

THESES

présentées à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

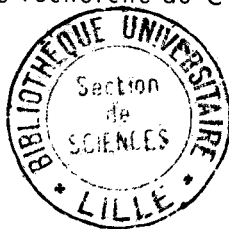
DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Pascal DEVOLDER

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure de S^t Cloud

Attaché-agrégé de recherche au CNRS



Première thèse:

ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES RADICAUX ISSUS DE LA DECOMPOSITION DE LA DIAZOANTHRONE

Soutenues le 25 Octobre 1977, devant la Commission d'Examen
Membres du jury

M. DELHAYE	}	Président
M. DELHAYE		
O. DESSAUX	}	Rapporteurs
P. GOUDMAND		
A. RASSAT		
C. VERMEIL	}	Examineurs
J. Ph. GRIVET		
G. PANNETIER		

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliqué
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de physico-chimie des états excités et radicaux libres, sous la direction bienveillante de Monsieur le professeur Pierre GOUDMAND, de l'Université de LILLE I. Je tiens à le remercier très vivement pour l'intérêt constant et soutenu qu'il n'a cessé de me manifester.

Je suis doublement reconnaissant envers Monsieur le professeur Michel DELHAYE, de l'Université de LILLE I, qui m'a permis de disposer des moyens du centre de Spectrochimie qu'il dirige, et a accepté de présider mon jury.

Les conseils et remarques de Monsieur le professeur André RASSAT, de l'Université de GRENOBLE, qui a bien voulu parrainer mes travaux devant le CNRS, m'ont été très stimulants et très profitables; je lui en suis très redevable.

Que Monsieur le professeur Jean-Philippe GRIVET, de l'Université d'ORLEANS, qui a bien voulu s'intéresser à mes travaux, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour les précieux conseils et puissants encouragements qu'il a bien voulu me prodiguer.

Ma respectueuse gratitude s'adresse également à Madame Catherine VERMEIL, Maître de recherche au CNRS, et à Monsieur Guy PANNETIER professeur à l'Université de PARIS VI, qui me font l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Pour la seconde partie de mon travail, j'ai abondamment profité de la grande expérience acquise dans ce domaine par Mademoiselle Odile DESSAUX, maître-assistante. Au travers de nombreuses discussions, elle m'a conduit à affiner et à unifier certaines interprétations, ce qui fut très fructueux et dont je la remercie très sincèrement.

Cette thèse doit également beaucoup à M^{elles} ou M^{mes} CALONNE, DESQUIENS, DETE, DUPONT, OLIVIER, PHILIPPO, SAINLEGER qui ont toutes contribué peu ou prou à la frappe du manuscrit .

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire chercheurs ou techniciens, pour leur aide et leur sympathie, en particulier M M Paul BOURLET, Patrick DECOCK, Christian DUPRET et Jean-Pierre MARTEEL, avec qui j'ai eu plaisir à collaborer.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.	p. 2
CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES UTILISÉES.	p. 5
CHAPITRE II: MODIFICATIONS DE LA MÉTHODE DE McLACHLAN POUR LE CALCUL DES DENSITÉS DE SPIN.	p. 17
PREAMBULE AUX CHAPITRES III, IV, V, VI.	p. 52
CHAPITRE III: ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PHOTODÉCOMPOSITION DE LA DIAZOANTHRONE PAR PHOTOLYSE PAR ÉCLAIRS.	p. 57
CHAPITRE IV: ÉTUDE DU SPECTRE RPE DU CARBÈNE ANTHONYLIDÈNE	p. 80
CHAPITRE V: ÉTUDE PAR RPE DES RADICAUX FORMÉS PAR THERMO- LYSE DE LA DIAZOANTHRONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES PHOTOPRODUITS.	p. 100
CHAPITRE VI: PHOTOLUMINESCENCES DE LA DIAZOANTHRONE, DU BIANTHRONYLE ET DE LA PHÉNYLANTHRONE: ÉTUDE PAR FLUORESCENCE ET EXCITATION.	p. 133
CONCLUSION GÉNÉRALE.	p. 143
ANNEXES DU CHAPITRE II.	p. 146

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

Dans la plupart des réactions chimiques, les espèces transitoires formées au cours du processus réactionnel appartiennent à l'une des trois grandes catégories suivantes, que l'on peut classer selon la multiplicité de spin $2S + 1$ de l'état considéré :

$2S + 1 = 1$: molécules neutres à l'état fondamental ou dans des états excités singulets.

$2S + 1 = 2$: atomes, radicaux neutres ou ioniques.

$2S + 1 = 3$: diradicaux, états triplets, molécules à l'état excité.

C'est cette multiplicité qui détermine la (ou les) technique(s) spectroscopique(s) permettant d'observer l'espèce transitoire. A cet égard, on peut distinguer :

- les spectroscopies optiques (d'émission ou d'absorption) pour lesquelles le moment de transition est de nature dipolaire électrique.

- Les spectroscopies magnétiques, dont le moment de transition est du type dipole magnétique. Dans ce dernier cas, le moment magnétique est presque toujours uniquement dû au spin de l'électron.

A chaque espèce transitoire de multiplicité donnée, on peut ainsi faire appel à une ou plusieurs techniques spectroscopiques permettant de "voir" cette espèce. Par ordre décroissant d'importance, nous avons utilisé :

- la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.),
- la spectroscopie d'absorption de photolyse par éclairs,
- la spectroscopie d'émission : fluorescence et phosphorescence.

Dans l'esprit des recherches menées depuis quelques années au laboratoire de physicochimie des états excités et radicaux libres, nos travaux se sont concentrés autour de deux thèmes bien distincts :

- d'une part, l'étude des espèces transitoires excitées formées lors des réactions de l'azote actif avec quelques hydrocarbures aromatiques. Ceci fait l'objet d'un mémoire séparé dans lequel est fait le bilan de ce thème de recherche.

- d'autre part, l'étude des espèces intermédiaires issues de la décomposition de la diazoanthrone ou de quelques-uns de ses dérivés.

Ce deuxième thème de recherche, rapporté dans le présent fascicule, doit son intérêt au fait que les composés diazoïques sont couramment utilisés comme précurseurs de carbènes dans les réactions chimiques (par ex.:(1)). A cet égard, si les carbènes ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux en tant qu'intermédiaires réactionnels, les études touchant à leurs propriétés spectroscopiques sont plus rares. C'est à ce dernier aspect d'étude par diverses techniques spectroscopiques des espèces transitoires formées lors de la décomposition de la diazoanthrone que nous nous sommes limités.

Nous avons adopté le plan suivant pour la présentation de ce travail :

- Le chapitre I est consacré à un rappel de quelques notions fondamentales concernant la R.P.E. et la photolyse par Eclairs ainsi qu'à une brève description des appareillages utilisés.

- Le chapitre II, purement théorique, propose deux nouvelles variantes de la méthode Mc Lachlan pour le calcul des densités de spin, dont l'une est particulièrement adaptée aux radicaux rencontrés dans les chapitres suivants. En outre, nous discutons d'une manière générale des conditions d'applicabilité de la méthode Mc Lachlan selon le type de radical, tant dans sa formation originelle que pour les diverses variantes proposées.

- Dans le chapitre III, nous étudions par spectroscopie d'absorption, essentiellement avec l'outil de la photolyse par éclairs, les quelques espèces transitoires issues de la photolyse de la diazoanthrone ou de quelques-uns de ses photoproduits.

- Dans le chapitre IV, nous mettons en évidence et nous étudions par R.P.E. l'état triplet fondamental du carbène anthronylidène.

- Les radicaux apparaissant par thermolyse de la diazoanthrone ou de quelques-uns de ses dérivés sont étudiés par R.P.E. au chapitre V.

(1) Carbene Chemistry W.KIRMSE 3d Inc édition (1971) Academic Press.

Pour l'interprétation de la répartition des densités de spin chez ces radicaux, qui sont pour la plupart de type diphénylméthyle, nous utilisons la méthode INDO et une variante de la méthode de Mc Lachlan du chapitre II.

- Au chapitre VI nous étudions par spectroscopie de fluorescence les luminescences bleues apparaissant par irradiation prolongée de la diazoanthrone ou de ses photoproduits.

GENERALITES SUR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES UTILISEES

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

A) Résonance Paramagnétique Electronique
--

- I - Structure hyperfine des spectres R P E.
- II - Calcul théorique des constantes de couplage hyperfin.
 - 1) Méthodes ne faisant intervenir que les électrons π .
 - 2) Méthodes faisant intervenir les électrons de valence.
- III - Structure fine du spectre R P E d'un état triplet.

B) Photolyse par Eclairs

C) Dispositifs expérimentaux

- I. R P E
- II. Photolyse par éclairs.
- III. Appareillage pour l'étude des photoluminescences.
- IV. Produits chimiques.

Chapitre I : GENERALITES SUR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES UTILISEES.

INTRODUCTION :

Tout au long de notre travail, nous avons fait appel à plusieurs techniques spectroscopiques, essentiellement la Résonance Paramagnétique Electronique (R P E) et la photolyse par Eclairs (P E). Nous allons ci-après rappeler brièvement les principes de la photolyse par Eclairs et de la R P E; pour cette dernière technique, nous traiterons plus en détail le cas de l'état triplet ainsi que les méthodes courantes de calcul théorique des constantes de couplage. Enfin, nous décrirons rapidement les appareillages utilisés.

A) Résonance Paramagnétique Electronique

I. Structure hyperfine des spectres R P E (1)

Dans le cas d'une interaction hyperfine avec un proton, l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$H = \beta \vec{H}(g)\vec{S} + \vec{S}(T)\vec{I} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}.$$

dans laquelle les trois termes représentent successivement l'énergie due à l'anisotropie du tenseur (g), à celle du tenseur hyperfin (T) et l'énergie de couplage champ magnétique spin nucléaire.

Le tenseur d'interaction hyperfine (T) comprend une partie isotrope : (a) et une partie anisotrope (T'). La constante isotrope a est proportionnelle à la probabilité de présence de l'électron célibataire au niveau du noyau :

$$a = \frac{8\pi}{3} g \beta g_N \beta_N |\psi(0)|^2$$

- Cas particulier des radicaux π .

Pour un radical de type π (ex : $C_6H_6^-$) l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié est antisymétrique dans une symétrie par rapport au plan de la molécule. Le couplage hyperfin trouve alors son origine dans le mécanisme dit de "polarisation de spin" dans le cadre de la théorie des Orbitales Moléculaires. Mc CONNELL a montré qu'il existait une proportionnalité entre la densité de spin π sur le carbone et la valeur du couplage isotrope a de l'hydrogène attaché à ce

carbone :

$$a = Q \rho^\pi$$

La valeur de la constante Q de Mc CONNELL est de l'ordre de 26 à 28 G pour les radicaux neutres et d'environ 24 G pour les radicaux-ions (2) ; cette valeur dépend aussi de la méthode de calcul des densités de spin.

Le calcul séparé des densités de spin d'un part, des constantes de couplage d'autre part est possible par la méthode I N D O de POPLE et coll.(3) : on constate ainsi, pour une grande diversité de radicaux de type π (neutres ou ioniques), que la relation de Mc CONNELL est très bien vérifiée avec $Q = 22$ G.

Le tenseur de structure hyperfine anisotrope (T) résulte de l'interaction de type dipolaire entre les moments magnétiques associés au spin de l'électron et au spin nucléaire. Dans le cas d'un radical de type π , il sera donc aussi proportionnel à la densité de spin portée par le carbone auquel l'atome d'hydrogène est lié. Les composantes principales A, B, C de ce tenseur ont été déterminées dans le cas du radical malonyle $(\text{COOH})_2 \text{C}^\cdot\text{H}$. Leurs valeurs, ramenées à une densité de spin unité, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} A &= - 12 \text{ G} && \text{selon la liaison C - H} \\ B &= - 24,6 \text{ G} && \text{perpendiculairement au plan du radical} \\ C &= - 37 \text{ G} \end{aligned}$$

- Couplage des protons β

Le couplage dipolaire anisotrope des protons β est très faible. Sa valeur isotrope dépend de l'angle θ entre l'orbitale de l'électron non apparié (cas du carbone)

et le plan $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta - \text{H}$:

$$a = (B_0 + B_2 \cos^2 \theta) \rho^\pi$$

avec B_0 de l'ordre de quelques Gauss et $B_2 \sim 50$ G

L'origine et la validité de cette relation ont été discutées récemment par MARUANI (4) et par ELLINGER et coll. (5).

II. Calcul théorique des constantes de couplage hyperfin.

1) Méthodes ne faisant intervenir que les électrons π . Les radicaux rencontrés dans ce travail sont pour la plupart de type π donc justiciables de l'approximation LCAO.

Dans la méthode de HUCKEL simple (H M O), la densité de spin est assimilée à la densité électronique. La méthode de Mc LACHLAN (6) permet d'introduire des densités de spin négatives : elle sera discutée en détail au chapitre II.

Dans ces deux méthodes, on rend compte de la présence d'hétéroatomes en introduisant les paramètres h et k qui permettent d'exprimer les intégrales de Coulomb et d'échange de l'hétéroatome X en fonction des intégrales correspondantes pour le carbone :

$$\begin{aligned}\alpha_X &= \alpha_C + h \beta_{C-C} \\ \beta_{C-X} &= k_{C-X} \beta_{C-C}\end{aligned}$$

Ces deux méthodes (H M O, M L) donnent généralement de bons résultats pourvu que l'on ajuste la valeur de la constante de Mc CONNELL pour une série de radicaux apparentés. Les méthodes du type PARR - PARISER - POPLÉ (P P P) (7) constituent une première tentative de réduction de l'empirisme attaché aux orbitales de HUCKEL, tout en restant dans le même cadre théorique L C A O. Dans ce cas, les intégrales intervenant dans le formalisme du champ self-consistent sont données par des formules semi-empiriques.

2) Méthodes faisant intervenir les électrons de valence.

L'étape suivante consiste à prendre en compte l'ensemble des électrons de valence des atomes du radical : orbitales $1s$ (hydrogène), $2s$, $2p_{x,y,z}$ (carbone, azote, oxygène, etc...) : c'est le cas des méthodes C N D O et I N D O proposées par POPLÉ et coll.(3) ; les autres électrons de l'atome sont relégués dans le "coeur". Rappelons brièvement le principe de la méthode I N D O car c'est celle qui permet d'obtenir des couplages de protons non nuls avec les radicaux π : (la fonction d'onde C N D O est antisymétrique dans une réflexion par rapport au plan de symétrie du radical).

La fonction d'onde du radical est recherchée sous forme d'un unique déterminant de SLATER construit à partir de spin-orbitales moléculaires orthogonales de spin α ou β . Ces orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques ϕ_U :

$$\psi_k = \sum_U C_{kU} \phi_U$$

$$\left. \begin{array}{l} \phi_u = 1s \\ \phi_u = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z \end{array} \right\} \text{ suivant l'atome}$$

Les éléments de matrice F_{uv} de l'hamiltonien self - consistant sur la base d'orbitales ϕ_u ont été établis notamment par ROOTHAAN (7). En adoptant les notations de MURRELL (7) :

$$F_{uv} = H_{uv}^c + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(uv|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (u\rho|v\sigma) \right]$$

$$\text{avec } P_{\rho\sigma} = \sum_k C_{k\rho} C_{k\sigma}$$

$$(uv|\rho\sigma) = \langle \phi_u \phi_v | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_{\rho} \phi_{\sigma} \rangle$$

$$= \iiint \phi_u^*(1) \phi_v^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{\rho}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$H_{uv}^c = \langle \phi_u | H^c | \phi_v \rangle$$

On obtient deux systèmes distincts d'équations telles que ci-dessus, l'un pour les spin-orbitales α , l'autre pour les spin-orbitales β .

Les approximations intervenant dans la méthode I N D O sont les suivantes, en notant les atomes A, B, ... (ϕ_u centré sur A) :

$$\text{-intégrales de coeur : } H_{uv} = U_{uv} - \sum_{B \neq A} V_{AB}$$

$$H_{uv} = S_{uv} \beta_{AB} \quad u \neq v$$

$$\beta_{AB} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B)$$

- intégrales à un centre:

Les intégrales du type $(uv|uv)$ dans lesquelles les orbitales atomiques ϕ_u et ϕ_v sont centrées sur le même atome, qui sont négligées dans l'approximation C N D O, sont prises en compte dans l'approximation I N D O et exprimées en fonction de paramètres atomiques, les facteurs de SLATER - CONDON G^1 et F^2 .

- intégrales à deux centres :

$$(u\lambda|v\sigma) = \gamma_{uv} \delta_{u\lambda} \delta_{v\sigma} = \gamma_{AB} \quad \text{si } \phi_u \text{ et } \phi_v \text{ sont centrées sur A et B.}$$

Le calcul des éléments de matrice F_{uv} se ramène donc, pour chaque atome A et chaque orbitale atomique ϕ_u , à la donnée des paramètres suivants : S_{uv} ,

$$U_{uv}, V_{AB}, \beta_{AB}, \gamma_{AB}, \gamma_{AA}$$

Les termes S_{uv} , γ_{AB} sont calculés explicitement à partir de la géométrie du radical en adoptant comme forme analytique des orbitales atomiques les expressions dues à SLATER.

Les autres paramètres V_{AB} , U_{uv} , γ_{AA} sont reliés de manière semi-empirique à des constantes atomiques telles que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. Sauf indication contraire, nous avons utilisé la version du programme I N D O incluse dans la référence (3). (*)

Dans cette version, la constante de couplage du proton est ajustée à la valeur 536,86 G à comparer à la valeur expérimentale de 505 G pour l'écart hyperfin de l'atome d'hydrogène en phase gazeuse.

III. Structure fine du spectre R.P.E. d'un état triplet (8) (1).

Dans ce paragraphe, nous suivons le traitement analytique de Ph. KOTTIS et R. LEFEBVRE (8).

Si on exclut l'anisotropie des tenseurs (g) et hyperfin (T), l'hamiltonien phénoménologique qui exprime l'énergie de l'état triplet est de la forme :

$$H_D = -X S_x^2 - Y S_y^2 - Z S_z^2 \quad (\vec{S} : \text{spin total}) \text{ où } X, Y, Z \text{ sont les}$$

valeurs principales (diagonales) du tenseur dipolaire spin-spin dans un système d'axes lié à la molécule. Sachant que ce tenseur est de trace nulle, on décrit plus communément l'état triplet avec les deux paramètres de séparation à champ nul (Zéro Field Splitting : Z F S) D et E :

$$D = \frac{1}{2} (X + Y) - Z \quad E = -\frac{1}{2} (X - Y)$$

$$D = \left\langle \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right\rangle \quad E = \left\langle \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \right\rangle$$

r_{12} , x_{12} etc... sont le module et les composantes du vecteur \vec{r}_{12} qui joint l'électron 1 à l'électron 2.

En champ magnétique nul, les trois niveaux d'énergie (et leurs fonctions d'onde associées à une transformation unitaire près) sont les suivants :

(*)

Nous remercions M M P. KARAFILOGLU et A. LABLACHE-COMBIER d'avoir bien voulu mettre ce programme à notre disposition.

$$X \quad T_x = 2^{-1/2} (\beta_1 \beta_2 - \alpha_1 \alpha_2)$$

$$Y \quad T_y = i 2^{-1/2} (\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2)$$

$$Z \quad T_z = 2^{-1/2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)$$

- L'état triplet en présence d'un champ magnétique H_0 .

L'énergie du système triplet devient alors, en présence d'un champ magnétique H_0 :

$$H = H_D + g \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S}$$

En diagonalisant la matrice de H sur la base T_x, T_y, T_z , on obtient la variation des trois niveaux d'énergie E_i du système en fonction de H_0 comme solution d'une équation du type $E^3 + a E + b = 0$.

La condition énergétique de résonance $E_i - E_j = \delta = h \nu$ conduit à une relation de la forme :

$$f(\theta, \phi) = F(H, \delta) \quad (1)$$

Cette relation détermine le nombre et la position des transitions possibles (c'est à dire la valeur H_r des champs de résonance) pour une orientation du champ magnétique repérée par ses angles d'Euler : θ et ϕ par rapport aux axes moléculaires. Elle permet donc de voir l'aspect du spectre R P E dans un monocristal. Pour un échantillon amorphe, la courbe d'absorption (c'est à dire l'intégrale du signal R P E observé) s'obtient par l'intégrale :

$$\gamma(H) = \iiint B \delta |H - H_r(\theta, \phi)| d\Omega$$

avec $d\Omega$: angle solide, H_r : champ de résonance et B : probabilité de transition.

Le calcul de cette intégrale a été programmé par KOTTIS (8).

En pratique, le rapport signal / bruit devient important chaque fois que $\gamma(H)$ varie rapidement ($d\gamma/dH$ grand). C'est par exemple le cas lorsqu'un grand nombre de molécules entrent en résonance pour des valeurs voisines du champ magnétique, qui est alors dit "stationnaire". Il a été montré (8) que cette stationnarité peut avoir deux origines, comme le montre la différentiation de l'expression (1) :

$$dH = df / F'_H(H, \delta)$$

on a donc $dH \rightarrow 0$ (champ stationnaire) pour $df \rightarrow 0$ ou $F'_H \rightarrow +\infty$.

La condition $df = 0$ correspond à une orientation de H_0 parallèlement à l'un des axes moléculaires ($H_0 // x, y$ ou z). La condition $F_H' \rightarrow +\infty$ est réalisée pour la valeur minimum H_{\min} des champs de résonance :

$$g\beta H_{\min} = \left[\frac{\delta^2}{4} - \left(\frac{D^2}{3} + E^2 \right) \right]^{1/2}$$

Ce dernier champ stationnaire n'existe pas chez les carbènes ($D > \delta$) mais est présent pour les états triplets photoexcités ($D \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Suivant la valeur du nombre quantique magnétique m_S à champ infini, les transitions sont classées en transitions $\Delta m = 1$ ou $\Delta m = 2$. Pour un triplet photoexcité, on peut ainsi observer au plus 10 raies à 1 quanta : 4 raies $\Delta m = 2$ ($H_{\min}, H_0 // x, y$ ou z) et 2×3 raies $\Delta m = 1$ ($H_0 // x, y, z$).

- Probabilités de transition.

Avec la cavité varian V 4531, le champ magnétique hyperfréquence H_1 est presque toujours perpendiculaire à H_0 . En conséquence, toujours d'après KOTTIS (8), on peut montrer que les probabilités de transition sont :

- nulles pour les champs canoniques $\Delta m = 2$.
- égales à 0,5 pour les champs canoniques $\Delta m = 1$

- Transitions à deux quanta.

La théorie générale des transitions à deux quanta, proportionnelles au carré de la puissance hyperfréquence, a été établie par GRIVET et MISPELTER (9). La valeur du champ stationnaire de la transition à 2 quanta H_{dq} vaut :

$$(g\beta H_{dq})^2 = \delta^2 - \frac{D^2 + 3E^2}{3}$$

- Structure hyperfine

Une analyse détaillée de l'interaction électron noyau pour un état triplet (région $\Delta m = 1$ ou $\Delta m = 2$, solution amorphe ou monocristal) peut être trouvée dans les références (10). Retenons simplement que pour l'état triplet photoexcité d'un hydrocarbure aromatique, les valeurs des constantes de couplage sont identiques à celle de l'anion ou du cation, en première approximation.

B) Photolyse par éclairs.

Rappelons très brièvement quel est le principe de la spectroscopie par photolyse par éclairs (abrévié P E) dans le cas d'un soluté hydrocarboné S dispersé

en solution.

- Un flash primaire (éclair photolytique) de grande intensité lumineuse et de faible durée de vie permet de dépeupler l'état fondamental de S par absorption $S_1 \leftarrow S_0$. Après cet éclair, il peut donc exister des espèces instables en concentration importante dans la solution : des états excités de $S(S_1, T_1)$, des radicaux issus de réactions de ces états excités, etc... Le flash secondaire (éclair spectroscopique) de densité énergétique uniforme dans une large gamme de longueur d'ondes, permet d'étudier l'absorption de la lumière par ces espèces instables. Si l'éclair spectroscopique est remplacé une source permanente de lumière monochromatique, il devient possible de suivre en fonction du temps l'absorption à une longueur d'onde déterminée.

Le P E est donc une technique à la fois spectroscopique et cinétique.

La durée de vie de l'éclair photolytique (quelques microsecondes pour une décharge de condensateur) exclut l'observation des niveaux singulets excités, dont la durée de vie est généralement inférieure à 0,1 μ s. Par contre, de très nombreux états triplets ou radicaux ont été observés par P E en milieu liquide à température ordinaire.

C. Dispositifs expérimentaux.

I - R P E

Le spectromètre de R P E est du type Varian V 4502 muni de la cavité rectangulaire hyperfréquence V 4531 à modulation de 100 k Hz. Avec ce type de cavité, le champ hyperfréquence oscillant est vertical, coaxial avec le tube échantillon, tandis que le champ magnétique statique est horizontal et colinéaire avec la modulation à 100 k Hz. Les couplages hyperfins ont été déterminés à partir des valeurs affichées du balayage en champ magnétique de l'électroaimant, valeurs qui ont été étalonnées une fois pour toutes grâce au spectre R P E du cation du tétracène ; on trouve ainsi que les valeurs affichées par l'électroaimant Varian sont à multiplier par 1,04 pour l'obtention des valeurs exactes.

La valeur du champ magnétique statique est mesurée grâce au magnétomètre à résonance protonique Varian F 8 associé au fréquencemètre SCHLUMBERGER FB 2003 ; pour les valeurs situées hors de l'intervalle 1000 G - 4000 G couvert par le magnétomètre, on procède par extrapolation à partir d'une valeur mesurée au magnétomètre

(de l'ordre de 1000 G ou 4000 G suivant le cas).

Les températures sont mesurées avec l'accessoire à température variable Varian V 4557. Les irradiations sont effectuées au moyen d'une lampe mercure haute pression Philips SP 500.

Un spectromètre Varian E 109 a également été utilisé pour l'étude du radical 9 - phénylanthronyle (Chapitre V). Il offre l'avantage de permettre l'utilisation de fréquences de modulation inférieures à 100 kHz (10 et 25 kHz) sans augmentation du bruit de fond.

II. Photolyse par éclairs.

L'appareil de photolyse par éclairs, construit au laboratoire par C. DUPRE présente les caractéristiques suivantes :

- éclair photolytique :

- énergie maximum : 800 J

- durée de vie mesurée à $\frac{1}{e}$: 100 ns pour l'énergie couramment utilisée de 400 J.

- éclair spectroscopique : retard variable de 50 ns à 16 ms

- cellule contenant la solution : parcours optique de 18 cm

- spectromètre : à prisme, Hilger et Watts E 528 ; l'étalonnage des spectres est réalisé par superposition du spectre d'absorption avec l'émission d'une lampe Zn Hg Cd.

- dégazage des solutions : sous vide secondaire, par une série de cycles condensation à 77 K puis réchauffement.

III. Appareillage pour l'étude des photoluminescences.

La préirradiation des solutions est effectuée avec une lampe au xénon Osram X BO 150, éventuellement filtrée par une plaque de verre laissant passer les radiations de longueur d'onde supérieure à 325 nm.

Les spectres de fluorescence et d'excitation ont été enregistrés :

* Soit avec un appareillage rassemblé au laboratoire par P BOURLET et constitué des éléments suivants :

- source lumineuse X BO 150
- monochromateurs Bausch and Lomb 3694 UB et Coderg M S V (réseau jobin Yvon 1220 traits par mm)
- photomultiplicateur R C A 931 A et enregistreur Servogor

Le monochromateur CODERG est employé en analyseur pour la fluorescence et en excitateur pour l'excitation

soit avec un spectrofluorimètre Focis Mark II.

IV. Produits chimiques: Les produits chimiques suivants nous ont été fournis par G. REVERDY, du laboratoire d'électrochimie organique à Grenoble (*) : diazoanthrone, bianthronyle, phénylanthrone, cyclohexylanthrone, bianthrone. Les solvants utilisés en photolyse par éclairs ou en photoluminescence sont de qualité "pour la spectroscopie" et d'origine

- MERCK pour le cyclohexane et la paraffine liquide
- PROLABO pour le benzène et le méthanol.

(*) Nous tenons à remercier très vivement G. REVERDY pour nous avoir très gentiment et à plusieurs reprises fourni des produits ainsi que pour quelques fructueuses discussions.

C H A P I T R E I I

MODIFICATIONS DE LA METHODE DE McLACHLAN DE CALCUL DES DENSITES DE SPIN

I N T R O D U C T I O N

A) LA METHODE ORIGINELLE DE McLACHLAN ET SES VARIANTES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - LA METHODE ORIGINELLE DE Mac LACHLAN

I.1 - Introduction : cadre théorique

I.2 - Hypothèses de ML

I.3 - Conséquences : les deux formulations de la méthode de ML

II - VARIANTES PROPOSEES PAR NOWAKOWSKI

II.1 - Variante de ZHIDOMIROV et SCHASTNEV : radicaux de type ANI

II.2 - Variante de NOWAKOWSKI : radicaux de type ANI

II.3 - Résultats

II.4 - Variante de NOWAKOWSKI : radicaux de type AP

III - VARIANTE PROPOSEE PAR BICKERTON ET MOSSIV - VARIANTES PROPOSEES PAR HONEYBOURNE

IV.1 - Radicaux de type AP

IV.2 - Radicaux de type AP contenant des hétéroatomes

IV.3 - Radicaux de type ANI

B) DISCUSSION DES VARIANTES DE LA METHODE ORIGINELLE DE ML - PROPOSITION DE NOUVELLES VARIANTES

I - DISCUSSION PRELIMINAIRE - OBJECTIFS DE NOTRE ETUDEII - NON EQUIVALENCE DES DEUX VARIANTES DE LA METHODE ORIGINELLE DE ML

III - LES METHODES POL' ET POL : DEFINITIONS DES DENSITES DE SPIN $\rho(5)$ ET $\rho(6)$

III.1 - Expression de la densité de spin $\rho(5)$: la méthode POL'

III.2 - Expression de la densité de spin $\rho(6)$: la méthode POL

III.3 - Principe de la confrontation avec l'expérience

IV - RESULTATS DE POL' POUR LES RADICAUX ALTERNANTS NEUTRES IMPAIRS

IV.1 - Généralités

IV.2 - Résultats

IV.3 - Discussion

IV.4 - Conclusion

V - LES VARIANTES DE LA METHODE DE ML ET LE THEOREME D'APPARIEMENT POUR LES RADICAUX-IONS ALTERNANTS PAIRS

V.1 - Position du problème

V.2 - Les méthodes de type $\Delta\alpha$ et le théorème d'appariement

V.3 - Les méthodes de type POL et le théorème d'appariement

VI - CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

Pour les radicaux π rencontrés au cours de notre travail expérimental, il s'est avéré nécessaire de confronter les valeurs expérimentales des constantes de couplage avec des valeurs théoriques, soit des constantes de couplage -méthode INDO- soit des densités de spin -méthode de McLACHLAN-. Lors de vérifications de routine des résultats issus du très classique et très simple algorithme décrit par McLACHLAN (1), l'accord avec les résultats présentés par d'autres auteurs s'est révélé aléatoire. Dans une première étape, nous avons voulu en rechercher la cause.

Dans une seconde étape, nous avons proposé 2 nouvelles variantes de la méthode de McLACHLAN, variantes qui conviennent mieux aux radicaux de type diarylméthyle dont nous nous sommes plus particulièrement préoccupés.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie contient une description de la méthode originelle de McLACHLAN, ainsi que des quelques variantes de cette méthode proposées par ailleurs.
- Dans une seconde partie, après une discussion des conditions d'applicabilité de la méthode de McLACHLAN, nous en proposons deux variantes distinctes qui sont ensuite confrontées avec l'expérience.

A) LA METHODE ORIGINELLE DE McLACHLAN ET SES VARIANTES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - LA METHODE ORIGINELLE DE MacLACHLAN

I.1. Introduction : cadre théorique

Parmi les travaux issus de l'approximation topologique de HUCKEL, la méthode de MacLACHLAN (1) (abrégé ML dans la suite) pour le calcul des densités de spin dans les systèmes radicalaires est sans conteste la plus usitée, probablement en raison de sa simplicité et de sa souplesse. En outre, comme l'illustre l'exemple du radical benzyle (voir (27) pour quelques revues exhaustives récentes), elle donne souvent d'aussi bons résultats que les méthodes plus élaborées. Rappelons d'abord le cadre théorique dans lequel ML a développé sa méthode:

- La fonction d'onde du radical est décrite par un déterminant de SLATER formé de spin-orbitales orthogonales peuplées sans contrainte de spin (2)(3) (UHF).
- Les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques

formée par les orbitales p_z des atomes de carbone (ou de l'hétéroatome) ; cette limitation aux électrons π , de type PPP (4), restreint aux radicaux π le champ d'application de la méthode de ML, à l'exclusion des radicaux σ .

- Les diverses intégrales apparaissant dans le traitement mathématique du champ self-consistant sont approximées en introduisant l'hypothèse du recouvrement différentiel nul (ZDO) (4)

$$\langle \mu \nu / \rho \sigma \rangle = \delta_{\nu\sigma} \delta_{\mu\rho} \gamma_{\mu\nu}$$

$$\langle \mu / \nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\mu}^C = U_{\mu\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} \gamma_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu}^C = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu, \nu \text{ non liés} \\ \beta_{\mu\nu} & \text{s'il existe une liaison } \mu\nu \end{cases}$$

$$\mu \neq \nu$$

Tenant compte de ces approximations, les éléments de matrice de l'hamiltonien self-consistant sur la base des orbitales atomiques s'écrivent, avec les notations de BRICKSTOCK et POPLÉ (5),

$$\text{Spin } \alpha : F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - 1) \gamma_{\mu\sigma} + P_{\mu\mu}^{\beta} \gamma_{\mu\mu} \quad (1)$$

J K

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^C - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{\mu\nu} \quad (2)$$

K

Sous les deux expressions ci-dessus, les termes J et K indiquent quelle est l'origine de la sommation : respectivement intégrales de Coulomb et d'échange.

La densité de spin ρ_{μ} sur l'atome μ vaut :

$$\rho_{\mu} = P_{\mu\mu}^{\alpha} - P_{\mu\mu}^{\beta}$$

Si on prend les orbitales de HUCKEL (HMO) comme approximation d'ordre 0, les éléments de matrice self-consistants après la première itération sont les suivants, en numérotant de 1 à n (1 à n - 1) les spin-orbitales $\alpha(\beta)$:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - 1) \gamma_{\mu\sigma} + \sum_{r=1}^{n-1} C_{r\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} \quad (3)$$

$$F_{\mu\mu}^{\beta} = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - 1) \gamma_{\mu\sigma} + \sum_{r=1}^n C_{r\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} \quad (4)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^c - \sum_{r=1}^n C_{r\mu} C_{r\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (5)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^c - \sum_{r=1}^{n-1} C_{r\mu} C_{r\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (6)$$

Dans la suite du chapitre, nous utiliserons le changement de variable :

$$G_{\mu\mu}^{\alpha(\beta)} = F_{\mu\mu}^{\alpha(\beta)} - U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} \gamma_{\mu\sigma} \quad (7)$$

$$G_{\mu\nu}^{\alpha(\beta)} = F_{\mu\nu}^{\alpha(\beta)} - U_{\mu\nu}^c \quad (8)$$

I.2. Hypothèses de ML

La méthode de ML repose sur deux hypothèses essentielles :

- Hypothèse n° 1 : ML étudie l'effet de l'introduction d'un électron supplémentaire de spin α dans la $n^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire du système diamagnétique constitué par $(n-1)$ spinorbitales α et $(n-1)$ spinorbitales β ; ML considère que la $n^{\text{ème}}$ spinorbitale α n'est pas modifiée, pas plus que les $n-1$ spinorbitales β ; seules les $(n-1)$ spinorbitales α sont modifiées.

- Hypothèse n° 2 : ML admet en outre qu'en prenant les orbitales de HUCKEL (HMO) comme approximation d'ordre 0, une seule itération suffit pour obtenir une bonne approche des orbitales self-consistantes. Enfin, il évite cette itération en appliquant aux orbitales HMO la théorie des perturbations au 1er ordre, avec pour éléments de matrice de l'hamiltonien perturbateur :

$$\Delta H_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{\alpha} - F_{\mu\nu}^{\beta} \quad (9)$$

I.3. Conséquences : les deux formulations de la méthode de ML

La densité de spin ρ_{μ} s'exprime donc par :

$$\rho_{\mu}^{(1)} = C_{n\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2 (2\lambda) - C_{r\mu}^2) \quad (10)$$

où les $C_{r\mu}(2\lambda)$ sont les composantes des fonctions propres du déterminant séculaire $H'_{\mu\nu}$ obtenu à partir du déterminant séculaire de HUCKEL $H_{\mu\nu}$ par la relation :

$$H'_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \Delta H_{\mu\nu} \quad (11)$$

L'expression (10) s'écrit encore :

$$\rho_{\mu} = C_{n\mu}^2 + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{r=1}^{n-1} 2 C_{r\mu}^2(2\lambda) - \sum_{r=1}^{n-1} 2 C_{r\mu}^2 \right\} \quad (12)$$

La partie entre crochets représente la variation de charge π sur l'atome μ dans le cation du radical envisagé :

$$\rho_{\mu} = C_{n\mu}^2 + \frac{1}{2} \Delta q_{\mu}^{+} \quad (13)$$

ML suggère encore l'utilisation du formalisme des polarisabilités de COULSON et LONGUET-HIGGINS (6) :

$$\rho_{\mu} = C_{n\mu}^2 + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^{+} \Delta H_{\nu\nu} + \sum_{\nu, \sigma} \pi_{\mu}^{+}{}_{\sigma\nu} \Delta H_{\nu\sigma} \right\} \quad (14)$$

En ne conservant que les termes diagonaux, on a, d'après (3) et (4) :

$$\Delta H_{\mu\mu} = - C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} = 2\lambda\beta C_{n\mu}^2 \quad \text{avec } \lambda \sim 1 \text{ à } 1,2 \quad (15)$$

ce qui conduit aux deux formulations de la méthode de ML :

- méthode $\Delta\alpha$:

avec $\Delta H_{\mu\mu} = 2\lambda\beta C_{n\mu}^2$

$$\Delta H_{\mu\nu} = 0$$

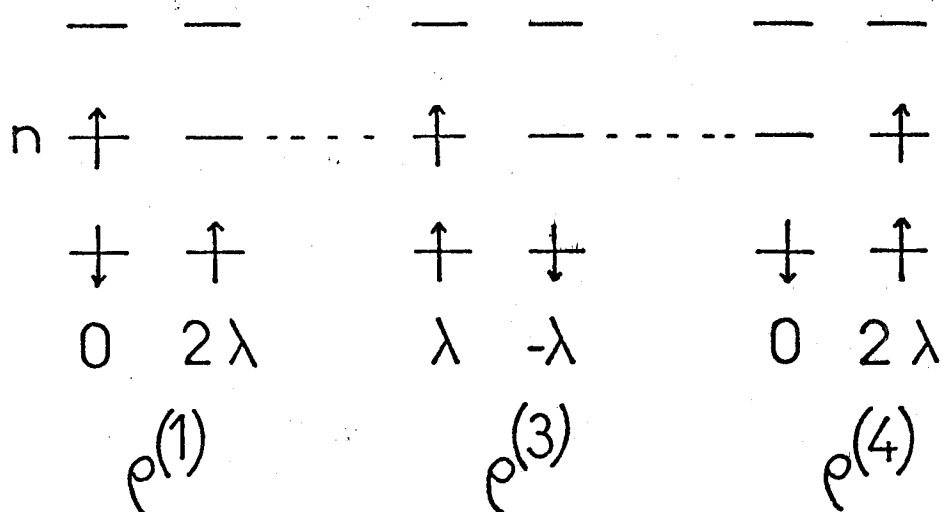
$$\rho_{\mu}^{(1)} = C_{n\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2(2\lambda) - C_{r\mu}^2) \quad (16)$$

- méthode POL+ :

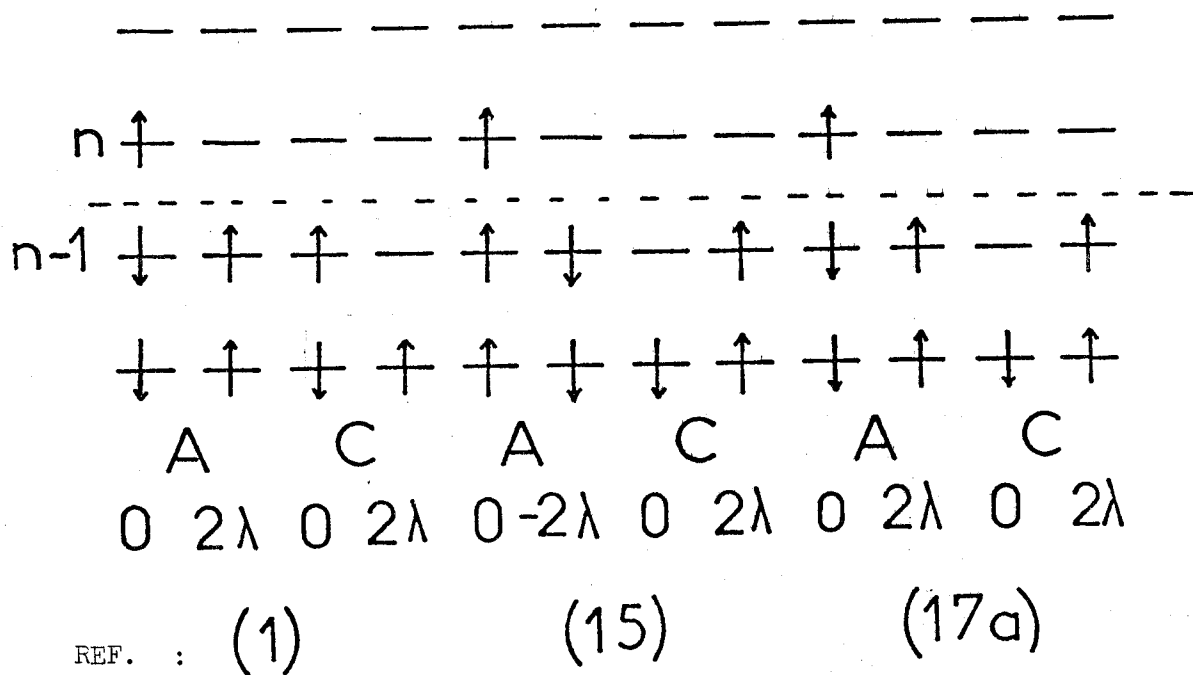
avec $\Delta H_{\mu\mu} = 2\lambda\beta C_{n\mu}^2$

$$\Delta H_{\mu\nu} = 0$$

$$\rho_{\mu}^{(2)} = C_{n\mu}^2 + \lambda\beta \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^{+} C_{n\nu}^2 \quad (17)$$



Radicaux ANI: $(2n-1)$ OM: exemple du radical allyle $(n=2)$



Radicaux AP^{\pm} : anion (A) ou cation (C); $2n-2$ OM (exemple du butadiène $n=3$)

Schéma II-1:

Placement des électrons de spina (\uparrow) ou β (\downarrow) entre les orbitales HMO (0) ou les orbitales perturbées par $\Delta\alpha = \pm 2\lambda\beta C_n^2$ ($\pm 2\lambda$) ou par $\Delta\alpha = \pm \lambda\beta C_n^2$ ($\pm \lambda$)



Dans la méthode POL +, les polarisabilités atome-atome $\pi_{\mu\nu}^+$ sont celles du système diamagnétique obtenu en retirant l'électron célibataire de la $n^{\text{ème}}$ orbitale du radical (radical benzyle \rightarrow cation benzyle ; anion du naphthalène \rightarrow naphthalène neutre ; cation du naphthalène \rightarrow dication du naphthalène) :

$$\pi_{\mu\nu}^+ = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^p \frac{C_{r\mu} C_{rv} C_{s\mu} C_{sv}}{E_r - E_s} \quad (18)$$

Dans son article original (1), ML n'a utilisé que la méthode POL +

II - VARIANTES PROPOSEES PAR NOWAKOWSKI

NOWAKOWSKI (N) a proposé plusieurs modifications de la méthode originelle de ML qui s'appliquent soit aux radicaux Alternants Neutres Impairs (ANI) (7), soit aux radicaux ions alternants ou non alternants (8). En ce qui concerne les radicaux ANI, NOWAKOWSKI (N) développe deux variantes dont l'une a d'abord été proposée, sur un cas particulier, par ZHIDOMIROV et SCHASTNEV (Z et S) (9).

II.1. Variante de ZHIDOMIROV et SCHASTNEV : radicaux de type ANI (9) :

L'approximation d'une fonction d'onde radicalaire avec contrainte de spin (RHF) a été étudiée notamment par LONGUET-HIGGINS et POPLÉ (10) et LEFEBVRE (11). Dans ce cas, les OM self-consistantessatisfont à des propriétés de symétrie connues sous le nom de théorème de COULSON et RUSHBROKE (12) ; en particulier, l'OM non liante reste confinée aux atomes "étoilés" d'où l'absence de densités de spin négatives sur les atomes "non étoilés". Les éléments de matrice $F(o)$ de l'hamiltonien self-consistant RHF sont :

$$F_{\mu\mu}(o) = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P'_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P'_{\sigma\sigma} - 1) \gamma_{\mu\sigma}$$

$$F_{\mu\nu}(o) = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P'_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}$$

avec

$$P'_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{n-1} 2 C_{i\mu} C_{i\nu} + C_{n\mu} C_{n\nu}$$

En adoptant ces éléments de matrice RHF comme approximation d'ordre 0 pour l'hamiltonien UHF, Z et S interprètent les densités de spin comme étant dues aux

termes perturbateurs suivants (les termes non diagonaux sont négligés) :

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} - F_{\mu\mu}(0) = -\frac{1}{2} C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$$

$$F_{\mu\mu}^{\beta} - F_{\mu\mu}(0) = \frac{1}{2} C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$$

On aboutit ainsi à la formule de calcul des densités de spin proposée par Z et S :

$$\rho_{\mu}^{(3)} = C_{n\mu}^2(\lambda) + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2(\lambda) - C_{r\mu}^2(-\lambda)) \quad (19)$$

dans laquelle les $C_{r\mu}(\pm\lambda)$ sont obtenus à partir du déterminant de HÜCKEL modifié par

$$\Delta H_{\mu\mu} = \pm \lambda \beta C_{n\mu}^2$$

II.2. Variante de NOWAKOWSKI : RADICAUX DE TYPE ANI (7) :

NOWAKOWSKI (N) part de OM avec contrainte de spin du cation F(0) comme approximation d'ordre 0 :

$$F_{\mu\mu}(0) = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P''_{\sigma\sigma} - 1) \gamma_{\mu\sigma} + \frac{1}{2} P''_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} \quad (20)$$

avec

$$P''_{\sigma\sigma} = \sum_{r=1}^{n-1} 2 C_{r\sigma}^2$$

On a donc, par comparaison des expressions (3)(4) avec (20) :

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} - F_{\mu\mu}(0) = \sum_{\sigma \neq \mu} C_{n\sigma}^2 \gamma_{\mu\sigma} = \sum_{\sigma} C_{n\sigma}^2 \gamma_{\mu\sigma} - C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} \quad (21)$$

$$F_{\mu\mu}^{\beta} - F_{\mu\mu}(0) = \sum_{\sigma \neq \mu} C_{n\sigma}^2 \gamma_{\mu\sigma} + C_{n\mu} \gamma_{\mu\mu} = \sum_{\sigma} C_{n\sigma}^2 \gamma_{\mu\sigma}$$

Les relations ci-dessus montrent que les spin-orbitales β ne sont plus modifiées -puisque $\Delta F_{\mu\mu}^{\beta} = \text{cste}$ - tandis que les spin-orbitales α subissent la perturbation $\Delta F_{\mu\mu}^{\alpha} = \text{cste} - C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$ (y compris l'OM non liante), On aboutit ainsi à la formule de N :

$$\rho_{\mu}^{(4)} = C_{n\mu}^2(2\lambda) + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2(2\lambda) - C_{r\mu}^2) \quad (22)$$

où les $C_{r\mu}(2\lambda)$ sont obtenus par action de la même perturbation que dans la méthode originelle de ML (expression 15) :

$$\Delta H_{\mu\mu} = 2 \lambda \beta C_{n\mu}^2$$

II.3. Résultats :

Avec les expressions de $\rho^{(3)}$ et de $\rho^{(4)}$, N a calculé les densités de spin pour quelques radicaux ANI d'une part à partir des orbitales de HUCKEL (HMO), d'autre part à partir d'orbitales moléculaires dont les ordres de liaison $P_{\mu\nu}$ sont self-consistants par rapport aux intégrales d'échange $\beta_{\mu\nu}$ grâce à la relation classique suivante (13) :

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 \exp\{-4(0,12 - 0,18 P_{\mu\nu})\} \quad (23)$$

De la confrontation avec l'expérience pour quelques radicaux ANI, N tire les conclusions suivantes :

- Les définitions $\rho^{(4)}$ et surtout $\rho^{(3)}$ donnent des densités de spin qui s'approchent mieux des valeurs expérimentales que les définitions originelles de ML $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$.
- L'obtention de la self-consistance améliore à nouveau l'accord avec l'expérience en ce qui concerne les définitions $\rho^{(1)}$, $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$.

II.4. Variante de NOWAKOWSKI : radicaux de type AP :

MOBIUS et PLATO (14) remarquent que, pour les radicaux ions alternants pairs AP (anions ou cations d'un hydrocarbure alternant pair), la méthode de ML ne donne pas de meilleurs résultats que la méthode simple de HUCKEL (HMO) et qu'elle lui est même inférieure pour les radicaux ions non alternants. N (8) montre, qu'à condition de prendre $\lambda \sim 0,4$ à $0,6$ au lieu de $\lambda \sim 1$, on obtient de bons résultats pour le calcul des constantes de couplage des radicaux-ions alternants ou non, que ce soit avec la relation de Mac CONNELL ou la relation de COPA et BOLTON.

III - VARIANTE PROPOSEE PAR BICKERTON ET MOSS

BICKERTON et MOSS (15) (abrégé B et M) ont discuté et modifié la méthode originelle de ML dans le cas des radicaux ions alternants pairs (de type AP) afin de trouver la même densité de spin dans le radical anion (AP^-) et le radical cation (AP^+) du même hydrocarbure alternant neutre pair. ML (16) a montré

d'une manière très générale que, dans le cadre de l'approximation PPP, les OM self-consistantes vérifient le même "théorème d'appariement" que les orbitales de HUCKEL (12). En particulier, les densités de spin correspondantes dans les radicaux AP^+ et AP^- vérifient les relations suivantes :

$$\rho_{\mu}^{+} = (P_{\mu\mu}^{\alpha} - P_{\mu\mu}^{\beta})^{+} = \rho_{\mu}^{-} \quad (24)$$

$$(P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta})^{+} = - (P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta})^{-}$$

Or, dans le cas des radicaux AP^{\pm} , la méthode originelle de ML ($\rho^{(1)}$ ou $\rho^{(2)}$) donne des densités de spin distinctes pour l'anion et le cation correspondants. Soient respectivement G^0 , G^+ , G^- les éléments de matrice de l'hamiltonien self-consistant G , déduits de F par les relations (7) et (8), dans la molécule neutre ($\rho_{\mu} = 0$), le cation et l'anion. Ces éléments vérifient les relations suivantes, issues des expressions (3) à (8) :

$$\begin{aligned} \text{anion : } G_{\mu\mu}^{\alpha,-} &= G_{\mu\mu}^{\alpha,0} + \sum_{\sigma} C_{n\sigma}^2 \gamma_{n\mu}^2 - \gamma_{\mu\mu} C_{n\mu}^2 \\ G_{\mu\mu}^{\beta,-} &= G_{\mu\mu}^{\beta,0} + \sum_{\sigma} C_{n\sigma}^2 \gamma_{\mu\sigma} \\ G_{\mu\nu}^{\alpha,-} &= G_{\mu\nu}^{\alpha,0} - C_{n\mu} C_{n\nu} \gamma_{\mu\nu} \\ G_{\mu\nu}^{\beta,-} &= G_{\mu\nu}^{\beta,0} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \text{cation : } G_{\mu\mu}^{\alpha,+} &= G_{\mu\mu}^{\alpha,0} - \sum_{\sigma} C_{n-1,\sigma} \gamma_{\mu\sigma} \\ G_{\mu\mu}^{\beta,+} &= G_{\mu\mu}^{\beta,0} - \sum_{\sigma} C_{n-1}^2 \gamma_{\mu\sigma} + C_{n-1,\mu}^2 \gamma_{\mu\mu} \\ G_{\mu\nu}^{\alpha,+} &= G_{\mu\nu}^{\alpha,0} \\ G_{\mu\nu}^{\beta,+} &= G_{\mu\nu}^{\beta,0} - C_{n-1,\mu} C_{n-1,\nu} \gamma_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (26)$$

Pour satisfaire au théorème d'appariement, l'anion et le cation doivent être traités de manière symétrique. Les relations ci-dessus montrent qu'à une perturbation δF appliquée chez l'anion aux spin orbitales α doit correspondre la perturbation $-\delta F$ appliquée au spin orbitales β du cation.

La variante proposée par B et M, résumée sur le schéma II.1. est la suivante :

- dans l'anion, les spin orbitales α sont inchangées et les spin orbitales β subissent la perturbation :

$$F_{\mu\mu}^{\beta} - F_{\mu\mu}^{\alpha} = C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$$

- dans le cation, les spin orbitales β sont inchangées, tandis que les spin orbitales α subissent la perturbation :

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} - F_{\mu\mu}^{\beta} = -C_{n-1,\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$$

D'où les densités de spin :

$$\text{anion : } \rho_{\mu}^{-} = C_{n\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{rv}^2 - C_{rv}^2 (-2\lambda)) \quad (27)$$

$$\text{cation : } \rho_{\mu}^{+} = C_{n-1,\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2 (2\lambda) - C_{r\mu}^2) \quad (28)$$

où les $C_{r\mu}(\pm 2\lambda)$ sont solutions du déterminant séculaire modifié par $\Delta H_{\mu\mu} = \pm 2\lambda BC_{n\mu}^2$.

En passant au formalisme des polarisabilités $\pi_{\mu\nu}^0$ de l'hydrocarbure alternant neutre, les densités de spin ρ_{μ}^{-} et ρ_{μ}^{+} s'écrivent encore, aux termes du second ordre près,

$$\rho_{\mu}^{-} \approx C_{n\mu}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^0 (-2\lambda BC_{n\mu}^2)$$

$$\rho_{\mu}^{+} \approx C_{n-1,\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^0 (2\lambda BC_{n\nu}^2)$$

On a donc :

$$\rho_{\mu}^{+} \approx \rho_{\mu}^{-}$$

IV - VARIANTES PROPOSEES PAR HONEYBOURNE

Dans une série d'articles (17), HONEYBOURNE (abrégé H) a également discuté et proposé des variantes de la méthode de ML pour les radicaux-ions alternants pairs (17a), les radicaux alternants neutres impairs (17d) et les radicaux non alternants (de type NA) (17b, 17c). Examinons successivement ces variantes.

IV.1. Radicaux de type AP (17a) :

Pour satisfaire au théorème d'appariement, H propose également un placement des électrons de spin α ou β qui est néanmoins distinct de celui de B et M. Pour l'anion, le placement est identique à celui proposé par ML tandis que pour le cation correspondant, il coïncide avec celui de B et M. Le schéma II, j résume ce nouveau mode de placement des électrons α ou β entre orbitales perturbées ou non.

Les densités de spin s'expriment alors par :

$$\rho_{\mu}^{-} = C_{n\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2 (2\lambda) - C_{r\mu}^2) \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\mu}^{+} &= C_{n-1,\mu}^2 (2\lambda) + \sum_{r=1}^{n-2} (C_{r\mu}^2 (2\lambda) - C_{r\mu}^2) \\ &= C_{n-1,\mu}^2 + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2 (2\lambda) - C_{r\mu}^2) = \rho_{\mu}^{-} \quad (30) \end{aligned}$$

ce qui satisfait, sans aucune approximation, au théorème d'appariement.

IV.2. Radicaux de type AP contenant des hétéroatomes (17a) :

Pour un radical de type AP $\bar{}$, les polarisabilités atome liaison intervenant dans l'expression (14) sont nulles. Ce n'est plus le cas lorsque le radical contient des hétéroatomes. H propose de tenir compte des termes non diagonaux de (14) en se limitant à ceux qui sont voisins de la diagonale principale ($\gamma_{\mu\nu} \sim \frac{1}{2} \gamma_{\mu\mu}$ pour $\mu - \nu = \pm 1$) : il faut alors faire varier à la fois les intégrales de Coulomb et les intégrales d'échange :

$$\Delta H_{\mu\mu} = - C_{n\mu}^2 \gamma_{\mu\mu}$$

$$\Delta H_{\mu\nu} = - 0,5 C_{n\mu} C_{n\nu} \gamma_{\mu\mu} \quad \text{si } \mu \text{ et } \nu \text{ voisins} \quad (31)$$

Les densités de spin sont ensuite calculées soit par l'expression (10) (variante $\Delta\beta$), soit en utilisant le formalisme des polarisabilités, expression (14), (variante POL 2).

IV.3. Radicaux de type ANI (17d, 17f) :

De même que pour les radicaux cations AP^+ , H considère qu'il faut placer l'électron célibataire de spin α dans une orbitale moléculaire perturbée pour ce qui concerne les radicaux ANI. La densité de spin se définit alors de même manière que celle de N (expression (22)) :

$$\rho_{\mu}^{(4)} = C_{n\mu}^2(2\lambda) + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\mu}^2(2\lambda) - C_{r\mu}^2)$$

Par des considérations qui s'appuient sur la théorie des graphes, H montre (17e) (17d) :

- 1° - Qu'il est possible de diviser les radicaux de type ANI en deux classes, notées I et II.
- 2° - Que les radicaux de la classe I (radicaux linéaires : allyle, pentadiényle, etc...) possèdent une OM non liante dont les coefficients $C_{n\mu}$ sont inchangés sous l'effet d'une perturbation $\Delta H_{\mu\nu} = 2\lambda C_{n\mu} C_{n\nu} \beta$. Par voie de conséquence, on a $C_{n\mu}(2\lambda) = C_{n\mu}$ pour les radicaux ANI de classe I, ce qui conduit à l'égalité :

$$\rho^{(1)} = \rho^{(4)}$$

B) DISCUSSION DES VARIANTES DE LA METHODE ORIGINELLE DE ML - PROPOSITION DE NOUVELLES VARIANTES

I - DISCUSSION PRELIMINAIRE - OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

On peut d'abord faire quelques remarques concernant le champ d'application de la méthode originelle de ML en distinguant les radicaux ANI des radicaux AP^{\pm} .

1° - Dans la méthode POL^+ , l'absence de termes non diagonaux -seconde sommation de (14)- ne se justifie en toute rigueur que pour les radicaux de type AP^- (dans ce cas $\pi_{\mu,\nu\sigma}^+ = 0$) (4a). Pour les autres types de radicaux, les polarisabilités atome liaison du cation correspondant ne sont pas nulles (exemple : pour le radical benzyle, la valeur maximum vaut $\pi_{1,12}^+ = -0,49$) (18).

2° - ML signale (1) que, si la méthode de perturbation qu'il emploie semble bien adaptée pour un radical AP^{\pm} , elle peut être mise en défaut pour un radical ANI dans lequel il existe des densités de spin négatives.

3° - AMOS (19) remarque que pour l'anion du naphthalène il faut six itérations pour parvenir à la self-consistance, ce qui rend peu précise la méthode de ML.

La revue bibliographique précédente (paragraphe A) montre que, pour un même radical, il est possible de calculer plusieurs densités de spin : ρ_{μ} qui diffèrent suivant que l'on utilise la méthode originelle de ML ou l'un de ses variantes. Tant que ces quelques définitions de ρ_{μ} ne conduisent pas à des valeurs trop différentes, les écarts observés n'induisent aucune erreur d'interprétation, ce qui peut être considéré comme suffisant pour de telles méthodes approchées.

Cependant, la plupart des auteurs qui utilisent la méthode originelle de ML ne précisent pas laquelle des deux variantes $-\Delta\alpha$ ou $POL + -$ ils ont utilisée. Or, nous montrons ci-après que ces deux variantes ne donnent jamais le même résultat, contrairement à la plupart des auteurs qui les considèrent comme exactement équivalentes (20). L'écart entre $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ devient même considérable dans le cas des radicaux de type arylméthyle auxquels nous nous sommes particulièrement intéressés dans notre travail expérimental. Une interprétation logique et simple des différences entre $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ sera donnée.

En outre, les diverses définitions de la densités de spin : $\rho^{(1)}$, $\rho^{(2)}$, $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$ donnent toutes de mauvais résultats pour les radicaux de type arylméthyle, tant du point de vue de l'ordre de grandeur des couplages calculés que de leurs valeurs relatives (en particulier on trouve $\rho_{ortho} > \rho_{para}$, en désaccord avec l'expérience). Nous proposons une nouvelle variante -la méthode POL' - qui améliore considérablement l'accord avec l'expérience pour les radicaux ANI. Etendue aux radicaux de type AP, notre méthode POL' est également supérieure aux méthodes originelles de ML, quoique de manière moins significative. Pour ces radicaux ions de type AP nous proposons une autre variante -la méthode \overline{POL} - qui satisfait au théorème d'appariement.

Enfin, la comparaison des mérites respectifs de chacune des variantes de la méthode de ML nous permettra en fonction de chaque type de radical :

- d'une part de connaître quelles sont les variantes qui sont équivalentes,
- d'autre part de déterminer quelle est la (ou les) variante la mieux adaptée.

λ	$\rho(1) \equiv \rho(4)$	$\rho(3)$	$\rho(2) \equiv \rho(5)$
0	0,5		
0,05	0,5044187	0,5044192	0,5044194
0,1	0,50883	0,50884	0,50884
1	0,58335	0,58703	0,58839
1,2	0,59764	0,60376	0,60607

Tableau II-1: radical allyle
comparaison de quelques définitions de la densité de spin sur
le carbone 1

λ	$\rho(1)$	$\rho(2)$	$\rho(3)$	$\rho(4)$	$\rho(5)$
0	1 : 0,57143 3 : 0,14286 4 : 0 5 : 0,14286				
0,01	0,57341 0,14304 -0,00063 0,14279	0,57341 0,14304 -0,00063 0,14279	0,57340 0,14304 -0,00063 0,14280	0,57340 0,14304 -0,00063 0,14280	0,57192 0,14344 -0,00063 0,14347
0,1	0,59240 0,14451 -0,00631 0,14181	0,59124 0,14464 -0,00626 0,14222	0,59069 0,14470 -0,00624 0,14242	0,59015 0,14476 -0,00622 0,14260	0,57634 0,14869 -0,00626 0,14903
1,0	0,88948 0,15548 -0,06955 0,08617	0,76954 0,16065 -0,06264 0,13651	0,72223 0,16680 -0,06098 0,15262	0,68994 0,17178 -0,05984 0,16282	0,62050 0,20115 -0,06264 0,20456

Tableau II-2: radical benzyle
comparaison de quelques définitions de la densité de spin



II - NON EQUIVALENCE DES DEUX VARIANTES DE LA METHODE ORIGINELLE DE ML

Nous avons calculé les densités de spin avec la définition $\rho^{(1)}$ (méthode $\Delta\alpha$) et avec la définition $\rho^{(2)}$ (méthode POL +) pour quelques radicaux ANI ou AP^{\pm} : les résultats concernant les radicaux neutres allyle, benzyle, radical I (schéma II.2) et l'anion du naphthalène, chacun caractéristique d'un type de radical, sont rassemblés dans les tableaux II.1 à II.4. On constate ainsi que pour $\lambda \sim 1$ à 1,2, il n'y a jamais coïncidence entre $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$. L'écart entre $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ est faible pour les radicaux allyle, I et pour l'anion du naphthalène, mais très important pour le radical benzyle.

En fait, $\rho^{(1)}$ diffère de $\rho^{(2)}$ en raison de la présence de termes d'ordre deux en $\Delta H_{\mu\mu}$ dont nous n'avons pas tenu compte dans l'expression (14). En effet, pour une variation $\Delta\alpha_{\mu} = \Delta H_{\mu\mu}$ des seules intégrales de Coulomb, on a :

$$\Delta q_{\mu}^{+} = \sum_{\nu} \frac{\partial q_{\mu}^{+}}{\partial \alpha_{\nu}} \Delta \alpha_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \sigma} \frac{\partial^2 q_{\mu}^{+}}{\partial \alpha_{\nu} \partial \alpha_{\sigma}} \Delta \alpha_{\nu} \Delta \alpha_{\sigma} + \dots$$

$$\Delta q_{\mu}^{+} = \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^{+} \Delta \alpha_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \sigma} \frac{\partial \pi_{\mu\nu}^{+}}{\partial \alpha_{\sigma}} \Delta \alpha_{\nu} \Delta \alpha_{\sigma} + \dots \quad (32)$$

On aura donc $\rho^{(1)} = \rho^{(2)}$ si l'une au moins des deux conditions suivantes est remplie :

- soit $\Delta \alpha_{\nu} \approx 0$, ce qui se ramène, en unités β , à $2\lambda C_{n\nu}^2 \approx 0$
- soit $\frac{1}{2} \sum_{\nu, \sigma} \frac{\partial \pi_{\mu\nu}^{+}}{\partial \alpha_{\sigma}} \Delta \alpha_{\nu} \Delta \alpha_{\sigma} \sim 0$ par exemple par suite d'une compensation entre termes positifs et négatifs.

Remarquons que la première condition - $C_{n\mu}$ faible - est mieux satisfaite dans les radicaux à forte délocalisation électronique (anion du naphthalène : $C_{n\mu}^2$ maximum = 0,2), que dans les radicaux de type arylméthyle (benzyle : $C_{n\mu}^2$ maximum : 0,57). La première condition signifie simplement que les méthodes $\Delta\alpha$ et POL + ne sont équivalentes que lorsque l'ensemble des termes perturbateurs $\Delta\alpha_{\mu}$ est de faible intensité. Ceci est d'ailleurs cohérent avec le fait qu'on utilise la méthode des perturbations au 1er ordre pour calculer les polarisabilités. Nous avons vérifié ce point en modifiant l'ordre de grandeur des termes perturbateurs par simple variation de λ : (tableaux II.1 à II.4)

$$\text{on a bien :} \quad \lambda \rightarrow 0 \quad \rho_{\mu}^{(1)} \rightarrow \rho_{\mu}^{(2)} \quad (33)$$

Si on veut garder le formalisme des polarisabilités pour de grandes variations de α_v , il faut alors calculer $\pi_{\mu\nu}^+$ point par point :

$$\Delta q_{\mu}^+ = \int_0^{\Delta\alpha_v} \pi_{\mu\nu}^+(v) d\alpha_v$$

On peut conclure en remarquant que les expressions $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ sont équivalentes au sens mathématique du terme, mais qu'elles donnent des résultats distincts appliquées au cas concret ($\lambda = 1$).

III - LES METHODES DE POL' ET POL : DEFINITIONS DES DENSITES DE SPIN $\rho^{(5)}$ ET $\rho^{(6)}$

III.1. Expression de la densité de spin $\rho^{(5)}$: la méthode POL' :

ML postule que l'orbitale molécule non liante ψ_n^0 contenant l'électron célibataire n'est pas modifiée par la perturbation. NOWAKOWSKI (7), ZHIDOMIROV et SCHASTNEV (9), HONEYBOURNE (17d) considèrent au contraire que ψ_n^0 est perturbée. Pour éviter ce problème de placement de l'électron célibataire dans une orbitale perturbée ou non, la variante que nous proposons utilise un formalisme des polarisabilités. En outre, nous admettons que l'hamiltonien perturbateur n'a que des éléments de matrice nuls avec ψ_n^0 : ceci revient à annuler, pour le calcul des densités de spin, la perturbation entre les orbitales doublement occupées ou vacantes et ψ_n^0 :

$$\delta \langle \psi_r^0 | H | \psi_n^0 \rangle = 0 \quad \text{pour } r \neq n \quad (34)$$

En transposant le calcul des polarisabilités de l'annexe A₁, on peut alors calculer de nouvelles fonctions d'onde ψ_m^1 perturbées au 1er ordre telles que :

$$\psi_m^1 = \psi_m^0 + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m \\ r \neq n}}^P \frac{\delta \langle \psi_r^0 | H | \psi_m^0 \rangle}{E_m - E_r} \psi_r^0 \quad (35)$$

On obtient ainsi, de nouvelles polarisabilités atome-atome notées $\pi_{\mu\nu}^{\circ}$

$$\pi_{\mu\nu}^{\circ} = \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n+1}^p \frac{C_{r\mu} C_{rv} C_{s\mu} C_{sv}}{E_r - E_s} + 2 \sum_{r \neq n} \frac{C_{r\mu} C_{rv} C_{n\mu} C_{nv}}{E_n - E_r} \quad (36)$$

$$= \pi_{\bar{n}} + \pi^*$$

La densité de spin perturbée s'exprime enfin, en fonction de la densité de spin à l'ordre 0 : $C_{n\mu}^2$ par

$$\rho_{\mu}^{(5)} = C_{n\mu}^2 + \lambda \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^{\circ} C_{n\nu}^2 \quad (37)$$

Remarques : La polarisabilité $\pi_{\mu\nu}^{\circ}$ définie par (36), c'est-à-dire en excluant l'OM non liante, coïncide :

- d'une part avec la définition donnée par WERTZ et BOLTON (21) dans le cas d'un radical ANI,
- d'autre part avec les polarisabilités utilisées par FITZGERALD et DUGRE (22) pour le calcul de densités de spin négatives par une méthode de type "Extended Huckel".

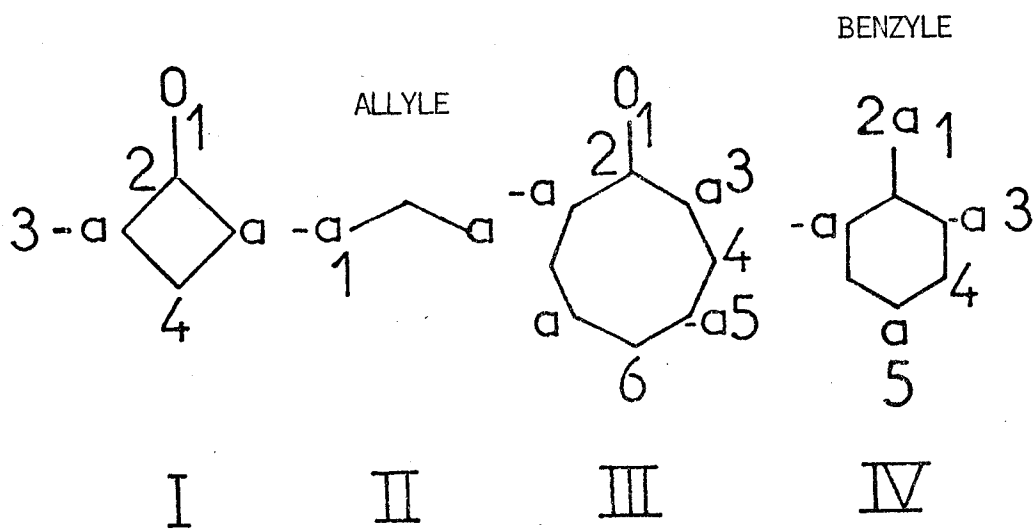
III.2. Expression de la densité de spin $\rho^{(6)}$: la méthode de $\overline{\text{POL}}$:

On peut remarquer, après HOLJTINK (23), que pour un radical ANI, le système Alternant est constitué par le radical lui-même, tandis que pour un radical AP^{\pm} le système Alternant est l'hydrocarbure Alternant neutre lui-même. A la différence du radical ANI, ce système alternant exclut donc l'OM simplement occupée chez le radical AP. Ceci revient à ne pas tenir compte, pour le calcul de la densité de spin, du terme π^* de l'expression (36).

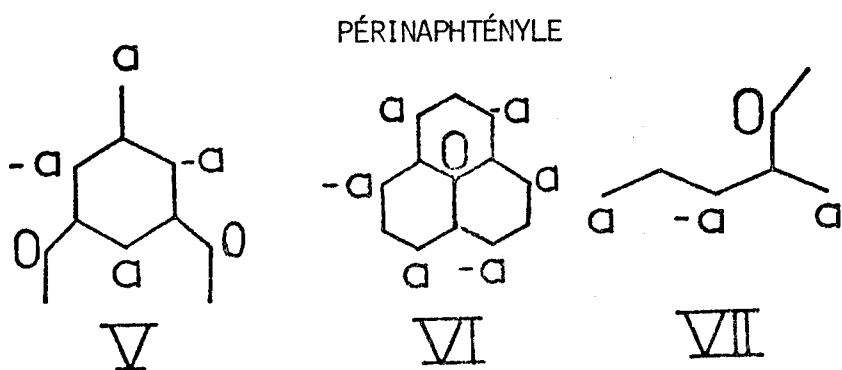
On arrive alors à la définition de $\rho^{(6)}$ de la densité de spin dans la méthode dite $\overline{\text{POL}}$, définition valable pour les radicaux AP^+ ou AP^- :

$$\rho_{\mu}^{(6)} = C_{n\mu}^2 + \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu}^{\bar{n}} C_{n\nu}^2 \quad (38)$$

RADICAUX ALTERNANTS NEUTRES IMPAIRS



BENZYLE



RADICAUX ALTERNANTS PAIRS

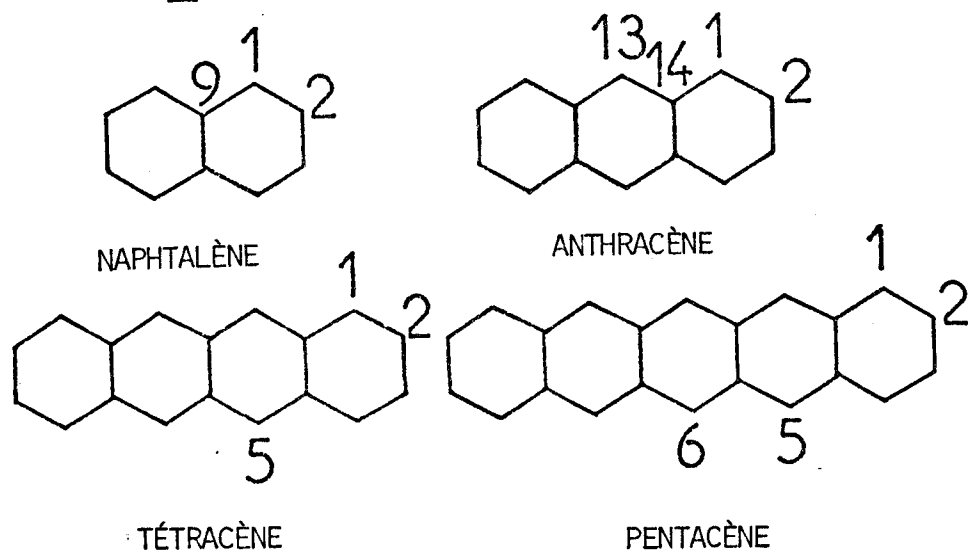


Schéma II-2 :

Topologie des radicaux étudiés au chapitre II

La notation $\overline{\text{POL}}$ signifie que la double sommation définissant $\pi^{\bar{n}}$ exclut la $n^{\text{ème}}$ OM simplement occupée.

III.3. Principe de la confrontation avec l'expérience :

Pour quelques radicaux caractéristiques chacun d'une classe de radicaux, nous avons confronté avec l'expérience les méthodes $\Delta\alpha$, POL+, POL' et $\overline{\text{POL}}$. Pour chaque définition de la densité de spin $\rho_{\mu}^{(i)}$, la constante Q de Mc CONNELL est telle que l'écart quadratique moyen σ de la variable $a_{\mu}^{\text{exp}} - a_{\mu}^{\text{th}} = a_{\mu}^{\text{exp}} - Q \rho_{\mu}^{(i)}$, calculé pour les seules valeurs expérimentales non équivalentes, soit minimal :

$$Q = \frac{\sum a_{\mu} |\rho_{\mu}|}{\sum \rho_{\mu}^2} \quad (39)$$

IV - RESULTATS DE POL' POUR LES RADICAUX ALTERNANTS NEUTRES IMPAIRS

IV.1. Généralités :

Pour un radical ANI, on a :

$$\text{POL+} : \rho_{\mu}^{(2)} = C_{n\mu}^2 + \lambda \sum_{v=1}^{2n-1} \pi_{\mu\nu} C_{nv}^2$$

$$\text{POL}' : \rho_{\mu}^{(5)} = C_{n\mu}^2 + \lambda \sum_{v=1}^{2n-1} \pi_{\mu\nu}^{\circ} C_{nv}^2$$

Si μ est non étoilé et ν non étoilé : $C_{nv} = 0$

Si μ est non étoilé et ν étoilé : $\mu_{\mu\nu}^{\circ} = \pi_{\mu\nu}^+$ (A2)

En conséquence, les méthodes POL+ et POL' donnent les mêmes densités de spin sur les atomes non étoilés, donc des densités de spin négatives identiques sur les atomes non étoilés d'un radical ANI :

$$\rho_{\mu}^{(2)} = \rho_{\mu}^{(5)} \quad \text{pour } \mu \text{ non étoilé.}$$

λ		$\rho(1)^-$	$\rho(2)^-$	$\rho(3)^{\pm}$	$\rho(4)^-$	$\rho(5)^-$	$\rho(6)^{\pm}$
0	1	0,18090					
	2	0,06910					
	9	0					
0,1	1	0,18492	0,18492	0,18442	0,18392	0,18342	0,18492
	2	0,06691	0,06691	0,06741	0,06791	0,06841	0,06691
	9	-0,00366	-0,00366	-0,00366	-0,00366	-0,00366	-0,00366
1	1	0,22109	0,22111	0,21594	0,21043	0,20611	0,21111
	2	0,04724	0,04718	0,05236	0,05790	0,06218	0,05718
	9	-0,03667	-0,03658	-0,03660	-0,03667	-0,03660	-0,03658

Tableau II-3:

Densités de spin dans l'anion du naphthalène

λ	$\rho(1) \pm \rho(4)$	$\rho(2)$	$\rho(3)$	
0	1: 0			
	2: 0			
	3: 0,5			
	4: 0			
0,1	0,0016133	0,0016144	0,0016139	
	-0,0022814	-0,0022827	-0,0022824	
	0,5068171	0,5068196	0,5068189	
	-0,0129661	-0,0129705	-0,0129694	
0,5	0,0079712	0,0080707	0,0080456	
	-0,0112508	-0,0114137	-0,0113725	
	0,5337913	0,5340978	0,5340204	
	-0,0643031	-0,0648527	-0,0647140	
1	0,01538	0,0161415	0,01594	-0,46769
	-0,02158	-0,02283	-0,02250	-0,27461
	0,56584	0,56820	0,56758	0,03845
	-0,12547	-0,12971	-0,12861	-0,038460

*

λ	$\rho(1) \pm \rho(4)$	$\rho(3)$
0	1 : 0	
	2 : 0	
	3 : 0,25	
	4 : 0	
	5 : 0,25	
	6 : 0	
0,999	0,02507	0,02577
	-0,01965	-0,02012
	0,31816	0,31911
	-0,08310	-0,08404
	0,31001	0,31066
1,001	-0,09556	-0,09707
	-0,40738	0,02512
	-0,12784	-0,01969
	0,50749	0,31830
	-0,19134	-0,08326
1,001	0,55337	0,31012
	-0,20380	-0,09574
	0,31078	0,31078
	-0,09726	-0,09726

*

Tableau II-4

Densités de spin dans le radical I

Tableau II-7

Densités de spin dans le radical III

(*):valeurs erronées de $\rho(1)$ issues de l'application rigoureuse de la formule 10 (voir texte)



Si en outre, le radical vérifie la condition suffisante de l'annexe A₃ (radical ANI (CS)), en appelant a² la valeur non nulle de C_{nμ}² par μ étoilé, on a :

$$\rho_{\mu}^{(3)} = C_{n\mu}^2 + \lambda a^2 \sum_{\nu \text{ étoilé}} \pi_{\mu\nu}^+$$

$$\rho_{\mu}^{(5)} = C_{n\mu}^2 + \lambda a^2 \sum_{\nu \text{ étoilé}} \pi_{\mu\nu}^{,0}$$

ce qui, en tenant compte de la relation (7) de A₂, donne :

$$\rho_{\mu}^{(2)} = \rho_{\mu}^{(5)} \quad \text{pour } \mu \text{ étoilé}$$

Dans ce cas particulier d'un radical ANI (CS), les méthodes POL+ et POL' conduisent donc au même résultat quel que soit l'atome considéré.

IV.2. Résultats :

Pour quelques radicaux ANI rassemblés dans les tableaux II.5 et II.6 nous avons confronté avec l'expérience les résultats des méthodes Δα, POL+ et POL'. L'accord avec l'expérience, reflété par la valeur de σ, est toujours meilleur pour POL' que pour POL+ ou Δα. En outre, toujours en accord avec l'expérience, la méthode POL' donne portho < ppara dans les radicaux de type arylméthyle. Enfin, la valeur moyenne de Q = 28,2 G est plus proche de 27 G, valeur considérée comme bonne pour les radicaux neutres (24).

Pour le radical benzyle (tableau II.6) nous avons en outre comparé les définitions ρ⁽¹⁾, ρ⁽²⁾ et ρ⁽⁵⁾ avec les définitions ρ⁽³⁾ et ρ⁽⁴⁾. Dans ce cas, nous avons calculé, pour chaque densité de spin, deux constantes de couplage en adoptant pour valeur de la constante Q de Mc CONNELL soit la valeur qui minimise σ (expression (39)), soit la valeur Q = 27 G.

Ici encore, la méthode POL+ donne de bien meilleurs résultats que les autres méthodes.

IV.3 Discussion :

En comparant les densités de spin exprimées par ρ⁽¹⁾, ρ⁽²⁾ ou ρ⁽⁴⁾, H (17d) conclut au rejet de la définition ρ⁽¹⁾ sur la base des arguments suivants :

TABLEAU II-5: densités de spin et constantes de couplage de quelques radicaux de type arylméthyle

	$\Delta\alpha$			POL+			POL'			POL''		
	μ	ρ	σ	μ	ρ	σ	μ	ρ	σ	μ	ρ	σ
Benzyle	16,35	0,889	17,18	0,77	0,62	17,25	0,62	0,62	16,52	0,601	15,27	
	5,14	0,155	3,00	0,161	0,201	3,60	0,161	0,201	5,36	0,207	5,53	27,06
	1,75	-0,070	1,35	-0,063	1,40		-0,063	1,67		-0,064	1,74	
	6,14	0,086	1,67	0,137	0,205	3,06	0,137	0,205	5,45	0,219	5,93	0,246
diphénylméthyle	12,7	0,560	13,08	0,534	0,449	13,02	0,534	0,449	12,57	0,451	12,58	
Plen (xanthyle)	3,41	0,129	3,00	0,129	0,139	3,13	0,129	0,139	3,90	0,137	3,82	27,88
	0,94	-0,043	1,01	-0,043	1,04		-0,043	1,19		-0,042	1,16	
	4,06	0,112	2,52	0,119	0,140	2,69	0,119	0,140	3,91	0,143	3,98	0,246
diphénylméthyle	14,7	0,661	15,18	0,726	0,50	15,13	0,726	0,50	14,62	0,507	14,67	
	3,7	0,120	2,77	0,122	0,139	2,95	0,122	0,139	4,06	0,135	3,92	26,92
	1,35	-0,046	1,06	-0,048	1,16		-0,048	1,41		-0,047	1,36	
	4,2	0,097	2,24	0,109	0,140	2,64	0,109	0,140	4,10	0,142	4,10	0,119
triphénylméthyle	2,57	0,093	2,66	0,096	0,104	2,81	0,096	0,104	2,71	0,099	2,67	
	1,13	-0,031	0,97	-0,036	0,94	1,05	-0,036	0,94	2,6,14	-0,034	0,92	26,91
	2,81	0,083	2,55	0,080	0,104	2,59	0,080	0,104	2,73	0,103	2,78	0,138
xanthyle	12,73	0,529	12,98	0,507	0,411	12,97	0,507	0,411	12,74	0,435	12,68	
	3,425	0,144	3,52	0,138	0,121	3,52	0,138	0,121	3,74	0,126	3,68	29,17
	0,988	-0,004	1,00	-0,037	0,96		-0,037	0,87		-0,036	1,05	
	4,047	0,114	2,80	0,114	0,121	2,92	0,114	0,121	3,75	0,134	3,90	0,153
	0,89	-0,024	0,60	-0,023	0,59		-0,023	0,65		-0,035	1,03	

- a) $\rho^{(1)}$ donne des densités de spin dont le signe est distinct de celui de $\rho^{(2)}$ certains atomes.
- b) $\rho^{(1)}$ viole le principe d'exclusion de PAULI en conduisant, dans certains cas, à des valeurs supérieures à 1 : $|\rho^{(1)}| > 1$.

C'est le cas des deux radicaux, notés I et III par H (schéma II.2)

En outre, pour l'ensemble des radicaux qu'il a étudiés, H trouve toujours $\rho^{(1)} \neq \rho^{(2)} \neq \rho^{(4)}$.

Nous avons rendu compte de la nécessaire différence entre $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ au paragraphe B.II. La différence entre $\rho^{(2)}$ et $\rho^{(4)}$ s'explique de manière identique (voir A_4) : une expression équivalente à $\rho^{(4)}$ fait intervenir les polarisabilités de l'anion alors que ce sont celles du cation qui interviennent dans $\rho^{(2)}$.

Par contre, nous avons montré que si le graphe du radical vérifie la Condition Suffisante de l'annexe A_3 -radical du type ANI (CS)-, alors on doit avoir $\rho^{(1)} \equiv \rho^{(4)}$. Or, il est facile de voir que les radicaux I et III vérifient notre Condition Suffisante, ce qui semble en désaccord avec les résultats de H (17d). En fait, cette contradiction n'est qu'apparente et résulte d'une sommation incorrecte dans l'expression (22) de définition de $\rho^{(4)}$.

Nous avons en effet vérifié que, pour les radicaux I et III, il existe bien une OM perturbée identique à l'orbitale non liante initiale. Cependant, cette OM perturbée n'est pas toujours la $n^{\text{ème}}$ quand on classe les $2n-1$ OM perturbées par énergie croissante :

α) Pour le radical I, l'interversion des énergies des OM perturbées n et $n-1$ a lieu pour $0,7 < \lambda < 0,8$. En conséquence, pour $\lambda = 1$, l'OM perturbée invariante est la $2^{\text{ème}}$ au lieu d'être la $3^{\text{ème}}$. La sommation effectuée dans la référence (17d) devient donc incorrecte et conduit bien à des valeurs aberrantes (tableau II.4). Dans ce cas particulier, la définition correcte de $\rho^{(1)}$ est :

$$\rho_{\mu}^{(1)} = C_{3\mu}^2 + C_{1\mu}^2 (2\lambda) + C_{3\mu}^2 (2\lambda) - \sum_{r=1}^2 C_{r\mu}^2$$

Avec l'expression ci-dessus, on a bien (tableau II.4) :

$$\rho^{(4)} \equiv \rho^{(1)}$$

$$\rho^{(1)} \sim \rho^{(2)} \sim \rho^{(3)}$$



dx	(1)			(2)			(3)			(4)			(5)		
	Q	p	σ	Q	p	σ	Q	p	σ	Q	p	σ	Q	p	σ
16,25	17,18	27,02		17,25	20,78		17,18	19,50		17,09	18,63		16,52	16,75	
5,12	3,00	4,20	19,42	3,60	4,34	22,41	3,97	4,50	23,78	4,26	4,64	5,36	5,43	26,62	
1,80	1,35	1,88		1,40	1,69		1,45	1,65		1,48	1,62	1,67	1,69		
6,19	1,67	2,33	2,52	3,06	3,69	1,79	3,63	4,12	1,45	4,03	4,40	5,45	5,52	0,374	

radical benzyle: comparaison avec l'expérience de quelques définitions de la densité de spin

Tableau II-6

exp.	(2)			(5)			(6)		
	p	Q	σ	p	Q	σ	p	Q	σ
1	0,065	1,49	22,92	0,060	1,49	24,03	0,065	1,56	23,92
2	0,023	0,53	0,366	0,029	0,70	0,279	0,028	0,68	0,282
5	0,188	4,33		0,180	4,34		0,180	4,30	
1	0,92	0,040	0,93	0,036	0,88	24,06	0,040	0,97	24,18
2	0,87	0,016	0,38	0,020	0,48	0,200	0,020	0,49	0,211
5	3,03	0,135	3,13	0,129	3,10		0,13	3,16	
6	4,26	0,182	4,23	0,177	4,26		0,173	4,19	

Tableaux II-12 et II-13: densités de spin et constantes de couplage pour l'anion du pentacène (bas) et l'anion du tétracène (haut)

β) Quant au radical III, pour $\lambda = 1$, il y a :

- d'une part une dégénérescence accidentelle entre les 4^{ème} et 5^{ème} OM perturbées ($2\lambda C_{n\mu}^2 = 1$),
- d'autre part, comme pour le radical I, interversion des énergies de ces OM perturbées pour $\lambda > 1$.

Le tableau II.7 montre que les valeurs aberrantes des densités de spin $\rho^{(1)}$ commencent dès $\lambda > 1$, mais on retrouve les valeurs correctes à condition de modifier la sommation (22).

Cette discussion montre que la définition $\rho^{(1)}$ -méthode $\Delta\alpha$ de ML- ne conduit jamais à des valeurs aberrantes quand elle est correctement appliquée : elle ne peut donc être rejetée à partir de considérations théoriques. Là encore, seule la comparaison avec l'expérience peut permettre de trancher.

IV.4. Conclusion :

Pour les radicaux ANI, on peut donc résumer la discussion précédente en distinguant un radical vérifiant la Condition Suffisante : ANI (CS) d'un radical qui ne la vérifie pas : ANI (\overline{CS}) :

- radical ANI (CS) : pour un tel radical, l'une quelconque des expressions $\rho^{(1)} \equiv \rho^{(4)}$, $\rho^{(2)}$, $\rho^{(3)}$ ou $\rho^{(5)}$ permettra d'obtenir des bonnes valeurs approchées des constantes de couplage,
- radical ANI (\overline{CS}) : pour tous les radicaux étudiés, l'accord avec l'expérience va décroissant dans le sens :

$$\rho^{(5)} \gg \rho^{(3)} \sim \rho^{(4)} > \rho^{(2)} \gg \rho^{(1)}$$

La variante POL' que nous proposons -définition $\rho^{(5)}$ - doit donc être préférée pour les radicaux ANI.

V - LES VARIANTES DE LA METHODE DE ML ET LE THEOREME D'APPARIEMENT POUR LES RADICAUX-IONS ALTERNANTS PAIRS

V.1. Position du problème :

L'une ou l'autre des deux variantes de la méthode originelle de ML -méthode $\Delta\alpha$ ou POL+- est couramment utilisée pour le calcul des densités de spin, indifféremment dans l'anion AP^- ou le cation AP^+ . Nous avons, pour notre part, également utilisé les définitions $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$ et $\rho^{(5)}$ pour le calcul des couplages des radicaux AP^\pm , bien que ces définitions aient à l'origine été proposées pour les radicaux ANI.

Pour toutes ces définitions de la densité de spin : $\rho^{(i)}$ $i = 1, 2, \dots, 6$ les valeurs calculées d'un côté dans le cation, de l'autre dans l'anion, sont toujours voisines, comme le montrent les exemples du naphthalène et de l'anthracène (tableaux II.3, II.8, II.9). Ceci justifie la suggestion de BICKERTON et MOSS (15) d'utiliser pour le cation les programmes de calcul de ρ mis au point pour l'anion.

Il faut cependant remarquer que toute variante de la méthode de ML doit en principe satisfaire au théorème d'appariement puisque l'approximation HMO n'est qu'un cas particulièrement simple de l'approximation PPP. Expérimentalement, on constate qu'en fait les constantes de couplage sont toujours légèrement différentes dans l'anion et le cation. Ceci est interprété (20)(21) non pas comme une violation du théorème d'appariement, mais comme une remise en cause de la relation de Mc CONNELL : cette dernière est alors remplacée par des relations plus complexes du type de celle de COPA et BOLTON (21).

Nous avons donc passé en revue les diverses définitions de la densité de spin en regard de leur comportement vis-à-vis du théorème d'appariement. Pour cette discussion, nous distinguons les méthodes nécessitant une variation des intégrales d'échange -méthodes de type $\Delta\alpha$: $\rho^{(1)}$, $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$ - de celles faisant appel au formalisme des polarisabilités -méthodes de type POL : $\rho^{(2)}$, $\rho^{(5)}$, $\rho^{(6)}$.

En outre, dans le cas particulier des radicaux-ions du naphthalène et de l'anthracène, les valeurs expérimentales ont été confrontées avec les valeurs théoriques obtenues à partir de la relation :

$$a^{(i)} = Q \rho^{(i)} \quad i = 1, 2, \dots, 6$$

et Q défini par (39).

λ		$\rho(1)^+$	$\rho(2)^+$	$\rho(3)^{\pm}$	$\rho(4)^+$	$\rho(5)^+$	$\rho(6)^{\pm}$
0,1	1	0,18393	0,18392	0,18442	0,18492	0,18442	0,18392
	2	0,06790	0,06791	0,06741	0,06691	0,06741	0,06791
	9	-0,00366	-0,00366	-0,00366	-0,003666	-0,00366	-0,00366
1	1	0,21176	0,21111	0,21594	0,22109	0,21611	0,21111
	2	0,05657	0,05718	0,05236	0,04724	0,05218	0,05718
	9	-0,03667	-0,03658	-0,03660	-0,03667	-0,03658	-0,03658

Tableau II-8:densités de spin dans le cation du naphtalène

λ		$\rho(1)$	$\rho(2)$	$\rho(3)$	$\rho(4)$	$\rho(5)$	$\rho(6)$
0	1	0,09668					
	2	0,04834					
	13	0,19336					
	14	0,00829					
anion	1	0,11529	0,11525	0,10940	0,10417	0,10712	0,11329
	2	0,03388	0,03391	0,03604	0,03856	0,04276	0,04082
	13	0,24761	0,24764	0,24867	0,24683	0,23442	0,23192
	14	-0,02297	-0,02298	-0,01977	-0,01615	-0,01709	-0,02007
cation	1	0,10160	0,10293	0,10940	0,11529	0,11945	0,11329
	2	0,03706	0,03779	0,03604	0,03388	0,03888	0,04082
	13	0,25839	0,25264	0,24867	0,24761	0,22942	0,23192
	14	-0,01605	-0,01701	-0,01977	-0,02297	-0,02301	-0,02007

Tableau II-9:densités de spin dans l'anion(haut)et le cation de l'anthracène

EXP	$a(1)$	Q σ	$a(2)$	Q σ	$a(3)$	Q σ	$a(4)$	Q σ	$a(5)$	Q σ	$a(6)$	Q σ
4,90	5,06	22,88	5,97	22,88	5,04	23,36	5,02	23,86	4,99	24,23	5,70	23,80
1,82	1,08	0,535	1,27	0,536	1,22	0,434	1,38	0,322	1,51	0,231	1,54	0,336

Tableau II-10:anion du naphtalène:comparaison de quelques définitions de la densité de spin

	exp	$Q_p(1)$	Q σ	$Q_p(2)$	Q σ	$Q_p(3)$	Q σ	$Q_p(4)$	Q σ	$Q_p(5)$	Q σ	$Q_p(6)$	Q σ	
anion	1	2,74	2,57	22,50	2,57	22,30	2,45	22,40	2,36	22,68	2,53	23,59	2,67	23,58
	2	1,51	0,76	0,46	0,76	0,458	0,81	0,46	0,87	0,45	1,01	0,33	0,96	0,327
	13	5,34	5,52		5,52		5,57		5,60		5,53		5,47	
cation	1	3,06	2,66	26,11	2,74	26,59	2,92	26,74	3,06	26,62	3,35	28,02	3,18	28,10
	2	1,38	0,97	0,355	1,00	0,306	0,96	0,262	0,90	0,278	1,10	0,243	1,14	0,152
	13	6,53	6,75		6,72		6,65		6,59		6,43		6,51	

Tableau II-11:

Anion et cation de l'anthracène:comparaison avec l'expérience de quelques définitions de la densité de spin

Pour le pentacène et le tétracène, seules les méthodes de type POL ont été confrontées avec les valeurs expérimentales des couplages de l'anion.

V.2. Les méthodes de type $\Delta\alpha$ et le théorème d'appariement :

Parmi les trois méthodes de type $\Delta\alpha$ -définitions $\rho^{(1)}$, $\rho^{(3)}$ ou $\rho^{(4)-}$ la seule qui satisfait au théorème d'appariement est la définition $\rho^{(3)}$ (voir A_6)

$$\rho_{\mu}^{(3)+} = \rho_{\mu}^{(3)-} \quad (40)$$

Nous montrons, dans l'annexe A.6, que ceci résulte d'un traitement symétrique des spin-orbitales α et β . Dans l'introduction bibliographique, nous avons signalé l'existence de deux autres méthodes de type $\Delta\alpha$, dues à B et M (15) et à H (17a)(17b) et satisfaisant au théorème d'appariement : elles présentent toutefois l'inconvénient d'utiliser une définition différente de la densité de spin selon que l'on adresse au cation ou à l'anion. C'est par exemple cas de la méthode proposée par H (17a) : ce dernier utilise la définition $\rho^{(1)}$ pour l'anion : $\rho^{(1)-}$ et la définition $\rho^{(4)}$ pour le cation $\rho^{(4)+}$ puisqu'on a, en toute rigueur (relation (30)) :

$$\rho_{\mu}^{(1)-} = \rho_{\mu}^{(4)+}$$

Ceci revient à admettre que l'OM simplement occupée est non perturbée dans l'anion alors qu'elle l'est dans le cation. H (17a) rejette la définition $\rho^{(1)}$ dans le cation : $\rho^{(1)+}$ et justifie l'utilisation de $\rho^{(4)+}$ par l'identité des valeurs de $\rho^{(4)+}$ et de $\rho^{(2)-}$ pour l'anion du benz{a}pyrène. L'exemple du naphthalène et de l'anthracène montre que ceci n'est pas général puisque dans ces deux cas $\rho^{(2)-} \neq \rho^{(4)+}$. En fait, de la même manière que pour $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$, les définitions $\rho^{(2)-}$ et $\rho^{(4)+}$ sont seulement équivalentes. Nous avons en effet montré dans l'annexe A4 que la définition $\rho^{(4)}$ est équivalente à la définition $\rho^{(2)}$ à condition d'utiliser les polarisabilités de l'anion du radical, ce qui, dans le cas d'un radical AP^+ , correspond à celles de l'hydrocarbure AP neutre. Pour un radical AP^+ on a donc,

$$\lambda \rightarrow 0 \quad \rho^{(4)+} \rightarrow \rho^{(2)-} \sim \rho^{(1)-} \quad (41)$$

Ceci revient encore à dire que la méthode POL+ appliquée à l'anion est équivalente à la définition $\rho^{(4)}$ appliquée au cation.

Par ailleurs, si l'on utilise la définition $\rho^{(1)}$ pour le cation, il suffit alors d'utiliser les polarisabilités du dication pour trouver une méthode

de type POL équivalente à $\rho^{(1)+}$ (tableau II.8):

$$\lambda \rightarrow 0 \quad \rho^{(1)+} \rightarrow \rho^{(2)+} \quad (42)$$

L'équivalence entre une méthode de type $\Delta\alpha$ et une méthode de type POL ne peut donc justifier, pour cette méthode $\Delta\alpha$, le mode de placement des électrons parmi les spinorbitales perturbées ou non perturbées, tant pour l'anion que pour le cation.

Cette discussion montre que, de même que pour un radical ANI, il n'est pas possible de choisir entre les diverses méthodes de type $\Delta\alpha$ en se basant sur des arguments théoriques. D'autre part, la comparaison avec l'expérience montre que les trois définitions $\rho^{(1)}$, $\rho^{(3)}$, $\rho^{(4)}$ donnent généralement des résultats équivalents.

Il reste néanmoins que la définition $\rho^{(3)}$ est la seule à vérifier le théorème d'appariement parmi les méthodes de type $\Delta\alpha$: elle doit donc être préférée pour le calcul des densités de spin des radicaux-ions Alternants Pairs.

V.3. Les méthodes de type POL et le théorème d'appariement :

L'avantage des méthodes de type POL est d'éviter le problème du placement des électrons α et β entre les OM perturbées ou non. Cependant, les méthodes POL+ -définition $\rho^{(2)-}$ et POL' -définition $\rho^{(5)-}$ ne satisfont pas au théorème d'appariement. Par contre, la méthode $\overline{\text{POL}}$ -définition $\rho^{(6)-}$ présente deux avantages, démontrés dans l'annexe A₅ :

- elle se confond avec la méthode POL' dans le cas d'un radical ANI
- elle satisfait en toute rigueur au théorème d'appariement :

$$\rho_{\mu}^{(6)+} = \rho_{\mu}^{(6)-} \quad (43)$$

Les trois méthodes POL+, POL' et $\overline{\text{POL}}$ ont été confrontées avec l'expérience pour quelques radicaux-ions (tableaux II.10, II.11, II.12, II.13).

Pour les radicaux-anions, on constate ainsi que les méthodes POL' et $\overline{\text{POL}}$ donnent un accord avec l'expérience équivalent mais toujours meilleur que celui de la méthode POL+. En outre, les valeurs moyennes de la constante de Mc CONNELL sont respectivement de 22,8 G, 23,9 G et 24,0 G pour les méthodes POL+, $\overline{\text{POL}}$ et POL', ce qui est en bon accord avec les valeurs de 24 à 25 G généralement employées pour les radicaux anions.

Nous pouvons donc conclure que, parmi les méthodes de type POL, c'est la méthode POL -définition $\rho^{(6)}$ - qui doit être préférée pour le calcul des constantes de couplage des radicaux AP^{\pm} avec une constante de Mc CONNELL égale à 24 G.

VI- CONCLUSION

Bien que proposée dès 1960, la méthode de ML pour le calcul des densités de spin radicalaires conserve son attrait pour les chimistes, surtout comme première approche ou pour l'application aux radicaux volumineux. Elle est en effet d'un emploi simple et souple ; en outre, elle peut avantageusement se mesurer à la plupart des méthodes plus élaborées quant à la prévision des constantes de couplage expérimentales et à condition de se restreindre à une série de composés homologues. Néanmoins, nous avons constaté que la dénomination "méthode de ML" recouvre en fait deux définitions très distinctes de la densité de spin : on devrait donc plutôt parler des deux méthodes de ML en spécifiant bien à quelle variante il est fait appel.

- Pour les radicaux Alternants Neutres Impairs, nous avons proposé une modification de la méthode de ML -la méthode POL'- qui améliore considérablement l'accord avec l'expérience par rapport aux diverses variantes proposées auparavant. Nous avons en outre signalé par ailleurs (25) qu'il est encore possible de parfaire l'accord avec l'expérience en appliquant la méthode POL' à des orbitales moléculaires vérifiant une relation de self-consistance analogue à (23) : c'est la méthode appelée POL 3 dans la référence (25).

Pour les radicaux Alternants Neutres Impairs et plus particulièrement pour le radical benzyle, la comparaison avec quelques revues exhaustives (27)(28) de calcul des constantes de couplage montre que nos résultats issus de POL' sont tout à fait honorables eu égard à la simplicité de la méthode employée.

- En ce qui concerne les radicaux-ions Alternants Pairs, nous proposons également deux définitions de la densité de spin qui, tout en étant en bon accord avec l'expérience, vérifient le théorème d'appariement. Il faut cependant remarquer que pour ce type de radical, l'une quelconque des variantes de la méthode de ML permet d'obtenir l'ordre de grandeur des couplages expérimentaux.

- Au passage, nous avons également montré de manière précise qu'elles étaient les variantes équivalentes ou identiques en fonction de chaque type de radical. Notons que le formalisme des polarisabilités est parfois employé au sein de méthodes plus élaborées : "HUCKEL étendu" (22), C.N.D.O./S.P. (26).

- Enfin, l'extension des méthodes proposées dans ce chapitre aux radicaux alternants contenant des hétéroatomes est immédiate : nous l'utiliserons dans la partie expérimentale de notre travail.

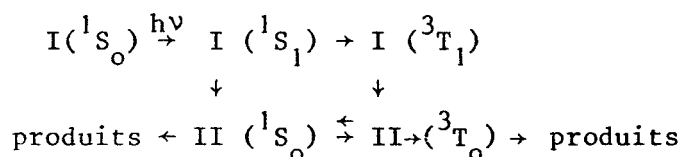
PREAMBULE

PREAMBULE AUX CHAPITRES III, IV, V

Au cours des chapitres suivants, nous rapportons l'étude spectroscopique par Photolyse par Eclairs puis par RPE de quelques espèces stables ou transitoires issues de la décomposition de la diazo-anthrone I. Au préalable, il est nécessaire de passer en revue les travaux antérieurs concernant la photochimie de I. Ce préambule contient ensuite une discussion du spectre d'absorption de I en liaison avec la géométrie de la molécule.

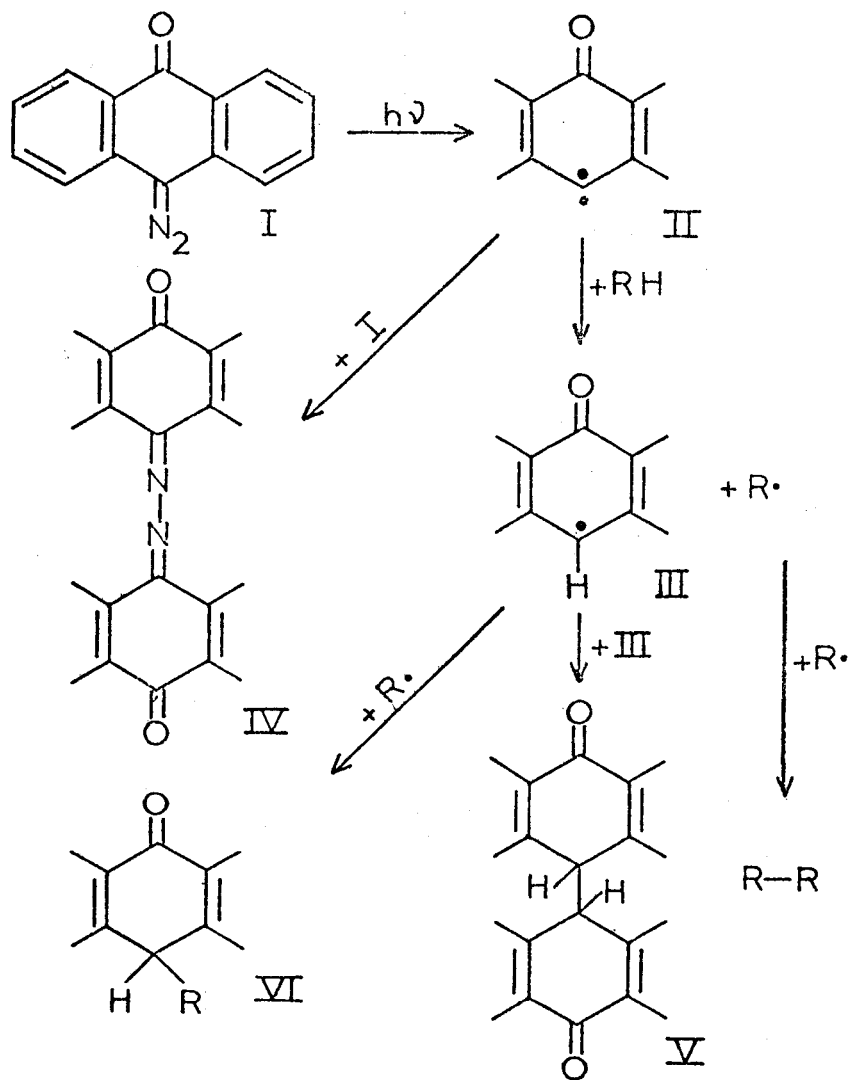
I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : REACTIONS PHOTOLYTIQUES OU THERMOLYTIQUES DE LA DIAZO-ANTHRONE

La décomposition de I par photolyse à température ordinaire ou par thermolyse a été très longuement étudiée par CAUQUIS et REVERDY (1). En conclusion de leurs travaux, ces auteurs proposent un mécanisme réactionnel complexe qui fait en particulier intervenir les espèces intermédiaires instables suivantes : le carbène anthronylidène II et le radical anthronyle III (schéma page 53). Selon REVERDY (1), II se forme à partir de I qui se trouve soit à l'état singulet, soit à l'état triplet ; en outre, il y a équilibre entre les états singulet et triplet de II :

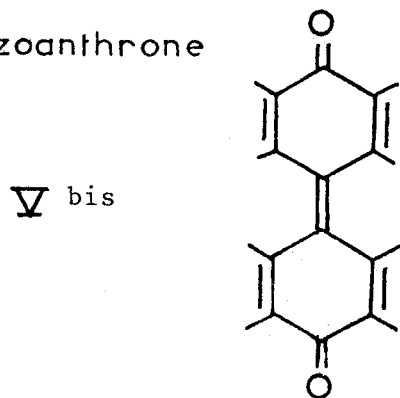


D'une manière générale, les produits finaux de la photolyse de I en solution dégazée ne diffèrent d'un solvant à l'autre que par leurs proportions relatives : ce sont le bianthronyle V, l'azine de l'antraquinone IV et le dérivé substitué de l'anthrone VI (schéma). En solution non dégazée il apparaît également l'antraquinone VII qui devient prépondérante (98 %) en solution benzénique saturée en oxygène.

La thermolyse de I vers 120°C, catalysée ou non par le cuivre, conduit aux mêmes produits que la photolyse (à savoir : IV, V et VI) sauf en solution benzénique dans laquelle il apparaît en outre de la bianthrone V bis (schéma).



Décomposition photochimique de la diazoanthrone



SCHEMA

haut: décomposition photochimique de la diazoanthrone I
 carbène anthronylidène II ; radical anthronyle III ;
 azine de l'antraquinone IV ; bianthronyle V ; dérivé
 substitué de l'anthrone VI
 bas: bianthrone Vbis.



La photolyse de I en matrice vitreuse à 77 K est rapportée par PAVLIK et coll.(2). Ceux-ci mettent en évidence une phosphorescence attribuée à une émission quintet \rightarrow triplet de II (transition $\Pi^* \rightarrow n$) dont les caractéristiques spectrales sont très voisines de celles de la phosphorescence de l'antraquinone. Ceci contraste avec les propriétés des arylméthylènes caractérisées par TROZZOLO et coll.(4) : pour ces derniers carbènes, la seule émission lumineuse observée est une fluorescence dont les caractéristiques-spectres d'excitation et de fluorescence- sont voisines de celles du radical de type arylméthyle correspondant.

Signalons enfin l'existence de quelques autres travaux (3) concernant également l'analyse des produits formés par photolyse ou thermolyse de I; la formation transitoire de II y est presque toujours postulée dans les mécanismes réactionnels proposés.

II SPECTRE D'ABSORPTION DE LA DIAZOANTHRONE

Le spectre d'absorption de I (fig. III6) présente dans sa partie ultraviolette une grande analogie avec les spectres bien connus de l'anthrone et de l'antraquinone. La partie visible montre une absorption intense, structurée ($\epsilon \approx 15000$, λ_{\max} MTHF = 403,423 nm) qui se déplace vers le rouge dans les solvants polaires. Il existe en outre, non représentée sur la figure III6, une large bande de très faible intensité ($\epsilon \approx 40$) dont le maximum est vers 500 nm. Cette dernière bande est comparable aux faibles absorptions visibles observées chez les composés diazoïques substitués ou non (5) (6).

La forte intensité et le déplacement vers le rouge dans un solvant polaire de la bande visible de I située vers 400 nm excluent toute attribution à une transition $n\pi^*$ analogue à celles de l'anthrone ou de l'antraquinone et situées dans ce domaine de longueurs d'onde. Deux remarques permettent d'avancer une interprétation possible de cette absorption :

- contrairement aux autres cétones aromatiques, l'absorption de plus grande longueur d'onde de la fluorénone ($\lambda_{\max} \sim 380$ nm) a été attribuée à une transition $\Pi\Pi^*$ (7)
- le diazocyclopentadiène présente une stabilité (9) et un spectre d'absorption (10) (bandes à 300 nm, 350-400 nm, bande faible vers 450 nm) attribués (9) à une participation du groupe diazo à la conjugaison.

Ceci permet de supposer que la bande visible intense de I est une transition $\pi\pi^*$ analogue à celle de la fluorénone et intensifiée par participation du groupe diazo à la conjugaison. La structure électronique des diazoquinones (8) est en accord avec cette interprétation. En outre, les remarques suivantes, qui tendent à assurer à I une géométrie proche de la planéité (en accord avec REVERDY (1)), peuvent confirmer notre hypothèse :

- a) anthrone, fluorénone, anthraquinone d'une part, diazométhane d'autre part sont plans.
- b) parmi les divers essais entrepris pour inclure I dans un monocristal, le seul succès a été obtenu avec la fluorénone, ce qui indique pour cette dernière et pour I des géométries voisines.

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PHOTODECOMPOSITION
DE LA DIAZOANTHRONE PAR PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE DIAZOANTHRONE ET DE SES PHOTOPRODUITS DANS LE
CYCLOHEXANE

I.1. Solutions dégazées

- a) Diazoanthrone I
- b) Bianthronyle V
- c) Cyclohexyl 10-anthrone VI
- d) Photolyse par Eclairs "sélective"

I.2 Solutions non dégazées

- a) I
- b) V
- c) VI

II PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE NITROANTHRACENE VIII

III PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE PHENYLANTHRONE IX

IV PHOTOLYSE DE DIAZOANTHRONE DANS UN VERRE A 77 K

B) INTERPRETATION DES RESULTATS

I 1er cas INTERPRETATION DES ABSORPTIONS TRANSITOIRES OBSERVEES AVEC VI et
IX

II 2ème cas INTERPRETATION DES ABSORPTIONS TRANSITOIRES OBSERVEES AVEC I, V
ET VIII

- II.1. Spectres d'absorption du carbène anthronylidène II et du radical anthronyle III
- II.2. Comparaison des spectres d'absorption d'un carbène et du radical correspondant : revue bibliographique succincte
- II.3. Interprétation de l'Absorption Transitoire observée à partir de I
- II.4 Discussion

C) GENERALISATION : SPECTRE ELECTRONIQUE DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE DIARYLMETHYLE

I RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

II NIVEAUX D'ENERGIE D'UN MODELE PLAN DU RADICAL DIPHENYLMETHYLE

D) CONCLUSION

L'étude par Photolyse par Eclairs de I nous a montré qu'il subsistait une Absorption Transitoire après totale disparition de I. Nous avons donc été conduits à étudier également par Photolyse par Eclairs les photoproduits de I ; cette étude exhaustive a été menée dans le cas particulier du cyclohexane comme solvant.

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE DIAZOANTHRONE ET DE SES PHOTOPRODUITS V ET VI DANS LE CYCLOHEXANE

I.1. Solutions dégazées

a) Diazoanthrone I

La Photolyse par Eclairs (PE) d'une solution soigneusement désaérée de I dans le cyclohexane ($1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) conduit à l'observation de deux Bandes d'Absorption Transitoire (BAT) : l'une intense, avec un maximum vers 352 nm ; l'autre, de faible intensité, autour de 425 nm (fig III, 1). Dans quelques autres solvants : méthanol, benzène, paraffine liquide, la position des BAT varie peu (l'observation de la BAT vers 425 nm est gênée par le déplacement vers le rouge de la bande visible de I dans le benzène et le méthanol). I disparaît très rapidement en fonction du nombre d'éclairs reçus par la solution comme le montre la diminution des BA normales $S_1 \leftarrow S_0$ de I situées à 381 et 403 nm (fig III-1). On constate ainsi que, après totale disparition de I,

- d'une part les BAT persistent
- d'autre part la BAT à 352 nm devient un peu plus large.

b) Bianthronyle V

La PE de V permet l'observation de deux BAT similaires à celles de I (fig III, 2). Toutefois, la BAT à 425 nm apparaît plus large que dans le cas précédent, ce qui peut s'expliquer par l'absence d'absorption normale de V dans cette région

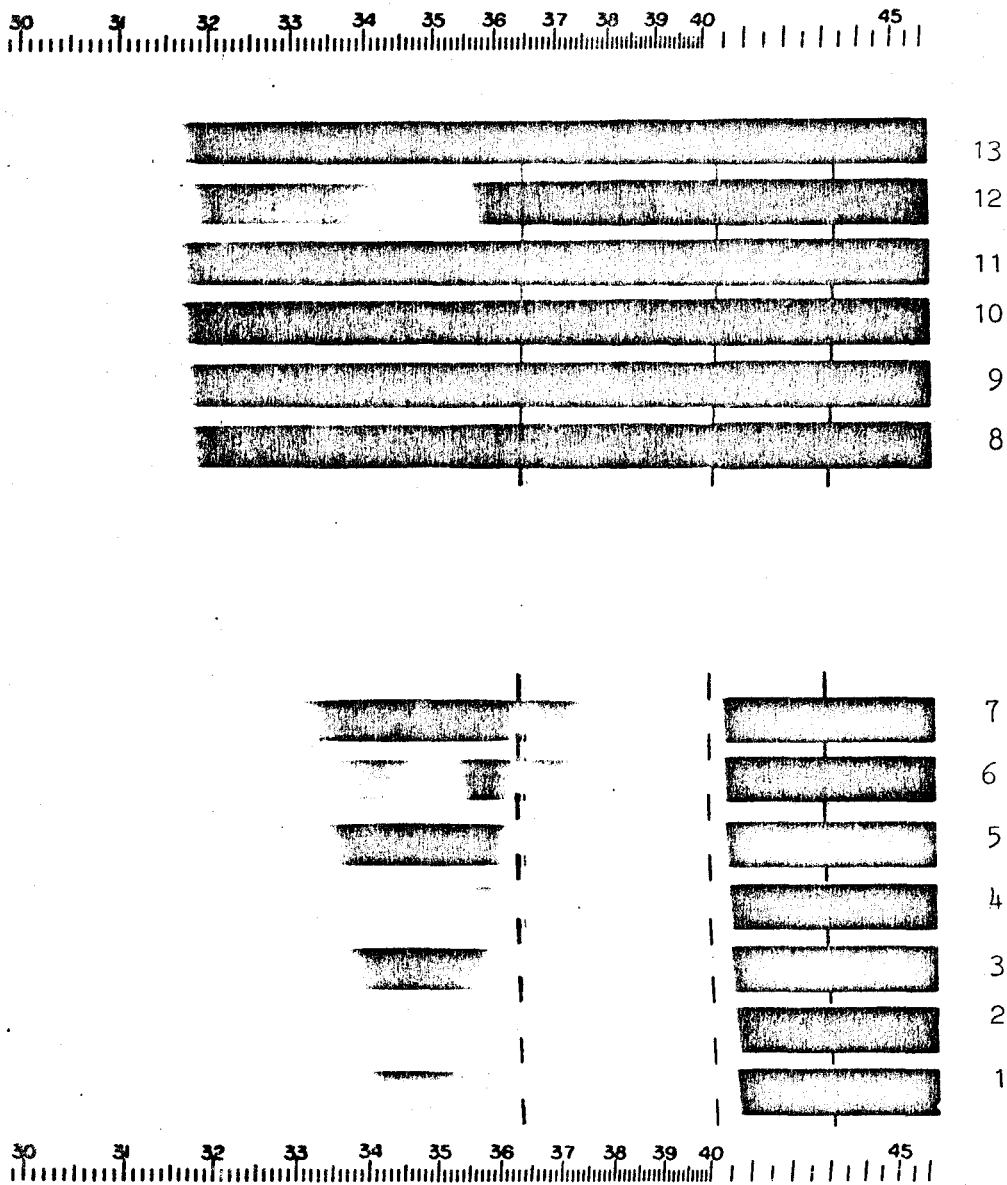


Fig.III-1 a:

photolyse par éclairs de I:retard constant de 50 microsecondes,solution dégazée de cyclohexane;éclair photolytique filtré($\lambda > \lambda_0 = 325\text{nm}$)ou non filtré.

-n^{OS} impairs:spectres d'absorption des espèces stables:diminution (1à7)avant disparition totale(9,11,13) de I.

-n^{OS} pairs:absorption des espèces stables ou transitoires(BAT du radical III vers 350nm)

2 à 6:avant disparition de I $\lambda > \lambda_0$

8,10 :après " " $\lambda > \lambda_0$

12 : " " " λ quelconque.



c) Cyclohexyl-10 anthrone VI

On observe ici deux BAT dont l'aspect est très différent de celles observées ci-dessus ; l'une, intense vers 310-360 nm, l'autre d'intensité plus faible est située autour de 500-550 nm (fig III, 3).

d) Photolyse par éclairs "sélective"

Ces résultats indiquent que V et VI peuvent jouer un rôle dans le maintien d'une AT après totale disparition de I puisqu'ils se forment au cours de la photolyse de I. Ce rôle est indirectement confirmé par une expérience de PE "sélective" : pour ce faire on filtre la lumière de l'éclair photolytique par une épaisseur de verre ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 325 nm; ceci élimine presque totalement l'absorption de lumière par V et VI, tandis que le chromophore diazoïque de I reste excité. Dans ces conditions, V et VI ne donnent lieu qu'à des AT très faibles ; au contraire, pour I, on observe une diminution simultanée des BAT et des BA normales a fur et à mesure de la disparition de I.

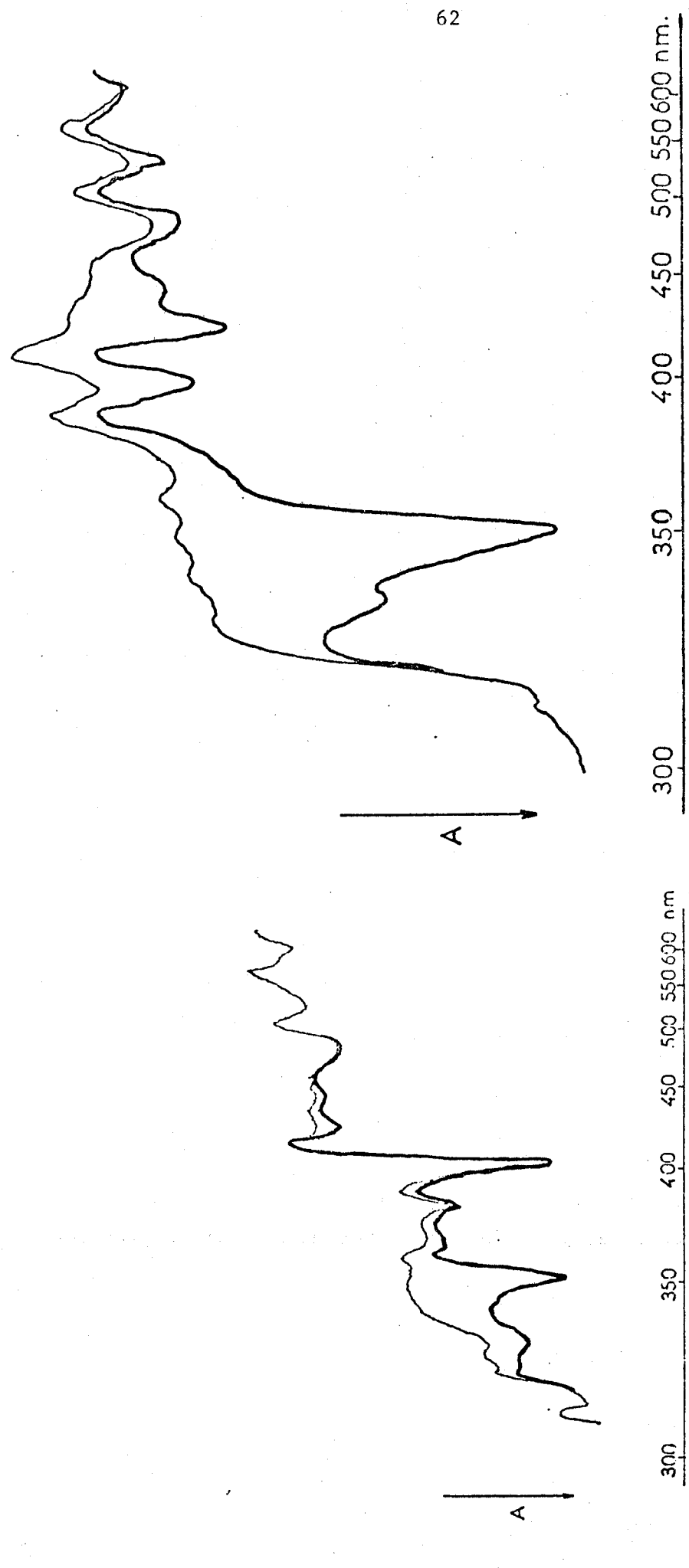
I.2. Solutions non dégazées.

a) I

En présence d'air ou en solution saturée en oxygène, la PE de I conduit également à l'observation de deux BAT de maximums vers 352 nm et 425 nm. A la différence d'une solution dégazée, on constate, comme par PE sélective, une évolution parallèle des BAT et des BA normales.

b) V

Les solutions non dégazées de V présentent les mêmes BAT que les solutions dégazées et l'AT persiste, pour des retards du même ordre de grandeur (>1ms)



— absorption normale
— absorption transitoire

Fig. III 1 b:

Enregistrements microdensitométriques des Bandes d'Absorption Transitoire observées par
Photolyse par Eclairs de I (gauche) ou de V (droite)

Fig. III 2:

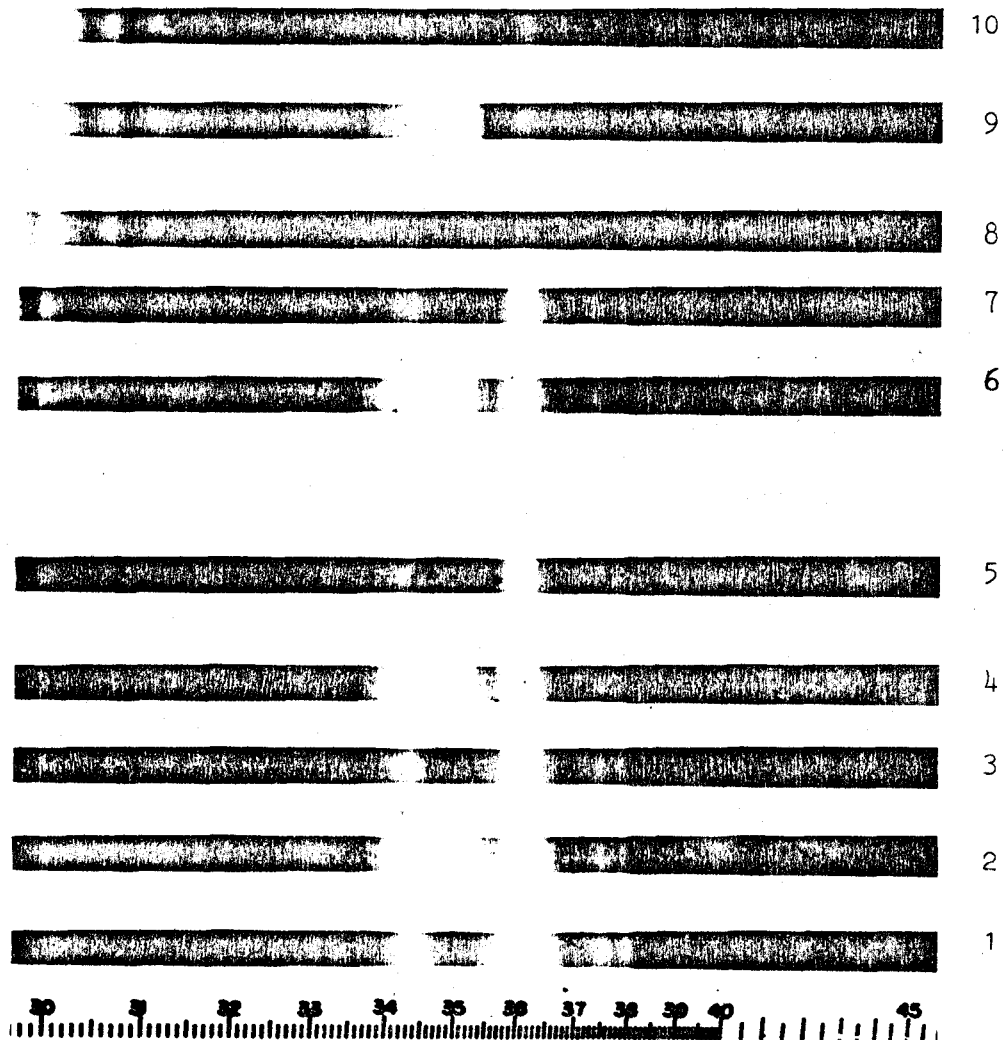


Fig.III-4

Photolyse par Eclairs de VIII:retard constant de 35microsecondes;
 solution dégazée de cyclohexane;

-n^{OS} 1,3,5,7:diminution puis 8,10:disparition du spectre
 d'absorption de VIII

-n^{OS} 2,4,6,9:Bande d'absorption Transitoire du radical III
 vers 350nm



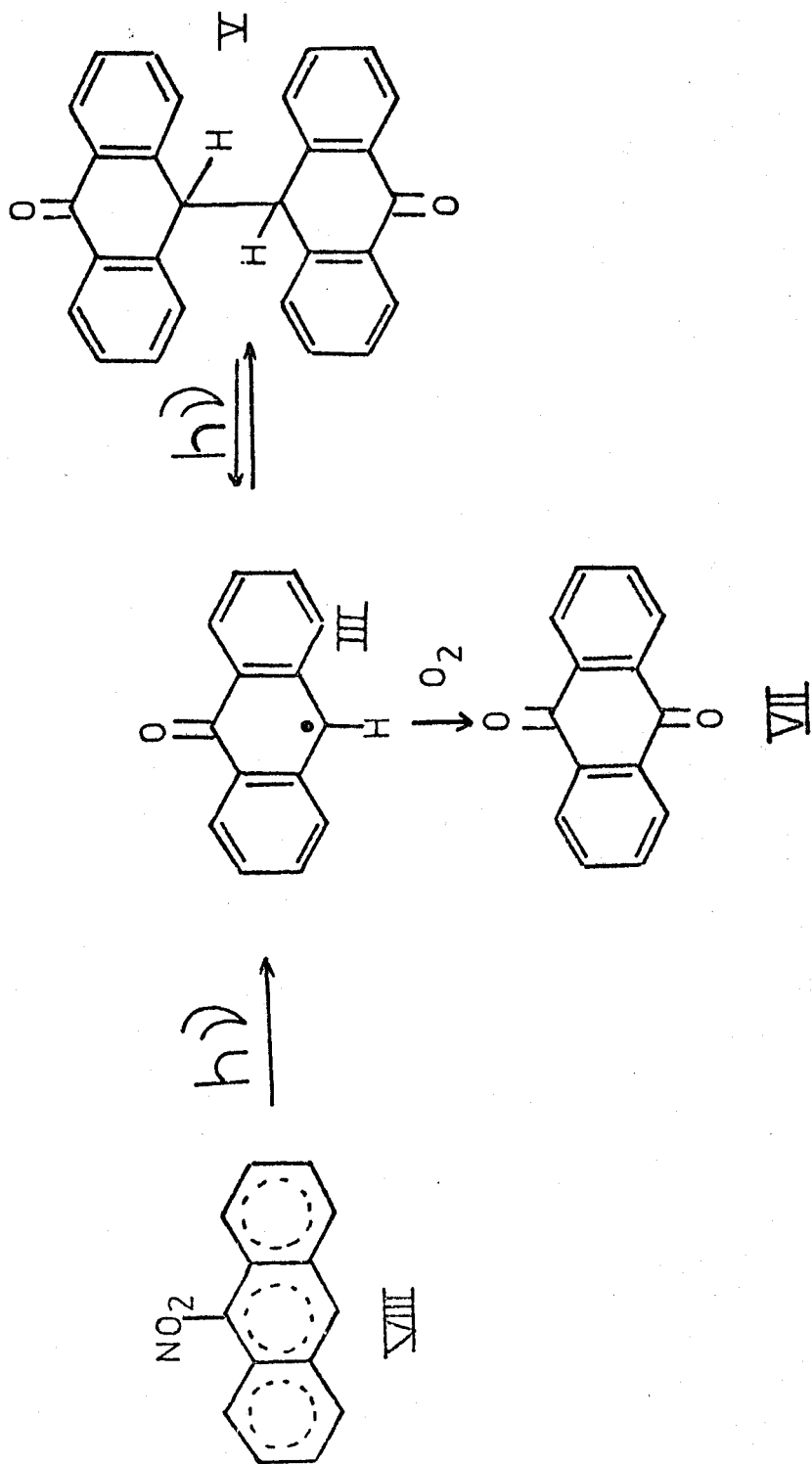


Schéma. III-1: décomposition photochimique du nitroanthracène (d'après (1))

c) VI

Pour VI, au contraire, il n'y a plus aucune AT en solution non dégazée.

II - PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE NITROANTHRACENE VIII

L'étude du nitroanthracène VIII par PE a été entreprise pour deux raisons (schéma III-1)

- d'une part, le radical anthronyle III est postulé comme intermédiaire dans sa photochimie (1)
- d'autre part, la plupart des photoproduits de I sont identiques à ceux de VIII, en particulier V et VII (1).

La PE de VIII en solution dégazée ou non dans le cyclohexane permet l'observation de deux BAT identiques à celles observées avec I ou V ($\lambda_{\text{max}} = 352,420\text{nm}$) (fig. III-4). Comme pour I, on constate que, après totale disparition de VIII, les deux BAT persistent dans le cas où la solution est dégazée.

III - PHOTOLYSE PAR ECLAIRS DE PHENYLANTHRONE IX

En solution cyclohexanique non dégazée de phénylanthrone IX, il n'y a aucune AT. Par contre, en solution dégazée, on observe deux BAT très voisines de celles observées dans les mêmes conditions avec VI (fig III, 5); en particulier, la BAT située dans l'ultraviolet est très large, à la différence des BAT correspondantes observées avec I ou V.

IV - PHOTOLYSE DE I DANS UN VERRE DE 2-METHYLTETRAHYDROFURANNE (MTHF)

Par irradiation dans sa bande d'absorption visible ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$), I disparaît au profit d'un autre spectre qui présente notamment (fig III 6) :

- une bande intense vers 340-360 nm avec un maximum très aigu à 352 nm
- une bande plus large vers 400-450 nm
- deux bandes de très faible intensité vers 520 et 565 nm (non représentées sur la figure III-6).

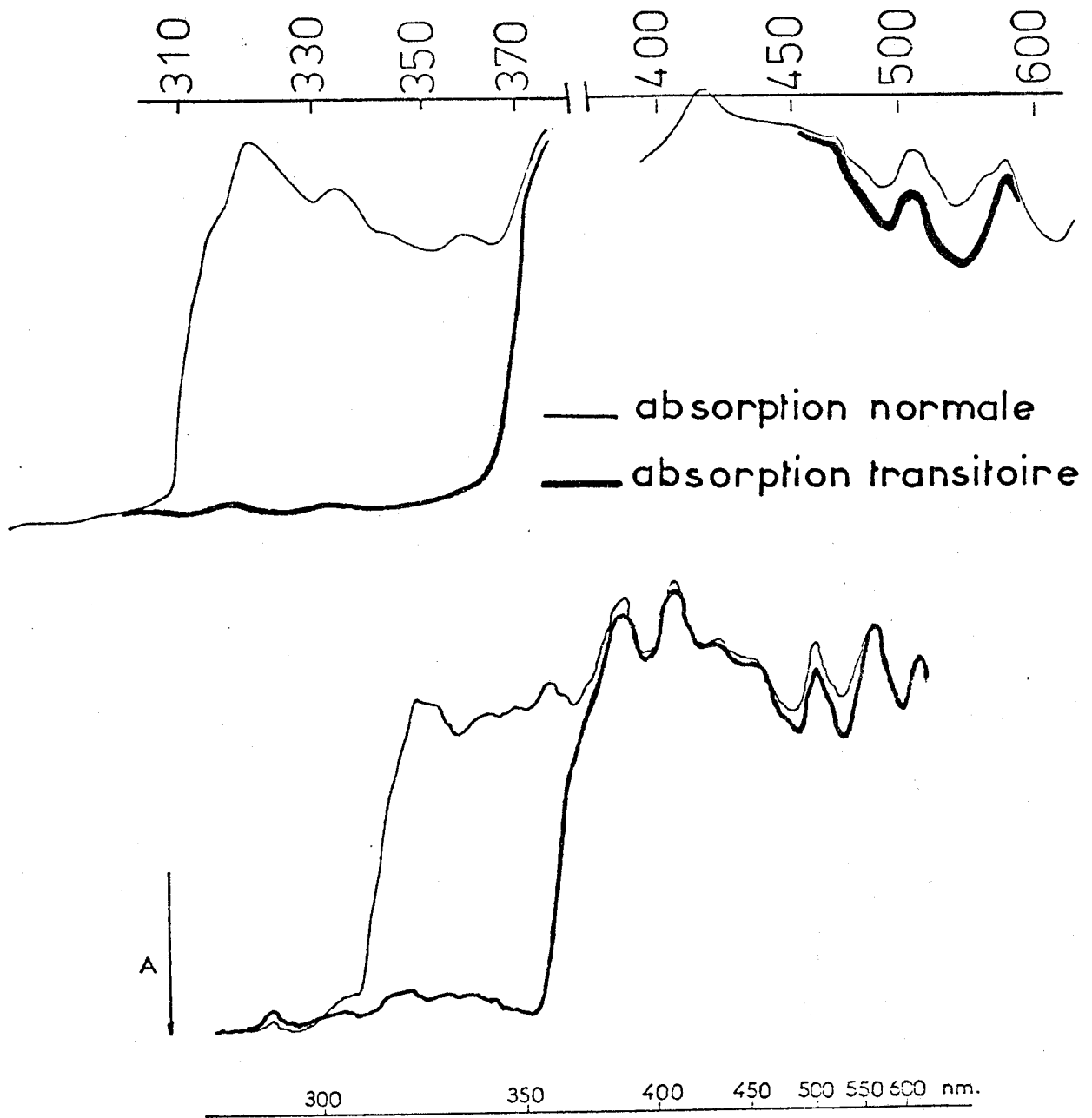


Fig.III-3 et III-5

enregistrements microdensitométriques des Bandes d'Absorption Transitoire observées par Photolyse par Eclairs de VI(bas) et de IX (haut)



Ce spectre, qui apparait dès le début de l'irradiation (quelques secondes), reste inchangé lors d'irradiations prolongées (5 mn). En liaison avec cette observation, on peut signaler qu'en début d'irradiation de I dans un verre, les signaux RPE radicalaires sont négligeables par rapport au signal RPE du carbène anthronylidène II. Ce dernier est d'ailleurs observé seul, à l'exclusion de tout signal radicalaire, par irradiation prolongée de I (~ 30 mn) dans un verre de benzophénone.

B) INTERPRETATION DES RESULTATS

Les spectres d'absorption transitoire observés par PE de photoproduits de I sont de deux types bien différents :

I.1er cas : INTERPRETATION DES ABSORPTIONS TRANSITOIRES OBSERVEES AVEC VI ET IX

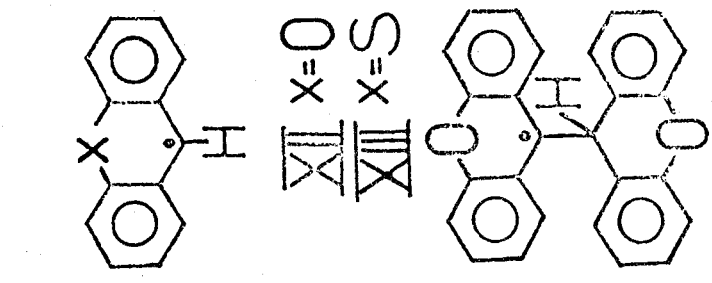
Pour VI et IX, les BAT n'existent qu'en solution dégazée et la BAT située dans l'ultraviolet est très large. Pour ces deux dérivés substitués de l'anthrone que sont VI et IX, nos observations sont parallèles à celles de NAGAKURA et Coll (2) concernant l'anthrone : ces auteurs attribuent l'Absorption Transitoire observée par PE de l'anthrone au radical cétyle de l'anthrone par analogie avec les caractéristiques bien connues du radical cétyle de la benzophénone (3). Nous adopterons donc la même interprétation pour les AT observées avec VI et IX : les BAT sont attribuées aux radicaux de type cétyle correspondants (schéma III 2).

II.2eme cas : INTERPRETATION DES ABSORPTIONS TRANSITOIRES OBSERVEES AVEC I, V et VIII

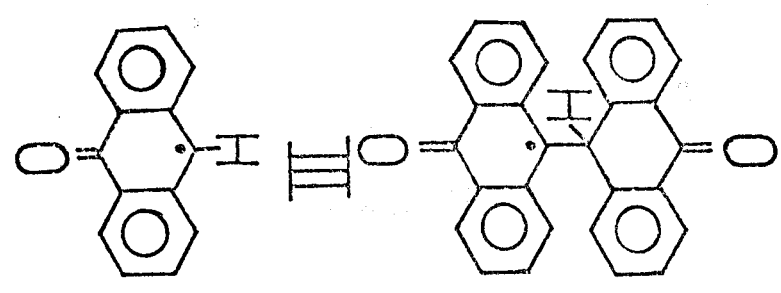
II.1 Spectres d'absorption du carbène anthronylidène II et du radical anthronyle III

a) les BAT identiques observées à partir de V et de VIII doivent être attribuées à une espèce radicalaire commune qui ne peut être que le radical anthronyle III.

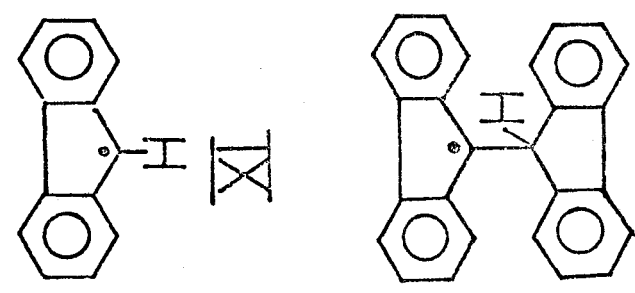
XANTHYLE
THIOXANTHYLE



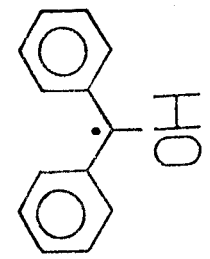
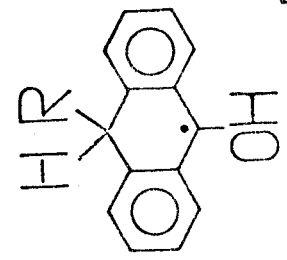
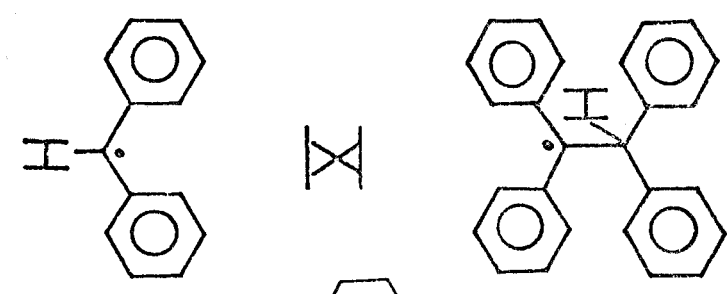
ANTHRONYLE



FLUORENYLE



DIPHENYLMETHYLE



XIIbis

IIIbis

VIbis

Vbis

ses dérivés

gauche: Schéma III-2:radicaux de type cétyle issus de la benzophénone, de l'anthrone et

droite: Schéma III-4:quelques radicaux de type diphenylméthyle

b) L'absorption observée en début de photolyse de I en matrice vitreuse à 77 K est celle du carbène anthronylidène II puisqu'il n'y a pas de signal radicalaire dans ce cas. Un système de bandes tout à fait comparable à celui de II a été attribué (18) au nitrène 9 nitréno-anthracène, dont le système Π est assez voisin de celui de II.

Ceci nous amène à constater que les spectres d'absorption de III et de II sont indiscernables, eu égard aux différences de température et de solvant.

II.2 Comparaison des spectres d'absorption d'un carbène et du radical correspondant : revue bibliographique succincte

Les données de la littérature concernent la comparaison des spectres électroniques d'un carbène (\dot{C}) et du radical correspondant ($\dot{C}-H$) sont peu nombreuses. Les spectres d'absorption de quelques carbènes de type diarylméthylène ont été enregistrés notamment par TROZZOLO et coll(4), MORITANI et coll.(5), CLOSS et coll(6)

- TROZZOLO et coll.(4) ont étudié les spectres de fluorescence ou d'excitation du diphénylméthylène et de quelques-uns de ses dérivés substitués formés en matrice vitreuse à 77 K. Ils remarquent la similitude qualitative des spectres d'absorption d'un carbène et du radical correspondant :

- à savoir : bande intense dans l'ultraviolet, bande faible dans le visible,

en accord avec les prévisions théoriques (7). Le spectre d'absorption du diphénylméthylène (4b) ($\lambda_{\max} = 300, 465 \text{ nm}$) est cependant distinct de celui du radical diphénylméthyle (13) (4b) ($\lambda_{\max} = 335, 515 \text{ nm}$)

- par PE à température ambiante, CLOSS (6b) montre que le diphénylméthylène, arrache un atome d'hydrogène au cyclohexane (réaction totale en 50 μs) mais pas au benzène. Pour le p-p' dibromodiphénylméthylène en solution cyclohexanique, le spectre d'absorption du carbène disparaît progressivement au profit de celui du radical (6b)

- MORITANI et coll.(5) ont étudié les spectres électroniques des deux carbènes apparentés : le dibenzo a, d cycloheptatriénylidène et le 10, 11-dihydrodibenzo a, d cycloheptadiénylidène d'une part en matrice vitreuse à 77 K, d'autre part par PE à température ordinaire : il y a toujours identité du spectre d'absorption observé en PE pour des faibles retards avec celui observé en matrice vitreuse. Toutefois, pour le second composé diazoïque étudié (5c), le spectre

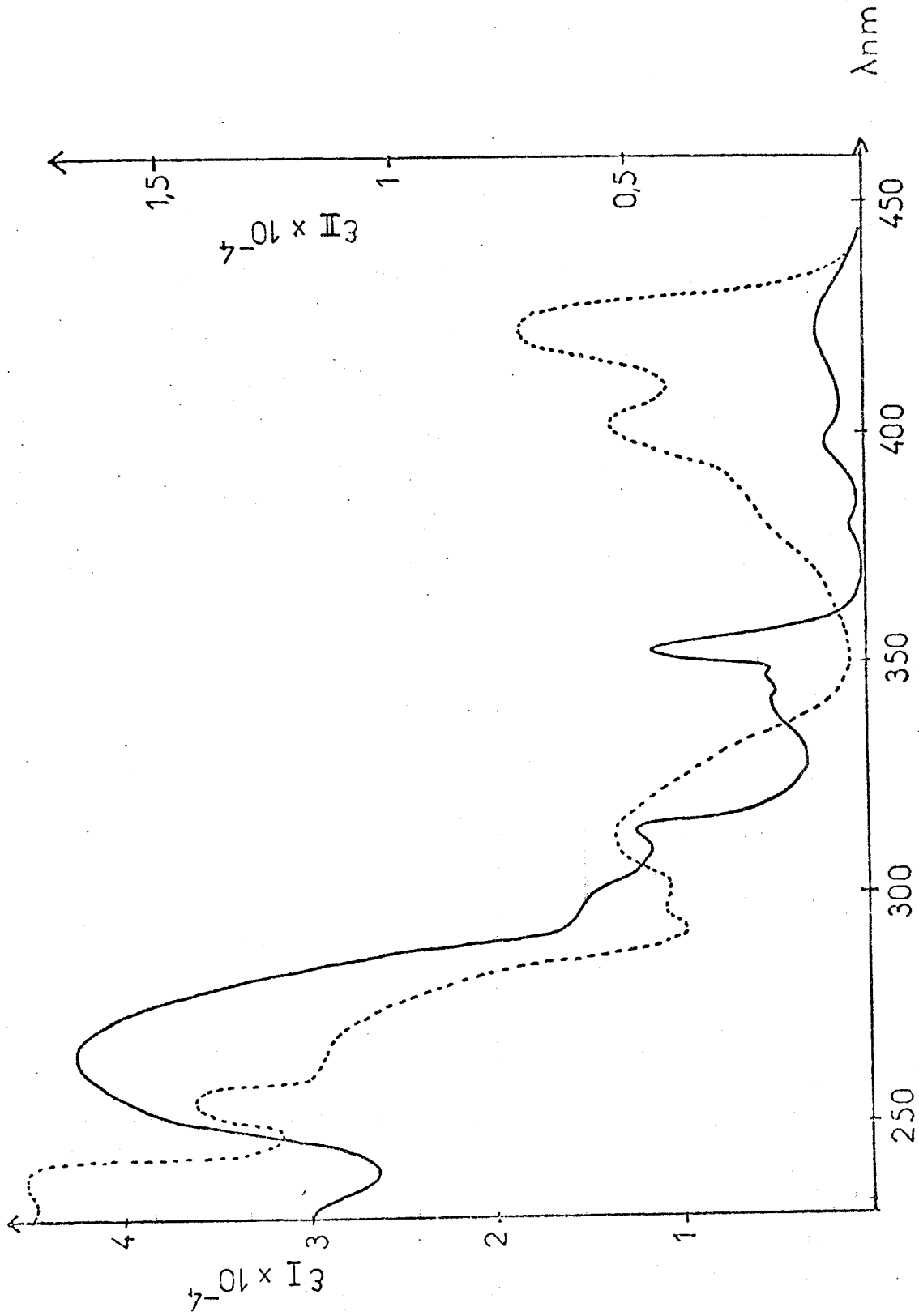


Fig.III-6:

Spectres d'absorption dans un verre de MTHF à 77K-de la diazoanthrone(---)I,
-du carbène anthrylidèneII(---)

observé par PE évolue quand le retard augmente : le spectre du carbène est remplacé par un spectre très voisin attribué au radical correspondant. Quant au premier composé diazoïque (5d), MORITANI ne signale qu'une modification du Spectre de l'Absorption Transitoire quand le retard augmente.

II.3 Interprétation de l'Absorption Transitoire observée à partir de I.

La rapide revue bibliographique qui précède montre, ainsi que le souligne d'ailleurs TROZZOLO (4b), qu'il est parfois délicat d'attribuer une AT à un carbène ou au radical correspondant. Pour ce qui concerne la PE de I, on peut donc a priori attribuer l'Absorption Transitoire soit au radical III seul soit au carbène II puis au radical III. Cependant, l'attribution à III seul est la plus probable car l'Absorption Transitoire persiste pour des retards longs ($> 100\mu\text{s}$) par rapport aux durées de vie habituelles des carbènes (5) ($\lesssim 10\mu\text{s}$) et ceci quel que soit le solvant utilisé : benzène, méthanol, cyclohexane ou paraffine liquide. On ne peut toutefois exclure l'hypothèse que, pour les faibles valeurs du retard, une partie de l'AT soit due à II, ceci en raison de l'identité des spectres électroniques de III et de II.

Enfin, l'AT qui persiste après totale disparition de I ou de VIII en solutions dégazées est celle de III issu de la dissociation photolytique de V (schéma III 3).

A contrario, l'absence d'AT par PE sélective ($\lambda > 325 \text{ nm}$) d'un côté en fin d'expérience en solution dégazée de I ou de VIII, de l'autre en solution dégazée ou non de V s'explique par l'absence d'absorption significative de V dans cette gamme de longueurs d'onde.

II.4 Discussion

Les spectres RPE observés après thermolyse de diphényldiazométhane ou de 9-diazofluorène, initialement attribués (8) respectivement aux radicaux diphénylméthyle X et 9-fluorényle XI, ont depuis été réattribués (9) à des formes substituées de ces radicaux, respectivement X bis et XI bis (schéma III.4). De même, la thermolyse du bixanthyle donne, à côté du radical xanthyle XII, le radical xanthyle substitué XII bis (10) (schéma III.4)

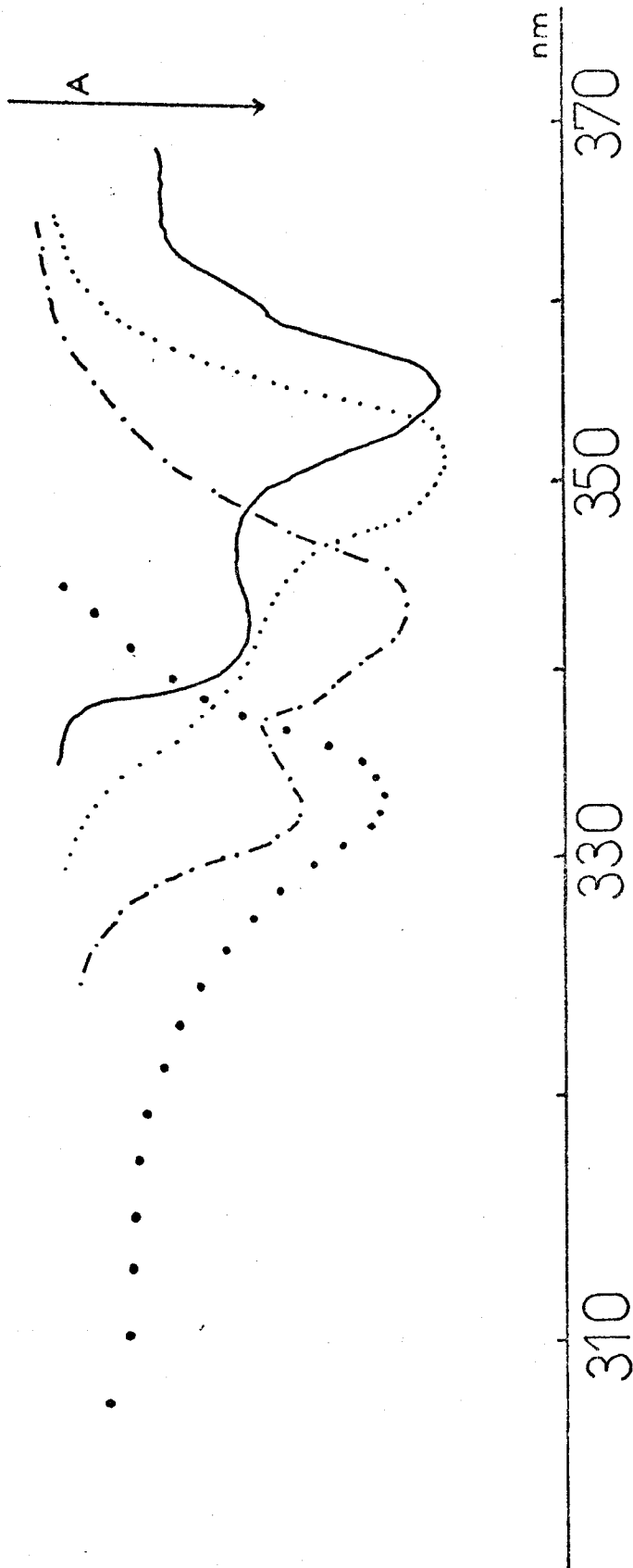
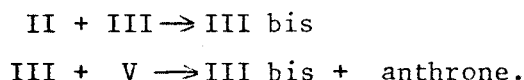


Fig. III-7: Bande d'Absorption Transitoire de plus faible longueur d'onde observée par Photolyse par Eclairs du diphenylchlorométhane (•••••), du bixanthyle (- - - - -), du nitroanthracène (.....), du bithioxanthyle (—)

Enfin, par PE du bifluorénylidène, VANDER DONCKT et coll. (11) observent une BAT s'étendant de 350 à 530 nm qu'ils attribuent au radical fluorényle substitué XI bis. Ce même radical apparaît seul par thermolyse du bifluorényle (9c) (17).

Il est donc possible d'envisager également, dans notre cas, la formation d'un radical anthronyle substitué III bis (Schéma III.4) issu de l'une ou l'autre des réactions ci-dessous :



Toutefois, la première réaction est limitée par la durée de vie des espèces transitoires mises en jeu tandis que la seconde ne peut devenir importante qu'en fin d'expérience, lorsque la concentration en V a atteint un niveau suffisant.

C) GENERALISATION : SPECTRES ELECTRONIQUES DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE DIARYL-METHYLE.

Afin de confirmer l'attribution au radical anthronyle III de la BAT observée avec I, V ou VIII, il nous a paru intéressant de comparer les spectres d'absorption de quelques radicaux de type diarylméthyle homologues de III. Le spectre d'absorption du radical diphénylméthyle X est bien connu (4b) ; cependant, de même que pour le carbène diphénylméthylène (14), il a été prouvé par RPE que X n'est pas plan (9) par suite d'une rotation des deux groupes phényle. Une telle rotation est empêchée par exemple chez les radicaux anthronyle III, xanthyle XII ou thioxanthyle. Le radical xanthyle XII est d'ailleurs considéré par WINCOW (12) comme un modèle plan du radical diphénylméthyle. On peut donc s'attendre à ce que ces radicaux aient des spectres électroniques voisins, si l'on ne tient pas compte des éventuelles transitions liées à la présence des chromophores hétéroatomiques

$$\overset{\cdot}{\text{C}} = \overset{\cdot}{\text{O}}, \overset{\cdot}{\text{O}}, \overset{\cdot}{\text{S}}.$$

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS.

La PE de solutions cyclohexaniques égarées ou non de bixanthyle ou de bithioxanthyle permet l'observation de BAT très similaires, en forme et en position, à celles observées à partir de V (fig. III.7). Nous les attribuons respectivement aux radicaux xanthyle XII et thioxanthyle XIII. L'observation des spectres RPE de ces mêmes radicaux par thermolyse de leur dimère

(voir chapitre V) confirme notre attribution. En outre, par PE de la fluoresceïne, LINDQUIST (16) met en évidence une BAT ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$) attribuée à un radical 9 phényl-xanthyle substitué.

Pour comparaison, nous avons également étudié par PE les solutions cyclohexaniques de diphénylchlorométhane : on observe dans ce cas une BAT s'étendant de 300 à 340 nm ($\lambda_{\max} \simeq 333 \text{ nm}$), analogue à celles observées par PORTER (13) ou CLOSS (6b) dans d'autres conditions expérimentales et attribuées au radical diphénylméthyle ($\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$).

II - NIVEAUX D'ENERGIE D'UN MODELE PLAN DU RADICAL DIPHENYLMETHYLE.

De même que pour les spectres d'absorption, nous verrons (chapitre V) que les spectres RPE des trois radicaux III, XII et XIII sont voisins ; en outre, les valeurs des diverses constantes de couplage correspondent, par rapport aux valeurs correspondantes du radical diphénylméthyle, à une diminution de l'angle de rotation des groupes phényle chez ce dernier radical (c'est-à-dire à une augmentation de la planéité).

Un calcul théorique des transitions électroniques du radical diphénylméthyle supposé plan peut donc constituer une bonne approche des spectres électroniques de III, XII ou XIII. Pour ce faire, nous avons sélectionné la méthode développée par BERTHIER et BAUDET (15) (*), qui donne de bons résultats en ce qui concerne les radicaux de type benzyle. Cette méthode consiste à calculer, dans une première étape, les Orbitales Moléculaires (OM) du champ self-consistant dans l'approximation d'une fonction d'onde avec contrainte de spin. Ces OM self-consistantes servent de base, dans une seconde étape, à un calcul d'Interaction de Configuration qui fournit énergies des transitions $\Pi \rightarrow \Pi^*$, forces d'oscillateur et densités de spin.

(*) Nous remercions Mme J. BAUDET d'avoir bien voulu effectuer ce calcul.

composés soumis à photolyse par éclairs	bande d'absorption transitoire				
	λ_{inf}	λ_{max}	λ_{sup}		
	bande intense			bande faible	
nitroanthracène VIII	335	<u>352</u>	360	400	450
bianthronyle V	335	<u>352</u>	360	400	550
diazoanthrone I	335	<u>352</u>	360	400	450
bixanthyle	325	<u>345</u>	360		
bithioxanthyle	335	<u>355</u>	365	390	460
cyclohexyl-10 anthrone VI	310		360	470	550
phénylanthrone IX	300		370	410	570

Tableau III-1:

Longueurs d'onde des bandes d'absorption transitoire de quelques composés étudiés par photolyse par éclairs.



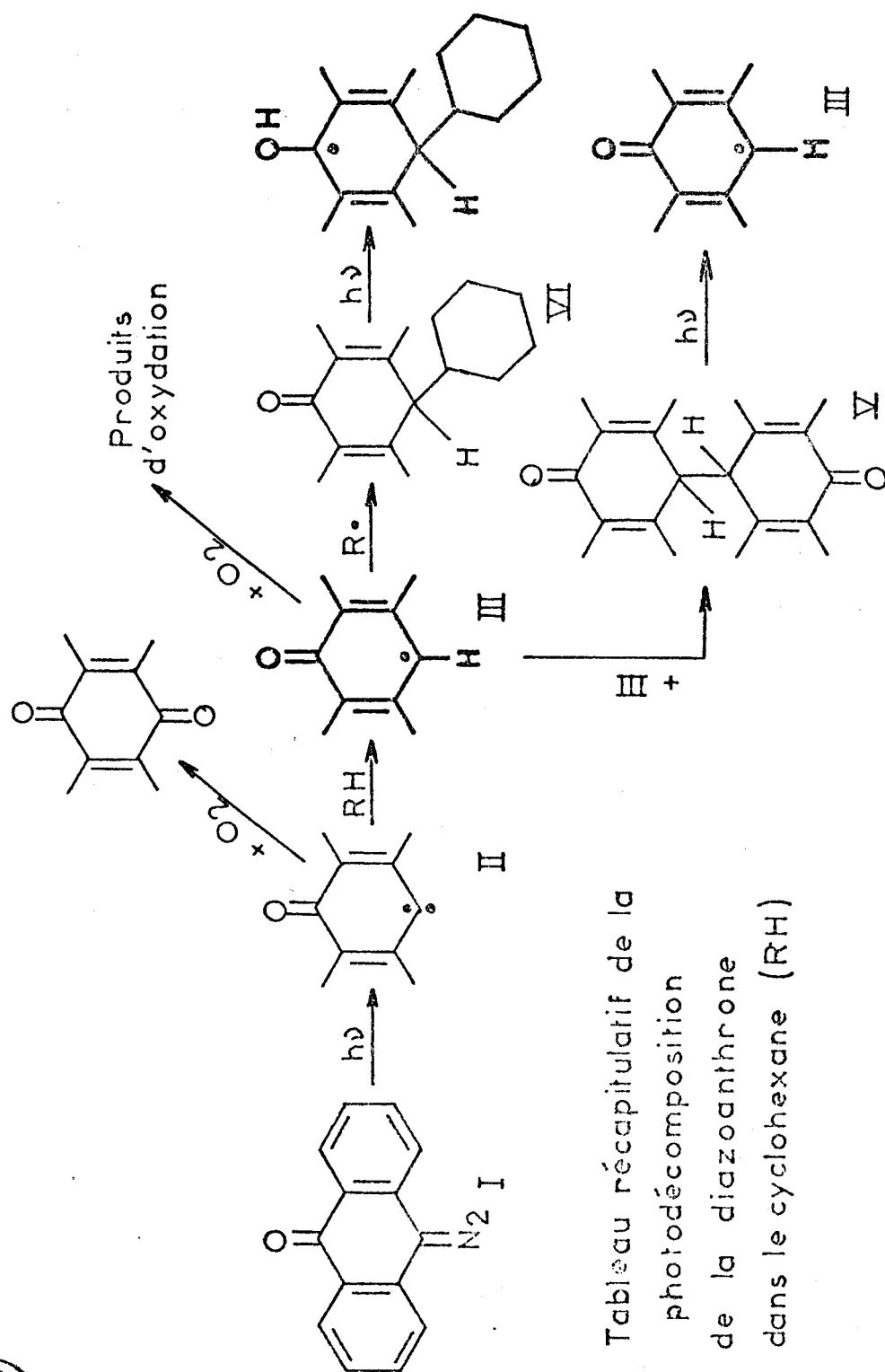


Tableau récapitulatif de la photodécomposition de la diazoanthrone dans le cyclohexane (RH)

Schéma III-3

Les résultats concernant le radical diphénylméthyle pourvu d'une géométrie plane standard sont les suivants :

		énergie		force d'oscillateur
		eV	nm	
$^2\phi_0 \rightarrow \phi^2_1$	1	2,36	525	0,0240
$^2\phi_0 \rightarrow \phi^2_2$	2	3,00	413	0,0009
$^2\phi_0 \rightarrow \phi^2_3$	3	3,03	410	0,0019
$^2\phi_0 \rightarrow \phi^2_4$	4	3,35	370	0,0055

La bande intense située vers 350 nm s'apparente à la transition $^2\phi_0 \rightarrow ^2\phi_4$ tandis que la bande faible située vers 410 nm s'apparente aux transitions $^2\phi_0 \rightarrow ^2\phi_2$ ou $^2\phi_0 \rightarrow ^2\phi_3$. Quant à la transition $^2\phi_0 \rightarrow ^2\phi_1$, elle ne correspond à aucune absorption parmi les radicaux étudiés mais pourrait s'apparenter à la bande de plus faible énergie de II ($\lambda \sim 520,565$ nm).

Remarquons que l'accord avec l'expérience est de même qualité que pour les radicaux benzyle ou méthylène-naphtalène (15b).

D) CONCLUSION

Cette étude spectroscopique, menée pour l'essentiel par Photolyse par Eclairs, permet de mettre en évidence les spectres d'absorption de quelques espèces transitoires intervenant dans le mécanisme de photodécomposition de la diazoanthrone I. Il en ressort en particulier l'extrême réactivité du carbène anthronylidène II à température ordinaire puisque dans ces conditions sa durée de vie semble très faible ($\lesssim 10$ μ s). Étendue à quelques photoproduits de I ainsi qu'à quelques composés apparentés à ces photoproduits, cette étude permet de comparer les bandes d'absorption du proche ultraviolet pour quelques radicaux de type diarylméthyle (tableau III-1). Rappelons que, comme le radical benzyle, bien qu'à un degré moindre en raison d'une géométrie probablement non plane, le radical diphénylméthyle peut constituer une pierre de touche pour toute théorie spectroscopique s'appliquant aux espèces radicalaires.

C H A P I T R E I V

ETUDE DU SPECTRE RPE DU CARBENE ANTHONYLIDENEI INTRODUCTIONII CARACTERISTIQUES GENERALES DU SPECTRE RPE DU CARBENE ANTHONYLIDENE

II.1 Généralités

II.2 Géométrie du carbène anthronylidène

II.3 Attribution des raies du spectre RPE expérimental

II.4 Expérience de magnétophotosélection

III DISCUSSION DE QUELQUES PARTICULARITES DU SPECTRE RPE DU CARBENE ANTHRO-
NYLIDENE

III.1 Problème de la raie "supplémentaire"

III.2 Structure fine de la raie à bas champ Z_1

III.2.a Le problème des sites

III.2.b Perturbation de la structure électronique de II propre
à chaque site

III.2.c Sites et mouvements moléculaires

III.3 Rôle de la température

IV CONCLUSION

I - INTRODUCTION

L'étude par spectroscopie d'absorption rapportée au chapitre précédent montre d'une part que le carbène anthronylidène II est stable à basse température et d'autre part qu'il est délicat de le distinguer du radical qui l'accompagne souvent : le radical anthronyle III. Par contre, cette distinction entre carbène ($S=1$) et radical ($S=\frac{1}{2}$) devient évidente si l'on utilise la technique de RPE car alors chaque espèce donne un spectre très différent suivant la valeur de son spin S ; ce chapitre est consacré à la mise en évidence et à l'étude du spectre RPE du carbène anthronylidène.

II - CARACTERISTIQUES GENERALES DU SPECTRE RPE DU CARBENE ANTHONYLIDENE.

II.1. Généralités

La diazoanthrone I a été irradiée à basse température dans la cavité du spectromètre (échantillon dégazé ou non)

- soit à l'état pur, en matrice-mère de I (polycristal),
- soit en solution dans un verre : benzophénone, éthanol, toluène, 2-méthyltetrahydrofuranne (MTHF),
- soit dispersée dans un échantillon polycristallin : fluorénone, anthraquinone.

On observe dans tous les cas un spectre RPE (fig.IV.1) qui persiste à température constante après arrêt de l'irradiation. L'intensité de la raie à bas champ, située vers 550 G, est conforme à la loi de Curie en $\frac{1}{T}$ (1) : ce spectre est donc caractéristique de l'état triplet fondamental du carbène anthronylidène II.

A partir des positions des raies les plus intenses situées à environ 550G, 4500G, 5200G, on peut en déduire les valeurs suivantes des paramètres de séparation à champ nul (Zéro Field Splitting : ZFS), en admettant que





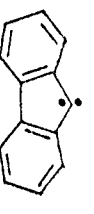
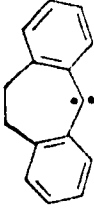
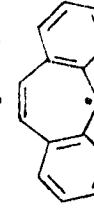
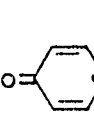
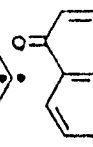
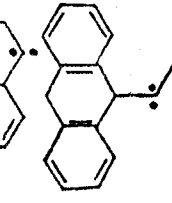
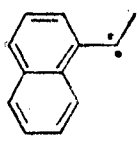
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2,0023$ on trouve ainsi

$$|D| = 0,366 \text{ cm}^{-1} \quad |E| = 0,0176 \text{ cm}^{-1}$$

Suivant la nature de la matrice ou le couple de raies utilisées pour le calcul, le dernier chiffre significatif varie de ± 1 pour $|D|$ et de ± 2 pour $|E|$. Ces valeurs de $|D|$ et $|E|$ pour II sont en accord qualitatif avec celles de quelques autres carbènes apparentés (tableau IV.1). Outre le méthylène $\dot{C}H_2$, dont ils dérivent tous, les carbènes les plus étudiés sont le diphénylméthylène

BUS LILLE

DI | EI (cm⁻¹)

	0,518	0,024
	0,4055	0,0194
	0,4089	0,012
	0,3777	0,016
	0,407	0,027
	0,3932	0,017
	0,3787	0,0162
	0,3179	0,0055
	0,3333	0,0112
	0,3008	0,0132
	0,455	0,020

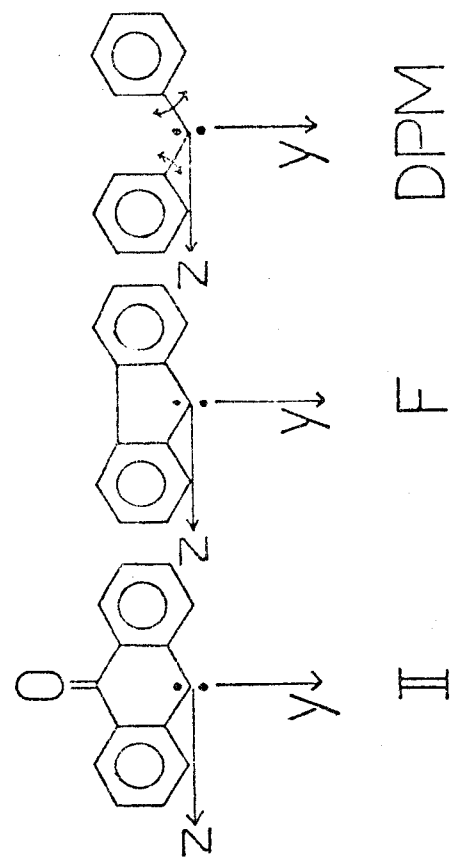


Schéma IV-1:
 Axes moléculaires des carbènes anthronylidène II
 fluorénylidène(F) et diphenylméthylène(DPM)

Tableau IV-1: valeurs de D et E de quelques carbènes

(DPM) et le fluorénylidène (F). De par sa structure, on peut s'attendre à ce que II leur soit apparenté, plus particulièrement en ce qui concerne F puisque, à la différence de DPM, la rotation des deux groupes phényle n'y est plus possible. Dans la suite du chapitre, nous serons donc parfois amenés à comparer ou à extrapoler à II certaines caractéristiques du F ou du DPM ainsi que des composés diazoïques dont ils sont issus: le diazofluorène et le diphenyl-diazométhane.

II.2 Géométrie du carbène anthronylidène.

Nous avons choisi pour II le même système d'axes moléculaires principaux que celui adopté par HUTCHISON et coll. (2a) (2b) dans le cas du carbène plan fluorénylidène (F), à savoir : (schéma IV.1)

y le long de la liaison C-N-N
z dans le plan moléculaire
x perpendiculaire au plan moléculaire

Ce choix suppose implicitement l'adoption d'une géométrie plane pour II, en accord avec REVERDY (voir préambule). Cette hypothèse est justifiée par les arguments suivants :

- HUTCHISON (2a) interprète l'ensemble des données expérimentales propres à F à partir de modèles théoriques dont la géométrie est celle du fluorène (plan).

- La largeur de raie du spectre RPE de II inclus dans diverses matrices est minimum dans le cas d'un polycristal de fluorénone. Ceci est l'indice (3) de géométries voisines pour II et pour la fluorénone (plane d'après : (4))

- L'examen du spectre RPE du radical anthronyle III (voir chapitre suivant) n'implique aucun écart par rapport à la planéité, tant du point de vue de la comparaison avec quelques radicaux plans apparentés (radicaux xanthyle, thioxanthyle, fluorényle) que de la confrontation avec quelques calculs théoriques. On peut par contre remarquer que les géométries non planes du carbène DPM (5) (2b) et du radical diphenylméthyle (6) sont bien établies.

Ces quelques raisons tendent à renforcer la validité de l'hypothèse d'un carbène anthronylidène plan.

II.3 Attribution des raies du spectre RPE expérimental

Dans l'approximation simple ou la valeur de D résulte pour l'essentiel de l'interaction dipolaire spin-spin au niveau du carbone divalent, on a $D > 0$.

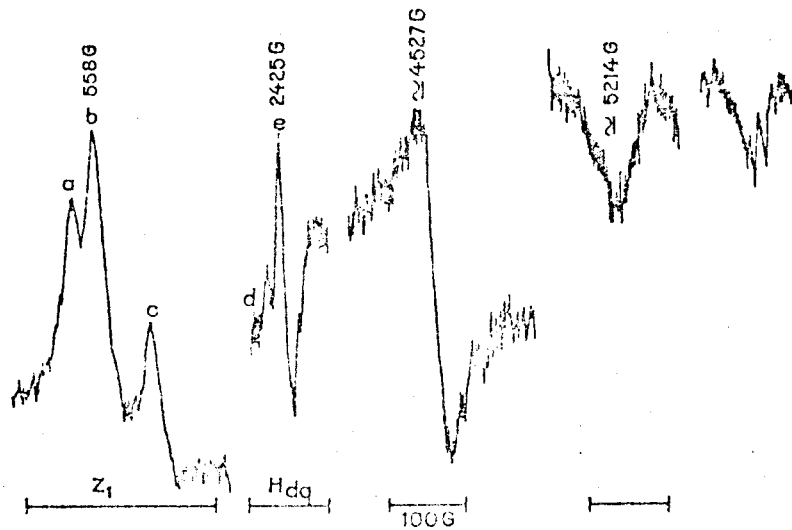
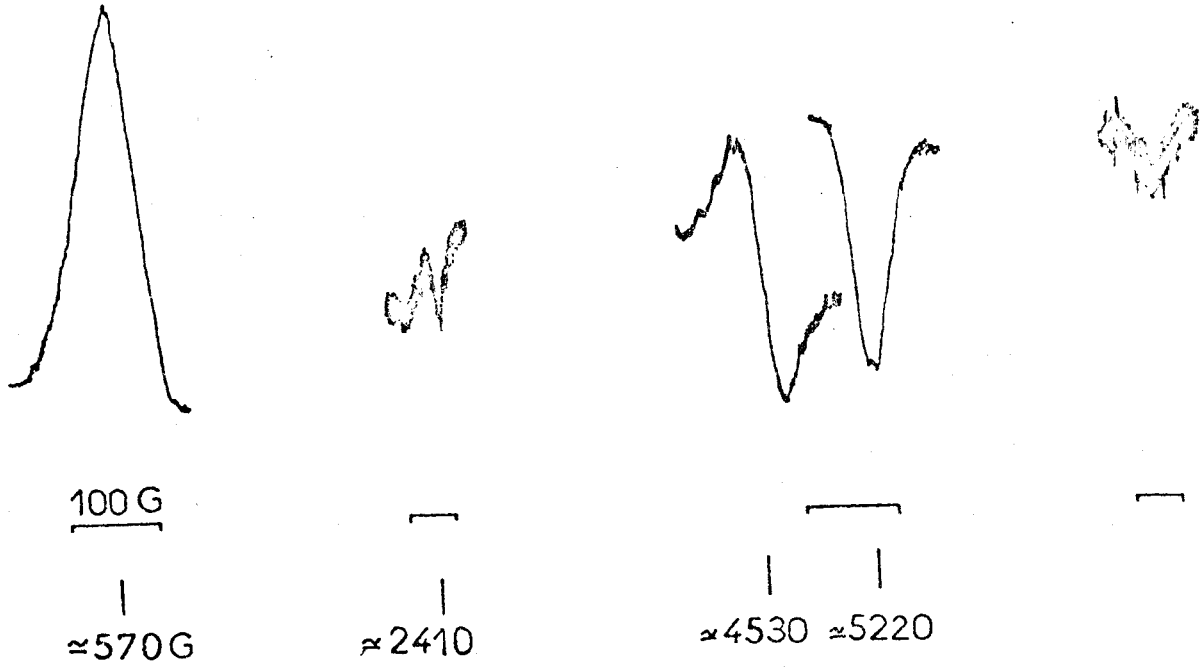


Fig. IV-1:

Spectre RPE de II dans un verre de benzophénone(haut)
 dans la matrice-mère de I (bas)

Pour le méthylène CH_2 dans son état fondamental triplet 3B_1 , le signe positif de D est en accord avec l'ensemble des résultats théoriques (7) ainsi qu'avec une récente étude expérimentale à très basse température (8). Par ailleurs, les calculs théoriques (7) montrent également que le terme d'interaction spin-orbite D_{SO} est négligeable devant le terme d'interaction Spin-Spin D_{SS} , à la différence des résultats concernant par exemple les nitrènes (13).

Il est donc logique d'adopter les signes suivants pour les ZFS de II : $D > 0$, $E < 0$, en accord avec les conventions adoptées pour le DPM (9) (5) ou le F(2). Ceci conduit aux valeurs principales du tenseur d'interaction dipolaire spin-spin :

$$X=0,1397\text{cm}^{-1} \quad Y=0,1043\text{cm}^{-1} \quad Z=-0,244\text{cm}^{-1}$$

Une valeur approchée de D peut être estimée en admettant que l'un des électrons est situé dans une orbitale localisée sp^2 contenue dans le plan yz tandis que l'autre est délocalisé dans l'orbitale Π_x sur l'ensemble de la molécule. En effet, les calculs de HIGUCHI (10) conduisent à $D \approx 0,9\text{cm}^{-1}$ pour l'interaction entre deux électrons situés dans deux orbitales p perpendiculaires et à $D \approx 0,48\text{cm}^{-1}$ pour l'interaction entre une orbitale p et une orbitale s . D'autre part, la densité de spin Π_x sur le carbone divalent déduite du spectre RPE du radical anthronyle : $\rho = 0,44$ ($Q=27G$) est certainement très proche de celle du carbène, donc

$$D_{\text{théorique}} = \left(\frac{2}{3} \times 0,9 + \frac{1}{3} \times 0,48\right) 0,44 = 0,335\text{cm}^{-1}$$

Les valeurs ci-dessus des ZFS permettent

- d'une part de tracer les courbes de variation de l'énergie magnétique de II pour les trois orientations canoniques $H_0//x$, y ou z . (fig IV.2)

- d'autre part, à l'aide du programme de KOTTIS et LEFEBVRE (11), d'étudier la variation des champs de résonance en fonction de l'orientation du champ magnétique statique $H_0(\theta, \phi)$ par rapport au système d'axes magnétiques choisis. (fig IV.2). On peut ainsi prévoir la position et l'attribution des raies théoriquement observables:

562 G	1643G	4537 G	5217 G	7203 G
$H_0//z$	$H_0//z$	$H_0//y$	$H_0//x$	$H_0//z$
$\Delta m=1$	$\Delta m=2$	$\Delta m=1$	$\Delta m=1$	$\Delta m=1$

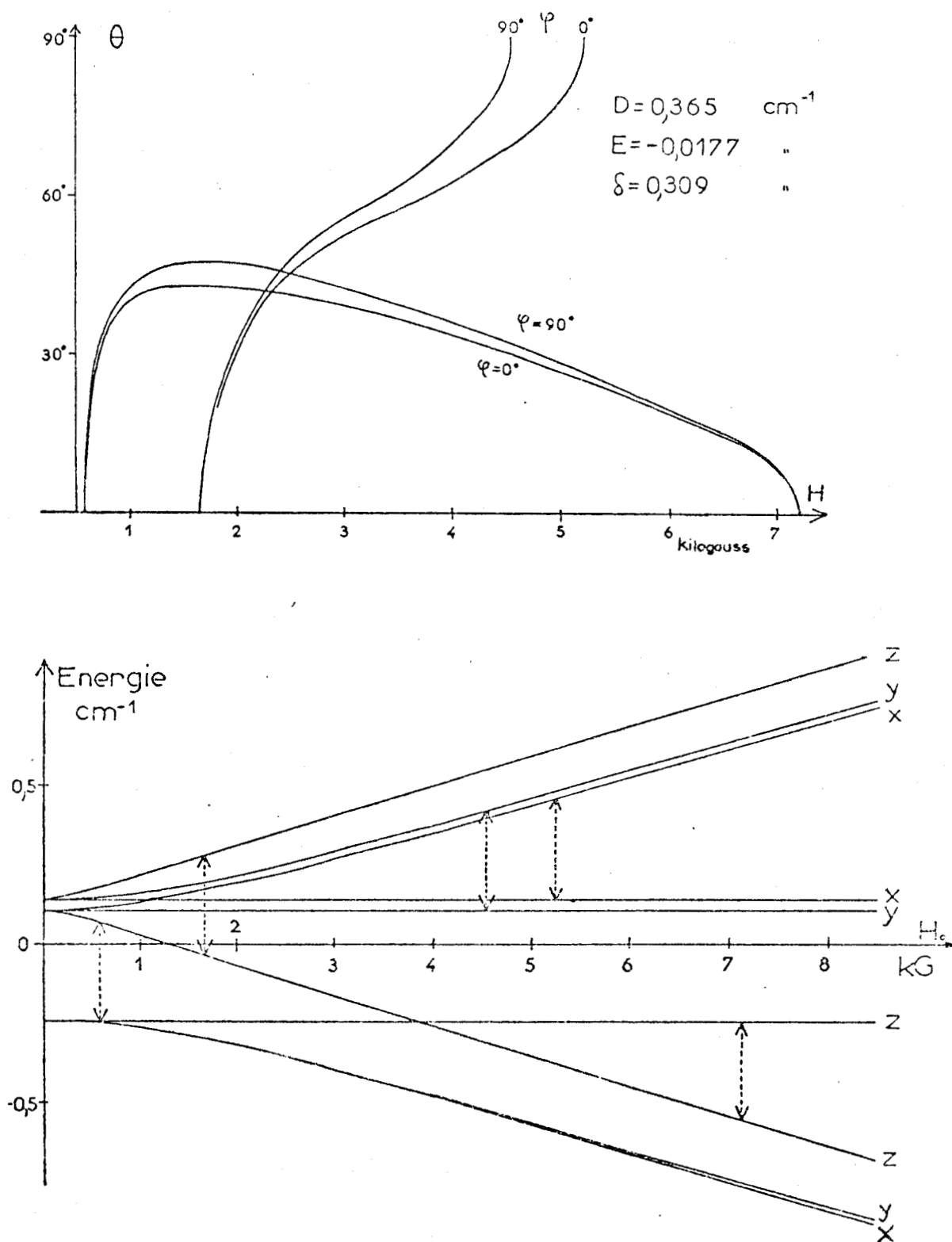


Fig IV-2:

haut: variation des champs de résonance en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes moléculaires: θ

bas: niveaux d'énergie de II dans les 3 cas $H_0 // x, y, z$

: les transitions théoriquement observables sont représentées par des flèches verticales.



L'accord avec le spectre expérimental est très satisfaisant. L'absence de la raie vers 1643 G peut s'expliquer par une très faible probabilité de transition en dépit d'une stationarité du champ de résonance analogue à celle de la raie à 562 G : les probabilités de transition calculées pour $\theta = 0,2^\circ$ sont respectivement $0,5 \cdot 410^{-6}$ et 0,5 pour les trois raies $H_0 // z$ à 562, 1643 et 7203 G.

Le spectre expérimental comporte en outre vers 2410 G une raie dont l'intensité varie très rapidement avec la puissance hyperfréquence et qui coïncide avec la valeur du champ magnétique pour laquelle il y a absorption simultanée de deux quanta : c'est donc la raie à 2 quanta H_{dq} .

II.4 Expérience de magnétophotosélection.

Une expérience de magnétophotosélection (14) a été réalisée pour confirmer l'attribution de nos axes moléculaires.

On peut admettre que le moment de transition de la bande d'absorption visible de I est, comme pour le diphényldiazométhane et le diazofluorène (12), parallèle à la direction C-N-N c'est-à-dire parallèle à y. Cette supposition est cohérente avec la polarisation de la bande à 353 nm de II. En effet, si l'on irradie une solution vitreuse de I avec une lumière polarisée ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) la comparaison de l'absorption polarisée soit parallèlement soit perpendiculairement à la lumière photolytique indique que la bande à 353 nm de II est polarisée perpendiculairement à cette lumière photolytique. Ceci est en accord avec les observations de HUTCHISON et coll. (12c) qui constatent que seule la lumière polarisée parallèlement à z est absorbée par le DPM ou le F.

Partant de cette hypothèse concernant la polarisation de la bande visible de I (M//y) on peut irradier I dans la cavité du spectromètre avec une lumière polarisée (direction de polarisation E) soit parallèle soit perpendiculaire à H_0 ; D'après notre choix des axes magnétiques moléculaires les intensités des diverses raies du spectre doivent être conformes au tableau suivant :

	raie à 600 G et raie à 7200G	4500 G	5200 G
$E // M // y // H_0$	faible	intense	faible
$E // M // y \perp H_0$	intense	faible	intense

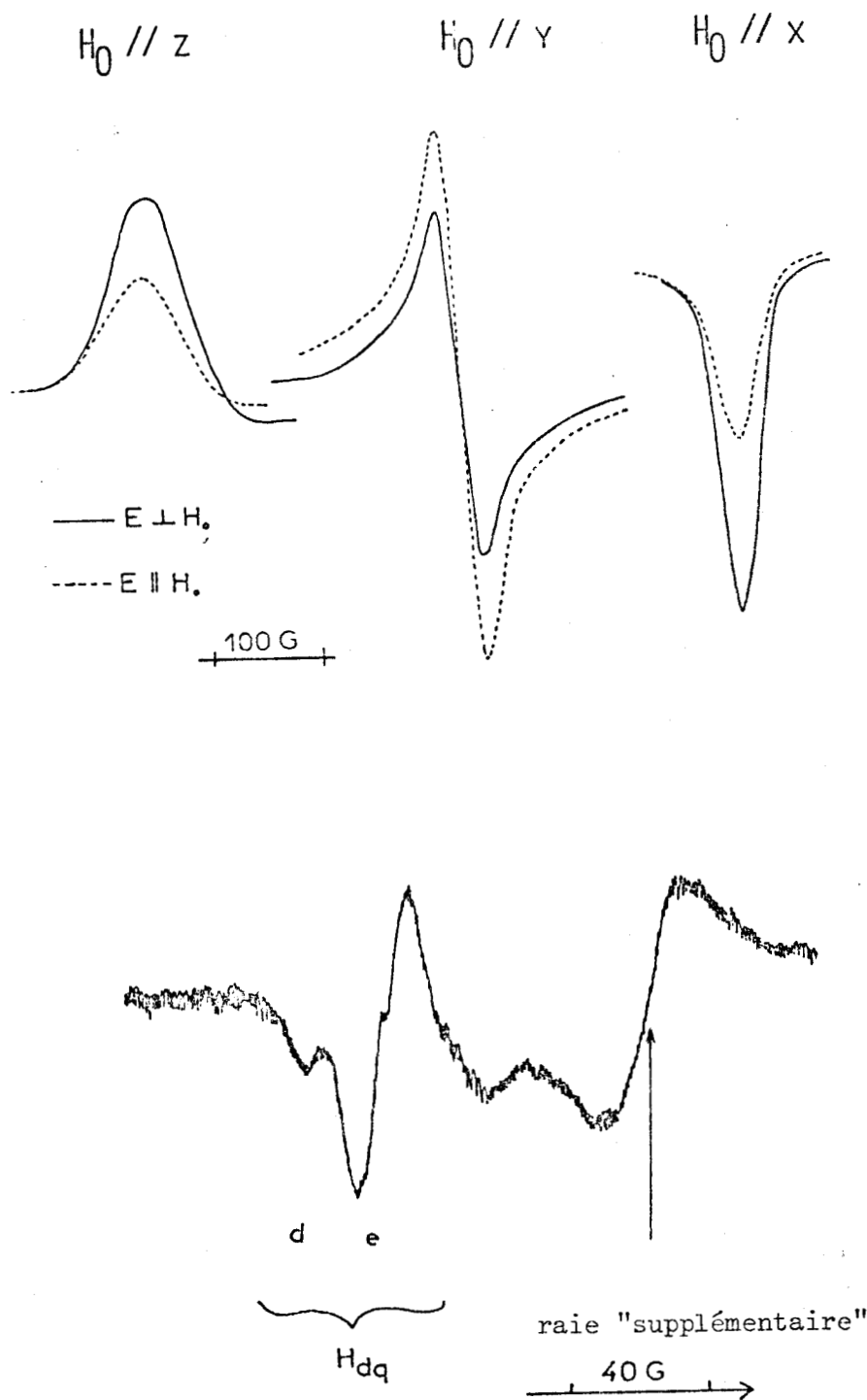


Fig. IV-3:haut:expérience de magnétophotosélection
 bas:"raie supplémentaire" et raie à
 double quanta H_{dq}



c'est effectivement ce que nous observons :

- soit par comparaison des rythmes de croissance des raies à 600 G et 4500 G dans les deux cas $E//H_0$ et $E \perp H_0$ (verre de MTHF)
- soit par comparaison des intensités respectives des diverses raies du spectre dans les deux cas $E//H_0$ ou $E \perp H_0$ après un même temps d'irradiation (verre de benzophénone : fig-IV3).

Signalons en outre que l'étude analogue du DPM par magnétophoto-sélection (12b) donne exactement le même résultat qu'avec II, à savoir :

$E//H_0$: raie à 4560 G ($H_0//y$) intense
 $E \perp H_0$: raies $H_0//x$ et $H_0//z$ intenses

III - DISCUSSION DE QUELQUES PARTICULARITES DU SPECTRE RPE DU CARBENE ANTHONYLIDENE

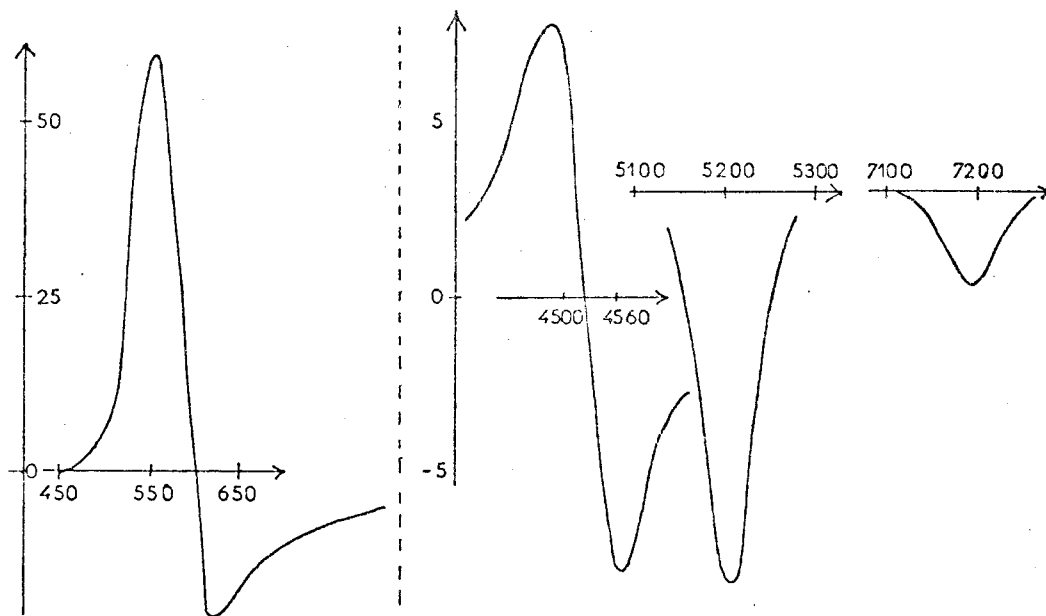
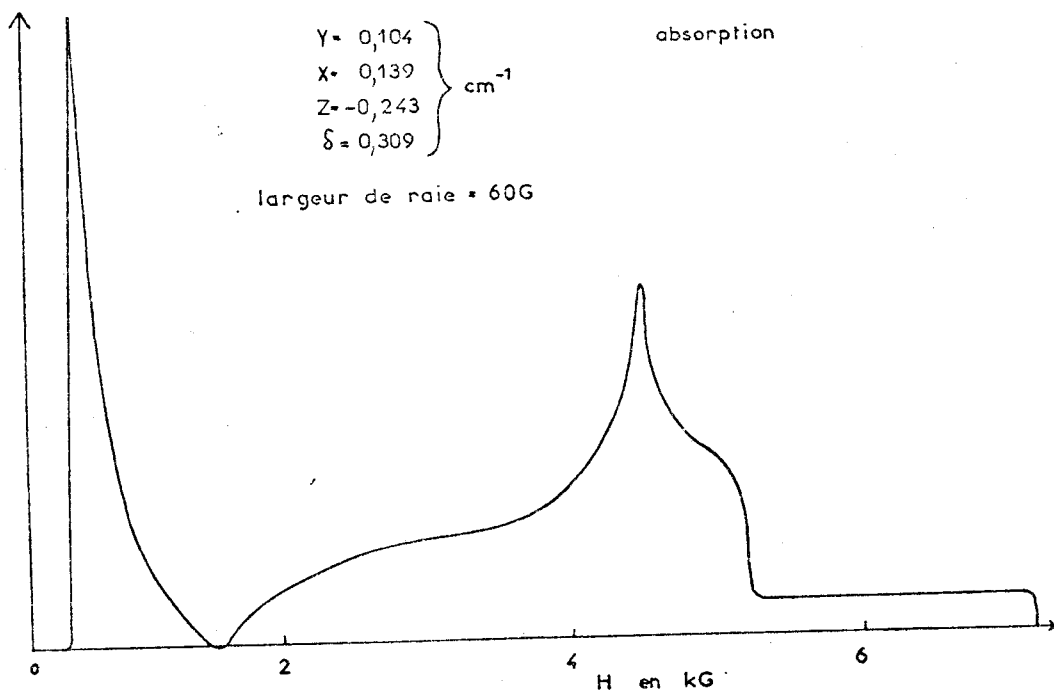
Nous venons de présenter et de discuter quelques caractéristiques du carbène anthronylidène II qui sont voisines de celles d'autres carbènes apparentés, notamment le DPM et le F. Toutefois, le spectre RPE de II présente dans certaines matrices des particularités qu'il nous paraît intéressant de signaler et de discuter. Ces particularités sont de plusieurs ordres :

- dans quelques matrices polycristallines (I, fluorénone) ou vitreuses (éthanol), la raie à bas champ Z_1 présente une structure fine en plusieurs composantes
- la position de ces composantes de Z_1 varie avec la température
- dans le cas particulier de la matrice-mère constituée par un polycristal de I, le spectre RPE de II présente une raie "supplémentaire" en sus de celles prévues par les considérations théoriques. Nous allons à présent aborder en détail ces quelques particularités.

III.1 Problème de la raie "supplémentaire"

Cette raie supplémentaire, observée uniquement en polycristal de I, se présente comme un signal RPE de radical vers 2500 G (fig IV.3) ; elle apparaît avec une cinétique identique aux autres raies du spectre de II et persiste après arrêt de l'irradiation : elle semble donc devoir être attribuée à II.

La figure IV.4 montre qu'il n'existe aucun champ de résonance stationnaire dans la région $H_0 \sim 2500$ G. Cette zone de champs magnétiques correspond au passage 3 champs de résonance \rightarrow 1 champ de résonance. La seule transition située dans cette zone est une raie $\Delta m = 2$ $H_0//y$ à 2 quanta (2596 G). Cependant, une étude de



dérivée : spectre RPE théorique

Fig IV-4:

Spectre théorique intégré(haut) ou dérivé(bas) du carbène II



saturation de cette raie "supplémentaire" ne montre pas une dépendance caractéristique d'un processus à 2 quanta. En outre, le spectre théorique de II, calculé avec le programme établi par KOTTIS (11) (*) ne comprend que les seules raies observées en matrice vitreuse (fig. IV.4).

Notre observation est à rapprocher de la remarque de WASSERMAN (15) concernant l'incertitude du spectre simulé et la "disparition" d'une transition dans la zone $H_0 \sim 2400$ G pour ce qui concerne le DPM.

III.2 Structure fine de la raie à bas champ Z_1

III.2.a) Le problème des sites

La présence de plusieurs composantes dans la raie Z_1 est observée dans les cas suivants : polycristal de I (fig IV.1), de fluorénone (fig IV.5), verre d'éthanol (2 larges raies distantes de 85 G). Une interprétation possible réside en l'existence de plusieurs valeurs de D. Par exemple, dans le cas de la matrice mère de I à 83 K, on peut associer la valeur $D = 0,363 \text{ cm}^{-1}$ au couple $\{Z_1(a, b \text{ non distingués}), H_{dq}(e)\}$ et la valeur $D = 0,366 \text{ cm}^{-1}$ au couple $\{Z_1(c), H_{dq}(d)\}$ (fig IV. 1). Une telle variation de D ne produit sur les autres raies du spectre, situées à des champs magnétiques plus élevés, qu'un élargissement puisque la position des raies est en première approximation fonction de $D^2 + (g\beta H)^2$.

WASSERMAN et coll. ont mis en relief, en particulier sur l'exemple du DPM (3), l'importance de la notion de "site", chaque site définissant une valeur particulière de D. Cette notion de site permet d'expliquer (3) la variation des paramètres D, E, largeur de raie pour le DPM inclus dans diverses matrices (3) (9) :

$$0,39644 \text{ cm}^{-1} \leq D \leq 0,4199 \text{ cm}^{-1} \quad 0,01516 \text{ cm}^{-1} \leq E \leq 0,0197 \text{ cm}^{-1}$$

Pour ce même DPM inclus dans un monocristal de benzophénone, ANDERSON et KOHLER (9) montrent que lorsque la température décroît de 77 K à 2 K, le monocristal de benzophénone subit une transition de phase qui rend non équivalents les deux groupes phényle du DPM et augmente les valeurs de D et E :

(*) Nous remercions M. J. - Ph. GRIVET pour un listing commenté de ce programme.

$$\left. \begin{array}{l} 77 \text{ K } D = 0,40505 \\ E = -0,01918 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1} \qquad \left. \begin{array}{l} 2\text{K } D = 0,40778 \\ E = -0,020629 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$$

Cette influence de la matrice ressort également de notre étude de la variation de la largeur à mi hauteur de la raie Z_1 du spectre de II :

Matrice	fluorénone	anthraquinone	toluène MTHF	benzophénone
largeur de raie à mi-hauteur (G)	7	10	50	75

De même que pour le DPM, on remarque que la largeur de raie la plus faible s'obtient pour une matrice de géométrie la plus proche de celle du carbène II : dans le verre de benzophénone, il existe une distribution très large des sites tandis que la similitude géométrique de la fluorénone et de II limite le nombre de sites possibles donc la largeur de raie.

L'existence de sites suffisamment distincts pour donner lieu à l'observation de raies différentes a été signalée pour le méthylène inclus dans quelques matrices : SF_6 (16), gaz rares (17) (18), pour le naphthylméthylène (19) ainsi que le dicyanométhylène (20).

III.2.b) Perturbation de la structure électronique de II propre à chaque site.

Nous attribuons donc ces valeurs distinctes de D à des sites différents. Le calcul ci-dessous montre l'extrême sensibilité de D à toute perturbation : le modèle simple de HIGUCHI (10) montre en effet que D

- d'une part varie comme la densité de spin sur le carbone divalent : $\rho_{\Pi x}$
- d'autre part dépend de l'angle θ des liaisons de ce même carbone divalent. A partir des valeurs de HIGUCHI, on a :

$$D = 0,9 \left(\frac{-2 \cos \theta}{-1 \cos \theta} \right) + 0,48 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)$$

il est facile de vérifier qu'à densité de spin constante ($\rho_{\Pi x} \approx 0,5$), au voisinage de $\theta = 120^\circ$, une modification de cet angle de 1° fait varier D de $0,003 \text{ cm}^{-1}$.

L'influence de l'environnement de l'état triplet sur les valeurs de ses paramètres D et E a été notamment discutée récemment par WASSERMAN et coll. (21) SMITH et WELTNER (22), BRAMWELL et coll. (23). Il faut ici distinguer l'influence d'éven-

tuels mouvements moléculaires, fonction de la température, de l'influence purement statique de la matrice sur un état triplet immobile. Dans leurs interprétations les plus récentes, WASSERMAN et BRAMWELL (21) attribuent les variations de D à des transferts de charge par délocalisation entre orbitales du solvant et du triplet ainsi qu'à des variations dans l'empilement du solvant. SMITH et WELTNER (22) distinguent l'interaction spin-spin D_{SS} de l'interaction spin-orbite D_{SO} : l'effet de la matrice est d'augmenter D_{SS} et de diminuer D_{SO} , ce dernier effet étant prépondérant, ce qui explique que les valeurs de D en matrice soient toujours inférieures à la valeur en phase gazeuse.

Si l'on suppose une géométrie unique pour II quel que soit le site, l'existence de plusieurs valeurs de D peut néanmoins résulter d'une variation des densités électroniques de II à la suite d'orientations différentes des molécules de II et du solvant d'un site à l'autre (de ce fait, l'importance du transfert de charge diffère d'un site à l'autre).

II.2.c) Sites et mouvements moléculaires.

Une autre alternative consiste à faire appel à des mouvements moléculaires de II d'origine thermique au sein de la cage du solvant. Ce phénomène, particulièrement bien étudié avec le méthylène (16) (17) (18) conduit, par élévation de température, à une diminution des valeurs observées de D et de E par rapport aux valeurs du méthylène immobile. Ces mouvements moléculaires peuvent être plus ou moins permis suivant les caractéristiques du puits de potentiel de la cage de solvant considéré. Ainsi le méthylène présente dans le néon et le krypton (18) deux sites dont l'un autorise une rotation rapide autour de l'axe z d'où l'annulation de E . De même, l'élévation de température révèle l'existence de deux sites distincts chez le triplet fondamental CCO (22). Les valeurs distinctes de D observées avec II peuvent donc s'interpréter par des mouvements d'origine thermique et de plus ou moins grande amplitude suivant le site considéré. Remarquons que cette interprétation implique une variation de D avec la température, ce qui est effectivement observé dans les matrices étudiées. Toutefois, ce type d'interprétation peut difficilement rendre compte de l'existence de deux valeurs distinctes dans un verre d'éthanol; dans une telle matrice on doit plutôt s'attendre à une distribution continue de valeurs de D , à la différence du cas d'un monocristal.

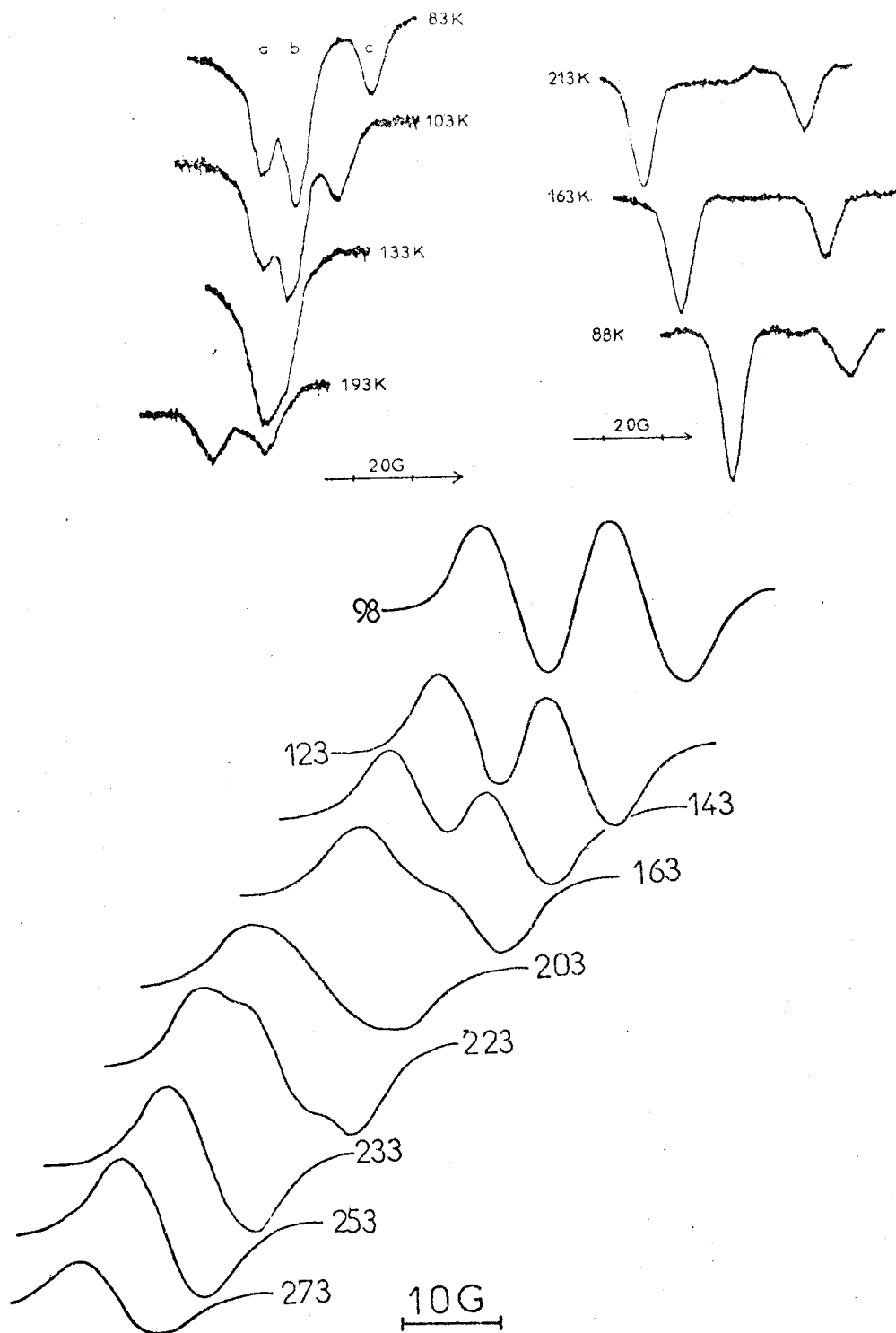


Fig IV-5: évolution de la raie Z_1 du carbène anthronylidène II avec la température dans quelques matrices:
 -haut, gauche: dans la matrice-mère de I
 -haut, droite: dans un polycristal de fluorénone
 -bas: dans un monocristal de fluorénone

III-3 Role de la température

L'effet de la température a été étudié dans les matrices suivantes : verre de benzophénone, polycristal ou monocristal de fluorénone, polycristal de I. Dans chaque cas, on remarque un déplacement réversible de la raie Z_1 vers les bas champs magnétiques lorsque la température augmente. Aucun élargissement n'accompagne ce déplacement (fig IV.5). Dans le cas particulier du polycristal de I, l'évolution de la structure de la raie H_{dq} en fonction de la température confirme l'existence de plusieurs valeurs de D ; en effet, lorsque la température augmente, la raie $Z_1(c)$ se déplace vers les bas champs tandis que la raie $H_{dq}(d)$ s'éloigne vers les hauts champs, en conformité avec l'effet d'une diminution de D :

$$H_{dq}^2 = \delta^2 - \left(\frac{D^2}{3} + E^2\right) \quad \delta = D - (E^2 + Z_1^2)^{1/2}$$

Ce phénomène peut s'expliquer par une diminution de D avec la température de l'ordre de $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ par Kelvin, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les variations observées par ailleurs (25) (24).

Une première étude $D = f(T)$ a été entreprise dès 1964 par THOMPSON (25) pour quelques triplets photoexcités en matrices plastiques : la diminution linéaire de D en fonction de T ($\frac{\delta D}{\delta T} < 0$) est interprétée par un peuplement thermodynamique de bas niveaux vibrationnels avec pour conséquence la diminution de l'interaction spin-spin. Cette interprétation ne peut expliquer nos observations puisque les diverses composantes de Z_1 ne se déplacent pas de la même manière.

Divers travaux ultérieurs montrent la généralité de ce phénomène de diminution linéaire de D avec la température, tant pour les triplets photoexcités (23) que pour les triplets fondamentaux (24) (26). Hormis le méthylène ou ses dérivés, on observe de telles variations pour des molécules de la taille du 9-9' dianthry-méthylène (24) ou du naphthalène (23). Pour ce dernier, BRAMWELL (23) retient l'interprétation d'oscillations dans le potentiel harmonique de la cage du solvant.

Pour II, la variation de $\frac{\delta D}{\delta T}$ avec le site peut s'interpréter par l'existence d'un puits de potentiel propre à chaque site, ce qui implique que la liberté des mouvements moléculaires du carbène anthronylidène II dépende du site. Ceci est confirmé par l'étude de II inclus dans un monocristal de fluorénone (fig IV.5). En effet, lorsque le monocristal est orienté de telle sorte que l'axe z de II soit proche de l'orientation canonique $H_0 // z$ ($\theta \approx 0$), on observe deux raies Z_1 correspondant à deux molécules d'orientations très voisines (elles correspondent probablement aux couples de molécules de fluorénone presque parallèles du monocristal (4)). Par élévation de température, on constate que les deux raies Z_1 se déplacent différemment (fig IV.5), ce qui indique des degrés de liberté non équi-

IV - CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'état triplet fondamental du carbène anthronylidène issu de la photolyse de la diazoanthrone. La plupart des caractéristiques de son spectre RPE ont pu être interprétées. Nous n'avons toutefois pas observé de structure hyperfine, même en monocristal : ceci est en accord avec les résultats concernant le F et le DPM, pour lesquels les couplages hyperfins ne sont accessibles que par ENDOR. L'étude RPE du radical anthronyle, rapportée au chapitre suivant, permettra néanmoins une estimation des densités de spin.

Cette étude du carbène par spectroscopie de RPE complète les informations tirées des spectres d'absorption optique du chapitre précédent. En outre, les expériences de magnétophotosélection nous assurent de la cohérence des résultats issus des spectroscopies optique et magnétique.

Hormis le problème de la raie supplémentaire, les quelques particularités du spectre RPE du carbène anthronylidène peuvent s'interpréter par l'existence de plusieurs types préférentiels d'interaction carbène-solvant, chacun de ces types ayant son propre puits de potentiel dans lequel se meut le carbène.

Il faut enfin signaler que le carbène est remarquablement stable (jusqu'à -40°C) dans le monocristal de fluorénone, ce qui contraste avec la réactivité du DPM en monocristal de 1-1 diphényléthylène (27).

C H A P I T R E V

ETUDE PAR R.P.E. DES RADICAUX FORMES PAR THERMOLYSE DE LA
DIAZOANTHRONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES PHOTOPRODUITS

INTRODUCTIONPARTIE EXPERIMENTALEA - RADICAUX APPARAISSANT PAR THERMOLYSE OU PHOTOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES PHOTOPRODUITS.

I PHOTOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE I

I.1. En phase solide

I.2. En solution

II THERMOLYSE DU BIANTHRONE V

III THERMOLYSE DE LA BIANTHRONE V bis

IV THERMOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE I

V THERMOLYSE DE PHENYLANTHRONE IX

B - ATTRIBUTION DES CONSTANTES DE COUPLAGE DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE DIPHENYL-METHYLE.

I MODELES THEORIQUES

I.1. Méthode de McLACHLAN : variantes POL' et POL''

I.2. Méthode INDO

a) *Position du problème*b) *Choix d'une méthode d'optimisation*c) *Validité de la méthode d'optimisation - Conclusions*

II APPLICATION AU RADICAL ANTHRONYLE III ET A QUELQUES RADICAUX APPARENTES.

II.1. Radical Anthronyle III.

II.2. Radicaux Anthronyle substitués.

II.3. Radical thioxanthyle XIII.

III RADICAL 9 - PHENYLANTHRONYLE (III - PHENYLE)

III.1. Données expérimentales.

III.2. Revue bibliographique : valeurs relatives des constantes de couplage ortho, méta et para pour quelques radicaux de type benzyle non plan.

III.3. Modèles théoriques pour le calcul des constantes de couplage ortho, méta et para du radical III - phényle.

III.4. Conclusion

CONCLUSION DU CHAPITRE V

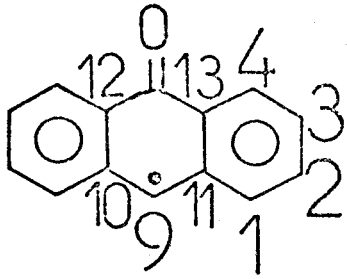
INTRODUCTION

Le chapitre précédent concernait l'étude par RPE de la première étape de la photolyse de la diazoanthrone I, à savoir le carbène anthronylidène II. Ce dernier constitue également l'étape initiale de la thermolyse de I.

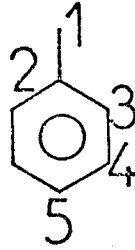
L'étape suivante de la décomposition de I, le radical anthronyle III, sera étudiée dans ce chapitre. Parallèlement, quelques radicaux anthronyle substitués issus de photoproduits de I seront également caractérisés par RPE. Enfin, pour compléter l'étude comparative par spectroscopie électronique du chapitre III, les spectres de RPE de quelques radicaux de type diphénylméthyle homologues du radical anthronyle seront analysés à la lumière des résultats de plusieurs modèles théoriques adaptés à ce type de radical.

La présentation de cette étude RPE est ordonnée en deux parties de la manière suivante :

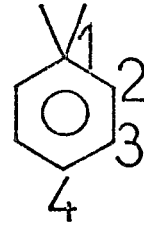
- La première partie consiste en une description des divers spectres RPE apparaissant par thermolyse ou photolyse de I, ou de quelques-uns de ses photoproduits. La plupart des radicaux ainsi mis en évidence seront identifiés grâce aux valeurs de leurs Constantes de Couplage (CC).
- Ensuite, dans une seconde partie, pour le radical III et quelques radicaux qui lui sont apparentés et dont les spectres RPE sont définis, l'attribution des CC aux protons correspondants sera établie en liaison avec les prévisions de quelques calculs théoriques.



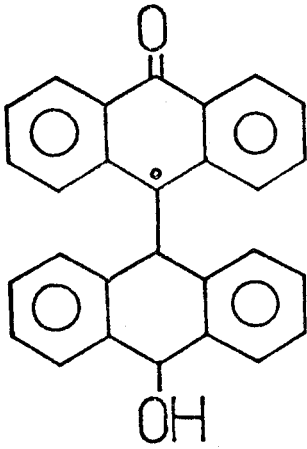
III
(ANTHONYLE)



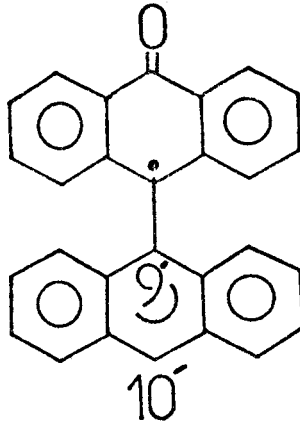
BENZYLE



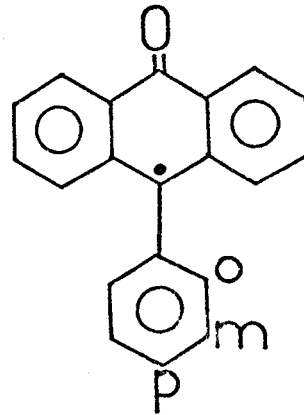
CYCLOHEXADIENYLE



III-ANTHANOL

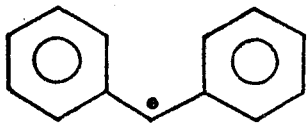


III-ANTHRACENE

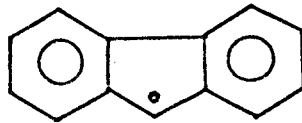


III-PHENYLE

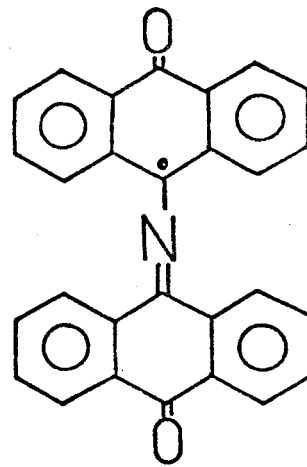
(9-PHENYLANTHRONYLE)



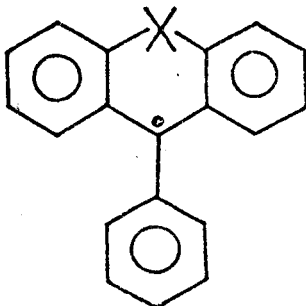
X
(DIPHENYLMETHYLE)



XI
(FLUORENYLE)



XIV



X=O : XII-PHENYLE (9-PHENYLYXANTHYLE)

X=S : XIII-PHENYLE (9-PHENYLTHIOXANTHYLE)

BUS
LILLE

PARTIE EXPERIMENTALE

Les valeurs des CC (Constantes de Couplage) des radicaux étudiés dans ce chapitre, rassemblées dans le tableau V 1, sont mesurées dans les conditions expérimentales (solvant, température) donnant la meilleure résolution. Les valeurs relatives de ces CC sont systématiquement vérifiées par simulation du spectre théorique pour lequel on adopte une forme de raie lorentzienne.

Certaines CC du radical III - phényle dépendent de la température : leur variation a été étudiée dans le métaxylène entre -40°C et $+70^{\circ}\text{C}$ par intervalles de 10°C (fig. V 6,7,8,9). Pour ce radical III - phényle, tous les spectres RPE ont été enregistrés avec une fréquence de modulation Zeeman de 25 kHz de manière à éliminer le phénomène d'élargissement des raies inhérent à l'emploi d'une modulation d'amplitude Zeeman (1), très net à la fréquence de 100 kHz (à cette fréquence, la présence de raies satellites de modulation correspond à une largeur de raie de 36 mG (1)). Dans ces conditions, l'intensité et la largeur de raie du spectre (~ 20 à 25 mG) restent inchangés entre -40°C et $+20^{\circ}\text{C}$ et augmentent en dehors de cet intervalle. En raison de cette très faible valeur de la largeur de raie, l'aspect du spectre théorique simulé s'avère très sensible à une faible variation des CC, ce qui rend la simulation délicate mais contradictoire avec toute attribution erronée. Outre les radicaux de type anthronyle mis en évidence dans le paragraphe A, nous avons également étudié le radical thioxanthyle XIII formé par dissociation thermique de son dimère, le bithioxanthyle.

A - RADICAUX APPARAISSANT PAR THERMOLYSE OU PHOTOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE ET DE QUELQUES-UNS DE SES PHOTOPRODUITS.

I PHOTOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE I

I.1. En phase solide.

La photolyse de I en solution diluée dans une matrice vitreuse à 77 K ne donne pas lieu à la formation de radicaux ; c'est par exemple le cas du verre de benzophénone. Par contre, l'irradiation à 77 K de la même solution de I dans un échantillon polycristallin (et non plus vitreux) de benzophénone conduit à la formation très rapide d'un radical dont le spectre RPE se réduit à une raie unique. Ce radical résulte donc de la réaction du carbène II formé avec la diazoanthrone non encore photolysée puisque le polycristal de benzophénone contient des microcristaux visibles à l'oeil.

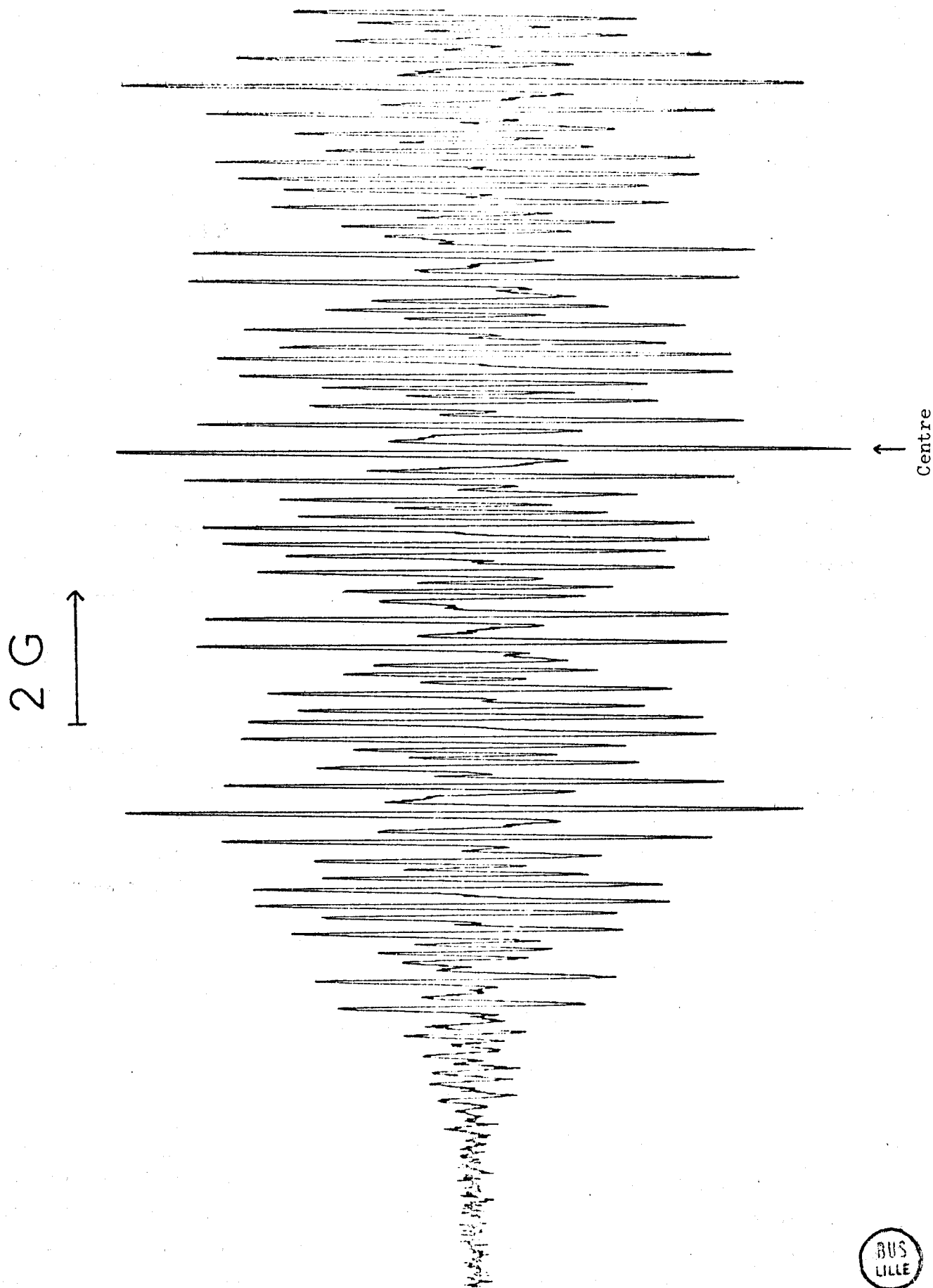


Fig.V-1: spectre RPE observé après photolyse de I ou thermolyse de IV.

De même, l'irradiation de I à l'état pur à 77 K provoque l'apparition d'un spectre RPE de radical très intense et sans structure (largeur pic à pic ≈ 10 G ; $g = 2,0033$). A température ordinaire, l'irradiation d'un échantillon polycristallin de I dans la benzophénone provoque également l'apparition d'une raie RPE unique. Si on porte alors l'échantillon photolysé à la température de fusion de la benzophénone ($\sim 50^\circ\text{C}$), cette raie RPE unique laisse alors apparaître une structure hyperfine très complexe avec un triplet caractéristique de l'interaction avec un seul noyau d'azote (fig. V 1) :

1N ($a = 5,4$ G) ; 4H ($a = 1,40$ G) ; 4H ($a = 1,14$ G) ; 4 ou 8H ($a = 0,42$ G)

Un spectre exactement identique est observé à 50°C après thermolyse vers 300°C de l'azine de l'antraquinone IV.

Un radical de type dianthrylamino XIV pourrait rendre compte du nombre et de l'ordre de grandeur des CC observées mais aucun mécanisme réactionnel simple ne permet d'y accéder. Les valeurs des CC sont en effet du même ordre de grandeur que celles de quelques radicaux suivants apparentés à XIV : anion de la bianthrone (pour les protons)(2) et phénothiazinyles substitués (pour l'azote)(par exemple : radicaux 23 ou 24 de la référence 3).

I.2. En solution.

La photolyse de I en solution dégazée dans quelques solvants portés à leur température de fusion (benzophénone : $\sim 50^\circ\text{C}$; biphényle ou o-terphényle : $\sim 70-80^\circ\text{C}$) ne fait apparaître que de très faibles signaux radicalaires. L'arrêt de l'irradiation n'affecte pas l'augmentation du signal de ces radicaux qui sont par ailleurs identiques à ceux observés par thermolyse seule. Leur apparition est donc imputable au seul effet thermique.

L'absence de radicaux stables par photolyse à température ambiante, en particulier celle de III, est cohérente avec nos observations de photolyse par éclairs (faites à très faible concentration de I).

II - THERMOLYSE DU BIANTRHONYLE V

La thermolyse vers $200-250^\circ\text{C}$ d'une solution de V provoque l'apparition d'un spectre RPE d'intensité croissante avec la température, dont les CC sont rassemblées dans le tableau V 1 (fig. V 5). L'attribution de ce spectre au radical anthronyle III, issu de la dissociation thermique de V, est étayée par la comparaison de ses CC avec celles de quelques radicaux homologues de type diphénylméthyle

	III	III-anthranol	III-phényle	XIII
9	11,86	—	—	11,82
1,8	3,05	3,01	3,02	3,20
2,7	1,06	0,99	1,01	1,07
3,6	3,54	3,34	3,37	3,85
4,5	0,875	0,80	0,84	1,07
ortho	—	—	0,66	—
méta	—	—	0,56	—
para	—	—	0,37	—
solvant températ.	o-terphényle 250°C	fluorénone 150°C	m-xylène 20°C	o-terphényle 300°C
largeur de raie	0,07	0,12	0,020	0,14

Tableau V 1: Constantes de couplage(G) des radicaux étudiés

	exp	POL'	POL''	exp	FOL'	POL''	exp	POL'	POL''
9	11,86	11,64	11,66				11,82	11,86	11,81
1	3,05	3,65	3,55	3,02	3,21	3,15	3,20	3,49	3,45
2	1,06	1,13	1,09	1,01	0,99	0,97	1,07	0,91	1,01
3	3,54	3,56	3,65	3,37	3,13	3,23	3,85	3,52	3,66
4	0,875	1,03	1,02	0,84	0,92	0,91	1,07	0,77	1,01
	III $h_0=0,4$ $k_{CO}=2$			III-phényle $h_0=0,4$ $k_{CO}=2$ $\theta=67,5^\circ$			XIII $h_S=1,6$ $k_{SC}=0,65$		

Tableau V2 : constantes calculées de III, III-phényle, XIII d'après les méthodes POL' et POL''



(voir paragraphe B pour une discussion détaillée).

Au-dessus de 270-280°C, température de décomposition de V, la solution initialement incolore devient verte et le spectre de III disparaît au profit d'un autre spectre voisin de celui observé par LUCKHURST et coll(2) ou par SINGER et coll (4) au cours de la thermolyse de la bianthrone V bis. Ces derniers attribuent ce spectre au radical 9 - anthranol antronyle (noté III - anthranol). Ramenée à température ambiante, la solution de V passe du vert au jaune. Ces observations, caractéristiques du thermochromisme bien connu de la bianthrone V bis (5)(2), montrent que cette dernière se forme probablement au cours de la thermolyse de V. L'absence du radical III - anthranol par thermolyse ou photolyse de V en-dessous de 250°C exclut la présence de V bis en tant qu'impureté.

Il s'est avéré nécessaire de reprendre une partie des travaux concernant le cas simple de la thermolyse de V bis seule pour les raisons suivantes :

- V bis ainsi que le radical III - anthranol se forment au cours de la thermolyse de I et de V.
- Dans le cas particulier du radical III - anthranol issu de la thermolyse de I, le spectre RPE est d'une part anisotrope, d'autre part présente une largeur de raie fortement variable avec la température.

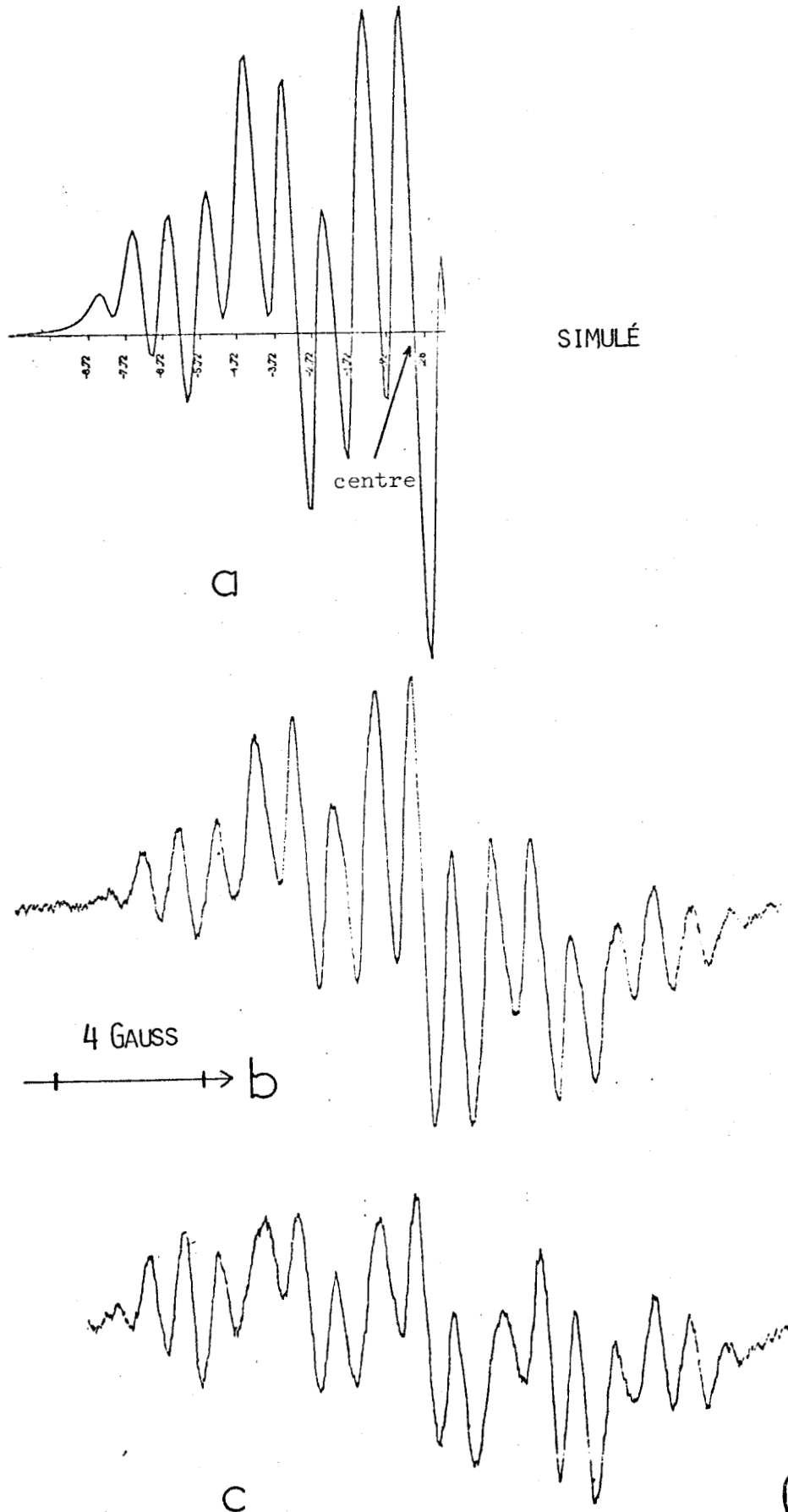
III - THERMOLYSE DE LA BIANTHRONE V BIS.

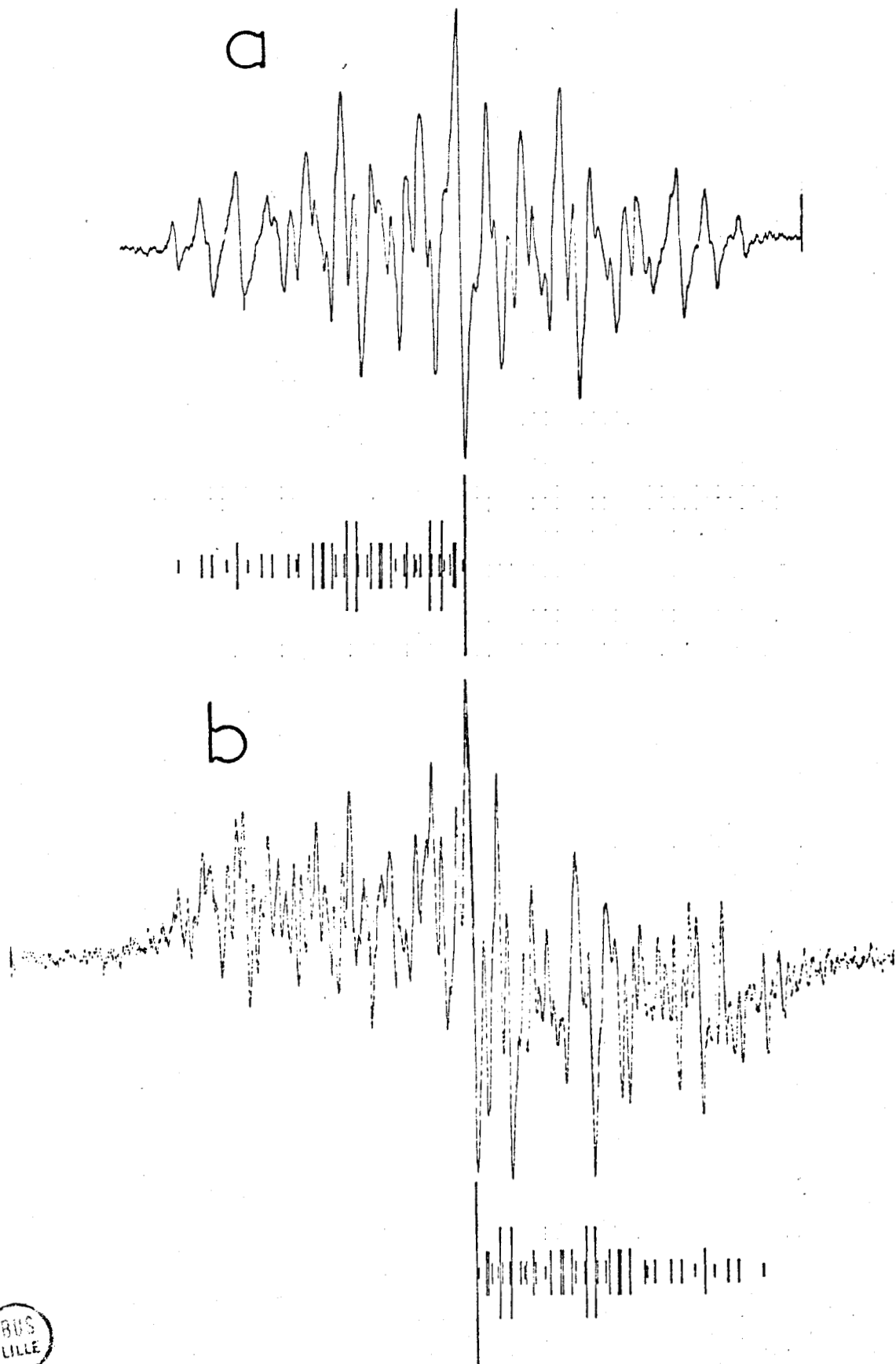
Le spectre RPE du radical III - anthranol observé dans ce travail, soit après thermolyse de V, soit par thermolyse de V bis, est voisin de celui présenté dans (2), quoique un peu mieux résolu dans notre cas (fig. V 10). Signalons dès à présent que les CC mesurées dans ce travail (tableau V 1) sont en bon accord avec celles observées par ailleurs (2)(4) mais que notre attribution est différente (paragraphe B). Remarquons en outre que ce radical III - anthranol n'est que la forme énolique du radical antronyle substitué III - bis écrit sous la forme cétonique au chapitre III (schéma III-4)

Une étude systématique du spectre RPE de III - anthranol en fonction de la température dans quelques solvants (diphényle, o-terphényle) permet de dégager les conclusions générales suivantes :

- La largeur de raie, minimum vers 100-150°C, augmente avec la température (fig. V 2). Cet élargissement isotrope s'explique soit par une diminution du temps de relaxation spin-spin T_2 (1), soit par un couplage spin-rotation (1).

Fig. V2 : spectre du radical III-anthranol en fonction de la température: b(300°C), c(60°C)
 a: spectre simulé (partie gauche); largeur de raie: 0,66G





FigV3:spectres RPE a)du radical III-anthranol à 150°C(solvant:biphényle)
 b)observé en début de thermolyse de I à 80°C:spectre "complexe"
 diagramme en batonnets:reconstitution du spectre théorique du
 radical III-anthranol



- Pour des températures inférieures à 80°C, on observe un élargissement anisotrope caractéristique d'une augmentation du temps de corrélation (en $\frac{\eta}{T}$ (1)) (fig. V 2c).

IV - THERMOLYSE DE DIAZOANTHRONE I

La thermolyse de I en solution ($10^{-1}M$ à $10^{-2}M$) dans la benzophénone ou le biphényle a été étudiée par des températures de 80°C à 100°C. Il apparaît un spectre RPE, appelé spectre "complexe", très voisin de celui de III - anthranol mais qui n'est pas symétrique par rapport au centre du spectre, à la différence du spectre de III - anthranol (fig. V 3 bas).

En outre, ce spectre "complexe" présente quelques raies en sus de celles dues à III - anthranol aux deux extrémités du spectre, comme le montre la comparaison avec le diagramme en batons de la figure V 3. Enfin, la résolution du spectre "complexe" diminue lentement de manière irréversible au cours de la thermolyse : un spectre typique observé au bout de quelques heures est reproduit sur la figure V 4b. La même dégradation s'observe si l'on porte la solution à 150°C ou plus en cours de thermolyse à 80°C et le spectre observé est alors également asymétrique.

On peut interpréter ces observations par la présence de deux radicaux dont la proportion relative varie en cours de thermolyse : le radical III - anthranol, prépondérant en début de thermolyse, et un radical de type III - R dans lequel le substituant R dépend du solvant.

La formation de V bis, par recombinaison de deux molécules de II ou par attaque de II sur I puis élimination d'une molécule d'azote, permet d'expliquer la présence du radical III - anthranol. Celle d'un autre radical anthronyle substitué en 9 : III - R permet de rendre compte des observations expérimentales suivantes :

- l'asymétrie du spectre RPE "complexe" à toute température, quelle que soit la résolution,
- la présence de raies en sus de celles dues à III - anthranol, avec cependant des largeurs totales de spectre très voisines pour III - anthranol et III - R :
 $\approx 16,9$ G,
- l'augmentation de la concentration en III - R (réaction du 1er ordre) par rapport à celle en III - anthranol (réaction du 2e ordre) au fur et à mesure de l'avancement de la réaction avec disparition de I.

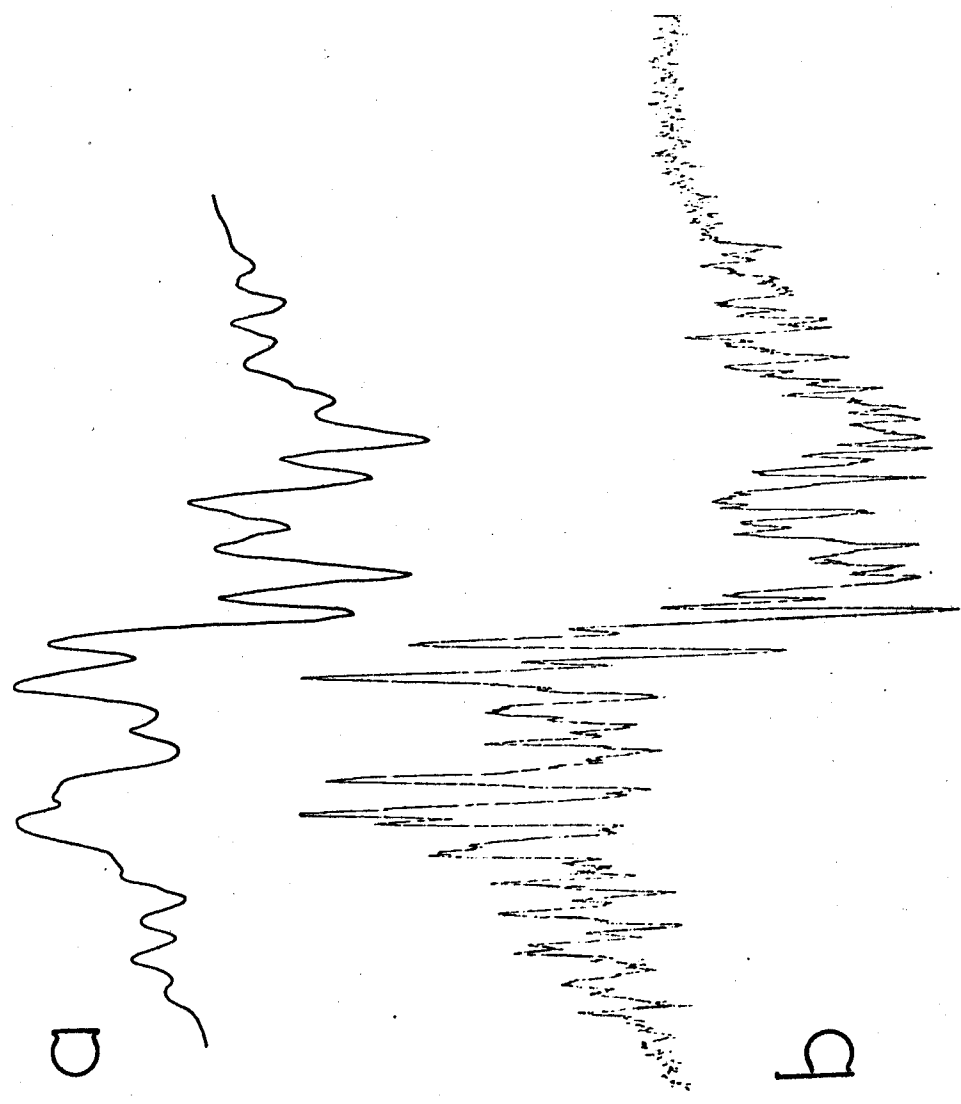


Fig V4: spectre RPE observé en fin de thermolyse de I avec une modulation normale(b) ou surmodulé(a) (1G)



En effet, l'extrême similitude des valeurs des CC chez les radicaux III - anthranol, III - anthracène (4) et III - phényle montre que l'on doit s'attendre à des valeurs voisines pour III - R. Il en va de même pour la valeur de g , comme le montrent les valeurs de ce facteur de Landé pour III : $g = 2,0033$ (ce travail), III - anthranol : $g = 2,00338$ (4) et III - anthracène : $g = 2,00338$ (4).

Cette présence simultanée des radicaux III - anthranol et III - R peut permettre d'interpréter l'aspect du spectre "complexe" observé sous forte résolution (fig. V 3b). Ce même spectre enregistré sous plus faible résolution soit par une surmodulation volontaire (fig. V 4a), soit par élévation de température, révèle une anisotropie analogue à celle de III - anthranol à température inférieure à 70-80°C. La même interprétation, à savoir un temps de corrélation trop long, doit donc être retenue pour interpréter cette anisotropie chez III - R.

Pour conclure, il s'avère que la thermolyse de I est un phénomène très complexe puisque le spectre RPE observé évolue au cours du temps ainsi qu'en fonction de la température. Remarquons qu'il en est de même pour la thermolyse du diphenyldiazométhane et du diazofluorène en solvant aromatique (6) (évolution du spectre au cours du temps, présence d'un radical contenant un seul atome d'azote couplé, etc...).

V - THERMOLYSE DE PHENYLANTHRONE IX (fig. V 6 à 10)

La thermolyse vers 120°C de solutions de IX dans divers solvants (o-terphényle, m-xylène, biphenyle) permet l'observation d'un spectre RPE attribué au radical 9 - phénylanthronyle : III - phényle, radical dont les CC de la partie anthronyle sont très voisines de celles des autres radicaux anthronyle substitués (tableau V 1).

Parallèlement à l'apparition de ce radical, la solution de IX devient jaune pâle et émet une fluorescence bleue : une étude spectroscopique des spectres de fluorescence et d'excitation de solutions photolysées de IX montre que ceci résulte de la formation de 9 - phénylanthranol IX bis (chapitre VI).

Par ailleurs, le spectre RPE du même radical est observé par photolyse de IX en solution dans le peroxyde de tertiobutyle vers - 20°C ; dans ce cas, le radical III - phényle résulte probablement de l'arrachement de l'atome d'hydrogène situé en position 9 par les radicaux RO' formés par photolyse du peroxyde.

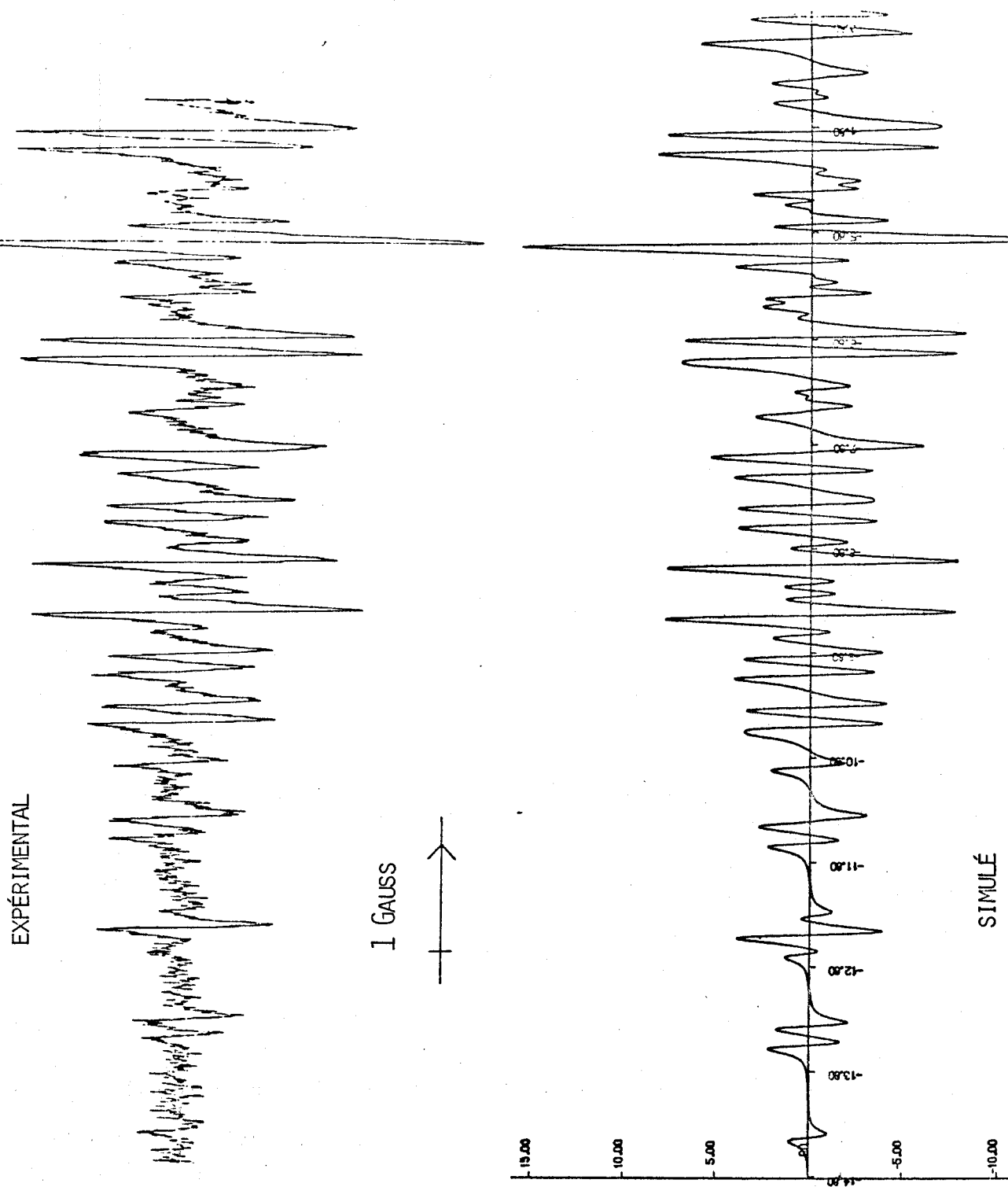


FIG.V5:spectres RPE expérimental et simulé du radical anthronyle III
(partie gauche du doublet principal)

RADICAL BENZYLE

liaison	ce travail	P-P-P (11)	INDO (9)	valence bond (13)
2-3	1,436	1,436	1,416	1,43
3-4	1,383	1,383	1,380	1,38
4-5	1,406	1,407	1,392	1,40
1-2	1,395	1,379	1,393	1,40

RADICAL FLUORENYLE XI

liaison	ce travail	HF(13)
9-11	1,430	1,435
11-1	1,419	1,413
1-2	1,390	1,395
2-3	1,403	1,402
3-4	1,400	1,401
4-13	1,400	1,399
12-13	1,470	1,469

RADICAL CYCLOHEXADIENYLE

liaison	ce travail(19)	INDO(9c)
1-2	1,504	1,446
2-3	1,366	1,369
3-4	1,420	1,406

Tableau V-3 : longueurs de liaison calculées pour quelques radicaux

RADICAL BENZYLE

exp	A(20)	B(*)	C(9)
16,3	-17,01	-15,90	-17,34
5,1	-6,43	-7,05	-7,18
1,8	3,62	4,23	4,19
6,1	-5,64	-7,16	-6,68

RADICAL CYCLOHEXADIENYLE

exp	A(20)	B(*)	C(9)
48	97,6	61,91	100,88
9	-11,1	-9,79	-10,87
2,7	5,1	5,29	5,41
13	-9,8	-11,50	-11,14

RADICAL XANTHYLE XII

RADICAL ANTHONYLE III

exp(21)	A(8)	B(*)		exp(*)	A(*)	B(*)
12,7	-13,5	-14,34	9	11,86	-9,67	-9,127
3,40	-5,15	-4,49	1	3,05	-4,26	-4,482
0,96	3,03	2,55	2	1,06	3,42	3,435
4,06	-4,32	-4,06	3	3,54	-4,01	-3,924
0,92	2,90	2,47	4	0,875	3,89	4,131

Tableau V-4:

Calcul des constantes de couplage par INDO pour quelques radicaux avec une géométrie soit standard(A), soit optimisée par Huckel-self consistant(B) ou optimisée par INDO(C).

* : ce travail



B - ATTRIBUTION DES CONSTANTES DE COUPLAGE DE QUELQUES RADICAUX DE TYPE DIPHENYLMETHYLE.

I - MODELES THEORIQUES

Nous avons modifié la méthode INDO et la méthode de McLACHLAN (ML.) pour les adapter au calcul des CC dans les radicaux de type diphénylméthyle.

I.1. Méthode de McLACHLAN : variantes POL' et POL''

Dans le chapitre II, nous avons comparé quelques variantes de la méthode de ML. proposées par ML. lui-même ou par quelques auteurs dont nous-mêmes. Dans le cas particulier du radical benzyle, notre variante POL' reproduit mieux les résultats expérimentaux que les deux variantes $\Delta\alpha$ et POL+ proposées à l'origine par ML. Nous avons donc utilisé cette variante POL' pour le calcul des densités de spin dans quelques radicaux de type diphénylméthyle après en avoir confirmé la validité avec les radicaux diphénylméthyle, triphénylméthyle et XII (tableau II 5). Le calcul de la constante Q de McCONNELL et de l'écart quadratique moyen σ entre théorie et expérience est conduit de la même manière qu'au chapitre II (relation (39))

Les méthodes précédentes $-\Delta\alpha$, POL+, POL' - négligent la variation de l'intégrale d'échange $\beta_{\mu\nu}$ avec la longueur de liaison, variation dont tient compte NOWAKOWSKI (7) : ce dernier applique la variante $\Delta\alpha$ de ML. à des orbitales de HUCKEL self-consistantes par rapport aux ordres de liaison $P_{\mu\nu}$:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^{\circ} \exp \{0,18 g \times (P_{\mu\nu} - 2/3)\}$$

ce qui revient, pour la liaison considérée, à ramener la variation de l'intégrale d'échange à celle de l'ordre de liaison par rapport à celui du benzène : 2/3. Nous avons préféré évaluer cette variation par rapport à l'ordre de liaison \bar{P} du radical étudié :

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^{\circ} \exp \{0,18 g \times (P_{\mu\nu} - \bar{P})\}$$

où \bar{P} est la moyenne arithmétique des ordres de liaison calculés par la méthode de HUCKEL simple (\bar{P} du radical benzyle = 0,623). On applique alors la méthode POL' à des orbitales de HUCKEL déterminées à partir de cette relation appliquée une seule fois : c'est la méthode que nous appelons POL''. La valeur de $g = 1,94$ qui minimise l'écart quadratique moyen dans le cas du radical benzyle, a été adoptée pour l'ensemble des calculs.

La comparaison des méthodes $\Delta\alpha$, POL+, POL' et POL'' pour quelques radicaux de type diphénylméthyle pour lesquels l'attribution des CC est bien établie (tableau II 5) permet de dégager les conclusions suivantes :

- $\Delta\alpha$ et POL+ donnent un mauvais écart quadratique moyen et prévoient :
 a_1 (ortho) > a_3 (para), en désaccord avec l'expérience. Nous ne les utilisons donc pas pour le calcul des densités de spin.
- POL' et surtout POL'' montrent un bon accord avec l'expérience tant pour les valeurs absolues que les valeurs relatives des CC.
 Les résultats de POL' et POL'' pour les radicaux III, III - phényle et XIII sont rassemblés dans le tableau V 2.

I.2. Méthode INDO

a) *Position du problème*

Nous avons également utilisé la méthode INDO de POPLE et coll (20) pour calculer CC et densités de spin pour le radical III. Dans le cas du radical benzyle, les défauts inhérents à la méthode INDO sont bien connus ; ce sont :

- $|a_{\text{ortho}}| > |a_{\text{para}}|$, en désaccord avec l'expérience,
- $a_{\text{méta}}$ beaucoup trop grand (plus du double de la valeur expérimentale).

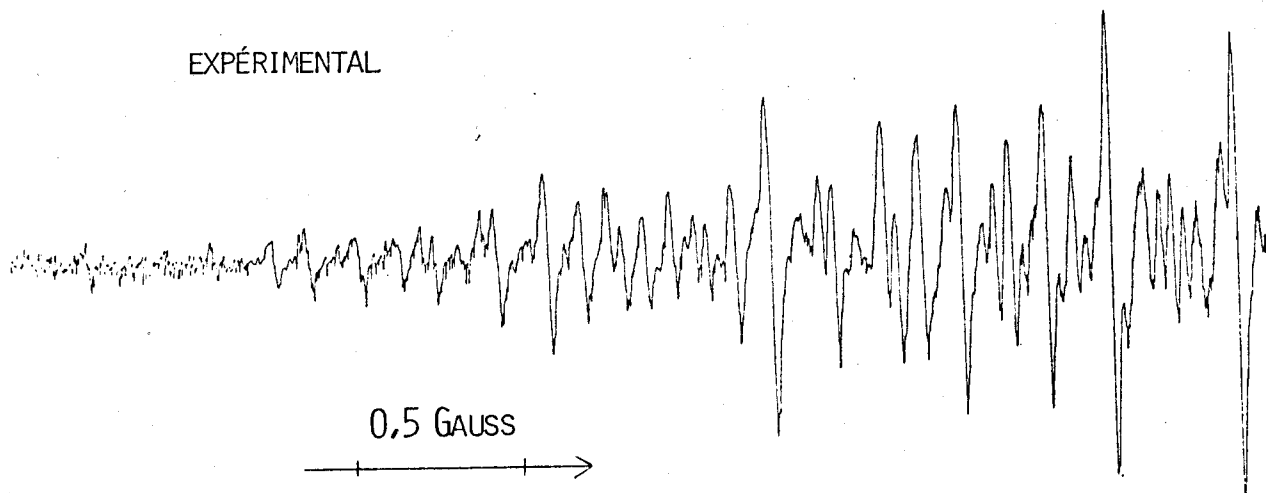
Ces deux défauts essentiels se retrouvent d'une manière générale pour les radicaux de type diarylméthyle. Ainsi, le calcul INDO concernant le radical XII, rapporté par LUNAZZI (8), ou notre calcul INDO concernant le radical fluorényle XI présentent qualitativement les mêmes déficiences, à savoir :

- $|a_1| > |a_3|$ (contraire à l'expérience),
- $|a_1|$, $|a_3|$ et surtout $|a_2|$ et $|a_4|$ beaucoup trop élevés.

Par contre, en accord avec les densités de spin calculées selon les diverses méthodes de McLACHLAN, la méthode INDO prévoit $a_2 > a_4$.

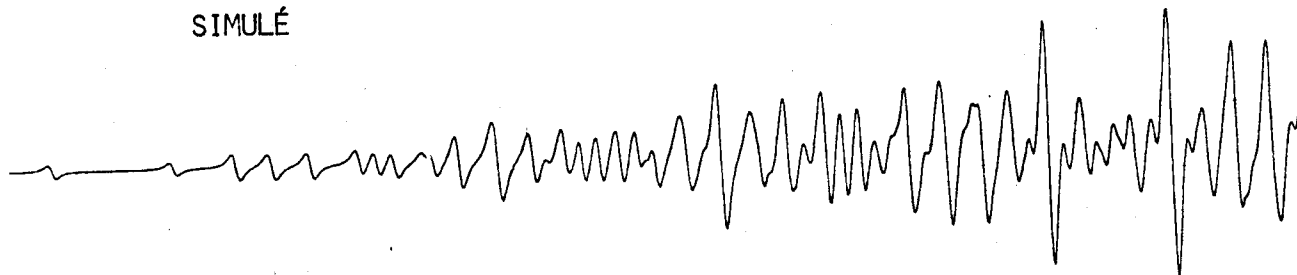
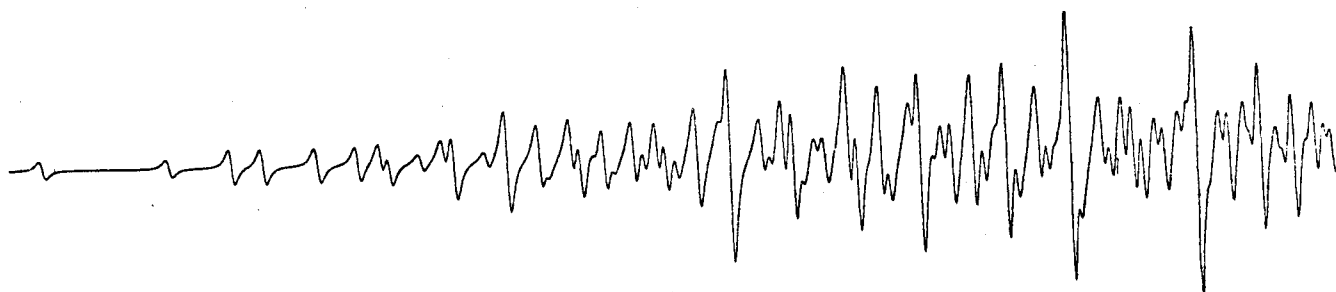
Plusieurs auteurs (9)(10)(11) interprètent cette inadéquation entre théorie INDO et expérience en remarquant que l'adoption d'une géométrie standard ($R_{\text{C-C}} = 1,40 \text{ \AA}$, angle $\widehat{\text{CCC}} = 120^\circ$) est contradictoire avec l'existence d'ordres de liaison distincts. Cette remarque est clairement corroborée par le calcul INDO de BEVERIDGE (10) sur le radical benzyle affecté d'une géométrie quinoïdale ($R_{12} = R_{34} = 1,34 \text{ \AA}$; $R_{23} = R_{45} = 1,46 \text{ \AA}$). L'optimisation de la géométrie du radical benzyle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Les longueurs de liaison (et parfois des angles) sont optimisés soit de manière plus ou moins empirique (12) soit par minimisation de l'énergie du radical définie dans le cadre de l'une des théories suivantes : P-P-P (11), INDO (10)(9a)(9b), VALENCE BOND (13) ou autres (voir (13) pour une revue exhaustive).

EXPÉRIMENTAL



0,5 GAUSS

SIMULÉ



EXPÉRIMENTAL

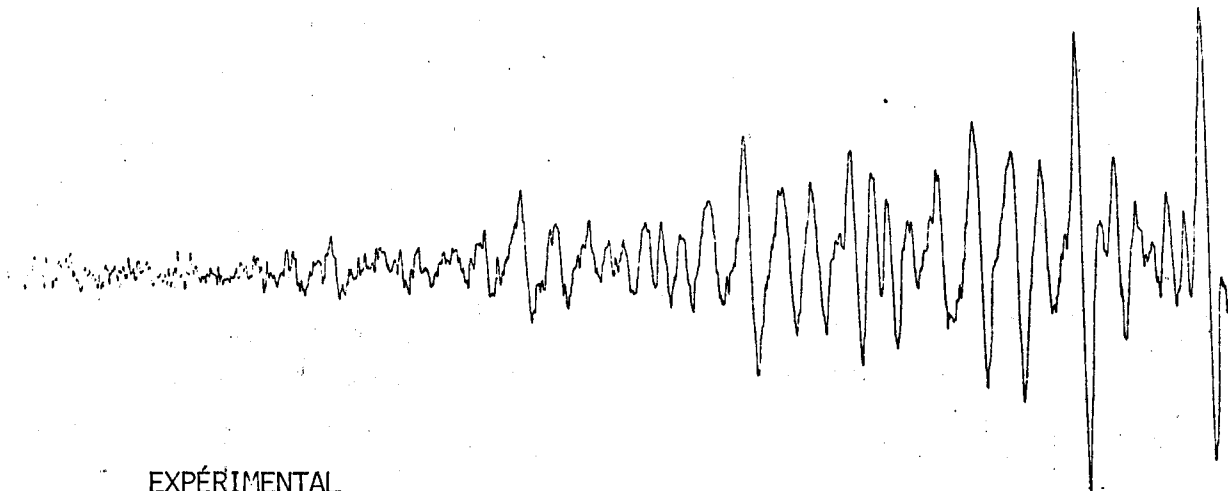
BUS
LILLE

Fig.V-6: spectres expérimental et simulé du radical III-phényle
(partie a: voir fig.V-8)

haut: 20°C; largeur de raie: 0,020G

bas: -40°C; " " : 0,025G

b) Choix d'une méthode d'optimisation

On sait que les méthodes du type HUCKEL self-consistant, associés à une relation linéaire entre ordre et longueur de liaison, donnent des résultats aussi bons que les méthodes plus élaborées pour ce qui concerne notamment la prédiction des longueurs de liaison (14). Pour l'optimisation de ce dernier paramètre, nous avons étendu aux radicaux π une méthode self-consistante de HUCKEL présentée récemment par GAYOSO sous la dénomination Méthode de HUCKEL Auto-Cohérente ω' ω'' β (MHAC ω' ω'' β) (15). Cette méthode, qui est une extension de la "technique ω " de STREITWIESER puis KHUN (16) et références incluses), permet de calculer des ordres de liaison p_{rs} self-consistants par rapport aux intégrales de Coulomb α_r et d'échange β_{rs} par les relations suivantes :

$$\alpha_r = \alpha_0 + \omega\beta_0(1 - p_{rr}) + \omega'\beta_0 \sum_s (1 - p_{ss}) + \sum_t \omega''\beta_0(1 - p_{tt})$$

où les sommations sur s et t portent respectivement sur les premiers et seconds voisins de l'atome r . Les paramètres ω' et ω'' sont calculés à partir de ω selon le modèle de KUHN (17)

$$\omega = 1,4 \quad \omega' = \frac{\omega}{1,5} \quad \omega'' = \frac{\omega}{2,2}$$

$$\beta_{rs} = \beta_0 \exp [x(p_{rs} - 2/3)] \quad x = 0,48294 \quad d_{rs} = 1,556 - 0,24 p_{rs} (\text{\AA})$$

c) Validité de la méthode d'optimisation - Conclusions

Dans une première étape, les longueurs de liaison calculées selon la méthode de HUCKEL self-consistante définie ci-dessus ont été comparées aux résultats d'autres méthodes pour quelques radicaux dont les radicaux cyclohexadiényle et benzyle (tableau V 3). Nos valeurs sont généralement en bon accord avec celles d'autres méthodes.

Dans une seconde étape, les CC sont calculées par la méthode INDO soit avec la géométrie standard, soit avec la géométrie optimisée. Une telle comparaison a été répétée pour les radicaux benzyle, cyclohexadiényle, anthronyle III et xanthyle XII (pour ce dernier radical, nous avons adopté pour géométrie optimisée celle calculée pour un radical diphenylméthyle plan) (tableau V 4).

Conclusion : (tableau V 4)

L'utilisation d'une géométrie optimisée améliore l'accord avec l'expérience, de manière particulièrement nette pour le radical cyclohexadiényle. Pour le radical benzyle, nos valeurs optimisées sont relativement mauvaises en valeur absolue mais on obtient le rapport $a_{ortho}/a_{para} < 1$. Pour le radical XII, l'optimisation rapproche les valeurs théoriques des CC a_1, a_2, a_3, a_4 de leur valeur

expérimentale et respecte les valeurs relatives :

$$|a_1| \approx |a_3| > a_2 \sim a_4$$

La méthode INDO doit donc être utilisée avec prudence pour l'attribution des CC des radicaux de type diarylméthyle : les CC calculées sont, en valeur relative, en bon accord avec l'expérience sauf pour a_1 et a_3 pour lesquels l'ordre des valeurs théoriques est inverse de celui des valeurs expérimentales.

II - APPLICATION AU RADICAL ANTHRONYLE ET A QUELQUES RADICAUX APPARENTES

Avec les résultats des calculs par INDO ou par ML., nous allons à présent attribuer les CC des radicaux anthronyle, anthronyle substitués et thioxanthyle. Les CC du groupe phényle de III - phényle seront attribuées dans un paragraphe séparé.

II.1. Radical anthronyle III

En accord avec l'ensemble des résultats théoriques, les deux CC les plus élevées sont celles des protons 1 et 3, les deux plus faibles celles des protons 2 et 4. En outre, les résultats INDO, POL' et POL" prévoient $a_2 > a_4$; ceci va dans le même sens que les attributions proposées par ailleurs pour XII (21), XIII - phényle (22), dibenzocyclohexadiényle (23) et XI (24) sur la base des résultats des variantes $\Delta\alpha$ ou POL+ de ML.

Pour les protons 1 et 3, on adopte $a_1 < a_3$ en accord avec POL" mais en désaccord avec les méthodes INDO, $\Delta\alpha$ et POL+. Pour les radicaux XII (21), XIII - phényle (22) et XI (25), des substitutions sélectives en position 1 ou 3 confirment que $a_1 < a_3$ (l'attribution de (24) est donc erronée).

Remarquons en passant que quelques auteurs ont calculé les densités de spin pour les radicaux diphénylméthyle X et XI avec la méthode ML. (sans précision de variante) : leurs résultats contradictoires (26)(21)(24) confirment l'utilité de notre clarification du chapitre II.

II.2. Radicaux anthronyle substitués

L'attribution des CC de III doit qualitativement être transposée pour la partie anthronyle de III - anthranol et III - phényle (tableau V 1). Remarquons que pour III - anthranol, notre attribution est inverse de celle de AGRANAT (2). En outre, l'absence de CC pour les protons de la moitié du radical contenant OH s'explique par l'existence d'un angle de $70^\circ \sim 80^\circ$ entre les deux moitiés de la molécule. On peut en effet calculer que pour un angle de 85° , la CC maximum due

aux protons du cycle portant OH vaut $a' \approx 0,03 \text{ G}$. D'autre part, par comparaison avec III - anthracène ($a_{10}' = 0,2 \text{ G}$ (4)), on en déduit que $a' \sim 0,05 \text{ G}$. De telles faibles valeurs des CC ne peuvent être détectées eu égard à la largeur de raie ($\sim 12 \text{ G}$).

II.3. Radical thioxanthyle XIII (fig. V 10)

Comme pour le radical III, l'attribution des CC du radical XIII est faite en conformité avec les résultats de la méthode POL" (tableau V 2). De même que pour le radical XIII - phényle (22), le spectre RPE ne permet pas de distinguer les valeurs des CC a_2 et a_4 .

III - RADICAL 9 - PHENYLANTHRONYLE (III - PHENYLE)

III.1. Données expérimentales

Outre les CC de la partie anthronyle, III - phényle présente 3 CC distinctes dues aux 5 protons du substituant phényle. La CC unique (0,37 G) est celle du proton en para, tandis que chacune des deux autres : 0,65 G (2 protons) et 0,56 G (2 protons) peut a priori être indifféremment attribuée aux protons ortho ou méta.

En outre, ces CC du groupe phényle, ainsi que les CC a_2 et a_4 de la partie anthronyle dépendent de la température. Lorsque cette dernière s'élève, a_2 et a_4 augmentent tandis que les CC du groupe phényle diminuent, comme le montre le tableau ci-dessous (solvant : m-xylène) :

	a_2	a_4	ortho	méta	para
70°C	1,047	0,859	0,655	0,556	0,372
20°C	1,012	0,823	0,665	0,566	0,376
- 40°C	0,985	0,784	0,669	0,565	0,379

Cette variation peut s'interpréter par une modification de l'angle dièdre θ entre les plans des groupes phényle et anthronyle : des phénomènes analogues ont été caractérisés par RPE (21) ou par ENDOR.

III.2. Revue bibliographique : valeurs relatives des constantes de couplage ortho, méta et para pour quelques radicaux de type benzyle non plan.

Les ordres de grandeur relatifs des diverses CC $a_0 \approx a_m \sim 2a_p$ sont inhabituels puisque pour un radical de type di ou triphénylméthyle, on a :

BUS
LILLE

EXPÉRIMENTAL

EXPÉRIMENTAL

0,5 G

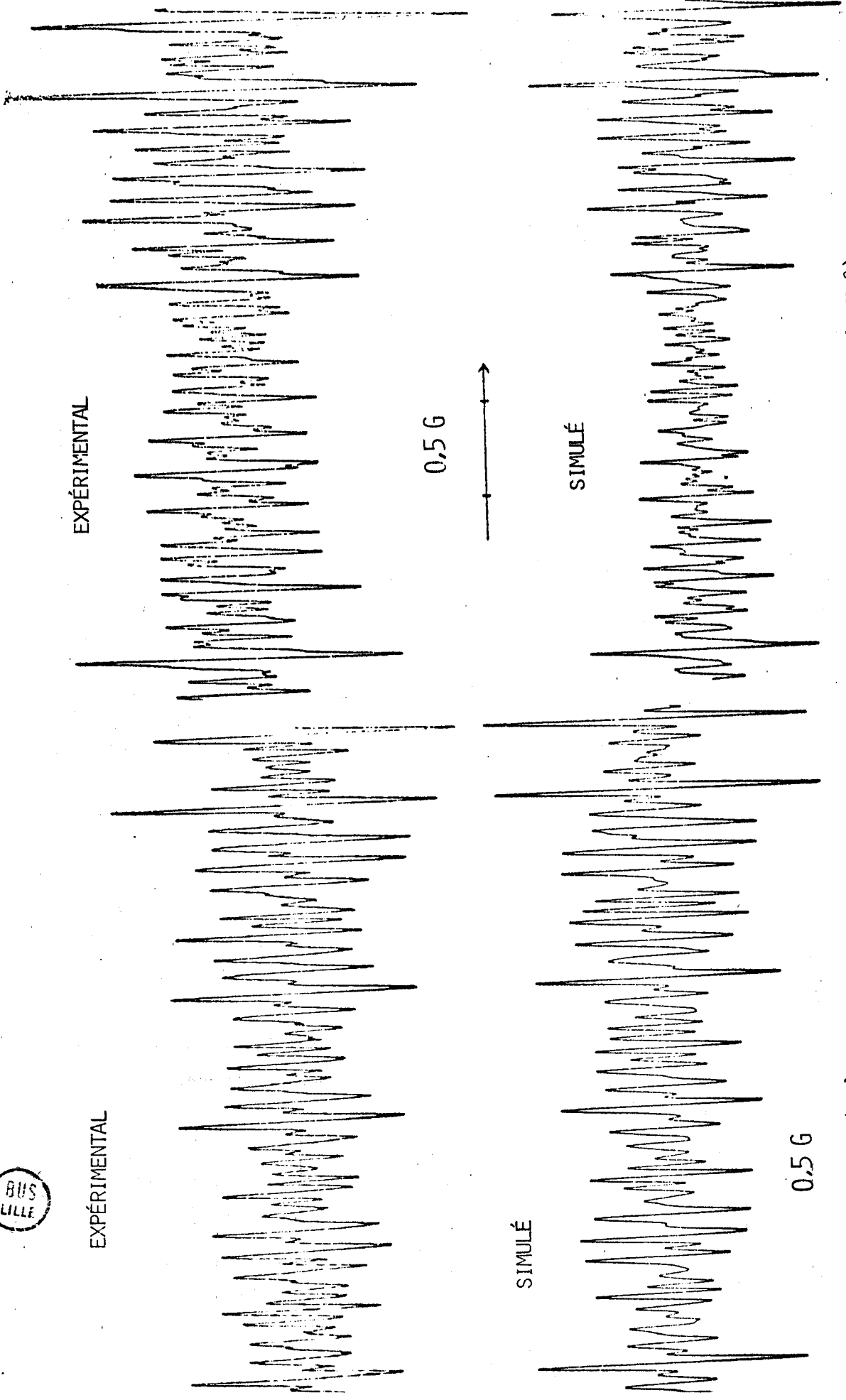
0,5 G

SIMULÉ

SIMULÉ

FIG. V7: spectre RPE du radical III-phényle (partie b: voir fig. V 8)

gauche: -40°C
droite: +20°C



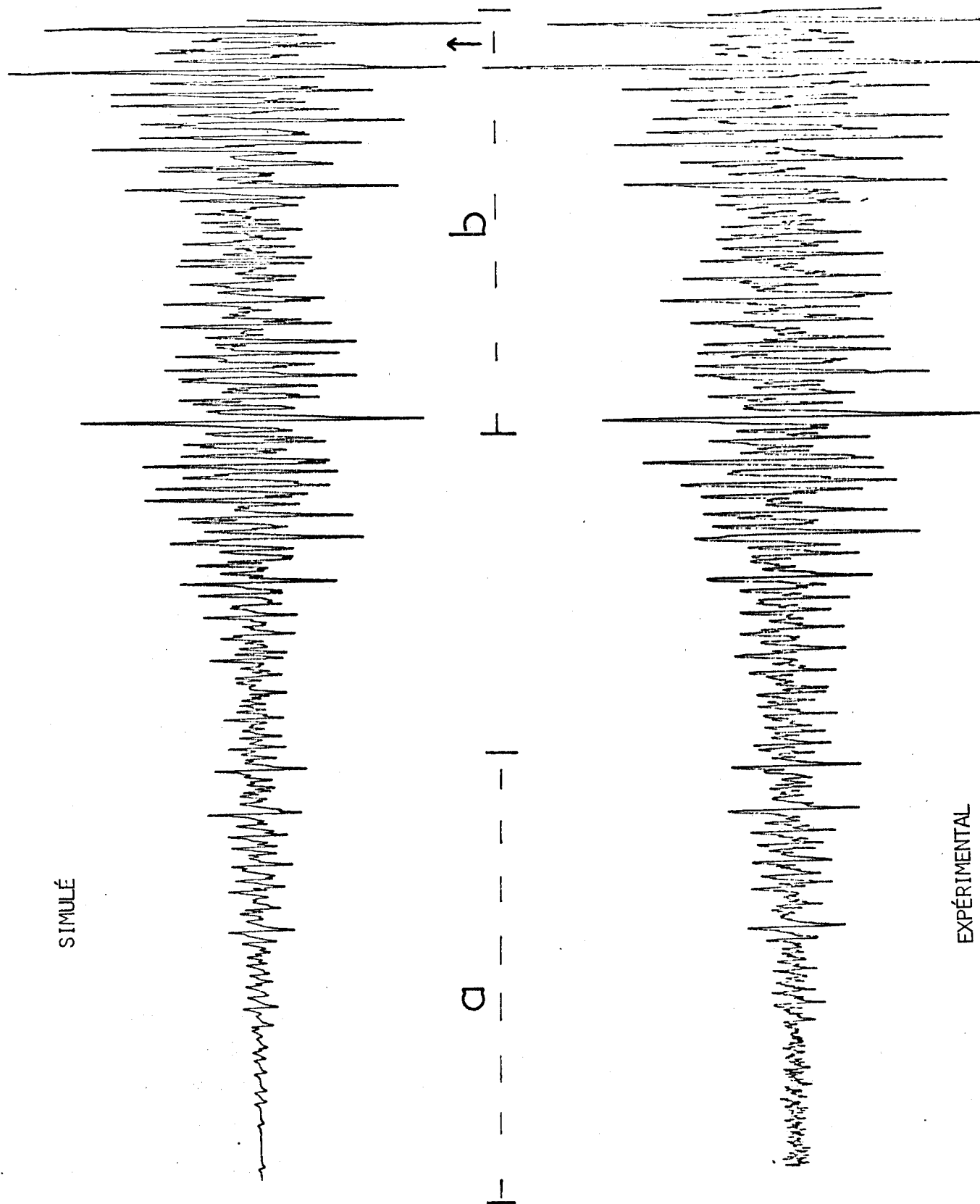
$a_p \gtrsim a_0 \approx 2a_m$. De tels couplages "anormaux" se rencontrent chez des radicaux pour lesquels, pour des raisons stériques, l'angle θ est important, de l'ordre de 60° ou plus. C'est par exemple le cas pour des radicaux de type benzyle (28), t-butylphényl nitroxides (29) ainsi que pour les radicaux XII - phényle (21), 9 - phénylthioxanthyle (22), 10 - phénylphénoxazine et 10 - phénylphénothiazine (30). La comparaison de ces derniers radicaux avec le radical III - phényle s'avère particulièrement intéressante car on y trouve le même encombrement stérique et des répartitions voisines des densités de spin (en particulier $\rho_g \approx 0,5$). Les angles θ calculés par les divers auteurs sont donc toujours voisins de 70° . Il n'est donc que plus surprenant d'une part de relever les résultats contradictoires de LUNAZZI (8) ou WINCOW (21) pour le même radical, d'autre part de constater les très grandes différences pour les valeurs relatives des CC ortho, méta et para chez ces divers radicaux (tableau V 5 pour comparaison).

Les remarques suivantes peuvent permettre de s'interroger sur la validité des attributions proposées ici et là.

- Pour XII - phényle, WINCOW (21) puis YAMADA (31) signalent un désaccord entre spectres simulé et expérimental, point déjà relevé par LUNAZZI (8). Chez ce dernier, la deutération sélective en méta laisse inchangées l'ensemble des CC (y compris a_{ortho}), sauf a_{para} qui varie de 40 %. Les attributions de (30) (forte largeur de raie, plusieurs solutions équivalentes) peuvent également se discuter. En outre, aucun des auteurs précédents n'observe le nombre maximum de CC non équivalentes : 7.
- Par contre, les spectres de III - phényle enregistré dans ce travail montre 7 CC distinctes ($a_1, a_3, a_2, a_4, a_0, a_m, a_p$) et il est en excellent accord avec les spectres simulés à quelques températures (fig. V 6 à 9), en dépit d'une largeur de raie très faible (20 à 25 mG). Si l'on porte de 25 kHz à 100 kHz la fréquence de modulation ZEEMAN, la largeur de raie observée passe de 20 mG à 60 mG, ce qui est du même ordre de grandeur que les largeurs de raie signalées ailleurs (tableau V 5). Il est alors possible d'obtenir un spectre simulé en bon accord avec le spectre expérimental à condition de rendre équivalents certains protons (par exemple $a_m = a_p = 0,36$ G et $a_0 = a_4$). Ceci montre qu'une largeur de raie trop forte peut conduire à une attribution erronée.

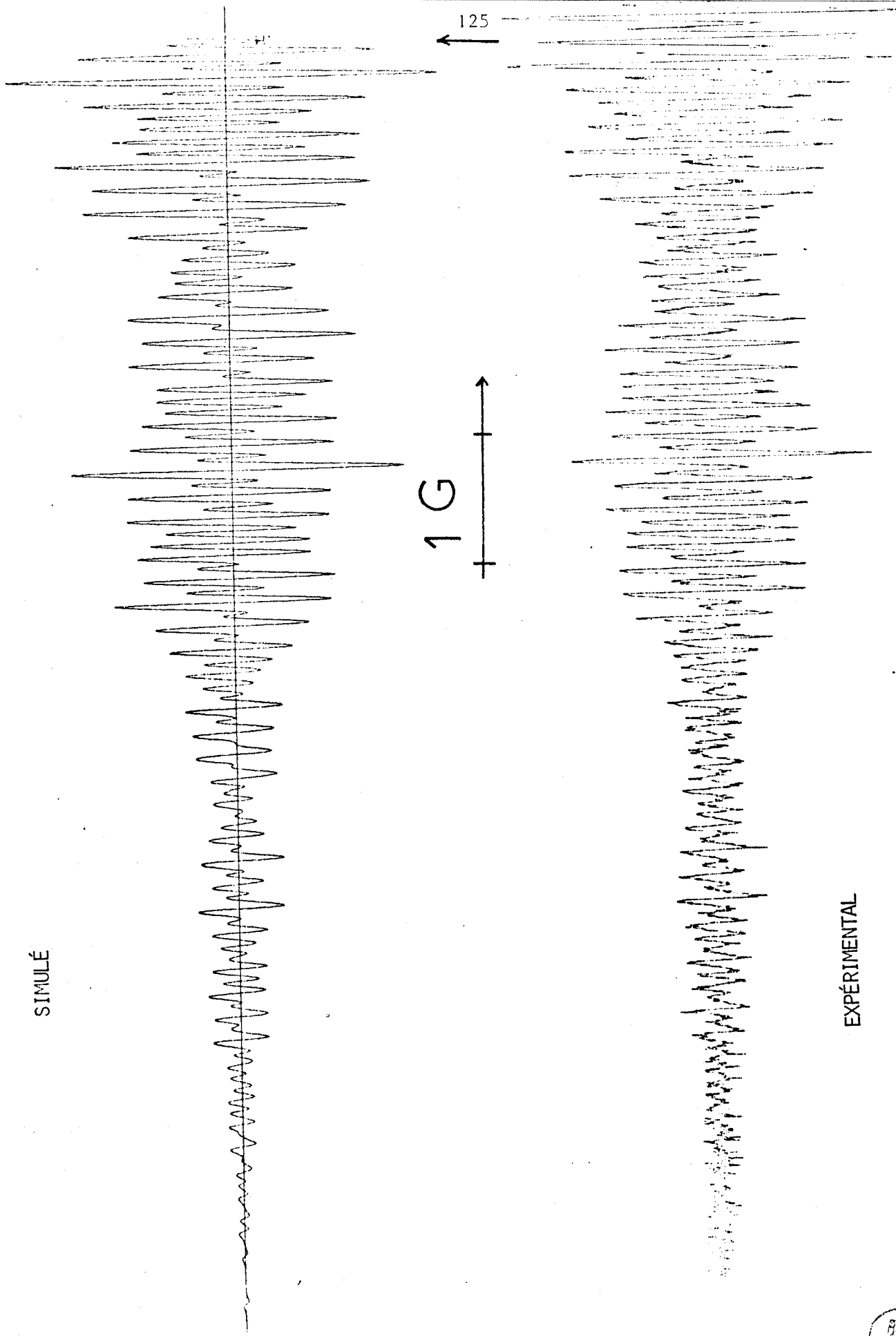
Quoi qu'il en soit, la comparaison de III - phényle avec ses homologues directs n'est pas possible en raison de conclusions contradictoires. Seul le travail de CALDER (29), dans lequel les CC sont mesurées par RMN indique que

$$a_0 \gtrsim a_m \gg a_p \quad \text{avec} \quad a_0 \text{ et } a_p < 0 \quad a_m > 0 .$$



BUS
LILLE

FIG V 8: spectres expérimental et simulé du radical III-phényle
 (partie gauche) à + 20°C
 largeur de raie: 0,020 G
 constantes de couplage (G): 3,385(x2); 3,015(x2); 1,012(x2);
 0,822(x2); 0,663(x2); 0,566(x2); 0,376(x1)



SIMULÉ

EXPÉRIMENTAL

1 G

125

Fig.V 9: spectres expérimental et simulé du radical III-phényle
 (partie gauche) à + 70°C
 largeur de raie=0,045 G



III.3. Modèles théoriques pour le calcul des constantes de couplage ortho, méta et para du radical III - phényle.

Deux modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte de valeurs anormalement élevées des CC ortho : l'un par POPLE dans le cadre de la théorie INDO, l'autre par LUNAZZI dans celui de la théorie de McLACHLAN. Nous allons les discuter successivement à la lumière des résultats de ce travail.

a) INDO

POPLE (32) et d'autres (28a)(29) ont calculé la variation des CC de radicaux de type benzyle en fonction de l'angle de rotation θ . Ces quelques calculs conduisent qualitativement au même résultat : pour $\theta > 60^\circ$ on a $|a_m| \approx a_0 \gg a_p$. Ce radical benzyle peut servir de modèle compte tenu de la réduction de densité de spin C_9 estimée d'après le radical III : $\rho_9 = 0,44$ ($Q = 27$ G). Comme les résultats du calcul INDO de POPLE (32) sont mauvais en valeur absolue (surtout pour a_m), nous ne tiendrons compte que de la diminution des CC lorsque l'angle passe de 0 à θ degrés. A partir des valeurs expérimentales du radical benzyle, on peut alors estimer les valeurs correspondantes pour III - phényle par :

$$(1) \quad a_{0,m,p}(\theta) = \frac{a_{\text{INDO}}(\theta)}{a_{\text{INDO}}(0)} \rho_9 a_{0,m,p} \quad (\text{benzyle expérimental})$$

On peut cependant remarquer que l'approximation d'une géométrie standard devient de plus en plus grossière quand θ croît. Avec notre méthode self-consistante de HUCKEL (paragraphe B) on trouve ainsi :

$$\theta \longrightarrow 90^\circ \quad R_{12} \longrightarrow 1,554 \text{ \AA} \quad R_{45}, R_{23}, R_{34} \longrightarrow 1,396 \text{ \AA}$$

ce qui est logique puisque le cycle tend à passer d'une structure quinoïdale à une structure aromatique tandis que la liaison 1-2 voit croître son caractère de simple liaison.

Nous avons donc calculé par INDO les CC du radical benzyle "tourné" muni de la géométrie donnée par la méthode self-consistante de HUCKEL. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous n'avons tenu compte que des rapports $\frac{a_0}{a_p}$ et $\frac{a_m}{a_p}$: les résultats de ce calcul pour les deux valeurs $\theta = 60^\circ$ et 75° sont présentés dans le tableau V 6, en même temps que ceux correspondants à la géométrie standard.

b) McLACHLAN (ML.)

LUNAZZI (22) interprète la valeur élevée de la CC ortho en tenant compte de la probabilité de présence de l'orbitale p du carbone 9 au niveau du proton ortho. A la valeur Q_{00} due à la délocalisation doit donc être ajouté le terme de couplage direct a_H^* :

radical ref.	XII-PHENYLE		XIII-PHENYLE	(30)	
	(8)	(31)(21)	(22)		
a_{ortho}	0,84(= a_2)	0,74(= a_4)	0,49	0,5	0,33
$a_{méta}$	0,60	0,62	0,06	0,05	0,22
a_{para}		0,86(= a_2)	0,24	0,15	0,12
largeur de raie(mG)	75	-	110	200	
θ	72°	54°,60°	72°	66°,70°	

Tableau V-5:

comparaison des constantes de couplage ortho,méta,para pour quelques radicaux homologues de III-phényle.

θ	A		B		exp
	60°	75°	60°	75°	
a_o/a_p	1,84	3,6	1,84	4,16	1,78
a_m/a_p	1,76	4,4	1,54	4,16	1,51

Tableau V-6:

rapport des constantes de couplage de III-phényle par INDO avec une géométrie standard(A) ou optimisée(B) pour $\theta = 60^\circ$ et $\theta = 75^\circ$

	exp	POL''(67,5°)	POL'(67,5°)	relation(1)(75°)	relation(2)(70°)
ortho	0,66	-0,36	-0,49	-0,82	+0,44
méta	0,56	0,10	0,14	0,62	0,10
para	0,37	-0,37	-0,50	-0,32	-0,37

Tableau V-7:

valeurs des constantes de couplage de III-phényle calculées selon quelques méthodes(voir texte)



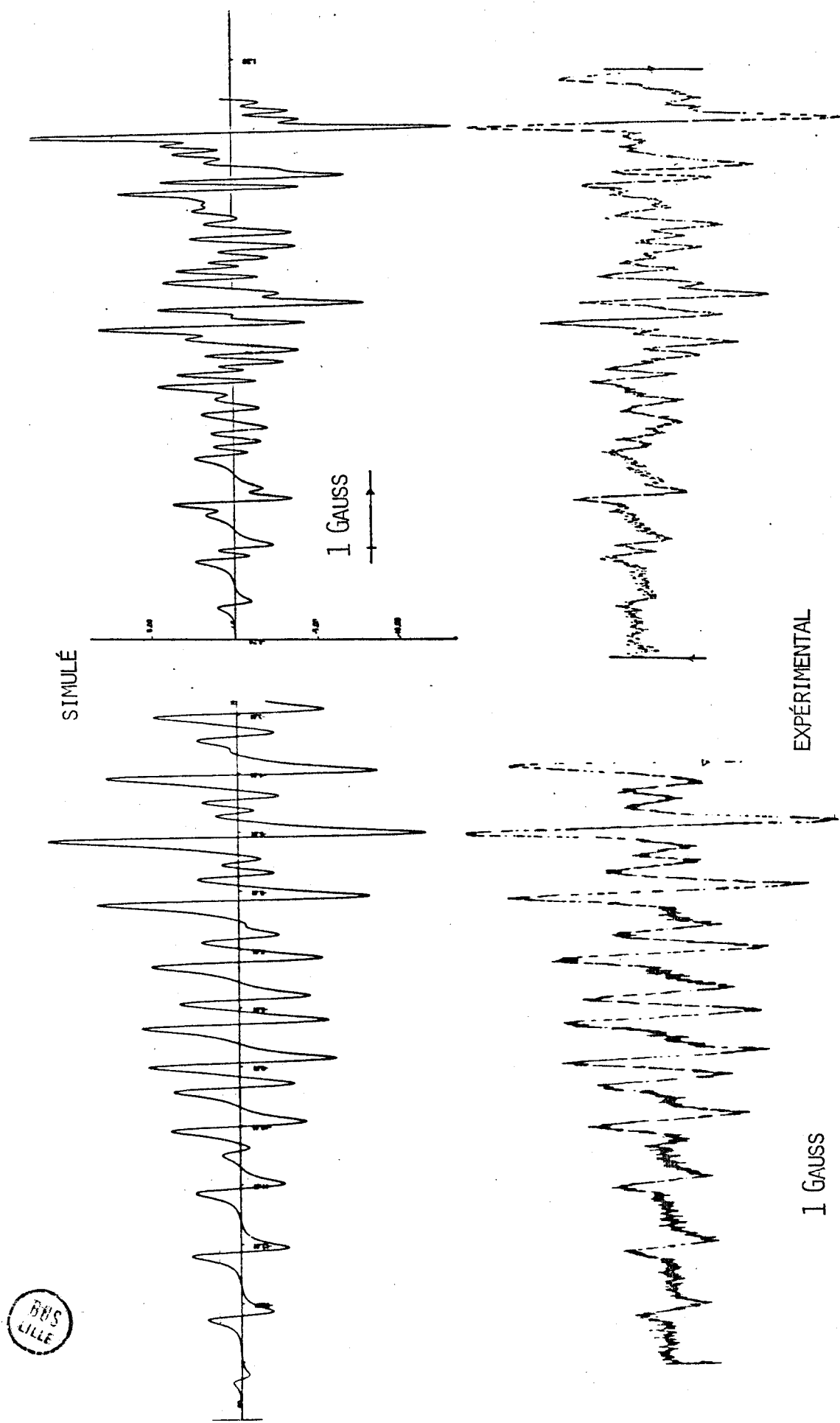


Fig.V 10: spectres RPE expérimental et simulé des radicaux III-anthranol (droite) et XIII(gauche)

$$a_H^* = 505 \rho_9 \left[\psi_9 (H_{ortho}) \right]^2$$

$$(2) \quad a_0 = Q\rho_0 + a_H^*$$

Ce modèle appelle les remarques suivantes :

- il ne rend pas compte des valeurs élevées des couplages méta ;
- il conduit à un signe positif pour a_0 puisque pour $\theta \sim 70^\circ$ le terme dominant est $a_H^* \approx + 0,7 \text{ G}$, en contradiction avec le signe mesuré par RMN (29) ou calculé par INDO (pour tout angle).

III.4. Conclusion

La minimisation de l'écart quadratique moyen calculé avec les seules CC de la partie anthronyle conduit à une valeur de θ de 65° à 70° avec la méthode POL". Par ailleurs, la méthode INDO prévoit $|a_o| > |a_m|$ pour les angles inférieurs à 75° (formule (1) ou géométrie optimisée) d'où l'attribution :

$$a_o = 0,66 \text{ G} \quad a_m = 0,56 \text{ G}$$

L'accord avec l'expérience pour les valeurs relatives a_o/a_p et a_m/a_p est excellent pour $\theta = 60^\circ$ (INDO avec géométrie optimisée) et bon pour $\theta = 75^\circ$ (formule (1) avec géométrie standard) (tableau V 7). L'application de la formule (2) ou des méthodes de ML. ne permet pas d'interpréter nos résultats expérimentaux (sauf pour a_{para}).

CONCLUSION DU CHAPITRE V

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence par RPE quelques radicaux de type anthronyle formés au cours de la thermolyse de la diazoanthrone ou de quelques-uns de ses photoproduits.

La comparaison avec l'étude par photolyse par éclairs du chapitre III montre que des radicaux distincts sont formés selon le mode de décomposition de la diazoanthrone (thermolytique ou photolytique) ; ceci tend à confirmer, en accord avec les suppositions de REVERDY (voir préambule) que le carbène anthronylidène réagit plutôt à l'état triplet lors de la photolyse et plutôt à l'état singulet par thermolyse.

Par ailleurs, les radicaux anthronyle, de type anthronyle et thioxanthyle mis en évidence sont de type diphenylméthyle. Nous avons proposé une variante de la méthode de McLACHLAN et une modification de la méthode INDO afin d'adapter ces

méthodes théoriques à la prévision des constantes de couplage des radicaux de type diphénylméthyle.

Enfin, l'étude expérimentale, sous grande résolution, et théorique par la méthode INDO, du radical 9 - phénylanthronyle montre que les constantes de couplage sont, pour un angle du substituant phényle voisin de 65° , dans l'ordre suivant :

$$a_{\text{ortho}} > a_{\text{méta}} > a_{\text{para}}$$

CHAPITRE VIPHOTOLUMINESCENCES DE LA DIAZOANTHRONE, DU BIANTRONYLE ET DE
LA PHENYLANTHRONE : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE ET D'EXCITATIONI - INTRODUCTIONII - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.1) Diazoanthrone I

II.2) Bianthronyle V

II.3) Phénylanthrone IX

III - INTERPRETATION DES RESULTATS

III.1) Anthrone XV

III.2) Phénylanthrone IX

III.3) Diazoanthrone I et bianthronyle V

IV - CONCLUSION DU CHAPITRE VI.

PHOTOLUMINESCENCES DE LA DIAZOANTHRONE, DU BIANTHONYLE ET DE
LA PHENYLANTHRONE : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE ET D'EXCITATION.

I. INTRODUCTION

Au cours de l'étude par Photolyse par Eclairs (P E) de la diazoanthrone I, nous avons remarqué qu'une solution de I ayant reçu de nombreux éclairs photolytiques émet une fluorescence bleue. Une étude préliminaire (1) de cette photoluminescence nous a montré qu'elle résulte de la superposition de deux fluorescences distinctes A et B, (B : aux plus grandes longueurs d'ondes) cette dernière possédant les mêmes caractéristiques spectrales que la fluorescence bien connue de l'antranol (2). Dans ce chapitre, nous rapportons l'étude par spectroscopie de fluorescence et d'excitation des photoluminescences émises par I, le bianthronyle V et la phénylanthrone IX.

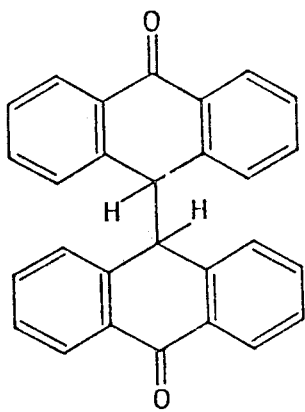
Postérieurement à notre travail préliminaire (1), au cours d'études systématiques portant sur les fluorescences produites par irradiation de l'anthrone XV et de l'antraquinone, HERCULES et Coll (3) ont observé une fluorescence analogue à la fluorescence A, qu'ils appellent "362 intermédiaire" ... du nom de la position spectrale de la bande 0 - 0. Nous avons également étudié les fluorescences émises par l'anthrone afin de les comparer à celle émises par I, V et IX en se plaçant dans un solvant commun : le cyclohexane.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

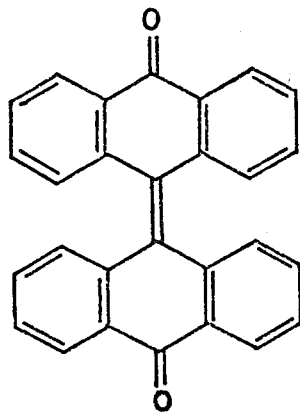
Sauf indication contraire, l'ensemble des expériences est réalisé avec des solutions dégazées de concentration 10^{-4} à 10^{-5} M dans le cyclohexane. La lampe d'irradiation est une lampe OSRAM X B 0 éventuellement filtrée ($\lambda > 325\text{nm}$)

II - 1) Diazoanthrone I (fig. VI 1)

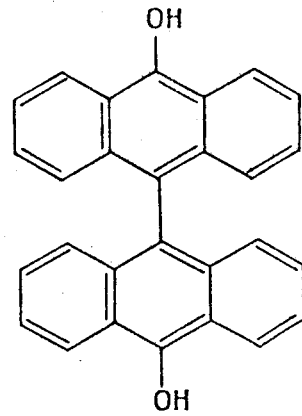
Si on poursuit l'irradiation d'une solution de I après totale disparition, contrôlée par spectrophotométrie d'absorption de I, on observe l'apparition puis la progression d'une zone luminescente bleue qui finit par gagner toute la solution.



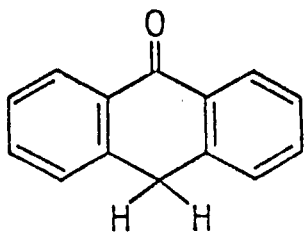
V
BIANTHRONYLE



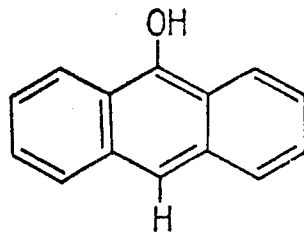
V-bis
BIANTHRONE



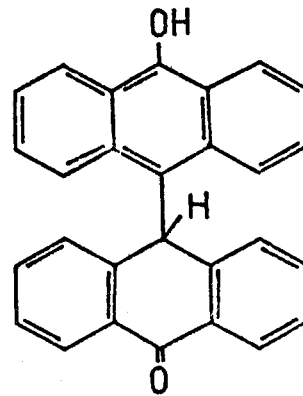
V-ter
BIANTHRANOL



ANTHRONE



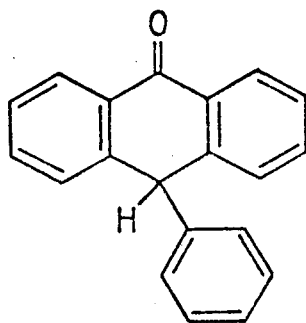
ANTHRANOL



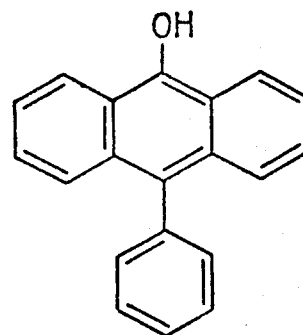
XV

XV-bis

XV-ter



IX
PHENYLANTHRONE



IX-bis
PHENYLANTHRANOL

Cette photoluminescence "secondaire", qui fait suite à la photolyse "primaire" (avant disparition de I), n'apparaît que pour des solutions dégazées. La photolyse primaire puis secondaire d'une solution non dégazée de I ne donne lieu à aucun phénomène lumineux.

L'analyse spectroscopique de cette photoluminescence bleue montre qu'elle est constituée de deux émissions distinctes appelées A et B qu'il est possible de faire fluorescer presque sélectivement suivant la longueur d'onde d'excitation (fig. VI 1).

II - 2) Bianthronyle V.

La photolyse d'une solution de V conduit aux mêmes observations : il apparaît à nouveau deux émissions distinctes rigoureusement identiques à celles observées avec une solution de I ou de XV. Cependant, lorsque la lumière photolytique est filtrée ($\lambda > 325$ nm), seule l'émission B apparaît.

II - 3) Phénylanthrone IX.

a) irradiation filtrée : Dès le début de l'irradiation, il apparaît deux fluorescences distinctes appelées A' et B' qui sont distinctes des émissions A et B. (fig. VI 2)

b) irradiation non filtrée : si on poursuit l'irradiation sans filtre, la fluorescence B' disparaît très rapidement pendant qu'apparaît la fluorescence B tandis que la fluorescence A' reste inchangée (en particulier, A n'apparaît pas

II - 4) Anthrone XV

La photolyse filtrée d'une solution de XV permet l'observation de deux fluorescences A et B identiques à celles observées à partir de I ou de V. Dès suppression du filtre, B diminue rapidement en quelques minutes tandis que A reste pratiquement stationnaire.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS.

III - 1) Anthrone XV

En accord avec les travaux d'autres auteurs, les fluorescences B et A sont attribuées respectivement à l'antranol XV bis et au "362 intermédiaire" selon la nomenclature de HERCULES (3 a).

L'équilibre cétone \rightleftharpoons énol dans le cas de XV a fait l'objet de nombreux travaux spectroscopiques et (ou) cinétiques (2) (3). Récemment, il a été montré que par irradiation prolongée, la fluorescence de XV bis (de type B) disparaît totalement tandis qu'apparaît la fluorescence A(3 a). En outre, l'étude par P E de NAGAKURA et COLL (4) montre que le mécanisme de transformation photochimique XV \rightarrow XV bis fait intervenir le radical cétyle de l'anthrone.

III. 2) Phénylanthrone IX.

L'émission B' observée par photolyse de IX est attribuée au phénylanthranol IX bis sur la base des arguments suivants :

- Les spectres d'excitation $E_{B'}$ et de fluorescence $F_{B'}$ présentent tous deux un déplacement vers le rouge (environ 600 cm^{-1} pour $E_{B'}$, 750 cm^{-1} pour $F_{B'}$) par rapport aux spectres correspondants de XV bis. Ce déplacement peut s'expliquer par l'angle θ de 70° environ que forme le groupe phényle avec le reste de la molécule. Des déplacements spectraux du même ordre de grandeur sont observés pour le phénylanthracène et de diphénylanthracène par rapport à l'anthracène: (5) (6) (7).
- Comme pour XV (2b) la vitesse de réaction IX \rightleftharpoons IX bis (sans photolyse) est accélérée en présence de bases ou par chauffage. Abandonnée à l'air, une solution de IX devient très lentement jaune pendant qu'apparaît une luminescence bleue. Par thermolyse, les mêmes phénomènes apparaissent plus rapidement simultanément à la formation du radical III - phényle (chapitre V). Enfin, par addition d'une faible quantité de triéthylamine à une solution de IX, l'équilibre IX \rightleftharpoons IX bis, suivi par spectrophotométrie d'absorption, s'établit en quelques minutes.

Le spectre d'absorption de IX bis ainsi observé montre un accord très satisfaisant avec le spectre $E_{B'}$.

- En P E, à la différence de V, le radical observé est de type cétyle (chapitre III), comme pour XV (4)

- Remarque : Valeurs de θ pour IX bis et pour le radical III - phényle.

Les déplacements vers le rouge observés pour les spectres de fluorescence (ΔF) ou d'excitation (ΔE) de IX bis par rapport à XV bis : $\Delta F_{B'} \approx 750 \text{ cm}^{-1}$,

$\Delta E_{B'} \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ sont du même ordre de grandeur que ceux observée pour le phény-

- lanthracène ($\Delta F = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 600 \text{ cm}^{-1}$) (8) ou le diphénylanthracène ($\Delta F = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 1130 \text{ cm}^{-1}$) (7) par rapport à l'antracène. Divers auteurs (ex : (7) (9)) concluent à la non planéité du diphénylanthracène dans son état fondamental ($\theta = 66^\circ$), dans son état singulet excité ($\theta = 60^\circ$) ainsi que pour ses ions (anion ou cation).

Par ailleurs, l'étude R P E a montré que les radicaux de type anthronyle sont des radicaux de type diphenylméthyle plans faiblement perturbés par l'hétéroatome $C = O$; le radical III - phényle est donc isoélectronique (en termes d'électrons π) du cation phénylanthracène, cation pour lequel la valeur $\theta = 68^\circ$ a été proposée (10). On trouve donc encore, comme par R P E, des valeurs de θ voisines de 65° pour le radical III - phényle.

III - 3) Diazoanthrone I et bianthronyle V.

- La photolyse primaire de I dans le cyclohexane conduit à V et à VI (préambule). D'autre part, la photolyse secondaire de I dans le méthanol ou le benzène donne également des luminescences dont les spectres de fluorescence ou d'excitation sont identiques à ceux observés à partir de V dans le même solvant. On doit donc attribuer les photoluminescences de la photolyse secondaire de I à la photolyse de V.

- Les spectres de fluorescence F_B et d'excitation E_B de l'émission B présentent les mêmes caractéristiques spectrales (forme des bandes, position des maximums) que celle de la fluorescence de l'antranol XV bis. Cette émission B peut donc être identifiée à la fluorescence de XV bis puisque XV et XV bis se forment, d'après (3 a), par photolyse de V en solution éthanolique dégazée.

- Une autre interprétation possible pour B est celle de la fluorescence du bianthranol V ter ou du dérivé de l'antranol XV ter. En effet, la valeur de θ proche de 90° dans ce type de composé doit conduire à l'identité des spectres d'absorption de V ter, XV bis, XV ter : c'est par exemple le cas pour le dianthryle (12), son anion (11) ainsi que pour le dianion de V ter (3 b). De même le spectre R P E du radical III - antranol ne montre aucune constante de couplage pour la partie énolique de la molécule (chapitre V). Cependant, selon (3 a), V ter n'émet qu'une faible fluorescence, de $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$, et se transforme en XV ter par photolyse

TABLEAU

Longueurs d'onde des maximums relatifs (*italique*), absolus (*gras*), des épaulements (*entre parenthèses*) des spectres de fluorescence, d'excitation ou d'absorption ultraviolette

Fluorescence						Excitation						Observations (solvant, lumière photolytique)	
λ exci- tation						λ obser- vation							
Anthrone :													
257.....	-	-	-	<i>417</i>	441	<i>463</i>	330 à 350...	295	<i>312</i>	-	-	-	S ₁ L ₁
295.....	362	<i>378</i>	<i>398</i>	-	-	-	480 à 520...	-	-	-	-	-	
385.....	-	-	-	<i>416</i>	439	<i>462</i>		<i>257</i>	<i>(350)</i>	<i>369</i>	382	<i>402</i>	
350 à 385...	-	-	-	<i>441</i>	<i>(469)</i>	-		-	-	-	-	-	S ₂ L ₂
-	-	-	-	-	-	-		-	<i>351</i>	<i>368</i>	<i>383</i>	<i>(405)</i>	C
Phénylanthrone :													
295.....	<i>431</i>	453	<i>(475)</i>	-	-	-	455.....	<i>250</i>	<i>286</i>	<i>372</i>	393	<i>412</i>	L ₁ S ₁
300.....	369	<i>386</i>	<i>(406)</i>	-	-	-	368.....	<i>290</i>	311	-	-	-	L ₁ S ₁
365.....	<i>(395)</i>	<i>422</i>	440	-	-	-	430 à 455...	-	<i>362</i>	<i>381</i>	400	-	L ₂ S ₁
385.....	<i>434</i>	453	<i>(475)</i>	-	-	-		-	<i>(354)</i>	374	<i>395</i>	<i>415</i>	S ₂
-	-	-	-	-	-	-		-	-	<i>374</i>	393	<i>412</i>	C

S, solvant; S₁, cyclohexane; S₂, benzène; L, conditions de photolyse : lampe au xénon « OSRAM XBO 150 » soit filtrée (320 nm) : L₁, soit non filtrée : L₂; C, spectre d'absorption du proche ultraviolet observé par addition de triéthylamine.

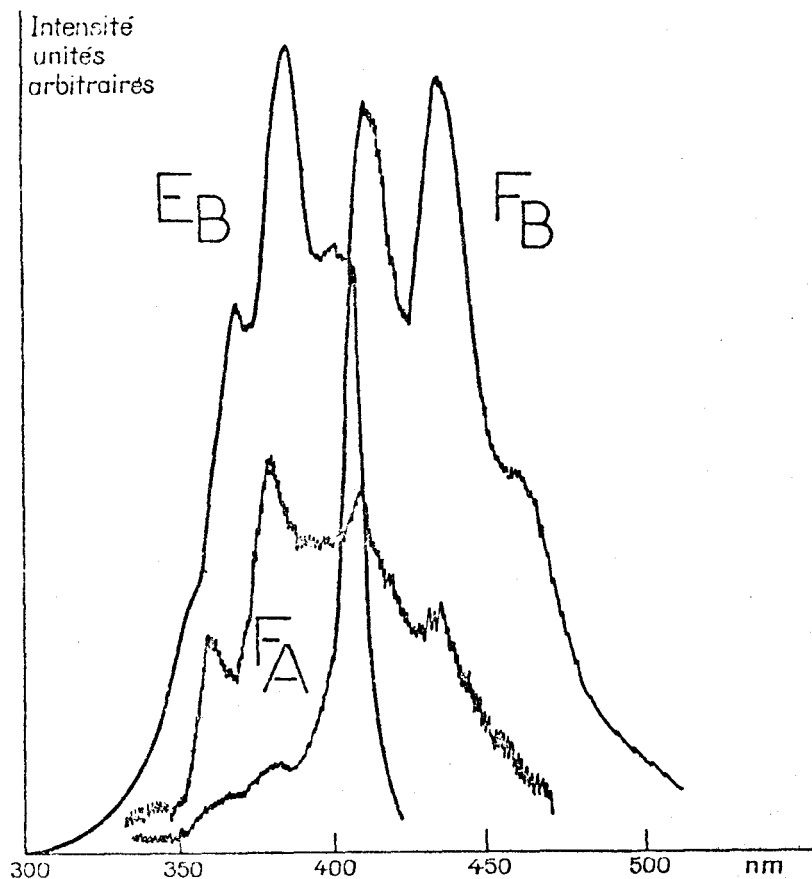


Fig. VI-1:

Spectres de fluorescence ou d'excitation observés après photolyse "secondaire" d'une solution dégazée de I.

fluorescence: F_B: λ excitation=250 ou 385 nm

F_A: " " =290 nm

excitation E_B: λ observation=425 à 500 nm





Comparaison des spectres

— E_B Anthrone λ obs 520 nm

d'excitation:

--- E_B Phénylanthrone λ obs 520 nm

Comparaison des spectres de

— F_B Anthrone λ exc 400 nm

fluorescence:

--- F_B Phénylanthrone λ exc 395 nm

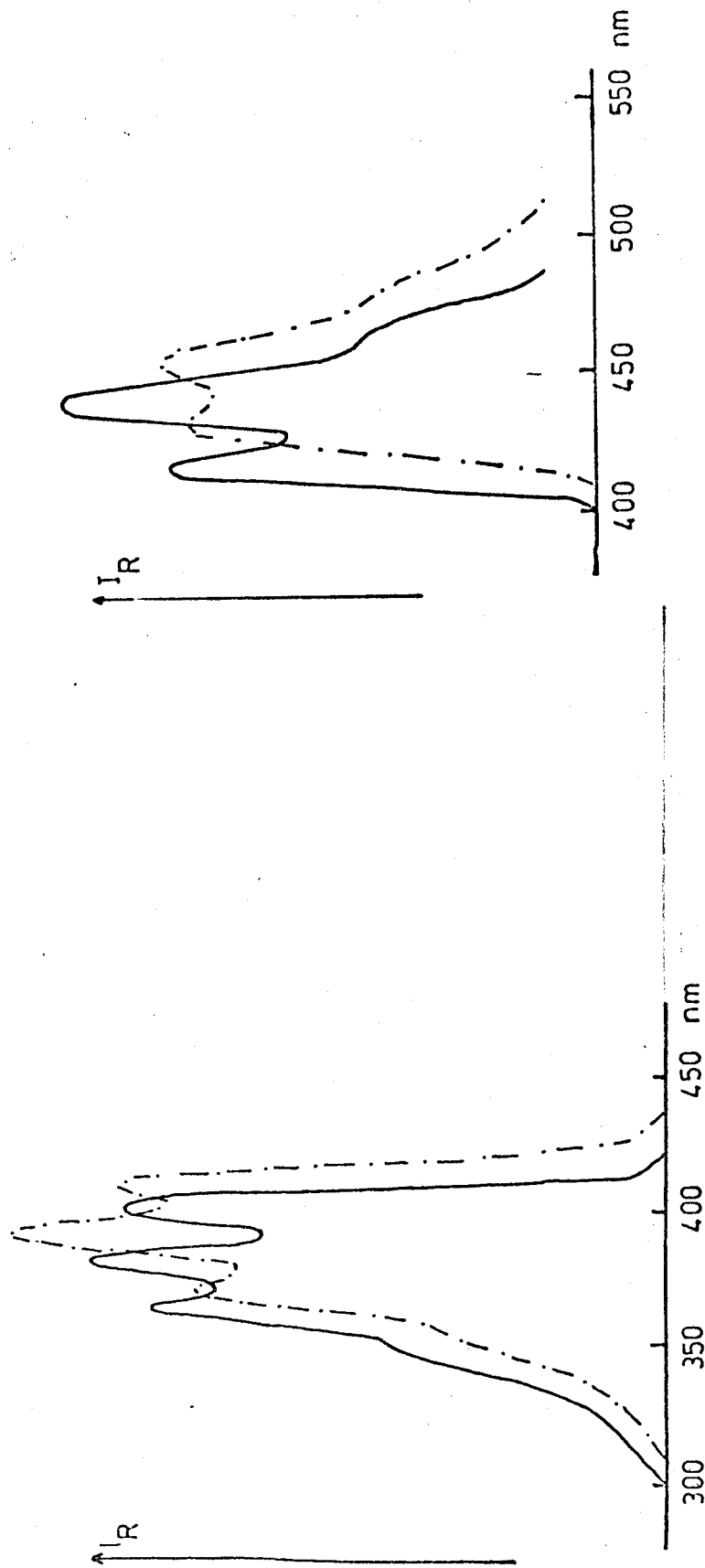
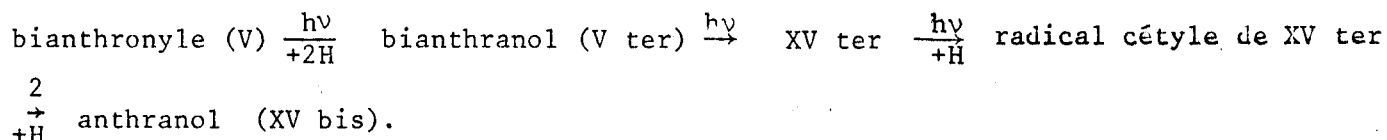


Fig VI-2:

Comparaison des spectres de fluorescence ou d'excitation de l'émission B (anthrone) et de l'émission B' (phénylanthrone)

Ce grand déplacement de la fluorescence de V ter par rapport à celle de l'anthranol ($\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$) est surprenant puisqu'un déplacement plus faible est observé avec IX bis ($\lambda_{\max} = 453 \text{ nm}$).

- La formation d'anthranol XV bis peut donc résulter du mécanisme suivant :



La formation directe de XV ou XV bis à partir V par l'intermédiaire du radical anthronyle III est exclue, car l'étude par P E (chapitre III) montre que l'Absorption Transitoire de III devient très faible lorsqu'on filtre l'éclair photolytique alors que l'intensité de la photoluminescence bleue diminue peu.

IV CONCLUSION DU CHAPITRE VI.

La photolyse de solutions de diazoanthrone I, de bianthronyle V et de phénylanthrone IX conduit à l'apparition de luminescences bleues. L'étude des spectres de fluorescence ou d'excitation révèle la présence de deux fluorescences A et B pour I et V, et A' et B' pour IX. La fluorescence B (respectivement B') est attribuée à la fluorescence de l'anthranol XV bis (phénylanthranol IX bis). La comparaison des spectres de fluorescence ou d'excitation de IX bis par rapport à ceux de XV bis permet d'évaluer la valeur θ de l'angle de rotation du substituant phényle : $\theta \sim 65^\circ$, en bon accord avec les résultats de R P E.

Quant aux émissions A et A', nous avons discuté (13) de leur attribution mais sans pouvoir apporter d'éléments décisifs en raison du manque de données tant cinétiques que spectroscopiques.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Notre étude spectroscopique des espèces transitoires issues de la décomposition de la diazoanthrone permet de confirmer le mécanisme réactionnel postulé par REVERDY et de le compléter. En outre, pour confirmer quelques attributions expérimentales et (ou) pour calculer certaines observables des radicaux rencontrés, nous avons été conduits à faire quelques généralisations qui se sont révélées intéressantes.

- 17 ans après sa formulation, la méthode de Mc Lachlan pour le calcul des densités de spin dans les radicaux π est encore d'un usage très répandu, probablement en raison de sa simplicité, de sa modicité en temps de calcul et de ses résultats relativement corrects. Cette longévité tient sans doute, selon nous, au fait qu'elle intègre le concept de densité de spin négative dans un formalisme du type de celui de la méthode de Huckel simple. Nous avons montré que les diverses variantes de cette méthode de Mc Lachlan, souvent confondues, conduisent à des résultats presque toujours distincts et parfois très différents. Une discussion des conditions d'applicabilité de cette méthode a permis de recommander l'emploi de telle ou telle variante selon le type de radical auquel elle s'adresse. Par la même occasion, nous avons proposé deux nouvelles variantes qui améliorent sensiblement l'accord avec l'expérience tout en gardant la simplicité de mise en oeuvre.

- L'étude par spectroscopie d'absorption du chapitre III montre que le carbène anthronylidène et le radical anthronyle ont des spectres d'absorption indiscernables, et, par ailleurs, très voisins de ceux de quelques radicaux de type diphénylméthyle homologues du radical anthronyle. Ces derniers présentent tous une bande d'absorption relativement étroite vers 350 nm, ce qui contraste avec les bandes très larges rencontrées chez les radicaux de type cétyle.

- L'étude par R.P.E. des chapitres IV et V a permis de mettre en évidence et d'étudier la plupart des espèces radicalaires stables ou transitoires intervenant dans la photolyse ou la thermolyse de la diazoanthrone, en particulier les deux premières étapes : le carbène anthronylidène et le radical anthronyle. De même que pour l'étude du chapitre III, nous avons comparé les spectres R.P.E. du radical anthronyle à ceux de quelques radicaux de type diphénylméthyle. Pour ce faire, nous avons élaboré, d'une part, une modification de la méthode INDO, d'autre part, une

variante de la méthode de Mc Lachlan. Cette dernière variante permet de conclure que pour un radical de type diphénylméthyle, les constantes de couplage sont dans l'ordre suivant :

$$a_3 \geq a_1 > a_2 \geq a_4$$

- L'interprétation du spectre R.P.E. du radical 9-phénylanthronyle d'un côté, des spectres de fluorescence ou d'excitation du 9-phénylanthranol de l'autre conduit à des valeurs convergentes pour l'angle de rotation du groupe phényle, de l'ordre de 65°. En outre, l'excellente résolution du spectre R.P.E. du radical 9-phénylanthronyle montré que pour ce radical de type benzyle "tourné" on a :

$$a_{ortho} > a_{méta} > a_{para}$$

- Enfin, nous avons mis en évidence et interprété l'apparition de luminescences bleues lors de l'irradiation prolongée de la diazoanthrone et de quelques-uns de ses photoproduits.

L'intérêt de notre travail est double :

- d'une part, la mise en évidence des espèces radicalaires transitoires permet de discuter le mécanisme réactionnel postulé par ailleurs; dans le cas d'un processus réactionnel aussi complexe que celui de la décomposition de la diazoanthrone, notre étude spectroscopique s'avère indispensable même si le déroulement du mécanisme réactionnel se révèle, a posteriori, très logique (schéma ci-contre)

- d'autre part, ces espèces transitoires présentent, en elles-mêmes, un intérêt spectroscopique spécifique : c'est celui de permettre une confrontation avec les modèles théoriques dans le but d'adapter ces modèles au problème étudié.

ANNEXES DU CHAPITRE II

Annexe A₁:Polarisabilités radicalaires.

Annexe A₂:Quelques propriétés des matrices π^{10} pour les radicaux alternants neutres impairs.

Annexe A₃:Une condition suffisante pour rendre invariante l'orbitale moléculaire simplement occupée.

Annexe A₄:Expressions des définitons $\rho^{(3)}$ et $\rho^{(4)}$ en fonction des polarisabilités.

Annexe A₅:Le théorème d'appariement et les méthodes $\overline{\text{POL}}$ et POL'

Annexe A₆:Le théorème d'appariement et la définition $\rho^{(3)}$.

Annexe A₁ : POLARISABILITES RADICALAIRES.

Dans l'approximation H M O, l'énergie π du système constitué par $n - 1$ orbitales doublement occupées et une $n^{\text{ème}}$ orbitale simplement occupée vaut (4 a)

$$E = \sum_i q_i \alpha_i + 2 \sum_{i \text{ lié à } j} p_{ij} \beta_{ij}$$

$$\text{avec } q_i = \sum_{r=1}^{n-1} 2 C_{ri}^2 + C_{ni}^2 \quad p_{ij} = 2 \sum_{r=1}^{n-1} C_{ri} C_{rj} + C_{ni} C_{nj} \quad (1)$$

On peut donc encore définir, comme dans un système à couches complètes, des polarisabilités atome atome π_{ij} et atome liaison $\pi_{i,jk}^o$

$$\pi_{ij}^o = \frac{\partial q_i}{\partial \alpha_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \quad \pi_{i,jk}^o = \frac{\partial q_i}{\partial \beta_{jk}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i \partial \beta_{jk}} \quad (2)$$

De même que pour les systèmes diamagnétiques, le calcul de ces polarisabilités radicalaires π^o peut se conduire en utilisant la théorie des perturbations du premier ordre. Soit par exemple à envisager l'influence d'une variation $\Delta \alpha_i$ de l'intégrale de coulomb attachée à l'orbitale atomique ϕ_i :

$$\delta \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = \Delta \alpha_i :$$

Les fonctions d'onde moléculaires, perturbées au 1^{er} ordre ψ_m^1 s'expriment en fonction des O M non perturbées ψ_m^o (ordre 0) :

$$\psi_m^1 = \psi_m^o + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^p \frac{\delta \langle \psi_r^o | H | \psi_m^o \rangle}{E_m - E_r} \psi_r^o \quad (3)$$

$$= \sum_{j=1}^p C_{mj} \phi_j + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^p \frac{C_{ri} C_{mi} \Delta \alpha_i}{E_m - E_r} \sum_{j=1}^p C_{rj} \phi_j$$

$$\psi_m^1 = \sum_{j=1}^p \left(C_{mj} + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^p \frac{C_{ri} C_{mi} C_{rj} \Delta \alpha_i}{E_m - E_r} \right) \phi_j$$

La variation de charge $\pi : d_{qj}$ induite sur l'atome j par la perturbation $\Delta \alpha_i$ vaut, d'après (1)

$$d_{qj} = \sum_{r=1}^{n-1} 4 C_{rj} d C_{rj} + 2 C_{nj} d C_{nj}$$

$$\text{soit } d_{qj} = 4 \sum_{r=1}^{n-1} C_{rj} \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq r}}^p \frac{C_{si} C_{ri} \Delta \alpha_i C_{sj}}{E_r - E_s} + 2 \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n}}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{ni} C_{nj}}{E_n - E_r}$$

D'après (2), on a donc

$$\pi_{ij}^0 = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq r}}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{E_r - E_s} + 2 \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n}}^p \frac{C_{ri} C_{ni} C_{rj} C_{nj}}{E_n - E_r}$$

$$\pi_{ij}^0 = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{E_r - E_s} + 2 \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n}}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{ni} C_{nj}}{E_n - E_r} \quad (4)$$

Si on appelle π_{ij}^+ la polarisabilité atome - atome du cation correspondant, on a

$$\pi_{ij}^0 = \pi_{ij}^+ + \pi_{ij}^* \quad (5)$$

avec $\pi_{ij}^+ = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{E_r - E_s}$ et $\pi_{ij}^* = 2 \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n}}^p \frac{C_{ri} C_{rj} C_{ni} C_{nj}}{E_n - E_r}$ (6)

Dans le cas d'un radical A N I (Alternant Neutre Impair); $\pi_{ij}^* = 0$ et la polarisabilité π^0 du radical se réduit à celle du cation correspondant :

$$\pi_{ij}^0 = \pi_{ij}^+ = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^{2n-1} \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{E_r - E_s} \quad (7)$$

Le calcul des polarisabilités atome liaison $\pi_{i,jk}^0$ se conduit de manière parallèle.

Annexe A₂ : QUELQUES PROPRIETES DES MATRICES π'^0 POUR LES RADICAUX ALTERNANTS NEUTRES IMPAIRS.

Par définition, π'^0 est ainsi défini (relation (36)) :

$$\pi'_{ij}{}^0 = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n+1}^{2n-1} \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{E_r - E_s} + 2 \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n}}^{2n-1} \frac{C_{ri} C_{rj} C_{ni} C_{nj}}{E_n - E_r} \quad (1)$$

$\pi'_{ij}{}^0$ peut se décomposer de la manière suivante :

$$= \pi_{ij}^{\bar{n}} + \pi_{ij}^* \quad (2)$$

$$\pi_{ij}^{\bar{n}} = \pi_{ij}^+ - 4 \sum_{r=1}^{n-1} \frac{C_{ri} C_{rj} C_{ni} C_{nj}}{E_r - E_n} \quad (3)$$

π^+ et π^* ont déjà été définis dans A₁ ; $\pi^{\bar{n}}$ est la matrice polarisabilité du système d'orbitales moléculaires obtenu en excluant des O M du radical, la n^{ème} O M non liante.

Pour un radical A N I, $\pi_{ij}^* \equiv 0$ donc

$$\pi'_{ij}{}^0 = \pi_{ij}^{\bar{n}} \quad (4)$$

$$\text{donc } \sum_{j=1}^{2n-1} \pi'_{ij}{}^0 = \sum_{j=1}^{2n-1} \pi_{ij}^+ - 4 \sum_{r=1}^{n-1} \frac{C_{ri} C_{ni}}{E_r - E_n} \sum_{j=1}^{2n-1} C_{ri} C_{nj} = 0 \quad (5)$$

cette dernière égalité : $\sum_j \pi'_{ij}{}^0 \equiv 0$ montre que la matrice $\pi'_{ij}{}^0$ définie par (1) est bien une matrice polarisabilité. En outre, il est facile de vérifier, d'après (4), que π'^0 a les mêmes propriétés que la matrice π_{ij}^0 pour un hydrocarbure Alternant Neutre Pair (4 a), à savoir :

$$a) \pi'_{ii}{}^0 < 0$$

$$b) \pi'_{ij}{}^0 \text{ du signe de } (-1)^{i+j+1} \text{ (loi de l'alternance du signe)} \quad (4 a)$$

En outre, on a d'après (3)

$$\pi'_{ij}{}^0 = \pi_{ij}^+ \text{ pour } i \text{ ou } j \text{ non étoilé} \quad (6)$$

Enfin, des relations (6) et (5), on tire la relation (7):

$$\sum_{j \text{ étoilé}} (\pi'_{ij}{}^0 - \pi_{ij}^+) = - \sum_{j \text{ non étoilé}} (\pi'_{ij}{}^0 - \pi_{ij}^+) = 0 \quad (7)$$

Annexe A 3 : UNE CONDITION SUFFISANTE POUR RENDRE INVARIANTE L'ORBITALE MOLECULAIRE
SIMPLEMENT OCCUPEE.

I - Position du problème

Depuis quelques années, les rapports entre les aspects topologiques ou métriques de la théorie des O M et la théorie des graphes font l'objet d'un nombre croissant de travaux, notamment sous l'impulsion de l'école YOUGOSLAVE (29). De son côté, HONEYBOURNE (H) a fait appel à la théorie des graphes pour déterminer la topologie de radicaux alternants, possédant une O M non liante "symétrique", c'est à dire telle que $C_j = \pm \sqrt{n}$ pour j étoilé (17 a). H a établi que pour qu'il existe une telle O M non liante symétrique, le graphe du radical doit vérifier deux propriétés (17 d) (17 e) :

α) : il doit être alternant impair, également marqué aux sommets étoilés et non valué.

β) : il doit ne contenir que des arêtes de degré b.

Les radicaux vérifiant ces conditions α et β sont appelés de type I : c'est par exemple le cas des radicaux linéaires : allyle, pentadiényle, etc H montre que

$$\text{pour un radical de type I on a } \rho^{(1)} = \rho^{(4)}$$

Nous allons maintenant établir une condition suffisante pour rendre soit équivalentes soit rigoureusement identiques la plupart des variantes de la méthode de MACLACHLAN. Cette condition suffisante sera plus générale que les propriétés α) et β) caractéristiques d'un radical de type I : par exemple, parmi les radicaux de type II, donc sans O M non liante symétrique, et étudiés par H, les radicaux I et III (schéma II) vérifieront notre condition suffisante.

II - Condition suffisante pour que l'orbitale moléculaire non liante soit invariante.

Dans l'approximation H M O, la recherche des O M se ramène au système linéaire suivant bien connu :

$$\text{équation } j : (\alpha_j - E)C_j + \beta \sum_{i \rightarrow j} C_i = 0 \quad (1)$$

Pour un hydrocarbure de graphe alternant impair non marqué ($\alpha_j = \alpha$), on sait qu'il existe une orbitale moléculaire non liante possédant les propriétés suivantes :

$$E = \alpha \quad \left\{ \begin{array}{l} j \text{ étoilé} \implies C_{i \rightarrow j} = 0 \quad (i \rightarrow j : i \text{ lié à } j) \\ j \text{ non étoilé} \implies C_j = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{i \rightarrow j} C_i = 0 \end{array} \right. \quad (2)$$

Cherchons maintenant à quelles conditions les coefficients C_j de cette O M restent inchangés lors q'une variation des intégrales de Coulomb des seuls atomes étoilés

$$(2) \text{ vérifié } \iff \begin{cases} j \text{ non étoilé } \implies C_j = 0 & \text{et } \sum_{i \rightarrow j} C_i = 0 \\ j \text{ étoilé } \implies C_j = 0 & \text{ou } \alpha_j - E = 0 \end{cases}$$

D'où l'énoncé suivant : une condition suffisante pour que l'O M non liante soit inchangée est donc que les intégrales de Coulomb soient égales sur tous les atomes étoilés pour lesquels cette O M non liante a un coefficient non nul. Un radical Alternant Neutre Impair vérifiant cette condition suffisante sera noté A N I (C S) ; dans le cas contraire, il sera noté A N I ($\overline{C S}$).

III. Application aux calculs de densité de spin.

Pour le calcul des densités de spin par la méthode de M L ou l'une de ses variantes, il faut rechercher les O M perturbées solutions de $\Delta \alpha_j = k \beta C_{nj}^2$ avec ($k = 2\lambda, \lambda, -\lambda$).

Si l' O M non liante n'est pas modifiée par la perturbation, on a :

$$C_{nj}(2\lambda) = C_{nj}(\lambda) = C_{nj}(-\lambda) = C_{nj}$$

Dans ce cas, il existe les relations suivantes entre les diverses définition de ρ :

$$a) \rho^{(1)} = \rho^{(4)} \quad \text{en toute rigueur}$$

$$b) \rho^{(3)} \simeq \rho^{(1)} \simeq \rho^{(2)} \quad \text{aux deux termes du second ordre près.}$$

D'après la condition suffisante établie au paragraphe précédent, l'invariance de l' O M non liante nécessite donc soit $C_{nj} = 0$ soit $|C_{nj}| = \text{cste}$, lorsque l'atome j est étoilé.

Nous avons reporté sur le schéma II, 2 les coefficients étoilés de l' O M non liante pour quelques radicaux parmi ceux étudiés par HONEYBOURNE (17 d) ou NOWAKOWSKI (7) : seuls les radicaux I, II, III, VI, VII vérifient notre condition suffisante.

Annexe A₄. : EXPRESSIONS DES DEFINITIONS $\rho^{(3)}$ et $\rho^{(4)}$ EN FONCTION DES POLARISABILITEI - Expression de $\rho^{(3)}$

$$\begin{aligned} \rho_{\nu}^{(3)} &= C_{\nu\nu}^2 (\lambda) + \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\nu}^2 (\lambda) - C_{r\nu}^2 (-\lambda)) \quad (1) \\ &= C_{\nu\nu}^2 + \sum_{r=1}^n (C_{r\nu}^2 (\lambda) - C_{r\nu}^2) - \sum_{r=1}^{n-1} (C_{r\nu}^2 (-\lambda) - C_{r\nu}^2) \\ &\approx C_{\nu\nu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \pi_{\nu\nu}^- \frac{\Delta \alpha_{\nu}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \pi_{\nu\nu}^+ \left(\frac{-\Delta \alpha_{\nu}}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{avec } \frac{\Delta \alpha_{\nu}}{2} = \lambda \beta C_{\nu\nu}^2$$

$$\rho_{\nu}^{(3)} \approx C_{\nu\nu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} (\pi_{\nu\nu}^- + \pi_{\nu\nu}^+) \lambda \beta C_{\nu\nu}^2 \quad (2)$$

π^- et π^+ désignent respectivement les polarisabilités atome atome de l'anion et du cation du radical envisagé

$$\pi^- = 4 \sum_{r=1}^n \sum_{s=n+1}^p \frac{C_{r\nu} C_{r\nu} C_{s\nu} C_{s\nu}}{E_r - E_s} \quad (3) \quad \pi^+ = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^p \frac{C_{r\nu} C_{r\nu} C_{s\nu} C_{s\nu}}{E_r - E_s} \quad (4)$$

$$\pi_{\nu\nu}^- = \pi_{\nu\nu}^+ - 4 \left(\sum_{r=1}^{n-1} \frac{C_{r\nu} C_{r\nu}}{E_r - E_n} \right) C_{\nu\nu} C_{\nu\nu} + 4 \left(\sum_{s=n+1}^p \frac{C_{s\nu} C_{s\nu}}{E_n - E_s} \right) \times C_{\nu\nu} C_{\nu\nu}$$

$$\pi_{\nu\nu}^- = \pi_{\nu\nu}^+ + 4 \left(\sum_{r \neq n} \frac{C_{r\nu} C_{r\nu}}{E_n - E_r} \right) C_{\nu\nu} C_{\nu\nu}$$

$$= \pi_{\nu\nu}^+ + 2 \pi_{\nu\nu}^*$$

$$\text{donc } \rho_{\nu}^{(3)} \approx C_{\nu\nu}^2 + \sum_{\nu} \frac{1}{2} (2\pi_{\nu\nu}^+ + 2\pi_{\nu\nu}^*) \lambda \beta C_{\nu\nu}^2$$

$$\approx C_{\nu\nu}^2 + \sum_{\nu} \pi_{\nu\nu}^o \lambda \beta C_{\nu\nu}^2 \quad (5)$$

où $\pi_{\nu\nu}^o$ désigne la polarisabilité du radical définie dans A₁

La définition $\rho^{(3)}$ est donc équivalente à l'expression (5) dans laquelle interviennent les polarisabilités du radical.

II - Expression de $\rho^{(4)}$.

$$\begin{aligned} \rho_{\nu}^{(4)} &= \sum_{r=1}^n C_{r\nu}^2 (2\lambda) - \sum_{r=1}^{n-1} C_{r\nu}^2 = C_{\nu\nu}^2 + \sum_{r=1}^n (C_{r\nu}^2 (2\lambda) - C_{r\nu}^2) \quad (6) \\ &= C_{\nu\nu}^2 + \frac{1}{2} \Delta q_{\nu}^- \end{aligned}$$

où Δq_v^- représente la variation de charge induite sur l'atome v de l'anion par la variation: $\Delta \alpha_v = 2 \lambda \beta C_{nv}^2$

En termes de polarisabilités, on a donc, au second ordre près

$$\rho^{(4)} \approx C_{nv}^2 + \frac{1}{2} \sum_v \pi_{uv}^- \Delta \alpha_v = C_{nv}^2 + \lambda \beta \sum_v \pi_{uv}^- C_{nv}^2 \quad (7)$$

Annexe A₅ : LE THEOREME D'APPARIEMENT ET LES METHODES \overline{POL} et POL'

Il est facile de voir que les définitions $\rho^{(5)}$ - méthode \overline{POL} - et $\rho^{(6)}$ - méthode POL - vérifient la relation suivante :

$$\rho_U^{(5)} = \rho_U^{(6)} + \lambda \beta \sum_V \pi_{UV}^* C_{nV}^2$$

Il en résulte que les méthodes \overline{POL} et \overline{POL} coïncident exactement pour un radical ANI puisque dans ce cas $\pi_{UV}^* \equiv 0$. Ce n'est plus le cas pour l'anion. AP^- - ou le cation - AP^+ - du même hydrocarbure Alternant Pair car alors $\pi_{UV}^* \neq 0$.

La méthode \overline{POL} et le théorème d'appariement.

Les densités de spin sur le même atome U dans l'anion : $\rho_U^{(6)-}$ et le cation : $\rho_U^{(6)+}$ correspondant sont les suivantes :

$$\rho_U^{(6)-} = C_{nU}^2 + \lambda \beta \sum_V \pi_{UV}^{\bar{n}} C_{nV}^2$$

$$\rho_U^{(6)+} = C_{n-1,U}^2 + \lambda \beta \sum_V \pi_{UV}^{\overline{n-1}} C_{n-1V}^2$$

avec

$$\pi_{UV}^{\bar{n}} = \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n+2}^{2(n-1)} \frac{C_{rU} C_{rV} C_{sU} C_{sV}}{E_r - E_s}$$

$$\pi_{UV}^{\overline{n-1}} = \sum_{r=1}^{n-2} \sum_{s=n}^{2n-2} \frac{C_{rU} C_{rV} C_{sU} C_{sV}}{E_r - E_s}$$

Puisque les orbitales HMO satisfont au théorème d'appariement, on a, en posant $r' = 2n - 1 - r$ et $s' = 2n - 1 - s$:

$$C_{nU}^2 = C_{n-1U}^2 \quad E_r = -E_{r'} \quad E_s = -E_{s'}$$

$$\pi_{UV}^{\overline{n-1}} = \sum_{r'=n+1}^{2n-2} \sum_{s'=1}^{n-1} \frac{C_{r'U} C_{r'V} C_{s'U} C_{s'V}}{E_{s'} - E_{r'}} = \pi_{UV}^{\bar{n}}$$

Ceci montre que la méthode \overline{POL} satisfait au théorème d'appariement :

$$\rho_U^{(6)-} = \rho_U^{(6)+}$$

La méthode POL' et le théorème d'appariement

$$AP^- : (\pi_{UV}^*)^- = 2 \left(\sum_{r \neq n} \frac{C_{rU} C_{rV}}{E_n - E_r} \right) C_{nU} C_{nV}$$

$$AP^+ : (\pi_{UV}^*)^+ = 2 \left(\sum_{r \neq n-1} \frac{C_{rU} C_{rV}}{E_{n-1} - E_r} \right) C_{n-1U} C_{n-1V}$$

sachant que $C_{nv} C_{nv} = \pm C_{n-1v} C_{n-1v}$ on voit qu'il n'existe donc pas de relation générale entre $(\pi_{uv}^*)^+$ et $(\pi_{uv}^*)^-$, d'où il ressort que la méthode P O L' ne satisfait pas au théorème d'appariement :

$$\rho_u^{(5)+} \neq \rho_u^{(5)-}$$

Annexe A₆ : LE THEOREME D'APPARIEMENT ET LA DEFINITION $\rho^{(3)}$.

Dans la définition $\rho^{(3)}$ de la densité de spin, les O M de spin α correspondent à la variation $\Delta \alpha_{\nu} = \lambda \beta C_{\nu\mu}^2$ des intégrales d'échange tandis que les O M de spin β correspondent à la variation opposée $-\Delta \alpha_{\nu}$:

$$\rho_{\nu}^{(3)} = \sum_{r=1}^n C_{r\nu}^2(\lambda) - \sum_{r=1}^{n-1} C_{r\nu}^2(-\lambda) \quad (19)$$

Les coefficients $C_{r\nu}(\lambda)$ sont par exemple solutions du système linéaire suivant :

$$\text{équation } \nu \quad \{ \Delta \alpha_{\nu} - E_r(+\lambda) \} C_{r\nu}(+\lambda) + \sum_{\nu} \beta_{\nu\nu} C_{r\nu}(+\lambda) = 0 \quad (1)$$

$$\text{soit encore } \{ -\Delta \alpha_{\nu} - (-E_r(\lambda)) \} (-C_{r\nu}(\lambda)) + \sum_{\nu} \beta_{\nu\nu} (-C_{r\nu}(\lambda)) = 0$$

Ce qui montre que $-E_r(\lambda)$ et $-C_{r\nu}(\lambda)$ sont solutions du système d'équations (1) dans lesquelles $-\lambda$ remplace $+\lambda$. On a donc :

$$\left. \begin{aligned} E_r(+\lambda) &= -E_{2n-1-r}(-\lambda) \\ C_{r\nu}(+\lambda) &= -C_{2n-1-r,\nu}(-\lambda) \end{aligned} \right\} \text{ pour } r = 1, 2, \dots, 2(n-1)$$

Les énergies et les coefficients des O M perturbées par $+\Delta \alpha_{\nu}$ sont les opposés de ceux des O M perturbées par $-\Delta \alpha_{\nu}$

En appliquant la relation (19) de définition de $\rho^{(3)}$ à l'anion et au cation, il vient

$$\rho_{\nu}^{(3)-} - \rho_{\nu}^{(3)+} = C_{\nu\mu}^2(\lambda) - C_{n-1,\nu}^2(-\lambda) = 0$$

La définition $\rho^{(3)}$ satisfait donc au théorème d'appariement.

