

50376
1992
3



256881

50376
1992
3

N° d'Ordre : 856

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : SPECTROCHIMIE

par

Abderrafiâ BENBOUAZZA

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE DE L'ETAT TRIPLET T_1
ET DU RADICAL CATION DE L'AMINE : 4(N,N-DIMETHYLAMINO)BIPHENYLE

Soutenue le 31 Janvier 1992 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. M. BRIDOUX, Président

J. AUBARD, Rapporteur

J.C. MERLIN, Rapporteur

J.C. FISCHER, Examineur

G. BUNTINX, Examineur

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches.

Cette étude a été dirigée par Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'I.U.T de Béthune. Je tiens à lui exprimer ma profonde et sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse

Monsieur J. AUBARD, Directeur de Recherches à l'ITODYS (Université de Paris VII -C.N.R.S) et Monsieur J.C. MERLIN, Professeur à l'USTL, ont accepté volontiers d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime mes plus vifs remerciements.

Que Monsieur J.C. FISCHER, Professeur à l'USTL, qui a bien voulu examiner ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie chaleureusement Monsieur G. BUNTINX, Chargé de Recherches au C.N.R.S, pour m'avoir fait bénéficier de sa très grande compétence scientifique et de son aide précieuse et continuelle qui m'ont permis de mener à terme ce travail. Je le remercie également d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Monsieur O. POIZAT, Chargé de Recherches au C.N.R.S, m'a également beaucoup aidé au cours de cette étude. A l'occasion des nombreuses discussions que nous avons pu avoir, il a toujours fait le maximum pour répondre à mes problèmes et je lui suis redevable de nombreuses suggestions. Je tiens à lui exprimer ici mes très sincères remerciements.

Je tiens également à remercier P. VALAT et V. WINTGENS du Laboratoire des Matériaux Moléculaires (C.N.R.S), pour l'enregistrement des spectres d'absorption transitoire et Madame M.F. LAUTIE du L.A.S.I.R pour la synthèse des dérivés isotopiques.

Madame C. DESCAMPS et Monsieur J.P. LABAEYE ont assuré aimablement la réalisation matérielle de cet ouvrage, je les en remercie sincèrement.

Enfin, je tiens à exprimer mon amitié à tous les membres du Laboratoire en particulier à N. LOCOGE-KARBOWSKI ainsi qu'à ceux dont le concours a facilité l'obtention de ces résultats.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE I : Rappels Généraux.....	6
1. Propriétés électroniques et photophysiques des amines aromatiques... 7	7
2. Propriétés photochimiques des amines aromatiques..... 9	9
2.1. <i>Caractère photoréducteur</i> 9	9
2.2. <i>Exemples de réactions photochimiques des amines aromatiques</i> 11	11
3. Résultats antérieurs concernant l'analyse par spectrométrie Raman d'espèces photochimiques dérivées des amines aromatiques et du biphenyle..... 12	12
3.1. <i>Radical cation et état triplet de TMPD</i> 12	12
3.2. <i>Radical cation de DMA</i> 14	14
3.3. <i>Radical cation et état triplet du biphenyle</i> 14	14
3.4. <i>Radical cation et état triplet de TMB</i> 16	16
BIBLIOGRAPHIE.....	17
CHAPITRE II : Etude vibrationnelle des amines DMAB, DMABd ₆ et DEAB.....	19
1. Dénombrement.....	20
2. Résultats expérimentaux.....	24
3. Attributions et discussions.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	37
CHAPITRE III : Réactivité photophysique des amines DMAB, DMABd ₆ et DEAB... 38	38
1. Techniques expérimentales.....	39
1.1. <i>Spectroscopie d'absorption transitoire</i>	40
1.2. <i>Spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps</i>	41
1.3. <i>Conclusion</i>	50

2. Absorption transitoire : Résultats et discussions.....	50
3. Spectrométrie Raman résolue dans le temps : Etat triplet T_1 de DMAB et de ses dérivés DMABd ₆ et DEAB.....	54
3.1. Résultats.....	54
3.2. Attribution des spectres.....	55
3.3. Discussion.....	60
4. Spectrométrie Raman résolue dans le temps : Radical cation de DMAB et de ses dérivés DMABd ₆ et DEAB.....	62
4.1. Résultats.....	62
4.2. Attribution des spectres.....	72
4.3. Discussion.....	73
BIBLIOGRAPHIE.....	79
CHAPITRE IV : Réactivité électrochimique des amines DMAB, DMABd ₆ et DEAB..	81
1. Technique expérimentale.....	82
2. Résultats.....	84
3. Discussion.....	87
BIBLIOGRAPHIE.....	102
CONCLUSION.....	103
ANNEXE 1 : Rappels théoriques sur la diffusion Raman de résonance.....	106
ANNEXE 2 : Spectres Raman de l'état fondamental de quelques molécules voisines de DMAB.....	112
ANNEXE 3 : Spectres Raman de résonance et tableaux d'attribution de fréquences des espèces transitoires d'amines aromatiques (TMPD, DMA, TMB) et du biphényle.....	116

INTRODUCTION

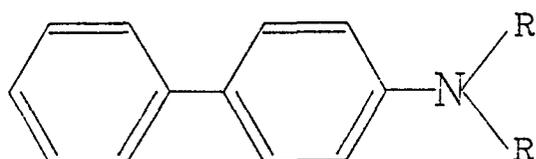
La connaissance des chemins réactionnels (caractérisation des intermédiaires réactionnels, états excités, états de transition, ions, radicaux et étude de leur comportement cinétique) revêt une importance fondamentale pour la compréhension des mécanismes de réactions. Elle apporte des informations essentielles sur les possibilités de contrôle de la réactivité (orientation des réactions, amélioration des rendements, prévision des réactions hautement sélectives, stéréospécificité, ...) et, de ce fait, ouvre la voie à une meilleure maîtrise de la synthèse en chimie fine.

La spectroscopie a été de tous temps un outil très intéressant pour suivre l'évolution des différentes espèces moléculaires impliquées dans une réaction chimique, apportant ainsi des informations sur la cinétique de celle-ci. De nombreuses techniques spectroscopiques ont notamment été mises au point pour étudier les cinétiques en temps court (de la milliseconde à la picoseconde). La plupart sont basées sur l'emploi de la spectroscopie électronique (absorption, fluorescence, phosphorescence) dans le domaine UV-visible. De telles techniques ont permis de mettre en évidence la formation d'intermédiaires réactionnels et d'en étudier la dynamique. Cependant du fait du manque de résolution spectrale et de spécificité inhérent à la spectroscopie électronique pour les milieux condensés, la structure et la conformation de ces intermédiaires sont très peu connues. Ces informations sont pourtant de la plus grande importance pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Or récemment, l'apparition de sources lasers pulsées a permis de développer les techniques de spectrométrie de vibration à haute résolution temporelle (10^{-9} - 10^{-12} secondes) en particulier la spectrométrie Raman résolue dans le temps, technique vibrationnelle qui fournit des informations très complètes et spécifiques sur la structure et la dynamique des espèces transitoires. Cette technique d'abord développée au

LASIR et qui est actuellement exploitée de façon régulière par plusieurs équipes de recherche, s'avère en effet être un moyen privilégié d'observation directe de la structure d'intermédiaires réactionnels. Les résultats obtenus par cette technique, notamment sur de nombreuses espèces transitoires d'intérêt photochimique, ont permis d'élucider, ou du moins ont contribué à comprendre un certain nombre de mécanismes réactionnels en particulier les processus de transfert d'électrons ou d'énergie qui sont à la base de la photochimie.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la réactivité photochimique des amines aromatiques à partir de l'investigation directe de leurs intermédiaires réactionnels par spectrométrie Raman résolue dans le temps. Le choix s'est porté sur les amines aromatiques car ces composés sont d'excellents réducteurs et interviennent dans de nombreuses réactions de photoréduction, notamment la réduction des cétones et des hydrocarbures aromatiques. De ce fait ils représentent des modèles simples pour l'analyse des processus de transfert d'électron et d'énergie. Ces amines ont été largement étudiées par des méthodes plus traditionnelles (absorption et émission transitoire, RPE, photoconductimétrie) et récemment par spectrométrie Raman résolue dans le temps. Les réactions mettent essentiellement en jeu les premiers états excités singulet (S_1) et triplet (T_1) ainsi que le radical cation (R^+).

Nous présentons dans ce mémoire une analyse vibrationnelle des spectres Raman de l'état triplet et du radical cation du 4(N,N-diméthylamino) biphényle (DMAB) et son homologue N-éthylé (DEAB)



$R = CH_3$ (DMAB) ; $R = CD_3$ (DMABd₆) ; $R = C_2H_5$ (DEAB)

La démarche adoptée pour l'attribution des spectres Raman des espèces transitoires de ces molécules repose essentiellement sur l'exploitation de quatre types de données :

- L'étude des variations des fréquences de vibration observées par substitution isotopique.
- La comparaison avec les spectres de vibration des états fondamentaux que nous avons étudiés par spectrométrie Raman et infrarouge.
- La comparaison avec les résultats préalablement obtenus au laboratoire pour le radical cation et l'état triplet de dérivés de N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine (TMB), de N,N-diméthylaniline (DMA) et de N,N,N',N'-tétraméthyle-p-phénylènediamine (TMPD).
- La comparaison avec les spectres de l'état triplet et du radical cation de l'hydrocarbure parent, le biphenyle (Biph).

Dans une première partie, nous rappellerons les diverses propriétés des amines aromatiques et les principaux résultats obtenus au laboratoire pour l'état triplet et le radical cation de DMA, TMPD, TMB et du biphenyle. Nous présenterons dans la deuxième partie une analyse vibrationnelle complète des dérivés de DMAB à l'état fondamental. La troisième partie sera consacrée à la caractérisation par spectrométrie Raman de résonance et à l'étude structurale du radical cation et du premier état excité triplet T_1 de DMAB, DMAB₆ et DEAB, produits par photolyse laser. Enfin dans la dernière partie, nous étudierons par spectrométrie Raman de résonance les espèces radicalaires des dérivés de DMAB produites par voie électrochimique et comparerons ces résultats avec ceux obtenus par voie photolytique.

- CHAPITRE I -

RAPPELS GENERAUX

1. Propriétés électroniques et photophysiques des amines aromatiques.....	7
2. Propriétés photochimiques des amines aromatiques.....	9
2.1. Caractère photoréducteur.....	9
2.2. Exemples de réactions photochimiques des amines aromatiques.....	11
3. Résultats antérieurs concernant l'analyse par spectrométrie Raman d'espèces photochimiques dérivées des amines aromatiques et du du biphényle.....	12
3.1. Radical cation et état triplet de TMPD.....	12
3.2. Radical cation de DMA.....	14
3.3. Radical cation et état triplet du biphényle.....	14
3.4. Radical cation et état triplet de TMB.....	16

Dans cette partie nous présentons un résumé des propriétés des amines aromatiques de structures proches de celles étudiées dans ce travail. En premier lieu nous rappelons les principales propriétés électroniques et photophysiques de ces amines ainsi que leur réactivité photochimique. Ensuite nous exposons les principaux résultats obtenus par spectrométrie Raman de résonance sur quelques intermédiaires photochimiques de ces amines. Nous donnons par comparaison les résultats concernant le biphényle. L'ensemble de ces données servira de référence pour l'analyse de nos résultats.

1. Propriétés électroniques et photophysiques des amines aromatiques

Lors de l'absorption d'un photon par une molécule, cette dernière se trouve portée brusquement dans un état électronique et/ou vibrationnel excité qui va évoluer au cours du temps selon des processus qui dépendent à la fois des caractéristiques physiques et chimiques de la molécule et de son environnement (le solvant). En l'absence de réaction chimique, différentes voies de relaxation des états excités sont envisageables (Figure I.1).

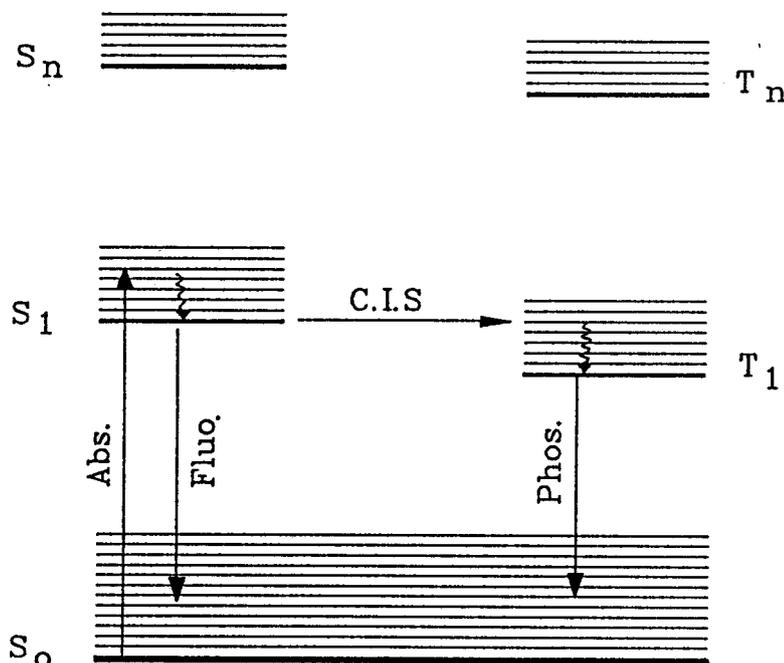


Figure I.1 : Niveaux d'énergie et mécanismes de conversion d'énergie d'une molécule excitée.

A partir du premier niveau électronique singulet excité S_1 , plusieurs processus de désactivation peuvent avoir lieu, notamment :

- une relaxation radiative vers l'état S_0 (fluorescence)
- une conversion interne non radiative vers un état vibrationnellement excité de S_0 .
- une inversion de spin (croisement intersystème: C.I.S.), qui conduit à un niveau vibrationnellement excité de l'état T_1 qui se relaxe très rapidement vers T_1 ($v = 0$).

Les amines aromatiques possèdent des états électroniques excités de basse énergie et constituent de ce fait des désactivants efficaces de molécules excitées [1]. La transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ ($\pi\pi^*$) est généralement située dans le domaine 290-350 nm. L'état singulet S_1 conduit, en milieu non polaire et en l'absence d'accepteur d'électron, à un état triplet (T_1) avec un rendement très important (60-90%). La durée de vie de l'état S_1 est de l'ordre de la nanoseconde. Comme la conversion radiative $T_1 \rightarrow S_0$ (phosphorescence) est interdite à cause de la multiplicité de spin différente des deux états, la durée de vie de T_1 est beaucoup plus longue, très souvent de l'ordre de la microseconde.

D'autre part, du fait de leur faible potentiel d'ionisation, les amines aromatiques sont facilement oxydées à l'état de radical cation, soit par photochimie [2] (voir chapitre III), soit par électrochimie [3] (voir chapitre IV), soit par réaction chimique [4,5]. Le tableau I.1. résume les principales données électroniques, photophysiques et électrochimiques concernant les amines N,N-diméthylaniline (DMA), N,N,N',N'-tétraméthyle-p-phénylènediamine (TMPD) et N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine (TMB). La molécule de 4(N,Ndiméthylamino)biphényle (DMAB) n'a pas fait l'objet d'études photophysique ou photochimique à notre connaissance, les quelques données qui figurent sur le tableau I.1 ont été extraites de ce travail.

Tableau I.1 : Données électroniques, photophysiques et électrochimiques sur les amines aromatiques.

	ES ₁ (eV)	ET ₁ (eV)	PI (eV)	λ _{S₁ ← S₀} (nm)	ε _{S₁ ← S₀} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Φ _F dans C ₆ H ₁₂	τ _{S₁} (ns) dans C ₆ H ₁₂
DMAB				301			
DMA	3,88 [6]	2,95 [6]	7,51 [10]	295 [12]	2500 [14]	0,11 [15]	3 [7]
TMPD	3,4 [9]	2,64 [6]	6,7 [11]	315 [9]	2500 [9]	0,09 [16]	5 [17]
TMB	3,62 [6]	2,72 [6]	6,5 [6]	302 [13]	40000 [13]	0,3 [13]	10 [18]

	ρ _{cis}	τ _{T₁} (μs) dans C ₆ H ₁₂	λ _{T_n ← T₁} (nm)	ε _{T_n ← T₁} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	ES ^{+/S₀} (V)	ES ^{2+/S₀} (V)	λ _{S^{••} ← S^{••*}} (nm)
DMAB		14,5	460		0,7		470
DMA	0,9 [15]	5 [15]	460 350 [15]	4000 4800 [15]	0,81 [20]		480 [19]
TMPD	0,96 [16]	10 [15]	615 [8]	10000 [19]	0,16 [6]	0,8 [21]	615 [9]
TMB	0,6 [6]	10 [8]	475 [8]	40000 [8]	0,32 [6]	0,6 [21]	950 474 [13]

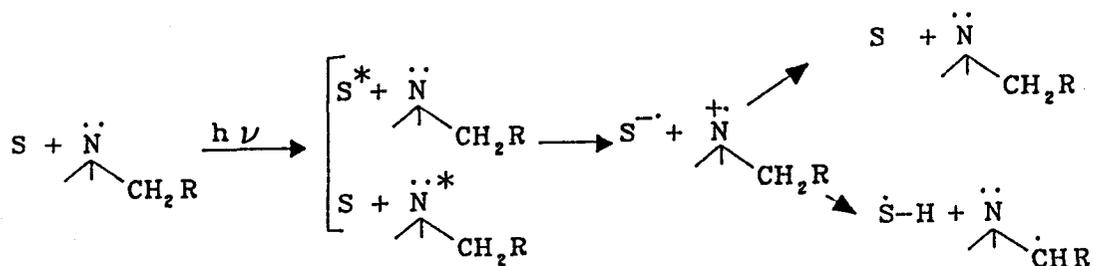
ES₁, ET₁ : énergies des états S₁ et T₁, PI : potentiel d'ionisation à l'état gazeux ; λ_{S₁ ← S₀}, ε_{S₁ ← S₀} : longueur d'onde et extinction molaire de la transition S₁ ← S₀ ; Φ_F : rendement quantique de fluorescence ; τ_{S₁} : durée de vie de S₁ ; ρ_{cis} : rendement de conversion interne singulet/triplet ; τ_{T₁} : durée de vie de T₁ ; λ_{T_n ← T₁}, ε_{T_n ← T₁} : longueur d'onde et extinction molaire de la transition T_n ← T₁ ; ES^{+/S₀}, ES^{2+/S₀} : potentiels redox dans l'acétonitrile (référence SCE) ; λ_{S^{••} ← S^{••*}} : longueur d'onde de la transition S^{••} ← S^{••*}.

2. Propriétés photochimiques des amines aromatiques

2.1. Caractère photoréducteur

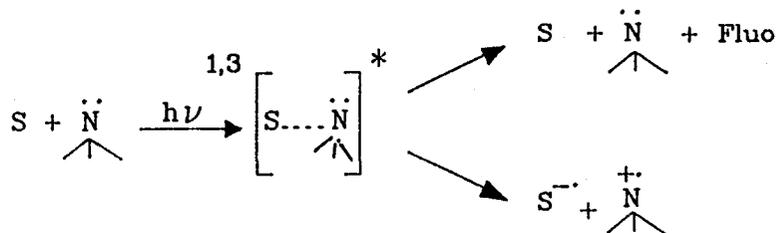
Les amines aromatiques sont d'excellents réducteurs qui interviennent dans de nombreuses réactions de photoréduction [1,6,22]. Le processus général de ces réactions débute toujours par un transfert d'électron de la paire non liante de l'atome d'azote vers l'autre réactif, après excitation de l'un ou

l'autre des partenaires à l'état singulet ou triplet. Le processus peut éventuellement être suivi d'un transfert de proton.



Le processus de transfert électronique constitue l'étape initiale et déterminante de la transformation photochimique. La compréhension du mécanisme de cette étape a suscité un nombre très important d'études depuis plusieurs dizaines d'années. Les techniques mises en oeuvre dans ce but ont permis surtout de mettre en évidence la formation d'intermédiaires réactionnels et d'en étudier le comportement cinétique. Ainsi il a en particulier été démontré que les réactions photochimiques des amines aromatiques peuvent faire intervenir des associations transitoires entre le réactif excité et son partenaire. Ces associations dénommées "exciplexe" ne sont stables qu'à l'état excité.

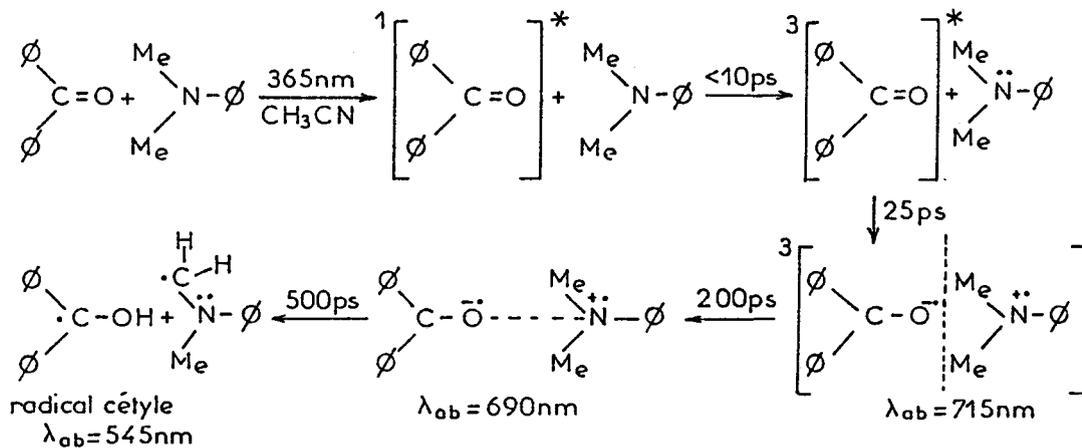
Le transfert de charge dans l'exciplexe est fortement influencé par la polarité du solvant. Ainsi dans les milieux peu polaires, l'exciplexe possède une durée de vie relativement longue (1-500 ns) et il se manifeste généralement par l'émission d'une fluorescence non structurée qui apparaît à une longueur d'onde supérieure à celles des espèces excitées isolées. En revanche dans les solvants polaires, l'exciplexe se dissocie très rapidement en une paire d'ions solvatés et sa fluorescence est inhibée.



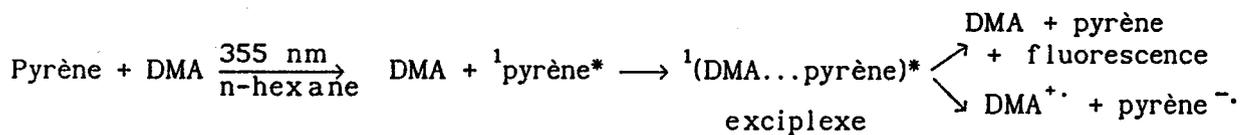
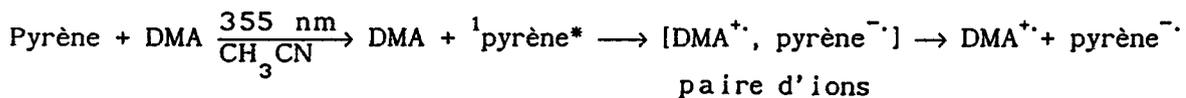
Plusieurs réactions mettant en jeu les amines aromatiques ont été particulièrement bien étudiées, notamment les réactions de photoréduction des cétones [6,22,23] et des hydrocarbures aromatiques [6,24,25] ainsi que la photoionisation dans les solvants polaires [8,26-29].

2.2. Exemples de réactions photochimiques des amines aromatiques

- Réduction de la benzophénone par DMA

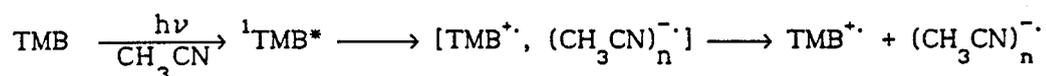
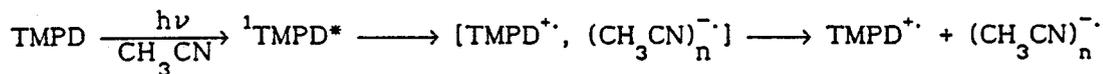


- Réduction du pyrène par DMA



- Photoionisation des amines dans les solvants polaires

La photoionisation des amines aromatiques dans les solvants polaires a lieu selon un processus monophotonique à partir de l'état S_1 , avec formation intermédiaire d'une paire d'ions constituée du radical cation de l'amine et de l'électron solvaté.



3. Résultats antérieurs concernant l'analyse par spectrométrie Raman d'espèces photochimiques dérivées des amines aromatiques et du biphenyle.

Il n'est pas question de donner ici un inventaire exhaustif des études des états transitoires par spectrométrie Raman : plusieurs articles de synthèse sont disponibles qui permettent de se faire une idée précise de la recherche dans ce domaine [30,31]. Nous nous contenterons de donner dans les paragraphes qui suivent un résumé des résultats obtenus par cette technique pour quelques espèces transitoires de molécules proches de celles étudiées dans ce travail ; le radical cation et/ou le premier état excité triplet (T_1) de TMPD, DMA, TMB et du biphenyle. Comme nous devons nous référer souvent à ces résultats, nous avons estimé utile de reproduire intégralement dans l'annexe 3 les spectres Raman de résonance de ces espèces transitoires pour différents dérivés isotopiques, ainsi que les tableaux d'attribution de fréquences correspondants.

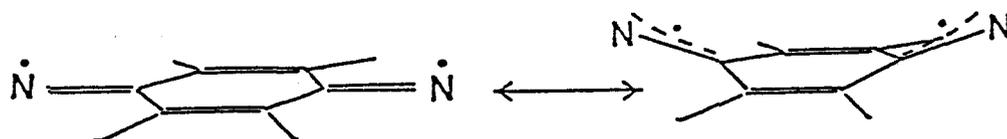
3.1. Radical cation et état triplet de TMPD

Le radical cation de TMPD stabilisé sous forme de sel ou de complexe de transfert de charge a fait l'objet d'une étude cristallographique [32]. Cette étude a montré sans ambiguïté la présence d'une distorsion quinoïdale dans ce radical qui se traduit par un raccourcissement des liaisons cycle-substituant et des liaisons du cycle qui lui sont parallèles. La

spectrométrie Raman de résonance a permis de confirmer ces résultats et d'apporter des informations sur la configuration électronique.

Ainsi des spectres Raman de résonance d'excellente qualité ont été obtenus pour le radical cation de plusieurs dérivés isotopiques de TMPD [21, 33] (voir Annexe 3). Les modes attribués sont tous totalement symétriques pour une configuration plane du squelette $C_2N-\phi-NC_2$. Les changements observés entre l'état fondamental et l'état radicalaire traduisant bien le caractère quinoïdal de ce dernier. Ainsi la fréquence d'élongation symétrique des liaisons N-cycle passe de 1350 cm^{-1} dans le spectre de l'état fondamental à 1460 cm^{-1} dans celui du radical cation. Cette augmentation de fréquence traduit un renforcement important du caractère π de ces liaisons, impliquant une configuration de type "iminium" de l'atome d'azote ($=\overset{+}{N}$). Cette configuration iminium est aussi caractérisée par une exaltation étonnante par résonance de nombreuses raies Raman dues aux vibrations des groupements amino. Cet effet résulte de la présence de fortes interactions mécaniques et électroniques entre ces groupements et le cycle benzénique.

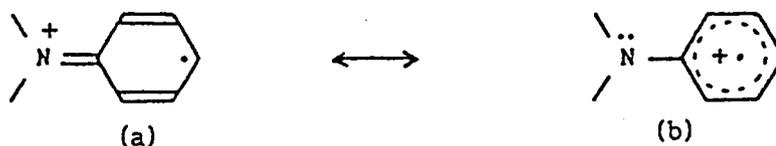
Pour l'état triplet des analogies avec le radical cation ont été relevées, notamment l'activité prépondérante des modes mettant en jeu les vibrations des groupements $N(\text{alkyle})_2$. Les modes attribués sont tous symétriques pour une géométrie plane du squelette (D_{2h}). Une incertitude importante persiste cependant concernant l'origine du mode intense observé à haute fréquence, sensible à la fois à la deutériation des groupements amino et à celle du cycle benzénique. Deux attributions possibles ont été suggérées pour ce mode: soit une vibration localisée essentiellement sur les liaisons N-cycle, soit une vibration en phase de l'ensemble du squelette, résultant d'un couplage des modes $8a$ et ν N-cycle. Ces hypothèses ont conduit à proposer pour l'état triplet de TMPD deux conformations possibles.



la conformation plane semble être la plus probable car elle permet d'expliquer l'analogie remarquable observée entre les spectres d'absorption transitoire de l'état triplet et du radical cation (voir tableau I.1). Cette conformation a aussi été confirmée par un calcul d'orbitales moléculaires [34].

3.2. Radical cation de DMA

L'étude effectuée par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps sur le radical cation de DMA [35,36] a mis en évidence de fortes analogies avec le radical cation de TMPD. Toutes les raies observées sur le spectre Raman de ce radical correspondent à des modes de vibration totalement symétriques conformément à l'hypothèse d'une structure plane C_{2v} où l'azote présente une hybridation de type sp^2 . Comme dans le cas de TMPD, le caractère quinoïdal de la structure et la configuration "iminium" de l'azote se manifestent par un accroissement de fréquence du mode ν N-cycle par rapport à l'état fondamental et par l'exaltation de nombreuses vibrations propres du groupement N-(alkyle)₂. Cependant l'abaissement de fréquence des modes 8a et 19a par rapport à l'état fondamental indique vraisemblablement un appauvrissement de la densité électronique sur le cycle. L'ensemble de ces résultats a conduit à proposer pour le radical cation de DMA une conformation électronique intermédiaire entre les formes mésomères (a) et (b).



Le spectre Raman de résonance de cette molécule à l'état triplet n'a pas été détecté.

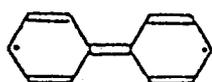
3.3. Radical cation et état triplet du biphenyle

La molécule de biphenyle dans son premier état excité triplet (T_1) a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Diverses techniques ont été utilisées:

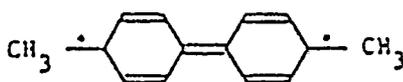
RPE [37], absorption triplet-triplet [38], absorption singulet-triplet [39]. Toutes ont confirmé l'hypothèse d'une structure plane. Une étude vibrationnelle par CARS de résonance a également suggéré une conformation de type quinoïdal pour l'état triplet du biphenyle [40].

La spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps a permis de confirmer l'hypothèse d'une structure plane de l'état triplet tout en fournissant des informations supplémentaires sur la conformation et la configuration électronique de cet état [30,41,42]. Ainsi, la fréquence d'élongation de la liaison intercycle qui apparaît à 1284 cm^{-1} à l'état fondamental est observée à 1366 cm^{-1} à l'état triplet.

Dans le cas du dérivé paradisubstitué par des groupements méthyles (44'-bitolyle), la conformation de l'état T_1 et l'énergie de transition $T_n \leftarrow T_1$ sont similaires à celles du biphenyle. Cette constatation indique que la géométrie de l'état triplet du biphenyle n'est pas perturbée par l'introduction des groupements méthyles sur ce dernier. Cependant une augmentation de la fréquence d'élongation de la liaison cycle-méthyle est notée. Cette augmentation de fréquence suggère une légère extension de l'excitation électronique sur les méthyles.

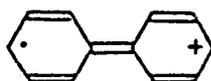


T_1 Biph



T_1 BTOL

Le radical cation du biphenyle a également fait l'objet d'une étude complète par spectrométrie Raman de résonance [30,42]. De nouveau, l'activité Raman de résonance et l'accroissement de fréquence du mode d'élongation de la liaison intercycle ($+50\text{ cm}^{-1}$) par rapport à sa valeur dans l'état fondamental sont conformes à l'existence d'une conformation coplanaire des cycles, présentant une distorsion quinoïdale assez comparable à celle de l'état triplet.



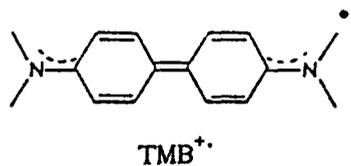
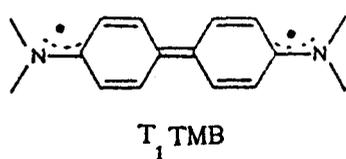
Biph^{•+}

3.4. Radical cation et état triplet de TMB

L'état triplet et le radical cation de TMB ont été étudiés pour différents dérivés isotopiques [35,43,44] Les spectres correspondants à ces états sont reproduits dans l'annexe 3 de ce mémoire: ces spectres présentent une double analogie avec ceux obtenus pour le biphenyle (T_1 et R^+) d'une part, et avec ceux obtenus pour les amines DMA et TMPD d'autre part:

-La conformation coplanaire des deux cycles et l'accroissement de fréquence du mode d'élongation ν intercycle caractérisent une configuration à caractère quinoïdal semblable à celle de T_1 et R^+ du biphenyle.

-La configuration "iminium" des groupements amino indique une extension de la distortion quinoïdale sur ces groupements par conjugaison $n\pi$ comme cela était mis en évidence pour le radical cation et/ou l'état triplet de TMPD et DMA. Cette extension de la délocalisation π est en accord avec les déplacements bathochromiques des transitions $T_n \leftarrow T_1$ et $R^{+*} \leftarrow R^+$ observés en passant de TMB au biphenyle [30].



BIBLIOGRAPHIE

1. S.G. COHEN, A. PAROLA, G.H. PARSONS, Chem. Rev. 73, 141, 1973.
2. G.N. LEWIS, D. LIPKIN, J. Am. Chem. Soc. 64, 2801, 1942.
3. a) J.P. SAGET, V. PLICHON, Bull. Soc. Chim., 1395, 1969 ;
b) D. DELAHAY, G. BARBEY, C. GAULLET, Bull. Soc. Chim., 3082, 1971 ;
c) T. MIZOGUCHI, R.N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. 84, 2058, 1962.
4. K. TAKEMOTO, H. MATSUSAKA, S. NAKAYAMA, K. SUSUSKI, Y. OOSHIKA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 764, 1968.
5. B. KRATOCHVIL, D.A. ZATKO, Anal. Chem. 40, 422, 1968.
6. G.J. KAVARNOS, N.J. TURRO, Chem. Rev. 86, 401, 1986.
7. E.J. LAND, J.T. RICHARDS, J.K. THOMAS, J. Phys. Chem. 76, 3805, 1972.
8. S.A. ALKAITIS, M. GRATZEL, J. Am. Chem. Soc. 98, 3549, 1976.
9. A.C. ALBRECHT, W.T. SIMPSON, J.A. Chem. Soc. 77, 4454, 1955.
10. A.D. BAKER, D.P. MAY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc. B, 22, 1968.
11. W. KAIM, H. BOCK, Chem. Ber. 1111, 1978.
12. E.C. LIM, S.K. CHAKRABARTI, J. Chem. Phys., 4726, 1967.
13. M. VERNOIS, G. FRIEDMANN, M. BRINI, P. FEDERLIN, Bull. Chem. Soc. France, 1794, 1971.
14. A.H. KAZANTAR, A.C. ALBRECHT, Ber. Bunsenger Phys. Chem. 68, 361, 1964.
15. C.M. PREVITALI, J. Photochem. 31, 233, 1985.
16. J.T. RICHARDS, J.K. THOMAS, Trans Faraday Soc. 66, 621, 1970.
17. S. NAKAMURA et al. Bull. Chem. Soc. Japan 57, 145, 1984.
18. I.B. BERLMAN, J. Phys. Chem. 74, 3085, 1970.
19. K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT, J. Chem. Phys. 73, 1868, 1969.
20. D.G. NOCERA, H.B. GRAY, J. Am. Chem. Soc. 103, 7349, 1981.
21. A. BOURKBA, Thèse de Doctorat, Paris VII, 1988.
22. H. MASUHARA, N. MATAGA, Acc. Chem. Res. 14, 312, 1981.
23. B.M.P. HENDRIKS, R.I. WALTER, H. FISCHER, J. Am. Chem. Soc. 101, 2378, 1979.
24. N.MATAGA, K. EZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan,, 40, 1355, 1967.
25. Y. HIRATA, Y. KANDA, N. MATAGA, J. Phys. Chem. 87,1659,1983.
26. Y. HIRATA, N. MATAGA, J. Phys. Chem. 98, 4031, 1985.
27. K. TOKUMURA, K. ENDO, M. ITOH, J. Photochem. 30, 247, 1985.
28. Y. HIRATA, M. TAKIMOTO, N. MATAGA, Chem.Phys.Lett. 97, 569, 1983.
29. Y.N. MALKIN, V.A. KUZ'MIN, Russ. Chem. Rev. 54, 1041, 1985.
30. G. BUNTINX, O. POIZAT, J. Chem. Phys. 91, 2153, 1989.

31. G.N.R. TRIPATHI, Time Resolved Spectroscopy, edited by R.J.H. Clark and R.E. Hester, 18, 157, 1989.
32. J.L. DE BOER, A. VOS, Acta Cryst. B 24, 520 et 720, 1969.
33. O. POIZAT, A. BOURKBA, G. BUNTINX, A. DEFFONTAINE, M. BRIDOUX, J. Chem. Phys. 87, 6379, 1987.
34. H. ISAKA, J. ABE, T. OHZEKI, Y. SAKAINO, H. TAKAHASHI, J. Mol. Struct. 178, 101, 1988.
35. V. GUICHARD, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, 1988.
36. O. POIZAT, V. GUICHARD, G. BUNTINX, J. Phys. Chem. 90, 4697, 1989.
37. C.A. HUTCHISON, M.D. KEMPLE, J. Chem. Phys. 74, 192, 1981.
38. E.J. LAND, Proc. Roy. Soc. A 305, 457, 1968.
39. P.J. WAGNER, J. Am. Chem. 89, 2820, 1967.
40. S. MATSUNUMA, J. YAMAGUCHI, C. HIROSE, S. MAEDA, J. Phys. Chem. 92, 1777, 1988.
41. G. BUNTINX, A. BENBOUAZZA, O. POIZAT, V. GUICHARD, Chem. Phys. Lett. 153, 279, 1988.
42. H. HAMAGUCHI, Vibrational Spectra and Structure, edited by J.R. Durig (Elsevier, Amsterdam), 16, 272, 1987.
43. V. GUICHARD, O. POIZAT, G. BUNTINX, J. Phys. Chem. 93, 4436, 1989.
44. V. GUICHARD, A. BOURKBA, O. POIZAT, G. BUNTINX, J. Phys. Chem. 93, 4429, 1989.

- CHAPITRE II -

ETUDE VIBRATIONNELLE DES AMINES
DMAB, DMAB₆ ET DEAB A L'ETAT FONDAMENTAL

1. - Dénombrement.....	20
2. - Résultats expérimentaux.....	24
3. - Attributions et Discussion.....	26

Nous présentons dans ce chapitre une étude par spectrométrie vibrationnelle de l'amine 4(N,N-diméthylamino)biphényle (DMAB) et de son homologue 4(N,N-diéthylamino)biphényle (DEAB) à l'état fondamental.

Dans une première partie, nous discuterons du dénombrement des vibrations attendues dans les différentes hypothèses structurales plausibles pour cet état, et dans une seconde partie nous présenterons une attribution complète des spectres infrarouge et Raman obtenus pour ces molécules.

1. DENOMBREMENT

Quatre structures différentes peuvent être envisageables pour la molécule de DMAB selon la configuration de l'atome d'azote et selon l'inclinaison des deux cycles benzéniques entre eux. Les symétries correspondant à ces différentes hypothèses structurales, en considérant les substituants CH₃ (C₂H₅ pour DEAB) comme des masses ponctuelles, sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. : Symétries attendues pour les différentes structures moléculaires

	Nsp ²	Nsp ³
cycles coplanaires	C _{2v}	C _s
cycles non coplanaires	C ₂	C ₁

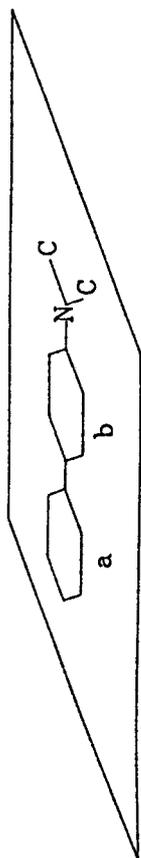
Cependant dans le cas des amines aromatiques DMA, TMPD et TMB, des études antérieures par spectrométrie microonde [1,2], diffraction des rayons X (TMPD : [3]) et spectrométrie Raman [4] ont montré que le groupement amino se rapproche davantage de la configuration plane de type sp² que de la configuration pyramidale de type sp³. Cet effet résulte de l'existence d'une

importante conjugaison $n\pi$ entre la paire d'électrons non liants de l'atome d'azote et les électrons π du cycle aromatique. Cette conjugaison est favorisée par la présence de substituants possédant un fort caractère inductif donneur (groupements alkyles) sur l'atome d'azote [4], on peut donc prévoir pour les dérivés DMAB et DEAB étudiés ici une configuration présentant une symétrie C_{2v} ou C_2 plutôt que C_s ou C_1 .

Les dénombrements des modes internes du squelette $\phi-\phi-NC_2$ dans les différentes hypothèses structurales sont représentés dans les tableaux II.2 à II.4 (dans le cas de la symétrie C_1 tous les modes de vibration sont de type A ; actifs en infrarouge et Raman). Pour faciliter l'interprétation des spectres vibrationnels, en première approximation nous avons divisé les modes de vibration en trois groupes ; les modes des noyaux benzéniques, indexés selon la notation de Wilson pour le benzène [5] adaptée par Varsanyi aux dérivés substitués de benzène [6] ; les modes du groupement $N(alkyle)_2$ et enfin les modes des liaisons N-cycle et cycle-cycle. Cette simplification ne constitue pas un cadre strict car, comme nous le verrons plus loin, de nombreux couplages vibrationnels sont attendus entre ces différents groupes de vibrations, en particulier entre certains modes du cycle et les vibrations des liaisons cycle-substituant.

Nous avons choisi de nommer les vibrations des cycles monosubstitué et disubstitué de DMAB (et DEAB) par les indices a et b, respectivement. Cependant il est évident que, dans le cas des vibrations pour lesquelles un fort couplage existe entre les deux cycles, c'est à dire entre les composantes a et b, ces composantes décrivent alors plutôt les mouvements en phase et en opposition de phase correspondants. Par conséquent, l'éclatement de fréquence observé entre les composantes a et b d'une même vibration peut provenir soit de cet effet de couplage intercycle, soit des différences inhérentes aux cycles mono et disubstitué. On attend notamment dans ce deuxième cas les modes du cycle qui sont particulièrement sensibles à la substitution, c'est à dire les modes fortement couplés aux vibrations cycle-substituant ou à certaines vibrations propres des substituants eux-mêmes. L'examen par Varsanyi [6] de nombreux dérivés mono et disubstitués a permis de répertorier les principales vibrations du benzène qui sont sensiblement perturbées par la substitution. Le tableau II.5 présente les variations de fréquences typiques observées pour ces vibrations. Les autres modes internes du cycle benzénique sont généralement

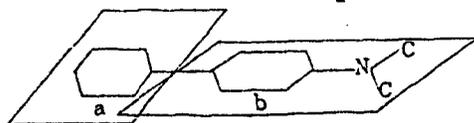
TABLEAU II.2: Dénombrément des vibrations du squelette $C_6H_5C_6H_4NC_2$ dans la symétrie C_{2v}



C_{2v}	Modes des cycles	Modes des CH benzeniques		Modes de la liaison cycle-cycle	Modes du groupement NC_2
		ν	δ		
A_1 R et Ir	$1^a, 1^b, 6^a, 6^b, 12^a, 12^b$ $19^a, 19^b, 8^a, 8^b$	$13^a, 20^a, 20^b$ $2^a, 2^b$	$9^a, 9^b$ $18^a, 18^b$	$\omega_1 (7^a)$	$\nu^s_{NC_2} (13^b), \nu^s_{NC_2}, \Delta^s_{NC_2}$
A_2 R	$16^a, 16^b$			Γ_1	$\Gamma^{\text{as}}_{NC_2}$
B_1 R et Ir	$8^a, 8^b, 14^a, 14^b$ $6^a, 6^b, 19^a, 19^b$	$7^a, 7^b$ $20^a, 20^b$	$9^a, 3^a, 3^b$ $18^a, 18^b$	$\omega_2 (15), \omega_3$	$\Delta^{\text{as}}_{NC_2} (9^b), \nu^{\text{as}}_{NC_2}$
B_2 R et Ir	$4^a, 4^b, 16^a, 16^b$			$\Gamma_2 (10^b), \Gamma_3$	$\Gamma^s_{NC_2} (17^b), \Gamma^s_{NC_2}$

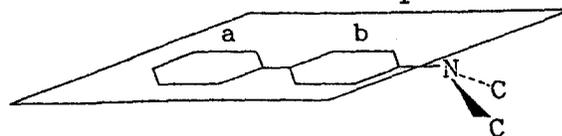
ν = élongation ; δ, Δ = déformation dans le plan ; γ, Γ = déformation hors du plan
 Les indices supérieurs (a ou b) correspondent aux cycles phényles de la molécule tels qu'ils sont représentés sur la figure ci-dessus ; les indices inférieurs (a ou b) correspondent à la notation de Wilson (voir figure II.1)

TABLEAU II.3 : Dénombrement des vibrations du squelette $C_8H_5C_8H_4CN_2$ dans la symétrie C_2



C_2	Modes des cycles	Modes des CH benzeniques			Modes de la liaison cycle-cycle	Modes du groupement NC_2
		ν	δ	γ		
A R et Ir	$1^a, 1^b, 6a, 6b, 8a, 8b, 12^a, 12^b$ $19a, 19b, 16a, 16b$	$13^a, 2^a, 2^b$ $20a, 20b$	$9a, 9a^b$ $18a, 18a^b$	$10a, 10a^b$ $17a, 17a^b$	$\omega_1 (7a)$ Γ_1	$\nu_{N-cycle}(13^b), \nu^s NC_2$ $\Delta^s NC_2, \Gamma^{as} NC_2$
B R et Ir	$8b, 8b^a, 14^a, 14^b, 6b, 6b^a, 19b^a$ $19b^b, 4^b, 4^a, 16b, 16b^a$	$7b, 7b^a$ $20b, 20b^a$	$9b, 3^a, 3^b$ $18b, 18b^a$	$5^a, 5^b, 11^a$ $11^b, 17b^a$	$\omega_2 (15), \omega_3$ $\Gamma_2 (10b), \Gamma_3$	$\Delta_{N-cycle}^b (9b), \nu^{as} NC_2$ $\Delta_{NC_2}^{as}, \Gamma_{N-cycle}^b (17b), \Gamma_{NC_2}^s$

TABLEAU II.4 : Denombrement des vibrations du squelette $C_8H_5C_8H_4CN$ dans la symetrie C_s



C_s	Modes des cycles	Modes des CH benzeniques			Modes de la liaison cycle-cycle	Modes du groupement NC_2
		ν	δ	γ		
A' R et Ir	$1^a, 1^b, 4^a, 4^b, 6a, 6a^b, 8a, 8a^b$ $12^a, 12^b, 16b, 16b^a, 19a, 19a^b$	$13^a, 2^a, 2^b$ $20a, 20a^b$	$9a, 9a^b$ $18a, 18a^b$	$5^a, 5^b, 11^a$ $11^b, 17b^a$	$\omega_1 (7a)$ $\Gamma_2 (10b), \Gamma_3$	$\nu_{N-cycle}(13^b), \nu^s NC_2$ $\Delta^s NC_2, \Gamma_{N-cycle}^b (17b), \Gamma_{NC_2}^s$
A'' R et Ir	$6b, 6b^a, 8b, 8b^a, 14^a, 14^b, 16a$ $16a^b, 19b, 19b^a$	$7b, 7b^a$ $20b, 20b^a$	$9b, 3^a, 3^b$ $18b, 18b^a$	$10a, 10a^b$ $17a, 17a^b$	$\omega_2 (15), \omega_3$ Γ_1	$\Delta_{N-cycle}^b (9b), \nu^{as} NC_2$ $\Delta_{NC_2}^{as}, \Gamma^{as} NC_2$

ν = élongation ; δ, Δ = déformation dans le plan ; γ, Γ = déformation hors du plan

Les indices superieurs correspondent aux cycles phényles de la molécule tels qu'ils sont représentés sur les figures ci-dessus ; les indices inférieurs correspondent à la notation de Wilson (voir figure II.1)

très peu perturbés par la substitution. La figure II.1 présente la description schématique de l'ensemble des modes normaux du benzène et leur appellation dans la notation de Wilson.

Les modes ω_1 , ω_2 , ω_3 , Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 caractérisent les déplacements des noyaux benzéniques l'un par rapport à l'autre. A part ω_1 (ν intercycle) ces modes sont attendus à très basses fréquences (en dessous de 200 cm^{-1}). Ces modes de basse fréquence, ainsi que les vibrations d'élongation des liaisons CH, attendues au dessus de 3000 cm^{-1} , ne seront pas étudiés dans ce travail.

Tableau II.5 : Principales vibrations du benzène perturbées par la substitution .

	Benzène	Benzène monosubstitué	Benzène para-disubstitué
13	3057 (ν_{CH})	3000-3050 (ν_{CH})	1100-1350 ($\nu_{\text{cycle-subst.}}$)
7a	3056 (ν_{CH})	1100-1350 ($\nu_{\text{cycle-subst.}}$)	1100-1350 ($\nu_{\text{cycle-subst.}}$)
10b	846 (γ_{CH})	140-245 ($\Gamma_{\text{cycle-subst.}}$)	240-375 ($\Gamma_{\text{cycle-subst.}}$)
17a	967 (γ_{CH})	935-985 (γ_{CH})	115-215 ($\Gamma_{\text{cycle-subst.}}$)
9b	1178 (δ_{CH})	1113-1170 (δ_{CH})	260-450 ($\Delta_{\text{cycle-subst.}}$)
15	1146 (δ_{CH})	200-410 ($\Delta_{\text{cycle-subst.}}$)	145-350 ($\Delta_{\text{cycle-subst.}}$)
1	993 (Δ_{cycle})	700-850 (Δ_{cycle})	650-850 (Δ_{cycle})
12	1010 (Δ_{cycle})	990-1010 (Δ_{cycle})	650-850 (Δ_{cycle})
4	707 (Γ_{cycle})	680-695 (Γ_{cycle})	705-730 (Γ_{cycle})
11	673 (γ_{CH})	730-760 (γ_{CH})	810-835 (γ_{CH})

ν = élongation ; Δ , δ = déformation dans le plan ; γ , Γ = déformation hors de plan

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les molécules suivantes $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (DMAB), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CD}_3)_2$ (DMAB d) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (DEAB) ont été étudiées.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre (Perkin Elmer 983) entre 200 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} . Les composés ont été étudiés sous forme de pastilles d'halogénure de potassium (KBr) et en suspension dans

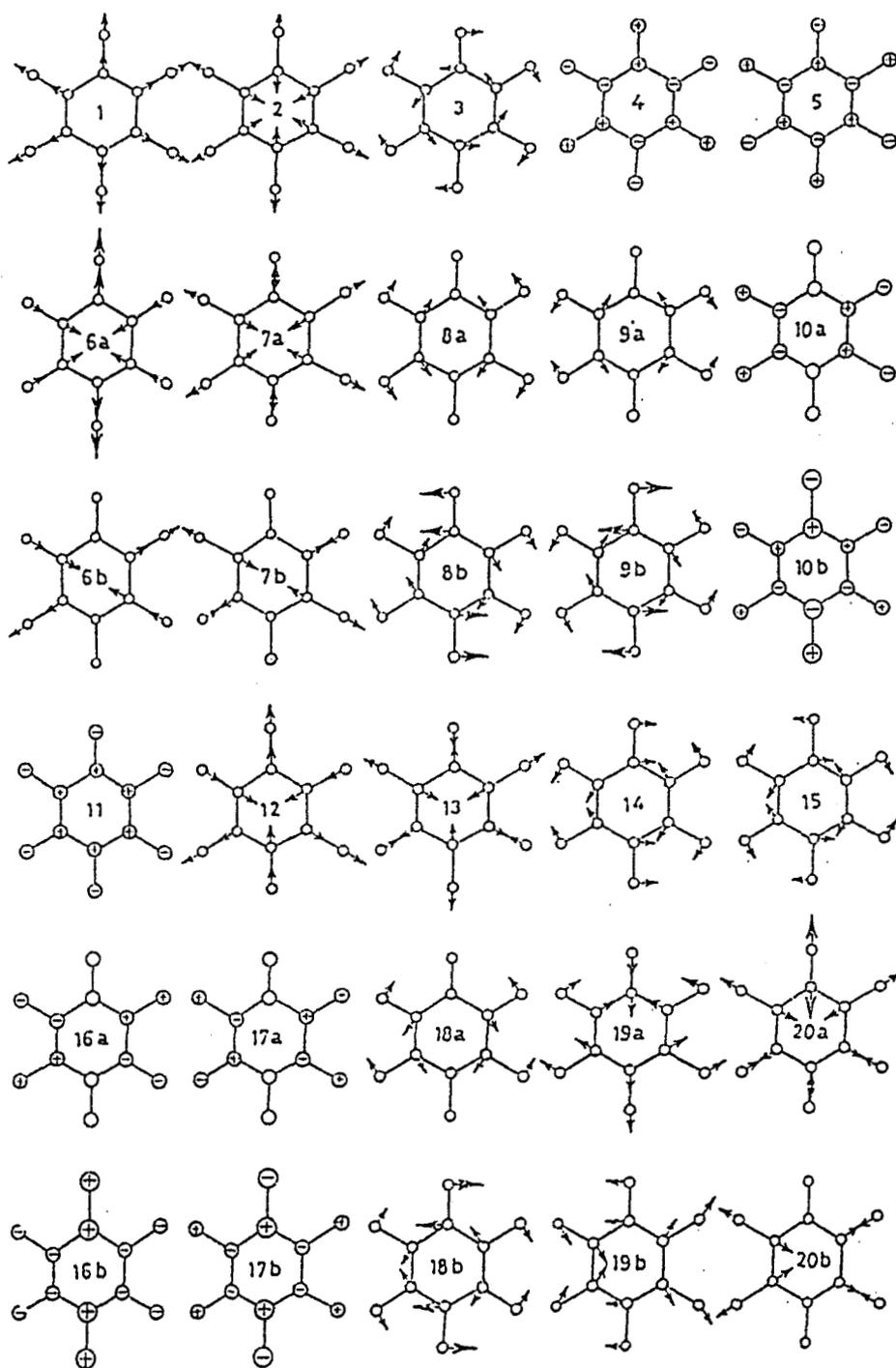


Figure II-1 : Description schématique de l'ensemble des modes normaux du benzène et leur appellation dans la notation de Wilson.

le nujol et le fluorolube à température ambiante.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre multicanal XY Dilor ($\lambda_{ex} = 457.9 \text{ nm}$) entre 200 et 1700 cm^{-1} . Les composés ont été examinés à l'état solide (poudre monocristalline) et en solution dans le chloroforme. Les spectres Raman et infrarouge sont reproduits sur les figures II.2 et II.3. Les fréquences des bandes observées et les attributions proposées sont reportées dans le tableau II.6.

3. ATTRIBUTIONS ET DISCUSSION

Les attributions proposées dans le tableau II.6 ont été établies par comparaison des spectres des trois composés étudiés (DMAB, DMABd₆ et DEAB) et par analogie avec les résultats vibrationnels connus pour de nombreuses molécules voisines DMA [4, 7] TMPD [4, 8], TMB [4], aniline [9], benzidine [10], N,N'-diméthylbenzidine [11], biphényle [12, 13], terphényle [14, 15] et 4-aminobiphényle (4-AB) [16].

Il existe en particulier une similarité étroite entre les vibrations de DMAB et celles de TMB pour lequel les dérivés TMBd₁₂, TMBd₈, TMBd₂₀, TEB et TEBd₈ ont fait l'objet d'une analyse vibrationnelle complète [4]. De ce fait, la plupart des modes de vibration de DMAB ont été identifiés sans ambiguïté (intensités relatives et fréquences de vibration étant voisines dans les deux composés). Toutefois un dédoublement de plusieurs vibrations du cycle et de nombreuses coïncidences infrarouge-Raman, ainsi que l'activité de quelques nouveaux modes, caractérisent les spectres de DMAB relativement à ceux de TMB. En effet, dans ce dernier cas les spectres étaient relativement plus simples car ils présentaient une exclusion totale entre les fréquences IR et Raman du fait de l'existence d'un centre de symétrie moléculaire. Les différences observées entre ces deux molécules résultent donc essentiellement d'un abaissement de symétrie en passant de TMB (D_{2h}) à DMAB (au maximum C_{2v}).

D'autre part, des raies caractéristiques du cycle monosubstitué et du cycle disubstitué sont observées dans les spectres de DMAB confirmant ainsi le comportement indépendant des deux cycles benzéniques de la molécule pour certains modes (Tableau II.5). Nous allons discuter l'attribution de ces modes ainsi que des vibrations caractéristiques qui nous semblent importantes pour

la suite de ce travail.

Quatre bandes intenses sont observées dans le spectre IR de DMAB entre 680 et 830 cm^{-1} . Les bandes situées à 687 et 757 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de déformation hors de plan 4 (Γ_{cycle}) et 11 (γ_{CH}), respectivement, des dérivés monosubstitués du benzène (Tableau II.5). Nous les associons donc aux vibrations 4^a et 11^a. Ces modes apparaissent à des fréquences voisines dans les spectres de DMA (690 cm^{-1} , 750 cm^{-1}). De même, les deux autres composantes observées à 714 cm^{-1} et 818 cm^{-1} , ont été attribuées respectivement aux modes 4^b et 11^b du cycle paradisubstitué et sont comparables à celles relevées sur les spectres de TMPD (717 cm^{-1} , 818 cm^{-1}).

La raie intense observée à 998 cm^{-1} dans le spectre Raman de DMAB a été attribuée par analogie avec les spectres du biphenyle [13] et des dérivés monosubstitués du benzène (Tableau II.5) au mode 12 (déformation dans le plan du noyau benzénique) du cycle monosubstitué (12^a). Dans les dérivés paradisubstitués du benzène, ce mode est fortement couplé aux vibrations d'élongation des deux liaisons cycle-substituant et sa fréquence apparaît généralement dans la région 680-850 cm^{-1} (Tableau II.5). La raie Raman située à 685 cm^{-1} dans le spectre de DMAB a été attribuée à ce mode. Signalons que dans le cas de TMB ce mode n'a pas été observé.

Le mode $\nu_{\text{cycle-cycle}} (\omega_1)$ est associé sans ambiguïté à la forte raie Raman située à 1285 cm^{-1} par analogie avec les spectres des dérivés TMB (1290 cm^{-1}) et biphenyle (1277 cm^{-1}). La constance de la valeur de cette fréquence montre que la constante de force de la liaison intercycle est peu sensible à la nature du substituant situé en position para. De plus, comme cela a été montré pour le biphenyle [17, 18] et les polyphényles [19], il est probable qu'il y ait peu de conjugaison électronique entre les deux cycles de DMAB et que la liaison intercycle soit une liaison simple dont la fréquence élevée résulte des couplages mécaniques avec certains modes du cycle.

Dans les amines aromatiques, la fréquence du mode d'élongation $\nu_{\text{N-cycle}}$ est particulièrement sensible à la configuration électronique de l'atome d'azote. Cette vibration caractérisée par une intense et large absorption infrarouge apparaît dans les spectres de DMAB à 1355 cm^{-1} , valeur comparable à celles observées pour DMA ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), TMPD ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) et TMB (1365 cm^{-1})

et nettement plus élevée que celle relevée pour 4-aminobiphényle (1260 cm^{-1}). De plus, comme cela a été observé pour ces amines [4], la fréquence du mode $\nu_{\text{N-cycle}}$ est abaissée de 105 cm^{-1} (Figure II.4) lorsque l'amine est protonée en milieu acide. Parallèlement la fréquence du mode ν^{NC_2} diminue de 47 cm^{-1} . Dans l'amine protonée, le doublet non liant de l'atome d'azote est entièrement impliqué dans la liaison $\text{N}^+\text{-H}$ de sorte que le groupement amino adopte une configuration purement sp^3 pyramidale. L'accroissement important de fréquence observé pour le mode $\nu_{\text{N-cycle}}$ en passant à la base libre caractérise le degré de transfert de charge $n \rightarrow \pi$ de l'atome d'azote vers le cycle aromatique dans DMAB. En effet, par effet inductif donneur des groupements méthyles, le doublet non liant de l'atome d'azote se conjugue partiellement avec les électrons π du cycle conférant à la liaison N-cycle un certain caractère π . Le degré de conjugaison $n\pi$ entre les électrons n de l'azote et les électrons π du cycle, est comparable dans DMAB, DMA, TMPD et TMB. Ceci confirme l'hypothèse formulée au début de ce chapitre que le groupement amino dans DMAB présente une conformation voisine de sp^2 comme c'est le cas pour les autres amines de cette famille. Cette analyse est conforme au fait que la fréquence $\nu_{\text{N-cycle}}$ dans le 4-aminobiphényle [16], comme dans l'aniline [9], possède la même valeur que dans les sels protonés. En effet, dans les amines primaires, le doublet de l'atome d'azote est peu conjugué aux électrons π du cycle car l'effet inductif donneur est faible.

Finalement, il est intéressant de comparer les spectres Raman obtenus à l'état solide et en solution (Figure II.5). On remarque en effet lors du passage en solution un déplacement en fréquence de quelques raies (en particulier pour les modes 9a et ν intercycle) et l'apparition de nouvelles composantes vibrationnelles. De telles modifications ont déjà été relevées pour le biphényle et plusieurs de ses dérivés substitués [20, 21]. Le tableau II.7 présente notamment les variations de fréquence des modes 9a et ν intercycle dans quelques dérivés du biphényle. Ces modifications ont été interprétées comme résultant d'un abaissement de la symétrie moléculaire. En effet, il a été montré que pour ces dérivés, les deux cycles sont coplanaires à l'état solide mais perdent leur coplanéité en solution par torsion autour de la liaison intercyclique. L'analogie de comportement observée pour les spectres de DMAB suggère que, dans ce cas également, la coplanéité des cycles est accrue dans la molécule à l'état solide par rapport à sa conformation en solution. Signalons toutefois, que pour le composé DEAB, très peu de

changements sont observés entre les spectres Raman solide-solution. Cette molécule conserve probablement une conformation voisine dans les deux états.

Tableau II.7 : Fréquences Raman (cm^{-1}) des modes $9a$ et ν intercycle observées à l'état solide et en solution de quelques dérivés du biphenyle

	Biphényle		4-Fluoro-biph.		DMAB		4-Cyano-biph.		Fluorène	
	Solide ($\theta=0$)	Solution ($\theta=30$)	Solide ($\theta=0$)	Solution ($\theta=30$)	Solide ($\theta=?$)	Solution ($\theta=?$)	Solide ($\theta=0$)	Solution ($\theta=0$)	Solide ($\theta=0$)	Solution ($\theta=0$)
$9a$	1208	1187	1196	1185	1220	1202	1187	1185	1189	1190
ω_1 ($\nu_{\text{cycle-cycle}}$)	1277	1289	1278	1289	1284	1292	1287	1288	1299	1298

θ =Angle diédre

En conclusion l'étude vibrationnelle de DMAB à l'état fondamental a mis en évidence de fortes analogies entre DMAB et les amines aromatiques déjà étudiées (DMA, TMPD et TMB). La force de liaison N-cycle est comparable dans tous ces composés, traduisant ainsi une configuration électronique et une conformation de l'atome d'azote équivalente. L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre va constituer une base pour l'étude des espèces transitoires qui feront l'objet d'une analyse vibrationnelle complète dans les deux chapitres suivants.

Tableau II6 : Fréquences(cm^{-1}) et attributions des spectres Raman et infrarouge de DMAB, DMAB- d_6 et DEAB à l'état fondamental.

DMAB			DMAB- d_6			DEAB			Attributions
R. Solution	R. Solide	Ir. solide	R. Solution	R. Solide	Ir. solide	R. Solution	R. Solide	Ir. solide	
1613FF 0.73	1612F	1608F	1611FF 0.74	1612F	1606FF	1613FF 0.67	1610F	1608F	8 _a
1602FF 0.79	1595FF	1597ep	1601FF 0.79	1594FF	1598ep	1602FF 0.68	1599FF	1599ep	8 _a
		1576m			1576m			1577ep	8 _b
1554f	1559f	1557ff		1560ff	1558ep	1556ff	1557ff	1553f	8 _b
1527m	1528f	1528F	1525f	1527f	1525F	1526m	1527f	1523F	19 _a
1491f	1493f	1489F	1489f	1490ff	1487F	1491f	1492f	1488F	19 _a
		1448ep			1449m			(1444)	19 _b
		1423f			1419f			(1398)	19 _b
1486ep						1484ep			δCH_3 δCN_3 + δCH_2
						1475ep	1475ep	1466m	
1445f	1445f	1441m		1146ff		1450ff	1445ff	1444m	
			1139f	1140ff	1136F	1403f	1401f	1398F	
					1067f				
					1050				

1354f	1355f	1353F	1350f	1352f	1349ep	1361f	1362f	1372F	CH ₂ wagging
		1344ep			1343F			1357F	ν N-Cycle
		1326m			1328m			1342ep	14
1292FF 0.49	1284FF	1282m	1293FF 0.52	1284FF	1281m	1295FF 0.49	1293FF	1328ep	14
		1270f			1268f			1290ff	γ_a (ν intercycle)
						1272m	1265m	1280f	3
		1228F			1215F			1262FF	CH ₂ twisting
1202F 0.49	1220F	1220F	1204F 0.53	1220F	1220ep	1205F 0.49	1213F	1198F	ν^{as} NC ₂
		1186ep	1182f			1182ff	1182ff	1212ep	9 _a
1158f	1160f	1155f	1158ff	1161ff	1159f	1158m	1162m	1182ep	9 _a
1167f	1167f	1166m	1014f					1155m	9 _b
								1155	} ρ CH ₃ (CD ₃)
		1120f				1079m	1078m	1092m	
		1061F						1074m	
								1067m	
								1006m	
1042m 0.35	1040m	1039m	1036m 0.22	1037	1034m	1044m 0.24	1041m	1038m	18 _a
1002F 0.29	997F		1002F 0.29	999m		1002FF 0.32	999F		12 ^a
994ep	995ep		994ep	993ep		993ep	992ep		5?

966ff		968ff		967ff	963ff			17 ^a
949		952ff		952ff				17 ^a
949f	950ff	836f	837ep	901f	901m	(901)		$\nu^a \text{NC}_2$
842f		845ep						$\nu \text{CC Ethyle}$
								17 ^b
								10 ^a
808f		807f	803ff	805f	808f	818FF	818FF	11 ^b
777F		764F	762m	760F	780m	795m	795m	10 ^a
759f		757FF		716ff	716ff	757FF	757FF	11 ^a
716ff	775m	716ff	716ff	716ff	716ff	715F	715F	4 ^b
685f		687FF		687FF	677f	691FF	691FF	4 ^a
								12 ^b
								6 ^b
618f		618f	616f	619f	616f	615f	615f	6 ^b
557f		530f	530f	530f	677f	524m	524m	$\Delta^a \text{NC}_2$
		541f		541f		550m	550m	16 ^b
		488F	490F	490F		502F	502F	16 ^b

FF : raie très intense ; F : raie intense ; m : raie moyenne ; f : raie faible ; ff : raie très faible ; ép : épaulement ; ν = élongation ; δ , Δ = déformation dans le plan ; ρ = rocking
 Les facteurs de dépolarisation des bandes Raman les plus intenses sont indiqués à droite de la fréquence (dp = raie dépolarisée)

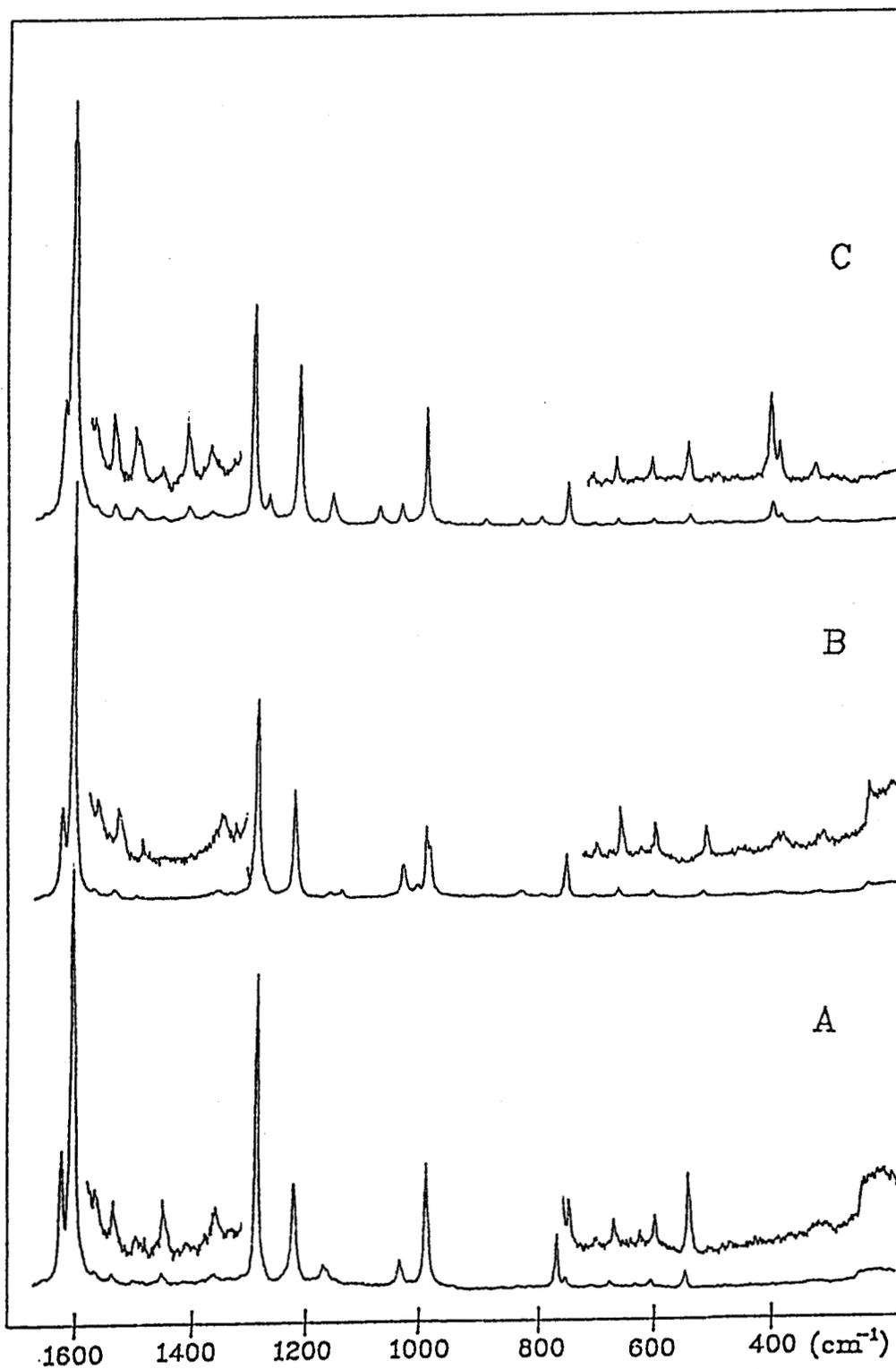


Figure II2 : Spectres Raman ($\lambda_{\text{ex}}=457.9\text{nm}$) des espèces DMAB (A), DMABd₆ (B) et DEAB (C) à l'état fondamental (poudre monocristalline)

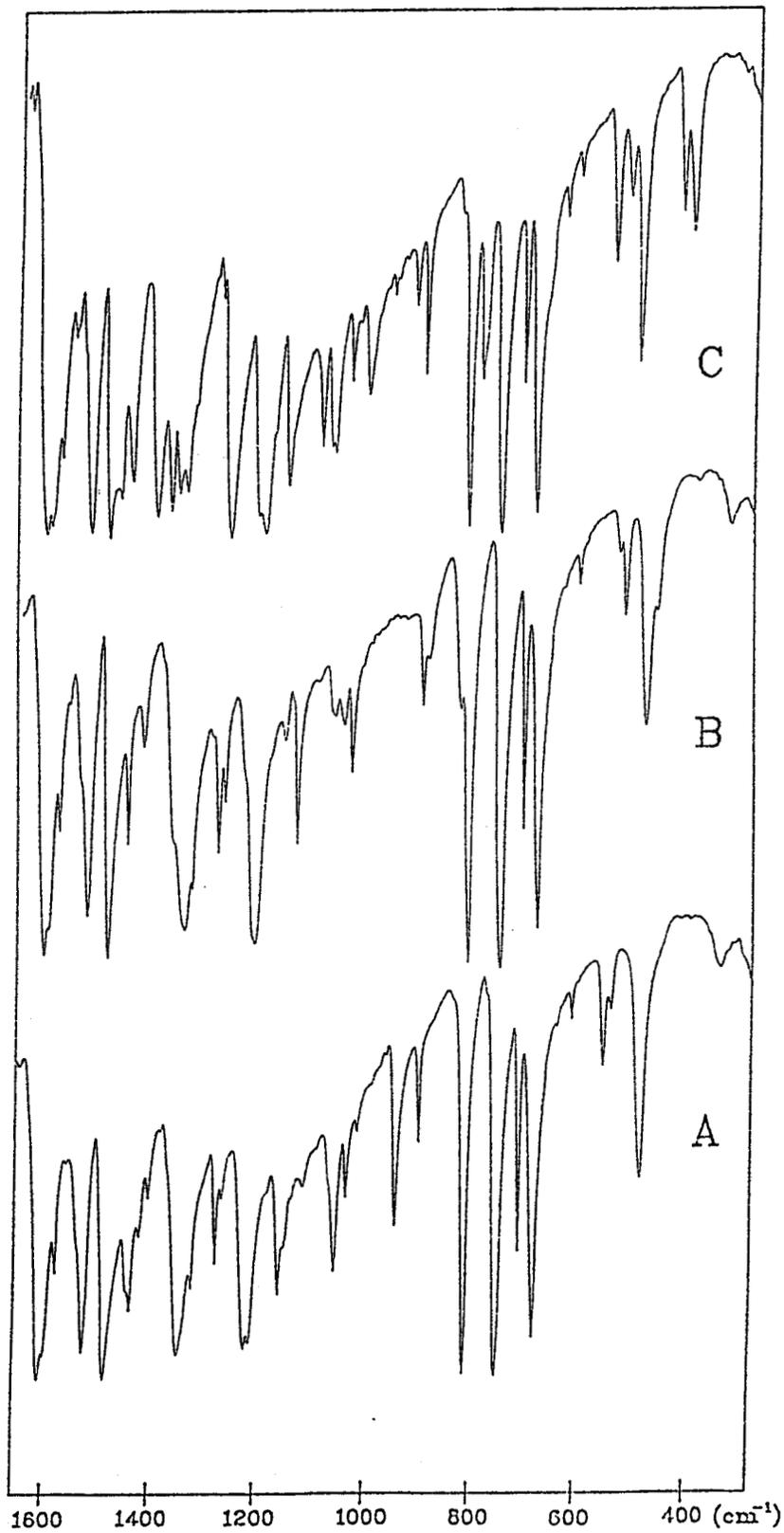


Figure II.3 : Spectres Infrarouge des espèces DMAB (A) , DMABd₆ (B) et DEAB (C) à l'état fondamental (pastilles de KBr) .

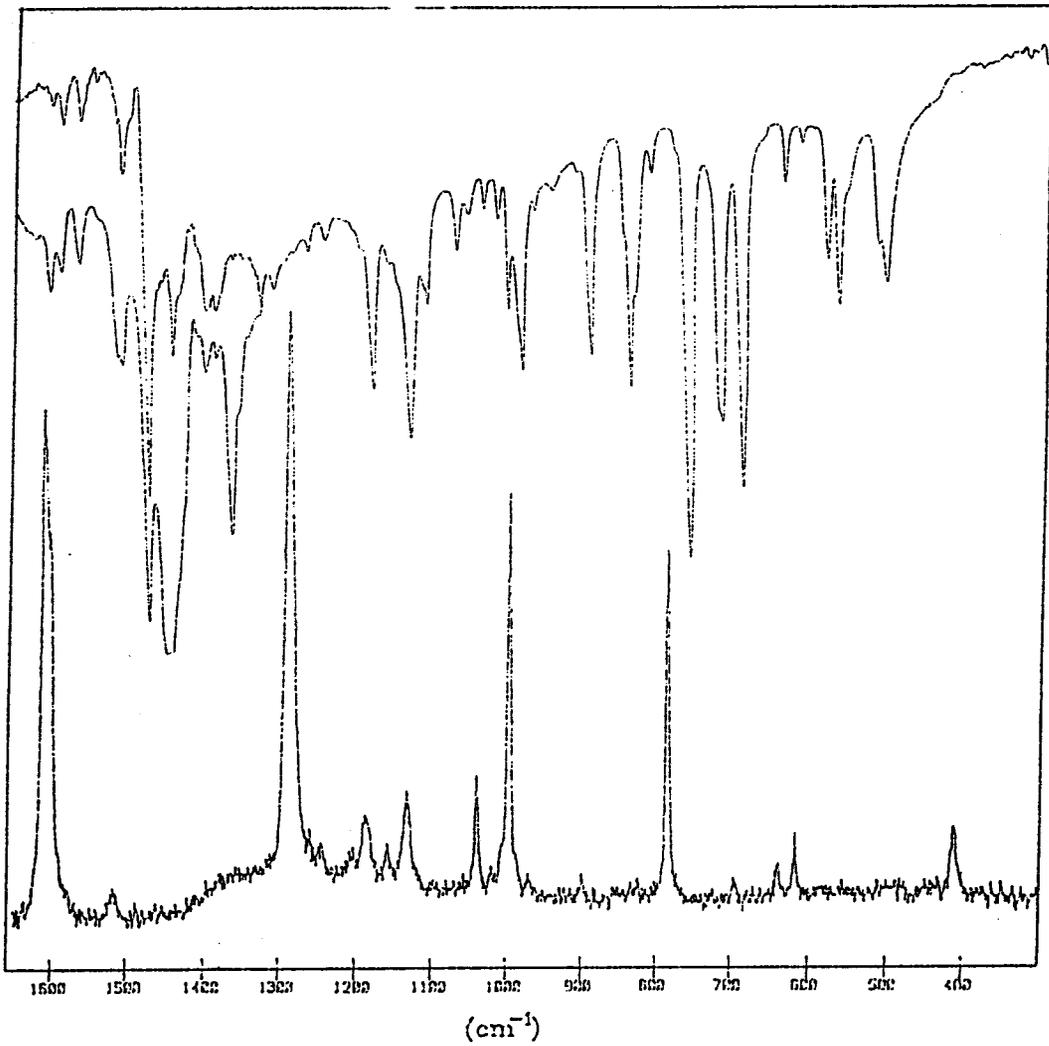


Figure II.4 : Spectre Raman ($\lambda_{\text{ex}} = 457.9\text{nm}$) et infrarouge de la base protonée DMABH⁺

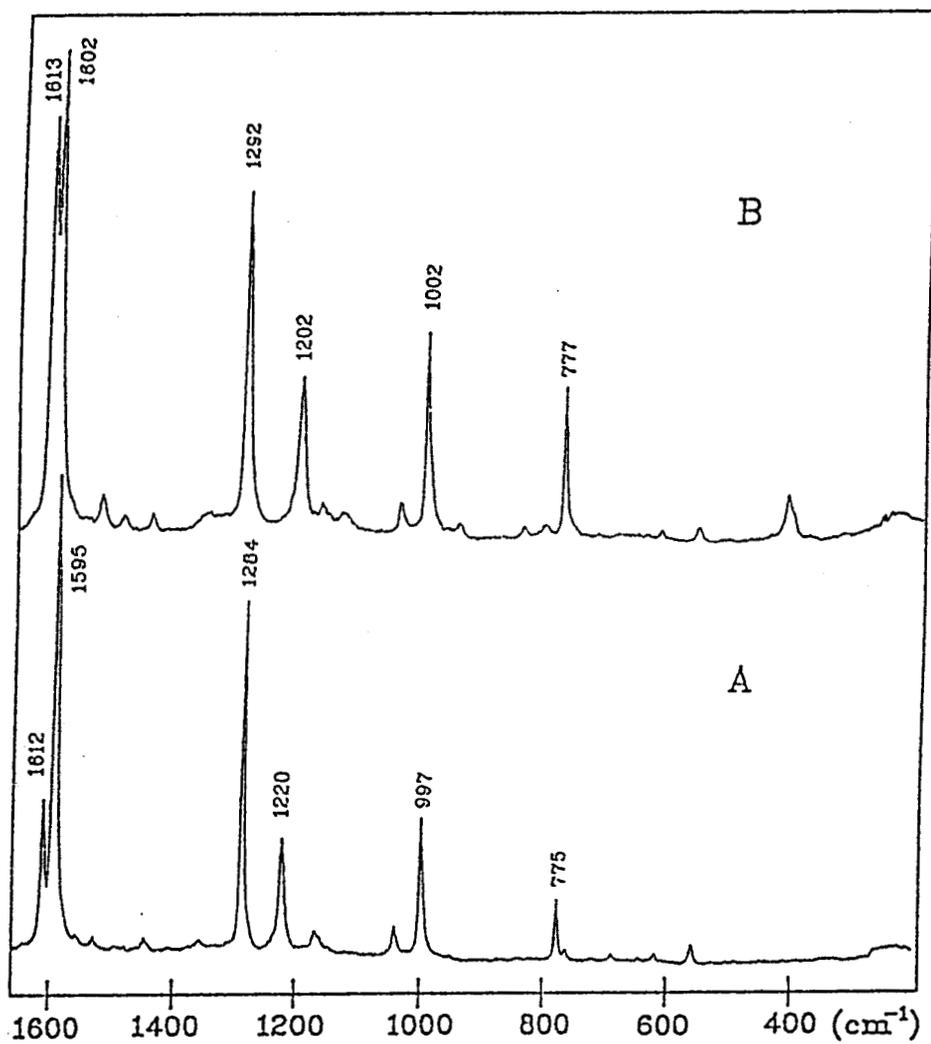


Figure II.5 : Spectres Raman ($\lambda_{\text{ex}} = 457.9\text{nm}$) de DMAB à l'état fondamental

A : DMAB à l'état solide (poudre monocristalline)

B : DMAB en solution dans le chloroforme (solvant soustrait)

BIBLIOGRAPHIE

1. L.V. VILKOV et J.P. TIMASHAVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 161, 351, 1965.
2. R. CERVELATTI, A. DAL BORGO et D.G. LISTER, J. Mol. Struct., 78, 161, 1982.
3. I. IKEMOTO, G. KATAGINI, S. NISHIMURA, K. YALENSKI et M. KURODA, Acta Crystallogr. B35, 2264, 1979.
4. V. GUICHARD, A. BOURKBA, M.F. LAUTIE, et O. POIZAT, Spectrochim. Acta, 45 A, 187, 1989.
5. E.B. WILSON, J. Phys. Rev., 45, 706, 1934.
6. G. VARSANYI, "Assignments for vibrational spectra of benzene derivatives", Adam Hilger, London, Vol. 1, 1974.
7. A. PERRIER-DATIN et J.M. LEBAS, J. Chim. Phys., 69, 591, 1972.
8. H. ISAKA, J. ABE, T. OHZEKI, Y. SAKINO, et H. TAKAHASHI, J. Mole. Struct., 178, 107, 1988.
9. J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 16, 428, 1960.
10. R.E. HESTER et K.P.J. WILLIAMS, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2, 77, 541, 1981.
11. Résultats non publiés (voir annexe 2).
12. G. ZERBI et S. SANDRONI, Spectrochim. Acta, 24 A, 483, 1968 ;
G. ZERBI et S. SANDRONI, Spectrochim. Acta, 24 A, 511, 1968.
13. B. PASQUIER et J.M. LEBAS, J. Chim. Phys. Chim. Biol., 64, 765, 1967.
14. A. GHANENS, L. BOKOBZA et C. NOEL, J. Mol. Struct., 159, 47, 1987.
15. a) N. KARBOWSKI, DEA, Lille 1989 ; b) Résultats non publiés (voir annexe 2).
16. Résultats non publiés (voir annexe 2).
17. A. HARGREAVES et S.H. RIZVI, Acta Cryst., 15, 365, 1962.
18. L.W. SCHACHELETTE, R.R. CHANCE, D.M. IVORY, G.G. MILLER et R.H. BOUGHAM, Synthetic Metals, 1, 307, 1979.
19. G. ZANNONI et G. ZERBI, J. Chem. Phys., 82, 31, 1985.
20. R.M. BARRETT et D. STEELE, J. Mol. Struct. 11, 105, 1972.
21. A. PROUTIERE, D. LEGOFF et M. CHABANEL, J. Mol. Struct., 49, 178, 1988.

- CHAPITRE III -

REACTIVITE PHOTOPHYSIQUE DES AMINES DMAB, DMABd₆ ET DEAB

1. Techniques expérimentales.....	39
1.1. Spectroscopie d'absorption transitoire.....	40
1.2. Spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps.....	41
1.3. Conclusion.....	50
2. Absorption transitoire : Résultats et discussions.....	50
3. Spectrométrie Raman résolue dans le temps : Etat triplet T ₁ de DMAB et de ses dérivés DMABd ₆ et DEAB.....	54
3.1. Résultats.....	54
3.2. Attribution des spectres.....	55
3.3. Discussion.....	60
4. Spectrométrie Raman résolue dans le temps : Radical cation de DMAB et de ses dérivés DMABd ₆ et DEAB.....	62
4.1. Résultats.....	62
4.2. Attribution des spectres.....	72
4.3. Discussion.....	73

Nous présentons dans ce chapitre une étude de l'état triplet et du radical cation de DMAB et DEAB par deux méthodes optiques complémentaires, l'absorption transitoire UV-visible et la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps.

La première partie (1) est consacrée à la description des dispositifs expérimentaux correspondant à ces deux techniques et à la comparaison des informations apportées par chacune d'elles.

Dans la deuxième partie (2) nous présentons les résultats obtenus par spectrométrie d'absorption transitoire et les attributions proposées pour les spectres obtenus dans les différents solvants.

Les deux dernières parties (3 et 4) seront consacrées à la présentation des résultats obtenus par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps respectivement pour les états triplets et les espèces ionisées. L'interprétation des spectres transitoires est fondée, d'une part sur celle proposée au chapitre précédent pour les états fondamentaux et d'autre part sur les études publiées pour des molécules voisines, en particulier les résultats obtenus pour le radical cation et/ou l'état triplet des amines aromatiques DMA, TMPD, TMB et du biphényle (cf. Chapitre I).

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude spectroscopique d'une espèce chimique transitoire nécessite de coupler temporellement la technique de génération de cette espèce et la technique d'observation spectroscopique. Dans le cas de processus photochimiques, les espèces transitoires sont généralement produites par une impulsion laser appropriée. Différentes techniques spectroscopiques résolues dans le temps ont été mises au point pour la détection de ces espèces :

- *Techniques optiques* (absorption (UV-visible), émission, diffusion Raman de

résonance, ...)

- *Techniques magnétiques* (RMN, RPE, CINDP, ENDOR, ...)

- *Techniques électriques* (conductimétrie, ...).

Les techniques optiques sont certainement celles qui se prêtent le mieux à l'étude des processus photochimiques puisque, dans ce cas, la génération du processus (impulsion de perturbation) et son observation (impulsion de sonde) résultent toutes deux de sources lumineuses pulsées qu'il est aisé de coupler temporellement.

Nous avons choisi pour cette étude deux méthodes optiques complémentaires : l'absorption transitoire UV-visible et la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps.

1.1. Spectroscopie d'absorption transitoire

Le schéma de principe du montage expérimental est indiqué sur la figure III.1. La perturbation de l'échantillon, c'est à dire le déclenchement du processus photochimique, est induite par une source laser pulsée (rubis J.K. Laser). L'observation est réalisée grâce à une source de lumière blanche fonctionnant en régime quasi-continu (lampe Xénon, Applied photophysics) dont le rayonnement est disposé perpendiculairement au faisceau de perturbation de façon à lui être superposé dans l'échantillon. L'excitation photolytique est portée à 347,5 nm (20 ns, 0,05 mJ) dans le pied de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ de DMAB. Cette impulsion correspond à la deuxième harmonique du laser à rubis. Le faisceau laser est focalisé sur une surface de $5 \times 2 \text{ mm}^2$ de l'échantillon. La densité de la lumière est ainsi de l'ordre de 25 KWatt.cm^{-2} .

La lumière d'analyse traversant l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (réseau 1200 traits/mm, résolution 4,6 nm, Applied Photophysics). Le rayonnement monochromatique est ensuite analysé à l'aide d'un photomultiplicateur (240-900 nm) connecté à l'amplificateur différentiel (7 A 13) d'un oscilloscope digital (Tektronix ,7912 AD). Cet oscilloscope permet de numériser le signal dans le temps et de fournir ainsi une analyse temporelle. Ainsi pour chaque élément spectral sélectionné par le monochromateur, on obtient une évolution de l'intensité lumineuse détectée par le photomultiplicateur en fonction du temps. Les signaux obtenus

successivement avec et sans impulsion de perturbation sont automatiquement traités pour donner la mesure de l'absorption. Cette mesure est enfin normalisée relativement à l'énergie de l'impulsion de perturbation, mesurée à l'aide d'une photodiode. Après normalisation des réponses pour chaque élément spectral, le spectre d'absorption transitoire complet est obtenu en juxtaposant tous ces éléments.

Les données sont stockées et traitées sur un ordinateur Apple II.

On constate que le principe de la prise de données de ce montage privilégie l'analyse temporelle du signal et se prête donc bien à l'étude cinétique des processus photochimiques.

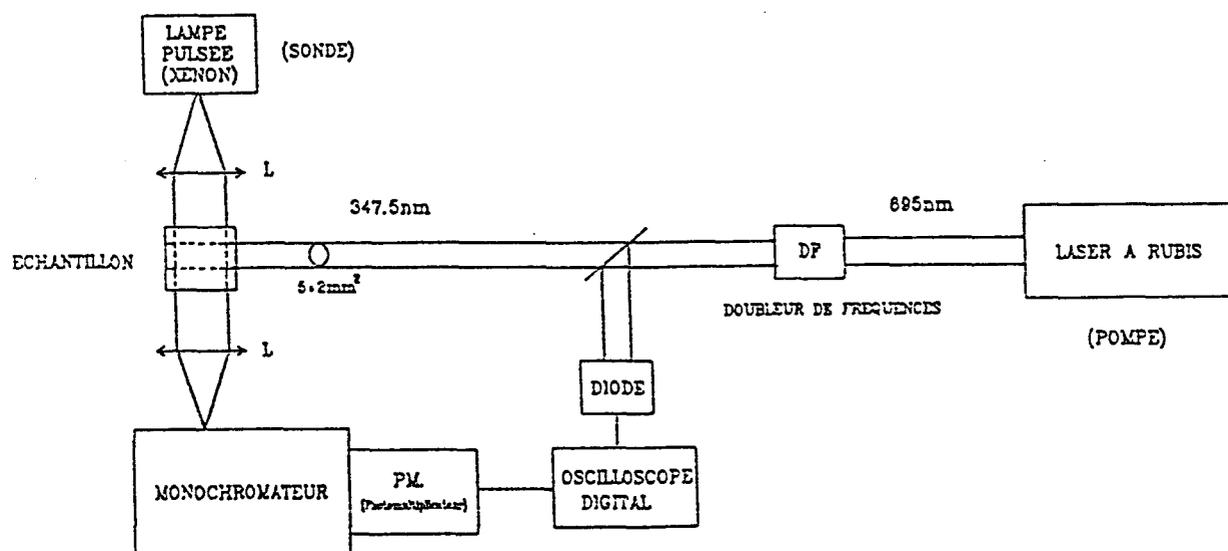


Figure III.1 : Représentation schématique du montage expérimental d'absorption transitoire .

1.2. Spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps

1.2.1. Principe

Cette technique spectroscopique consiste à observer le spectre Raman d'une espèce transitoire (état excité ou intermédiaire réactionnel) créée par une perturbation du système par une impulsion laser de longueur d'onde appropriée, dite "impulsion de pompe", et à analyser sa diffusion Raman excitée par une deuxième impulsion lumineuse, dite "impulsion de sonde",

retardée par rapport à la première. Son efficacité est due à deux facteurs ; d'une part la production d'une population élevée de molécules transitoires par l'action du flux lumineux intense du faisceau de pompe (supérieur de plusieurs ordres de grandeurs à celui délivré par un laser continu conventionnel) et d'autre part l'exploitation du phénomène d'exaltation de la diffusion Raman (effet Raman de résonance cf. annexe 1) qui apparaît lorsque la longueur d'onde de l'impulsion de sonde correspond à celle d'une transition électronique de l'espèce transitoire : dans ce cas, la diffusion Raman de cette espèce peut être observée sélectivement parce qu'elle est amplifiée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle des autres solutés qui, eux ne sont pas en résonance.

1.2.2. Montages expérimentaux

Les spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état triplet des composés étudiés ont été enregistrés à l'aide d'un montage expérimental existant au laboratoire comportant une seule source laser. L'acquisition d'une seconde source laser nous a conduit à modifier la partie excitation de ce montage afin d'améliorer ses performances. Les spectres des radicaux cations ont été enregistrés à l'aide de ce dernier montage.

Dans le premier montage, la partie excitation (Figure III.2) se compose d'un laser Nd : YAG (QUANTEL YG 581 C) délivrant des impulsions de ≈ 12 ns à 1064 nm, avec une fréquence de 10 Hz et une précision sur le déclenchement de 0,5 ns, pompant un laser à colorant (QUANTEL TDL 50). Les impulsions de pompe et de sonde sont obtenues à partir du même laser doublé et triplé en fréquence dont on sépare les harmoniques à l'aide d'un miroir dichroïque. Le laser à colorant est placé sur l'un de ces chemins optiques. Ceci implique que seule une des deux impulsions sera réellement accordable dans la gamme 220 - 750 nm, l'autre étant obligatoirement une des harmoniques du laser YAG (532 nm, 355 nm ou 266 nm). L'accord est obtenu par l'utilisation des différents colorants et par effet non linéaire dans les cristaux. La configuration utilisée pour l'étude de l'état triplet est représentée sur la figure III.3. La durée des impulsions se situe toujours entre 7 et 12 ns, selon le montage optique utilisé.

Le décalage temporel entre les deux impulsions est réglé par une ligne à retard optique (un retard de 10 ns équivaut à un parcours de 3 m dans l'air) ;

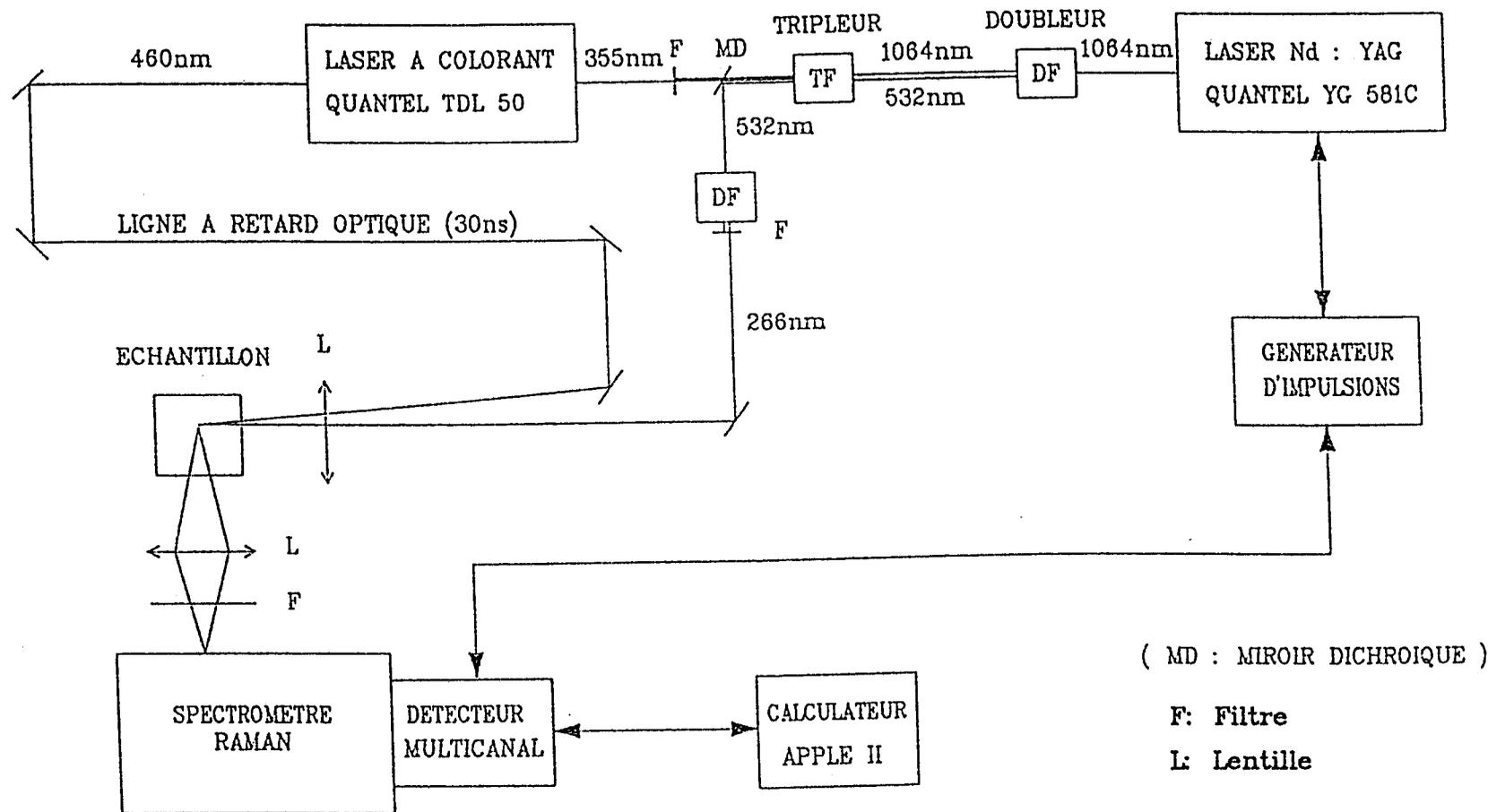


Figure III.2 : Schéma du montage de spectrométrie Raman résolue dans le temps utilisant une seule source laser.

le système ne permet guère de décaler les deux impulsions de plus de 60 ns, ceci en utilisant un télescope limitant la divergence du faisceau retardé.

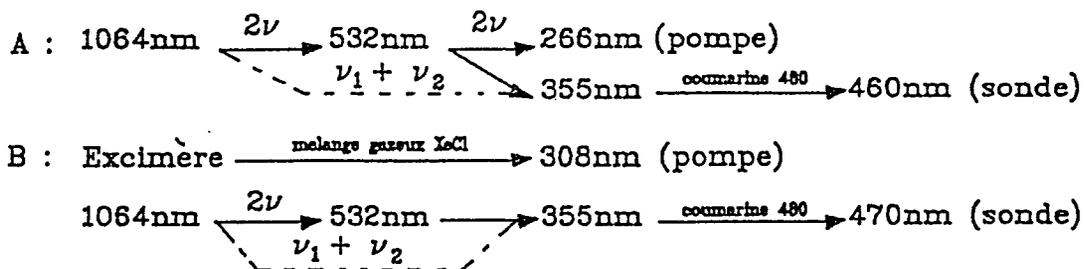


Figure III.3 : Configurations utilisées dans ce travail pour l'étude des espèces transitoires
 A : Etude de l'état triplet
 B : Etude du radical cation

Dans le second montage (Figure III.4), la partie excitation se compose de deux sources laser indépendantes. Un laser YAG pompant un laser à colorant (montage identique à celui ci-dessus) et un laser à excimère (QUESTEK SERIE 2000, MODEL 2420) qui délivre des impulsions de ~ 20 ns dans l'ultraviolet à une longueur d'onde qui dépend de la nature du mélange gazeux utilisé, avec une fréquence variable de 1 à 50 Hz et une précision sur le déclenchement de 2 ns. Les différentes longueurs d'onde émises par ce laser ainsi que les énergies par impulsion sont regroupées dans le tableau III.1. La configuration utilisée pour l'étude du radical cation est également représentée sur la figure III.3. Le laser à excimère est utilisé uniquement pour produire les impulsions de pompe à 308 nm.

Tableau III.1 : Caractéristiques du laser à excimère QUESTEK SERIE 2000 MODEL 2420

	F ₂	ArF	KrCl	KrF	XeCl	XeF
Longueur d'onde (nm)	157	193	222	248	308	351
Puissance moyenne en watt (50Hz)	0.4	10		20	10	8
Energie d'une impulsion (mJ)	10	275		400	200	200

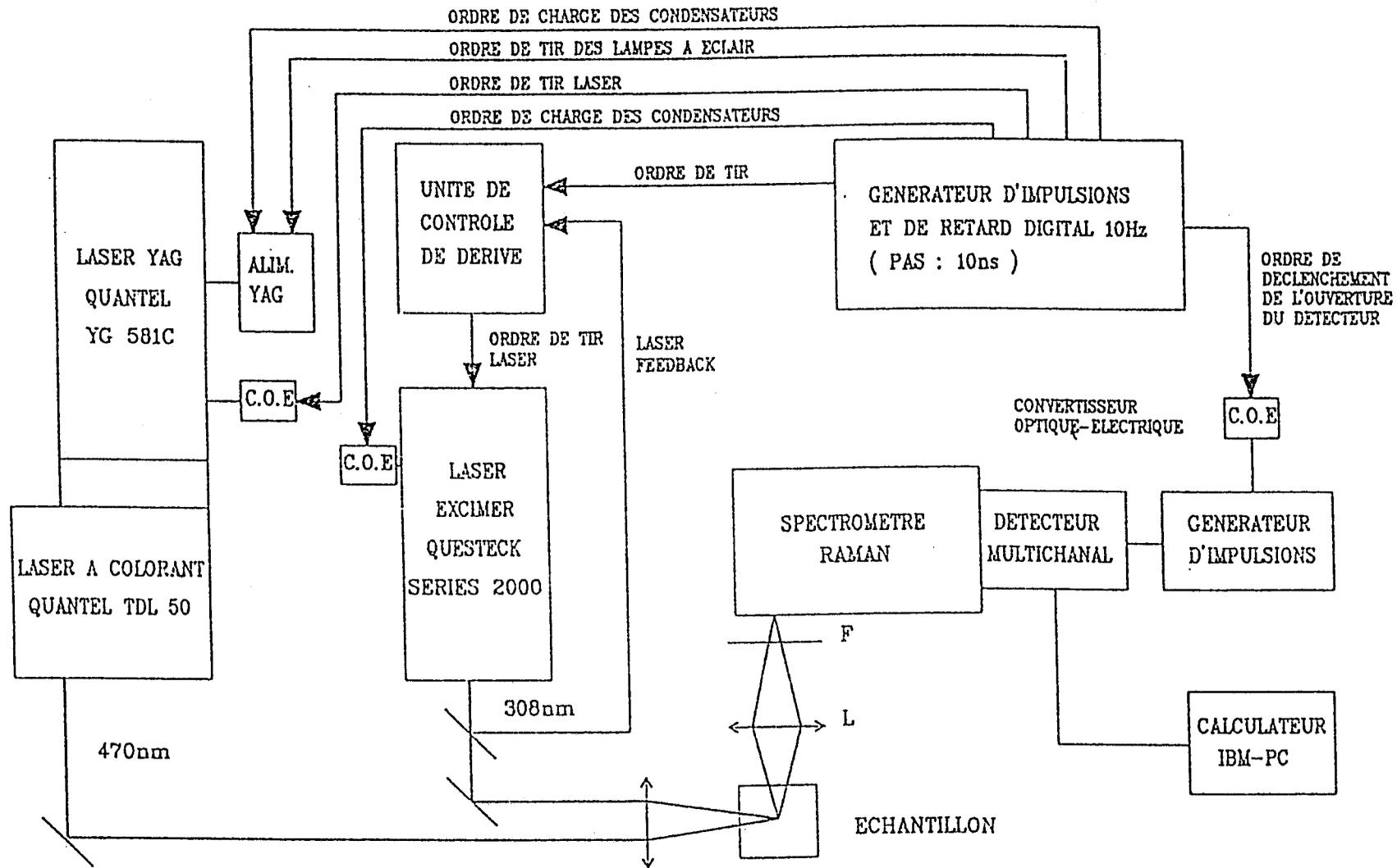


Figure III.4 : Schéma du montage de spectrométrie Raman résolue dans le temps utilisant deux sources laser distinctes.

Les deux sources laser sont connectées par un système électronique de synchronisation conçu et réalisé au laboratoire par C. ALLET et G. BUNTINX, qui permet de générer des retards entre les impulsions de pompe et de sonde allant de 0 jusqu'à 10 ms avec un pas de 10 ns. Le schéma de principe de ce système est représenté sur la figure III.4 [1]. Il est constitué d'une unité centrale (générateur d'impulsions et de retards digital) de laquelle partent tous les ordres de commandes :

- Trois ordres vers le YAG : un ordre de charge des condensateurs, un ordre de tir des lampes à éclair et un ordre de déclenchement de l'ouverture de la cellule de pockels (départ de l'impulsion laser).

- Deux ordres vers l'excimère : un ordre de charge des condensateurs et un ordre de tir laser qui transite par une unité de contrôle de dérive lente (Module QUESTEK 9200) introduisant un retard de $3,5 \mu\text{s} \pm 0,5 \mu\text{s}$ sur la ligne de déclenchement du laser. L'unité de contrôle de dérive lente mesure en permanence le temps τ_1 qui correspond au décalage temporel entre l'ordre entrant dans celui-ci et le tir laser effectif. Comme τ_1 varie en fonction de la tension de l'alimentation du laser (4ns/kV) et de la température du thyatron, l'ordre de déclenchement de l'impulsion laser est déplacé de manière à conserver τ_1 constant (Figure III.5).

- Un ordre vers le spectromètre pour déclencher l'ouverture du détecteur en synchronisme avec l'impulsion de sonde.

Tous les signaux de commandes sont transmis par des fibres optiques afin de supprimer les signaux parasites qui peuvent perturber le fonctionnement de l'installation. L'avantage de ce montage, par rapport au premier, réside dans les possibilités d'accorder précisément d'une part le décalage temporel entre les impulsions de pompe et de sonde, permettant d'aborder l'aspect cinétique des réactions photochimiques et d'autre part les longueurs d'onde de pompe et de sonde, permettant d'adapter les conditions d'excitations au problème rencontré.

Dans les deux montages, l'analyse du signal Raman est assuré par un spectromètre Raman multicanal UV-visible. Il est constitué d'une partie optique conçue pour la dispersion de la lumière diffusée, le spectrographe

[2,3] et d'un détecteur constitué d'une barrette de photodiodes intensifiée.

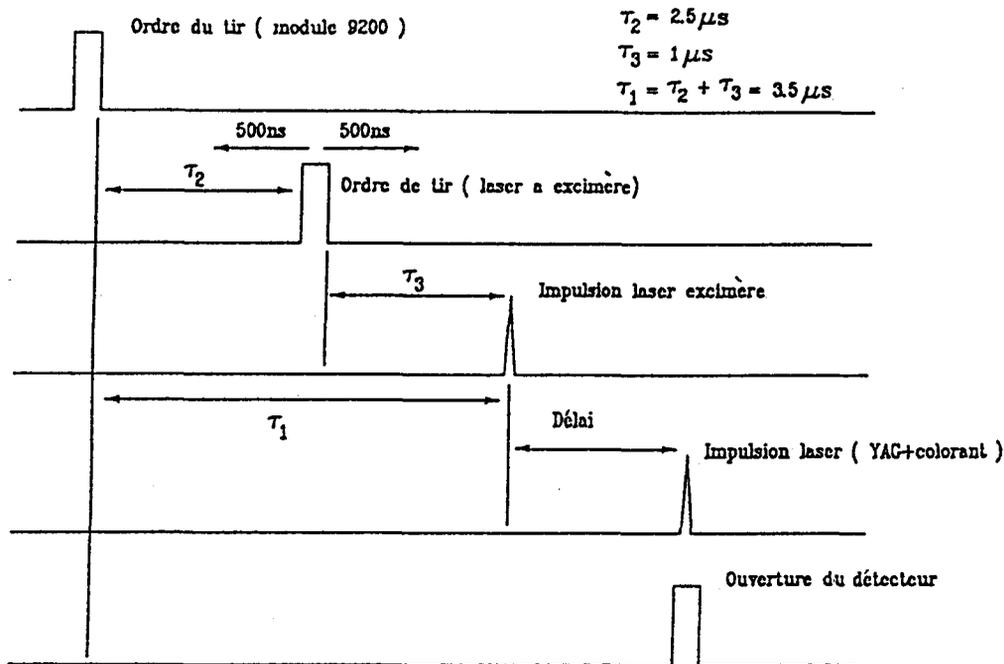


Figure III.5 : Chronogramme du montage expérimental de spectrométrie Raman résolue dans le temps utilisant deux sources laser indépendantes .

Le spectrographe utilisé est de type Czerny-Turner. Il possède comme élément dispersif un réseau plan gravé de 1800 traits/mm et comme collimateur et objectif de chambre deux miroirs concaves de 400 mm de distance focale ; ceci lui confère une dispersion linéaire réciproque de $65 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ à 470 nm.

Le détecteur multicanal est constitué d'une barrette linéaire de photodiodes (Réticon 1024 S) dont les 1024 diodes et leur système de lecture sont intégrés sur un cristal de silicium de 25,6 mm de longueur. Chaque diode a une surface utile de $2.5 \text{ mm} \times 25 \text{ } \mu\text{m}$. Afin d'augmenter la sensibilité du système, la barrette est précédée d'un tube intensificateur d'image à galette de microcanaux sensible dans la zone 200-700 nm auquel elle est couplée au moyen d'un faisceau de fibres optiques (Figure III.6).

La surface d'entrée photosensible de l'intensificateur (photocathode) reçoit le faisceau lumineux issu du spectrographe. Les électrons produits à la photocathode sont accélérés par une tension faible V_1 (-200 V) avant de pénétrer dans les microcanaux polarisés ($V_2 = -700 \text{ V}$) dans lesquels chacun crée une avalanche d'électrons secondaires par chocs sur les parois ; ces

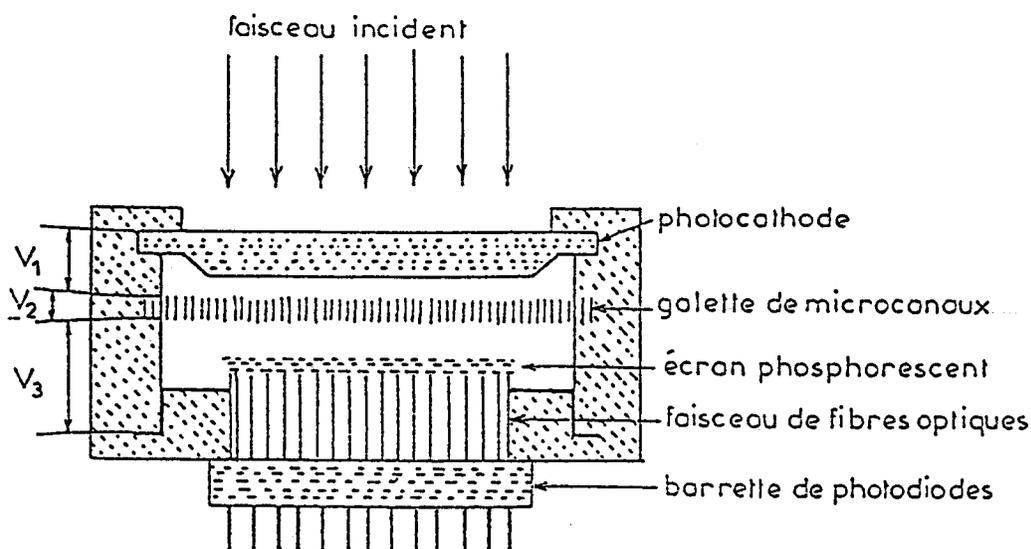


Figure III.6 : Coupe du système de détection utilisé dans le montage expérimental de spectrométrie Raman résolue dans le temps .

derniers enfin sont accélérés par un potentiel élevé ($V_3 = -6$ kV) et viennent frapper un écran phosphorescent contre lequel est plaqué le faisceau de fibres couplé avec les photodiodes. Ce système permet d'obtenir un gain photonique de l'ordre de 10^4 . Sa dynamique est de $2.5 \cdot 10^3$ et sa détectivité de 10^{17}W^{-1} , soit une sensibilité sensiblement équivalente à celle d'un photomultiplicateur, si l'on maintient la barrette à basse température (-25°C). Le détecteur est de plus facilement obturable (ou activé) par l'annulation de la tension V_1 entre la photocalhode et la galette de microcanaux. Expérimentalement, la tension V_1 est maintenue nulle et un signal de synchronisation fourni par le laser dans le premier montage et par l'unité centrale dans le second est utilisé pour commander la modification de cette tension pendant une brève durée (10-20 ns). La position de la porte ainsi créée peut être déplacée de façon à être synchronisée avec l'arrivée du signal Raman sur le détecteur.

L'intérêt de la détection pulsée est de permettre de s'affranchir des luminescences parasites, en particulier la fluorescence, et d'intégrer seulement pendant un temps très court la diffusion Raman de l'espèce examinée (Figure III.7). L'acquisition du signal est commandée par un microordinateur Apple II dans le premier montage et par un IBM PC AT dans le second. Les spectres sont en général moyennés sur environ 1000 impulsions laser.

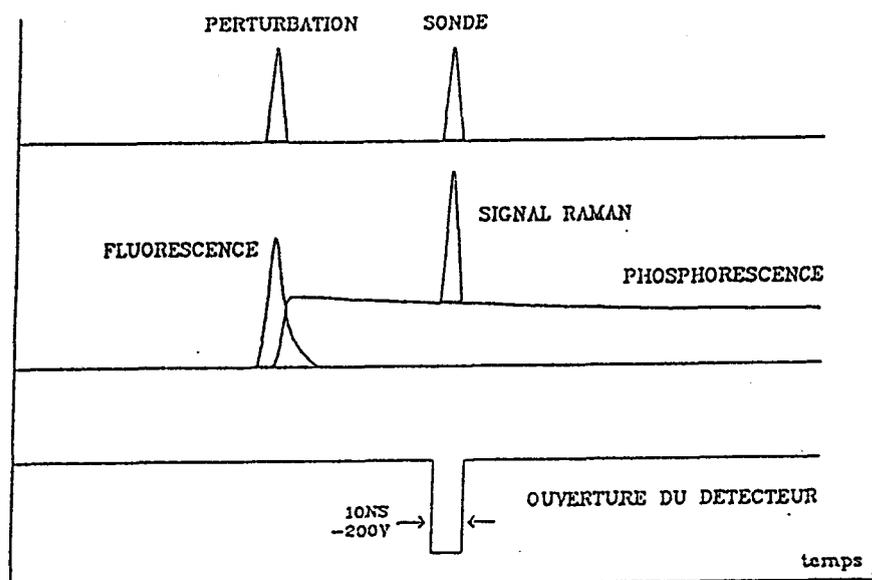


Figure III.7 : Schéma de principe du détecteur obturable

Dans les deux montages utilisés, les faisceaux de pompe et de sonde sont collinéaires et sont focalisés en un même point dans l'échantillon par une lentille commune. On s'efforce toujours de focaliser un peu moins le faisceau de pompe de façon à ce que la région sondée soit entièrement incluse dans celle où les molécules ont été préalablement photoexcitées. On a de plus intérêt à limiter la focalisation des deux faisceaux de façon à s'affranchir des mécanismes photochimiques indésirables, notamment l'ionisation biphotonique, ainsi que pour diminuer les risques de dégradation de la cuve en quartz qui contient la solution. Le couplage entre la zone de l'échantillon analysée et le spectrographe est assuré par un objectif de transfert composé de deux lentilles minces en silice fondue, de focales 100 et 250 mm. Compte tenu de la hauteur utile de la fente d'entrée du spectromètre (limitée par la hauteur du détecteur) on doit ajuster la concentration de la solution de façon à ce que le faisceau de pompe ne pénètre que de quelques millimètres dans la cuve.

Enfin pour chaque mesure, un spectre est enregistré avec l'impulsion de sonde uniquement, celui-ci est essentiellement caractéristique du solvant. Un second spectre est enregistré dans la configuration perturbation + sonde qui correspond à la superposition des bandes du solvant et celles de l'espèce

transitoire. Le spectre transitoire est obtenu par soustraction des deux mesures.

1.3. Conclusion

La technique de spectrométrie Raman transitoire utilisée conduit à l'obtention d'un spectre complet pour un décalage temporel déterminé entre les impulsions de pompe et de sonde. Une analyse cinétique du signal nécessite de juxtaposer (après normalisation) les spectres obtenus pour différents décalages temporels. Cette technique privilégie par conséquent l'aspect spectral de l'analyse.

Par contre, la technique utilisée pour la spectrométrie d'absorption transitoire conduit à l'obtention, pour chaque élément spectral, de l'évolution temporelle du signal. Elle privilégie donc l'aspect cinétique de l'analyse. La reconstitution du spectre d'absorption nécessite de juxtaposer (après normalisation) les mesures effectuées pour chaque élément spectral.

Du fait de la faible sensibilité de la spectroscopie Raman par comparaison avec l'absorption, les conditions énergétiques d'excitation (pompe et sonde focalisées, intensité > 1 mJ/impulsion) sont très supérieures dans le premier cas. De ce fait, les processus biphotoniques (ionisation par exemple) sont favorisés. De plus, du fait de la forte concentration des espèces transitoires produites dans ces conditions, les processus de déclin de deuxième ordre (annihilation triplet-triplet, dimérisation radicalaire ou disproportionation, par exemple) apparaissent également amplifiés dans les mesures Raman, de sorte que l'observation des phénomènes cinétiques du premier ordre se trouve perturbée.

Pour ces différentes raisons, l'absorption transitoire s'est révélée être beaucoup plus fiable pour l'analyse cinétique des processus réactionnels.

La diffusion Raman transitoire est apparue en revanche beaucoup mieux adaptée à l'étude structurale des espèces intermédiaires.

2. ABSORPTION TRANSITOIRE : Résultats et discussions

Les spectres d'absorption transitoires (350-750 nm) obtenus après

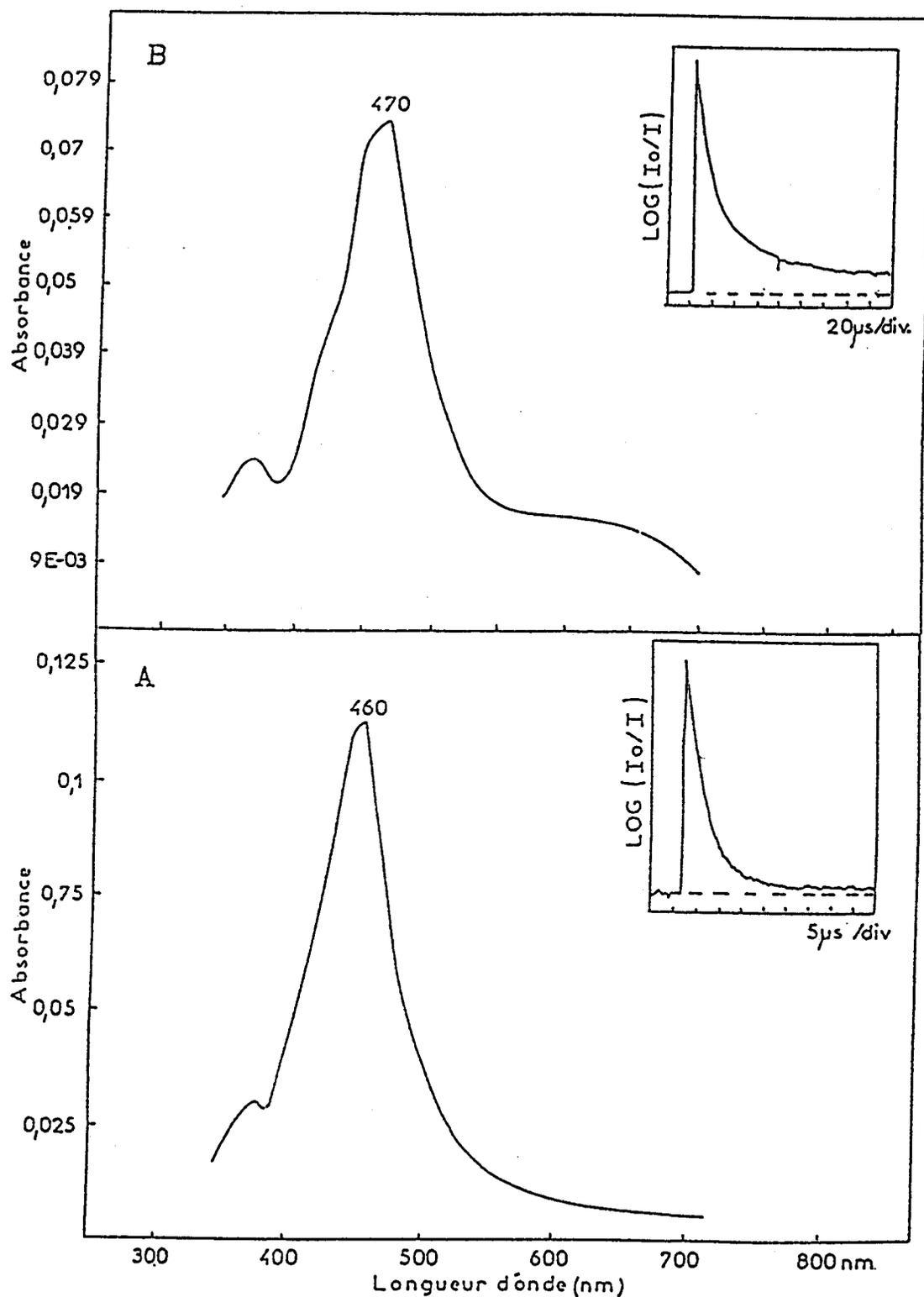


Figure III.8 : Spectres d'absorption transitoire enregistrés une microseconde après l'excitation laser à 347.5nm d'une solution déaérée de DMAB ($10^{-4}M$)
A : Dans le cyclohexane
B : Dans l'acétonitrile
Les encarts indiquent les déclin de l'absorption transitoire à 460nm (A) et à 470nm (B).

photolyse laser à 347.5 nm de solutions déaérées de DMAB (10^{-4} M) dans le cyclohexane et l'acétonitrile, à température ambiante, sont représentés sur la figure III.8. La position de l'excitation à 347.5 nm relativement à la bande d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$ de DMAB est indiquée sur la figure III.9. La décroissance du signal en fonction du temps relevée au maximum d'absorption est représentée également pour chaque cas dans les encarts de la figure III.8.

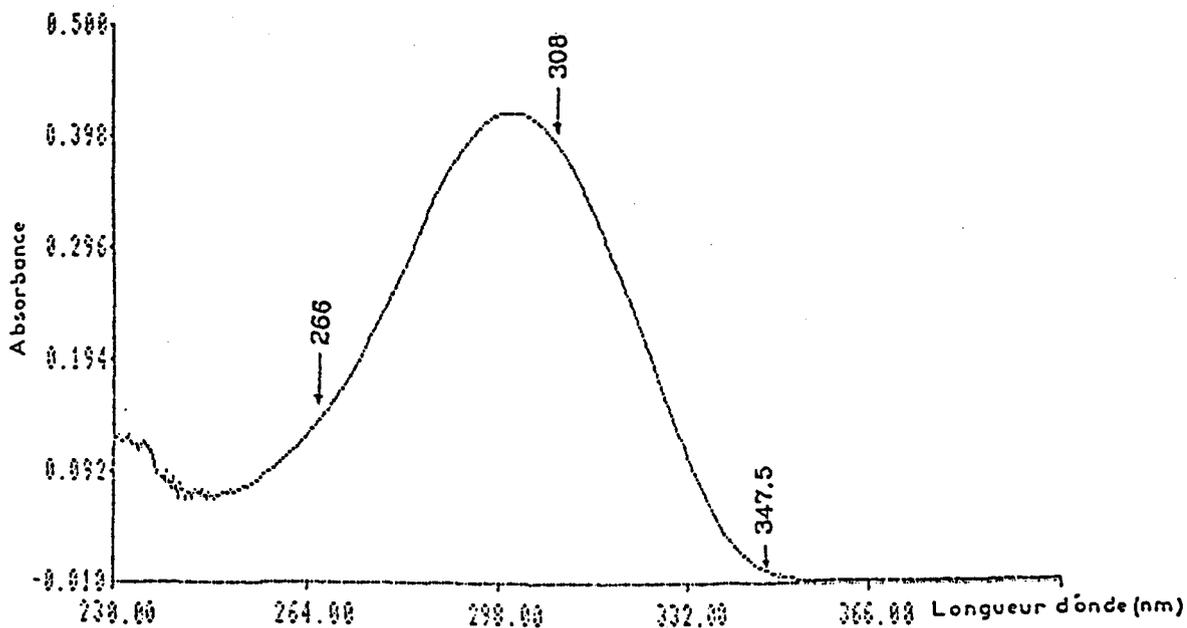


Figure III.9 : Position des différentes excitations utilisées dans cette étude par rapport à la bande d'absorption de l'état fondamental de DMAB

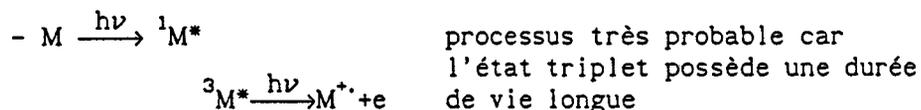
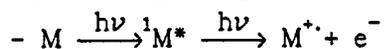
Dans le cyclohexane le spectre présente une forte bande d'absorption dont le maximum est situé à 460 nm et dont la largeur à mi hauteur atteint 65 nm. La cinétique de déclin du spectre dépend fortement du taux d'oxygène dissou dans la solution ; par conséquent nous attribuons cette absorption à l'état triplet de DMAB. La décroissance du spectre en fonction du temps dans une solution de cyclohexane déaérée est monoexponentielle et caractérisée par une durée de vie de $\sim 4,9 \mu\text{s}$. L'aspect général du spectre demeure inchangé durant sa décroissance, indiquant que l'état triplet est seul responsable de cette absorption. Ce résultat est conforme à la réactivité observée pour des molécules voisines : en effet pour le biphényle [4,5,6] ou la tétraméthylebenzidine (TMB) [7,8,9] seul l'état triplet T_1 est peuplé de façon significative par photolyse dans les solutions de cyclohexane.

Dans des solutions d'acétonitrile, le spectre obtenu présente une bande d'absorption intense ($\lambda_{\max} = 470$ nm), semblable à celle observée dans le cyclohexane. Cependant elle en diffère par son comportement cinétique. En effet son intensité varie peu avec la présence d'oxygène dans la solution et son déclin temporel ne peut être décrit, ni par une fonction monoexponentielle, ni par une fonction biexponentielle. Enfin les temps de vie mesurés à différentes longueurs d'onde (370, 420, 470 et 650 nm) ne sont pas identiques. Par conséquent cette absorption ne caractérise pas l'état triplet. On sait que pour les amines aromatiques (TMB, DMA et TMPD) [9-15] et les dérivés du biphenyle [5,16] l'espèce formée principalement dans les solvants polaires est le radical cation (ionisation biphotonique directe ou ionisation monophotonique assistée par le solvant) (Figure III.10). Par analogie avec ces résultats, nous attribuons l'absorption observée dans l'acétonitrile déaéré principalement au radical cation de DMAB. Cette attribution sera discutée définitivement lors d'expériences de spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps.

- 1) Ionisation biphotonique (solvant non polaire, condition de puissance importante)



Trois possibilités



- 2) Ionisation monophotonique (solvant polaire)

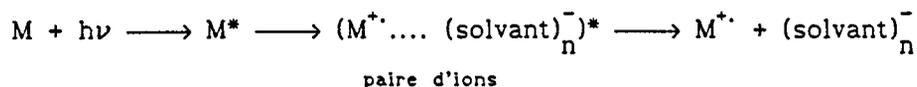


Figure III.10 : Principaux mécanismes d'ionisation des molécules aromatiques dérivant du biphenyle [25]

Les spectres d'absorption électronique de ${}^3\text{DMAB}$ et $\text{DMAB}^{\bullet+}$ sont tout-à-fait comparables à ceux observés respectivement pour ${}^3\text{TMB}$ ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) [9] et $\text{TMB}^{\bullet+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$) [9]. Il semble donc au premier abord que les transitions $T_n \leftarrow T_1$ d'une part et $R^{\bullet+} \leftarrow R^{\bullet}$ d'autre part, observées dans cette région soient respectivement de même nature dans les deux composés TMB et DMAB. Ceci suggère que la structure de l'état triplet de DMAB est probablement très proche de celle de ${}^3\text{TMB}$ [7,8] présentant une conformation plane avec une distorsion quinoïdale étendue à l'ensemble de la molécule. De même, on peut supposer que la structure du radical cation $\text{DMAB}^{\bullet+}$ est très voisine de celle de $\text{TMB}^{\bullet+}$ [7,10] et, comme dans ce dernier cas, se rapproche de celle de l'état triplet (cf. Chapitre I)..

L'étude de ces espèces par spectrométrie Raman résolue dans le temps apportera une réponse beaucoup plus précise sur la conformation et la configuration électronique des espèces transitoires de DMAB et confirmera ou non les hypothèses avancées sur la structure de ces espèces.

3. SPECTROMETRIE RAMAN RESOLUE DANS LE TEMPS : ETAT TRIPLET T_1 DE DMAB ET DE SES DERIVES DMABd_6 ET DEAB

3.1. Résultats

Les spectres Raman de résonance résolus dans le temps ($500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) de DMAB, DMABd_6 et DEAB en solution $\sim 5.10^{-3} \text{ M}$ (saturées d'azote) dans le cyclohexane hydrogéné (C_6H_{12}) et dans le cyclohexane deutérié (C_6D_{12}) ont été obtenus avec une impulsion de pompe à 266 nm (2 mJ, 12 ns) (excitation dans le pied de la bande d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$, Figure III.9) et une impulsion de sonde à 460 nm (2 mJ, 8 ns) en résonance avec la transition $T_n \leftarrow T_1$ Figure III.8), le délai fixé entre les deux impulsions étant de 30 ns. Le montage utilisé est représenté sur la figure III.2.

Les spectres obtenus avec l'excitation de sonde seulement correspondent exclusivement aux spectres des solvants (l'état fondamental n'est pas détecté car il est très dilué et n'est pas enregistré dans des conditions de résonance Raman à 460 nm). Les spectres enregistrés avec le système d'excitation pompe + sonde présentent de nouveaux signaux intenses caractéristiques d'une espèce transitoire. De la même manière que lors des mesures d'absorption

transitoires, ces signaux sont très atténués lorsque la solution est saturée d'oxygène et sont attribués sans ambiguïté à l'état triplet T_1 . Dans tous les spectres enregistrés, aucune raie n'a été observée en dessous de 900 cm^{-1} .

Dans le méthanol, le spectre de l'état triplet T_1 est également observé mais il est superposé à celui d'une autre espèce transitoire qui sera identifiée plus loin.

Les spectres enregistrés pour les trois dérivés étudiés, à l'état brut et après soustraction des raies du solvant (cyclohexane), sont présentés sur les figures III.11 et III.12. Les fréquences observées et les attributions proposées sont regroupées dans le tableau III.2.

3.2. Attribution des spectres

La forte exaltation de l'intensité des spectres Raman de l'état triplet, due à un important effet de résonance, indique que la diffusion Raman de résonance est gouvernée principalement par un processus de type Franck-Condon. Par conséquent, on peut attendre que seuls les modes de vibration totalement symétriques de la molécule présentent une activité Raman de résonance et soient observés (voir annexe 1).

Par analogie avec les résultats obtenus pour l'état triplet de TMB [7.8], il est probable que celui de DMAB possède une structure plane avec une symétrie C_{2v} du squelette $\Phi-\Phi-NC_2$. On attend dans cette hypothèse à part les vibrations des groupes alkyles, 18 vibrations A_1 entre 1700 et 200 cm^{-1} dont 15 appartiennent aux cycles (1^a , 1^b , $6a^a$, $6a^b$, 12^a , 12^b , $8a^a$, $8a^b$, $19a^a$, $19a^b$, $18a^a$, $18a^b$, $9a^a$, $9a^b$, et $7a$ (ν cycle-cycle) et trois caractérisent le groupement NC_2 (ν^s N-cycle, $\nu^s NC_2$ et $\Delta^s NC_2$) (cf. Chapitre II, Tableau II.2).

Le spectre de l'état triplet de DMAB (respectivement DEAB) est effectivement très semblable à celui reporté pour 3TMB (respectivement 3TEB). Les modes observés apparaissent à des fréquences très voisines voire même identiques pour certains. L'activité et l'exaltation relative de ces modes étant comparables dans les deux cas (Tableau III.2), leur attribution peut être établie en grande partie par analogie avec les résultats connus pour l'état triplet de TMB [8].

Tableau III.2 : Attribution des spectres Raman de résonance de l'état triplet de DMAB, DMABd₆ et DEAB et comparaison avec les fréquences observées pour l'état triplet de TMB, TMBd₁₂ et TEB (d'après la référence [7])

DMAB S ₀	DMAB T ₁	TMB T ₁	DMABd ₆ S ₀	DMABd ₆ T ₁	TMBd ₁₂ T ₁	DEAB S ₀	DEAB T ₁	TEB T ₁	Attributions
1613	1596	1593	1611	1597	1592	1613	1598	1593	8 ^b _a
1602	1592		1601	1590		1602	1593		8 ^a _a
1527	1495	1508	1527	1492	1504	1526	1496	1506	19 ^b _a
1491	1448		1490	1449		1491	1455		19 ^a _a
1486	1476	1479	1139	1130	1132	1484	1479	1476	δ CH ₃ /CD ₃
1354	1374	1380	1350	1375	1378	1361	1398	1408	ν _{N-cycle}
1292	1356	1360	1293	1358	1365	1295	1359	1364	ν _{cycle-cycle}
						1273	1271	1269	CH ₂ twisting
1202	1212	1219	1204	1213	1212	1205	1215	1214	9 _a
1167	1165	1162				1158	1153	1152	ρ _{CH₃}
						1078	1074		CH ₂ wagging
1042	955	957	1036	950	956	1044	951	955	18 _a
1002	982		1002	981		1002	982		12 ^a
947	934	942							ν ^s _{NC₂}

ν : élongation ; δ = déformation dans le plan ; ρ = rocking,
 Les indices supérieurs (a ou b) correspondent aux cycles phényles
 de la molécule (a: cycle mono-sub. ; b: cycle di-sub.) ; les indices
 inférieurs correspondent à la notation de Wilson .

Ainsi, les raies observées vers 1596, 1212 et 955 cm⁻¹, insensibles à la deutériation des groupements méthyles ou à leur substitution par des groupements éthyles, correspondent sans ambiguïté aux vibrations de cycle très caractéristiques 8_a (élongation CC de type quinoïdale), 9_a et 18_a (déformations CCH), respectivement. Ces bandes sont observées à 1593, 1219 et 957 cm⁻¹ dans les spectres de ³TMB [8]. De même, la forte bande située vers 1374 cm⁻¹ dans les spectres de ³DMAB et ³DMABd₆, présentant une épaule vers 1356 cm⁻¹, a la même allure que celle située vers 1380 cm⁻¹ dans le spectre de ³TMB et ³TMBd₁₂. Cette bande donne lieu à deux composantes bien distinctes vers 1398 et 1359 cm⁻¹ dans le spectre de ³DEAB de la même façon que dans

celui de ^3TEB . En accord avec les arguments développés dans ce dernier cas [7,8], - notamment la faible sensibilité de ces signaux à la substitution isotopique - nous les attribuons à des modes faisant intervenir les mouvements d'élongation de la liaison N-cycle, pour le premier et de la liaison intercycle pour le second.

De plus les raies situées à 1476 et 1165 cm^{-1} dans le spectre de $^3\text{DMAB}$ disparaissent par deutériation des méthyles et sont attribuables à des vibrations $\delta(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$. Par analogie, les raies à 1479, 1271, 1153 et 1074 cm^{-1} dans le spectre de $^3\text{DEAB}$ correspondent à des déformations caractéristiques des groupements éthyles. Enfin la raie observée à 934 cm^{-1} dans le spectre de $^3\text{DMAB}$ uniquement est probablement due au mouvement d'élongation symétrique des liaisons N-méthyle ($\nu^s\text{NC}_2$). L'ensemble de ces vibrations des groupements alkyles est observé identiquement dans les spectres des dérivés ^3TMB et ^3TEB .

Toutefois quelques raies supplémentaires caractérisent le spectre de $^3\text{DMAB}$ relativement à celui de ^3TMB . Ces raies peuvent être expliquées par l'abaissement de symétrie constaté en passant de ^3TMB (symétrie D_{2h}) à $^3\text{DMAB}$ (symétrie C_{2v}) et par la non équivalence des deux cycles benzéniques dans le dernier cas. Cette non équivalence des cycles mono et disubstitué a déjà été discutée en détail lors de l'attribution des spectres vibrationnels de l'état fondamental (Cf. Chapitre II). Ainsi la raie située vers 982 cm^{-1} dans les spectres des trois dérivés à l'état triplet, non observée dans ceux des dérivés de ^3TMB et ^3TEB , correspond au mode de déformation dans le plan 12, du cycle monosubstitué (rappelons que ce mode est abaissé vers 700-800 cm^{-1} dans les cycles paradisubstitués. Cependant il n'a pas été détecté dans le spectre de ^3TMB). Ce mode est observé à une fréquence très voisine (985 cm^{-1}) dans le spectre du biphényle à l'état triplet [4,5].

D'autre part, deux raies vers 1490 et 1448 cm^{-1} , dont la fréquence n'est pas sensiblement affectée par la nature des groupements alkyles, sont attribuables à deux composantes du mode de cycle 19a (une seule composante à 1508 cm^{-1} caractérisait ce mode dans ^3TMB). De même la raie attribuée au mode 8a (1596 cm^{-1}) est dissymétrique et présente un épaulement à 1592 cm^{-1} . Ce dédoublement indique également l'existence de deux composantes pour le mode 8a. La comparaison des fréquences de vibration des modes 8a et 19a observés

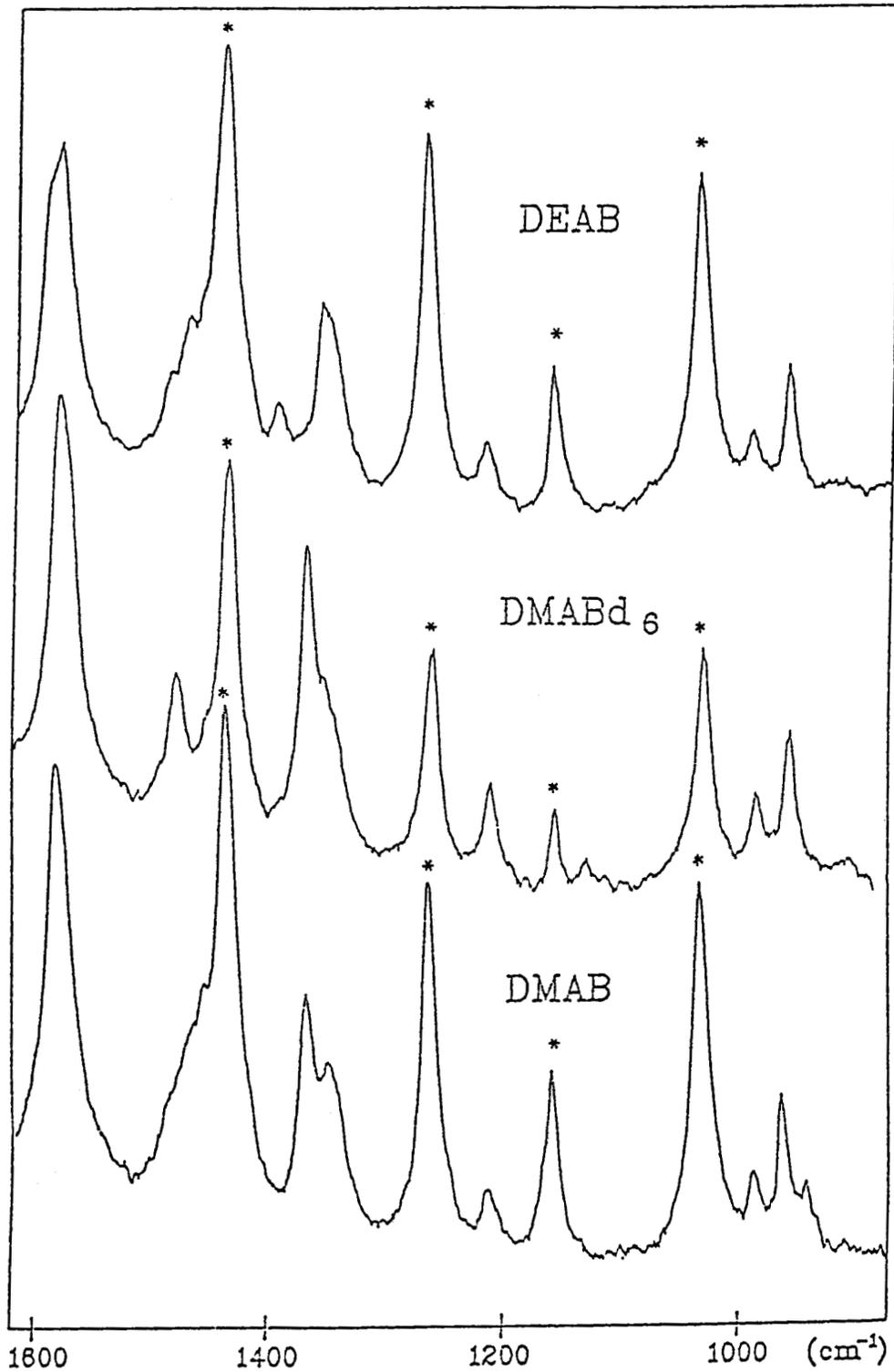


Figure III.11 : Spectres Raman de résonance de l'état triplet de DMAB , DMABd₆ et DEAB ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) dans le cyclohexane , avant soustraction des raies du solvant (Pompe: 266nm ; Sonde: 460nm ; Délai: 30ns)
* Signale les raies du solvant

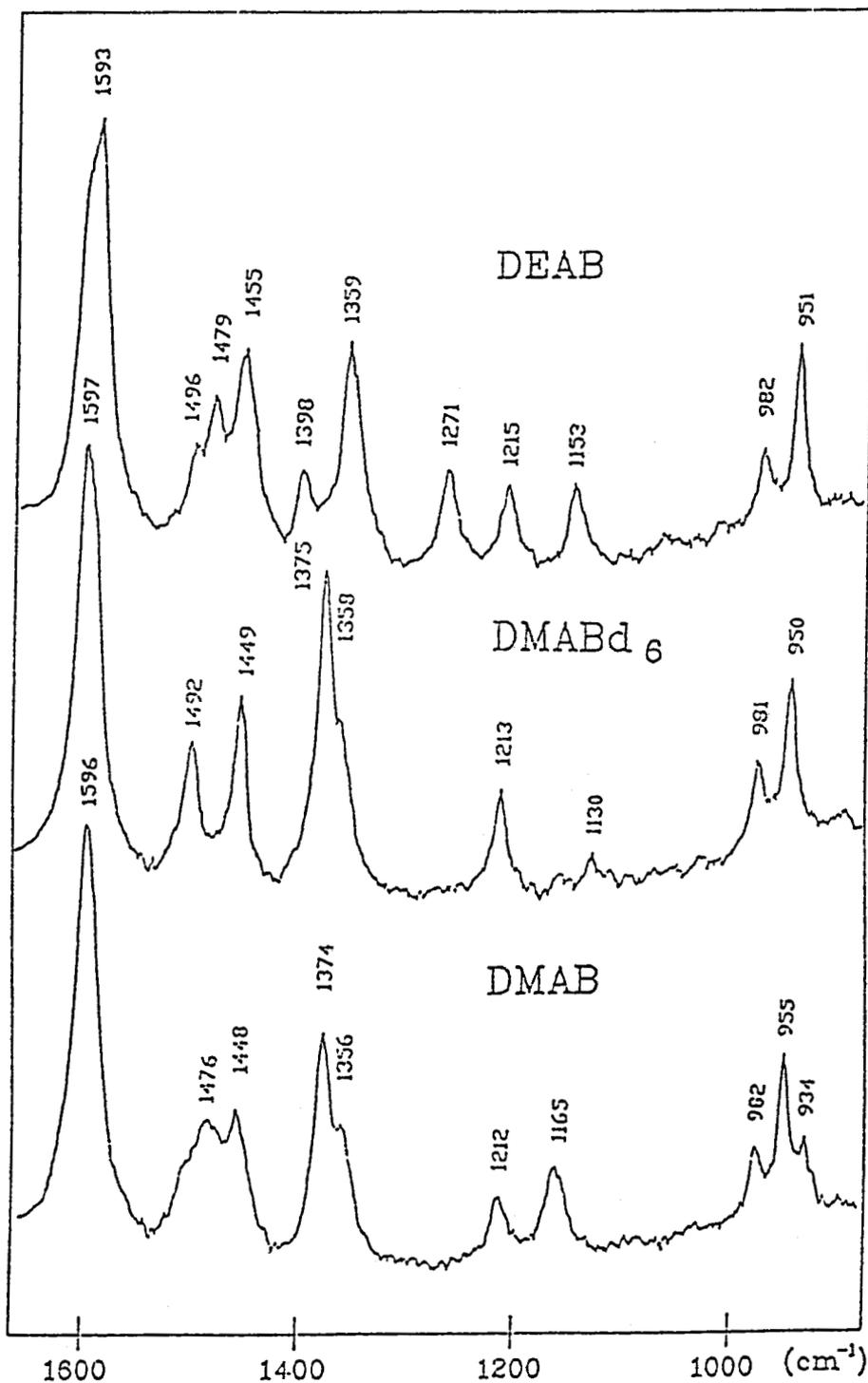


Figure III.12 : Spectres Raman de résonance de l'état triplet de DMAB , DMABd₆ et DEAB ($5 \cdot 10^{-3}$ M) dans le cyclohexane , après soustraction des raies du solvant (Pompe: 266nm ; Sonde: 460nm ; Délai: 30ns).

dans le spectre Raman de résonance de l'état triplet du biphenyle (1570 et 1476 cm^{-1} respectivement) [4] et dans celui de TMB (1593 et 1508 cm^{-1}) [8] suggère que dans le cas de $^3\text{DMAB}$, les composantes 8a et 19a de plus basses fréquences (1592 et 1448 cm^{-1}) caractérisent le cycle monosubstitué et celles des hautes fréquences (1596 et 1495 cm^{-1}) le cycle disubstitué.

3.3. Discussion

On constate que toutes les raies Raman observées pour l'état triplet de DMAB correspondent à des modes totalement symétriques conformément à l'hypothèse d'une structure plane C_{2v} . La principale analogie entre les spectres de $^3\text{DMAB}$ et ^3TMB consiste en l'augmentation des fréquences d'élongation des liaisons N-cycle (+20 à +40 cm^{-1}) et cycle-cycle (+64 cm^{-1}) et la diminution globale des fréquences de vibration des modes de cycle (à l'exception du mode 9a) relativement à l'état fondamental.

L'augmentation de fréquence des modes $\nu(\text{N-cycle})$ et ν cycle-cycle reflète un renforcement significatif du caractère π des liaisons N-cycle et cycle-cycle. D'autre part l'abaissement de fréquence plus particulièrement des modes 8a et 19a indique vraisemblablement un appauvrissement de la densité électronique globale sur les cycles.

L'exaltation de plusieurs modes du groupement N(alkyle)_2 constitue une autre caractéristique commune des spectres de $^3\text{DMAB}$ et ^3TMB . Ces modes apparaissent dans les deux cas à des fréquences très voisines et avec des intensités relatives comparables. L'activité de ces modes indique qu'il existe un couplage important entre le groupe N(alkyle)_2 et le chromophore π . Cet effet s'est avéré être caractéristique d'une configuration particulière de l'atome d'azote (caractère de type "iminium" = N^+) dans les amines aromatiques [7,8,10,11,12].

L'augmentation de fréquence des modes ν intercycle entre S_0 et T_1 est comparable dans DMAB ($\Delta\bar{\nu} = 64 \text{ cm}^{-1}$), TMB ($\Delta\bar{\nu} = 70 \text{ cm}^{-1}$) [8] et le biphenyle ($\Delta\bar{\nu} = 79 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Celle du mode ν N-cycle est également comparable dans DMAB ($\Delta\bar{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$) et TMB ($\Delta\bar{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$). Par conséquent, la structure de $^3\text{DMAB}$ et $^3\text{DEAB}$ comme celle de ^3TMB et ^3TEB , peut être décrite par une conformation plane (C_{2v}) délocalisée (forme A) intermédiaire entre les configurations

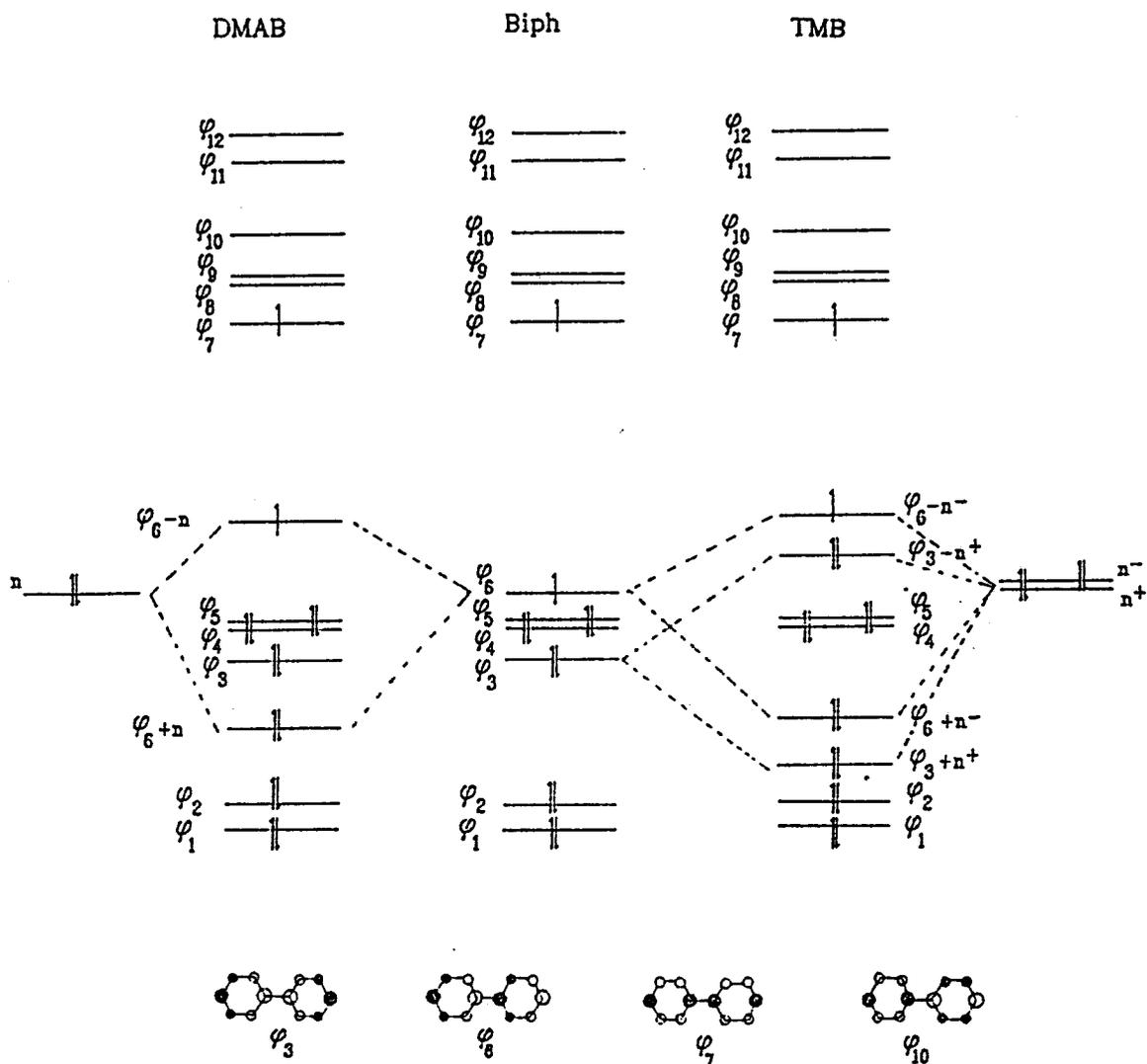
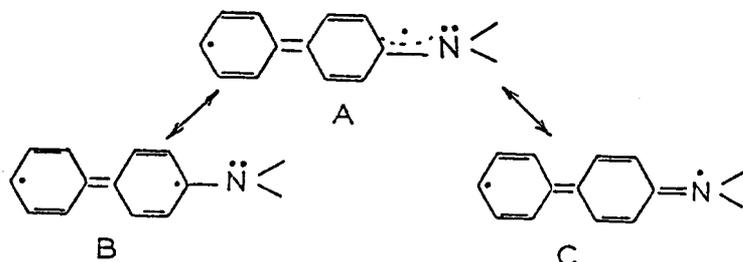


Figure III.13 : Diagramme simplifié des niveaux électroniques du biphenyle et de TMB à l'état triplet (d'après la référence [5]) et leur corrélation avec ceux de DMAB à l'état triplet et configuration de quelques orbitales du biphenyle .

quinoïdales (B) (électrons non appariés localisés en position para dans le squelette biphenyle) et (C) (extension de la délocalisation de l'excitation par conjugaison de type $n\pi$ entre le groupement amino et les cycles). Le degré de transfert de charge $N : \rightarrow$ cycle est peu différent dans $^3\text{DMAB}$ et ^3TMB et on peut prévoir que les distorsions quinoïdales sont comparables dans les deux cas.



En conclusion, l'analyse du spectre Raman de résonance de l'état triplet T_1 de DMAB montre que la nature de cet état est similaire à celle de l'état T_1 de TMB. Dans les deux cas, l'état triplet peut être décrit comme résultant essentiellement de l'excitation d'un électron HOMO (orbitale mixte $n\pi$, ϕ_6-n) qui passe dans l'orbitale LUMO (orbitale π^* , ϕ_7). Comme cela a été montré pour l'état T_1 de TMB [5], cette excitation dérive de l'excitation $\pi\pi^*$, HOMO (ϕ_6) \rightarrow LUMO (ϕ_7) du biphenyle (voir figure III.13). L'analogie des fréquences de cycle observées pour les spectres des trois espèces 3 biphenyle, $^3\text{DMAB}$ et ^3TMB (notamment le mode d'élongation ν intercycle) reflète cette concordance des configurations électroniques.

4. SPECTROMETRIE RAMAN RESOLUE DANS LE TEMPS : RADICAL CATION DE DMAB ET DE SES DERIVES DMABd₆ ET DEAB

4.1. Résultats

Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance de DMAB, DMABd₆ et DEAB dans des solutions d'acétonitrile de concentration $\sim 10^{-3}\text{M}$ à température ambiante avec une impulsion de pompe à 308 nm ($\epsilon_0 = 16240 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Figure III.9) et une impulsion de sonde en résonance avec la transition $R^{+*} \leftarrow R^+$ à 470 nm. Le décalage temporel fixé entre les deux impulsions était de 40 ns. Dans ces conditions on obtient un spectre transitoire d'intensité assez faible mais reproductible (Figures III.14) qui résulte de la superposition des spectres de deux espèces différentes dont les intensités relatives dépendent

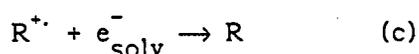
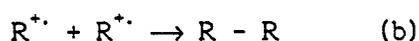
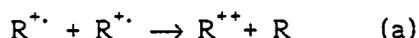
de la concentration de DMAB. L'un des spectres disparaît complètement quand on sature la solution avec de l'oxygène (Figure III.15) et correspond aux bandes de l'état triplet obtenues dans le cyclohexane. L'autre spectre peu sensible à la présence d'oxygène sera également observé (cf. Chapitre IV) lors d'expériences d'oxydation électrochimique. Nous l'attribuons donc au radical cation du DMAB. Les spectres enregistrés uniquement avec l'impulsion de sonde correspondent exclusivement au spectre du solvant (l'état fondamental n'est pas détecté).

On a également vérifié que la photolyse de DMAB dans le méthanol saturé d'oxygène conduit exclusivement au spectre du radical cation. Aucune variation de fréquence significative n'a été observée entre les spectres enregistrés dans le méthanol et l'acétonitrile, contrairement à ce qui a été reporté pour TMB [7].

Le spectre Raman de résonance du radical cation de la molécule de 4-aminobiphényle (4-AB) a été également détecté dans l'acétonitrile (Figure III.16). Ce spectre possède un mauvais rapport signal sur bruit du fait de la dégradation rapide de la solution sous le faisceau laser.

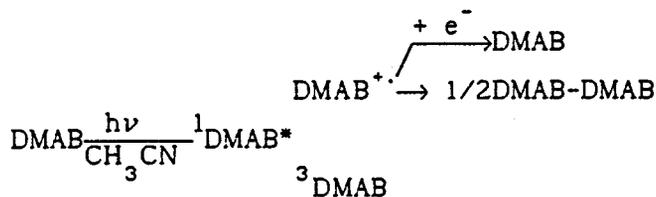
Par ailleurs le spectre obtenu dans l'acétonitrile déaéré en changeant uniquement la longueur d'onde de la pompe (266 nm) correspond presque exclusivement à celui du radical cation, l'état triplet n'étant que faiblement détecté (Figure III.17). Notons que l'impulsion à 266 nm correspond à une excitation dans le pied de la bande d'absorption de l'état fondamental ($\epsilon = 5440 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) (Figure III.9), donc l'excitation à cette longueur d'onde est moins efficace et la concentration en espèces transitoires est plus faible. De plus des mesures ont été effectuées à énergie d'excitation constante à 308 nm (1 mJ), en faisant varier la concentration de DMAB. Ces mesures indiquent que plus la concentration en DMAB est faible, plus le spectre du radical cation est intense par rapport à celui de l'état triplet (Figure III.18). Un résultat similaire est obtenu en gardant la concentration de DMAB constante et en faisant varier l'énergie de la pompe (de 1 à 3 mJ). En résumé, ces résultats montrent que lorsque les conditions expérimentales favorisent une importante concentration en espèces transitoires, l'intensité du spectre du radical cation décroît relativement à celle du spectre de l'état triplet. Cette constatation est uniquement qualitative, puisque l'on ne peut

pas comparer de façon quantitative l'intensité des spectres transitoires par rapport aux bandes du solvant (mauvaise reproductibilité des conditions expérimentales de recouvrement des faisceaux de pompe et de sonde dans l'échantillon lors des différentes mesures). Cependant, elle suggère que la disparition du radical cation est d'autant plus rapide que sa concentration est élevée, c'est à dire qu'un processus de déclin bimoléculaire contribue à sa désactivation. On peut envisager trois processus classiques [17], la disproportionation (a), la dimérisation (b) et la recombinaison du cation avec l'électron solvaté (c).



Dans ce type de molécules, les processus de dimérisation (b) et de recombinaison (c) sont vraisemblablement à l'origine du déclin bimoléculaire. L'existence d'un processus de dimérisation sera en effet mis en évidence pour DMAB, sans ambiguïté lors de nos expériences d'oxydation électrochimique (cf. Chapitre IV).

En résumé, les résultats montrent que, dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile, l'excitation de DMAB dans sa première transition $S_1 \leftarrow S_0$ conduit d'une part à la formation de l'état triplet T_1 et d'autre part à celle du radical cation. Comme il est généralement observé pour les amines aromatiques, le rôle de la polarité du solvant est important. Il baisse considérablement l'énergie d'ionisation par solvation des ions et des électrons éjectés.



Revenons aux résultats obtenus par absorption transitoire. Nous observons (Figure III.8), après photolyse de DMAB dans l'acétonitrile, l'apparition d'un spectre transitoire caractérisé par une bande intense à 470 nm, présentant un déclin complexe, que nous attribuons au radical cation. L'analyse des spectres Raman indique clairement que cette bande d'absorption

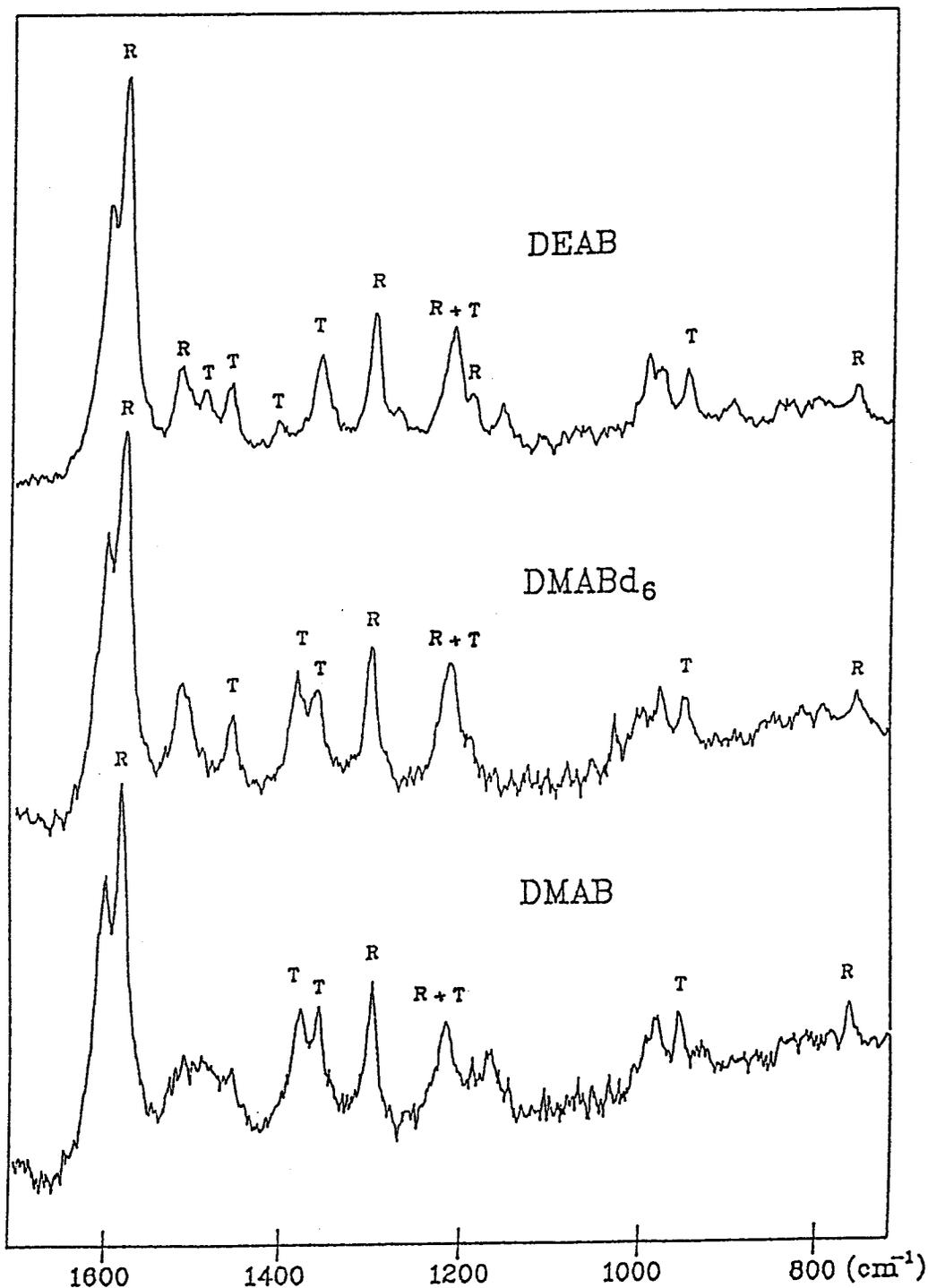


Figure III.14 : Spectres Raman de résonance d'une solution déaérée de DMAB, DMABd₆ et DEAB (10⁻³ M) dans l'acétonitrile, après soustraction des raies du solvant (Pompe: 308nm ; Sonde: 470nm ; Délai: 40ns)
T= raie de l'état triplet ; R= raie du radical cation

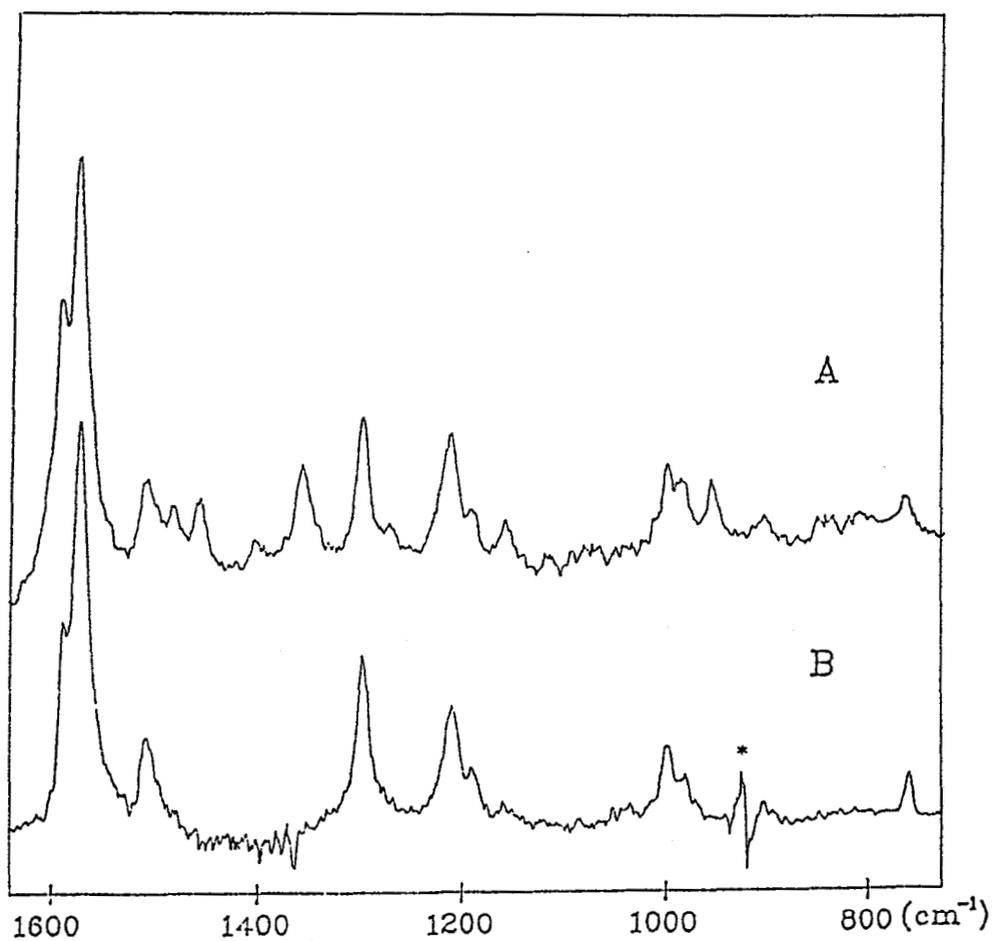


Figure III.15 : Spectres Raman de résonance d'une solution de DEAB (10^{-3} M) dans l'acétonitrile

A : Solution saturée d'azote

B : Solution saturée d'oxygène

* Signale une raie du solvant mal soustraite

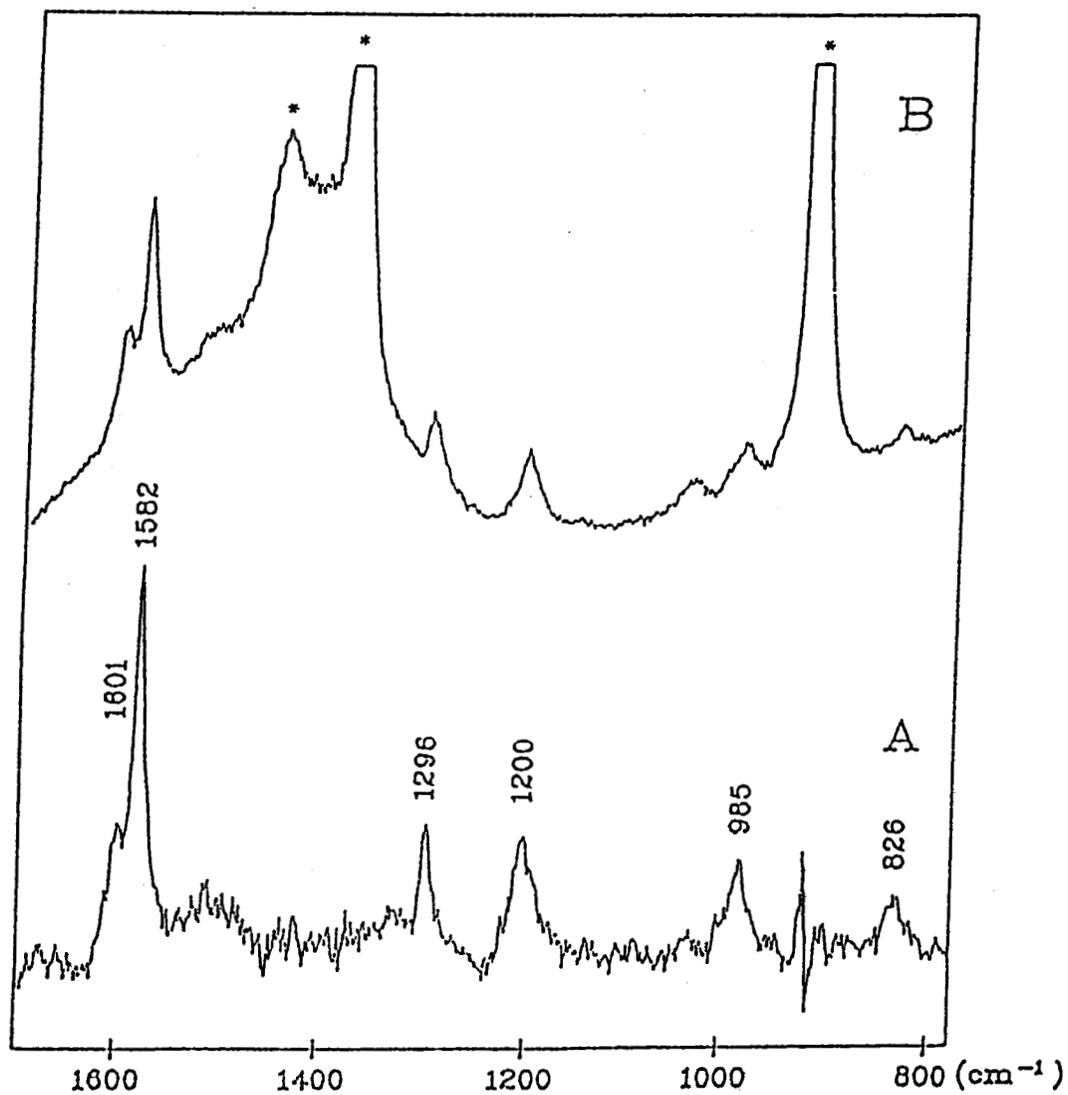


Figure III.16 : Spectres Raman de résonance du radical cation de 4-Aminobiphényle enregistrés à 470nm dans l'acétonitrile (pompe à 308nm)

A : Après soustraction des raies du solvant

B : Avant soustraction des raies du solvant

* Signale les raies du solvant

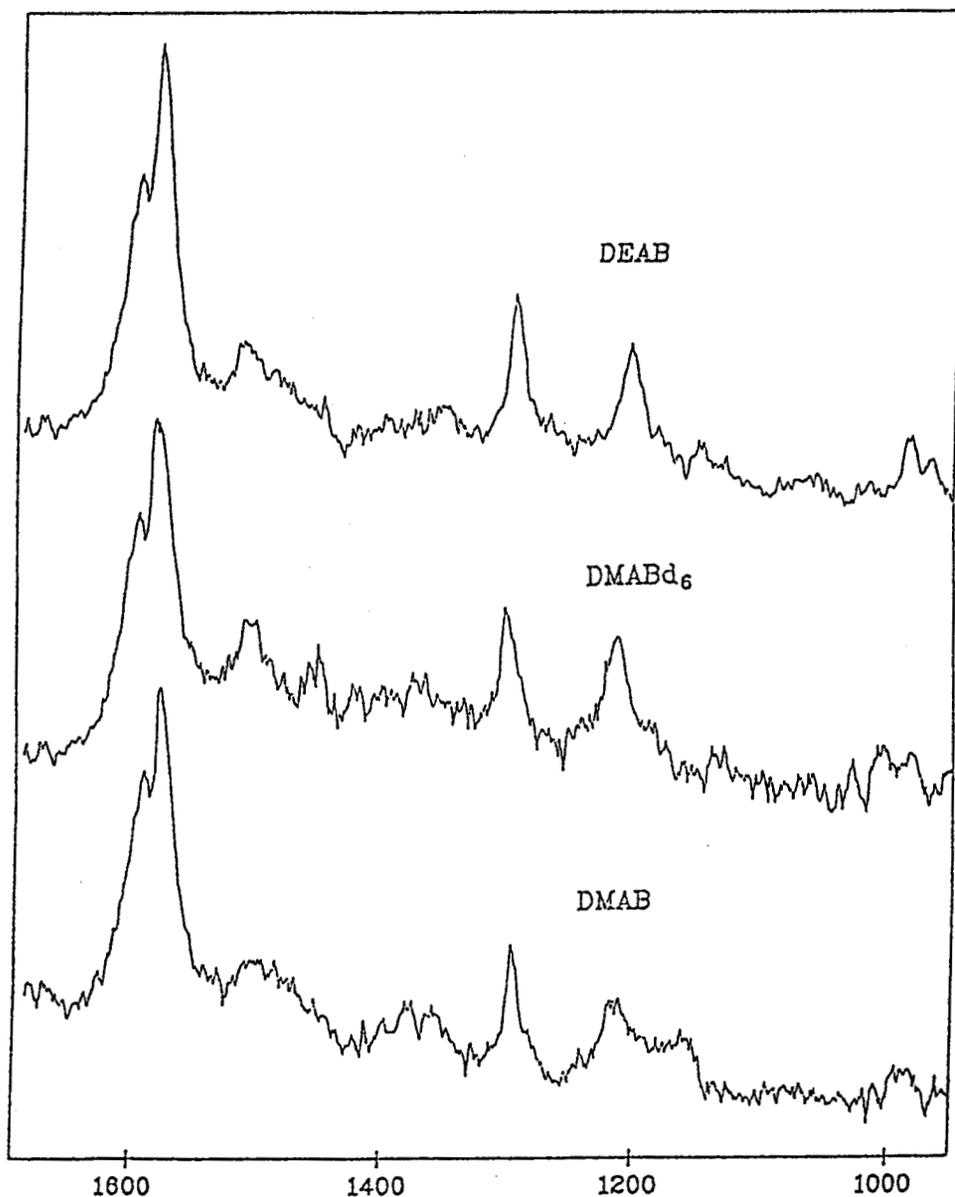


Figure III17 : Spectres Raman de résonance d'une solution déaérée de DMAB , DMABd₆ et DEAB ($10^{-3}M$) dans l'acétonitrile (Pompe:266nm ; Sonde: 470nm ; Délai: 40ns) . Les raies du solvant ont été soustraites

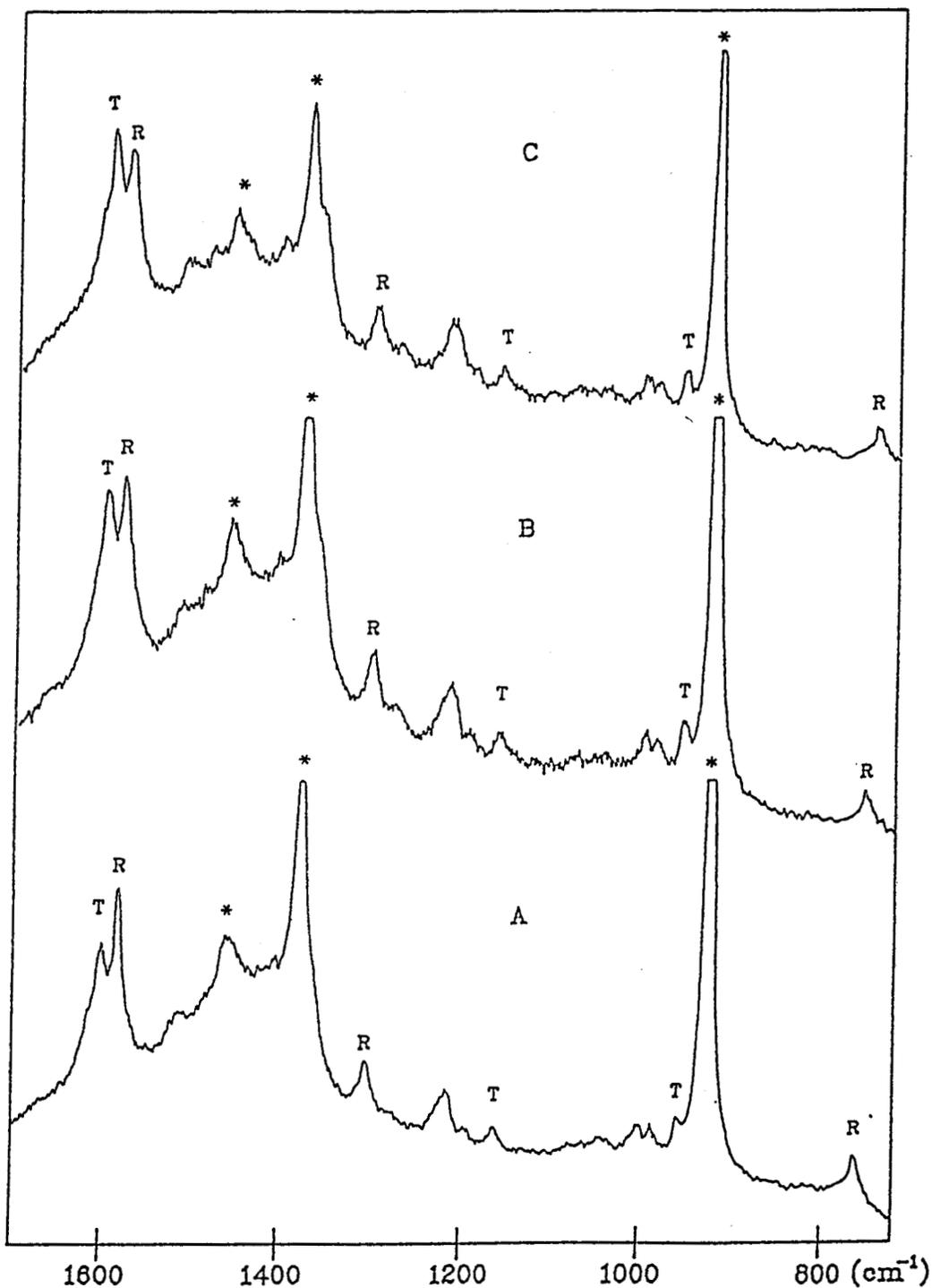


Figure III.18 : Evolution du spectre Raman de résonance d'une solution déaérée de DEAB dans l'acétonitrile, en fonction de la concentration de DEAB. A : $\sim 10^{-3} \text{ M}$; B : $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; C : $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
Pompe : 308nm ; Sonde : 470nm ; Délai : 40ns
T=raie de l'état triplet ; R= raie du radical cation .

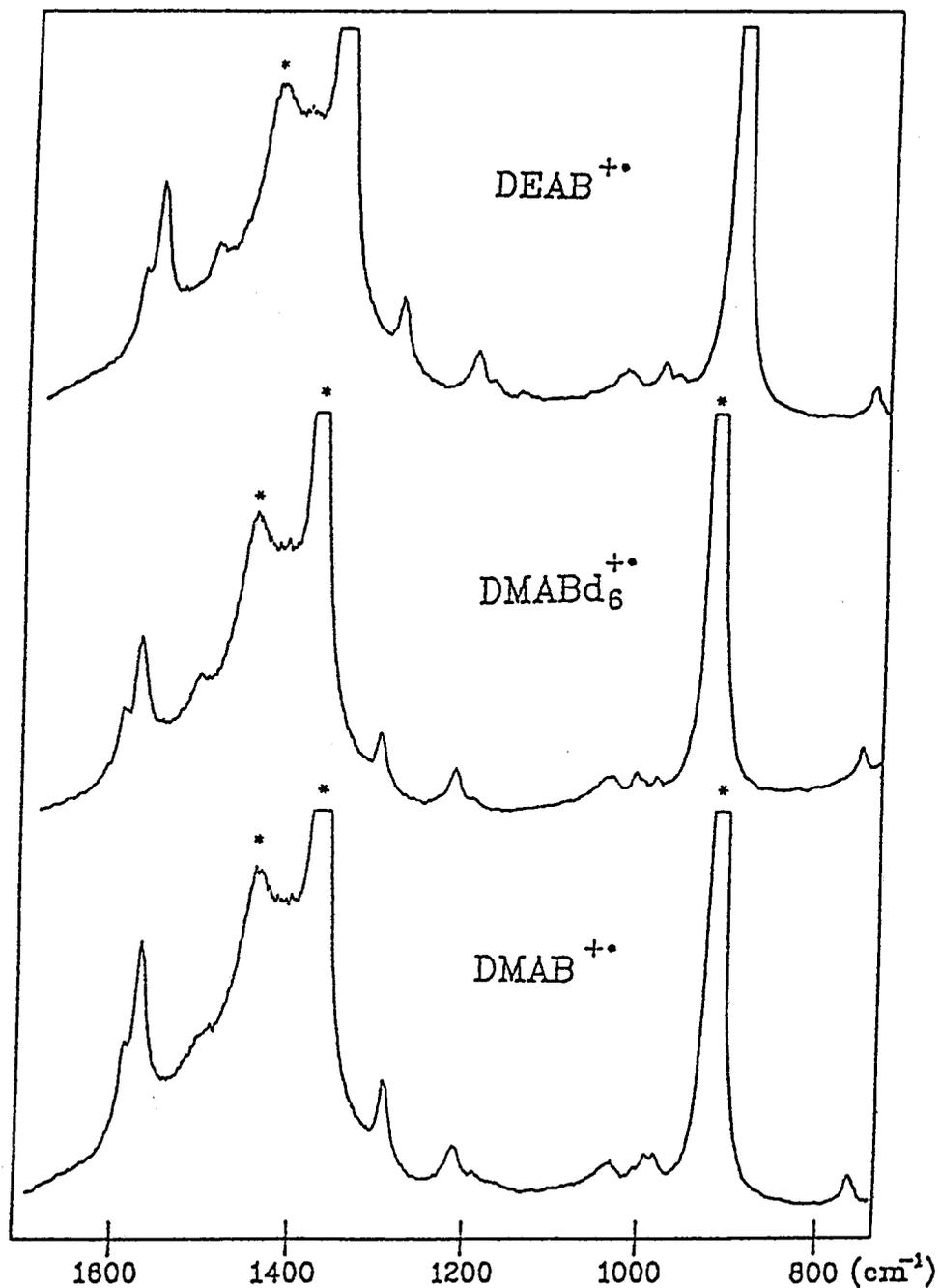


Figure III.19 : Spectres Raman de résonance du radical cation de DMAB , DMABd₆ et DEAB (10⁻³ M) dans l'acétonitrile saturé d'oxygène (Pompe : 308nm ; Sonde : 470nm ; Délai : 40ns) avant soustraction des raies du solvant
* Signale les raies du solvant

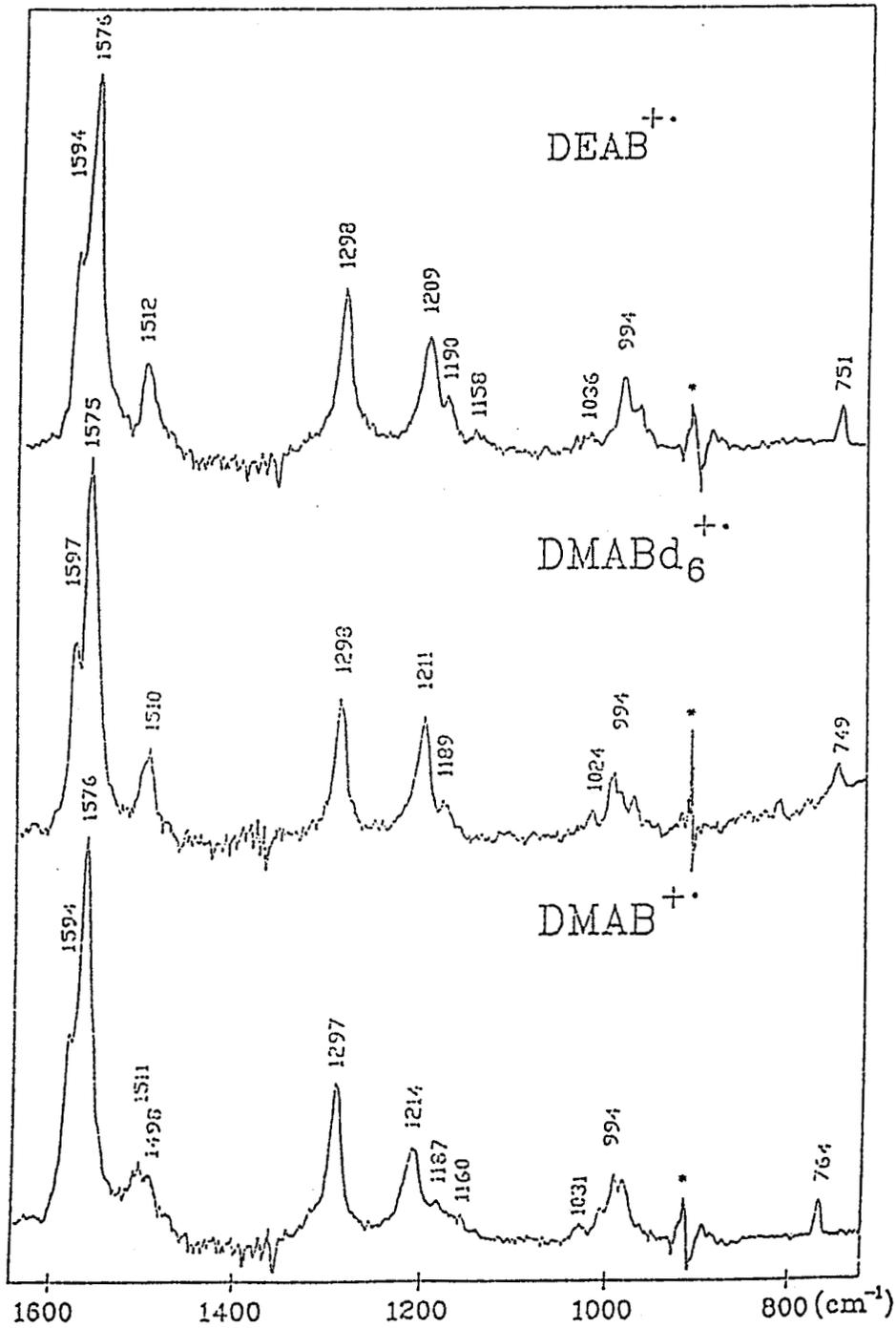


Figure III.20 : Spectres Raman de résonance du radical cation de DMAB, DMABd₆ et DEAB (10⁻³M) dans l'acétonitrile saturé d'oxygène, après soustraction des raies du solvant (Pompe : 308nm ; Sonde : 470nm ; Délai : 40ns)
* Signale une raie du solvant mal soustraite

appartient en fait aux deux espèces T_1 et R^+ formées simultanément dans ces conditions. Leur distinction n'est pas possible par absorption puisque elles présentent toutes deux des bandes d'absorption très semblables. Le déclin complexe de ce signal (voir figure III.8) résulte par conséquent de la superposition du déclin de premier ordre de T_1 , du déclin de deuxième ordre correspondant à la dimérisation de R^+ et au déclin de deuxième ordre correspondant à la recombinaison des espèces solvatées R^+ et e^- .

4.2. Attribution des spectres

Les spectres enregistrés pour $DMAB^+$, $DMAB^+d_6$ et de $DEAB^+$ dans les solutions d'acétonitrile saturées d'oxygène, à l'état brut et après soustraction des raies du solvant, sont représentés sur les figures III.19 et III.20. Les fréquences observées et les attributions proposées sont regroupées dans le tableau III.3. La comparaison de ces spectres montre que la plupart des bandes observées sont insensibles à la deutériation des groupes méthyles ou à leur substitution par des groupes éthyles. Par conséquent la majorité des modes résonnants caractérisent les cycles benzéniques. Cette constatation est confirmée par la comparaison avec le spectre de 4- AB^+ (Figure III.16) dont l'aspect n'est pas modifié par la substitution des groupements alkyles par des atomes d'hydrogène. Cette situation diffère quelque peu de celle rencontrée dans le cas de $TMPD^+$ [12,18] dont le spectre était au contraire beaucoup plus sensible à la deutériation des méthyles.

D'autre part, le spectre de $DMAB^+$ ne montre pas à première vue de relation évidente avec celui de l'état triplet de cette espèce ni avec ceux des radicaux cations de TMB [8.19] et DMA [11]. En fait l'analogie la plus manifeste est celle avec le spectre de l'état fondamental. L'aspect général des spectres des deux espèces est très semblable, les raies apparaissent à des fréquences voisines et avec des intensités relatives comparables. De ce fait, plusieurs raies ont été identifiées sans ambiguïté : il s'agit des vibrations de cycle caractéristiques 8a, 19a, 9a, 18a, 12 et 1 ainsi que le mode ν intercycle et les modes $\rho(CH_3)$ et ν^sNC_2 du groupement amino. Ce dernier mode est observé uniquement dans les spectres de $DMAB^+d_6$ et $DEAB^+$, son absence dans le spectre de $DMAB^+$ est due probablement à sa faible intensité.

Plusieurs raies apparaissent aux environs de 1000 cm^{-1} . La raie la plus intense située vers 994 cm^{-1} dans tous les spectres, est attribuée au mode 12. L'identification des autres raies est moins évidente et l'absence des dérivés à cycles deutériés ne permet pas d'établir une attribution sûre. Toutefois ces raies correspondent à des vibrations des cycles, dont très probablement la vibration 18a (déformation symétrique des liaisons CH dans le plan).

Tableau III.3 : Attribution des spectres Raman de résonance des radicaux cations $\text{DMAB}^{+\cdot}$, $\text{DMABd}_6^{+\cdot}$ et $\text{DEAB}^{+\cdot}$

DMAB S_0	DMAB $S^{+\cdot}$	DMABd ₆ S_0	DMABd ₆ $S^{+\cdot}$	DEAB S_0	DEAB $S^{+\cdot}$	Attributions
1613	1576	1611	1575	1613	1576	8_a^b
1602	1594	1601	1593	1602	1594	8_a^a
1527	1511	1527	1510	1526	1512	19_a^b
1491	1498	1490		1491		19_a^a
1292	1297	1293	1299	1295	1299	$\nu_{\text{cycle-cycle}}$
1202	1214	1204	1212	1205	1209	9a
1186	1188	1182	1189	1182	1190	9a
1167	1160	1014		1158	1158	$\rho_{\text{CH}_3/\text{CD}_3}$
1042	1031	1036	1024	1044	1036	18_a^a
	1010		1005		1008	?
1002	994	1002	994	1002	994	12^a
	982		980		979	?
		836	824	901	901	$\nu_{\text{NC}_2}^s$
777	764	764	750	760	751	1

ν : élongation ; δ = déformation dans le plan ; ρ = rocking
 Les indices supérieurs (a ou b) correspondent aux cycles phényles de la molécule (a: cycle mono-sub. ; b: cycle di-sub.) ; les indices inférieurs correspondent à la notation de Wilson .

4.3. Discussion

Il est surprenant de constater qu'aucune raie n'a été observée dans la

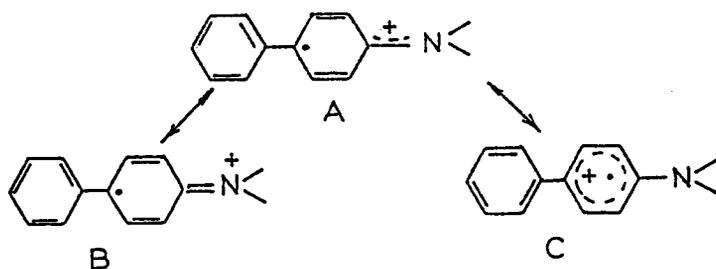
région $1310-1480 \text{ cm}^{-1}$ où l'on s'attend à observer les modes de vibration des liaisons N-cycle et cycle-cycle ; ce dernier a été attribué par analogie avec l'état fondamental à la raie située à 1298 cm^{-1} . Ce mode apparaît également dans le spectre de 4-AB^{\bullet} à une fréquence identique. L'absence de sensibilité de ce mode à la nature des substituants en position para confirme son attribution. On remarque que la fréquence de ce mode n'est que légèrement relevée par rapport à sa valeur dans le spectre de l'état fondamental ($+ 7 \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat contraste avec l'augmentation significative observée pour ce mode dans les spectres de Biph^{\bullet} ($+ 57 \text{ cm}^{-1}$) [5], TMB^{\bullet} ($+ 52 \text{ cm}^{-1}$) [10], benzidine $^{\bullet}$ ($+ 52 \text{ cm}^{-1}$) [19], méthylviologène (MV^{\bullet}) ($+ 48 \text{ cm}^{-1}$) [20] ainsi que dans ceux de l'état triplet de DMAB ($+ 64 \text{ cm}^{-1}$), TMB ($+ 70 \text{ cm}^{-1}$) [7] et biphényle ($+ 79 \text{ cm}^{-1}$) [4]. La liaison intercycle dans DMAB^{\bullet} conserve donc le même caractère de simple liaison que dans l'état fondamental, contrairement aux radicaux cités ci-dessus pour lesquels le caractère de double liaison est accru par ionisation, favorisant ainsi une délocalisation électronique entre les deux noyaux benzéniques de ces molécules.

Par contre, aucune raie n'a été identifiée au mode de vibration de la liaison N-cycle qui est pourtant largement exalté dans le spectre de l'état triplet de DMAB et dans ceux des radicaux cations de DMA [11] et TMPD [12]. Notons que ce mode n'avait pas, non plus, été observé dans le cas de TMB^{\bullet} [7,10].

Des analogies remarquables caractérisent le spectre de DMAB^{\bullet} et celui du radical cation du biphényle (Figure III.21) concernant l'activité des modes et leurs intensités relatives. Ces analogies indiquent que la transition $\text{DMAB}^{\bullet} \leftarrow \text{DMAB}^{\bullet}$ à 470 nm dérive de celle observée pour Biph^{\bullet} à 380 nm [5]. Toutefois de nouveaux aspects spécifiques du spectre de DMAB^{\bullet} sont notés, tels que l'éclatement de plusieurs modes du cycle en deux composantes vibrationnelles (dus manifestement à la non équivalence des noyaux benzéniques de DMAB^{\bullet}) ou l'apparition de certains modes caractérisant les groupes alkyles. Comme nous l'avons discuté pour l'état triplet de DMAB , l'exaltation de ces modes révèle l'existence d'un couplage entre le nuage π du cycle benzénique et la paire d'électrons libre de l'atome d'azote et caractérise une configuration " iminium " de ce dernier ($=\overset{+}{\text{N}}\langle$). Ce phénomène est particulièrement spécifique des amines aromatiques et il est révélateur d'une certaine distorsion quinoïdale dans ces molécules [7,8,10,11,12].

La configuration iminium du groupement amino et le caractère simple de la liaison intercycle sont en faveur d'une distorsion quinoïdale localisée uniquement sur le groupement amino et le cycle benzénique portant ce dernier. Il est possible que, comme dans l'état fondamental, les deux cycles ne soient pas coplanaires.

Selon cette configuration structurale, nous attribuons les raies observées à 1576 et 1511 cm^{-1} respectivement aux modes 8a et 19a du cycle disubstitué, celles à 1594 et 1498 cm^{-1} aux mêmes modes du cycle monosubstitué. Les fréquences de vibration du cycle monosubstitué restent peu changées par rapport à celles relevées sur le spectre de l'état fondamental (1602 et 1491 cm^{-1} respectivement) tandis que celles du cycle disubstitué sont davantage abaissées ; en particulier la fréquence du mode 8a est abaissée de 39 cm^{-1} relativement à sa valeur dans le spectre de l'état fondamental. Ce déplacement de fréquence est comparable à celui observé dans le cas de $\text{DMA}^{+\cdot}$ (-37 cm^{-1}). Ces abaissements de fréquences traduisent vraisemblablement un appauvrissement de la densité électronique du cycle disubstitué par rapport à l'état fondamental. Comme pour le radical cation de DMA [11], on peut décrire la conformation électronique de $\text{DMAB}^{+\cdot}$ par une forme intermédiaire (A) entre les formes mésomères (B) (délocalisation de la charge sur le groupement amino et le cycle benzénique portant ce dernier par conjugaison $\pi\pi$) et la forme (C) (charge localisée dans le cycle disubstitué).



Cependant les spectres Raman de $\text{DMAB}^{+\cdot}$ et $\text{DMA}^{+\cdot}$ diffèrent résolument par les exaltations relatives des raies Raman. Dans le spectre de $\text{DMA}^{+\cdot}$, les modes les plus exaltés sont 19a, νN -cycle et 18a alors que dans celui de $\text{DMAB}^{+\cdot}$ les modes les plus exaltés sont 8a, ν intercycle et 9a. Ces différences indiquent sans ambiguïté que les transitions $\text{R}^{+\cdot} \leftarrow \text{R}^{+\cdot}$ correspondant à chacune des espèces ont des origines différentes et que la coïncidence de leurs énergies

($\lambda_{\text{max}} \text{DMA}^{+\bullet} = 480 \text{ nm}$ [21], $\lambda_{\text{max}} \text{DMAB}^{+\bullet} = 470 \text{ nm}$) n'est que fortuite. D'ailleurs les études effectuées sur DMA [11] ont montré que la transition $\text{DMA}^{+\bullet} \leftarrow \text{DMA}^+$ est de même nature que celle observée pour $\text{Biph}^{+\bullet}$ à 625 nm, alors que l'analyse vibrationnelle qui vient d'être effectuée suggère que la transition $\text{DMAB}^{+\bullet} \leftarrow \text{DMAB}^+$ dérive plutôt de celle observée pour le biphenyle à 380 nm. D'autre part les résultats obtenus pour le radical cation de TMB [10] ont montré également que la transition $\text{TMB}^{+\bullet} \leftarrow \text{TMB}^+$ (475 nm) dérive de celle correspondant au biphenyle à 380 nm.

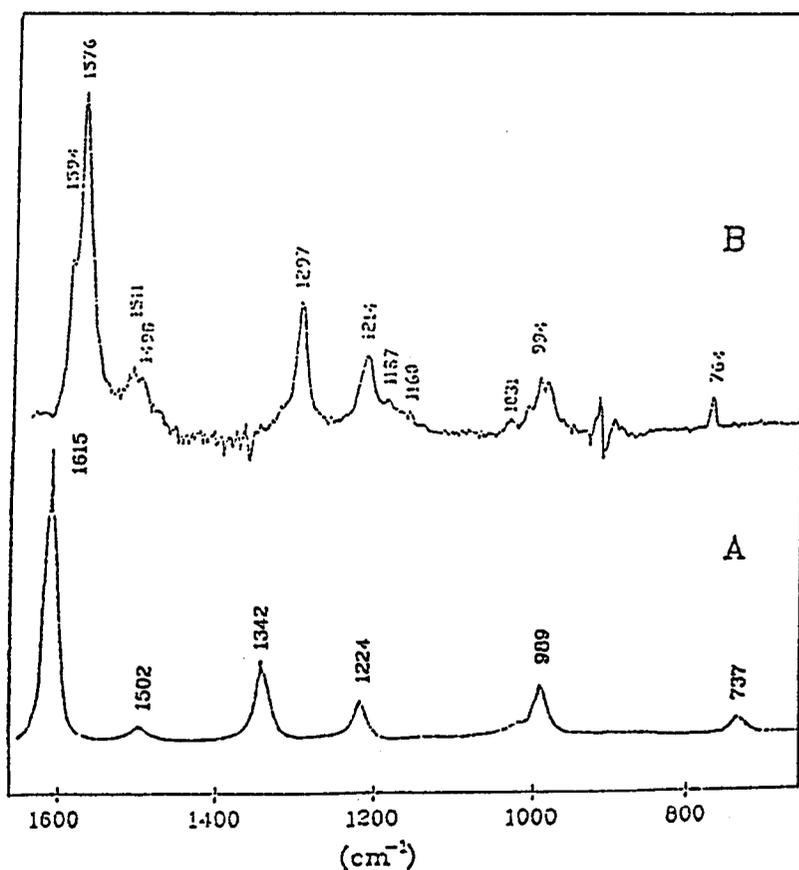


Figure III.21 : Comparaison des spectres Raman de résonance du radical cation du biphenyle (pompe à 266nm, sonde à 370nm) (A) [5] et du radical cation de DMAB (pompe à 308nm, sonde à 470nm) (B).

En résumé, le radical cation $\text{DMAB}^{+\bullet}$ présente une distorsion quinoïdale restreinte au fragment diméthylanilino, le cycle benzénique terminal restant peu perturbé. Par sa structure, ce radical cation peut donc être décrit comme un radical cation de DMA^+ substitué par un groupement phényle. Ce dernier n'est peut être pas contenu dans le même plan que le reste de la molécule.

DMAB⁺ diffère de ce point de vue des radicaux cations Biph⁺ et TMB⁺ pour lesquels la distorsion quinoïdale apparait délocalisée sur les deux cycles.

Cependant, en ce qui concerne les transitions électroniques, nous avons observé que l'absorption de DMAB⁺ à 470 nm correspond à celle de TMB⁺ à la même longueur d'onde, et à celle de biph⁺ à 380 nm, tandis que l'absorption de DMA⁺ à 470 nm est de nature différente. Par conséquent, si l'on considère le chromophore impliqué dans la transition DMAB^{+.*} ← DMAB⁺ à 470 nm, DMAB⁺ se rapproche davantage de TMB⁺ que de DMA⁺. Ceci signifie que le chromophore de DMAB⁺ met en jeu les deux cycles de la molécule comme dans TMB⁺. Cette affirmation est confirmée par le fait que les modes de vibration des deux cycles (par exemple 8a, 19a, 9a et 18a) sont exaltés par résonance. En revanche la faible activité résonnante des vibrations du groupement amino suggère que celui-ci reste peu affecté par la transition DMAB^{+.*} ← DMAB⁺. La même observation était notée à propos des spectres de TMB⁺ enregistrés à 470 nm [7].

Considérons les diagrammes orbitales simplifiés tels qu'ils ont été établis pour le biphenyle [22] et TMB [23] d'après celui du benzène (Figure III.22), on peut aisément déduire par corrélation le diagramme caractérisant DMAB : par symétrie l'orbitale n de l'atome d'azote se couple à l'orbitale ϕ_6 du système π du biphenyle, de sorte que les répartitions de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), ϕ_6-n , et des orbitales vacantes les plus basses, $\phi_7-\phi_{10}$ dans DMAB et TMB doivent être très voisines. L'absorption du radical cation Biph⁺ à 380 nm correspond à une transition impliquant essentiellement l'excitation électronique $\phi_6 \rightarrow \phi_7$ (HOMO \rightarrow LUMO) [24]. Les absorptions de TMB⁺ et DMAB⁺ à 470 nm sont donc par analogie attribuables aux transitions $(\phi_6-n^-) \rightarrow \phi_7$ et $\phi_6-n \rightarrow \phi_7$ respectivement. Dans tous les cas ces transitions consistent à retirer un électron d'une orbitale de type "antiquinoïque" (voir ϕ_6) pour le placer dans l'orbitale ϕ_7 qui est de type "quinoïque". Par conséquent, on peut prévoir un renforcement important de la liaison intercycle et des liaisons C_2C_3 et C_5C_6 des cycles au cours de ces transitions, confirmant l'implication des deux cycles dans les chromophores de DMAB⁺ comme de TMB⁺. On peut donc prévoir que la transition DMAB^{+.*} ← DMAB⁺ étende à toute la molécule la distorsion quinoïdale qui était restreinte au fragment anilino dans DMAB⁺.

En conclusion, nous avons établi que, du fait de sa dissymétrie, la structure du radical cation DMAB⁺ est proche de celle de DMA⁺. Cependant, du fait de la présence de deux groupements phényles, la transition électronique à 470 nm est localisée sur le squelette biphenyle, comme dans TMB⁺. Ceci

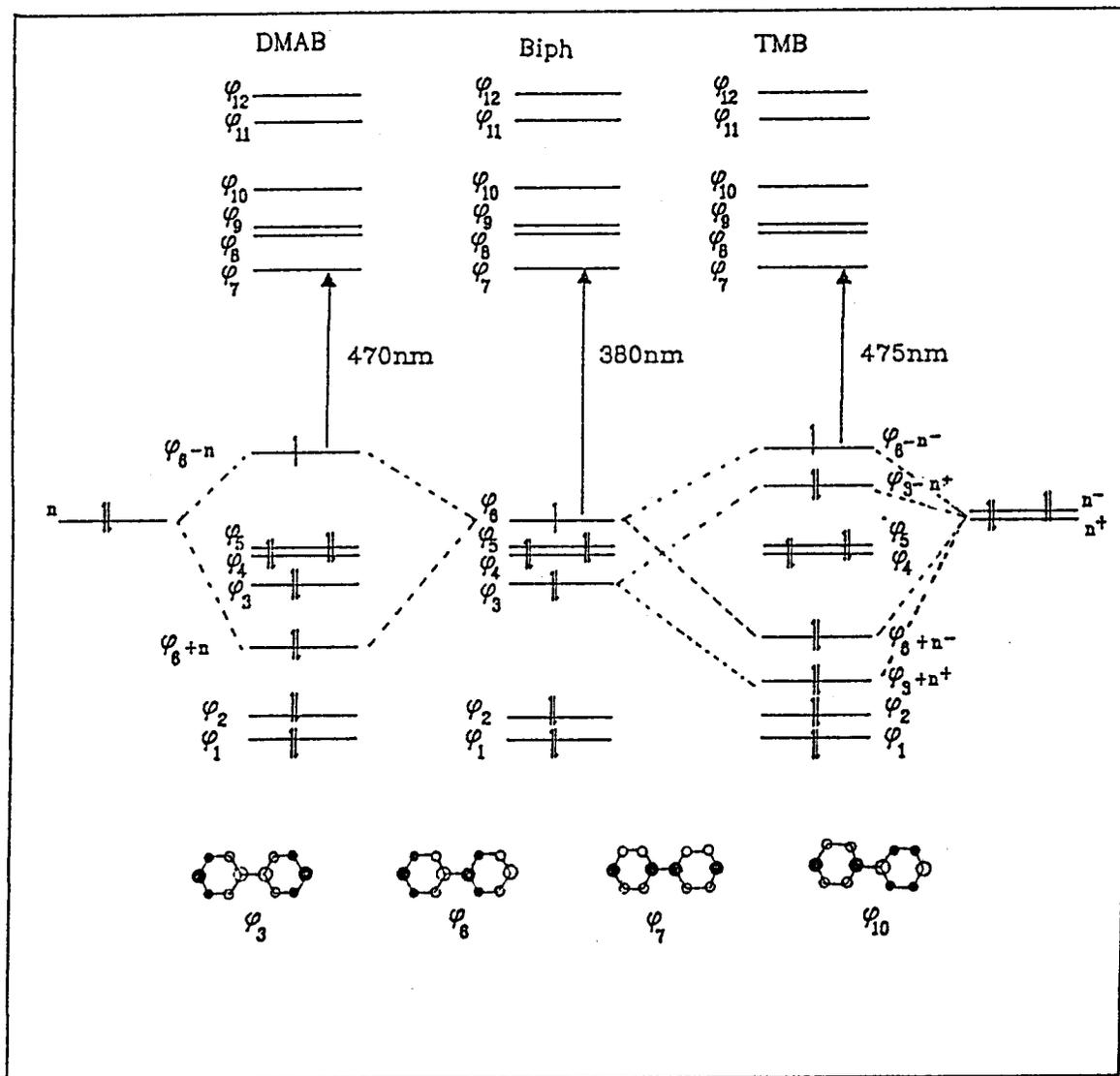


Figure III.22 : Diagramme simplifié des niveaux électroniques du biphenyle et de TMB à l'état radicalaire (d'après la référence [5]) et leur corrélation avec ceux de DMAB à l'état radicalaire, et configuration de quelques orbitales du biphenyle . Les flèches indiquent les contributions principales aux transitions $R^{+\bullet} \leftarrow R^+$.

explique l'étroite analogie observée entre les spectres Raman de résonance de DMAB⁺, TMB⁺ et Biph⁺ concernant l'activité et les intensités relatives, ainsi que la coïncidence des absorptions de TMB⁺ et DMAB⁺ à 470 nm.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. ALLET, G. BUNTINX, N. LOCOGE-KARBOWSKI, O. POIZAT, J. Phys. (sous presse)
2. JP. CORNARD, D.E.A., Université de Lille I, 1985.
3. A. BENBOUAZZA, D.E.A., Université de Lille I, 1989.
4. G. BUNTINX, A. BENBOUAZZA, O. POIZAT, V. GUICHARD, Chem. Phys. Lett. 153, 1777, 1988.
5. G. BUNTINX, O. POIZAT, J. Chem. Phys., 91, 2153, 1989.
6. H. HAMAGUCHI, Vibrational Spectra and Structure, edited by J.R. Durig (Elsevier, Amsterdam), 16, 272, 1987.
7. V. GUICHARD, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, 1988.
8. V. GUICHARD, O. POIZAT, G. BUNTINX, J. Phys. Chem., 93, 4436, 1989.
9. S.A. ALKAITIS, M. GRATZEL, J. Am. Chem. Soc, 98, 3549, 1976.
10. V. GUICHARD, A. BOURKBA, O. POIZAT, G. BUNTINX, J. Phys. Chem., 93, 4429, 1989.
11. O. POIZAT, V. GUICHARD, G. BUNTINX, J. Chem. Phys., 90, 4697, 1989.
12. O. POIZAT, A. BOURKBA, G. BUNTINX, A. DEFFONTAINE, M. BRIDOUX, J. Chem. Phys. 87, 6379, 1987.
13. H. MASUHARA, N. MATAGA, Acc. Chem. Res. 14, 312, 1981.
14. Y.N. MALKIN, V.A. KUZ'MIN, Russ. Chem. Rev., 54, 1041, 1985.
15. Y. HIRATA, M. ICHIKAWA, N. MATAGA, J. Phys. Chem., 24, 3872, 1990.
16. C. KATO, H. HAMAGUCHI, M. TASUMI, Chem. Phys. Lett., 120, 183, 1985.
17. R.V. BENSASSON, E.J. LAND, T.G. TRUSCOTT, Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Contribution to the Chemistry of Biology and Medecine, Pergamon Press, Oxford 1983.
18. H. ISAKA, T. ABE, T. OHZEKI, Y. SAKAINO, H. TAKAHASHI, J. Molec. Struct. 178, 101, 1988.
19. R.E. HESTER, K.P.J. WILLIAMS, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2, 77, 541, 1981.
20. O. POIZAT, C. SOURISSEAU, Y. MATHEY, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 80,

3257, 1984.

21. K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT, *J. Phys. Chem.*, 73, 1868, 1969.
22. M.J.S. DEWAR, N. TRINAJSTIC, *Czech Chem. Comm.*, 35, 3136, 1970.
23. H. UCHIMURA, A. TAJIRI, M. HATANO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 3279, 1981.
24. H. HIRATSUKA, Y. HATANO, Y. TANIZAKI, Y.J. MORI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 81, 1653, 1985.
25. J.B. BIRKS, *Photophysics of aromatic Molecules*, Wiley (London), 1970.

- CHAPITRE IV -

REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DES AMINES DMAB, DMAB₆ ET DEAB

1. Technique expérimentale.....	82
2. Résultats.....	84
3. Discussion.....	87

Les amines aromatiques ont généralement un faible potentiel d'ionisation et sont facilement oxydées électrochimiquement. C'est le cas notamment des amines DMA ($E^{SCE}(S^+/So) = 0,81 \text{ V}$) [1] et TMB ($E^{SCE}(S^+/So) = 0,32 \text{ V}$) [2]. Il nous a semblé intéressant de comparer les produits d'oxydation électrochimiques de DMAB avec le radical $DMAB^{\cdot+}$ formé par ionisation photolytique (cf. Chapitre III, p.62). Dans ce chapitre, nous présentons une analyse de ces espèces par spectrométrie Raman de résonance en utilisant une irradiation par un laser continu.

1. Technique expérimentale.

Le schéma du montage expérimental utilisé pour la préparation et l'étude par spectrométrie Raman de résonance d'espèces cationiques sur électrode est représenté sur la figure IV.1.

Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre monocanal (DILOR RTI) à trois étages de dispersion, équipé de lasers Spectra Physics à Argon et à Krypton (SERIES 2000). Les spectres des espèces produites par électrochimie sont obtenus en focalisant le faisceau laser directement sur l'électrode ou dans la solution en avant de celle-ci (0.1 - 3 mm devant l'électrode).

Le potentiostat utilisé est de type Tacussel PRT 20-2 et comporte trois électrodes :

- L'électrode de travail est constituée d'un élément en fil de platine aplati et poli à son extrémité. Une gaine de verre permet de réduire sa surface active à environ 2 mm^2 . Après chaque expérience, l'électrode est lavée à l'acétone et à l'acide puis rincée à l'éther et à l'eau distillée, ensuite elle est passée à la flamme pendant quelques minutes. Cette opération est nécessaire car elle permet d'éliminer les espèces qui se fixent à sa surface.

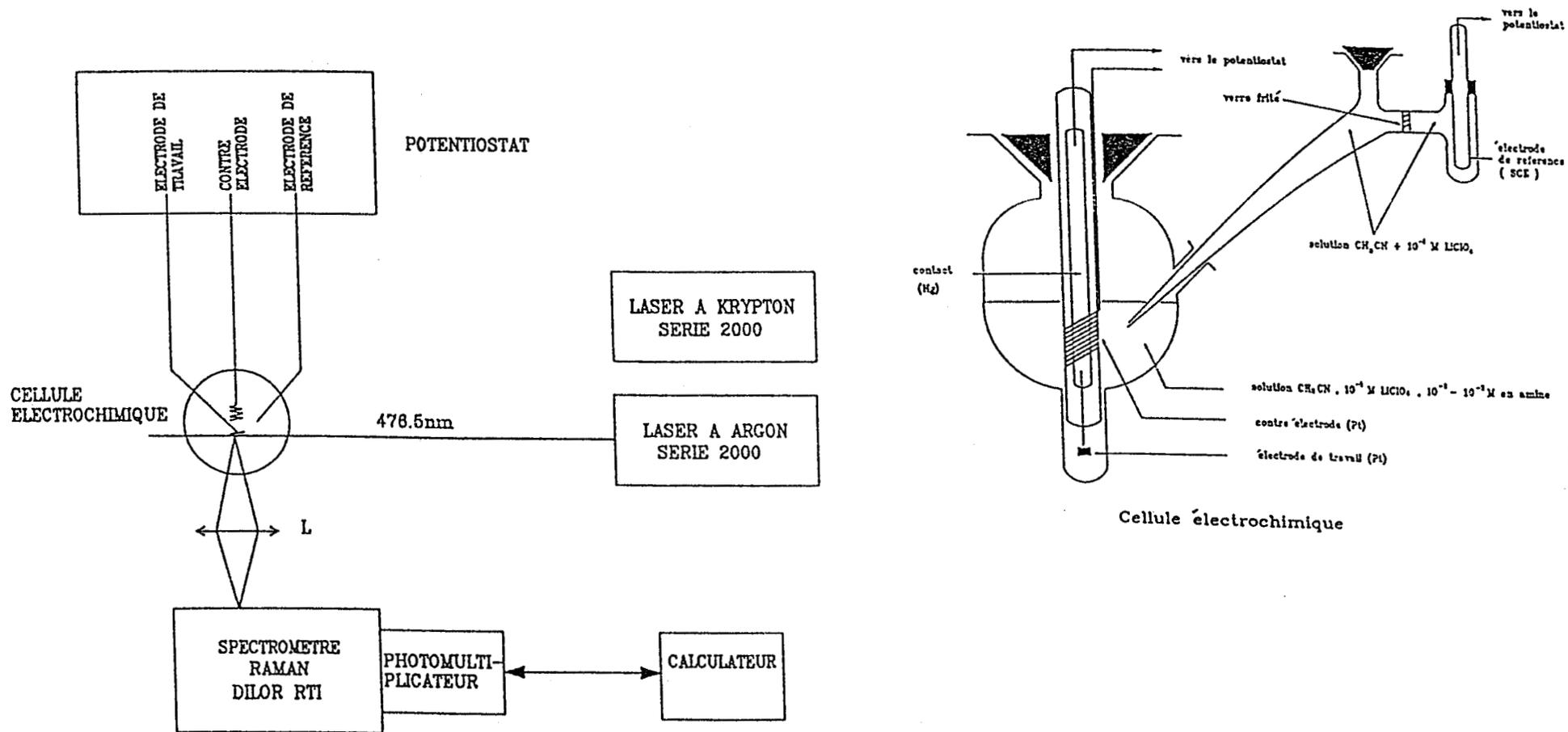


Figure IV.1 : Schéma du montage utilisé pour l'étude du radical cation sur électrode par spectrométrie Raman.

- La contre électrode est constituée d'un long fil de platine enroulé en spirales, de grande surface ($\sim 200 \text{ mm}^2$) par rapport à l'électrode de travail et cela pour éviter les effets de polarisation.

- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE).

Nous avons travaillé avec des solutions de concentrations comprises entre 4.10^{-2} M et 4.10^{-3} M en amine dans l'acétonitrile, le perchlorate de lithium (LiClO_4) étant utilisé comme électrolyte support avec une concentration de 10^{-1} M .

On notera que les conditions réunies dans cette étude, en particulier électrode en platine polie, ne favorisent pas l'effet d'exaltation Raman de surface (SERS).

2. Résultats

L'oxydation électrochimique des dérivés de DMAB en solution dans l'acétonitrile à température ambiante, conduit à la formation d'espèces cationiques au voisinage de l'électrode caractérisées par une coloration bleue foncée à partir d'un potentiel de 0,7 V pour les composés DMAB et DMAd_6 et par une coloration verte à partir de 0,65 V pour le dérivé DEAB. Ces colorations disparaissent complètement quelques secondes après l'annulation du potentiel anodique de l'électrode de travail, indiquant ainsi le caractère transitoire de ces espèces ioniques. Les spectres Raman de ces espèces ont été enregistrés avec différentes excitations entre 647.1 nm et 350 nm. Les spectres les plus intenses ont été obtenus avec une excitation à 476.5 nm, c'est à dire en résonance avec la transition $\text{DMAB}^{+\bullet} \leftarrow \text{DMAB}^+$ (voir figure III.8, p.51). On peut donc attendre au vu de ces résultats que l'espèce colorée formée dans ces conditions corresponde au radical cation $\text{DMAB}^{+\bullet}$ déjà observé par voie photolytique, comme c'est le cas pour les amines TMB et TMPD [3,4]. En fait, l'examen des spectres Raman montre que ceux-ci dépendent à la fois de la concentration de la solution en DMAB, du potentiel anodique de l'électrode de travail et de la distance entre le point de focalisation du faisceau laser et l'électrode. Il semble donc que différentes espèces cationiques soient observées selon les conditions expérimentales.

A de faibles concentrations en DMAB ($\sim 4.10^{-3}M$), lorsque le faisceau laser est focalisé directement sur l'électrode et pour un potentiel anodique de 0,7 V (0,65 V pour DEAB) on obtient un spectre (Figure IV.2) qui présente en plus des raies du solvant, de nouvelles raies Raman (en particulier une raie intense à 1576 cm^{-1}) non observées pour une tension anodique inférieure à 0,7 V (0,65 pour DEAB). Comme nous l'envisagions ce spectre, isolé par soustraction des raies du solvant (Figure IV.3), correspond au spectre transitoire de $DMAB^{+\bullet}$ obtenu par voie photolytique (Figure IV.4). Cependant, quelques raies supplémentaires de faibles intensités indiquent la présence d'autres espèces non observées lors d'expériences de photoréduction. Ces nouvelles raies sont plus facilement observées pour des concentrations élevées en DMAB ($4 \cdot 10^{-2}M$). Les spectres obtenus pour DMAB, $DMABd_6$ et DEAB dans ces conditions de concentration et avec le faisceau laser focalisé dans la solution ($\sim 2\text{ mm}$ de l'électrode) sont représentés sur les figures IV.5 et IV.6. Ils sont semblables à ceux obtenus pour le radical cation de TMB, $TMBd_{12}$ et TEB. Nous les attribuons donc à ces espèces. Les fréquences sont reportées dans le tableau IV.1. A titre d'exemple, la comparaison du spectre de $TEB^{+\bullet}$, obtenu ici, et celui obtenu par GUICHARD [3] à la même longueur d'onde d'excitation (476,5 nm) est donnée sur la figure IV.7.

Tableau IV.1 : Fréquences de vibration observées sur les spectres des radicaux cations $TMB^{+\bullet}$, $TMBd_{12}^{+\bullet}$ et $TEB^{+\bullet}$: (A) : obtenus dans ce travail ; (B) : obtenus par Guichard (voir annexe 3) .

$TMB^{+\bullet}$ (A)	$TMB^{+\bullet}$ (B)	$TMBd_{12}^{+\bullet}$ (A)	$TMBd_{12}^{+\bullet}$ (B)	$TEB^{+\bullet}$ (A)	$TEB^{+\bullet}$ (B)
1602	1603	1601	1603	1598	1600
1554	1558	1544	1548	1548	1550
1339	1342	1342	1344	1341	1342
1228	1232	1230	1232	1227	1230
1180	1178	1037	1037	1162	1165
992	991	989	980	990	992
936	939	830	830	904	907
				803	804
778	779	762	764	761	762

Cependant, pour la même concentration, mais lorsque l'on focalise le faisceau laser directement sur l'électrode, quelques raies supplémentaires sont observées : par exemple, pour DMAB, deux raies à 1592 cm^{-1} et 876 cm^{-1} apparaissent et l'intensité de la raie à 1228 cm^{-1} augmente relativement à celle à 1339 cm^{-1} (cf. Figure IV.8). Ceci indique la présence d'un troisième produit d'oxydation qui correspond vraisemblablement à l'espèce dicationique TMB^{2+} déjà étudiée par GUICHARD sous excitation laser à 647 nm lors de l'oxydation de TMB [3]. La seule ambiguïté concerne la bande à 876 cm^{-1} qui n'avait pas été observée à cette longueur d'onde ; ceci pouvant être relié à un effet d'exaltation différent.

Pour mieux comprendre les mécanismes de réaction, nous avons mené trois types d'expériences :

Premièrement des mesures ont été effectuées à potentiel anodique constant ($0,7\text{V}$), le faisceau laser étant focalisé sur l'électrode, pour différentes concentrations de la solution en DMAB (Figure IV.9). Ces mesures montrent que lorsqu'on augmente la concentration de DMAB, l'intensité du spectre de $\text{DMAB}^{\cdot+}$ décroît relativement à celle du spectre du solvant (on suit plus particulièrement l'évolution de la raie à 1576 cm^{-1} , caractéristique de $\text{DMAB}^{\cdot+}$), tandis qu'à l'inverse l'intensité du spectre de $\text{TMB}^{\cdot+}$ augmente.

Deuxièmement, nous avons étudié l'évolution du spectre Raman d'une solution de DMAB en fonction de la distance entre l'électrode et le point de focalisation laser (Figure IV.10), en gardant constants le potentiel anodique ($0,7\text{ V}$) et la concentration de la solution (nous avons choisi une solution de concentration moyenne en DMAB (9.10^{-3} M) pour pouvoir visualiser à la fois les spectres de $\text{DMAB}^{\cdot+}$ et $\text{TMB}^{\cdot+}$ avec des intensités suffisantes). Il apparaît alors que le spectre de $\text{DMAB}^{\cdot+}$ n'est observé que lorsque le faisceau laser est focalisé directement sur l'électrode, mais disparaît complètement lorsque celui-ci s'en éloigne. En revanche $\text{TMB}^{\cdot+}$ est détecté dans la solution jusqu'à une distance de quelques millimètres de l'électrode.

Enfin, en faisant varier progressivement le potentiel anodique pour une solution de DEAB à concentration constante et avec le faisceau laser focalisé sur l'électrode, on constate que $\text{TEB}^{\cdot+}$ apparaît, comme $\text{DEAB}^{\cdot+}$, à partir de $0,65\text{ V}$ bien que le potentiel d'oxydation de TEB soit inférieur

($E_{S^+/S_0}^{SCE} \approx 0,32$ V) [2]). Par conséquent la formation de TEB^+ dérive de celle de $DEAB^+$. Cependant on remarque qu'après quelques heures d'oxydation électrochimique à un potentiel de 0,7 V, il devient alors possible d'observer le spectre de TEB^+ à un potentiel inférieur à 0,65 V mais supérieur à 0,32 V (Figures IV.11 et IV.12). De même, et à partir de 0,55 V, apparaît en plus des raies de TEB^+ les raies de TEB^{2+} (Tableau IV.2) en accord avec la valeur de double oxydation de TEB ($E_{S^{2+}/S^+}^{SCE} \approx 0,6$ V) [4]). Au dessus de 0,65 V le spectre de $DEAB^+$ est de nouveau observé superposé aux spectres de TEB^+ et TEB^{2+} . Ces observations indiquent clairement qu'il y a eu accumulation de TEB dans la solution au cours de l'oxydation à 0,7 V et que lorsqu'il est présent en quantité suffisante, le radical TEB^+ formé directement à partir de TEB peut être détecté par Raman de résonance.

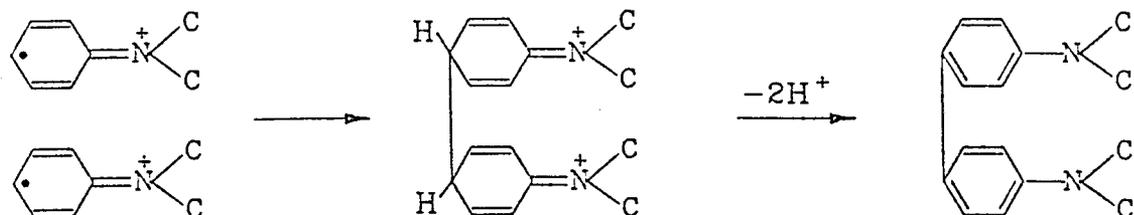
Tableau IV.2 : Fréquences de vibration observées sur les spectres Raman de résonance de TMB^{++} et TEB^{++} (A) : obtenus dans ce travail ; (B) : obtenus par Guichard (voir annexe 3) .

TMB^{++} (A)	TMB^{++} (B)	TEB^{++} (A)	TEB^{++} (B)
1592	1595	1576 1468 1445	1575 1467 1445
1376	1379	1378	1375
1228	1239	1227	1230
876			
752	759	741	742

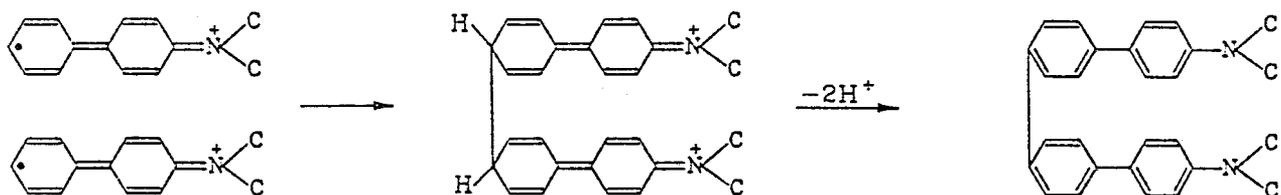
3. Discussion

L'ensemble de ces résultats montre que le radical cation $DMAB^+$ est formé initialement lors de l'oxydation électrochimique de DMAB et ceci à partir d'un potentiel de 0,7 V (0,65 V pour DEAB). Ce radical à une durée de vie trop courte pour pouvoir diffuser dans la solution et ne peut être observé par Raman de résonance que si la sonde est focalisée sur l'électrode. De plus, nous avons montré que $DMAB^+$ conduit à la formation de TMB^+ d'autant plus efficacement que la concentration en DMAB dans la solution, et donc en $DMAB^+$ à la surface de l'électrode est élevée. Ce comportement suggère un processus de formation de TMB de type bimoléculaire et rappelle la réaction de

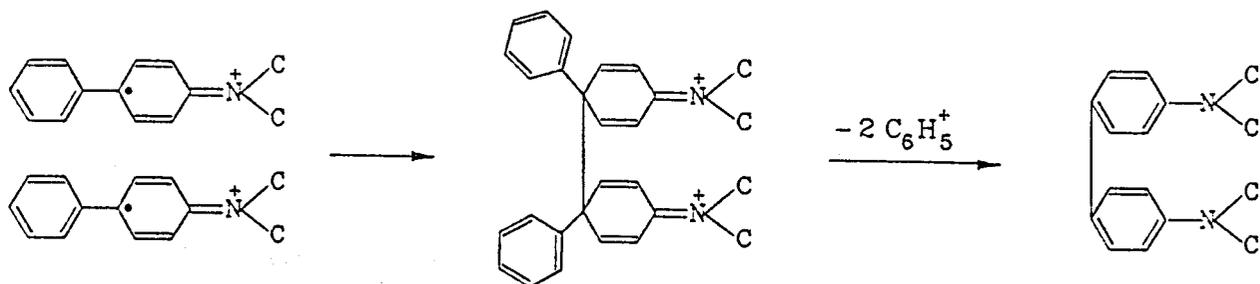
dimérisation radicalaire observée pour l'aniline [5] ou la diméthylaniline (DMA) sur électrode [6.7.8]. Cette réaction est la suivante :



Elle conduit à la formation de la benzidine (dans le cas de l'aniline) ou de TMB (dans le cas de la diméthylaniline). Ce dimère est instantanément oxydé électrochimiquement puisque son potentiel d'oxydation est très inférieur à celui du monomère (aniline ou diméthylaniline) auquel est portée l'électrode. Par analogie, on peut imaginer un processus de dimérisation de DMAB conduisant à une molécule de type para-diamino-tétraphényle :



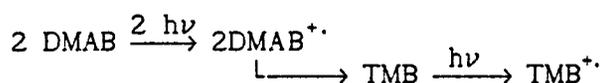
Cependant deux points sont en désaccord avec un tel processus. Tout d'abord l'espèce observée par Raman de résonance correspond au radical cation de TMB, alors que l'on attendait un spectre différent pour un radical dérivé de l'espèce tétraphényle. Ensuite le processus décrit ici suppose que le pôle réactif de $DMAB^{\bullet+}$ présentant la plus forte probabilité de présence de l'électron célibataire est l'atome de carbone du cycle monosubstitué, en position para de la liaison intercycle. Or l'analyse vibrationnelle que nous avons développée pour $DMAB^{\bullet+}$ est clairement en faveur d'une configuration quinoïdale localisée sur le fragment anilino de la molécule (cf. Chapitre III.). Cette configuration localisée suggère que le processus de dimérisation a lieu à partir du cycle anilino, selon le schéma suivant :



Ce processus tout à fait parallèle à celui observé pour la diméthylaniline (DMA), conduit effectivement à la formation de TMB. Comme dans le cas de DMA [9], la réaction est favorisée par la forte concentration du radical parent $DMAB^{\bullet+}$ sur l'électrode. Celle-ci portée au potentiel d'oxydation de DMAB (0,7 V), oxyde aussitôt les molécules de TMB formées à sa surface ($E_{S^+/S_0}^{SCE} = 0,32V$). Ceci est en accord avec la détection du spectre Raman de résonance du radical cation $TMB^{\bullet+}$. L'observation des raies dues à TMB^{++} résultant de l'oxydation de $TMB^{\bullet+}$ à 0,7V ($E_{S^{++}/S_0}^{SCE} = 0,6V$) ainsi que nous l'avons discuté précédemment confirme cette attribution. Le radical cation $TMB^{\bullet+}$ possède une durée de vie beaucoup plus longue ($\tau_{1/2} = 1-30$ secondes [10]) que celles de $DMAB^{\bullet+}$ et TMB^{++} . Il peut donc diffuser largement en solution et est à l'origine du nuage bleu foncé observé au voisinage de l'électrode. Après désactivation, le radical $TMB^{\bullet+}$ conduit à l'espèce neutre TMB qui reste en solution. Ceci explique que, après plusieurs heures de traitement électrochimique, la concentration de TMB accumulé dans la solution soit assez importante pour que l'on puisse détecter le spectre Raman de résonance du radical produit par oxydation directe de TMB.

Le processus de dimérisation, mis en évidence ici, est en accord avec les observations faites lors des expériences de photochimie. En effet on avait constaté, dans ce dernier cas, que la vitesse de disparition du radical cation $DMAB^{\bullet+}$ dépendait de la concentration de DMAB et conduisit à la présence probable d'un processus de déclin bimoléculaire (cf. Chapitre III.). Le fait que nous n'ayons pas observé l'espèce $TMB^{\bullet+}$ lors du processus photolytique n'est pas étonnant puisque le processus de dimérisation conduit à la formation de l'espèce neutre TMB. Dans les expériences d'électrochimie, le radical cation

TMB⁺ provenait de la réoxydation immédiate de TMB sur l'électrode. En photochimie cette source de réoxydation n'existe pas. On pourrait envisager que TMB soit oxydé photolytiquement au cours de l'impulsion de pompe (20 ns) qui produit déjà DMAB⁺, mais cette réaction est très peu probable.



L'espèce neutre TMB est présente en faible concentration ($< 10^{-3} \text{ M}$) et n'absorbe pas dans le visible. Son spectre Raman ne peut donc pas être détecté à 470 nm (impulsion de sonde).

En conclusion, l'étude des espèces ioniques formées par oxydation électrochimique de DMAB, a mis en évidence d'une part la formation du radical cation DMAB⁺ déjà obtenu par voie photochimique, et d'autre part sa désactivation par un processus bimoléculaire qui conduit à la formation de TMB par dimérisation.

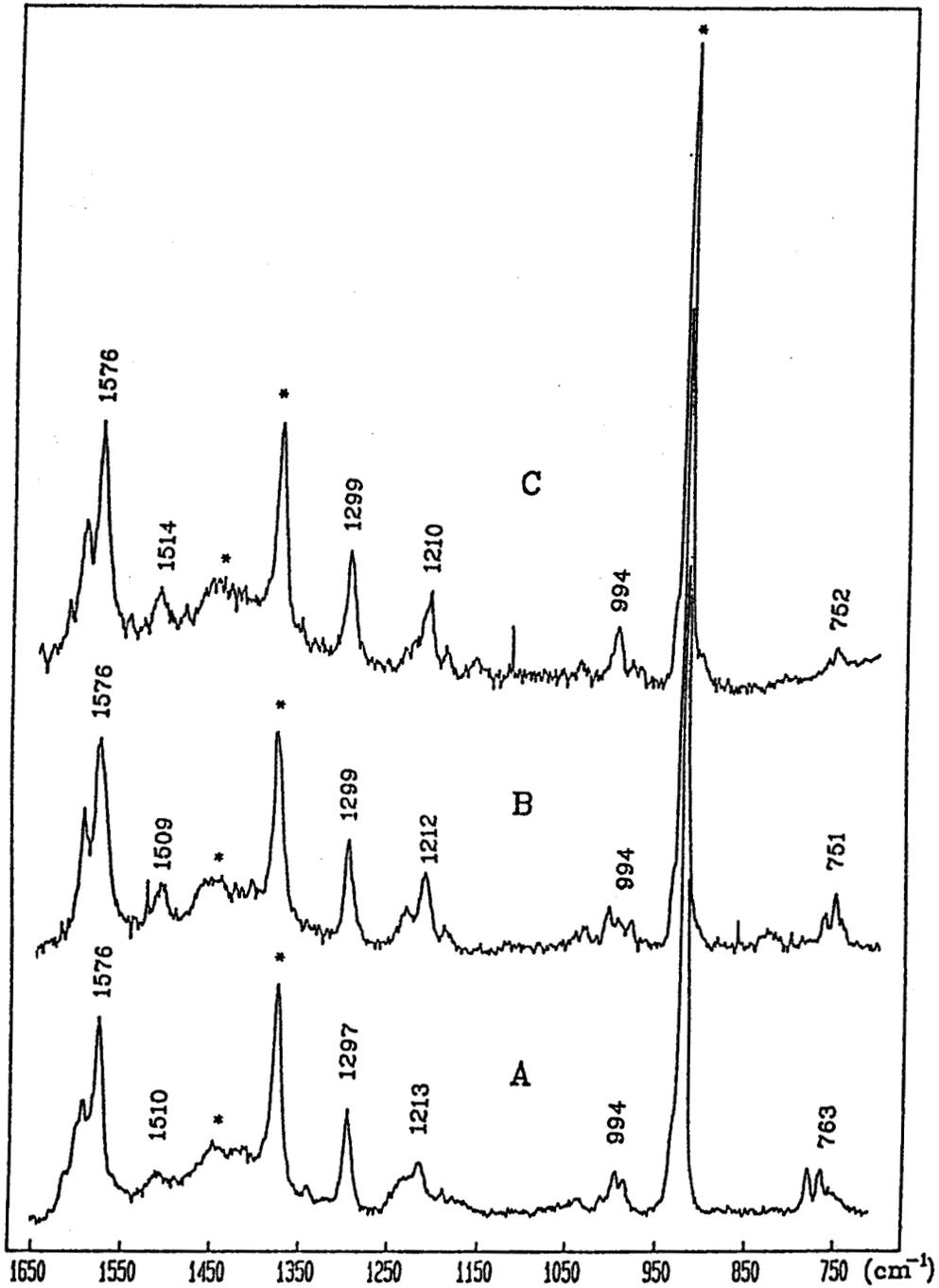


Figure IV.2 : Spectres Raman de résonance enregistrés à 476.5nm des solutions de DMAB (A) , DMABd₆ (B) et DEAB (C) ($4 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'acétonitrile (Pot/SCE = 0.7V , faisceau laser focalisé sur l'électrode)
* Signale les raies du solvant

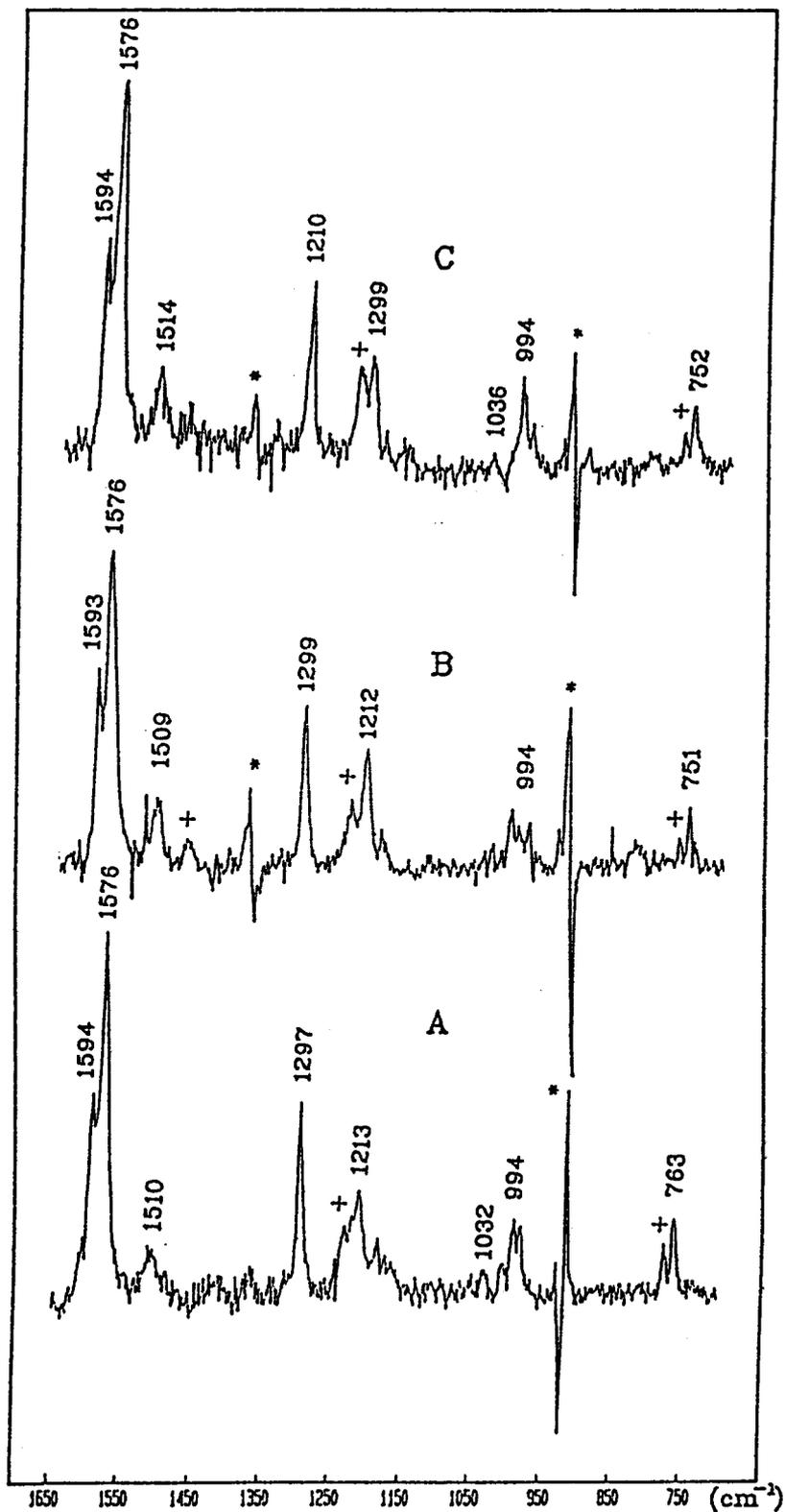


Figure IV.3 : Spectres Raman de résonance enregistrés à 476.5nm des radicaux cations DMAB^{•+} (A) ,DMABd₆⁺ (B) et DEAB⁺(C) (Pot/SCE = 0.7V , faisceau laser focalisé sur l'électrode)
 Raies du solvant et de l'état fondamental soustraites
 *Signale une raie du solvant mal soustraite
 + Signale une raie appartenant à une autre espèce

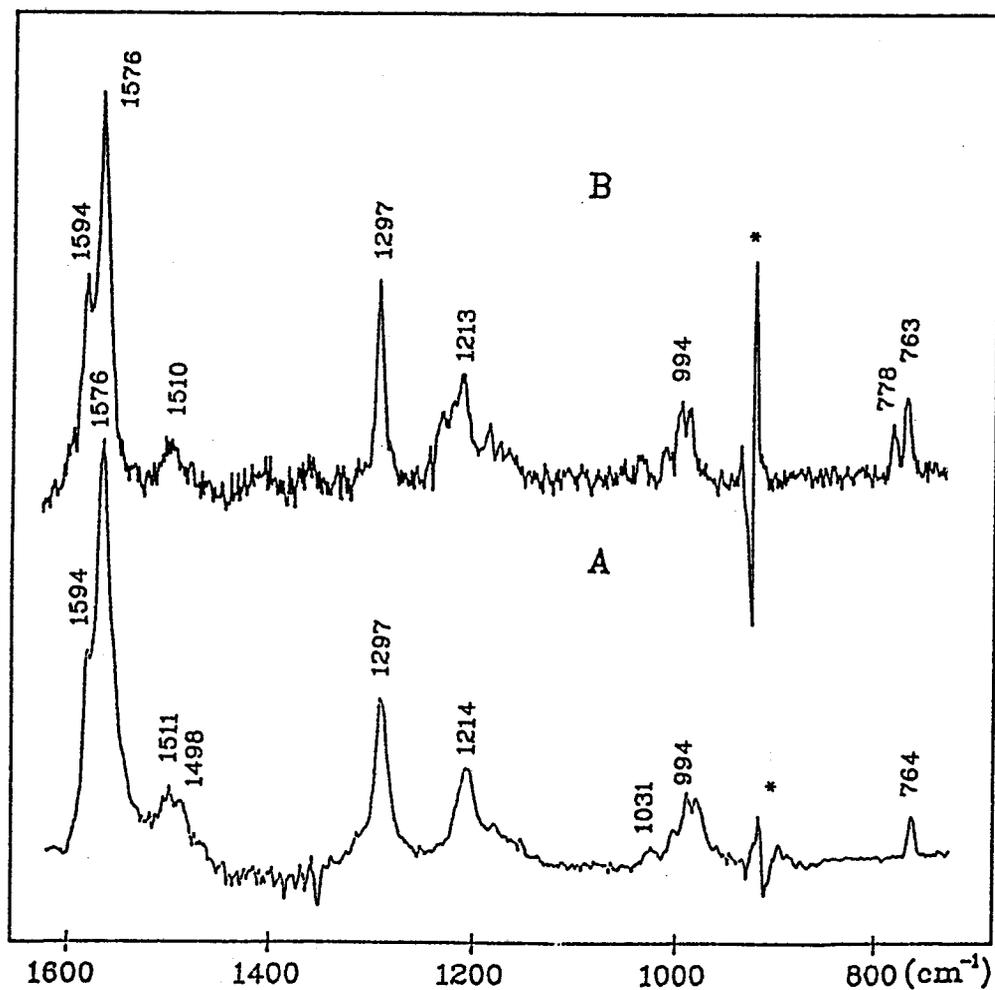


Figure IV.4 : Spectres Raman de résonance du radical cation de DMAB

A : Obtenu par voie photolytique (Pompe = 308nm , Sonde = 470nm)

B : Obtenu par voie électrochimique (Excitation = 476.5nm)

* Signale une raie du solvant mal soustraite

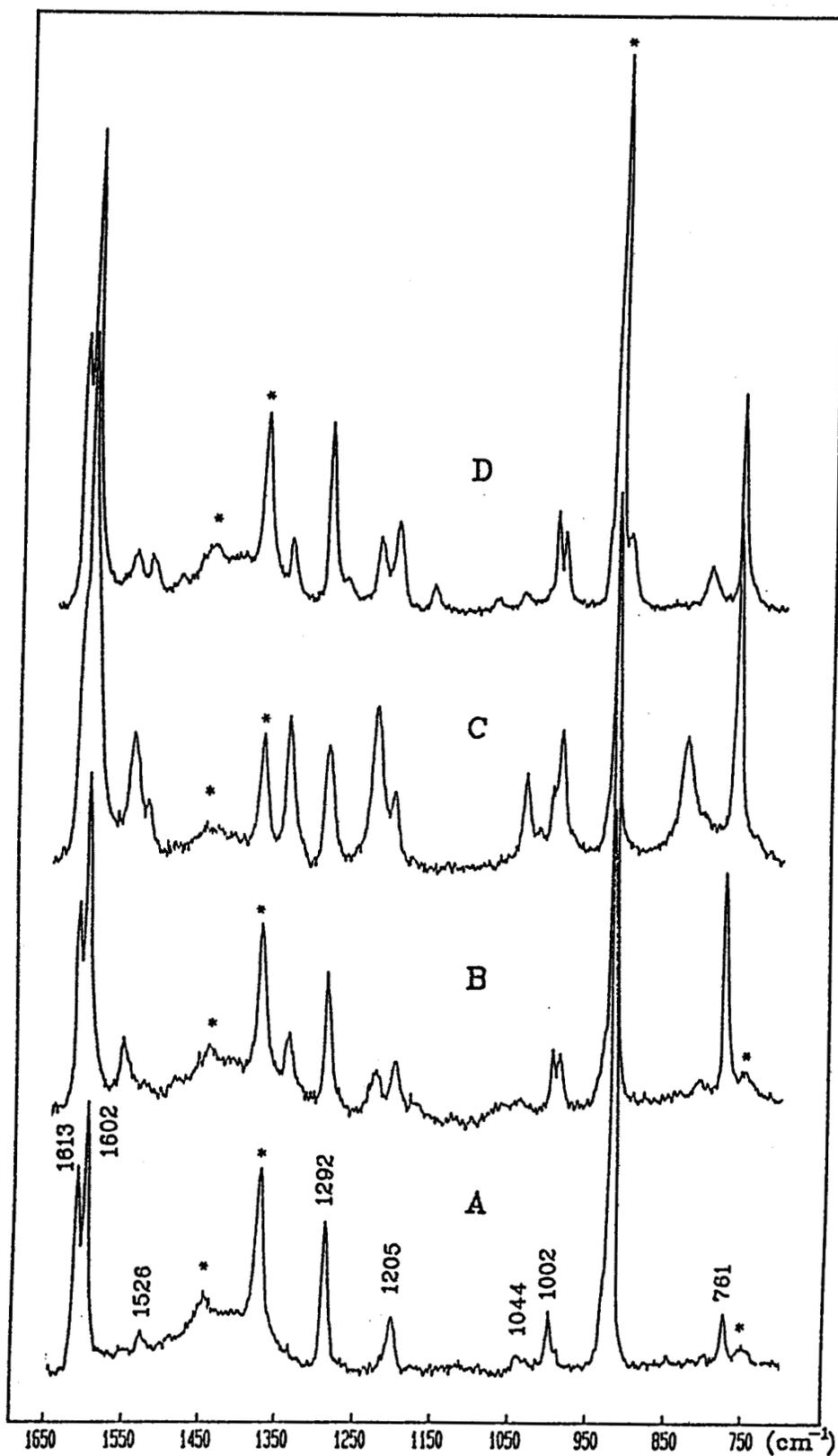


Figure IV.5 : Spectres Raman de résonance enregistrés à 476.5nm des solutions de DMAB (B), DMABds (C) et DEAB (D) ($4 \cdot 10^{-2} M$) dans l'acétonitrile (Pot/SCE = 0.7V , faisceau laser focalisé à $\sim 2mm$ de l'électrode)
A : Spectre Raman de DMAB ($4 \cdot 10^{-2} M$) à l'état fondamental (0V)
* Signale les raies du solvant

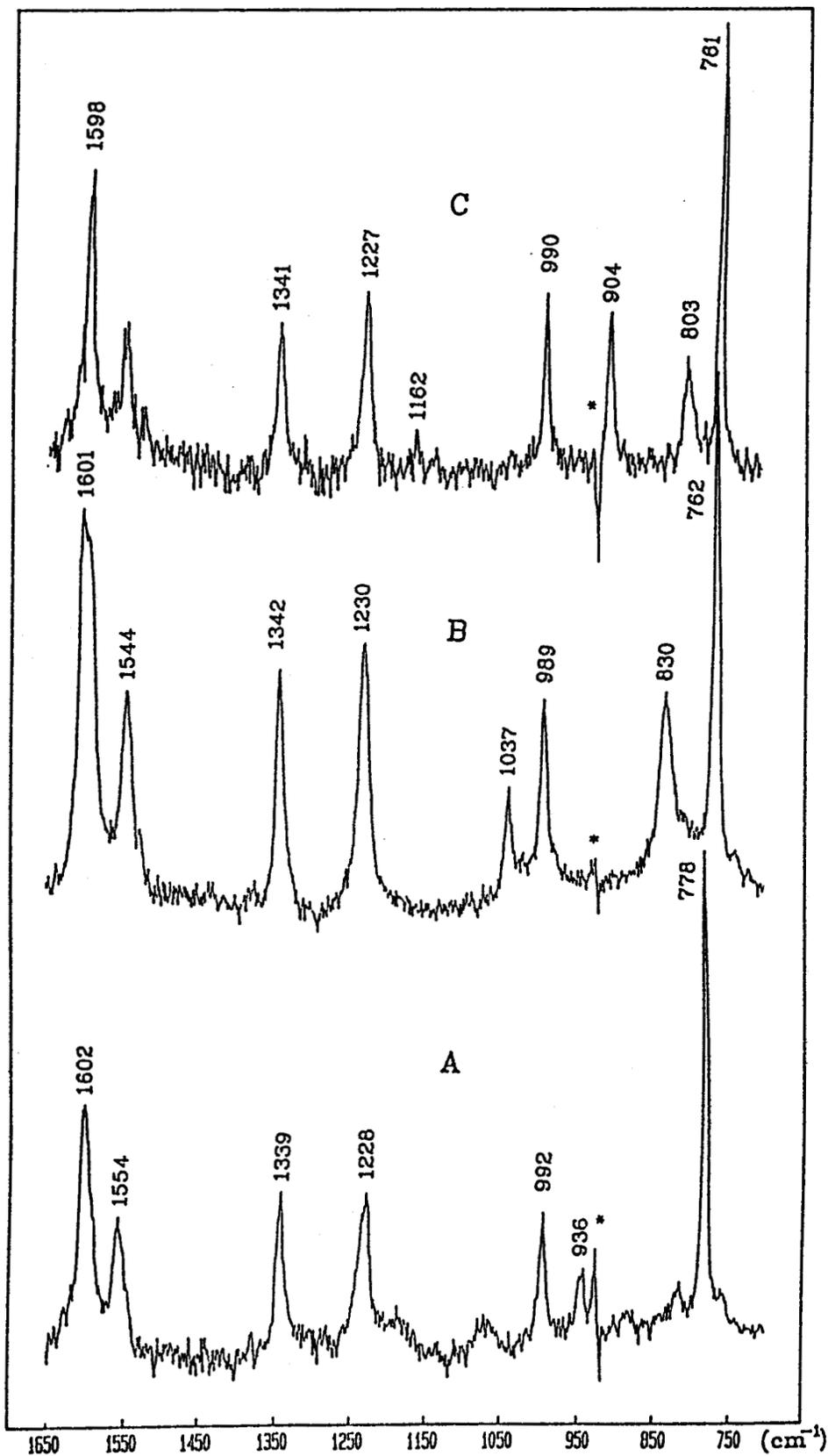


Figure IV.6 : Spectres Raman de résonance enregistrés à 476.5nm des solutions de DMAB (A), DMABd₈ (B) et DEAB (C) ($4 \cdot 10^{-2}$ M) dans l'acetonitrile (Pot/SCE = 0.7V, faisceau laser focalisé à 2mm de l'électrode). Les raies du solvant et de l'état fondamental ont été soustraites
 * Signale une raie du solvant mal soustraite

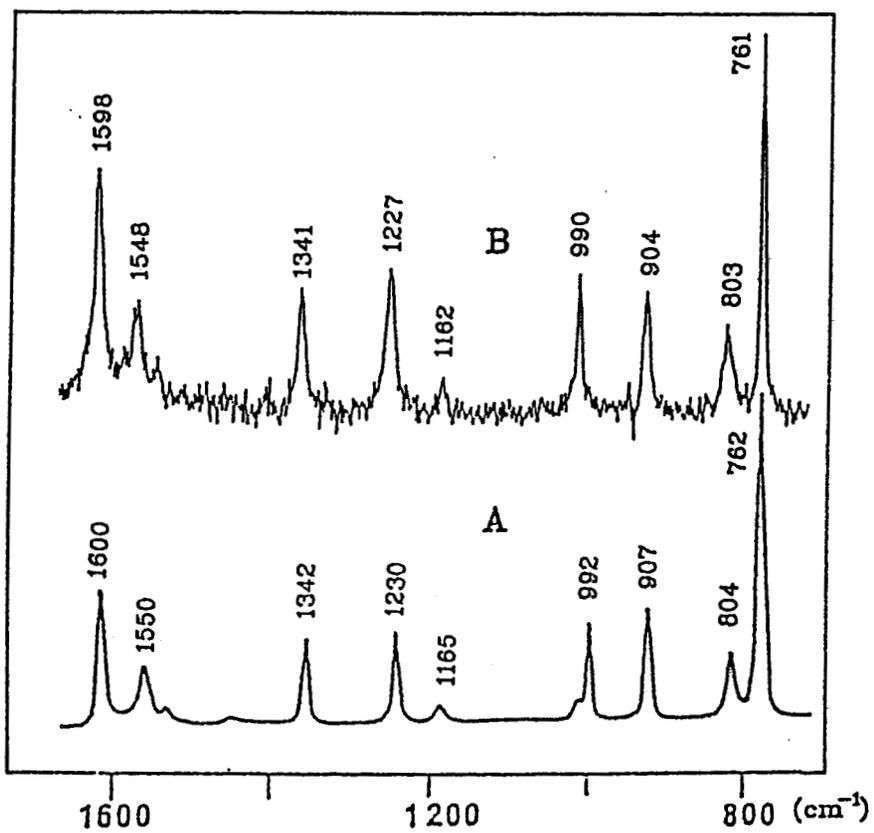


Figure IV.7 : Spectres Raman de résonance enregistrés à 476.5nm
du radical cation de TEB
A : Obtenu par oxydation directe de TEB[3]
B : Obtenu par oxydation d'une solution de DEAB

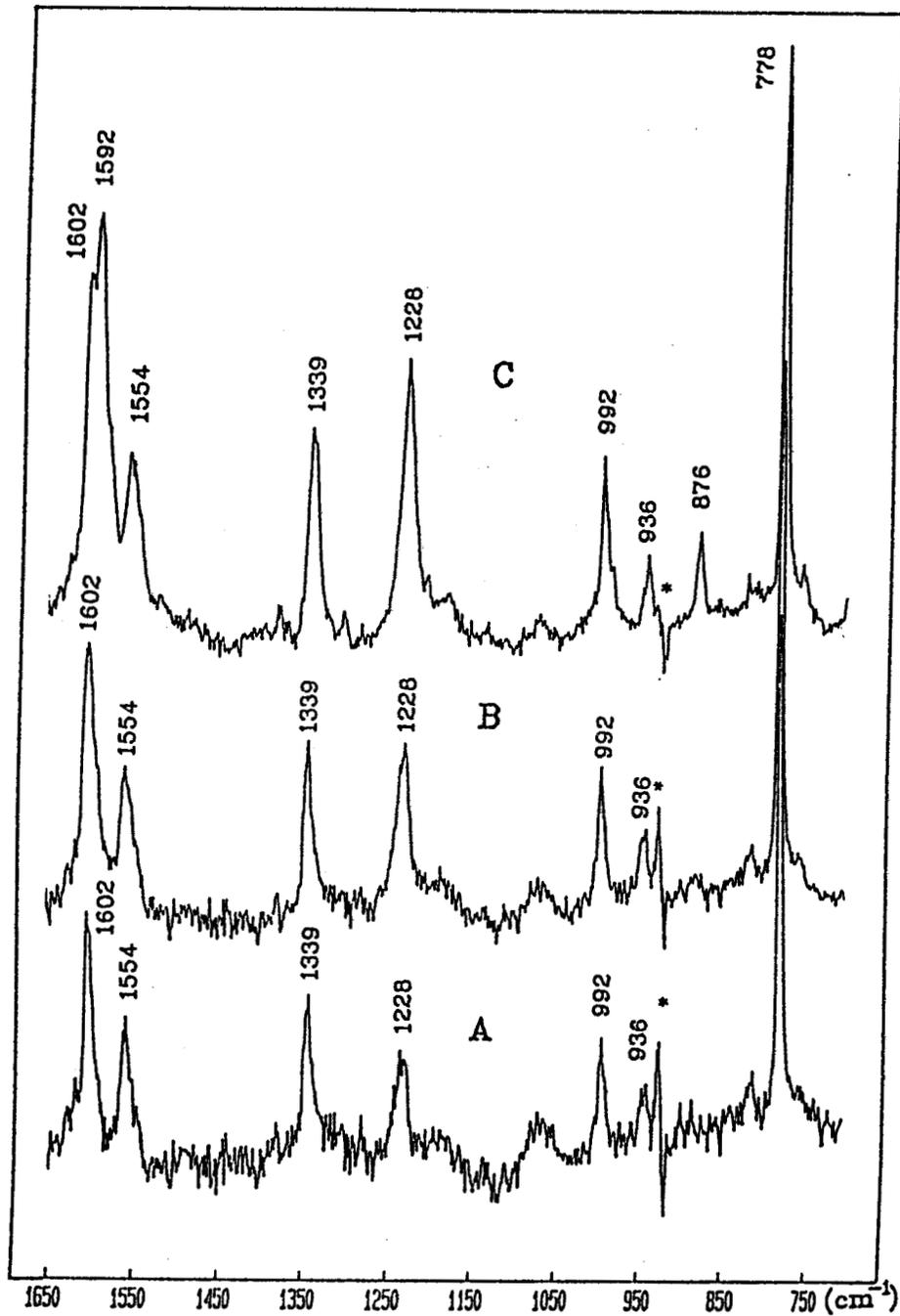


Figure IV.8 : Evolution du spectre Raman de résonance enregistré à 476.5 nm d'une solution de DMAB ($4 \cdot 10^{-2}$ M) dans l'acétonitrile, en fonction de la distance entre l'électrode et le point de focalisation du faisceau laser (Pot/SCE = 0.7V)
A : Faisceau laser focalisé à ~ 2 mm de l'électrode
B : Faisceau laser focalisé à ~ 0.3 mm de l'électrode
C : Faisceau laser focalisé sur l'électrode
(les raies du solvant ont été soustraites)
* Signale une raie du solvant mal soustraite

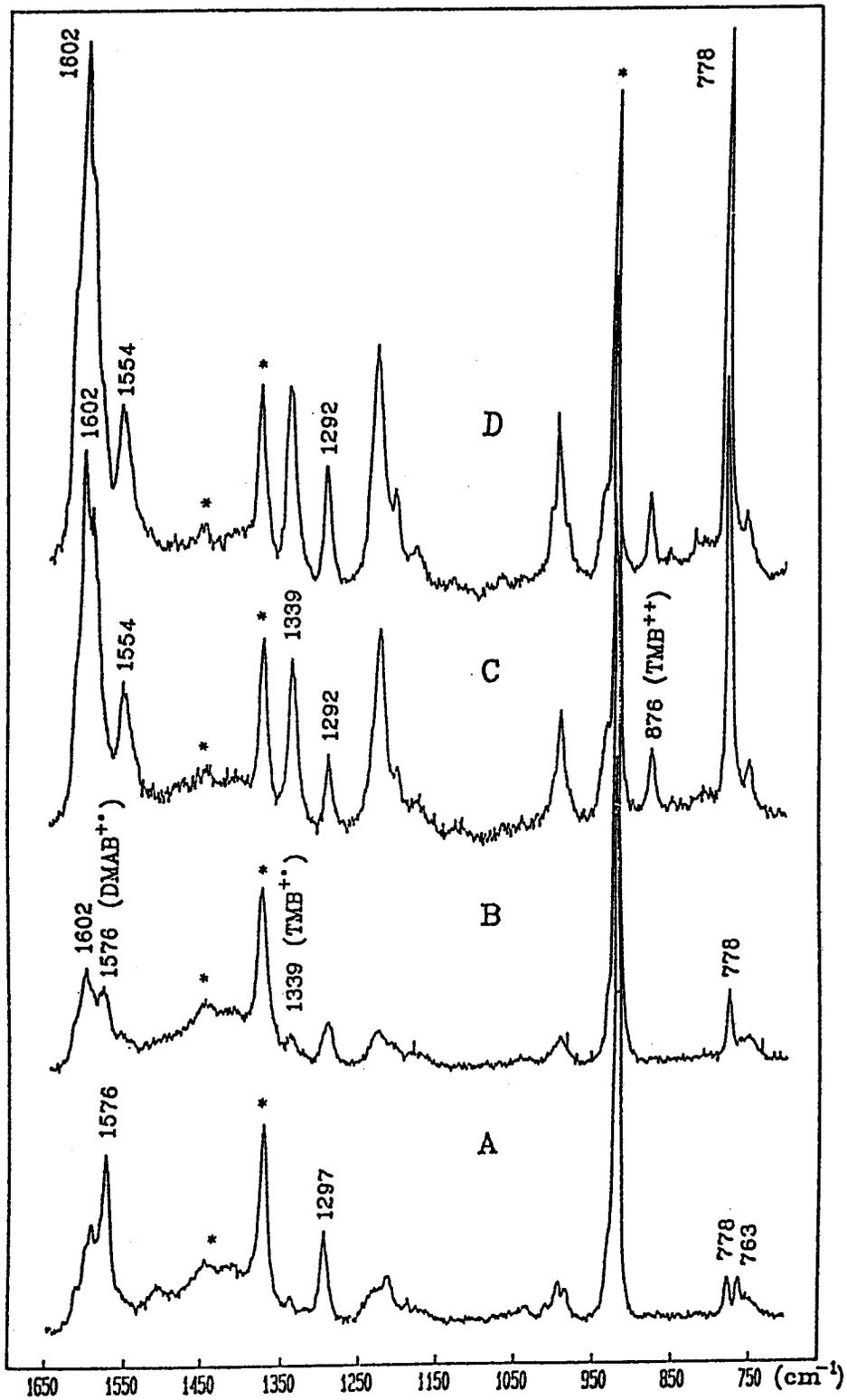


Figure IV.9 : Evolution du spectre Raman de résonance enregistré à 476.5nm d'une solution de DMAB dans l'acétonitrile, en fonction de la concentration de DMAB (Pot/SCE = 0.7V , faisceau laser focalisé sur l'électrode)

- A : [DMAB] = $4 \cdot 10^{-3}$ M
- B : [DMAB] = $9 \cdot 10^{-3}$ M
- C : [DMAB] = $2 \cdot 10^{-2}$ M
- D : [DMAB] = $4 \cdot 10^{-2}$ M

* Signale les raies du solvant

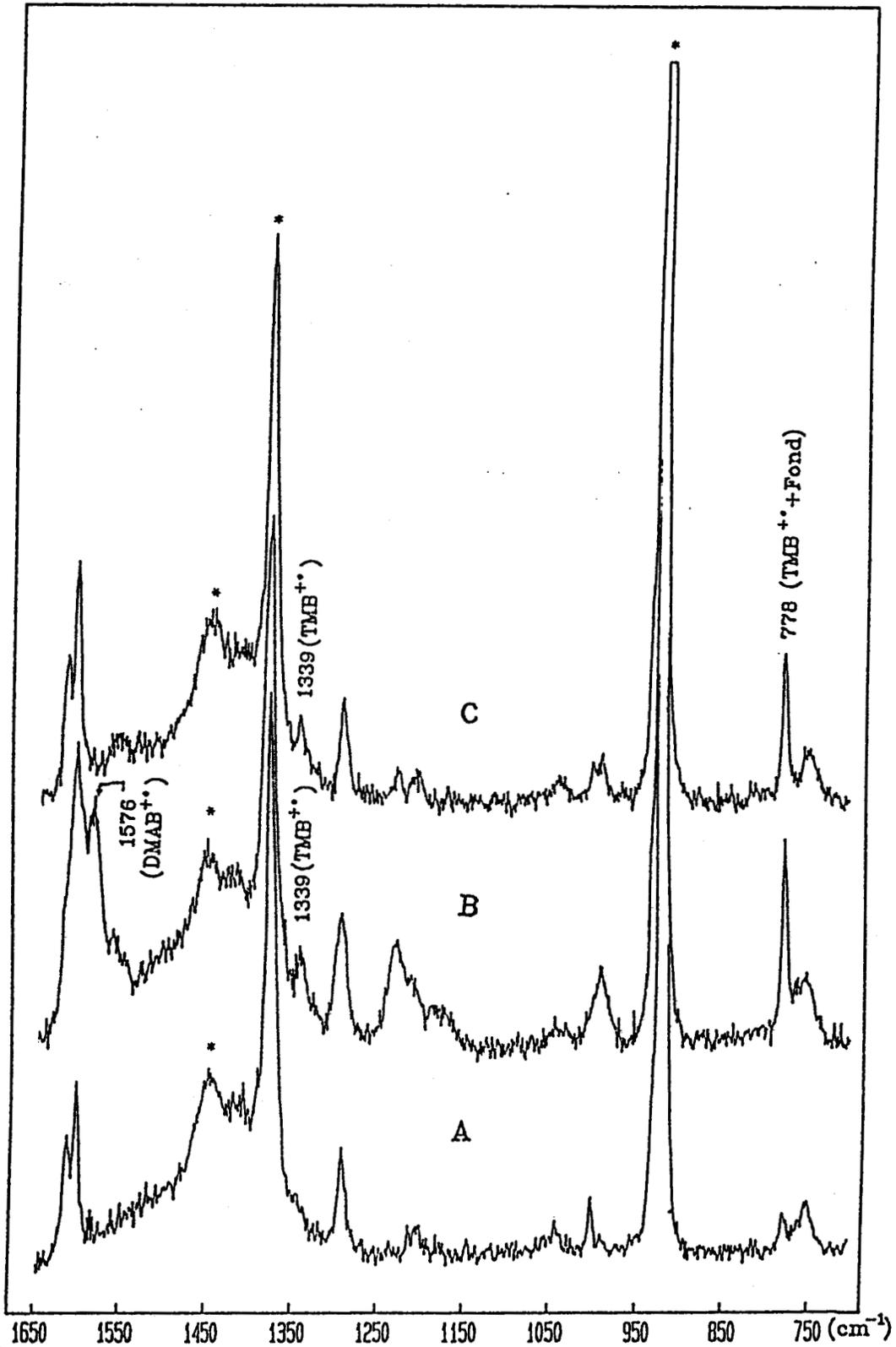


Figure IV.10 : Evolution du spectre Raman de résonance enregistré à 478.5nm d'une solution de DMAB ($9 \cdot 10^{-3} M$) dans l'acétonitrile, en fonction de la distance entre l'électrode et le point de focalisation du faisceau laser (Pot/SCE = 0.7V)
A : Spectre de l'état fondamental de DMAB (0V)
B : Faisceau laser focalise sur l'électrode
C : Faisceau laser focalise à 1mm de l'électrode
* Signale les raies du solvant

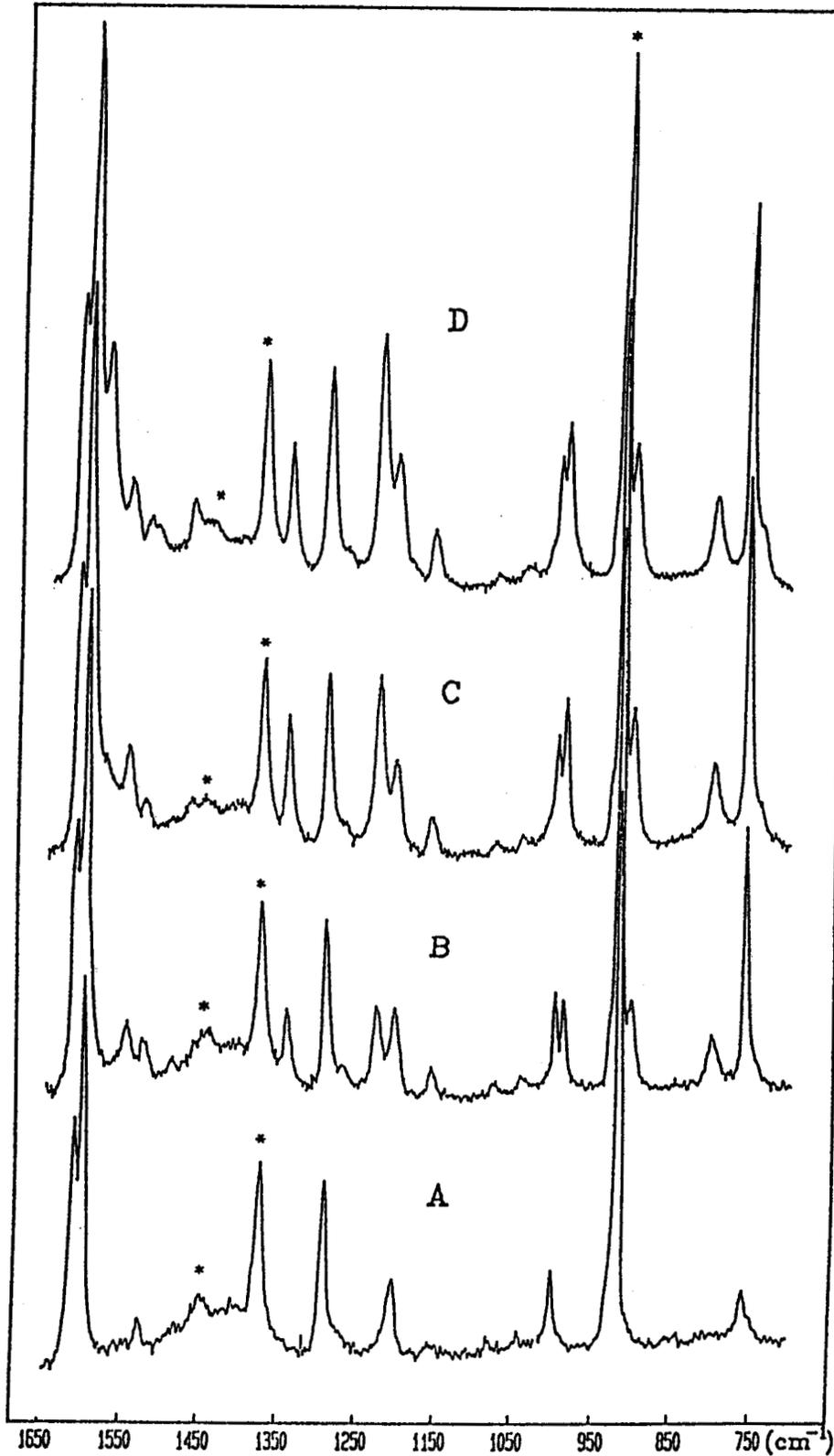


Figure IV.11 : Evolution du spectre Raman de résonance enregistré à 478.5nm d'une solution de DEAB ($4 \cdot 10^{-2}$ M) dans l'acétonitrile oxydée à 0.7V pendant quelques heures en fonction du potentiel anodique de l'électrode de travail (faisceau laser focalisé sur l'électrode)
A : Avant traitement électrochimique à 0.7V Pot/SCE = 0.5V
B : Après traitement électrochimique à 0.7V Pot/SCE = 0.5V
C : Après traitement électrochimique à 0.7V Pot/SCE = 0.63V
D : Après traitement électrochimique à 0.7V Pot/SCE = 0.75V
* Indique les raies du solvant

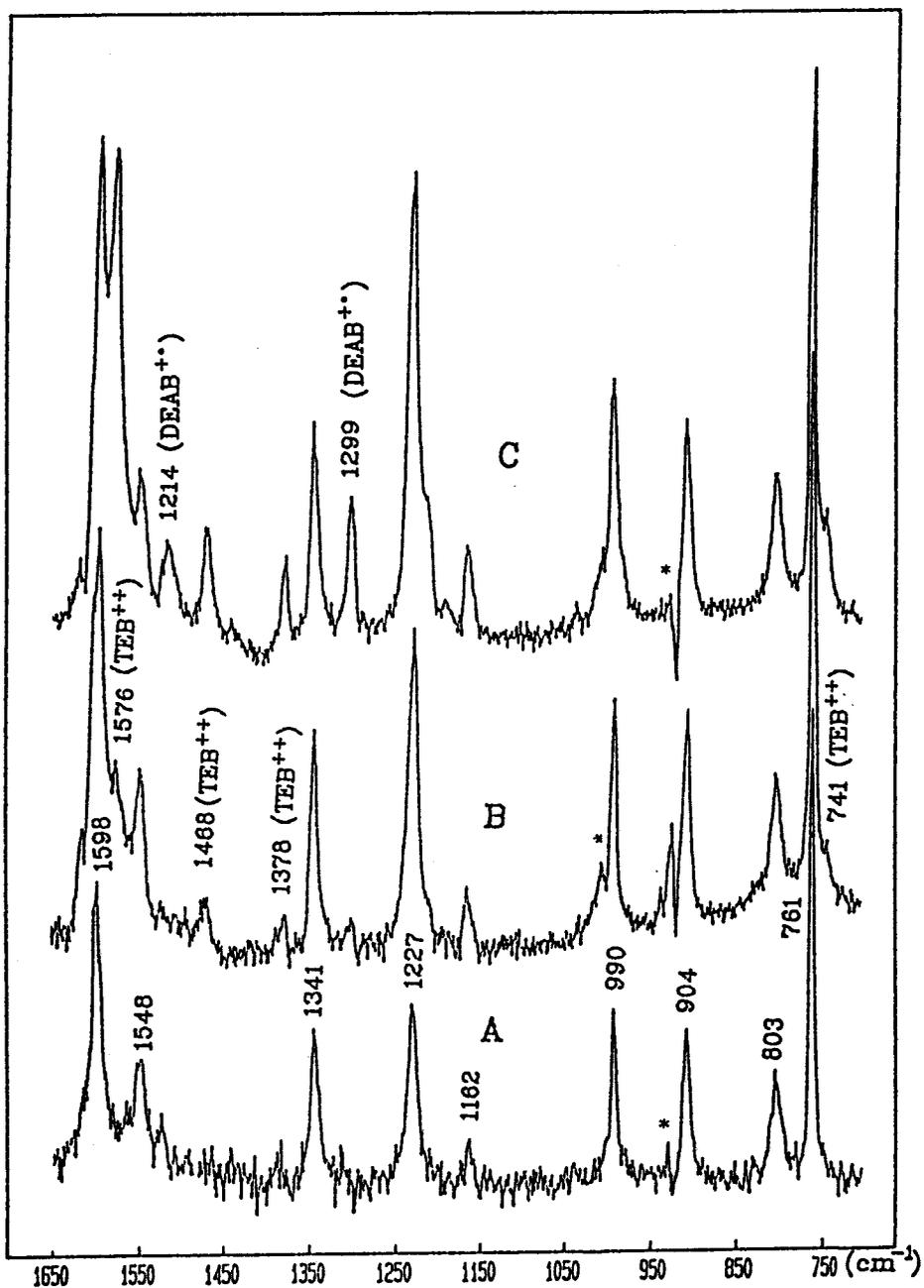


Figure III.12 : Evolution du spectre Raman de résonance d'une solution de DEAB ($4 \cdot 10^{-2} M$) préalablement oxydée a 0.7V pendant quelques heures en fonction du potentiel anodique de l'électrode
 A : Pot/SCE = 0.5V
 B : Pot/SCE = 0.63V
 C : Pot SCE = 0.75V
 Les raies du solvant et de l'état fondamental ont été soustraites
 *Signale une raie du solvant mal soustraite

BIBLIOGRAPHIE

1. D.G. NOCERA et H.B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 103, 7349, 1981.
2. H. SHIOYAMA, h. MASUHARA et N. MATAGA, Chem. Phys. Lett., 88, 161, 1982.
3. V. GUICHARD, A. BOURKBA, O. POIZAT, G. BUNTINX, J. Phys. Chem., 93, 4429, 1989.
4. A. BOURKBA, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, 1988.
5. G.N.R. TRIPATHI, Time Resolved Spectroscopy, Edited by R.J.H. Clark and R.E. Hester, 18, 157, 1989.
6. T. MIZOGUCHI, R.N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 84, 2058, 1962.
7. A.N. FROLOV, A.V. EL'TSOV, U.V. KUL'BITSKAYA et A.I. PONYAEV, Zh. Org. Khim, 16, 2467, 1980.
8. G. NEUBERT et K.B. PRATER, J. Electroanal. Chem., 60, 323, 1975.
9. F. PRAGST et M. NIAZYMBETON, J. Electroanal. Chem., 197, 245, 1986.
10. R.E. HESTER et K.P.J. WILLIAMS, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 77, 541, 1981.

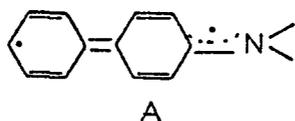
CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons étudié par spectrométrie de vibration les structures de deux espèces transitoires, l'état triplet T_1 et le radical cation R^+ , formés par excitation photochimique ou électrochimique du 4(N,N-diméthylamino)biphényle (DMAB), et comparé ces structures à celles proposées antérieurement pour des molécules voisines telles que le biphényle, la tétraméthylbenzidine (TMB) ou la diméthylaniline (DMA).

Nous avons d'abord effectué une analyse vibrationnelle détaillée de l'état fondamental de DMAB et deux dérivés de même structure, obtenus par substitution des groupements méthyles par des groupements éthyles (DEAB) ou méthyles deutériés (DMAB_d). Cette étude nous a permis de bien caractériser la structure vibrationnelle de ces molécules et de constituer ainsi une base fiable indispensable à l'analyse des états transitoires.

Nous avons ensuite enregistré les spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état triplet T_1 et du radical cation produits par voie photolytique.

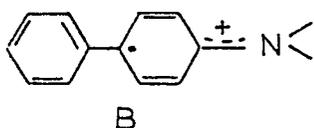
Nous avons montré que l'état triplet de DMAB possède une structure et une configuration électronique similaires à celles de l'état triplet de TMB, à savoir une configuration plane présentant une distorsion quinoïdale étendue à toute la molécule, se rapprochant de la représentation A.



Cette structure est caractérisée dans les spectres Raman de résonance, d'une part par une augmentation significative de la fréquence de vibration de la liaison intercycle ($\Delta\bar{\nu} = + 65 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à l'état fondamental traduisant ainsi son renforcement et d'autre part par l'exaltation de nombreuses vibrations propres des groupements alkyles, caractéristiques de la

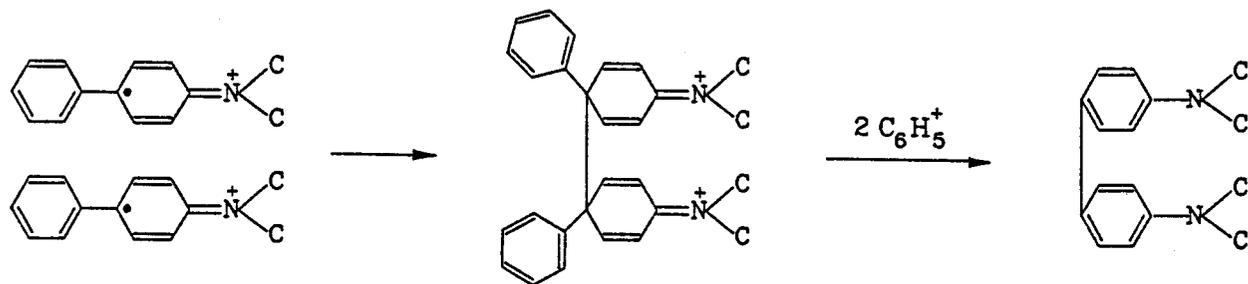
configuration de type iminium de l'atome d'azote. Cette structure biradicalaire se rapproche de celle proposée pour le biphényle. Son extension sur le groupement amino par la conjugaison $n\pi$ est conforme à la forte tendance des deux électrons célibataires à se repousser mutuellement.

Par contre, la structure du radical cation de DMAB ne ressemble pas à celle de $\text{TMB}^{\bullet+}$ mais se rapproche davantage de celle de $\text{DMA}^{\bullet+}$. En effet la liaison intercycle de $\text{DMAB}^{\bullet+}$ est très peu perturbée par l'ionisation, contrairement à ce qui avait été observé pour les radicaux cations de TMB et du biphényle. L'analyse complète des spectres Raman nous a conduits à décrire ce radical cation par une structure présentant une distorsion quinoïdale localisée sur le groupement anilino, se rapprochant de la représentation B.



Enfin, nous avons étudié par spectrométrie Raman de résonance des espèces ioniques formées par oxydation électrochimique de DMAB. Le radical cation $\text{DMAB}^{\bullet+}$, déjà observé au cours des processus photochimiques, est également observé dans ces conditions. Cependant un processus de désactivation bimoléculaire de ce radical a été mis en évidence. Nous avons établi que ce processus résulte d'une dimérisation par accouplement des fragments anilino et départ de benzène pour conduire à la formation de TMB.

Ce processus est en accord avec la conformation B proposée pour le radical $\text{DMAB}^{\bullet+}$ et confirme que la partie active dans ce radical est localisée sur le cycle disubstitué.



- ANNEXE 1 -

RAPPELS THEORIQUES SUR LA DIFFUSION RAMAN DE RESONANCE

Notre but étant seulement de rappeler quelques notions élémentaires (pour une revue récente de la théorie de l'effet Raman de résonance, (voir référence[1]), plusieurs hypothèses simplificatrices seront imposées: l'approximation de Born-Oppenheimer est supposée respectée et le système est supposé être à température nulle, ce qui signifie qu'en l'absence d'excitation photonique toutes les molécules sont dans leurs états électronique et vibrationnel de plus basse énergie.

Pour une transition entre les niveaux $|0_g\rangle$ et $|1_g\rangle$ d'un même mode de vibration l'intensité Raman totale diffusée par le dipole électrique induit dans la molécule peut être mise sous la forme :

$$I_{0 \rightarrow 1} = K I_L \nu_L (\nu_L - \nu_R)^3 \sum_{\rho, \sigma} I \alpha_{\rho\sigma}^{0 \rightarrow 1, 2}$$

où I_L est l'intensité du rayonnement excitateur, ν_L sa fréquence, ν_R la fréquence de la transition $0_g \rightarrow 1_g$ Raman, et $\alpha_{\rho\sigma}$ le terme général du tenseur de polarisabilité Raman de la molécule pour le mode de vibration considéré.

l'élément de tenseur $\alpha_{\rho\sigma}$ peut être développé sous la forme suivante, obtenue par un calcul de perturbation de deuxième ordre du moment dipolaire par les vibrations de la molécule (équation de Kramer-Heisenberg).

$$\alpha_{\rho\sigma}^{0 \rightarrow 1} = \sum_{e, v} \frac{\langle 1_g | M\rho | v_e \rangle \langle v_e | M\sigma | 0_g \rangle}{E - E_{ev} + i\Gamma_{ev}}$$

$M\rho$ désigne ici une composante du moment dipolaire de la molécule, $|v_e\rangle$ la fonction d'onde totale d'un niveau vibrationnel quelconque v d'un état électronique e . E_{ev} est l'énergie du niveau v_e mesurée par rapport à celle de 0_g , $E_L = h\nu_L/2\pi$ celle d'un photon de la lumière incidente, Γ_{ev} une constante d'amortissement rendant compte de la durée de vie limitée de l'état excité. La sommation porte sur tous les états vibroniques v_e de la molécule

On dit qu'il y a résonance lorsque l'énergie de la radiation excitatrice se rapproche de la valeur d'une transition électronique E_e . La sommation de

l'équation ci-dessus se réduit alors aux états vibrationnels d'un seul état électronique e, pour lequel $(E_{ev} - E_L)/E_L \rightarrow 0$ (Γ_{ev}/E_L reste de toutes façon petit):

$$\alpha_{\rho\sigma}^{0 \rightarrow 1} = \sum_v \frac{\langle 1_g | M\rho | v_e \rangle \langle v_e | M\sigma | 0_g \rangle}{E_{ev} - E_L + i\Gamma_{ev}}$$

Pour simplifier les calculs on supposera désormais que les coordonnées normales de vibration de l'état fondamental sont conservées dans l'état excité, de telle sorte que la dernière somme se réduit aux niveaux vibrationnels v du seul mode de vibration dont on cherche à estimer l'intensité Raman pour la transition $0_g \rightarrow 1_g$ (le mélange des modes de vibration dans l'état excité, appelé effet Duchinsky, a en fait toujours lieu à cause de la modification de la géométrie et des constantes de force lors d'une transition électronique, et complique considérablement l'interprétation des spectres vibrationnels des états excités).

Dans l'équation ci-dessus le moment dipolaire $M\rho$ est évalué dans l'état excité. Sa valeur dépend en premier lieu de la configuration électronique de la molécule paramétrée dans l'approximation de Born-Oppenheimer par les coordonnées nucléaires. En posant $\rho_{ge}^0 = \langle e | M\rho | g \rangle$, la valeur de $\langle v_e | M\rho | K_g \rangle$ peut être estimée par un développement limité le long des coordonnées normales de la molécule :

$$\langle v_e | M\rho | K_g \rangle = \rho_{ge}^0 \langle v_e | K_g \rangle + \sum_Q \frac{\partial \rho_{ge}^0}{\partial Q} \langle v_e | Q | K_g \rangle$$

Selon la dernière approximation, seul le mode Q pour lequel on cherche à mesurer l'intensité de la transition $0_g \rightarrow 1_g$ est à considérer. On écrira donc, au premier ordre

$$\begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma}^{0 \rightarrow 1} &= \rho_{ge}^0 \sigma_{ge}^0 \sum_v \frac{\langle 1_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle}{E_{ev} - E_L + i\Gamma_{ev}} \\ &+ \sum_v \frac{1}{E_{ev} - E_L + i\Gamma_{ev}} \left(\frac{\partial \rho_{ge}^0}{\partial Q} \sigma_{ge}^0 \langle 1_g | Q | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle + \rho_{ge}^0 \frac{\partial \sigma_{ge}^0}{\partial Q} \langle v_e | Q | 0_g \rangle \langle 1_g | v_e \rangle \right) \end{aligned}$$

La non-nullité de $\partial^{\rho}/\partial Q$ est due à la fluctuation de la densité électronique engendrée par le mouvement de vibration selon le mode Q. Sa valeur est estimée par un calcul de perturbation sur l'hamiltonien électronique de la molécule.

$$\frac{\partial^{\rho}}{\partial Q} = \sum_{s=e} \rho_{ge}^0 \langle v_e | H_e | K_g \rangle (E_e - E_g)^{-1}$$

Le mécanisme d'exaltation provoqué par ce terme (mécanisme d'Herzberg-Teller) s'explique par un mélange entre états électroniques par l'intermédiaire d'un mode de vibration. L'effet de tels couplages vibroniques est particulièrement sensible dans le cas d'une transition $e \leftarrow g$ interdite par symétrie orbitale, mais qui peut ainsi gagner de l'intensité à cause d'une déformation de la molécule le long d'un mode de vibration non symétrique qui tend à rapprocher sa configuration électronique de celle d'un état vers lequel la transition est permise.

Pour des transitions largement permises, ce mécanisme d'exaltation joue normalement un rôle secondaire. En le négligeant on pourra écrire :

$$\alpha_{\rho\sigma}^{0 \rightarrow 1} = \rho_{ge}^0 \sigma_{ge}^0 \sum_v \frac{\langle 1_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle}{E_{ev} - E_L + i\Gamma_{ev}}$$

Les integrales de condon $\langle v | w \rangle$ sont nulles lorsque les deux fonctions d'onde considérées sont celles de niveaux vibrationnels différents pris tous deux dans le même état électronique. En fait cette orthogonalité peut être rompue si l'un est pris dans l'état de départ (w_g), et l'autre dans l'état en résonance (v_e), parce que la configuration électronique différente de l'état excité conduit à une modification de l'énergie potentielle de vibration v_e , qui se traduit par un déplacement de la position d'équilibre et de la fréquence du mode considéré. Le mécanisme d'exaltation qui en résulte est connu sous le nom de mécanisme de Franck-Condon.

Dans la pratique il apparait que le déplacement du minimum de potentiel

est bien plus efficace que le déplacement en fréquence pour provoquer la rupture d'orthogonalité des fonctions d'onde de vibration (voir figure ci-dessous) De plus, lorsque la symétrie de la molécule est conservée dans l'état excité, il est clair que le déplacement d'un minimum de potentiel ne peut avoir lieu que le long d'un mode de vibration totalement symétrique (si du moins l'état électronique est non dégénéré).

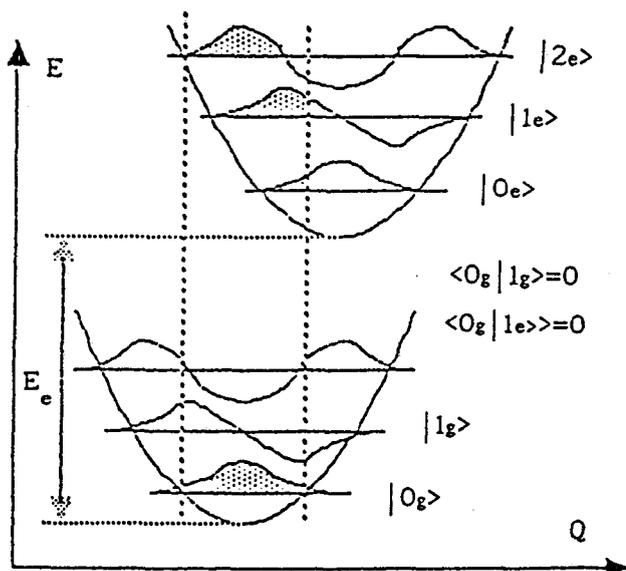


Diagramme explicatif de l'origine du mécanisme de Franck-Condon, à partir de la translation des courbes de potentiel de vibration dans l'état excité

La modification du potentiel de vibration v_e peut être reliée à la perturbation consécutive de la coordonnée vibrationnelle à partir d'un développement limité (l'origine du mode Q est prise à sa valeur d'équilibre dans l'état de départ):

$$V(Q) = V_e(0) + \frac{\partial V_e}{\partial Q}(0)Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_e}{\partial Q^2}(0)Q^2 + \dots$$

$\partial V_e / \partial Q(0)$ et $\partial^2 V_e / \partial Q^2(0)$ sont immédiatement interprétés à partir de la fréquence: ν est proportionnel à $(\partial^2 V_e / \partial Q^2)^{1/2}$, et du déplacement du minimum de potentiel le long du mode Q : $\Delta Q = -(\partial V_e / \partial Q(0)) / (\partial^2 V_e / \partial Q^2(0))$.

Comme d'autre part v_e ne fait intervenir que la répulsion entre les noyaux et l'énergie électronique on écrira :

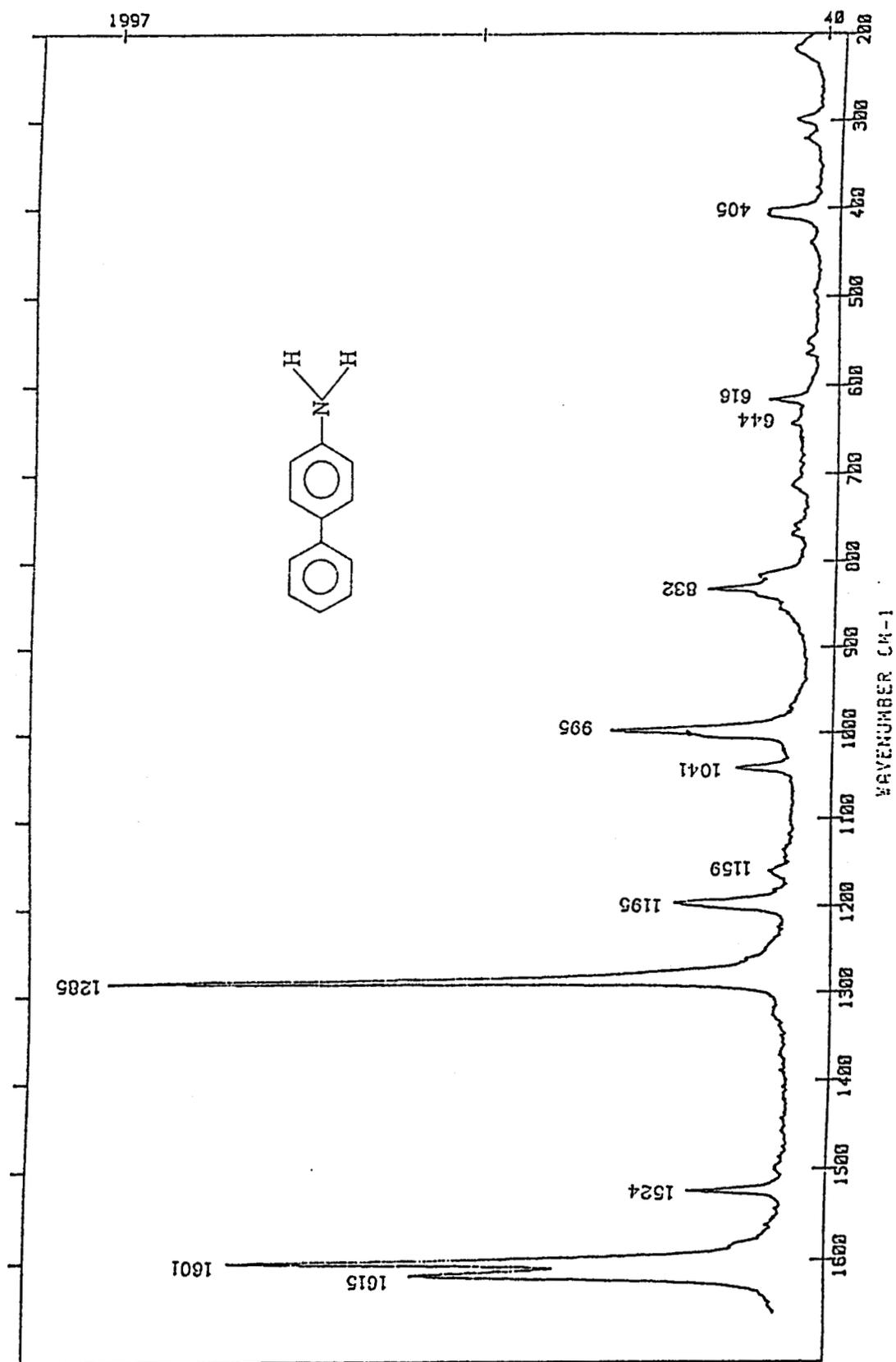
$$\frac{\partial V_e(0)}{\partial Q} = \frac{\partial H_e}{\partial Q}(0) = \langle e | \frac{\partial H_e}{\partial Q} | e \rangle_{(Q=0)}$$

ce qui indique que la restriction d'un couplage électron-phonon de premier ordre, le déplacement de la position d'équilibre le long de la coordonnée Q est d'autant plus grand que la vibration perturbe le nuage électronique de la molécule. On s'attend donc à ce que les vibrations les plus exaltées soient celle qui mettent en jeu les atomes du chromophore. La spectrométrie Raman permet donc lorsque seul un mécanisme de type Franck-Condon intervient, d'observer sélectivement les modes de vibration symétriques du chromophore, ce qui simplifie considérablement l'interprétation des résultats. De ce point de vue, la spectrométrie Raman apparaît comme plus performante que d'autres spectrométries non sélective, comme la spectrométrie IR, qui livrent sans discernement des informations sur toutes les vibrations de la molécule.

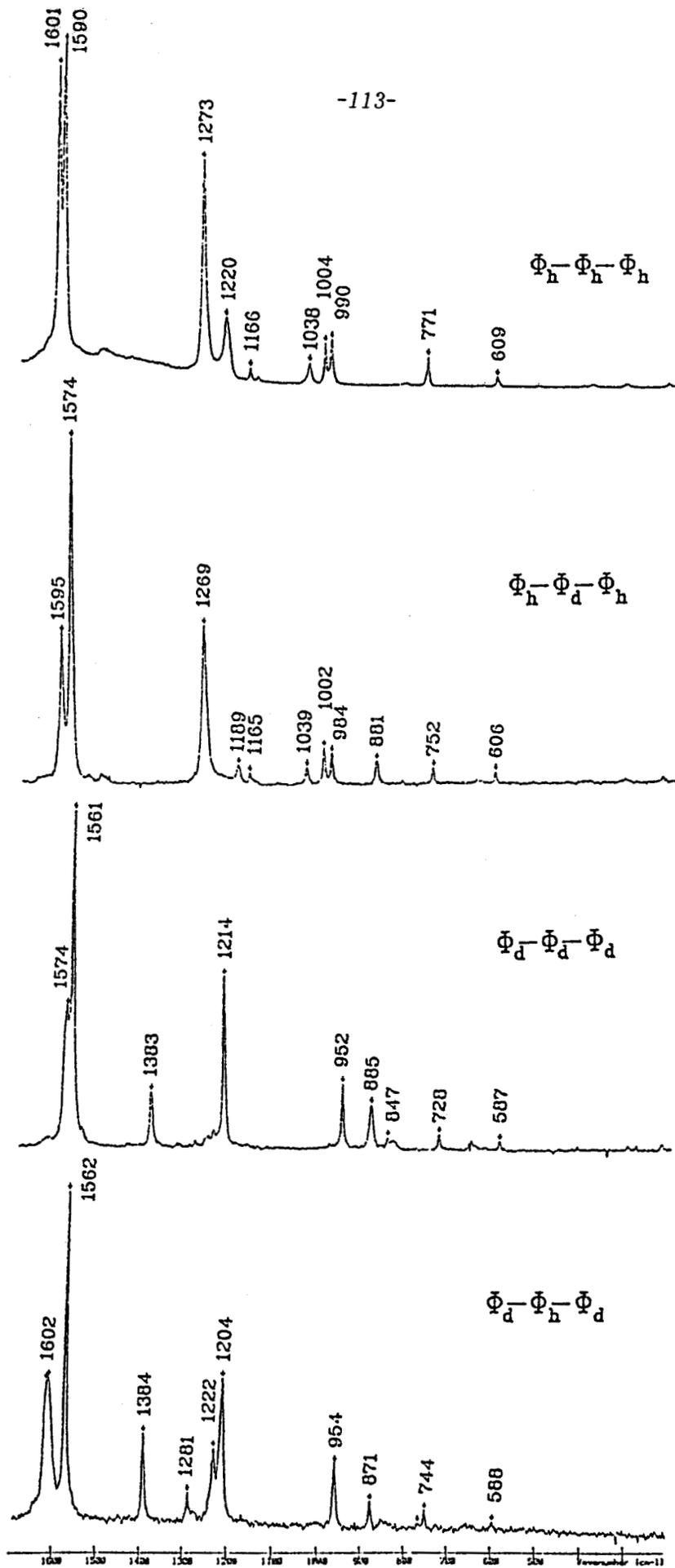
REFERENCE

1. R.J.H. CLARK, B.STEWART, "The resonance Raman effect", dans: J.D.DUNITZ, Structure & bonding 36 (Springer, Berlin).

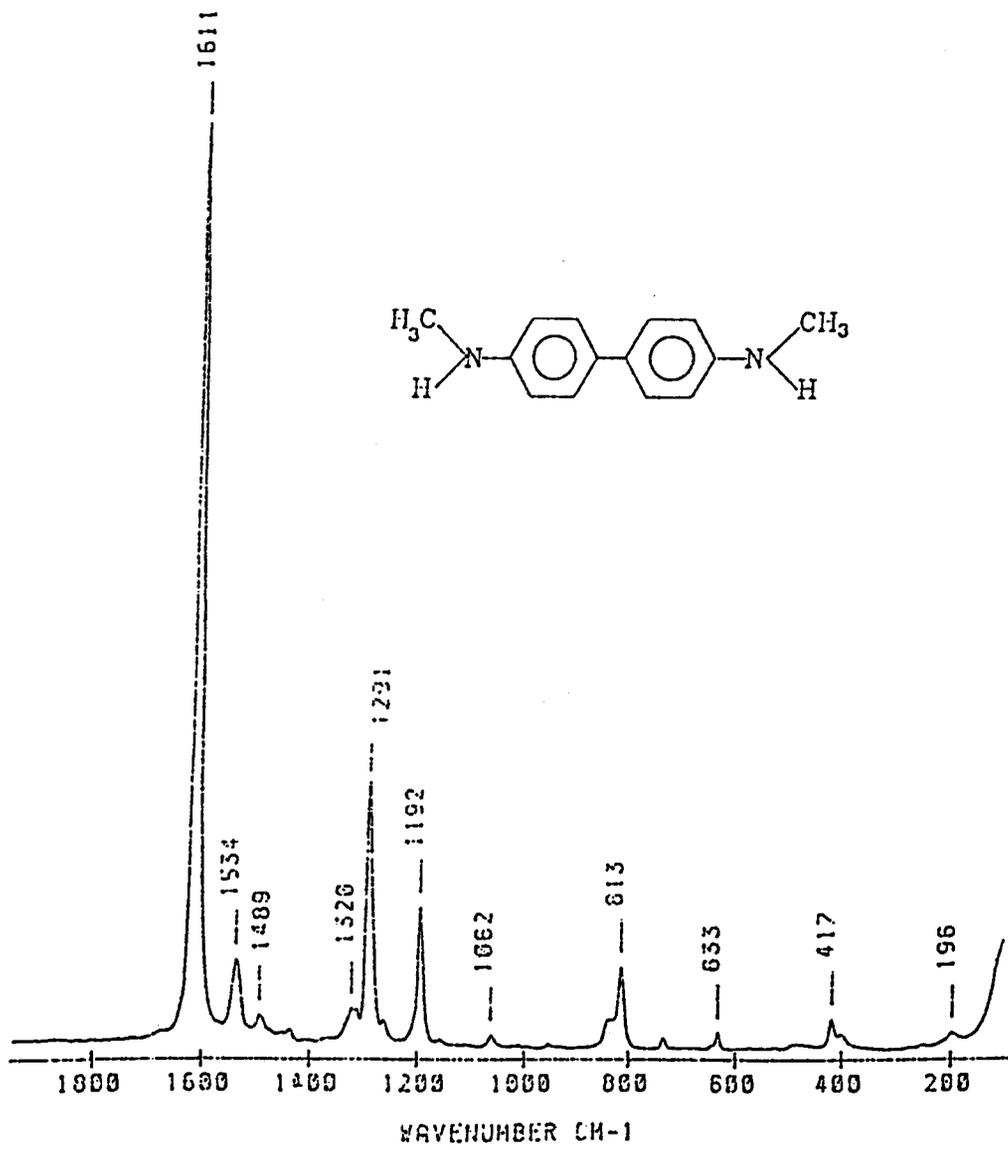
- ANNEXE 2 -



Spectre Raman ($\lambda_{exc} = 457.9nm$) de l'état fondamental de 4-aminobiphényle

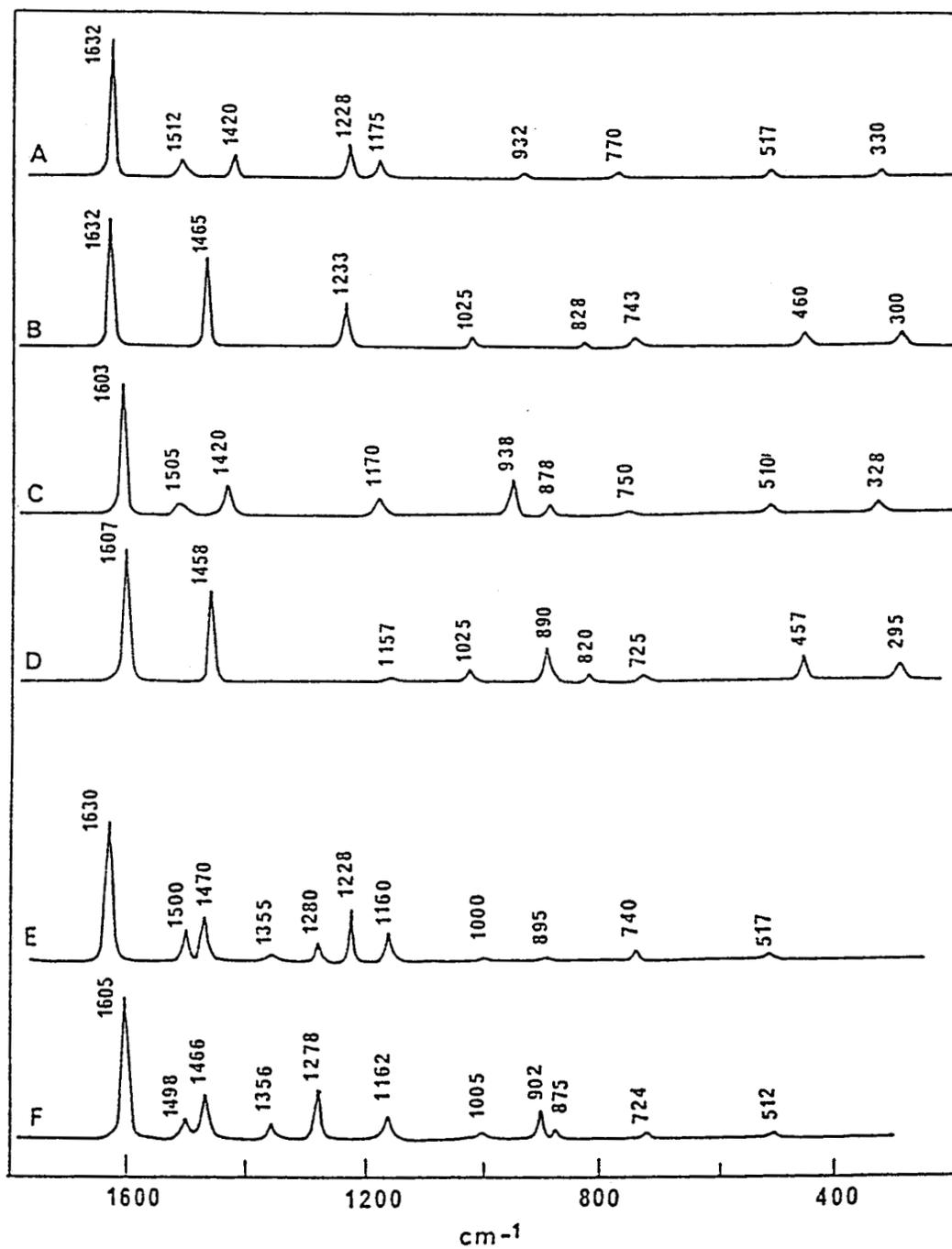


Spectres Raman ($\lambda_{exc} = 514.5\text{nm}$) des dérivés du terphényle à l'état fondamental



Spectre Raman de l'état fondamental ($\lambda_{exc} = 1064nm$) de N,N'-diméthylbenzidine

- ANNEXE 3 -

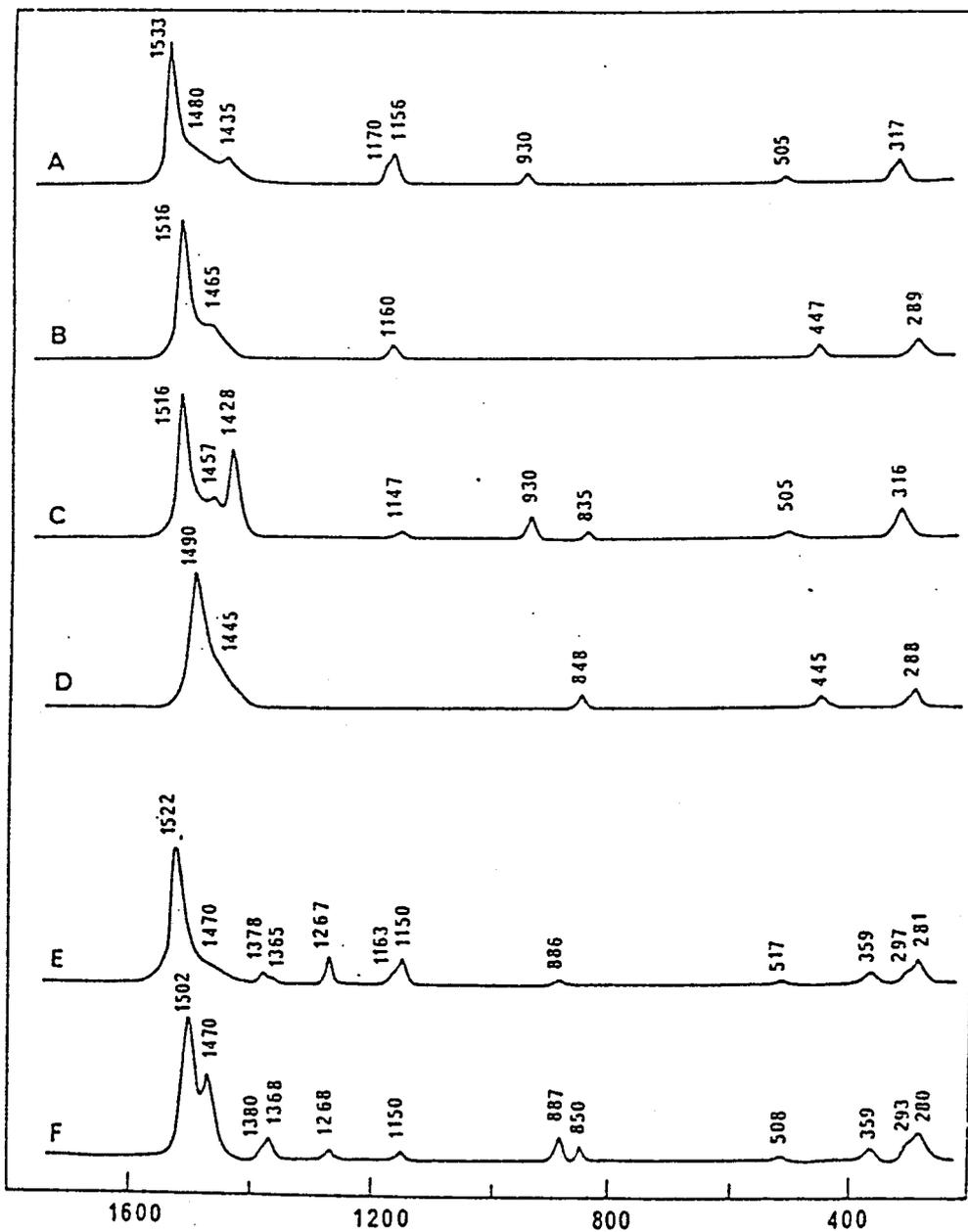


Spectres Raman de Résonance à 647,1 nm, des radicaux cations
TMPD⁺-h (A), -d₁₂ (B), -d₄ (C), -d₁₆ (D), TEPD⁺-h (E), et -d₄ (F).

Fréquences (cm^{-1}) et attributions des spectres Raman de résonance à 647,1 nm des radicaux cations TMPD⁺ -h, -d₁₂, -d₄ et -d₁₆.

T M P D ⁺				T E P D ⁺				Attributions		
- h		- d ₁₂		- d ₄		- d ₁₆			- h	- d ₄
1632 FF	50	1632 FF	20	1603 FF	35	1607 FF	20	1630 PF	1605 FF	8a
1540†		1480†		1500†		1455†				2xv ₁
1512 M	20	1455	15	1505 f	20	1458 FF		1470 M	1466 M	v ^s _{N-cycle}
								1500 M	1498 M	} δ _{CH₃/CD₃}
1420 M	50	-		1420 M	30	1157 ff				
								1355 f	1356 f	
								1280 M	1278 M	
1228 M	150	1233 M	70	878 f	45	890 M	40	1228 M	875 f	9a
1175 M	50	1025 f	30	1170 f	40	1025 f	30	-	-	} δ, ρ _{CH₂}
								1160 M	1162	
								1000 ff	1005 f	
932 f	5	828 ff	4	938 M	10	820 f	3	895 ff	902 ff	v ^s _{NC₂}
								800†	800†	} 1
770 f	9	743 f	10	750 ff	8	725 f	7	740 f	724 f	
517 f	>30	460 f		510 f		457 M	20	517 ff	512 f	} Δ _{CH₂CH₃}
									378 f	
330 f	>20	300 f		328 f		295 M	15		285 f	

FF = très intense ; F = intense ; M = moyenne ; f = faible ; ff = très faible
 en Italic : facteurs d'exaltation des bandes par rapport aux spectres Raman hors résonance à 457.9 nm .
 † = bandes observées uniquement sous excitation à 350.7 nm .



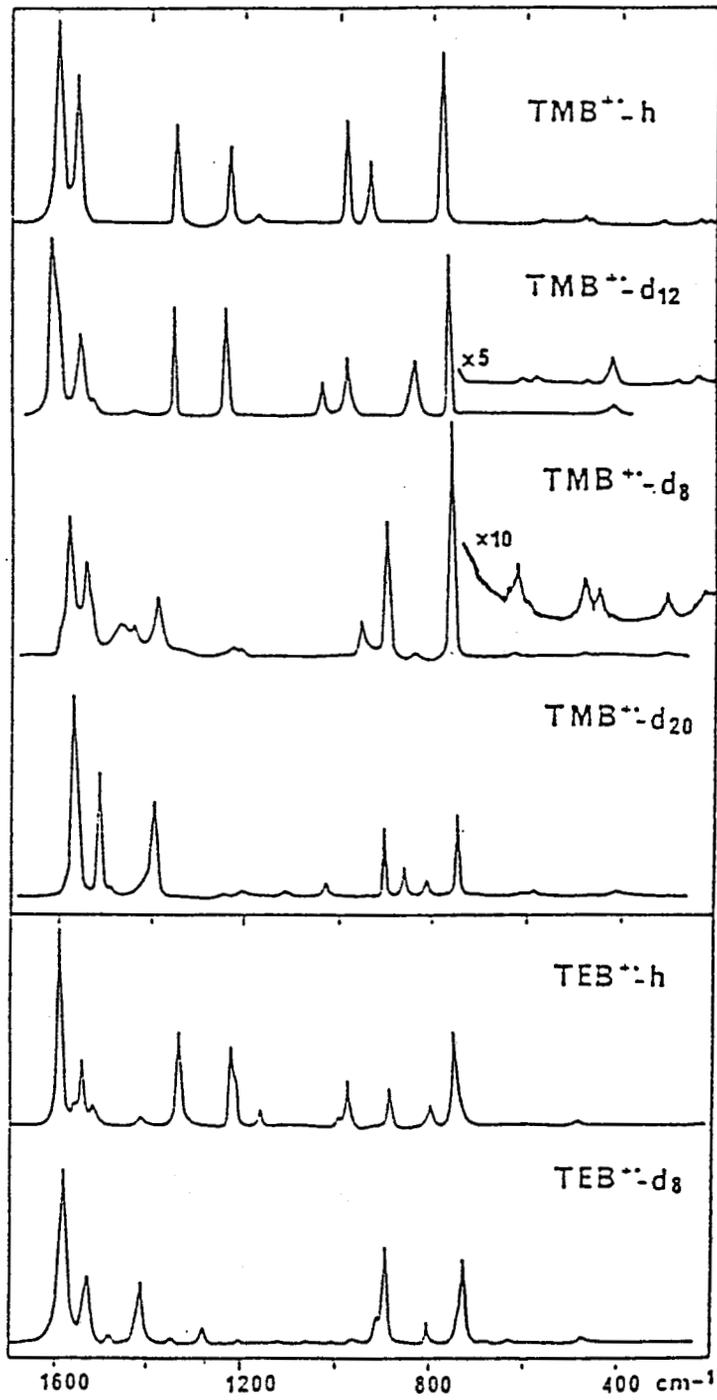
· Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du premier état triplet (T_1) de TMPD -h (A), - d_{12} (B), - d_4 (C), - d_{16} (D), TEPD -h (E) et - d_4 (F) .
 ($\lambda_{sonde} = 570.0 \text{ nm}$)

Fréquences (cm^{-1}) et attributions des spectres Raman des dérivés TMPD à l'état triplet

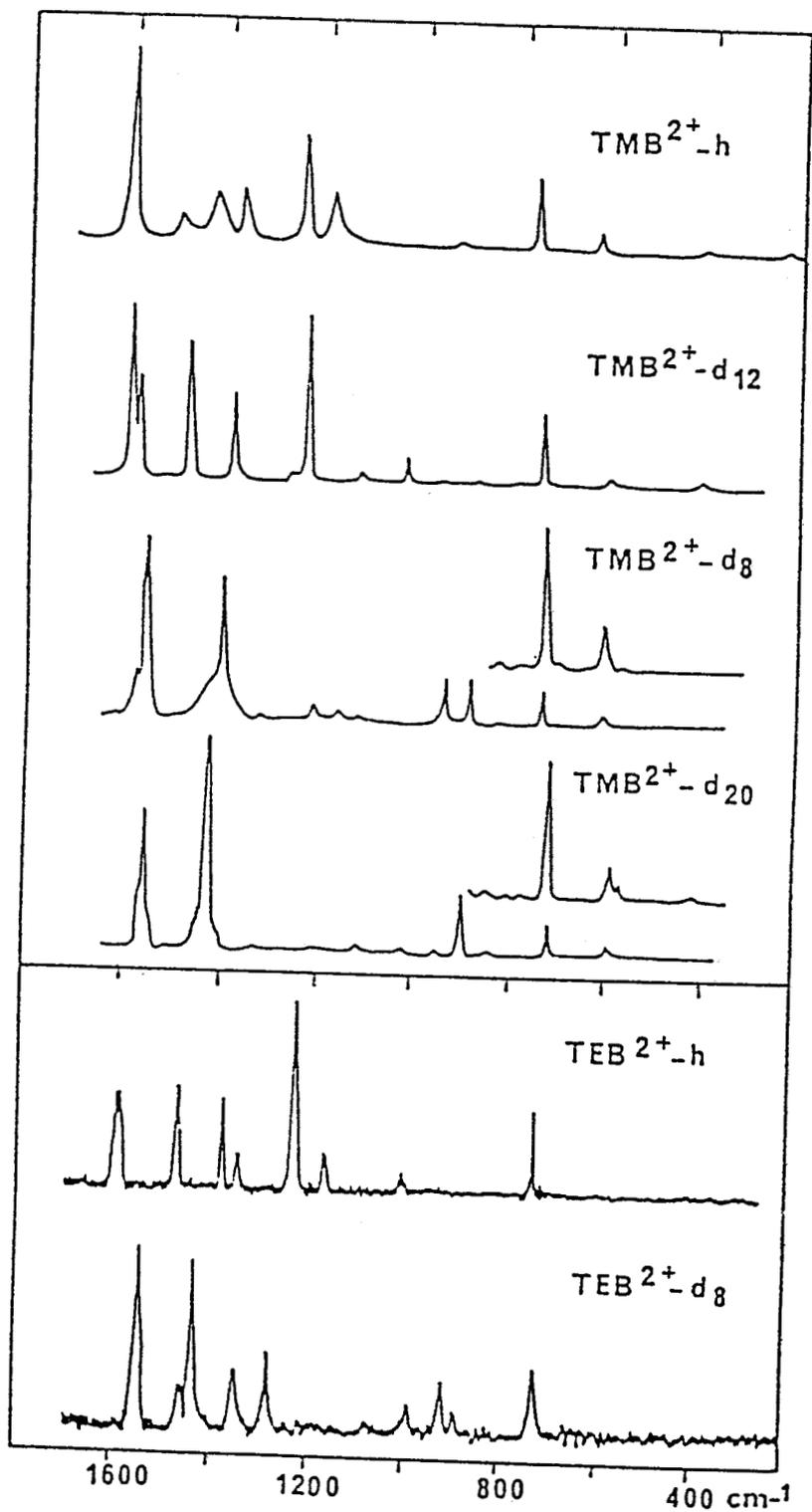
TMPD-h	TMPD-d ₁₂	TMPD-d ₄	TMPD-d ₁₆	Attributions
1533 TF	1516 TF	1516 TF	1490 TF	} $\nu_{\text{N-cycle}}$, 6a (1)
1480 ép	1465 ép	1457 ép	1445 ép	
1435 f	-	1428 F	-	δ_{CH_3}
1170 ép	1160 f	835 f	848 f	6a
1156 m	-	1147 f	-	ρ_{CH_3}
930 f	-	530 m	-	$\nu_{\text{NC}_2}^s$
505 f	447 f	505 ff	445 f	} Δ_{NC_2} , 6a
317 m	289 f	316 m	288f	

Fréquences et attributions des spectres Raman des dérivés TEPD à l'état triplet

TEPD-h	TEPD-d ₄	Attributions
1522 TF	1502 TF	$\nu_{\text{N-cycle}}$, 6a (1)
1470 ép	1470 m	
1378 f	1360 f	} $\delta, \rho(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
1365 ép	1368 m	
1267 m	1268 f	
1163 ép	650 f	
1150 f	1150 f	6a
886 f	887 m	$\nu_{\text{NC}_2}^s$
517 f	508 ff	} Δ_{NC_2} , $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$, 6a
359 f	359 f	
297 ép	293 ép	
281 m	220 m	



spectres Raman de résonance enregistrés à 488nm des radicaux-cations des dérivés de TMB/TEB (raies de solvant soustraites).

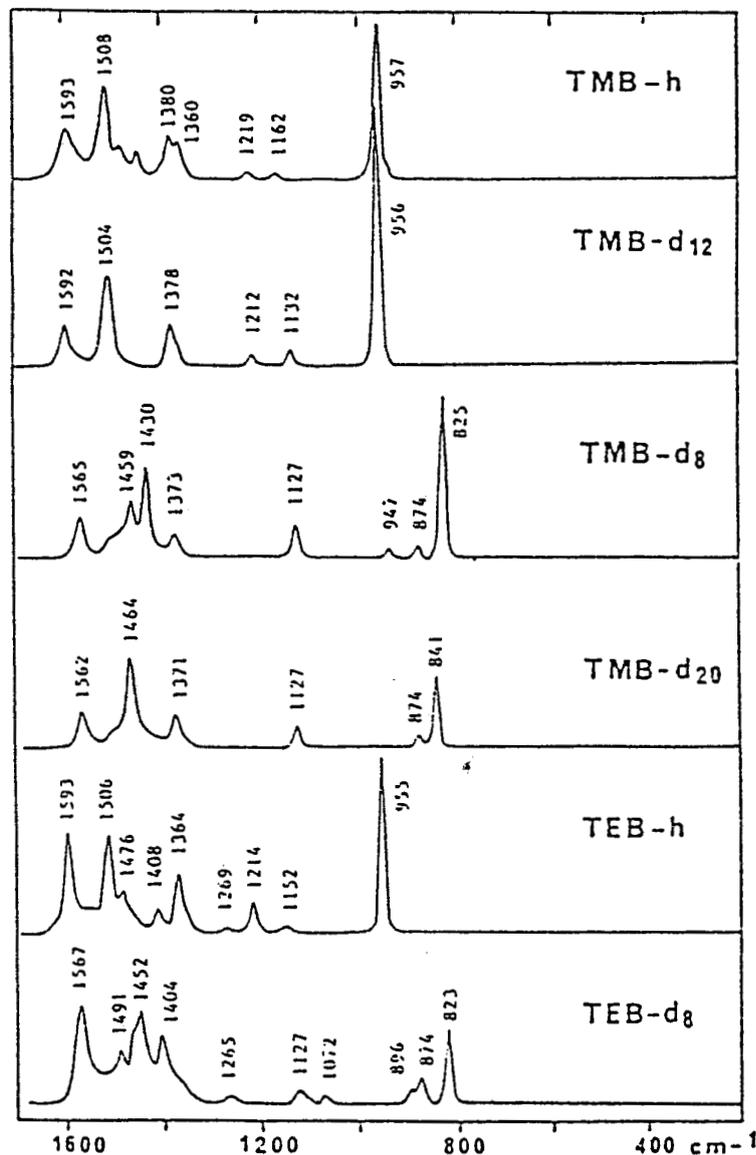


spectres Raman des dérivés de TMB²⁺/TEB²⁺, enregistrés à 647nm

TMB-h			TMB-d ₁₂			TMB-d ₃			TMB-d ₂₀			
S ₀	S ⁺	S ²⁺	S ₀	S ⁺	S ²⁺	S ₀	S ⁺	S ²⁺	S ₀	S ⁺	S ²⁺	
1605FF	1603FF	1587FF	1603FF	1603FF	1590FF	1560FF	1530FF	1574ff	1578FF	1570FF	1553ff	8a
1540f	1535FF	1595ff	1535m	1546F	1572F	1490f	1532F	1550FF	1470m	1512F	1550FF	19a - ν ² (N-cycle)
		1495m		1526f			1520ff			1485ff		2 x 1
			1142f		1117f	1467f	1460f	1450ff				δ ³ (CH ₂ CD ₃)
							1431f	1425ff				
1360ff		1418m	1357ff	(1434ff)1467FF		1344f	1320m	1402FF	1326f	1392f	1416FF	ν ² (N-cycle) + 15a
1290FF	1342f	1379m	1286FF	1344f	1377f	1196m	(1235ff)	(1215ff)	1184m	(1236ff)	(1230ff)	ν(inter-cycles)
1218m	1232f	1235f	1218m	1232f	1236FF	889m	891f	888m	890m	896f	892m	9a
1165f	1178f	1182m	1037f	1037m	1024m	1183ff		1157ff	1020f	1026f	1024ff	ρ(CH ₂ CD ₃)
	951f		1010f	980f		1135ff	1200ff	1123ff	861f	856f		δ ₂
950f	939m	925f	830f	830m	(800ff)	948ff	945f	942m	815ff	810f	805ff	ν(NC ₂)
785f	775ff	759f	768f	764ff	743f	760f	752ff	742m	745ff	742ff	725m	1
636ff		635f	632ff	605ff	612f	618ff	625ff	615f	615ff	612ff	593f] déformations de squelette
	564ff		595ff	582ff				581ff		590ff	580ff	
502ff	480ff		483ff	470ff		465ff	475ff		449ff			
467ff	452ff						422ff		400ff	415ff	418ff	
405ff		412ff	415ff	416f	423ff							
	300ff		400ff			385ff						
	228ff	235ff		275ff			312ff					
				225f			222ff					

TEB-h				TEB-d ₃			
S ₀	S ⁺	(a)	S ²⁺	S ₀	S ⁺	S ²⁺	
1609FF	1600FF	(1750)	1587f	1535FF	1570FF	1553ff	8a
1532m	1550m	(1440)	1575f	1493m	1525F	1551f	19a - ν ² (N-cycle)
	1524f				1490f		
1450ff	1442ff	(82)	1445ff			1450f	
			1467f	1380m	1412f	1430f	ν ² (N-cycle) - 15a
1358ff			1345m	1362f	1350f	1342m	
1293f	1342f	(3200)	1375f	1190m	1225ff		ν(inter-cycles)
1266f				1252m	1283f	1282m	
1216m	1220f	(2000)	1230ff	883m	891f	887f	9a
1153m	1165f		1165m	1200ff	1200ff		
1130ff				1125ff	1125ff		
1080f				1075f	1070ff	1055f	
1012f	1010ff		998f	1010f	1002ff	995f	
					962ff		
	992m	(11050)			835ff		18a
902f	907m	(450)		902m	907ff	915m	ν(NC ₂)
800f	804f	(700)		796ff	798m		
766m	762f	(3150)	745f	745f	742f	727m	1
635f				632f	630ff] déformations de squelette
	477f			460ff	471f		
417f	425f						

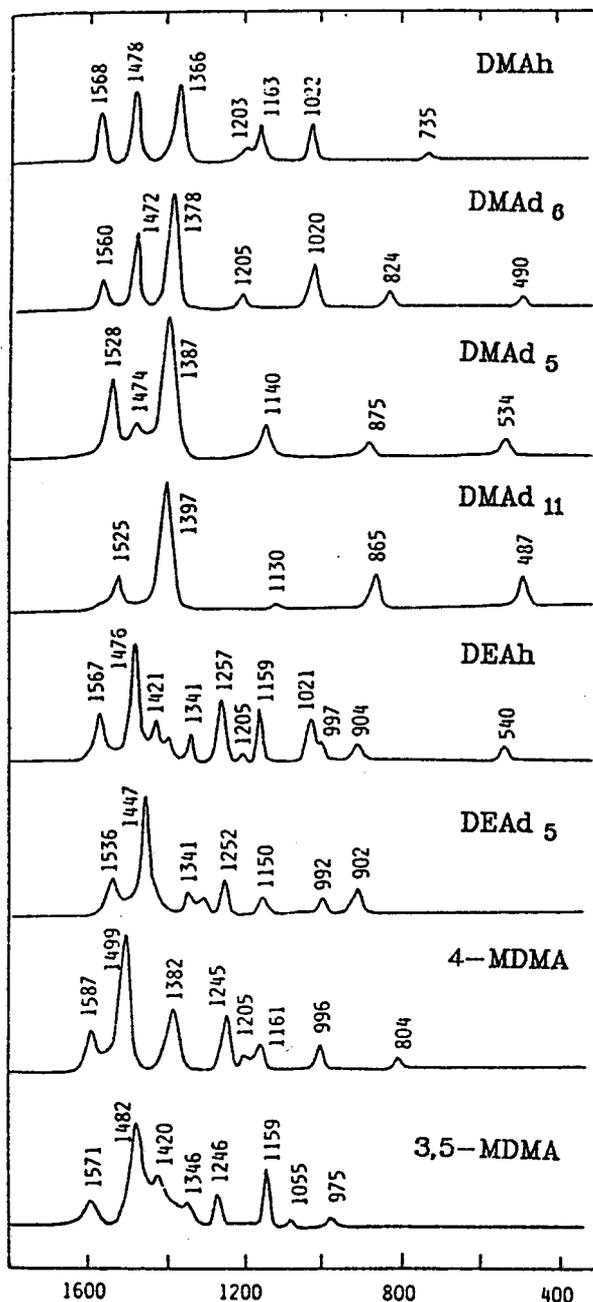
fréquences de vibration observées sur les spectres Raman de résonance des monocations et dications de TMB/TEB, et attribution des modes correspondants



spectres Raman reconstitués de l'état triplet des dérivés de TMB/TEB, à partir des résultats obtenus dans le cyclohexane hydrogéné et deutérié

TMB-h	TMB-d ₁₂	TMB-d ₈	TMB-d ₂₀	TEB-h	TEB-d ₈	
1593f	1592f	1555f	1562m	1593f	1567f	8a
1570ép	1570ép		1545ép			(8b)
1508f	1504f	1459f	1464f	1506f	1464ép	19a
1479ép		1480ép		1476m	1491m	δ(CH ₂ CH ₂)
1441m		1430f		1460ép	1452f	
1380f	1378f	1373m	1371m	1408m	1404f	ν ^s (N-cycle)
1360ép	1365ép			1364f		ν(inter-cycles)
				1269f	1265f	tw(CH ₂)
1219f	1212f	874f	876f	1214m	874m	9a
1162f	1132m			1152f		?
		1127m	1127m		1127f	
					1072f	p(CH ₂ CH ₂)
957ff	956ff	825ff	841f	955ff	823f	18a
		947f			896ép	ν(NC ₂)

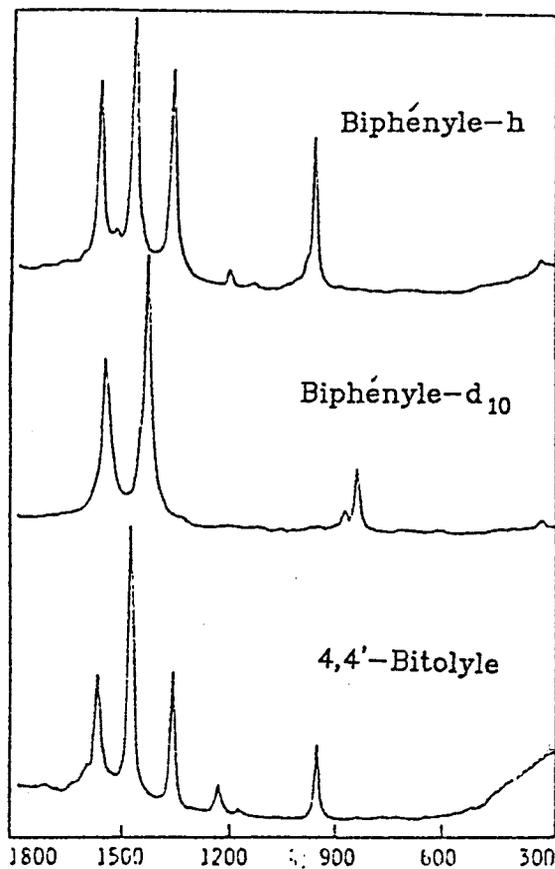
tableau des fréquences de vibration observées dans les spectres Raman de résonance de ³TMB, et attribution des modes correspondants



Spectres Raman de résonance des dérivés de DMA⁺/DEA⁺ enregistrés à 470nm.

Tableau de fréquences de vibration observées sur les spectres Raman de résonance des radicaux cations de DMA/DEA

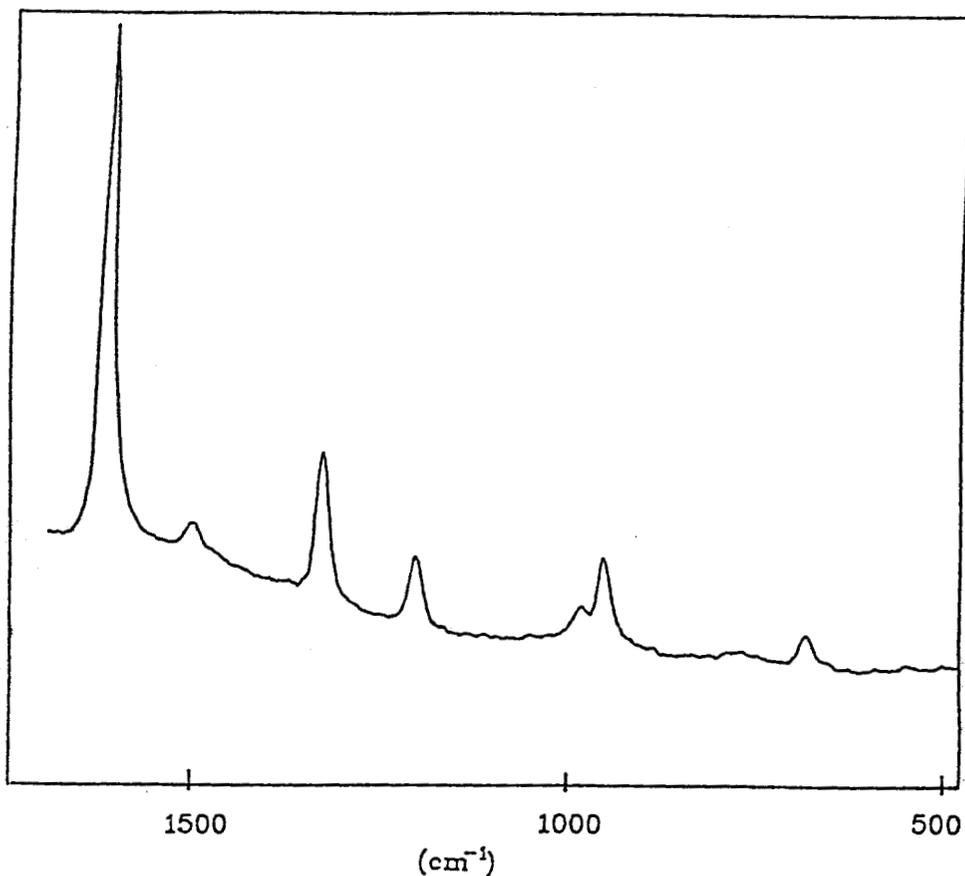
DMA-h		DMA-d ₆		DMA-d ₅		DMA-d ₁₁		DEA-h		DEA-d ₅		4 MDMA		3,5 DMDMA		Assignment b	
S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺	S ₀	S ⁺		
1605	1568	1600	1560	1575	1528	1575	1525	1596	1567	1580	1536	1620	1587	1598	1571	8a	
1508	1478	1500	1472	1396	1387	1416	1397	1508	1476	1435	1447	1521	1499	1488	1482	19a	
1450	(1478)	1136		1455	1474	1138	1130					1448		1446	(1435)	δ'(CH ₂ /CD ₂) (C bonded)	
								1395	1388	1380		1380		1378	(1370) 1346	δ'(CH ₂) (N bonded)	
								1350	1341	1362	1341					CH ₂ wagging	
1348	1366	1343	1378	1298		1275		1395	1421			1342	1382	1354	1420	ν(N ring)	
										1309							
								1260	1257	1260	1252						CH ₂ twisting
1195	1203	1193	1205	874		875		1190	1205	871		1225	1245	1244	1246	ν(CH ₂ ring)	
1160	1163	1022	(1020)	1140	1140	1024		1155	1159	1138	1150	1195	1205			9a	
								1010	997	1012	992	1164	1161	1164	1159		ρ'(CH ₂ /CD ₂)
1038	1022	1022	1020	880	875	880	865	1035	1021			1012	996	1133		18a	
949		828	824	945		825		895	904	901	902	950		970	975	ν(NC ₂)	
744	735	715		707		688		718		649		807	804	574		1/12	
470		437		455		425			480		496		6a	
	...		490		534		487		540					
400		353		398		353		393		395		...		405		Δ'(NC ₂)	



spectres Raman de résonance de l'état triplet des dérivés du biphényle, enregistrés à 370nm

BT		Bich-h		Bian-d ₁₀		
S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	
1616f	1590f	1612f	1570f	1581m	1553f	8a
1600sp		1595m		1562f		8b
1527m	1488f	1504f	1478f	1416f	1424f	19a
1288f	1378f	1281f	1366f	1190f		ν (inter-cycles)
1215m	1245m	-	-	-	-	ν (intra-cycle)
1190m	1180ff	1186f	1205f	885f	860f 1134f	9a?
1023f	962f	1029m	964f	850f	824m	18a
1007ff		1006f	ép?	969f		12
725ff		743f		696f		1
		314f	334f		329f	6a

fréquence des vibrations observées dans les spectres Raman de résonance de l'état triplet du biphényle et de ses dérivés, et attribution des modes correspondants



Spectre Raman de résonance du radical cation du biphenyle enregistré à 370nm .

BP-h			Attribution
S_0	$R^{\cdot+}$		
1606	1615		8a
1507	1502		19a
1285	1342		13 (ν interring)
			ν (ring-CH ₃)
1190	1224		9a
			9b
			18b
1030	1018		18a
1003	989		12
742	737		1

Tableau de fréquences de vibration observées sur le spectre Raman de résonance du radical cation du biphenyle

