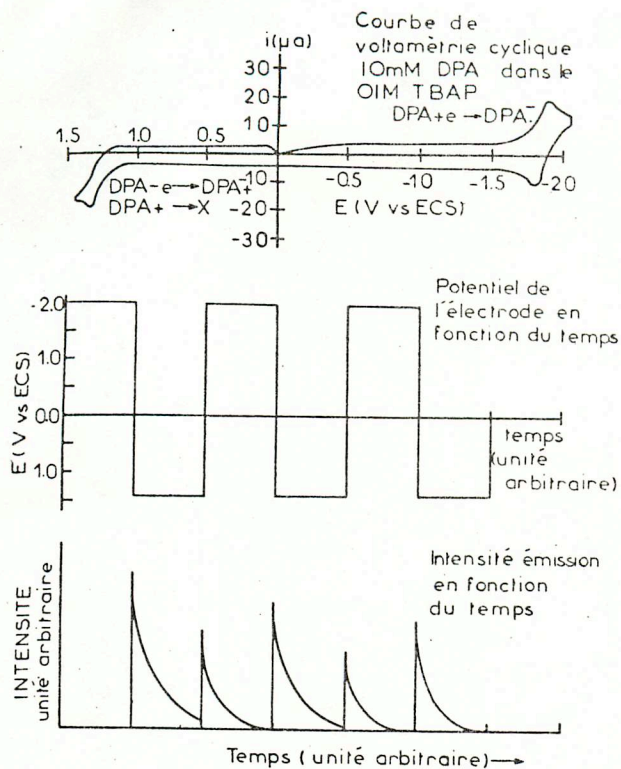


Figure 5.

inversant le potentiel, qui correspond à la réduction du D.P.A.<sup>+</sup>. Cette vague d'oxydation correspond à l'enlèvement d'un électron d'une orbitale antiliante (fig. 6b).

On peut se demander ce qui se passe lorsque le radical-anion réagit sur le radical-cation. A première vue cela paraît très simple. Un électron est transféré du D.P.A.<sup>-</sup> au D.P.A.<sup>+</sup>. Mais lequel ? Quel électron est ôté du radical-anion (formellement), celui de l'orbitale antiliante (avec la formation du D.P.A. à l'état fondamental) ou celui de l'orbitale liante (avec la formation de l'état excité) (fig. 6c) ? Bien que l'électron de l'orbitale antiliante apparaisse comme le plus disponible, l'énergie de la réaction est grande et si deux molécules de D.P.A. à l'état fondamental sont produites, il faut que 3,0 eV soient libérés sous forme de chaleur. Si l'état excité du D.P.A. est produit, l'énergie de réaction peut être libérée sous forme de

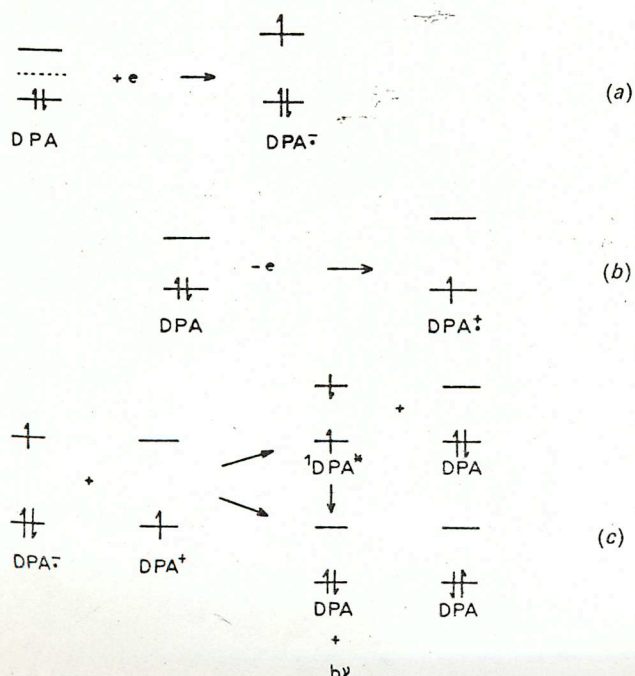


Figure 6. Diagrammes orbitales moléculaires. De haut en bas : réduction du D.P.A., oxydation du D.P.A., transfert d'électron.

lumière. Il est difficile d'étudier cette réaction en mélangeant les deux radicaux-ions à cause de leur instabilité et de la difficulté de produire et de conserver leurs solutions. Mais il est possible de faire cette réaction près de la surface d'une électrode par génération électrochimique des deux radicaux-ions. D'abord on effectue un saut de potentiel jusqu'au niveau nécessaire à la

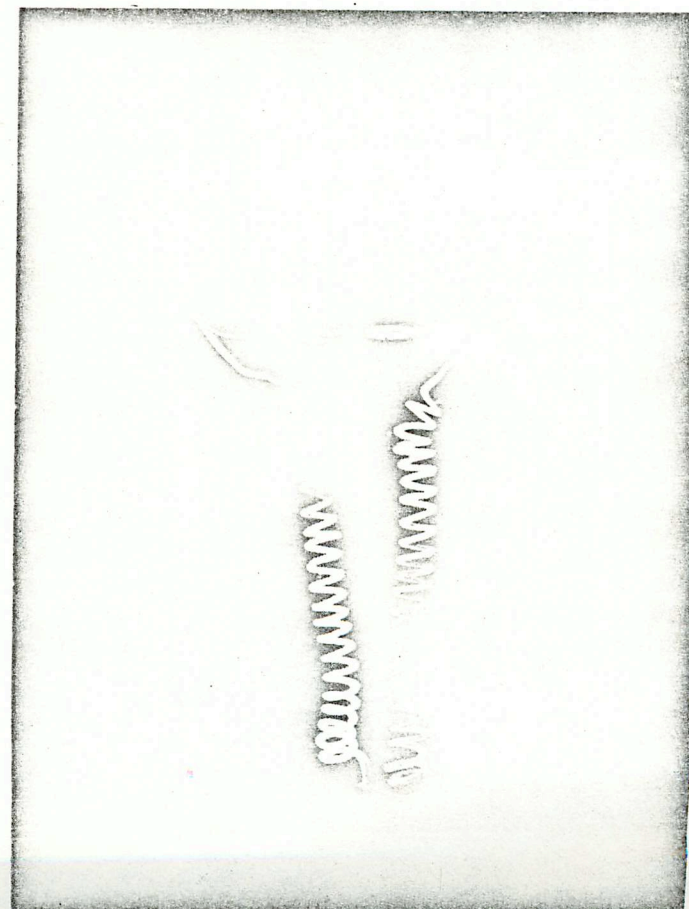
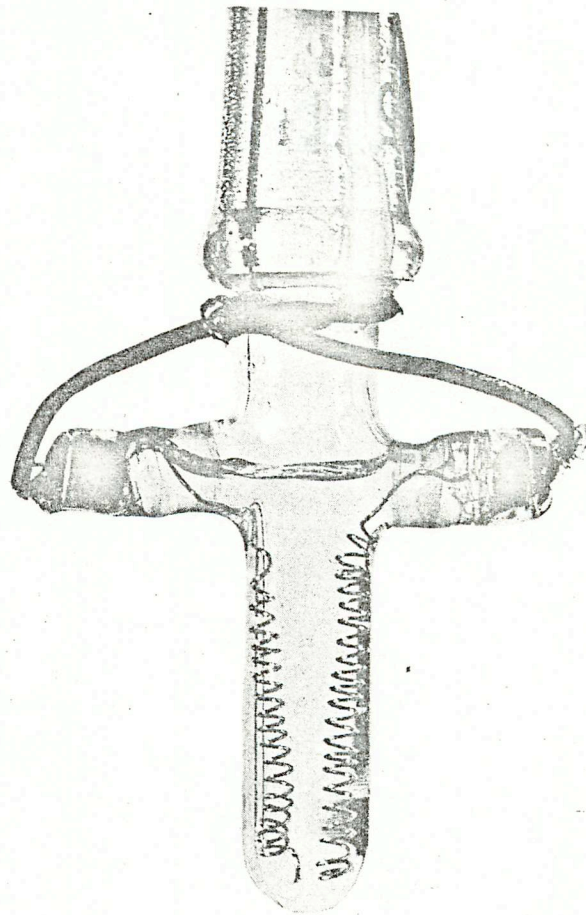


Figure 7.

production du radical-anion (fig. 5). De la sorte une couche de radical anion se forme, qui diffuse depuis l'électrode. Ensuite on effectue un saut de potentiel en sens inverse jusqu'au niveau nécessaire à la formation du radical-cation. Le radical-cation qui diffuse de l'électrode rencontre le radical-anion qui s'en approche par diffusion. La réaction entre les deux a lieu dans une couche mince. Si on observe alors l'électrode à l'aide d'un photomultiplicateur ou à l'œil nu, on peut voir un éclat de lumière chaque fois que l'on fait un nouveau saut de potentiel. La figure 7 montre des photos de ce phénomène. La cellule comporte un rodage conique avec deux électrodes de platine en forme de spirales. La solution contient du D.M.F. et du rubrène. Par application d'un courant alternatif ou de sauts de potentiels alternés, on peut voir l'émission caractéristique de fluorescence du rubrène, près de l'électrode.

Ce phénomène, appelé électrochimiluminescence (E.C.L.), a été étudié par quelques groupes (Chandross et Visco à Bell Labs, Hercules au M.I.T., un groupe à la Cyanamid, et par nous-mêmes à l'Université de Texas) à la fin de la décennie 1960-1970. Un des problèmes les plus importants de l'E.C.L. était de savoir si la production de l'état excité par transfert d'électron était un phénomène général, ou s'il avait lieu seulement avec certains hydrocarbures aromatiques et quelle était l'efficacité de la production de lumière, autrement dit, quel était le nombre des états excités produits. Je montrerai dans la suite, que le phénomène est très général et qu'il est quelquefois très efficace. Je voudrais aussi proposer l'hypothèse que le transfert d'un électron conduit à la production d'une molécule excitée, lorsque cela est énergiquement possible.

#### E.C.L. à l'électrode à disque-anneau

Bien que l'on puisse produire l'E.C.L. transitoire sur une seule électrode fixe au moyen de sauts de potentiel alternés, l'analyse des résultats est compliquée par le courant capacitif aussi bien que par l'oxydation d'une partie du radical-anion à l'électrode pendant le saut de potentiel anodique et la réduction d'une partie du radical-cation pendant les sauts de potentiel cathodique. La détermination du rendement de l'E.C.L.,  $\phi_{\text{écl}}$ , qui est le nombre de protons libérés divisé

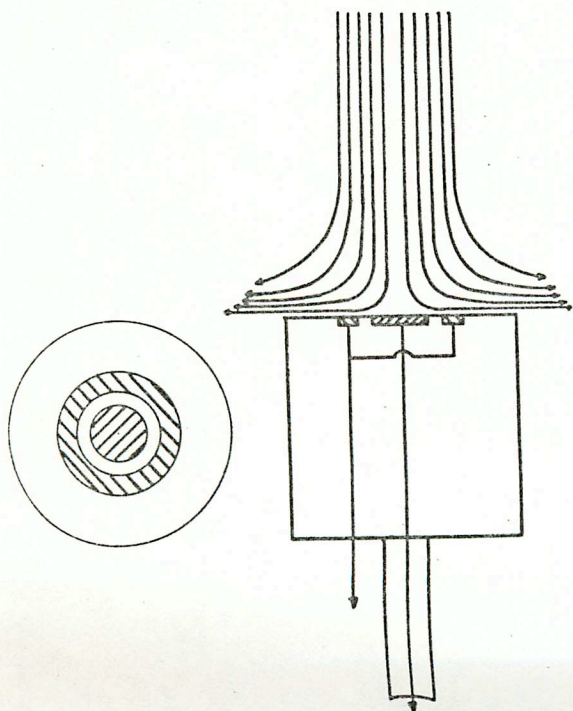


Figure 8.

par le nombre de transferts d'électron, est particulièrement compliqué par ces deux effets. Pour les éviter, on peut obtenir une E.C.L. stationnaire à une électrode tournante disque-anneau (E.D.A.) par génération continue des réactifs sur le disque et sur l'anneau. L'électrode disque-anneau d'abord décrite par Frumkin, Levich et Nekrasov comprend un disque et un anneau séparés de platine, par exemple, et isolés par une couche mince de Teflon (figure 8). La rotation provoque un mouvement du liquide tangentiel et radial à la surface de l'électrode, du disque vers l'anneau, et, en même temps, une aspiration du liquide vers l'électrode depuis le fond de la cellule. Ordinairement l'électrode à anneau sert d'électrode indicatrice de la réaction qui s'est déroulée sur le disque (l'électrode génératrice). Mais en E.C.L. toutes les deux servent d'électrodes génératrices. L'appareil pour les études d'E.C.L. avec l'électrode disque-anneau sous vide est représenté sur la figure 9. Le moteur est enfermé dans un rodage de verre et on fait le vide dans tout l'appareil. Au-dessous de la cellule se trouve un prisme servant à observer l'émission lumineuse. Le résultat de l'expérience d'E.C.L. à l'électrode disque-anneau avec le radical-anion produit sur le disque et le radical-cation sur l'anneau est un anneau de lumière stationnaire

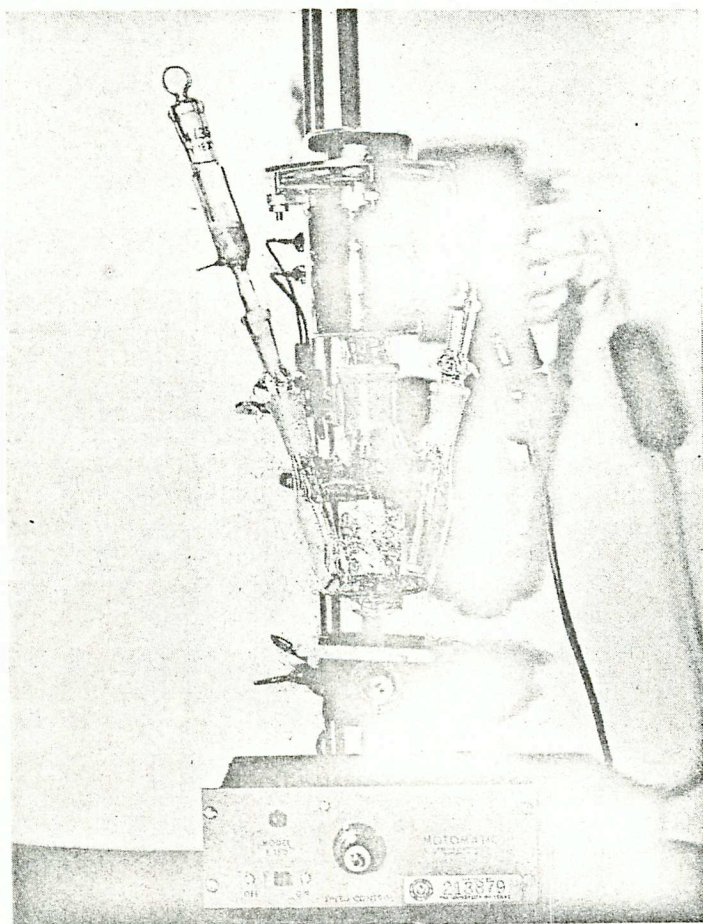


Figure 9.

(appelé par les chercheurs de notre équipe « le cercle de feu » (figure 10). La réaction a lieu sur le bord intérieur de l'anneau. Il est possible en utilisant la technique de simulation digitale d'analyser la réaction d'oxydoréduction et le flux hydrodynamique pendant l'E.C.L. et aussi de prédire la variation de l'intensité d'émission avec la vitesse de rotation ainsi que la vitesse de la réaction. On peut prédire aussi l'emplacement de l'émission sur la surface de l'anneau. Pour une réaction d'oxydo-réduction rapide, l'intensité d'E.C.L. est contrôlée par la vitesse de diffusion et de convection et on peut prédire un accroissement linéaire d'intensité avec la racine carrée de la vitesse de rotation  $\omega$ . On peut aussi prédire que

l'émission doit se produire sur le bord intérieur de l'anneau. Quand la vitesse du transfert d'électron est plus faible, l'intensité d'émission doit décroître avec  $\omega$  et l'émission doit être observée sur toute la surface de l'anneau. Expérimentalement on constate en effet que pour toutes les valeurs de la vitesse de rotation (jusqu'à 8 000 tours par minute) un accroissement linéaire de l'intensité, ce qui montre que la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction est plus grande que  $10^5\text{-}10^6 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

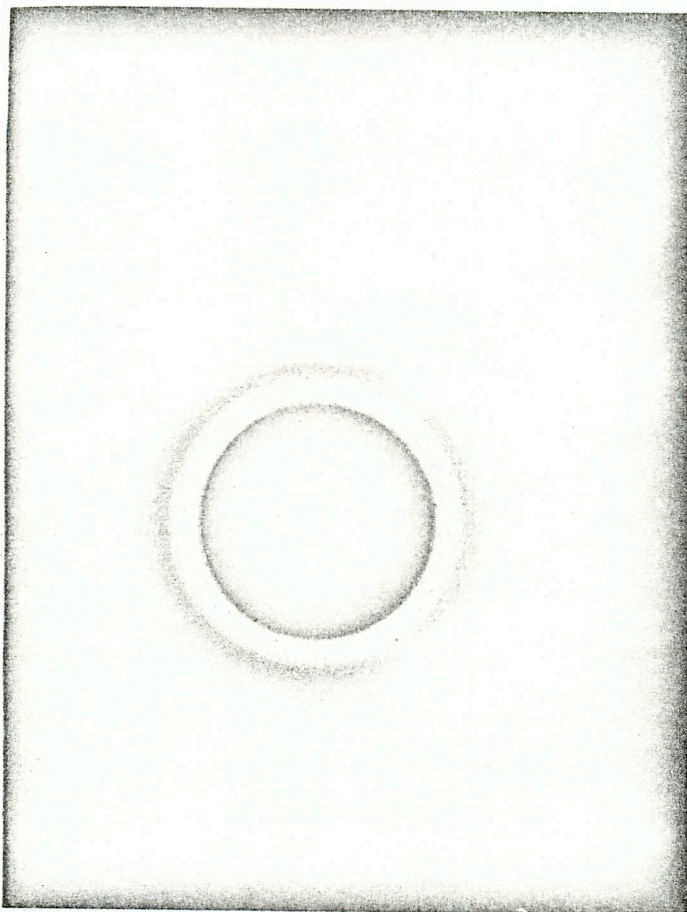


Figure 10. Lumière stationnaire d'E.C.L. à l'électrode disque-anneau.

On peut étudier aussi la variation d'intensité de l'E.C.L. avec le potentiel en utilisant l'électrode disque-anneau. La figure 11 montre les résultats obtenus avec le D.P.A. Pour l'expérience, à droite, le potentiel de l'anneau est fixé à une valeur où le radical-cation est produit et le potentiel du disque varie linéairement vers les valeurs négatives. Quand le potentiel du disque atteint la valeur nécessaire à la production du radical-anion, une vague d'émission est observée. Mais

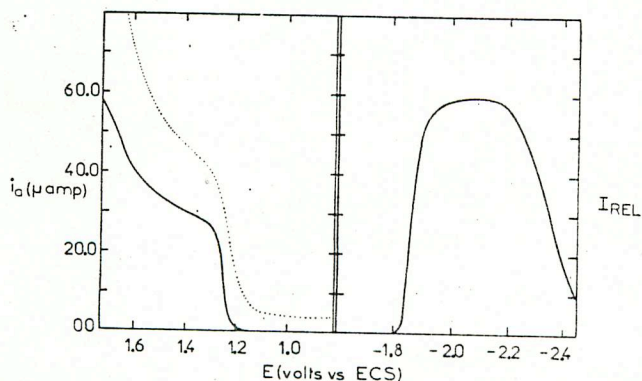


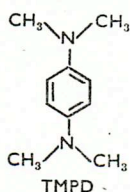
Figure 11.

aux potentiels où le dianion est produit, l'émission décroît. En revanche, si on fixe le potentiel de l'anneau à une valeur où le radical-anion est produit et

si le potentiel du disque varie vers les potentiels positifs, on peut voir deux vagues d'émission, une pour la production du radical-cation et l'autre pour la production du dication. L'enlèvement d'un électron du radical-anion par quelques oxydants assez forts peut donc produire l'état excité.

### Réactions d'énergies insuffisantes

La réaction entre le D.P.A.<sup>-</sup> et le D.P.A.<sup>+</sup> est appelée une réaction d'énergie suffisante (R.E.S.) parce que l'enthalpie standard du processus de transfert d'électron libère assez d'énergie pour produire l'état excité singulet directement. Il est possible, cependant, d'utiliser un oxydant plus faible que le D.P.A. pour la réaction redox. Par exemple, on peut employer la NN-tétraméthyl-*para*-phénylène diamine (T.M.P.D.) comme source de l'oxydant. La T.M.P.D. est oxydée



plus facilement que le D.P.A., vers 0,2 V. La figure 12 montre une expérience sur l'électrode disque-anneau où, encore une fois, l'anneau est employé pour produire le D.P.A.<sup>-</sup>; mais ici la solution contient également de

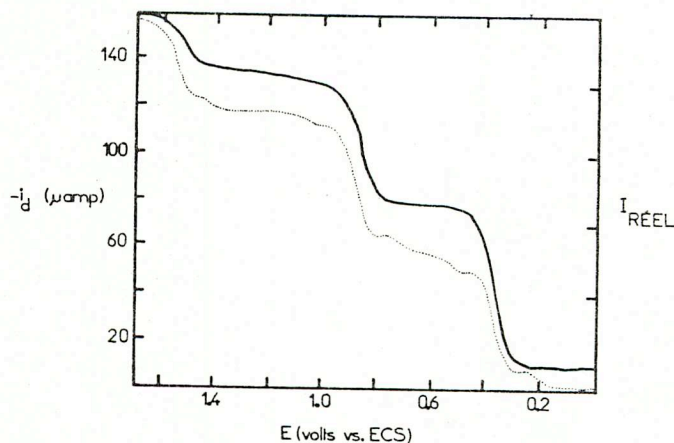


Figure 12.

la T.M.P.D. Lorsque le potentiel du disque atteint la valeur nécessaire à la production du T.M.P.D.<sup>+</sup>, on note un accroissement du courant et aussi de l'émission du D.P.A.<sup>+</sup>. De plus, quand le potentiel atteint la valeur où le T.M.P.D.<sup>2+</sup> ou le D.P.A.<sup>+</sup> sont produits, on voit une augmentation de l'émission. Dans ce cas, l'enthalpie standard du processus redox est trop petite pour produire directement l'état singulet excité, mais l'émission est encore celle de l'état singulet excité de D.P.A. Ces réactions sont appelées les réactions d'énergie insuffisante. Comment peut-on expliquer une émission d'énergie plus grande que celle disponible dans la réaction ? L'explication suivante peut être donnée : l'énergie est suffisante pour la formation de l'état excité triplet, qui exige seulement 1,7 eV (figure 13). En d'autres termes, le principe de formation des états excités pendant un transfert d'électron s'applique encore : un électron est encore retiré de l'orbitale moléculaire liante, mais cette fois en laissant deux électrons non appariés. La formation de l'état triplet est suivie par une réaction d'annihilation triplet-triplet (A.T.T.), qui est bien connue en spectroscopie (c'est la fluorescence retardée découverte par Parker et Hatchard). Ici, deux états triplets

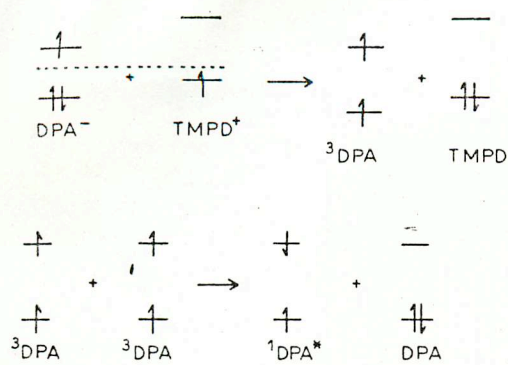


Figure 13. En haut, transfert d'électron d'une réaction d'énergie insuffisante. En bas, l'annihilation triplet-triplet.

réagissent en formant un état fondamental et un état excité singulet. Pour le D.P.A. chaque triplet apporte 1,7 eV, ce qui est suffisant pour produire l'état excité singulet.

Les preuves de la formation des états triplets, et de l'A.T.T. sont :

1. l'absence d'E.C.L. quand l'énergie de la réaction redox est plus petite que l'énergie de l'état triplet,
2. l'isomérisation du *cis*-stilbène par les triplets produits par la réaction redox (l'expérience de Faulkner et Freed) et,
3. l'effet du champ magnétique sur l'E.C.L. Ce dernier effet est très intéressant. Nous avons noté, dans les publications traitant de physique de l'état solide, l'étude de Merrifield et Avakian sur l'effet du champ magnétique sur l'émission violette d'un cristal d'anthracène pendant l'irradiation par la lumière rouge. Ces auteurs ont montré que le champ magnétique diminue la vitesse de l'A.T.T. Nous avons pensé que le même effet aurait lieu en E.C.L. La figure 14 montre les

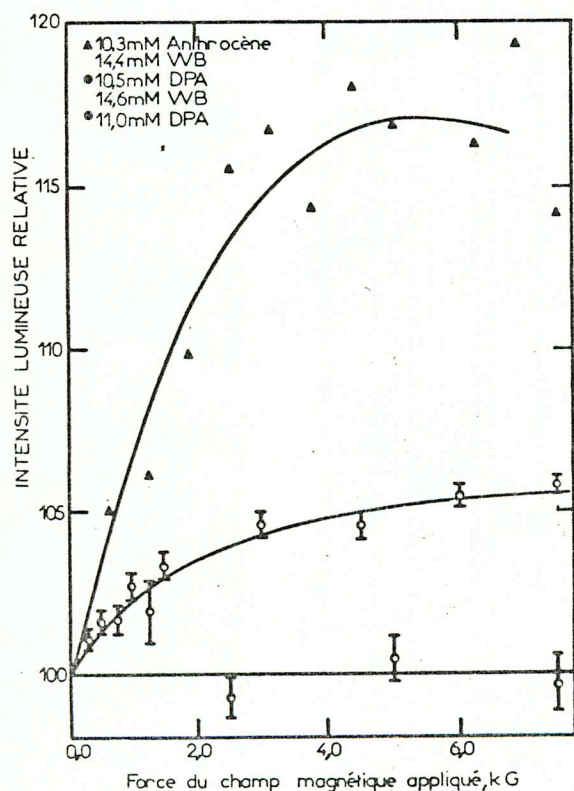


Figure 14. Influence du champ magnétique sur l'intensité d'E.C.L.

résultats des expériences E.C.L. sous l'influence d'un champ magnétique. C'est un graphique de l'intensité d'émission de l'E.C.L. avec l'intensité du champ magnétique. Pour le cas du D.P.A. seul, l'intensité ne dépend pas du champ parce que c'est une réaction d'énergie suffisante. Mais dans le cas de la réaction du D.P.A.-

ou du radical anion de l'anthracène avec le T.M.P.D.+ un effet du champ magnétique est observé. L'intensité d'E.C.L. augmente avec le champ magnétique. Le même effet est observé pour plusieurs réactions d'E.C.L., par exemple, pour l'E.C.L. du tétracène (figure 15). Ici,

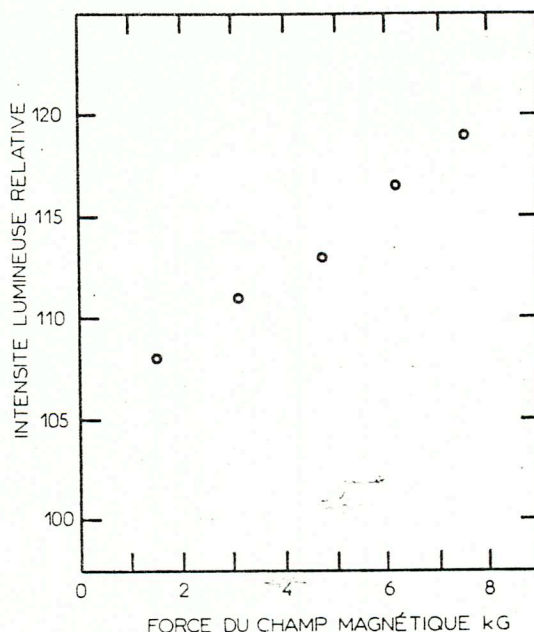


Figure 15.

l'énergie de l'état triplet est à peine suffisante pour produire l'état singulet excité, et on n'avait jamais observé la fluorescence retardée. On peut donc noter que l'E.C.L. est capable de produire des états triplets qu'on ne peut pas obtenir par photoexcitation. Il me faut remarquer cependant que le champ magnétique produit une diminution dans la vitesse de la réaction A.T.T., aussi bien à l'état solide qu'en solution. Regardons, par exemple, les résultats obtenus pour la fluorescence retardée de l'anthracène (figure 16) : l'accroissement qui

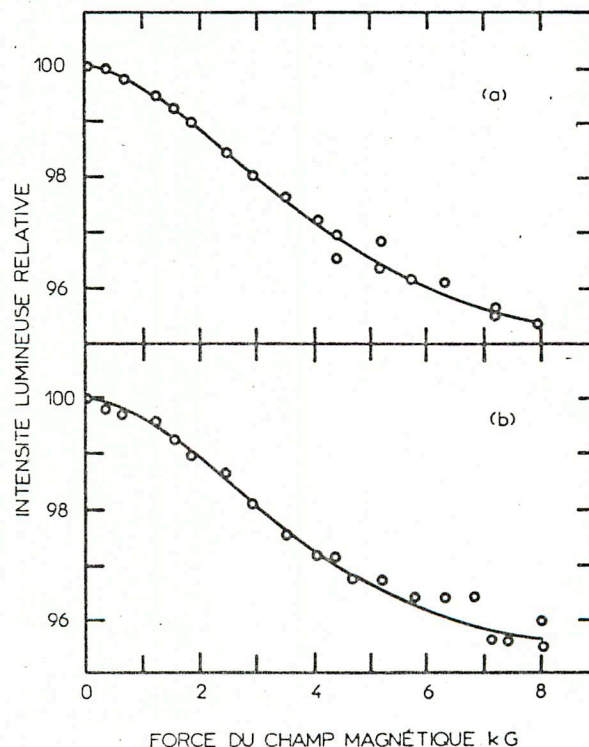


Figure 16.

est observé dans l'intensité d'E.C.L. peut être attribué à plus faible désactivation non radiative de l'état triplet par les radicaux-ions.

### E.C.L. avec d'autres composés

On peut produire l'E.C.L. avec beaucoup de composés autres que les hydrocarbures aromatiques. Par exemple considérons une solution, dans le D.M.F., de thianthrène (T.H.) et de diphényloxadiazole (P.P.D.). La voltamétrie cyclique du système est représentée sur la figure 17. L'oxydation du T.H. avec la formation du radical-cation est réversible et également la réduction du P.P.D. en radical-anion. Les radicaux-ions

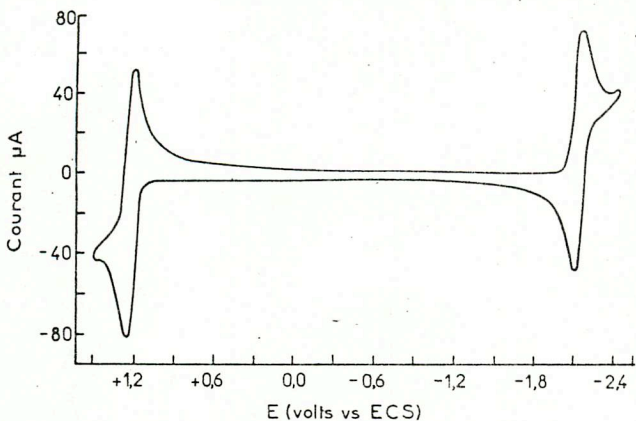


Figure 17. Voltamétrie cyclique du système D.M.F.-thianthrène-diphényloxadiazole.

sont tous les deux stables. De la même façon, si on effectue des sauts de potentiel, on peut obtenir l'E.C.L. (figure 18). Dans le cas présent on observe

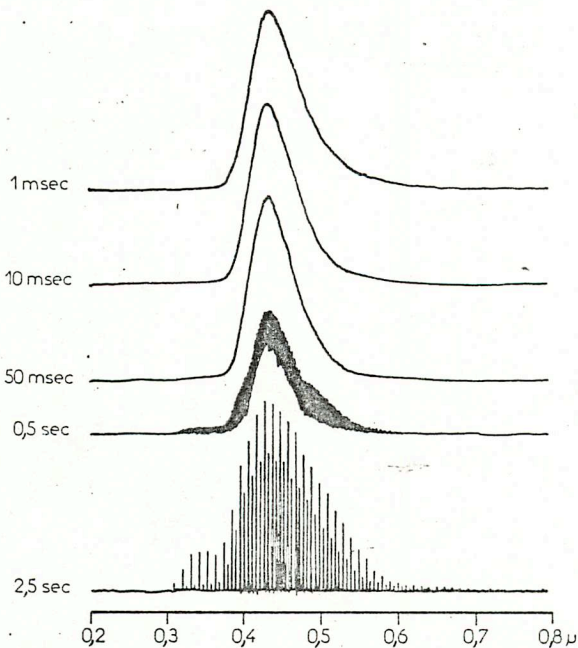
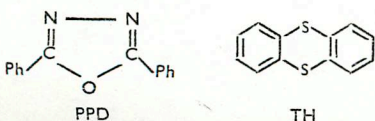


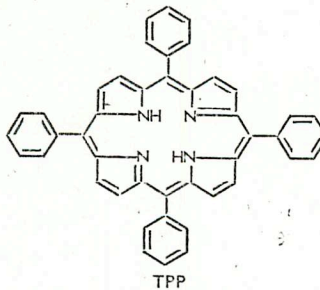
Figure 18.

deux pics d'émission : l'un pour la fluorescence du T.H., avec T.H.\* produit par une R.E.S., et l'autre pour le fluor du P.P.D., qui est le résultat d'une A.T.T. Ici le spectre d'E.C.L. dépend de la fréquence des sauts de potentiel. Pour les fréquences faibles (pour des impulsions de 2,5 s) les deux pics sont observés. Mais quand la fréquence devient plus forte, le pic du P.P.D. disparaît.



Les porphyrines peuvent produire l'E.C.L. également. Ces composés sont intéressants parce que la chlorophylle est une porphyrine qui exécute une sorte d'E.C.L. à

l'envers : en photosynthèse la chlorophylle absorbe un photon et conduit à des produits oxydés ou réduits, peut être au travers de radicaux-ions. Nous avons étudié la tétraphénylporphyrine (T.P.P.). La voltamétrie



cyclique de ce composé dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est montrée sur la figure 19. On peut voir que l'oxydation et la

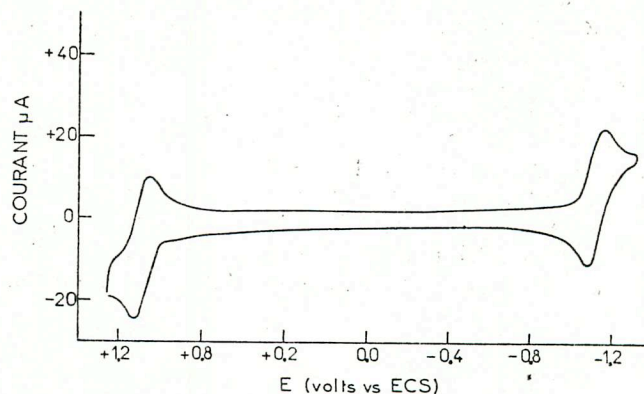


Figure 19. Voltamétrie cyclique de la tétraphénylporphyrine dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

réduction de la T.P.P. a lieu très facilement avec formation de radicaux-ions très stables. Encore une fois on peut obtenir l'E.C.L. en utilisant la technique des sauts de potentiel (figure 20). Ici le spectre se

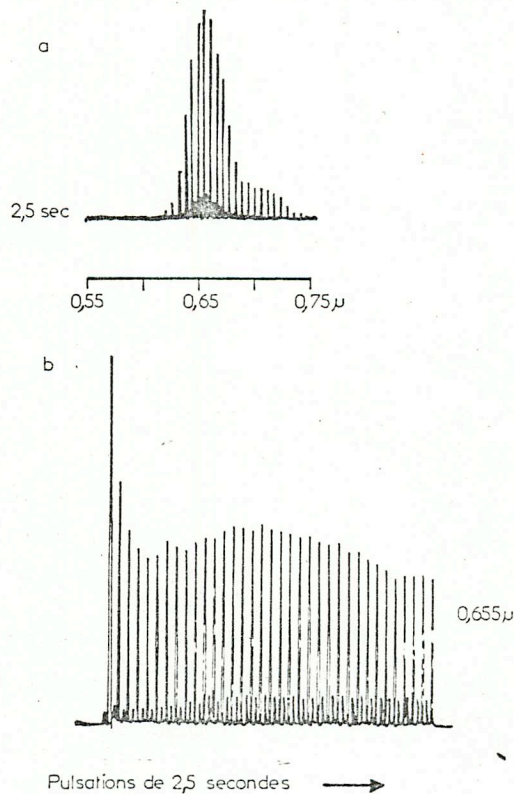


Figure 20.

trouve dans la région rouge, avec les pics à 650 et 710 nm. On peut voir que l'intensité est tout à fait stable dans le temps.

Une autre catégorie de composés est celle des

chélates métalliques. Par exemple la figure 21 montre la voltamétrie cyclique du perchlorate de tris-bipyridyl-ruthénium (II) dans une solution d'acétonitrile. L'électrochimie de ce composé est très riche et montre trois vagues de réduction réversibles et une quatrième vague de réduction irréversible ainsi qu'une vague d'oxydation. Les vagues réversibles de réduction sont égales et correspondent à l'addition d'un électron pour conduire à des molécules avec des charges + 1, 0, - 1. Le quatrième pic est plus grand que les autres et est irréversible à faible vitesse de balayage, mais à très fortes vitesses de balayage, de l'ordre de 100 v/s, cette vague tend à devenir réversible et plus petite. Cette dernière vague correspond vraisemblablement à l'addition d'un quatrième électron suivie par la perte des groupes bipyridyles, qui sont réduits immédiatement à ces potentiels. La vague d'oxydation est réversible et de même hauteur que les premières vagues de réduction; elle correspond à la formation d'une molécule avec une charge + 3. La molécule  $Ru(bipy)_3^{2+}$  a été choisie pour cette étude parce qu'elle permet d'obtenir la luminescence par photoexcitation (et aussi la chimiluminescence quand l'état + 3 est réduit par l'hydrazine); cette émission correspond à la transition radiative entre le niveau triplet et le niveau fondamental qui est normalement interdite, mais est permise dans cette molécule à cause de la présence de l'atome métallique.

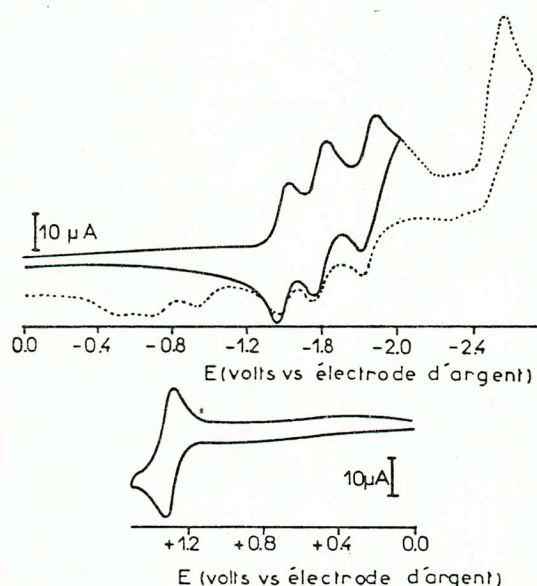


Figure 21. Voltamétrie cyclique du perchlorate de tris-bipyridyl-ruthénium (II) dans une solution d'acétonitrile.

Quand on provoque des sauts de potentiel entre la vague d'oxydation et n'importe laquelle des vagues de réduction, une émission d'E.C.L. est observée, qui correspond presque, mais pas exactement, à l'émission de luminescence (figure 22). Notez que l'E.C.L. dans ce cas est d'une nouvelle sorte, car la réaction de

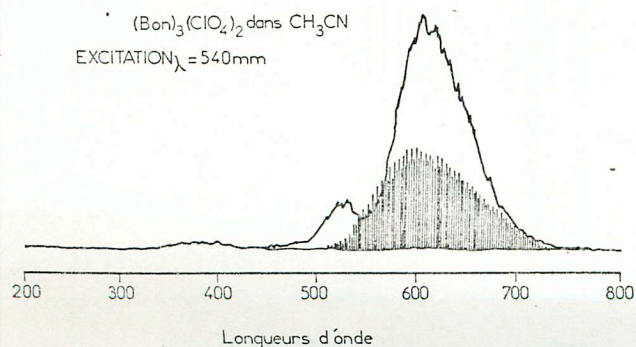


Figure 22.

transfert d'électron produit un état triplet qui émet lui-même.

On peut étudier le rendement d'E.C.L. avec l'électrode à anneaux. Le potentiel de l'anneau est fixé pour que l'espèce + 3 soit produite, et le potentiel du disque varie vers les valeurs négatives. On voit les trois vagues de réduction et les trois vagues d'émission (figure 23). Par

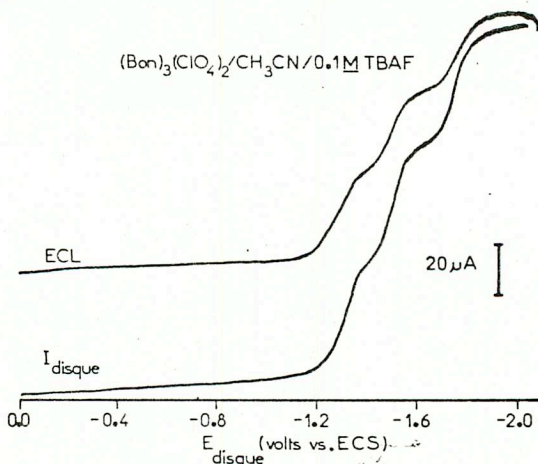


Figure 23.

calibration activométrique il est possible d'obtenir l'intensité d'émission c'est-à-dire le nombre des photons émis par seconde. Le courant du disque, fournit le nombre d'annihilations des radicaux-ions par seconde, on peut donc en déduire le rendement d'E.C.L.  $\varphi_{ECL}$ :

$$\varphi_{ECL} = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre d'annihilations redox}}$$

Les résultats sont montrés sur la figure 24. On voit que  $\varphi_{ECL}$  est voisin de 5 à 6 %. Nous avons déterminé le

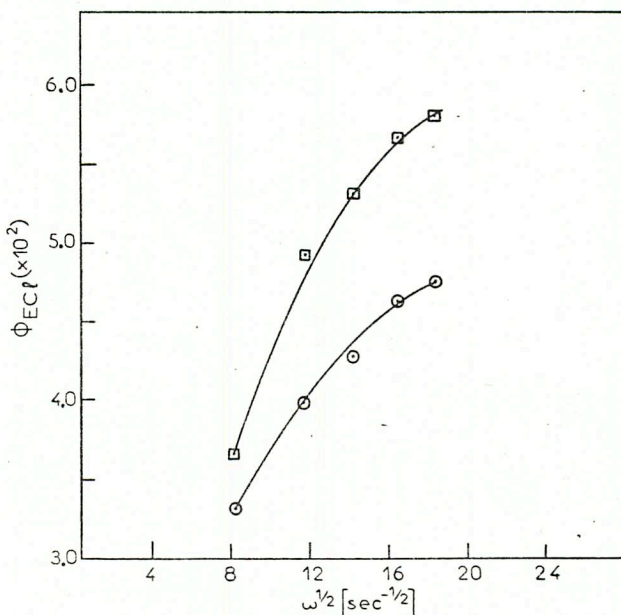


Figure 24. Rendement d'E.C.L.

rendement de l'E.C.L. pour beaucoup des systèmes et nous avons trouvé des valeurs variant de 0,1 % jusqu'à plus de 10 %. Par exemple, le système du rubrène a un rendement de 1 % et le D.P.A. dans l'A.C.N. d'à peu près 2 à 3 %. Nous avons trouvé d'autres composés métalliques chélatés qui produisent l'E.C.L. Les voltamétries cycliques des composés de la T.P.P. avec le platine (II) et le palladium (II) présentent beaucoup de vagues (figure 25). Ici les composés de départ ne sont pas chargés et produisent des réducteurs chargés négativement et des oxydants chargés positivement. Une



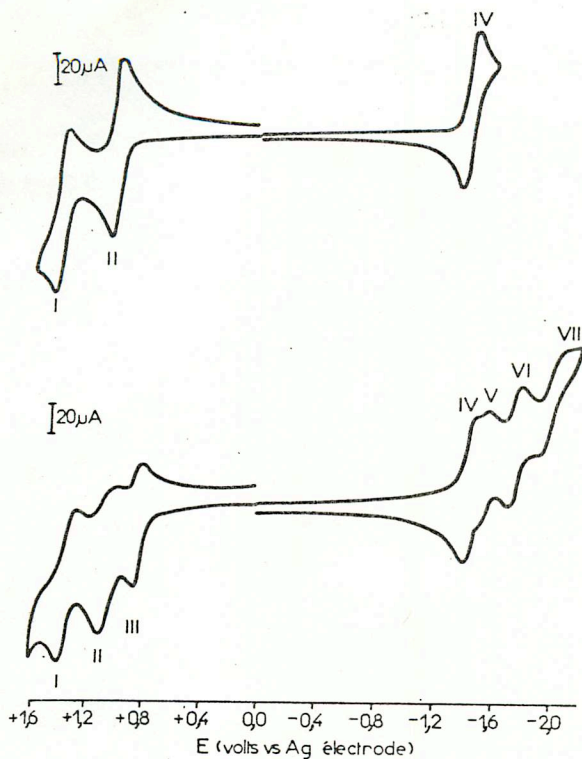


Figure 25. Voltamétrie cyclique des composés de la T.P.P. avec le platine (II) et le palladium (II).

très faible É.C.L. peut être produite de la même manière pour ces composés. L'É.C.L. est différente de l'É.C.L. de la T.P.P. elle-même, et correspond encore une fois à une émission d'état triplet. On peut aussi obtenir l'É.C.L. avec d'autres métaux chélates.

### Oxygène singlet

Enfin, je vais décrire des expériences dans lesquelles un état excité est produit dans la réaction redox où cet état n'émet pas mais est plus réactif que l'état fondamental. Donc c'est un cas particulier d'É.C.L., le cas de l'oxygène. L'oxygène dans l'état fondamental est un triplet. Il possède des niveaux excités singlets, l'un à 22 Kcal (~ 1 eV) et un autre à 37 Kcal (~ 1,5 eV) (figure 26). Cet oxygène singlet peut être produit par photosensibilisation, et est très important parce qu'il peut réagir sur les oléfines, par exemple. On dit aussi qu'il est la cause de certaines réactions dans la pollution atmosphérique et dans les systèmes biologiques. On ne peut pas voir ordinairement l'émission

	Etats des plus hautes orbitales occupées	Energie au-dessus de l'état fondamental
Second état excité ( $^1\Sigma_g^+$ )	$\uparrow \downarrow$	37 Kcal
Premier état excité ( $^1\Delta_g$ )	$\uparrow\downarrow -$	22 Kcal
Etat fondamental ( $^3\Sigma_g^-$ )	$\uparrow \uparrow$	

Figure 26.

de l'état singlet directement parce que l'énergie pour la transition au niveau fondamental est petite et aussi parce que cette transition est interdite. On peut observer dans l'état gazeux une émission rouge à cause d'un état double  $\Delta_g$ , mais cette émission n'est jamais observée dans la solution, parce que la vie réelle de l'état singlet est trop petite. Mais on peut identifier l'état singlet de l'oxygène par sa réaction avec certains composés, par exemple, avec le diphénylisobenzofuranne (D.P.B.F.) (figure 27). La

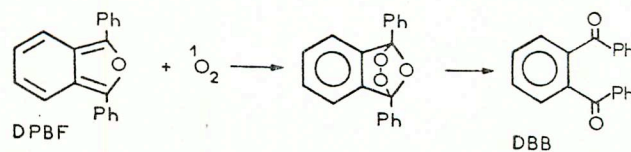
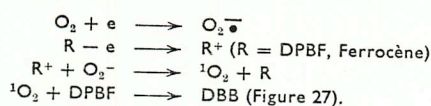


Figure 27. Réaction entre le diphénylisobenzofuranne et  $^1O_2$ .

réaction entre le D.P.B.F. et le  $^1O_2$  produit le dibenzoylbenzène (D.B.B.). Pour préparer le  $^1O_2$  par réaction de transfert d'électron on peut utiliser l'ion superoxyde et un oxydant, comme un radical-cation, où l'énergie de la réaction redox est plus grande que 22 Kcal. Cependant ni le radical cation ni la molécule correspondante ne peuvent désactiver l'état singlet de l'oxygène, comme, par exemple, les amines peuvent le faire. Nous avons employé comme oxydants soit le radical cation du D.P.B.F. soit l'ion ferricinium. Dans les



deux cas, on peut capturer le  $^1O_2$  par formation de D.B.B. Les expériences de contrôle montrent que le D.B.B. n'est pas produit par la réaction du D.P.B.F. avec l'oxygène, l'ion superoxyde ou par la réaction du radical cation de D.P.B.F. avec l'eau. Donc, en ce cas, bien que l'énergie de l'état excité soit petite, la réaction redox produit l'état excité plutôt que l'état fondamental.

Pour conclure, on peut donner une hypothèse générale : une réaction de transfert d'électron produira un état électroniquement excité si l'énergie libérée dans cette réaction est plus grande que l'énergie d'excitation. Nous avons vu beaucoup de réactions avec des composés et des états excités très variés où cette hypothèse est vérifiée. De plus dans des études récentes, nous avons trouvé des cas où l'énergie est trop petite pour produire un état excité des produits eux-mêmes et où un état excité d'un complexe de transfert de charge entre les produits (un exciplex) peut être formé.

Remerciements : Je remercie les chercheurs de notre équipe qui ont réalisé les expériences d'ECL : L. Faulkner, H. Tachikawa, C. P. Keszthelyi, N. Tokel, E. Mayeda, R. Hemingways et J. Maloy, ainsi que le Professeur J. M. Saveant pour ses conseils pendant la préparation de cette conférence.

Enfin je remercie la National Science Foundation et l'Army Research Office, Durham, pour l'aide matérielle apportée durant la réalisation du travail.