

Etude théorique de la première protonation de la proflavine

J. C. Rayez* et O. Chalvet**

*Laboratoire de Chimie Physique A de l'université de BORDEAUX I-33-TALENCE
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 312

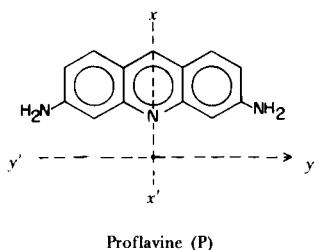
**Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée 23, rue du Maroc-PARIS (19ème)-FRANCE

Reçu sous sa forme corrigée le 14 septembre 1974

Une étude comparée théorique et expérimentale a permis d'obtenir des résultats cohérents sur la différence de comportement acido-basique de la proflavine dans l'état fondamental et dans les états excités singulet et triplet. On montre notamment une séquence inhabituelle de pK de l'équilibre acido-basique $pK_{\text{triplet}} < pK_{\text{fondamental}} < pK_{\text{singulet}}$, un changement de configuration électronique du plus bas triplet de cette molécule sous l'influence de la protonation ainsi que le rôle important de la variation de l'énergie de solvatation au cours de l'absorption fondamental-premier singulet excité.

Introduction

Des travaux expérimentaux réalisés par J. M. Lhoste (14) ont montré d'une part une séquence particulière de pK de l'équilibre acido-basique de la proflavine (P) dans l'état fondamental (F) et les premiers états excités singulet (S) et triplet (T) d'autre part, une modification de la symétrie du plus bas état triplet de cette molécule sous l'influence de la protonation. Ces résultats ont motivé l'étude théorique de l'équilibre acido-basique de la première protonation de la proflavine dans l'état fondamental et dans les premiers états excités singulet et triplet.



RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il s'agit des résultats des expériences réalisées par J. M. Lhoste (14). Toutes les transitions étudiées sont de nature $\pi - \pi^*$.

Les spectres d'absorption ont été obtenus à 300°K, les spectres de fluorescence à 300°K et à 77°K et les spectres de phosphorescence à 77°K. La concentration du soluté dans l'éthanol était de 10^{-4} M l^{-1} , une addition d'HCl permettant d'obtenir le spectre de la forme acide. La détermination de la direction de polarisation de la lumière absorbée a été réalisée à partir d'insertions du composé dans des plastiques étirés.

1° - Spectres d'absorption:

a) - Proflavine basique

La première bande d'absorption ($\epsilon = 12000 \text{ l. M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se trouve dans le domaine visible proche de l'ultraviolet. Elle correspond environ à une transition O-O d'énergie 2,85 e.V. La lumière absorbée est polarisée suivant le grand axe de la molécule y'y.

La deuxième bande ($\epsilon = 44000 \text{ l. M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correspond environ à une transition de 3,9 e.V. La direction de polarisation est le petit axe du système x'x.

b) - Proflavine acide

On constate un déplacement bathochrome de la première bande du spectre d'absorption de la proflavine basique (polarisée suivant le grand axe). Cette bande se trouve maintenant à 2,7 e.V. On constate également un accroissement de l'intensité de cette bande avec la protonation ($\epsilon = 27000 \text{ l. M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

En ce qui concerne la deuxième bande du spectre d'absorption de la proflavine basique (polarisation suivant le petit axe), celle-ci correspond pratiquement à la même transition énergétique mais subit un abaissement d'intensité par protonation ($\epsilon = 37500 \text{ l. M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

2° - Spectres de phosphorescence:

a) - Proflavine basique

On observe une bande correspondant à une différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état triplet de 20 e.V. polarisée suivant le petit axe x'x.

b) - Proflavine acide

La différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état triplet est de 2,15 e.V. La bande de phosphorescence est polarisée suivant le grand axe y'y. On constate donc un accroissement de la différence d'énergie entre l'état F et l'état T avec la protonation ainsi qu'un changement de symétrie du plus bas état triplet. Cette dernière conclusion a été confirmée par des travaux de R.P.E.

3° - Spectres de fluorescence:

L'étude de ces spectres montre que le recouvrement avec ceux de l'absorption est bien meilleur pour la forme acide que pour la forme basique: la molécule acide se déforme moins lors de la transition que la molécule basique.

L'intersection des spectres d'absorption et de fluorescence (pris dans les mêmes conditions) correspond pratiquement à l'énergie de transition O - O ce qui permet le calcul des variations de pK selon la méthode de Forster (16). De même, le spectre de phosphorescence permet d'évaluer la variation $pK_T - pK_F$. Compte tenu de la valeur de pK_F , on trouve:

$$pK_F = 9,5 \quad pK_S \approx 11,5 \quad pK_T \approx 7,5$$

ETUDE THEORIQUE

Il est bien connu que, moyennant certaines hypothèses, la différence de pK d'un équilibre acido-basique étudiée dans deux états électroniques différents est proportionnelle à la différence des énergies de transition entre ces deux états pour les formes acide et basique d'un composé. En effet, en supposant que le rapport des fonctions de partition est le même dans les deux états où l'équilibre est étudié et que seules les variations d'énergie électronique π entre la forme basique et la forme acide sont prises en considération, on peut alors formuler cette relation par (3,16):

$$\Delta pK = pK^* - pK = \frac{1}{2,303 kT} (\Delta E_{\text{acide}} - \Delta E_{\text{basique}})$$

ΔE_{acide} et $\Delta E_{\text{basique}}$ représentant les énergies de transition $\pi - \pi^*$ entre les états considérés.

Le problème du calcul de la variation de pK peut donc se ramener à celui des grandeurs ΔE_{acide} et $\Delta E_{\text{basique}}$.

1° - Modèle théorique utilisé:

D'une part, les transitions étant de nature $\pi - \pi^*$, d'autre part, comme notre intérêt ne porte que sur une étude qualitative, nous avons choisi la méthode Pariser-Parr-Pople doublée d'une interaction de configurations (P.P.P.I.C.) pour calculer les grandeurs ΔE_{acide} et $\Delta E_{\text{basique}}$.

Les paramètres et les hypothèses de base ont été choisis comme suit:

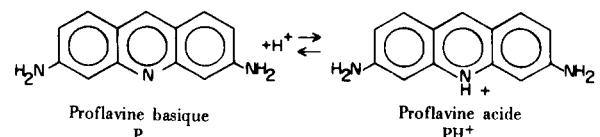
a) - Site de protonation

Comme dans le cas des colorants thiaziniques (1,2) deux sites de protonation peuvent être envisagés.

- soit sur l'atome d'azote intracyclique, soit sur un atome d'azote extracyclique.

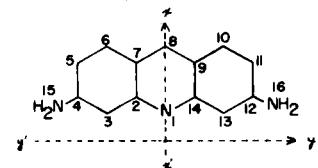
On peut facilement montrer, comme cela a déjà été réalisé pour les thiazines, que seul un modèle théorique correspondant à une protonation sur l'atome d'azote intracyclique rend compte du déplacement bathochrome de la bande intense du domaine visible du spectre expérimental de la forme basique sous l'effet de la protonation. Un modèle correspondant à une protonation sur un atome d'azote extracyclique conduit au contraire à

un déplacement hypsochrome lors de la protonation. C'est d'ailleurs l'effet observé expérimentalement lors de la protonation du diamino-anthracène dans lequel les groupes NH_2 occupent la même position que dans la proflavine et sont alors les seuls sites possibles. Nous admettrons donc que le proton se fixe sur l'atome d'azote intracyclique et nous écrirons l'équilibre de la manière suivante:



b) - Géométrie moléculaire

Dans un but de simplification, une géométrie idéalisée a été prise pour représenter la structure de la proflavine basique P et celle de la proflavine acide PH^+ les distances étant toutes égales à 1,40 Å et les angles à 120°. Ce modèle a la symétrie C_{2v} (Figure 1).



Chaque centre carboné apporte une contribution de un électron au système π , ainsi que l'atome d'azote numéroté 1.

Les deux atomes d'azote 15 et 16 apportent deux électrons au système π .

Le système contient donc 18 électrons π , quelle que soit la forme (acide ou basique) puisque le proton se fixe sur la paire n de l'axote 1.

c) - Paramètres utilisés

- Potentiel d'ionisation W_{2p} et intégrales de répulsion biélectroniques monocentriques γ_{pp} .

- Intégrales de résonance β cœur.

Tableau 1

Atome	Etat de valence	W_{2p} (e.V.)	γ_{pp} (e.V.)	Charge de cœur
C	sp^2	- 11.22	10.53	1
N^+	$\text{sp}^2 (\text{trtrtr}^2\pi)$	- 14.63	12.27	1
N^+	$\text{sp}^2 (\text{trtrtr}\pi^2)$	- 28.16	15.92	2

Tableau 2

Intégrales de résonance β cœur.

Liaison	β cœur (e.V.)
C = C	- 2.39
C = N -	- 2.58
C - N <	- 2.58

Ces valeurs ont été choisies dans les tables d'Hinze et Jaffé (4,17).

- Intégrales de répulsion biélectronique bicentrique γ_{pq} .

Celles-ci ont été calculées à partir des intégrales γ_{pp} grâce à la formule de Mataga (15).

d) - Choix de la base d'interaction de configurations

L'introduction supplémentaire de 9 configurations biexcitées construites sur les deux plus hautes orbitales moléculaires (O.M.) occupées et sur les deux plus basses virtuelles n'introduit que peu de modification dans les poids relatifs des configurations importantes par rapport à un premier calcul effectué sur une base de 16 monoexcitations construites sur les quatre plus hautes O.M. occupées et sur les quatre plus basses vides, de sorte que seules les 16 monoexcitations ont été retenues.

e) - Elaboration du modèle protoné

La perturbation engendrée par l'approche du proton étant monoélectronique, il y a lieu, à priori, de tenir compte de la variation de tous les termes de la matrice hamiltonienne monoélectronique de coeur (5). Néanmoins, pour des raisons de commodité d'une part, et en vertu de la similitude qualitative des résultats d'autre part (6,7,8), nous avons préféré utiliser un modèle plus simplifié dans lequel on ne tient compte que de la variation du terme diagonal de cette matrice lié au centre perturbé. La mise en œuvre pratique au niveau du modèle est réalisée par l'intermédiaire du paramètre $W_{2p}(N)$ de l'atome d'azote dont la diminution algébrique traduit ainsi l'accroissement d'électro-négativité du centre protoné (18). Si la valeur $W_{2p}(N) = -14.63$ e.V. est couramment admise pour le potentiel d'ionisation de l'azote non protoné dans cet état de valence, la valeur représentative dans ce modèle de l'atome d'azote protoné est mal précisée et peut varier d'un système conjugué à l'autre. De ce fait, il est plus commode de construire les courbes représentatives des différences d'énergies ΔE_{FS} et ΔE_{FT} entre l'état F et les états S et T en fonction de $W_{2p}(N)$. Ces courbes étant en général monotones et de faibles courbures, la pente moyenne fournit une notion correcte de la modification des constantes d'acidité sous l'influence de l'excitation lumineuse.

2° - Résultats obtenus.

L'étude de l'évolution des orbitales moléculaires autocohérentes (Figure 2), obtenues à partir de la méthode P.P.P. en fonction du paramètre $W_{2p}(N)$ montre un croisement entre les orbitales 8 et 9 pour la valeur $W_{2p}(N) = -20,3$ e.V. Ces deux orbitales occupées dans l'état fondamental étant de symétrie différente par rapport au plan perpendiculaire à celui de la molécule et de trace $x'x$, il est raisonnable de s'attendre à des modifications sur

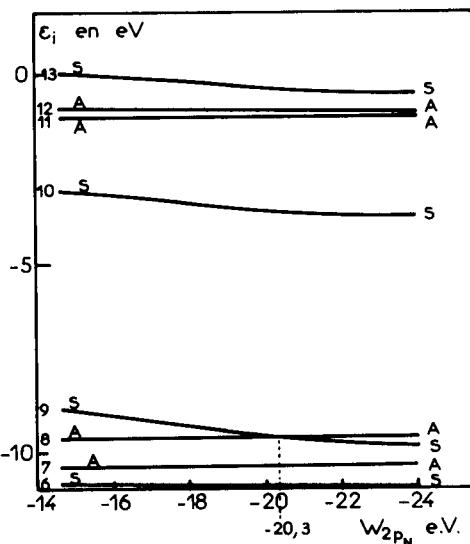


Fig. 2

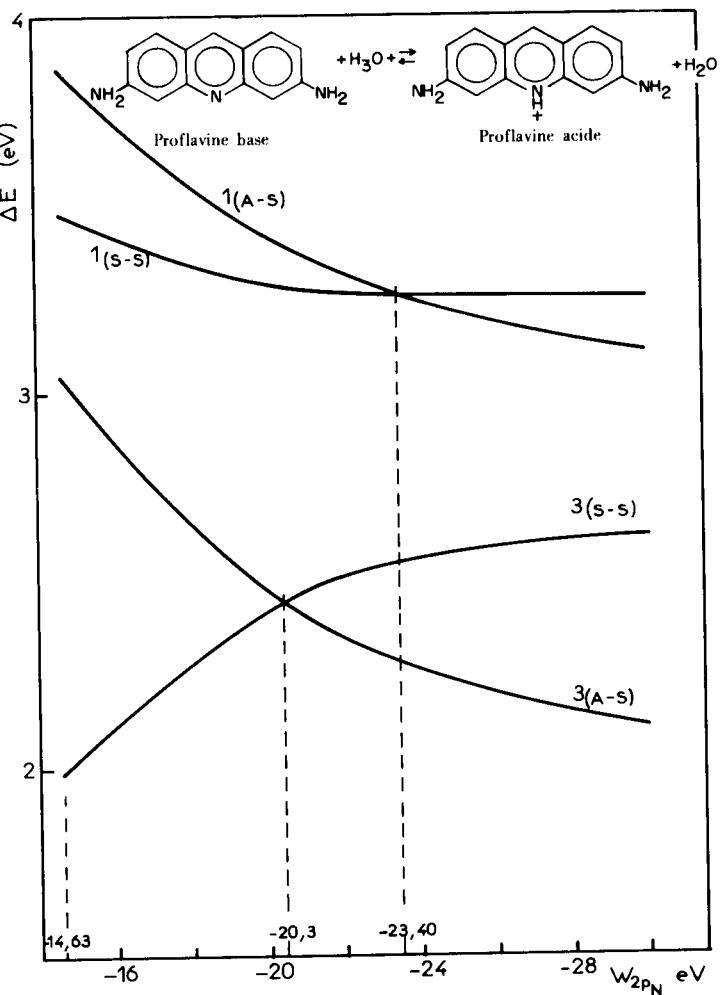


Fig. 3

la nature des premiers états singulet et triplet entre la base et l'acide si le modèle représentatif de la forme acide correspond à une valeur de $W_{2p}(N)$ inférieure à - 20,3 e.V.

L'étude des deux premiers états excités singulet et triplet S_1, S_2 et T_1, T_2 effectuée au moyen d'interaction de configurations montre que ces états peuvent être correctement représentés par des fonctions monoconfigurationnelles correspondant respectivement dans le cas de la forme basique aux transitions $9 \rightarrow 10$ et $8 \rightarrow 10$. Cette constatation permet une étude qualitative dans le seul cadre de la méthode de l'orbitale virtuelle, le calcul d'interaction de configurations n'apportant que plus de précision dans cette étude. En raison du croisement orbitalaire précédemment mentionné, il est commode de noter ces transitions et par extension les états correspondants:

$${}^1(S + S) \quad \text{et} \quad {}^1(A + S)$$

$${}^3(S + S) \quad \text{et} \quad {}^3(A + S)$$

La figure 3 montre l'évolution des différences d'énergies entre l'état fondamental et les divers états excités dans le cadre de la méthode de l'orbitale virtuelle. On constate que les courbes $^1(S - S)$ et $^1(A - S)$ se coupent au point d'abscisse $W_{2p}(N) \approx -23.4$ e.V. et d'ordonnée 3,25 e.V. et les courbes $^3(S - S)$ et $^3(A - S)$ au point d'abscisse $W_{2p}(N) \approx -20,3$ e.V. et d'ordonnée 2,45 e.V.

Il en découle que, si pour la forme basique, l'état singulet et l'état triplet les plus bas résultent de la transition notée (S - S) correspondant au transfert électronique 9 \rightarrow 10, il peut ne pas en être de même pour la forme acide de la proflavine si la valeur de $W_{2p}(N)$ qui rend compte de la nature des transitions expérimentales est comprise entre - 20.3 et - 23.4 e.V. ou inférieure à - 23.4 e.V.

L'introduction du calcul d'interaction de configurations permet d'obtenir des renseignements complémentaires sur l'intensité des deux premières bandes d'absorption fondamental-singulet observées. Le tableau 3 contient tous les résultats relatifs aux deux transitions (S - S) et (A - S) pour différentes valeurs de $W_2 p(N)$ (-14.63 e.V. (la base), -16, -18, -20, -22, -24 e.V.).

Dans le tableau 3 sont mentionnés l'énergie de la transition ΔE en e.V., sa nature, l'angle θ de polarisation par rapport à l'axe $x'x$ de la figure 1 et la force d'oscillateur f en C.G.S. ($f = 8.75 \cdot 10^{-2} \Delta E \mu^2$ avec ΔE en e.V. et μ le moment de transition en e \AA).

On constate la similitude de ces résultats avec ceux obtenus précédemment, l'état $^1(A - S)$ se trouvant au dessous de l'état $^1(S - S)$ pour $W_{2p}(N)$ inférieur à la valeur - 23,4 e.V.

Le calcul de la force d'oscillateur permet d'avoir une idée approximative sur l'intensité relative de ces bandes d'absorption fondamental-singulet:

La bande relative à la transition (S - S) doit décroître tandis que celle relative à la transition (A - S) doit croître quand on passe de la forme basique à la forme acide.

En ce qui concerne l'ordre des états triplets ${}^3(S - S)$ et ${}^3(A - S)$, on obtient également des résultats tout à fait analogues à ceux obtenus à partir du calcul P.P.P.

L'examen de la figure 3, ainsi que celui de tableau 3 montre donc, que quelle que soit la valeur de W_{2p} et la nature de la transition observée expérimentalement (S-S) ou (A - S), l'énergie de transition fondamental-singulet est plus faible dans l'acide que dans le base. On doit s'attendre à un effet bathochrome sous l'influence de la protonation. Le pK de l'équilibre acido-basique dans l'un quelconque des états singulets excités doit être supérieur à celui du même équilibre dans l'état fondamental. Par

Tableau 3

	$W_{2p}(N)$ (e.V.)	- 14,63	- 16	- 18	- 20	- 22	- 24
1 ^{er} singulet	ΔE (e.V.)	3,394	3,339	3,259	3,208	3,185	3,153
	nature	S - S	S - S	S - S	S - S	S - S	A - S
		(9 \rightarrow 10)			(9 \rightarrow 10)	(8 \rightarrow 10)	(9 \rightarrow 10)
	θ (°)	0°	0°	0°	0°	0°	90°
	$f_{(C.G.S.)}$	0,25	0,22	0,17	0,13	0,10	1,17
2 ^{ème} singulet	ΔE (e.V.)	3,597	3,522	3,407	3,303	3,219	3,178
	nature	A - S	A - S	A - S	A - S	A - S	S - S
		(8 \rightarrow 10)			(8 \rightarrow 10)	(9 \rightarrow 10)	(8 \rightarrow 10)
	θ (°)	90°	90°	90°	90°	90°	0°
	$f_{(C.G.S.)}$	0,34	0,63	0,87	1,03	1,12	0,09
					croisement des orbitales 8 et 9.		

6 de 9.

croisement des états 1(S,S) et 1(A,S)

contre, la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'un quelconque des états triplets est supérieure, dans le cas de l'acide, à la différence calculée dans le cas de la base. De ce fait, le pK de l'équilibre étudié dans l'état triplet doit être inférieur à celui relatif à l'état fondamental.

En conclusion, on doit avoir les inégalités suivantes:

$$pK_T < pK_F < pK_S$$

séquence inhabituelle d'après la connaissance des travaux de Jackson et Porter (13) car en général pK_T est peu différent de pK_F alors que pK_S l'est beaucoup plus.

CONFRONTATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES HYPOTHESES THEORIQUES PRECEDEMMENT EMISES.

a) A la lumière de ces résultats fournis par l'expérience, on constate tout d'abord le changement dans la nature électronique du plus bas état triplet, lors du passage de la base P au monocation acide pH^+ . Le plus bas état triplet de la forme basique correspond donc à la configuration électronique $9 \rightarrow 10, 9$ et 10 représentant les deux orbitales moléculaires du modèle basique occupées une fois, c'est-à-dire à l'état noté ${}^3(\text{S} - \text{S})$.

Dans la forme acide, le plus bas état triplet correspond à la configuration $9 \rightarrow 10$, mais l'orbitale notée 9 dans ce modèle correspond à l'orbitale notée 8 dans le modèle basique du fait du croisement précédemment mentionné. Cet état est donc l'état ${}^3(A-S)$ en utilisant le symbolisme déjà défini. De ce fait, on est conduit à prendre une valeur de $W_{2p}(N)$ inférieure à -20.3 e.V., pour représenter le modèle acide de la proflavine.

Dans le tableau 4, on trouve rassemblées les valeurs calculées des différences d'énergie ΔE_{FT} entre l'état fondamental et l'état triplet le plus bas pour la proflavine basique ($W_{2p}(N) = -14.63$ e.V.) et pour la proflavine acide ($W_{2p}(N) < -20.3$ e.V.) au moyen de la méthode P.P.P.L.C.

Tableau 4

	ΔE_{FT}
Proflavine basique	
$W_{2p}(N) = - 14.63$ e.V.	1.708 e.V.
Proflavine acide	
$W_{2p}(N) = - 22$ e.V.	2.209 e.V.
$W_{2p}(N) = - 24$ e.V.	2.150 e.V.
Résultats expérimentaux relatifs à ΔE_{FT}	
Base: 2,0 e.V.	Acide: 2,15 e.V.

b) - Le fait que l'on trouve expérimentalement une différence d'énergie entre l'état fondamental et le plus bas état triplet qui croisse lors du passage de la base à l'acide est en accord avec notre hypothèse $pK_T < pK_E$.

c) - En ce qui concerne les états singulets, les conclusions que l'on peut obtenir en comparant l'expérience et la théorie sont moins positives que pour les états triplets.

Néanmoins, un premier point confirmé par l'expérience est le déplacement bathochrome de la bande d'absorption fondamental-premier singulet excité du domaine visible, ce qui est en accord avec notre hypothèse $pK_F < pK_S$.

d) - Un deuxième point où il y a accord entre les résultats expérimentaux et les hypothèses théoriques est relatif à la variation de l'intensité des bande d'absorption avec la protonation. En effet, la première bande d'absorption correspondant à une direction de polarisation suivant le grand axe de la molécule se rapporte à la transition A - S et son intensité croît lors du passage de la proflavine basique à la proflavine acide. La deuxième bande d'absorption (polarisation suivant le petit axe) est attributable à la transition S - S et son intensité décroît avec la protonation.

e) - Par contre, le modèle envisagé ne peut rendre compte de l'ordre relatif (en énergie) des deux états singulets ${}^1(S - S)$ et ${}^1(A - S)$: le modèle P.P.P.I.C. fournit une énergie de transition entre F et ${}^1(S - S)$ inférieure à celle entre F et ${}^1(A - S)$ (tout au moins pour $W_{2p}(N) > - 23.4$ e.V.) et "l'expérience" place l'état ${}^1(A - S)$ en dessous de l'état ${}^1(S - S)$, que le système soit protoné ou non.

L'introduction du calcul de la contribution électrostatique à la variation de l'énergie solvatation au cours d'une transition a permis d'améliorer le modèle précédemment élaboré.

Ce calcul a été réalisé au moyen du formalisme de Jano (10). Des études antérieures (1,2,6,11,12) avaient montré le bien fondé de ce type de calcul, le terme électrostatique dans le calcul de la variation de l'énergie de solvation étant souvent important.

Le tableau 5 rassemble les calculs de cette variation pour les deux transitions étudiées pour différentes valeurs de $W_{2p}(N)$. On y trouve les énergies ΔE des transitions (S - S) et (A - S) calculées précédemment (cf. tableau 3), la variation de l'énergie de solvatation ΔE_{solv} pour chaque transition et l'énergie totale ΔE_{totale} égale à la somme algébrique de ΔE (S - S) ou ΔE (A - S) et de ΔE_{solv} .

On constate que la première transition observée est bien la transition A - S et que l'énergie de celle-ci décroît avec la protonation, ce qui est en accord avec l'expérience. De plus, on notera la quasi-invariance de l'énergie de la transition S - S conformément à l'expérience. La comparaison numérique avec les résultats expérimentaux est satisfaisante.

Tableau 5

	W_{2p}	Proflavine basique - 14,63 eV	Proflavine acide - 22 eV	Proflavine acide - 24 eV
Transition A - S	$\Delta E (S - S)$	3,597	3,219	3,153
(en eV)	$\Delta E_{\text{solv.}}$	- 0,552	- 0,515	- 0,431
	ΔE_{totale}	3,045	2,704	2,722
Transition S - S	$\Delta E (A - S)$	3,339	3,185	3,178
(en eV)	$\Delta E_{\text{solv.}}$	0,051	0,180	0,147
	ΔE_{totale}	3,445	3,365	3,325

Transitions expérimentales:

	base	acide
$E (A - S) =$	2,85 eV	2,7 eV
$E (S - S) =$	3,9 eV	3,9 eV

APPENDICE

COMPARAISON ENTRE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA PROFLAVINE ET CELLE DE MOLECULES PARENTES.

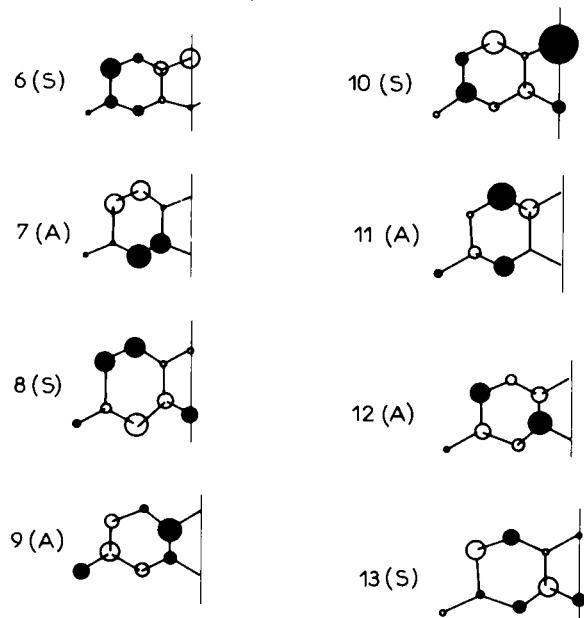
 $W_{2p} (N) \approx -24$ eV

Tableau 6

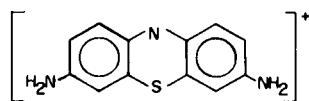
Dans le tableau 6 on présente des diagrammes montrant les coefficients relatifs des quatre plus hautes orbitales moléculaires occupées et des quatre plus basses orbitales virtuelles relatives à la valeur $W_{2p} (N) - 24$ eV.

La surface des cercles est liée à l'importance du coefficient de l'orbitale atomique dans l'expression de l'orbitale moléculaire. La différence de teinte de ces cercles montre la différence de signe de ces coefficients. On a tenu compte de la symétrie par rapport à $x'x$ pour ne représenter que la moitié des diagrammes moléculaires.

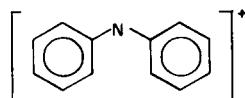
On peut constater dans ces huit diagrammes, la très faible valeur des coefficients relatifs aux orbitales atomiques des atomes azotés extracycliques. On est donc tenté de comparer ces orbitales moléculaires à celles de l'acridine pour une valeur analogue de $W_{2p} (N)$. Un simple calcul de type Hückel peut suffire et le dictionnaire de Coulson et Streitwieser (9) montre que les quatre plus hautes orbitales moléculaires occupées et les quatre plus basses orbitales moléculaires virtuelles de l'acridine sont comparables à celles du tableau 6.

Une étude antérieure (8) sur les ions thiaziniques et en particulier sur la thionine, avait montré que les orbitales moléculaires de la forme basique, tant par leur symétrie que par la valeur des coefficients, étaient comparables à celles de l'acridine protonée.

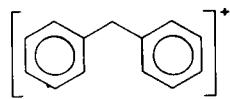
En effet, la thionine a pour formule:



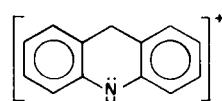
Les groupements NH_2 et le soufre introduisant trois orbitales basses en énergie, les huit orbitales moléculaires sur lesquelles se porte notre attention sont donc comparables à celles de la structure:



qui elle-même est analogue à:



Ce dernier modèle peut être considéré comme un modèle "limite" de l'acridine dans lequel l'intégrale coulombienne de l'atome d'azote tendrait vers $-\infty$, donc la charge π sur ce centre vers 2. Il y aurait donc localisation totale de deux électrons π sur ce centre. Les douze autres électrons étant délocalisés sur le reste du système comme le montre le schéma suivant:



localisation de 2 électrons π
si $\alpha \rightarrow -\infty$

Ces analogies structurales entre la proflavine protonée

et les thiazines basiques apportent un argument supplémentaire quant à la nature des premiers états excités singulet et triplet de ces deux espèces.

CONCLUSION

Dans cet article, on s'est proposé de retrouver à l'aide de modèles théoriques ne tenant compte que du système π de la proflavine, les résultats expérimentaux de J. M. Lhoste portant sur l'équilibre de la première protonation de cette molécule.

Dans un premier temps, on s'est attaché à exploiter le maximum d'informations du calcul théorique, celui-ci conduisant à diverses hypothèses s'excluant mutuellement. Dans un second temps, l'expérience a permis de trancher parmi toutes ces hypothèses.

Cette étude a révélé l'existence d'un changement de configuration électronique du plus haut état triplet lors de la fixation d'un proton sur le centre amine intracyclique en milieu acide, alors que le plus bas état singulet conserve la même configuration. L'expérience et la théorie montrent également une séquence inhabituelle dans l'ordre des pK de cet équilibre dans les états fondamental, premier singulet excité et premier triplet. Enfin, l'introduction ultérieure de la variation de l'énergie de solvation permet de comprendre l'ordre des énergies de transitions du spectre d'absorption fondamental singulet.

Un parallèle entre la structure électronique de cette molécule protonée et les colorants thiaziniques est développé au moyen de modèles simples de type Hückel qui rendent compte, de façon satisfaisante, des orbitales moléculaires de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. Chalvet, J. Joussot-Dubien, J. Hoarau, J. C. Rayez, *J. Chim. Phys.*, **69**, 630 (1972).
- (2) O. Chalvet, J. C. Rayez, *ibid.*, **69**, 1545 (1972).

- (3) R. Daudel, "Théorie quantique de la réactivité chimique," GAUTHIERS-VILLARS-PARIS. O. Chalvet, R. Daudel, F. Peradejordi, *J. Chim. Phys.*, **59**, 709 (1962).
- (4) J. Hinze et H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
- (5) S. Mataga et N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 521 (1959).
- (6) F. Peradejordi, Thèse, PARIS (1964).
- (7) J. Bertran, Thèses, PARIS et BARCELONE (1968-1969).
- (8) J. C. Rayez, Thèse 3eme cycle, BORDEAUX (1969).
- (9) C. A. Coulson, A. Streitweiser et J. I. Brauman, "Dictionary of π Electron Calculations," Vol. II, Pergamon Press, London.
- (10) I. Jano, *C. R. Acad. Sci.*, **261**, 103 (1965).
- (11) J. Arriau, Thèse PAU (1971).
- (12) C. Leibovici, Thèse PAU (1967).
- (13) G. Jackson et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 13 (1961).
- (14) J. M. Lhoste, Communication privée.
- (15) K. Nishimoto, N. Mataga, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **12**, 335 (1957).
- (16) T. Förster, *Z. Electrochem.*, **54**, 42 (1950).
- (17) G. Bessis et O. Chalvet, Communication privée.
- (18) Dans cette étude, nous n'avons pas fait varier le paramètre $\beta_{CN}^{\text{coeur}}$ relatif à la liaison carbone-azote, d'une part dans un souci de simplification du modèle, d'autre part, nous ne cherchons pas un accord numérique entre la théorie et l'expérience. Il est plus satisfaisant dans ce but d'utiliser une méthode tenant compte explicitement de tous les électrons de valence telle que la méthode C.N.D.O/S de Jaffé.

English Summary

A comparison between theory and experiment (the last performed by J. H. Lhoste) gives consistent results pertaining to the difference in acid-base behaviour of proflavin in the ground state and in the excited singlet and triplet states. In particular, several facts emerge. An extraordinary inequality between the different pK 's of acid-base equilibria are indicated:

$$pK_{\text{triplet}} < pK_{\text{fundamental}} < pK_{\text{singlet}}$$

A change occurred by protonation in the electronic configuration of the lowest triplet state of that molecule and the variation of solvation energy during the absorption ground state-first excited singlet state plays an important part.