

## OBSERVATION DE LA BANDE OO DANS LA TRANSITION SECONDAIRE DE L'ION ANILINIUM

Danielle DENIS-COURTOIS et Bernard VIDAL \*

Laboratoire de Spectroscopie de la Réactivité Chimique, Centre de Spectrochimie,  
UER de Chimie, C2, Université des Sciences et Techniques de Lille.  
59655-Villeneuve d'Ascq Cédex (FRANCE).

The OO band in the second transition of the anilinium ion was observed for the first time in a concentrated sulfuric acid medium.

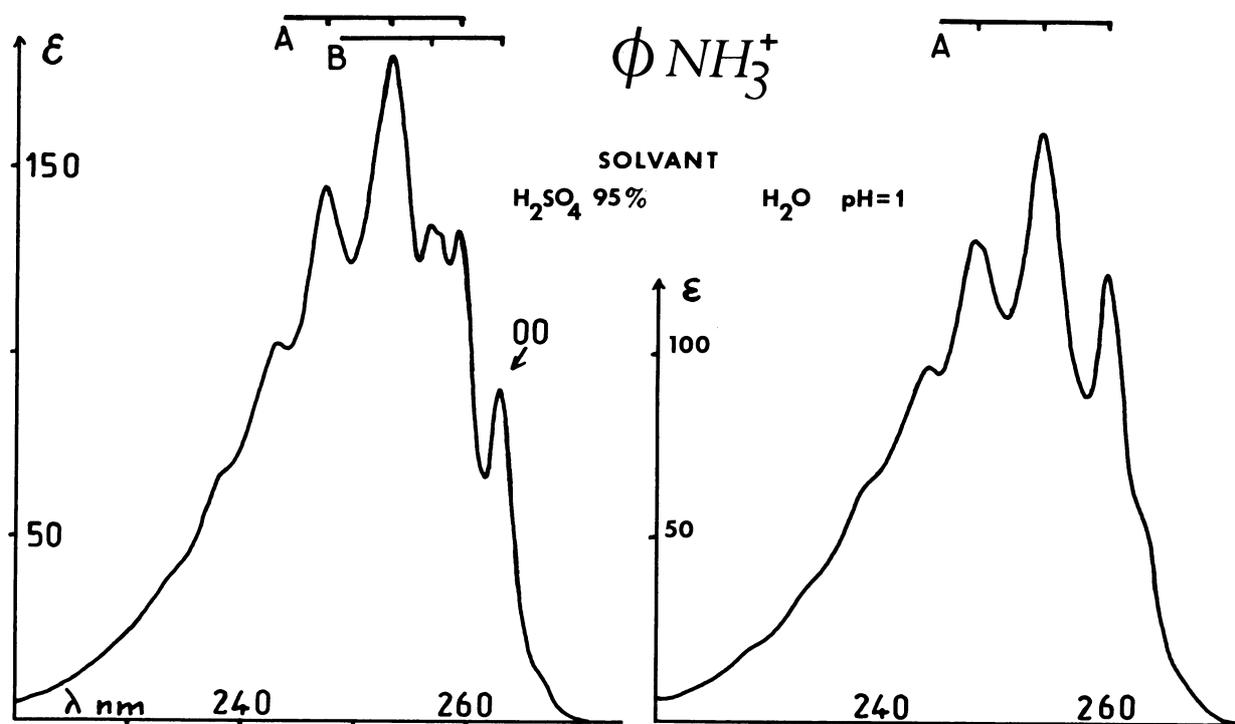
Nous avons étudié dans un travail précédent (1) le spectre de l'ion anilinium ( $\phi\text{-NH}_3^+$ ) pour comprendre les effets spectroscopiques de l'interaction de  $\text{-NH}_3^+$  avec le noyau aromatique. Il était jusqu'alors généralement admis que l'interaction mésomère de  $\text{-NH}_3^+$  avec le nuage  $\pi$  était trop faible pour provoquer dans le proche UV l'apparition du système B porteur de la bande OO et qu'il n'existait dans la transition secondaire que le système A observé pour le chromophore isolé (2 à 6). Cependant une interaction mésomère se produit certainement dans cette molécule (4) (7) (8). Nous avons montré précédemment que malgré une diminution de  $\epsilon_{\text{max}}$ , lorsqu'on substitue le noyau aromatique par  $\text{-NH}_3^+$ , il existe un accroissement de la force d'oscillateur de 15% environ (milieu : méthanol + HCl). La diminution de hauteur des pics ne correspond pas à une diminution d'intensité puisqu'elle s'accompagne d'un élargissement de ces pics. L'augmentation de la force d'oscillateur permet de conclure à l'existence du système B dont on ne remarque qu'un très faible épaulement au niveau de la bande OO. Ce système se distinguerait mal, du fait bien sûr de sa valeur faible mais aussi du fait d'un trop grand élargissement provoqué par la solvatation. Bien que positifs ces arguments expérimentaux ne montrent que de façon indirecte l'existence du système B et de sa bande OO. Aussi avons nous cherché à mettre en évidence cette bande par une observation formelle. Pour cela nous avons modifié la nature du milieu en essayant d'utiliser la propriété du noyau aromatique à exercer des liaisons de type complexe  $\pi$  avec certains solvants (11).

Il nous a semblé qu'à très bas pH en milieu acide sulfurique concentré il pourrait se développer un léger complexe  $\pi$  de solvatation entre un, ou des protons (ou directement des molécules d'acide) et le nuage  $\pi$  du chromophore. Ceci conduirait à une légère modification de la symétrie du système. Une solvatation très intense du nuage  $\pi$  de la molécule de benzène elle-même ne doit conduire à aucune modification d'intensité liée au changement de symétrie qui en découle éventuellement. En effet pour une symétrie  $D_{6h}$  la transition  ${}^1B_{2u} + {}^1A_{1g}$  est électriquement interdite et seul apparaît le système A bien connu (9, 10 et réf. citées). La perturbation par solvatation complexante des deux côtés du plan du benzène conserve la symétrie  $D_{6h}$  donc l'interdiction de la transition. De même, si un seul côté est mis en jeu la symétrie du benzène sera  $C_{6v}$  et la transition restera interdite. Cependant greffer sur la molécule de symétrie  $C_{6v}$  le groupe  $\text{-NH}_3^+$  conduit, si  $\text{-NH}_3^+$  exerce bien une perturbation mésomère sur  $\pi$ , à une symétrie  $C_s$  pour laquelle la transition  ${}^1A'' + {}^1A'$  est permise. Si l'on admet une symétrie  $D_{6h}$  pour le complexe  $\pi$  de solvatation entre  $\phi$  et  $H^+$  ou  $H_2SO_4$  la symétrie globale pour  $\phi\text{NH}_3^+$  sera plus nettement  $C_{2v}$  que si  $\phi\text{NH}_3^+$  est isolé, du fait des extensions

orbitale de part et d'autre du plan du benzène. Or dans le groupe  $C_{2v}$  la transition est permise ( ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ ). Elle sera d'autant plus intense que la symétrie  $C_{2v}$  sera marquée. Ainsi, que l'on tende vers  $C_s$  ou  $C_{2v}$ , la perturbation mésomère sera plus facilement mise en évidence par des chromophores dont la symétrie peut être affectée par solvataion complexante. Le chromophore est sensibilisé par le solvant à la perturbation de l'auxochrome. Des problèmes analogues de symétrie ont été mis à profit pour étudier les modifications de l'intensité de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  due à la solvataion du carbonyle (12).

Le spectre de l'ion anilinium que nous avons enregistré dans l'acide sulfurique à 95 % est sans ambiguïté : le système B et la bande OO apparaissent de façon intense. Nous mettons ainsi en évidence d'une part la perturbation apportée au nuage  $\pi$  par la solvataion avec l'acide, et d'autre part l'interaction mésomère de type hyperconjugatif entre  $-NH_3^+$  et  $\phi$ , puisque pour observer efficacement la bande OO il faut que les deux phénomènes se manifestent ensemble.

La structure vibrationnelle de la transition secondaire est tout à fait caractéristique d'une perturbation mésomère légère (d'orientation non précisable) analogue à celles mises en jeu dans les couplages  $\sigma, \pi$  que nous observons dans d'autres de nos travaux (9).



- 1) B. VIDAL C.R. Acad. Sci. 292 II (1981) 1367
- 2) H. SUZUKI "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. An Application of Molecular Orbital Theory" Academic Press, New York, 1967, p222.
- 3) H. H. JAFFE, M. ORCHIN "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" J. Wiley, New York 1962, p251
- 4) A. L. SKLAR Rev. Mod. Phys. 14 (1942) 232
- 5) A. R. KATRITZKY, R. D. TOPSOM Angew. Chem. Int. Ed. 9 (1970) 87
- 6) D. M. BISHOP, D. P. CRAIG Molecular Physics 6 (1963) 139 et refs.
- 7) P. J. Q. ENGLISH, A. R. KATRITZKY, T. T. TIDWELL, R. D. TOPSOM J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 1767 et refs.
- 8) W. ADCOCK, J. ALSTE, S. Q. A. RIZVI, M. AURANGZEB J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 1701
- 9) B. VIDAL Spectrochimica Acta 38 A (1982) 367
- 10) G. BASTAERT, B. VIDAL, J. BROCARD Spectrochimica Acta 35 A (1979) 1043
- 11) V. MACOVEI Rev. Roum. Chim. 20 (1975) 1413
- 12) M. YUDASAKA, H. HOSOYA Bull. Chem. Soc. Jap. 51 (1978) 1708

(reçu le 18 Janvier 1983)