



Année internationale de la
CHIMIE
2011

Chimiluminescence

Un phénomène spectaculaire aux
nombreuses applications

Chimiluminescence

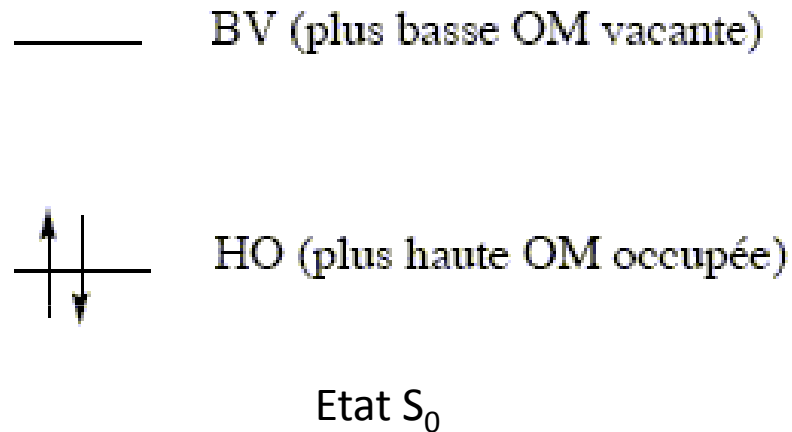
Définitions

Chimiluminescence : production de lumière accompagnant certaines réactions chimiques.

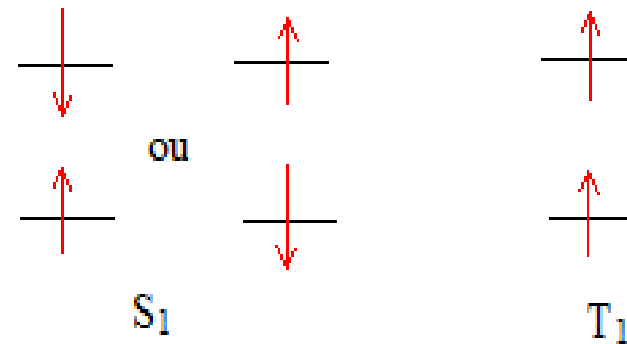
Un processus est dit chimiluminescent lorsqu'il conduit à l'apparition d'une espèce dans **un état électronique excité** et que le retour de cette espèce à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon par fluorescence ou phosphorescence.

Etat fondamental

Etats excités



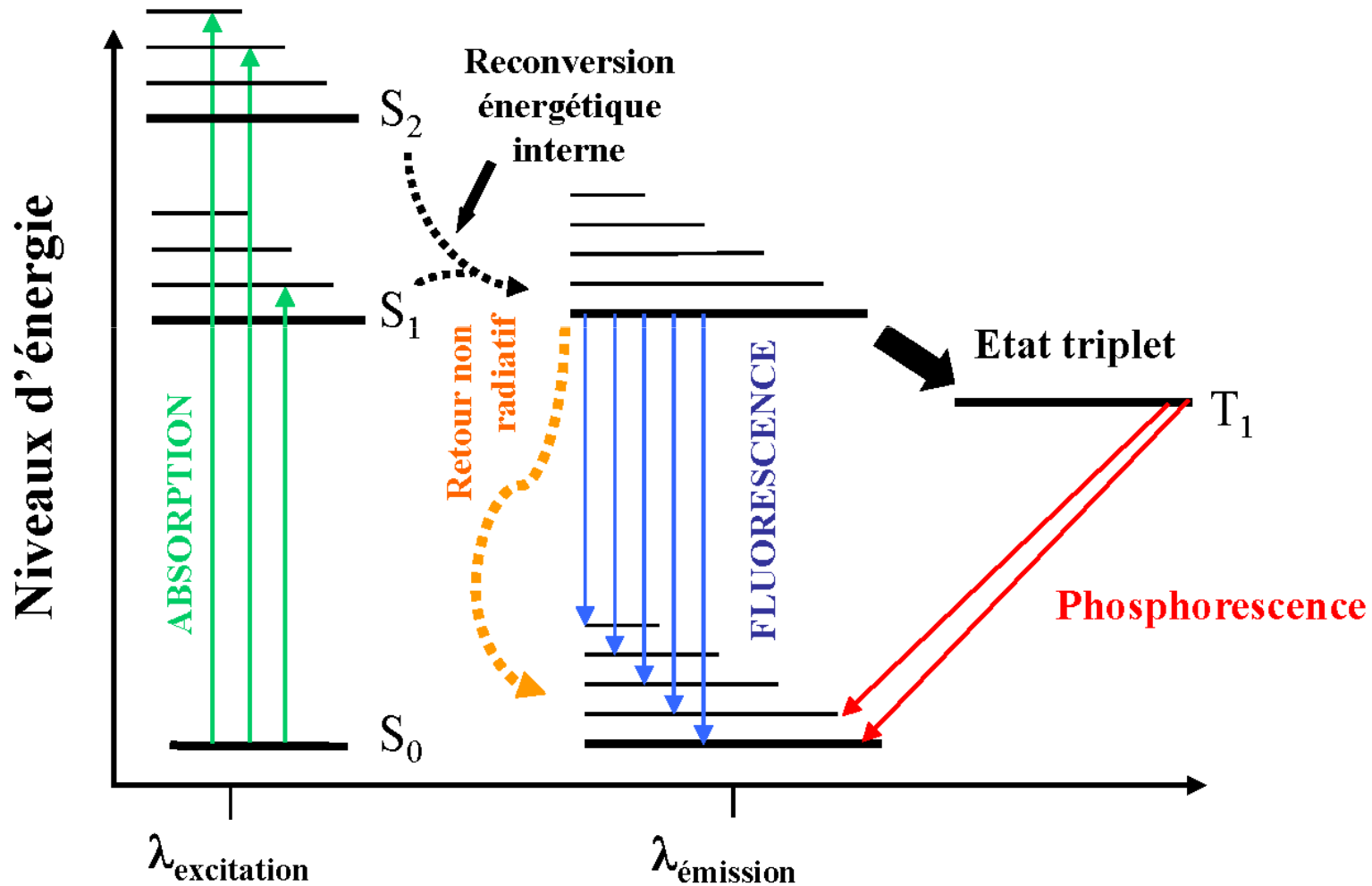
L'état fondamental est le plus souvent un état singulet (tous spins appariés)



Un état excité correspondant à un gain d'énergie par un électron peut être singulet (état S_1) ou triplet (état T_1 , états à spins //)

Ces états ont une durée de vie courte

Diagramme de Jablonski



Luminol

Expérience 1 :

Solution A :

luminol L + soude ($\text{Na}^+ \text{OH}^-$)

Solution B :

hexacyanoferrate(III) de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 3K^+ + eau oxygénée H_2O_2 rajoutée au dernier moment

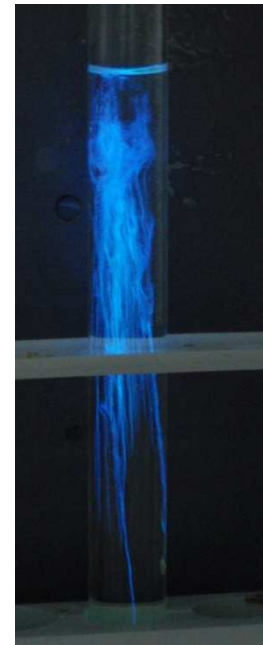
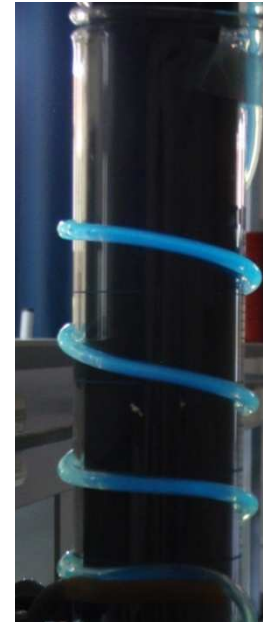
Le mélange produit une lumière bleue qui disparaît rapidement (fluorescence)

Expérience 2 :

Mélange luminol + soude + eau oxygénée : pas de fluorescence

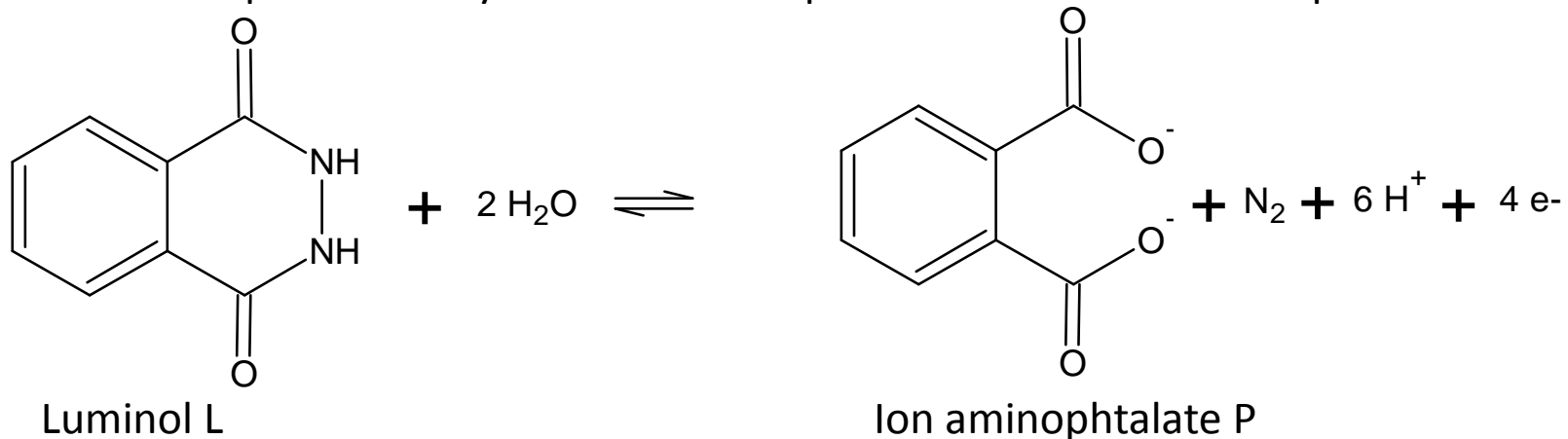
En présence de cristaux d' hexacyanoferrate(II) de potassium, la fluorescence est instantanée et localisée au niveau des cristaux

(voir les vidéos sur le site)



Luminol

Le luminol peut être oxydé en ion aminophthalate suivant la demi-équation :

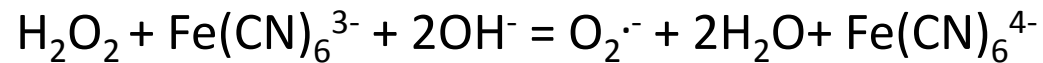


Analyse et interprétation des résultats expérimentaux :

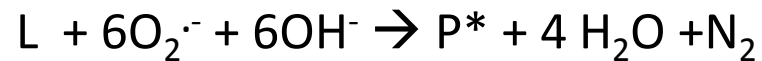
- La fluorescence bleue observée (expériences 1 et 2) est caractéristique de P ($\lambda = 430 \text{ nm}$)
- L'eau oxygénée seule ne suffit pas à déclencher l'oxydation de L (expérience 2) même si la thermodynamique prévoit que c'est un oxydant suffisamment puissant
- Les ions hexacyanoferrate(III) jouent donc le rôle de catalyseur (expérience 2)
- On a montré par ailleurs que l'anion superoxyde O_2^- est l'oxydant.

Quelques étapes du « mécanisme » proposé

1. Oxydation de l'eau oxygénée en anion superoxyde par les ions hexacyanoferrate (III) en milieu basique



2. Oxydation du luminol L par l'anion superoxyde : production de l'anion P dans un état excité P* (état singulet)



3. La désexcitation de P* se fait par fluorescence



Applications

Criminalistique

Détection des traces de sang : le sang contient des ions Fe^{3+} qui jouent le rôle de catalyseur indispensable

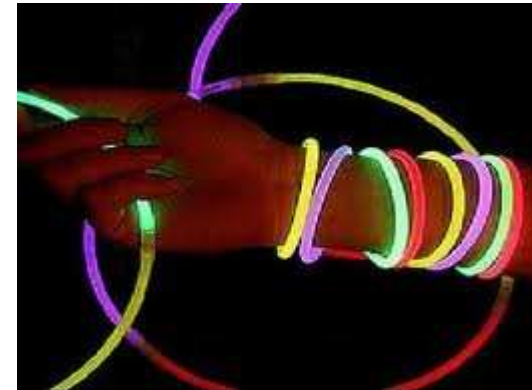


Mais... il peut y a voir des « faux positifs » : d'autres ions métalliques (par exemple les ions Cu^{2+}) peuvent jouer le rôle de catalyseur
Rôle de l'eau de Javel : celle-ci permet d'obtenir également le composé fluorescent... Il suffit donc de masquer/laver les traces de sang à l'eau de Javel pour obtenir une fluorescence générale!

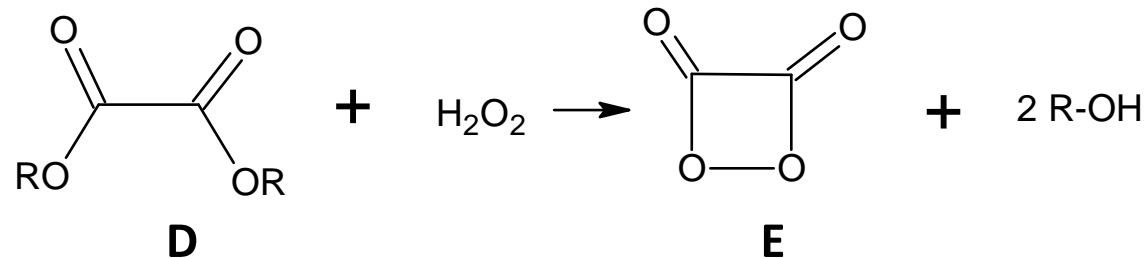
Applications

Bâtonnets ou bracelets lumineux de différentes couleurs :

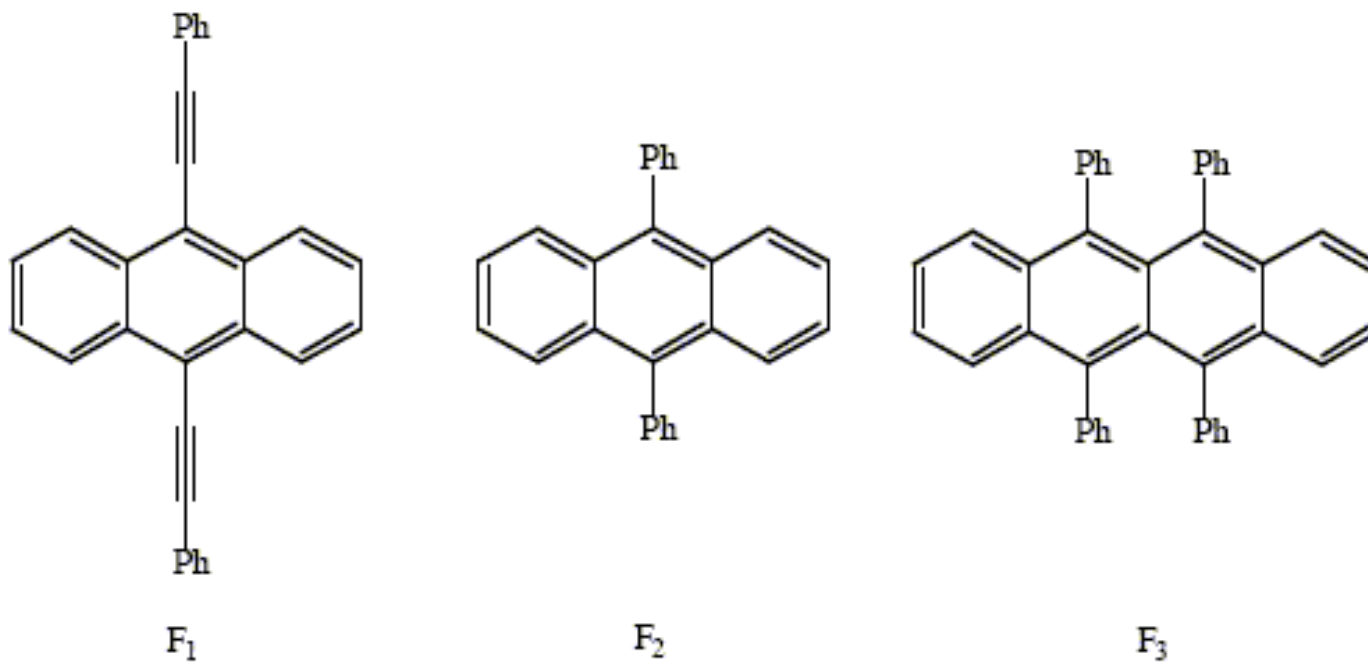
Ceux-ci sont constitués d'un tube flexible en matière plastique, renfermant un diester D de l'acide oxalique, un composé F et une ampoule en verre contenant de l'eau oxygénée. En pliant l'ampoule on déclenche le processus chimiluminescent :



1. En présence d'eau oxygénée, D conduit à la formation d'un composé non isolable, la dioxétanedione notée E.



2. L'espèce E est formée dans un état excité E*, mais la couleur émise dépend de l'espèce F : ainsi, F₁ donne une lumière verte, F₂ une lumière bleue et F₃ une couleur jaune. En effet, l'énergie de A* est transférée selon un processus non radiatif à F_i, obtenu dans un état excité qui fluoresce à son tour



Plus la conjugaison dans une molécule organique est étendue, plus l'écart d'énergie entre les niveaux des orbitales HO et BV est faible.

Or $\Delta E = E_{BV} - E_{HO} = hc / \lambda$: la longueur d'onde du photon émis est d'autant plus grande que la différence d'énergie E est plus faible.

| Molécule | F_2 | F_1 | F_3 |
|--|--|-------|-------|
| Nb d'atomes mis en jeu dans la délocalisation électronique | 26 | 30 | 42 |
| Longueur d'onde et couleur émise | $\lambda_{\text{bleu}} < \lambda_{\text{vert}} < \lambda_{\text{jaune}}$ | | |