

50376  
1992  
35

255626

50376  
1992  
35

N° d'Ordre : 858

**THESE**

présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

Mention : SPECTROCHIMIE

par

**Nadine LOCOGE-KARBOWSKI**

**ETUDE DE QUELQUES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS  
D'UN COMPOSE  $\alpha$ -DICARBONYLE, LE BENZILE,  
PAR SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE RESOLUE DANS LE TEMPS**



soutenue le 13 Février 1992 devant la Commission d'examen

Membres du Jury : <b>MM.M. BRIDOUX</b>	Président
<b>C. SOURISSEAU</b>	Rapporteur
<b>C. BREMARD</b>	Rapporteur
<b>L. LINDQVIST</b>	Examinateur
<b>P. GRANDCLAUDON</b>	Examinateur
<b>G. BUNTINX</b>	Examinateur



100 05 050 3

NOM DU CANDIDAT : Nadine LOCOGE (KARBOWSKI)

JURY : Président : M. BRIDOUX, Professeur USTL.....  
Rapporteur (s) : G. SOURISSEAU, DR. CNRS, Université de Bordeaux.....  
G. BREMARD, DR. CNRS, USTL.....  
L. LINQVIST, DR. CNRS, Université Paris XI.....  
Membres : P. GRANDCLAUDON, Professeur ENSCL.....  
G. BUNTINX, C.R. CNRS, USTL.....  
.....

TITRE DE LA THESE :

Etude de quelques intermédiaires réactionnels d'un composé alpha-dicarbonyle,  
le benzile, par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps.

RESUME



Au cours de ce travail, nous avons caractérisé par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps les différents intermédiaires réactifs d'un photoinitiateur de polymérisation radicalaire, le benzile ( $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ ). L'utilisation de cette technique a permis d'obtenir des informations sur la structure et la configuration électronique de ces espèces transitoires. Quatre intermédiaires réactionnels ont ainsi pu être mis en évidence.

Le premier état excité triplet, de nature  $n\pi^*$ , est caractérisé par une tendance à la trans-coplanéité des deux groupements carbonyles, l'état résonnant  $T_n$  se distingue de  $T_1$  par une redistribution de l'excitation électronique conduisant à une structure présentant deux fragments benzoyles ( $C_6H_5-CO$ ) plans faiblement liés l'un à l'autre.

Le radical cétyle ( $C_6H_5-CO-\dot{C}OH-C_6H_5$ ) et le radical anion ( $C_6H_5-\dot{C}O-CO-C_6H_5$ ), formés par photoréduction en présence de solvants ou d'additifs donneurs respectivement d'atome d'hydrogène ou donneurs d'électron, sont de structure proche et présentent une délocalisation de la densité électronique sur l'ensemble du fragment central.

Une quatrième espèce transitoire formée biphotoniquement a été détectée mais n'a pas pu être identifiée avec certitude, il s'agit soit du radical cation de la molécule de benzile, soit du radical benzoyle formé par photodissociation.

Entretien prévu le ... 13 FEVRIER 1992 ..... à ..... 14 heures 30 .....  
lieu ..... P.1 ..... Amphithéâtre FRESNEL .....

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE  
FLANDRES ARTOIS  
3ème Division - Scolarité 3ème cycle  
59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cédex  
Tel. 09.43.43.29.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE

SOUTENUE

(Article 3 de l'arrêté du 25 Septembre 1985)



1) Titre de la thèse : " ETUDE DE QUELQUES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS D'UN  
COMPOSE α DICARBONYLE, LE BENZILE, PAR SPECTROMETRIE  
RAMAN DE RESONANCE RESOLUE DANS LE TEMPS "

2) Nom de l'auteur et prénom : Madame KARBOWSKI épouse LOCOGE Nadine

3) Membres du jury : M. M. BRIDOUX  
M. C. SOURISSEAU  
M. C. BREMARD  
M. L. LINDQVIST  
M. P. GRANDCLAUDON  
M. G. BUNTINX

4) Président du jury : Monsieur M. BRIDOUX, Professeur

5) Date de la soutenance : 13 Février 1992 à 14 H 30 Bât. P 1 amphi. Fresnel

6) Reproduction de la thèse soutenue : (barrer les mentions inutiles)

thèse pouvant être reproduite en l'état

~~- thèse ne pouvant être reproduite~~

~~- thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées au cours de la soutenance.~~

Villeneuve d'Ascq, le 13 Février 1992  
Signature du Président du Jury

M. BRIDOUX

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "M. BRIDOUX", written over a horizontal line.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (UPR A 2631 L) dirigé par Monsieur **J. CORSET**, Directeur de Recherches.

**M. BRIDOUX**, Professeur à l'Université de Lille I, a dirigé cette étude. Je tiens à le remercier de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du Jury.

Monsieur **C. SOURISSEAU**, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire et Cristalline du CNRS à Talence, et Monsieur **C. BREMARD**, Directeur de Recherches au CNRS, ont accepté de juger ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur **L. LINDQVIST** du laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay, Directeur de Recherches au CNRS et Monsieur **P. GRANDCLAUDON**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui ont bien voulu examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **G. BUNTINX** qui m'a fait bénéficier de son expérience scientifique et auprès duquel j'ai toujours trouvé les conseils, les encouragements et le soutien qui m'ont permis de mener à terme cette étude.

J'ai également bénéficié de l'expérience de Monsieur **O. POIZAT** dans le domaine de la spectroscopie de vibration. Je le remercie de sa disponibilité permanente et de son aide constante.

**B. SOMBRET** a réalisé l'enregistrement des spectres FT Raman, **V. WINTGENS**, du laboratoire des Matériaux Moléculaires, a synthétisé les dérivés méthylés et **M.F. LAUTIE** les dérivés isotopiques. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

Je ne saurais oublier tous les Membres du LASIR qui m'ont apporté aide et collaboration efficaces, notamment J.P. CORNARD, M. LE MAIRE-WITDOUCK, A. BENBOUAZZA et C. BODELOT. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon amitié.

Enfin je remercie Mesdames M. MAURO et C. DESCAMPS pour la dactylographie de ce mémoire ainsi que J.P. LABAEYE pour la réalisation des dessins.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION.....	4
I. RAPPELS GENERAUX.....	9
A. Aspects cinétique et mécanistique.....	12
1) Vitesse et rendement de polymérisation.....	12
2) Efficacité d'amorçage.....	14
3) Critères généraux guidant le choix du photoamorceur et contraintes industrielles.....	16
B. Les photoinitiateurs cétoniques.....	17
1) Nature électronique des états excités réactifs $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ .....	18
a) Transition $n\pi^*$ .....	18
b) Transition $\pi\pi^*$ .....	19
c) Influence de divers paramètres sur les états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ des cétones aromatiques.....	20
d) Réactivité des états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ .....	21
2) Les différents processus de photoinitiation par les cétones aromatiques.....	21
a) Clivage $\alpha$ ou photodissociation de type Norrish I..	22
b) Arrachement d'atome d'hydrogène.....	23
c) Arrachement d'électron suivi de transfert de proton.....	24
d) Clivage $\beta$ .....	26

C. Le benzile : $\phi$ -CO-CO- $\phi$ .....	28
1) Les caractéristiques photophysiques du benzile.....	28
2) Etude de la géométrie du benzile.....	33
a) <i>Géométrie de l'état fondamental</i> .....	33
b) <i>Géométrie des états excités <math>S_1</math> et <math>T_1</math></i> .....	34
3) Réactions photochimiques du benzile : processus de photoinitiation.....	36
II. ETUDE VIBRATIONNELLE DU BENZILE ET DE QUELQUES DERIVES	
A L'ETAT FONDAMENTAL.....	41
A. Dénombrement et résultats expérimentaux.....	42
1) Dénombrement.....	42
2) Résultats expérimentaux.....	43
B. Analyse vibrationnelle du benzile et de ses dérivés isotopiques.....	59
1) Les vibrations du groupement carbonyle.....	59
2) Les vibrations des liaisons Ccycle-CO et CO-CO.....	61
3) Les vibrations des cycles.....	62
a) <i>Les vibrations dans le plan des cycles</i> .....	62
b) <i>Les vibrations hors du plan des cycles</i> .....	65
C. Analyse vibrationnelle des dérivés méthylés du benzile..	65
1) 1-phényl-1,2-propanedione.....	65
2) 2,2'-diméthylbenzile.....	67
3) 2-méthylbenzile.....	68
III. ETUDE VIBRATIONNELLE DE L'ETAT TRIPLET DU BENZILE.....	69
A. La spectrométrie Raman résolue dans le temps.....	70
1) Les techniques d'étude des états excités et intermédiaires réactionnels.....	70
2) La spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps : principe.....	71
3) Avantages et inconvénients de la spectrométrie Raman de résonance transitoire vis à vis des autres méthodes.....	73

B. Dispositif expérimental et résultats.....	74
1) Montage expérimental - Schéma du dispositif.....	74
2) Etude cinétique par spectroscopie Raman transitoire..	81
3) Conditions expérimentales et résultats.....	82
C. Attribution des spectres.....	90
1) Elongation des groupements cétoniques.....	90
2) Elongation de la liaison centrale : $\nu_{\text{CO-CO}}$ .....	92
3) Vibrations des cycles phényles situées au dessus de 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	93
4) Les raies de basses fréquences.....	95
D. Discussion : Structure de l'état triplet $T_1$ et de l'état résonnant $T_n$ .....	96
1) Structure moléculaire de l'état triplet $T_1$ du benzile.....	96
2) Structure moléculaire et réactivité de l'état triplet résonnant $T_n$ .....	100
IV. ETUDE DES PRODUITS DE PHOTOREDUCTION DU BENZILE.....	104
A. Résultats expérimentaux.....	105
1) Solvants donneurs d'atome d'hydrogène.....	105
2) Spectres obtenus dans l'acétonitrile.....	110
B. Attribution des spectres - Discussion.....	117
1) Le radical cétyle.....	118
2) Le radical anion.....	119
3) Discussion.....	120
4) Produit de réaction biphotonique.....	123
CONCLUSION.....	125
ANNEXE 1.....	129
ANNEXE 2.....	132
BIBLIOGRAPHIE.....	135

**INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

La polymérisation radicalaire fait de plus en plus souvent appel à des techniques d'initiation photonique de préférence à l'initiation thermique, pour des raisons de coût et de commodité de la mise en oeuvre mais aussi de qualité et de "propreté" des produits. Ces techniques nécessitent l'utilisation de molécules photosensibles capables de générer des radicaux initiateurs sous excitation. Le benzile,  $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ , est un exemple typique de photoinitiateur de polymérisation par voie radicalaire et a été largement utilisé, notamment dans les réactions de condensation vinylique.

L'enjeu économique considérable des matériaux polymères, lié à la grande diversité de leur emploi et des secteurs industriels concernés (automobile, aéronautique, textile, traitements de surfaces, revêtements, microélectronique, optique...), est à l'origine d'un essor fantastique des recherches concernant les processus de polymérisation. Jusqu'à présent, ces travaux ont été très empiriques. Ils ont conduit à la mise au point de formulations et à la caractérisation de classes de composés, de fonctions ou de séquences chimiques ayant une activité particulière dans les processus de polymérisation (amorçage, stabilisation des produits...). Actuellement, tout progrès ultérieur dans la connaissance de ces processus nécessite des études mécanistiques détaillées, mettant en jeu des techniques spectroscopiques résolues dans le temps. En effet, la caractérisation des intermédiaires réactionnels (états excités, ions, radicaux...), de leur structure et de leur comportement cinétique, est décisive pour parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et à un meilleur contrôle de la réactivité.

Les processus de photoinitiation mettant en jeu le benzile ont fait



émission, RMN, RPE, RX, moment dipolaire) portant sur la structure du benzile ont été réalisées. Il semble que les propriétés photophysiques et photochimiques particulières de cette molécule reposent pour une large part sur la conformation du fragment dicarbone dans les premiers états excités.

Tandis que l'état fondamental est caractérisé par une conformation gauche du fragment dicarbone, diverses analyses des spectres d'absorption et d'émission électroniques, ainsi que des mesures de RPE et de moments dipolaires, s'accordent pour suggérer que les premiers états excités ( $S_1$  et  $T_1$ ) présentent des conformations proches de la trans-planéité.

Par contre, à notre connaissance, aucune étude structurale n'a été réalisée concernant l'état triplet  $T_n$ , le radical anion ni le radical cétyle du benzile.

Nous avons essayé dans ce travail de contribuer à la caractérisation structurale des intermédiaires réactionnels mis en jeu dans les processus photochimiques du benzile, en utilisant une technique vibrationnelle encore peu employée, la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps.

Cette technique, née de l'apparition des sources lasers pulsées, allie haute résolution temporelle et haute résolution spectrale, de sorte qu'elle est bien adaptée à fournir des informations sur la structure et la dynamique des espèces transitoires. De plus, la spécificité des effets de résonance renseigne sur la nature des transitions électroniques caractérisant ces espèces.

Après un premier chapitre consacré à quelques rappels généraux sur les processus de photoinitiation et à la présentation des résultats antérieurs concernant les propriétés structurales, photophysiques et photochimiques du benzile, nous présenterons dans un deuxième chapitre, une analyse vibrationnelle détaillée du benzile dans l'état fondamental. Celle-ci sera étayée par la comparaison des résultats obtenus pour deux dérivés isotopiques, obtenus l'un par deutériation complète des cycles, l'autre par substitution des atomes d'oxygène  $^{16}\text{O}$  par des atomes  $^{18}\text{O}$ . Cette analyse sera enfin complétée et affinée par l'étude de deux dérivés méthylés, les 2-méthylbenzile et 2,2'-diméthylbenzile, ainsi que du composé voisin, la 1-phényl-1,2-propanedione. Dans le troisième chapitre, seront interprétés les spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus pour l'état triplet  $T_1$  du benzile. De

nouveau, l'attribution sera renforcée par l'étude conjointe des dérivés isotopiques et des dérivés méthylés. Cette analyse conduira à une discussion de la structure et de la configuration électronique de cet état  $T_1$  et de l'état résonnant  $T_n$ . Nous terminerons ce mémoire par la caractérisation des radicaux cétyle et anion du benzile, leur attribution vibrationnelle et la mise en évidence d'un produit de réaction biphotonique.

## ANNEXE 2

### SPECTRES RAMAN DE RESONANCE DE L'ETAT TRIPLET $T_1$ DE LA BENZOPHENONE

Tahara et col.(1) ont enregistré les spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état triplet  $T_1$  de la benzophénone et de plusieurs dérivés isotopiques avec une impulsion de pompe à 266nm, une impulsion de sonde à 532 nm et un délai de 15 ns.

Les spectres Raman obtenus pour l'état triplet  $T_1$  et l'état fondamental  $S_0$  de la benzophénone sont présentés sur la figure I.

Les fréquences des raies observées et leurs attributions pour le composé hydrogéné et le composé où les deux cycles phényles sont deutériés sont données dans le tableau I.

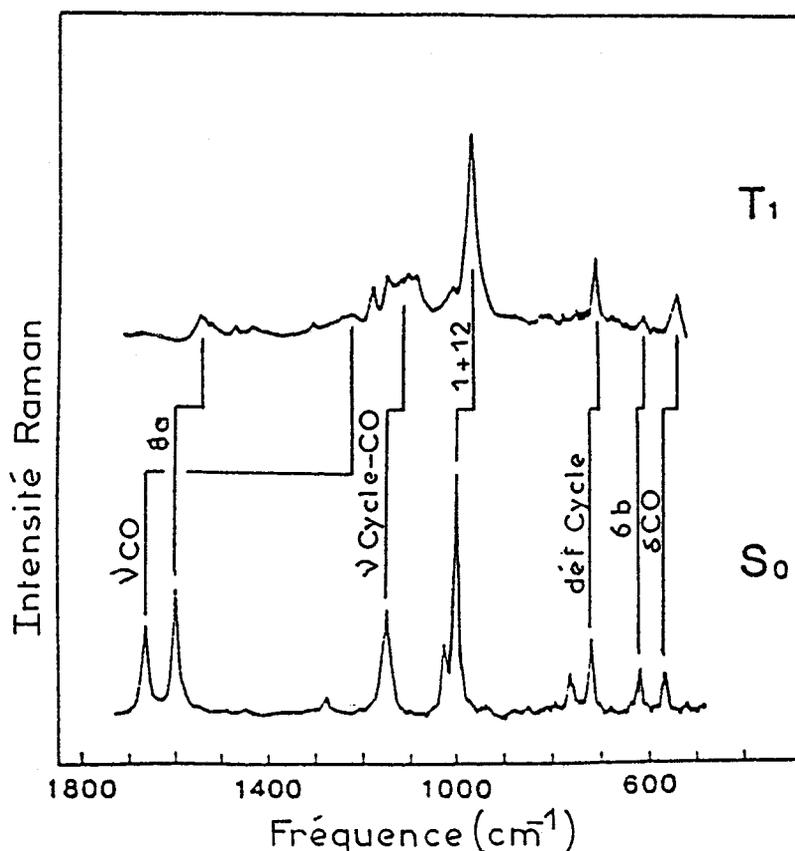


Figure 1: Spectres Raman de l'état fondamental  $S_0$  et de l'état triplet  $T_1$  de la benzophénone. Les bandes correspondant aux mêmes vibrations dans les deux spectres sont reliées.

Attributions	Benzophénone-H <sub>10</sub>		Benzophénone-D <sub>10</sub>	
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
8a	1600	1540	1566	1502
νCO	1665	1222	1666	1201
9a	1176	1178	868	858
νCycle-CO	1150	1147	1096	1077
		1087		
		1011		1028
1+12	1001	969	959	941
deformation cycle	721	711	687	675
6b	619	612	594	588
?δCO	566	540	557	512

Tableau I: Fréquences (cm<sup>-1</sup>) et attributions des spectres Raman de l'état fondamental S<sub>0</sub> et de l'état triplet T<sub>1</sub> de la benzophénone et de son isotope deutérié.

1 - T. TAHARA, H. HAMAGUCHI, M. TASUMI : J. Phys. Chem. 91, 5875 (1987).

**CHAPITRE I**

**RAPPELS GENERAUX**

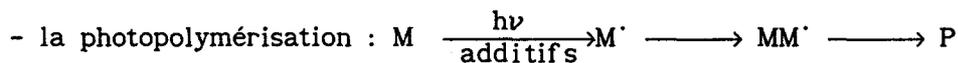
## I - RAPPELS GENERAUX

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les techniques de réticulation et de polymérisation induites par la lumière (UV) ont commencé à se développer sur le plan industriel.

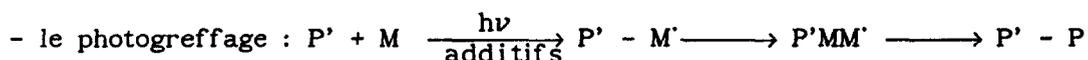
A l'heure actuelle, les principaux domaines d'application concernent les vernis, peintures, revêtements (protection, encapsulation, gainage, modification des propriétés superficielles) et la création d'éléments optiques holographiques, circuits imprimés, composites... Dans la plupart des cas, il s'agit de déposer sur un substrat une formulation constituée de composés monomères ou oligomères de bas poids moléculaires et de la "durcir aux UV", c'est-à-dire de réaliser une opération de polymérisation dont l'amorçage se fait par voie photochimique et non pas par action de la température. Du fait de son faible pouvoir pénétrant, le rayonnement lumineux s'avère particulièrement bien adapté au traitement de surface.

L'idée de base consiste à créer sous irradiation UV d'un monomère M, par l'intermédiaire d'un état excité (généralement l'état triplet  $T_1$ ), une espèce active de type radicalaire ( $M'$ ) ou ionique (généralement cationique  $M^+$ ) qui par la suite conduira à une réaction d'addition avec d'autres motifs M et à la formation d'une chaîne de polymère (P).

Trois types de processus peuvent être distingués :



(condensation de deux polymères)



(formation d'un polymère P à partir d'une espèce monomérique greffée sur un second polymère P')

Cependant, en présence d'agents extérieurs (oxygène, vapeur d'eau, polluants, chaleur), d'impuretés, d'additifs, la lumière conduit aussi à des réactions de photooxydation ou photodégradation du polymère et entraîne un "vieillissement photochimique" de celui-ci (dégradation des propriétés mécaniques). On tente alors d'éliminer ou d'atténuer ce rôle néfaste de la lumière, en étudiant les possibilités de photostabilisation.

L'amorçage photochimique présente trois avantages par rapport aux traitements thermiques conventionnels :

- la rapidité du processus
- le faible coût de la production
- la qualité du produit obtenu (propriétés mécaniques, chimiques, durabilité) notamment en ce qui concerne son état de surface. Par ailleurs, l'absence de solvant réduit la pollution ainsi que les risques d'incendie tout en améliorant la dureté et la résistance à l'abrasion du revêtement puisque l'effet plastifiant du solvant résiduel est supprimé.

En fait, l'absorption directe de l'excitation UV-visible par le monomère n'est, en général, pas un processus très efficace, il faut donc ajouter des substances susceptibles d'absorber la lumière, de se décomposer en espèces actives radicalaires ou ioniques et de déclencher la réaction de polymérisation. C'est le rôle des photoamorceurs (A).

Deux types d'amorceurs sont rencontrés habituellement :

- *type radicalaire* : ils consistent à créer des radicaux selon des mécanismes de coupure de type Norrish I, d'arrachement d'hydrogène ou de transfert d'électron et de proton (cf. § B.2). L'ensemble de ces mécanismes réactionnels a pu être précisé pour quelques systèmes modèles (1,2) par l'emploi de techniques d'investigation à l'état stationnaire (photolyse continue, mesure des vitesses et degrés de polymérisation) et en temps réel (spectroscopie d'absorption résolue dans le temps).

- *type cationique* : ils sont en général obtenus par la formation d'espèces actives (par exemple acides forts) qui apparaissent par irradiation de

composés tels que les sels de diazonium ou d'onium.

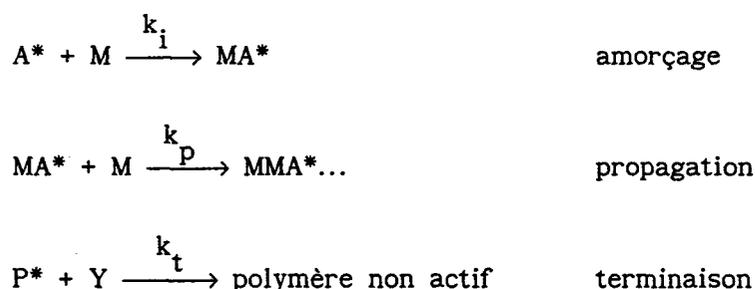
Dans certains cas l'emploi de photosensibilisateurs additionnels permet, grâce à des réactions de transfert d'énergie d'améliorer l'efficacité de l'amorceur (4).

L'initiation photochimique de la polymérisation, c'est-à-dire son photoamorçage, apparaît donc comme l'une des étapes clef de la photopolymérisation. Le benzile étant un photoinitiateur typique de polymérisation radicalaire (5-8), nous présenterons plus particulièrement dans cette partie bibliographique un résumé des connaissances actuelles ayant trait au photoamorçage de type radicalaire. Après une présentation générale des mécanismes de photoinitiation et des caractéristiques physico-chimiques des photoinitiateurs (§ A), nous discuterons plus précisément de la réactivité des photoinitiateurs de type cétone aromatique (§ B) puis donnerons un résumé des résultats actuels concernant la réactivité du benzile (§ C).

## A - ASPECTS CINÉTIQUE ET MÉCANISTIQUE

### 1) Vitesse et rendement de polymérisation

Considérons un système simple dans lequel un monomère (M) polymérise seulement en présence d'un photoamorceur (A). Les différentes étapes de la réaction de photopolymérisation (conduisant à la formation du polymère P) peuvent être représentées sous forme simplifiée comme suit :



Y étant un agent de terminaison.

Les mécanismes de terminaison diffèrent de façon très marquée suivant la nature des espèces de propagation et des réactions de transfert de chaîne délibérément omises dans ce schéma simplifié.

Il est possible d'établir des équations cinétiques qui sont reliées à des variables expérimentales mesurables et aux constantes de vitesse des différentes étapes de polymérisation :

$$\text{vitesse de polymérisation} \quad R_p = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

$$\text{degré de polymérisation} \quad DP_n = \frac{k_p [M]}{(k_t R_i)^{1/2}}$$

Ces expressions sont générales dans le cas d'une polymérisation par voie radicalaire. La quantité  $R_i$  représente la vitesse d'amorçage. Elle peut s'écrire :

$$R_i = 2,3 \Phi_i I_o DO$$

lors d'un amorçage photochimique sous des conditions de faible absorption de l'intensité lumineuse où

$I_o$  = intensité lumineuse incidente

$\Phi_i$  = rendement quantique d'amorçage

$DO$  = densité optique de la solution

Il vient donc

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \sqrt{2,3 \Phi_i I_o DO}$$

et

$$DP_n = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{\sqrt{2,3 \Phi_i I_o DO}}$$

La vitesse et le degré de polymérisation sont fonctions de quatre paramètres caractérisant les conditions expérimentales : la concentration du monomère  $[M]$ , la densité optique de la solution  $DO$ , l'intensité lumineuse incidente  $I_o$ , le rendement quantique d'amorçage  $\Phi_i$  qui représente le nombre d'unités monomères polymérisées par photon absorbé, c'est-à-dire l'efficacité du processus d'amorçage.

## 2) Efficacité d'amorçage

Les radicaux responsables de la photopolymérisation sont généralement formés à partir de l'état triplet  $T_1$  du photoamorceur, lui-même issu par conversion intersystème de  $S_1$ , peuplé par absorption de photons.

L'efficacité d'amorçage va donc être grande si les vitesses d'interconversion  $S_1 \rightarrow T_1$  et des réactions  $T_1 \rightarrow$  espèces réactives sont rapides devant les autres processus de désactivation de  $S_1$  et  $T_1$ . Les principaux processus de désactivation de ces états sont les suivants :

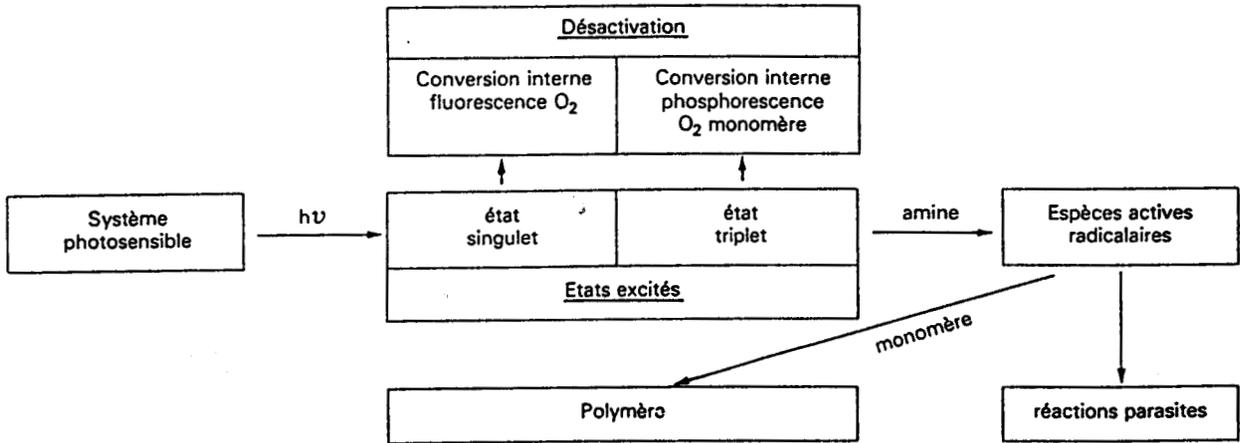
- Désactivation par l'oxygène qui se manifeste essentiellement à trois niveaux : désactivation des états excités du photoamorceur ( $S_1$  et surtout  $T_1$  de durée de vie longue), désactivation des radicaux amorceurs avec formation de radicaux peroxydes et d'hydroperoxydes, enfin désactivation des radicaux polymériques en croissance avec apparition de fonctions peroxyde et hydroperoxyde sur la chaîne polymérique. Lors de la photopolymérisation en milieu aéré, on observe en général une période d'induction au cours de laquelle l'oxygène dissout dans le monomère capte la totalité des radicaux amorceurs et est ainsi consommé par une réaction d'hydroperoxydation en chaîne. La polymérisation ne pourra commencer que lorsque la concentration en oxygène dans le milieu sera devenue suffisamment faible pour que la réaction des radicaux amorceurs avec le monomère devienne compétitive avec leur capture par l'oxygène. Cet effet de l'oxygène s'avère d'autant plus néfaste que le traitement UV est généralement appliqué à des films minces qui présentent donc une surface importante en contact avec l'air.

- Processus non radiatifs (conversion interne vers un état vibrationnellement excité de l'état électronique  $S_0$ ) et radiatifs (fluorescence pour la relaxation de  $S_1$  vers  $S_0$ , phosphorescence pour la relaxation de  $T_1$  vers  $S_0$ )

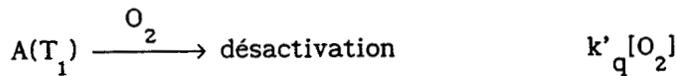
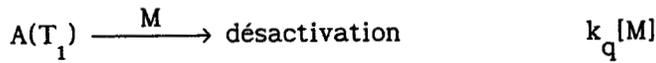
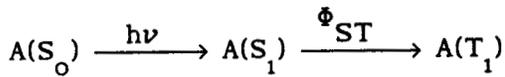
- Formation de photoproduits parasites

- Désactivation par le monomère qui peut réagir avec l'état excité triplet de l'amorceur ou à travers un processus de transfert d'électron ne provoquant pas un amorçage.

On peut résumer ces processus de désactivation à l'aide du schéma suivant :



On peut écrire la séquence de réactions suivante :



Dans ce cas, le rendement quantique  $\phi_i$  peut s'écrire sous la forme :

$$\phi_i = \phi_{ST} \frac{1}{k_\alpha + k_q [M] + k'_q [O_2]} k_\alpha P_1$$

où  $P_1$  est le coefficient relatif à l'efficacité de l'initiation par les radicaux  $R'$  :

$$P_1 = \frac{k_q^1 [M]}{k_q^1 [M] + k_r [R']}$$

Ainsi, la valeur de  $\Phi_1$  va guider le choix du photoamorceur. Ce facteur prend en compte l'ensemble des processus qui conduisent aux premiers radicaux monomères RM'. Il est fonction de plusieurs paramètres : rendement quantique de conversion intersystème, constantes de vitesse des différents processus mis en jeu, concentration de l'initiateur. L'expression analytique de  $\Phi_1$  sera fortement dépendante du type d'initiateur utilisé (cf § B.2).

### 3) Critères généraux guidant le choix du photoamorceur et contraintes industrielles

Une formulation contient quatre types de composés :

- Le photoamorceur auquel il est parfois nécessaire d'ajouter un photosensibilisateur qui, après absorption de la lumière, transfère son énergie au premier.
- Le diluant réactif (ou solvant) qui permet une adaptation de la viscosité du mélange aux techniques expérimentales et à la mise en oeuvre.
- Le monomère parfois monofonctionnel mais plus généralement multifonctionnel qui conduit à la réaction de polymérisation.
- Les additifs dont le rôle est d'apporter des propriétés particulières : stabilisants, agents mouillants, anti-mousse, pigments ...

La qualité principale du photoamorceur est de permettre la génération avec un bon rendement de radicaux capables de réagir avec les monomères. La réactivité intrinsèque du photoamorceur conditionne son intérêt mais d'autres facteurs sont à prendre en considération en fonction des exigences imposées au système (4,9) :

- La zone spectrale d'absorption du composé qu'il est important d'adapter au mieux au domaine spectral couvert par la source lumineuse. Pour les vernis transparents, il n'y a pas de problèmes particuliers, compte tenu du caractère très polychromatique des dispositifs d'irradiation, pour adapter l'émission d'une lampe à l'absorption du photoinitiateur. Ce n'est pas le cas pour les milieux colorés (cf. ci-dessous).

- Le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) : ce paramètre conditionne la valeur de l'intensité lumineuse absorbée, c'est-à-dire la quantité de produit

nécessaire. Si  $\epsilon$  est grand, on élimine les problèmes liés à l'emploi de trop fortes concentrations.

- Milieux pigmentés ou colorés : les additifs présents dans la formulation ne doivent pas absorber dans la même gamme de longueur d'onde que le photoamorceur sinon ils conduisent à un effet de filtre interne. Il faut donc chercher une "fenêtre" spectrale et employer un photoamorceur et une source d'irradiation les mieux adaptés à celle-ci.

- Effets de synergie : il est possible de mélanger des systèmes photosensibles pour obtenir une récupération optimale de l'énergie lumineuse. Les processus mis en jeu ne sont pas encore très connus : suivant les systèmes employés, il peut y avoir formation de complexes, transfert d'énergie, transfert d'électron.

- Coloration ultérieure : la coloration du film réticulé doit rester aussi stable que possible au cours du vieillissement. Il faut donc éviter l'utilisation de photoamorceurs dont la dégradation dans le temps conduit à la formation de produits de photolyse modifiant cette coloration.

La majorité des photoinitiateurs ayant atteint le stade final de la réalisation commerciale appartiennent à la famille des cétones conjuguées à des groupements aromatiques en raison à la fois de leurs caractéristiques d'absorption dans la zone 300-400 nm et de la variété des photoréactions qu'elles manifestent. Nous allons maintenant détailler plus précisément la réactivité de cette famille chimique.

## **B - LES PHOTOINITIATEURS CETONIQUES**

### **1) Nature électronique des états excités réactifs $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$**

Dans les composés cétoniques, chaque atome d'oxygène possède deux électrons dans l'orbitale n non liante, qui ne sont pas mis en jeu dans les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ .

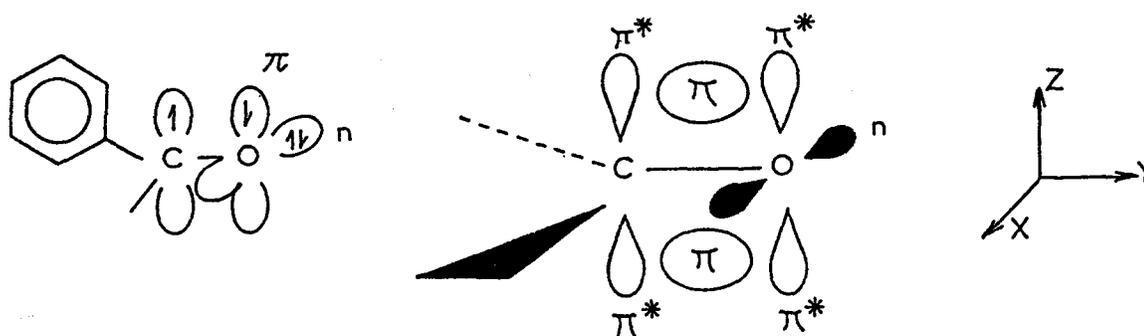


Figure I-1 : Représentation schématique des orbitales moléculaires d'une cétone.

Les énergies des diverses orbitales liantes et antiliantes augmentent dans l'ordre suivant :  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ . Les transitions électroniques les plus souvent observées dans le domaine UV-visible sont de nature  $\pi^* \leftarrow n$  et  $\pi^* \leftarrow \pi$  (10). Deux types d'excitation électronique seront donc observés dans les cétones aromatiques conduisant à des états excités présentant des propriétés physiques et chimiques tout à fait différentes.

a) Transition  $n\pi^*$

Généralement, les transitions  $n\pi^*$  sont d'énergie plus faible que les transitions  $\pi\pi^*$ . C'est le cas des cétones aliphatiques, des aldéhydes et des cétones aromatiques qui ne présentent pas un fort degré de conjugaison, telles que la benzophénone.

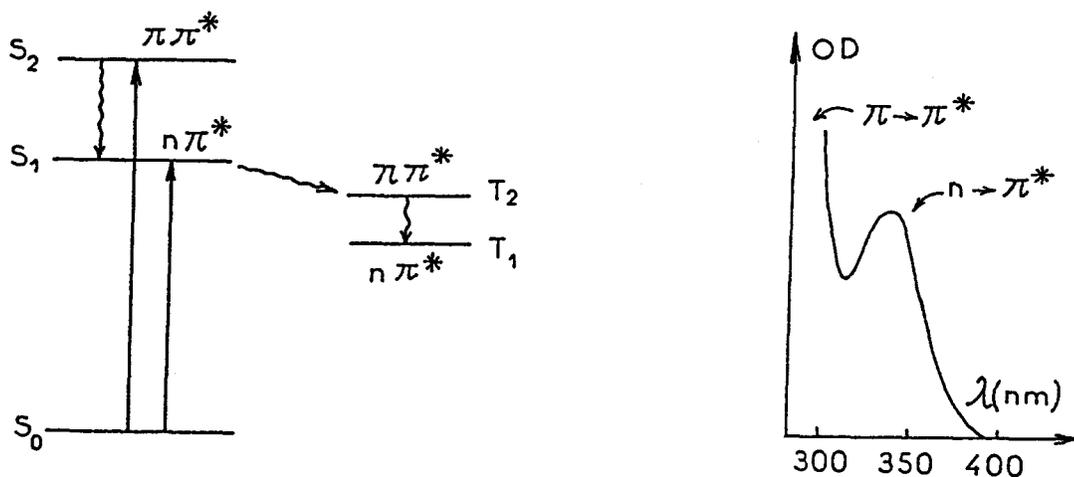


Figure I-2 : Niveaux d'énergie et spectre d'absorption caractéristique d'une cétone

Le passage d'un électron non liant de l'atome d'oxygène dans une orbitale anti-liante  $\pi^*$  de la liaison CO abaisse la polarité de l'état  $n\pi^*$  par rapport à l'état fondamental. L'état excité qui résulte de cette transition ressemble à un diradical à la fois dans ses propriétés physiques et chimiques (cf. figure I-3).

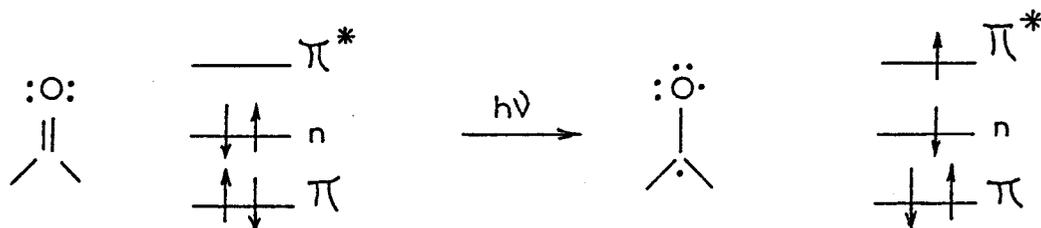


Figure I-3 : Niveaux d'énergie et répartition électronique lors d'une transition  $n\pi^*$  d'une cétone

En particulier, les états excités  $n\pi^*$  (particulièrement les états triplet) présentent une réactivité similaire à celle des radicaux alkoxy (11-14). Les réactions d'arrachement d'hydrogène, bien caractérisées pour les radicaux alkoxy, sont fréquemment rencontrées pour les états excités  $n\pi^*$ , l'électron célibataire  $n$  de l'atome d'oxygène n'étant donc pas affecté par l'électron  $\pi^*$ .

#### b) Transition $\pi\pi^*$

Pour les cétones aromatiques qui présentent un degré de conjugaison s'étendant au-delà du groupement  $\Phi$ -CO, l'orbitale  $\pi$  a souvent une énergie supérieure à l'orbitale  $n$  et les états excités inférieurs sont alors fréquemment de nature  $\pi\pi^*$ . C'est le cas par exemple des fluorenone (15), xanthone, p-phénylbenzophénone (16) et des composés  $\alpha$  et  $\beta$ -naphtyls (17).

Sur le plan structural, la promotion d'un électron  $\pi$  liant vers une orbitale  $\pi^*$  accroît la densité électronique sur l'atome d'oxygène et renforce le caractère polaire du groupement CO.

c) Influence de divers paramètres sur les états  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  des cétones aromatiques

- *L'effet des substituants* : puisque la transition  $\pi^* \leftarrow n$  provoque un éloignement de la densité électronique de l'oxygène tandis que la transition  $\pi^* \leftarrow \pi$  conduit à un déplacement de la densité électronique du cycle benzénique vers le groupement cétonique, les substituants du cycle ont des effets inductifs opposés sur les énergies des transitions  $\pi^* \leftarrow n$  et  $\pi^* \leftarrow \pi$ . Les substituants donneurs d'électrons stabilisent les états triplet  $\pi\pi^*$  et déstabilisent les états triplet  $n\pi^*$ . Dans le cas des cétones où l'un des groupements substituant est aliphatique et l'autre benzénique, la présence d'un groupement méthyle sur le cycle est suffisante pour inverser l'ordre des niveaux d'énergie des états triplet; dans le cas où les deux substituants sont aromatiques (exemple : benzophénone), seuls des groupements fortement donneurs d'électrons (tels que amino ou p-phényle) peuvent abaisser le niveau  $T_1\pi\pi^*$  en dessous de  $T_1n\pi^*$  (27). Les groupements inductivement attracteurs d'électrons qui peuvent se conjuguer avec le groupement cétonique dans la position para, tels que halogéno- et cyano-, stabilisent à la fois les transitions  $\pi^* \leftarrow n$  et  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

- *La polarité du solvant* : Un solvant polaire stabilise par solvation les orbitales d'autant plus qu'elles sont polaires. Ainsi les orbitales  $\pi^*$  sont stabilisées par rapport aux orbitales  $\pi$ , et les orbitales  $n$  par rapport aux orbitales  $\pi^*$  dans un solvant polaire (cf figure I-4). En conséquence, l'énergie des transitions  $n\pi^*$  augmente avec la polarité du solvant tandis que celle des transitions  $\pi\pi^*$  est abaissée (18,19).

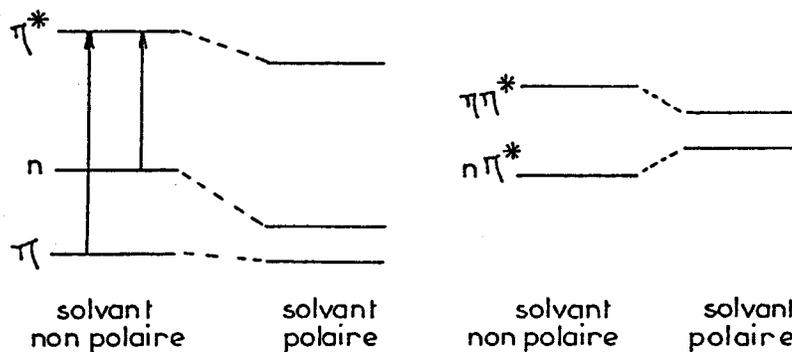


Figure I-4 : Représentation schématique de l'influence de la polarité du solvant sur les énergies des orbitales (à gauche) et des états excités  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  (à droite).

De même, dans un solvant protique, les orbitales n sont stabilisées par liaison hydrogène de sorte que l'énergie des états excités de type  $n\pi^*$  ( $S_1$  ou  $T_1$ ) augmente par rapport à celle des états de type  $\pi\pi^*$ .

Ainsi, pour les cétones aromatiques telles que l'acétophénone (20), qui présentent des orbitales n et  $\pi$  voisines, des inversions dans l'ordre des états  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  peuvent être engendrées en modifiant la nature du solvant.

#### d) Réactivité des états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$

A partir du schéma des orbitales (figure I-1), on peut comprendre les règles de sélection régissant les transitions électroniques  $\pi^* \leftarrow n$  et  $\pi^* \leftarrow \pi$ , les premières sont partiellement interdites ( $\epsilon \approx 10-10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) à cause du faible recouvrement spatial entre les orbitales n et  $\pi^*$ , tandis que les secondes sont permises ( $\epsilon \approx 10^3 - 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Cependant, le rendement du croisement intersystème (c'est-à-dire conversion  $S_1 \rightarrow T_1$ ) est beaucoup plus élevé pour les états  $n\pi^*$  que pour les états  $\pi\pi^*$  (les états  $S_1n\pi^*$  et  $T_1n\pi^*$  ont des énergies voisines).

Ce dernier point est à l'origine de la plus grande réactivité des états  $n\pi^*$  des cétones en photochimie comparée à celle des états  $\pi\pi^*$ . Ainsi les états triplet cétoniques de nature  $n\pi^*$  arrachent facilement des atomes d'hydrogène ( $H'$ ) à des substituants réactifs tels que les alcools et les éthers (cf. § I.B.2). Ces réactions ont lieu avec de très grands rendements quantiques. Des études théoriques confirment la nature biradicalaire des états triplet  $n\pi^*$  et prévoient que l'état de transition dans le processus d'arrachement d'hydrogène met en jeu des ordres de liaison fractionnels (34).

En revanche, les cétones aromatiques dont l'état triplet de plus basse énergie est  $\pi\pi^*$  ne sont pas photoréduites par les donneurs d'atome d'hydrogène (alcools, éthers) mais elles sont facilement photoréduites par des donneurs d'électron tels que les amines et les composés sulfurés (16). Ces réactions de transfert d'électron seront étudiées en détail ultérieurement (cf. § I.B.2).

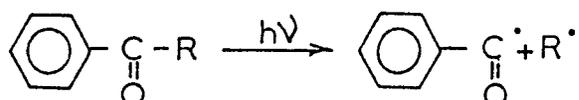
## 2) Les différents processus de photoinitiation par les cétones aromatiques

Nous avons vu précédemment que le rendement quantique d'amorçage  $\Phi_i$

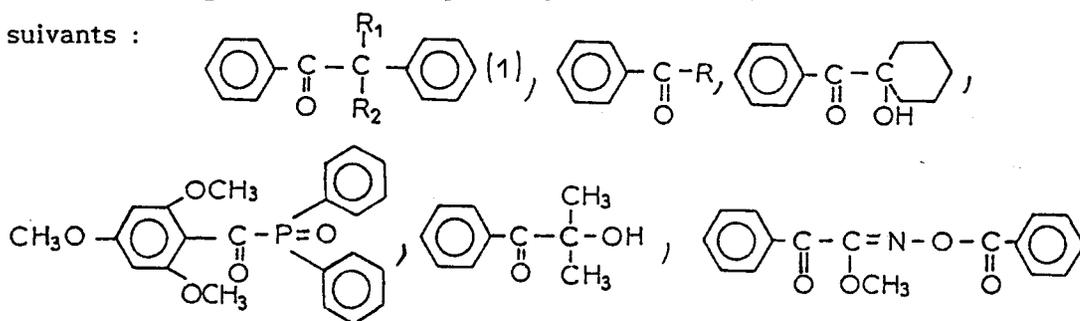
dépendait du type d'initiateur utilisé et du mécanisme d'initiation mis en jeu (cf. § I.A.2). Les cétones aromatiques peuvent conduire à plusieurs réactions initiatrices de radicaux libres et nous allons présenter ici les principales.

a) Clivage  $\alpha$  ou photodissociation de type Norrish I

C'est le processus le plus courant, il intervient après excitation de l'état triplet  $T_1$  et peut être schématisé comme suit :



De manière générale les composés qui conduisent à ces réactions sont les suivants :



Dans tous les cas l'état  $T_1$  est de nature  $n\pi^*$ . L'étude de l'effet de la configuration électronique (21) indique qu'une excitation  $n\pi^*$  est nécessaire pour que la réaction de clivage  $\alpha$  ait lieu. Des études théoriques suggèrent que l'orbitale  $n$  et les orbitales  $\sigma_{\text{CO-C}}$  sont "mixées" de sorte qu'une excitation  $n\pi^*$  affaiblit intrinsèquement la liaison cétone-carbone  $\alpha$  et prédispose cette liaison à la rupture. L'électron  $\pi^*$  est dans une orbitale orthogonale à la coordonnée de la réaction et n'est pas apparemment mis en jeu dans la réaction.

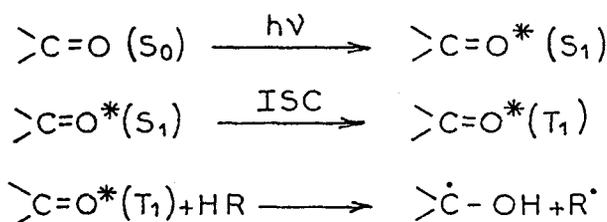
La structure du radical  $R^\bullet$  et notamment la nature des substituants  $R_1$  et  $R_2$  pour les dérivés de la benzoïne (cf. ci-dessus (1)) (22-26), influent beaucoup sur la vitesse du clivage. Si celle-ci est trop lente, les processus annexes de désactivation de  $T_1$  deviennent non négligeables et nuisent au processus d'amorçage. Ainsi les vitesses de clivage sont d'autant plus élevées que le radical  $R^\bullet$  formé au cours du processus est stable. Cet effet est

illustré par exemple pour la réaction :  $\text{CH}_3\text{-CO-R} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{-CO}\cdot + \text{R}\cdot$  (27).

R $\cdot$	CH <sub>3</sub> $\cdot$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> $\cdot$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH $\cdot$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\cdot$	PhCH <sub>2</sub> $\cdot$
k(s <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> -10	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	2-10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>

b) Arrachement d'atome d'hydrogène

Lorsqu'il n'y a pas de liaison CO-C faible, comme dans les dérivés de la benzophénone ( $\Phi\text{-CO-}\Phi$ ), le clivage  $\alpha$  n'a pas lieu. Un processus de photoréduction efficace peut être tout de même observé : l'arrachement d'atome d'hydrogène à partir de molécules donneurs d'hydrogène (notamment alcools et éthers). Ce processus correspond au schéma simplifié suivant :



Les principaux facteurs gouvernant l'efficacité du processus d'arrachement d'H $\cdot$  sont :

- *La configuration de l'état triplet* : les états triplet  $\pi\pi^*$  sont beaucoup plus réactifs que les états  $\pi\pi^*$  vis-à-vis du processus d'arrachement d'H $\cdot$  (27,28). Cependant, les états  $\pi\pi^*$  apparaissent d'autant plus réactifs qu'un état  $\pi\pi^*$  se trouve à proximité (29-31). Un mixage vibronique des états  $T_1\pi\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  pourrait rendre compte de cette observation (31). Néanmoins, une certaine réactivité intrinsèque des états  $\pi\pi^*$  est probable (32).

- *L'effet de la force de la liaison* : la vitesse d'arrachement de l'atome d'hydrogène est fortement dépendante de la force de la liaison C-H du donneur. Ainsi pour les donneurs de type alcool ou éther, l'arrachement d'un atome d'hydrogène situé en position  $\alpha$  de l'hétéroatome est beaucoup plus facile que l'arrachement d'un hydrogène  $\beta$ .

- *Les effets stériques* : Mis à part les effets électroniques cités précédemment, l'encombrement stérique autour du groupement CO de la cétone est un facteur limitatif de la réactivité. Cet effet est bien illustré par l'étude du transfert d'H $\cdot$  du 2-propanol sur l'acétophénone, la propiophénone,

l'isobutyrophénone et la pivalophénone. Les constantes de vitesse respectives de 1,0 ; 0,65 ; 0,13 et 0,035 traduisent bien l'effet de gêne stérique autour de la liaison CO (21).

Pour résumer ceci, on peut écrire l'exothermicité de la réaction d'arrachement d'atome d'hydrogène :



sous la forme

$$\Delta H = D(R'-H) - E_T + E_\pi - D(O-H)$$

où

$E_T$  et  $E_\pi$  sont les énergies d'excitation du triplet et de la liaison  $\pi$  cétonique et  $D(R'-H)$  et  $D(O-H)$  les énergies des liaisons C-H et O-H (34).

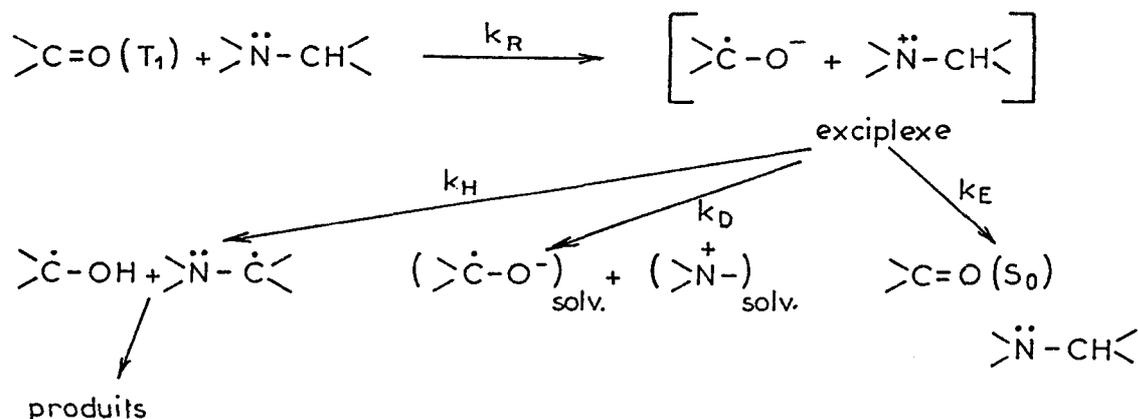
Une question importante relative au mécanisme de photoamorçage est de savoir lequel des deux radicaux résultant de cette réaction,  $R_2 C' - OH$  ou  $R''$ , est responsable de l'initiation. Les radicaux aromatiques cétyles sont connus pour être rapidement désactivés par association (réaction de pinacolisation). Il est donc peu probable qu'ils contribuent de manière significative au processus d'initiation, comme cela a été montré dans le cas du radical cétyle de la benzophénone (35,36). Il est donc plus couramment admis que le radical  $R'$  soit responsable de l'amorçage du processus de photoinitiation.

### c) Arrachement d'électron suivi de transfert de proton

De manière générale, la plupart des cétones pour lesquelles l'état  $T_1$  de plus basse énergie est de type  $\pi\pi^*$  ne sont pas photoréduites efficacement par les alcools. Par contre des études récentes indiquent que ces composés sont généralement photoréduits par les amines. Lorsque l'amine réductrice possède un atome d'hydrogène en position  $\alpha$  de l'atome d'azote un transfert de proton peut succéder au transfert d'électron et conduire à la formation de radicaux cétyles et amino susceptibles de jouer le rôle d'initiateurs.

Dans ce cas, la réactivité résulte d'un transfert initial rapide d'électron à partir de la paire d'électrons non liants de l'azote vers l'oxygène du groupement cétonique ( $k_r$ ) (37,38) conduisant à la formation d'un exciplexe (complexe stable seulement dans l'état excité). Cet exciplexe peut soit se désactiver et redonner les molécules de départ ( $k_E$ ), soit par un

transfert du proton en  $\alpha$  de l'azote conduire à la formation d'un radical  $\alpha$ -aminoalkyl ( $k_H$ ), soit se dissocier en ions libres solvatés ( $k_D$ ).



La réduction des cétones aromatiques par les amines a lieu à des vitesses plus rapides que celles observées pour les arrachements d'hydrogène photoinduits à partir d'alcools. La réactivité relative des amines est proportionnelle à leur potentiel d'ionisation (PI). Ainsi, dans de nombreux cas les amines tertiaires sont plus efficaces que leurs homologues secondaires et primaires bien que des phénomènes spécifiques de solvation puissent changer cet ordre de réactivité. Il existe d'ailleurs une corrélation approximative entre le potentiel d'ionisation de l'amine et la vitesse de réduction de l'état triplet de la cétone pour les amines ayant un PI inférieur à 9eV (40).

Cette séquence réactionnelle (transfert d'électron suivi d'un transfert d' $H^+$ ) a été confirmée par des méthodes spectroscopiques. Les spectres d'absorption transitoire ont été enregistrés pour les couples benzophénone/cétone de Michler (41), benzophénone/triarylamines (42), benzophénone/N,N-diéthylamine (43), benzophénone/diverses amines aliphatiques tertiaires (44), et thioxanthone/diverses amines aliphatiques tertiaires (45).

Selon les cas, le radical anion cétonique ( $>C^{\cdot-}-O^-$ ) et/ou le radical cétyle ( $>C^{\cdot}-OH$ ) ont été observés. Le radical cation de l'amine (triarylamine, N,N-diéthylaniline) a aussi été détecté.

L'exciplexe résulte plutôt d'un processus de transfert de charge partiel que d'un processus de transfert d'électron (46). Le caractère de transfert de charge de ce type de complexe est fortement influencé par la polarité du

solvant : les réactions de transfert d'électron sont toujours plus efficaces en milieu polaire, où l'intermédiaire de réaction détecté est plus généralement une paire d'ions (c'est-à-dire un cation et un anion solvatés dans la même cage de solvant).

Dans tous les cas, il apparaît que les processus de formation du radical cétyle (transfert d'H<sup>+</sup>) et de l'anion (dissociation de la paire d'ions) sont en compétition. Les proportions relatives de ces deux produits dépendent de nombreux facteurs tels que la polarité du solvant, la structure de l'amine et son potentiel d'ionisation.

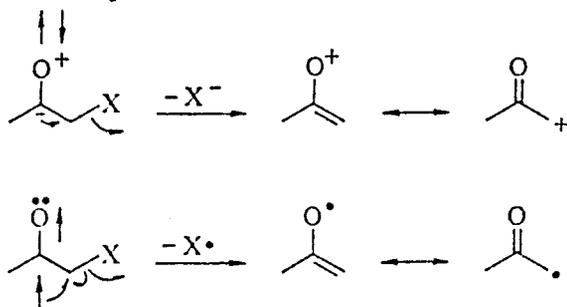
Notons que l'efficacité de l'initiation n'est pas extrêmement dépendante de la configuration (nπ\* ou ππ\*) de l'état triplet excité du composé cétonique.

Comme dans le cas des processus de transfert d'atome d'hydrogène, il est probable que ce soit le radical de l'amine et non le radical cétyle qui initie réellement la polymérisation. Une preuve chimique directe de cette hypothèse est fournie par la présence d'azote dans le polyméthacrylate résultant de la polymérisation du méthacrylate de méthyle photoinitiée par le système benzophénone/TEA (47). Ceci est confirmé indirectement par l'observation de la vitesse d'initiation de la polymérisation qui est fonction de la structure du radical α-aminoalkyle produit (45,48).

#### d) Le clivage β

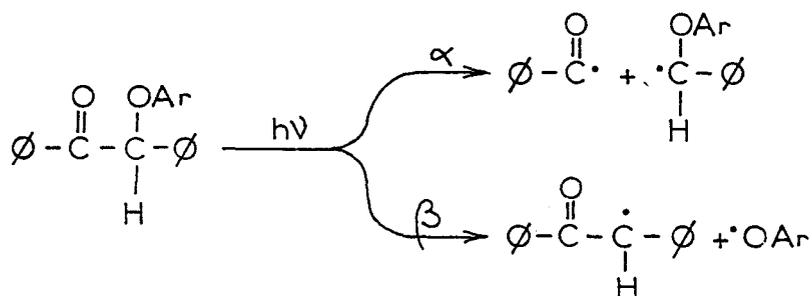
Les cétones possédant un hétéroatome sur un carbone en position α du groupement cétonique, telles que les α-halogéno, α-tosyl et α-aminocétones subissent la perte photoinduite de ce substituant, soit sous forme de radical, soit sous forme d'anion (49).

Un modèle simple suggère que le clivage ionique surviendrait seulement à partir des états singulet excités, tandis que le clivage radicalaire pourrait être une réaction de l'état triplet (27).

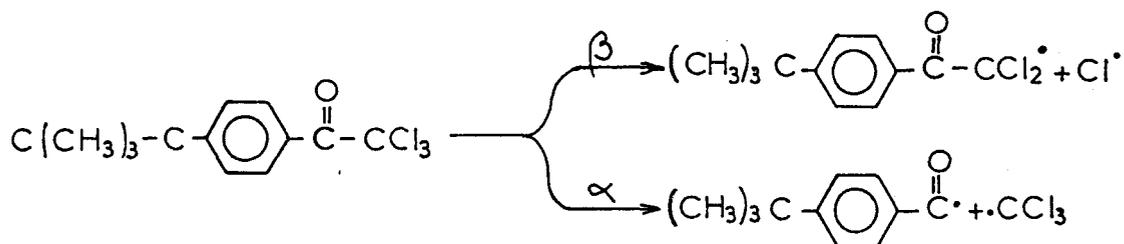


La photochimie de ces composés n'est cependant pas assez connue pour que l'on puisse prédire lequel des clivages ionique ou radicalaire va avoir lieu. Beaucoup de cétones benzéniques  $\alpha$ -chloro et  $\alpha$ -bromo sont utilisées comme photoinitiateurs de polymérisation et produisent facilement des radicaux (50).

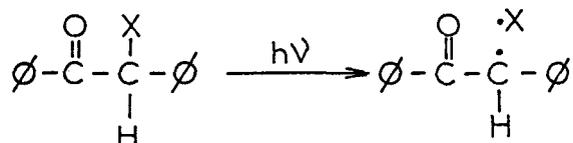
Les éthers aryl de benzoïne conduisent peu à un clivage  $\beta$  (24,51). Les photoréactions (aussi bien clivage  $\alpha$  et  $\beta$ ) ont lieu à partir d'un état excité triplet.



Les dérivés  $\alpha$ -halogénés de l'acétophénone subissent aussi un clivage  $\beta$ . En particulier, le composé  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CCl}_3$  a été étudié en détail (52). La réaction principale est un clivage  $\beta$  libérant un radical  $\text{Cl}^\cdot$  fortement réactif. Toutefois, le clivage  $\alpha$  est aussi observé comme processus secondaire :



Les composés du type  $\phi - \text{CO} - \text{CHX} - \phi$  où  $\text{X} = \text{halogène}$  (53,54) et où  $\text{X} = \text{S-Aryle}$  (55) conduisent exclusivement au clivage  $\beta$  :



### C - LE BENZILE : $\phi$ -CO-CO- $\phi$

Le benzile est un photoinitiateur typique de polymérisation radicalaire (5-8) qui a fait l'objet de nombreux travaux. Nous résumons ici les principaux résultats de la littérature concernant ses propriétés photophysiques et structurales et sa réactivité photochimique.

#### 1) Les caractéristiques photophysiques du benzile

Le spectre d'absorption d'une  $\alpha$ -dicétone se présente généralement sous la forme d'une faible bande  $\pi^* \leftarrow n$  dans le visible et d'une bande  $\pi^* \leftarrow \pi$  plus forte dans l'ultraviolet (cf § I.B.1.a). Pour le benzile, la transition électronique  $S_1 \leftarrow S_0$  de plus faible énergie se situe à environ 390 nm : 387 nm dans l'éthanol (solvant polaire) et à 397 nm dans le méthylcyclohexane (solvant non polaire) (figure I-5) (58,59). Le déplacement vers le bleu de 10 nm est en accord avec le caractère  $\pi^* \leftarrow n$  de la transition (cf § I.B.1.c).

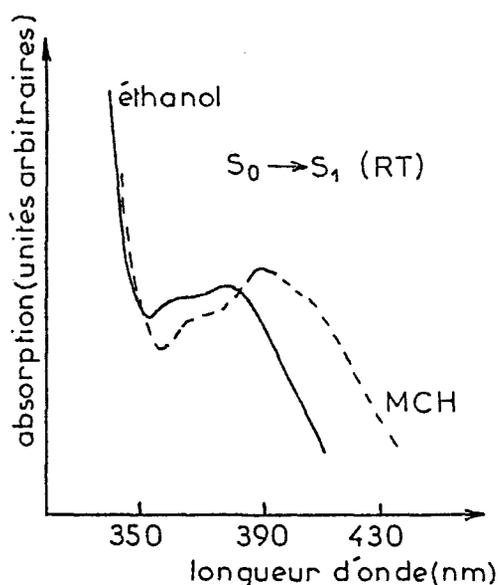


Figure I-5 : Spectres d'absorption du benzile dans le méthylcyclohexane (MCH) et l'éthanol (d'après 59).

Les  $\alpha$ -dicétones présentent des émissions de phosphorescence et de fluorescence non seulement à 77 K (structure figée dans un verre) mais aussi à température ambiante (états relaxés) (cf §.I.C.2) ; cette propriété a rendu ces composés utiles dans des études de transfert d'énergie (60-65). Les spectres de fluorescence et phosphorescence à température ambiante sont présentés sur

la figure I-6. L'état fluorescent  $S_1$  se situe à environ 57 kcal/mole au dessus de l'état fondamental  $S_0$  tandis que l'état phosphorescent  $T_1$  se situe à 51 kcal/mole de  $S_0$  (66).

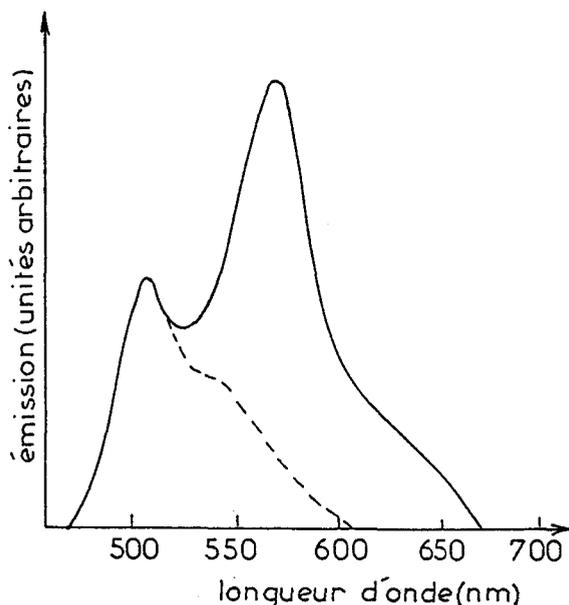


Figure I-6 : Spectres d'émission d'une solution de benzile dans le benzène :  
 — solution déaérée --- solution aérée (d'après 71).

La faible séparation énergétique entre les états singulet  $S_1$  et triplet  $T_1$  (67-69), l'important couplage spin-orbite et le rendement élevé (92 %) de conversion intersystème qui en résulte (70) expliquent la courte durée de vie de l'état  $S_1$ ; environ 2 ns (71,72).

L'ensemble des paramètres concernant l'état singulet  $S_1$  et l'état triplet  $T_1$  sont regroupés dans le tableau I-1.

paramètres singulets	paramètres triplets
$\tau_F = 2.1 \times 10^{-9} \text{ s}$	$\tau_P = 80 \times 10^{-6} \text{ s}$
$\Phi_{PF} = 0.94 \times 10^{-3}$	$\Phi_P = 3.1 \times 10^{-3}$
$\Phi_{ISC} = 0.92$	$\Phi_{ISC} < 3.1 \times 10^{-3}$
$k_r = 4.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{act} \approx 0.995$
$k_{IC} = 3.81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_r = 39 \text{ s}^{-1}$
$k_{ISC} = 4.38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{ISC} \leq 39 \text{ s}^{-1}$
	$k_{act} = 1.25 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

Tableau I-1 : paramètres photophysiques des états singulet et triplet de benzile à 20°C dans le benzène (d'après 71)

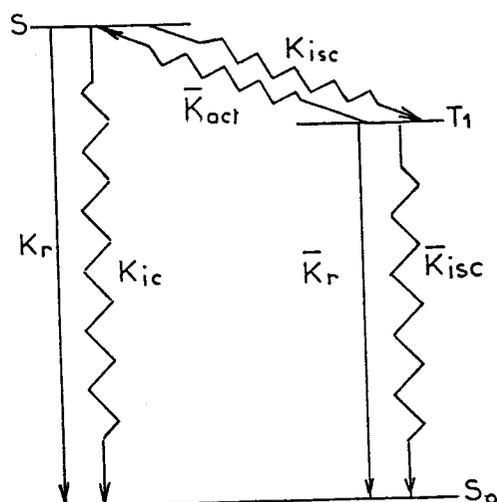


Figure I-7 : Diagramme des niveaux d'énergie du benzile.

La durée de vie de l'état  $T_1$  est de l'ordre de la microseconde (71,73) à température ambiante dans un solvant peu polaire. Le spectre d'absorption transitoire  $T_n \leftarrow T_1$  du benzile présente un maximum d'absorption à 470nm dans le benzène et à 480 nm dans l'acétonitrile à température ambiante (73,74) avec un coefficient d'extinction molaire de  $\epsilon_{max} = 8350 \pm 370 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (67).

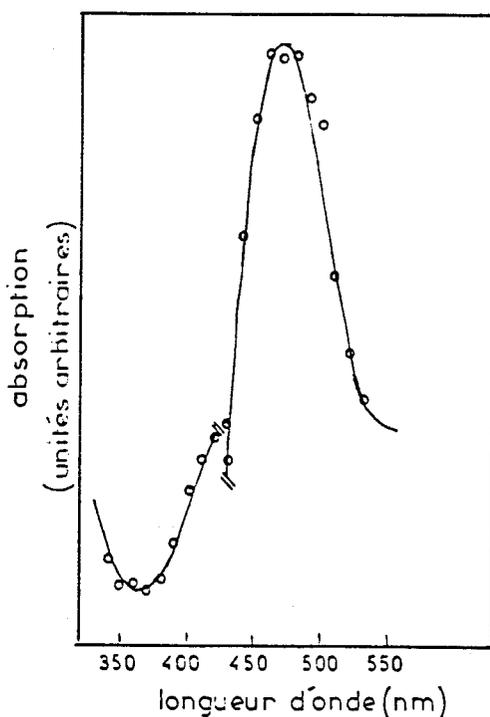


Figure I-8 : Spectre d'absorption triplet-triplet du benzile à température ambiante dans le benzène (d'après 73).

La photoréduction du benzile par les amines conduit à la formation du radical anion (8,75,76) et la photoréduction par les alcools à la formation du radical cétyle (72,77,79). Les spectres d'absorption transitoire de ces deux espèces ont été enregistrés (73,78,80). Le radical cétyle présente deux pics d'absorption à 370 et 500 nm dans l'éthanol avec des coefficients d'extinction molaires de  $8,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $2,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  respectivement (cf figure I-9).

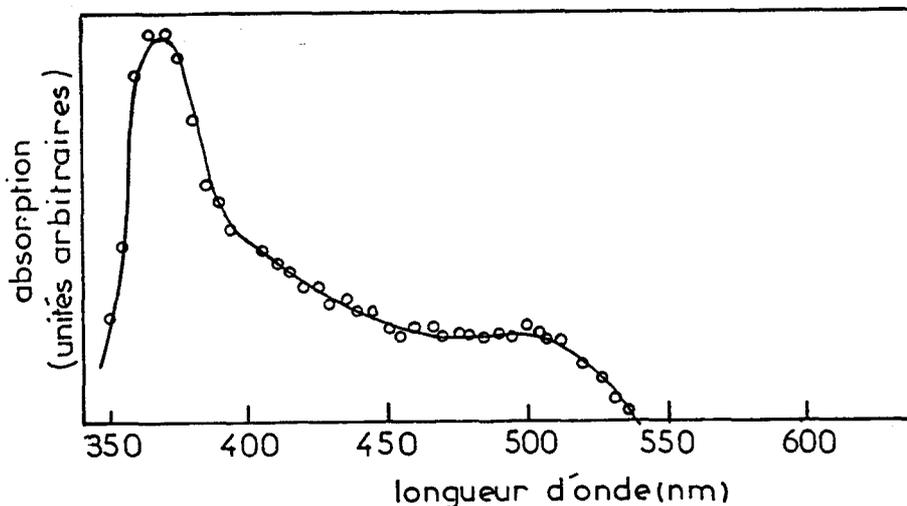


Figure I-9 : Spectre d'absorption du radical cétyle du benzile dans l'éthanol (d'après 73).

Le radical anion présente lui aussi deux pics d'absorption à 370 et 540 nm dans un mélange éthanol+triéthylamine ( $10^{-4} \text{ M}$ ) avec des coefficients d'extinction molaires de  $6,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $3,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

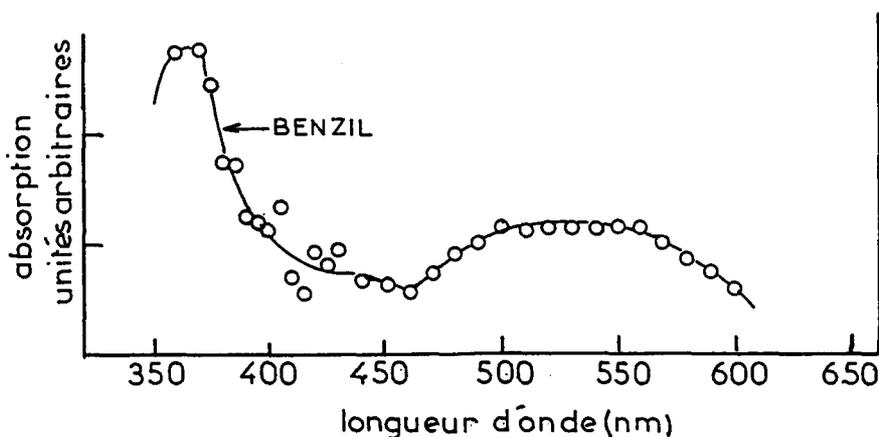
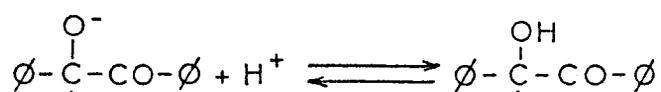


Figure I-10 : Spectre d'absorption du radical anion du benzile dans un mélange éthanol + TEA ( $10^{-4} \text{ M}$ ) (d'après 73).

Le pka de l'équilibre acido-basique :



établi d'après la courbe de variation de l'absorption à 540 nm en fonction du pH de la solution, est égal à  $5,5 \pm 0,2$  (cf figure I-11)(80).

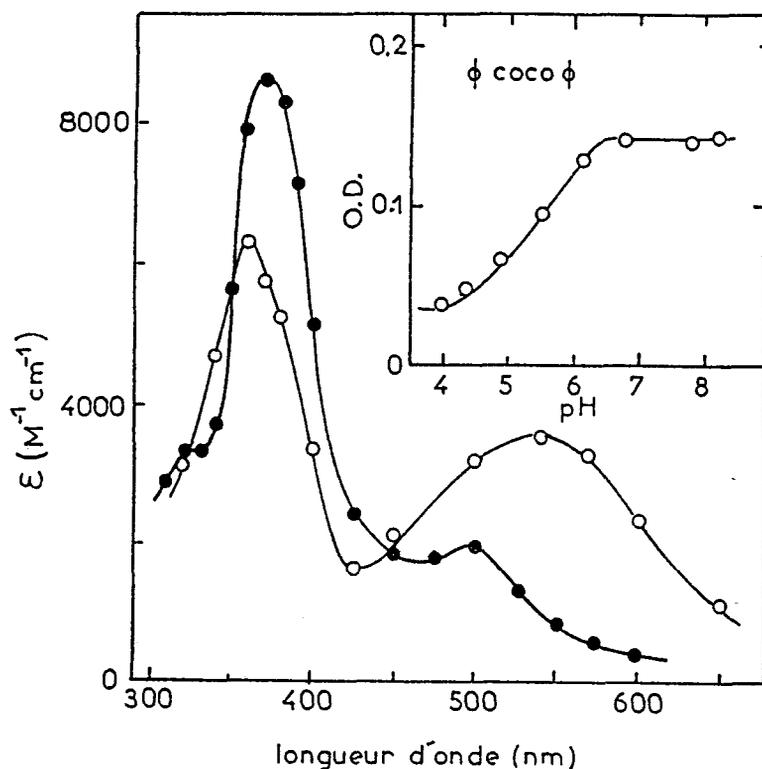


Figure I-11 : Spectre d'absorption du radical cétyle (, pH = 4,2) et radical anion (, pH = 8,2) du cétyle.

encart : absorbance à 540 nm en fonction du pH (d'après 80).

Notons que dans les solvants aprotiques, tels que l'acétonitrile ou le MTHF, l'absorption visible du radical anion est déplacé à une longueur d'onde comprise entre 600 et 700 nm.

Le radical cétyle s'avère être le précurseur du radical anion en présence d'une base telle que la triéthylamine en faible concentration dans l'éthanol tandis qu'il apparaît d'après l'évolution temporelle des spectres (73) que dans un milieu polaire tel que l'acétonitrile, en présence de triéthylamine (en faible concentration), l'anion est formé directement à partir du triplet.

## 2) Etude de la géométrie du benzile

Les propriétés photophysiques et photochimiques particulières des  $\alpha$ -dicétones sont, en grande partie, dues à la variabilité de l'interaction entre les deux groupements cétoniques. Elles sont à l'origine de nombreux travaux portant sur la structure et la géométrie du benzile, aussi bien dans l'état fondamental que dans les premiers états réactifs  $S_1$  et  $T_1$ .

### a) Géométrie de l'état fondamental

Les deux plus petites molécules  $\alpha$ -dicétoniques, le glyoxale (81,83) et le biacétyle (84), sont planes dans l'état fondamental en raison de la conjugaison stabilisant les électrons  $\pi$  dans le système  $\alpha$ -dicétonique.

Dans le benzile, les cycles benzéniques apportent un facteur d'encombrement stérique mais aussi la possibilité d'une conjugaison électronique élargie avec le fragment dicétonique.

Des mesures de moment dipolaire (85,86) ont montré que l'état fondamental du benzile peut être assimilé à deux fragments benzoyles ( $\Phi$ -CO) plans et indépendants tournant autour de la liaison C-C centrale. La conjugaison entre les fonctions carbonyles est par conséquent affaiblie du fait de la forte conjugaison existant au sein de chaque fragment benzoyle (87). De manière plus précise, des angles dièdres de  $95-97^\circ$  entre les groupes benzoyles et  $5^\circ$  entre le cycle et le carbonyle adjacent ont été estimés par des mesures du moment dipolaire et de la constante molaire de Kerr dans le benzène et le tétrachlorure de carbone (88,89).

A l'état solide, des études par diffraction des rayons X (90,91) suggèrent que l'angle de torsion entre les liaisons CO est compris entre  $108^\circ$  et  $111^\circ$  et que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le groupement CCO est compris entre  $6,5^\circ$  et  $6,9^\circ$ .

Une étude de diffraction électronique, en phase gazeuse, à  $175^\circ\text{C}$  (92) a montré que l'angle de torsion des groupements cétoniques est d'environ  $117^\circ$ , l'angle entre chaque cycle et le fragment CCO correspondant est de  $10^\circ$  environ. Il n'apparaît donc pas y avoir de modification notable de la conformation du benzile entre la phase solide et la phase gazeuse.

La grande longueur de la liaison CC centrale ( $\approx 1,54 \text{ \AA}$ ) (90,92) par rapport aux valeurs de cette liaison pour le glyoxal ( $\approx 1,525 \text{ \AA}$ ) (93,95) et le biacétyl ( $\approx 1,53 \text{ \AA}$ ) (96) souligne encore l'effet de déconjugaison partielle des deux fonctions cétones dans le benzile.

La conformation observée relève d'un compromis entre la réduction maximale de la contrainte stérique et la perte minimale de la délocalisation électronique.

#### b) Géométrie des états excités $S_1$ et $T_1$

De nombreux résultats expérimentaux suggèrent que les états  $S_1$  et  $T_1$  du benzile ont une structure plane de conformation trans.

En 1967, Evans et Leermakers ont été les premiers à conclure que les structures du benzile à l'état fondamental et à l'état excité étaient différentes (97).

Une étude menée sur les spectres d'absorption et d'émission de plusieurs  $\alpha$ -dicétones a permis de constater que l'énergie de l'état d'émission est indépendante de la conformation de l'état fondamental tandis que le maximum d'absorption est déplacé vers le bleu lorsque la molécule à l'état fondamental perd sa planéité (97). Ces auteurs en ont conclu que les processus d'émission avaient lieu à partir de molécules en conformation coplanaire.

Des mesures d'absorption et d'émission sur des molécules de benzile bloquées dans une géométrie trans-plane par insertion dans des cristaux de trans-stilbène (98) ou de bibenzile (99) révèlent un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption mais une coïncidence des spectres de fluorescence et de phosphorescence avec ceux du benzile en solution (100). Ces résultats confirment la trans-planéité du fragment dicétonique des états excités  $S_1$  et  $T_1$  du benzile en solution.

De même, Morantz et Wright observent une similitude entre les spectres d'absorption du benzile et du benzaldéhyde, conformément à la représentation du benzile dans l'état fondamental sous forme de deux fragments benzoyles peu conjugués (101). Cependant, cette analogie entre benzaldéhyde et benzile ne s'étend pas aux spectres d'émission (fluorescence et phosphorescence) qui ressemblent plutôt à ceux du biacétyl et du mésitol, connus pour avoir des

géométries trans-planes. Morantz et Wright en concluent que les états excités ( $S_1$  et  $T_1$ ) relaxés du benzile ont une structure trans-plane au niveau du fragment dicétonique.

Ces résultats sont encore confirmés par Arnett et Mc Glynn (102) qui ont étudié les propriétés d'émission du benzile en fonction de substituants permettant, dans une certaine mesure, de contrôler la géométrie du fragment dicétonique. Une autre conclusion importante de ces travaux est que les processus  $T_1 n\pi^* \leftarrow S_0$  dans les  $\alpha$ -dicétones aromatiques, telles que le benzile sont fortement localisés sur le groupement dicétonique.

Des conclusions semblables sont déduites d'expériences de résonance magnétique et d'ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance)(103).

Des travaux effectués à basse température dans des solutions vitreuses de benzile ont permis de caractériser les spectres d'émission d'états excités singulet ou triplet non relaxés, pour lesquels le groupement dicétonique ne présente pas une conformation trans-plane (104,105).

Plus récemment, des études ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) ont établi que l'angle dièdre CO/CO de l'état triplet  $T_1$  était  $157^\circ$  et que les cycles benzéniques présentaient un angle de  $24^\circ$  par rapport au groupement CCO(106). Ces résultats ont été confirmés par Teki et col. en 1982 lors d'une étude ODENDOR (Optical Detected Electron Nuclear Double resonance). Ils ont trouvé que les deux liaisons CO faisaient un angle de  $150^\circ \pm 16^\circ$  l'une par rapport à l'autre (107).

Fessenden et col. (108) ont montré que, en accord avec son caractère  $n\pi^*$ , l'état triplet  $T_1$  subit une diminution de moment dipolaire égale à la valeur observée pour l'état fondamental, de sorte que le moment dipolaire de l'état triplet est nul. Seule une modification de la géométrie vers une configuration trans-plane des groupements cétoniques permet d'expliquer une telle diminution.

En 1984, Asano et col. (109) ont réalisé une expérience de PMDR (Phosphorescence Microwave Double Resonance) dans le méthylcyclohexane. Observant une bande vibronique relative à la vibration d'élongation de la liaison CO mais aucune bande vibronique mettant en jeu les vibrations des

cycles benzéniques, ils ont suggéré que l'état d'émission était un état  $^3(n\pi^*)$  principalement localisé sur le fragment dicétonique, la conjugaison avec les cycles benzéniques étant faible. A partir des géométries des diverses structures possibles pour l'état  $T_1$  et des vitesses des mécanismes non radiatifs  $T_1 \rightarrow S_0$ , ils ont conclu que l'état triplet relaxé  $T_1$  du benzile est l'état  $^3A_u(n\pi^*)$  de la structure trans-plane.

L'étude la plus récente relative à la structure de l'état triplet  $T_1$  du benzile est celle menée par Bhattacharyya et Chowdhury en 1986 (59). Les spectres d'émission à basses températures (états excités non relaxés) présentent un déplacement de fréquence selon la polarité du solvant. Par contre, une telle variation n'est plus observée à température ambiante (états excités relaxés) ; ce comportement peut s'expliquer par une géométrie trans-plane du fragment dicétonique dans les états  $S_1$  et  $T_1$  relaxés, tandis que les états  $S_1$  et  $T_1$  non relaxés présentent une géométrie gauche.

### 3) Réactions photochimiques du benzile : processus de photoinitiation

Le processus de photoinitiation du benzile a fait l'objet de très nombreuses études. Malgré la publication de quelques travaux (110,111) suggérant que la production de radicaux par irradiation du benzile en solution résulte d'un processus de photofragmentation conduisant aux radicaux benzoyles  $\Phi-CO\cdot$ , la plupart des auteurs s'accordent à penser que le processus majoritaire consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une molécule de solvant par l'état triplet  $T_1$  du benzile, avec formation du radical cétyle  $\Phi-CO-\dot{C}OH-\Phi$ . De nombreuses études de ce processus ont été réalisées en présence de donneurs d'atome d'hydrogène de type alcool ou amine, qui jouent le rôle de cointiateurs. Cependant, quelques travaux ont été effectués pour étudier la réactivité propre du benzile en l'absence de tels cointiateurs.

Nous présenterons dans ce paragraphe l'ensemble des travaux menés sur ce sujet.

Dès 1964, Beckett et col. (78) ont observé par absorption transitoire les spectres du radical cétyle et du radical anion du benzile lors de la photolyse éclair du benzile dans l'éthanol.

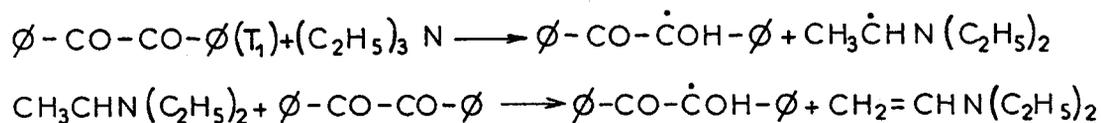
En 1969, une étude de résonance paramagnétique électronique a permis de mettre en évidence la présence du radical cétyle sous irradiation du benzile

dans le 2-propanol (112).

Bunbury et Chuang (113), puis Ledwith et col. (5), à partir de l'analyse des produits formés sous irradiation du benzile dans les alcools ( $\lambda_{exc} > 330\text{nm}$ ), ont montré que la coupure en deux radicaux benzoyles était minoritaire comparativement au processus de formation du radical cétyle par arrachement d'un hydrogène du solvant. L'étude de l'influence du caractère donneur d'hydrogène du solvant confirme ces résultats et suggère que le radical dérivé du solvant est principalement responsable de la réaction d'initiation (10,114).

Ces résultats ont été confirmés par des études portant sur la détermination des vitesses de photoclivage du benzile (très faible constante de vitesse de  $4,6 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$  à  $160^\circ\text{C}$ ) (115) et de recombinaison des radicaux benzoyles pour produire le benzile à l'état fondamental (processus diffusionnellement contrôlé : constante de vitesse de  $5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) (116).

En 1979 et 1981, Scaiano et col. (75,76) ont étudié par absorption transitoire la photoréduction du benzile par la triéthylamine en utilisant une excitation laser à 337 nm et ils ont établi que la réaction avait lieu à partir de l'état triplet  $T_1$  selon deux processus :



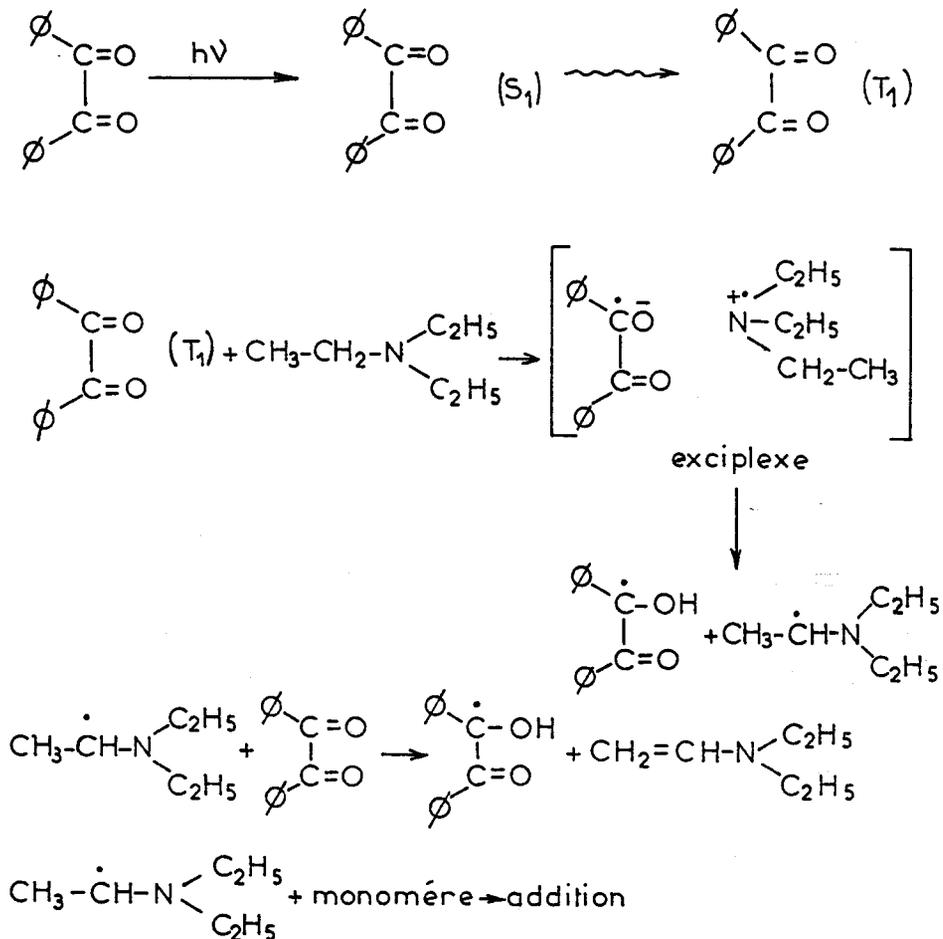
En fait, le produit de réduction peut être soit le radical cétyle, soit le radical anion du benzile selon les conditions de pH. La constante de vitesse de la réaction du benzile avec le radical  $\alpha$ -aminoalkyl,  $\text{CH}_3 \dot{\text{C}}\text{HN} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$  pour former le radical cétyle (ou le radical anion) est de l'ordre de  $10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  et est une des plus rapides réactions radical-molécule connues.

Ces résultats ont été confirmés par :

- les études mécanistique et cinétique de la polymérisation du méthacrylate de méthyle photoinduite par le benzile, en utilisant comme amine cointiatrice la diméthylaniline ( $\phi - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) (117) et la triéthylamine (118). En effet, les amines tertiaires, sont généralement des agents réducteurs plus efficaces que les dérivés secondaires et primaires (119,120) et parmi les amines tertiaires, les amines aliphatiques sont plus efficaces que les amines

aromatiques (121).

- l'étude de l'effet du solvant et de la concentration du photoinitiateur sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyl photoinduite par le système benzile/triéthylamine (122) a confirmé que la polymérisation avait lieu par le mécanisme radicalaire suivant :



Comme dans le cas de la réduction en présence d'alcool, il apparaît que le radical cétyle ne participe pas à la réaction d'initiation mais intervient uniquement dans le processus de terminaison tandis que le radical dérivé de l'amine constitue l'espèce initiatrice.

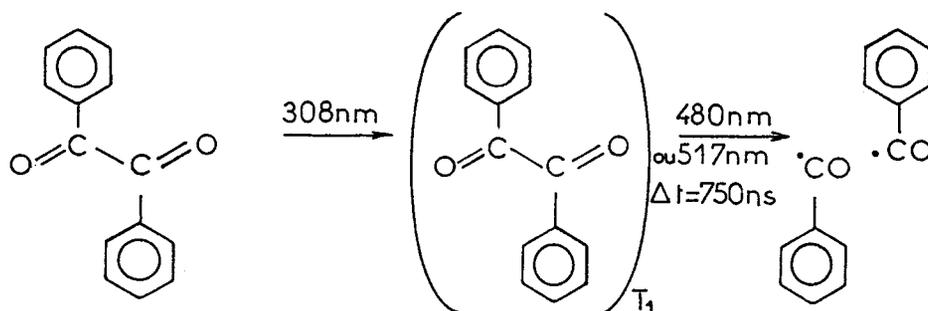
En 1982 et 1984, Encinas et col. ont étudié le mécanisme de photoinitiation de polymérisation de plusieurs monomères (méthacrylate de méthyle, styrène...) par le benzile en absence d'espèces donneurs d'atome d'hydrogène, c'est-à-dire sans coinitiateur (123,124). Le benzile initie efficacement la polymérisation du styrène en dépit du fait que son triplet est désactivé par ce dernier. La contribution de la réaction d'arrachement

d'hydrogène pour former le radical cétyle est négligeable. Il y a réaction entre la cétone excitée et la double liaison oléfinique par un mécanisme de transfert de charge et la constante de vitesse dépend de l'énergie de formation de la paire d'ions donneur-accepteur : l'état triplet de la cétone excitée joue le rôle d'accepteur d'électrons.

Il semble donc bien établi que l'amorçage radicalaire induit par la photoexcitation du benzile résulte d'un processus d'arrachement d'atome d'hydrogène d'un agent coinitiateur. Cependant, Encinas et col. (122) et Ledwith et col. (5) suggèrent que le photoclivage observé dans certains cas (110,111) résulte d'un processus biphotonique.

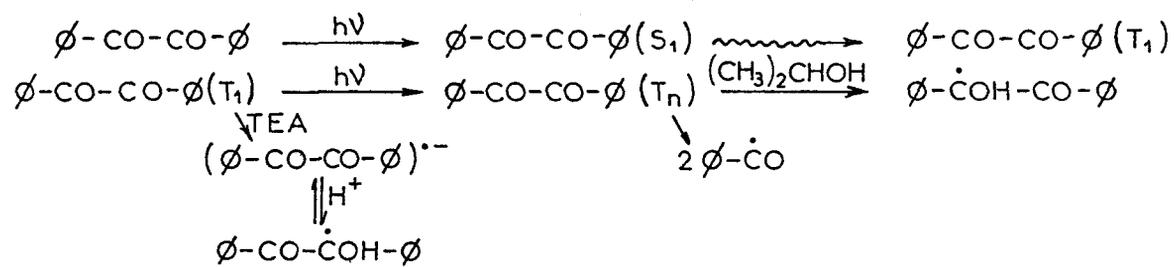
En effet, l'énergie de l'état  $T_1$  est d'environ 51 kcal/mole (63,66,97,125) tandis que l'énergie de la liaison CO-CO est d'environ 66 kcal/mole, par conséquent, le clivage  $\alpha$  à partir de l'état  $T_1$  est endothermique d'environ 15 kcal/mole.

McGimpsey et col. (72,127) ont démontré par une expérience de double irradiation résolue dans le temps que la coupure homolytique de la liaison CO-CO a lieu dans un état triplet supérieur peuplé biphotoniquement, l'état triplet  $T_1$  servant d'intermédiaire dans ce processus : ils ont observé que, tandis que l'état  $T_1$  est peuplé par excitation à 308 nm, l'apport d'une seconde excitation, décalée de 0,75 $\mu$ s, à 480 ou 517nm (domaine où l'état fondamental n'absorbe pas) en résonance avec la transition  $T_n \leftarrow T_1$  conduit à la production de radicaux benzoyles par photoclivage :



En 1989, Yamauchi et col. ont réalisé une expérience de RPE résolue dans le temps pour étudier les processus photochimiques à un et deux photons. Ils confirment la formation de radicaux benzoyles à partir de l'état  $T_n$  par un processus biphotonique et suggèrent également que le radical cétyle est formé également à partir de cet état  $T_n$  tandis que le radical anion formé en

présence d'amine résulte d'un processus monophotonique :



CHAPITRE II

ETUDE VIBRATIONNELLE DU BENZILE ET DE  
QUELQUES DERIVES A L'ETAT FONDAMENTAL

## II - ETUDE VIBRATIONNELLE DU BENZILE ET DE QUELQUES DERIVES A L'ETAT FONDAMENTAL

Plusieurs études menées sur le benzile ont reporté les spectres Raman (127-133) et infrarouge (134,135) de cette molécule à l'état fondamental. L'analyse la plus détaillée a été réalisée récemment par Colombo et col.(136) sur un monocristal, ainsi que sur du benzile en solution. Cependant, aucune étude vibrationnelle des dérivés isotopiques n'a encore été réalisée.

Nous présentons ici les attributions rigoureuses des spectres vibrationnels du benzile ( $H_{10},^{16}O_2$ ), de ses homologues ( $D_{10},^{16}O_2$ ) (cycles deutériés) et ( $H_{10},^{18}O_2$ ) (groupements carbonyles substitués par des atomes d'oxygène 18), et de quelques dérivés substitués par des groupements méthyles. Ces attributions compléteront et affineront celles proposées par Colombo et col. pour le benzile ( $H_{10},^{16}O_2$ ) et constitueront une base de données fiable pour l'analyse des spectres des espèces transitoires que nous aborderons ensuite.

Notre étude des spectres vibrationnels du benzile a été restreinte à la région spectrale  $150-1800\text{ cm}^{-1}$  où est attendue l'ensemble des vibrations internes sauf les modes d'élongation des liaisons CH.

### A - DENOMBREMENT ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 1) Dénombrement

La molécule de benzile ( $\Phi$ -CO-CO- $\Phi$ ) comprend 26 atomes auxquels correspondent donc 72 modes normaux internes de vibration.

Comme nous l'avons vu précédemment, des répulsions électroniques et stériques au sein de la molécule entraînent l'existence d'un angle de torsion,

d'une part, entre les axes des deux groupes carbonyles ( $110-120^\circ$ ) et, d'autre part, pour chaque fragment benzyle, entre le groupement cétonique et le cycle ( $5-10^\circ$ ).

Ainsi, la symétrie de la molécule, dans le cristal comme en phase gazeuse, est  $C_2$  (92,136). Toutes les vibrations normales (soit 37 modes de symétrie A et 35 modes de symétrie B) sont donc actives simultanément en infrarouge et en Raman. Sur les 72 modes, 54 sont associés à des vibrations benzéniques, 6 sont des vibrations mettant en jeu les liaisons Ccycle-CO et 12 proviennent du fragment dicarbone.

Etant donné que les deux cycles du benzile sont équivalents par raison de symétrie et sont probablement très peu couplés mécaniquement puisqu'ils sont séparés par trois liaisons CC simples, on peut attendre que l'ensemble de leurs vibrations internes aient les mêmes fréquences. Par conséquent, les 54 modes des cycles doivent se réduire à 27 modes effectivement observables. La même remarque peut être faite pour le dérivé symétrique (2,2'-diméthylbenzile). Par contre, pour le composé intermédiaire (2-méthylbenzile), on peut prévoir l'existence de deux séries de bandes, l'une relative au cycle monosubstitué, la seconde au cycle disubstitué.

L'examen par Varsanyi de nombreux spectres de dérivés mono et disubstitués du benzène (137) a permis de classer les vibrations du cycle en deux groupes : celles qui sont peu affectées et celles qui sont sensiblement perturbées par la substitution. Le tableau II-1 présente les domaines de fréquence usuels pour les vibrations des dérivés mono et orthodisubstitués. La figure II-1 présente la description schématique de l'ensemble des modes normaux du benzène et leur appellation selon la notation de Wilson.

## 2) Résultats expérimentaux

La molécule de benzile, ses isotopes  $BZ-^{18}O_2$  et  $BZ-D_{10}$  ainsi que le 2-méthylbenzile, le 2,2'-diméthylbenzile et la 1-phényl-1,2-propanedione sont représentés dans la figure II-2.

La synthèse des dérivés isotopiques est exposée en annexe 1.

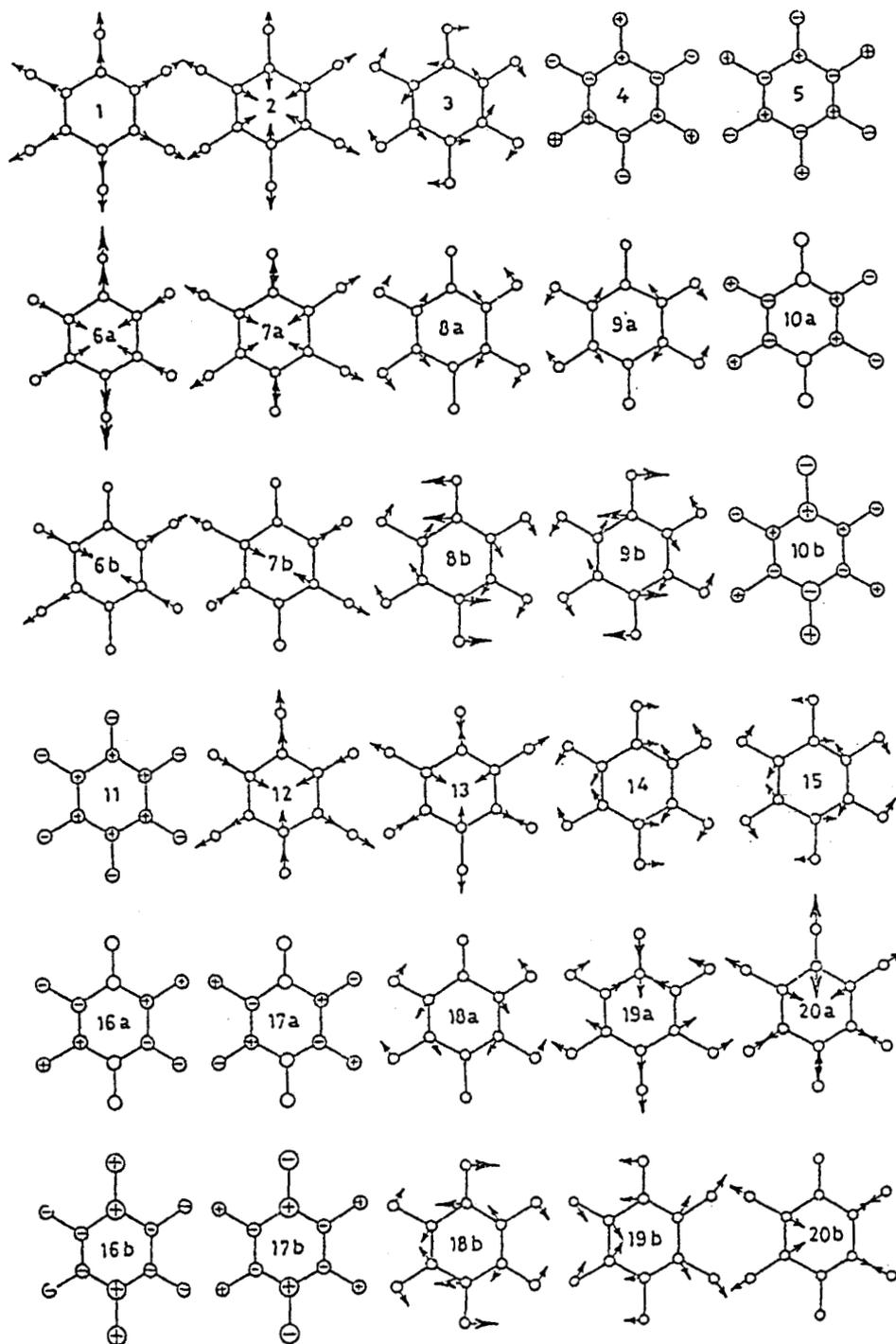
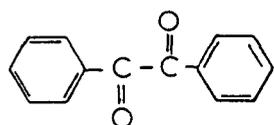


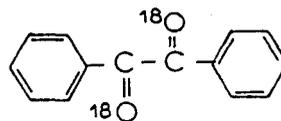
Figure II-1 : Description schématique de l'ensemble des modes normaux du benzène et leur appellation dans la notation de Wilson.

modes de vibration	benzène	benzène monosubstitué	benzène orthodisubstitué
1	993	665/810	650/750
3	1350	1280/1330	1275/1315
4	707	680/700	680/725
5	990	960/990	955/1000
6a	606	370/530	540/595
6b		610/630	450/510
8a	1599	1580/1615	1580/1610
8b		1570/1600	1595/1625
9a	1178	1165/1190	1150/1175
9b		1140/1165	270/405
10a	846	815/850	260/340
10b		145/235	140/205
11	676	730/760	740/800
12	1010	995/1010	755/845
14	1309	1300/1340	1250/1325
15	1146	230/400	185/255
16a	398	395/410	490/555
16b		460/600	405/470
17a	967	950/980	840/890
17b		880/930	910/970
18a	1037	1010/1035	1080/1150
18b		1050/1095	1010/1045
19a	1482	1475/1530	1440/1470
19b		1430/1470	1470/1515

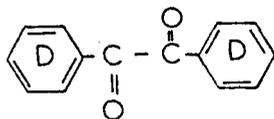
Tableau II-1: Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations du cycle benzénique dans la région  $200\text{--}1700\text{cm}^{-1}$  d'une série de dérivés aromatiques (d'après 137).



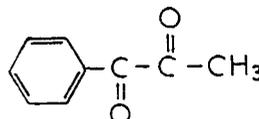
$H_{10}^{16}O_2:BZ-H_{10}$



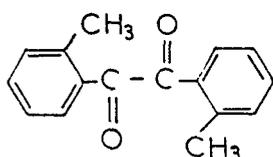
$H_{10}^{18}O_2:BZ-^{18}O_2$



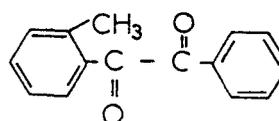
$D_{10}^{16}O_2:BZ-D_{10}$



1 phenyl-1,2 propanedione



2,2'- dimethylbenzile



2 methyl benzile

Figure II-2 : Les différents dérivés du benzile étudiés.

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983 entre 200 et 1800  $cm^{-1}$ . Les composés ont été étudiés en suspension dans le nujol et le fluoroluble à température ambiante sauf pour la 1-phényl-1,2-propanedione, étudié sous forme de liquide pur.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR (Brucker IFS 88) équipé d'un accessoire de FT-Raman (FRA 106). Cet accessoire est constitué d'un laser Nd:YAG ( $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$ ), d'un dispositif optique de collection de la diffusion Raman et d'un détecteur sensible dans le proche infrarouge. Cette technique a permis d'éliminer en grande partie la fluorescence par l'utilisation d'un laser proche infrarouge comme source d'excitation. Les composés ont été étudiés à l'état pur à température ambiante.

Les spectres Raman et infrarouge de ces composés sont présentés sur les figures II-3 à II-8. Les fréquences des bandes observées et les attributions proposées sont reportées dans les tableaux II-2 et II-3.

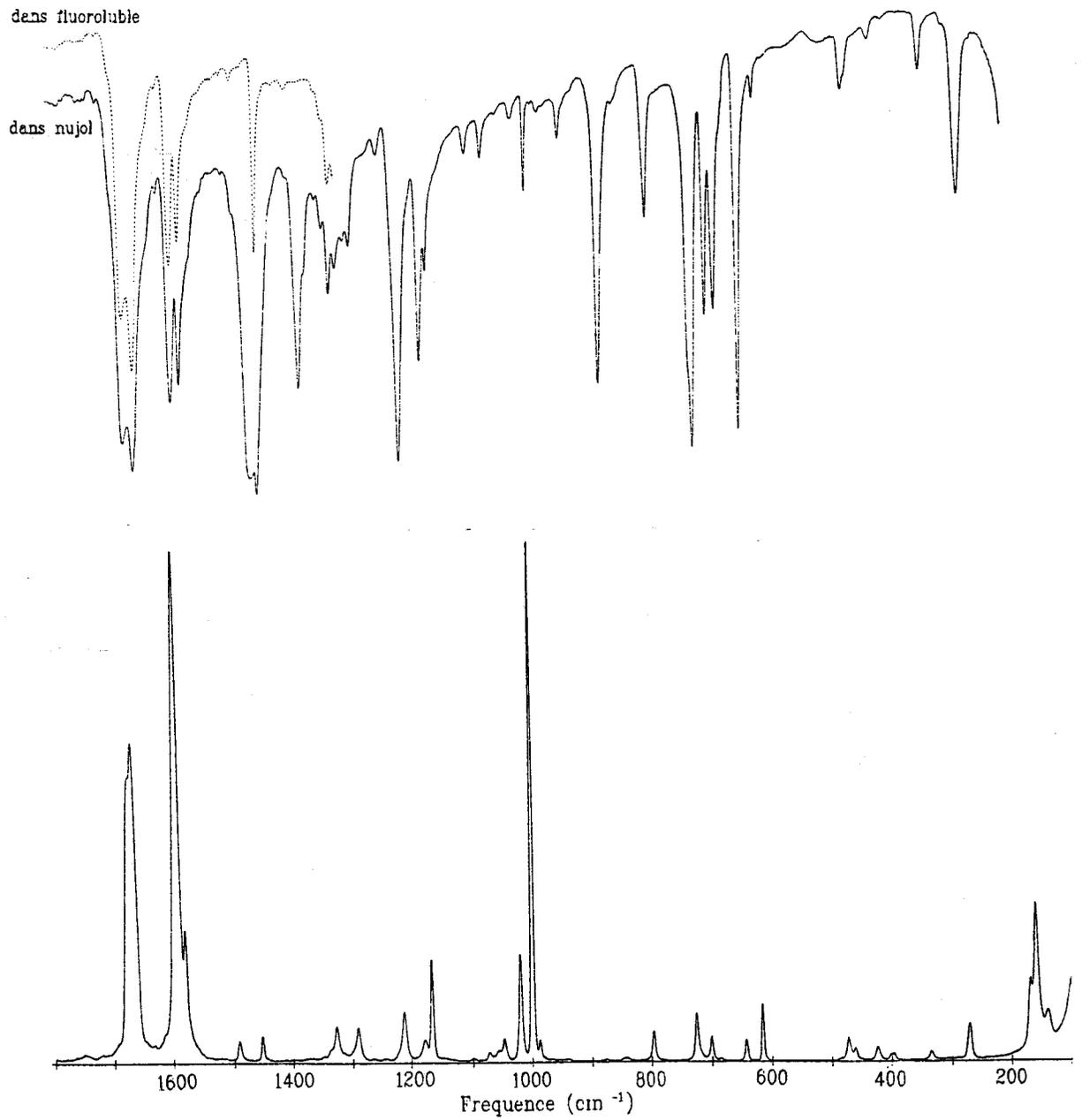


Figure II-3 : Spectres Raman ( $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge du benzile ( $\text{H}_{10}, {}^{16}\text{O}_2$ ) à l'état fondamental.

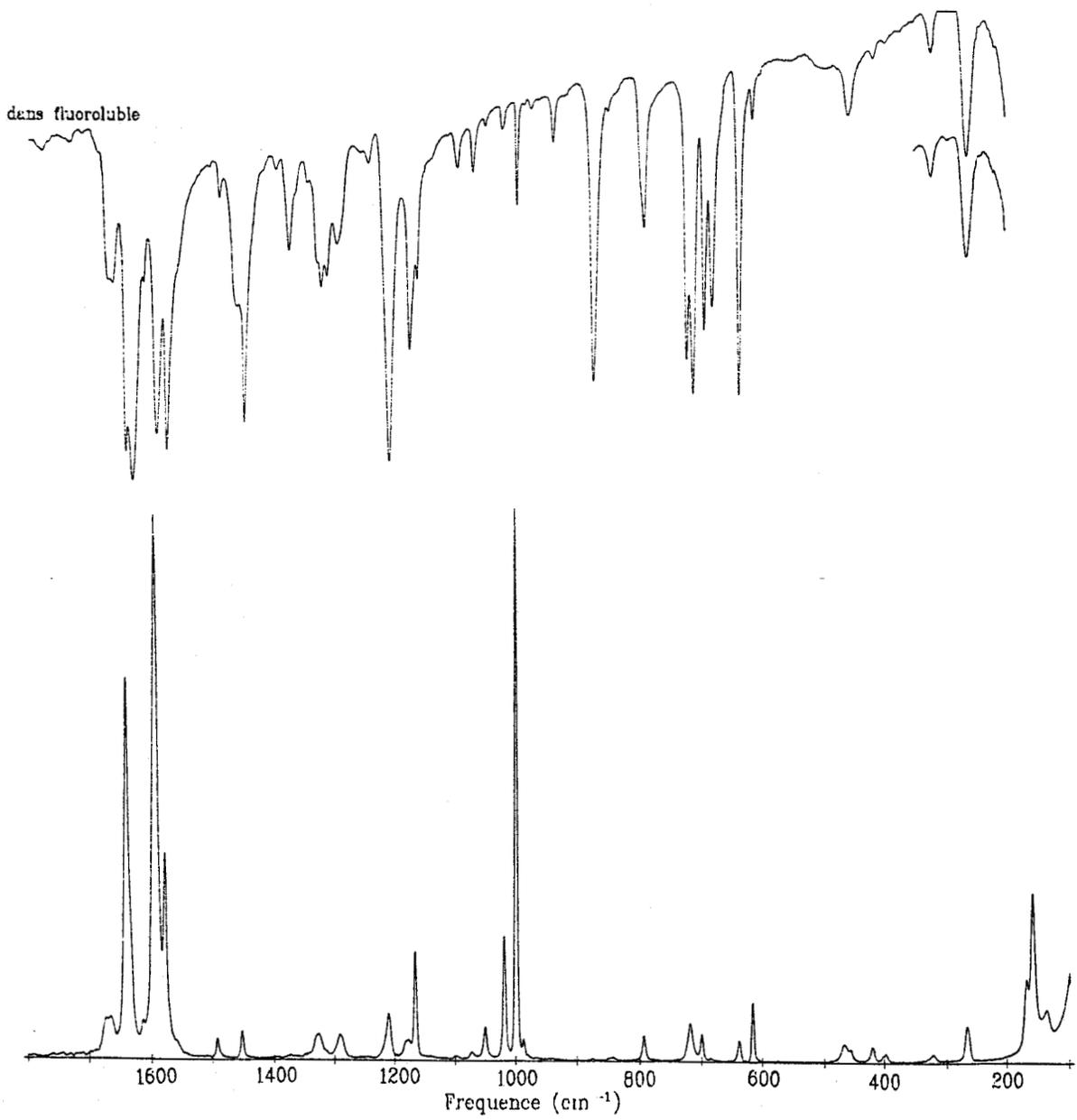


Figure II-4 : Spectres Raman ( $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge du benzène ( $\text{H}_{10}, {}^{18}\text{O}_2$ ) à l'état fondamental.

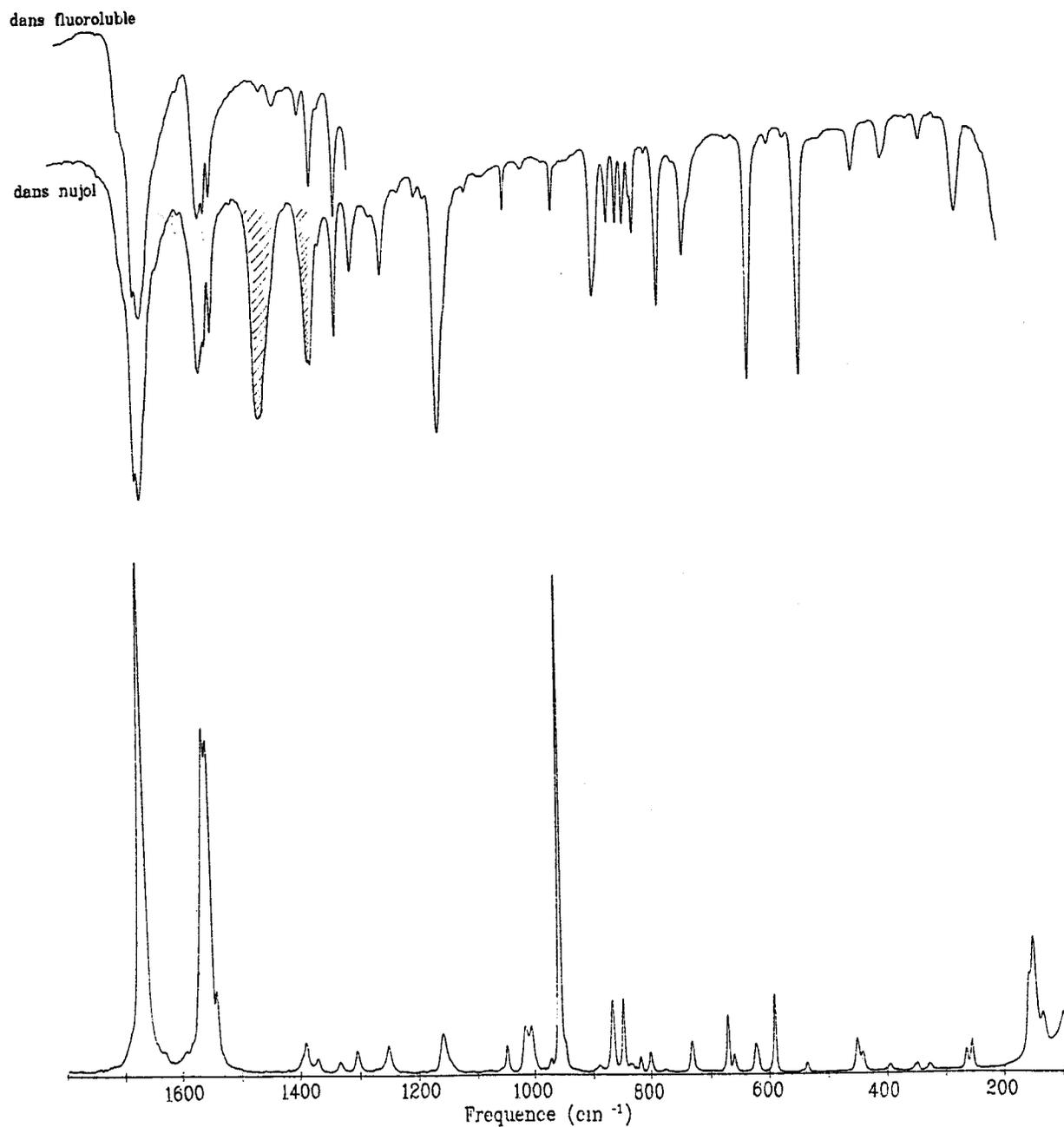


Figure II-5 : Spectres Raman ( $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge du benzile ( $D_{10}, ^{16}O_2$ ) à l'état fondamental.

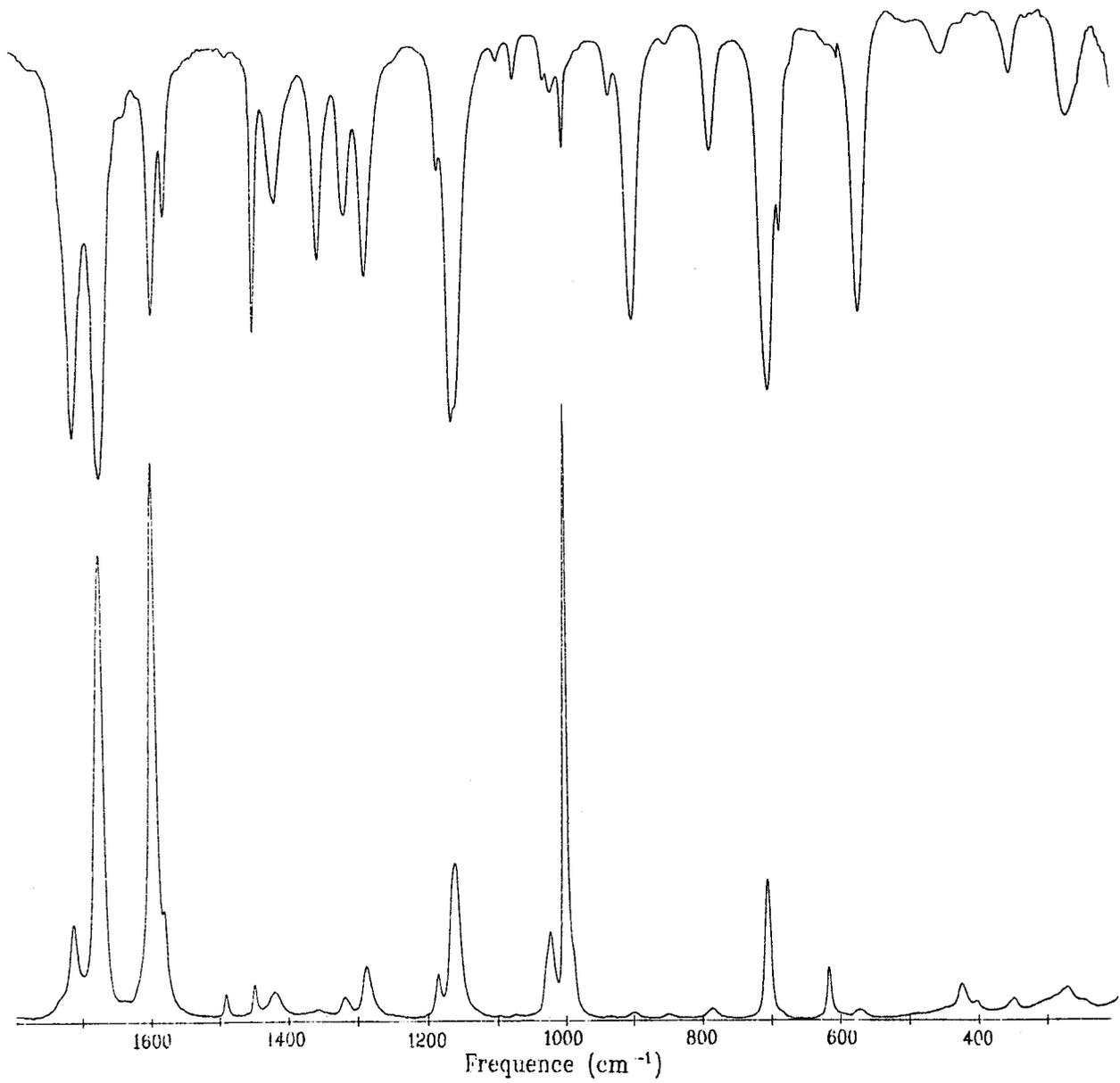


Figure II-6 : Spectres Raman ( $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge de la 1-phényl-1,2-propanedione à l'état fondamental.

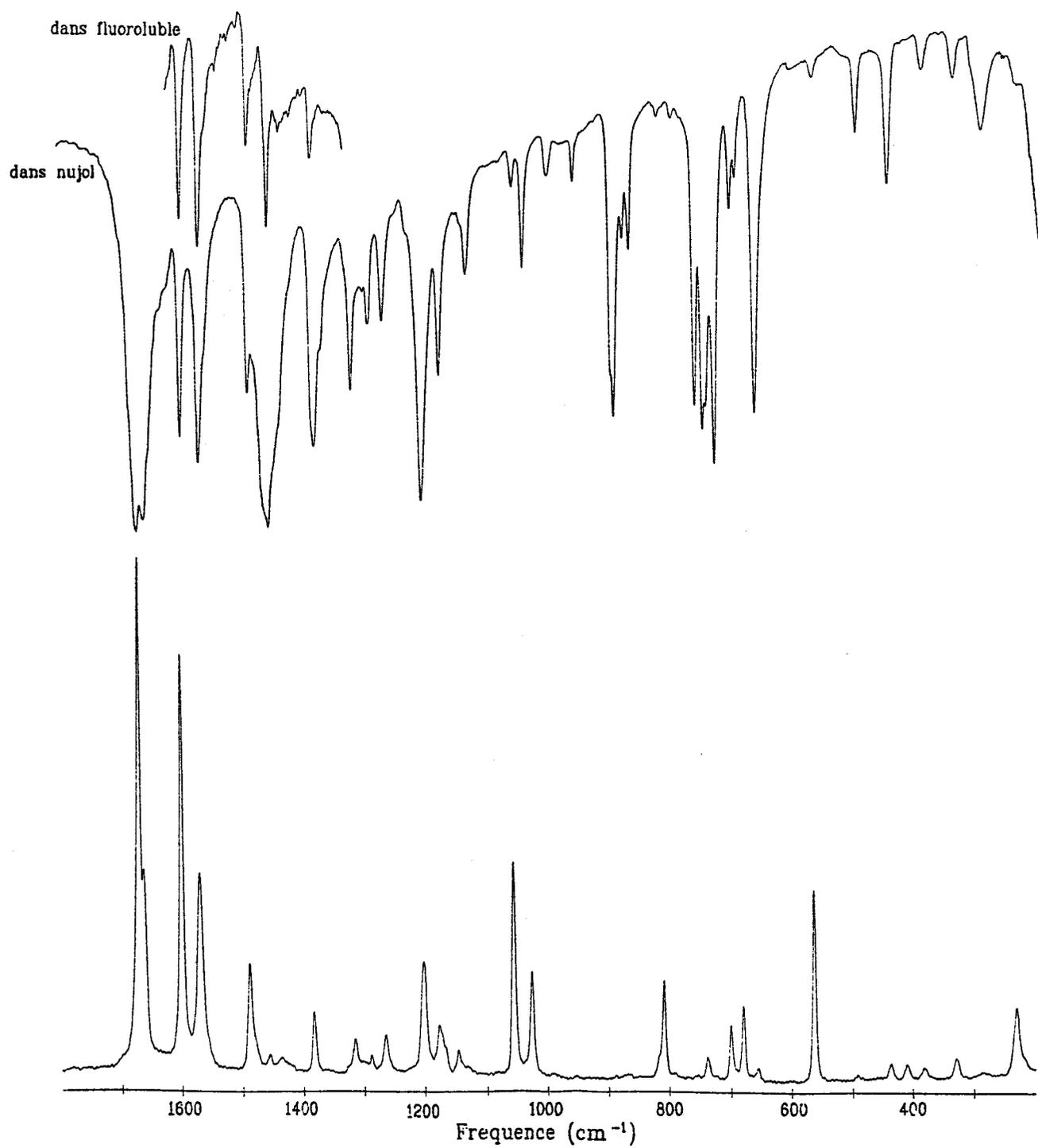


Figure II-7 : Spectres Raman ( $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge du 2,2'-diméthylbiphenyle à l'état fondamental.

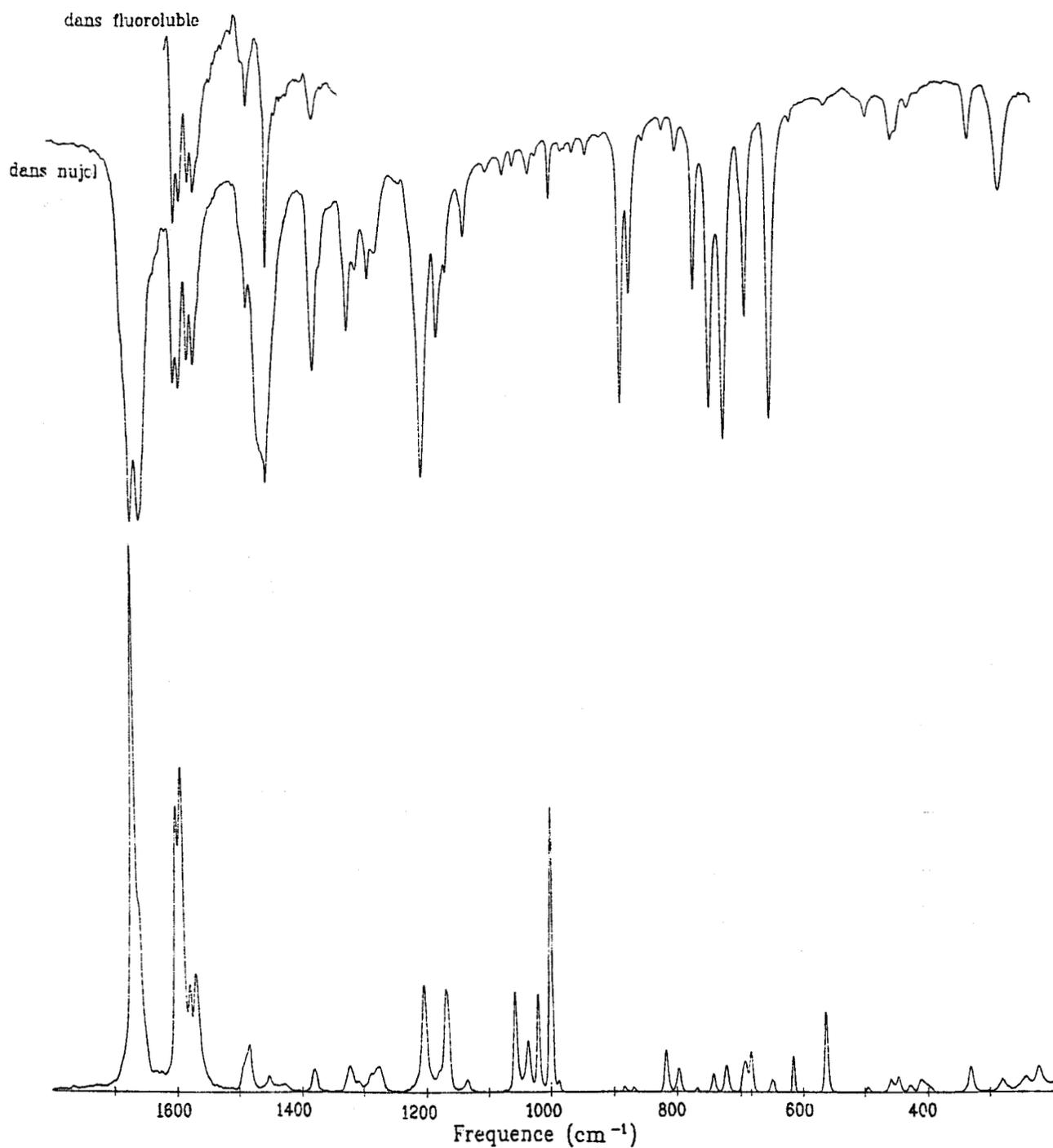


Figure II-8 : Spectres Raman ( $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$ ) et infrarouge du 2-méthylbenzile à l'état fondamental.

	Benzile (H <sub>10</sub> , <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )		Benzile (H <sub>10</sub> , <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )		Benzile (D <sub>10</sub> , <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )	
	Raman	IR	Raman(a)	IR(a)	Raman(a)	IR(a)
$\nu$ CO en phase	1676ep.	1673tF	1642tF (-34)	1641tF (-32)	1671tF (-5)	1670tF (-3)
$\nu$ CO en opposition de phase	1668F	1656tF		1630tF (-26)		1662tF (+6)
8a	1594tF	1590F	1595tF (+1)	1591F (+1)	1562F (-32)	1556F (-34)
8b	1579m	1576F	1578m (-1)	1574F (-2)	1555F (-24)	1547ep. (-29)
19a	1492f	1487f	1492f (0)	1488f (0)	1541f (-38)	1537m (-39)
19b	1453f	1448F	1452f (-1)	1448F (0)	1390f (-102)	1385f (-102)
14	1335ep.	1345tf	1332ep. (-3)	1343ep. (-2)	1371f (-121)	1368F (-119)
+		1335f		1328ep. (-7)	1334f (-119)	1327F (-121)
3		1327f		1326f (-1)	1305f (-26)	1301m (-28)
		1313m		1310m (-3)	1016f (-315)	?1040f (-289)
13 en phase	1291f	1290m	1291f (0)	1292m (+2)	1005f (-326)	1008tf (-321)
13 en opposition de phase	1212f	1209tF	1210f (-2)	1208tF (-1)	1252f (-39)	1250m (-40)
9a	1177f	1172F	1177f (0)	1174F (+2)	1158f (-54)	1156tF (-53)
9b	1165m	1161ep.	1165m (0)	1161m (0)	890tf (-287)	887F (-285)
18b	1073tf	1070m	1073tf (0)	1070f (0)	867f (-298)	861m (-304)
$\nu$ CO-CO	1049f		1051f (+2)	?1049f	848f (-317)	846m (-319)
18a	1020m	1020f	1020m (0)	1020f (0)	?837tf (-236)	?834m (-236)
12	999tF	997m	999tF (0)	996m (-1)	?818tf (-255)	?817m (-253)



Attributions	Benzile (H <sub>10</sub> , <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )		1-phenyl-1,2-propanedione		2-méthylbenzile		2,2'-diméthylbenzile	
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
$\nu(\text{CO})\text{CH}_3$								
$\nu\text{CO}$ en phase	1676ep.	1673tF	1712m	1709tF	1670tF	1669tF	1671tF	1671tF
$\nu\text{CO}$ en op. de phase	1668F	1656tF	1673tF	1670tF	ep.	1655tF	1663ep.	1659tF
8a	1594tF	1590F	1597tF	1594F	1592F	1589F	1601tF	1598tF
8a					1601F	1597F	1601tF	1598tF
8b	1579m	1576F	1581ep.	1576m	1580m	1575F	1570F	1567tF
8b					1569m	1565F	1570F	1567tF
19a	1492f	1487f	1491f	1487tf	ep.	1488ep.		
19a					1484f	1480m	1489m	1486m
19b	1453f	1448F	1450f	1447F	1453f	1449F		
19b					1453f	1449F	1456f	1453F
$\delta$ as CH <sub>3</sub>			1421f	1415m	1428tf		1436tf	1432tf
$\delta$ s CH <sub>3</sub>			1356tf	1352F	1381f	1375m	1383m	1378m
14+3	1335ep.	1345tf 1335f 1323m 1313m	1319f	1315m	1323f	1319m		
14+3					1310ep. 1290ep. 1276f	1305f 1285f 1273f	1315f 1289tf 1266f	1314m 1287m 1264m

13 en phase	1291f	1290m		1290ep.	1285f	1289tf	1287m
13 en phase			1286f	"	"	1266f	1264m
13 en op. de phase	1212f	1209tF		ep.	ep.		
13 en op. de phase			1161m	1204m	1202tF	1202m	1201tF
∇CCC (CO-CO-CH <sub>3</sub> )			1185f	ep.	1178m		
9a	1177f	1172F		"	"	1176f	1170m
9a							
9b	1165m	1161ep.	1161m	1169m	1164f		
9b							
18b	1073tf	1070m			1071f	?382tf	?371tf
18b					1030f	1027m	1036m
∇CO-CO	1049f				1055f	1058F	1053f
∇CO-CO					1018f		
18a	1020m	1020f	ep.	1058m	1055f		
18a			1023m	1021m	1018f	1145f	ep.
12	999tF	997m	1001tF	1135f	1134m	ep.	1127m
12				1000F	996m		
				817m	815tf	809m	813tf
				797f	794f		
5+17a	987tf	973tf	ep.	987tf	975tf		
		938tf			937f		

5						996m		994f
						958f		950f
17a						882F		886F
						868m		871m
$\nu$ CCC(CO-CO-CH <sub>3</sub> ) en phase?			900tf	898F				860m
17b+10a+11	{ 796f	875F 848ep. 794m	{ 786tf	898F 845tf 785m	797f	{ 882F 845ep. 794f 960tf		
17b						{ 766F 742F 720F		950f
11						?279m		752F
10a?						720F		740F
$\delta$ CO	{ 725f	725ep. 718F	{ ?	702tF ?	723m			721F
$\delta$ CO					{ 743f	742F	{ 739f	?280m
1	700f		705m		693f			740F
1					"		701m	735ep.
4+ $\delta$ CCO	{ 643f	695F 681F 642F	{ ?	702tF 684m ?	{ 683m 649f	ep. 686F 647F	{ 679m 655tf	695m 686m 653F

6b	616f	614f	617f	618tf	616f	615f	492tf	488m
6b			573tf	573F	495tf	490f		
$\delta \text{CH}_3 + \delta \text{CCO}$	{ 472f 461f }	465f ep.	{ }	448f	{ ? 457f }	?		
16b					{ 427tf 411f }	451f	{ 436f 409f }	435m
16a+6a	{ 424f 397tf }	420tf	{ 425f 402tf }	420tf 397tf	{ 427tf 400ep. }			
16a+6a					{ 564m 495tf }	560tf	{ 564F 492tf }	560f 488m
$\delta \text{CO}$	{ 335tf }	335f 274m	{ 347tf }	346f 267m	{ 331f }	329f	{ 329f }	326f 280m
déformations	{ 270f }		{ 272tf }		{ 280f 244tf 226f }	279m	{ 231f }	
Ccycle-CO-CO-Ccycle								

Tableau II-3: Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) et attributions des spectres Raman et infrarouge du benzile, du 1-phényl-1,2-propanedione, du

2-méthylbenzile et du 2,2-diméthylbenzile à l'état fondamental.

tf: très fort, F: fort, m: moyen, f: faible, tf: très faible, ep.: épaulement.

v: élongation,  $\delta$ : déformation.

## B - ANALYSE VIBRATIONNELLE DU BENZILE ET DE SES DERIVES ISOTOPIQUES

L'attribution des bandes a été établie selon plusieurs critères :

- comparaison des spectres des différents dérivés isotopiques
- comparaison des attributions proposées par Colombo et col. (136) pour BZ-H<sub>10</sub>
- étude comparative des résultats publiés pour quelques molécules de structure voisine (ex: benzophénone (138,139,140)) et, plus généralement pour les dérivés monosubstitués du benzène (137).

Nous discuterons en premier lieu des vibrations mettant en jeu plus particulièrement les groupements CO, reconnaissables par la nette sensibilité de leurs fréquences à la substitution  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ . Nous examinerons ensuite les vibrations de la chaîne centrale Ccycle-C-C-Ccycle qui seront affectées à des bandes assez peu sensibles aussi bien à la substitution des atomes d'oxygène qu'à la deutériation des cycles. Enfin, nous attribuerons les modes des cycles eux-mêmes, essentiellement par analogie avec des résultats connus pour d'autres dérivés monosubstitués du benzène et d'après l'analyse des variations de fréquence entraînées par la deutériation.

Nous nous limiterons à l'analyse de la région spectrale 150-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1) Les vibrations du groupement carbonyle

Les raies qui présentent les déplacements de fréquence les plus importants lors de l'échange isotopique de l'oxygène sont celles situées à 1676(R)/1673(IR) $\text{cm}^{-1}$  et 1668(R)/1656(IR) $\text{cm}^{-1}$ . Ces fréquences varient respectivement de -34 et -26  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé BZ- $^{18}\text{O}_2$  et de -5 et +6  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé BZ-D<sub>10</sub>. Nous les attribuons donc sans ambiguïté aux vibrations d'élongation en phase et en opposition de phase des liaisons carbonyles :  $\nu\text{CO}$ . Notons que la fréquence (1665  $\text{cm}^{-1}$ ) et le déplacement résultant de l'échange isotopique des atomes d'oxygène (-34  $\text{cm}^{-1}$ ) reportés pour le mode  $\nu\text{CO}$  dans la 4-phénylbenzophénone (141) sont similaires. Les valeurs de ces fréquences sont conformes à celles rencontrées habituellement

dans les cétones conjuguées. L'éclatement des fréquences des deux modes  $\nu_{CO}$  du benzile indique la présence d'un faible couplage entre ceux-ci bien que les axes des groupements carbonyles soient presque perpendiculaires entre eux.

Les raies de plus basse fréquence les plus sensibles à la substitution  $^{16}O_2 \longrightarrow ^{18}O_2$  sont celles situées à 725(R)/718(IR) $cm^{-1}$ , 335(R)/335(IR) $cm^{-1}$  et 274(IR) $cm^{-1}$  ; elles présentent des glissements de fréquence de  $-6\text{ cm}^{-1}$ ,  $-13$  et  $-10\text{ cm}^{-1}$  (glissements les plus importants de cette région : cf. tableau II-2) et sont associées aux vibrations de déformation des groupements carbonyles. Il convient cependant de souligner le fait que ces vibrations de déformation des groupements carbonyles sont couplées à des modes du cycle benzénique. En effet, dans le composé deutérié, les déplacements de fréquence de  $-5(R)/-8(IR)\text{cm}^{-1}$  pour les raies relevées à  $335\text{ cm}^{-1}$  et de  $-9(IR)\text{cm}^{-1}$  pour la raie notée à  $274\text{cm}^{-1}$  sont révélateurs d'un faible couplage avec les modes de cycle. La bande Raman notée à  $725\text{ cm}^{-1}$  apparait particulièrement large par rapport aux autres raies et la composante infrarouge à  $718\text{ cm}^{-1}$  est très intense. La raie Raman observée à  $623\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du composé deutérié est le seul signal de largeur comparable qui peut être corrélé à la raie à  $725\text{ cm}^{-1}$ . Cette corrélation est confirmée par le spectre infrarouge qui présente une raie intense à  $621\text{ cm}^{-1}$  (l'éventualité de corréler la raie relevée à  $725\text{ cm}^{-1}$  pour BZ-H<sub>10</sub> à la raie observée à  $732\text{ cm}^{-1}$  pour BZ-D<sub>10</sub> est écartée car cette dernière est beaucoup moins large dans le spectre Raman et beaucoup moins intense dans le spectre infrarouge). Le déplacement de fréquence important ainsi observé lors de la deutériation des cycles indique que, en plus d'une contribution de déformation des liaisons CO, ce mode met en jeu un mouvement de distortion hors du plan des liaisons CC et CH du cycle tel que 11, 10a ou 17b qui apparaissent généralement dans cette région. Notons que de nombreuses autres raies infrarouge et Raman, situées entre  $300$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , mettent également en jeu, dans une moindre mesure, les contributions des déformations des liaisons CO. C'est notamment le cas des raies relevées à  $643\text{ cm}^{-1}(R)$  et  $642\text{ cm}^{-1}(IR)$ .

L'étude des dérivés isotopiques met donc en lumière un certain nombre de désaccords entre l'attribution proposée ici pour les mouvements de déformation du groupement cétonique et celle établie par Colombo et col. (136) :

- Les bandes Raman à 472 et 461  $\text{cm}^{-1}$ , précédemment attribuées à  $\gamma\text{CO}$ , sont plus probablement dues à une vibration du cycle benzénique puisque le déplacement de fréquence induit par l'échange isotopique des atomes d'oxygène est faible (-4 et -3  $\text{cm}^{-1}$ ) et que cette raie paraît principalement sensible à la deutériation des cycles (-22 et -20  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces effets isotopiques nous conduisent à inverser les attributions proposées par Colombo (136) pour les raies à 472, 461  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CO}$ ) et à 335  $\text{cm}^{-1}$  (16b).

- Les bandes à 875, 695, 681  $\text{cm}^{-1}$  précédemment attribuées à des modes  $\delta\text{CO}$  sont déplacées par échange isotopique des atomes d'oxygène respectivement de -3, -2 et -1  $\text{cm}^{-1}$  ce qui est faible pour des vibrations relatives aux liaisons CO. Elles correspondent donc plutôt à des mouvements de déformation interne des cycles et leur attribution sera proposée ultérieurement (cf § 3).

## 2) Vibrations des liaisons Ccycle-CO et CO-CO

Les bandes notées à 1291(R)/1290(IR) $\text{cm}^{-1}$  et 1212(R)/1209(IR) $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de BZ-H<sub>10</sub> peuvent être facilement corrélées à celles situées à 1291(R)/1292(IR) $\text{cm}^{-1}$  et 1210(R)/1208(IR) $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de BZ-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Elles sont donc presque insensibles à la substitution isotopique des atomes d'oxygène. Cependant, elles ne correspondent à aucune vibration caractéristique du cycle benzénique. L'homologue de la raie Raman de fréquence 1291  $\text{cm}^{-1}$  est facilement localisée dans le spectre du composé deutérié à 1252  $\text{cm}^{-1}$  du fait de l'analogie des intensités des composantes infrarouge et Raman. De même, à la raie Raman relevée à 1212  $\text{cm}^{-1}$  correspond une composante infrarouge très intense à 1209  $\text{cm}^{-1}$ . Une raie Raman et à 1158 $\text{cm}^{-1}$  une bande très intense en infrarouge à 1156 $\text{cm}^{-1}$  apparaissent également dans le spectre du composé deutérié. Ces dernières ne peuvent pas être associées aux bandes observées à 1165(R)/1161(IR) $\text{cm}^{-1}$  pour BZ-H<sub>10</sub>, qui sont l'une beaucoup plus fine (Raman) et la seconde très peu intense (infrarouge). Elles correspondent donc plus vraisemblablement à la même vibration que les raies de BZ-H<sub>10</sub> relevées à 1212(R)/1209(IR) $\text{cm}^{-1}$ . L'absence de déplacement isotopique observée lors de la substitution <sup>16</sup>O<sub>2</sub> → <sup>18</sup>O<sub>2</sub> pour ces deux raies à 1291(R) $\text{cm}^{-1}$  et 1212(R) $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que les abaissements de fréquence notés lors de la deutériation des cycles (-39 et -54  $\text{cm}^{-1}$  respectivement) nous conduisent à attribuer ces signaux aux vibrations d'élongation en phase et en opposition de

phase des liaisons Ccycle-CO. Les vibrations de valence cycle-substituant sont en effet généralement situées entre 1200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  (137). Les déplacements isotopiques liés à la deutériation de la molécule sont d'autre part voisins de ceux reportés pour les modes d'élongation symétrique ( $\Delta\nu = -54 \text{ cm}^{-1}$ ) et antisymétrique ( $\Delta\nu = -59 \text{ cm}^{-1}$ ) des liaisons Ccycle-CO dans la benzophénone (139). Cette attribution confirme celle proposée par Colombo (136).

La raie Raman relevée à 1049  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-H}_{10}$ , à laquelle ne correspond pas de composante infrarouge, peut être corrélée aux pics Raman d'intensité et de largeur comparables situés à 1051  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  et 1049  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-D}_{10}$ . Dans tous les cas, l'activité infrarouge est très faible. L'absence de sensibilité de cette raie aussi bien à l'échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  qu'à la deutériation de la molécule confirme l'attribution proposée par Colombo (136), à savoir le mode d'élongation de la liaison C-C centrale :  $\nu_{\text{CO-CO}}$ .

Enfin, les raies Raman de basses fréquences relevées à 270, 168 et 158  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas sensibles à l'échange isotopique de l'oxygène (-2, -1 et -1  $\text{cm}^{-1}$  respectivement) et sont faiblement déplacées lors de la deutériation des cycles (-6, -11 et -8  $\text{cm}^{-1}$  respectivement). Ces mouvements de basses fréquences correspondent probablement à des déformations du squelette Ccycle-C-C-Ccycle.

### 3) Les vibrations des cycles

Nous discuterons d'abord des vibrations contenues dans le plan du cycle ( $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\delta_{\text{CH}}$  et  $\Delta_{\text{CCC}}$ ), attendues pour la plupart au dessus de 1000  $\text{cm}^{-1}$  et aisément localisables dans les spectres par analogie avec les résultats connus pour les dérivés monosubstitués du benzène (137). Nous proposerons ensuite une attribution pour les modes de déformation hors du plan ( $\gamma_{\text{CH}}$  et  $\Gamma_{\text{CCC}}$ ), attendus en dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### a) Les vibrations dans le plan des cycles

Elles comprennent pour chaque cycle, 6 élongations des liaisons CC (8a, 8b, 19a, 19b, 14 et 1), 5 déformations des liaisons CH (3, 9a, 9b, 18a et 18b) et 3 déformations du squelette cyclique (12, 6a et 6b).

Les vibrations de plus hautes fréquences : 8a, 8b 19a et 19b sont attribuées sans ambiguïté car elles ne sont pas perturbées de manière importante par la conjugaison avec le groupement cétonique. D'après Varsanyi (137), les fréquences des composantes 8a et 19a sont attendues supérieures à celles des composantes 8b et 19b dans les dérivés monosubstitués. Nous proposons donc de situer les modes 8a à  $1594(\text{R})/1590(\text{IR})\text{cm}^{-1}$ , 8b à  $1579(\text{R})/1576(\text{IR})\text{cm}^{-1}$ , 19a à  $1492(\text{R})/1487(\text{IR})\text{cm}^{-1}$  et 19b à  $1453(\text{R})/1448(\text{IR})\text{cm}^{-1}$ . Cependant, si les fréquences des paires vibrationnelles 8 et 19 des dérivés benzéniques monosubstitués sont plutôt insensibles à la nature des substituants, elles sont attendues être davantage influencées par la deutériation des cycles. Les déplacements isotopiques Raman observés dans BZ-D<sub>10</sub> (-32 cm<sup>-1</sup> pour 8a, -24/-38 cm<sup>-1</sup> pour 8b, -102/-121 cm<sup>-1</sup> pour 19a, -119 cm<sup>-1</sup> pour 19b) sont en accord avec ceux observés pour la benzophénone-D<sub>10</sub> (139).

Le mode 14 est attendu dans la zone de fréquence 1300/1340 cm<sup>-1</sup> (cf tableau II-1) pour les dérivés benzéniques monosubstitués. Tandis qu'il est attribué sans ambiguïté aux raies situées à 1305 cm<sup>-1</sup>(R) et 1301 cm<sup>-1</sup>(IR) dans les spectres du composé deutérié, il n'est pas possible de le distinguer clairement dans les spectres des dérivés hydrogénés BZ-H<sub>10</sub> et BZ-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. En effet, le mode de déformation 3 des liaisons CH se situe dans la même région. Si la faible raie Raman à 1327 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode 14, le déplacement de fréquence résultant de la deutériation (-22 cm<sup>-1</sup>) est conforme à celui reporté pour ce mode dans la benzophénone (-25 cm<sup>-1</sup>)(139).

Les vibrations de déformation dans le plan du squelette benzénique 1, 12 et 6b sont des modes peu sensibles à la deutériation, principalement actifs en Raman, et sont, de ce fait, aisément localisables.

La vibration 12 apparaît toujours sous forme d'une raie intense et polarisée vers 1000 cm<sup>-1</sup> indépendamment de la nature du substituant. Elle est observée à 999(R)/997(IR) cm<sup>-1</sup> dans le spectre de BZ-H<sub>10</sub>, à 999(R)/996(IR)cm<sup>-1</sup> dans celui de BZ-<sup>18</sup>O<sub>2</sub> et à 956(R)/955(IR)cm<sup>-1</sup> dans celui de BZ-D<sub>10</sub>.

La vibration 6b, attendue dans la zone de fréquence 610/630 cm<sup>-1</sup> (cf.

tableau II-1), est facilement associée aux raies situées à 616(R)/614(IR) $\text{cm}^{-1}$ , dont la diminution de fréquence par deutériation ( $-26 \text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de cette vibration (136,137).

La vibration de "respiration de cycle", 1, observée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  dans le benzène, est toujours fortement couplée au mode d'élongation cycle-substituant dans les dérivés monosubstitués et donne lieu à une raie Raman polarisée dans la région  $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  (cf tableau II-1). Colombo (136) avait attribué à ce mode la raie Raman située à  $725 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, comme nous l'avons discuté précédemment, cette raie apparait fortement déplacée lors de la substitution  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  et correspond donc plutôt à une vibration mettant en jeu les déformations des liaisons CO. Nous préférons associer au mode 1 les raies observées à  $700 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des dérivés hydrogénés BZ- $\text{H}_{10}$  et BZ- $^{18}\text{O}_2$  et le doublet  $671/660 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de BZ- $\text{D}_{10}$ . Nous avons donc inversé les attributions des raies à  $700$  et  $725 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celles établies par Colombo au vu des informations apportées par les substitutions isotopiques.

L'attribution de la vibration de déformation de cycle 6a, attendue dans la région  $370\text{-}530 \text{ cm}^{-1}$ , reste douteuse du fait du grand nombre de signaux observés dans cette région.

Les vibrations d'élongation des CH benzéniques, attendues à des fréquences supérieures à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ne seront pas étudiées ici. Les vibrations de balancement des liaisons CH benzéniques dans le plan du cycle (3, 9a, 9b, 18a, 18b) ont des fréquences extrêmement caractéristiques dans les dérivés monosubstitués du benzène (cf tableau II-1) et sont localisées aisément par analogie avec les résultats antérieurs portant sur cette famille de dérivés (137), notamment la benzophénone (138,139). Les glissements de fréquence induits par l'échange isotopique des atomes d'oxygène sont quasiment nuls. Ceci dénote une absence de couplage de ces modes avec ceux du groupement carbonyle. Les déplacements de fréquence importants ( $-220$  à  $-330 \text{ cm}^{-1}$ ) relatifs à la deutériation des cycles sont caractéristiques des modes de déformation plane des liaisons CH benzéniques et sont très proches de ceux observés pour la benzophénone (139). Notre attribution de ces modes de déformation confirme celle réalisée par Colombo (136) pour le BZ- $\text{H}_{10}$ .

### b) Les vibrations hors du plan des cycles

Elles comprennent 5 déformations des liaisons CH (5, 10a, 11, 17a et 17b) et 3 déformations des liaisons CC (4, 16a, 16b) et sont attendues entre 350 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces modes sont généralement plus difficiles à attribuer car ils sont fortement couplés, entre eux d'une part, avec les modes de déformation cycle-substituant d'autre part, enfin, souvent avec des modes du substituant lui-même. On remarque effectivement (cf tableau II-2) que beaucoup de fréquences dans la région 200-1000  $\text{cm}^{-1}$  sont légèrement sensibles à la substitution isotopique des atomes d'oxygène. De plus, on peut s'attendre à ce que d'importantes variations de ces couplages aient lieu par deutériation des cycles, rendant difficile l'établissement de corrélations entre les vibrations des dérivés BZ-H<sub>10</sub> et BZ-D<sub>10</sub>.

Nous attribuons à ces modes de distortion hors du plan les bandes Raman et infrarouge qui n'ont pas été associées aux déformations des liaisons CO (cf. tableau II-2), par analogie avec les résultats de la littérature pour des molécules voisines (137).

Comme nous l'avons discuté précédemment, cette attribution diffère légèrement de celle proposée par Colombo et col. (136) qui n'avaient pas étudié les déplacements de fréquence engendrés par la substitution  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  et par la deutériation.

Notons cependant que, si elle est plausible, elle reste seulement indicative du fait des nombreux couplages mentionnés ci-dessus et ne prétend pas être définitive.

## C - ANALYSE VIBRATIONNELLE DES DERIVES METHYLES DU BENZILE

### 1) 1-phényl-1,2-propanedione

L'étude des spectres Raman et infrarouge de ce composé a été conduite pour confirmer certaines attributions réalisées pour le benzile, bien que le spectre transitoire de l'état T<sub>1</sub> n'ai pas été détecté.

Ces spectres sont très voisins de ceux du benzile. Ceci confirme que,

dans l'état fondamental, il existe peu de couplages mécaniques entre les deux fragments benzoyles et notamment entre les deux cycles benzéniques. En effet, l'introduction d'une dissymétrie flagrante n'entraîne pas de modification sensible des vibrations du cycle.

Les deux spectres diffèrent cependant sur quelques points :

- Les deux liaisons carbonyles ne sont plus équivalentes compte tenu de leurs environnements spécifiques. L'observation de deux fréquences très différentes pour les vibrations d'élongation des liaisons CO (1712 et 1673  $\text{cm}^{-1}$ ) ne provient pas d'un effet de couplage puisque, dans le benzile, cet effet n'entraînait qu'un éclatement de fréquence de 8  $\text{cm}^{-1}$ . Nous attribuons cet écart de fréquence à la différence des environnements chimiques des deux groupements cétoniques. La fréquence  $\nu\text{CO}$  à 1673  $\text{cm}^{-1}$  est voisine des valeurs observées pour le benzile (1668 et 1676  $\text{cm}^{-1}$ ). Elle caractérise la liaison CO conjuguée au cycle benzénique. La bande située à 1712  $\text{cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'élongation du groupement cétonique lié au groupement méthyle. La valeur élevée de cette fréquence est en accord avec l'absence de conjugaison électronique de la liaison CO avec des liaisons  $\pi$  voisines. Par conséquent, de même que le benzile peut être considéré comme constitué de deux groupes benzoyles faiblement couplés mécaniquement et électroniquement du fait de la torsion entre les deux groupements carbonyles, la 1-phényl-1,2-propanedione résulte de la juxtaposition des groupements benzoyle et acétyle.

- Les vibrations de déformation CCO observées dans le spectre du benzile à 335 et 274  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent dans celui de la 1-phényl-1,2-propanedione à 347 et 267  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation de l'éclatement de fréquence entre ces deux modes dans ce dernier cas résulte probablement d'un accroissement des couplages vibrationnels dans cette région.

- Les vibrations de déformation du groupement méthyle fortement actives en infrarouge, sont localisées sans ambiguïté à 1421(R) $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) et à 1356(R) $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ) en accord avec les valeurs reportées usuellement.

-Des raies Raman et infrarouge sont observées, comme dans le spectre du benzile, à 1161 et 1163  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Elles correspondent à la vibration de cycle 9b. Cependant, la largeur importante de la raie Raman et l'intensité de la bande infrarouge nous indiquent qu'une autre vibration est

superposée au mode 9b dans le spectre de la 1-phényl-1,2-propanedione. Il s'agit peut-être d'un mode d'élongation CC mixte du groupement CO-CO-CH<sub>3</sub>. En effet, les deux modes  $\nu$ CO-CO et  $\nu$ CO-CH<sub>3</sub> sont attendus vers 1000 cm<sup>-1</sup> et doivent donc être fortement couplés, donnant lieu à une vibration en phase et une vibration en opposition de phase. Cette dernière pourrait correspondre aux signaux observés vers 1160 cm<sup>-1</sup>. La vibration en phase devrait être située dans la région 900-1000 cm<sup>-1</sup> mais n'est pas localisée précisément (peut-être les raies à 900 cm<sup>-1</sup>(R) et 898 cm<sup>-1</sup>(IR)).

- Une seule vibration d'élongation Ccycle-CO est attendue (mode 13) à une fréquence très supérieure à celles des modes  $\nu$ CO-CO et  $\nu$ CO-CH<sub>3</sub>. Si cette vibration est très couplée aux modes du cycle (12), elle l'est probablement peu avec le fragment CO-CO-CH<sub>3</sub>. Nous attribuons sans ambiguïté à cette vibration les raies observées à 1288 cm<sup>-1</sup>(R) et 1286 cm<sup>-1</sup>(IR). Evidemment, la deuxième raie caractéristique des deux modes  $\nu$ Ccycle-CO dans le benzile, à 1212 cm<sup>-1</sup>, n'est plus observée ici.

- Une raie très intense en infrarouge, qui n'a pas été observée sur le spectre du benzile, apparaît à 573 cm<sup>-1</sup>. Elle est donc représentative d'un mode de déformation relatif au groupement acétyle.

## 2) 2,2'-diméthylbenzile

seules les vibrations 6a, 6b, 9b, 10a, 12, 16a, 16b et 17a sont attendues sensibles à la disubstitution en ortho du cycle benzénique (cf tableau II-1).

Nous ne discuterons que des principales modifications observées entre les spectres du benzile et du 2,2'-diméthylbenzile :

- La région spectrale de haute fréquence (supérieure à 1000 cm<sup>-1</sup>) du benzile et du 2,2'-diméthylbenzile sont très semblables. Les vibrations de déformation du groupement méthyle sont donc facilement localisées dans le spectre du 2,2'-diméthylbenzile à des fréquences proches de celles observées pour la 1-phényl-1,2-propanedione : 1436(R)cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) et 1383(R)cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ). Les autres vibrations de cette région sont localisées sans ambiguïté par analogie avec le benzile.

- La bande forte observée à 999 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Raman du benzile, due à la vibration 12 caractéristique des cycles monosubstitués, disparaît

ici. Elle passe à  $809\text{ cm}^{-1}$  conformément à ce qui est observé dans tous les dérivés orthodisubstitués du benzène (137).

- La vibration d'élongation  $\nu_{\text{Cycle-CH}_3}$ , généralement détectée vers  $1200\text{ cm}^{-1}$  (137) n'est pas observée précisément. Elle peut être superposée à la raie à  $1202\text{ cm}^{-1}$ (R) déjà attribuée au mode d'élongation en opposition de phase des liaisons Cycle-CO.

- L'attribution de la région spectrale  $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , où sont notamment attendus les modes 6a, 6b, 9b, 10a, 16a, et 16b est plus difficile car elle est très perturbée par la modification des couplages des modes de déformation du squelette et par la modification de la symétrie du cycle benzénique. L'attribution proposée dans le tableau II-3 pour cette région reste donc discutable.

### 3) Le 2-méthylbenzile

Le spectre du 2-méthylbenzile (un cycle monosubstitué et un cycle orthodisubstitué) s'avère être la superposition du spectre du benzile (deux cycles monosubstitués équivalents) et du 2,2'-diméthylbenzile (deux cycles orthodisubstitués équivalents). L'attribution de ce spectre (cf tableau II-3) se déduit donc directement des attributions des deux composés précédemment cités. Ceci confirme l'absence de couplage entre les vibrations des deux cycles dans ces molécules.

Avant d'aborder le troisième chapitre consacré à l'étude vibrationnelle du benzile à l'état excité triplet, résumons brièvement les conclusions essentielles que nous venons d'établir et qui serviront de base à cette étude. L'ensemble des résultats obtenus pour les différents dérivés isotopiques et substitués nous a permis de constituer une attribution précise et fiable des vibrations planes des cycles, des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons CO ainsi que des vibrations d'élongation de la chaîne Cycle-C-C-Cycle. D'autre part, nous avons proposé une attribution plausible mais moins rigoureuse pour les vibrations du cycle hors du plan et les vibrations de déformation de la chaîne Cycle-C-C-Cycle. Ces attributions sont présentées dans les tableaux II-2 et II-3.

CHAPITRE III

ETUDE VIBRATIONNELLE DE L'ETAT TRIPLET  
DU BENZILE

### III - ETUDE VIBRATIONNELLE DE L'ETAT TRIPLET DU BENZILE

Nous présentons dans ce chapitre une étude de l'état triplet  $T_1$  du benzile par diffusion Raman de résonance résolue dans le temps.

Après une présentation de la technique employée, de ses avantages et de ses limites (§ A), nous décrirons le dispositif expérimental utilisé et les résultats obtenus (§ B). Nous discuterons ensuite plus précisément des attributions proposées pour les différentes raies observées (§ C) et de la structure de l'état excité  $T_1$  établie à partir de l'interprétation des spectres (§ D).

#### A - LA SPECTROMETRIE RAMAN RESOLUE DANS LE TEMPS

##### 1) Les techniques d'étude des états excités et intermédiaires réactionnels

L'étude spectroscopique d'une espèce chimique transitoire formée pendant une réaction photochimique nécessite de coupler temporellement la technique de génération de cette espèce et la technique d'observation spectroscopique. Les espèces transitoires sont généralement produites par une impulsion laser. Différentes techniques spectroscopiques résolues dans le temps ont été mises au point pour la détection de ces espèces :

- Techniques optiques (absorption UV-visible, émission, Raman de résonance). Elles sont applicables à toutes les espèces transitoires : états singulet et triplet, espèces radicalaires et ioniques.

- Techniques magnétiques (RMN, RPE, CIDNP, ENDOR...). Certaines de ces techniques comme la RPE, ne sont applicables qu'aux espèces radicalaires ou triplet.

- Techniques électriques (conductimétrie ...) : tout processus de transfert d'électron qui produit des radicaux cation et anion va augmenter la conductivité de la solution. La détection transitoire de la conductivité

pourra être utilisée pour caractériser la formation de ces ions après photolyse. Cette technique est très sensible, mais fournit très peu d'informations structurales.

Les spectroscopies optiques d'absorption et d'émission (fluorescence + phosphorescence) dans le domaine UV-visible sont les plus couramment utilisées pour l'investigation des états excités. Elles permettent de mesurer les énergies de transition entre niveaux électroniques, ainsi que les paramètres dynamiques relatifs à ces transitions (rendements d'émission, de conversion interne...). Ces techniques optiques sont également celles qui se prêtent le mieux à l'étude des processus photochimiques puisque la génération du processus (par l'impulsion de perturbation ou pompe) et son observation peuvent être facilement couplées temporellement.

## 2) La spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps : principe.

Le principe de cette technique spectroscopique consiste à exciter l'échantillon dans une bande d'absorption électronique par une impulsion laser de longueur d'onde appropriée, dite "impulsion de pompe" ( $\lambda_1$ ), puis après un délai permettant la relaxation de l'espèce excitée vers l'entité transitoire à étudier (état excité ou intermédiaire réactionnel), à exciter le spectre Raman de l'espèce produite en résonance avec l'une de ses transitions électroniques par une deuxième impulsion lumineuse, dite "impulsion de sonde" ( $\lambda_2$ ) (cf. figure III-1).

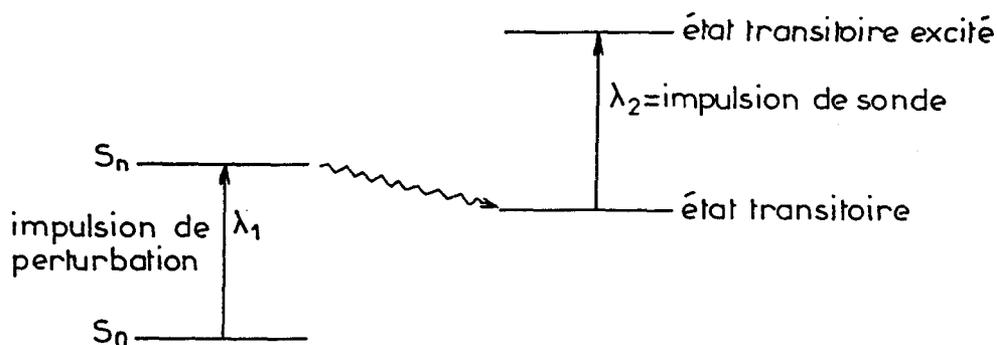


Figure III-1 : Principe de la technique de perturbation sonde

Son efficacité est due, d'une part à la production d'une population élevée de molécules transitoires pendant une courte durée par l'action du flux lumineux intense du faisceau de pompe (supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui délivré par un laser continu conventionnel) et d'autre part, à l'exploitation du phénomène d'exaltation de la diffusion Raman (effet Raman de résonance) qui apparait lorsque la longueur d'onde de l'impulsion de sonde correspond à une longueur d'onde d'absorption de l'espèce transitoire : dans ce cas, la diffusion 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. La sensibilité de la technique est accrue par la possibilité de s'affranchir des luminescences (fluorescence et phosphorescence) en choisissant convenablement le retard entre l'impulsion de pompe et l'impulsion de sonde et en ne rendant le détecteur actif que pendant la durée de l'impulsion de sonde (cf figure III-2).

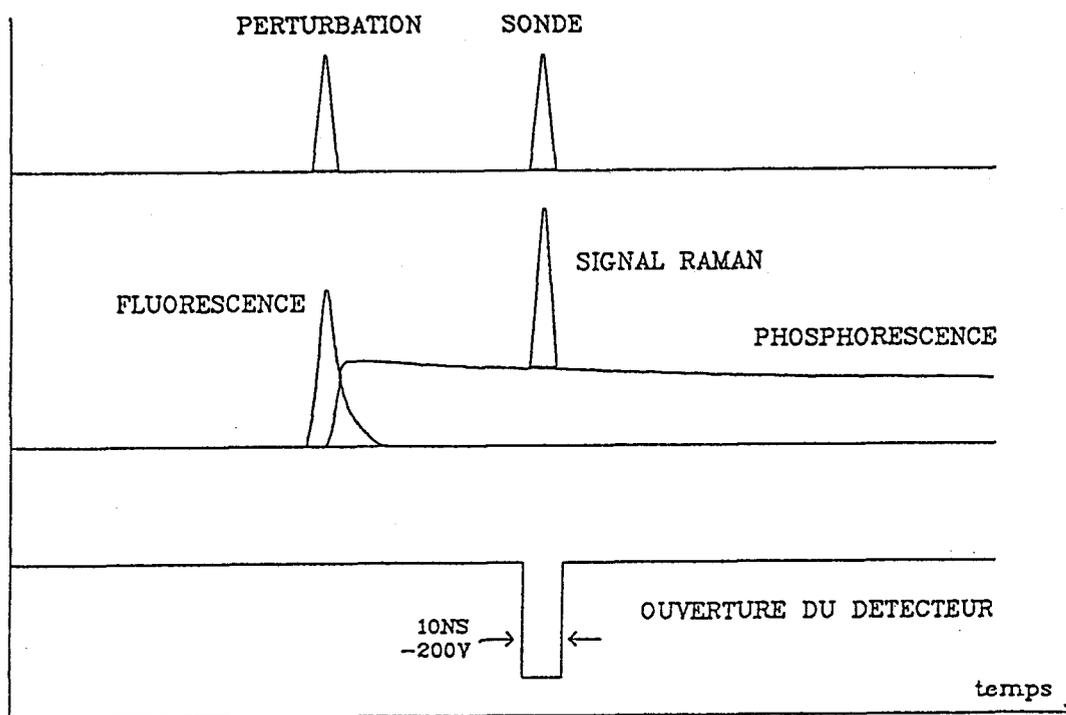


Figure III-2 : Principe de réjection des luminescences parasites par le détecteur obturable.

Puisqu'il existe actuellement des lasers délivrant des impulsions subpicosecondes, on pourrait envisager d'obtenir les spectres vibrationnels d'espèces transitoires de durées de vie extrêmement courtes, telles que les premiers intermédiaires réactionnels dans les processus photochimiques. Cependant, il n'est pas possible d'avoir simultanément une bonne résolution spectrale et un échantillonnage extrêmement rapide, du fait du principe d'incertitude d'Eisenberg. En effet, une impulsion laser très courte aura une largeur spectrale importante. Cet abaissement de la résolution sera la limite infranchissable imposée pour l'obtention de spectres vibrationnels en temps courts.

### 3) Avantages et inconvénients de la spectrométrie Raman de résonance transitoire vis-à-vis des autres méthodes.

La spectrométrie Raman de résonance résolue temporellement présente plusieurs caractéristiques vis-à-vis des autres méthodes d'observation des états transitoires.

Les principaux inconvénients de cette technique sont :

- Sa faible sensibilité par rapport aux techniques d'absorption UV-visible et d'émission, qui implique l'utilisation de solutions davantage concentrées en espèces photoréactives et de faisceaux de pompe et de sonde focalisés dans l'échantillon.

- La difficulté de discriminer la diffusion Raman des signaux d'émission (en particulier la fluorescence) qui peuvent complètement la masquer.

- La difficulté d'obtenir des données cinétiques comparables à celles dérivées des mesures d'absorption ou d'émission transitoires (cf § B.2).

Les principaux avantages de cette technique sont son aptitude, d'une part à distinguer deux espèces possédant des spectres électroniques (absorption, émission) similaires, du fait de la grande spécificité des spectres Raman; d'autre part à fournir des informations structurales précises aussi bien sur l'espèce transitoire étudiée que sur ses premiers états excités. Ainsi, en

premier lieu, les variations de fréquence entre les spectres de l'état transitoire et de l'état fondamental instruisent sur les différences de structure (géométrie, conformation, symétrie) existant entre ces deux états et fournissent donc des informations sur la structure de l'état transitoire. En second lieu, l'analyse des activités Raman de résonance et des intensités relatives des bandes (effets d'exaltation d'intensité par résonance) d'un état transitoire apporte des informations sur les modifications de structure existant entre cet état et l'état électronique excité résonnant.

## **B - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET RESULTATS**

### **1) Montage expérimental - Schéma du dispositif**

Compte tenu du principe de la technique de perturbation-sonde (cf § III.A.2), le montage expérimental se compose d'un détecteur multicanal pulsé et de deux sources laser indépendantes :

- Un laser Nd:YAG (QUANTEL YG581C) pompant un laser à colorant (QUANTEL TDL50). Le faisceau issu du laser à colorant peut être accordé de manière continue entre 220 et 750 nm par le pompage direct à 532 nm de colorants "rouge" ou à 355 nm de coumarines et par doublage de fréquence et/ou mixage de la fréquence. La grande étendue du domaine spectral accessible et la souplesse d'utilisation de cet ensemble le destinent à être employé comme source d'excitation pour la sonde. Celle-ci sera donc accordée en résonance avec une transition électronique de l'espèce transitoire.

- Un laser à excimère (QUESTEK Modèle 2420) qui émet plusieurs longueurs d'onde dans le domaine de l'UV (193, 222, 248, 308, 351 nm) selon la nature du mélange gazeux utilisé. Ces longueurs d'onde sont généralement appropriées pour s'accorder avec le spectre d'absorption de la plupart des composés organiques. Ce laser fournira donc l'excitation de pompe.

Il faut synchroniser les deux lasers aussi précisément que possible. La fluctuation temporelle, ou "jitter", doit dans tous les cas être inférieure à la durée des impulsions laser, c'est-à-dire 7 à 9 ns pour le laser à colorant et 20 à 30 ns pour le laser à excimère. La fréquence de récurrence des tirs

est fixée à 10 Hz (fréquence imposée par le laser YAG).

Un générateur d'impulsions et de retard digital a été conçu et réalisé au laboratoire pour générer tous les ordres de déclenchement, les retards et aussi pour synchroniser le détecteur multicanal pulsé avec l'impulsion du laser YAG. Le schéma et le chronogramme de ce système sont représentés sur les figures III-3 et III-4.

Le coeur de ce système est constitué d'une horloge qui délivre des fréquences de 10 Hz, 1 MHz, 10 MHz et 100 MHz vers les différents compteurs utilisés pour générer les délais. Un générateur de retards digital programmable ( $D_1$ ) décale la séquence du laser YAG vis-à-vis du laser à excimère dans la gamme 0 ns à 10 ms avec un pas de 10 ns. Trois systèmes doivent être gérés :

- Le laser YAG vers lequel sont envoyés trois ordres :

\* un ordre de charge des condensateurs qui nécessitent environ 80 ms pour être chargés.

\* un ordre de tir des lampes à éclair 80 ms plus tard ( $D_2$ ).

\* un ordre d'ouverture de la cellule de pockels.  $D_3$  est un retard ajustable qui permet de déclencher l'ouverture de la cellule de pockels quand l'énergie dans le barreau de YAG est maximale.

- Le laser à excimère vers lequel sont envoyés deux ordres :

\* un ordre de charge des condensateurs, qui nécessitent environ 30 ms pour être chargés. Cet ordre est envoyé 50 ms ( $D_5$ ) après celui du laser YAG. Le retard  $D_6$  est utilisé pour annuler  $D_3$  et aussi prendre en compte la différence de temps de formation des impulsions du laser YAG et du laser à excimère.

\* après un retard  $D_7$  (retard pour que les condensateurs soient chargés) un ordre de tir est envoyé vers le module QUESTEK 9200. Cette unité de contrôle de dérive corrige toute dérive lente qui pourrait apparaître lorsque les conditions d'utilisation du laser sont modifiées (échauffement du thyatron pendant la première heure d'utilisation, changement de la puissance laser en sortie, changement de la pression du gaz). Une boucle de contre-réaction, réalisée à l'aide d'un dispositif à photodiodes, mesure le décalage temporel  $\Delta t$  entre l'ordre de déclenchement entrant dans le module de

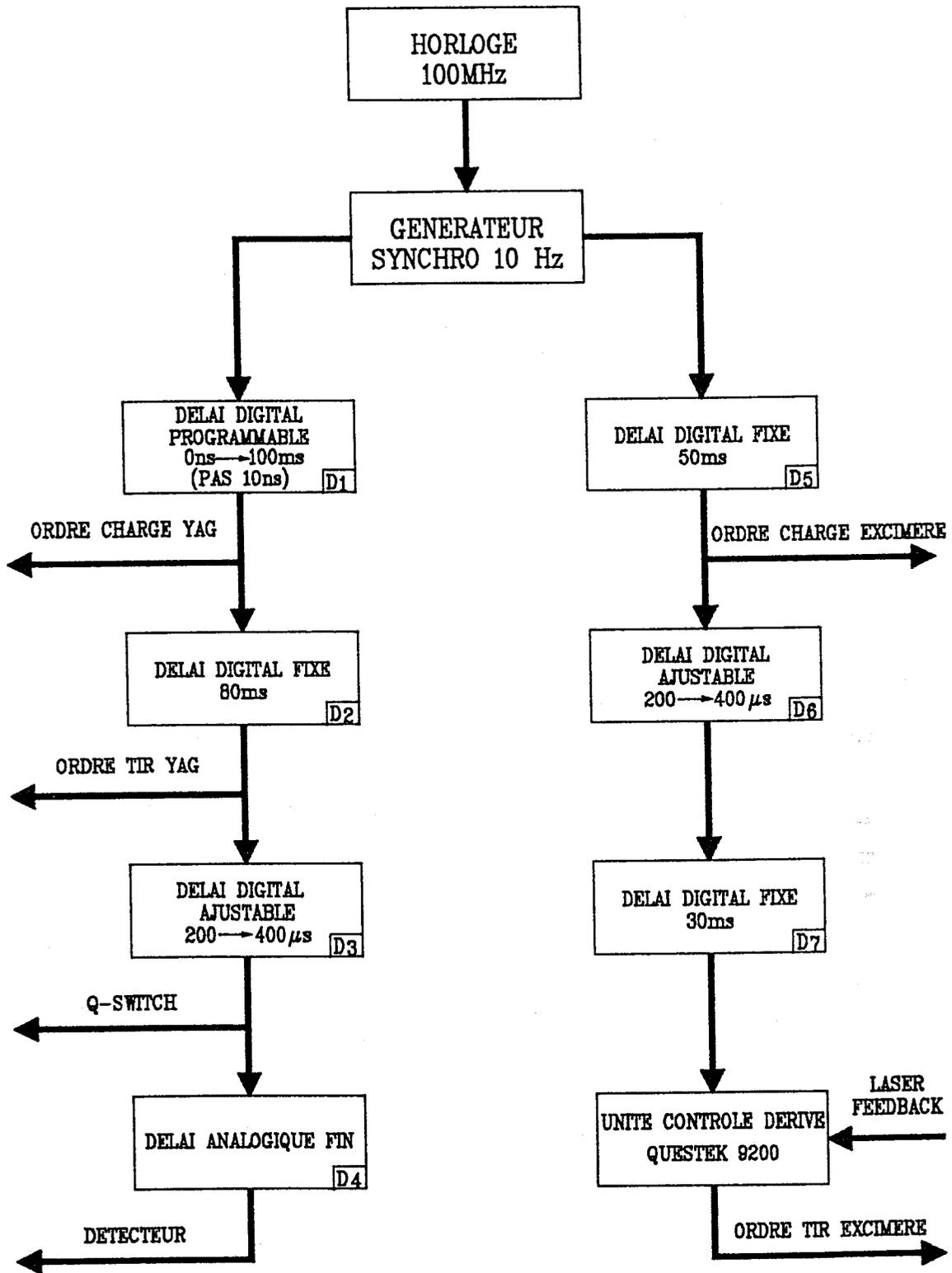


Figure III-3 : Schéma de principe du dispositif expérimental

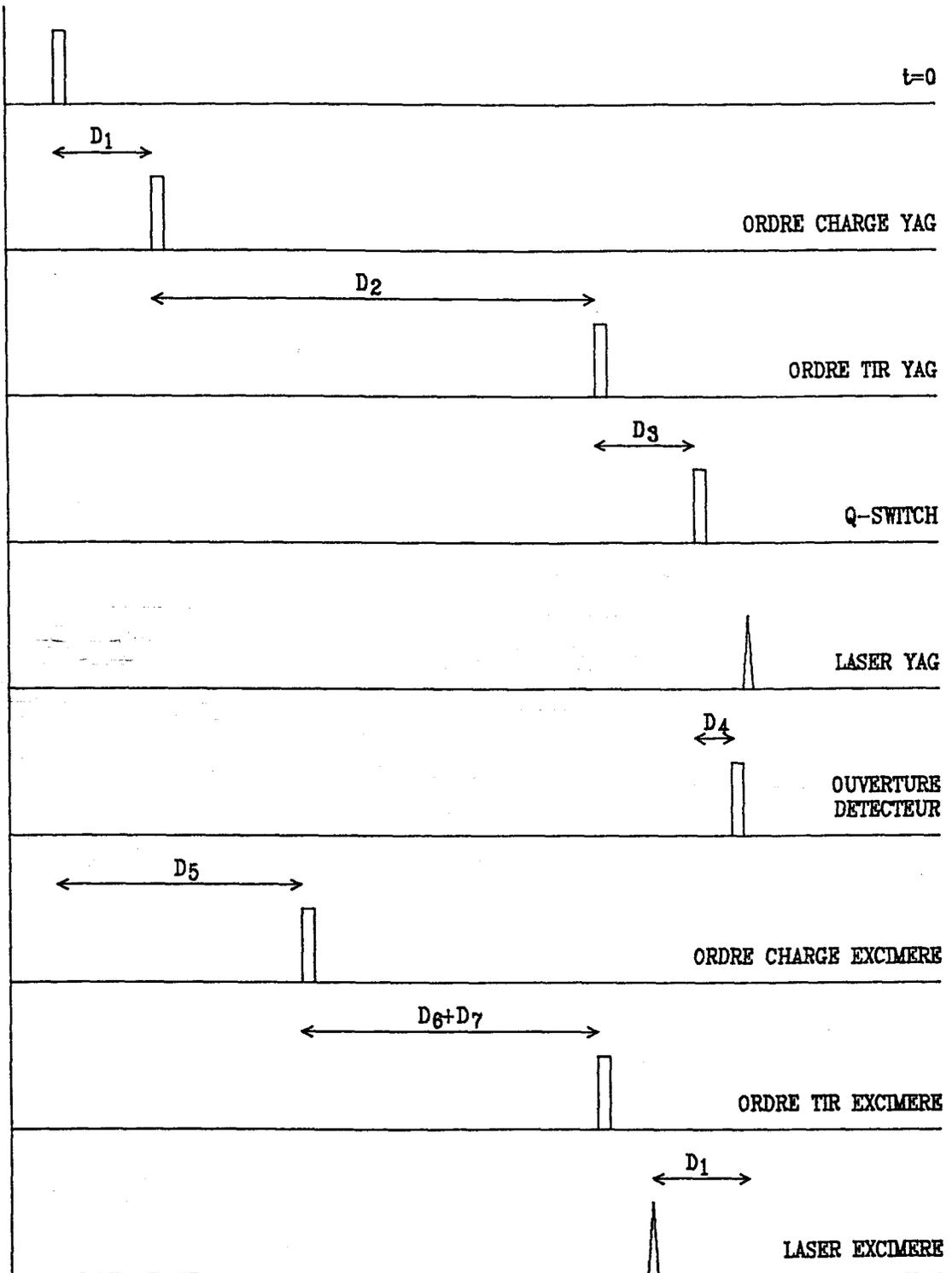


Figure III-4 : Chronogramme du dispositif expérimental

contrôle de dérive et le tir laser effectif pour chaque impulsion laser. Si ce décalage varie, l'unité de contrôle de dérive déplace automatiquement l'ordre de déclenchement de l'impulsion laser de manière à conserver  $\Delta t$  constant. Cette unité de contrôle de dérive lente introduit un retard de  $3,5 \mu s$  sur la ligne de déclenchement du laser (retard qui peut être compensé par  $D_6$ ) et comporte un retard analogique finement ajustable qui permet de superposer les impulsions des lasers YAG et excimère quand  $D_1$  est mis à zéro.

- Le détecteur multicanal pulsé vers lequel est envoyé un ordre d'ouverture: un retard analogique  $D_4$  permet de mettre en coïncidence cette ouverture avec l'impulsion du laser de sonde.

Tous les signaux de déclenchement électriques sont convertis en signaux optiques et sont transmis par fibre optique. Cette technique permet de s'affranchir des problèmes liés aux parasites électromagnétiques qui peuvent perturber le fonctionnement de l'installation (particulièrement ceux émis par les lampes à éclair du laser YAG).

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure III-5. Dans le montage utilisé, les faisceaux de pompe et de sonde sont quasiment colinéaires à leur arrivée sur l'échantillon et ils sont focalisés dans une cellule de fluorescence ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) en un même point par une lentille commune. Expérimentalement, la position de la lentille est ajustée de manière à positionner le point de focalisation quelques centimètres derrière la cuve : on limite ainsi l'irradiance dans l'échantillon de façon à s'affranchir en partie des mécanismes photochimiques indésirables (notamment l'ionisation biphotonique) et à diminuer les risques de dégradation de la cuve par claquage. La diffusion Raman est collectée à  $90^\circ$  par rapport à la direction des faisceaux. 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. Seul 1 mm de la solution est observé par le détecteur et les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la zone perturbée de l'échantillon est exactement couplée à la hauteur utile de la fente d'entrée du spectromètre (limitée par la hauteur du détecteur mentionnée ci-dessous).

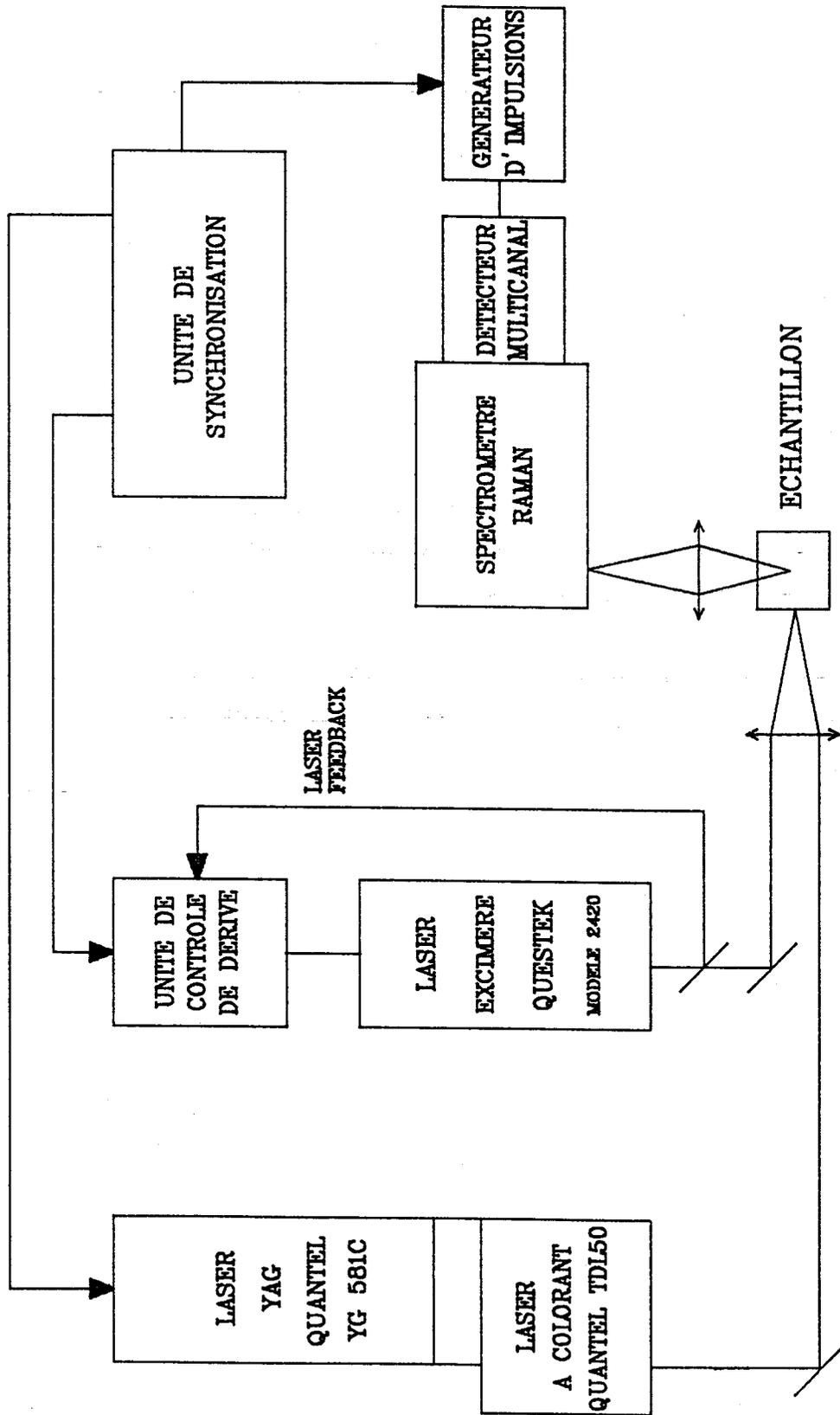


Figure III-5 : Schéma du montage de spectrométrie Raman résolue dans le temps

La diffusion Raman est analysée au moyen d'un spectromètre multicanal. Il est constitué d'une partie optique conçue pour la dispersion de la lumière diffusée, le spectrographe, et d'un détecteur optique multicanal.

Le spectrographe utilisé comporte un seul étage de dispersion (type Czerny-Turner). Il possède comme élément dispersif un réseau gravé de 1800 traits/mm, blazé à 330 nm et comme collimateur et objectif de transfert deux miroirs concaves de 400 mm de distance focale. Cet arrangement conduit à une dispersion linéaire réciproque de  $62 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à 483 nm et de  $103 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  à 370 nm.

Le détecteur multicanal est constitué d'une barette 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 ayant une surface utile de  $2,5 \text{ mm} \times 25 \mu\text{m}$ . Afin d'augmenter la sensibilité du système, la barette 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 (cf figure III-6).

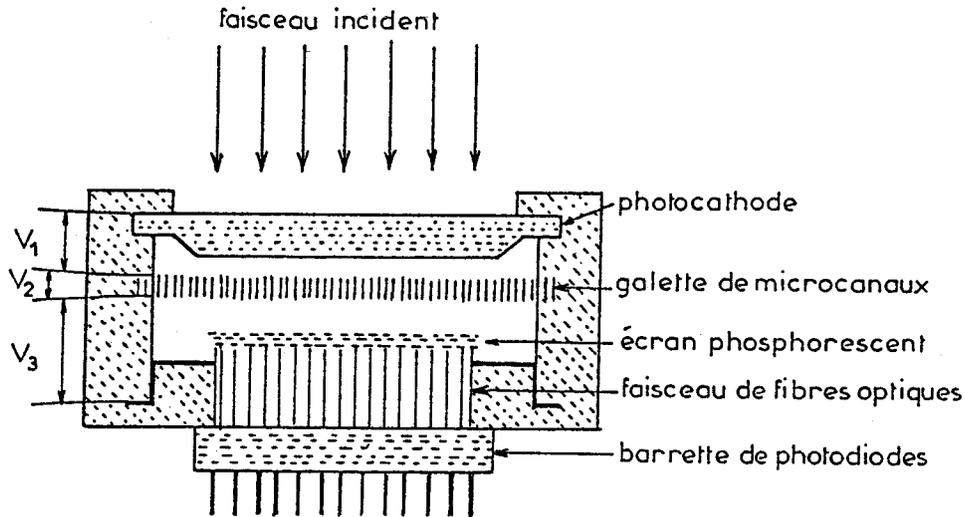


Figure III-6 : Coupe d'un tube intensificateur d'image et principe de fonctionnement.

La surface d'entrée photosensible de l'intensificateur (phot cathode) reçoit le faisceau lumineux issu du spectrographe. Les électrons produits à la phot cathode sont accélérés par une tension faible ( $V_1 = - 200\text{V}$ ) avant de

pénétrer dans les microcanaux polarisés ( $V_2 = -700V$ ) où chacun d'eux crée une avalanche d'électrons secondaires par chocs contre les parois ; ces derniers sont accélérés par un potentiel élevé ( $V_3 = -6kV$ ) 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  $10^4$  et sa détectivité est de  $10^{-17} W^{-1}$ , soit à peu près l'équivalent de la sensibilité d'un photomultiplicateur, si l'on maintient la barette à basse température ( $-25^\circ C$ ). Le fonctionnement en régime d'obturation consiste à appliquer une différence de potentiel  $V_1$  nulle afin que les électrons émis par la photocathode ne soient pas accélérés. Dans cette configuration le tube est bloqué. L'ouverture s'effectue en appliquant à la photocathode une tension de  $-200V$  pendant le temps très court de l'impulsion du laser YAG.

L'intérêt de la détection pulsée est de recueillir les photons Raman pendant un temps très court de façon à limiter le plus possible les luminescences parasites et à améliorer le rapport signal/bruit. L'acquisition du signal est commandée par un microordinateur IBM PC AT. Les spectres sont en général moyennés sur environ 5000 impulsions laser.

Pour chaque échantillon, un spectre Raman est enregistré dans un premier temps avec les deux impulsions (perturbation + sonde). Ce spectre correspond à la superposition des bandes du solvant, de l'état fondamental et de l'espèce transitoire. Dans un second temps, un spectre est excité avec l'impulsion de sonde uniquement et il est caractéristique du solvant et de l'état fondamental. Le spectre de l'espèce transitoire est donc obtenu par soustraction des deux enregistrements après normalisation.

## 2) Etude cinétique par spectroscopie Raman transitoire

Un aspect primordial du montage qui vient d'être décrit réside dans la possibilité d'accorder précisément le décalage temporel entre les impulsions de pompe et de sonde, permettant d'aborder l'aspect cinétique des réactions photochimiques.

La technique de spectrométrie Raman transitoire multicanale 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 donc l'aspect spectral de l'analyse par rapport à l'aspect cinétique.

Du fait de la faible sensibilité de la spectroscopie Raman par comparaison avec la spectroscopie d'absorption transitoire, les conditions d'excitation (pompe et sonde focalisées, intensité  $> 1\text{mJ/impulsion}$ , forte concentration des solutions) sont beaucoup plus énergétiques dans le cas du Raman. Par voie de conséquence, les processus biphotoniques (ionisation, photodissociation) sont favorisés. De plus, du fait de la forte concentration des espèces transitoires produites dans ces conditions, les processus de déclin bimoléculaire (annihilation triplet-triplet, dimérisation radicalaire ou disproportionation) apparaissent également amplifiés de sorte que l'observation des phénomènes cinétiques se trouve perturbée.

Par conséquent, tandis que la diffusion Raman transitoire est particulièrement adaptée à l'étude structurale des espèces intermédiaires, l'absorption transitoire au contraire convient mieux à l'analyse cinétique quantitative des processus réactionnels.

### 3) Conditions expérimentales et résultats

Nous avons étudié les trois dérivés isotopiques du benzile  $\text{BZ-H}_{10}$ ,  $\text{BZ-D}_{10}$ ,  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$ , ainsi que les dérivés orthosubstitués par des groupements méthyles, les 2-méthylbenzile et 2,2'-diméthylbenzile.

Les conditions expérimentales ont été choisies en fonction des propriétés photophysiques du benzile décrites au § I.C.1. Dans un premier temps, nous avons utilisé pour l'excitation de pompe une impulsion de longueur d'onde 248 nm (2 mJ, 20 ns), qui correspond à une transition  $\pi\pi^* S_n \leftarrow S_0$  du benzile (cf. figure III-7). L'impulsion de sonde a été choisie à 483 nm (1,5 mJ, 8 ns), c'est-à-dire en résonance avec une bande d'absorption intense de l'état

triplet (cf. § I.C.1). Le retard fixé entre les deux impulsions (80 ns) permet la désactivation complète des molécules de l'état  $S_1$  initialement excité, c'est-à-dire le peuplement maximum de  $T_1$  (la conversion interne singulet/triplet intervient en quelques dizaines de picosecondes, son rendement quantique s'élève à 0,92 et la durée de vie de l'état triplet  $T_1$  est d'environ 20  $\mu$ s).

Dans ces conditions et avec une solution de concentration  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M, on observe un spectre transitoire intense et reproductible quel que soit le solvant (acétonitrile, méthanol, tétrachlorure de carbone, cyclohexane) tandis que les spectres obtenus en l'absence de l'excitation de pompe présentent principalement les raies du solvant auxquelles se superposent de faibles signaux dus à l'état fondamental (raies indiquées \* dans la figure III-8).

Les spectres transitoires obtenus sont donc attribués avec certitude à l'état  $T_1$  du benzile, produit (via croisement intersystème  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ) par l'impulsion de pompe à 248 nm. L'éventualité que ce spectre présente, en plus des bandes de  $T_1$ , une contribution d'une espèce photoréduite, soit radical anion, soit radical cétyle, est écartée pour les deux raisons suivantes :

- la longueur d'onde de l'impulsion de sonde n'est pas en résonance avec les bandes d'absorption des espèces réduites (cf figures I-9, I-10 et I-11).
- un spectre transitoire identique est observé dans tous les solvants utilisés, qu'ils soient ou non donneurs d'électron ou d'atome d'hydrogène.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé le spectre de l'état triplet en utilisant une impulsion de pompe à 308 nm, l'impulsion de sonde étant maintenue à 483 nm. Le coefficient d'absorption de l'état fondamental à 308 nm étant environ 50 fois inférieur (cf figure III-7) à celui à 248 nm, il a été nécessaire d'employer une concentration beaucoup plus importante en benzile afin d'obtenir une population  $T_1$  détectable par Raman. Dans ces conditions, les bandes les plus intenses de l'état fondamental (1676, 1590, 999  $\text{cm}^{-1}$ ) apparaissent nettement sur les spectres simultanément aux bandes du solvant et de l'espèce transitoire (cf figure III-8). Cependant, après soustraction du spectre enregistré sans excitation de pompe, le spectre transitoire résultant est absolument identique à celui obtenu précédemment sous excitation de pompe

à 248 nm. Par conséquent, dans les deux cas, l'état triplet  $T_1$  est le produit majoritaire de la photoexcitation.

Aux délais inférieurs à 80 ns, le spectre Raman est masqué par une luminescence importante qui peut avoir deux origines :

- fluorescence  $S_1$  relaxé  $\rightarrow S_0$  dont la longueur d'onde maximale est environ 510 nm (59, 71, 105, 142).

- fluorescence du radical cétyle, comme cela a été reporté pour la benzophénone (143-146). Notons que le spectre de fluorescence du radical cétyle du benzile n'a pas été établi.

Les spectres Raman transitoires, obtenus dans la région  $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  pour les différents isotopes du benzile, sont présentés sur la figure III-9. Les fréquences des raies observées et leur attribution (discutée dans le paragraphe suivant) sont données dans le tableau III-1.

Les spectres des dérivés substitués par des groupes méthyles sont beaucoup moins intenses. Ils sont présentés sur la figure III-10 et leurs fréquences reportées dans le tableau III-2.

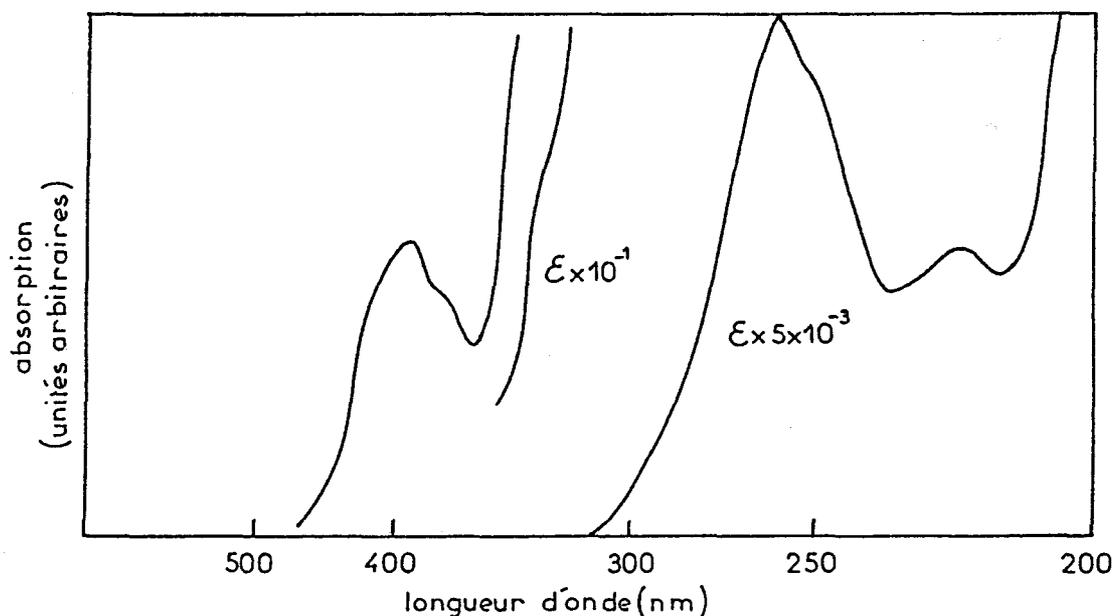


Figure III-7 : Spectre d'absorption du benzène dans le 3-méthylpentane à 300K (d'après 69).

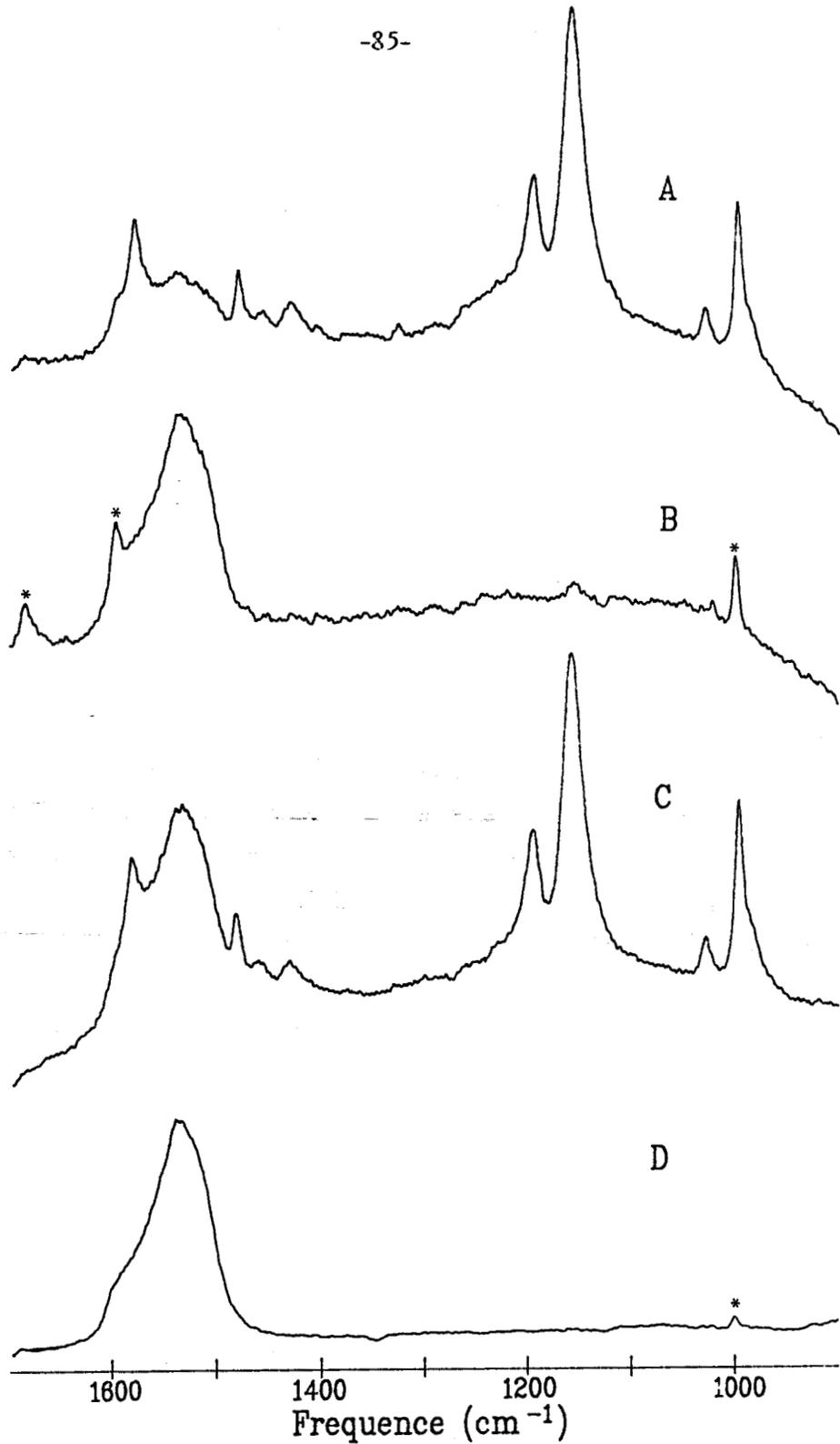


Figure III-8 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps d'une solution de benzile ( $H_{10},^{16}O_2$ ) dans  $CCl_4$ .  
A : [benzile] =  $3.10^{-3}$  mole/l,  $\lambda_{pompe}$  = 308 nm +  $\lambda_{sonde}$  = 483 nm  
B : [benzile] =  $3.10^{-3}$  mole/l,  $\lambda_{sonde}$  = 483 nm  
C : [benzile] =  $1,5.10^{-3}$  mole/l,  $\lambda_{pompe}$  = 248 nm +  $\lambda_{sonde}$  = 483nm  
D : [benzile] =  $1,5.10^{-3}$  mole/l,  $\lambda_{sonde}$  = 483 nm  
\* indique les raies de l'état fondamental.

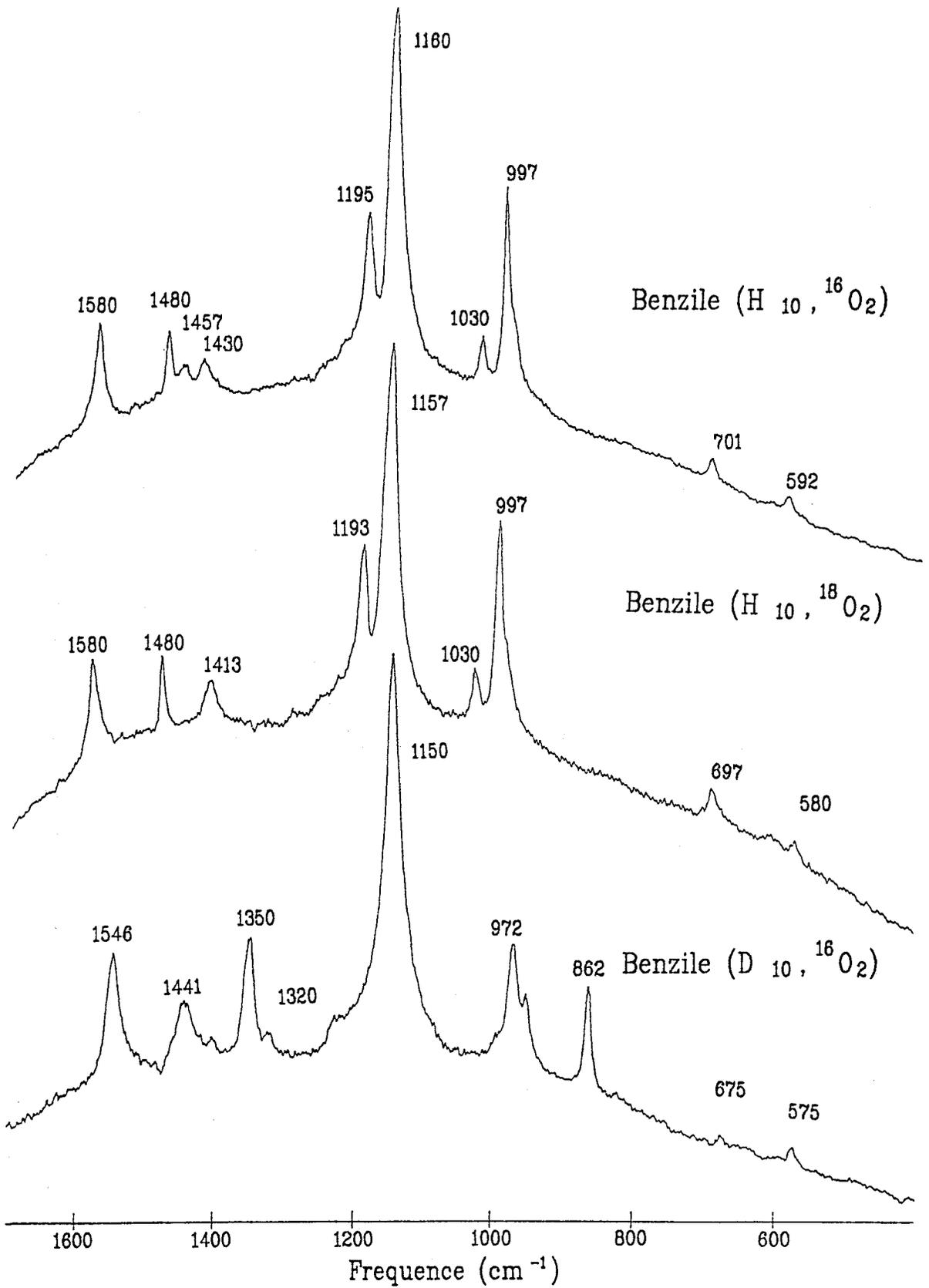


Figure III-9 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état Triplet  $T_1$  du benzile ( $\text{H}_{10}, ^{16}\text{O}_2$ ), du benzile ( $\text{H}_{10}, ^{18}\text{O}_2$ ) et du benzile ( $\text{D}_{10}, ^{16}\text{O}_2$ ) dans  $\text{CCl}_4$ .  
( $\lambda_{\text{pompe}} = 248 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{sonde}} = 483 \text{ nm}$ ).  
Les raies du solvant sont soustraites.

Attributions	Benzile ( $H_{10}, {}^{16}O_2$ )		Benzile ( $H_{10}, {}^{18}O_2$ )		Benzile ( $D_{10}, {}^{16}O_2$ )	
	$S_0$	$T_1$	$S_0(a)$	$T_1(b)$	$S_0(a)$	$T_1(b)$
8a	1594tF	1580F	1595tF (+1)	1580F (0)	1562F (-32)	1546m (-34) 1401tf
19a	1492f	1480m	1492f (0)	1480m (0)	1390f (-102) 1371f (-121)	1350m (-130)
$\nu(CO)$	1676F	1457f	1642tF (-34)	1413f (-44)	1671tF (-5)	1441f (-16)
19b	1453f	1430f	1452f (-1)	1413f (-17)	1334f (-119)	1320f (-110)
9a	1177f	1195F	1177f (0)	1193F (-2)	890tF (-287)	862m (-333)
$\nu(CO-CO)$	1049f	1160tF	1051f (+2)	1157tF (-3)	1049f (0)	1150tF (-10)
18a	1020m	1030m	1020m (0)	1030m (0)	801f (-219)	972m (-25)
12	999tF	997F	999tF (0)	997F (0)	956tF (-43)	952m (-32)
$\nu$ Ccycle-CO	1291f	984ep.	1291f (0)	986ep.	1252m (-39)	675tf (-26)
1	700f	701f	700f (0)	697f (-4)	671f (-29) 660f (-40)	575f (-17)
$\delta$ CO+6b	616f	592f	615f (-1)	580tf (-12)	590f (-26)	

Tableau III-1: Fréquences ( $cm^{-1}$ ) et attributions des spectres Raman de résonance de l'état triplet  $T_1$  du benzile et de ses dérivés isotopiques.

(a) les valeurs entre parenthèses indiquent les déplacements de fréquence par rapport à l'état fondamental du benzile ( $H_{10}, {}^{16}O_2$ ).

(b) les valeurs entre parenthèses indiquent les déplacements de fréquence par rapport à l'état triplet du benzile ( $H_{10}, {}^{16}O_2$ ).

tF: très fort, F: fort, m: moyen, f: faible, tf: très faible, ep.: épaulement.

$\nu$ : élongation,  $\delta$ : déformation.

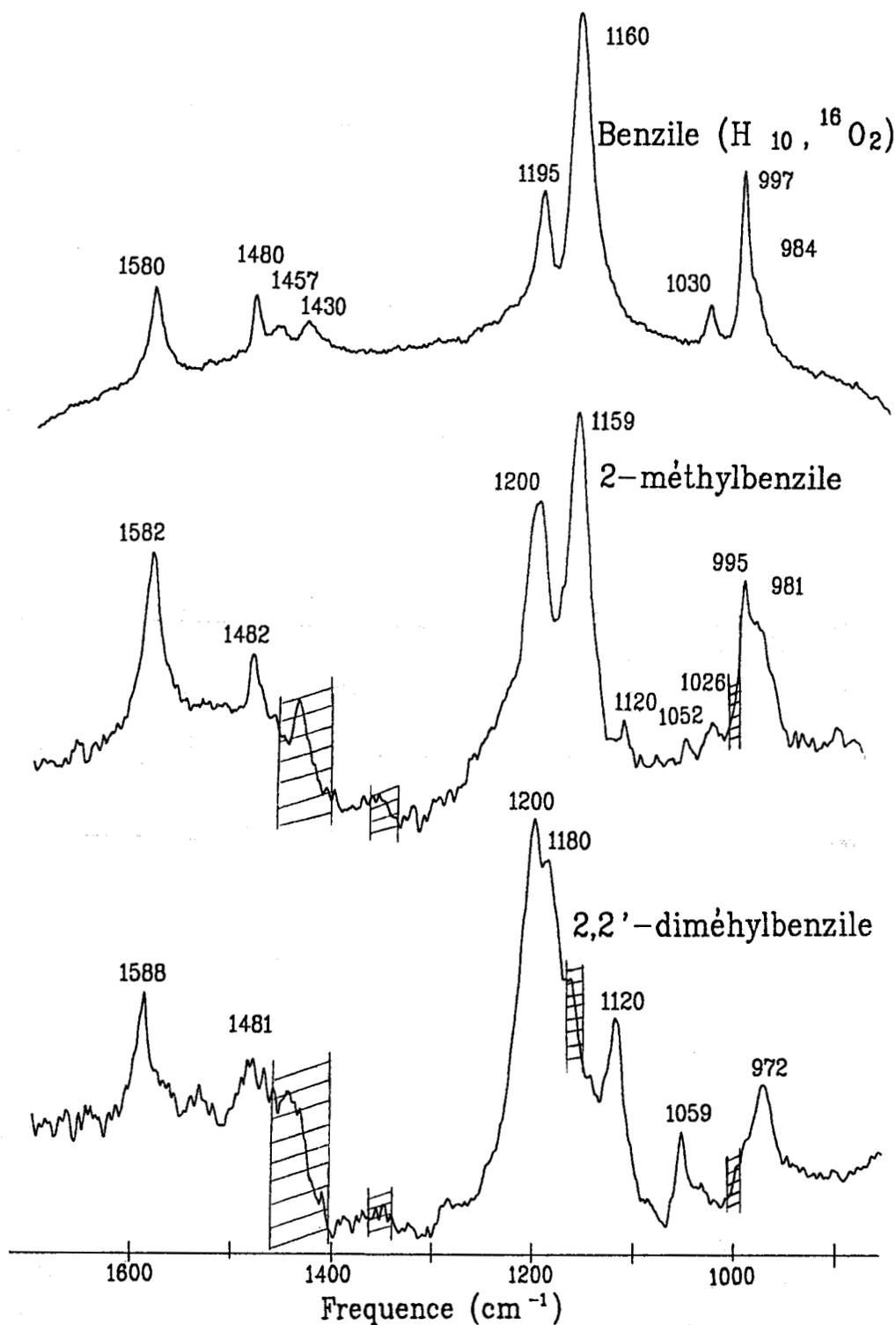


Figure III-10 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état triplet T<sub>1</sub> du benzile (H<sub>10</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) dans CCl<sub>4</sub>, du 2-méthylbenzile et du 2,2'-diméthylbenzile dans le 2-propanol.

(λ<sub>pompe</sub> = 248 nm, λ<sub>sonde</sub> = 483 nm).

▨ zones de soustraction du solvant.

Attributions	Benzile (H <sub>10</sub> , <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )		2-méthylbenzile		2,2'-diméthylbenzile	
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
8a	1594	1580	{ 1601 1592 1484	1582	1601	1588
19a	1492	1480		1482	1489	1481
νCO	1676	1457	1670		1671	
19b	1453	1430	1453		1456	
9a	1177	1195	1176	1200	1176	1200
νCO-CO	1049	1160	1058	1159	1058	1180
18a	1020	1030	{ 1135 1021	1120	1145	1120
18b				1037	1026	
12	999	997	{ 1000 817	995	1027	1059
νCcycle-CO	1291	984		1290/1276	981	1289/1266
1	700	701	693		701	
δCO+6b	616	592				

Tableau III-2: Fréquences (cm<sup>-1</sup>) et attributions des spectres Raman de résonance de l'état triplet du benzile (H<sub>10</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>), du 2-méthylbenzile et du 2,2'-diméthylbenzile.

ν: élongation, δ: déformation.

## C - ATTRIBUTION DES SPECTRES

Dans ce paragraphe, nous proposons et discutons l'attribution des bandes Raman de l'état transitoire  $T_1$ . Celle-ci sera établie d'après l'analyse des déplacements de fréquence induits par les échanges isotopiques et par les effets de substitution dans les 2-méthylbenzile et 2,2'-diméthylbenzile et par analogie avec les résultats obtenus pour ces dérivés à l'état fondamental  $S_0$ .

### 1) Elongation des groupements cétoniques

Dans l'état fondamental  $S_0$ , les fréquences d'élongation des liaisons carbonyles sont observées en Raman à 1676 et 1668  $\text{cm}^{-1}$  pour BZ- $H_{10}$ . Sur les spectres Raman transitoires de l'espèce  $T_1$  aucune raie n'est observée dans la région 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ . La caractéristique principale de ce mode de vibration est sa sensibilité importante à la substitution isotopique  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  (40  $\text{cm}^{-1}$  dans  $S_0$ ). Seul le massif situé dans la région 1460-1430  $\text{cm}^{-1}$  présente une modification sensible de forme et de fréquence lors de l'échange isotopique de l'oxygène. Pour BZ- $H_{10}$  ce massif est constitué de deux raies à 1457 et 1430  $\text{cm}^{-1}$ , dans le spectre de BZ- $^{18}\text{O}_2$  une raie apparaît à 1413  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement faible.

Ceci nous conduit à considérer deux interprétations possibles :

a) *La première*, qui nous semble la plus probable, correspond à l'attribution indiquée dans le tableau III-1. Dans cette interprétation, nous supposons que les homologues des raies à 1457 et 1430  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de BZ- $H_{10}$  sont superposés dans celui de BZ- $^{18}\text{O}_2$  conduisant à la raie large à 1413  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette hypothèse, les déplacements des raies à 1457 et 1430  $\text{cm}^{-1}$  lors de la substitution isotopique de l'oxygène sont respectivement de -44 et -17  $\text{cm}^{-1}$  ce qui représente les glissements les plus importants observés dans le spectre de l'état triplet  $T_1$ . Du fait de sa sensibilité à la substitution isotopique de l'oxygène, nous pouvons attribuer la raie à 1457  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration d'élongation en phase des liaisons CO, située à 1676  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'état fondamental. Le déplacement observé (-44  $\text{cm}^{-1}$ ) est proche de

celui caractérisant cette vibration dans l'état fondamental ( $-34 \text{ cm}^{-1}$ ). Une raie de forme voisine de celle située à  $1457 \text{ cm}^{-1}$  est observée à  $1441 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du benzile deutérié et peut lui être associée.

En revanche, les spectres des dérivés méthylés du benzile n'ont pas une qualité suffisante pour pouvoir détecter cette vibration.

Dans le spectre du benzile à l'état fondamental, la vibration  $\nu\text{CO}$  subit une diminution de fréquence très faible ( $-5 \text{ cm}^{-1}$ ) lors de la deutérioration des cycles. Par conséquent, cette vibration peut être considérée effectivement comme un mouvement d'élongation des liaisons CO très pur. Par contre, le glissement de fréquence ( $-16 \text{ cm}^{-1}$ ) observé par deutérioration dans l'état  $T_1$  indique que le couplage avec le cycle est supérieur. Cet effet n'est pas surprenant puisque la diminution de fréquence de la vibration  $\nu\text{CO}$  de l'état fondamental ( $1676 \text{ cm}^{-1}$ ) à l'état triplet ( $1457 \text{ cm}^{-1}$ ) rapproche cette vibration de plusieurs modes internes des cycles situés dans la région  $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ .

La seconde raie constituant ce massif, à  $1430 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{BZ-H}_{10}$  est déplacée de  $-17 \text{ cm}^{-1}$  lors de la substitution isotopique de l'oxygène. Elle correspond vraisemblablement à la vibration du cycle couplée, que nous venons de mentionner. Cette vibration peut être attribuée au mode 19b dont la fréquence dans  $S_0$  est de  $1453 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le spectre du composé deutérié, nous assignons à ce mode 19b la raie située à  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , proche de la fréquence du mode 19b dans le spectre de l'état fondamental  $1334 \text{ cm}^{-1}$ .

L'intensité de la raie due à la vibration 19b est sensiblement réduite dans le spectre de  $\text{BZ-D}_{10}$  par rapport à celui de  $\text{BZ-H}_{10}$ . Nous pouvons interpréter cet effet comme résultant de la diminution du couplage des modes 19b et  $\nu\text{CO}$  dans le dérivé deutérié où l'écart d'énergie entre ces deux modes est nettement plus élevé que dans le dérivé hydrogéné. Ceci indiquerait que la raie Raman 19b emprunte en partie son intensité de résonance à la raie due au mode d'élongation de la liaison CO au travers du couplage mécanique.

b) *La seconde interprétation possible*, de cette région spectrale consiste à inverser l'attribution que nous venons de proposer, c'est-à-dire assigner la raie à  $1457 \text{ cm}^{-1}$  au mode du cycle 19b et celle située à  $1430 \text{ cm}^{-1}$  au mode d'élongation de la liaison CO.

Dans ce cas, la fréquence de la vibration  $\nu_{CO}$  ( $1430 \text{ cm}^{-1}$  pour  $BZ-H_{10}$ ) passerait à  $1413 \text{ cm}^{-1}$  pour  $BZ-^{18}O_2$  (soit un déplacement de  $-17 \text{ cm}^{-1}$  faible par comparaison à celui relevé pour l'état fondamental :  $-34 \text{ cm}^{-1}$ ) et remonterait à  $1441 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $BZ-D_{10}$ . La vibration 19b, quant à elle, pour une raison inconnue, ne serait plus observée dans le spectre  $BZ-^{18}O_2$  (son attribution à la raie située à  $1413 \text{ cm}^{-1}$  n'étant pas plausible à cause du trop important déplacement isotopique qu'elle entraînerait) mais correspondrait à la raie de fréquence  $1320 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé deutérié, comme précédemment.

Si l'on envisage de nouveau l'existence d'un couplage entre les modes de vibration 19b et  $\nu_{CO}$ , il faut attendre que ce couplage s'inverse en passant du composé hydrogéné (où la fréquence  $\nu_{19b}$  est supérieure à la fréquence  $\nu_{CO}$ ) au composé deutérié (où la fréquence  $\nu_{19b}$  est inférieure à la fréquence  $\nu_{CO}$ ). Un tel couplage expliquerait de manière satisfaisante l'augmentation de fréquence de  $11 \text{ cm}^{-1}$  observée pour la vibration  $\nu_{CO}$  lors de la deutériation des cycles benzéniques. Notons que, dans l'état fondamental, les fréquences des vibrations  $\nu_{CO}$  et 19b n'étant pas inversées dans les composés hydrogéné ( $1676$  et  $1453 \text{ cm}^{-1}$ ) et deutérié ( $1671$  et  $1334 \text{ cm}^{-1}$ ), l'abaissement de fréquence du mode 19b par deutériation ( $-119 \text{ cm}^{-1}$ ) entraîne aussi un abaissement de la fréquence  $\nu_{CO}$  ( $-5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le point essentiel qui résulte de cette analyse est que, quelque soit l'interprétation que l'on considère, la vibration d'élongation de la liaison CO est localisée sans ambiguïté dans la zone  $1430-1460 \text{ cm}^{-1}$ . Cette vibration subit donc une diminution de fréquence d'au moins  $210 \text{ cm}^{-1}$  en passant de  $S_0$  à  $T_1$ .

## 2) Elongation de la liaison centrale $\nu_{CO-CO}$

La raie la plus intense du spectre Raman du benzile à l'état triplet est située à  $1160 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est déplacée à  $1157 \text{ cm}^{-1}$  par substitution isotopique de l'oxygène ( $\Delta\nu = -3 \text{ cm}^{-1}$ ) et à  $1150 \text{ cm}^{-1}$  par deutériation des cycles ( $\Delta\nu = -10 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette raie est également relevée à  $1159 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du 2-méthylbenzile. Elle est plus difficile à localiser précisément dans le spectre du 2,2'-diméthylbenzile, qui présente dans cette zone de fréquence une

bande très large, mal structurée, résultant certainement de la superposition de plusieurs vibrations. Le comportement unique de cette raie Raman vis-à-vis des substitutions isotopiques, à savoir une quasi-insensibilité à la deutériation et à l'échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ , nous conduit à l'attribuer, par analogie avec l'état fondamental, au mode d'élongation de la liaison CCentrale,  $\nu_{\text{CO-CO}}$ .

Remarquons cependant que le déplacement de fréquence de  $-10 \text{ cm}^{-1}$  entraîné par la deutériation des cycles (il était nul dans  $S_0$ ) indique l'apparition d'un faible couplage de ce mode avec une ou plusieurs vibrations du cycle en passant de  $S_0$  à  $T_1$ .

### 3) Vibrations des cycles phényles situées au dessus de $900 \text{ cm}^{-1}$

Une partie des raies de l'état triplet  $T_1$  peut être facilement attribuée aux modes du cycle puisqu'elles apparaissent à des fréquences proches de celles obtenues dans l'état fondamental et présentent des déplacements isotopiques comparables.

Ainsi, les pics relevés à 1580, 1480, 1195 et  $997 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de BZ- $\text{H}_{10}$  ne sont pas sensiblement déplacés par la substitution isotopique de l'oxygène (seule la raie située à  $1195 \text{ cm}^{-1}$  subit un abaissement de  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont corrélées avec certitude aux raies de l'état fondamental à 1594, 1492, 1177 et  $999 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, et attribuées aux modes 8a, 19a, 9a et 12 du cycle.

Pour l'état triplet, les homologues des raies à 1580 et  $997 \text{ cm}^{-1}$  de BZ- $\text{H}_{10}$  sont facilement identifiés à 1546 et  $972 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de BZ- $\text{D}_{10}$  et les déplacements isotopiques correspondants,  $-34$  et  $-25 \text{ cm}^{-1}$ , sont proches de ceux observés pour l'état fondamental ( $-32$  et  $-43 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les bandes à 1480 et  $1195 \text{ cm}^{-1}$  sont déplacées beaucoup plus fortement lors de la deutériation des cycles. La raie fine à  $1480 \text{ cm}^{-1}$  ne peut pas être corrélée à la bande beaucoup plus large à  $1441 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé deutérié mais correspond plutôt à celle à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  : la diminution de fréquence de  $130 \text{ cm}^{-1}$  observée pour ce mode confirme son attribution au mode 19a (le déplacement de fréquence dans l'état fondamental est  $-102$  ou  $-121 \text{ cm}^{-1}$ ). La

raie à  $1195\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au mode de balancement des liaisons CH 9a, disparaît lors de la deutériation du cycle et peut être corrélée à la nouvelle raie relevée à  $862\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du dérivé deutérié. Sa fréquence est en effet typique du mode 9a de déformation CCD.

Comme dans l'état fondamental, les modes 8a, 19a et 9a apparaissent à des fréquences voisines dans les spectres de l'état triplet du benzile et des deux dérivés méthylés (cf tableaux III-1 et III-2). De même, la raie à  $997\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au mode 12 disparaît dans le spectre du 2,2'-diméthylbenzile, conformément à ce qui est régulièrement observé pour ce mode dans les dérivés ortho-disubstitués du benzène. Ceci confirme l'attribution du mode 12 dans le spectre du benzile. Ce mode est attendu vers  $800\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du 2,2'-diméthylbenzile mais n'a pas pu être détecté du fait de la faible intensité des spectres dans cette région (aucun signal n'a pu être mis en évidence en dessous de  $900\text{ cm}^{-1}$ ). Enfin, dans le cas du 2-méthylbenzile, la raie caractérisant le mode 12 est observée à  $995\text{ cm}^{-1}$ . Son intensité, estimée relativement aux autres modes du cycle tels que 8a ou 19a, est inférieure à celle observée pour le benzile, conformément au fait que cette raie ne caractérise qu'un seul des deux noyaux phényles (le cycle monosubstitué) de la molécule. Comme pour le 2,2'-diméthylbenzile, le mode 12 associé au cycle disubstitué, attendu vers  $800\text{ cm}^{-1}$ , n'est pas détecté.

La raie située à  $1030\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du benzile disparaît par deutériation. Elle correspond très probablement au mode de déformation des liaisons CH 18a, qui respecte, comme le mode 9a, la symétrie locale  $C_{2v}$  du cycle monosubstitué. Le mode 18a est localisé à  $1020\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du benzile à l'état fondamental. Deux vibrations sont observées dans cette région pour le 2,2'-diméthylbenzile, à  $1120$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$ . Elles caractérisent sans ambiguïté les modes  $\delta\text{CH}$  18a et 18b, respectivement, qui sont typiques des cycles phényles orthodisubstitués (situées à  $1145$  à  $1027\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de l'état fondamental). En confirmation de ces attributions, trois raies de faible intensité sont observées à  $1026$ ,  $1052$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du 2-méthylbenzile, la première attribuable au mode 18a du cycle monosubstitué, les deux autres aux modes 18b et 18a, respectivement du cycle disubstitué.

Un épaulement est encore observé à  $984\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de l'état

triplet du benzile. Sa fréquence est proche du signal intense attribué au mode 12 et présente un comportement à la substitution isotopique voisin; des raies sont également observées à 981 et 972  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres du 2-méthylbenzile et du 2,2-diméthylbenzile respectivement. Leur attribution hypothétique au mode d'élongation de la liaison Cycle-CO sera discutée plus loin.

Nous remarquons que le massif non résolu observé entre 1150 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du 2,2'-diméthylbenzile semble comporter davantage de composantes que les modes 9a et  $\nu\text{CO-CO}$ , qui lui ont été assignés. Il se peut que d'autres vibrations liées à la présence du groupement méthyle, telles que le mode d'élongation Cycle-Cméthyle, ou encore un mode de balancement  $\rho(\text{CH}_3)$ , soient actives dans ce domaine. Une autre interprétation possible consisterait à attribuer la largeur importante de ce signal à des fluctuations de géométrie de l'état triplet induites par la présence des groupements méthyles. Ainsi, la fréquence du mode  $\nu\text{CO-CO}$  pourrait varier entre plusieurs valeurs correspondant à différentes conformations de la molécule. Nous discuterons également de cette hypothèse plus loin (cf § III.D).

#### 4) Les raies de basses fréquences

Deux raies de faible intensité sont observées à 701 et 592  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-H}_{10}$ , à 697 et 580  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  et à 675 et 575  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-D}_{10}$ .

La raie située à 701  $\text{cm}^{-1}$  apparaît à une fréquence proche de la vibration 1 dans l'état fondamental (700  $\text{cm}^{-1}$ ) et présente un glissement de fréquence lors de la deutériation des cycles (-26  $\text{cm}^{-1}$ ) comparable à celui de cette vibration dans  $\text{S}_0$  (-29  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous attribuons donc cette raie à la vibration 1. Cependant, le glissement de fréquence (-4  $\text{cm}^{-1}$ ) observé lors de l'échange isotopique de l'oxygène, indique qu'un couplage avec un mode relatif aux liaisons carbonyles apparaît dans l'état triplet.

La raie relevée à 592  $\text{cm}^{-1}$  est fortement sensible à la fois à la deutériation des cycles phényles (-17  $\text{cm}^{-1}$ ) et à l'échange isotopique de

l'oxygène ( $-12 \text{ cm}^{-1}$ ). A l'état fondamental, aucune bande ne présente un comportement vibrationnel équivalent. Par conséquent, des modifications importantes des couplages vibrationnels parmi les modes de basse fréquence doivent conduire à une redistribution notable de l'énergie potentielle de ces modes en passant de  $S_0$  à  $T_1$ . Compte tenu de sa fréquence et de l'effet de la deutériation des cycles, cette raie pourrait être attribuée à la vibration de distortion du cycle dans le plan, 6b (glissement de  $-26 \text{ cm}^{-1}$  dans  $S_0$ ). Cependant, alors que la contribution des modes de balancement C-CO était négligeable dans  $S_0$ , elle devient importante dans  $T_1$ . En conséquence, ce mode peut être plutôt décrit comme une vibration mixte mettant en jeu le balancement des liaisons carbonyles  $\delta\text{CO}$  et la déformation 6b du cycle benzénique.

#### D - DISCUSSION : STRUCTURE DE L'ETAT TRIPLET $T_1$ ET DE L'ETAT RESONNANT $T_n$

L'analyse des spectres Raman de résonance de l'état triplet du benzile peut être considérée selon deux aspects. D'une part, la considération des variations des fréquences de vibration entre les états  $S_0$  et  $T_1$  va conduire à des informations sur la structure moléculaire de l'état triplet. C'est l'objet de la première partie de cette analyse. D'autre part, l'étude des effets de résonance, c'est-à-dire de l'activité et des exaltations d'intensités relatives des raies Raman, fournira des indications sur l'origine de la transition  $T_n \leftarrow T_1$  résonnante et sur la structure moléculaire de l'état  $T_n$ . Nous discuterons cet aspect dans la deuxième partie de cette analyse et tenterons de corréliser nos résultats à la haute réactivité de  $T_n$  suggérée par quelques auteurs (cf § I-C-3).

Comme nous comparerons fréquemment nos résultats à ceux obtenus pour l'état triplet  $T_1$  de la benzophénone, ces derniers sont présentés en annexe 2.

##### 1) Structure moléculaire de l'état triplet $T_1$ du benzile

Trois aspects fondamentaux caractérisent les fréquences de l'état  $T_1$  du benzile par rapport à celles de l'état  $S_0$ :

- Les vibrations relatives aux cycles benzéniques (déformations du cycle et des CH benzéniques) ne subissent pas de variations importantes de fréquence en passant de l'état  $S_0$  à l'état  $T_1$ . Ces variations sont toutes inférieures à  $20 \text{ cm}^{-1}$  (par exemple  $\Delta\nu_{8a} = -14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_1 = +1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Cette observation montre que les cycles benzéniques sont peu perturbés par l'excitation électronique qui doit rester localisée sur le fragment dicarbone. De ce point de vue, le comportement de l'état  $T_1$  du benzile est très différent de celui de l'état  $T_1$  (également  $n\pi^*$ ) de la benzophénone (146). En effet, dans ce dernier cas, une diminution de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  des fréquences correspondant aux vibrations des cycles benzéniques (par exemple  $\Delta\nu_{8a} = -60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_1 = -32 \text{ cm}^{-1}$ ) a été reportée (voir annexe 2). Elle révélait une diminution importante de la densité électronique  $\pi$  sur les cycles, c'est-à-dire une délocalisation de l'excitation  $n\pi^*$  sur l'ensemble de la molécule dans l'état  $T_1$ .

- La fréquence de la raie attribuée à la vibration d'élongation symétrique des liaisons CO est considérablement abaissée dans l'état triplet  $T_1$  ( $\nu_{CO} = 1457 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à sa valeur dans l'état fondamental ( $\nu_{CO} = 1676 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce glissement de fréquence de  $-219 \text{ cm}^{-1}$  traduit un appauvrissement important de la densité électronique des liaisons carbonyles, tout à fait conforme à la nature  $n\pi^*$  de l'état  $T_1$ . Notons cependant qu'il est nettement inférieur aux diminutions de fréquence reportées pour le mode  $\nu_{CO}$  dans l'état triplet  $T_1(n\pi^*)$  de la 2,6-disulfonyl-9,10-Anthraquinone ( $\Delta\nu = -459 \text{ cm}^{-1}$ ) (147) et de la benzophénone ( $\Delta\nu = -443 \text{ cm}^{-1}$ ) (146). Une telle différence peut s'expliquer par le fait que, dans le benzile, la perturbation  $n\pi^*$  est répartie sur deux groupements carbonyles conjugués de sorte que la diminution du caractère  $\pi$  de chacune des deux liaisons CO est atténuée.

L'hypothèse d'une délocalisation par conjugaison de la perturbation électronique  $n\pi^*$  sur l'ensemble du fragment dicétonique va être en effet confirmée par l'examen du mode d'élongation de la liaison CC centrale de ce fragment.

- La fréquence de vibration d'élongation de la liaison centrale CO-CO passe de  $1049 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état fondamental à  $1160 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état triplet  $T_1$ . Cet accroissement de fréquence de  $111 \text{ cm}^{-1}$  reflète une augmentation significative de la densité électronique  $\pi$  de cette liaison. Par conséquent,

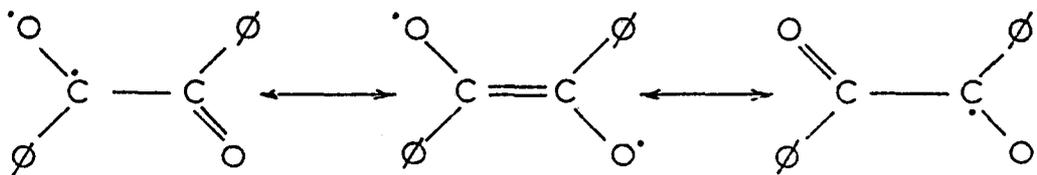
une tendance à la coplanéité du groupement dicarbone dans l'état  $T_1$ , qui doit favoriser la conjugaison électronique des deux liaisons carbonyles, peut être envisagée. Cette conclusion importante est en accord avec l'hypothèse émise précédemment d'une délocalisation électronique étendue sur l'ensemble du fragment dicarbone.

Compte tenu de l'encombrement stérique induit par les noyaux phényles et de la forte répulsion mutuelle que doivent manifester les électrons célibataires, une conformation "trans" de la molécule autour de la liaison C-C centrale semble hautement probable. D'ailleurs la très forte intensité de la raie Raman caractérisant la vibration d'élongation de cette liaison suggère qu'il s'agit d'une vibration extrêmement symétrique de la molécule et confirme en cela l'assertion d'une conformation trans. En effet, dans cette conformation, le centre de symétrie de l'oscillation est confondu avec le centre de symétrie de la molécule.

Nous pouvons résumer de la manière suivante les considérations structurales que nous venons d'exposer :

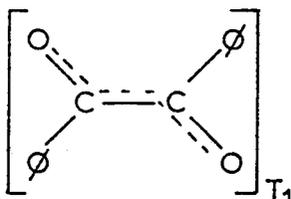
- La nature  $n\pi^*$  de l'état  $T_1$  du benzile est confirmée sans ambiguïté.
- La transition  $n\pi^*$  est essentiellement localisée sur le fragment dicarbone et les cycles phényles restent très peu impliqués dans cette transition. Une telle conclusion avait déjà été suggérée par une étude ENDOR réalisée par Chan et Heath (106).
- La transition  $n\pi^*$  se traduit par une augmentation de la densité électronique sur la liaison intercarbone centrale et par une diminution de la densité électronique sur les liaisons CO, entraînant une tendance à la coplanéité du groupement dicétonique.
- Une conformation trans-plane de ce groupement dicétonique est suggérée.

Ces considérations nous amènent à décrire l'état triplet  $T_1$  du benzile par une conformation intermédiaire entre les représentations suivantes :





que l'on peut résumer par la structure délocalisée suivante :



Ce résultat essentiel réalise une synthèse globale des différentes conclusions et hypothèses précédemment avancées concernant la structure et la configuration électronique de l'état triplet  $T_1$  du benzile (cf § I.C.2.) et en apporte une confirmation péremptoire.

Notons que, à partir de nos résultats expérimentaux, il nous est impossible de déterminer l'orientation des cycles phényles par rapport au plan du groupement dicarbone. Des considérations d'encombrement stérique suggèrent une conformation quasi-perpendiculaire (101) des cycles, ce qui est confirmé dans nos résultats par le fait que l'excitation  $n\pi^*$  reste très nettement localisée sur le groupement dicarbone. Cependant, le fait que les modes de vibration des cycles dans le plan 19b et 6b apparaissent couplés respectivement avec les vibrations d'élongation et de déformation dans le plan des liaisons CO serait plutôt en faveur d'une coplanéité des groupements phényle et dicarbone. Une conformation intermédiaire, où les cycles ne seraient ni contenus dans le plan du groupement dicarbone, ni perpendiculaire à ce plan, est probable.

Dans l'approximation où le groupement dicarbone central est rigoureusement plan, la symétrie de ce groupement est  $C_{2h}$ . Cette symétrie peut être étendue à l'ensemble de la molécule si les deux cycles phényles sont soit dans le plan du groupement dicarbone, soit perpendiculaires à ce plan. Si les cycles présentent par contre un angle de torsion par rapport à l'une ou l'autre de ces positions, la symétrie globale de la molécule devient  $C_2$  (nous supposons que les deux cycles restent équivalents).

Une dernière remarque concerne l'aspect large et asymétrique des deux raies attribuées aux modes d'élongation  $\nu_{CO}$  et  $\nu_{CO-CO}$  du groupement dicarbone par comparaison avec les vibrations des cycles. Nous suggérons

comme explication de cet effet qu'une certaine distribution de l'énergie vibrationnelle relative à ces modes normaux soit générée par la présence de fluctuations de la géométrie d'équilibre des liaisons CO et CO-CO. De telles fluctuations sont envisageables si les puits de potentiel décrivant ces modes présentent des minima d'énergie larges et plats. En d'autres termes, ceci revient à supposer que l'état  $T_1$  peut être constitué d'une distribution de molécules ayant des conformations légèrement différentes du fragment dicarbone. Une telle hypothèse avait été proposée précédemment pour interpréter la largeur particulièrement importante de la raie Raman observée entre 1150 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'état triplet  $T_1$  du 2,2'-diméthylbenzile. En effet, dans ce cas, les atomes d'hydrogène des groupements méthyles s'approchent fortement des atomes d'oxygène lorsque les cycles tendent à se placer dans le plan du groupement dicarbone. On peut imaginer que les mouvements de torsion et de rotation des groupes méthyles ainsi que les mouvements de torsion des cycles phényles autour des axes des liaisons Ccycle-CO induisent des fluctuations de charge autour des atomes d'oxygène et entraînent des oscillations de la densité électronique sur les liaisons CO et CO-CO.

De tels effets de distribution de la conformation ont déjà été mentionnés pour diverses espèces aromatiques excitées telles que l'état triplet  $T_1$  du benzène (148,149), l'état triplet  $T_1$  de la tétraméthyl-p-phénylènediamine (150) et l'état singulet  $S_1$  du trans-stilbène (151,152).

## 2) Structure moléculaire et réactivité de l'état triplet résonnant, $T_n$

Nous allons maintenant discuter de l'activité et des intensités Raman de résonance et essayer d'en dégager quelques informations sur la nature de la transition électronique résonnante  $T_n \leftarrow T_1$  et sur les propriétés structurales de l'état  $T_n$ .

La forte intensité de la bande d'absorption  $T_n \leftarrow T_1$  et l'importante exaltation par résonance du spectre Raman obtenu pour l'état  $T_1$  indiquent que la diffusion Raman de résonance est dans ce cas dominée essentiellement par un processus de type Franck-Condon. Par conséquent, on peut attendre que seuls

les modes totalement symétriques du benzile à l'état triplet soient fortement exaltés par résonance et donc détectés. Ces modes seront d'autant plus exaltés qu'ils seront liés au chromophore impliqué dans la transition  $T_n \leftarrow T_1$ . Par conséquent, l'activité du spectre Raman de résonance de  $T_1$  et les intensités relatives des raies peuvent être perçues comme directement représentatives de la distortion de la molécule en passant de  $T_1$  à  $T_n$ .

Si l'on considère l'activité des spectres, l'hypothèse d'un processus de diffusion de type Franck-Condon semble bien confirmée par le fait que, pour la molécule de benzile, seuls les modes les plus symétriques dans la géométrie trans-coplanaire décrits ci-dessus sont observés.

L'effet de résonance le plus spectaculaire est certainement l'exaltation considérable de la raie caractérisant le mode d'élongation de la liaison CC centrale du fragment dicarbonyle. Comme nous l'avons discuté auparavant, cette exaltation révèle la très haute symétrie de cette vibration et apporte une confirmation notable de la conformation "trans" du groupement dicarbonyle. Cependant, elle indique aussi que la liaison CC centrale de ce groupement est l'une des plus perturbées de la molécule au cours de la transition  $T_n \leftarrow T_1$ .

Par contre, la faible intensité observée pour le mode d'élongation symétrique des liaisons CO contraste singulièrement avec la forte exaltation de la raie  $\nu_{CO-CO}$  dont nous venons de parler. Ce faible effet de résonance indique que les liaisons CO sont peu modifiées en passant de l'état  $T_1$  à l'état  $T_n$ . On peut donc prévoir que l'appauvrissement de la densité électronique qui caractérise ces liaisons dans l'état  $T_1$  soit approximativement conservé lors de la transition, c'est-à-dire que l'état  $T_n$  soit de nature  $n\pi^*$  comme  $T_1$ .

Une troisième remarque essentielle concernant les exaltations d'intensité Raman par résonance se rapporte à l'activité notable de plusieurs modes des cycles phényles, principalement les modes 8a, 19a, 9a, 18a, et 12 dans le cas du benzile. Une caractéristique commune de ces vibrations est leur symétrie par rapport à l'axe local  $C_2$  passant par la liaison Ccycle-CO. Ainsi, tandis que nous avons montré précédemment que les noyaux phényles du benzile sont peu

impliqués dans la perturbation structurale accompagnant la transition  $S_0 \rightarrow T_1$ , ils apparaissent au contraire sensiblement impliqués dans la transition  $T_n \leftarrow T_1$ . De plus, la distortion de la géométrie cyclique en passant de  $T_1$  à  $T_n$  doit respecter la symétrie de l'axe local  $C_2$  défini ci-dessus.

Ces différentes considérations suggèrent donc que la transition électronique résonnante de l'état  $T_1(n\pi^*)$  du benzile résulte d'une excitation de type  $\pi\pi^*$ , c'est-à-dire qu'elle conduit à un état  $T_n$  également  $\pi\pi^*$ , mais se distinguant de  $T_1$  par une distribution de l'excitation électronique très différente. Alors que cette excitation est localisée sur le groupement dicarbone dans l'état  $T_1$ , elle apparaît délocalisée sur l'ensemble de la molécule dans l'état  $T_n$ . La redistribution électronique la plus simple que nous pouvons envisager, mettant en jeu les cycles phényles et la liaison CC centrale, est un transfert de l'excitation électronique du fragment dicarbone vers les cycles. Dans cette hypothèse, la charge  $\pi$  de la liaison centrale CO-CO est transférée sur les cycles, conduisant à une distortion quinoïdale de ceux-ci, à un renforcement du caractère  $\pi$  des liaisons Ccycle-CO et à un fort affaiblissement de la liaison centrale CO-CO. Ceci revient à décrire la structure  $T_n$  comme résultant de deux fragments benzoyles plans présentant une distortion quinoïdale, faiblement liés entre eux. Une diminution de la coplanéité des deux groupements carbonyles est ainsi possible.

Cependant, une telle perturbation des liaisons Ccycle-CO devrait se manifester sur le spectre Raman de résonance de  $T_1$  par une exaltation marquée de la raie relative au mode d'élongation en phase de ces liaisons. Or, aucune raie n'a été assignée à ce mode dans la discussion des attributions ci-dessus (cf § III.C). Nous suggérons de lui faire correspondre dans le spectre de BZ-H<sub>10</sub> la raie relevée à 984 cm<sup>-1</sup> dont l'attribution n'a pas été discutée. Cette raie est observée à une fréquence très voisine dans les dérivés méthylés du benzile (cf. tableau III-2) et l'abaissement de 32 cm<sup>-1</sup> de sa fréquence par deutériation est en accord avec cette attribution. La valeur très faible de cette fréquence relativement à celle de l'état  $S_0$  (1291 cm<sup>-1</sup>) est en accord avec une déconjugaison électronique complète des cycles phényles et du

groupement dicarbone dans l'état  $T_1$ .

Un point essentiel de la structure proposée ci-dessus pour l'état  $T_n$  résonnant est le net affaiblissement de la liaison intercarbonyle qui rend la molécule semblable à deux groupements benzoyles rigides, faiblement liés. Cette représentation permet d'expliquer la grande réactivité de cet état  $T_n$  (72,77) et notamment l'observation par Mc Gimpsey et Scaiano (cf. § I-C-3) d'un processus biphotonique de clivage du benzile conduisant à la production de deux radicaux benzoyles  $\Phi\text{-CO}'$ , à partir de cet état. Cette structure présente également un bon accord avec la suggestion de Mukai et col. qu'une structure  $T_n$  gauche pourrait être proposée pour expliquer la grande réactivité de cet état.

**CHAPITRE IV**

**ETUDE DES PRODUITS DE PHOTOREDUCTION DU BENZILE**

#### IV ETUDE DES PRODUITS DE PHOTOREDUCTION DU BENZILE

Nous présentons dans ce chapitre une étude par diffusion Raman de résonance résolue dans le temps des produits de photoréduction du benzile obtenus dans différents solvants.

Après une première partie (§ A) consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et à l'identification des produits obtenus dans les différents solvants, nous discuterons ensuite (§ B) des attributions proposées et en déduirons quelques renseignements sur la structure de ces intermédiaires réactionnels.

##### A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

###### 1) Solvants donneurs d'atome d'hydrogène

Les spectres Raman de résonance résolus dans le temps du benzile et de ses deux dérivés isotopiques ont été enregistrés avec une longueur d'onde d'impulsion de pompe à 248 nm (2 mJ, 20 ns), une longueur d'onde d'impulsion de sonde à 370 nm (1,5 mJ, 8 ns) et un retard entre les deux impulsions de 100 ns. L'excitation à 370 nm a été choisie car la bande d'absorption la plus intense des produits de photoréduction du benzile se situe à cette longueur d'onde (cf. figures I-9, I-10 et I-11).

Les spectres transitoires obtenus dans le méthanol après soustraction des bandes du solvant et correction de la ligne de base sont présentés sur la figure IV-1. Notons que les espèces transitoires présentent une activité de résonance faible et que l'obtention d'un rapport signal/bruit tel que celui observé sur les spectres de BZ-H<sub>10</sub> et BZ-<sup>18</sup>O<sub>2</sub> nécessite d'ajouter une dizaine de spectres résultant chacun de l'accumulation de 5000 impulsions laser. Le spectre du composé deutérié est très difficilement obtenu car une luminescence importante, provenant vraisemblablement d'une impureté (bien que le produit ait été purifié par sublimation) masque le signal Raman et entraîne une dégradation rapide de la solution lors de son irradiation. Ces spectres

ont été répétés de nombreuses fois en utilisant pour chaque enregistrement une solution renouvelée afin de vérifier leur reproductibilité.

Ces spectres présentent une bande intense vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  (1584, 1581 et  $1552\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-H}_{10}$ ,  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  et  $\text{BZ-D}_{10}$  respectivement), deux bandes moins intenses vers 1180 et  $990\text{ cm}^{-1}$  et quelques raies très faibles. Les fréquences de ces raies sont reportées dans le tableau IV-1. Elles sont différentes de celles relevées sur le spectre de l'état triplet  $T_1$ . Nous avons par conséquent écarté l'hypothèse qu'il puisse s'agir d'un spectre de l'état triplet  $T_1$  obtenu en résonance avec une transition électronique différente de celle à 483 nm ; le spectre d'absorption triplet/triplet présente d'ailleurs un minimum à 370 nm (cf figure I-8).

En présence de triéthylamine (TEA) dans la solution ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}\text{M}$ ), on obtient des spectres très voisins des précédents, aussi bien pour les fréquences que pour les intensités relatives des raies (cf figure IV-2). Cependant, trois modifications sensibles peuvent être mentionnées :

- une bande apparaît à  $1520\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{BZ-H}_{10}$ ,  $1512\text{ cm}^{-1}$  dans celui de  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  et  $1504\text{ cm}^{-1}$  dans celui de  $\text{BZ-D}_{10}$ .

- la fréquence de la raie à  $1584\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{BZ-H}_{10}$  passe à  $1591\text{ cm}^{-1}$ , soit un glissement de fréquence de  $+7\text{ cm}^{-1}$ . Une augmentation de fréquence voisine est observée pour  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  ( $+6\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{BZ-D}_{10}$  ( $+8\text{ cm}^{-1}$ ).

- la fréquence des raies relevées à 989, 990 et  $950\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{BZ-H}_{10}$ ,  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  et  $\text{BZ-D}_{10}$  passent respectivement à 997, 995 et  $956\text{ cm}^{-1}$  soit une augmentation de fréquence comprise entre 5 et  $8\text{ cm}^{-1}$ .

Les raies à  $1182\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{BZ-H}_{10}$  et  $1183\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  ne sont pas sensibles à l'addition de TEA. La faible intensité des spectres nous empêche de pouvoir observer des modifications qui pourraient apparaître sur les raies de plus faible intensité.

Notons que l'addition de TEA entraîne la disparition de la luminescence intense observée pour le composé deutérié sans doute par désactivation de l'espèce transitoire à l'origine de cette luminescence.

A partir de ces résultats, nous pouvons affirmer qu'une deuxième espèce apparaît lors de l'addition de TEA.

Les espèces à l'origine des spectres transitoires obtenus dans le méthanol pur et en présence de TEA sont donc deux entités différentes mais de structures très proches puisque les fréquences des raies relevées sont très

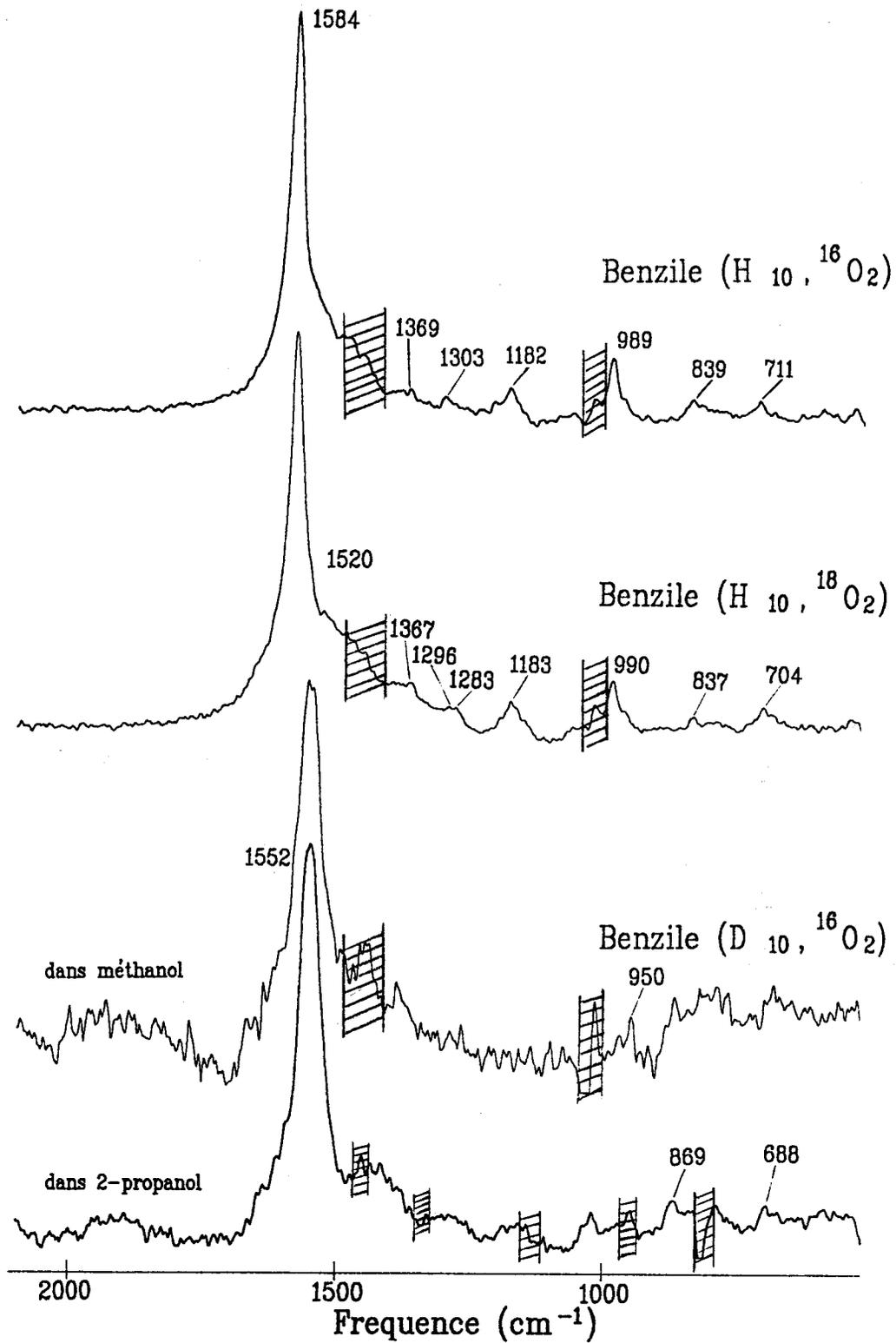


Figure IV-1 : Spectres Raman de résonance du benzile (H<sub>10</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>), du benzile (H<sub>10</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) dans le méthanol, du benzile (D<sub>10</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) dans le méthanol et le 2-propanol avec  $\lambda_{pompe} = 248$  nm et  $\lambda_{sonde} = 370$  nm.

Les raies du solvant sont soustraites.

 zones de soustraction du solvant.

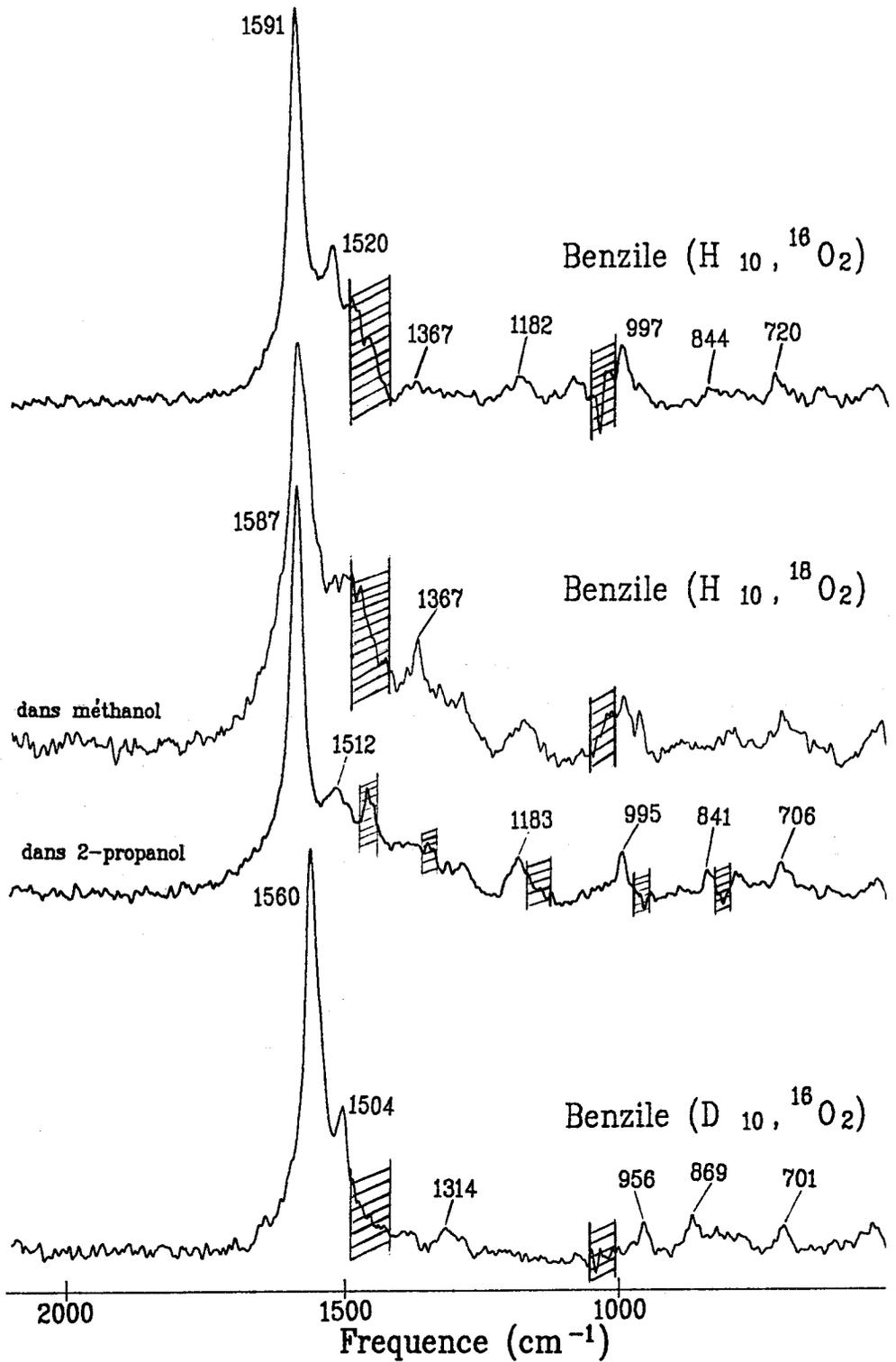


Figure IV-2 : Spectres Raman de résonance du benzile ( $H_{10}, {}^{16}O_2$ ), du benzile ( $D_{10}, {}^{16}O_2$ ) dans le méthanol + TEA, du benzile ( $H_{10}, {}^{18}O_2$ ) dans le méthanol + TEA et le 2-propanol + TEA avec  $\lambda_{pompe} = 248 \text{ nm}$  et  $\lambda_{sonde} = 370 \text{ nm}$ .

Les raies du solvant sont soustraites.

 zones de soustraction du solvant.

Attributions	Benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ )			Benzile ( $H_{10}, ^{18}O_2$ )			Benzile ( $D_{10}, ^{16}O_2$ )		
	$S_0$	Cétyle	Anion	$S_0(a)$	Cétyle(b)	Anion(c)	$S_0(a)$	Cétyle(b)	Anion(c)
8a	1594	1584	1591	1595(+1)	1581(-3)	1587(-4)	1562(-32)	1552(-32)	1560(-31)
$\nu CO + \nu CC$		1530/1550	1520		1520	1512(-8)			1504(-16)
$\nu$ Cycle-CO		1369	?1367		1367(-2)	?1367		{ ?1289(-80) ?1271(-98)	1314
$\nu CO + \nu CC$		1303			{ ?1296(-7) ?1283(-20)			{ ?1289(-14) ?1271(-32)	
9a	1177	1182	1182	1177(0)	1183(+1)	1183(+1)	890(-287)	869(-313)	869(-313)
12	999	989	997	999(0)	990(+1)	995(-2)	956(-43)	950(-39)	956(-41)
?		839	?844		837(-2)	?841(-3)			
$1 + \delta CO$	700	711	720	700(0)	704(-7)	706(-14)	{ 671(-29) 660(-40)	688(-23)	701(-19)

Tableau IV-1: Fréquences ( $cm^{-1}$ ) et attributions des spectres Raman de résonance du radical anion et du radical cétyle du benzile et de ses dérivés isotopiques.

(a) les valeurs entre parenthèses indiquent les déplacements de fréquence par rapport à l'état fondamental du benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ ).

(b) les valeurs entre parenthèses indiquent les déplacements de fréquence par rapport au radical cétyle du benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ ).

(c) les valeurs entre parenthèses indiquent les déplacements de fréquence par rapport au radical anion du benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ ).

$\nu$ : élongation,  $\Delta$ : déformation.



observée à  $1582 \text{ cm}^{-1}$  (probablement le radical cétyle) et une espèce B caractérisée notamment par les raies relevées à 1727, 1612, 1473, 1341 et  $1224 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de  $\text{BZ-H}_{10}$ . La raie à  $988 \text{ cm}^{-1}$  semble présenter une double contribution des deux espèces.

Les intensités des raies caractéristiques de l'espèce B augmentent relativement à celles de l'espèce A lorsque la concentration du benzile diminue et lorsque l'énergie de l'impulsion de pompe augmente. Ce dernier comportement suggère un processus de formation biphotonique pour cette espèce B.

Lorsque le décalage temporel entre les deux impulsions augmente, les intensités des raies de l'espèce B diminuent relativement à celles de l'espèce A. Cette évolution nous indique que la durée de vie du composé B est beaucoup plus courte que celle du composé A. En effet, pour des retards variant de 60 à 150 ns, l'intensité du spectre de l'espèce A varie très peu alors que le spectre de l'espèce B diminue sensiblement (il était largement majoritaire 60 ns après l'impulsion de pompe). Notons que les spectres présentés (cf. figure IV-6) ont été normalisés par rapport à la raie de l'acétonitrile située à  $918 \text{ cm}^{-1}$ .

L'addition de TEA dans la solution entraîne une modification très sensible du spectre : les raies caractéristiques de l'espèce B disparaissent, et il n'est plus possible d'observer que trois raies à 1589, 1520 et  $998 \text{ cm}^{-1}$ , soit les trois raies les plus intenses caractéristiques du radical anion.

Le spectre de  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  a également été enregistré mais notons que pour le dérivé deutérié, comme précédemment dans le méthanol, une luminescence importante masque la diffusion Raman transitoire et il n'a pas été possible d'obtenir le spectre dans l'acétonitrile. Seule la raie la plus intense à  $1578 \text{ cm}^{-1}$  a pu être mise en évidence.

Comme nous l'avons observé dans des solutions de méthanol, l'excitation photolytique du benzile dans des solutions d'acétonitrile pur et en présence de TEA conduit respectivement à la formation du radical cétyle et du radical anion. Cependant, une autre espèce, B, est formée efficacement en l'absence de TEA, vraisemblablement selon un processus biphotonique. Cette espèce n'était pas formée en milieu alcoolique. Nous pouvons lui proposer deux attributions possibles :

- d'une part, le radical cation  $(\Phi\text{-CO-CO-}\Phi)^{\cdot+}$  résultant de l'ionisation

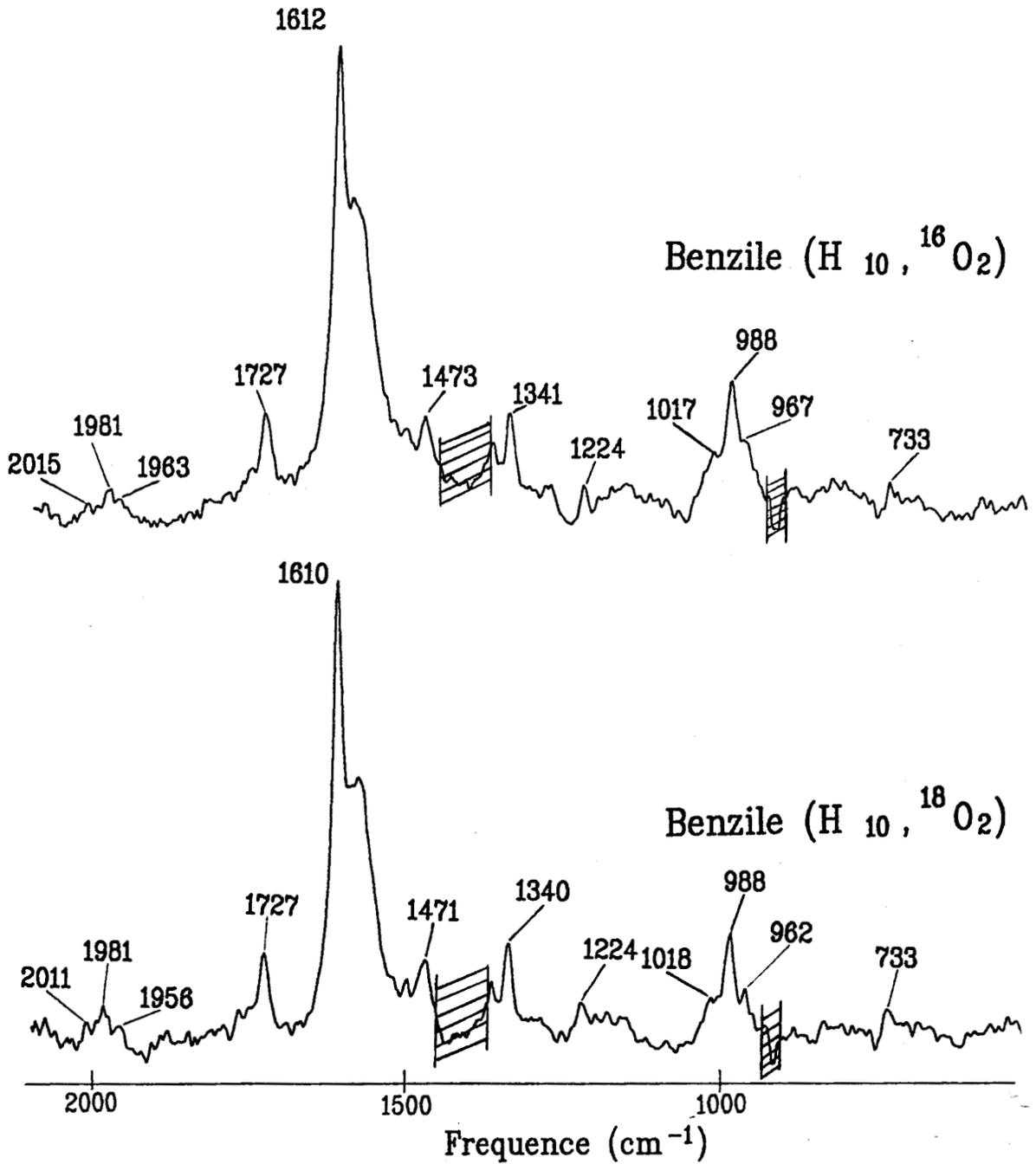


Figure IV-3 : Spectres Raman de résonance du benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ ) et du benzile ( $H_{10}, ^{18}O_2$ ) dans l'acétonitrile avec  $\lambda_{pompe} = 248$  nm et  $\lambda_{sonde} = 370$  nm.

 zones de soustraction du solvant.

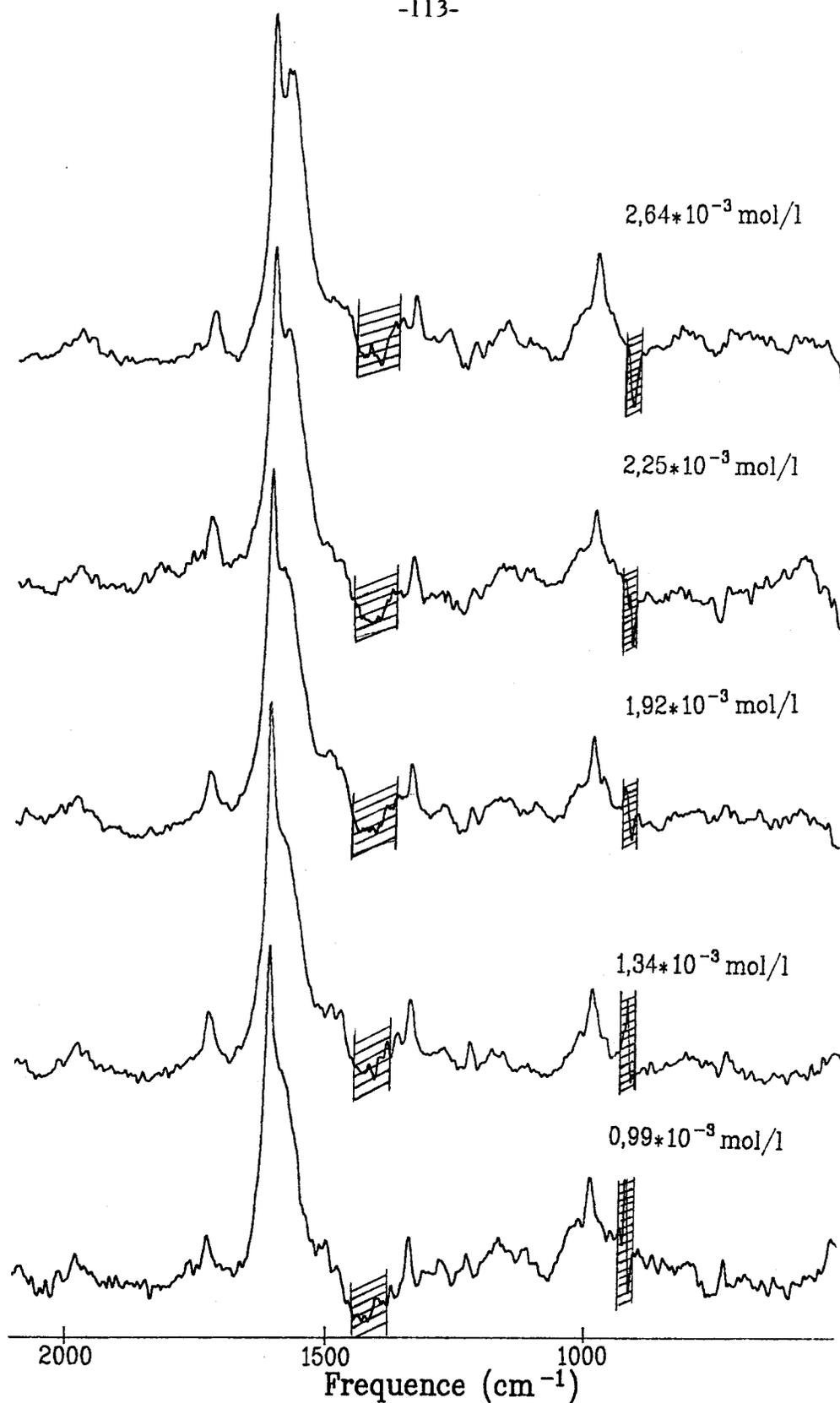


Figure IV-4 : Spectres Raman de résonance du benzile (H<sub>10</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) dans l'acétonitrile en fonction de la concentration.

(λpompe = 248 nm, λsonde = 370 nm).

▨ zones de soustraction du solvant.

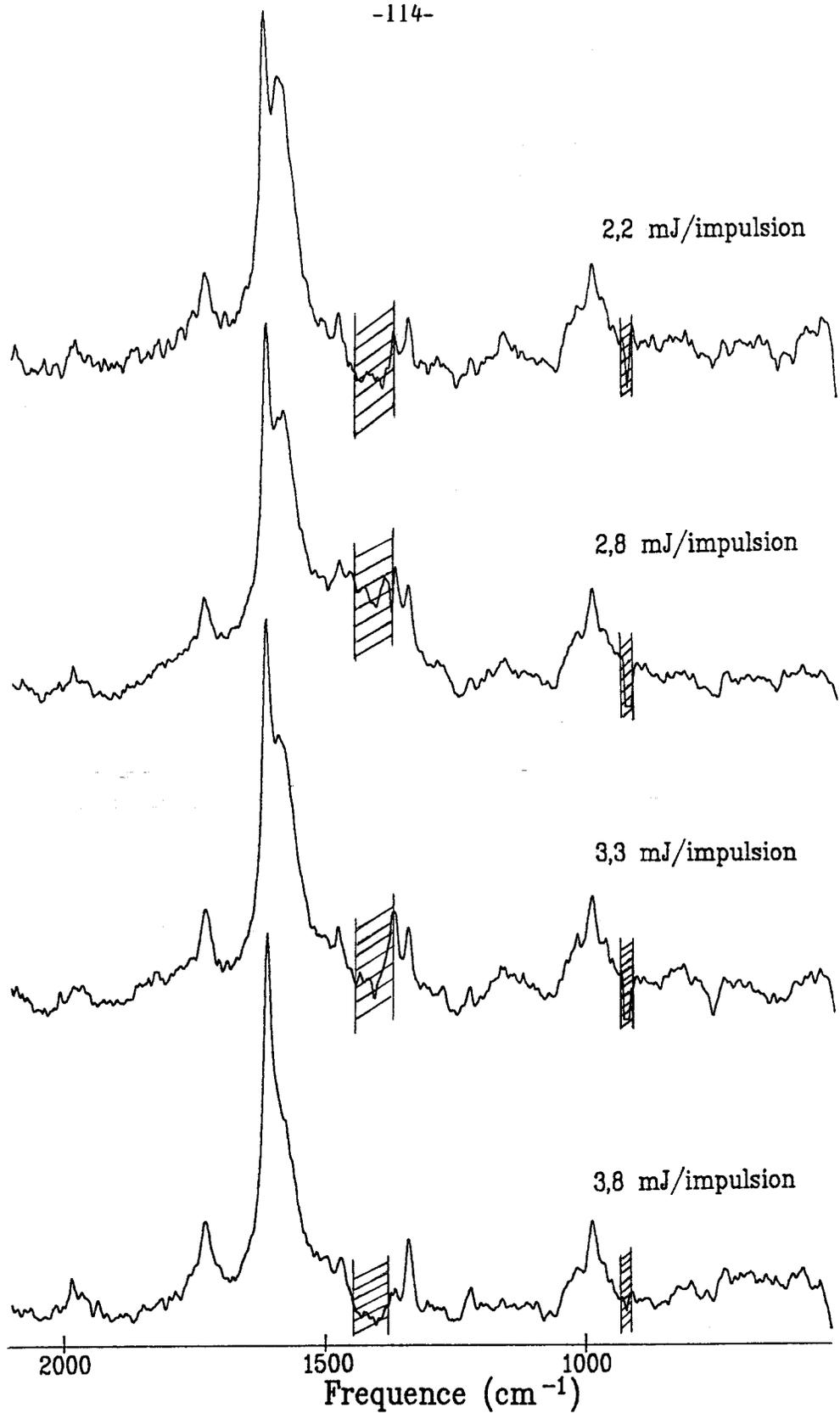


Figure IV-5 : Spectres Raman de résonance du benzène ( $\text{H}_{10}, {}^{16}\text{O}_2$ ) dans l'acétonitrile en fonction de l'énergie de pompe.

( $\lambda_{\text{pompe}} = 248 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{sonde}} = 370 \text{ nm}$ ).

 zones de soustraction du solvant.

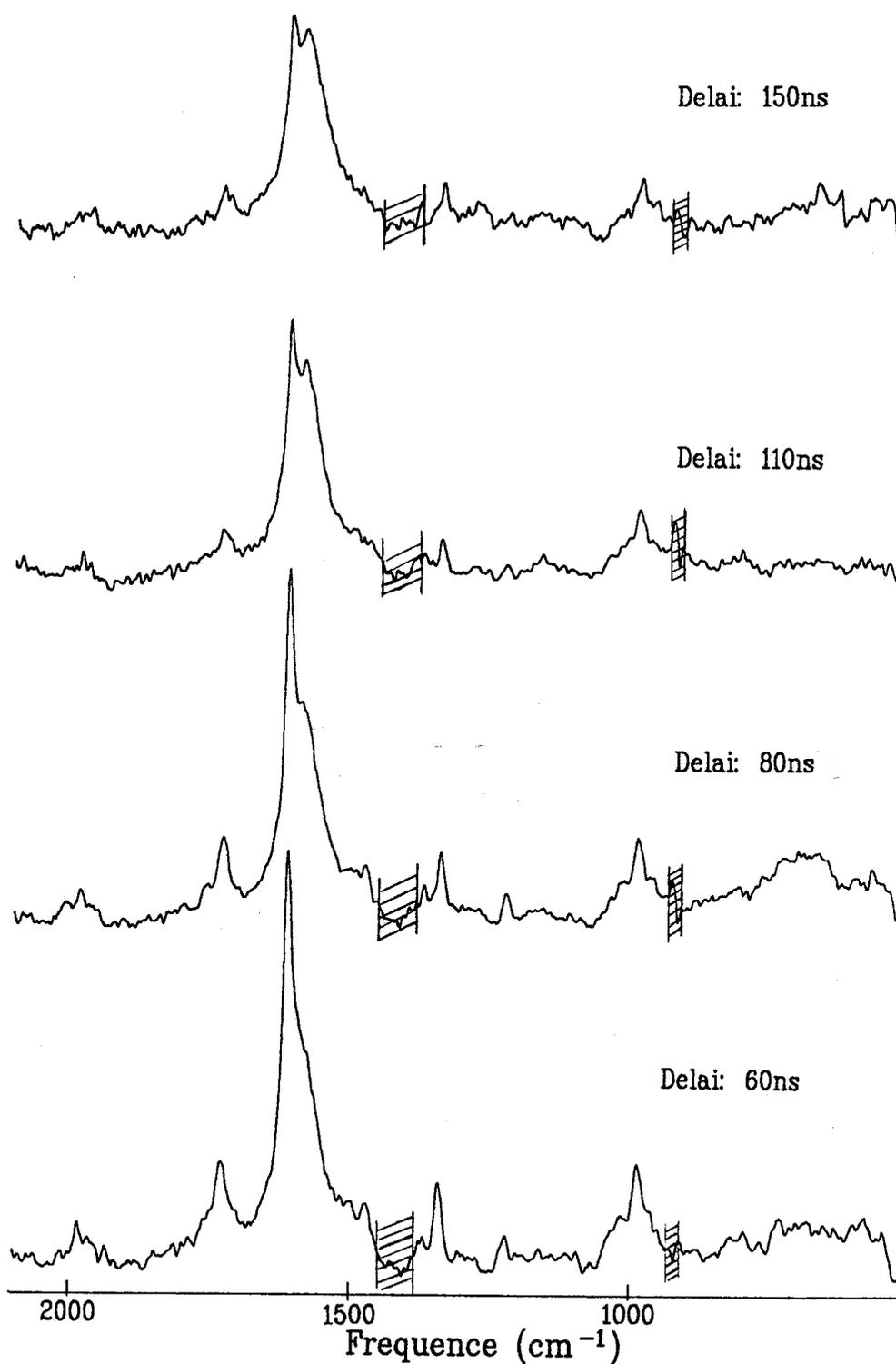


Figure IV-6 : Spectres Raman de résonance du benzène ( $\text{H}_{10}, {}^{16}\text{O}_2$ ) dans l'acétonitrile en fonction du délai entre les deux impulsions. ( $\lambda_{\text{pompe}} = 248 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{sonde}} : 370 \text{ nm}$ ).

 zones de soustraction du solvant.

Attributions	Benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ )		Benzile ( $H_{10}, ^{18}O_2$ )	
	$S_0$	produit biphotonique	$S_0$	produit biphotonique
12+18a		2015		2011
12+12		1981		1981
12+ (CCC+CO)		1983		1958
12+1		1727		1727
8a	1594	1612	1595	1610
1+1? 19a?		1473		1471
$\nu$ Ccycle-CO	{ 1291 1212	1341	{ 1291 1210	1340
9a	1177	1224	1172	1224
18a	1020	1017	1020	1018
12	999	988	999	988
$\nu$ (CCC+CO)+ $\Delta$ (CCC+CO)		967		962
1	700	733	700	733

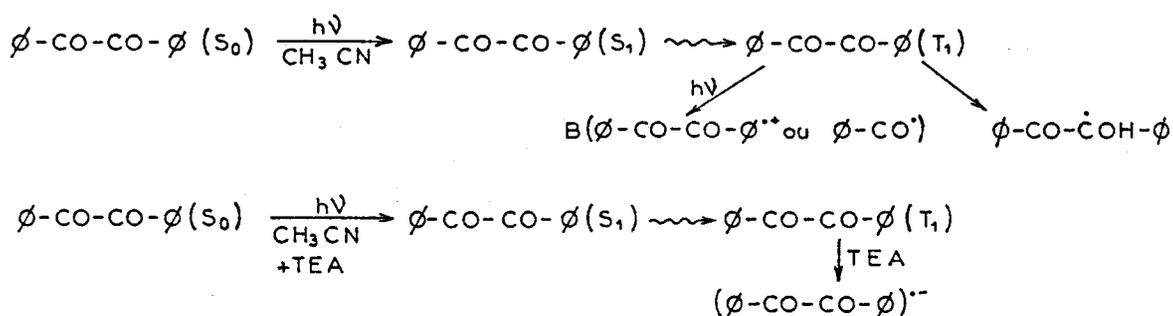
Tableau IV-2: Fréquences ( $cm^{-1}$ ) et attributions des spectres Raman de résonance du produit biphotonique du benzile ( $H_{10}, ^{16}O_2$ ) et du benzile ( $H_{10}, ^{18}O_2$ ).

$\nu$ : élongation,  $\Delta$ : déformation.

biphotonique du benzile. Un tel processus est en effet couramment observé dans l'acétonitrile pour les molécules aromatiques. Cette hypothèse est en accord avec la disparition de cette espèce en présence de TEA, c'est-à-dire en milieu basique qui défavorise fortement l'obtention d'espèce cationique en solution.

- d'autre part, le radical benzyle ( $\phi\text{-CO}\cdot$ ) produit par coupure homolytique de la liaison CC centrale du benzile. Ce processus a, en effet, été clairement mis en évidence par des mesures d'absorption et d'émission transitoires (cf § I.C.3). Le fait de ne plus observer le spectre du radical benzyle en présence de TEA peut s'expliquer par une désactivation rapide de l'état triplet  $T_1$  intermédiaire par transfert d'électron. Dans ce cas la probabilité pour que l'état  $T_1$  absorbe un second photon deviendrait alors très faible et le processus de coupure homolytique serait négligeable. Le fait de ne pas avoir observé le spectre du radical benzyle dans le méthanol peut s'expliquer par une désactivation rapide de l'état  $T_1$  intermédiaire par transfert d'atome d'hydrogène à partir du solvant. La durée de vie très courte du produit formé biphotoniquement est en accord avec les études réalisées sur les durées de vie des radicaux benzyles (cf § I.C.3.).

L'ensemble de ces résultats peut se résumer comme suit :



## B - ATTRIBUTION DES SPECTRES - DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous allons tenter, malgré la mauvaise qualité des spectres et le peu d'information qu'ils fournissent, d'établir une attribution des vibrations observées pour le radical cétyle et le radical anion, et suggérer quelques hypothèses concernant les structures de ces radicaux. Une attribution partielle des vibrations de l'espèce transitoire formée

biphotoniquement sera finalement considérée. Les fréquences et les attributions sont regroupées, pour chacune de ces espèces et chacun des dérivés isotopiques dans les tableaux IV-1 et IV-2.

### 1) Le radical cétyle

Les trois raies les plus intenses du spectre du radical cétyle, 1584, 1182 et 989  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-H}_{10}$ , peuvent être attribuées sans équivoque car elles sont facilement identifiées dans les trois isotopes du benzile par analogie avec les attributions des états  $S_0$  et  $T_1$ .

Aucune de ces trois raies n'est sensible à la substitution isotopique de l'oxygène (déplacement de fréquence maximum de 3  $\text{cm}^{-1}$  entre les deux dérivés  $\text{BZ-H}_{10}$  et  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$ ) et ne peut donc être attribuées à une vibration relative aux groupements carbonyles.

Les raies relevées à 1584 et 989  $\text{cm}^{-1}$  sont abaissées à 1552  $\text{cm}^{-1}$  (-32  $\text{cm}^{-1}$ ) et 950  $\text{cm}^{-1}$  (-39  $\text{cm}^{-1}$ ) par deutériation des cycles. Elles sont assignées aux vibrations 8a et 12 du cycle phényle respectivement ( $\Delta\nu = -32$  et  $-43$   $\text{cm}^{-1}$  pour l'état fondamental).

La raie à 1182  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à celles attribuées à la vibration  $\delta\text{CCH}$  9a dans le spectre de l'état fondamental et le premier état triplet  $T_1$  (-287 et -333  $\text{cm}^{-1}$  respectivement).

L'attribution des quatre raies de très faibles intensités situées à des fréquences de 1369, 1303, 839 et 711  $\text{cm}^{-1}$  est beaucoup plus difficile.

La raie à 1369  $\text{cm}^{-1}$  est insensible à la substitution  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  (-2  $\text{cm}^{-1}$ ) et ne correspond donc pas à une vibration du groupement carbonyle. Sa fréquence n'est proche d'aucune vibration symétrique des cycles phényles dans l'état fondamental. La mauvaise qualité du spectre du dérivé deutérié ne nous permet pas de la corrélérer avec certitude à l'une des raies de ce spectre. Cependant deux signaux faibles relevés aux fréquences de 1289 et 1271  $\text{cm}^{-1}$  paraissent être les plus appropriés pour cette corrélation. D'après sa fréquence et les effets isotopiques qui la caractérise, il nous semble que cette raie à 1369  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à une vibration d'élongation des liaisons Cycle-CO.

La raie observée à 1303  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{BZ-H}_{10}$  est aussi difficilement corrélable aux raies des dérivés  $\text{BZ-D}_{10}$  et  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$ . Les seuls signaux observés dans cette région sont deux raies d'extrêmement faible

intensité vers 1296 et 1283  $\text{cm}^{-1}$  (BZ- $^{18}\text{O}_2$ ) et 1289 et 1271  $\text{cm}^{-1}$  (BZ-D $_{10}$ ). L'une de ces deux dernières a déjà été proposée comme homologue de la raie à 1369  $\text{cm}^{-1}$  de BZ-H $_{10}$ . La raie de fréquence 1303  $\text{cm}^{-1}$  semble donc sensible aussi bien à l'échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  qu'à la deutériation des cycles. Elle correspond probablement à une vibration mixte d'élongation des liaisons CO et des liaisons CC.

La raie relevée à 839  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas sensible à l'échange isotopique de l'oxygène et donc l'éventualité de l'assigner à une vibration du groupement carbonyle est écartée. Aucun homologue ne peut lui être rapproché avec certitude dans le dérivé deutérié et donc aucune attribution précise ne peut être faite.

La raie située à 711  $\text{cm}^{-1}$  apparaît à une fréquence proche de la vibration 1 du cycle phényle dans l'état fondamental (700  $\text{cm}^{-1}$ ) et présente une diminution de fréquence lors de la deutériation des cycles (-23  $\text{cm}^{-1}$ ) comparable à celle de cette vibration dans  $S_0$  (-29 ou -40  $\text{cm}^{-1}$ ). De ce point de vue, elle correspond bien au mode 1. Cependant, le déplacement de fréquence de cette raie lors de l'échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  (-7  $\text{cm}^{-1}$ ) indique qu'un couplage de cette vibration avec un mode relatif aux liaisons carbonyles apparaît dans le radical cétyle contrairement à ce qui avait été observé dans l'état fondamental. Ce couplage est plus important que celui observé pour l'état triplet  $T_1$ .

## 2) Le radical anion

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'analogie structurale du radical cétyle et radical anion du benzile se manifeste par une grande ressemblance des spectres Raman, aussi bien concernant les fréquences que l'activité de résonance. Nous calquons donc l'attribution des raies du radical anion sur celle proposée ci-dessus pour le radical cétyle.

Ainsi, les raies observées à 1591, 1182, 997 et 720  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'anion de BZ-H $_{10}$  correspondent aux mêmes vibrations que les raies situées à des fréquences proches dans le radical cétyle, c'est-à-dire aux modes 8a, 9a, 12 et 1+ $\delta\text{CO}$  respectivement (les déplacements de fréquence observés lors de l'échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$  ou lors de la deutériation des cycles sont très voisins).

La raie qui apparaît à  $1520\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du radical anion est abaissée de  $8\text{ cm}^{-1}$  lors de la substitution isotopique de l'oxygène et de  $16\text{ cm}^{-1}$  par deutériation des cycles. Du fait de ces effets isotopiques, cette raie ne correspond à aucune vibration typique du cycle phényle. Il s'agit donc plutôt d'une vibration couplée mettant en jeu les modes d'élongation des liaisons CO et des liaisons CC du groupement Ccycle-CO-CO-Ccycle. Notons que, bien qu'elle n'ait pas été clairement observée dans le spectre du radical cétyle, un épaulement situé vers  $1530\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  pourrait lui être corrélé.

Nous associons la raie relevée à  $1367\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du radical anion de BZ-H<sub>10</sub> à celle observée à  $1314\text{ cm}^{-1}$  pour dérivé BZ-D<sub>10</sub>, et l'attribuons, par analogie avec le radical cétyle, à un mode d'élongation des liaisons Ccycle-CO.

### 3) Discussion

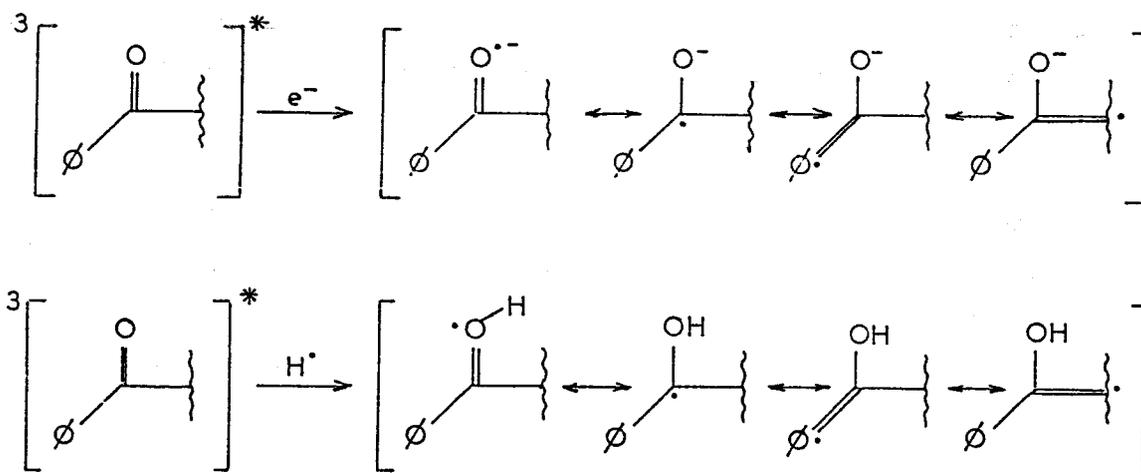
En raison du faible nombre de vibrations observées et du manque de précision des attributions, il est difficile de déduire des spectres Raman des informations précises quant aux structures du radical anion et du radical cétyle du benzile. Cependant différents aspects peuvent être soulignés.

Les quelques raies caractérisant sans ambiguïté les modes de cycle (8a, 9a, 12, 1) apparaissent à des fréquences proches de celles de la molécule neutre à l'état fondamental. Par conséquent, les noyaux phényles semblent peu perturbés par la réduction de la molécule. Cependant, les modes 8a et 1 sont plus sensibles à la substitution des atomes d'oxygène qu'ils ne l'étaient dans les états S<sub>0</sub> et T<sub>1</sub>. Par ailleurs, les vibrations du groupement dicarbone Ccycle-CO-CO-Ccycle semblent beaucoup plus perturbées. Trois raies aux alentours de  $1520$ ,  $1370$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  ont été assignées à ce groupement. Elles sont toutes sensibles à la deutériation des cycles et, à part la seconde, à l'échange isotopique de l'oxygène. De par leurs fréquences et déplacements isotopiques, elles n'ont pas d'analogues dans les spectres des espèces S<sub>0</sub> et T<sub>1</sub> et sont difficilement corrélables aux vibrations de ces états. Ce sont probablement des vibrations mixtes mettant en jeu les élongations des liaisons CC et CO du groupement Ccycle-CO-CO-Ccycle. Aucune raie ne correspond à un mode mettant en jeu principalement les vibrations d'élongation des liaisons CO, contrairement à ce qui était observé pour les états S<sub>0</sub> et T<sub>1</sub>. L'énergie de

cette vibration interne semble être distribuée sur plusieurs modes normaux entre 1300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , soit une valeur moyenne très inférieure à celle de l'état fondamental ( $\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ ). La fréquence de la vibration d'élongation des liaisons Ccycle-CO notée à 1369  $\text{cm}^{-1}$  (cétyle) et 1367  $\text{cm}^{-1}$  (anion) est au contraire nettement supérieure aux valeurs relevées dans le spectre de l'état fondamental (1291 et 1212  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ces diverses observations concernant d'une part les variations de fréquence des vibrations  $\nu\text{CO}$  et  $\nu\text{Ccycle-CO}$ , d'autre part les accroissements des couplages entre les modes de cycle et ceux du groupement Ccycle-CO-CO-Ccycle, en passant du benzile  $S_0$  au radical anion ou au radical cétyle, suggèrent qu'un transfert de charge partiel des carbonyles vers les cycles a lieu lors de la réduction, conduisant à une distortion de type quinoïdal et à un appauvrissement électronique des liaisons carbonyles.

Une structure présentant une délocalisation  $\pi$  sur l'ensemble du squelette central Ccycle-CO-CO-Ccycle peut rendre compte de l'ensemble de ces observations.



Selon ce modèle, les structures des espèces réduites, radical anion ou radical cétyle, seraient intermédiaires entre celles proposées pour les états triplet  $T_1$  et  $T_n$ .

Cependant, rappelons que ces conclusions sont extrêmement hypothétiques, et qu'elles reposent sur des attributions Raman incomplètes qui peuvent être remises en question par l'obtention de meilleurs spectres. De plus, la conformation du groupement dicarbone reste inconnue et soulève de nombreuses

questions : les deux groupes carbonyles de l'anion sont-ils équivalents ou la charge est-elle localisée sur l'un d'eux ? La conformation est-elle cis, trans ou intermédiaire ? Le proton du radical cétyle stabilise-t-il une conformation cis en pontant les deux atomes d'oxygène ? La réduction affecte-t-elle les deux moitiés de la molécule de manière équivalente ou ne concerne-t-elle que l'une de ces moitiés, l'autre restant non perturbée et découplée ?

Considérons maintenant les effets de résonance. Un seul mode donne lieu à une forte exaltation d'intensité dans les spectres du radical anion et du radical cétyle enregistré à 370 nm : il s'agit du mode 8a, vibration très caractéristique et localisée des cycles phényles, correspondant à une elongation des liaisons CC de type quinoïdal :



Cet effet de résonance extrêmement spécifique montre sans ambiguïté que les transitions électroniques résonnantes ( $\approx 370$  nm) du radical anion ( $R^{\cdot-} \leftarrow R^-$ ) et du radical cétyle ( $RH^{\cdot} \leftarrow RH$ ) correspondent essentiellement à une excitation de type  $\pi\pi^*$  localisée sur les cycles phényles et conduisent à une distortion quinoïdale de ceux-ci très comparable à celle induite pour la vibration 8a. La nature  $\pi\pi^*$  de cette transition est en accord avec l'insensibilité de son énergie (360-370 nm) au caractère anionique ou "cétyle" du groupement dicétonique. En effet, comme le montre la figure IV-7-A, la bande d'absorption UV de l'anion n'est pas déplacée lorsque celui-ci est lié par liaison hydrogène avec un solvant protique (éthanol), ni lorsqu'il est protonné sous forme de radical cétyle. Ce n'est pas le cas en revanche de la transition électronique observée dans le visible, dont l'accroissement sensible de l'énergie avec la protonation suggère une origine de type  $n\pi^*$  (cf § I.B.1) ou un transfert de charge.

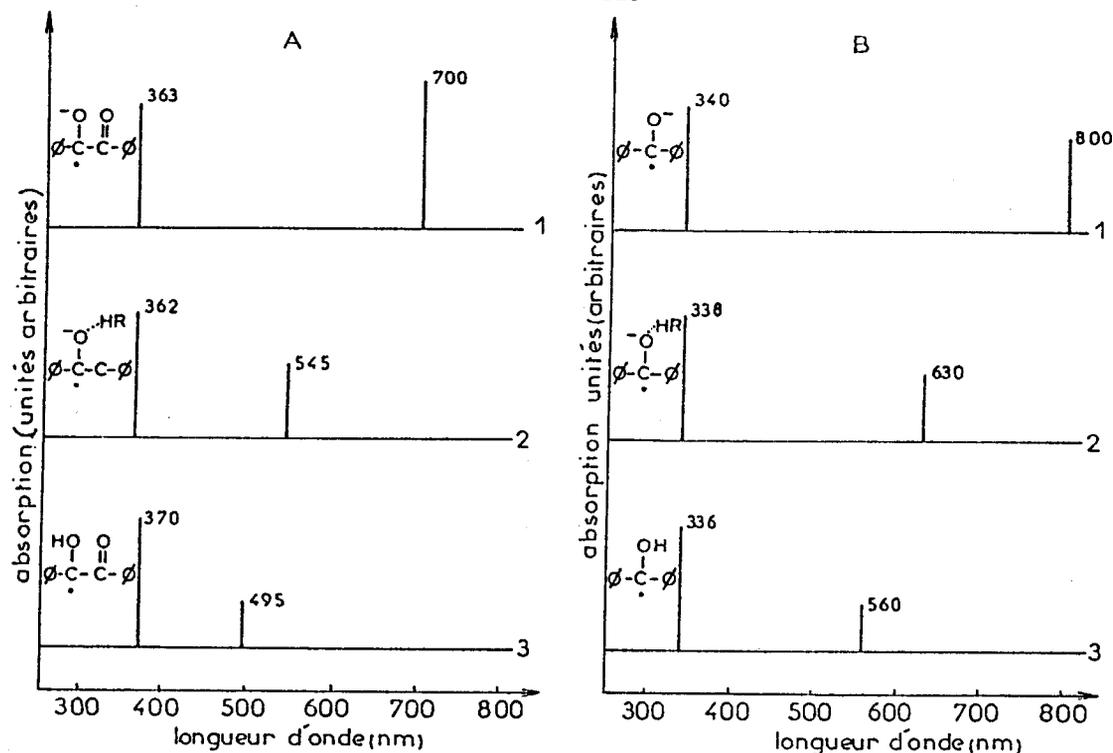


Figure IV-7 : Représentation schématique des spectres d'absorption entre 300 et 800 nm des produits de réduction du benzile (A) et de la benzophénone (B) dans différents solvants :

- 1 - MTHF (pH basique)
  - 2 - éthanol (pH basique)
  - 3 - éthanol ou MTHF (pH neutre)
- (d'après 153)

Un parallélisme évident est observé de ce point de vue entre les absorptions UV et visible des anions du benzile et de la benzophénone (cf. figure IV-7-B).

#### 4) Produit de réaction biphotonique

Les attributions proposées dans le tableau IV-2 montrent que de nombreuses harmoniques et combinaisons apparaissent dans ce spectre. Les modes du cycle 8a, 9a, 18a, 12 et 1 sont localisés sans difficulté.

L'origine des trois raies restantes, à 1473, 1341 et 967  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre obtenu pour  $\text{BZ-H}_{10}$  est plus incertaine. La première peut être corrélée à une harmonique du mode 1 situé à 733  $\text{cm}^{-1}$ . Il est possible qu'elle contienne également une contribution du mode du cycle 19a. La seconde ne correspond à aucune vibration du cycle classique. En raison de son insensibilité à la

substitution  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ , nous proposons l'attribution hypothétique de cette raie à un mode d'élongation  $\nu\text{Ccycle-CO}$ . Enfin, la raie située  $967\text{ cm}^{-1}$ , nettement abaissée dans le spectre du dérivé  $\text{BZ-}^{18}\text{O}_2$  ( $\Delta\nu = -5\text{ cm}^{-1}$ ) peut être assignée à une vibration mixte du groupement dicarbone.

Cependant, aucune de ces attributions ne peut être confirmée par l'observation de son déplacement lors de la deutériation des cycles phényles car, comme nous l'avons précisé auparavant, ce spectre n'a pas été obtenu avec un rapport signal/bruit exploitable. Seule une raie notée à  $1578\text{ cm}^{-1}$  attribuable au mode 8a, qui correspond à la raie la plus intense relevée à  $1612\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{BZ-H}_{10}$  est observée (déplacement de  $-34\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de cette vibration,  $-32\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{S}_0$ ,  $-34\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{T}_1$ ).

Du fait de leur imprécision, ces attributions ne peuvent pas apporter de renseignement concernant la nature et la structure de cette espèce transitoire.

En conclusion, la pauvreté des informations structurales apportées par l'analyse des spectres Raman des espèces mises en évidence dans ce chapitre est très décevante par rapport aux conclusions précises obtenues pour l'état triplet.

Ceci résulte de la qualité très médiocre de ces spectres et de la difficulté considérable rencontrée pour leur obtention. La faible intensité de ces spectres n'était pas à priori prévisible. En effet, le choix de l'excitation de sonde à  $370\text{ nm}$  a été guidé par le fait que le radical cétyle et le radical anion possèdent tous deux leur bande d'absorption la plus intense à cette longueur d'onde ( $\epsilon = 8800$  et  $6400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  respectivement).

On pouvait donc attendre des exaltations des intensités Raman par résonance comparables à celles observées pour l'état triplet ( $\epsilon\text{ T}_n \leftarrow \text{T}_1 = 8350\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à  $480\text{nm}$ ).

**CONCLUSION**

## CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons essayé d'obtenir, par spectrométrie vibrationnelle, des informations sur la structure et la configuration électronique d'intermédiaires réactifs du benzile. Ces intermédiaires participent aux processus de photopolymérisation dans lesquels le benzile joue le rôle de photoinitiateur radicalaire.

Nous avons utilisé pour cela la technique de spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps (échelle de temps de la nanoseconde).

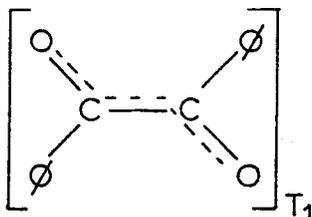
Grâce à cette technique, nous avons pu mettre en évidence et caractériser par leur spectre vibrationnel le premier état triplet  $T_1$  du benzile, ainsi que le radical anion ( $R^{\cdot-}$ ) et le radical cétyle ( $RH^{\cdot}$ ) produits par photoréduction en présence respectivement de donneurs d'électron et donneurs d'atome d'hydrogène. Une quatrième espèce transitoire, issue d'un processus biphotonique, a également été détectée mais n'a pas pu être identifiée avec certitude. Il s'agit soit du radical cation produit par photoionisation du benzile, soit du radical benzoyle résultant de la coupure homolytique de la liaison CC intercarbonyle.

Les spectres Raman résolus dans le temps de ces espèces ont été attribués, d'une part par analogie avec une attribution précise établie préalablement pour la molécule de benzile à l'état fondamental, et d'autre part par l'analyse des déplacements de fréquence entraînés par substitution

isotopique (deutériation des cycles ou échange  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ ) et par substitution de groupements méthyles sur les cycles phényles (2-méthylbenzile et 2,2'-diméthylbenzile). Ces attributions ont permis de discuter les structures de l'état  $T_1$  et des radicaux  $R^{\cdot -}$  et  $RH^{\cdot}$ .

La bonne qualité des spectres obtenus pour l'état triplet  $T_1$  a permis d'établir une attribution rigoureuse et d'en déduire des informations précises sur la structure et la configuration électronique de cet état.

L'état  $T_1$  est caractérisé principalement par un affaiblissement de la densité électronique sur les liaisons CO ( $\Delta\nu_{\text{CO}}^{\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1} \approx -219 \text{ cm}^{-1}$ ) et un renforcement de la densité électronique sur la liaison CC intercarbonyle ( $\Delta\nu_{\text{CO-CO}}^{\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1} \approx +111 \text{ cm}^{-1}$ ) entraînant une tendance à la trans-coplanéité des deux groupements carbonyles conformément à la structure délocalisée suivante :



Ces observations sont en accord avec la nature  $n\pi^*$  de cet état.

De plus, l'analyse des effets d'exaltation par résonance suggère que l'état  $T_n$  résonnant est également de nature  $n\pi^*$  mais se distingue de  $T_1$  par une redistribution de l'excitation électronique. Cette redistribution correspondrait à un transfert de charge partiel de la liaison CC centrale vers les cycles phényles. Elle conduirait à une structure présentant deux groupements benzoyles plans faiblement liés l'un à l'autre.

Par contre peu d'informations structurales peuvent être déduites pour le radical anion et le radical cétyle en raison de la très faible intensité de leur spectre. Il semblerait cependant que ces deux espèces aient des structures très semblables et présentent une importante délocalisation  $\pi$  sur l'ensemble des liaisons CC et CO du fragment central Cycle-CO-CO-Cycle.

En conclusion, l'analyse présentée ici a apporté des résultats concernant la structure d'espèces transitoires produites sous excitation photolytique du benzile en milieu "non réactif", c'est-à-dire en absence de substance polymérisable.

L'objet d'une telle analyse était de préparer une étude ultérieure plus orientée vers la connaissance des processus d'amorçage radicalaire induits par le benzile, c'est-à-dire davantage consacrée à la compréhension de la réactivité des espèces radicalaires générées photolytiquement en présence de substrat polymérisable. Cependant l'extrême difficulté que nous avons rencontrée pour l'obtention des spectres des espèces radicalaires n'est pas encourageante. En effet, on ne peut attendre qu'une dégradation de la qualité des spectres pour des solutions plus complexes. Dans ces conditions, il ne paraît pas envisageable actuellement d'aborder l'étude "in situ" de formulations industrielles par la technique de spectrométrie Raman.

Cependant, si l'étude de la réaction photochimique proprement dite semble exclue, les résultats obtenus dans ce travail montrent néanmoins qu'il est possible d'avoir accès à des informations sur les caractéristiques photophysiques du photoamorceur, qui elles-mêmes, conditionnent la réactivité de ce dernier.

L'utilisation conjointe de la spectrométrie Raman avec d'autres techniques spectroscopiques résolues dans le temps devrait être extrêmement bénéfique. Dans ce but, des techniques spectroscopiques d'absorption transitoire (de la nanoseconde à la femtoseconde) sont en cours de développement au laboratoire.

ANNEXE I

## ANNEXE 1

### LA SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS ISOTOPIQUES DU BENZILE

#### LE COMPOSÉ : (H<sub>10</sub>,<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)

L'isotope benzile-<sup>18</sup>O<sub>2</sub> a été obtenu par trois échanges consécutifs du composé (H<sub>10</sub>,<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) dans H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (CEA 98%) en présence de NaOH selon le procédé décrit par Murray et Williams (1).

Le taux d'échange isotopique des atomes d'oxygène évalué à partir des résultats infrarouge et Raman est d'environ 94%, ce qui correspond à des concentrations relatives pour les dérivés <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O et <sup>16</sup>O<sub>2</sub> de approximativement 87,6, 12 et 0,4 respectivement.

#### LE COMPOSÉ : (D<sub>10</sub>,<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)

Le benzile deutérié : C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-CO-CO-C<sub>6</sub>D<sub>5</sub> a été synthétisé à partir du toluène selon le procédé suivant.

Le toluène déshydraté et distillé a été transformé en toluène -D<sub>5</sub> (cycle phényle deutérié) par échange avec DCl en présence d'AlCl<sub>3</sub> (DCl est obtenu en ajoutant D<sub>2</sub>O à C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl). Le rendement de l'échange du deutérium a été contrôlé par spectrométrie RMN et infrarouge : il est supérieur à 99 %.

Le toluène-D<sub>5</sub> a alors été transformé en bromure de benzile-D<sub>5</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br) en utilisant la N-bromosuccinimide (NBS) selon le mode opératoire décrit par Gugel et col. (2).

Le benzaldéhyde-D<sub>5</sub> a ensuite été obtenu par oxydation du bromotoluène-D<sub>5</sub> sur une résine HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> comme cela a été décrit par Cardillo et col. (3). Le benzaldéhyde-D<sub>5</sub> a alors été condensé sur lui-même pour produire la benzoïne-D<sub>10</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-CHOH-CO-C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>) via la réaction de "condensation de la benzoïne" (4) en utilisant comme agent de couplage le cyanure de sodium.

Finalement, la benzoïne-D<sub>10</sub> a été oxydée en benzile-D<sub>10</sub> par CuSO<sub>4</sub> (5). Un second contrôle par RMN a indiqué que le taux de deutériation des cycles phényles n'a pas diminué au cours de la synthèse.

- 1 - A. MURRAY, D.L. WILLIAMS : Organic Syntheses with Isotopes ; Interscience Publishers : New York, 1958 ; Vol 2, p.1884.
- 2 - H. GUGEL, K.P. ZELLER, C. WENTRUP : Chem. Ber. 116, 2775(1983).
- 3 - G. CARDILLO, M. ORENA, S. SANDRI : Tetrahedron Lett. 44, 3985(1976).
- 4 - A.H. BLATT : Organic Syntheses ; Wiley : New York, 1964 ; Vol.1, p.94.
- 5 - A.H. BLATT : Organic Syntheses ; Wiley : New York, 1964 ; Vol.1, p.87.

ANNEXE 2

ANNEXE 2

SPECTRES RAMAN DE RESONANCE DE L'ETAT TRIPLET  $T_1$   
DE LA BENZOPHENONE

Tahara et col.(1) ont enregistré les spectres Raman de résonance résolus dans le temps de l'état triplet  $T_1$  de la benzophénone et de plusieurs dérivés isotopiques avec une impulsion de pompe à 266nm, une impulsion de sonde à 532 nm et un délai de 15 ns.

Les spectres Raman obtenus pour l'état triplet  $T_1$  et l'état fondamental  $S_0$  de la benzophénone sont présentés sur la figure 1.

Les fréquences des raies observées et leurs attributions pour le composé hydrogéné et le composé où les deux cycles phényles sont deutériés sont données dans le tableau I.

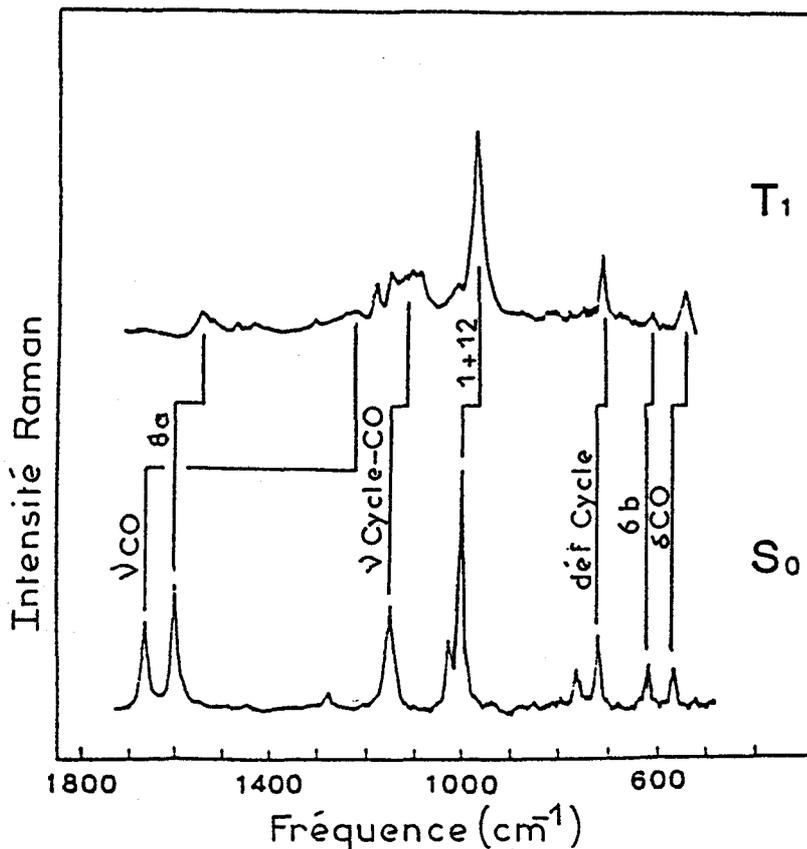


Figure 1: Spectres Raman de l'état fondamental  $S_0$  et de l'état triplet  $T_1$  de la benzophénone. Les bandes correspondant aux mêmes vibrations dans les deux spectres sont reliées.

Attributions	Benzophénone-H <sub>10</sub>		Benzophénone-D <sub>10</sub>	
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
8a	1600	1540	1588	1502
νCO	1665	1222	1666	1201
9a	1176	1178	868	858
νCycle-CO	1150	1147	1098	1077
		1087		
		1011		1028
1+12	1001	969	959	941
deformation cycle	721	711	687	675
6b	619	612	594	588
?δCO	566	540	557	512

Tableau I: Fréquences (cm<sup>-1</sup>) et attributions des spectres Raman de l'état fondamental S<sub>0</sub> et de l'état triplet T<sub>1</sub> de la benzophénone et de son isotope deutérié.

1 - T. TAHARA, H. HAMAGUCHI, M. TASUMI : J. Phys. Chem. 91, 5875 (1987).

**BIBLIOGRAPHIE**

BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. FOUASSIER : J. Chim. Phys., 80 (4), 339 (1983).
2. K. KUHLMANN, W. SCHNABEL : Polymer, 17, 419 (1976).
3. W. SCHNABEL : J. Rad. Curing, 13, 26 (1986).
4. J.P. FOUASSIER : Dble liaison-Chim.Peint., 356, 173 (1985).
5. A. LEDWITH, P.J. RUSSELL, L.H. SUTCLIFFE : J. Chem. Soc. Perkin II, 1925 (1972).
6. A. LEDWITH : Pure and Appl. Chem., 49, 431 (1977).
7. J.P. FOUASSIER, P. JACQUES, D.J. LOUGNOT, T. PILOT : Polymer Photochem., 5, 57 (1984).
8. J.P. FOUASSIER : Makromol. Chem., Makromol. Symp. 18, 157 (1988).
9. H.J. HAGEMAN : Progress in Organic Coatings, 13, 123 (1985).
10. J. HUTCHISON, A. LEDWITH : Adv. Polym. Sci., 14, 49 (1974).
11. P.J. WAGNER, G.S. HAMMOND : Adv. Photochem., 5, 168, (1968).
12. J.C. DALTON, N.J. TURRO : Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 499 (1970).
13. J. KOSSANYI, B. FURTH : L'actualité Chim., 2, 7 ; 3, 3 (1974).
14. P.J. WAGNER : Accounts Chem. Res. 4, 168 (1971).
15. K. YOSHIHARA, D.R. KEARNS : J. Chem. Phys., 45, 1991 (1966).
16. S.G. COHEN, A. PAROLA, G.H. PARSONS : Chem. Rev., 73 (2), 141 (1973).
17. V. ERMOLAEV, A. TERENIN : Sov. Phys. Usp., 3, 423 (1960).
18. A.A. LAMOLA : J. Chem. Phys., 47, 4810 (1967).
19. Y.H. LI, E.C. LIM : Chem. Phys. Lett., 7, 15 (1970).
20. H. LUTZ, M.C. DUVAL, E. BREHERET, L. LINDQUIST : J. Phys. Chem., 76, 821 (1972).
21. F.D. LEWIS, J.G. MAGYAR : J. Org. Chem., 37, 2102 (1972)
22. F.D. LEWIS, R.T. LAUTENBACH, H.G. HEINE, W. HARTMANN, H. RUDOLF : J. Am. Chem. Soc. 97, 1510 (1974).
23. M.R. SANDNER, C.L. OSBORN : Tetrahedron Letters 5, 415 (1974).
24. H.G. HEINE : Tetrahedron Letters 47, 4755 (1972).
25. J.P. FOUASSIER, A. MERLIN : J. Photochem., 12, 17 (1980).  
J.P. FOUASSIER, A. MERLIN : Canad. J. Chem. 57 (12), 2812 (1979).
26. G. AMIRZADEH, R. KUHLMANN, W. SCHNABEL : J. of Photochem., 10, 133 (1979).
27. P.J. WAGNER : Top. Curr. Chem. 66, 1, (1976).

28. G.S. HAMMOND, P.A. LEERMAKERS : J. Am. Chem. Soc., 84, 207 (1962).
29. N.C. YANG, D.S. Mc CLURE, S.L. MUROV, J.J. HOUSER, R.J. DUSENBERG : J. Am. Chem. Soc., 89, 5466 (1967).
30. P.J. WAGNER, A.E. KEMPPAINEN : J. Am. Chem. Soc. 90, 5898 (1968).
31. N.C. YANG, R. DUSENBERG : J. Am. Chem. Soc. 90, 5899 (1968).
32. C.D. DE BOER, W.G. HERKSTROETER, A.P. MARCHETTI, A.G. SCHULTZ, R.H. SCHLESSINGER : J. Am. Chem. Soc., 95, 3963 (1973).
33. P.J. WAGNER, P.A. KELSO, A.E. KEMPPAINEN, R.G. ZEPP : J. Am. Chem. Soc. 94, 7500 (1972).
34. C.M. PREVITALI, J.C. SCAIANO : J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 1667 (1972).
35. H. BLOCK, A. LEDWITH, A.R. TAYLOR : Polymer 12, 271 (1971).
36. J. HUTCHISON, M.C. LAMBERT, A. LEDWITH : Polymer 14, 250 (1973).
37. S.G. COHEN, J.I. COHEN : J. Am. Chem. Soc. 89, 164 (1967).  
S.G. COHEN, J.I. COHEN : J. Phys. Chem. 72, 3782 (1968).
38. R.F. DAVIDSON, P.F. LAMBETH : Chem. Commun. 511 (1968).
39. S.G. COHEN, H.M. CHUO : J. Am. Chem. Soc. 90, 165 (1968).
40. N.J. TURRO : Modern Molecular Photochemistry, Benjamin Cummings, Menlo Park, 1978, chap. 10.
41. C.C. WARMSER, G.S. HAMMOND, C.T. CHANG, C. BAYLOR : J. Am. Chem. Soc., 92, 6362 (1970).
42. R.F. DAVIDSON, P.F. LAMBETH, J.F. Mc KELLAR, P.H. TURNER, R. WILSON : Chem. Commun. 732 (1969).  
R.F. BARTHOLOMEV, R.F. DAVIDSON, P.F. LAMBETH, J.F. Mc KELLAR, P.H. TURNER : J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 577 (1972).
43. S. ARIMITSU, S. MUSUHARA : Chem. Phys. Lett. 22, 543 (1973).  
S. ARIMITSU, S. MUSUHARA, N. MATAGA, H. TSUBOMURA : J. Phys. Chem. 79, 1255 (1975).
44. A. MERLIN, D.J. LOUGNOT, J.P. FOUASSIER : Polymer Bull. 3, 1 (1980).
45. G. AMIRZADEH, W. SCHNABEL : Makromol. Chem. 182, 2821 (1981).
46. P.J. WAGNER, A.E. KEMPPAINEN : J. Am. Chem. Soc. 91, 3085 (1969).
47. M.R. SANDNER, C.L. OSBORN, D.J. TRECKER : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 10, 3173 (1972).
48. R.S. DAVIDSON, J.W. GOODIN : Europ. Polym. J. 18, 597 (1982).
49. K. SCHAFFNER : Pure Appl. Chem. 16, 75 (1967).
50. H.G. HEINE, H.J. ROSENKRANZ, H. RUDOLF : Angew. Chem. Intern. Ed. Eng. 11, 974 (1972).

51. F.D. LEWIS, R.T. LAUTERBACH, H.G. HEINE, W. HARTMANN, H. RUDOLF : J. Am. Chem. Soc. 97, 1519 (1975).
52. G. BERNER, R. KIRCHMAYER, G. RIST : J. Oil. Chem. Assoc. 61, 105 (1978).
53. H. PAUL, H. FISCHER : Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).
54. J.C. SHEEDAN, R.M. WILSON : J. Am. Chem. Soc. 86, 5277 (1964).  
J.C. SHEEDAN, R.M. WILSON, A.W OXFORD : J. Am. Chem. Soc., 93, 7222 (1971).
55. A. SCHÖNBERG, A.K. FATEEN, S.M.A.R. OMRAN : J. Am. Chem. Soc. 78, 1224 (1956).
56. C.C. PETROPOULOS : J. Polym. Sci. A2, 69 (1964).
57. H.G. HEINE, H.J. TRAENCKER : Prog. Org. Coat. 3, 115 (1975).
58. A. KUBOYAMA, R. YAMAZUKI, S. YABE, Y. UEHARA : Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 10 (1969).
59. K. BHATTACHARYYA, M. CHOWDHURY : J. Photochem. 33, 61 (1986).
60. F. WILKINSON "Advances in Photochemistry", Vol. 3, W.A. Noyes, Jr, G.S. HAMMOND and J.N. PITTS, Jr., Eds., Wiley Interscience, New York, 1964, p. 253.
61. J.T. DUBOIS, B. STEVENS : "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", H.P. Kullmann and G.M. Spruck, Eds., Wiley, New York, 1962, p. 115.
62. W.A. NOYES, Jr., I. UNGER : "Advances in Photochemistry", vol.4, W.A. NOYES, Jr, G.S. HAMMOND and J.N. PITTS, Jr. Eds., Wiley Interscience, New York, 1966, p. 62.
63. H.H. RICHTOL, A. BELORIT : J. Chem. Phys. 45, 35 (1966).
64. J.S.E. Mc INTOSH, G.B. PORTER : J. Chem. Phys. 48, 5475 (1966).
65. B.M. MONROE : Adv. Photochem. 8, 77 (1971).
66. C. HUGGENBERGER, J. LIPSCHER, H. FISCHER : J. Phys. Chem., 94, 3467 (1980).
67. T.S. FANG, R.E. BROWN, C.L. KWAN, L.A. SINGER : J. Chem. Phys. 82, 2489 (1978).
68. C.A. PARKER, T.A. JOYCE : Chem. Commun. 1421 (1968).
69. J.F. ARNETT, S.P. Mc GLYNN : J. Phys. Chem. 79, 626 (1975)  
S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA "Molecular Spectroscopy of the triplet state" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969, p.241.
70. A.A. LAMOLA, G.S. HAMMOND : J. Chem. Phys. 43, 2129 (1965).
71. L. FLAMIGNI, F. BRIGELLETTI, S. DELLONTE, G. ORLANDI : J. Photochem. 21, 237 (1983).

72. W.G. Mc GIMPSEY, J.C. SCAIANO : J. Am. Chem. Soc., 109, 2179 (1987).  
W.G. Mc GIMPSEY : "Lasers in Polymer Science and technology : applications, J.P. FOUASSIER and J.F. RABEK (eds) CRC Press, Inc., Boca Raton, 1990, Vol.II, p.77.
73. G.K. DAS MOHAPATRA, J. BHATTACHARYYA, J. BANDOPADHYAY, S.C. BERA : J. Photochem. Photobiol. A 40, 47 (1987).
74. G. PORTER, M.W. WINDSOR : Proc. R. Soc. London, Ser. A, 245, 238 (1958).
75. M.V. ENCINAS, J.C. SCAIANO : J. Am. Chem. Soc. 101, 7740 (1979).
76. J.C. SCAIANO : J. Phys. Chem. 85, 2851 (1981).
77. M. MUKAI, S. YAMAUCHI, N. HIROTA : J. Phys. Chem. 93, 4411 (1989).
78. A. BECKETT, A.D. OSBORNE, G. PORTER : Trans Faraday Soc. 60, 873 (1964).
79. S. YAMAUCHI, N. HIROTA : J. Phys. Chem. 88, 4631 (1984).
80. E. HAYON, T. IBATA, N.N. LICHTIN, M. SIMIC : J. Phys. Chem. 76 (15), 2072 (1972).
81. K. KUCHITSU, T. FUKUYAMA, Y. MORINO : J. Mol. Struct., 1, 463 (1968).
82. G.N. CURRIE, D.A. RAMSAY : Can. J. Phys. 317, 49 (1971).
83. J.R. DURIG, C.C. TONG, Y.S. LI : J. Chem. Phys. 57, 4425 (1972).
84. D.D. DANIELSON, K. HEDBERG : J. Am. Chem. Soc. 101, 3730 (1979).
85. C.C. CALDWELL, R.J.W. LE FEVRE : J. Chem. Soc. 1614 (1939).
86. N.J. LEONARD, E.R. BLOUT : J. Am. Chem. Soc. 72, 484 (1950)
87. C.N.R. RAO : "Ultraviolet and Visible Spectroscopy", Butterworths, London 1961.
88. P.H. CURETON, C.C. LE FEVRE, R.J.W. LE FEVRE ; J. Chem. Soc. 4447 (1961).
89. C.W.N. CUMPER, A.P. THURSTON : J.C.S. Perkin II, 106 (1972).
90. C.J. BROWN, R. SADANAGA : Acta Cryst. 18, 158 (1965).
91. E.J. GABE, Y. LE PAGE, F.L. LEE, L.R.C. BARCLAY : Acta Crystallogr. Sect B, 37, 197 (1981).
92. Q. SHEN, K. HAGEN : J. Phys. Chem. 91, 1357 (1987)
93. K. KUCHITSU, T. FUKUYAMA, Y. MORINO : J. Mol. Struct. 1, 463 (1968).
94. G.N. CURRIE, D.A. RAMSAY : Can. J. Phys. 49, 317 (1971).
95. J.R. DURIG, C.C. TONG, Y.S. LI : J. Chem. Phys. 57, 4425 (1972).
96. D.D. DANIELSON, K. HEDDERG : J. Am. Chem. Soc. 101, 3730 (1979).
97. T.R. EVANS, P.A. LEEMAKERS : J. Am. Chem. Soc. 89 (17), 4380 (1967).
98. S.C. BERA, R.K. MUKHERJEE, M. CHOWDHURY : Indian J. Pure Appl. Phys. 7, 345 (1969).  
S.C. BERA, R.K. MUKHERJEE, M. CHOWDHURY : J. Chem. Phys. 51, 754 (1969).
99. B.K. KOHLER, R.T. LODA : J. Chem. Phys. 74 (1), 18 (1981).

100. H.J.L. BÄCKSTRÖM, K. SANDROS : Acta Chem. Scand. 14, 48 (1960).
101. D.J. MORANTZ, A.J.C. WRIGHT : J. Chem. Phys. 53, 1622 (1970).  
D.J. MORANTZ, A.C.J. WRIGHT : J. Chem. Phys. 54 (2), 692 (1971).
102. J.F. ARNETT, G. NEWKOME, W.L. MATTICE, S.P. Mc GLYNN : J. Am. Chem. Soc. 96 (14), 4385 (1974).  
J.F. ARNETT, S.P. Mc GLYNN : J. Phys. Chem. 79 (6), 626 (1975).
103. I.Y. CHAN, B.N. NELSON : J. Chem. Phys. 62 (10), 4080 (1975).  
I.Y. CHAN, B.A. HEATH : Chem. Phys. Lett. 46 (1), 164 (1977).
104. D.S. ROY, K. BHATTACHARYYA, S.C. BERA, M. CHOWDHURY : Chem. Phys. Lett. 69 (1), 134 (1980).
105. K. BHATTACHARYYA, D.S. ROY, M. CHOWDHURY : J. Lumin. 22, 95 (1980).
106. I.Y. CHAN, B.A. HEATH : J. Chem. Phys. 71 (13), 1070 (1979).
107. Y. TEKI, T. TAKUI, M. HIRAI, K. ITOH, H. IWAMURA : Chem. Phys. Lett. 89 (3), 263 (1982).
108. R.W. FESSENDEN, P.M. CARTON, H. SHIMAMORI, J.C. SCAIANO : J. Phys. Chem. 86, 3803 (1982).
109. K. ASANO, S. AITA, T. AZUMI : J. Phys. Chem. 88, 5538 (1984).
110. B.R. CHINMAYANANDAM, H.W. MELVILLE : Trans Faraday Soc. 50, 73 (1954).
111. N.S. ALLEN, F. CATALINA, P.N. GREEN, W.A. GREEN : Eur. Polym. J. 22 (1), 49 (1986).
112. S.A. WEINER, E.J. HAMILTON, B.M. MONROE : J. Am. Chem. Soc. 91, 6350 (1969).
113. D.L. BUNBURY, T.T. CHUANG : Canad. J. Chem. 47, 204 (1969).
114. J. HUTCHISON, A. LEDWITH : Polymer, 14, 405 (1973).
115. T. CACERES, M.V. ENCINAS, E.A. LISSI : J. Photochem., 27, 109 (1984).
116. E. ABUIN, E.A. LISSI : Photochem. Photobiol. 30, 59 (1979).
117. P.K. SENGUPTA, S.K. MODAK : J. Macromol. Sci. Chem. A20 (8), 789 (1983).
118. P.K. SENGUPTA, S.K. MODAK : J. Macromol. Chem. 186, 1593 (1985).
119. G.A. DAVIS, P.A. CARAPPELLUCCI, K. SZOC, J.D. GRESSER : J. Am. Chem. Soc. 91, 2264 (1969).
120. S.G. COHEN, G. PARSONS : J. Am. Chem. Soc., 97, 7603 (1970).
121. J.K. KINSTLE, S.L. MATSON : J. Radiat. Curing, 3, 2 (1976).
122. M.V. ENCINAS, J. GARRIDO, E.A. LISSI : J. Polym. Sci., A : Polym. Chem. 27, 139 (1989).
123. M.V. ENCINAS, E.A. LISSI, V. KOCH, E. ELORZA : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 73 (1982).
124. M.V. ENCINAS, E.A. LISSI, D. RADIC, R. SIGDMAN : J. Polym. Sci., Polym.

- Chem. Ed., 22, 2469 (1984).
125. W.G. HERKSTROETER, A.A. LAMOLA, G.S. HAMMOND : J. Am. Chem. Soc., 86, 4537 (1964).
126. A.I. GRANT, K.A. Mc LAUHLAN : Chem. Phys. Lett., 101 (2), 120 (1983).
127. R. CLAUS, H.H. HACKER, M.W. SCHROTTER, J. BRANDMULLER, S. HAUSSUHL : Phys. Rev., 187, 1128 (1969).
128. F. STENMAN : J. Chem. Phys., 51, 3141 (1969).
129. S.A. SOLIN, A.K. RAMDAS : Phys. Rev., 174, 1069 (1968).
130. R. CLAUS, H.W. SCHROTTER, J. BRANDMULLER, S. HAUSSUHL : J. Chem. Phys., 52, 6448 (1970).
131. P. FIGUIERE, H. SZWARC : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 35, 1 (1976).
132. J. SAPRIEL, A. BOUDOU, A. PERIGAUD : Phys. Rev. B., 19, 1484 (1979).
133. D.R. MOORE, V.J. TEKIPPE, A.K. RAMDAS, J.C. TOLEDANO : Phys. Rev. B, 27, 7676 (1983).
134. J. MANN, H.W. THOMPSON : Proc. R. Soc. London, 211A, 168 (1951).
135. B. WYNCKE, F. BREHAT, A. HADNI : Ferroelectrics, 25, 617 (1980).
136. L. COLOMBO, D. KIRIN, V. VOLOVSEK, N.E. LINDSAY, J.F. SULLIVAN, J.R. DURIG : J. Phys. Chem. 93, 6290 (1989).
137. G. VARSANYI : "Assignments for vibrational spectra of benzene derivatives" ; Land, I., Ed. ; Adam Hilger : London, 1974, Vol. 1.
138. J. BLAZEVIC, L. COLOMBO : J. Raman Spectrosc., 11 (3), 143 (1981).
139. T.S. KOLEV, B. NIKOLOVA, B. JORDANOV, I. JUCHNOVSKI : J. Mol. Struct. 129, 1 (1985).
140. V. VOLOVSEK, G. BARANOVIC, L. COLOMBO, J.R. DURIG : J. Raman Spectrosc. 22, 35 (1991).
141. T. TAHARA, H. HAMAGUCHI, M. TASUMI : J. Phys. Chem., 94, 170 (1990).
142. T.S. FANG, L.A. SINGER : Chem. Phys. Lett., 60 (1), 117 (1978).
143. K. NAQVI, V.P. WILD : Chem. Phys. Lett., 41, 570 (1976).
144. B.W. HADGSON, J.K. KEEN, E.J. LAND, A.J. SWALLOW : J. Chem. Phys. 63, 3671 (1975).
145. M.R. TOPP : Chem. Phys. Lett. 39, 423 (1976).
146. T. TAHARA, H. HAMAGUCHI, M. TASUMI : J. Phys. Chem. 91, 5875 (1987).
147. (a) J.N. MOORE, D. PHILLIPS, P.M. KILLOUGH, R.E. HESTER : "Time-Resolved Vibrational Spectroscopy" ; Laubereau, A., Stokburger, M., Eds ; Springer : Berlin, 1985, p. 132.
- (b) D. PHILLIPS, J.N. MOORE, R.E. HESTER : J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 82, 2093 (1986).

- (c) R.E. HESTER : J. Mol. Struct. 173, 67 (1988).
148. S.R. LANGHOFF, E.R. DAVIDSON, C.W. KERN : J. Chem. Phys., 63, 4800 (1975).
149. P.J. VERGRAGT, J.H. VAN DER WAALS : Mol. Phys. 33, 1507 (1977).
150. O. POIZAT, A. BOURKBA, G. BUNTINX, A. DEFFONTAINE, M. BRIDOUX : J. Chem. Phys. 87, 6379 (1987).
151. F.E. DOANY, B.I. GREENE, R.H. HOCHSTRASSER : Chem. Phys. Lett. 75, 206 (1980).
152. T.L. GUSTAFSON, D.M. ROBERTS, D.A. CHERNOFF : J. Chem. Phys. 81, 3438 (1984).
153. T. SHIDA : "Electronic absorption spectra of radical ions" ; Elsevier, Amsterdam (1988).

