

Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire

Yann Gauduel* directeur de recherche à l'INSERM, **Abdeslem Hallou*** chargé de recherche associé au CNRS

Summary : *Ultrafast reactivity in radical chemistry*

The femto-radical chemistry in liquids and solutions provide guidance for further studies of charge transfers that take place on the time scale of atomic and molecular motions. Studies devoted to the dynamics of non-equilibrium electronic states permit the real time probing of primary steps of an electron detachment, caging effects during a univalent reduction reaction or a $2\sigma/1\sigma^$ bond making in anionic radical. Some investigations devoted to the microscopic approach of radical processes are presented. They involve chlorinated and sulfur compounds in solutions and organized assemblies.*

Mots clés : *Dynamique réactionnelle, solvation, transfert de charge, radical, chlore, composé soufré, tensioactif.*

Key-words : *Reaction dynamics, solvation, charge transfer, radical, chlorine, sulfur compound, surfactant.*

En phase liquide ou en solution, de nombreuses configurations d'états électroniques transitoires participent à la définition de chemins de réaction et, parmi elles, les radicaux à très courte durée de vie. Certaines entités radicalaires, dont la structure électronique est sensible à des effets d'environnement, représentent souvent les étapes clés d'un processus réactionnel, notamment lors de synthèses chimiques par voie radicalaire ou de mécanismes d'oxydoréduction. En physico-chimie et en biochimie, les premières étapes de réactions radicalaires interviennent dans une fenêtre temporelle comparable à celle des temps de cohérence d'états électroniques ou de relaxation diélectrique d'un liquide moléculaire (figure 1). Dans des domaines aussi variés que la chimie des rayonnements, la chimie de l'environnement ou la chimie du vivant, les réactions radicalaires peuvent avoir des conséquences majeures sur les processus physico-chimiques intégrés dans le temps et dans l'espace : formation ou rupture de liaison, réactivité de radicaux avec de nombreuses molécules organiques ou inorganiques, toxicité envers des systèmes macromoléculaires, enzymatiques ou membranaires [1-4]. Afin d'envisager, dans un proche avenir, le contrôle sélectif de réactions d'oxydoréduction génératrices d'entités radicalaires, il est fondamental d'en identifier les étapes primaires. L'étude de chemins de réaction à l'échelon microscopique nécessite de pouvoir accéder à des informations relatives à l'ordre local. Cet ordre peut être influencé par la nature des réactants et leurs interactions avec le milieu environnant. En phase liquide, les interactions entre réactants et molécules de solvant participent à l'établissement de modes réactifs ou coordonnées de réaction. Dans l'espace, ces coordonnées sont souvent difficiles à définir car elles peuvent mettre en jeu, outre les distances interatomiques, des phénomènes de polarisation électronique dépendant du temps. L'identifica-

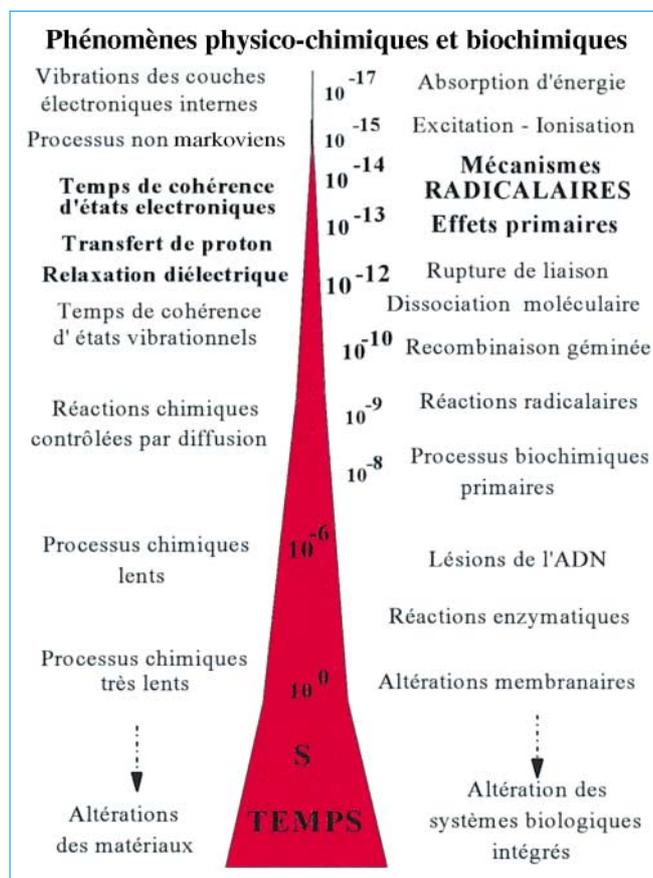


Figure 1 - Positionnement des mécanismes radicalaires primaires dans l'échelle temporelle de processus réactionnels en physico-chimie et en biochimie.

tion de mécanismes réactionnels élémentaires nécessite, le plus souvent, l'utilisation de techniques de spectroscopie à haute résolution temporelle, typiquement dans le régime subpicoseconde. Les impulsions laser, dont la durée à mi-hauteur est inférieure à 100 fs et la puissance crête atteint une dizaine de gigawatts, induisent, par absorption à deux ou trois photons, des phénomènes non linéaires d'excitation, d'ionisation ou de photolyse, tout en limitant les effets ther-

* Laboratoire d'optique appliquée, CNRS UMR 7639, INSERM U451, École polytechnique, ENS Techniques avancées, 91761 Palaiseau Cedex.
Tél : 01.69.31.97.26. Fax : 01.69.31.99.96.
E-mail : gauduel@ensta.fr

miques à cause de leur très faible puissance moyenne. Dans des configurations pompe-sonde, les impulsions optiques ultrabrèves sont utilisées pour préparer des états électroniques par les règles de sélection entre états fondamentaux et états excités (figure 2). Les états photoinduits évoluent sur des profils d'énergie potentielle. Une impulsion sonde décalée en temps par rapport à une impulsion pompe permet d'étudier l'évolution d'états transitoires lors du franchissement d'une barrière de réaction de l'ordre de quelques kcal par mole. Les différentes méthodes de spectrométrie d'absorption, de fluorescence, Raman, CARS, échos de photon, correspondent à des outils parfaitement adaptés à l'étude en temps réel d'une réaction de transfert de charge, de la formation ou la cassure d'une liaison chimique, d'un changement de conformation moléculaire [5-9].

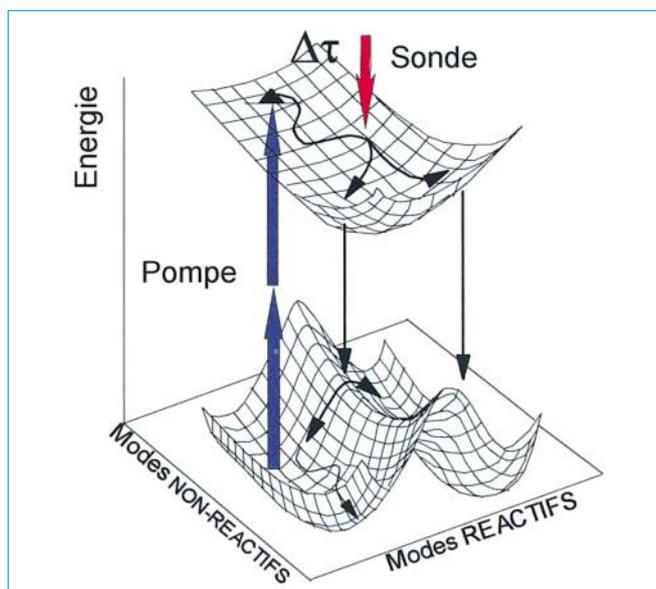


Figure 2 - Configuration pompe-sonde permettant d'étudier, par spectroscopie laser femtoseconde, des chemins de réaction à travers un profil d'énergie potentielle. Le décalage temporel $\Delta\tau$ entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde est variable.

En solution, la constante de vitesse d'une réaction de transfert d'électron dépend de l'énergie libre d'activation ΔG et de trois facteurs préexponentiels (1). Dans le cadre de la théorie développée par Marcus, ces facteurs correspondent à la fréquence effective du déplacement le long des coordonnées de réaction (ν_{eff}), à la transmission électronique (K_{EL}) et à la composante nucléaire (Γ_n) :

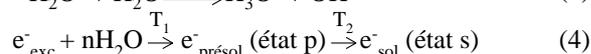
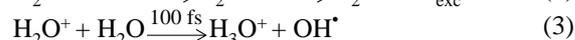
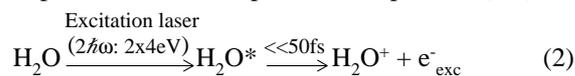
$$k_{\text{ET}} = \nu_{\text{eff}} \cdot K_{\text{EL}} \cdot \Gamma_n \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (1)$$

L'influence de la dynamique des molécules de solvant sur la vitesse d'une réaction adiabatique implique des paramètres de friction d'origine collisionnelle ou diélectrique. Ces effets apparaissent dans les trois facteurs préexponentiels de la constante de vitesse [10]. Au cours de transitions non adiabatiques, les mouvements des molécules de solvant n'exercent pas de rôle majeur. L'égalisation des énergies entre deux états devient occasionnelle ; elle est principalement gouvernée par la fluctuation des états de densité du liquide. D'une manière générale, les effets dynamiques des molécules de solvant sur différentes trajectoires d'un transfert de charge sont particulièrement importants à comprendre pour des réactions à faible barrière d'activation.

Cette situation concerne les réactions radicalaires ultrarapides pour lesquelles des transitions adiabatiques et non adiabatiques peuvent coexister. Dans les prochains paragraphes, nous présentons des avancées significatives obtenues dans le domaine de la caractérisation d'étapes élémentaires d'un transfert monoélectronique en phase liquide ou dans des milieux organisés. Ces transferts de charge participent à des réactions d'oxydoréduction génératrices d'entités radicalaires à très courte durée de vie.

Dynamique de l'électron dans l'eau

Un radical est une entité chimique anionique, cationique ou neutre, possédant un électron surnuméraire non apparié. En solution, le radical le plus élémentaire correspond à un électron transitoirement localisé dans un puits de potentiel. Ce puits est conditionné par la présence d'un effet de cage autour de l'électron en excès. L'étude détaillée du phénomène de solvation d'un électron en excès dans un liquide moléculaire est essentielle pour comprendre comment une charge élémentaire modifie l'organisation dynamique des molécules de solvant. En se comportant comme une micro-sonde dont les propriétés spectroscopiques dépendent du milieu environnant, l'électron permet d'accéder à la nature quantique des interactions impliquées dans le phénomène de solvation. Au cours de ces quinze dernières années, la synergie entre l'utilisation de méthodes spectroscopiques à haute résolution temporelle et le développement de simulations semi-quantiques par dynamique moléculaire a permis de faire des avancées significatives dans l'identification des premières étapes de la formation d'un électron hydraté [7, 11-15]. Expérimentalement, l'éjection d'un électron de subexcitation (e^-_{exc}) à partir de molécules d'eau peut être initiée par un phénomène d'absorption à deux photons (2-4).



En utilisant l'accordabilité des impulsions femtosecondes dont les caractéristiques spectrales s'étendent de l'UV à l'infrarouge proche (300-1300 nm), les premières étapes de la formation d'un électron hydraté ont été étudiées par spectroscopie d'absorption (figure 3). La concentration transitoire d'états électroniques détectés aux très courts temps est de l'ordre de quelques micromoles. Pour la première fois, la spectroscopie femtoseconde développée dans l'infrarouge a permis la mise en évidence d'un état faiblement lié de l'électron à des molécules d'eau [11]. Cet état infrarouge très fugace (e^-_p), apparaissant avec un temps caractéristique T_1 de 110 ± 20 fs, représente un précurseur direct d'un électron totalement solvato. Confrontés aux résultats de spectroscopie femtoseconde, les simulations numériques par dynamique moléculaire semi-quantiques suggèrent que l'électron infrarouge présolvato possède une configuration orbitale de type 2p [11-13]. La transition non radiative de cet état hors équilibre vers un état fondamental (e^-_s) intervient avec un temps caractéristique T_2 de 250 ± 20 fs. En phase aqueuse, l'électron totalement solvato correspond à une

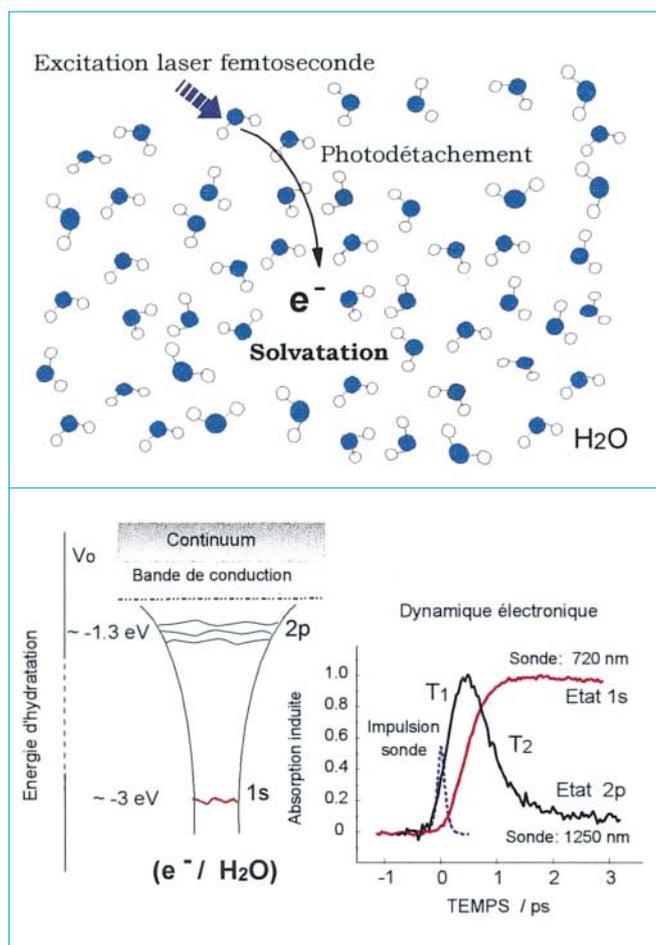


Figure 3 - Dynamique de deux états quantifiés d'un électron localisé dans un environnement aqueux liquide. L'état $2p$ de l'électron infrarouge (état présolvaté) est un précurseur de l'état fondamental $1s$ (électron hydraté). Cet état relaxé possède une bande d'absorption centrée dans le rouge.

configuration $1s$ identifiable par une large bande d'absorption centrée dans le rouge. La figure 3 indique que l'hydratation totale d'un électron intervient en moins de 2 picosecondes. La spectroscopie femtoseconde a permis d'établir que la stabilisation de la sphère de solvation n'est pas soumise à une réponse diélectrique des molécules d'eau et n'implique donc pas une large réorientation des moments dipolaires autour de la charge élémentaire. Les recherches expérimentales et théoriques récentes mettent en avant l'importance d'une transition non adiabatique et d'effets inertiels des molécules d'eau lors du phénomène d'hydratation. Les modes librationnels pourraient contribuer à 60 % de l'augmentation de l'énergie de solvation de l'électron [13-16]. Ces effets de cage en phase liquide permettent donc d'identifier deux états quantifiés de l'électron hydraté, l'un dans une configuration excitée (état p), l'autre dans son état fondamental (état s).

Au cours du processus de localisation d'un électron en phase aqueuse, l'influence du caractère protique des molécules d'eau est loin d'être négligeable (3). Après une photoionisation d'un échantillon d'eau liquide par des impulsions UV femtosecondes, la réaction subpicoseconde d'un cation moléculaire primaire (H_2O^+) avec une molécule d'eau est à l'origine de la formation, en moins de 100 fs, de l'ion hydronium (H_3O^+) et du radical hydroxyle ($OH\cdot$) [17]. La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence un

complexe radicalaire à très courte durée de vie (340 fs) au cours duquel un électron est transitoirement couplé à des entités protiques de l'eau (figure 4). Le complexe radicalaire $(H_3O^+...e^-...OH)_{H_2O}$ présente une signature spectrale centrée dans le proche infrarouge et un niveau d'hydratation supérieur à l'état infrarouge de l'électron. Contrairement à la configuration $2p$ de l'électron infrarouge, la dynamique de relaxation de ce complexe est fortement sensible à la substitution du vibrateur OH de l'eau légère par le vibrateur OD de l'eau lourde [17]. Les effets coopératifs observés dans la femtochimie radicalaire de l'eau pure soulignent la complexité des transferts concertés électron-proton impliqués dans les canaux d'ionisation ou de dissociation de molécules protiques [18-20].

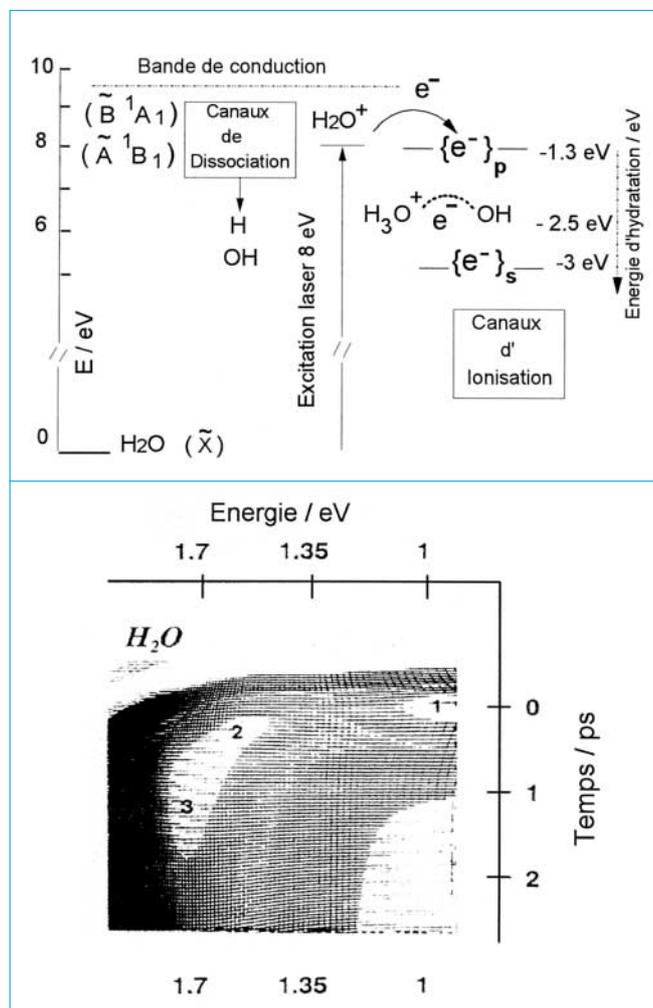


Figure 4 - Partie haute : diagramme d'énergie des processus radicalaires primaires dans l'eau liquide. Partie basse : analyse 2D des signatures spectroscopiques infrarouge-visible de trois états d'un électron en excès et identifiés par spectroscopie laser femtoseconde. 1 : état excité de l'électron infrarouge ($2p$), 2 : complexe radicalaire du type $H_3O^+...e^-...OH$, 3 : état fondamental de l'électron hydraté ($1s$).

Le précurseur infrarouge de l'électron solvaté correspond à un état électronique excité pouvant être observé lors d'un processus de photoionisation d'un soluté ionique. Les premières étapes d'un photodétachement d'électron à partir d'un ion chlorure en phase aqueuse implique un transfert de charge au solvant (état CTTS excité) dont la durée de vie n'excède pas 50 fs (figure 5). Au niveau d'un canal direct,

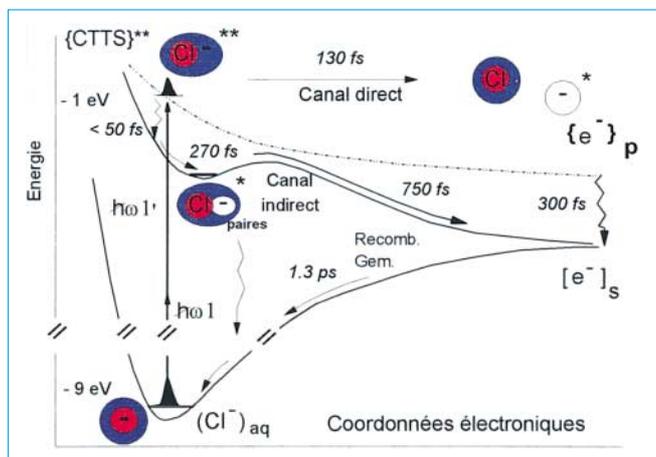


Figure 5 - Trajectoires subpicosecondes impliquées dans les premières étapes d'un détachement d'électron à partir d'un ion chlorure aqueux excité par voie biphotonique à l'aide d'impulsions ultraviolettes femtosecondes ($\hbar\omega = 4\text{eV}$). La formation d'une cage de solvation autour de l'électron peut se faire à travers un canal direct ou indirect.

l'état CTTS précède le détachement complet d'un électron vers un état présolvaté transitoire (état 2p) et sa relaxation vers un état fondamental (état 1s). Au niveau d'un canal d'ionisation indirecte, les recherches ont permis d'identifier des configurations électroniques transitoires (paires électron-atome) pour lesquelles un électron est partiellement détaché de l'halogénure [21]. La présence d'un contre-ion (Na^+ , Li^+ , H^+ , Mg^{2+} , Cd^{2+}) dans le proche environnement d'une paire radicalaire transitoire ($\text{Cl}:\text{e}^-$) influe sur les premières étapes du détachement complet de l'électron par voie adiabatique et sur les mécanismes primaires d'une recombinaison gémée entre un électron et un atome de chlore parent. Des travaux théoriques utilisant les principes de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire montrent que les états propres de l'électron sont très sensibles aux effets microscopiques du milieu environnant. Ainsi, au niveau de paires électron-chlore, des molécules d'eau assurent un confinement de l'électron dans les premières sphères de solvation du chlore, à 6 ou 7 Å du centre de masse de l'atome polarisable [22]. Ces recherches ouvrent de nouvelles perspectives pour l'étude des transferts de charge ultrarapides au cours desquels un effet de cage est suggéré [23] et pour la compréhension de réactions d'halogénéation de petites molécules.

Étapes élémentaires d'une réaction entre un électron et un proton

En phase aqueuse, l'électron stabilisé dans une cage de solvation devient une entité chimique réactive dont la durée de vie est de quelques microsecondes. Avec un très bas potentiel redox (-2,8 V), l'électron hydraté est susceptible d'induire des réactions de réduction univalente en présence de nombreux ions, molécules organiques ou composés inorganiques. Afin d'aborder la spécificité de processus radicalaires élémentaires à l'échelle atomique ou moléculaire, il est nécessaire de comprendre les mécanismes par lesquels un électron en excès se fixe sélectivement sur un site accepteur. Un cas fondamental pour la chimie et la bio-

logie concerne les étapes primaires d'un couplage réactif entre un électron et un proton (figure 6). En phase aqueuse, l'électron dans son état fondamental (e^-_s) possède une enthalpie de solvation de $38,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Il est également caractérisé par un coefficient de diffusion ($D = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et un rayon de réaction d'environ $2,5 \text{ \AA}$. En phase aqueuse, ce radical élémentaire réagit avec le proton selon, une constante bimoléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dans le cadre des effets de cage de solvant pouvant favoriser un transfert concerté électron-proton, il s'avère nécessaire de comprendre la nature des couplages impliquant ces deux réactants à caractère quantique marqué. En considérant les potentiels d'oxydoréduction ($E^\circ_{\text{aq}}/\text{e}^-_{\text{aq}} = -2,77 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}} = -2,1 \text{ V}$) et les transitions d'énergie entre les états vides ou occupés par un électron ou un proton ($\epsilon_F(\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}}) = -1,48 \text{ eV}$, $\epsilon_F(\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}) = -1,95 \text{ eV}$), l'attachement d'un électron sur un proton hydraté entraîne la formation d'un radical hydronium ou dihydronium, c'est-à-dire un atome d'hydrogène hydraté (5).

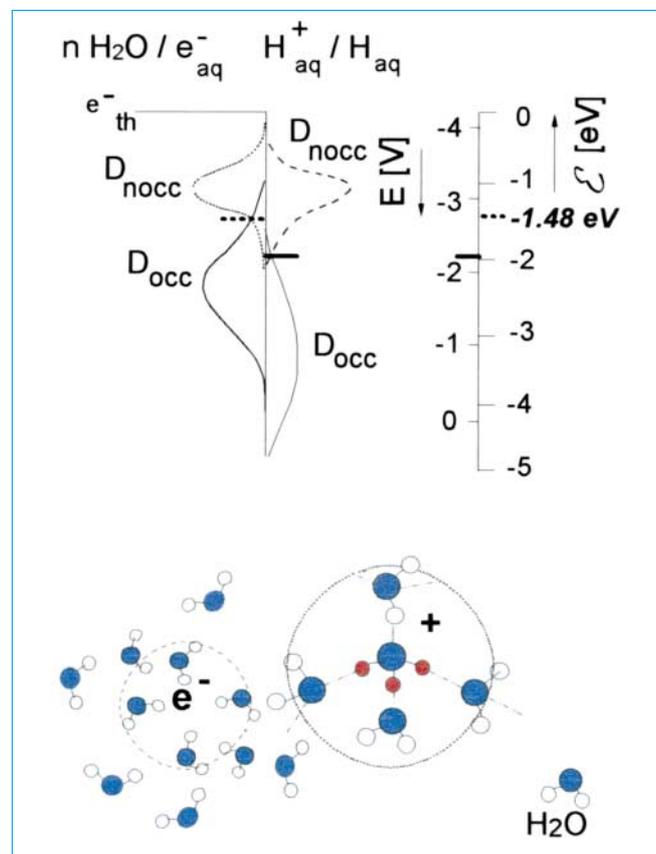
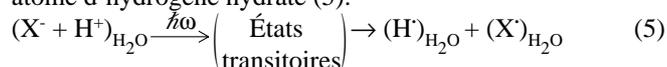


Figure 6 - Diagramme d'énergie des couples redox $\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}}$ et $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}$ et distribution des états occupés (Docc) et non occupés (Dnocc). En présence de molécules d'eau, la configuration la plus simple du proton hydraté est l'ion hydronium.

Des travaux de spectroscopie infrarouge femtoseconde sur des états hors équilibre de l'électron ont permis d'identifier certaines étapes élémentaires d'un couplage électron-proton (figure 7). Dans une phase aqueuse très acide (HCl), des effets de cage à très courte durée de vie modifient significativement l'énergie d'hydratation de l'électron entre -1 et -3 eV et contrôlent la trajectoire réactive d'un électron avec

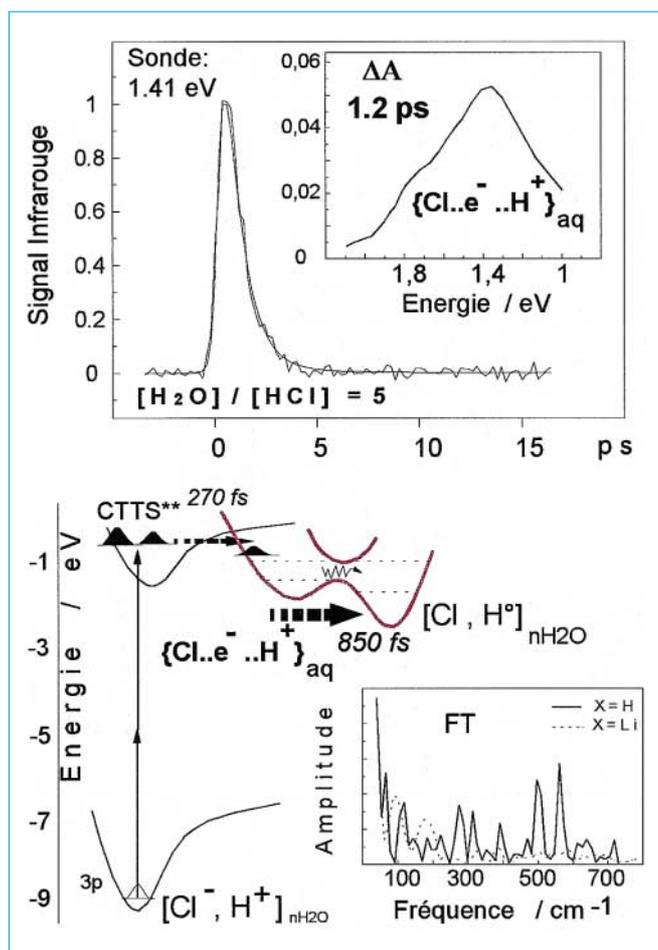


Figure 7 - Spectroscopie infrarouge femtoseconde d'un complexe radicalaire transitoire $\{Cl...e^-...H^+\}_{aq}$ formé en 270 fs dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Ce complexe favorise un transfert d'électron vers le proton hydraté (ion dihydronium) avec une dynamique de 850 fs.

un proton. Pour une énergie d'hydratation de -1 eV, l'électron se trouve dans une configuration orbitale 2p (état D_{nocc} de la figure 6). Dans ces conditions, aucune trajectoire réactive n'est observée avec le proton. Autrement dit, l'affinité du proton envers un électron faiblement lié à des molécules d'eau reste très faible dans le régime subpicoseconde et le caractère dissociatif de la paire $(e^-:H^+)_{nH_2O}$ est prédominant. La présence d'un atome de chlore fortement polarisable augmente l'énergie d'hydratation de l'électron de 1,25 eV. Il en résulte un transfert subpicoseconde de l'électron vers le proton à l'intérieur d'un complexe transitoire $\{Cl...e^-...H^+\}_{nH_2O}$ (figure 7). Dans une configuration pentagonale telle que quatre molécules d'eau sont coordonnées à l'atome de chlore et deux au proton (ion dihydronium) [24], l'état transitoire impliqué dans l'attachement de l'électron sur le proton a une durée de vie de 850 ± 30 fs [25]. La dynamique de ce transfert est environ 450 fois plus rapide que celle impliquant l'état fondamental de l'électron hydraté (e^-). Pour la première fois, ces travaux de femtochimie menés en phase aqueuse très acide permettent d'établir que le franchissement d'une barrière de réaction entre les deux entités quantiques chargées est directement influencée par une composante dynamique du réseau de molécules d'eau. Lors de la substitution isotopique du proton par un deuteron au niveau du complexe transitoire $\{Cl...e^-...X^+\}_{nX_2O}$

($X = H, D$), l'influence de couplages vibroniques a été mise en évidence dans un régime subpicoseconde (figure 7). En phase aqueuse très acide, la formation d'un atome d'hydrogène hydraté (radical hydronium ou dihydronium) met donc en jeu un état propre de l'électron (composante électronique) et des modes vibrationnels de la cage d'eau observés par transformée de Fourier. Dans la gamme de fréquences 300-500 cm^{-1} , les modes sont attribués à un phénomène de torsion des liaisons $OH...O$ à l'intérieur du complexe radicalaire transitoire [25].

Il est intéressant de mentionner que la spectroscopie femtoseconde de ce complexe réactionnel a permis d'établir une relation non linéaire entre la fréquence du transfert d'électron sur l'ion dihydronium et le rayon de réaction effectif du proton (figure 8). La plus grande fréquence ($\nu \sim 0,12 \cdot 10^{13} s^{-1}$) est observée pour un rayon de réaction effectif (r_{eff}) de 4 Å. Ce rayon varie après une augmentation du nombre de molécules d'eau disponibles autour des réactants (effet concentration) ou lors d'une substitution isotopique H/D. Les conséquences de cette substitution sur les étapes élémentaires d'une réaction entre un électron et un proton hydraté est analysée dans le cadre d'un changement de la mobilité du proton (mécanisme de Grotthuss) par rapport à celle de l'électron. La dimension de la sphère dans laquelle s'effectue le couplage réactif transitoire électron-proton diminue lorsque la mobilité du proton augmente au sein d'un réseau de liaisons hydrogène. L'influence d'un atome de chlore sur un transfert ultrarapide d'électron dans le système HCl/H_2O permet d'entrevoir l'étude des effets de cage au niveau de systèmes chlorés comparables à ceux déjà étudiés en matrice [26] et ayant un intérêt en chimie de l'environnement.

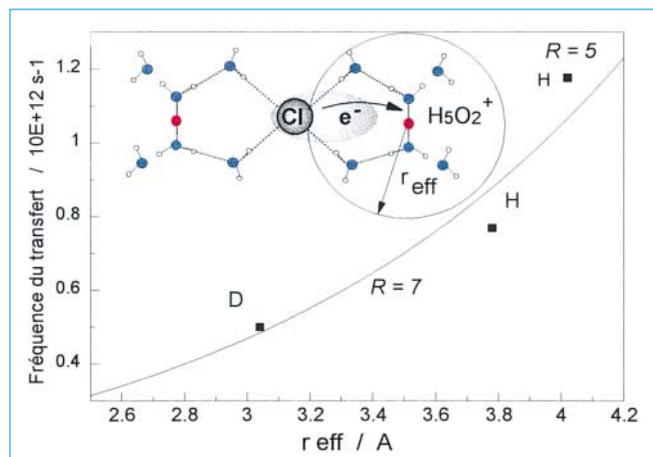


Figure 8 - Relation entre le rayon de réaction effectif (r_{eff}) d'un proton hydraté (ion dihydronium) et la fréquence d'un transfert ultrarapide d'électron à l'intérieur d'un complexe radicalaire transitoire $\{Cl...e^-...X^+\}_{aq}$ en phase aqueuse ($X = H, D$). Les concentrations en proton ou deuteron sont indiquées par le rapport moléculaire $R = X_2O/XCl$.

Femtochimie radicalaire de molécules soufrées

Les molécules à groupement thiol et les thioéthers présentent une grande importance dans de nombreux domaines de la chimie ou de la biochimie en contribuant au cycle de formation et de rupture de ponts disulfure [27-28]. Ces liaisons sont particulièrement impliquées dans le maintien des

structures tridimensionnelles des protéines. Elles participent également à de nombreux processus d'oxydoréduction. Des réactions de transfert d'électron sur des molécules soufrées sont à l'origine de la formation de radicaux dont certains présentent la particularité d'avoir des liaisons à deux centres-trois électrons (2c,3e). Une telle liaison met en jeu les deux électrons de la liaison covalente soufre-soufre et un électron surnuméraire non apparié (liaison $2\sigma/1\sigma^*$). L'électron antiliant aura tendance à abaisser l'énergie globale du pont disulfure et à favoriser sa rupture en donnant naissance à de nombreux radicaux soufrés dont les radicaux thiyl (6).



L'étude en temps réel d'une liaison S::S à 2c,3e représente un intérêt majeur pour la compréhension des mécanismes primaires impliqués dans l'affaiblissement d'un pont disulfure avant une éventuelle rupture. Une voie de recherche novatrice a été entreprise pour tenter d'identifier les étapes clés de la formation de radicaux soufrés anioniques du type $\text{RS}\cdot\cdot\text{SR}^-$ [29]. L'une des études qui a été développée au laboratoire concerne le diméthylsulfure (DMS), un thioéther très répandu au niveau de la biomasse et qui participe à la chimie de l'atmosphère [30]. La figure 9 synthétise les processus physico-chimiques primaires qui aboutissent, en moins de 2.10^{-12} s, à la formation d'un pont disulfure au sein d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$. Après une excitation biphotonique de molécules de DMS par des impulsions ultraviolettes femtosecondes, le détachement d'un électron est étudié à partir de la dynamique d'apparition du cation primaire et de l'apparition subpicoseconde d'états radicalaires. La séquence des événements primaires met en jeu un état électronique transitoire $(\text{CH}_3)_2\text{S}^-\leftarrow e^-\searrow\text{S}(\text{CH}_3)_2$ peuplé en 130 fs et dont la durée de vie n'excède pas 270 fs. Le radical anionique à pont disulfure $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ est spectralement identifiable par une bande d'absorption centrée dans l'ultraviolet (figure 10). Du point de vue spectroscopique, cette signature correspond à une transition entre le niveau occupé par les deux électrons du soufre engagés dans la liaison de covalence (2σ) et celui nouvellement occupé par l'électron surnuméraire à caractère antiliant ($1\sigma^*$). La présence de l'orbitale antiliante abaisse

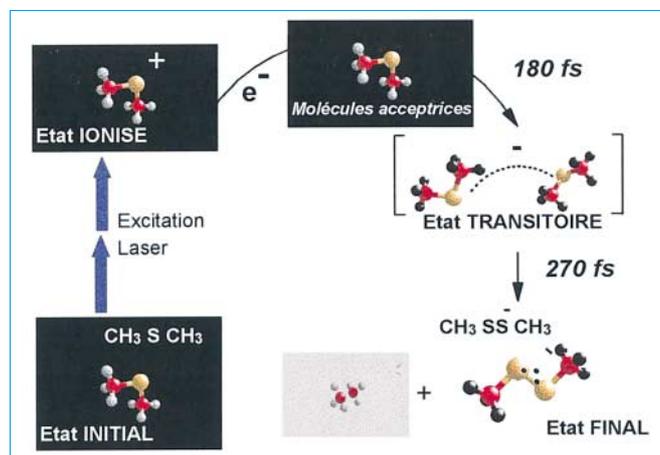


Figure 9 - Séquence des étapes élémentaires de la formation d'une liaison soufre-soufre $2\sigma/1\sigma^*$ au sein d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ dans du diméthylsulfure pur (294 K). L'excitation biphotonique du thioether est induite par des impulsions UV femtosecondes ($2 \times 4 \text{ eV}$).

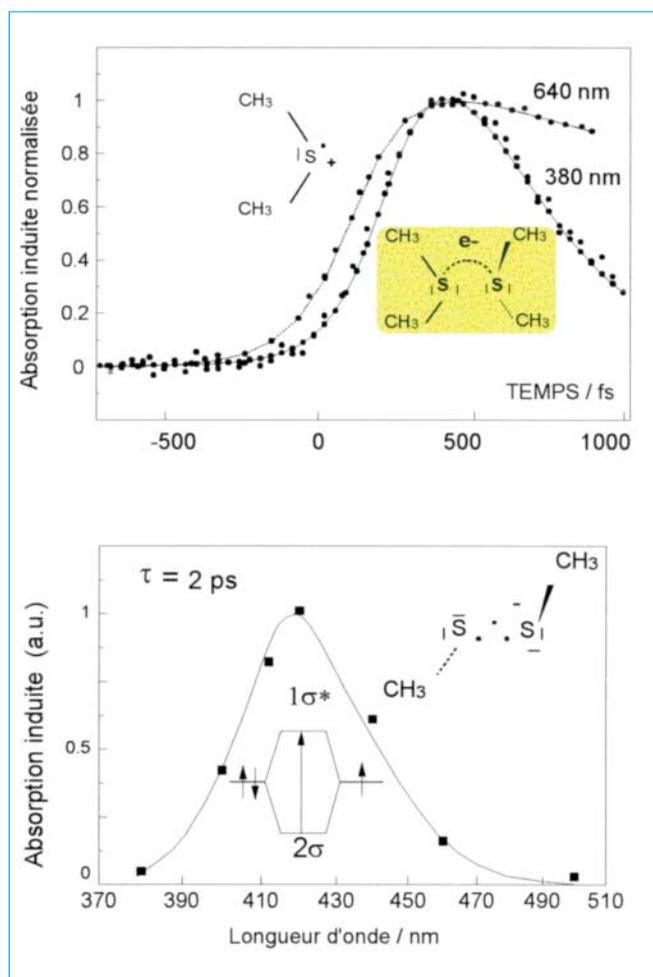


Figure 10 - Partie haute : étude en temps réel de la formation d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ par spectroscopie laser femtoseconde. L'ionisation de la molécule de DMS (donneur d'électron) est étudiée à 640 nm et la dynamique de l'état radicalaire transitoire formé par attachement d'un électron sur une structure dimérique à 380 nm. Partie basse : signature spectrale du radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ au très court temps ($\tau = 2 \text{ ps}$). La bande UV permet d'étudier la transition $2\sigma/1\sigma^*$ au sein de la liaison à 2c-3e et de préciser le caractère antiliant de l'électron surnuméraire non apparié.

de près de 50 % l'énergie de la liaison S::S nouvellement formée [27-31]. Des recherches spectroscopiques en cours montrent que le suivi en temps réel du déplacement de la bande UV lors de la formation subpicoseconde du radical anionique ($\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$) permet d'accéder à la dynamique de l'abaissement de l'énergie du pont disulfure sous l'effet de l'électron surnuméraire non apparié.

Processus radicalaires primaires en phase micellaire

Les systèmes micellaires constitués d'un core hydrophobe et d'une large phase aqueuse (micelles directes) ou d'une micropoche aqueuse à l'intérieur d'une phase liquide hydrophobe (micelles inverses) permettent d'aborder des mécanismes réactionnels en fonction de l'organisation des réactants de part et d'autre d'une interface constituée de molécules de tensioactif [32-33]. Dans des micelles inverses comprenant le système (n-heptane/di(éthyl-2,hexyl) sulfosuccinate de sodium/eau), la photoexcitation femtoseconde

d'un chromophore (PTH) localisé au niveau des chaînes de tensioactif, permet d'étudier l'embranchement des différentes trajectoires d'un transfert d'électron vers la zone hydrophobe ou les micropoches aqueuses (figure 11). La localisation d'un électron de subexcitation dans la phase liquide hydrophobe intervient avec une dynamique de 90 ± 10 fs. Ce processus de localisation met en jeu la polarisation des liaisons CH du n-heptane. La seconde trajectoire d'un transfert d'électron photoinduit implique les micropoches aqueuses de quelques dizaines d'Å de rayon. La capture et l'hydratation complète d'un électron dans une micropoche contenant une cinquantaine de molécules d'eau ($W_o = 50$) intervient dans le régime subpicoseconde. La spectroscopie femtoseconde a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés diélectriques de l'eau interfaciale sur l'énergie d'hydratation de l'électron. La taille des micropoches aqueuses modifie de manière non linéaire la dynamique globale du transfert d'électron dans les micelles inverses (figure 12). Dans une fenêtre d'observation subpicoseconde, cet effet de taille est la conséquence directe d'une variation du rapport d'embranchement entre le processus de localisation électronique dans la phase hydrocarbonée et la solvatation de l'électron dans les micropoches aqueuses. Ces études permettent donc de mettre en évidence l'influence d'une microstructure aqueuse sur les différentes trajectoires ultrarapides d'un transfert monoélectronique.

L'utilisation des systèmes micellaires représente une voie de recherche intéressante pour aborder les mécanismes radicalaires primaires en fonction de l'organisation des réactants à l'échelon moléculaire. Dans un système micellaire cationique à large phase aqueuse (figure 13), la disposition d'un couple donneur-accepteur d'électron de part et d'autre d'une zone interfaciale constituée par les couches de Gouy-Chapman et de Stern a permis de caractériser les premières étapes de la réduction de molécules de cystamine. Cette biomolécule soufrée présente des propriétés radioprotectrices (figure 14). Le donneur d'électron (phénothiazine) est localisé dans le core hydrophobe de la micelle et son excitation par des impulsions UV femtosecondes induit un transfert d'électron vers la phase aqueuse périmicellaire. En absence

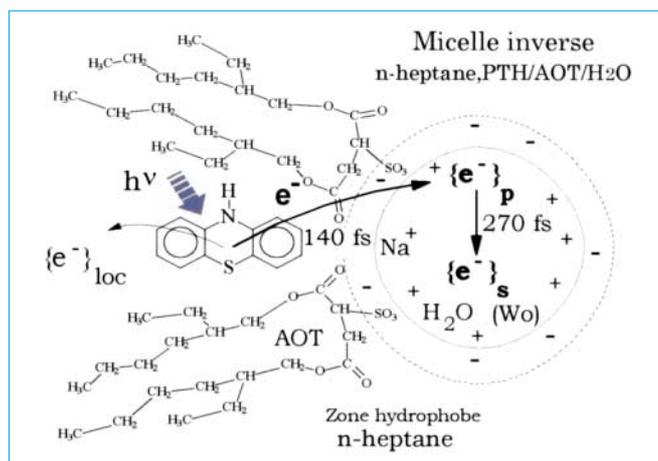


Figure 11 - Détails d'une micelle inverse [n-heptane-PTH 5×10^{-4} M/AOT 0,15 M/Eau] utilisée pour l'étude des différentes trajectoires d'un phototransfert d'électron vers la phase hydrophobe ou la micropoche aqueuse (W_o). AOT : di(éthyl-2, hexyl) sulfo-succinate de sodium; PTH : phénothiazine.

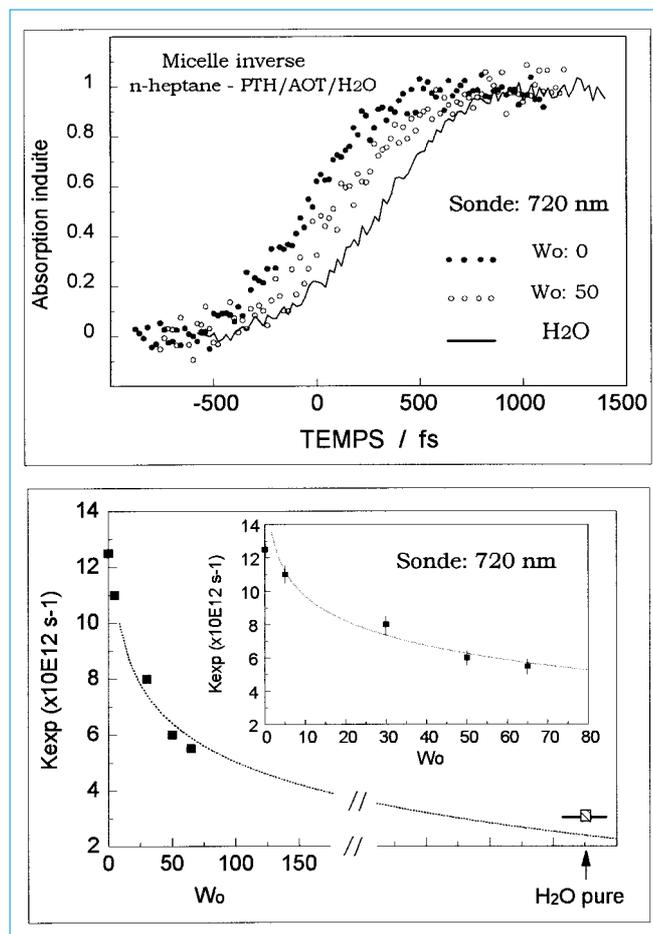


Figure 12 - Partie haute : dynamique de localisation d'un électron dans la phase hydrophobe du n-heptane ($W_o=0$), dans une micropoche aqueuse ($W_o = 50$) et dans un environnement d'eau pure. Partie basse : influence de la taille de la micropoche aqueuse (W_o) sur la dynamique globale de localisation d'électrons dans des micelles inverses. Une extrapolation vers une phase aqueuse pure est également représentée.

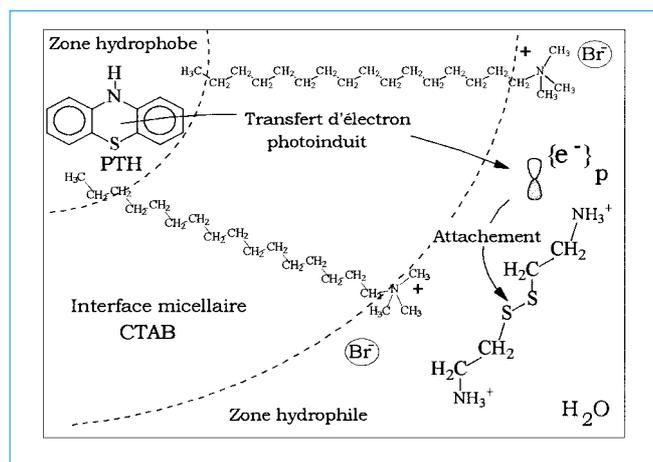


Figure 13 - Système micellaire cationique aqueux (PTH 2×10^{-4} M/CTAB 0,07 M/Cystamine 0,5 M-H₂O) mis au point pour étudier, en temps réel, le transfert d'un électron infrarouge de type 2p sur le pont disulfure d'une molécule de cystamine (pH 3,7). CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium, PTH : phénothiazine.

de molécule acceptrice, le transfert d'électron à travers l'interface chargée intervient en 250 fs. Dans la phase aqueuse périmicellaire, le phénomène de solvatation de l'électron implique un état présolvaté infrarouge (état 2p) dont la durée de vie est de 270 fs. Pour la première fois,

l'étape transitoire d'un transfert d'électron infrarouge sur le pont disulfure d'une molécule de cystamine a été observé avec une dynamique de 160 fs [34]. Cette dynamique est donc environ 1,8 fois plus rapide que celle de l'hydratation complète de l'électron. La réduction univalente de la molécule soufrée par un électron excité infrarouge induit la formation d'un radical à liaison $2\sigma/1\sigma^*$ en moins de 2 picosecondes (figure 14). Ces résultats illustrent les avancées récentes obtenues dans le domaine de la réactivité de l'électron préthermique en solution [35]. Dans un futur proche, la réactivité chimique aux temps très courts devrait permettre d'aborder le contrôle sélectif d'étapes clés de processus radicalaires.

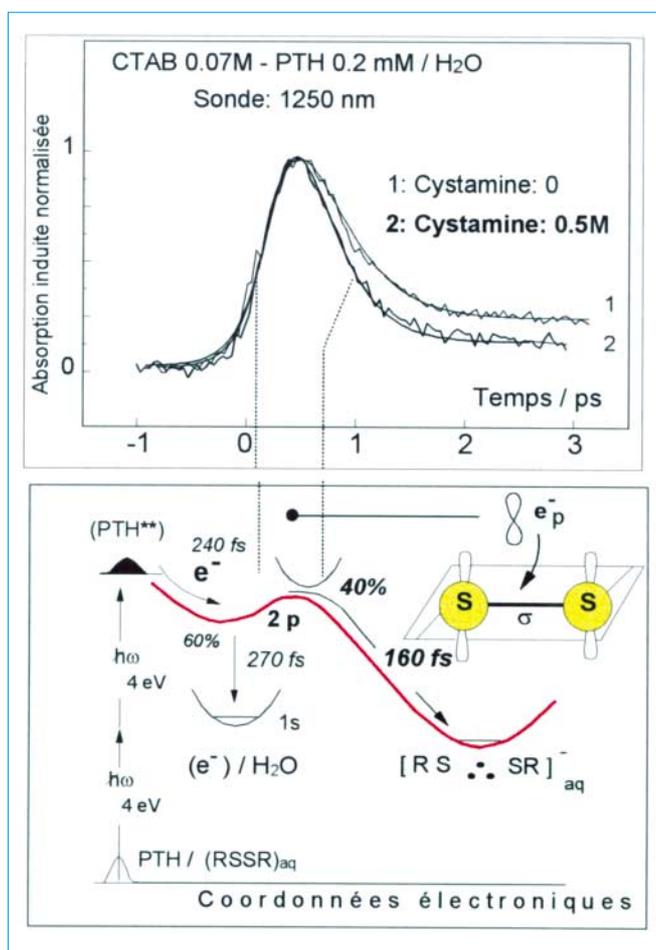
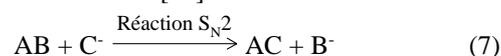


Figure 14 - Spectroscopie infrarouge d'une trajectoire ultrarapide de transfert d'électron préhydraté (état 2p) sur une molécule de cystamine en phase micellaire (PTH/CTAB/Cystamine-H₂O). Le temps caractéristique de cette trajectoire est de 160 fs à 294 K.

Conclusions et perspectives

Les recherches consacrées à la femtochimie radicalaire en phase liquide ou micellaire abordent les étapes primaires de processus réactionnels élémentaires (réactions ion-molécule, réduction univalente, recombinaisons de paires). A l'échelle microscopique, la solvation de l'électron représente un véritable paradigme des réactions radicalaires élémentaires en solution. L'analyse spectrale résolue à l'échelle des femtosecondes permet de caractériser les étapes primaires de réactions radicalaires dans une fenêtre temporelle compa-

rable à celle de la dynamique des molécules d'eau. La spectroscopie laser infrarouge d'états transitoires permet de souligner l'importance des effets dynamiques d'une cage de solvant auxquels participent des mouvements librationnels, des couplages vibroniques et des phénomènes de polarisabilité électronique dépendant du temps. Les travaux récents sur des réactions d'oxydoréduction ultrarapides ont permis de dégager l'idée essentielle que l'incorporation d'un électron additionnel sur un site accepteur dépend aussi bien de la disponibilité d'une orbitale vacante chez l'accepteur que du rapport d'embranchement de trajectoires dans des régimes adiabatiques ou non adiabatiques. Dans les années à venir, de nouvelles avancées sont raisonnablement envisagées en direction de réactions d'oxydoréduction gouvernées par un transfert concerté électron-proton ou en direction de réactions S_N2 (7) pour lesquelles une cassure de liaison est associée à un transfert d'électron [36].



Ne doutons pas que la femtochimie radicalaire ouvrira de nouvelles perspectives pour l'étude d'effets anisotropes à l'intérieur de cages [37] ou la caractérisation d'étapes élémentaires dans les horloges radicalaires [38]. La compréhension de la sélectivité des réactions de transfert de charge au très court temps est déterminante pour envisager le contrôle d'étapes clés de processus radicalaires. Ces étapes étant limitées dans l'espace (faible distance de diffusion) et dans le temps (haute réactivité et très brève durée de vie), il est souhaitable de développer de nouveaux concepts à l'échelle microscopique. En terme de retombées attendues, les recherches sur la sélectivité d'étapes élémentaires de réactions radicalaires d'intérêt chimique ou biologique devraient déboucher sur la mise en œuvre d'une protection précoce, notamment au cours de réactions allergiques induites par des phénomènes de pollution (processus de vieillissement moléculaire ou cellulaire) ou lors d'une exposition à des rayonnements ionisants (microdosimétrie en radiobiologie).

Remerciements

Les différents travaux discutés dans cet article ont été soutenus par des financements du Laboratoire d'optique appliquée (École polytechnique, École Nationale Supérieure de Techniques Avancées), de l'unité U451 de l'INSERM, du groupement de recherche n° 1017 du département des Sciences chimiques du CNRS et de la Communauté européenne.

Références

- [1] Alfassi Z.B., *General Aspects of the Chemistry of Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [2] Farhataziz Rodgers A.J., *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH, **1987**.
- [3] Alfassi Z.B., *N-centered Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [4] Hayaishi O., Niki E., Kondo M., Yoshikawa T., *Medical, Biochemical and Chemical Aspects of Free Radicals*, Elsevier, vol. I-II, **1989**.
- [5] Diels J.C., Rudolph W., *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, **1996** ; Hopkins J.M., Sibbett W., *Pure Science*, **2000**, 277, p. 86.

- [6] Zewail A.H., *Femtochemistry : Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific, Singapore, **1994** ; Zewail A.H., *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, p. 5660.
- [7] Gauduel Y., Rossky P.J., *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, AIP Press, New York, États-Unis, 298, **1994**.
- [8] Gauduel Y., *La Recherche*, **1996**, 288, p. 66.
- [9] Numéro spécial Elementary Chemical Processes in Liquids and Solutions, *J. Chim. Phys.*, **1996**, *93*, p. 1577-1938.
- [10] Jortner J., Newton M.D., *Advances in Chemical Physics*, Bixon, **1999**, *106*, p. 303.
- [11] Gauduel Y., Migus Martin J.L., Antonetti A., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *108*, p. 318 ; Gauduel Y., Martin J.L., Migus A., Yamada N., Antonetti A., *Ultrafast Phenomena V*, edit. Fleming G.R., Siegman A.E., Springer Verlag, **1986**, p. 308.
- [12] Barnett R.N., Landman U., Nitzan A., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, p. 6535.
- [13] Webster F., Schnitker J., Friedrich M.S., Friesner R.A., Rossky P.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 3172.
- [14] Kummrow A., Emde M.F., Baltuska A., Pshenichkov M.S., Wiersma, D.A., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 4172.
- [15] Bittner E.R., *General Aspects of the Chemistry of Radicals*, edit. Z.B. Alfassi, Wiley, Chichester, **1999**, p. 279.
- [16] Bagchi B., Biswas R., *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, *109*, p. 207.
- [17] Gauduel Y., *J. Mol. Liq.*, **1995**, *63*, p. 1.
- [18] Gauduel Y., *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, edit. Simon J., Kluwer Academic Publishers, **1994**, p. 81.
- [19] Muguet F., Gelabert H., Gauduel Y., *J. Chim. Phys.*, **1996**, *93*, p. 1808.
- [20] Thomsen C.L., Madsen D., Keiding S.R., Thogersen J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 3453.
- [21] Gelabert H., Gauduel Y., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 13993.
- [22] Staib A., Borgis D., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, p. 9027.
- [23] Gauduel Y., Sander M., Gelabert H., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 7795.
- [24] Agmon N., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 192.
- [25] Gauduel Y., Gelabert H., *Chem. Phys.*, **2000**, *256*, p. 333.
- [26] Pieretti A., Sanna N., Hallou A., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., *J. Mol. Struct.*, **1998**, *447*, p. 223.
- [27] Chatgililoglu C., Asmus K.D., *Sulfur-Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*, Plenum Press, New York, **1990**.
- [28] Alfassi Z.B., *S-Centered Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [29] Gauduel Y., Marignier J.L., Belloni J., Gelabert H., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8979.
- [30] Tyndall G.S., Ravishankara A.R., *Int. J. Chem. Kinetics*, **1991**, *23*, p. 483.
- [31] Asmus K.D., Bonifacic M., *S-Centered Radicals*, edit. Z.B. Alfassi, Wiley, Chichester, **1999**, p. 141.
- [32] Pileni M.P., *Structure and Reactivity of Reversed Micelles*, Elsevier, **1989**.
- [33] Gebicki J.L., Szajdzinska-Pietek E., Gebicka L., *Properties and Reactions of Radiations induced Transients*, edit. J. Mayer, Polish Scientific Publishers PWN, **1999**, p. 151.
- [34] Gauduel Y., Gelabert H., Guilloud F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 5082.
- [35] Gauduel Y., Hallou A., *Res. Chem. Intermediates*, sous presse.
- [36] Marcus R.A., *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, p. 4072.
- [37] Hallou A., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., Chaquin P., *Chem. Phys.*, **1998**, *237*, p. 251.
- [38] Chanon M., *Homogeneous Photocatalysis*, Wiley, New York, **1997**.