UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'INTERMÉDIAIRES DE RÉACTIONS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN: ANIONS RADICALAIRES, DIMÈRES DE VIOLOGÈNE ET PHÉNOXÉNIUMS

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

ANTOINE JUNEAU

NOVEMBRE 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Premièrement, un grand merci à Mathieu Frenette pour m'avoir dirigé tout au long de mes études supérieures. Je suis très reconnaissant de l'énergie et du temps que tu as investi en moi, en plus de la patience dont tu as fait preuve. Ces quatre dernières années m'ont permis de m'accomplir en tant que scientifique, mais aussi en tant que personne. Ton soutien m'a mené à me dépasser et m'a donné énormément d'opportunités marquantes, incluant une multitude de conférences nationales et internationales, des collaborations scientifiques, un stage aux États-Unis, ainsi que des cours et ateliers à l'externe. Comme tout PhD il y a eu beaucoup d'échecs, mais je suis maintenant très fier de ce que l'on a accompli. Tu as toujours été positif, créatif et encourageant. Je n'aurais très certainement pas continué au doctorat si je n'avais pas autant apprécié faire de la recherche avec toi.

Merci aussi aux professeurs Steen Schougaard, Mohamed Siaj et Christian Reber d'avoir pris le temps de lire, évaluer et participer à mes travaux de façon constructive.

J'aimerais remercier tous les anciens et présents membres du labo Frenette que j'ai eu le plaisir de côtoyer : Taylor Hope, Iannick Lepage, Jason Malenfant, Mohamed El-Akhrass, Yohan Gagné, Priscilia Diane, Lucille Kuster, Steven Mories, Ehsan Hosseininasab, Mélanie Sollin, Asma Boushih, Amaia Lopez de Arbina, Michel Lord St-Vincent, Nicole Rzhemovskiy, Sami G. Sabbah, Mihai Mesko, Hugo Racine-Béchard, Jacob McNeill et Taraneh Javanbakht. Je garde de très bons souvenirs des *roadtrips* effectuer lors des conférences, et de travailler au quotidien avec vous.

Merci aussi à Arthur Winter et à son groupe de m'avoir accueilli dans leur laboratoire à Iowa State University : Ding Yuan, Khomadie Dissanayake, Amaya Jayaweera, Elizabeth Gerhmann, Atreyee Mukhopadhyay et Upasana Banerjee.

Merci au personnel de l'UQAM: Jacqueline Tieu, Marie-Claude Giguère, Gwenaël Chamoulaud, Galyna Shul, Charlotte de la Chevrotière, Sophie Chen, Luc Arseneault, ainsi qu'à Sarah Cady de ISU.

Merci aussi à ceux et celles qui ont rendu mon parcours à l'UQAM aussi chaleureux, particulièrement à Souleimen, Ximena, Laurence et Jean-Philippe.

Je suis aussi très reconnaissant au CRSNG pour le financement de cette thèse sous la forme d'une bourse d'études supérieures.

Finalement, merci à mon père, ma mère et ma sœur de m'avoir soutenu et encouragé dans mon parcours scientifique, depuis la petite enfance à aujourd'hui.

DÉDICACE

À mon père, François.

« Je vais voir le Big Bang. »

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ii

DÉDICACE iv

LISTE DES FIGURES viii

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES xvi

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS xix

RÉSUMÉ xx

ABSTRACT xxi

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Les intermédiaires réactionnels 1

1.1.1 Intermédiaires réactionnels *versus* centres actifs. 2
1.1.2 Étude de centres actifs par photolyse éclair 4
1.1.3 Étude de centres actifs par spectroscopie Raman résonante résolue dans le temps 6
1.1.4 Étude d'intermédiaires par *stopped-flow* 7
1.1.5 Étude d'intermédiaires par l'isolation par matrice 8

1.2 Sujets traités dans cette thèse 9

1.2.1 Anions radicalaires 11
1.2.2 Erreur d'auto-interaction et erreur de délocalisation 14
1.2.3 Pimères 15
1.2.4 Les forces faibles 17
1.2.5 Applications des pimères de viologènes 19
1.2.6 Ions phénoxéniums 20
1.2.7 Ions phénoxéniums : états excités 23
1.2.8 Stabilisation des ions phénoxéniums 25
1.2.9 Difficultés expérimentales pour l'étude des phénoxéniums 26
1.2.10 Iode hypervalent 27
1.2.11 Réactivité des λ^3-iodanes 28
1.2.12 Les ions phénoxéniums en tant qu'intermédiaires dans l'oxydation de phénols par l'iode hypervalent 31
1.2.13 Réactivité de l'iode hypervalent : chaîne radicalaire 34
1.2.14 Réactivité de l'iode hypervalent : dissociation homolytique 36

1.3 Méthode expérimentale 38

1.3.1 Spectroscopie vibrationnelle 38
1.3.2 Théorie de base et modèle harmonique 38
1.3.3 Modèle anharmonique 40

1.3.4 Spectroscopie Raman 42
1.3.5 Règles de sélection 45
1.3.6 La fluorescence : némésis de la spectroscopie Raman. 46
1.3.7 Spectroscopie Raman résonante 47
1.3.8 Diffusion Raman exaltée de surface 50
1.3.9 Microscopie Raman confocale 50
1.3.10 Étude de centres actifs par Raman 51
1.3.11 Résonance paramagnétique électronique 53
1.3.12 Théorie de la fonctionnelle de la densité : concept général 55
1.3.13 Calcul de fréquences 56
1.3.14 Calcul d'intensités Raman 57

CHAPITRE 2 CARACTÉRISATION D'ANIONS RADICALAIRES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN RÉSONANTE 58

2.1 Résumé 58

2.2 Contribution des auteurs 59

2.3 Abstract 59

2.4 Introduction 60

2.5 Methods 62
2.5.1 Raman 62
2.5.2 General procedure to generate radical anions using sodium metal reduction 62
2.5.3 DFT calculations 63

2.6 Results and Discussion 64
2.6.1 Benzophenone 64
2.6.2 Fluorenone 67
2.6.3 2,2'-Bipyridyl 69
2.6.4 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl 71
2.6.5 Anthracene 73
2.6.6 Quantitative comparison 75

2.7 Conclusion 76

CHAPITRE 3 À LA LIMITE DES LIAISONS COVALENTES : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE ET DÉTECTION PAR RAMAN DES CONFORMÈRES DIMÉRIQUES DE VIOLOGÈNES 78

3.1 Résumé 78

3.2 Contribution des auteurs 79

3.3 Abstract 79

3.4 Introduction 80

3.5 Materials and Methods 83
3.5.1 Materials 83
3.5.2 Raman measurements 83
3.5.3 Variable-temperature UV-Vis measurements 84
3.5.4 UV-Vis binding study measured by titration 84
3.5.5 Computational methods 85

3.6 Results and Discussion 86
3.6.1 Theoretical identification of the rotamers 86
3.6.2 Resonance Raman 87
3.6.3 Thermodynamic properties of the 2·$\mathbf{EV^{\bullet+}}$ ⇋ $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ equilibrium 90
3.6.4 Energy Decomposition Analysis 93
3.6.5 Conclusion 95

CHAPITRE 4 ÉTUDE MÉCANISTIQUE DE LA DÉAROMATISATION DE PHÉNOLS PAR L'IODE HYPERVALENT : DÉTECTION DIRECTE DU CATION PHÉNOXÉNIUM DU 2,4,6-TRIMÉTHOXYPHÉNOL 96

4.1 Résumé 96

4.2 Contribution des auteurs 97

4.3 Abstract 98

4.4 Introduction 98

4.5 Results and Discussion 101

4.6 Conclusion 112

CONCLUSION 113

ANNEXE A SUPPORTING INFORMATION FOR: RAMAN SPECTRA OF PERSISTENT RADICAL ANIONS FROM BENZOPHENONE, FLUORENONE, 2,2-BIPYRIDYL, 4,4-DI-TERT-BUTYL-2,2-DIPYRIDYL, AND ANTHRACENE: EXCELLENT AGREEMENT BETWEEN DFT AND EXPERIMENT FOR HIGHLY DELOCALIZED RADICAL SYSTEMS 116

ANNEXE B SUPPORTING INFORMATION FOR: EXPLORING CURIOUS COVALENT BONDING: RAMAN IDENTIFICATION AND THERMODYNAMICS OF PERPENDICULAR AND PARALLEL PANCAKE BONDING (PIMERS) OF ETHYL VIOLOGEN RADICAL CATION DIMERS 160

ANNEXE C SUPPORTING INFORMATION FOR: MECHANISTIC INSIGHT IN PHENOL DEAROMATIZATION BY HYPERVALENT IODINE: DIRECT DETECTION OF THE PHENOXENIUM CATION OF 2,4,6-TRIMETHOXYPHENOL 190

RÉFÉRENCES 223

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Exemple générique de surface d'énergie potentielle pour une réaction chimique exergonique passant par un seul intermédiaire de réaction. 1

Figure 1.2 Exemple général et théorique d'une surface d'énergie potentielle pour une réaction exothermique. En blanc, deux chemins sont possibles pour l'obtention des produits à partir des réactifs. L'un de ces mécanismes implique un intermédiaire (en rouge) tandis que l'autre est directe. Les états de transitions sont montrés en orange. La surface d'énergie potentielle a été obtenue de la base de données MatLab. 2

Figure 1.3 Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut prendre différent rôle dépendamment de la réaction. En a), il est un réactif lors de l'oxydation de Dakin d'un phényle aldéhyde. En b), il est obtenu en tant que produit par le procédé à l'anthraquinone, utilisé industriellement pour la production de peroxyde. En c), il est un intermédiaire lors de l'oxydation aérobique d'alcool par l'enzyme catalase. 3

Figure 1.4 Exemples de centres actifs à base de carbone, d'oxygène et d'azote souvent proposés dans des mécanismes. 4

Figure 1.5 Quelques exemples récents de centres actifs détectés par LFP. Obtenus des références (Byrne *et al.*, 2017; Du *et al.*, 2018; Du *et al.*, 2017; Duffy *et al.*, 2018; Sarkar *et al.*, 2021). 5

Figure 1.6 Diagramme d'énergie représentant une réaction photoactivée telle qu'étudiée par les méthodes pompe-sonde. En noir, une réaction photoactivée, et en gris, une comparaison avec une réaction thermiquement activée. 7

Figure 1.7 Formation d'un complexe peroxy-bicuprique (II). L'intermédiaire de peroxyde cuprique mononucléaire (7) a été détecté par *stopped-flow* grâce à son absorption à 360 nm. 8

Figure 1.8 Exemple de réduction par un électron pour un système aromatique délocalisé, tel qu'étudié par spectroscopie Raman dans le chapitre 2. 9

Figure 1.9 Dimérisation et isomérisation du cation radicalaire de viologène d'éthyle, tel qu'étudié dans le chapitre 3. 10

Figure 1.10 Déaromatisation du 2,4,6-triméthoxyphénol par l'iode hypervalent menant à la formation d'un cation phénoxénium, tel qu'étudié dans le chapitre 4. 11

Figure 1.11 Diagramme d'orbitales moléculaires modèle d'une molécule neutre et de son état réduit. Adapté de (Bauld, 2001). 12

Figure 1.12 Densité du trou d'électron pour une grille de 8 x 8 atomes de He séparés par 2 Ångstrom, tel que calculé à partir des méthodes PBE, M06-2X, HF et CCSD. La méthode HF accentue la localisation du trou, tandis que les méthodes DFT le délocalisent trop. Obtenu de (Cohen *et al.*, 2012). 14

Figure 1.13 Structures potentielles du dimère de benzène ainsi que leur point de symétrie. L'appellation S, PD, T et TT provient des mots anglais *sandwich*, *parallel-displaced*, *T-shaped* et *T-shaped tilted*, respectivement. Adapté de (Pitonak *et al.*, 2008). 15

Figure 1.14 Structures des radicaux monomériques et dimériques du ^{t}Bu-phénylanyle (a), du malononitrile de julolidine (b), du 4-(2'-pyridyl)-1,2,3,5-dithiadiazolyle (c) et du méthyle de viologène (d). 16

Figure 1.15 Diagramme d'énergie orbitalaire du pimère de phénalenyl et représentation des orbitales HOMO et LUMO. Obtenu de (Cui *et al.*, 2021). La LUMO a un caractère antiliant entre les deux unités, mais la HOMO est liante en raison du parfait recouvrement de phase des orbitales. 16

Figure 1.16 Comparaison de l'énergie relative dans un dimère de benzène selon la distance interatomique R, selon une configuration imposée de type S ("*sandwich*"). La référence (ligne rouge) a été obtenue par méthode CCSD(T) et est comparée à l'énergie de B3LYP (ligne verte) et PBE (ligne bleue). Les forces sont répulsives selon ces deux dernières fonctionnelles. Le minimum énergétique observée avec la méthode CCSD(T) n'est pas le minimum absolu, mais bien un minimum relatif pour la forme S. Obtenu de (Grimme, 2011). 18

Figure 1.17 Exemple de machine moléculaire à base de viologène. **20** et **21** peuvent s'autoassembler lorsque réduit, en raison d'un lien pimérique entre les unités de viologènes radicalaires. Le cycle **21** est ensuite acheminé sur **20** lors de l'oxydation et s'y retrouve piégé de manière cinétique en raison d'une trop haute barrière énergétique associée à la séparation de **20** et **21**. Une seconde molécule de **21** peut ensuite être ajoutée de la même manière, ce qui crée une augmentation locale de **21** sur **20**, à l'encontre de la force thermodynamique. Adapté de (Cheng *et al.*, 2015). 20

Figure 1.18 Formes de résonance du phénoxénium. 21

Figure 1.19 Exemple de réaction de synthèse exploitant la réactivité des ions phénoxéniums. En a), une réaction de déaromatisation par l'iode hypervalent. En b), la polymérisation industrielle du PPE par catalyse de cuivre, passant par un complexe de type phénoxénium de cuivre. En c), le couplage du 2,6-di-^{t}Bu-p-cresol et du phénol par électrochimie. Obtenu de (Baesjou *et al.*, 1997; Guérard *et al.*, 2009; Ronlán, 1971). 22

Figure 1.20 Exemples notables de phénoxéniums détectés par photolyse éclair grâce à la scission d'un photoprécurseur. En a) et b), des photoprécurseurs d'ammonium se dissocient en cations phénoxéniums avec différentes structures électroniques, ou encore en phénoxyles radicalaires. En c), la scission d'un photoprécurseur d'acétate. En d), un photoprécurseur de pyridine cationique forme un phénoxénium. Peu de phénoxyle radicalaire est observé en d), comparativement à a), b) et c). 23

Figure 1.21 Représentation de l'hydroxyle cationique HO^{+} dans son état fondamental (T_0) et son premier état excité (S_1). Les orbitales p_y et p_z sont orientées selon les axes xyz, à droite. 24

Figure 1.22 Représentation du cation phénoxénium à son état fondamental (S_0) et son premier état singulet excité (S_1). 24

Figure 1.23 Formation d'un intermédiaire de Ritter par l'attaque de CH_3CN sur un état excité $n\pi^*$ (S_1) de Ph-O^{+}. Ce phénoxénium est obtenu à partir d'un photoprécurseur par photolyse éclair (Du *et al.*, 2017). 25

Figure 1.24 À gauche, la structure du 2,6-di-^{t}Bu-4-(4-diméthylaminophényle)-phénoxénium. À droite, la structure du complexe d'iridium η^2-coordinée. 26

Figure 1.25 Formation de l'état triplet fondamental du *m*-NMe_2-PhO^+ par photolyse éclair d'un précurseur. Dans leur étude, les auteurs démontrent que cet intermédiaire se transforme éventuellement en phénol *m*-NMe_2-PhOH. 26

Figure 1.26 Exemple d'iodes hypervalents λ^3 et λ^5 fréquemment utilisés en synthèse organique et classés selon leur géométrie idéalisée. 27

Figure 1.27 Réduction de PIDA (a) et de la periodinane de Dess-Martin (b). 28

Figure 1.28 Mécanisme d'échange de ligand pour un aryle-λ^3-iodane. 29

Figure 1.29 Mécanisme d'élimination par l'iode hypervalent. 29

Figure 1.30 Réaction de couplage de ligand pour un aryle-λ^3-iodane. 29

Figure 1.31 Mécanisme proposé pour la formation d'un cation radicalaire par SET à l'aide d'iode hypervalent (Kita *et al.*, 1996). 30

Figure 1.32 Exemple de réaction à base d'iode hypervalent exploitant un mécanisme SET. La réaction globale est présentée en a), et son mécanisme est présenté en b) (Li, Y. et Studer, 2012). 31

Figure 1.33 Exemple de réaction de déaromatisation d'un phénol rendu possible par une oxydation à base de PIDA en présence d'un nucléophile. Une cyclohexadiènone est obtenue. 31

Figure 1.34 Réaction de déaromatisation d'un phénol par PIDA (a) et mécanismes proposés (b). 32

Figure 1.35 Réaction de déaromatisation d'un naphtol par un iode hypervalent chiral à partir de différents solvants. Les solvants sont classés par ordre de polarité selon la polarité empirique de Reichardt pour la bétaine 30, $E_T(30)$. Obtenu de (Dohi Kita 2008). 33

Figure 1.36 Effet des différents substituants en position *para* sur le rendement et l'excès énantiomériques observés lors de la déaromatisation de naphtols par l'iode hypervalent chiral. Obtenu de (Dohi, T. *et al.*, 2008). 34

Figure 1.37 Réaction de déaromatisation par hydroxylation du 2,4-di-^{t}Bu-phénol par PIDA (Kraszewski *et al.*, 2020). 34

Figure 1.38 Mécanisme proposé pour la déaromatisation du 2,4-di-^{t}Bu-phenol par l'iode hypervalent (Kraszewski *et al.*, 2020). 35

Figure 1.39 Comparaison entre les énergies libres calculées (en rouge, en kcal/mol) pour la déaromatisation du *p*-crésol par PIDA selon un mécanisme de dissociation homolytique et hétérolytique. Obtenu avec M06-2X/6-31+G(d),SMD(CH_3CN) et LanL2DZ pour l'iode par (Ganji et Ariafard, 2019). 36

Figure 1.40 En a), représentation d'une vibration selon un modèle de masse et de ressort. La distance à l'équilibre (x_{eq}) est déformée d'une certaine distance (x). En b), énergie potentielle du système en fonction de la contraction du ressort (x). Le point le moins énergétique correspond à l'état d'équilibre x_{eq}. 39

Figure 1.41 Niveaux vibrationnels selon le modèle harmonique, ainsi que certaines transitions possibles. En bleu, la transition fondamentale la plus probable à température pièce. En vert, les vibrationnelles harmoniques. En rouge, les bandes chaudes. 40

Figure 1.42 Comparaison entre le modèle de l'oscillateur harmonique et le potentiel de Morse. 41

Figure 1.43 Diagramme des niveaux énergétiques et des transitions pour différents phénomènes. En a), l'absorption infrarouge, un phénomène à un photon. En b), la diffusion de Rayleigh qui est élastique. En c) et d), la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes, respectivement. En e), une harmonique vibrationnelle. En c), comparaison avec le phénomène de fluorescence se produisant à partir de l'absorption d'un photon pour former un état excité. 44

Figure 1.44 Exemple de mode actif et inactif en Raman pour la molécule triatomique CO_2. Le nuage électronique est représenté par la région ombragée. Obtenu de (Mosca *et al.*, 2021). 45

Figure 1.45 Diagramme d'énergie représentant la spectroscopie Raman pré-résonante (a) et résonante (b). La fluorescence (c) est aussi montrée à des fins de comparaison. 48

Figure 1.46 Structure moléculaire d'une porphyrine, de la chlorophylle, et de l'hème de type *b* tel que trouvé dans l'hémoglobine. 49

Figure 1.47 Schéma d'un microscope Raman inVia (www.renishaw.com). 51

Figure 1.48 Schéma du montage permettant de maintenir un environnement inerte. Une cellule de quartz dégazée à l'azote (N_2) est scellée et l'acquisition est faite au travers de cette cuvette. 52

Figure 1.49 Schéma de la méthode de refroidissement par submersion dans l'azote liquide (coupe transversale). Adapté de Compton et Hammer, 2014. 53

Figure 1.50 Effet du champ magnétique sur les niveaux d'énergie d'un électron. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la dégénérescence est levée. 54

Figure 1.51 Origine de la structure hyperfine obtenue par l'interaction entre un électron et un noyau $I = ½$ tel que le proton ^1H. 55

Figure 2.1 Résumé graphique présentant la comparaison entre les spectres Raman obtenus expérimentalement et théoriquement. 59

Figure 2.2 (a) One electron reduction of benzophenone (**BP**) into its corresponding radical anion (**BP$^{\bullet-}$**). (b-e) Raman spectra for the neutral BP in black and reduced **BP$^{\bullet-}$** in blue. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 785 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) with a 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 860 nm. The band at 914 cm^{-1} is attributed to the solvent THF. 66

Figure 2.3. (a) Visualization of the vibrational mode corresponding to the weakened C=O elongation (1403 cm^{-1}, ν_{12}) of the radical anion. (b) SOMO of the radical anion showing antibonding character at the C=O bond and within the aromatic rings. 67

Figure 2.4 (a) One electron reduction of fluorenone (**FN**) into its corresponding radical anion (**FN$^{\bullet-}$**). (b-e) Raman spectra for the neutral **FN** in black and reduced **FN$^{\bullet-}$** in red. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) with a 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 550 nm. The band at 914 cm^{-1} is attributed to the solvent THF. 68

Figure 2.5 In (a), visualization of the weakened C=O elongation (1553 cm^{-1}, ν_{16}). In (b), SOMO π* of **FN$^{\bullet-}$** showing antibonding character at the C=O bond. 69

Figure 2.6 (a) One electron reduction of 2,2'-bipyridyl (**Bpy**) into its corresponding radical anion / counter ion complex (**Bpy$^{\bullet-}$** Na^{+}). (b-e) Raman spectra for the neutral **Bpy** in black and complex **Bpy$^{\bullet-}$** Na^{+} in purple. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Bpy$^{\bullet-}$** Na^{+} and gas phase for Bpy with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 500 nm. 70

Figure 2.7 (a) Visualization of the strengthened central C-C bond (1473 cm^{-1}, ν_9) and (b) the heterocyclic C=C mode (1494 cm^{-1}, ν_{10}) of the complex. (c) SOMO π* of the radical anion showing the bonding character of this orbital at the central C-C bond. 71

Figure 2.8 (a) One electron reduction of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (**Dtbpy**) into its corresponding radical anion / counter ion complex (**Dtbpy$^{\bullet-}$** Na^{+}). (b-e) Raman spectra for the neutral **Dtbpy** in black and reduced **Dtbpy$^{\bullet-}$** Na^{+} in purple. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Dtbpy$^{\bullet-}$** Na^{+} and gas phase for **Dtbpy** with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 525 nm. 72

Figure 2.9 Visualization of the strengthened central C-C stretching (1478 cm^{-1}) (b-c) and the weakened heterocyclic C=C stretching mode (1498 cm^{-1}) of the complex. (c) SOMO of the radical anion showing bonding character at the central C-C bond. 73

Figure 2.10 (a) One electron reduction of anthracene (**Anth**) into its corresponding radical anion (**Anth$^{\bullet-}$**). (b-e) Raman spectra for the neutral **Anth** in black and reduced **Anth$^{\bullet-}$** in blue. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 785 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Anth$^{\bullet-}$** and gas phase for **Anth** with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 750 nm. 74

Figure 2.11 (a) Visualization of CCC deformation mode (608 cm^{-1}, ν_1), (b) the symmetric breathing of the central ring (1233 cm^{-1}, ν_6) and (c) asymmetric C=C ring stretching (1359 cm^{-1}, ν_7). (d) SOMO π* of the radical anion. 75

Figure 3.1 Résumé graphique montrant les deux formes de viologène ainsi que leur orbitale HOMO. 79

Figure 3.2 Dimerization equilibrium of ethyl viologen radical cations (**EV$^{\bullet+}$**) resulting in two possible pancake bonding conformations: perpendicular and parallel. 82

Figure 3.3 HOMO of the parallel (a) and perpendicular (b) conformations of **(EV$^{\bullet+}$)$_2$** showing the two-electron multi-centered pancake bonding calculated using B3LYP-D3/BS2. (c) Potential energy scan (SCF energy) using B3LYP-D3/BS1 with the ethyl groups pointing outward. Subsequent rotation of the ethyl groups leads to a stabilization of the perpendicular (θ = 90°) form. 86

Figure 3.4 (a) Single electron reduction of concentrated **EV^{2+}** will lead to a mixture of **$EV^{\bullet+}$** monomers and parallel and perpendicular dimers, **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. Addition of **γ-CD** will reduce the concentration of **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. (b) Resonance Raman spectra of a mixture of **$(EV^{\bullet+})_2$** in aqueous buffer, before (blue trace) and after addition of **γ-CD** (red trace). (c) The DFT calculated spectra shown in blue is the sum of the predicted spectra for **$EV^{\bullet+}$**, **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$** (scaled by 5x, 1x and 5x, respectively). The red trace corresponds to the sum of the predicted spectra for **$EV^{\bullet+}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** (scaled by 5x and 1.5x), as expected from complexation of the parallel dimer within **γ-CD**. DFT-predicted Raman bands of the perpendicular dimer shown as vertical blue lines. Both experimental and DFT-predicted spectra are normalized using ν_{15}. (d-e) Enhanced view for regions of particular interest. All species were calculated in pre-resonance conditions with B3LYP-D3/BS2. 88

Figure 3.5 (a) Extinction coefficient of monomeric **$EV^{\bullet+}$** (< 0.12 µM, full line) and of **$(EV^{\bullet+})_2$** dimer (dotted line) in water. (b) Representative changes in absorbance of 0.15 mM **EV^{2+}** with excess $Na_2S_2O_4$ at 60°C (red), 21°C (yellow) and 4°C (blue) and corresponding van't Hoff plot (inset). (c) Binding study done by titration of **EV^{2+}** in PBS with excess $Na_2S_2O_4$ with a non-linear fitting curve (inset). 91

Figure 3.6 Deviation of the experimental free energy (blue), enthalpy (red) and entropy (green) from the predicted value for the dimerization of **$(EV^{\bullet+})_2$** using various DFT functional. Calculated with the BS1 basis set in CPCM(Water). Entropy results expressed as $\Delta S \cdot T$, for T = 298 K. Similar to others (Geraskina *et al.*, 2017). 93

Figure 4.1 Résumé graphique du chapitre, représentant la détection directe du cation phénoxénium du 2,4,6-triméthoxyphénol par spectroscopie Raman résonante lors d'oxydation par iode hypervalent. 97

Figure 4.2 Possible pathways for phenol oxidation using hypervalent iodine. In a), the heterolytic dissociation of a phenoxy-λ^3-iodane intermediate **2** into a phenoxenium cation **1** results in the formation of the dearomatized product **3** according to the "classic" mechanism. An associative mechanism is also possible, allowing enantiomeric control if a chiral hypervalent iodine is used. In b), the radical chain mechanism proposed by Kraszewski *et al.* (Kraszewski *et al.*, 2020) during the oxidation of 2,4-di-^{t}Bu-phenol. In c), the plausible isomerization (**8**) and homolytic dissociation of an intermediate **7** during the oxidation of *p*-cresol could yield the corresponding phenoxyl radical **9**, as considered by DFT by Ganji and Ariafard (Ganji et Ariafard, 2019). In d), the oxidation of 2,4,6-trimethoxyphenol leads to the direct detection of the phenoxenium intermediate **$TMP\text{-}O^+$**, as reported herein. 99

Figure 4.3 UV-Vis spectra of **TMP-OH** under various oxidizing conditions. In a), absorption changes during the reaction between PIDA (1.31 mM) and **TMP-OH** (1.26 mM) in HFIP at 10°C for 30 minutes. The dashed grey line shows the absorption of PIDA before the addition of **TMP-OH**. The inset shows the kinetic traces for the absorption at 400, 510 and 690 nm for the first 10 minutes. In b), **TMP-OH** in HFIP oxidized by 1 equivalent (black line) or an excess (gray dashed line) of NO^+ salt, both normalized to their λ_{max}. In c), spectra obtained during the electrochemical oxidation of **TMP-OH** (9.84 mM) in HFIP with electrolytes and at room temperature. The working electrode is Au and the pseudo-reference electrode is Ag/Ag^+. In d), comparison with the TD-DFT predicted absorption spectra for **$TMP\text{-}O^+$** and the dimeric byproduct **$BP\text{-}O^{\bullet}$**. 102

Figure 4.4 Resonance Raman spectra using 532 nm excitation confirming the conversion of **TMP-OH** into **$TMP\text{-}O^+$**. In a), the DFT-predicted spectra of **$TMP\text{-}O^+$** using B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) with pre-resonance effect (see Supporting Information, Annexe C, for details). In b), the experimental spectra

obtained by oxidizing **TMP-OH** (6.8 mM) with $NO^+SbF_6^-$ (26.7 mM) in anhydrous CH_3CN and at room temperature. In c), the experimental spectra of a freeze-quenched mixture of **TMP-OH** (412 mM) and PIDA (459 mM) recorded at 78 K (-195°C). The contributions from the solvent and the products were subtracted from spectra b) to isolate the signal of **TMP-O$^+$** (see Figure C13). The peak at 1552 cm^{-1} in c) comes from ambient O_2 dissolved in the liquid nitrogen (Compton et Hammer, 2014). Three resonance forms contributing to the stability of **TMP-O$^+$** are shown at the top.....105

Figure 4.5 In a), EPR spectra for the reaction of **TMP-OH** (16.3 mM) with $NO^+ BF_4^-$ (16.6 mM). In b), EPR spectra for the reaction of **TMP-OH** (1.66 mM) with PIDA (1.67 mM). Both were obtained at 10°C in HFIP. The experimental spectra are shown at the top, the best simulation fittings are shown in middle, and the DFT predicted spectra are shown at the bottom. Obtained with B3LYP/EPR-III,SMD(HFIP) and simulated with the *garlic* module of EasySpin 5 (Stoll et Schweiger, 2006).....106

Figure 4.6 Oxidation of *trans*-anethole (8.6 mM) by PIDA (10.4 mM) in HFIP led to the direct UV-Vis detection of the radical cation of trans-anethole with its characteristic absorption peaks at 380 and 600 nm (Miranda et Izquierdo, 2003). 108

Figure 4.7 Calculated free energy profile comparing possible pathways to generate **TMP-O$^+$** from hypervalent iodine oxidation. To the left is a single electron transfer (SET) pathway and to the right is a dissociative mechanism, both calculated with M06-2X/Def2TZVP using SMD(HFIP). The most energetically favourable route is the heterolytic dissociation of a TMP-O-λ^3-iodane adduct (**11**) into **TMP-O$^+$** (TS2). Homolytic dissociation of the same adduct (**11**) into **TMP-O$^\bullet$** is less favourable, and so is an SET mechanism. 109

Figure 4.8 Identification of the intermediates seen during **PMHC-OH** oxidation. In a), kinetic of the reaction between **PMHC-OH** (1.28 mM) and PIDA (1.28 mM) in HFIP at 10°C. The kinetic trace is shown in inset. In b), the UV-Vis spectra of **PMHC-OH** (10.0 mM) in CH_3CN oxidized by electrochemistry (black line) and of **PMHC-OH** (4.28 mM) oxidized by excess $NO^+BF_4^-$ (grey dotted line). In c), Raman signal of **PMHC-O$^+$** obtained by $NO^+SbF_6^-$ oxidation in anhydrous CH_3CN and comparison with DFT prediction. Obtained with B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) with pre-resonance effect. Peaks of the solvent are indicated with an asterisk. In d), the X-band EPR signal of a solution of **PMHC-OH** (1.66 mM) and PIDA (1.67 mM) in HFIP and simulated fit for **PMHC-O$^\bullet$** in red.....111

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 Post-scaling errors in vibrational frequencies between experimental and DFT calculated Raman. 76

Table 2 Thermodynamic properties for the reaction 2·**EV**$^{\bullet+}$ ⇋ **(EV**$^{\bullet+}$**)**$_2$ in aqueous buffer. 92

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

$(EV^{\bullet+})_2$	Dimère de viologène d'éthyle radicalaire
ΔG	Différence d'énergie libre
$\Delta G^{\ddagger}$	Énergie libre d'activation
ΔH	Différence d'enthalpie
ΔS	Différence d'entropie
Anth	Anthracène
B3LYP	Fonctionnelle de la densité hybride à trois paramètres de Becke et Lee-Yang-Parr
BP	Benzophénone
Bpy	2,2'-bipyridyle
BS1	Base DFT numéro 1 (se référer au papier pour identifier la base)
BS2	Base DFT numéro 2 (se référer au papier pour identifier la base)
CBS	Base complète
CCSD	Méthode de cluster couplé incluant des perturbations simples et doubles
CCSD(T)	Méthode CCSD avec perturbations triples approximative
CPCM	Modèle de solvatation continue comme un conducteur
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
Dtbpy	4,4-Di-*tert*-butyl-2,2-dipyridyle
EDA	Analyse de décomposition énergétique

ee	Excès énantiomérique
$EV^{\bullet+}$	Cation radicalaire de viologène d'éthyle
EV^{2+}	Viologène d'éthyle dicationique
FN	Fluorènone
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbitale haute occupée
HVI	Composé d'iode hypervalent
IR	Infrarouge
K_a	Constante d'association
LanL2DZ	Base DFT double-ζ du laboratoire de Los Alamos
LFP	Photolyse éclair (« *Laser Flash Photolysis* »)
LUMO	Orbitale basse vacante
m	*méta*
M06-2X	Fonctionnelle de la densité hybride de Minnesota, 2006
MECP	Point d'énergie minimal de croisement électronique
MLCT	Transfert de charge de métal à ligand
o	*ortho*
p	*para*
PBE	Fonctionnelle DFT de Perdew–Burke-Ernzerhof
PIDA	(Diacétoxyiodo)benzène

PIFA	(Bis(trifluoroacétoxy)iodo)benzène
PPE	Polymère polyphénylène éther
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RR	Spectroscopie Raman résonante
SERS	Spectroscopie Raman exaltée de surface
SET	Transfert d'électron unique
SMD	Modèle de solvatation basé sur la densité
SOMO	Orbitale semi-occupée
^{t}Bu	*tert*-butyle
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl
THF	Tétrahydrofurane
TR^3	Spectroscopie Raman résonante à résolution temporelle
TS	État de transition (« *Transition State* »)
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
γ-CD	γ-cyclodextrine

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

τ	Temps de vie
Φ_F	Rendement quantique de fluorescence
mmol	Milimole
sec	Seconde
Å	Ångstrom
M	mol/L
µmol	micromole
L	Litre
g	Gramme
a.u.	Unité arbitraire ou unité d'absorbance
kcal	Kilocalorie

RÉSUMÉ

L'identification d'intermédiaires dans une réaction donnée est considérée comme l'un des moyens les plus directs et les plus efficaces de prouver ou réfuter le mécanisme possible de cette réaction. La plupart des intermédiaires sont très réactifs par nature, ce qui mène à de courtes durées de vie. Pour les détecter, les chimistes s'appuient souvent sur des méthodes spectroscopiques rapides. Ces méthodes souffrent généralement d'un faible rapport signal sur bruit, contiennent peu d'informations structurelles (lorsqu'elles sont basées sur l'absorption électronique) et sont souvent limitées à des mécanismes photoactivés. Motivés par les récents progrès en matière de prédiction de spectres vibrationnels par DFT, cette thèse explore l'utilisation de la spectroscopie Raman pour la détection et la caractérisation d'intermédiaires dans des réactions activées thermiquement.

Dans le premier chapitre, la DFT est utilisée pour caractériser de manière approfondie les spectres Raman de divers anions radicalaires. Ces centres actifs ont été obtenus par la réduction d'espèces neutres à l'aide de sodium métallique et ils servent de références pour la modélisation des spectres vibrationnels d'espèces radicalaires fortement délocalisées, tels que proposés dans plusieurs réactions chimiques d'oxydoréductions. Malgré la tendance bien connue de la DFT à délocaliser de manière artificielle les radicaux (la soi-disant « erreur de délocalisation »), nous constatons que les spectres Raman expérimentaux sont en excellent accord avec les prédictions DFT lorsque la populaire fonctionnelle B3LYP est utilisée.

Dans le deuxième chapitre, nous utilisons ensuite une méthode similaire pour étudier la dimérisation des cations radicalaires de viologène d'éthyle. Ces dimères présentent une liaison covalente hautement dynamique formée par le chevauchement des orbitales π des monomères respectifs. À l'aide de la spectroscopie Raman résonante, nous rapportons la détection directe de l'un des rotamère de ce dimère. La spectroscopie UV-Vis a aussi permis de quantifier les forces thermodynamiques de dimérisation et de les comparer à des valeurs prédites. Ces résultats démontrent que l'énergie de liaison relativement faible (13,1 ± 0,2 kcal/mol) est principalement régie par l'effet de solvatation, suivi des forces de dispersion. L'interaction orbitalaire reste très faible, ce qui distingue ces π-dimères des σ-dimères souvent observés en chimie.

Maintenant que la capacité de la spectroscopie Raman et des méthodes DFT est démontrée pour la caractérisation de centres actifs, nous appliquons une méthologie similaire à un intermédiaire réactionnel thermique. Dans le chapitre 3, nous rapportons la toute première détection directe d'un intermédiaire cationique lors de l'oxydation de phénol par l'iode hypervalent : l'ion phénoxénium. Malgré le fait que ce type de réaction est très souvent rapporté dans la littérature, le mécanisme impliqué reste encore débattu de nos jours. Le phénoxénium observé est formé par la perte de deux électrons et d'un proton du 2,4,6-triméthoxyphénol. Ce cation est facilement observable pourvu que le solvant polaire $(CF_3)_2CHOH$ soit utilisé, et pourvu que des groupes méthoxyle soient présents pour stabiliser la charge positive. Lorsque des phénols moins riches en électrons sont utilisés, l'intermédiaire principal formé est un phénoxyle radicalaire, ce qui suggère que différents mécanismes d'oxydation sont activés dépendamment du phénol de départ et du solvant.

Mots clés : Intermédiaire réactionnel • centre actif • spectroscopie Raman résonante • anion radicalaire • viologène • dimère • pimère • phénoxénium • iode hypervalent • spectroscopie vibrationnelle

ABSTRACT

The identification of intermediates in a given reaction is considered one of the most direct and efficient ways of proving or disproving possible mechanisms. Most of these intermediates are very reactive by nature, which leads to short lifetimes. In order to detect them, chemists often rely on very fast spectroscopic methods. These methods generally suffer from low signal-to-noise ratio, contain minimal information (when based on electronic absorption) and are often limited to photoactivated mechanisms. Motivated by the modern advances in DFT methods for the prediction of vibrational spectra, this thesis explores the use of Raman spectroscopy for the direct detection and characterization of reactive intermediates in thermally activated reactions.

In the first chapter, DFT modelling is used to perform an in-depth characterization of the Raman spectra of various radical anions. These reactive intermediates were obtained by metallic sodium reduction and are used as a benchmark for the vibrational modeling of highly delocalized radical species, as is often postulated in many oxidoreduction reactions. Despite the well-known tendency of DFT to over-delocalize radicals (the so called “delocalization error”), we find that the experimental Raman spectra are in excellent agreement with predictions when using the popular functional B3LYP.

In the second chapter, we then use a similar method to study the dimerization of ethyl viologen radical cations. The dimeric form features a highly dynamic covalent bond created by the overlap of the π orbitals of the corresponding radicals. Using resonance Raman, we report the direct detection of one of the rotamers of this π-dimer. We also use UV-Vis absorption spectroscopy to quantify the dimerization thermodynamics and compare them with DFT predicted values. Our results show that the relatively weak binding energy (13.1 ± 0.2 kcal/mol) is mainly governed by solvation effects, followed by dispersion forces. The orbital interaction remains very weak, distinguishing this π-dimer from the σ-dimers often observed in chemistry.

The ability of resonance Raman and DFT method for the characterization of reactive intermediates being demonstrated, we then applied this knowledge to a proper thermal reaction intermediate. In Chapter 3, we report the first direct detection of a phenoxenium cation intermediate in hypervalent iodine-based phenol oxidations. Even though this reaction has long been reported in the literature, the mechanism remains debated to this day. The phenoxenium observed is formed by the loss of $2e^-/1H^+$ from the reagent 2,4,6-trimethoxyphenol. This cation is persistent as long as the polar solvent $(CF_3)_2CHOH$ is used, and as long as methoxy groups are present in the *para* position of the phenol. For less electron-rich phenols, the main intermediate formed is the corresponding phenoxyl radical which supports the observation by other researchers that a radical pathway is possible for phenol dearomatization. Presence of the phenoxenium is thus probably dependant on the phenol substituents and on the solvent’s polarity.

Keywords : Reaction intermediate • reactive intermediate • resonance Raman • radical anion • viologen, dimer • pimer • phenoxenium • hypervalent iodine • vibrational spectroscopy

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Les intermédiaires réactionnels

Le terme *intermédiaire réactionnel* est vaste et relatif. Il désigne toute espèce chimique dans un mécanisme qui n'est ni un réactif, ni un produit. Une même réaction peut alors passer par plusieurs intermédiaires si elle se produit en plusieurs étapes. Sur une surface d'énergie potentielle représentant l'énergie d'un système en fonction de l'avancement de la réaction, les intermédiaires de réaction correspondent donc à tout minimum énergétique connectant les réactifs aux produits (Figure 1.1).

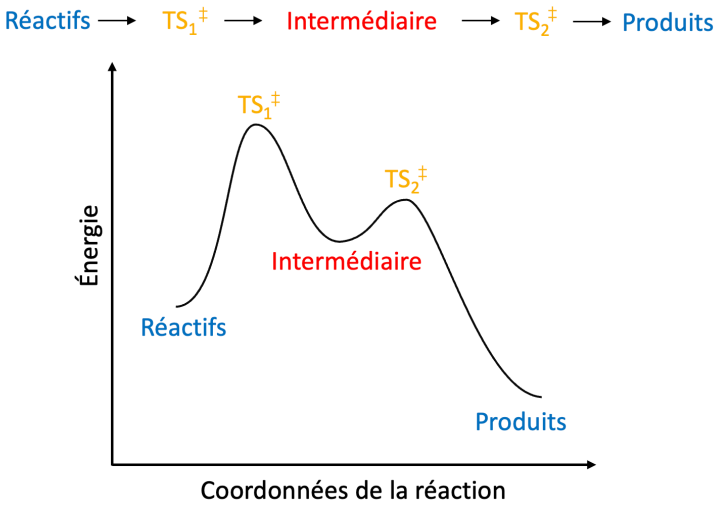


Figure 1.1 Exemple générique de surface d'énergie potentielle pour une réaction chimique exergonique passant par un seul intermédiaire de réaction.

Ils diffèrent des états de transitions (TS), qui eux, correspondent à des points-selles plutôt qu'à des minimums énergétiques. Les TS n'existent que le temps d'une vibration moléculaire ; moins de quelques femtosecondes (10^{-15} sec). Ces temps de vies incroyablement faibles font des TS des espèces chimiques imperceptibles. La détection d'un ou plusieurs intermédiaires réactionnels est donc le moyen le plus efficace d'étudier une réaction en temps réel. Au même titre qu'une histoire est incomplète si elle ne contient qu'un début et une fin, connaitre l'identité des produits et des réactifs d'une réaction n'a que peu d'intérêt en recherche fondamentale. L'identification directe d'un ou plusieurs intermédiaires lors d'une réaction chimique est le moyen le plus définitif de reconstituer le mécanisme de celle-ci et de comprendre

le « pourquoi du comment ». Il peut par exemple exister plus d'un mécanisme possible sur une surface d'énergie potentielle (Figure 1.2). Si l'on désire optimiser des réactions de manière rationnelle (ou en développer de nouvelles), il est ainsi essentiel d'identifier le mécanisme le plus probable.

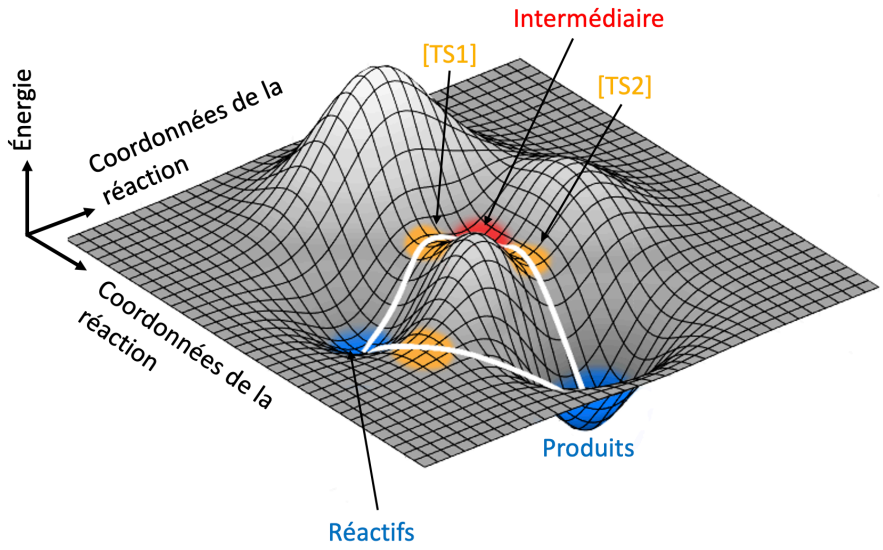


Figure 1.2 Exemple général et théorique d'une surface d'énergie potentielle pour une réaction exothermique. En blanc, deux chemins sont possibles pour l'obtention des produits à partir des réactifs. L'un de ces mécanismes implique un intermédiaire (en rouge) tandis que l'autre est directe. Les états de transitions sont montrés en orange. La surface d'énergie potentielle a été obtenue de la base de données MatLab.

Mais bien qu'ils persistent largement plus longtemps que les TS, les intermédiaires réactionnels demeurent instables et ils sont donc difficilement détectables. Pour les caractériser, on utilise souvent des méthodes spectroscopiques rapides. Celles-ci n'ont cessé de s'améliorer dans les dernières décennies et elles permettent aujourd'hui la détection d'espèces perdurant dans l'ordre les millisecondes, microsecondes, nanosecondes, picosecondes, voir même femtosecondes. Les intermédiaires réactionnels étudiés par ces méthodes prennent toute sorte de formes, mais ils peuvent généralement être regroupés en certaines catégories dépendamment de leur structure et de leur réactivité. On parle alors de *centre actif*.

1.1.1 Intermédiaires réactionnels *versus* centres actifs.

Un même composé chimique peut prendre différents rôles dépendamment de la réaction. Par exemple, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est considéré comme un réactif dans l'oxydation de Dakin (Figure 1.3a),

mais comme un produit dans le procédé à l'anthraquinone (Figure 1.3b) (Goto et Suzuki, 1954). Dans les réactions catalysées par l'enzyme catalase, comme l'oxydation d'alcool (Figure 1.3c), le peroxyde d'hydrogène est produit à partir de l'oxygène gazeux puis transformé à nouveau par la catalase (Sheldon, 2020). Il s'agit alors d'un intermédiaire réactionnel et ne sera pas accumulé dans le mélange.

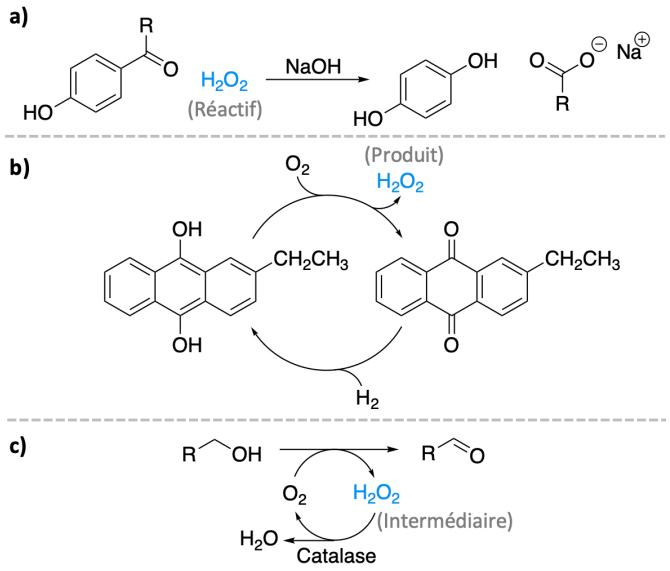


Figure 1.3 Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut prendre différent rôle dépendamment de la réaction. En a), il est un réactif lors de l'oxydation de Dakin d'un phényle aldéhyde. En b), il est obtenu en tant que produit par le procédé à l'anthraquinone, utilisé industriellement pour la production de peroxyde. En c), il est un intermédiaire lors de l'oxydation aérobique d'alcool par l'enzyme catalase.

Mais de manière pratique, la majorité des réactions d'intérêts en synthèses organiques se produisent par des intermédiaires réactionnels beaucoup moins stables que des espèces comme H_2O_2. On les désigne comme des centres actifs. Ils peuvent prendre plusieurs formes : cation, anion, espèce radicalaire, carbène, etc. (Figure 1.4).

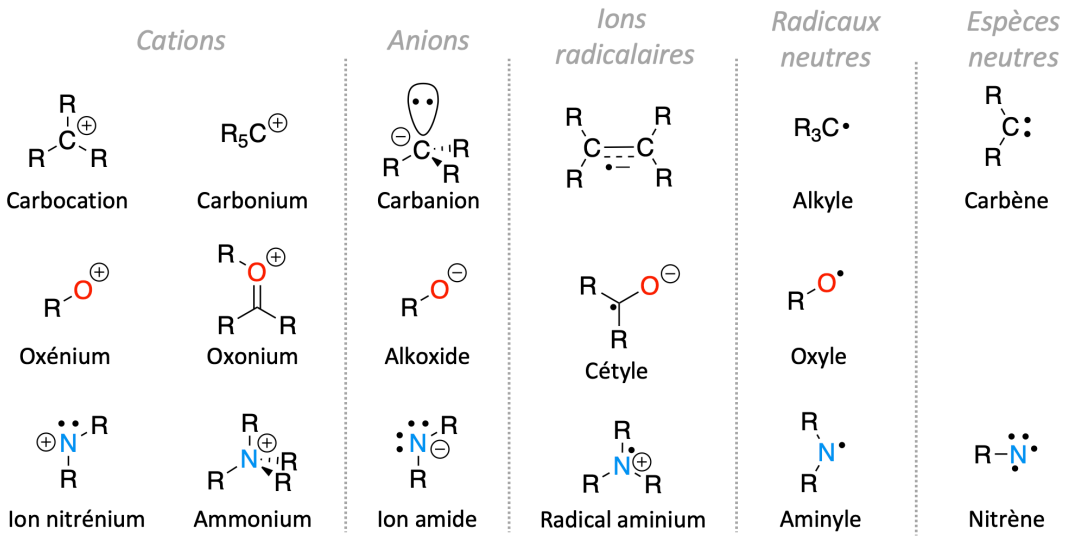


Figure 1.4 Exemples de centres actifs à base de carbone, d'oxygène et d'azote souvent proposés dans des mécanismes.

Ils ont en commun certaines propriétés : ils sont très réactifs, hauts en énergie potentielle et de courte durée. Ils vont donc se trouver à faible concentration dans le mélange réactionnel. En raison de cette instabilité, les centres actifs sont difficiles à détecter directement par des techniques standards dites « lentes » ou peu sensibles comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou l'absorption infrarouge. Dépendamment de leur nature, diverses méthodes spectroscopiques peuvent être utilisées pour les détecter. Par exemple, la spectroscopie électronique à résonance paramagnétique (EPR) s'apprête bien aux radicaux, et la photolyse éclair (LFP) à des espèces colorées. Idéalement, les centres actifs sont détectés directement dans le contexte de la réaction d'intérêt, là où ils font office d'intermédiaires réactionnels. On peut cependant aussi les étudier dans d'autres contextes afin de comprendre leur réactivité, ce qui peut permettre de les assigner à des mécanismes de manière rétroactive.

1.1.2 Étude de centres actifs par photolyse éclair

Historiquement, les centres actifs ont principalement été étudiés à l'aide de techniques rapides de type pompe-sonde. Ces méthodes utilisent deux faisceaux lumineux rapides: un premier faisceau (la « pompe ») sert à déclencher une réaction photochimique, tandis qu'un second faisceau (la « sonde ») sert à percevoir le signal du centre actif. La différence principale entre les diverses méthodes pompe-sonde réside dans la fréquence de la sonde utilisée. En LFP, la pompe et la sonde sont toutes deux des faisceaux

UV-Vis. La pompe sert à déclencher la réaction puis la sonde est utilisée pour mesurer l'absorptivité des espèces transitoires. La durée de l'impulsion permet d'observer différents phénomènes : un pulse dans l'ordre des femtosecondes (10^{-15} sec) permet de voir le bris de liaisons chimiques rapides ou des états excités, tandis qu'un pulse dans l'ordre des nanosecondes (10^{-9} sec) permet d'observer des espèces relativement plus stables issues d'un réarrangement. L'étude de centres actifs se fait donc majoritairement dans l'ordre des nanosecondes en observant les espèces formées lors du bris d'un photoprécurseur. Dans les 5 dernières années, on notera par exemple la détection par LFP de centres actifs comme le cation vinyle (**1**), le fluorènyle radicalaire (**2**), l'ion nitrénium (**3**), le cation phénoxénium (**4**) ou encore d'espèces dipolaires comme un ylure (**5**). (Figure 1.5a-e).

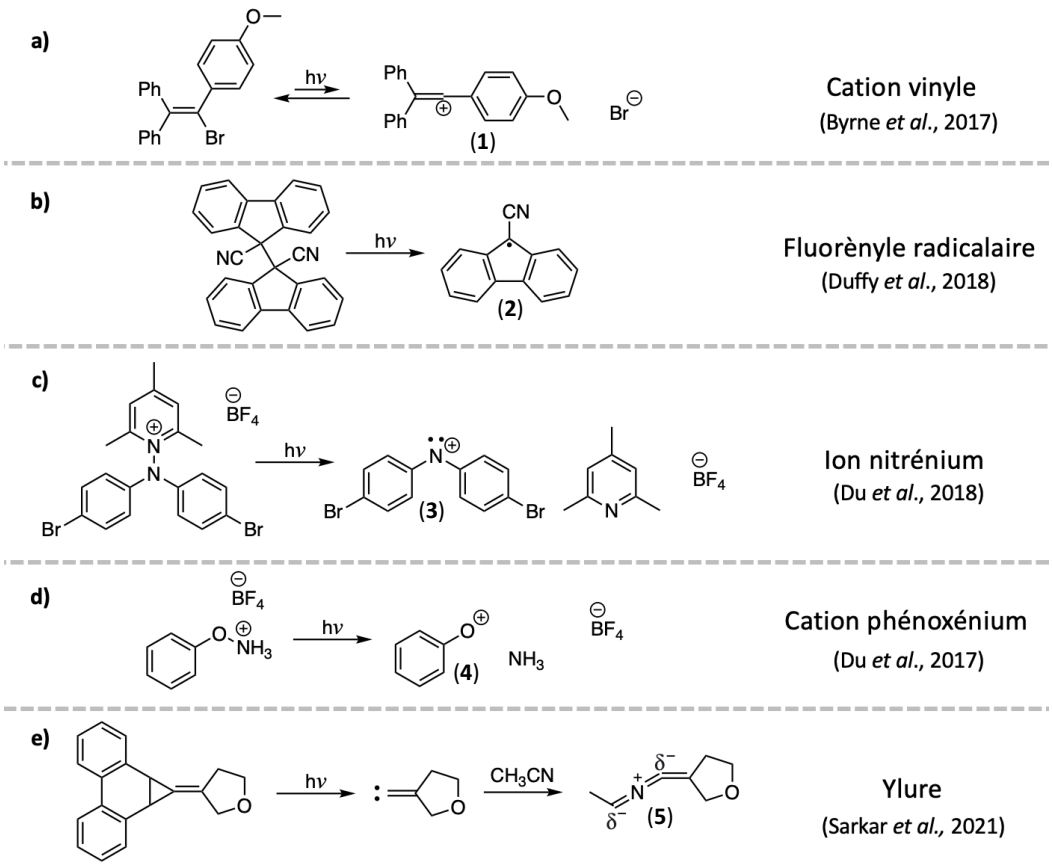


Figure 1.5 Quelques exemples récents de centres actifs détectés par LFP. Obtenus des références (Byrne *et al.*, 2017; Du *et al.*, 2018; Du *et al.*, 2017; Duffy *et al.*, 2018; Sarkar *et al.*, 2021).

Les données cinétiques obtenue par LFP nous permet de comprendre leur réactivité. Par exemple, l'étude de Byrne *et al*. en Figure 1.5a a démontré que les cations de vinyle (**1**) réagissent avec d'autres nucléophiles

comme le ferait un carbocation benzhydrylium (Ph_2CH^+), mais que la barrière cinétique est plus grande. Un inconvénient de la LFP dans le contexte des intermédiaires réactionnels est que l'absorption électronique contient très peu d'information structurelle sur l'analyte. Il est en effet très difficile d'identifier un nouvel intermédiaire à partir de son spectre d'absorption UV-Vis. La LFP n'est donc pas une méthode rigoureuse pour l'identification d'intermédiaire inconnu. Idéalement, des méthodes vibrationnelles (IR, Raman) seraient utilisées puisque plus d'informations sur la structure de la molécule peuvent en être dérivées.

1.1.3 Étude de centres actifs par spectroscopie Raman résonante résolue dans le temps

La spectroscopie Raman résonante résolue dans le temps (ou TR^3, provenant de l'anglais « *Time-Resolved Resonance Raman* ») se présente comme une bonne alternative à la LFP dans certaines conditions. Il s'agit aussi d'une méthode pompe-sonde, mais la sonde utilisée est un laser visible intense plutôt qu'un faisceau à spectre complet. La pompe initie la réaction photoactivée, puis la sonde est envoyée. Une partie de la sonde est alors diffusée de manière inélastique selon le phénomène Raman (section 1.3.4) et les rayons diffusés sont collectés à angle droit. La TR^3 peut être utilisée dans l'ordre des picosecondes (10^{-12} sec) pour l'étude d'états excités, mais dans le contexte des centres actifs on s'attardera principalement à une échelle de temps dans les nanosecondes jusqu'aux microsecondes pour des réactions intermoléculaires (Sahoo *et al.*, 2011). Que ce soit par LFP ou TR^3, seulement des centres actifs photoactivés peuvent être étudiés. La lumière est ici utilisée comme source d'énergie pour amener le photoprécurseur dans un état excité instable qui va se dissocier pour former le centre actif (Figure 1.6). La majorité des réactions rencontrées en synthèse organique ou dans notre quotidien sont des réactions thermiques, *i.e.* qui sont activées par la chaleur. Celles-ci n'utilisent pas de photoprécurseur et ne peuvent donc pas être directement étudiées par les méthodes pompe-sonde.

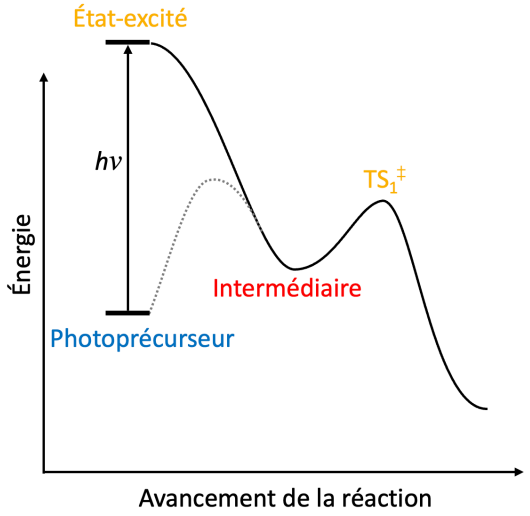


Figure 1.6 Diagramme d'énergie représentant une réaction photoactivée telle qu'étudiée par les méthodes pompe-sonde. En noir, une réaction photoactivée, et en gris, une comparaison avec une réaction thermiquement activée.

1.1.4 Étude d'intermédiaires par *stopped-flow*

Les techniques *stopped-flow* (qui se traduirait en « flux stoppé ») permettent d'étudier des réactions thermiques, contrairement aux techniques pompe-sonde. Le *stopped-flow* consiste à mélanger très rapidement deux solutions contenant des réactifs A et B et à observer le signal d'absorption du mélange en fonction du temps. Un système de seringues sous pression (motorisées ou pneumatiques) est utilisé pour injecter et rapidement mélanger les solutions dans une microcuvette. Une gâchette permet de synchroniser le tout à un spectromètre UV-Vis pour obtenir des spectres d'absorption transitoire. Ces données permettent d'étudier la cinétique de dégradation de l'analyte. Ici, la dynamique des fluides joue un rôle clé. Les deux réactifs doivent être mélangés de façon homogène et immobilisés sans turbulence avant l'arrivée de la sonde afin de stabiliser le signal. Ce temps mort est généralement dans l'ordre de 0.3 à 5 ms (Brissette *et al.*, 1989; Clark, 1997) ce qui limite l'utilisation de liquide visqueux. Historiquement, les appareils de types *stopped-flow* ont principalement été utilisés pour déterminer la cinétique de réaction entre deux composés, mais ils peuvent aussi être utilisés pour la détection d'intermédiaires réactionnels. Par exemple, Osako *et al.* ont détecté par *stopped-flow* à -90°C le premier complexe de peroxyde cuprique mononucléaire (**7**), formé à partir d'un autre intermédiaire, l'hydroperoxyde cuprique (**6**, Figure 1.7). Cette réaction se termine par la formation d'un peroxyde bicuprique **8** (Osako *et al.*, 2002).

Des intermédiaires similaires ont été proposés dans des systèmes biologiques comme ceux catalysés par l'enzyme dopamine-β-hydroxylase ou encore par la tyramine β-hydroxylase (Elwell *et al.*, 2017).

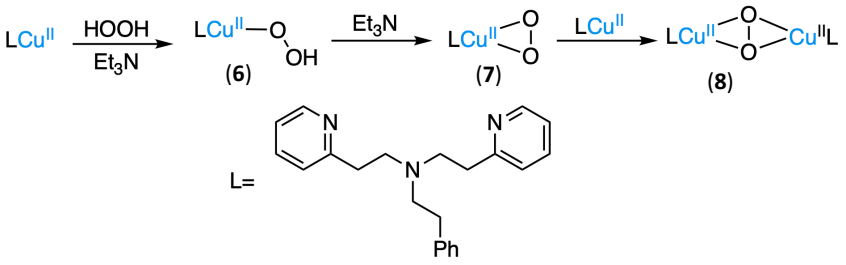


Figure 1.7 Formation d'un complexe peroxy-bicuprique (II). L'intermédiaire de peroxyde cuprique mononucléaire (7) a été détecté par *stopped-flow* grâce à son absorption à 360 nm.

L'inversion de population (*i.e.* la formation d'états excités à partir d'états fondamentaux) en *stopped-flow* est cependant moins grande que les réactions photoactivées étudiées par LFP. Cela mène à des ratios signal sur bruit moins élevés, ce qui limite les applications possibles à des systèmes très concentrés ou à des intermédiaires possédant un grand coefficient d'extinction. De plus, il s'agit encore une fois d'une méthode d'absorption qui possède peu d'information structurelle. Les appareils *stopped flow* peuvent techniquement être équipées d'un détecteur à spectroscopie Raman résolue dans le temps, mais en raison du faible inversement de population et du faible temps de vie des centres actifs, ces deux méthodes ne sont que très rarement compatibles.

1.1.5 Étude d'intermédiaires par l'isolation par matrice

L'isolation par matrice fait partie des méthodes se basant sur l'extension du temps de vie des centres actifs plutôt que sur la rapidité d'acquisition. Elle permet donc d'utiliser des méthodes de détection lentes comme l'infrarouge. L'aspect cinétique est perdu, en revanche, les spectres vibrationnels obtenus sont riches en informations. Dans la méthode d'isolation par matrice, un substrat est condensé sur une surface froide dans une matrice inerte (*e.g.* Ne, Ar, N_2, CH_4). La dégradation thermique de l'espèce réactive est inhibée grâce à des températures de 4-77 K. De plus, les espèces réactives ne peuvent pas réagir avec d'autres substrats, car elles sont physiquement séquestrées par la matrice inerte. Les centres actifs dans la matrice peuvent être formés par différentes méthodes comme la radiolyse, la pyrolyse ou la photolyse (Bally, 2004). Ces processus de dissociation sont unimoléculaires et relativement simples, et l'isolation par matrice est donc plus difficilement applicable à des intermédiaires réactionnels thermiques formés par

des réactions intermoléculaires. Les conditions expérimentales sont aussi très différentes des conditions généralement utilisées en synthèse organique ou dans les systèmes biologiques puisque la matrice de gaz inerte est un environnement beaucoup moins complexe et moins dynamique qu'un solvant liquide.

1.2 Sujets traités dans cette thèse

Le manque de méthode de caractérisation pour l'étude d'intermédiaires réactionnels *thermiques* est la principale source de motivation de cette thèse. Les projets qui seront ici traités ont pour objectif général de caractériser des centres actifs et de détecter des intermédiaires réactionnels thermiques à partir de la spectroscopie Raman. Cette méthode vibrationnelle a été sélectionnée pour diverses raisons qui seront approfondies dans la section 1.3.4. L'objectif à long terme est ici de développer des méthodes pour appliquer la spectroscopie Raman dans un contexte d'étude mécanistique. L'exercice semble pertinent puisque les intermédiaires thermiques demeurent hors de portée des techniques pompe-sonde et sont par conséquent moins bien étudiés. Plusieurs sous-projets ont été développés dans cette optique et l'aboutissement de trois de ces projets sera présenté dans les chapitres 2 à 4. La plupart des expériences effectuées ont été comparées à des résultats théoriques obtenus par DFT afin de servir de point de référence pour l'étude d'autres espèces instables.

Le premier projet porte sur l'étude d'anions radicalaires persistant par spectroscopie Raman résonante. Ces centres actifs ont été obtenus par la réduction des espèces suivantes par du sodium métallique: fluorènone, 2,2'-bipyridyle, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyle, anthracène et benzophénone. Par exemple, la réduction de la benzophénone (**9**) permet d'obtenir le cétyle de benzophénone (**10**, Figure 1.8).

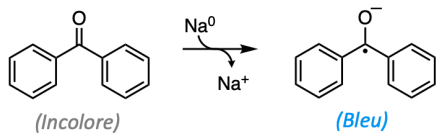


Figure 1.8 Exemple de réduction par un électron pour un système aromatique délocalisé, tel qu'étudié par spectroscopie Raman dans le chapitre 2.

Pour chacun, les spectres UV-Vis et Raman sont comparés avec des calculs théoriques. Une analyse détaillée des spectres vibrationnelles a ainsi été effectuée et nous informe sur la structure moléculaire de ces anions radicalaires. Dans le contexte de cette thèse, ce projet exploratoire a permis d'évaluer les performances de la DFT pour la prédiction de spectre Raman de centres actifs, et sert de base pour

l'interprétation des changements structurels qui pourraient être observés lors d'une réaction chimique (dans ce cas-ci : la réduction d'une molécule par un transfert d'électron). Cette analyse structurelle détaillée a par exemple servi de référence pour la caractérisation d'autres espèces similaires comme le thiocétyle, publiée récemment par d'autres chercheurs (Szych *et al.*, 2022). Puisque la modélisation par DFT de systèmes aromatiques délocalisés souffre souvent de sur-délocalisation (section 1.2.2), cette étude a par ailleurs démontré que les spectres vibrationnels n'en sont pas beaucoup affectés, et prouve que la DFT peut être utilisée pour assigner précisément les modes vibrationnels de ce type de centre actif.

Le deuxième projet porte sur la caractérisation des dimères formés à partir de viologène d'éthyle radicalaire (**11**, Figure 1.9). Comme dans le projet précédent, ces radicaux sont obtenus par transfert d'électron unique (SET) et sont relativement stables en raison de la délocalisation du radical dans un système π. Les viologènes radicalaires sont utilisés dans certains matériaux fonctionnels comme les dispositifs électrochromiques ou les piles organiques en raison de leur coloration dans le visible et de leur conductivité électrique (Striepe et Baumgartner, 2017). Plusieurs études physico-chimiques ont aussi été effectuées dans les dernières années afin de quantifier les forces qui contrôlent la dimérisation de ces structures. Il s'agit d'une liaison covalente faible et très dynamique qui est obtenue par recouvrement des orbitales π. Elle est donc bien différente des liaisons σ covalentes plus couramment observées dans des molécules. Le chapitre 3 porte sur l'étude structurelle de ce dimère par spectroscopie Raman résonante et quantifie les forces qui gouvernent sa dimérisation. Il s'agit d'un autre exemple d'étude de centres actifs par Raman au même titre que le chapitre 2, mais cette fois-ci la DFT nous a permis d'assigner différents isomères rotationnels : le dimère parallèle (**12**) et le dimère perpendiculaire (**13**) (Figure 1.9).

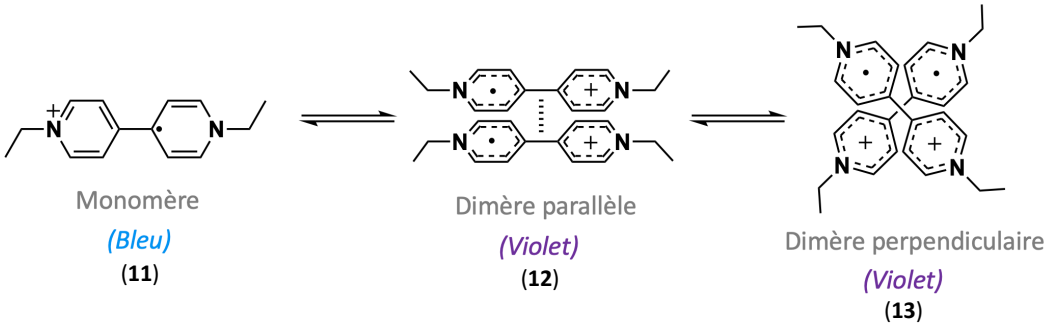


Figure 1.9 Dimérisation et isomérisation du cation radicalaire de viologène d'éthyle, tel qu'étudié dans le chapitre 3.

Finalement, le troisième projet porte sur la caractérisation par spectroscopie Raman résonante d'un intermédiaire réactionnel dans la déaromatisation de phénol par l'iode hypervalent. Un mécanisme souvent proposé pour cette réaction propose la formation d'un cation très réactif : le phénoxénium. Le chapitre 4 démontre la toute première détection directe de ce type d'intermédiaire dans les réactions d'iode hypervalent. Un système modèle utilisant du 2,4,6-triméthoxyphénol (**14**) est utilisé afin de stabiliser le cation phénoxénium (**15**) ce qui permet d'augmenter son temps de vie.

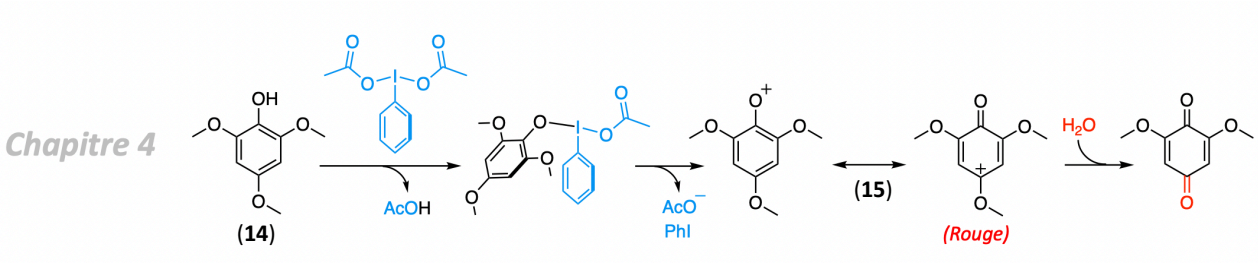


Figure 1.10 Déaromatisation du 2,4,6-triméthoxyphénol par l'iode hypervalent menant à la formation d'un cation phénoxénium, tel qu'étudié dans le chapitre 4.

Les sections 1.2.1 à 1.2.14 introduisent des concepts pertinents à propos de chacun des projets. La théorie concernant les anions radicalaires, les π-dimères, les phénoxéniums et l'iode hypervalent y seront présentés.

1.2.1 Anions radicalaires

La réduction d'une molécule neutre par un électron permet d'obtenir un anion radicalaire, c'est-à-dire une espèce chargée négativement possédant un électron non apparié (multiplicité de spin = 2). Au même titre que d'autres radicaux libres ou espèces chargées, ils sont souvent réactifs et forment une catégorie d'intermédiaires observés dans des réactions d'oxydoréduction. De manière générale, les anions radicalaires organiques suivent le principe d'Aufbau qui dicte que l'électron additionnel est logé dans la case quantique libre ou semi-occupée la plus basse en énergie (Figure 1.11).

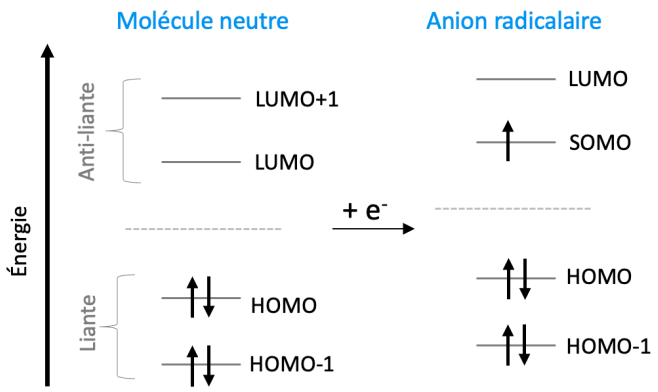


Figure 1.11 Diagramme d'orbitales moléculaires modèle d'une molécule neutre et de son état réduit. Adapté de (Bauld, 2001).

Il est à noter que les électrons *α* et *β* de l'anion radicalaire sont ici représentés comme dégénérés, mais que certaines espèces à couche électronique ouverte (*e.g.* $O_2^{\bullet -}$, cytosine$^{\bullet -}$) montrent un réarrangement indépendant des orbitales *α* et *β* (Kumar et Sevilla, 2018).

L'ordre énergétique des orbitales du radical suit donc la loi de Madelung (1*s*, 2*s*, 2*p*…) et sera le même que celui de l'état fondamental, en excluant certains effets de relaxation structurelle et électronique. Des exceptions au principe d'Aufbau sont observées pour des molécules contenant des atomes lourds (*e.g.* Cu, Cr, Ru, Rh, Ag ou Pt) en raison de l'effet stabilisant lorsqu'une sous-couche est remplie à moitié ou en totalité. Ainsi, la faible différence énergétique entre les sous-couches 3*d* et 4*s* est prédominée par cet effet stabilisant ce qui mène au remplissage des orbitales 3*d* avant celle de la 4*s* dans certains complexes métalliques.

Pour les molécules organiques, la LUMO de l'état fondamental devient donc la SOMO de l'anion radicalaire. Par conséquent, la LUMO peut parfois prédire à elle seule la réactivité de ces intermédiaires puisqu'elle représente la densité de spin *et* la charge partielle négative sur chaque atome du radical. La distribution de la densité de spin peut être étudiée expérimentalement par EPR ou diffraction de neutron (Canadillas-Delgado *et al.*, 2020). La chimie computationnelle est cependant plus facile et plus rapide à utiliser pour évaluer la densité de spin d'espèces très instables, et diverses méthodes *ab-initio* sont donc couramment utilisées. Les systèmes contenant un grand nombre de noyaux comme dans des contextes biologiques peuvent être modélisés par des méthodes semi-empiriques à champ de force, peu exigeantes. Les systèmes à quelques noyaux, comme des molécules gazeuses légères, peuvent être modélisés par des

méthodes beaucoup plus performantes mais plus lentes comme les post-Hartree-Fock de haut niveau (*e.g.* MP2, MP3) (Schweizer et Ressouche, 2002). Les systèmes de tailles intermédiaires, souvent rencontrés en synthèse organique et inorganique, sont généralement étudiés par des méthodes DFT standards. On notera alors que la DFT possède certaines faiblesses qui mènent à des prédictions incorrectes. Dans le contexte des anions radicalaires, il y a principalement l'auto-interaction qui mène à une stabilisation artificielle de l'énergie des radicaux qui sont délocalisés sur une large structure (section 1.2.2) (Lundberg et Siegbahn, 2005). Il est donc important de tester les performances de la DFT à prédire les propriétés d'anions radicalaires si l'on désire s'y fier pour l'assignation et la détection de ces intermédiaires dans des réactions de synthèse.

La délocalisation et la présence d'hétéroatomes sont deux facteurs qui contribuent à la stabilité des anions radicalaires. La délocalisation joue un rôle particulièrement important. Par exemple, le radical anion du naphtalène est plus facile à obtenir et plus stable que celui du benzène, qui nécessite des conditions extrêmes comme dans la réduction de Birch. De plus, la délocalisation donne souvent à ces intermédiaires une coloration prononcée. Cet effet peut être expliqué à partir du diagramme de la Figure 1.11. Le recouvrement constructif des orbitales liantes et destructifs des antiliantes fait que la différence énergétique entre les orbitales d'une molécule neutre est généralement plus élevé entre la HOMO et la LUMO. Cette transition est donc souvent invisible à l'œil nu, étant dans l'ordre de 12.4 à 30 eV (100 - 410 nm). Des molécules à faible délocalisation absorbent donc dans l'UV. En revanche, la différence énergétique de la transition SOMO-LUMO de la forme réduite est plus faible. La SOMO est une orbitale antiliante haute en énergie, ce qui mène à une absorption décalée vers le rouge comparativement à la molécule neutre. Ces transitions tombent généralement dans le visible ce qui permet de détecter les anions radicalaires organiques à l'aide de méthode comme la LFP, l'absorption UV-Vis ou la spectroscopie Raman résonante.

Puisqu'ils sont réactifs, les anions radicalaires risquent de réagir avec d'autres espèces en solutions. La présence de trace d'eau ou d'oxygène est souvent problématique car ils peuvent accepter un proton de H_2O ou donner un électron à O_2 pour former du superoxyde $O_2^{\bullet -}$. Dans certains cas, et s'ils sont en concentration suffisamment élevée, des anions radicalaires peuvent se dimériser. Pour des radicaux délocalisés sur un large système π (*e.g.* tétracyanobenzène anionique, porphyrine anionique, N-propyl benzène triimide) (Capdevila-Cortada *et al.*, 2015; Konarev *et al.*, 2019; Tuo *et al.*, 2020) les dimères peuvent se former par superposition, aussi appelée « π-*stacking* ».

1.2.2 Erreur d'auto-interaction et erreur de délocalisation

Les électrons d'une molécule se repoussent l'un de l'autre en raison de leur charge négative. En DFT, cet effet est simulé en introduisant une répulsion Coulombique du nuage électronique. Normalement, cette erreur serait traitée individuellement pour chaque couple d'électrons puisqu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même. Mais en DFT, les électrons sont considérés en tant que groupe sous la forme d'une densité électronique. Cela introduit donc une erreur artificielle associée à la répulsion Coulombique d'un électron avec lui-même. Cette répulsion artificielle fait que les calculs en DFT favorisent la délocalisation du nuage électronique sur un plus grand espace afin de diminuer la répulsion Coulombique (Lundberg et Siegbahn, 2005). Il s'agit de l'erreur de délocalisation, et un exemple en est présenté à la Figure 1.12. Dans ce système, une grille de 8 x 8 atomes d'hélium est ionisé en enlevant un électron. Le « trou » d'électrons formé est délocalisé sur l'ensemble des atomes d'hélium lorsqu'il est modélisé par DFT (comme par les fonctionnelles PBE et M06-2X). La méthode HF, elle, diminue la délocalisation du trou. La méthode CCSD permet d'obtenir une solution plus proche de la solution exacte, avec un trou relativement localisé.

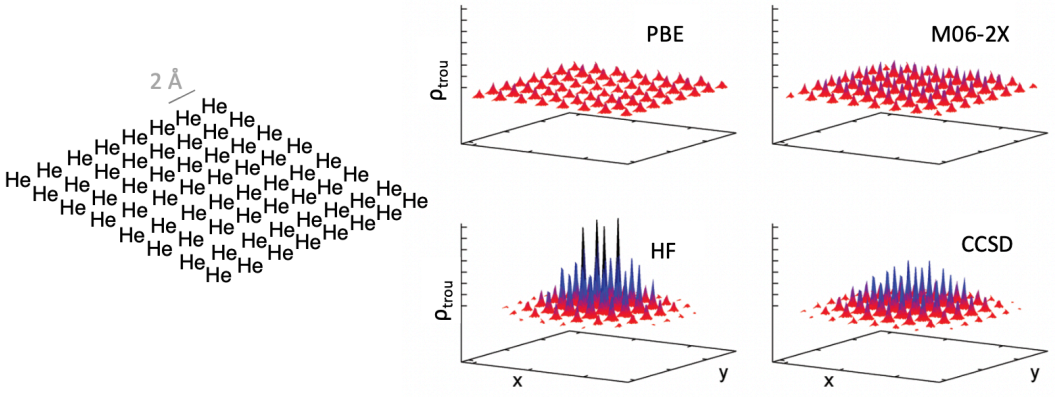


Figure 1.12 Densité du trou d'électron pour une grille de 8 x 8 atomes de He séparés par 2 Ångstrom, tel que calculé à partir des méthodes PBE, M06-2X, HF et CCSD. La méthode HF accentue la localisation du trou, tandis que les méthodes DFT le délocalisent trop. Obtenu de (Cohen *et al.*, 2012).

Il est généralement bien connu que cette erreur de délocalisation est observée dans des systèmes π délocalisés ainsi que pour les systèmes ayant un nombre d'électrons impair (comme pour les doublets) (Lundberg et Siegbahn, 2005; Savarese *et al.*, 2020). Elle est donc problématique chez les anions radicalaires.

1.2.3 Pimères

Le terme π-*stacking* (traduit en « empilement π ») désigne toute interaction entre des systèmes π. Un exemple souvent utilisé de π-*stacking* est celui du dimère de benzène, qui peut se trouver sous différentes géométries (Figure 1.13).

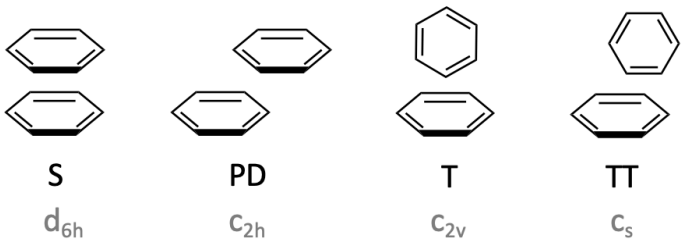


Figure 1.13 Structures potentielles du dimère de benzène ainsi que leur point de symétrie. L'appellation S, PD, T et TT provient des mots anglais *sandwich*, *parallel-displaced*, *T-shaped* et *T-shaped tilted*, respectivement. Adapté de (Pitonak *et al.*, 2008).

Des travaux ab-initio avec une méthode de haut niveau (CCSD(T)/CBS) (Pitonak *et al.*, 2008) ont démontrés que la forme dimérique la plus stable est la TT, avec des systèmes π orthogonaux. La forme S, qui présente un parfait recouvrement des orbitales π, est la moins stable. Plutôt que de s'attirer comme pourrait le suggérer le terme π-*stacking*, les orbitales π des unités de benzène ont en fait une interaction répulsive. Les formes S et T ne sont même pas des minimums sur la surface d'énergie potentielle, mais plutôt des points-selles (Carter-Fenk et Herbert, 2020; Jaffe et Smith, 1996; Pitonak *et al.*, 2008). Ces études font partie d'un long débat de sémantique sur l'appellation π-*stacking* (Grimme, 2008; Martinez et Iverson, 2012). Le consensus actuel est que le dimère de benzène est plutôt un complexe de Van der Waals, c'est-à-dire lié par des forces faibles comme la dispersion de London. Le terme π-*stacking* mène alors à confusion car l'interaction π est répulsive (Grimme, 2008).

Contrairement au dimère de benzène, les dimères de radicaux sont connus pour avoir une *réelle* interaction π. Ils ont ainsi tendance à se superposer de manière à maximiser le recouvrement orbitalaire, une structure nommée par le mot-valise « pimère » ou encore par l'appellation anglaise « *pancake bonding* ». C'est par exemple le cas des radicaux formés à partir de phénalenyle **16** (Mou *et al.*, 2014), malononitrile de julolidine **17** (Zhang, R. *et al.*, 2022), dithiadiazolyle **18** (Galmes *et al.*, 2020) et viologène **19** (Geraskina *et al.*, 2017) (Figure 1.14).

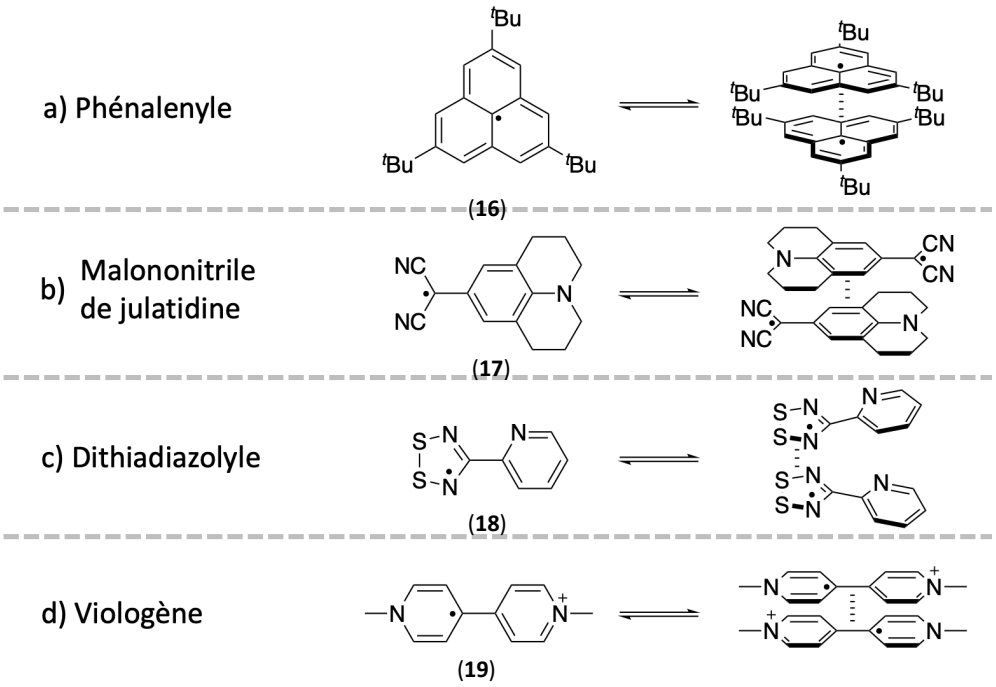


Figure 1.14 Structures des radicaux monomériques et dimériques du ^{t}Bu-phénylanyle (a), du malononitrile de julolidine (b), du 4-(2'-pyridyl)-1,2,3,5-dithiadiazolyle (c) et du méthyle de viologène (d).

La liaison covalente est observée par l'interaction liante des SOMOs des deux monomères, comme pour le cas du phénalenyl (Figure 1.15). Cette stabilisation SOMO-SOMO abaisse l'énergie de la HOMO résultante. La HOMO est aussi délocalisée sur les liaisons π, ce qui donne une liaison multicentre à deux électrons (2e/mc). La distance intermoléculaire des pimères (~3.2 Å) est plus petite que celles des complexes de Van der Waals comme le benzène (~3.8 Å).

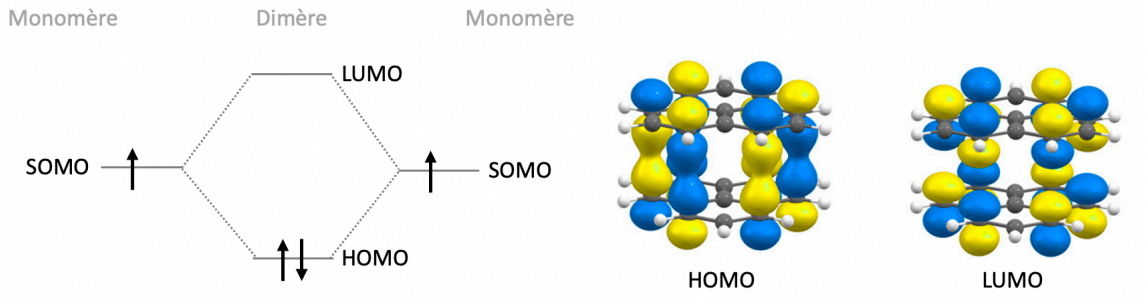


Figure 1.15 Diagramme d'énergie orbitalaire du pimère de phénalenyl et représentation des orbitales HOMO et LUMO. Obtenu de (Cui *et al.*, 2021). La LUMO a un caractère antiliant entre les deux unités, mais la HOMO est liante en raison du parfait recouvrement de phase des orbitales.

Mais la stabilisation SOMO-SOMO n'est à elle seule pas suffisante pour expliquer l'interaction favorable. La dimérisation est principalement contrôlée par l'équilibre entre quatre composantes énergétiques : les effets de solvatation, les forces de dispersions (forces faibles), la répulsion Coulombique (dans le cas de monomères chargés) et la stabilisation SOMO-SOMO. Une étude de Geraskina *et al.* a démontré expérimentalement que les énergies libres de dimérisation de plusieurs viologènes substituées sont de -2.0 à -6.9 kcal/mol. La même étude a évalué par DFT une contribution de stabilisation SOMO-SOMO de ∼4-5 kcal/mol et des effets de dispersions de ∼19 kcal/mol. Comme pour le dimère de benzène, les effets de dispersion dans les pimères demeurent donc très importants. Ils sont environ 4 fois plus importants que l'interaction orbitalaire, ce qui n'est pas le cas de la majorité des liaisons covalentes standard σ ou π. On notera cependant que compte tenu de la faible énergie libre de dimérisation, la composante énergétique des orbitales est elle aussi essentielle à la dimérisation. La répulsion de Coulomb entre les deux unités chargées est trop forte et la composante orbitalaire, si petite soit-elle, est nécessaire pour rendre la dimérisation exergonique. Les effets de solvatation devraient eux aussi être importants pour contrer la répulsion Coulombique en stabilisant les charges positive mais cette composante n'a pas été quantifiée par Geraskina *et al.* dans le cas des viologènes.

1.2.4 Les forces faibles

L'importance des effets de dispersion rend ces liaisons difficiles à quantifier par DFT car la modélisation des interactions à moyenne et longue distance est exclue des méthodes de base. Les effets de dispersion sont causés par la fluctuation du nuage électronique qui cause des dipôles instantanés dans les molécules. Ce sont des systèmes dynamiques, plus difficiles à prendre en compte que les dipôles permanents. Plusieurs fonctionnelles DFT couramment utilisées n'ont pas été paramétrées pour tenir compte des effets de dispersion et mènent donc des énergies erronées. Dans le cas du benzène, les fonctionnelles B3LYP et PBE prédisent une énergie répulsive entre les deux molécules et donc l'absence de dimère (Figure 1.16), alors que la méthode post-Hartree-Fock CCSD(T) prédit le dimère observé expérimentalement avec une distance intermoléculaire de R = 3.8 Å.

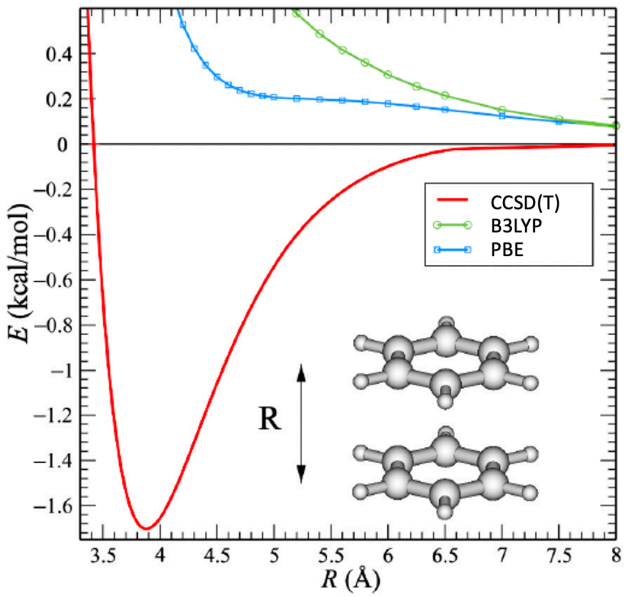


Figure 1.16 Comparaison de l'énergie relative dans un dimère de benzène selon la distance interatomique R, selon une configuration imposée de type S ("*sandwich*"). La référence (ligne rouge) a été obtenue par méthode CCSD(T) et est comparée à l'énergie de B3LYP (ligne verte) et PBE (ligne bleue). Les forces sont répulsives selon ces deux dernières fonctionnelles. Le minimum énergétique observée avec la méthode CCSD(T) n'est pas le minimum absolu, mais bien un minimum relatif pour la forme S. Obtenu de (Grimme, 2011).

Les effets de dispersion sont négligeables pour des petites molécules, mais deviennent importants pour des systèmes plus larges (~50 atomes) puisqu'ils sont cumulatifs (Goedecke et Grimme, 2019). Alors que les ordinateurs deviennent de plus en plus puissants, les systèmes moléculaires étudiés par chimie computationnelle sont de plus en plus gros et les effets de dispersion doivent impérativement être inclus pour calculer des énergies exactes.

L'étude de Geraskina *et al.* a démontré que l'énergie libre prédite par B3LYP pour la dimérisation des viologène surévaluait la valeur expérimentale de plus de 20 kcal/mol. Cette divergence entre valeurs théoriques et expérimentales est largement supérieure à une erreur acceptable. L'ajout d'effet de dispersion de Grimme à trois paramètres (B3LYP-D3) corrige une majorité de cette erreur, passant à 5 kcal/mol. Malgré tout, on observe une fluctuation de 12 kcal/mol parmi les différentes fonctionnelles paramétrées avec dispersion (wB97XD, B3LYP-D3, B97D, B97D3). Les travaux de Geraskina *et al.,* ont testé les fonctionnelles en fonction de l'énergie libre (ΔG). Celle-ci est dérivée de l'entropie selon $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. L'entropie est difficilement prédites par DFT (Guthrie, 2001), et normalement, il serait préférable de se

fier sur des valeurs d'enthalpies. Cette analyse est donc présentée dans le chapitre 3 pour le cas des viologènes.

1.2.5 Applications des pimères de viologènes

Les viologènes ont des propriétés uniques qui ont été exploitées dans différentes applications. Lorsque réduits, ils forment des radicaux colorés, et présentent une excellente réversibilité électrochimique. Ils sont aussi solubles et stables dans l'eau. Ils ont ainsi été utilisés dans des systèmes de stockages d'énergie comme les batteries à flux rédox (Liu *et al.*, 2016). Étant organiques et aqueuses, ces batteries sont facilement applicables à grande échelle et sont considérées comme une potentielle alternative verte aux batteries de lithium. La caractérisation des pimères de viologènes devient alors importante pour permettre à cette technologie d'atteindre son plein potentiel. Par exemple, il a été démontré que les cations radicalaires de viologènes peuvent s'adsorber à la surface de l'électrode, ce qui diminue la réversibilité de la réponse voltammétrique (Martínez-González *et al.*, 2021). La formation de pimère (ou encore l'ajout de contre-ion) permettrait de limiter cet effet puisqu'elle serait en compétition avec le phénomène d'adsorption.

Les viologènes peuvent aussi être utilisés dans les machines supramoléculaires (appelées nanomachines). Ces systèmes moléculaires miniatures mimiquent des outils mécaniques ou encore des systèmes biologiques. Les viologènes peuvent être utiles dans ce contexte puisqu'ils permettent de former des liens dynamiques, sensibles à l'état d'oxydation et avec une bonne réversibilité électrochimique. Par exemple, ils ont été utilisés pour former une « pompe » moléculaire par (Cheng *et al.*, 2015). Dans ce système, des molécules cycliques de viologènes (**21**) sont assemblées sur une autre structure de viologène (**20**) en réponse à un stimulus électrique. Le mécanisme d'un tel système est représenté à la Figure 1.17. En b), les molécules **20** et **21** sont réduites électrochimiquement ce qui va forcer l'assemblage par liaison pimérique (c). Après une réoxydation (d), **21** se déplace sur **20**. Le même procédé peut être répété, ce qui permet d'augmenter la concentration locale en viologène. Les auteurs comparent cette nanomachine à une pompe à proton telle qu'observée dans les membranes cellulaires puisqu'elles créent elles aussi un gradient de concentration. Dans cet exemple, la liaison pimérique des viologènes est utilisée de manière réversible pour favoriser le produit cinétique (**23**) plutôt que le produit thermodynamique (**22**). Les nanomachines de viologène sont encore d'actualité en recherche en tant que concept (Jiao *et al.*, 2022), mais on notera que les scientifiques peinent encore à trouver des applications concrètes pour ces systèmes.

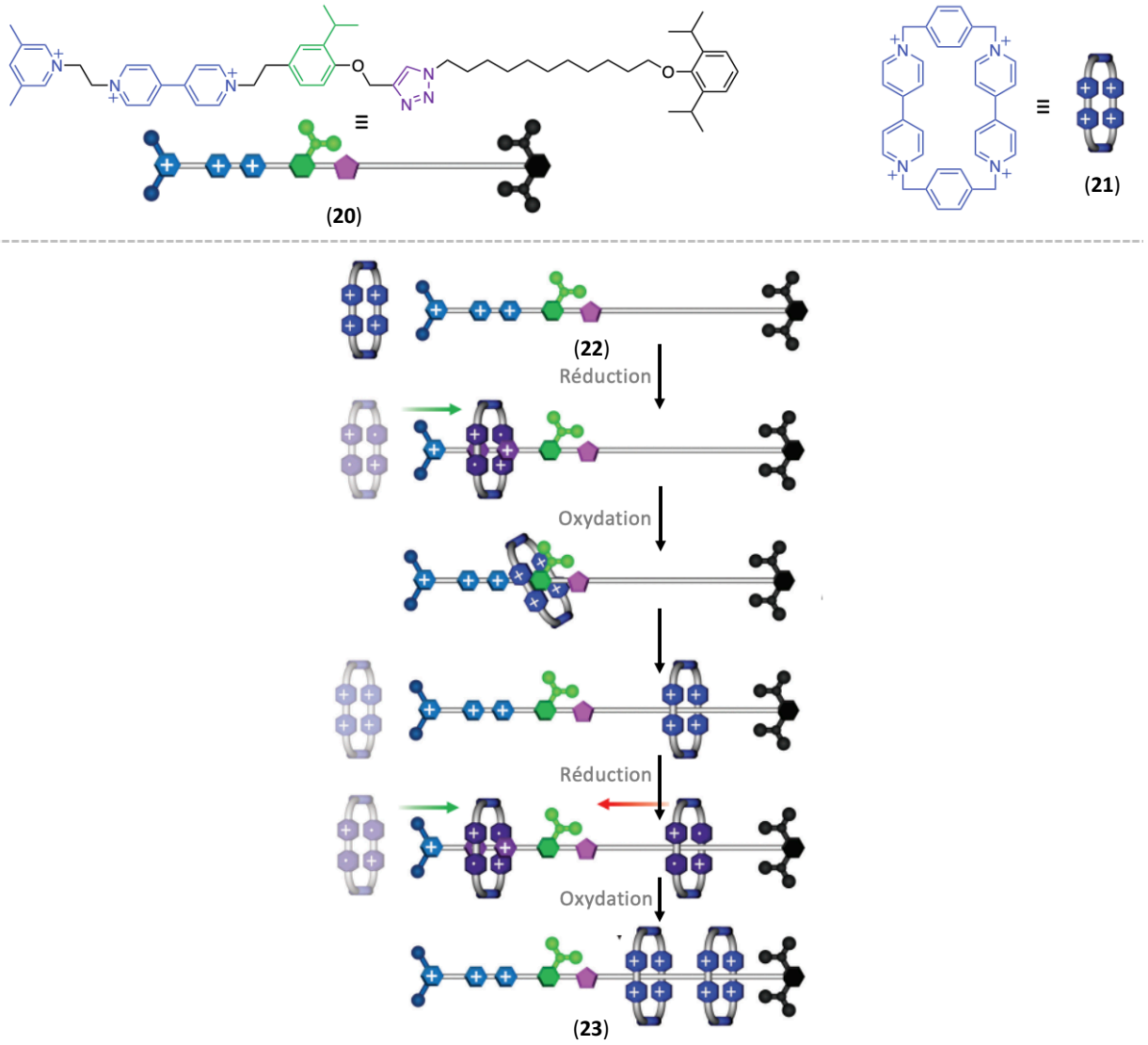


Figure 1.17 Exemple de machine moléculaire à base de viologène. **20** et **21** peuvent s'autoassembler lorsque réduit, en raison d'un lien pimérique entre les unités de viologènes radicalaires. Le cycle **21** est ensuite acheminé sur **20** lors de l'oxydation et s'y retrouve piégé de manière cinétique en raison d'une trop haute barrière énergétique associée à la séparation de **20** et **21**. Une seconde molécule de **21** peut ensuite être ajoutée de la même manière, ce qui crée une augmentation locale de **21** sur **20**, à l'encontre de la force thermodynamique. Adapté de (Cheng *et al.*, 2015).

1.2.6 Ions phénoxéniums

Les phénoxéniums (aussi appelés phényle oxéniums, aryle oxéniums et aryloxéniums) sont des espèces cationiques instables formées en partie ou en totalité par une structure de formule chimique Ar-O^+. L'oxygène possède deux paires d'électrons non liantes, ce qui le rend isoélectronique au nitrène de phényle ou encore au carbène de phényle. Bien qu'ils soient souvent dessinés avec une charge formelle

localisée sur l'atome d'oxygène, les phénoxéniums sont plus adéquatement représentés par un ensemble de structure de résonance dans lesquelles la charge positive est délocalisée en position *ortho* et *para* du groupe phényle (Figure 1.18).

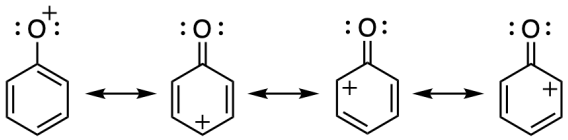


Figure 1.18 Formes de résonance du phénoxénium.

Le terme phénoxénium est d'ailleurs trompeur puisque le cation est principalement localisé en position *para*. L'appellation plus juste pour désigner cette structure serait "cation cyclohexadiènonyle". Les phénoxéniums sont très électrophiles et sont proposés comme des intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation de phénols. Il s'agit alors d'une stratégie umpolung en raison de l'inversion de réactivité du cycle aromatique (Guérard *et al.*, 2010). Ils sont entre autre proposés comme intermédiaires lors de la déaromatisation par iode hypervalent (Guérard *et al.*, 2009), lors de la production commerciale du polymère polyphénylène éther (PPE) par catalyse du cuivre (Baesjou *et al.*, 1997; Gamez *et al.*, 2007), ou encore lors du couplage électrochimique de phénols (Elsler *et al.*, 2014; Ronlán, 1971) (Figure 1.19a, b et d, respectivement).

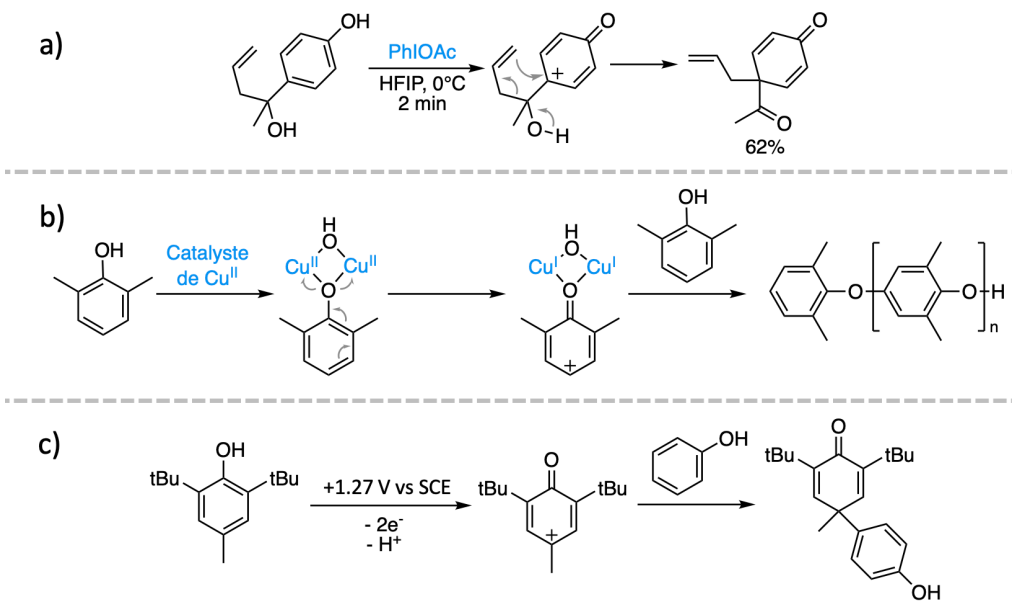


Figure 1.19 Exemple de réaction de synthèse exploitant la réactivité des ions phénoxéniums. En a), une réaction de déaromatisation par l'iode hypervalent. En b), la polymérisation industrielle du PPE par catalyse de cuivre, passant par un complexe de type phénoxénium de cuivre. En c), le couplage du 2,6-di-^{t}Bu-p-cresol et du phénol par électrochimie. Obtenu de (Baesjou *et al.*, 1997; Guérard *et al.*, 2009; Ronlán, 1971).

Mais bien que ces cations soient souvent proposés comme intermédiaires dans des mécanismes, leur détection directe demeure difficile en raison de leur court temps de vie. Dans les 10 dernières années, les phénoxéniums ont été détectés plusieurs fois grâce à la synthèse de photoprécurseurs. Dans ces études, un photoprécurseur absorbe un photon et se dissocie pour former des phénoxéniums. On notera majoritairement les contributions du groupe de Prof. Michael Novak (*Miami University*), Prof. Arthur H. Winter (*Iowa State University*) et Prof. David L. Phillips (*Hong Kong University*). Par photolyse éclair, il a alors été démontré que la forme la plus simple d'un phénoxénium (le phényl oxénium, Ph-O$^+$) possède un temps de vie d'environ τ = 3-20 ns dans l'acétonitrile (Figure 1.20c) (Hanway *et al.*, 2013). Le *p*-phényl phénoxénium (*p*-Ph-Ph-O$^+$) n'est qu'un peu plus stable avec un temps de vie de τ = 5-20 ns dans des conditions similaires (Figure 1.20b) (Li, M. D. *et al.*, 2014). Deux états excités du *p*-phényl phénoxénium ont aussi pu être détectés à partir de cette photodissociation : un singulet (1*) et un triplet (3*). La synthèse du sel de 4-méthoxyphénoxypyridinium tétrafluoroborate (**24**, Figure 1.20d) a aussi permis la détection de l'état excité singulet du phényl oxénium (τ = 0.2 ns dans CH_3CN) (Du *et al.*, 2017). Finalement, le CH_3-Ph-

Ph-O^+ a pu être détecté par LFP et TR^3 lors de la scission d'un photoprécurseur d'acétate (Figure 1.20c) (Wang, Y. T. *et al.*, 2008).

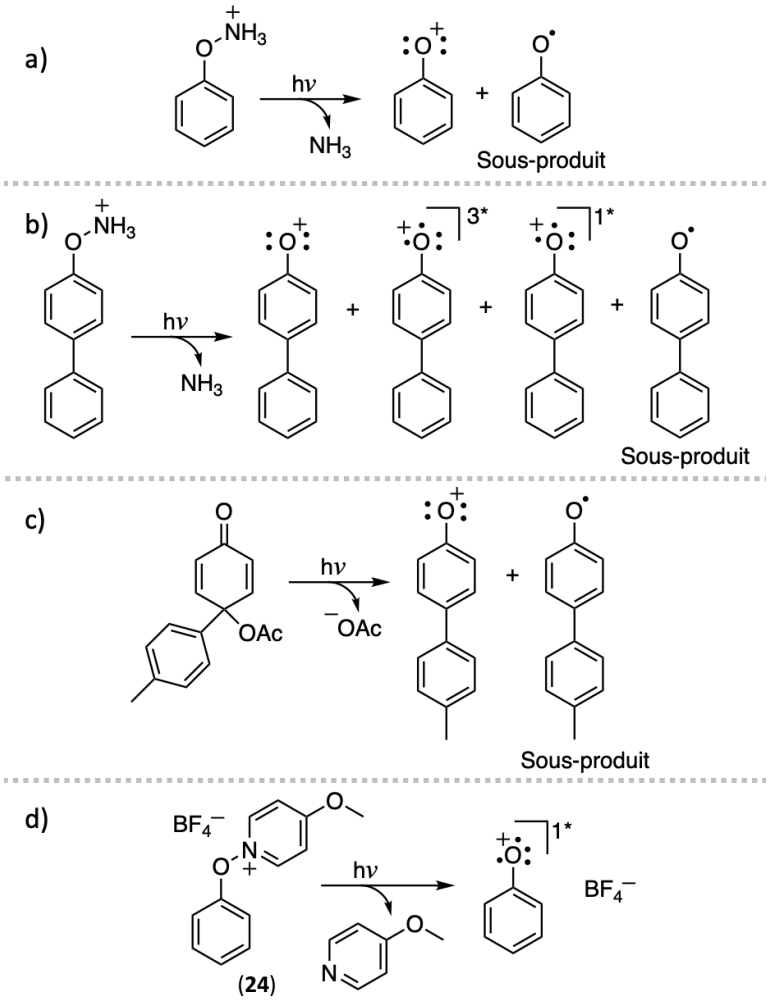


Figure 1.20 Exemples notables de phénoxéniums détectés par photolyse éclair grâce à la scission d'un photoprécurseur. En a) et b), des photoprécurseurs d'ammonium se dissocient en cations phénoxéniums avec différentes structures électroniques, ou encore en phénoxyles radicalaires. En c), la scission d'un photoprécurseur d'acétate. En d), un photoprécurseur de pyridine cationique forme un phénoxénium. Peu de phénoxyle radicalaire est observé en d), comparativement à a), b) et c).

1.2.7 Ions phénoxéniums : états excités

La forme la plus simple d'un ion oxénium est l'hydroxyle HO^+. Les orbitales 2*p* de HO^+ contiennent 4 électrons et deux de ces orbitales sont dégénérées (Figure 1.21). À l'état fondamental, HO^+ est donc un

triplet. L'état singulet qui contient tous ses électrons appariés (S_1) est largement plus haut en énergie (la différence singulet-triplet est Δ_{ST} = 54 kcal/mol) (Katsumata et Lloyd, 1977).

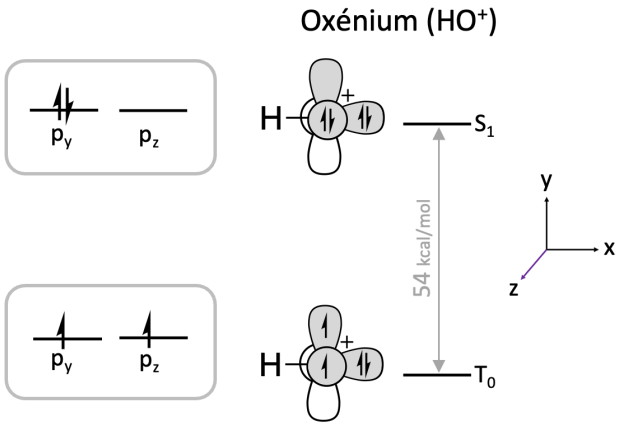


Figure 1.21 Représentation de l'hydroxyle cationique HO^+ dans son état fondamental (T_0) et son premier état excité (S_1). Les orbitales p_y et p_z sont orientées selon les axes xyz, à droite.

L'ajout d'un groupe phényle pour obtenir un phénoxénium vient changer cette observation. L'orbitale p_y de l'oxygène se conjugue avec les orbitales *p* parallèles du phényle. Cela lève la dégénérescence (Figure 1.22). Ainsi, l'état fondamental des phénoxéniums est un singulet apparié (S_0). Les états excités ne sont cependant pas beaucoup plus haut en termes d'énergie; le triplet se trouve à Δ_{ST} ≈ 22 kcal/mol et le singulet non apparié à $\Delta_{S0\text{-}S1}$ ≈ 31 kcal/mol (Du *et al.*, 2017).

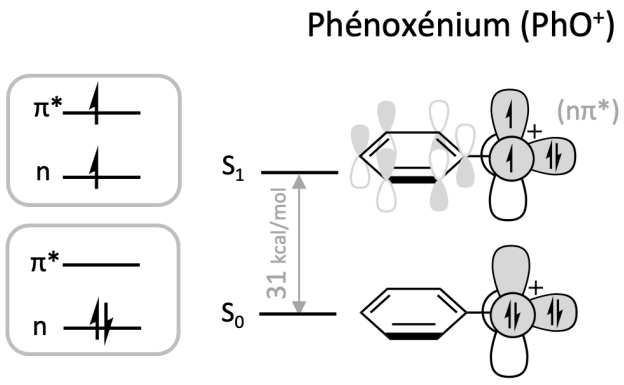


Figure 1.22 Représentation du cation phénoxénium à son état fondamental (S_0) et son premier état singulet excité (S_1).

L'état excité singulet non apparié (S_1) de Ph-O^+ possède un électron dans l'orbitale p_z non liante (n) et un électron dans l'orbital antiliante (π*) formés par la conjugaison entre le phényle et l'oxygène. Il s'agit donc d'un biradical de type nπ*. Mais plutôt que de réagir comme un radical (par abstraction d'atome d'hydrogène, par exemple) la position *para* agit comme un électrophile. Étonnement, le caractère électrophile du biradical nπ* est encore plus fort que l'état fondamental S_0 malgré le fait que ce dernier possède un électron de moins dans l'orbital π*. Cette forte réactivité de l'état nπ* de Ph-O^+ est démontré par le fait que le biradical se fait attaqué par l'acétonitrile pour former l'intermédiaire de Ritter (Figure 1.23) (Du *et al.*, 2017).

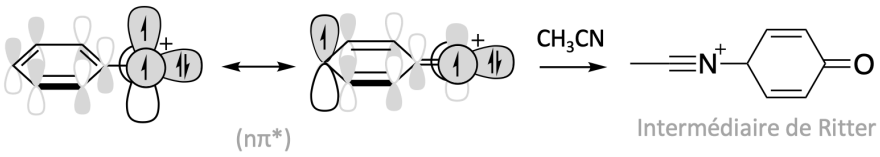


Figure 1.23 Formation d'un intermédiaire de Ritter par l'attaque de CH_3CN sur un état excité nπ* (S_1) de Ph-O^+. Ce phénoxénium est obtenu à partir d'un photoprécurseur par photolyse éclair (Du *et al.*, 2017).

1.2.8 Stabilisation des ions phénoxéniums

L'ajout de différents substituants sur les phénoxéniums permet de les stabiliser et d'allonger leur temps de vie. Puisqu'ils sont cationiques, ils sont stabilisés par la présence d'atome ayant des doublets libres (O, N, I…) ainsi que par des formes de résonance. Certains exemples de phénoxéniums persistant ont été reportés dans la littérature, comme le 2,6-di-^{t}Bu-4-(4-diméthylaminophényle)-phénoxénium (**25**, Figure 1.24) (Speiser et Rieker, 1980; Williams et Webster, 2004). Un complexe d'iridium a aussi pu être cristallisé et présente une structure similaire à un phénoxénium, quoique déformée en raison de la coordination du carbone et de l'oxygène avec l'iridium (**26**, Figure 1.24) (Vigalok *et al.*, 2003).

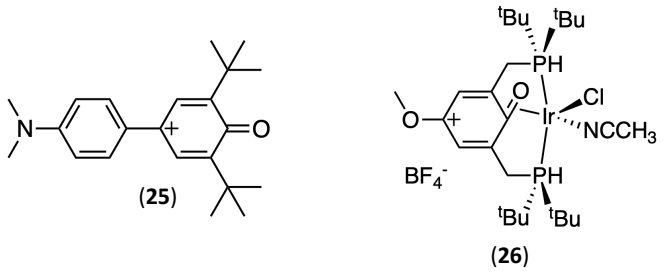


Figure 1.24 À gauche, la structure du 2,6-di-^{t}Bu-4-(4-diméthylaminophényle)-phénoxénium. À droite, la structure du complexe d'iridium η^2-coordinée.

Pour la position *para*, des substituants électrodonneurs stabilisent les phénoxéniums. En ordre décroissant de stabilité, on obtient : NH_2 > OMe > F > CH_3 > CN > NO_2 (Hanway, 2014). En position *méta*, l'effet est inverse. Ainsi, *o*-OMe et *o*-NH_2 sont déstabilisant. Cet effet est plus fort pour le singulet apparié que pour les états excités comme le triplet ou le singulet non apparié. Il a ainsi été démontré par une collaboration entre le groupe de Arthur H. Winter et David Lee Phillips que l'état fondamental du *m*-NMe_2-PhO^+ (Figure 1.25) est un triplet en raison de la déstabilisation de l'état singulet. Ce triplet a été détecté par EPR à basse température et est supporté par des calculs DFT (Li, M. D. *et al.*, 2015). Dans cet exemple, le phénoxénium obtenu a été formé par l'irradiation d'un photoprécurseur d'ammonium, à une température de -269°C.

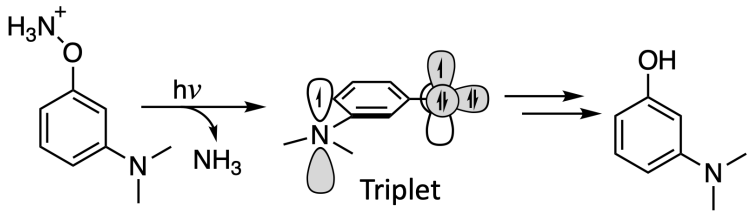


Figure 1.25 Formation de l'état triplet fondamental du *m*-NMe_2-PhO^+ par photolyse éclair d'un précurseur. Dans leur étude, les auteurs démontrent que cet intermédiaire se transforme éventuellement en phénol *m*-NMe_2-PhOH.

1.2.9 Difficultés expérimentales pour l'étude des phénoxéniums

Les méthodes à base de photoprécurseurs restent problématiques dans les études photochimiques puisque le phénoxyle radicalaire (R-Ph-O$^\bullet$) est formé en grande concentration et est particulièrement stable. Il absorbe dans le visible, obscurant de ce fait le signal des espèces transitoires de phénoxénium. Tel que mentionné plus tôt, on notera aussi que l'assignation d'espèces transitoires à partir d'un spectre

d'absorption électronique n'est pas une méthode rigoureuse puisque l'absorption UV-Vis contient très peu d'information structurelle. Les méthodes computationnelles comme la TD-DFT (ou le CASSCF dans le cas des états excités) facilitent l'assignation des spectres d'absorption expérimentaux, mais sont encore peu fiables de nos jours.

Finalement, comme vue précédemment, la photolyse éclair ne permet d'étudier que des réactions photoactivées. Les réactions thermiques qui procèdent hypothétiquement par des phénoxéniums ne sont pas accessibles et leur mécanisme demeure moins bien compris. C'est le cas par exemple de la déaromatisation de phénol par l'iode hypervalent, présenté en Figure 1.19a.

1.2.10 Iode hypervalent

Les atomes d'iodes peuvent, dans certaines conditions, faire exception à la règle de l'octet. Des iodures organiques peuvent donc se lier à divers ligands, ce qui fait que l'iode possède plus d'une liaison chimique et prend différents états d'oxydation, souvent de +3 ou +5. Ils sont alors appelés aryle-λ^3-iodane et aryle-λ^5-iodane, respectivement, où λ^x désigne le nombre de liaisons. Parmi les exemples d'iode hypervalent les plus couramment utilisés en synthèse organique, on mentionnera le (diacétoxyiodo)benzène (PIDA), le (bis(trifluoroacétoxy)iodo)benzène (PIFA), le réactif de Koser, la periodinane de Dess-Martin et l'acide 2-iodoxybenzoique (IBX) (Figure 1.26).

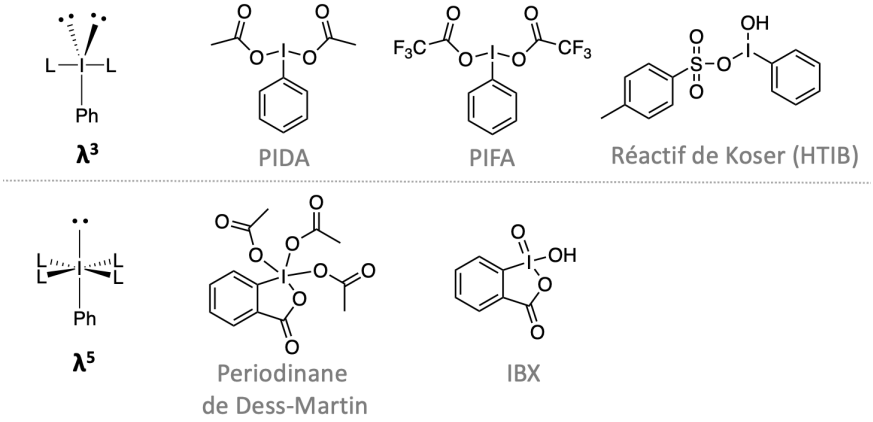


Figure 1.26 Exemple d'iodes hypervalents λ^3 et λ^5 fréquemment utilisés en synthèse organique et classés selon leur géométrie idéalisée.

Les iodes hypervalents sont électrophiles ; ils peuvent facilement accepter des électrons et subir une élimination réductrice. Ils libèrent alors un organiodide qui respecte la règle de l'octet, ainsi qu'un ligand sous forme anionique. Les ligands sont électronégatifs et sont donc de bons groupes partants lorsque réduits. Des exemples d'oxydations utilisant le PIDA et la periodinane de Dess-Martin sont présentées à la Figure 1.27.

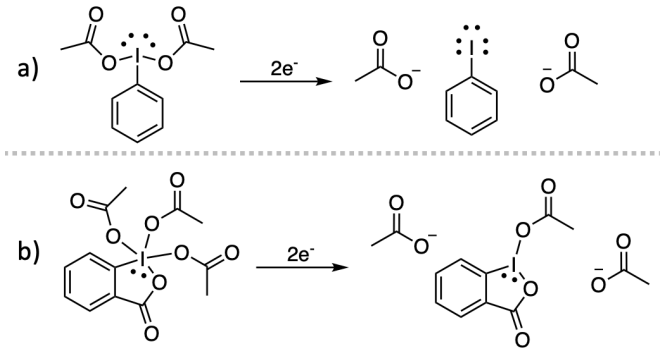


Figure 1.27 Réduction de PIDA (a) et de la periodinane de Dess-Martin (b).

La stabilité des produits formés est une force thermodynamique irréversible dans les réactions d'iode hypervalent, ce qui a donc mené au développement de plusieurs réactions d'oxydation. Les composés d'iode hypervalent sont aussi une bonne alternative aux dérivés de métaux de transition comme le thorium, palladium ou platine puisqu'ils ont un moindre impact environnemental, ont une faible toxicité et sont beaucoup plus abondants sur Terre. D'un point de vue économique, l'iode coute autour de 20-100 $/kg, ce qui est beaucoup plus abordables que les métaux de transition (Yusubov et Zhdankin, 2015).

1.2.11 Réactivité des λ^3-iodanes

Les λ^3 ont une géométrie trigonale planaire. Les deux paires d'électrons ainsi que l'aryle occupent les positions équatoriales et les ligands électronégatifs sont en position apical. Les λ^3 sont riches en réactivité, mais on observe généralement trois types de réactions : échange de ligand, élimination réductrice et couplage de ligand (Krische, 2003). Considérons premièrement l'échange de ligand. Il s'agit d'un mécanisme à trois étapes qui débute par l'addition d'un nucléophile (Nu^-) sur l'iode pour former une géométrie octaédrique (**27**, Figure 1.28). Le complexe s'isomérise ensuite afin de positionner un ligand à l'opposé du groupe aryle (**28**). Cette structure est haute en énergie et le ligand est moins bien lié à l'iode;

il est donc plus facilement expulsé par élimination pour donner **29**. Des complexes à quatre ligands tels que **28** ont pu être isolés ce qui confirme que le mécanisme n'est pas concerté (Kajigaeshi *et al.*, 1988).

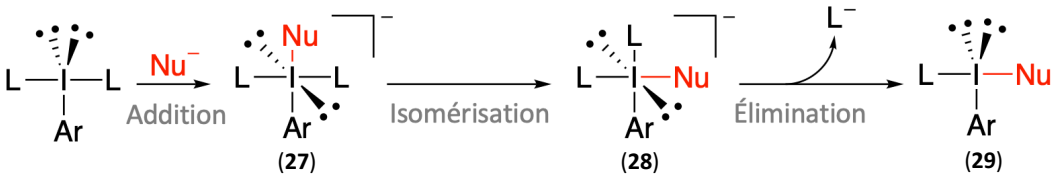


Figure 1.28 Mécanisme d'échange de ligand pour un aryle-λ^3-iodane.

Pour ce qui est de l'élimination réductrice, elle permet de produire des carbocations, des carbènes (dans le cas d'une élimination α) ou encore des produits insaturés (dans le cas d'une élimination β) (Figure 1.29).

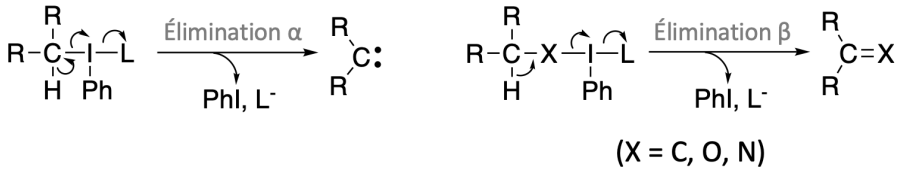


Figure 1.29 Mécanisme d'élimination par l'iode hypervalent.

Le terme *élimination réductrice* dans le contexte des composés d'iode hypervalent est donc différent de celui en chimie inorganique. Lorsque deux ligands de l'iode hypervalent se lient ensemble, on parle plutôt de *couplage de ligand* (Figure 1.30).

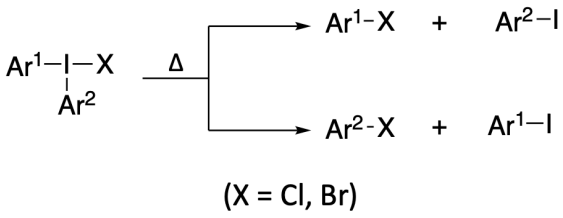


Figure 1.30 Réaction de couplage de ligand pour un aryle-λ^3-iodane.

Un autre type de réaction aussi souvent vu dans la littérature pour les aryle-λ^3-iodane est le transfert d'électrons unique (ou SET, de l'anglais « *single-electron transfer* »). En raison de leur fort caractère

électrophile, les composés comme le PIDA ou le PIFA sont connus comme de bons receveurs de 1 e^- lorsqu'ils sont mélangés à des composés riches en électrons. Par SET, il est alors possible de former des cations radicalaires à partir de molécules neutres. Ce type de réaction a initialement été rapporté par le groupe de Yasuyuki Kita pour des molécules aromatiques simples comme le 1,4-diméthoxybenzène (**29**). Le mécanisme proposé débute par la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'atome d'iode du PIFA (électroattracteur) et le cycle aromatique du 1,4-diméthoxybenzène (électrodonneur) (**31**, Figure 1.31).

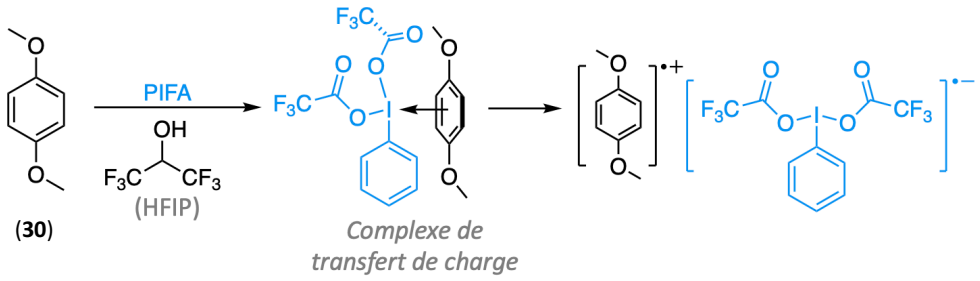


Figure 1.31 Mécanisme proposé pour la formation d'un cation radicalaire par SET à l'aide d'iode hypervalent (Kita *et al.*, 1996).

Dans cette réaction, l'oxydation du 1,4-diméthoxybenzène permet de l'activer à des attaques nucléophiles. D'autres réactions plus complexes ont depuis été développées. Par exemple, la trifluorométhylaminoxylation d'alcènes **32** à partir du réactif de Togi (Figure 1.32). Cette réaction permet de fonctionnaliser **32** par des groupes CF_3 et 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl (**33**, TEMPO) (Li, Y. et Studer, 2012).

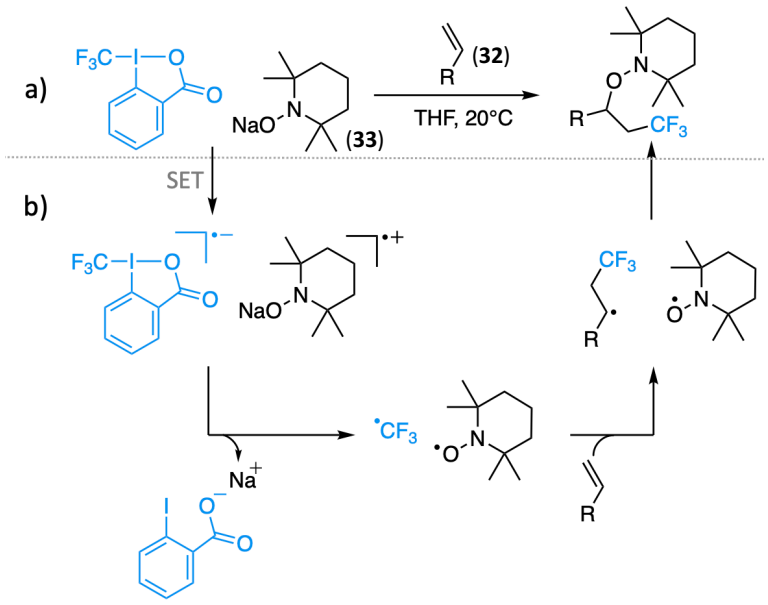


Figure 1.32 Exemple de réaction à base d'iode hypervalent exploitant un mécanisme SET. La réaction globale est présentée en a), et son mécanisme est présenté en b) (Li, Y. et Studer, 2012).

1.2.12 Les ions phénoxéniums en tant qu'intermédiaires dans l'oxydation de phénols par l'iode hypervalent

La déaromatisation de phénols se fait par un processus d'oxydation menant à la perte de deux électrons et d'un proton ($2e^-/1H^+$). La perte d'aromatisation se fait par l'attaque d'un nucléophile, souvent en position *para*, afin de donner un produit comme une cyclohexadiènone (Figure 1.33). L'attaque en position *ortho* est aussi possible, mais souvent moins favorable. Des composés d'iode hypervalent comme le diacétoxyiodobenzène sont utilisés pour ce type de réaction puisqu'ils peuvent recevoir $2e^-/1H^+$ de manière thermodynamiquement très favorable.

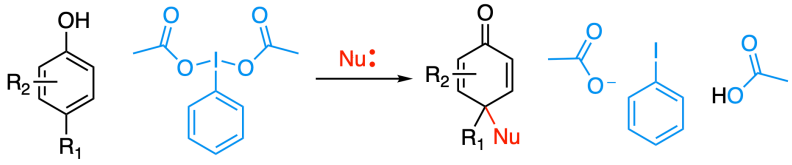


Figure 1.33 Exemple de réaction de déaromatisation d'un phénol rendu possible par une oxydation à base de PIDA en présence d'un nucléophile. Une cyclohexadiènone est obtenue.

Le mécanisme de ce type de réaction est toutefois encore débattu dans la littérature. Il est accepté que les phénols peuvent se lier à l'iode hypervalent par l'échange d'un ligand afin de former un complexe phénoxy-λ^3-iodane (**34**), mais ce complexe peut par la suite réagir de différentes manières. Dans un mécanisme associatif (Figure 1.34), le nucléophile attaquera directement la position *para* (ou *ortho*) de **34** afin de former, de manière concertée, le iodobenzène, l'acétate et une cyclohexadiènone (**35**). Le phénoxy-λ^3-iodane **34** peut aussi subir un clivage hétérolytique afin de former le iodobenzène, l'acétate et un intermédiaire de phénoxénium (**35**). Ce phénoxénium se ferait ensuite attaquer par le nucléophile afin de former **36**. Finalement, le phénoxy-λ^3-iodane peut aussi se dissocier de manière homolytique afin de former deux espèces radicalaires : un phénoxyle radicalaire (**37**) et un iodanyl radicalaire (**38**, AcOPhI$^{\bullet}$) (Figure 1.34). Cette route n'est pas constructive pour la production de cyclohexadiènone.

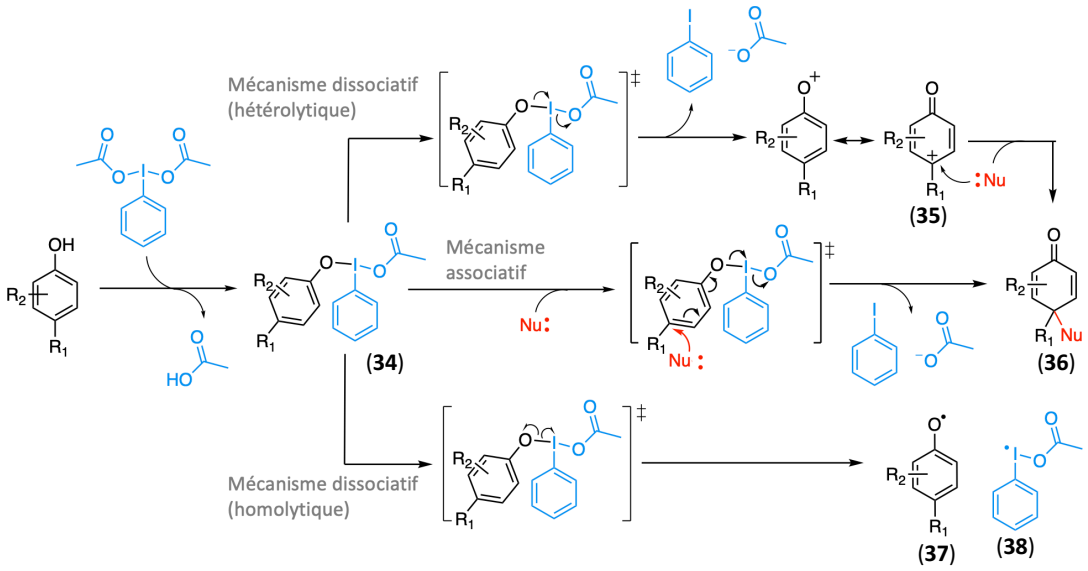
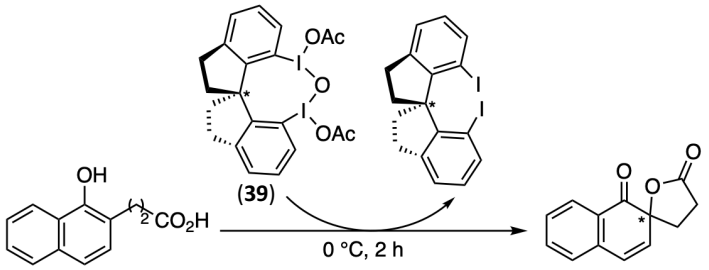


Figure 1.34 Réaction de déaromatisation d'un phénol par PIDA (a) et mécanismes proposés (b).

Différentes études pointent vers différents mécanismes dépendamment des phénols et des conditions expérimentales utilisées. Par exemple, un mécanisme associatif a été démontré par le groupe de Kita grâce à la synthèse d'un iode hypervalent chiral (**39**, Figure 1.35) (Dohi, T. *et al.*, 2008). Lors d'une réaction entre ce composé et un naphtol substitué, le produit chiral obtenu est en excès énantiomérique (*ee*) ce qui suggère que l'attaque nucléophile se fait directement sur le complexe phénoxy-λ^3-iodane.

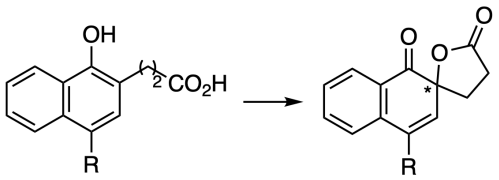


Solvent	$E_T(30)$ (kcal/mol)	*ee* (%)	t (h)	Rendement (%)
CCl_4	32.5	70	2	47
$CHCl_3$	39.1	72	2	64
CH_2Cl_2	41.1	59	2	65
$ClCH_2CH_2Cl$	41.9	60	2	69
CH_3CN	46.0	20	2	50
CH_3CN/AcOH (10:1)	46.5	16	2	77
$(CF_3)_2CHOH$ (HFIP)	69.3	0	0.5	87

Figure 1.35 Réaction de déaromatisation d'un naphtol par un iode hypervalent chiral à partir de différents solvants. Les solvants sont classés par ordre de polarité selon la polarité empirique de Reichardt pour la bétaine 30, $E_T(30)$. Obtenu de (Dohi Kita 2008).

L'utilisation de différents solvants permet cependant de démontrer que plus d'un mécanisme est actif. En effet, plus le solvant est polaire, plus le rendement énantiomérique diminue. L'isopropanol fluoré ($(CF_3)_2CHOH$, ou HFIP) présente un mélange racémique. Cette observation s'explique par le fait que les solvants polaires ont un plus fort pouvoir ionisant qui stabilise les cations phénoxéniums et favorise la dissociation hétérolytique du précurseur phénoxy-λ^3-iodane. La formation du cation achiral mène à cette perte de contrôle stérique. On notera cependant que cette diminution du contrôle stérique est corrélée à une augmentation du rendement de la réaction. On peut associer cette observation au fait que le caractère électrophile du cation phénoxénium est plus fort que celui du phénoxy-λ^3-iodane.

La même étude a aussi démontré que le mécanisme dissociatif hétérolytique peut être favorisé par l'ajout de certains substituants en position *para*. Par exemple, la Figure 1.36 montre que le contrôle stérique est perdu dans le cas d'un *p*-méthoxyle de naphtol. Les groupes méthoxyle permettent des formes de résonance dans lesquels l'oxygène de -OMe est positif, ce qui a pour effet de stabiliser le cation phénoxénium. La voie de dissociation hétérolytique est alors favorisée, au détriment du mécanisme associatif.



R	*ee* (%)	Rendement (%)
OCH_3	0	30
H	78	66
Cyclohexyl	81	80
CH_3	81	83
Benzoyl	86	86

Figure 1.36 Effet des différents substituants en position *para* sur le rendement et l'excès énantiomériques observés lors de la déaromatisation de naphtols par l'iode hypervalent chiral. Obtenu de (Dohi, T. *et al.*, 2008).

1.2.13 Réactivité de l'iode hypervalent : chaîne radicalaire

Un autre mécanisme récemment proposé pour les réactions de déaromatisation de phénol par HVI est une chaîne radicalaire (Kraszewski *et al.*, 2020). Dans cette réaction, le réactif de départ (2,4-di-^{t}Bu-phénol, **40**) est oxydé par une molécule de PIDA et l'eau fait office de nucléophile (Figure 1.37).

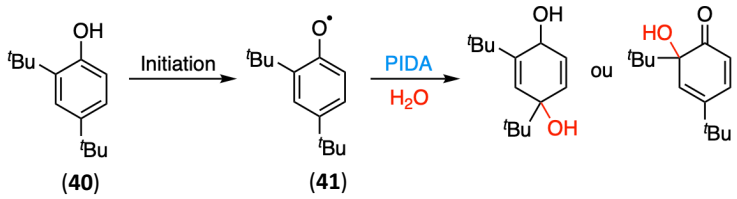


Figure 1.37 Réaction de déaromatisation par hydroxylation du 2,4-di-^{t}Bu-phénol par PIDA (Kraszewski *et al.*, 2020).

Les auteurs proposent que H_2O fait premièrement un échange de ligand avec l'iode hypervalent afin de former une espèce qui peut réagir avec le phénoxyle radicalaire du 2,4-di-^{t}Bu-phénol (**41**, Figure 1.38). Aucun mécanisme d'initiation pour la formation du phénoxyle radicalaire n'est proposé, mais il pourrait vraisemblablement être formé soit par SET avec l'iode hypervalent (suivi d'une perte de H^+), soit par dissociation homolytique d'un intermédiaire phénoxy-λ^3-iodane. Un hydroxyle de l'iode hypervalent serait ensuite transféré au phénoxyle radicalaire (TS1) et formerait un radical iodanyl (**42**) qui se dissocierait pour

donner un radical hydroxyle. Celui-ci ferait une abstraction d'hydrogène sur le phénol de départ, fermant ainsi le cycle.

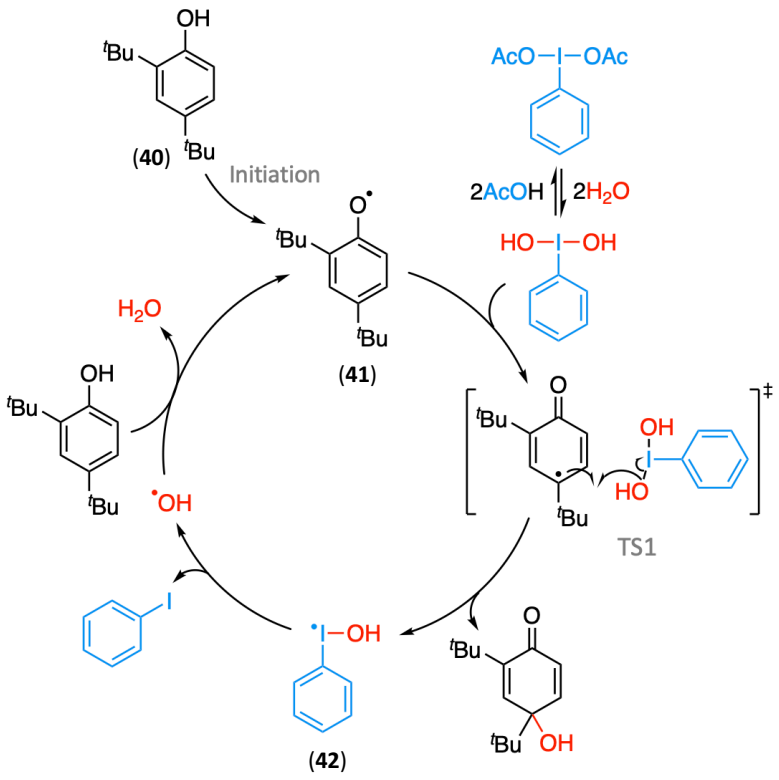


Figure 1.38 Mécanisme proposé pour la déaromatisation du 2,4-di-^{t}Bu-phenol par l'iode hypervalent (Kraszewski *et al.*, 2020).

Le mécanisme proposé est supporté par la détection d'un signal EPR assigné à **41**. De plus, une étude RMN supporte l'échange de ligand entre PIDA et H_2O en observant le changement du déplacement chimique des pics de PIDA lors de l'ajout d'eau. Il est par contre possible que d'autres espèces HVI soient la source d'hydroxyle. Par spectroscopie de masse à haute résolution et en présence d'eau, des espèces de $[PhIOH]^+$, de $[Ph(HO)I–O–IPh]^+$ et de $[Ph(AcO)I–O–IPh]^+$ ont été détectées. Celles-ci seraient obtenues par la dismutation de PIDA (Silva Jr *et al.*, 2008). Si ce mécanisme est généralisé à d'autres réactions par iode hypervalent, il permet de rationaliser le contrôle énantiomérique puisque la chiralité de l'iode hypervalent est induite dans l'état de transition qui correspond à l'abstraction de l'hydroxyle $^\bullet$OH (TS1). La position *ortho* non substituée du phénol de départ n'est aussi pas attaquée, puisque la présence de groupe électrodonneur est nécessaire pour stabiliser le radical sur le carbone correspondant. Le nucléophile se place donc en position substituée malgré l'encombrement stérique, tel qu'observé par les auteurs. On

notera toutefois que cette réaction se fait dans l'acétonitrile. L'effet de stabilisation de cation phénoxénium par les solvants plus polaires n'est pas actif, et il est possible qu'un cation soit formé si les conditions étaient différentes.

1.2.14 Réactivité de l'iode hypervalent : dissociation homolytique

La formation de phénoxyle radicalaire à partir de l'oxydation de phénol par des λ^3-iodanes peut se faire par dissociation homolytique d'un phénoxy-λ^3-iodane. Cette route est en compétition avec la dissociation hétérolytique qui forme les cations phénoxéniums et est bien moins souvent reportée dans la littérature. Une récente étude DFT a étudié l'oxydation du *p*-crésol (**43**) (Ganji et Ariafard, 2019). Les énergies libres pour les deux mécanismes sont mises en Figure 1.39.

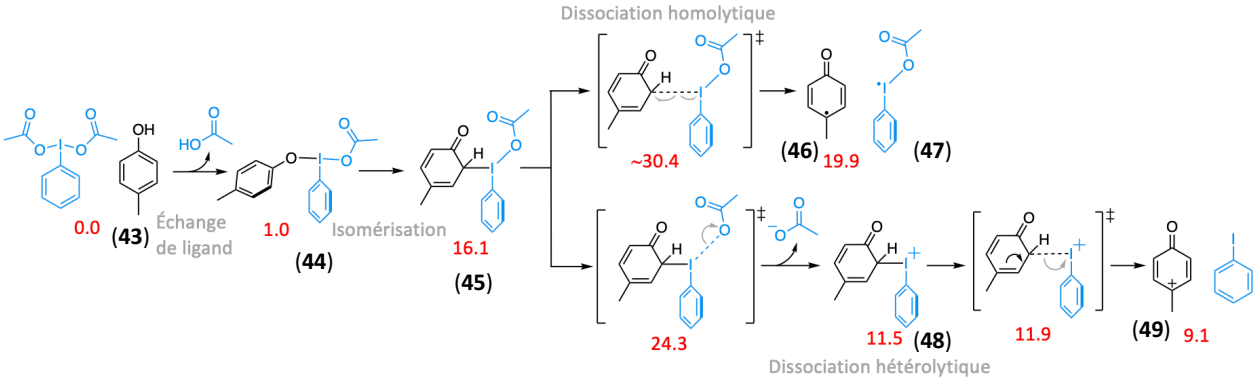


Figure 1.39 Comparaison entre les énergies libres calculées (en rouge, en kcal/mol) pour la déaromatisation du *p*-crésol par PIDA selon un mécanisme de dissociation homolytique et hétérolytique. Obtenu avec M06-2X/6-31+G(d),SMD(CH_3CN) et LanL2DZ pour l'iode par (Ganji et Ariafard, 2019).

L'énergie d'activation pour la dissociation hétérolytique a ici été approximée en calculant le point de croisement des surfaces d'énergies potentielles pour une multiplicité singulet (représentant le composé **45**) et triplet (représentant les deux produits radicalaires, **46** et **47**). L'énergie obtenue pour ce point MECP (de l'anglais « *minimum energy crossing point* ») devrait être relativement proche de l'état de transition correspondant à la scission homolytique. Ils ont démontré que, théoriquement, la formation du phénoxyle radicalaire **46** était environ 7 kcal/mol plus énergétique que la dissociation hétérolytique. Ce dernier mécanisme est donc plus favorable. À noter qu'il est légèrement différent du mécanisme général tel que présenté en Figure 1.34. Premièrement, le *p*-crésol n'est que substitué en position *para* ce qui fait que le phénoxy-λ^3-iodane **44** peut s'isomériser pour se lier à l'iode en position *ortho* (**45**). Cet intermédiaire est

plus énergétique que lorsque lié par l'oxygène en raison de la déaromatisation du cycle, mais l'énergie d'activation pour former le phénoxénium en est légèrement réduite (de 2 kcal/mol). Cette position active aussi le mécanisme associatif. Les auteurs ont en effet déterminé que lorsqu'attaquée par un nucléophile comme MeOH, la structure **44** est non-réactive tandis que l'isomère **45** est réactif. L'isomérisation permet donc de rationaliser un mécanisme associatif tel que vu par (Dohi, T. *et al.*, 2008). Une autre différence notable est que la dissociation homolytique ne se fait pas de manière concertée, mais bien par étape : le groupe acétate de la structure **45** se dissocie ($\Delta G^{\ddagger}$ = 8.2 kcal/mol) pour former un complexe chargé positivement (**48**) et ce dernier se dissocie ensuite très facilement ($\Delta G^{\ddagger}$ = 0.4 kcal/mol) en ion phénoxénium (**49**).

L'effet des substituants sur les positions *ortho*, *méta* et *para* du phénol de départ pourraient activer un mécanisme différent. Cet effet peut cependant être difficile à prédire car les cations phénoxéniums et les phénoxyles radicalaires sont stabilisés de manière similaire. Par exemple, dans le cas de *p*-méthoxyphénol, le radical se verrait stabilisé par la présence des paires d'électrons libres de l'oxygène qui transfèrent leur densité électronique sur l'orbitale π semi-occupée du cycle aromatique. Le cation est lui aussi stabilisé par les paires d'électrons libres de l'oxygène. Le chapitre 4 porte sur l'oxydation d'un méthoxyphénol, ce qui est donc à tenir en compte. De plus, des substituants en position *ortho* devrait bloquer le mécanisme associatif en empêchant l'isomérisation.

Les différentes études présentées précédemment mettent en évidence le manque de compréhension de ces mécanismes. Plusieurs routes sont possibles, et différents phénols semblent réagir différemment avec les iodes hypervalents. Plus d'études mécanistiques sont donc nécessaires si l'on désire optimiser ce type d'oxydation de manière rationnelle. Plus spécifiquement, on rappellera par exemple que le mécanisme associatif permet de synthétiser des produits énantiomériquement pures à partir de HVI chiral. Si l'on désire exploiter cette réactivité, il est impératif d'identifier les conditions qui activent le mécanisme associatif et dissociatif. Au moment d'écrire cette thèse, les cations phénoxéniums n'ont jamais été détectés directement dans les réactions d'iode hypervalent. Puisqu'ils sont colorés, la spectroscopie Raman résonante devrait théoriquement permettre d'obtenir leur spectre vibrationnel dans un mélange réactionnel même s'ils se trouvent à faible concentration. Le chapitre 4 porte sur la détection directe du phénoxénium du 2,4,6-triméthoxyphénol lors de l'oxydation par PIDA, et démontre que le mécanisme de dissociation hétérolytique est actif pour les *p*-méthoxyphénol. En revanche, il est aussi démontré que les

phénols moins riches en électrons comme le 2,4,6-tri-^{t}Bu-phénol forment principalement des phénoxyle radicalaires, en accord avec un mécanisme de dissociation homolytique.

1.3 Méthode expérimentale

1.3.1 Spectroscopie vibrationnelle

Pour l'identification d'un intermédiaire réactionnel inconnu, l'obtention d'un spectre vibrationnelle est idéale puisque ces spectres contiennent énormément d'informations structurelles. La région entre 400 et 1500 cm^{-1} d'un spectre Raman ou IR est constituée d'une série complexe de pics de déformations et d'élongations mettant en mouvement plusieurs atomes. Ces vibrations sont liées de manière intriquée à la structure de la molécule, et seront donc affectées par plusieurs types de transformations chimiques. Par exemple, des changements de fréquences vibrationnelles permettent d'observer des changements d'état d'oxydation, de structure électronique (comme le changement de spin), d'environnement (comme la formation de liens hydrogène avec un solvant), de pression, de température, etc. Le terme *empreinte digitale* (de l'anglais « *fingerprint* ») est utilisé pour désigner la région entre 400 et 1500 cm^{-1} puisqu'elle est unique à une molécule. Bien que cette complexité rende difficile l'analyse de tel spectre, les récentes méthodes DFT sont très performantes pour la prédiction de structure moléculaire. Cela facilite l'assignation de spectres vibrationnels et rend le travail des spectroscopistes beaucoup plus objectif. Ces méthodes sont donc prisées pour l'identification d'intermédiaires inconnus.

1.3.2 Théorie de base et modèle harmonique

Afin de comprendre ce qu'est une vibration moléculaire d'un point de vue fondamental, considérons une molécule diatomique formée de deux atomes de masse m_1 et m_2. Le mouvement de vibration entre ces deux atomes peut être représenté par la mécanique classique si l'on considère qu'ils sont reliés par un ressort possédant une constante de force k. La force (F) nécessaire pour déformer le ressort est donnée par la loi de Hook (équation 1):

$$F = -kx \qquad \text{(Éq. 1)}$$

Où x représente la distance d'étirement (ou de contraction) du ressort comparativement à l'état d'équilibre (Figure 1.40a). Si l'on trace l'énergie potentielle du système (V) en fonction de x, on observe une parabole symétrique (Figure 1.40b).

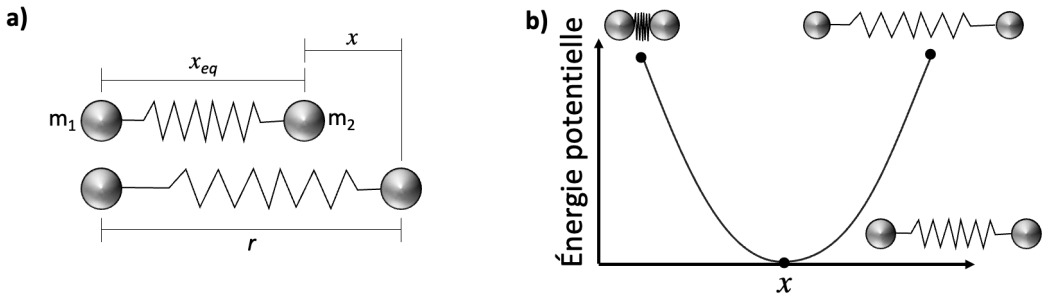


Figure 1.40 En a), représentation d'une vibration selon un modèle de masse et de ressort. La distance à l'équilibre (x_{eq}) est déformée d'une certaine distance (x). En b), énergie potentielle du système en fonction de la contraction du ressort (x). Le point le moins énergétique correspond à l'état d'équilibre x_{eq}.

V a une valeur nulle lorsque le ressort est à l'équilibre, et est positif lorsqu'il est contracté ou étiré. La parabole de V est donnée selon l'équation 2 :

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \qquad \text{(Éq. 2)}$$

Lorsque l'équation de Schrödinger est résoute pour l'énergie potentielle, l'énergie d'un niveau vibrationnel harmonique (E_n) est obtenue selon l'équation 3 :

$$E_n = hv\left(n + \frac{1}{2}\right) = h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{(Éq. 3)}$$

Ou n est le niveau vibrationnel en question (0,1,2…), h est la constante de Planck, v est la fréquence vibrationelle et μ est la masse réduite (μ = m_1m_2/m_1+m_2). On remarque alors que les niveaux vibrationnels sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ont des niveaux d'énergies discrets. Le niveau n = 0 possède par ailleurs une énergie non nulle, et l'énergie entre chaque niveau est constante. Il s'agit du modèle de l'oscillateur harmonique (Figure 1.41).

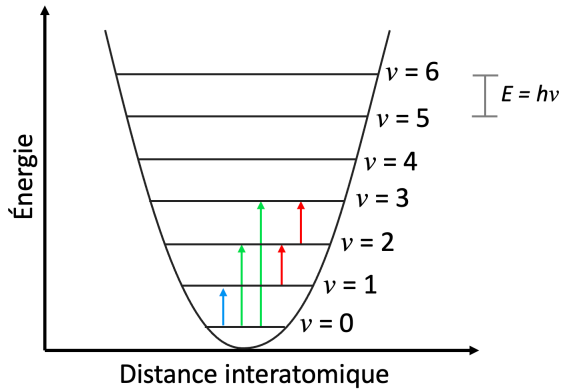


Figure 1.41 Niveaux vibrationnels selon le modèle harmonique, ainsi que certaines transitions possibles. En bleu, la transition fondamentale la plus probable à température pièce. En vert, les vibrationnelles harmoniques. En rouge, les bandes chaudes.

La spectroscopie vibrationnelle étudie les transitions entre ces niveaux. Pour des raisons mathématiques qui ne seront pas abordées ici, les transitions permises respectent la règle $\Delta n = \pm 1$. Ainsi, les transitions (1←0), (2←1), (3←2), (…) sont permises. Il s'agit des bandes fondamentales. Mais généralement, à température pièce, seulement les niveaux les plus bas sont peuplés. Les bandes (1←0) auront donc la plus grande intensité, et les bandes (2←1) seront beaucoup moins intenses. Ces dernières sont dénommées bandes chaudes (« *hot bands* ») car elles sont activées par des températures supérieures. Les harmoniques vibrationnelles (Figure 1.41, en vert) proviennent des transitions $\Delta n = (\pm 2, \pm 3, \pm 4\ldots)$. Elles sont interdites selon le modèle harmonique, et seraient normalement inactives en IR ou en Raman. On notera cependant qu'elles sont tout de même détectables en raison de la perte d'anharmonicité (section 1.3.3) et des phénomènes de résonance (section 1.3.4). Finalement, l'excitation de deux modes vibrationnels peut se faire simultanément, ce qui mène à des bandes combinatoires. Pour deux vibrations de fréquence v_1 et v_2, les bandes combinatoires sont observables à $\sim v_1 \pm v_2$. Celles-ci sont aussi interdites dans le modèle harmonique, mais deviennent permises par la perte d'harmonicité.

1.3.3 Modèle anharmonique

Lorsque deux atomes d'une molécule sont forcés à s'éloigner l'une de l'autre, leur liaison chimique se brise. Cette observation n'est pas prédite par le modèle harmonique ce qui a donc mené à un autre modèle d'interaction interatomique : le potentiel de Morse. Dans ce modèle, la surface d'énergie potentielle subit une déformation anharmonique qui s'éloigne de la parabole symétrique du modèle d'oscillation harmonique et se rapproche des observations expérimentales (Figure 1.42).

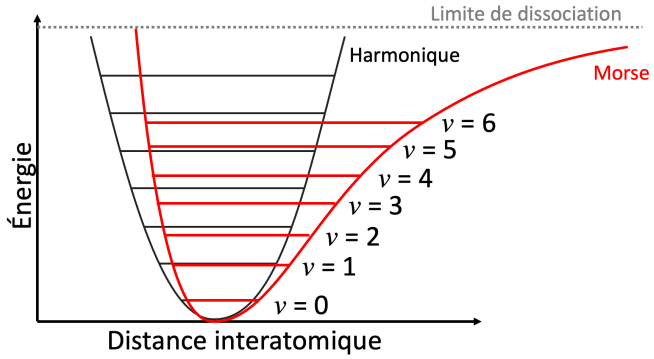


Figure 1.42 Comparaison entre le modèle de l'oscillateur harmonique et le potentiel de Morse.

Dans le modèle de Morse, une contraction interatomique mène à une forte répulsion nucléaire tandis qu'un étirement excessif mène à une dissociation. Les niveaux vibrationnels en sont affectés : la différence énergétique entre chaque niveau diminue dans les niveaux supérieurs. Il est possible de dériver les énergies anharmoniques à partir du modèle harmonique en introduisant un terme d'anharmonicité (équation 4), selon la théorie de la perturbation:

$$E_n = \underbrace{\left[hv\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}_{\text{Modèle idéal}} - \underbrace{\left[x_e hv\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\right]}_{\text{Perturbation}} \qquad \text{(Éq. 4)}$$

Dans l'équation 4, le premier terme correspond au modèle de l'oscillateur harmonique (présenté précédemment à l'équation 3) et le second terme correspond à la perturbation. x_e est le facteur d'anharmonicité et il est de second ordre puisqu'il est au carré. Il est possible d'amener des perturbations d'ordre supérieur (3,4,…) afin de se rapprocher de la solution réelle, mais ces calculs s'avèrent très couteux informatiquement. À ce titre, on notera que la méthode la plus couramment utilisée pour tenir compte de l'anharmonicité n'est pas la théorie de la perturbation, mais bien un simple facteur de correction (σ), selon l'Équation 5 :

$$v_{anharmonique} = \sigma * v_{harmonique} \qquad \text{(Éq. 5)}$$

Il a été démontré que la simple utilisation d'un facteur de correction dans des calculs DFT permet d'obtenir des fréquences anharmoniques fondamentales plus proches des fréquences expérimentales que lorsque la théorie de la perturbation de second ordre est utilisée, ce qui fait que les corrections par perturbation ne justifient pas leur temps de calcul (Jacobsen *et al.*, 2013). L'ensemble de cette thèse utilise donc simplement un facteur de corrections de σ = 0.98 (Sengul *et al.*, 2008). Néanmoins, l'utilisation de la théorie de la perturbation peut devenir utile pour le calcul des bandes combinatoires et des harmoniques vibrationnelles puisque celles-ci s'écartent du modèle harmonique de manière exponentielle avec les niveaux d'énergie.

1.3.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode vibrationnelle qui présente certains avantages comparativement à l'infrarouge. Elle peut être utilisée en phase gazeuse, liquide ou solide, et nécessite très peu (voir aucune) préparation de l'échantillon. Les vibrations de H_2O sont aussi très faiblement actives en Raman ce qui permet l'étude de système aqueux comme souvent rencontré en biologie. Comme toute autre méthode spectroscopique, la spectroscopie Raman se base sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. Lorsqu'un échantillon est illuminé par des photons dans l'ordre de l'UV-Vis ($\lambda \approx$ 10 – 700 nm), ceux-ci peuvent être absorbés ou diffusés. Lorsqu'ils sont absorbés, un électron saute d'une orbitale à une autre afin de former un état excité. Il s'agit d'une transition électronique telle qu'étudiée par absorption UV-Vis. L'état excité atteint par cette transition est un état stationnaire, c'est-à-dire qu'il peut être obtenu à partir de l'équation générale de Schrödinger, indépendamment du temps (équation 6).

$$\hat{\mathrm{H}} \mid \Psi \rangle = E \mid \Psi \rangle \qquad \text{(Éq. 6)}$$

Ou Ψ est la fonction d'onde, $\hat{\mathrm{H}}$ l'opérateur hamiltonien et E l'énergie du système. Métaphoriquement, si on représente la fonction d'onde comme étant le mouvement de l'eau à la surface d'un étang, un état stationnaire correspondrait à une vague stationnaire qui ne varie qu'en amplitude et non pas en position (Wu, 2019).

Quant à elle, la spectroscopie Raman est une méthode vibrationnelle qui se base sur les faisceaux diffusés. Elle utilise un laser monochromatique pour exciter les molécules dans un état qui est dit virtuel.

Contrairement aux états excités, les états virtuels ne peuvent pas être décrits indépendamment du temps. Il s'agit plutôt d'une déformation spontanée. En reprenant l'exemple de l'étang d'eau, l'état virtuel pourrait être représenté par l'éclaboussure d'une roche qui y est jetée. Le mouvement de la surface de l'eau est alors perturbé de façon temporaire et imprévisible. De la même manière, l'équation de Schrödinger doit être décrite de manière à être dépendante au temps (*t*), selon l'équation 7 :

$$\hat{\mathrm{H}} \mid \Psi\,(t)\,\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \mid \Psi\,\rangle \qquad \text{(Éq. 7)}$$

Où *i* est l'unité imaginaire et $\hbar$ la constante de Planck réduite. On peut donc imaginer l'état virtuel d'une molécule par une déformation du nuage électronique causée par le faisceau incident. Cet état est extrêmement instable et va retourner à l'état initial en moins de 10^{-14} secondes afin de réémettre un photon : c'est le processus de diffusion. Seulement entre 0.1% et 0.01% des photons envoyés sur un matériau sont diffusés car il s'agit d'un phénomène inefficace. Une majeure partie de ses rayons sont diffusés à la même fréquence que le faisceau incident (*i.e.* sans perte ou gain d'énergie) ce que l'on appelle la diffusion de Rayleigh (Figure 1.43). Mais une très faible partie de ces photons, moins de 1 sur 10^6-10^8, vont interagir avec les modes vibrationnelles de la molécule et perdre ou gagner en énergie. En d'autres mots, certains photons sont diffusés de manière inélastique. Il s'agit du phénomène de diffusion Raman, découvert par C.V. Raman en 1928 (Raman et Krishnan, 1928). On appelle Stokes le phénomène de diffusion lié à une perte d'énergie, et anti-Stokes celui lié à un gain d'énergie (Figure 1.43c et d).

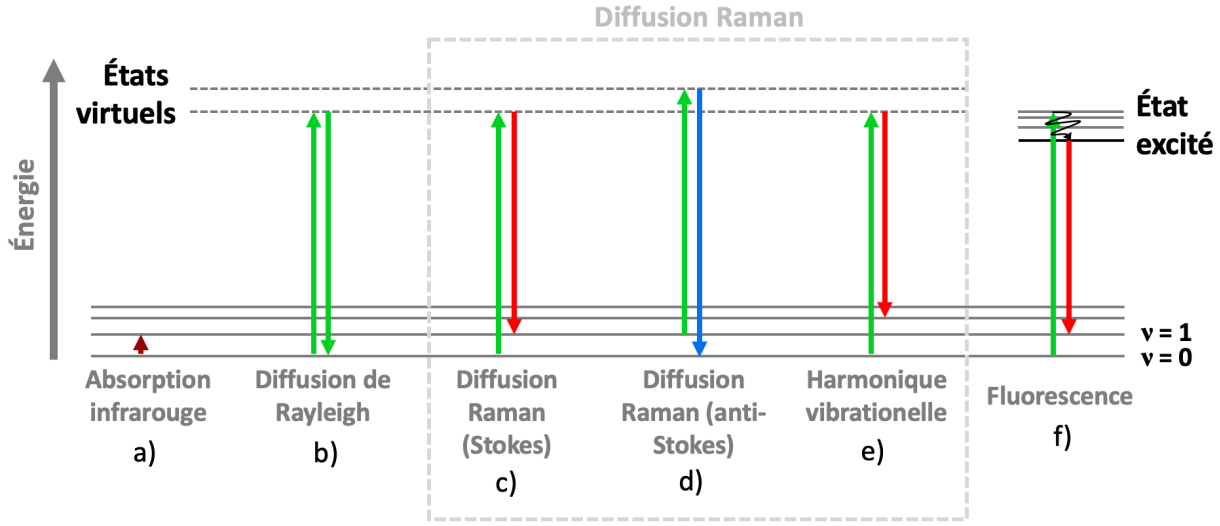


Figure 1.43 Diagramme des niveaux énergétiques et des transitions pour différents phénomènes. En a), l'absorption infrarouge, un phénomène à un photon. En b), la diffusion de Rayleigh qui est élastique. En c) et d), la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes, respectivement. En e), une harmonique vibrationnelle. En c), comparaison avec le phénomène de fluorescence se produisant à partir de l'absorption d'un photon pour former un état excité.

En comparaison, les méthodes vibrationnelles infrarouges se basent sur l'absorption directe de faisceau IR ($\lambda \approx 700 - 1$ mm) plutôt que sur des phénomènes de diffusion (Figure 1.43a). La fluorescence s'effectue quant à elle par l'intermédiaire d'un état excité (Figure 1.43f). L'état excité est plus stable qu'un état virtuel ce qui fait que la fluorescence est un phénomène plus lent ($\sim 10^{-10} - 10^{-7}$ pour la réémission). Il est donc techniquement possible de différencier la fluorescence de la diffusion de manière expérimentale en utilisant un filtre temporel qui bloque les photons émis en fonction de leur temps d'émission (Ehn *et al.*, 2013).

Puisque les niveaux vibrationnels d'une molécule sont occupés selon une distribution de Boltzmann, les phénomènes Stokes sont bien plus souvent observés que les phénomènes anti-Stokes. On notera cependant qu'une augmentation de la température permet d'augmenter l'anti-Stokes ce qui peut être une stratégie pour éviter les phénomènes de fluorescence qui ne peuvent que perdre en énergie relativement au faisceau incident (section 1.3.6).

1.3.5 Règles de sélection

Lorsque l'onde électromagnétique excite la molécule en un état virtuel, elle le fait en déformant son nuage électronique. Une partie de l'énergie de l'onde est alors transmise à la molécule sous forme vibrationnelle. Les modes vibrationnelles qui sont hautement polarisables sont plus facilement déformés et sont observés en spectroscopie Raman. Si l'on prend l'exemple du CO_2, les modes d'élongation qui déforme le nuage électronique vont changer la polarisabilité de la molécule lors de la vibration et seront donc actifs en Raman (Figure 1.44). Selon cette même logique, les liaisons doubles (*e.g.* C=O, C=C) seront très actives en Raman en raison de la grande polarisabilité des orbitales π. Il en va de même pour les atomes plus lourds (S, I…) en raison de la grosseur de leur nuage électronique comparativement à des éléments plus léger (Sathyanarayana, 2015). Les modes d'élongation asymétrique ou de déformation du CO_2 ont un moins grand effet sur la polarisabilité, mais induiront un plus grand changement de moment dipolaire et seront actif IR (Figure 1.44). C'est pour cette raison que l'IR et le Raman sont souvent présentés comme étant complémentaires.

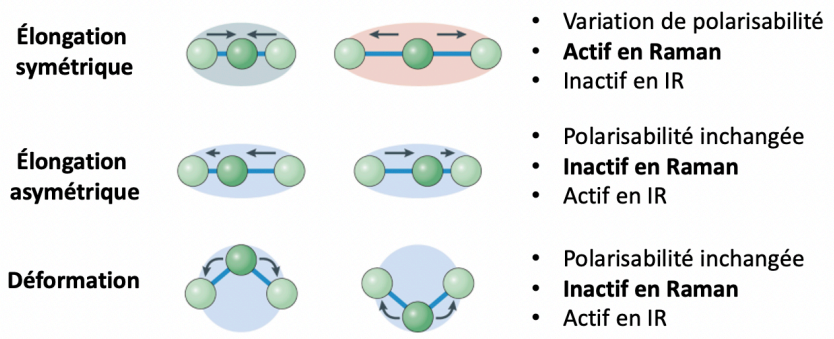


Figure 1.44 Exemple de mode actif et inactif en Raman pour la molécule triatomique CO_2. Le nuage électronique est représenté par la région ombragée. Obtenu de (Mosca *et al.*, 2021).

Pour des molécules centrosymétriques (possédant un centre d'inversion), la complémentarité devient totale. Les élongations symétriques d'une molécule centrosymétrique ne possèdent *aucun* changement de moment dipolaire et sont parfaitement inactives en IR, tandis qu'elles seront actives en Raman. Cet effet peut être pratique pour identifier les isomères de conformation d'une molécule simple; si la forme *trans* est centrosymétrique, ses pics IR seront inactifs en Raman et *vice versa*.

L'intensité du signal Raman (I) pour un échantillon donné peut être obtenue par l'équation 8 (Smith et Dent, 2005) :

$$I = KI_0\alpha^2 v^4 = KI_o\alpha^2\left(\frac{c}{\lambda}\right)^4 \qquad \text{(Éq. 8)}$$

Où K est un ensemble de constantes (contenant de l'information sur l'échantillon), I_o est la puissance du laser, α est la polarisabilité, v est la fréquence du laser, c est la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde d'excitation. Du point de vue de l'utilisateur, il est alors théoriquement possible d'augmenter le signal Raman en augmentant la fréquence et l'intensité du laser incident.

1.3.6 La fluorescence : némésis de la spectroscopie Raman.

Contrairement à la diffusion Raman, les phénomènes de fluorescence proviennent de transitions permises et sont donc généralement beaucoup plus intenses. Le nombre de photons émis varie d'un échantillon à l'autre, car il dépend du rendement quantique de fluorescence (Φ_F), mais des valeurs très faibles suffisent pour complètement écraser le signal Raman. Les pics de fluorescence sont aussi plus beaucoup plus larges ce qui fait qu'ils peuvent occuper toute la région d'intérêt en Raman (200 - 2000 cm^{-1}). Puisque la fluorescence est souvent intense lorsque l'excitation est dans l'UV ou proches UV, elle peut être évitée en augmentant la longueur d'onde du laser. L'intensité du signal Raman est cependant aussi diminuée selon $I \propto \lambda^{-4}$ (équation 8). La longueur d'onde des rayons émis en fluorescence est aussi indépendante de la longueur d'onde d'excitation (règle de Kasha), contrairement à la diffusion. Changer λ_{exc} permet donc de déplacer le pic de fluorescence hors de la région d'intérêt. De plus, la région anti-Stokes peut être utilisée, car aucune fluorescence n'est possible à des fréquences plus élevées que la longueur d'onde d'excitation. L'intensité du signal anti-Stokes est cependant loin d'être idéale en raison de la faible population des niveaux vibrationnels supérieurs à 0. Finalement, si la fluorescence provient d'une impureté, il est possible de décomposer l'espèce problématique en irradiant avec un laser intense pour accélérer les voies de dégradation photochimiques (Yakubovskaya *et al.*, 2019; Zięba-Palus et Michalska, 2014). Il s'agit de la stratégie de photoblanchiment.

Paradoxalement, il est parfois favorable d'exciter un échantillon dans l'une de ses bandes d'absorption dans le but d'obtenir son spectre Raman. L'interaction entre l'état excité et le faisceau laser peut amplifier la diffusion Raman d'un facteur allant jusqu'à 10^6 (mais généralement plus proche de 10^3-10^4) (Smith et Dent, 2005). L'acquisition de spectre Raman est alors possible si cette amplification est plus importante que la fluorescence. Il s'agit du principe de base de la spectroscopie Raman résonante (RR).

1.3.7 Spectroscopie Raman résonante

Lors d'une transition électronique causée par l'absorption d'un photon, la structure atomique de l'état fondamentale est déformée de manière à adopter la structure de l'état excité. Des liaisons chimiques sont étirées, contractées ou déformées. En RR, les modes vibrationnels qui permettent de se rapprocher de l'état excité auront une plus grande polarisabilité et la diffusion Raman pour ces modes sera amplifiée. Par exemple, l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une orbitale π^* sur une double liaison mène à une augmentation de la longueur de cette liaison en raison de la déstabilisation de l'orbitale π^*. Cette déformation peut être simulée par une vibration de type élongation C=C. Donc, l'excitation de la molécule à la bonne longueur d'onde permettra d'amplifier principalement ce mode d'élongation.

De manière pratique, le RR consiste donc à utiliser une longueur d'onde d'excitation qui tomberait sur un pic d'absorption UV-Vis. Puisque la majorité des spectromètres Raman utilisent des lasers visibles, la plupart des molécules étudiées par RR sont des chromophores. Il est néanmoins possible de faire du RR dans l'ultraviolet, mais ces fréquences sont plus sujettes à une contamination par fluorescence que les fréquences visibles. L'amplification en RR est maximale lorsque l'excitation correspond à la fréquence précise d'absorption (Figure 1.45b), mais la fluorescence y est aussi maximale. Un bon compromis est d'exciter à une fréquence légèrement inférieure à la transition, puisque la fluorescence est évitée tandis que le RR est tout de même légèrement actif. On parle de spectroscopie Raman pré-résonante (Figure 1.45a). Malgré le fait que l'énergie de l'état virtuel soit légèrement inférieure à celle de l'état excité, la spectroscopie Raman pré-résonante permet tout de même d'amplifier le signal. On notera pour cause le principe d'incertitude d'Heisenberg qui dicte que le court temps de vie de l'état virtuel mène à une énergie peu définie. L'énergie de l'état virtuel n'est donc pas précise et elle serait mieux représentée par un intervalle énergétique qui (en pré-résonance) se superpose légèrement à un état excité.

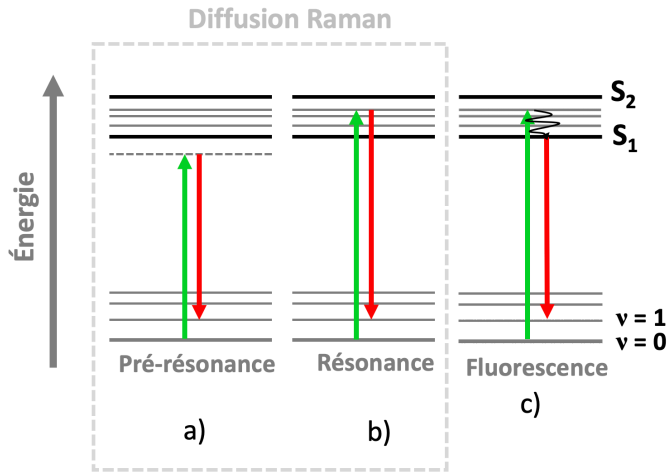


Figure 1.45 Diagramme d'énergie représentant la spectroscopie Raman pré-résonante (a) et résonante (b). La fluorescence (c) est aussi montrée à des fins de comparaison.

Le RR est puissant et sélectif ce qui est particulièrement pratique pour la détection d'intermédiaires réactionnels. Les facteurs d'amplification permettent de détecter des espèces allant jusqu'à 10^{-6} M (Moss *et al.*, 2007), ce qui rivalise les phénomènes de fluorescence et ouvre la porte à l'étude d'intermédiaires réactionnels thermiques. C'est par ailleurs grâce aux effets de résonance que le TR^3 peut être utilisé. Seulement la partie chromophore est amplifiée, ce qui facilite l'interprétation de systèmes complexes. C'est par exemple le cas des protéines, dont les spectres vibrationnels sont extrêmement difficiles à analyser sans effet de résonance, car ils peuvent présenter des centaines de vibrations. Avec résonance, seulement certaines vibrations de la partie chromophore sont observées ce qui facilite l'assignation. Un exemple notable de molécule étudiée par RR est les porphyrines. Celles-ci sont trouvées dans plusieurs systèmes biologiques sous forme de métalloporphyrines, comme dans l'hémoglobine et dans les chlorophylles (Figure 1.46).

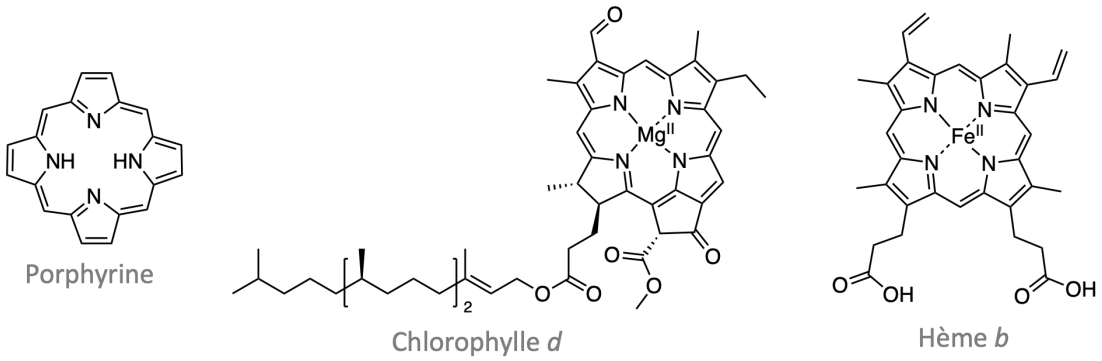


Figure 1.46 Structure moléculaire d'une porphyrine, de la chlorophylle, et de l'hème de type *b* tel que trouvé dans l'hémoglobine.

Leur coloration prononcée dans le visible correspond à une transition π à π* ($S_0 \rightarrow S_1$) qui peut être exploitée en RR. Les modes vibrationnelles amplifiés sont ceux du squelette de porphyrine, tandis que les vibrations du métal restent silencieuses. Des changements d'oxydation du cœur métallique peuvent cependant être détectés, car les fréquences vibrationnelles du squelette de porphyrine sont indirectement affectées par l'état d'oxydation du cœur métallique. Par exemple, il est possible de déterminer le taux d'oxygène dans le sang de manière non invasive en quantifiant par RR le ratio d'hémoglobine oxydé et non oxydé (Torres Filho *et al.*, 2008), ou encore de détecter des intermédiaires réactionnels dans des réactions catalysées par des métalloporphyrines (Zardi *et al.*, 2016).

Contrairement au Raman normal, le RR doit être décrit en fonction de deux états : l'état fondamental, et l'état excité. Les fréquences vibrationnelles d'un spectre RR sont celles de l'état fondamental, mais les intensités de ces bandes seront plus ou moins amplifiées selon l'interaction entre le faisceau incident et l'état excité. On peut diviser les phénomènes de RR en trois types : A, B et C. Le type A (aussi appelle « de Franck-Condon ») mène à l'amplification la plus intense et est généralement associé à un déplacement des coordonnées atomiques suivant un mode normal, *i.e.* qui déforme la molécule vers la structure de l'état excité (Paulat *et al.*, 2006; Smith et Dent, 2005). Du point de vue de la théorie des groupes, le type A mène à l'amplification sélective des modes vibrationnelles totalement symétriques. Les transitions permises sont aussi souvent amplifiées. Le type B (« de Herzberg-Teller ») est quant à lui plus complexe, car il est obtenu par couplage vibronique entre différents états excités. Les modes amplifiés sont généralement ceux qui maximise le couplage vibronique entre ces deux états. On observe souvent l'amplification de mode non totalement symétrique ainsi que des transitions interdites. Finalement, le type C est lui aussi

issu de couplage vibronique et mène généralement à l'amplification sélective des harmoniques vibrationnelles et des bandes combinatoires (Czernuszewicz et Zaczek, 2011). Les trois types peuvent tous être actifs en même temps. En raison de la RR, le spectroscopiste averti se doit donc de considérer que l'allure d'un spectre Raman pour un matériel donné peut être complètement méconnaissable à différentes longueurs d'ondes. Heureusement, le calcul de spectres vibrationnelles en RR est de nos jours implémenté dans certains logiciels de modélisation par DFT ce qui facilite leur interprétation.

1.3.8 Diffusion Raman exaltée de surface

Une autre stratégie pouvant amplifier le signal Raman est d'utiliser des métaux plasmoniques comme l'or, l'argent ou le cuivre. Lorsqu'un faisceau incident frappe une surface plasmonique, l'intensité du champ électrique est amplifiée localement ce qui fait que les molécules à proximité du métal diffuseront davantage de faisceaux. Le facteur d'amplification peut atteindre 10^{11}, mais est généralement autour de 10^5-10^6 (Le Ru et Etchegoin, 2008). Il s'agit de la diffusion Raman exaltée de surface, ou SERS (de l'anglais « *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* »). C'est un effet important, mais dans le contexte des intermédiaires réactionnels, on notera que ce n'est pas un phénomène sélectif. Les produits, solvants et réactifs sont aussi amplifiés, ce qui n'aide pas réellement la détection d'espèces instables en solution. Le SERS devient spécifiquement utile pour étudier des phénomènes de surface, comme en catalyse hétérogène, puisque le métal plasmonique peut être sélectivement déposé à l'interface de phase, là où les intermédiaires sont formés (Hartman *et al.*, 2018).

1.3.9 Microscopie Raman confocale

Un microscope Raman confocal, tel qu'utilisé dans cette thèse, consiste essentiellement en un spectromètre Raman standard jumelé à un microscope optique. Dans ce système, le laser incident traverse le chemin optique du microscope et est mis au focus sur la surface (avec une résolution spatiale d'environ 1 µm). En déplaçant le stage qui supporte l'échantillon, il est possible de cartographier la surface pour obtenir un hyperspectre Raman. La Figure 1.47 montre le schéma d'un exemple de microscope Raman.

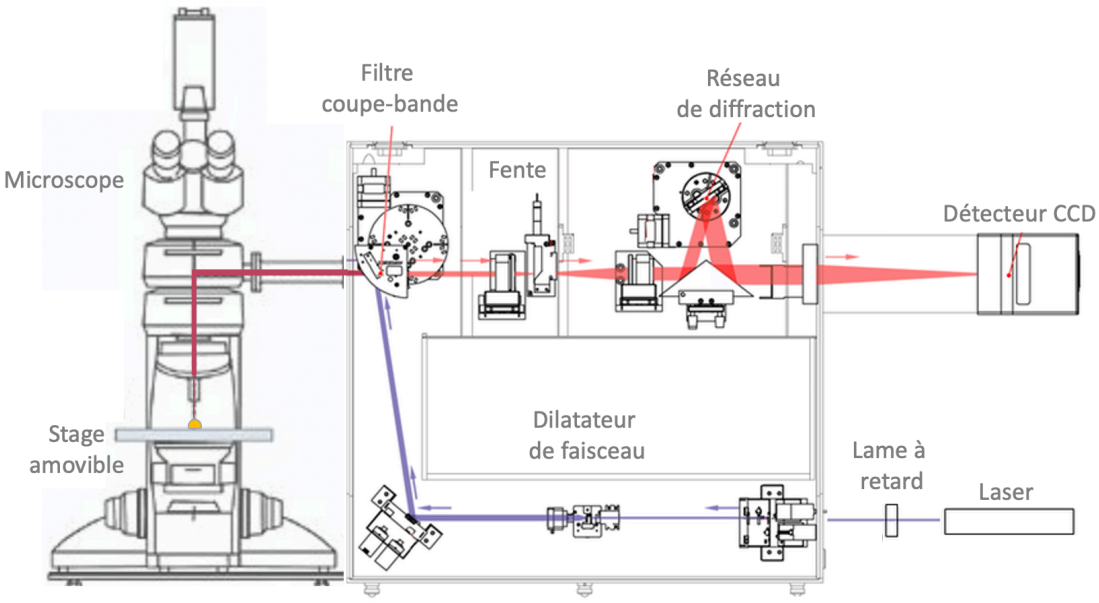


Figure 1.47 Schéma d'un microscope Raman inVia (www.renishaw.com).

Un faisceau laser polarisé est premièrement agrandi par un dilatateur avant d'être envoyé dans le microscope. De là, le faisceau est mis au focus et dirigé vers l'échantillon. Puisque la diffusion est un phénomène non directionnel, seuls les faisceaux réémis en direction de la lentille seront détectés. Un filtre coupe-bande permet de bloquer les faisceaux Rayleigh et de ne garder que les raies Stokes et anti-Stokes afin de ne pas saturer ou endommager le détecteur CCD. Une fente permet de mettre les rayons au focus, puis de les diffracter afin de le séparer en fonction de leur fréquence. Un détecteur CCD est souvent utilisé pour capter et quantifier la lumière à différentes fréquences. L'utilisation d'un « *pinhole* » (ou alors d'une fente) permet de filtrer les rayons en fonction de leur provenance. Cet arrangement permet de bloquer les faisceaux provenant d'une couche de l'échantillon qui n'est pas au focus. Il est donc possible d'isoler le signal provenant d'une certaine profondeur. Cela permet d'analyser différentes épaisseurs du matériel, mais on notera que l'intensité du laser diminue de manière exponentielle en pénétrant l'échantillon ce qui limite les champs d'applications possibles.

1.3.10 Étude de centres actifs par Raman

Les centres actifs sont réactifs et ont de courtes durées de vie, tandis que le Raman est une technique lente. Afin de détecter les centres actifs, il faut soit aller dans un régime de temps plus faible (comme en TR^3), soit stabiliser le centre actif pour maximiser son temps de vie dans l'ordre des quelques minutes. Il

est souvent impératif de travailler dans un environnement inerte afin de limiter les voies de dégradation causées par l'eau ou l'oxygène de l'air ambiant. Il est alors possible de sceller un échantillon de centre actif dans un contenant approprié (*e.g.* une cuvette de quartz) sans H_2O ni O_2. L'utilisation d'un microscope permet de mettre au focus le laser incident à l'intérieur de récipients, puisque des contenants comme le quartz sont transparents dans le visible. La Figure 1.48 montre cette technique, qui est utilisée dans le chapitre 2, 3 et 4.

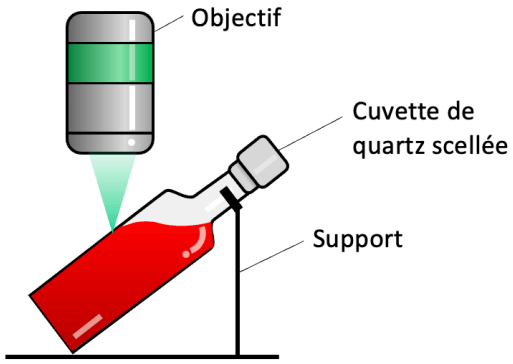


Figure 1.48 Schéma du montage permettant de maintenir un environnement inerte. Une cellule de quartz dégazée à l'azote (N_2) est scellée et l'acquisition est faite au travers de cette cuvette.

Pour les intermédiaires thermiques, ils peuvent être stabilisés en abaissant la température. Des stages refroidissants sont alors disponibles pour permettre l'acquisition de spectre à des températures variant de -196°C à 25°C (www.Linkam.co.uk). Une autre méthode de refroidissement reporté par Compton et Hammer consiste à directement submerger un échantillon dans l'azote liquide. Le faisceau laser traverse alors l'azote liquide pour se rendre à l'échantillon (Figure 1.49) (Compton et Hammer, 2014). La baisse d'intensité dû à la perte de faisceau par dispersion (en raison de la turbulence sur la surface d'azote liquide en ébullition) est contrebalancée par un gain en stabilité et en définition. En effet, les pics sont plus minces en raison du refroidissement ro-vibrationnelle et de la disparition des bandes chaudes. Cette technique est utilisée dans le chapitre 4 pour l'étude de phénoxénium.

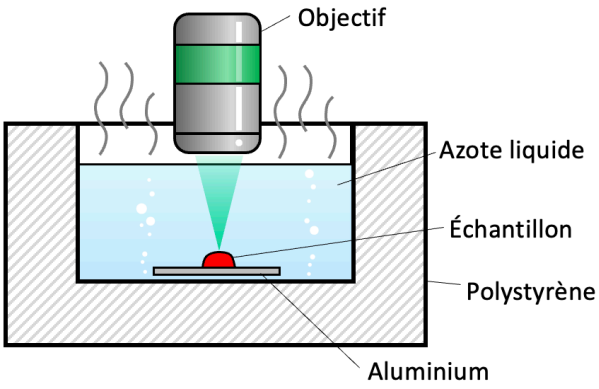


Figure 1.49 Schéma de la méthode de refroidissement par submersion dans l'azote liquide (coupe transversale). Adapté de Compton et Hammer, 2014.

Le signal correspondant à l'élongation $^{14}N=^{14}N$ de l'azote liquide est observé comme un pic mince à 2328.4 cm^{-1} tandis que le signal de l'isotopologue $^{14}N=^{15}N$ est décalé 2290.2 cm^{-1}. Un pic mince à 1552.9 cm^{-1} peut aussi être observé après quelques minutes en raison de la condensation de O_2 ambiant dans l'azote liquide. Ces trois pics sont très étroits et peuvent servir de calibration interne pour la fréquence des nombres d'ondes.

1.3.11 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (EPR) est une méthode basée sur l'absorption d'onde électromagnétique par des molécules ayant des électrons non appariés. Elle est souvent comparée à la résonance magnétique nucléaire (RMN) mais s'applique à des espèces $2S+1 \neq 1$ comme des radicaux libres, des triplets, et autres espèces paramagnétiques. La EPR est donc idéale pour l'étude de certains centres actifs, de métalloprotéines, de défaut dans des semi-conducteurs, d'ions de Cu(II), de Mn(II), etc. Lorsqu'un électron de moment angulaire de spin ($\vec{s}$) est soumis à un champ magnétique (B_0), le moment magnétique de cet électron (μ) va s'orienter de manière à être parallèle ou antiparallèle à B_0. L'électron peut donc se trouver à des états d'énergie plus bas et plus haut, respectivement. Il s'agit de l'effet Zeeman (Figure 1.50).

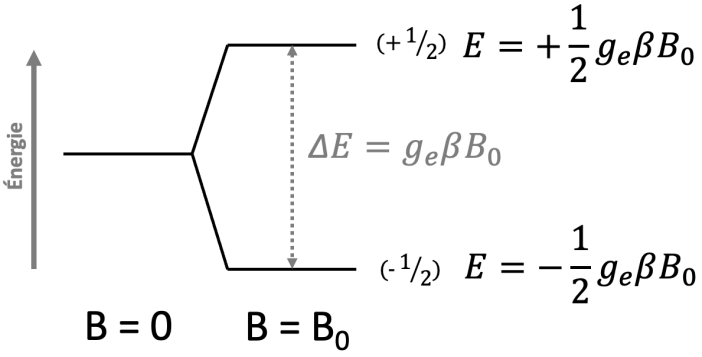


Figure 1.50 Effet du champ magnétique sur les niveaux d'énergie d'un électron. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la dégénérescence est levée.

Pour un électron libre, la différence énergétique entre les deux niveaux est donnée par $g_e \beta B_0$ où g_e est le facteur g spectroscopique (2.0023192778) et β le magnéton de Bohr (9.274 × 10^{-24} J/T). Les ondes électromagnétiques respectant hν = ΔE vont être absorbées et peuvent être mesurées par EPR ; un électron libre est détecté sous la forme d'un pic singulet.

Lorsque l'électron fait partie d'une orbital moléculaire, le moment angulaire total de l'électron est affecté et contiendra une composante orbitalaire ($\bar{l}$) en plus de la composante de spin ($\bar{s}$). Le facteur g en est affecté ce qui fait qu'il est possible d'obtenir des informations sur la nature du composé à partir de cette valeur. L'interaction spin-orbite peut aussi affecter le facteur g lorsque des atomes lourds sont présents (*e.g.* I, Ir,..).

D'autres interactions sont possibles et seront observées par EPR. Par exemple, les noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (*e.g.* ^{1}H, ^{2}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N…) ont un moment magnétique nucléaire qui va interagir avec le ou les électrons non appariés. Il s'agit de l'interaction hyperfine. Elle est beaucoup plus faible que l'effet Zeeman et est traitée comme une perturbation de ce dernier. En EPR à ondes continues, la fréquence est fixée tandis que B_0 est modulé. Lorsque l'énergie de l'onde correspond à la différence énergétique entre deux niveaux, il y a résonance et donc absorption du signal. Sous l'effet de l'interaction hyperfine, le pic dû à l'effet Zeeman est donc divisé en $2\mathrm{I}+1$ bande, où I est le spin nucléaire du noyau. Le couplage d'un électron à un proton (I = ½) donnera ainsi deux bandes d'absorption qui seront mesurées expérimentalement sous la forme d'une dérivée première (Figure 1.51).

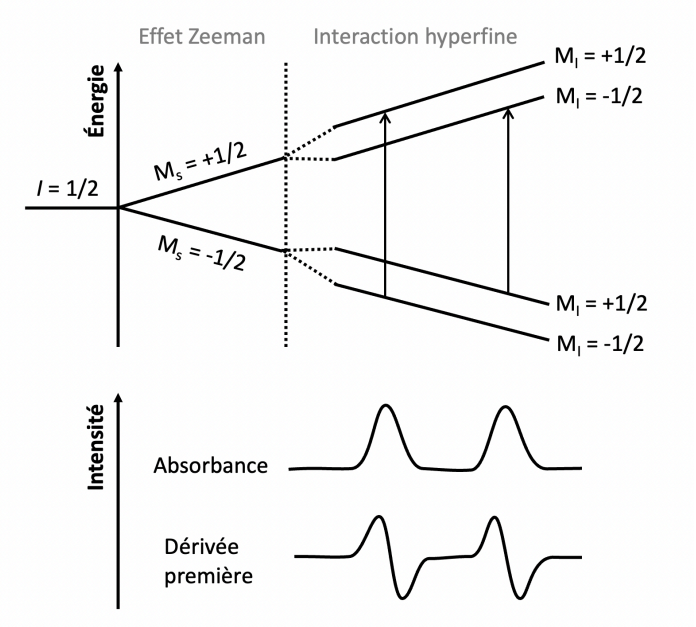


Figure 1.51 Origine de la structure hyperfine obtenue par l'interaction entre un électron et un noyau I = ½ tel que le proton ^{1}H.

Seule les transitions dont $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_I = \pm 1$ sont permises. Alors que la RMN utilise des radiofréquences pour exciter les spins des noyaux, la EPR utilise des fréquences micro-ondes pour exciter le spin des électrons. Ces derniers sont beaucoup plus facilement affectés par le champ magnétique et la EPR est donc environ 1,000 fois plus sensible que la RMN. Cela rend possible la détection d'espèces à faible concentration comme pour les centres actifs radicalaires. La sélectivité de la EPR aux espèces paramagnétiques est ici un avantage, puisqu'en RMN l'étude d'intermédiaires réactionnels est souvent impossible en raison du signal intense provenant des réactifs, du solvant ou des produits.

1.3.12 Théorie de la fonctionnelle de la densité : concept général

L'un des objectifs principaux en chimie computationnelle est de déterminer des énergies puisque celles-ci peuvent être comparées à des valeurs obtenues expérimentalement. Les constantes d'équilibres, les énergies d'activation, les surface d'énergies potentielles et ainsi de suite sont toutes obtenues à partir de valeurs d'énergies relatives. Idéalement, les énergies seraient dérivées de la fonction d'onde par l'Hamiltonien grâce à l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde pour une molécule peut être décomposée en une fonction d'onde pour chacun des électrons. Les coordonnées de chaque électron sont données par trois variables spatiales : x, y et z. Calculer l'énergie d'un système à N électrons demande donc le calcul de 3N variables spatiales, ce qui fait que la puissance des ordinateurs nécessaires pour faire

ces calculs augmente exponentiellement avec le nombre d'électron N (Wawrzyniak, 2011). Des systèmes de tailles moyennes comme souvent rencontrés en chimie deviennent pratiquement impossibles sous cette barrière exponentielle. La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) se base sur une approximation qui permet de pallier cette limitation. En DFT, on assume que l'énergie d'un système peut être prédite à partir de la *densité* électronique (ρ) plutôt qu'à partir de la fonction d'onde réelle. La densité représente l'ensemble des électrons, ce qui fait que la puissance computationnelle nécessaire est à la puissance 3 plutôt que 3N. En contournant la barrière exponentielle, des molécules de tailles moyennes peuvent rapidement être étudiées par DFT. Cette méthode se base aussi le principe que les propriétés des molécules peuvent être prédites à partir de la densité électronique. Les spectres vibrationnels Raman et IR peuvent donc en être calculés.

1.3.13 Calcul de fréquences

Les spectres vibrationnels sont obtenus à partir de calcul de fréquences sur la géométrie correspondant à un minimum énergétique. Premièrement, une dérivée (appelé le gradient) de l'énergie (E) est effectuée en fonction des coordonnées atomiques pour chaque atome (x_i) et en fonction d'un déplacement (x_j) (Simons). Une seconde dérivée est ensuite effectuée, ce qui permet d'obtenir une matrice hessienne (équation 9). La Hessienne décrit la courbure de la surface d'énergie potentielle autour du minimum énergétique et contient donc des informations sur les modes vibrationnels (*ADF SCM Software Guide - Vibrational Spectroscopy*).

$$H_{i,j} = \frac{\delta^2 E}{\delta x_i \delta x_j} \qquad \text{(Éq. 9)}$$

Figurativement, $H_{i,j}$ est obtenu en déplaçant les atomes et en calculant des différences énergétiques associées à ce changement. Pour une molécule linéaire, 3N-5 des valeurs propres (« *eigenvalues* ») de la Hessienne seront positives, tandis que pour une molécule non linéaire, il y en aura 3N-6. Ces valeurs propres représentent les fréquences vibrationnelles harmoniques et sont donc à la base de la prédiction de spectre vibrationnel (Simons, 2021). Pour un état de transition, l'une de ces valeurs propres est négative ce qui représente un point selle sur la surface énergétique. Les vecteurs propres (« *eigenvectors* ») peuvent aussi être obtenus à partir de la Hessienne afin de donner les modes normaux, qui permettent de visualiser les vibrations. Le calcul d'une Hessienne est plus demandant que la dérivée première, ce qui limite les

calculs de fréquences à des systèmes de tailles moyennes en DFT. De plus, ces calculs ne donnent pas l'intensité des pics en Raman. Pour corréler avec des résultats expérimentaux, l'intensité des pics doit être calculée.

1.3.14 Calcul d'intensités Raman

Lorsque la molécule est irradiée par une onde électromagnétique, l'oscillation du champ électrique $\vec{E}$ de l'onde va induire une oscillation du nuage électronique de la molécule (donc un changement de polarisabilité) ce qui va induire un moment dipolaire oscillant $\vec{P}$ selon l'équation 10 (E. I. Solomon, 2006).

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} \qquad \text{(Éq. 10)}$$

Où $\vec{P}$ et $\vec{E}$ sont des vecteurs, tandis que α est un tenseur de second rang (3x3). En coordonnées cartésiennes (x,y,z), l'équation 10 peut donc être réécrite :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \qquad \text{(Éq. 11)}$$

Par exemple, α_{xy} représente la polarisabilité dans la direction x induite par un champ électrique dans la direction y. Le tenseur de polarisabilité est obtenu par une seconde dérivée de l'énergie en fonction du champ électrique exercé par la lumière (Sahu et Gadre, 2016). Une dérivée du tenseur de polarisabilité en fonction des coordonnées de vibration pour chaque mode normale est ensuite effectuée pour calculer l'intensité des pics. Le calcul de spectre Raman est donc une dérivée tertiaire, ce qui nécessite beaucoup de temps de calcul et peut causer des erreurs numériques si la précision de calculs n'est pas adéquate.

La modélisation des intensités en pré-résonance requiert d'autres méthodes, car la DFT n'est valide que pour les états fondamentaux. La DFT dépendante au temps (TD-DFT) est couramment utilisée pour simuler les transitions verticales et peut se faire en fonction d'une fréquence incidente pour prédire des effets de pré-résonance. Cette méthode est implémentée dans le logiciel *Gaussian* et est utilisée au chapitre 2, 3 et 4 (Birke et Lombardi, 2021).

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATION D'ANIONS RADICALAIRES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN RÉSONANTE

ARTICLE I

Raman Spectra of Persistent Radical Anions from Benzophenone, Fluorenone, 2,2'-Bipyridyl, 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl, and Anthracene: Excellent Agreement between DFT and Experiment for Highly Delocalized Radical Systems

Antoine Juneau[1] et Mathieu Frenette[1]

[1] *Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada*

Manuscrit publié dans *The Journal of Physical Chemistry B*, 125, no. 6 (2021) p.1595-1603. DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c04742

2.1 Résumé

Le présent chapitre rapporte une analyse Raman détaillés pour les formes neutres et radicalaires anioniques de la benzophénone, de la fluorènone, du 2,2'-bipyridyle, du 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyle et de l'anthracène. Les prédictions DFT pour les spectres de Raman résonant de ces molécules permettent d'assigner les modes vibrationnels détectés. Bien que l'utilisation de la DFT soit problématique pour quantifier la thermochimie des radicaux hautement délocalisés, les spectres prédits par DFT avec la fonctionnelle B3LYP sont en excellent accord avec les spectres Raman observés. Dans le cas des deux composés bipyridyle, les spectres Raman nous permettent de conclure que la forme *cis* de l'anion radicalaire est complexée à un ion de sodium (Na^+). Les anions radicalaires de la benzophénone et du fluorènone présentent des fréquences d'étirement C=O significativement réduites en raison de la population d'une orbitale π* antiliante. La réduction de la benzophénone mène à une diminution de la fréquence de vibration C=O de 1659 cm^{-1} à 1403 cm^{-1}. De même, la vibration C=O du fluorènone est observée à 1719 cm^{-1} pour la forme neutre contrairement à 1553 cm^{-1} pour l'anion radicalaire.

L'anthracène, structurellement rigide, présente des déplacements de fréquences relativement plus petits lors de la réduction d'un seul électron, car l'orbitale π* est plus également délocalisée sur l'ensemble de la structure. Nous avons corrélé un total de 65 modes vibrationnels prédits par DFT pour les molécules neutres avec une erreur globale de 7,1 cm^{-1} (RMSE) et 66 modes vibrationnels prédits par DFT pour les anions radicalaires avec une erreur globale de 10,2 cm^{-1}. Cette comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales est une autre démonstration de la puissance de la DFT pour la prédiction de spectres Raman, incluant les effets de résonance.

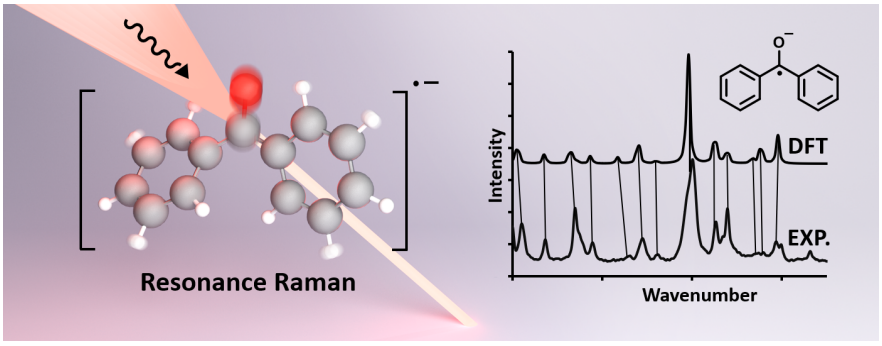


Figure 2.1 Résumé graphique présentant la comparaison entre les spectres Raman obtenus expérimentalement et théoriquement.

2.2 Contribution des auteurs

L'idée principale de ce manuscrit a été conçue par M. Frenette. Les résultats expérimentaux et théoriques ainsi que leur analyse ont été effectués par A. Juneau sous la supervision de M. Frenette. La publication a été écrite par A. Juneau. et M. Frenette.

2.3 Abstract

We report the detailed Raman spectra for the neutral and radical anion forms of benzophenone, fluorenone, 2,2'-bipyridyl, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl and anthracene. DFT predictions for the resonance Raman spectra of these molecules gives additional insight into the assignment of each vibrational mode. While the use of DFT has been problematic in quantifying the thermochemistry of highly delocalized radicals, we find that DFT predicted spectra using the popular B3LYP functional is in excellent agreement with the observed Raman spectra. In the case of the two bipyridyl compounds, the Raman spectra allowed us to conclude that the *cis* form of the radical anion complexed to a sodium cation (Na^+)

was the preferred configuration. Benzophenone and fluorenone radical anions gave a significantly weakened C=O bond stretching vibrational frequency as expected from the population of an antibonding π* orbital. For benzophenone, the C=O vibration dropped from 1659 cm^{-1} to 1403 cm^{-1} upon reduction. Similarly, fluorenone showed a C=O vibration observed at 1719 cm^{-1} for the neutral form that decreased to 1553 cm^{-1} for the radical anion. The structurally rigid anthracene showed relatively smaller Raman band shifts upon single electron reduction as the π* orbital is more equally delocalized on the entire structure. In total, we correlated 65 DFT predicted vibrational modes for the neutral molecules with an overall error of 7.1 cm^{-1} (RMSE) and 66 DFT predicted vibrational modes for radical anions with an overall error of 10.2 cm^{-1}. These comparisons between theory and experiment are another example to demonstrate the power of DFT in predicting the identity and geometry of molecules using Raman spectroscopy.

2.4 Introduction

Raman spectroscopy coupled with Density Functional Theory (DFT) predictions is a largely reliable approach to investigate molecular structures. Vibrational bands obtained in Raman spectroscopy are more sharply defined than those obtained in standard infrared spectroscopy; Raman bands are therefore more precisely compared to theoretically predicted results. The agreement for band position between standard DFT calculations (*e.g.*, B3LYP with a diffuse triple-zeta basis set) and experiments gives root mean square errors (RMSE) of approximately 30 cm^{-1} for organic molecules (Cramer, 2013). It is well known however that DFT does not accurately calculate thermochemical properties for highly delocalized radical systems (Johnson *et al.*, 2008). One prominent example of this is the simple one-electron case of H_2^+: prediction of its dissociation energy using the B3LYP functional is underestimated by 50 kcal/mol when calculated as a stretch between the two hydrogen atom (Cohen *et al.*, 2012). We wanted to investigate the ability of DFT calculations to accurately predict the position of Raman bands for highly delocalized radical anion species and to report experimental Raman spectra for these common intermediates.

Organic radical anions are formed by a single electron reduction of the corresponding neutral compound. They are often reactive intermediates, however, certain examples such as those discussed herein can be persistent. To be persistent, *i.e.*, for the radical anion to avoid rapid secondary reactions, the solution needs to be free from oxygen and water or other proton sources. The persistence of a radical anion will also increase with increasing SOMO (singly occupied molecular orbital) delocalization and, particularly, delocalization on more electronegative elements, *e.g.*, oxygen, sulfur and nitrogen. For the molecules studied, the SOMO for each radical anion corresponds to the LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals)

of their neutral precursor. Aryl ketones such as benzophenone and fluorenone studied below give particularly persistent radical anions with intense colors (*vide infra*). Delocalization is key for the persistence of the anthracene radical anion, for example. In inorganic chemistry, organic ligands will often take a pseudo radical anion form following metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) (Salassa *et al.*, 2008). This is the case for 2,2'-bipyridyl class of ligands and two examples are investigated in detail below. Radical anions often have intense colors due to the allowed electronic transitions in the visible region (~400-800 nm) and this color makes them ideal candidates to study by Raman spectroscopy.

The investigation of reactive species by Raman spectroscopy is often helped by the resonance Raman effect. Since reactive species are likely dilute in concentration, non-resonant Raman will lead to relatively intense solvent bands as well as bands from the organic precursor and/or byproducts. These additional bands will obscure those of the reactive species of interest. Fortunately, the intense colors displayed by radical anions can help achieve a strong resonance enhancement of the Raman signal. The enhancement factor in ideal conditions can reach values of 10^6 which allows the routine detection of these chromophores at concentrations in the micromolar range (Horch *et al.*, 2014; Phillips *et al.*, 2007; Smith et Dent, 2005).

Transient intermediates have more traditionally been studied by laser flash photolysis. In this technique, the transient absorption of a laser pulsed sample can give information about photochemically generated reactive intermediates. The absorption bands however give no structural information about the observed reaction intermediates. Recently, laser flash photolysis has been supplemented with time-resolved resonance Raman (TR^3) that can give precise structural identification of reactive intermediates (Sahoo *et al.*, 2011). Our resonance Raman study of radical anions and their theoretically predicted resonance Raman spectra may be useful to those looking to identify reactive intermediates by TR^3.

In the present study, we investigated the accuracy of DFT for resonance Raman spectra prediction of 5 highly delocalized radical anions which were obtained by metallic sodium reduction: benzophenone, fluorenone, 2,2'-bipyridyl, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl and anthracene. Laser excitation at 532 or 785 nm led to the selective enhancement of the colored radical's signal, which was then modelled in pre-resonance conditions using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in a conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for solvent effects. This comparison allowed us to investigate the possible structures of the radical

anions (in the case of bipyridyl compounds) and to analyze in further details the associated structural change upon one electron reduction of the neutral molecules.

2.5 Methods

2.5.1 Raman

Raman spectra from 400 cm^{-1} to 2000 cm^{-1} were collected using a Renishaw inVia Raman microscope with 532 nm or 785 nm laser excitation depending on the sample's color and resonance conditions. Spectra were acquired at 5% of laser intensity (≈ 2.5 mW) with 1200 lines/mm grating and a 5x objective. The WiRE 5.1 software was used for baseline correction and for cosmic ray removal by taking the median intensity at each frequency for ≥ 3 spectra acquisitions.

2.5.2 General procedure to generate radical anions using sodium metal reduction

All reagents were purchased from standard commercial sources with ≥ 98% purity and used without further purification. Radical anions were obtained by metallic sodium reduction of the neutral precursors in anhydrous tetrahydrofuran (THF). Sodium metal was cut in oil into small pieces then rinsed with hexanes, quickly pat-dried and weighed before adding to the quartz cuvette that already contained the neutral organic precursor and a magnetic stirrer. The cuvette was sealed with a rubber septum and degassed for 5 minutes using nitrogen. Anhydrous THF (2.5 mL unless noted differently, not degassed) was then injected using a gas tight syringe and the mixture was left to degas for an additional 5 minutes by bubbling into the solution. The solutions were stirred for 10 minutes, and the Raman spectra were obtained directly through the sealed 1x1 cm quartz cuvette.

Attempts to characterize the radical anions of phenanthrene, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, tetracyanoethylene and 9,10-diphenylanthracene gave unsatisfactory Raman spectra at 532 or 785 nm excitation. The lackluster results obtained for these attempts may be due to the instability of the radical anion in our reduction conditions (sodium metal in THF) or poor resonant conditions at the laser wavelengths available in our Raman setup.

Benzophenone: Benzophenone (452.6 mg, 2.48 mmol, 99%, Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA) was loaded in a quartz cuvette with approximately 180 mg of sodium metal (7.83 mmol). After THF addition, the solution gradually went from yellow to green and finally dark blue over the course of a minute. Resonant conditions were obtained at an excitation of 785 nm.

Fluorenone: Fluorenone (395.8 mg, 2.20 mmol, 98%, Sigma-Aldrich Canada Co., Oakville, Ontario, Canada) was loaded to the cuvette with approximately 101 mg of sodium metal (4.39 mmol). After THF addition, the solution rapidly became orange brown, then dark brown—the brown color probably indicates that multiple reduced species and byproducts are present in solution. The radical anion appeared to be the only resonant species at 532 nm and the corresponding Raman spectra disappeared when air was introduced to the sample. The band positions for this radical anion did not noticeably change between 0°C and 80°C.

2,2'-Bipyridyl: 2,2'-Bipyridyl (557.9 mg, 3.57 mmol, >99%, Acros Organics, Ontario, Canada) was loaded to the cuvette with approximately 170 mg (7.39 mmol) of sodium metal. THF (3.5 mL) was added, yielding a red-purple color within a few seconds. The Raman spectra was obtained at 532 nm.

4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl: 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (375.9 mg, 1.40 mmol, 98%, Sigma-Aldrich., Milwaukee, WI, USA) was loaded to the cuvette with approximately 91 mg (4.0 mmol) of sodium metal. THF (3.5 mL) was added, yielding a yellow color that gradually turned sage green, then brown, then red brown, and finally, purple. The Raman spectra were obtained at 532 nm.

Anthracene: Anthracene (436 mg, 2.45 mmol, 98%, Mallinckrodt Baker Inc, Phillipsburg, New Jersey, USA) was loaded to the cuvette with approximately 115 mg (5 mmol) of sodium metal. THF (2.5 mL) was added, yielding a dark blue color after 10 minutes of vigorous stirring. The Raman spectra was obtained at 785 nm.

2.5.3 DFT calculations

All geometry optimizations and frequency calculations were performed at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) (Becke, 1993) level of theory as implemented in the *Gaussian 16* package (Frisch *et al.*, 2016). Solvent effects were considered implicitly with the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for the radical anion species. Neutral species were calculated in the gas phase considering that their experimental spectra were directly obtained from crystals, except for benzophenone and fluorenone which were obtained in THF. Local minima were identified by the absence of imaginary vibrational frequencies. Global minima were found with potential energy scans across free axes of rotation. The resonance Raman intensities were calculated with various excitation using the polar=Raman and CPHF=RdFreq formalism depending on their experimental and TD-DFT absorption peaks. The spectra were then plotted with

GaussView 6.0.16 with a half-width at half height of 4 to 8 cm^{-1} and the harmonic frequencies were scaled with a factor of σ = 0.98. To assign the symmetry of each normal modes, calculations were run again with an idealized symmetry (D_{2h} for **Anth**$^{\bullet-}$, C_2 for **BP**$^{\bullet-}$ and **Dtbpy**$^{\bullet-}$ Na^+ and C_{2v} for **Dpy**$^{\bullet-}$ Na^+ and **FN**$^{\bullet-}$) and matched with the corresponding non-idealized frequencies.

2.6 Results and Discussion

In all cases, several band shifts in the Raman spectra are observed following single electron reduction even though no bonds are formally broken. With a few exceptions, we note an overall decrease in vibrational frequencies since the radical anion species are formed by the population of an antibonding orbital that contributes to an overall geometric relaxation. This bond weakening causes a decrease of the effective value of the force constant, κ, in the harmonic oscillator treatment of vibrational frequencies, according to equation 12:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \qquad \text{(Éq. 12)}$$

where $\bar{\nu}$ is the harmonic frequency, μ the reduced mass and c the speed of light. For example, a carbonyl C=O bond stretch, typically at ~1600 cm^{-1}, will shift to a lower frequency following reduction due to a decrease of the force constant, as seen for benzophenone and fluorenone below. Assigned vibrational modes for the 5 radical anion species are illustrated in the Supporting Information.

2.6.1 Benzophenone

Benzophenone radical anion (**BP**$^{\bullet-}$) is traditionally used as a water and oxygen indicator in dry solvent stills. The intense blue color associated to **BP**$^{\bullet-}$ acts as an indicator that remains blue if the distilling solvent is free from contamination by water or oxygen. Oxygen quickly reacts with **BP**$^{\bullet-}$ to form the colorless **BP** and superoxide ($O_2^{\bullet-}$) amongst other byproducts, while water reacts by protonating the radical anion to form an unstable ketyl radical.

Due to its intense visible absorption, the reactive intermediate **BP**$^{\bullet-}$ is an ideal candidate for resonance Raman characterization. While this intermediate was previously observed using Raman in 1973,

(Aleksandrov *et al.*, 1973) advancements in Raman and DFT technologies allow for a more precise assignment of Raman bands and their correlation to theory.

To generate **BP$^{\bullet-}$**, sodium metal was added to a concentrated solution of **BP** (Figure 2.2a) in nitrogen-purged THF yielding an intense blue colored solution. The Raman spectra for both **BP** and **BP$^{\bullet-}$** were measured in a concentrated THF solution using 785 nm excitation (Figure 2.2d for **BP** and 2.2c for **BP$^{\bullet-}$**). At this excitation wavelength, the absorbance of the radical is weak when compared to the absorption at the maximum (λ_{max} = 656 nm in THF, see the Supporting Information, Figure A2). This led to poor enhancement of its signal, which is corroborated by the fact that the main band of the solvent THF (914 cm^{-1}) is still observed. Some bands associated to unreduced **BP** appear in the **BP$^{\bullet-}$** Raman spectrum, in particular the C=O stretching of **BP** at 1659 cm^{-1}.

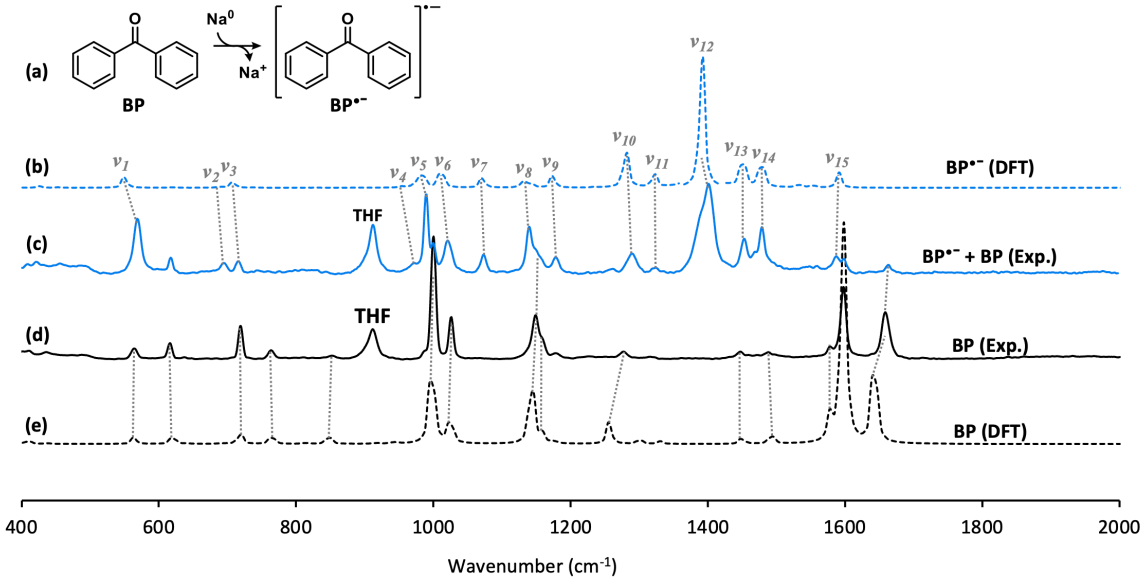


Figure 2.2 (a) One electron reduction of benzophenone (**BP**) into its corresponding radical anion (**BP$^{\bullet-}$**). (b-e) Raman spectra for the neutral BP in black and reduced **BP$^{\bullet-}$** in blue. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 785 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) with a 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 860 nm. The band at 914 cm^{-1} is attributed to the solvent THF.

The experimental data for **BP** and **BP$^{\bullet-}$** were accurately modelled by the Raman spectra predicted by DFT calculations (Figure 2.2e for **BP** and 2.2b for **BP$^{\bullet-}$**). Excellent agreement was obtained between the experimental and theoretical data for **BP** using B3LYP/6-311+G(2d,2p). A key feature for the **BP** Raman spectra is the C=O stretching band observed at 1659 cm^{-1} that is significantly reduced to 1403 cm^{-1} for the reduced form **BP$^{\bullet-}$** (ν_{12}, Figure 2.3a). This decrease in vibrational frequency can be explained by the population of an antibonding π* orbital (SOMO, Figure 2.3b) that effectively weakens the bond order for

C=O and lengthens this bond from 1.225 Å for **BP** to 1.286 Å for **BP**$^{\bullet-}$. The aromatic C=C stretching at 1599 cm^{-1} remains mostly unchanged following the reduction step, shifting to 1591 cm^{-1} (ν_{15}). As expected, the radical anion is more planar, but still not entirely so. The dihedral angle between the two aromatic planes decreases from 55° to 37° following single electron reduction. With care to properly seal the blue solution in an air-tight cuvette, the blue color attributed to **BP**$^{\bullet-}$ remained visibly unchanged for several days.

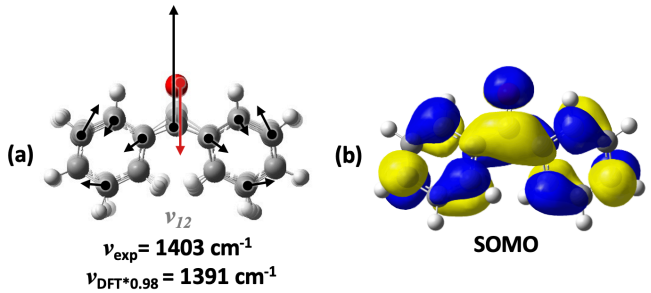


Figure 2.3. (a) Visualization of the vibrational mode corresponding to the weakened C=O elongation (1403 cm^{-1}, ν_{12}) of the radical anion. (b) SOMO of the radical anion showing antibonding character at the C=O bond and within the aromatic rings.

In its crystal form, the sodium salt of **BP**$^{\bullet-}$ shows a clear ionic pairing between the negative oxygen and the sodium cation (Scott *et al.*, 2009), however, it is unclear in our data if this interaction remains in THF solution. Our DFT calculations of **BP**$^{\bullet-}$ with bound sodium do not change the Raman spectrum significantly (see the Supporting Information, Figure A21). It appears that the experimental spectra are best described by a combination of bound and unbound sodium cations, although precise conclusions about the binding of Na^+ to **BP**$^{\bullet-}$ in THF using the herein Raman data was not attempted.

2.6.2 Fluorenone

Fluorenone (**FN**) is a yellow ketone with a particularly low standard reduction potential (E^0 = -1.220 V vs SCE in DMF) (Reche *et al.*, 2014). Single electron reduction with sodium metal (Figure 2.4a) generates a ketyl radical anion with a broad absorption band centered at 505 nm in THF (Figure A3) or 546 nm in DMF (Miertuš et Kyseľ, 1979). Mao S. W. et al. studied the ketyl radical of fluorenone in THF with Li^+, Na^+ and K^+ counter ions using electron paramagnetic resonance (EPR) and UV-Visible absorption spectroscopy (Mao *et al.*, 2002). They proposed that in solution, multiple aggregates of ketyl radical anions and metal cations could form triplet pair (**FN**$^{\bullet-}$ M^+ **FN**$^{\bullet-}$) and quadruplet pair (**FN**$^{\bullet-}$ M^+ M^+ **FN**$^{\bullet-}$), as well as pinacolate products

from radical recombination. The resulting brown colored solution of **FN** following sodium reduction is likely a result of these multiple species coexisting in solution. Other reactions such as the disproportionation reaction $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ + $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ → **FN** + $\mathbf{FN}^{2-}$ (ΔG_{DFT} = 33.8 kcal/mol using B3LYP/6-311+g(2d,2p)) or the double reduction of **FN** to $\mathbf{FN}^{2-}$ by sodium metal ($E_{1/2}$ = -2.93 V vs SCE) are thermodynamically unfavorable (see the Supporting Information).

Resonance Raman using 532 nm produces a spectrum for $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ (Figure 2.4c) with minimal spectral contribution from the neutral form (Figure 2.4d for **FN**). Both spectra are in good agreement with their DFT prediction (Figure 2.4b and 2.4e for $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ and **FN**, respectively). For $\mathbf{FN}^{\bullet-}$, the most intense band is around 1553 cm^{-1} (ν_{16}), and comparison with DFT led us to assign it to the weakened C=O stretching, similar to $\mathbf{BP}^{\bullet-}$ (Figure 2.2).

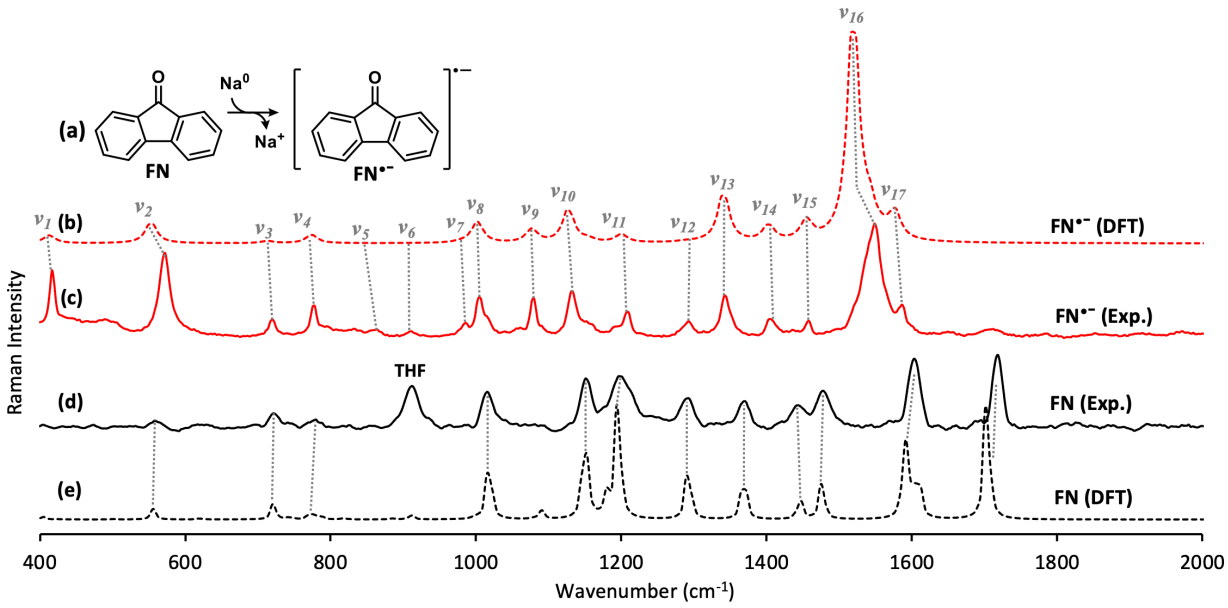


Figure 2.4 (a) One electron reduction of fluorenone (**FN**) into its corresponding radical anion ($\mathbf{FN}^{\bullet-}$). (b-e) Raman spectra for the neutral **FN** in black and reduced $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ in red. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) with a 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 550 nm. The band at 914 cm^{-1} is attributed to the solvent THF.

As before, the C=O stretching frequency is significantly decreased following the reduction due to the population of an antibonding π* orbital (Figure 2.5b). C=O stretching for **FN** occurs at 1719 cm^{-1} with an equilibrium bond length of 1.217 Å whereas the $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ C=O vibrates at 1553 cm^{-1} (ν_{16}, Figure 2.5a) with an

equilibrium bond length of 1.272 Å. Interestingly, the C=O vibration frequency is higher in **FN** than **BP** for both neutral and radical anion forms—this increase is explained by a lowered contribution of a C^{+}-O^{-} resonance for the fluorenone due to the antiaromatic carbocation at that position. The aromatic "breathing" mode (1201 cm^{-1}, ν_{11}) is relatively unchanged after reduction (1208 cm^{-1}). This brown solution becomes yellow in contact with air and the Raman bands associated to $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ are no longer observed. Bands ν_3, ν_5, ν_6, ν_7 and ν_{12} are predicted to be only very little active in pre-resonance Raman but are more intense in the predicted normal Raman spectra, suggesting that the resonance amplification of $\mathbf{FN}^{\bullet-}$ is not maximal at 532 nm and that normal Raman mechanism is still active.

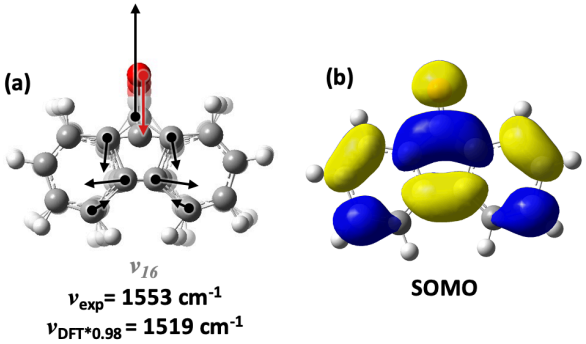


Figure 2.5 In (a), visualization of the weakened C=O elongation (1553 cm^{-1}, ν_{16}). In (b), SOMO π* of $\mathbf{FN}^{\bullet-}$showing antibonding character at the C=O bond.

2.6.3 2,2'-Bipyridyl

The ubiquitous bidentate ligand 2,2'-bipyridyl (**Bpy**) is often used to generate photoactive metal complexes; the best known example being ruthenium tris-bipyridine, $Ru(Bpy)_3^{2+}$. In many cases, excited states for metal-bound **Bpy** occur via MLCT to form the reduced $\mathbf{Bpy}^{\bullet-}$ and a formally oxidized metal center (Dallinger et Woodruff, 2002). This is the case for $Ru(Bpy)_3^{2+}$ which has a long-lived charge-transfer state with a formally described Ru(III) and $\mathbf{Bpy}^{\bullet-}$ electronic configuration (Sun *et al.*, 2017). This charge-transfer occurs due to the relatively low lying LUMO for **Bpy** that can accept electrons to form a metastable radical anion. In our experiments, the persistent purple $\mathbf{Bpy}^{\bullet-}$ (Figure A8) was formed via sodium metal reduction (Figure 2.6a).

Raman of $\mathbf{Bpy}^{\bullet-}$ could be obtained in resonant conditions with a 532 nm excitation, close to its absorption maximum at 557 nm (Figure A4). The spectrum of **Bpy** was obtained in solid form (Figure 2.6d) and $\mathbf{Bpy}^{\bullet-}$

Na^+ in THF (Figure 2.6c). Again, predicted spectra for **Bpy** (Figure 2.6e) and **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+ (*cis* form, Figure 2.6b) are in excellent agreement with experiment. To see if sodium remains bound to **Bpy**$^{\bullet-}$ in THF solution, we modeled the Raman spectra for both bound (**Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+) and free (**Bpy**$^{\bullet-}$). The RMSE between the predicted and experimental vibrational modes for the sodium bound *cis* form is 5.2 cm^{-1} while we find a RMSE of 13.2 cm^{-1} and 19.6 cm^{-1} for the free **Bpy**$^{\bullet-}$ in the *cis* and *trans* forms, respectively. DFT modeling reveals that the C-H deformation vibrational mode observed at 1201 cm^{-1} (ν_5) and 1403 cm^{-1} (ν_8) are Raman inactive in the *trans* form due to its inversion center (Figure A21). Binding sodium to the *trans* form of **Bpy**$^{\bullet-}$ did not optimize to a local minimum due to the favorable rotation of the central bond to give the *cis* form. We conclude that sodium remains bound to *cis* **Bpy**$^{\bullet-}$ in THF solution as illustrated in Figure 2.6a. The neutral **Bpy**, however, is known to exist in the *trans* form in solution and in the solid state (Göller et Grummt, 2000).

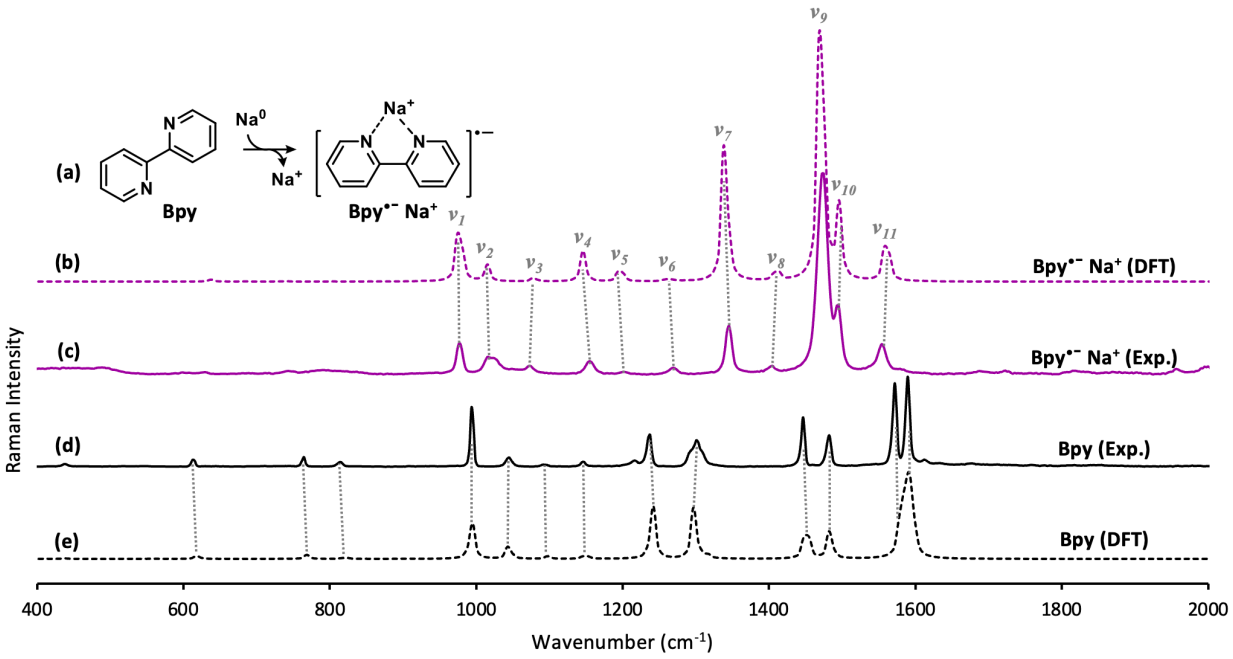


Figure 2.6 (a) One electron reduction of 2,2'-bipyridyl (**Bpy**) into its corresponding radical anion / counter ion complex (**Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+). (b-e) Raman spectra for the neutral **Bpy** in black and complex **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+ in purple. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+ and gas phase for Bpy with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 500 nm.

As before, the population of an antibonding π* causes several aromatic ring vibrational modes to decrease in frequency after single electron reduction occurs. The C=C and C=N stretching mode at 1571 cm^{-1} is

reduced to 1494 cm^{-1} (ν_{10}, Figure 2.7b), and a similar ring mode at 1589 cm^{-1} is reduced to 1554 (ν_{11}). Conversely, the vibrational frequency associated to the central C-C bond stretching increases following reduction; ν_9 shifted from 1301 cm^{-1} for **Bpy** to 1473 cm^{-1} for **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+ (Figure 2.7a). This increased stretching frequency is explained by the increased double bond character of the central C-C bond as seen in the SOMO (Figure 2.7c). The neutral form of this bipyridine is planar due to the lack of C-H steric hindrance in the *trans* form as opposed to those that cause a ~30° deviation in typical biphenyl systems. In the reduced form, the bound sodium cation in the *cis* form and the double bond character on the central C-C bond forces coplanarity in **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+.

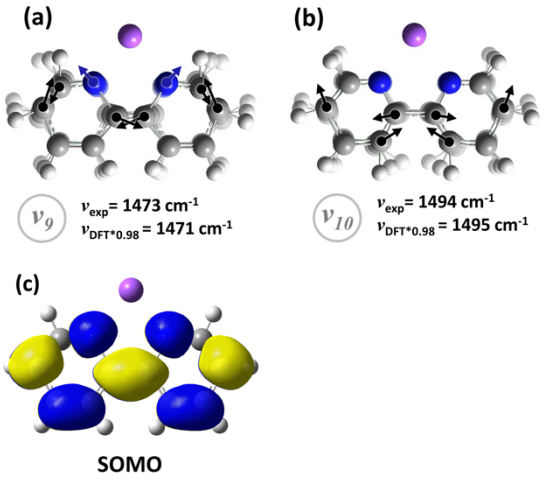


Figure 2.7 (a) Visualization of the strengthened central C-C bond (1473 cm^{-1}, ν_9) and (b) the heterocyclic C=C mode (1494 cm^{-1}, ν_{10}) of the complex. (c) SOMO π* of the radical anion showing the bonding character of this orbital at the central C-C bond.

2.6.4 4,4′-Di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl

The common ligand 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl (**Dtbpy**) is a bulkier version of **Bpy** discussed in the previous section. Generally, the two *tert*-butyl groups in **Dtbpy** protect the radical anion form of this ligand against further radical reactions and to increase solubility.

Experimental and theoretical Raman spectra for neutral **Dtbpy** with λ_{exc} = 532 nm (Figure 2.8d and 2.8e) are in excellent agreement with a RMSE of 7.4 cm^{-1} for 16 bands between 500 and 1700 cm^{-1}. Sodium metal reduction of **Dtbpy** (Figure 2.8a) reacted in the same manner as **Bpy** giving a stable purple color in

both cases (Figure A8). The extra electron populates a π* orbital (Figure 2.8c) that resembles the SOMO of **Bpy**$^{\bullet-}$ Na^+ (Figure 2.7c).

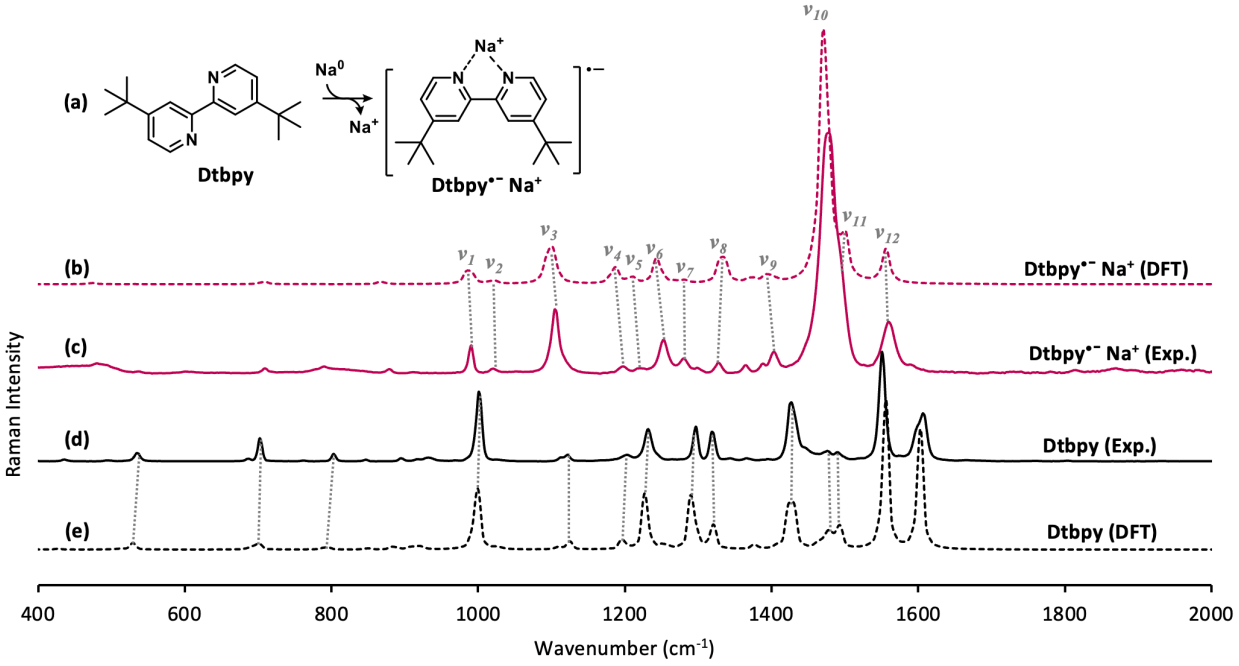


Figure 2.8 (a) One electron reduction of 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl (**Dtbpy**) into its corresponding radical anion / counter ion complex (**Dtbpy**$^{\bullet-}$ Na^+). (b-e) Raman spectra for the neutral **Dtbpy** in black and reduced **Dtbpy**$^{\bullet-}$ Na^+ in purple. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Dtbpy**$^{\bullet-}$ Na^+ and gas phase for **Dtbpy** with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 525 nm.

Resonance Raman of the intensely purple **Dtbpy**$^{\bullet-}$ Na^+ (λ_{max} = 564 nm in THF, Figure A5) was also measured using λ_{exc} = 532 nm (Figure 2.8c) and predicted using B3LYP/6-311+g(2d,2p) in CPCM(THF) (Figure 2.8b). An intense band associated to the highly polarizable central C-C bond (ν_{10}, Figure 2.9a) is observed at 1478 cm^{-1}. Peak fitting also showed a shoulder which was assigned to an aromatic C=C mode at 1498 cm^{-1} (ν_{11}, Figure 2.9b). As seen in the previous section, the central C-C vibrational mode ν_{10} increased by 180 cm^{-1} following reduction—the corresponding C-C vibration in the neutral **Dtbpy** is observed at 1298 cm^{-1}. Again, the increase in vibrational frequency following reduction is attributed to the increased double bond character for this central C-C bond by the newly occupied π* orbital.

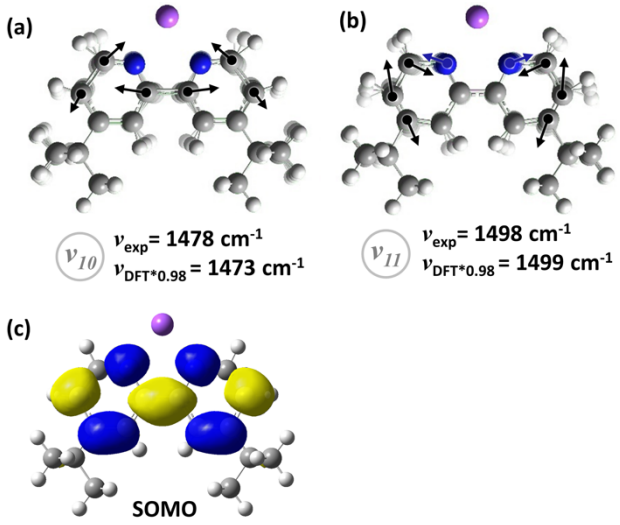


Figure 2.9 Visualization of the strengthened central C-C stretching (1478 cm^{-1}) (b-c) and the weakened heterocyclic C=C stretching mode (1498 cm^{-1}) of the complex. (c) SOMO of the radical anion showing bonding character at the central C-C bond.

2.6.5 Anthracene

The rigid polycyclic aromatic anthracene (**Anth**) is a common chromophore used in organic photochemistry. The vibrational fine structure in both its absorption and emission bands is a great pedagogical tool to understand absorption and fluorescence spectroscopy. While the neutral **Anth** is colorless, the reduced form (**Anth**$^{\bullet-}$) is a deep blue. Again, this blue color is persistent in the absence of water or oxygen, but discoloration will rapidly occur in the presence of either of these prevalent contaminants. The intense blue color (λ_{max} = 729 nm, Figure A6) gives absorption bands that overlap with our Raman laser line at 785 nm; the possibility for resonance Raman enhancement makes **Anth**$^{\bullet-}$ an ideal candidate for this experimental and theoretical Raman study.

As before, the normal Raman spectrum for **Anth** was accurately predicted by DFT (Figure 2.10d and 2.10e, respectively) with an average error of 7.8 cm^{-1} for 9 vibrations between 500 cm^{-1} and 1600 cm^{-1}. A THF solution of **Anth** reduced by sodium metal (Figure 2.10a) gave a Raman spectrum (λ_{exc} = 785 nm, Figure 2.10c) that corresponds to **Anth**$^{\bullet-}$ as predicted by DFT (Figure 2.10b).

According to Takahashi and Maeda, it is possible to form the dianion using sodium metal reduction, however, this dianion does not absorb at 785 nm; we should therefore not observe the dianion in our resonance enhanced Raman spectrum (Takahashi et Maeda, 1973).

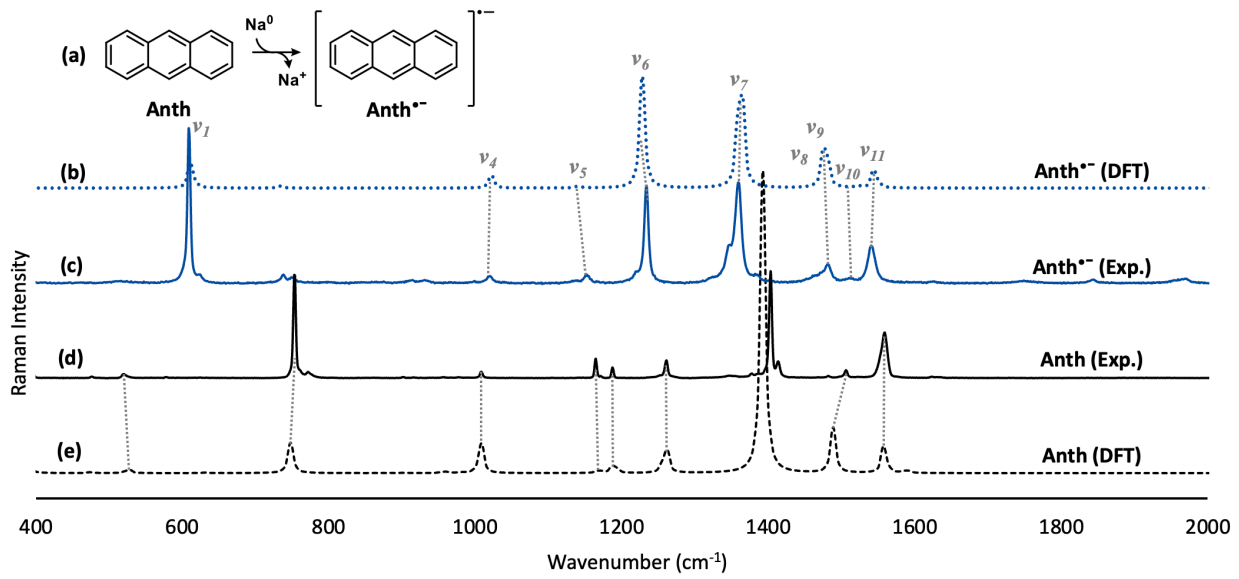


Figure 2.10 (a) One electron reduction of anthracene (**Anth**) into its corresponding radical anion (**Anth**$^{\bullet-}$). (b-e) Raman spectra for the neutral **Anth** in black and reduced **Anth**$^{\bullet-}$ in blue. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 785 nm excitation. Dotted lines show predicted Raman spectra using B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) for **Anth**$^{\bullet-}$ and gas phase for **Anth** with 0.98 scaling factor and pre-resonance excitation at 750 nm.

Previously, Yamanuki et al. studied 9,10-dimethyl anthracene and 9,10-diphenyl anthracene radical anions (and cations) by resonance Raman using continuous flow electrochemistry (Yamanuki *et al.*, 1997). Additionally, Takahashi and Maeda studied **Anth**$^{\bullet-}$ and its dianion at a different excitation wavelength (488 and 514 nm) (Takahashi et Maeda, 1973). Our Raman spectrum qualitatively coincides with previously reported spectra, however, the Raman data presented herein for **Anth**$^{\bullet-}$ benefits from better signal-to-noise ratio, better spectral resolution and comparison with pre-resonance DFT predictions. The band positions correlate well, while the relative intensities are different from Takahashi and Maeda, as expected from the different excitation wavelength and spectroscopic setup. The spectra presented herein benefit from a unique resonance enhancement at 785 nm by the radical anion **Anth**$^{\bullet-}$. We did observe new Raman bands with excitation at 532 nm; three of these new bands correspond to the dianion species as predicted by DFT (Figure A32).

Due to the population of an antibonding orbital (Figure 2.11d) in the **Anth** to **Anth**$^{\bullet-}$ transformation, we expect a decrease in several vibrational frequencies. Effectively, the central ring symmetric aromatic "breathing" mode (ν_6, Figure 2.11b) for **Anth** is observed at 1261 cm^{-1} and is reduced to 1233 cm^{-1} in **Anth**$^{\bullet-}$.

Likewise, the vibrational mode responsible for band v_7 (described as asymmetric C=C ring stretching, Figure 2.11c) decreases from 1403 cm^{-1} to 1359 cm^{-1} after sodium metal reduction.

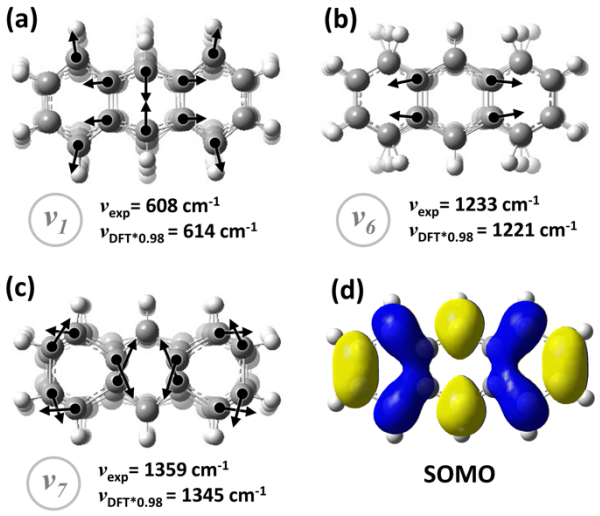


Figure 2.11 (a) Visualization of CCC deformation mode (608 cm^{-1}, v_1), (b) the symmetric breathing of the central ring (1233 cm^{-1}, v_6) and (c) asymmetric C=C ring stretching (1359 cm^{-1}, v_7). (d) SOMO π* of the radical anion.

Excitation at 785 nm of **Anth$^{\bullet-}$** is a clear case of A-term enhancement (Kim *et al.*, 2010). All the most intense bands (v_5, v_6, v_7, v_9, and v_{11}) (Figure 2.10a) are fully symmetric (A_g) and are therefore enhanced. Other bands such v_{10} are not fully symmetric, and despite being intense in the predicted normal Raman spectra, do not appear in the resonance Raman spectra due to their intensity being relatively low when compared to the fully symmetric bands.

2.6.6 Quantitative comparison

In total, 65 experimental vibrational modes were compared to those predicted by DFT for 5 neutral compounds and 66 vibrational modes were compared for 5 radical anions (Table 1). The reported RMSE shows that the DFT prediction of highly delocalized system is only slightly less accurate than that of neutral compounds. These results emphasize the overall satisfactory performance of DFT (in our case, using the B3LYP functional) to reproduce experimental vibrational spectra of organic molecules to obtain useful information on their structure.

Table 1 Post-scaling errors in vibrational frequencies between experimental and DFT calculated Raman.

	Neutral		Radical Anion	
	# Vibrations	RMSE (cm^{-1})	# Vibrations	RMSE (cm^{-1})
BP	15	6.5	15	11.5
FN	12	6.6	17	11.4
Bpy	13	5.5	11	5.2
Dtbpy	16	7.4	12	10.2
Anth	9	7.8	11	12.7
Overall	65	7.1	66	10.2

2.7 Conclusion

A detailed comparison between experimental and DFT predicted Raman spectra for neutral and radical anion forms of **BP**, **FN**, **Bpy**, **Dtbpy** and **Anth** was presented. The reduced species were obtained by standard metallic sodium reduction in THF and their intense colors allowed resonance Raman spectra to be acquired at either 532 nm or 785 nm.

DFT calculations can produce erroneous thermodynamic properties for delocalized radical systems. Excellent agreement was obtained, however, between the experimental and predicted vibrational frequencies for all molecules by using the affordable DFT method B3LYP/6-311+G(2d,2p) in CPCM(THF) and a scaling factor of 0.98 for the predicted frequencies. The overall RMSE for the DFT predicted Raman bands is 7.1 cm^{-1} and 10.2 cm^{-1} for the neutral and radical anion forms, respectively. Furthermore, the relative intensities of the experimental peaks are in decent agreement with the predicted ones, as long as pre-resonance effect are included.

In all cases, we noted several band shifts in the Raman spectra following single electron reduction even though no bonds were formally broken. Vibrational frequencies generally decreased in the radical anions versus their neutral precursors due to the population of an antibonding orbital that contributes to an overall geometric relaxation.

In the case of ketones **BP** and **FN**, the vibrational frequencies associated to the carbonyl stretching decreased significantly after single electron reduction. The C=O stretching mode of benzophenone decreased from 1659 cm^{-1} to 1403 cm^{-1} and the same vibrational mode for fluorenone went from 1719

cm^{-1} to 1553 cm^{-1} in the neutral and radical anion forms, respectively. These changes are explained when looking at the SOMO: addition of one electron in an orbital with an antibonding character between the C=O bond will decrease its effective bond order and force constant to lower its frequency according to Equation 12.

For the two bipyridyl compounds, **Bpy** and **Dtbpy**, better agreement with theory were obtained when considering their radical anion to be in the *cis* configuration and complexed to a sodium cation. The C-H deformation mode seen at 1201 cm^{-1} for **Bpy** should not be Raman active in the uncomplexed *trans* form due to its inversion center. For both compounds, the vibrational stretching associated to the central C-C bond increased in frequency for the radical anion forms. This increase in band frequency is explained by the increase in bonding character across the central C-C bond. The increased bond strength raises the force constant and observed vibrational frequency.

Reduction of **Anth** to **Anth$^{\bullet-}$** caused some changes in the observed Raman frequencies but these changes were relatively small since the occupied SOMO is delocalized over the entire structure. In general, most frequencies decreased due to a relaxation of the π-framework. **Anth$^{\bullet-}$** also showed signs of A-term enhancement when excited at 785 nm which was observed by the relatively high intensity of 6 totally symmetrical modes (A_g) when compared to non-totally symmetrical ones.

CHAPITRE 3

À LA LIMITE DES LIAISONS COVALENTES : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE ET DÉTECTION PAR RAMAN DES CONFORMÈRES DIMÉRIQUES DE VIOLOGÈNES

ARTICLE II

Exploring Curious Covalent Bonding : Raman Identification and Thermodynamics of Perpendicular and Parallel Pancake Bonding (Pimers) of Ethyl Viologen Radical Cation Dimers.

Antoine Juneau[1] et Mathieu Frenette[1]

[1] *Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada*

Manuscrit publié dans *The Journal of Physical Chemistry B*, 125, no. 38 (2021) p.10805-10812. DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c06283

3.1 Résumé

Les cations radicalaires à base de viologènes sont connus pour se dimériser en solutions, et la DFT prédit que ces pimères peuvent s'isomériser autour de l'angle dièdre intermoléculaire. À l'aide de la spectroscopie Raman résonante, nous avons identifié les formes perpendiculaires et parallèles du dimère de viologène d'éthyle. L'utilisation de γ-cyclodextrine en tant que molécule hôte a permis de confiner le pimère sous une forme parallèle et ainsi d'isoler son signal. La forme perpendiculaire du dimère est exclue de la cavité hydrophobe de la γ-cyclodextrine en raison taille de la cavité. L'ajout de γ-cyclodextrine à une solution de pimère a donc permis d'observer une diminution de l'intensité du signal Raman à 1171, 1511 et 1602 cm^{-1} ce qui permet d'attribuer ces pics à la forme perpendiculaire. La modélisation DFT des spectres vibrationnels dans des conditions de pré-résonance a permis de compléter l'attribution des modes vibrationnels pour les deux formes. À l'aide d'UV-Vis à température variable, l'énergie de

dissociation de liaison (ΔH) pour cette interaction π a été évaluée à 13,1 ± 0,2 kcal/mol. Cette faible liaison covalente est particulièrement difficile à modéliser à l'aide des méthodes DFT courantes. Par exemple, il a dernièrement été démontré que la fonctionnelle de la densité B97D était la plus appropriée pour prédire l'énergie libre (ΔG) de dimérisation (Geraskina *et al.*, 2017), mais l'ouvrage ci-présent démontre que cette méthode sous-estime le ΔH de 6 kcal/mol. Sur les 11 fonctionnelles testées dans cet ouvrage, nous avons constaté que la fonctionnelle B3LYP paramétrée avec des effets de dispersion de Grimme D3 pouvait reproduire ΔH plus exactement. Une analyse de décomposition énergétique (EDA) sur l'énergie de liaison a par ailleurs révélé que la solvatation jouait un rôle clé dans la dimérisation; les solvants polaires sont nécessaires pour contrer la répulsion Coulombique associée aux charges positives de chaque unité. La seconde contribution énergétique la plus importante provient des forces de dispersion, qui sont plus grandes que l'interaction orbitalaire obtenue par le recouvrement des deux SOMO. L'étude ci-présente amène des précisions importantes sur ce type de faible liaison π. Elle démontre par ailleurs que la spectroscopie Raman pourrait servir à évaluer le degré d'enlignement de structure à base de viologène, comme pour les matériaux électrochromiques.

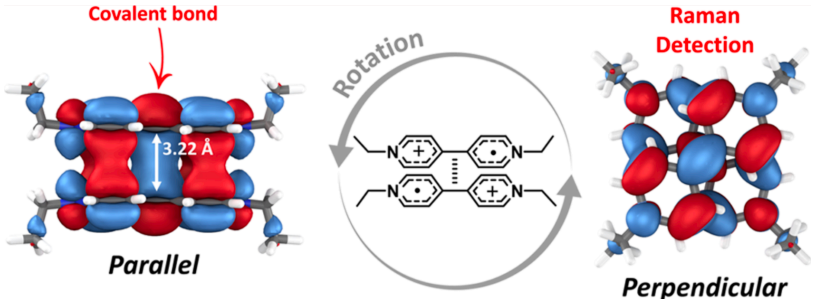


Figure 3.1 Résumé graphique montrant les deux formes de viologène ainsi que leur orbitale HOMO.

3.2 Contribution des auteurs

L'idée originale du papier a été développée par M. Frenette et A. Juneau. Les résultats expérimentaux et théoriques ainsi que leurs analyses ont été effectués par A. Juneau et supervisés par M. Frenette. La publication a été écrite par A. Juneau et M. Frenette.

3.3 Abstract

Viologen radical cations can dimerize in solutions and the resulting "pimers" were predicted to assemble into parallel and perpendicular conformers by DFT calculations. Using resonance Raman, we could identify both perpendicular and parallel forms of ethyl viologen dimers. The distinction between the two forms

was accomplished by studying the formation of a host-guest complex with γ-cyclodextrin. The dimer's perpendicular form was excluded due to the host cavity size and γ-cyclodextrin addition caused a decrease in peak intensities at 1171, 1511 and 1602 cm^{-1} that could be assigned to the perpendicular form. DFT modelling of the vibrational spectra in pre-resonance conditions allowed us to assign the remaining vibrational modes for the parallel and perpendicular form. Using variable-temperature UV-Vis, the bond dissociation energy (ΔH) for this pancake bonded dimer was measured as 13.1 ± 0.2 kcal/mol. This type of covalent pancake bonding is a challenge to properly describe using DFT methods. Previously, B97D was found to best describe the ΔG of this dimerization (Geraskina *et al.*, 2017), but this method underestimates the ΔH by 6 kcal/mol. Of the 11 functionals tested, we found that B3LYP with Grimme's D3 dispersion effect can best reproduce the ΔH. Energy decomposition analysis of the bonding energy showed that solvation effects were the most important contributor—polar solvents are needed to overcome the Coulomb repulsion between the two positively charged monomers. Dispersion effects are second in importance and appear larger than the favorable orbital interaction obtained by SOMO-SOMO orbital overlap. This study brings forth important insight into the curious cases of covalent bonding between two π-delocalized radicals.

3.4 Introduction

Pancake bonding is a unique form of covalent bonding in which two π-delocalized radicals will form a multi-centered interaction. They are often described as a form of π-stacking due to their face-to-face geometry but are, in fact, stronger than regular non-covalent interactions (Martinez et Iverson, 2012). This stabilizing energy arises from the bonding combination of the singly occupied molecule orbital (SOMO) of the two radicals. The resulting dimer is characterized by proper atom-to-atom overlap, in contrast to regular π-stacked systems (*i.e.*, closed-shell benzene dimer) which are generally off-centered due to electronic repulsion of their filled π orbitals (Kertesz, 2019). The significant overlap of π orbitals in pancake bonded dimers and their close contact distance makes them highly conductive, which has stimulated a lot of interest in the recent years for their use as functional organic materials (Ding *et al.*, 2019; Shah *et al.*, 2019; Striepe et Baumgartner, 2017). Reversible pancake bonding is also an interesting strategy for self-assembly that is orthogonal to hydrogen bonding and compatible with aqueous media.

Multiple computational studies have since been performed to characterize the nature of this peculiar interaction and precise thermodynamic parameters are needed to calibrate these studies (Beneberu *et al.*, 2012; Gourlaouen *et al.*, 2018; Wang, B.-Q. *et al.*, 2010). In general, covalent bonding in delocalized π

dimers (or *pimers*) will result from four competitive forces: SOMO-SOMO orbital overlap, electrostatic interaction, dispersion effect and solvation effects. Several pancake bonded systems are positively or negatively charged (*e.g.* tetracyanoethylene anion, viologen cation, tetrathiafulvalene cation) which means that the electrostatic interaction between the two charged monomers is highly repulsive. In these cases, the favorable covalent π-π bond formed by SOMO-SOMO interaction has been identified as being relatively weak when compared to dispersion forces or solvation effect, *i.e.*, orbital overlap alone is not sufficient to overcome the Coulomb repulsion of same charged fragments (Mota *et al.*, 2009). Theoretical studies that attempt to explain the bonding are highly dependent on the computational method used. Open-shell systems, delocalized charges and dispersion effects are all known weaknesses of current DFT methods which can often cause the prediction of erroneous bonding energies. Additionally, some researchers found it necessary to apply multireference methods to accurately describe a diradicaloid character in similar systems (Cui *et al.*, 2014b). More experimental studies on pancake bonded pimers are therefore required to accurately quantify the forces at play, which led us to a detailed study of ethyl viologen radical cations and their dimerization.

Pancake bonding has been seen in many systems (Beneberu *et al.*, 2012; Kubo *et al.*, 2005; Milašinović *et al.*, 2020), but viologens (4,4'-bipyridinium salts) remain one of the most studied examples of this type of bonding. Upon one-electron reduction, dicationic viologens ($\mathbf{V^{2+}}$) forms a persistent deep blue radical cation ($\mathbf{V^{\bullet+}}$) that readily dimerize in aqueous solution (Figure 3.2). It is now well established that the violet color in more concentrated solutions is that of the dimer $\mathbf{(V^{\bullet+})_2}$ and is *not* intrinsic to $\mathbf{V^{\bullet+}}$. Key characteristics of viologens are their easily accessible and persistent radical forms, good electrochemical reversibility, strong pancake bonding and redox state dependent colors. They can also be synthesized with a variety of substituents at the nitrogen position that shift their molecular orbital energy levels. Fine-tuning possibilities of colors and redox properties have therefore led to application in electrochromic devices (Madasamy *et al.*, 2019), molecular machines (Anderson, 2010; Iordache *et al.*, 2012) and organic radical batteries (Bridges *et al.*, 2020; Ma *et al.*, 2020).

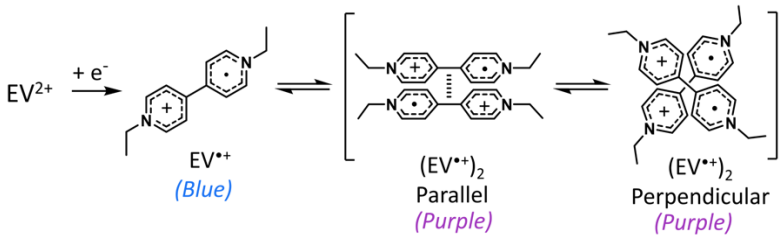


Figure 3.2 Dimerization equilibrium of ethyl viologen radical cations (**EV$^{\bullet+}$**) resulting in two possible pancake bonding conformations: perpendicular and parallel.

Solution phase viologens has been extensively characterized by UV-Vis (Abdul-Hassan *et al.*, 2018; Kosower et Cotter, 2002; Park *et al.*, 1996) and resonance Raman (Lee, P. C. *et al.*, 1981; Romanova *et al.*, 2014) due to their blue color and by electron paramagnetic resonance (EPR) due to their radical nature (Abdul-Hassan *et al.*, 2018; Gadgil *et al.*, 2014; Kosower et Cotter, 2002). The dimer has an absorption in the near-infrared and is EPR silent which makes it easily distinguishable from the monomer form. A recent study by Geraskina *et al.* (Geraskina *et al.*, 2017) identified by DFT that viologen dimers may exist as three rotamers in solution: parallel, perpendicular, and canted with intermolecular dihedral angles of approximately 0°, 90° and 45°, respectively. The solid phase analogs of these structures have also been detected by X-Ray crystallography and feature dihedral angles of ~90°, ~0° or 33.5° (Leblanc *et al.*, 2013; Murray *et al.*, 2017; Wolkers *et al.*, 1993). In the solid state, viologen radical cations do not technically form dimers, but rather higher order aggregates of **V$^{\bullet+}$** interacting with each other in various motifs and surrounded by counter-anions. Unreduced **V^{2+}** has also been found to be sandwiched in between **V$^{\bullet+}$** units, forming mixed valance structures.

While the two forms have not yet been distinctly detected in solution, DFT calculations show that the parallel and perpendicular forms of viologen radical cation dimers are close in energy. Previously, the perpendicular form was predicted to be approximately 1.5 kcal/mol higher in energy than the parallel form (Geraskina *et al.*, 2017). At room temperature, it is therefore expected that viologen dimers will rapidly rotate around their dihedral angle. These rotamers were invoked to tentatively assign Raman signals more than 20 years ago (Lee, C. *et al.*, 1996) but modern methods allow us to bring counterevidence to these assignments.

In this study, we report the clear characterization of a perpendicular conformer of the ethyl viologen radical cation dimer **(EV$^{\bullet+}$)$_2$** in solution using resonance Raman spectroscopy. This was performed by

stabilizing the parallel dimer by complexation with a host molecule, gamma-cyclodextrin (**γ-CD**). Raman excitation in the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition was modelled in pre-resonance conditions and is in good agreement with experimental results. Variable temperature and concentration-dependent UV-Vis experiments were also performed to accurately measure thermodynamic properties of the pancake bonding process. Energy decomposition analysis was then performed to deconstruct the competing bonding interactions, which gives us insight on the contributing factors of this highly dynamic bond.

3.5 Materials and Methods

3.5.1 Materials

All chemicals were commercially available and used without further purification. Ethyl viologen diiodide (**$EV^{2+}I_2$**) was obtained from *Millipore-Sigma*, sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$) from *Acros Organics*, gamma-Cyclodextrin (γ-CD) hydrate from *Alfa Aesar* and phosphate buffered saline (1x PBS, HyClone, pH = 7.4) from *GE Healthcare*.

3.5.2 Raman measurements

All Raman measurements were obtained using a Renishaw inVia confocal Raman microscope equipped with a 532 nm and 785 nm lasers. Both the monomer and the dimer absorb at 532 nm, leading to good resonance enhancement of their signal. All measurements were acquired with 532 nm laser excitation using a 1200 lines/mm grating and a 5x objective. Cosmic rays were removed with the WiRE 5.1 software by taking the median intensity at each frequency for ≥ 3 spectra acquisitions and spectra were baseline corrected.

A 25 mL solution of **EV^{2+}** was prepared by dissolving **$EV^{2+}I_2$** (6.90×10^{-4} mol, 2.76×10^{-2} mol/L) in phosphate buffer. A 1 mL stock solution **γ-CD** (91.1 mg, ~7.9×10^{-5} mol *Alfa Aesar*, Ward Hill, MA, USA) was prepared in phosphate buffer. Both solutions were degassed 50 minutes prior to adding the reducing agent, as **$EV^{\bullet+}$** is sensitive to air. Sodium dithionite (20.55 mg, 1.18×10^{-4} mol) was loaded to a short neck 1x1 cm quartz cuvette, sealed with a rubber septum, and purged with N_2. To this cuvette, 3 mL of stock of **EV^{2+}** was injected using a gas tight syringe, yielding the characteristic purple color of the dimer. The cuvette was placed at a 30° angle on the microscope's stage with the beam going directly though the quartz and focused on the liquid sample. Residual signal of the quartz remains and is seen as a broad signal centered around 436 cm^{-1}. Glass cuvettes will lead to more background Raman signals and were avoided for that

reason. Five spectra of this solution were acquired. After an addition of 0.5 mL of **γ-CD** stock, an additional five spectra were acquired using the same parameters.

3.5.3 Variable-temperature UV-Vis measurements

Sodium dithionite (approximately 5.35 mg, 0.0307 mmol) and 2.5 mL of PBS was loaded in a short-neck quartz cuvette. A stock solution of $\mathbf{EV^{2+}}$ (10.35 mM, 45.54 mg, 0.1035 mmol) was prepared in 10 mL PBS. Both solutions were sealed and degassed for 1 hour, and the sodium dithionite sample was used as a blank. A total of 40 µL of $\mathbf{EV^{2+}}$ stock was injected in the cuvette yielding a blue color and a final concentration of 165.6 µM of $\mathbf{EV^{2+}}$ and 12.28 mM of sodium dithionite. The temperature of the sample was varied by submerging in a cyclohexane / dry ice bath for a few minutes to reach temperature close to 6°C and in a 60°C water bath to warm it. A room-temperature (RT) water bath was used in between. Successive temperature treatments (cold / RT / warm) were made, taking a rapid UV-Vis spectrum for each with a scan time of less than 4 seconds. A more precise read of the temperature within the cuvette was obtained from a reference cuvette that contained 2.5 mL of buffer and a thermocouple. The reference received the exact same temperature treatment than the $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ sample. The experiment was repeated three times (see the Supporting Information, Figure B18). As it is generally observed for viologens, we found that the reversible dimerization of $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ is very well behaved, with three isosbestic point observed at 445 nm, 520 nm and 767 nm. We attribute the artefact around 970 nm to a change in absorbance from the solvent at different temperatures. The extinction coefficient of the monomer was obtained by low concentration titration of $\mathbf{EV^{2+}}$ in PBS with an excess of $Na_2S_2O_4$. The extinction coefficient of the dimer was then obtained by spectral decomposition using a more concentrated sample, similar to other work (Lee, C. *et al.*, 1996).

3.5.4 UV-Vis binding study measured by titration

Binding isotherms were performed according to a method previously used by Geraskina *et al.* (2017) to study various substituted viologens. $\mathbf{EV^{2+}}$ was titrated in an aqueous solution of PBS (2.5 ml) and $Na_2S_2O_4$ (5.5 mg, 31.5 µmol) to reach concentrations of up to 0.4 mM in the cuvette. The absorption of the dimer was then plotted as a function of the total concentration, and the resulting curve was fitted using non-linear curve fit with OriginPro 8.5 (OriginLab, Northampton, MA, USA) by using eq 13 and solving for *C* and K_{eq} (Tian *et al.*, 2014):

$$I = \left(\frac{C}{8K_a}\right)\left((1 + 4K_a[EV^{\bullet+}]) - \sqrt{(1 + 8K_a[EV^{\bullet+}])}\right) \qquad \text{(Éq. 13)}$$

Where *I* is the sum of absorption between 800 and 1000 nm where only the dimer absorbs, K_a is the association constant, *C* is a constant to convert the dimer's concentration *[D]* into *I* assuming they are proportional and $[\boldsymbol{EV^{\bullet+}}]$ is the total concentration of ethyl viologen radical cation units, either part of a dimer or as a monomer. This graph is usually constructed from the absorption at a specific wavelength rather than the sum of absorption values, however the measured K_a will not be affected since the difference will be corrected by the factor *C*. This experiment was done 6 times at 21°C (see the Supporting Information Figure B23 for the full data set).

3.5.5 Computational methods

Calculations were performed with the *Gaussian 16* package (Frisch *et al.*, 2016). Geometry optimizations and frequency calculations were done using B3LYP-D3 (Becke, 1993; Grimme *et al.*, 2010; Lee, C. *et al.*, 1988) and the 6-31+G(d,p) ("BS1") or 6-311+G(2d,2p) ("BS2") basis set with a conductor-like polarizable continuum model (CPCM) to account for the solvent, water. We previously reported that B3LYP/BS2 performed very well to predict the Raman frequencies of highly delocalized radical anions in solution (Juneau et Frenette, 2021). Local minima were ensured by the absence of any imaginary frequencies. Conformational searches were obtained by a scan for the rotation of the ethyl groups to localize the absolute minima. Pre-resonance Raman spectra were obtained by using the "CPHF=RdFreq" keyword and indicating the excitation wavelength (394, 456 and 505 nm for perpendicular dimer, parallel dimer and monomer, respectively). *Gaussian*'s guideline for selecting the excitation wavelength consists of first locating the experimental and the TD-DFT predicted maxima of the same transition, and then, to shift the experimental laser wavelength by the same amount. From our own experience, we found this method does not lead to the best linearity between predicted and experimental intensities. Instead, we also test multiple excitation wavelengths close to that value and then select the best matching spectra to our experimental data. Spectra calculated with the selected excitation wavelength and comparison with the experimental data are shown in the Supporting Information. The Raman spectra were plotted with GaussView 6.0.16 with a half-width at half-height of 4 cm^{-1} and the harmonic frequencies were scaled with a factor of σ = 0.98. The predicted spectrum for this mixture was obtained by the sum of its individual constituents, scaled to match the resulting experiment. The Raman spectrum following the addition of **γ-CD** was simulated by removing the perpendicular dimer's spectral contribution and increasing the parallel dimer's spectral contribution (*vide infra*).

Energy decomposition analysis (EDA) was performed using the Amsterdam Modeling Suite (AMS) of the Amsterdam Density Functional (ADF) program package (te Velde *et al.*, 2001). It uses the scheme developed Kitaura and Morokuma (Kitaura et Morokuma, 1976) and Ziegler and Rauk (Ziegler et Rauk, 2002) and gives a quantitative estimation of the repulsive and attractive forces at play. The B3LYP-D3 functional was used with an augmented triple-ζ polarized Slater type basis set (AUG/ATZP, or "BS3") (Van Lenthe et Baerends, 2003) and water solvation was approximated using the COSMO implicit solvation model (Pye et Ziegler, 1999). The zero-order regular approximation (ZORA) was also used (Lenthe *et al.*, 1993; van Lenthe *et al.*, 1994).

3.6 Results and Discussion

3.6.1 Theoretical identification of the rotamers

Identification of the rotamer of ethyl viologens dimer **$(EV^{\bullet+})_2$** started with DFT by scanning across the dihedral angle between the two viologen unit, θ (Figure 3.3c). While it was previously shown that methyl viologen dimer **$(MV^{\bullet+})_2$** exists as three different conformers at the B97D level, we found only two minima for **$(EV^{\bullet+})_2$** using B3LYP-D3: parallel (θ = -3°) and perpendicular (θ = 90°).

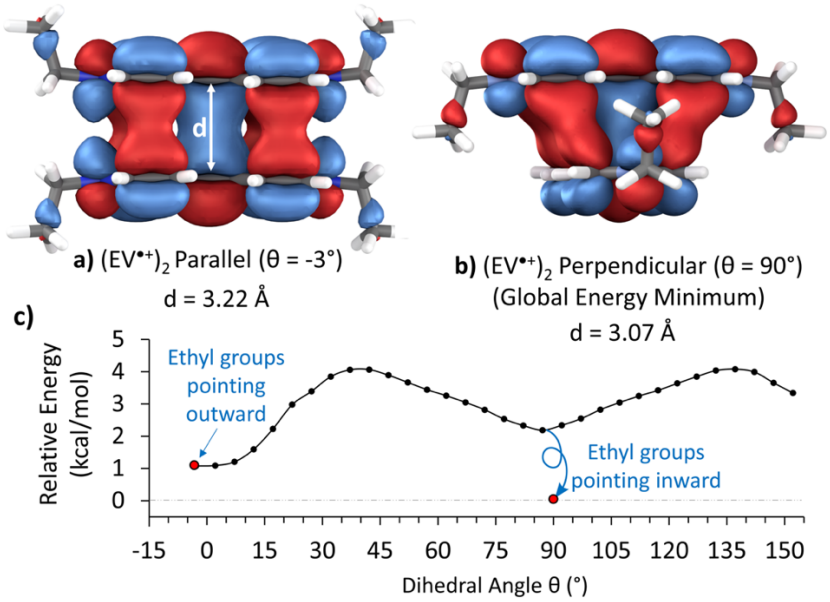


Figure 3.3 HOMO of the parallel (a) and perpendicular (b) conformations of **$(EV^{\bullet+})_2$** showing the two-electron multi-centered pancake bonding calculated using B3LYP-D3/BS2. (c) Potential energy scan (SCF energy) using B3LYP-D3/BS1 with the ethyl groups pointing outward. Subsequent rotation of the ethyl

groups leads to a stabilization of the perpendicular (θ = 90°) form.

We found no local minimum for a canted conformer. The dimer is slightly less stable in the perpendicular form according to the scan; however, subsequent rotation of the ethyl groups reveals a global minimum with the perpendicular conformer. The most stable conformers of **$(EV^{\bullet+})_2$** are shown in Figure 3.3a and 3.3b. We calculated the perpendicular form to be more stable by 1.5 kcal/mol (ΔG_{DFT}^{298K}). The perpendicular form is more closely packed with an intermolecular distance of d = 3.07 Å versus 3.22 Å for the parallel form. For comparison, a crystal structure reported for canted (θ = 60°) methyl viologen radical cation aggregates $(\mathbf{MV^{\bullet+}})_n$ has a intermolecular distance of d = 3.29 Å (Leblanc *et al.*, 2013). Overall, both conformers have a lower intermolecular distance than non-covalent π stacking (*e.g.* graphene, 3.35 Å in its AB form) (McCann et Koshino, 2013; Zielinski *et al.*, 2019) but a higher distance than the curious theoretical case of the dithiatriazine double pancake dimer (2.7 Å for a four-electron multi-centered bond, 4e/mc) (Cui *et al.*, 2014a). With their small relative energy difference, both parallel and perpendicular conformers will easily interconvert at room temperature, but these two conformations should exist as steady-state populations in equilibrium. The strong orbital overlap of these two geometries also makes them thermodynamically more favorable than other dimer structures at 298 K. Off-centered dimer geometries do not overlap as effectively and were excluded due to their higher energy (see Figure B26).

3.6.2 Resonance Raman

Importantly for our studies, the parallel and perpendicular **$(EV^{\bullet+})_2$** are predicted to have slightly different Raman signatures. For example, the perpendicular dimer features a characteristic peak at 1602 cm^{-1} that is absent from the parallel form according to DFT. We sought to verify this assignment experimentally by forcing the dimer into the parallel conformation and comparing the obtained Raman spectra with the Raman spectrum of unrestricted viologen dimers. It is known that the dimerization of viologens can be enhanced by addition of gamma-cyclodextrin (**γ-CD**) to form a host-guest complex (Lee, C. *et al.*, 1996). The cavity size of **γ-CD** (7.5 - 8.3 Å) (Del Valle, 2004) can include dimers in the parallel conformation, however it should *not* be able to accommodate **$EV^{\bullet+}$** lengthwise ($d_{C\text{-}C\ max}$ = 10.9 Å using B3LYP/BS2, see Figure B12). Introducing **γ-CD** should therefore reduce the perpendicular form's concentration and increase the parallel form's concentration (Figure 2a). We investigated this hypothesis by measuring the resonance Raman spectra of a concentrated sample of **$EV^{\bullet+}$** before and after addition of **γ-CD** using a 532 nm excitation (Figure 3.4b and 3.4c).

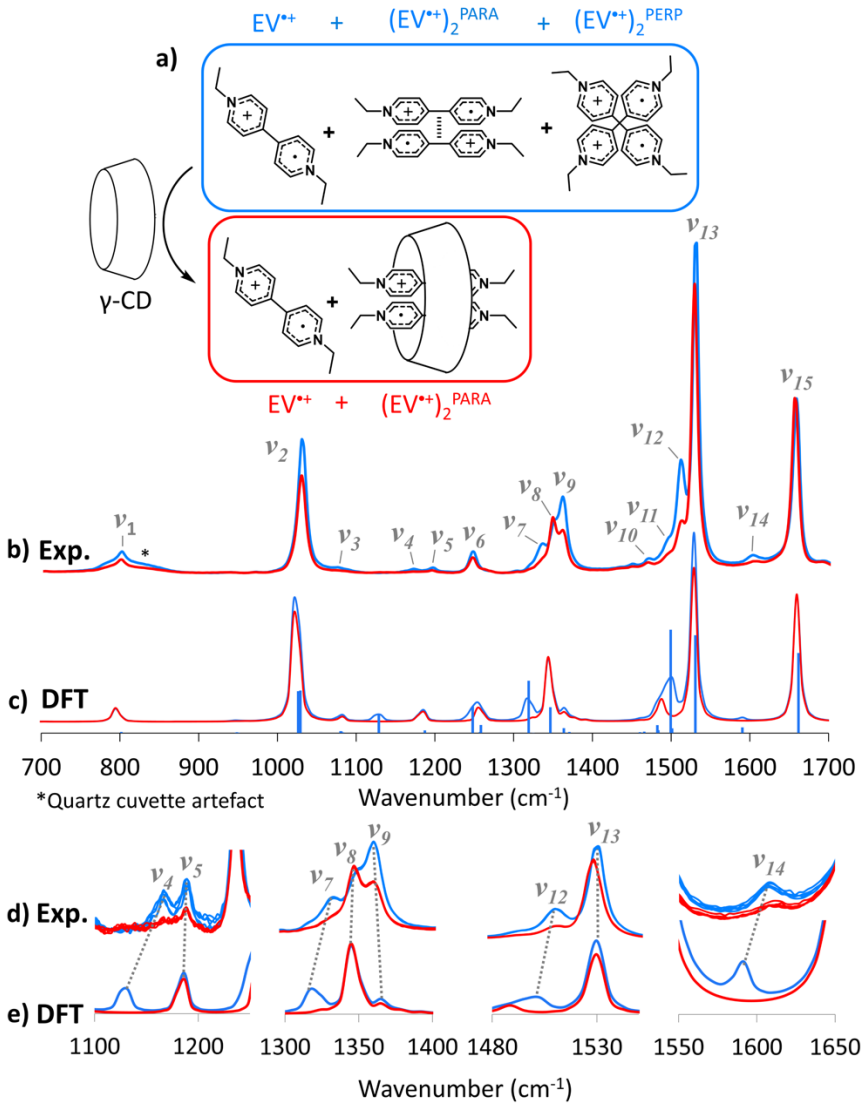


Figure 3.4 (a) Single electron reduction of concentrated **EV^{2+}** will lead to a mixture of **$EV^{\bullet+}$** monomers and parallel and perpendicular dimers, **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. Addition of **γ-CD** will reduce the concentration of **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. (b) Resonance Raman spectra of a mixture of **$(EV^{\bullet+})_2$** in aqueous buffer, before (blue trace) and after addition of **γ-CD** (red trace). (c) The DFT calculated spectra shown in blue is the sum of the predicted spectra for **$EV^{\bullet+}$**, **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$** (scaled by 5x, 1x and 5x, respectively). The red trace corresponds to the sum of the predicted spectra for **$EV^{\bullet+}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** (scaled by 5x and 1.5x), as expected from complexation of the parallel dimer within **γ-CD**. DFT-predicted Raman bands of the perpendicular dimer shown as vertical blue lines. Both experimental and DFT-predicted spectra are normalized using ν_{15}. (d-e) Enhanced view for regions of particular interest. All species were calculated in pre-resonance conditions with B3LYP-D3/BS2.

The radical cation was first obtained by reducing ethyl viologen diiodide (**EV^{2+}**, 27.6 mM) with sodium dithionite in phosphate buffer. Presence of the dimer in the solution is visually confirmed by its deep purple coloration, but also by its near-infrared absorption at 885 nm (*vide infra*). The resonance Raman

spectrum of this solution (Figure 3.4, blue traces) will be a combination of peaks associated to the monomer **$EV^{\bullet+}$**, the parallel dimer **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and the perpendicular dimer **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. Addition of ~1.0 eq of **γ-CD** (relative to **EV^{2+}**) gives the red traces shown in Figure 3.4b. The difference between these two spectra and DFT analysis allowed us to distinctly assign peaks for all three molecules in resonance: **$EV^{\bullet+}$**, **$(EV^{\bullet+})_2^{PARA}$** and **$(EV^{\bullet+})_2^{PERP}$**. Sodium dithionite, **γ-CD** and buffer salts did not lead to detectable Raman signal at these concentrations and are therefore not seen in Figure 3.4b.

The **$EV^{\bullet+}$** monomer's Raman signal is detected and confirmed by the presence of the bands ν_1, ν_2, ν_5, ν_6, ν_8, ν_9, ν_{10}, ν_{13} and ν_{15}. The bands ν_3, ν_4, ν_7, ν_{11}, ν_{12} and ν_{14} are very weak or absent for dilute **$EV^{\bullet+}$** and are therefore unequivocally assigned to the dimers. These latter peaks are all seen to *decrease* upon addition of **γ-CD** (Figure 3.4a, red line), confirming that they originate from the perpendicular form. If these peaks were associated to the parallel dimer, they should increase in intensity due to favorable dimerization within the host-guest complex. The monomer's ν_2, ν_5, ν_6, ν_9 and ν_{13} bands are also seen to decrease which is consistent with favored dimerization within **γ-CD**.

Analysis of the combination bands (Raman peaks containing two simultaneous vibrational excitations) in the 2000 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} region reveals additional assignments (see Supporting Information, Figure B10). For example, we can confirm that ν_2 is active in the perpendicular dimer form due to a decrease of the intensity for the ν_2+ν_{12} combination band at 2540 cm^{-1} (1029 + 1511 cm^{-1}) following **γ-CD** addition.

Experimental spectra are compared with their DFT prediction. In all cases, the experimental 532 nm laser excitation was modelled by choosing an incident wavelength corresponding to the predicted $\pi \rightarrow \pi^*$ transition to account for selective intensity enhancements due to resonance excitation. A comparison of the experimental and TD-DFT spectra with chosen excitation wavelengths can be found in the Supporting Information (Figure B8). As previously stated, the spectra in Figure 3.4b (blue line) correspond to a mixture of monomers, parallel dimers **$(EV^{\bullet+})_2$** and perpendicular dimers **$(EV^{\bullet+})_2$**. Removing the perpendicular dimer's spectral contribution results in a simulation of **γ-CD** addition (Figure 3.4b and 3.4c, red traces). Peaks of interest are enhanced in Figure 3.4d and 3.4e. We observed that DFT successfully predicted the changes in peak intensities associated with the rotation of the dimer from $\theta = 90°$ to $\theta = -3°$. For example, the decrease of peaks ν_4, ν_7, ν_9, ν_{12} and ν_{14} is confirmed by this model. This allowed a more precise vibrational assignment. The general spectral differences between the Raman spectra of **$EV^{\bullet+}$** and either form of **$(EV^{\bullet+})_2$** can be explained by the following observations. Upon dimerization, each vibrational mode

of the monomer becomes a doublet in the dimer. When the two units of the dimer are vibrating in-phase, the peak is unshifted relative to the monomer. When they vibrate out-of-phase, the peak is shifted towards lower frequencies. For example, band v_{14} corresponds to the out-of-phase C=C stretch of the dimer that is shifted by -55 cm^{-1} from the equivalent in-phase band v_{15}. The out-of-phase vibrations have a dipole moment and are expected to be strongly IR active, however, they are strictly inactive in the parallel dimer due to its inversion center. Essentially, this inversion center is lost when the dimer rotates around its intermolecular axis, therefore the out-of-phase modes become Raman active. This means out-of-phase vibrations should only be seen in Raman for non-parallel geometries, which includes perpendicular **$(EV^{\bullet+})_2$** but could also be expected for higher order aggregates of viologen as well as mechanically stressed viologens materials. Out-of-phase modes are shifted by an average of -22 cm^{-1} relative to the in-phase mode for the doublet observed in the 700-2000 cm^{-1} region, which are: v_2/v_2 (superimposed at 1029 cm^{-1}), v_4/v_5 (1171/1196 cm^{-1}), v_7/v_8 (1334/1349 cm^{-1}), v_{12}/v_{13} (1511/1530 cm^{-1}) and v_{14}/v_{15} (1602/1657 cm^{-1}). Bands v_3, v_4, v_5, v_9 and v_{10} are vibrations associated to the ethyl groups and will differ for viologens with other substitutions on the nitrogen position.

Because its baseline is relatively unaffected by neighboring peaks, we predict v_{14} at 1602 cm^{-1} could be used as an indicator of perpendicular alignment in viologen materials. Peak v_{12} (out-of-phase central C-C stretch) is also predicted to be intense in perpendicular dimer **$(EV^{\bullet+})_2$**. To investigate aggregation behavior in the solid state, a concentrated **$EV^{\bullet+}$** solution was left to evaporate overnight under a nitrogen stream; interestingly, Raman analysis of the resulting solid film shows the distinct peaks v_{12} and v_{14} which indicates that some non-parallel dimer **$(EV^{\bullet+})_2$** is present in solid **$EV^{\bullet+}$** (see Supporting Information, Figure B16).

3.6.3 Thermodynamic properties of the $2\cdot EV^{\bullet+} \leftrightharpoons (EV^{\bullet+})_2$ equilibrium

The B97D functional has previously been identified to better reproduce free energies of dimerization of viologens with different para-substituents (Geraskina *et al.*, 2017). In DFT, free energy values are derived from entropy calculation which is problematic in aqueous SMD or CPCM models due to the dynamic nature of the solvent interaction. To better understand this type of bonding, we sought to measure both the entropy and enthalpy values of dimerization of **$(EV^{\bullet+})_2$**.

The shifting equilibrium of $2\cdot EV^{\bullet+} \leftrightharpoons (EV^{\bullet+})_2$ at different temperature was studied by UV-Vis by monitoring the changes at 550 nm and at 880 nm (Figure 3.5b). These two bands are characteristic of viologens species (Kosower et Cotter, 2002; Park *et al.*, 1996): the first is attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of both the

monomer and the dimer and the NIR band is attributed to the HOMO-LUMO transition of the dimer (Figure 3.5a). This NIR transition is specific to the dimer since it corresponds to the bonding→anti-bonding SOMO-SOMO interaction between the two monomers. Thermodynamic data derived from these variable-temperature experiments, sometimes called a van't Hoff plot, are shown in Table 2. Because UV-Vis did not allow us to make the distinction between parallel and perpendicular dimers, this model assumes an equilibrium between monomer and all conformations of the dimer. The free energy value of dimerization (ΔG) obtained is -4.7 ± 0.3 kcal/mol at 294 K, or -4.6 ± 0.3 kcal/mol at 298 K.

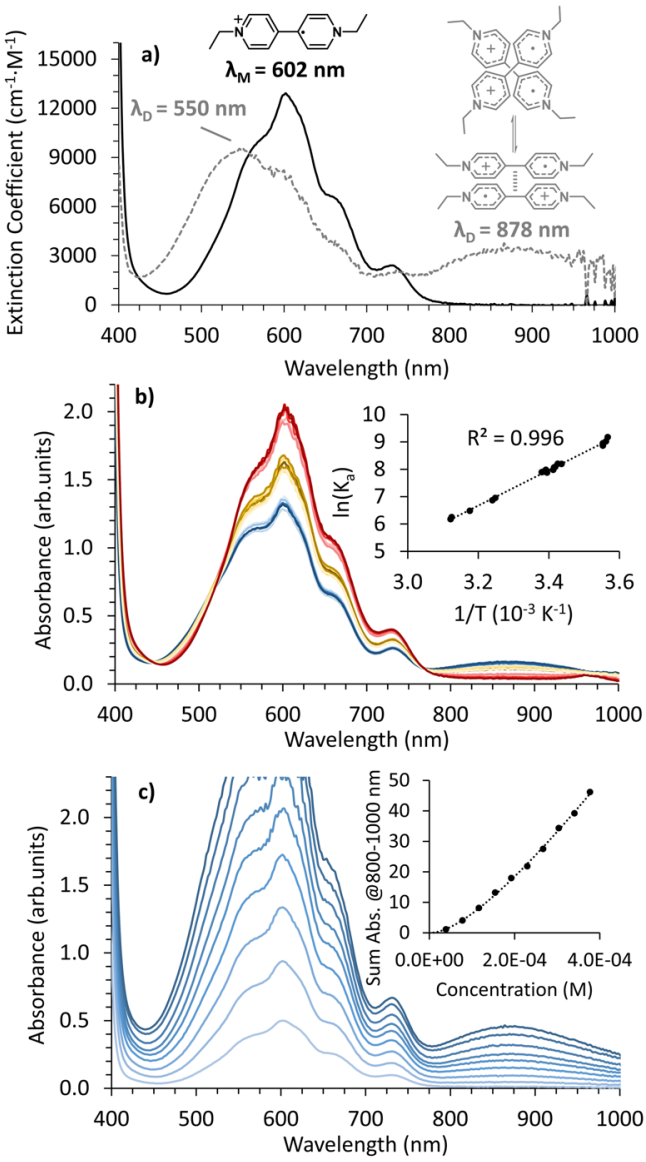


Figure 3.5 (a) Extinction coefficient of monomeric $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (< 0.12 μM, full line) and of $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ dimer (dotted line) in water. (b) Representative changes in absorbance of 0.15 mM $\mathbf{EV^{2+}}$ with excess $Na_2S_2O_4$ at 60°C (red),

21°C (yellow) and 4°C (blue) and corresponding van't Hoff plot (inset). (c) Binding study done by titration of **EV^{2+}** in PBS with excess $Na_2S_2O_4$ with a non-linear fitting curve (inset).

Table 2 Thermodynamic properties for the reaction $2 \cdot \mathbf{EV^{\bullet+}} \leftrightharpoons \mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ in aqueous buffer.

	Temperature Dependency[a]	Titration Experiment[b]
$\Delta G_{aq,294K}$ (kcal/mol)	- 4.7 ± 0.3	- 4.3 ± 0.2
ΔH (kcal/mol)	- 13.1 ± 0.2	-
ΔS (cal/mol·K)	- 28 ± 1	-

[a] Determined by the UV-Vis variation as a function of temperature (data in Figure 3.5b).

[b] Determined by a variable concentration study of **$EV^{\bullet+}$** using titration at 21°C (data in Figure B18). Standard deviation obtained from three and four experiments, respectively.

A K_a value of 2.4 x 10^3 M^{-1} at 298 K is therefore consistent with the values reported at that temperature for similar aqueous viologen systems such as isopropyl viologen (K_a = 2.8 x 10^3 M^{-1}) or methyl viologen (K_a = 1.3 x 10^3 M^{-1}) (Geraskina *et al.*, 2017). We also measured a ΔG value of -4.3 ± 0.2 kcal/mol for the dimerization process using a titration experiment (Figure 3.5c), however these experiments are more sensitive to oxygen contamination and could explain the slightly lower ΔG.

Overall, similar trends could be observed by changing the temperature of a sample of **$(EV^{\bullet+})_2$** as studied by Raman at 60°C and 0°C (see Supporting Information, Figure B11). At higher temperatures, the entropy increases and so does the monomer's concentration. When cooling to 0°C, dimerization becomes more favorable and the dimer's concentration increases along with Raman peaks associated to the perpendicular **$(EV^{\bullet+})_2$** (ν_7, ν_{10}, ν_{12}, ν_{14}). While a decrease in temperature will favor dimerization, it is not expected to significantly favor either parallel or perpendicular conformers. The observed difference between the Raman signal of a warmed and a cooled **$(EV^{\bullet+})_2$** sample highlights all dimer peaks compared to monomer peaks, unlike the addition of **γ-CD** which was selective towards the parallel dimer form.

We then applied various DFT functional to try and reproduce our experimental thermodynamic data. We tested a total of 11 functionals, for which the deviation with the temperature dependency experiment is shown in Figure 3.6. The calculated enthalpy values vary over a range of 24 kcal/mol, indicating large dependency on the functional used. While B97D is the most accurate at predicting experimental free energies, our results indicate that this is due to an error cancelation between the calculated enthalpy and entropy values.

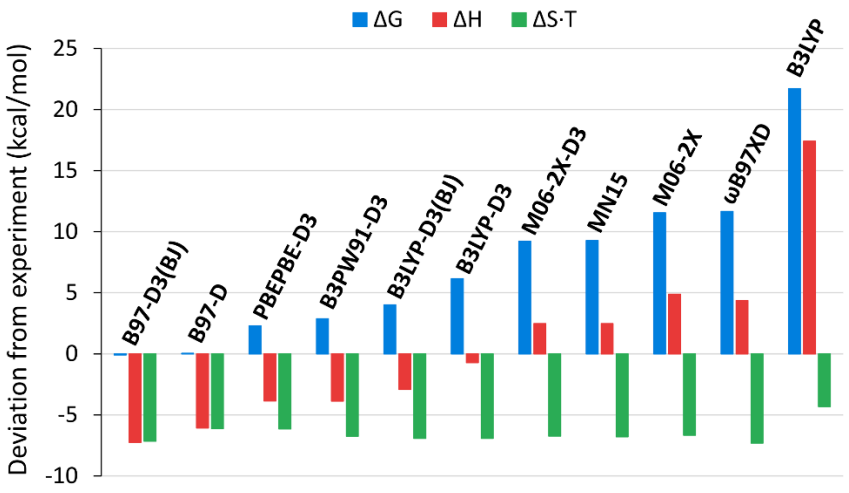


Figure 3.6 Deviation of the experimental free energy (blue), enthalpy (red) and entropy (green) from the predicted value for the dimerization of **(EV$^{\bullet+}$)$_2$** using various DFT functional. Calculated with the BS1 basis set in CPCM(Water). Entropy results expressed as ΔS·T, for T = 298 K. Similar to others (Geraskina *et al.*, 2017).

B97D estimates ΔH at -19.1 kcal/mol, while we experimentally measure -13.1 kcal/mol. Of all the functionals tested, we found that B3LYP-D3 was the best at predicting enthalpies, with deviation from experiment of -0.7 kcal/mol. Addition of Becke-Johnson damping (B3LYP-D3(BJ)) is less accurate by about 2 kcal/mol.

3.6.4 Energy Decomposition Analysis

The accuracy of B3LYP-D3 at predicting the bond enthalpy (bond dissociation energy) of **(EV$^{\bullet+}$)$_2$** motivated us to perform an energy decomposition analysis (EDA) to divide this value into physically meaningful components. Energies obtained by EDA are strongly dependent on the decomposition method used and cannot be measured experimentally, however, they allow for a qualitative and intuitive interpretation of the forces at play.

The bonding enthalpy (ΔE_{bond}) is a combination of two major contributors (Eq 14)—the change in energy required to bring the geometry and electronic structures of the reactant to those of the final dimers (the preparation energy, ΔE_{prep}) and the interaction energy between the two fragments (ΔE_{int}):

$$\Delta E_{bond} = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

EDA allows a further analysis into ΔE_{int} according to (Eq 15):

$$\Delta E_{int} = \Delta V_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{oi} + \Delta E_{disp} + \Delta E_{solv} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

Where ΔV_{elstat} is the electrostatic interaction between the two fragments, ΔE_{Pauli} is the repulsion of the filled orbitals, ΔE_{oi} is the total orbital interaction, ΔE_{disp} is the dispersion energy (weak interactions) and ΔE_{solv} is the solvation energy estimated in our case by the COSMO implicit solvation model to account for water.

Since our thermodynamic data does not allow the distinction between the perpendicular and parallel forms, we simply chose one conformer for this analysis—the dimer in its parallel form. The resulting enthalpy of dimerization of -13.2 kcal/mol calculated with BS3 can be split into a preparation energy of +40.5 kcal/mol for each monomeric unit and an interaction energy of -94.2 kcal/mol. The interaction energy can then be further decomposed into a Pauli repulsion of +27.6 kcal/mol, an electrostatic interaction of +42.2 kcal/mol, an orbital interaction of -12.5 kcal/mol, a dispersion energy of -21.4 kcal/mol and a solvation energy of -130.3 kcal/mol.

These results reinforce previously made statements concerning viologen dimers and other charged pancake bonded dimers (Gourlaouen *et al.*, 2018; Starodub *et al.*, 2019; Wagner et Schreiner, 2015). The electrostatic interaction is unfavorable due to the two positively charged fragments. The most important factor to balance the Coulomb repulsion is the solvation effect needed to screen these charges. Clearly, the dimer should not exist in the gas phase, but these results also explain the observed sensitivity of such dimers to the solvent's nature. A value of ΔH = -2.0 $\pm$ 0.1 kcal/mol was previously measured for **$(EV^{\bullet+})_2$** in MeOH by variable temperature EPR measurements (Evans *et al.*, 1977). We attribute the difference with our value of -13.1 kcal/mol in water to a screening of the Coulomb repulsion in the more polar solvent. Another observation is that the dispersion effect (*i.e.*, weak forces) is approximately two times stronger than the orbital interaction arising from SOMO-SOMO interaction. This was also demonstrated for viologens by Geraskina *et al.* (2017) who estimated a dispersion energy contribution of ~4 times that of the orbital interaction. In their case, the dispersion energy was approximated as the difference in energy using the B97 and B97D functional and the orbital interaction was estimated as the difference between the singlet and the triplet state at the singlet's geometry. Using the same methodology, we estimated a dispersion energy of -18.1 kcal/mol using B3LYP/BS1 with and without Grimme's D3 dispersion, and a

covalent interaction of -10.2 kcal/mol calculated from the singlet and triplet energy. These values are reasonably close to the values obtained by EDA, so we believe that the results obtained are a good descriptive of the forces at play for the dimerization.

3.6.5 Conclusion

In conclusion, we have confirmed the detection (in solution) of a perpendicular conformer of viologen radical dimers using resonance Raman spectroscopy. Its bond is characterized as a 2-electron multi-centered interaction like its parallel conformer, but with considerable off-stacking between the two π-systems. Taking into account DFT predictions, variable-temperature and variable concentration Raman studies and **γ-CD** exclusion of the perpendicular **$(EV^{\bullet+})_2$**, we attribute the characteristic peaks at 1171, 1511 and 1602 cm^{-1} to the perpendicular form. We believe these characteristic peaks could be used to assess the alignment of viologen materials using resonance Raman spectroscopy. The experimentally determined pancake bond dissociation energy of 13.1 $\pm$ 0.2 kcal/mol was best reproduced using the B3LYP functional with D3 dispersion correction. Decomposition of that energy reveals that the dimerization is driven by solvation effects to overcome the repulsion between the two charged radical cations. Dispersion effects also have an important contribution to the bond, more so than the actual orbital interaction. For their use in functional materials, environment effects should be carefully examined because the presence of counter-anions, solvents, or close contact molecules will impact properties like color and conductivity. The competitive forces leading to dimerization makes viologen radical cations an interesting case study that highlights the dynamic nature of this bond when compared to other covalent bonds.

CHAPITRE 4

ÉTUDE MÉCANISTIQUE DE LA DÉAROMATISATION DE PHÉNOLS PAR L'IODE HYPERVALENT : DÉTECTION DIRECTE DU CATION PHÉNOXÉNIUM DU 2,4,6-TRIMÉTHOXYPHÉNOL

ARTICLE III

Mechanistic Insight into Phenol Dearomatization by Hypervalent Iodine: Direct Detection of a Phenoxenium Cation

Antoine Juneau[1], Iannick Lepage[1], Sami G. Sabbah[1], Arthur H. Winter[2] et Mathieu Frenette[1]

[1] *Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada*

[2] *Department of Chemistry, Iowa State University, 1605 Gilman Hall, Ames, Iowa 50010, United States*

Manuscrit publié dans *The Journal of Organic Chemistry*, 87, no. 21 (2022) p.14274-14283. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01765

4.1 Résumé

Le solvant 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) a ouvert l'accès à de nombreux intermédiaires radicalaires et cationiques, car il est très polaire et peut former des ponts hydrogène sans toutefois être nucléophile. Il est souvent utilisé dans les réactions de déaromatisation de phénols par l'iode hypervalent dans lesquels il permettrait de stabiliser un intermédiaire cationique de type phénoxénium. Cependant, la présence d'un phénoxénium tel que proposé dans ces réactions est encore débattue dans la littérature de nos jours. Dans ce chapitre, nous rapportons la première détection directe d'un intermédiaire phénoxénium obtenu lors de l'oxydation d'un phénol riche en électrons, le 2,4,6-triméthoxyphénol, par le (diacétoxyiodo)benzène (Figure 4.1). À l'aide de spectroscopie UV-Vis et Raman résonante, le cation est

détecté sans ambiguïté. Pour des phénols moins riches en électrons, nous détectons plutôt des intermédiaires phénoxyles radicalaires, ce qui est confirmé par UV-Vis et RPE. Nous concluons que les phénoxéniums souvent postulés dans ces réactions sont des intermédiaires plausibles lors de l'oxydation de *p*-alcoxyphénols, mais qu'ils sont peu susceptibles d'être formés pour des phénols sans groupe fortement stabilisateur en position *para*.

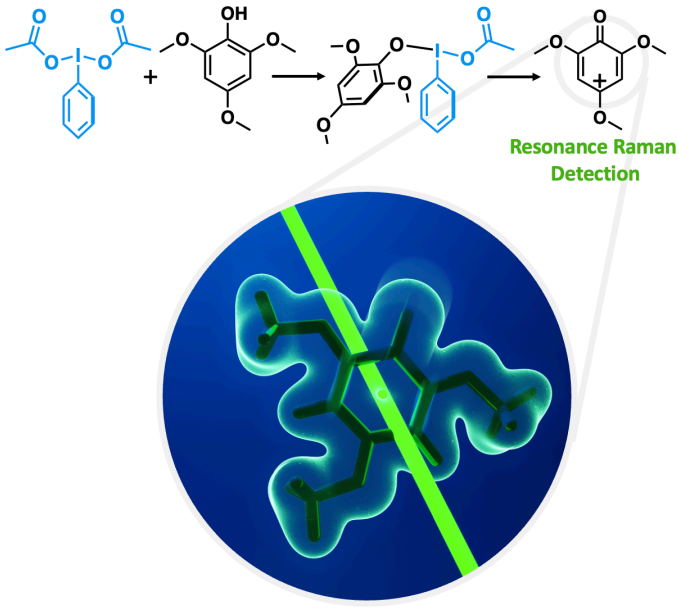


Figure 4.1 Résumé graphique du chapitre, représentant la détection directe du cation phénoxénium du 2,4,6-triméthoxyphénol par spectroscopie Raman résonante lors d'oxydation par iode hypervalent.

4.2 Contribution des auteurs

L'idée originale a été développée par A. Juneau et M. Frenette. Les expériences de RPE, d'UV-Vis, de spectroscopie Raman résonante et de spectroélectrochimie, ainsi que les calculs DFT ont été conçus et réalisés par A. Juneau, sous la supervision de M. Frenette et A. H. Winter. Le co-auteur I. Lepage a effectué des expériences d'UV-Vis et des contrôles avec PIFA et a aidé aux mesures de spectroélectrochimie. Le co-auteur S. G. Sabbah a effectué des calculs DFT sur PIDA et a participé à la conception expérimentale. Le manuscrit a été rédigé par A. Juneau et révisé par M. Frenette et A. H. Winter. Tous les auteurs ont participé à la discussion des résultats et ont approuvé le manuscrit.

4.3 Abstract

The solvent 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) has opened the access to many cation and radical cation intermediates as a polar, H-bonding, yet non-nucleophilic solvent. Its use in phenol dearomatization reactions with hypervalent iodine reagents is well established; however, the presence of a proposed free phenoxenium intermediate in this chemistry is a matter of debate in the literature. Here, we report the unambiguous detection of a free phenoxenium intermediate in the reaction of an electron-rich phenol, 2,4,6-trimethoxyphenol, and (diacetoxyiodo)benzene using UV-Vis and resonance Raman spectroscopy. In contrast, we predominantly detect single electron oxidation products of less electron-rich phenols or alkoxy-substituted aromatics in their reaction with (diacetoxyiodo)benzene using UV-Vis and EPR spectroscopy. We conclude that the often-postulated free phenoxenium intermediate, while possible with highly stabilizing substituents, is unlikely to be a general mechanistic pathway in the reaction of typical phenols with hypervalent iodine reagents.

4.4 Introduction

Hypervalent iodine (HVI) compounds are versatile oxidizing agents that appear in a growing number of reactions such as Hofmann and Buckman rearrangements, cross-coupling of phenols, as well as phenol and aniline dearomatizations (Deruer *et al.*, 2017; Zhang, B. *et al.*, 2020). HVI compounds also find use in the push for green alternatives to commonly employed metal oxidants—they are generally of lower toxicity, easier to handle and more environmentally friendly than complexes containing mercury(II), thallium(III) or lead(IV) (Dohi, Toshifumi *et al.*, 2009). A ubiquitous hypervalent iodine reagent is (diacetoxyiodo)benzene, $PhI(OAc)_2$, also called DIB or PIDA. As with other HVI compounds, the thermodynamic driving force behind this strong, yet selective, oxidizing agent is the formation of stable products following its two-electron oxidation reaction: iodobenzene and acetate. In the specific example of phenol dearomatization using PIDA (Figure 4.2a), the phenol becomes an electrophile capable of accepting a nucleophilic attack in the *ortho* or *para* position. The selectivity of hypervalent iodine reactions is related to its mechanism of oxidation; however, its mechanism remains unclear and is a matter of active scientific interest.

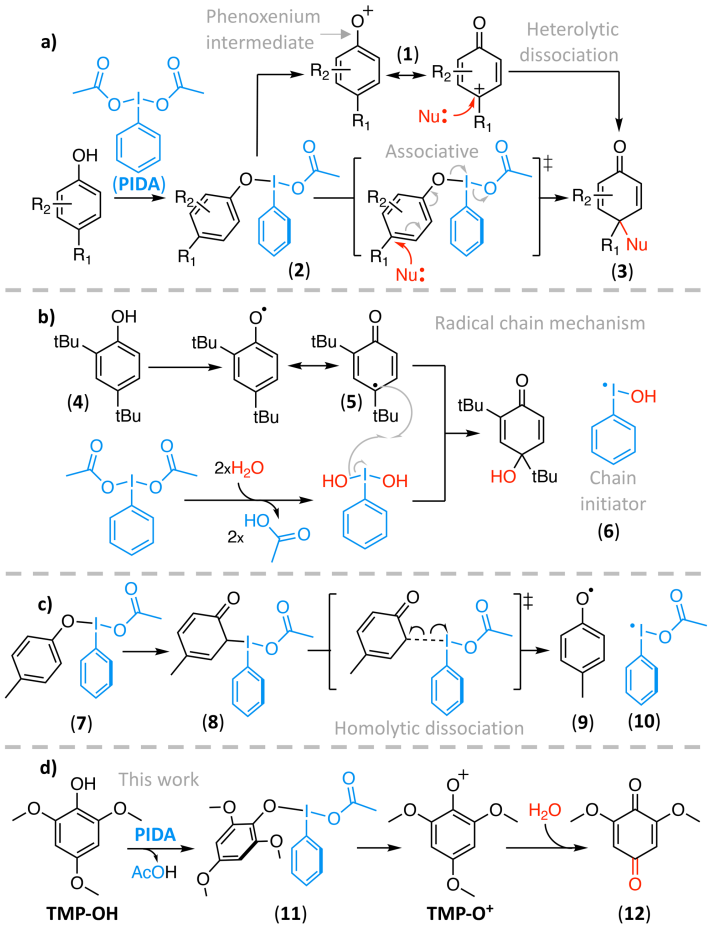


Figure 4.2 Possible pathways for phenol oxidation using hypervalent iodine. In a), the heterolytic dissociation of a phenoxy-λ^3-iodane intermediate **2** into a phenoxenium cation **1** results in the formation of the dearomatized product **3** according to the "classic" mechanism. An associative mechanism is also possible, allowing enantiomeric control if a chiral hypervalent iodine is used. In b), the radical chain mechanism proposed by Kraszewski *et al.* (Kraszewski *et al.*, 2020) during the oxidation of 2,4-di-^{t}Bu-phenol. In c), the plausible isomerization (**8**) and homolytic dissociation of an intermediate **7** during the oxidation of *p*-cresol could yield the corresponding phenoxyl radical **9**, as considered by DFT by Ganji and Ariafard (Ganji et Ariafard, 2019). In d), the oxidation of 2,4,6-trimethoxyphenol leads to the direct detection of the phenoxenium intermediate **TMP-O$^+$**, as reported herein.

Classically, phenol dearomatization reactions are said to proceed via a phenoxenium (**1**, also called aryloxenium or phenyl oxenium) intermediate that bears a formal positive charge on its oxygen. The phenoxenium cation can readily be attacked by a nucleophile to yield the corresponding dearomatized product (**3**, Figure 4.2a). The presence of a true phenoxenium intermediate in these reactions is, however, still debated.

Several mechanistic studies show contradicting evidence for this reaction intermediate and no direct observation of a phenoxenium formed during HVI reactions has been reported. It was observed that stereocontrol in products formation can be induced by a chiral HVI reagent, hinting at an associative mechanism in which the nucleophile attacks a phenoxy-λ^3-iodane intermediate **2** (Dohi, T. *et al.*, 2008). Hammett analysis and DFT studies on substituted 4-phenylphenols oxidation support the formation of a proper phenylphenoxenium intermediate which would be formed by heterolysis of a 4-phenylphenoxy-λ^3-iodane (Harned, 2018; Tang et Harned, 2018). A recent study by Kraszewski, *et al.* (2020) for the dearomatizing hydroxylation of 2,4-di-^{t}Bu-phenol **4** (Figure 4.2b) confirmed, by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, the presence of phenoxyl radical **5**. In their proposed mechanism, no phenoxenium intermediate is needed. The reaction instead proceeds via radical chain propagation due to an iodanyl radical **6**. The phenoxyl radical could realistically be formed by homolysis of a phenoxy-λ_3-iodane or by single electron transfer (SET) from the starting phenol to PIDA, followed by deprotonation (Wang, X. et Studer, 2017). The homolysis pathway of phenoxy-λ_3-iodane **7** has been considered before by DFT for *p*-cresol, and although it was found to be more energetic than the heterolytic dissociation, it remains an outcome worth noting for the formation of phenoxyl radicals like **9** (Figure 4.2c) (Ganji et Ariafard, 2019).

Contradicting evidence points to the idea that all mechanisms are likely active and competing with each other. One route may be kinetically favored depending on the starting phenol's substituents and electron donating capabilities as well as reaction conditions (Hyatt *et al.*, 2019). For example, *p*-methoxy substituents stabilize the cation and favors a dissociative route, evidenced by the loss of stereocontrol when using chiral HVI (Dohi, T. *et al.*, 2008). It has also been shown that fluorinated solvent such as HFIP are required to achieve high yield, a process which has been attributed in part to the specific hydrogen bonding between HFIP and an acetate moiety of PIDA that makes it strongly oxidizing (Colomer *et al.*, 2016). This ionizing solvent is also known to stabilize cationic intermediates like the phenoxenium, decreasing enantiomeric control by helping heterolytic dissociation. However, despite being the most commonly proposed intermediate, the detection of a phenoxenium in HVI-based reactions has never been achieved.

Herein, we describe the first direct identification of a free phenoxenium intermediate by UV-Vis and resonance Raman spectroscopy during phenol dearomatization reactions using hypervalent iodine. This was made possible by using PIDA as the oxidizing agent and the electron rich 2,4,6-trimethoxyphenol

(**TMP-OH**) as the substrate (Figure 4.2d). Methoxy groups strongly stabilize the corresponding phenoxenium cation **TMP-O$^+$** due to delocalization of the positive charge on the *ortho* and *para* positions, which made the clear detection possible (Williams et Webster, 2004). Similar reactions using methoxy-substituted phenols have been used for useful synthesis in the context of HVI reactions (Gagnepain *et al.*, 2007; Kürti *et al.*, 1999; Quideau *et al.*, 2001). However, phenoxenium cations are not readily observed during HVI oxidation reactions when using less electron-rich phenols (*vide infra*), while the presence of a phenoxyl radical intermediate could be detected by UV-Vis and EPR. Using spectroscopic and DFT methods, we explore possible mechanistic outcomes for the oxidation of a trimethoxy substituted phenol with HVI. The need for such an electron rich phenol to observe a free phenoxenium in these reactions suggests that this intermediate is specific to substrates that strongly stabilize the phenoxenium ion and is not ubiquitous to all phenol dearomatization reactions.

4.5 Results and Discussion

Since phenoxyl radicals and phenoxenium cations generally show strong UV-Vis absorption signals, we first studied the kinetics of phenol oxidation using this technique. Mixing PIDA and **TMP-OH** in the fluorinated solvent HFIP leads to the formation and decay of reaction intermediates with absorption maxima at 400, 510 and 690 nm (Figure 4.3a).

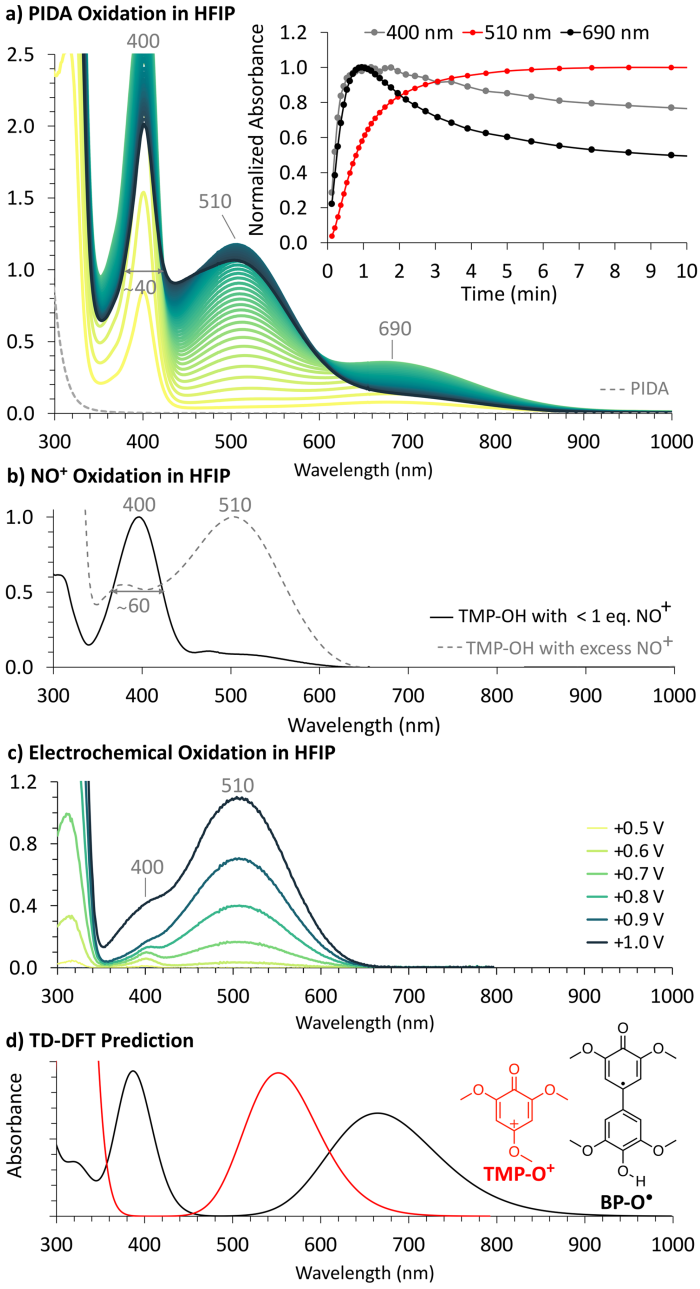


Figure 4.3 UV-Vis spectra of **TMP-OH** under various oxidizing conditions. In a), absorption changes during the reaction between PIDA (1.31 mM) and **TMP-OH** (1.26 mM) in HFIP at 10°C for 30 minutes. The dashed grey line shows the absorption of PIDA before the addition of **TMP-OH**. The inset shows the kinetic traces for the absorption at 400, 510 and 690 nm for the first 10 minutes. In b), **TMP-OH** in HFIP oxidized by 1 equivalent (black line) or an excess (gray dashed line) of NO^+ salt, both normalized to their λ_{max}. In c), spectra obtained during the electrochemical oxidation of **TMP-OH** (9.84 mM) in HFIP with electrolytes and at room temperature. The working electrode is Au and the pseudo-reference electrode is Ag/Ag^+. In d), comparison with the TD-DFT predicted absorption spectra for **TMP-O$^+$** and the dimeric byproduct **BP-O$^\bullet$**.

All three peaks in the visible region could be quenched by the addition of water (Figure C4) and were stabilized by lowering the reaction temperature, confirming their reactive nature. In the absence of water, the absorption decay of the intermediates was offset by the formation of products with $\lambda_{max} \approx 500$ nm which explains why the 510 nm intermediate appears to be stable in the kinetic trace. Reacting **TMP-OH** with **PIDA** gave an absorption peak at 510 nm that was unequivocally assigned to the phenoxenium cation intermediate **TMP-O$^+$** by resonance Raman (*vide infra*). A similar absorption at 510 nm was also generated by reacting **TMP-OH** with an excess of strongly oxidizing nitrosonium (NO^+) salts (Figure 4.3b), and by using electrochemical oxidation (Figure 4.3c). TD-DFT calculations using B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) predict a similar absorption maximum for **TMP-O$^+$** (Figure 4.3d). Because the 510 nm peak is observed regardless of the oxidation method, we conclude it is not an iodine-specific species and is consistent with formation of free **TMP-O$^+$**. Titration experiments, this time using a more reactive oxidant HVI, [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA), allowed us to estimate the molar absorption coefficient for **TMP-O$^+$** as 2.2×10^3 $M^{-1}cm^{-1}$ at 510 nm (see Figure C6).

Phenoxyl radicals are also expected intermediates during phenol oxidation reactions. In addition to the peak at 510 nm, which we assigned to **TMP-O$^+$**, the reaction of **TMP-OH** with PIDA in HFIP shows absorptions centered at 400 nm and 690 nm (Figure 4.3a). We initially considered the possibility that the 400 nm peak could be attributed to the phenoxyl radical **TMP-O$^\bullet$**. A similar peak at 400 nm (Figure 4.3b) was observed during the oxidation of **TMP-OH** by one equivalent of NO^+, which is consistent with the formation of a one-electron oxidation product like **TMP-O$^\bullet$**. Upon closer examination, however, the full width at half maximum (FWHM) for the 400 nm peak during NO^+ oxidation is significantly larger (~60 nm) than the peak formed during PIDA oxidation (~40 nm), suggesting that these are distinct species.

We attribute the absorption peak at 400 nm in the NO^+ oxidation of **TMP-OH** to **TMP-O$^\bullet$** since EPR data and simulation (Figure 4.5a) confirms this assignment (see section entitled "EPR detection of a radical intermediates" for more details). Importantly, the absorption peak at 690 nm seen during PIDA oxidation of **TMP-OH** (Figure 4.3a) is missing in the NO^+ oxidation experiments (Figure 4.3b). With the help of EPR measurements (Figure 4.5b) and TD-DFT absorption predictions (Figure 4.3d), we tentatively assign the two peaks at 400 nm and 690 nm for the PIDA oxidation of **TMP-OH** to a biphenyl intermediate corresponding to the hydrocoerulignone phenoxyl radical (**BP-O$^\bullet$**, Figure 4.3d). We postulate the initial carbon-carbon bond between the two phenols is formed by the attack of **TMP-OH** to **TMP-O$^+$**. The exact

mechanism by which two methoxy groups leave is not immediately clear to us, but this type of reaction has been proposed in the literature (Iwado *et al.*, 2000).

During the oxidation of **TMP-OH** by NO^+, **TMP-O$^\bullet$** is formed by a stoichiometric one-electron oxidation followed by proton loss. When using an excess of NO^+, the peak at 400 nm is converted to 510 nm due to the subsequent one-electron oxidation of **TMP-O$^\bullet$** into **TMP-O$^+$**. The same **TMP-O$^+$** cation absorbing at 510 nm is also observed during electrochemical oxidation of **TMP-OH**. In this case, potentials of ~+0.7 V vs Ag/Ag^+ were required. The irreversibility of this oxidation peak observed in the cyclic voltammogram (see Figure C21) suggests a three-step mechanism that undergoes electron transfer, chemical reaction and electron transfer (ECE). ECE mechanisms are known for the $2e^- / 1H^+$ oxidation of phenol into phenoxenium as seen in another *p*-alkoxyphenol, the α-tocopherol (Williams et Webster, 2004). It was shown that the first and second electron transfer occurs at almost identical potentials, indicating that the phenoxyl radical is rapidly converted into the phenoxenium. This experiment rationalizes why the phenoxyl radical is difficult to obtain at high concentration by electrochemical methods.

Phenoxenium detection via Resonance Raman. We identified by TD-DFT that the 510 nm transition of **TMP-O$^+$** corresponds to the HOMO → LUMO transition ($S_0 \rightarrow S_1$). It coincides well with the 532 nm Raman wavelength available to us and was therefore ideal for the selective amplification of the phenoxenium's Raman signal due to resonance effect. The DFT predicted pre-resonance Raman spectrum for **TMP-O$^+$** (Figure 4.4a) nicely matches the experimental Raman spectrum of **TMP-OH** reacting with NO^+ in CH_3CN (Figure 4.4b). UV-Vis monitoring of its peak at 510 nm shows that it is long-lived at room temperature when oxidized by NO^+ (see Figure C5b). In the case of PIDA oxidation, however, the reaction mixture was unstable and had to be freeze-quenched.

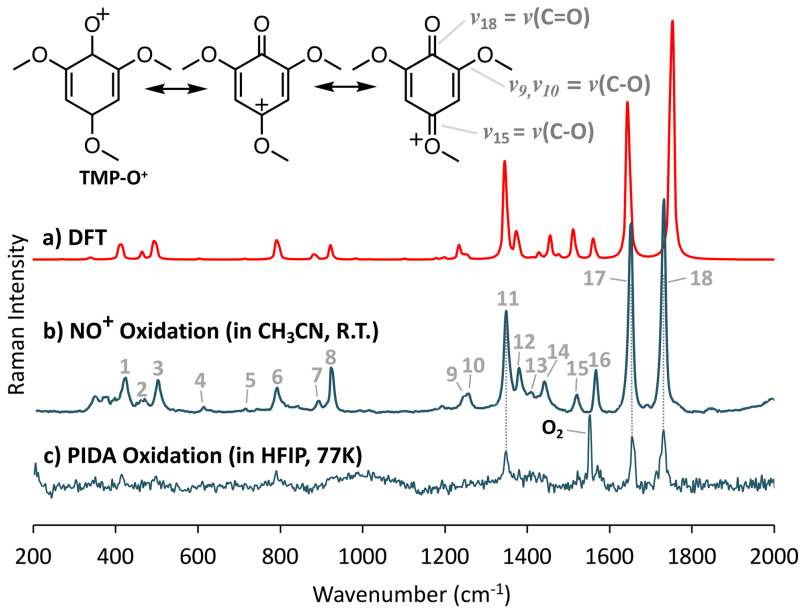


Figure 4.4 Resonance Raman spectra using 532 nm excitation confirming the conversion of **TMP-OH** into **TMP-O⁺**. In a), the DFT-predicted spectra of **TMP-O⁺** using B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) with pre-resonance effect (see Supporting Information, Annexe C, for details). In b), the experimental spectra obtained by oxidizing **TMP-OH** (6.8 mM) with $NO^+SbF_6^-$ (26.7 mM) in anhydrous CH_3CN and at room temperature. In c), the experimental spectra of a freeze-quenched mixture of **TMP-OH** (412 mM) and PIDA (459 mM) recorded at 78 K (-195°C). The contributions from the solvent and the products were subtracted from spectra b) to isolate the signal of **TMP-O⁺** (see Figure C13). The peak at 1552 cm^{-1} in c) comes from ambient O_2 dissolved in the liquid nitrogen (Compton et Hammer, 2014). Three resonance forms contributing to the stability of **TMP-O⁺** are shown at the top.

Figure 4.4c shows the resonance Raman spectrum of this mixture obtained at 77K (-196°C). Despite the low signal-to-noise ratio, clear detection of **TMP-O⁺** is deduced from the presence of the peaks at 1347 cm^{-1} (ν_{11}), 1649 cm^{-1} (ν_{17}) and 1731 cm^{-1} (ν_{18}). These vibrations correspond to an aromatic C-C stretch, a symmetric ring C=C stretch and a C=O stretch, respectively. Selective amplification of the bands ν_{17} and ν_{18} through a resonance mechanism is also consistent with the geometry of the S_1 state of phenoxeniums which are known to have elongated C=C and C=O bonds (Hanway, 2014) (see the Supporting Information for a more detailed analysis).

Overall, we could identify 18 peaks for **TMP-O⁺** and found that both the vibrational frequencies and intensities of these peaks are in very good agreement with predictions as long as S_1 resonance enhancement effects are considered (Figure C17). All the peaks identified for **TMP-O⁺** in Figure 4.3b were quenched by the addition of 0.5 % v/v of water, leading to the formation of 2,6-dimethoxybenzoquinone

(compound **12**, detected by GC-MS, see Figure C12). This benzoquinone is a known product for the oxidation of **TMP-OH**, including by HVI compounds (Kita *et al.*, 2012). The Raman laser sources available to us could not reach the 400 and 690 nm peaks, suspected to be the neutral radical species. Thus, to assign the remaining intermediate, we resorted to EPR spectroscopy.

EPR detection of a radical intermediates. As shown previously in the UV-Vis of Figure 4.3b, mixing **TMP-OH** with a stoichiometric amount of NO^+ salt led to the selective formation of **TMP-O•** with a peak of λ_{max} = 400 and FWHW = ~60 nm. We used X-band EPR spectroscopy to unambiguously assign this radical. Figure 4.5a shows the resulting spectra when recorded at 283K (10°C) in HFIP.

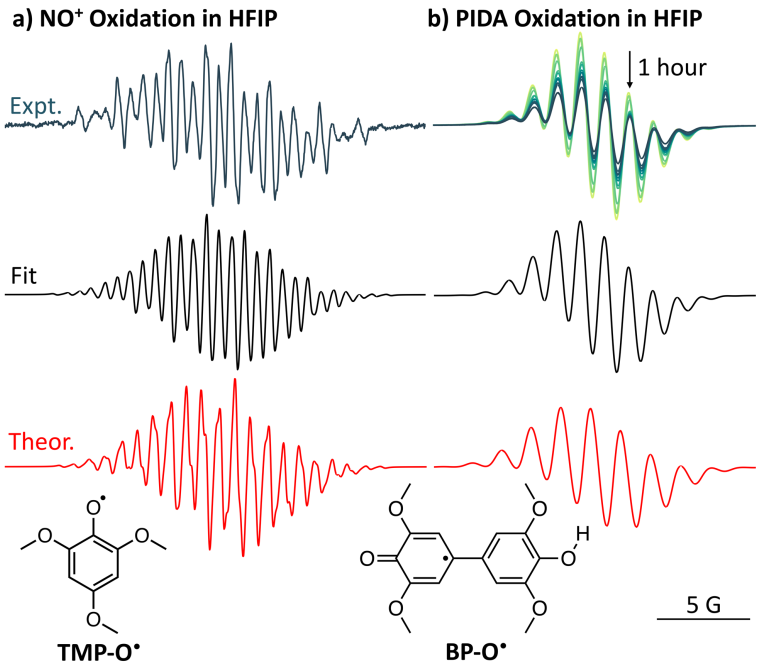


Figure 4.5 In a), EPR spectra for the reaction of **TMP-OH** (16.3 mM) with $NO^+ BF_4^-$ (16.6 mM). In b), EPR spectra for the reaction of **TMP-OH** (1.66 mM) with PIDA (1.67 mM). Both were obtained at 10°C in HFIP. The experimental spectra are shown at the top, the best simulation fittings are shown in middle, and the DFT predicted spectra are shown at the bottom. Obtained with B3LYP/EPR-III,SMD(HFIP) and simulated with the *garlic* module of EasySpin 5 (Stoll et Schweiger, 2006).

The simulated fit for the phenoxyl radical **TMP-O•** is in good agreement with the experimental spectrum, and so is the DFT-predicted spectrum. This radical's EPR has been reported elsewhere (Lucarini, Marco *et al.*, 1996) and the g-value of 2.0044 we measured is close to theirs (g = 2.0050 in benzene). The hyperfine coupling constants are also consistent and can be found in Table C2. As a precaution, we also considered

the possibility of another $1e^-$ oxidation product: the 2,4,6-trimethoxyphenol radical cation **[TMP-OH]$^{\bullet+}$**. The simulated fit and predicted spectra for this compound was in poor agreement with our experimental signal due to the strong hyperfine coupling of the extra proton and this possibility was ruled out.

Dimeric byproducts formation. When using PIDA as the oxidizing agent instead of NO^+, an EPR signal different from **TMP-O$^\bullet$** was obtained (Figure 4.5b). The g-value of 2.0046 indicates it is also organic (*i.e.* not a iodanyl compound such as **10**). This was also confirmed by substituting PIDA with its fluorinated version, [bis(trifluoroacetoxy)] iodobenzene (PIFA), or by Dess-Martin periodinane, which lead to the same EPR signal (albeit much less intense) in either case (Figure C23 and C24). Overall, DFT and TD-DFT predictions for the EPR and the UV-Vis spectrum of the dimeric product **BP-O$^\bullet$** are in good agreement with experiments; **BP-O$^\bullet$** would explain both the 400 nm and the 690 nm peaks observed during PIDA oxidation of **TMP-OH**. Titration experiments suggest that this dimer is formed when there is concurrent presence of both **TMP-O$^+$** and **TMP-OH** (see Figure C6 and C7). When the oxidation of **TMP-OH** into **TMP-O$^+$** is completed rapidly, and no excess phenol is available to attack the phenoxenium intermediate, no signal is detected at 690 nm. The peak at 690 nm was also absent in the case for electrochemical and NO^+ oxidation, which we attribute to the rapid oxidation of **TMP-OH**. When PIDA is used, the slow and selective $2e^-/H^+$ loss of **TMP-OH** to yield **TMP-O$^+$** leads to a mixture of the oxidized and reduced state, therefore forming the dimer. Our attempts to isolate or detect the corresponding diphenoquinone product were however not successful, which brings doubt to this assignment. If it is indeed attributed to **BP-O$^\bullet$**, we believe that it may only be found as a minor byproduct and that its large contribution in the UV-Vis spectrum Figure 4.3a would be due to its large extinction coefficient.

Possibility of a SET mechanism. It has long been reported that electron-rich π systems such as methoxy aryls can donate an electron to PIFA through SET (Dohi, Toshifumi *et al.*, 2009; Kita *et al.*, 1996; Kita *et al.*, 1994). Similarly, *trans*-anethole (**13**) has been shown to dimerize when reacted with PIDA and the mechanism is said to proceed via the formation of a radical cation (Hussein *et al.*, 2020). When we mixed *trans*-anethole with PIDA in HFIP, we observed the characteristic signal of its radical cation form (**14**) at λ_{max} of 390 and 600 nm (Figure 4.6) (Miranda et Izquierdo, 2003). This is another clear demonstration of a SET pathway for methoxy-containing aromatics since *trans*-anethole cannot bind to PIDA via ligand exchange as do phenols. With the clear observation of an SET mechanism in the reaction between *trans*-

anethol and PIDA, we hypothesized that SET between PIDA and **TMP-OH** would be a likely mechanistic outcome in this reaction. If formed, **[TMP-OH]$^{\bullet+}$** could rapidly lose a proton to yield **TMP-O$^{\bullet}$**, and subsequent one electron oxidation would generate the **TMP-O^{+}** we detected. As previously shown, the UV-Vis and EPR experiments, however, do not indicate the presence of **TMP-O$^{\bullet}$** nor **[TMP-OH]$^{\bullet+}$**. These results indirectly support that **TMP-O^{+}** is formed from intermediate **11**, as opposed to a stepwise 2e^{-} SET oxidation process.

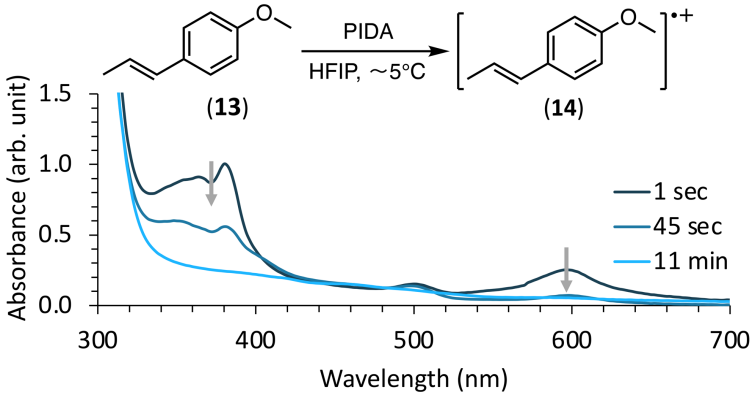


Figure 4.6 Oxidation of *trans*-anethole (8.6 mM) by PIDA (10.4 mM) in HFIP led to the direct UV-Vis detection of the radical cation of trans-anethole with its characteristic absorption peaks at 380 and 600 nm (Miranda et Izquierdo, 2003).

Energy profiles for competing mechanisms via DFT. To bring further evidence in the mechanism of formation of **TMP-O^{+}**, we evaluated the possible outcomes using DFT. In the first considered mechanism, the reaction is initiated by an SET from **TMP-OH** to PIDA (Figure 4.7, SET pathway). This would generate the radical anion [PIDA]$^{\bullet-}$ and the radical cation **[TMP-OH]$^{\bullet+}$**. The pKa of phenol radical cations are low and this intermediate would rapidly lose its proton. This scheme would be closer to a proton-coupled electron transfer (PCET) mechanism where the proton of the phenol is transferred to the acetate group of PIDA. DFT also confirmed this, because our attempt to optimize **[TMP-OH]$^{\bullet+}$** at the proximity of [PIDA]$^{\bullet-}$ reveals a barrierless H^{+} transfer. To estimate an upper barrier to the SET step, we calculated the energy of the fully separated **[TMP-OH]$^{\bullet+}$** and **[PIDA]$^{\bullet-}$**. This approximation will likely overestimate the energy barrier for the SET step. Once **TMP-O$^{\bullet}$** is formed, it could transfer an electron to the iodanyl radical (**10**) (Hyun *et al.*, 2019) to yield **TMP-O^{+}** and the stable products iodobenzene and acetate. **TMP-O$^{\bullet}$** could theoretically react with another molecule of PIDA via SET to yield **TMP-O^{+}** and [PIDA]$^{\bullet-}$ (Figure 4.7, dashed red line), however this path is less thermodynamically favorable.

The second pathway, shown on the right side of Figure 4.7, corresponds to the dissociative route that is most often proposed to explain phenoxenium generation (Tang et Harned, 2018). First, isomerization of PIDA from the transition state TS1 opens up the lateral position, as previously reported by Ganji and Ariafard (2019). This structure is highly reactive towards ligand exchange and phenol can easily bind to form the I-O bond while releasing acetic acid.

As mentioned previously, the resulting phenoxy-λ^3-iodane **11** may then follow two paths of its own: heterolytic or homolytic dissociation. We calculated an activation free energy ($\Delta G^{\ddagger}$) of 17.6 kcal/mol for the heterolytic dissociation which leads directly to **TMP-O$^+$**. Formation of **TMP-O$^\bullet$** via homolysis of the same intermediate **11** is found to be less favorable, with an activation free energy of ~21.0 kcal/mol. This value was approximated by calculating the minimum energy crossing point (MECP) between the singlet and triplet surface, similar to Ganji and Ariafard (2019). Inspection of the orbitals confirms that the two unpaired electrons of the triplet state are indeed disjoint; one is on the phenoxy moiety and the other on the iodanyl (Figure C25). Considering our DFT calculations and the kinetic trace shown in Figure 4.3a, it appears that the oxidation of **TMP-OH** occurs in a dissociative manner. This is consistent with the reported synthesis of other *p*-methoxyphenols by various HVI compounds, and to our detection of free **TMP-O$^+$**. At this point, however, we cannot rule out an SET followed by proton loss (or proton-coupled electron transfer) to form **TMP-O$^\bullet$** (**11**) and iodanyl radical (**10**) with rapid re-oxidation of **TMP-O$^\bullet$** by **10** to **TMP-O$^+$**.

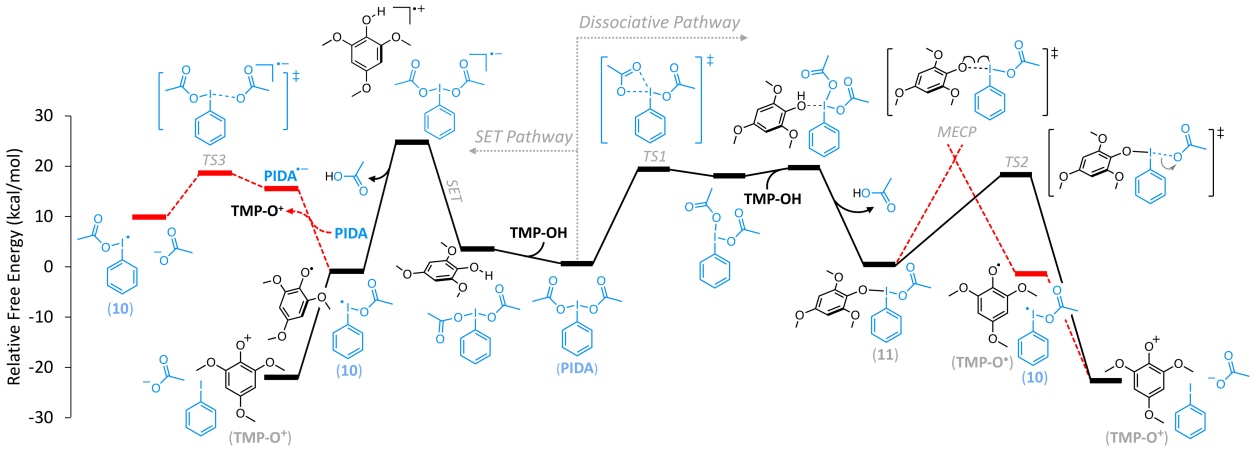


Figure 4.7 Calculated free energy profile comparing possible pathways to generate **TMP-O$^+$** from hypervalent iodine oxidation. To the left is a single electron transfer (SET) pathway and to the right is a dissociative mechanism, both calculated with M06-2X/Def2TZVP using SMD(HFIP). The most energetically favourable route is the heterolytic dissociation of a TMP-O-λ^3-iodane adduct (**11**) into **TMP-O$^+$** (TS2). Homolytic dissociation of the same adduct (**11**) into **TMP-O$^\bullet$** is less favourable, and so is an SET mechanism.

The importance of HFIP. The solvent HFIP has seen increasing versatility in recent years for many synthetic reactions (Colomer *et al.*, 2016; Ramos-Villaseñor *et al.*, 2020). To achieve high yields in phenol dearomatization that are said to proceed via phenoxenium, HFIP is often required in at least a small proportion, mixed with other solvents like CH_3CN or CH_2Cl_2 (Dohi, Toshifumi *et al.*, 2009; Guérard *et al.*, 2009). When working with CH_3CN instead of HFIP in the oxidation of **TMP-OH** by PIDA, we could not detect any phenoxenium intermediate by UV-Vis. A mixture of 50/50 HFIP:CH_3CN led to some **BP-O$^\bullet$** and **TMP-O$^+$** associated absorption signals but not as strong as with pure HFIP (see Figure C3). There are likely multiple important phenomena that can explain this observation. First, HFIP is a polar solvent with low nucleophilicity that can help stabilize phenoxenium intermediate but cannot attack the cationic position. It was also demonstrated by NMR that HFIP increases the oxidation power of PIDA by hydrogen bonding with the acetate moiety (Colomer *et al.*, 2016). We found that HFIP was not required to obtain **TMP-O$^+$** if triflic acid was added. With a solvent mixture of 0.5% v/v triflic acid in CH_3CN, oxidation of **TMP-OH** rapidly leads to **TMP-O$^+$**, without any detectable UV-Vis signal from the byproduct **BP-O$^\bullet$**. The rapid formation of **TMP-O$^+$** is likely associated to the *in situ* formation of iodine triflate (Yusubov et Zhdankin, 2021), increasing its oxidative power and bypassing the formation of **BP-O$^\bullet$** for the kinetic reasons described earlier. The phenoxenium also formed showed no sign of degradation over 30 minutes in the solvent mixture of 0.5% v/v triflic acid in CH_3CN (Figure C5c). The enhanced stability of **TMP-O$^+$** in the presence of strong acid is likely due to the protonation of traces of water or other nucleophilic impurities and the increased oxidation potential of PIDA.

Different behavior in other phenols. To see if the mechanism could be generalized to other phenols, we performed a similar spectroscopic investigation of the oxidation of the vitamin-E analog 2,2,5,7,8-pentamethyl-6-chromanol (**PMHC-OH**). This substrate is biologically relevant, and its oxidation products has therefore been amply studied, contrary to **TMP-OH**. UV-Vis measurements show that oxidation of **PMHC-OH** by PIDA lead to the rapid growth of the phenoxyl radical (**PMHC-O$^\bullet$**) at 440 nm. It is red-shifted by 16 nm from the reported value in chlorobenzene (Bowry et Ingold, 1995) but is recognizable by its higher-frequency shoulder (around 424 nm). **PMHC-O$^\bullet$** is also directly confirmed by EPR in the same reaction mixture (Figure 4.8d). Concerning the phenoxenium cation **PMHC-O$^+$**, it has already been detected by others during the oxidation of **PMHC-OH** by NO^+ in CH_3CN (Lee, S. B. *et al.*, 2005). Using low temperature FTIR, they obtained its vibrational spectra. Similarly, we herein report the Raman signal of **PMHC-O$^+$** generated using NO^+ in acetonitrile and frozen at 77K—the measured resonance Raman decently matches the DFT prediction (Figure 4.8c). UV-Vis experiments shows that this bright red

intermediate features a single and broad absorption peak in the visible range with λ_{max} = 466 nm, somewhat shifted from the reported value of 452 nm (Chen *et al.*, 2010). A weak signal at 466 nm can be detected in the PIDA oxidation, which we attribute to the phenoxenium **PMHC-O⁺**. Formation of both **PMHC-O⁺** and **PMHC-O•** during PIDA oxidation is consistent with a competitive dissociation mechanism in which both heterolysis and homolysis are detectable outcomes. A third intermediate detected at 630 nm is unknown but could likely be a reaction product of **PMHC-O⁺** like a charged or radical spiro-dimer (Chauhan *et al.*, 1971).

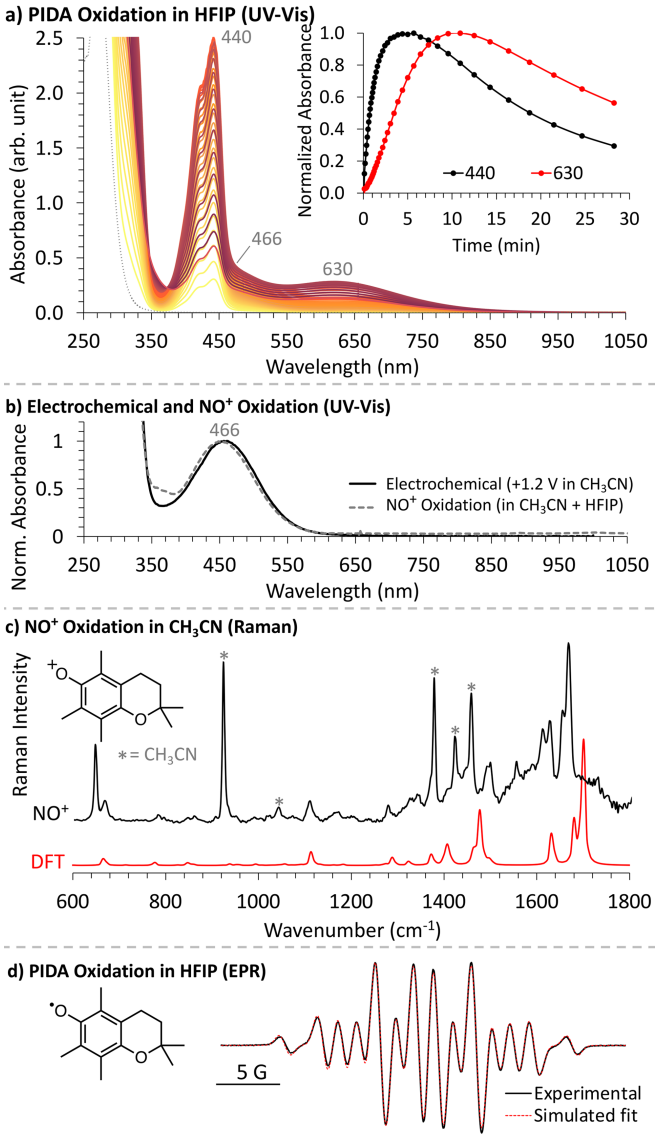


Figure 4.8 Identification of the intermediates seen during **PMHC-OH** oxidation. In a), kinetic of the reaction between **PMHC-OH** (1.28 mM) and PIDA (1.28 mM) in HFIP at 10°C. The kinetic trace is shown in inset. In b), the UV-Vis spectra of **PMHC-OH** (10.0 mM) in CH_3CN oxidized by electrochemistry (black line) and of

PMHC-OH (4.28 mM) oxidized by excess $NO^+BF_4^-$ (grey dotted line). In c), Raman signal of **PMHC-O$^+$** obtained by $NO^+SbF_6^-$ oxidation in anhydrous CH_3CN and comparison with DFT prediction. Obtained with B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) with pre-resonance effect. Peaks of the solvent are indicated with an asterisk. In d), the X-band EPR signal of a solution of **PMHC-OH** (1.66 mM) and PIDA (1.67 mM) in HFIP and simulated fit for **PMHC-O$^\bullet$** in red.

For completeness, we also report the UV-Vis and EPR spectra of **[PMHC-OH]$^{\bullet+}$** (Figure C9 and C22). This radical cation was obtained by using NO^+ in pure HFIP, which surprisingly blocked the formation of **PMHC-O$^\bullet$**. To reiterate, NO^+ oxidation of **PHMC-OH** did form the phenoxyl radical in a mixture of HFIP and CH_3CN, but not in HFIP alone.

The reaction of **PIDA** with another phenol, 2,4,6-tri-^{t}Bu-phenol, gave only the corresponding phenoxyl radical which could be detected by UV-Vis (see Figure C8). Without *p*-methoxy substituents like in **TMP-O$^+$** and **PMHC-O$^+$**, the phenoxenium of 2,4,6-tri-^{t}Bu-phenol appears to be too unstable. Thus, it appears that *free* phenoxenium intermediates during PIDA oxidation are not a generalizable phenomena. While we did observe and unambiguously characterize a free phenoxenium in the reaction of PIDA with **TMP-OH**, the reaction of PIDA with **PMHC-OH** or 2,4,6-tri-^{t}Bu-butylphenol appears to predominantly give rise to phenoxyl radicals rather than free phenoxenium intermediates.

4.6 Conclusion

We report the first direct observation of a free phenoxenium intermediate in the reaction of phenols with hypervalent iodine reagents. Using a combination of UV-Vis absorption, low-temperature resonance Raman spectroscopy and DFT methods, we unambiguously detected the phenoxenium cation of **TMP-OH** during PIDA oxidation. **TMP-O$^+$** has an absorption maximum at 510 nm ($\varepsilon \approx 2.2 \times 10^3$ $M^{-1}cm^{-1}$) and is quite stable if minimal care is taken to avoid reactions with water. Mechanistic investigations with DFT calculations suggest the mechanism of formation of **TMP-O$^+$** occurs via heterolysis according to the classically proposed dissociative mechanism.

This is the first direct detection of a free phenoxenium cation in HVI dearomatization reactions, giving support to this ionic reaction pathway. However, we saw significantly more phenoxyl radical generation during the reaction of PIDA with less electron-rich phenols. The need for such an electron-rich phenol and strongly ionizing solvents to observe a phenoxenium intermediate may indicate that *free* phenoxenium species are not a generally observed pathway in these reactions. Direct detection of phenoxyl radicals

during the PIDA oxidation of **PMHC-OH** and 2,4,6-tri-^{t}Bu-phenol suggests that an alternative single electron transfer, proton-coupled electron transfer or homolytic cleavage of the phenoxy-λ^3-iodane complex mechanism will occur instead of the phenoxenium generation via heterolytic cleavage.

CONCLUSION

Depuis le développement de la photolyse éclair par Ronald G.W. Norrish et George Porter en 1949, la détection de centres actifs est devenue un domaine d'étude effervescent. Comprendre la réactivité des radicaux, des cations, des anions et d'autres espèces instables a permis aux chimistes de comprendre les mécanismes de diverses réactions de synthèse, mais aussi d'en développer de nouvelles. Comme toute autre méthode pompe-sonde, la photolyse éclair est cependant limitée aux mécanismes photoactivés. Les projets de recherches présentées dans cette thèse visaient à utiliser spectroscopie Raman pour l'étude de centres actifs et d'intermédiaires réactionnels *thermiques*. Ici, l'amplification du signal Raman par effet de résonance a permis de compenser les faibles concentrations de ces espèces relativement aux produits, aux réactifs et au solvant.

Dans le premier projet, nous avons démontré que la fonctionnelle de densité B3LYP prédit adéquatement les spectres vibrationnels de radicaux délocalisés, comme ceux obtenus à partir de la réduction de la benzophénone, de la fluorènone, du 2,2-bipyridyle, du 4,4-di-*tert*-butyl-2,2-dipyridyle et de l'anthracène. La DFT a permis d'assigner plusieurs modes vibrationnels et permet d'observer les changements structurels liés à la réduction par un électron. L'utilisation de la TD-DFT pour modéliser les spectres en pré-résonance est un avantage, car elle permet de prendre en compte l'amplification sélective de certains modes vibrationnels dû aux effets de résonance.

Dans le deuxième projet, nous utilisons une méthodologie similaire pour étudier la dimérisation du radical cation de viologène d'éthyle. L'analyse structurelle révèle que le dimère existe en au moins deux rotamères : un dimère perpendiculaire et un dimère parallèle. Les deux ne peuvent pas être distingués par des méthodes comme la spectroscopie UV-Vis, mais peuvent être caractérisés par la spectroscopie Raman résonante. Ainsi, nous proposons que cette méthode puisse être utilisée pour caractériser les matériaux à base de viologène (comme les dispositifs électrochromiques), dans lesquels l'alignement du dimère peut

affecter des propriétés clés telles que la conductivité. Nous avons constaté qu'en solution, le dimère parallèle est favorisé par la complexation avec la γ-cyclodextrine. De plus, les valeurs thermodynamiques ont été déterminées expérimentalement. Nous avons ainsi mesuré un changement d'énergie libre (ΔG) de -4.7 ± 0.3 kcal/mol, un changement d'enthalpie (ΔH) de -13 ± 0.2 kcal/mol et un changement d'entropie (ΔS) de -28 ± 1 cal·mol^{-1} K^{-1}. Malgré des travaux antérieurs montrant que B97D reproduit avec précision la valeur d'énergie libre, nous constatons que la fonctionnelle B3LYP est la plus appropriée pour reproduire l'énergie de liaison. L'analyse de décomposition énergétique révèle également que la principale force motrice pour la dimérisation est la solvatation. La polarité de l'environnement immédiat des systèmes à base de viologènes se doit donc d'être prise en compte pour moduler ou prédire ses propriétés.

Finalement, le troisième projet présente la première détection directe d'un cation phénoxénium en tant qu'intermédiaire dans les réactions d'oxydation par l'iode hypervalent. Cet intermédiaire est le cation obtenu par la réaction entre le 2,4,6-triméthoxyphénol et le (diacétoxyiodo)benzène dans de l'isopropanol fluoré. Cette étude spectroscopique prouve que la formation de phénoxénium est une voie mécaniste probable pour les réactions de déaromatisation, pourvu qu'un solvant polaire non nucléophile est utilisé. De plus, nous avons trouvé que la présence de groupes méthoxyles était nécessaire pour stabiliser le cation. Lors de l'utilisation de phénol moins riches en électrons (à savoir le pentaméthyle de chromanol et le tri-^{t}Bu-butylphénol), nous avons principalement détecté le phénoxyle radicalaire correspondant. Cette observation soutient le mécanisme de chaîne radicalaire proposé par d'autres chercheurs lors de l'oxydation du 2,4-di-^{t}Bu-phénol à l'aide d'iode hypervalent. Une analyse DFT de la surface d'énergie potentielle de cette réaction suggère que la formation d'un complexe phénoxy-λ^{3}-iodane pourrait se dissocier en phénoxénium et/ou en phénoxyle radicalaire. L'hétérolyse de la liaison I-O conduira à la première espèce, tandis que l'homolyse conduira à la seconde. Les deux mécanismes sont probablement en concurrence et l'utilisation d'un solvant hautement ionisant (comme le HFIP) devrait réduire l'énergie d'activation de l'hétérolyse en aidant à la séparation des charges. D'autres mécanismes (comme un PCET ou un SET) n'ont pas pu être infirmés dans cette étude, et se devraient d'être considérés dans le futur afin d'élucider toutes les voies mécanistiques possibles. La stabilité remarquable du phénoxénium **TMP-O^{+}** ouvre aussi la porte à l'étude des états excités de phénoxéniums par méthodes pompes-sondes. Son pic d'absorption à 510 nm pourrait par exemple être excité par un laser à 532 nm (comme un Nd:YAG à double harmonique) afin de former l'état singulet non-apparié S_1 (un biradical) qui pourrait être caractérisé par TR^{3} et sa réactivité étudié par LFP.

De manière générale, la thèse ci-présente démontre que la spectroscopie Raman résonante est une méthode particulièrement puissante pour la détection et la caractérisation de centres actifs lorsqu'elle est jumelée à des prédictions DFT. Ce genre d'étude est toutefois limité à des espèces absorbant dans le visible, ce qui limite grandement les applications possibles. Les molécules étudiées ici sont aussi toutes des molécules organiques avec forte délocalisation; les facteurs d'amplification obtenu en RR peuvent variés d'un système à l'autre. Les centres actifs étudiés dans cette thèse étaient par ailleurs très stables, mais il serait théoriquement possible d'étudier des espèces moins stables à partir de méthode *freeze-quench*. Étant donné que le laboratoire Frenette possède un appareil *stopped-flow* avec une fonctionnalité *freeze-quench*, la suite logique de ce projet serait d'étudier des intermédiaires réactionnels thermiques dans l'ordre des millisecondes. Dans ce projet potentiel, deux réactifs seraient mélangés rapidement puis congelés dans l'azote liquide (ou toute autre matrice cryogénique) afin de stabiliser les intermédiaires en question. Les méthodes de spectroscopie Raman à basse température, telle que présentée dans le chapitre 4, permettrait d'obtenir le spectre vibrationnel de l'échantillon. La fonctionnelle B3LYP pourrait alors être utilisée pour modéliser le spectre Raman résonant et distinguer le signal de l'intermédiaire de tout autre réactif, produit ou solvant. Ce protocole pourrait donc servir à identifier des intermédiaires de réactions thermiques colorés dans diverses réactions se produisant dans l'ordre des millisecondes aux secondes, donc beaucoup plus rapides que celles observées dans cette thèse.

ANNEXE A

SUPPORTING INFORMATION FOR: RAMAN SPECTRA OF PERSISTENT RADICAL ANIONS FROM BENZOPHENONE, FLUORENONE, 2,2-BIPYRIDYL, 4,4-DI-TERT-BUTYL-2,2-DIPYRIDYL, AND ANTHRACENE: EXCELLENT AGREEMENT BETWEEN DFT AND EXPERIMENT FOR HIGHLY DELOCALIZED RADICAL SYSTEMS

UV-Vis Measurements. Solutions of the radical anions herein reported are easily obtained at high concentration, but the lower concentration required for UV-Vis measurements were challenging to obtain with our experimental setup due to the radical's reactivity with traces of water or oxygen. To get a qualitative UV-Vis spectrum of the radical anions species, we therefore used high concentrations solutions (**Anth**: 64.2 mM, 0.193 mmol, 34.31 mg, **Dtbpy**: 63.4 mM, 0.190 mmol, 51.06 mg, **Bpy**: 63.9 mM, 0.192 mmol, 29.94 mg, **FN**: 65.0 mM, 0.195 mmol, 35.12 mg, **BP**: 66.1 mM, 0.198 mmol, 36.13 mg) which were prepared according to the general method in 3 mL anhydrous THF obtained from a purification system (MBRAUN, MB-SPS). Approximately 15 mg of metallic sodium was used. A gas tight syringe was used to remove 2.5 mL of the solution, leaving 0.5 mL in the cuvette. UV-Vis measurements were obtained by stirring the 0.5 mL cuvette in order to coat the sides of the cuvette with an unknown thickness of solution (Figure A1). Baseline corrections were done on an empty quartz cuvette.

The same experiment was repeated, but at higher concentration and in 3 mL anhydrous THF (**Anth**: saturated solution, 1.03 mmol, 183.97 mg, **Dtbpy**: 334 mM, 1.00 mmol, 269.21 mg, **Bpy**: 338 mM, 1.01 mmol, 158.23 mg, **FN**: 258 mM, 0.77 mmol, 139.55 mg, **BP**: 255 mM, 0.77 mmol, 139.47 mg) with approximately 50 mg of sodium. Comparison of the UV-Vis spectra at lower and higher concentration (Figure A7) shows that the relative absorbance of some peaks changes depending on the concentration. This is the case for fluorenone at 454 and 505 nm. The first was attributed to the dimer or other aggregates, while the later was attributed to the monomeric radical anion. Same could be observed for benzophenone at 551 (aggregates) and 551 nm (monomer).

Figure A1. Image of the sample of **BP$^{\bullet-}$** used for UV-Vis measurements showing the beam trajectory (white arrow). Solid particles (dark spots) are pieces of metallic sodium.

Each sealed cuvette containing the radical anion mixture was then opened. Sodium pieces were removed, and the solutions were stirred under ambient air. For each sample, the strong coloration visibly disappeared and yielded a yellowish solution. A UV-Vis spectrum of each aerated sample was obtained using the same method, by coating the side of the cuvette with a thin layer of solution. All the peaks with maximum reported in the visible region (400-800 nm) were attributed to reduced species (either monomer, dimer, or agglomerates) since they are quenched by the introduction of air in the cuvette. Spectra of the starting reagent (neutral molecules) were obtained in THF at concentrations of 63-64 mM by coating the side of a cuvette. The spectra of each specie were normalized for comparison and are reported below (figure A2-A6).

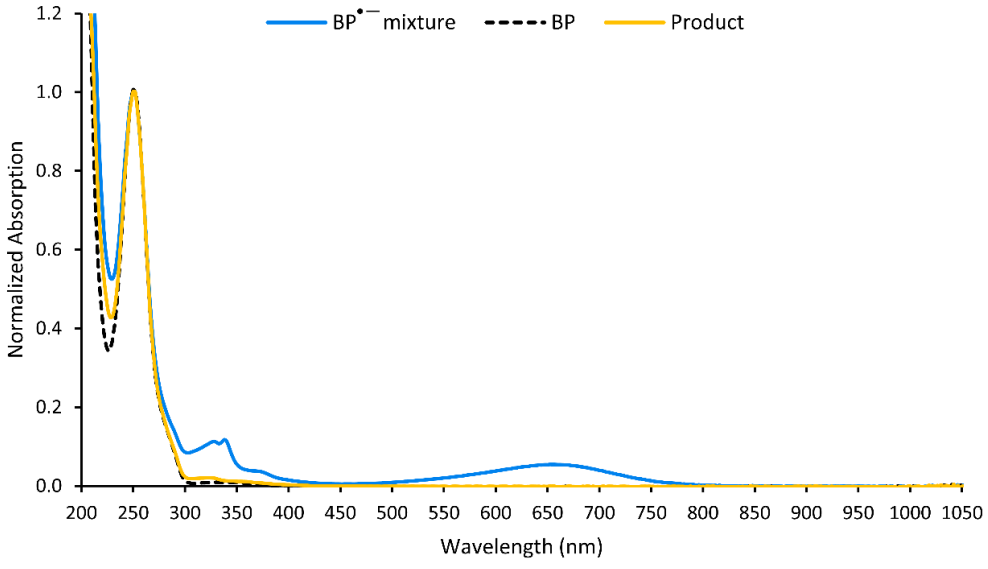


Figure A2. Absorption spectra of **BP** in THF (black dotted line), of the **BP$^{\bullet-}$** mixture obtained by sodium reduction (blue full line) and of the product mixture after aeration (yellow full line). Normalized at 252 nm.

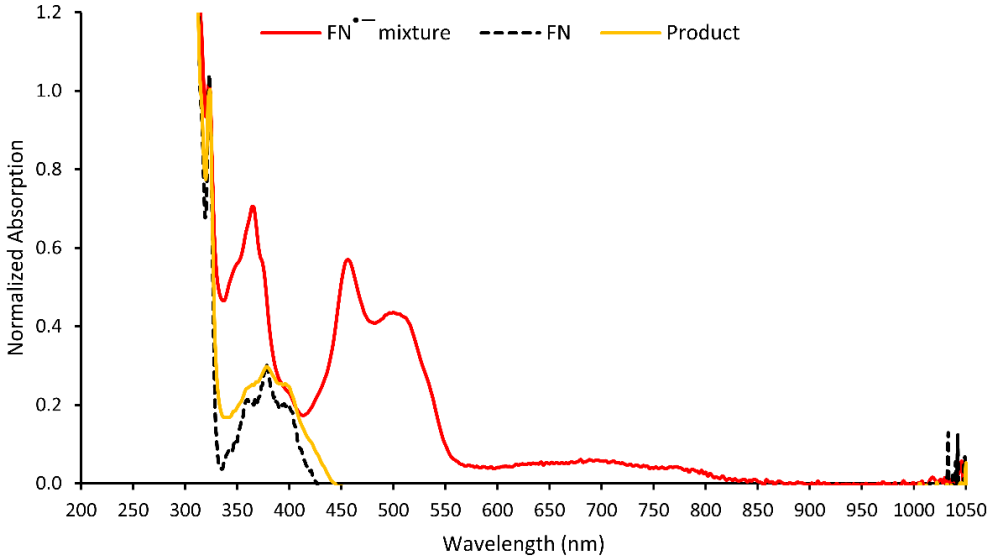


Figure A3. Absorption spectra of **FN** in THF (black dotted line), of the **FN$^{\bullet-}$** mixture obtained by sodium reduction (red full line) and of the product mixture after aeration (yellow full line). Normalized at 324 nm.

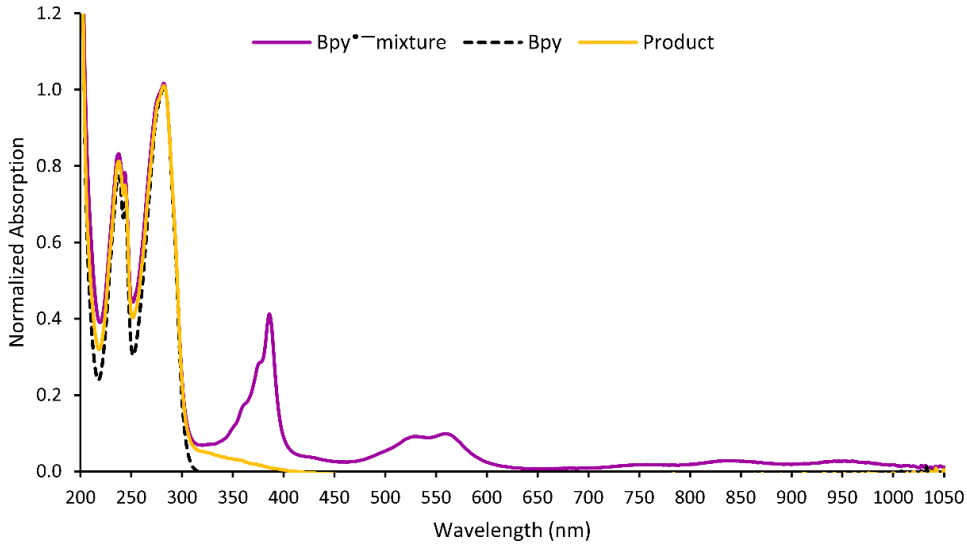


Figure A4. Absorption spectra of **Bpy** in THF (black dotted line), of the **Bpy$^{\bullet-}$** mixture obtained by sodium reduction (purple full line) and of the product mixture after aeration (yellow full line). Normalized at 284 nm.

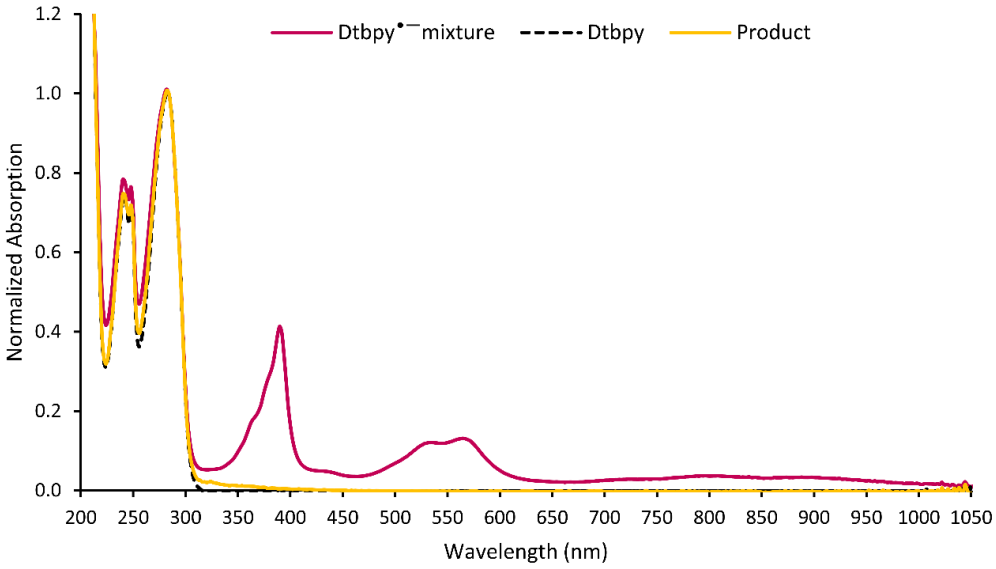


Figure A5. Absorption spectra of **Dtbpy** in THF (black dotted line), of the **Dtbpy**$^{\bullet-}$ mixture obtained by sodium reduction (pink full line) and of the product mixture after aeration (yellow full line). Normalized at 284 nm.

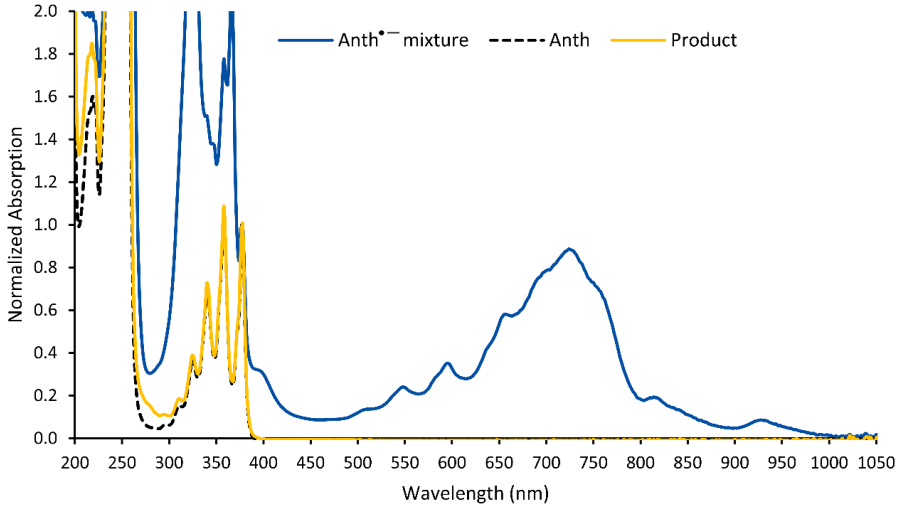


Figure A6. Absorption spectra of **Anth** in THF (black dotted line), of the **Anth**$^{\bullet-}$ mixture obtained by sodium reduction (blue full line) and of the product mixture after aeration (yellow full line). Normalized at 377 nm.

TD-DFT. Predicted UV-Vis spectra were obtained by doing a TD-DFT energy calculation on the previously optimized structure of the radical anion with the UB3LYP/6-311+G(2d,2p),CPCM(THF) level of theory with nstates=12 for both singlets and triplets. Comparison with the experimental results are shown in Figure A7. All maxima are reported in Table A1.

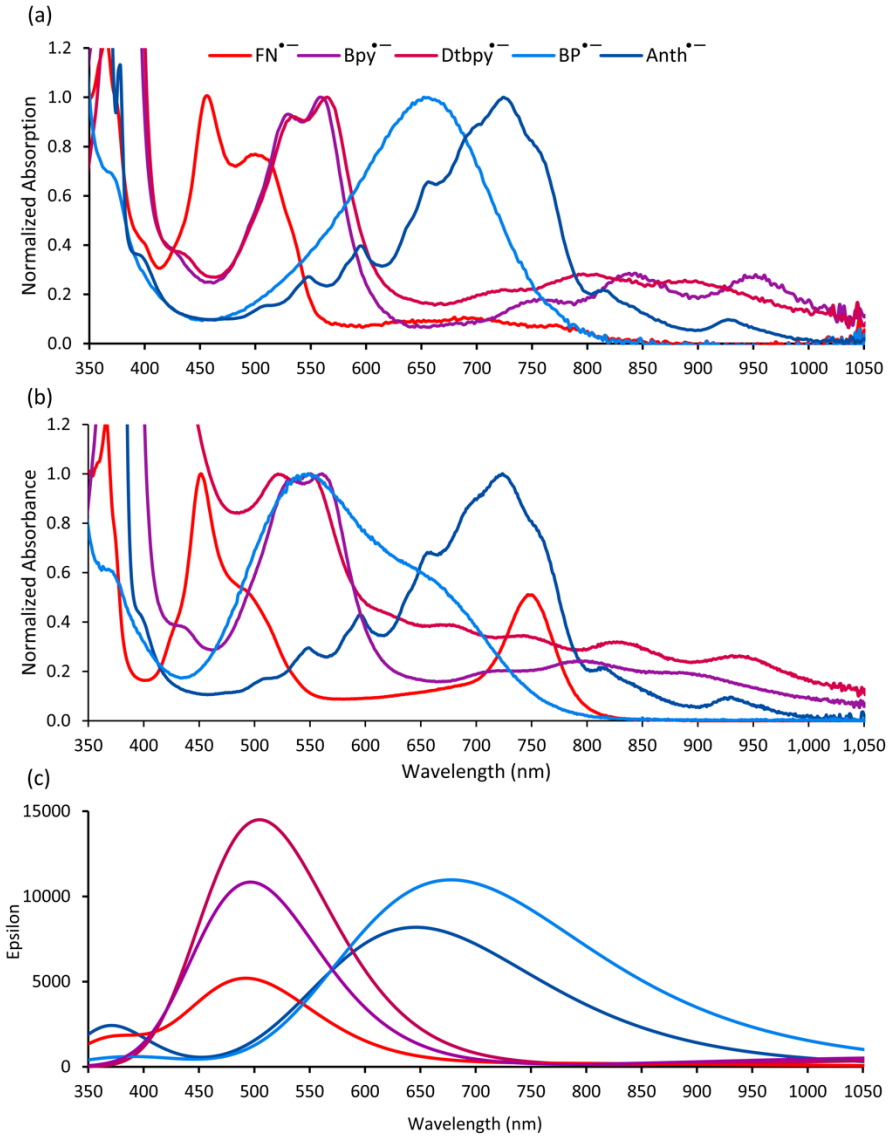


Figure A7. (a) Normalized absorption spectra of the radical anion mixtures at about 63-66 mM and (b) at about 255-338 mM. (c) TD-DFT predicted UV-Vis spectra of **FN•⁻**, **Bpy•⁻**, **Dtbpy•⁻**, **BP•⁻** and **Anth•⁻** in THF. Predicted results obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level of theory.

Table A1. Experimental and predicted absorption maximum of the radical anion mixture in the visible range (400-800 nm).

Compound	Expt. Absorption Maximum (nm)	TD-DFT Predicted Absorption Maximum (nm)	Attribution
$FN^{\bullet-}$	454	---	$(FN^{\bullet-})_x$
	505	494	$FN^{\bullet-}$
	753	---	$(FN^{\bullet-})_x$
$Bpy^{\bullet-}$	557	498	$Bpy^{\bullet-}$
$Dtbpy^{\bullet-}$	564	505	$Dtbpy^{\bullet-}$
$BP^{\bullet-}$	551	---	$(BP^{\bullet-})_x$
	656	682	$BP^{\bullet-}$
$Anth^{\bullet-}$	729	648	$Anth^{\bullet-}$

Raman. As seen in the UV-Vis spectra, the samples of radical anion prepared for Raman measurements featured strong coloration in the visible range (400-800 nm) (Figure A8). The Raman signal of the solvent THF could be observed by the presence of the main THF peak around 910 cm^{-1} – 915 cm^{-1} (Figure A9) for all samples, but its signal is very weak relative to that of the radical anions in most case.

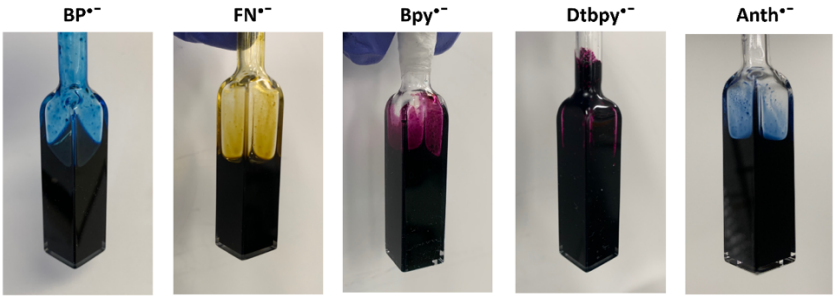


Figure A8. Picture of the radical anion samples used for Raman measurements.

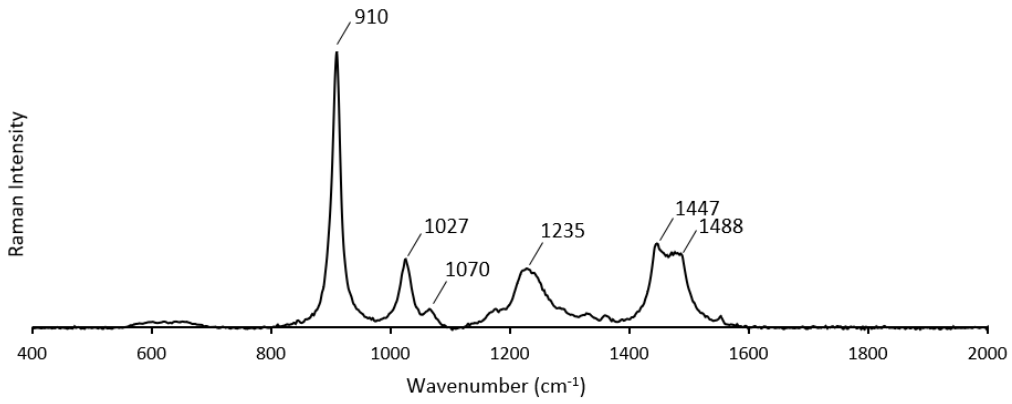


Figure A9. Raman spectra of the solvent THF at 532 nm excitation.

Vibrational Analysis of Benzophenone (BP). The DFT predicted Raman spectrum of benzophenone ketyl radical was obtained without symmetry restriction but a second calculation was run with C_2 symmetry to assign the symmetries of the normal modes. Most of the peaks associated with B symmetry normal modes are either weak or not visible in the experimental spectrum. This is the case for v_4, v_{10} and v_{17}. Vibrations v_8 and v_{12} (the two other B within the range of 400-2000 cm^{-1}), do not seem to be affected. Peaks with an A symmetry are in overall well defined and visible, which would possibly correspond to A-term enhancement contribution. However, other A symmetry modes such as v_{11}, v_{13}, v_{16}, v_{18} appears not to be enhanced. Adding a sodium cation (Na^+) to the calculation did not affect the predicted spectrum significantly (Figure A13). The simpler model (benzophenone radical anion free of Na^+ counter ion) was therefore used. After aeration of the radical anion mixture, the solution went from blue to yellow and the THF band at 915 cm^{-1} (~914 cm^{-1}) became the most intense, indicative of the disappearance of the radical anion specie (Figure A12).

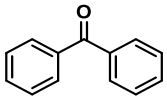


Table A2. Experimental and DFT Raman bands of benzophenone in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	566	575.1	563.5
ν_2	618	631.3	618.7
ν_3	720	732.9	718.3
ν_4	763	780.2	764.6
ν_5	851	863.8	846.5
ν_6	1001	1018.1	997.8
ν_7	1027	1048.4	1027.5
ν_8	1150	1166.4	1143.0
ν_9	1177	1201.8	1177.8
ν_{10}	1279	1282.0	1256.3
ν_{11}	1448	1480.3	1450.6
ν_{12}	1489	1522.7	1492.2
ν_{13}	1580	1613.0	1580.7
ν_{14}	1599	1633.0	1600.3
ν_{15}	1659	1676.2	1642.6

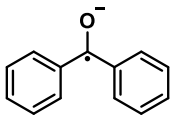


Table A3. Experimental and DFT predicted Raman bands of benzophenone radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Symmetry (Point group = C_2)	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	A	572	561.1	549.9
ν_2	A	697	704.0	689.9
ν_3	A	719	722.7	708.2
ν_4	B	975	974.0	954.5
ν_5	A	993	1004.3	984.2
ν_6	A	1025	1032.3	1011.7
ν_7	A	1076	1093.6	1071.7
ν_8	B	1143	1151.2	1128.2
ν_9	A	1181	1198.3	1174.4
ν_{10}	A	1292	1307.0	1280.9
ν_{11}	B	1327	1344.8	1317.9
ν_{12}	A	1403	1419.7	1391.3
ν_{13}	A	1456	1480.6	1450.9
ν_{14}	A	1482	1508.6	1478.5
ν_{15}	A	1591	1623.5	1591.1

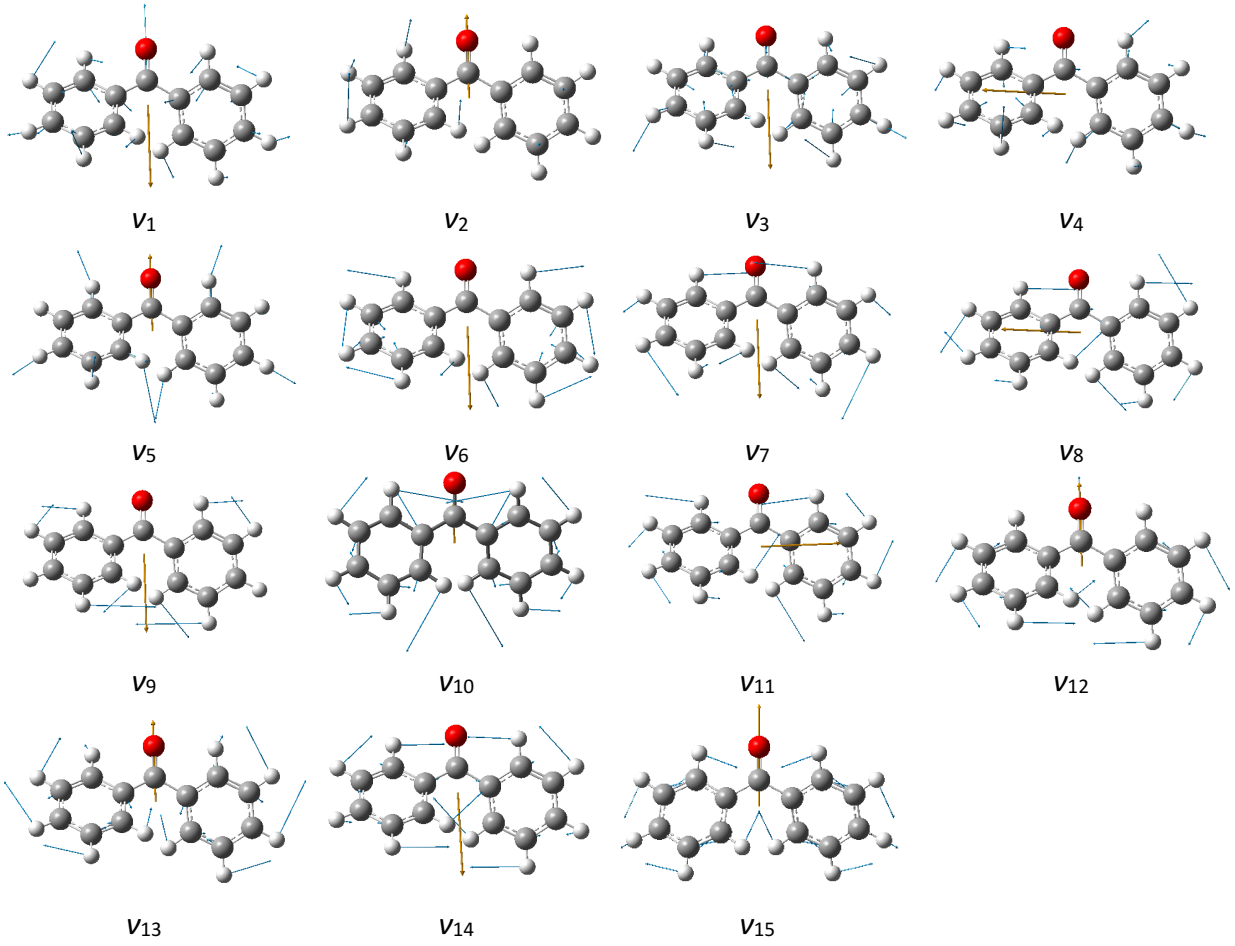


Figure A10. Illustration of the main Raman active vibrational modes of benzophenone radical anion. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

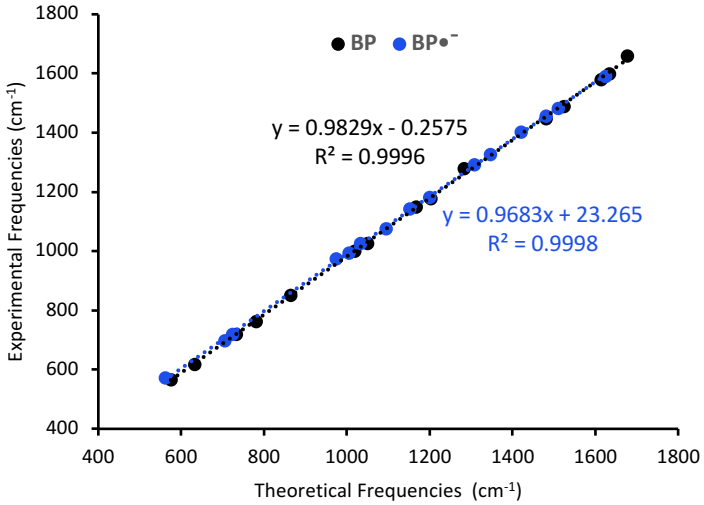


Figure A11. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of benzophenone and its radical anion.

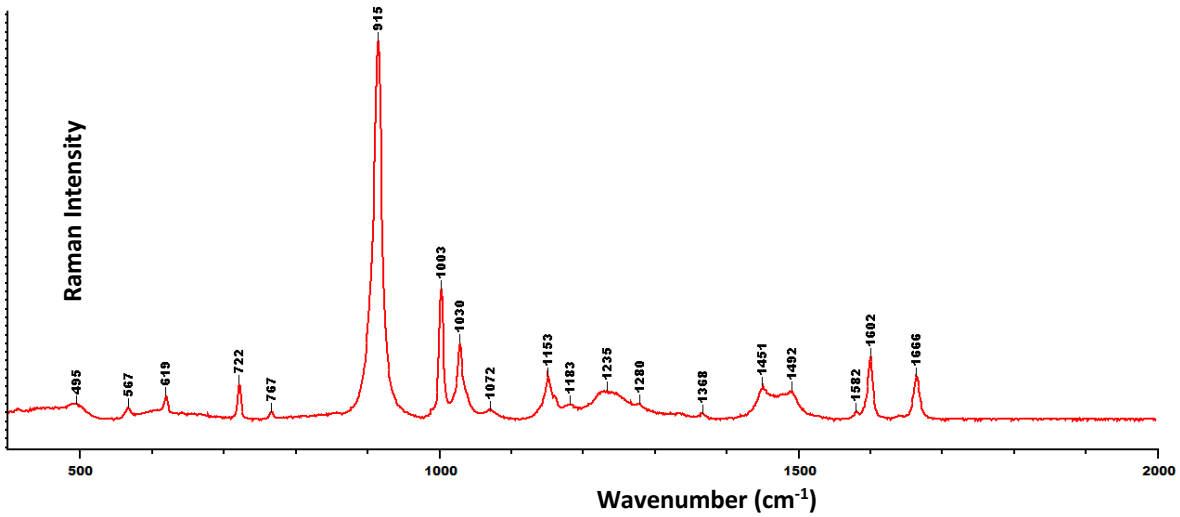


Figure A12. Raman spectra at 785 nm of the benzophenone radical anion solution after aeration.

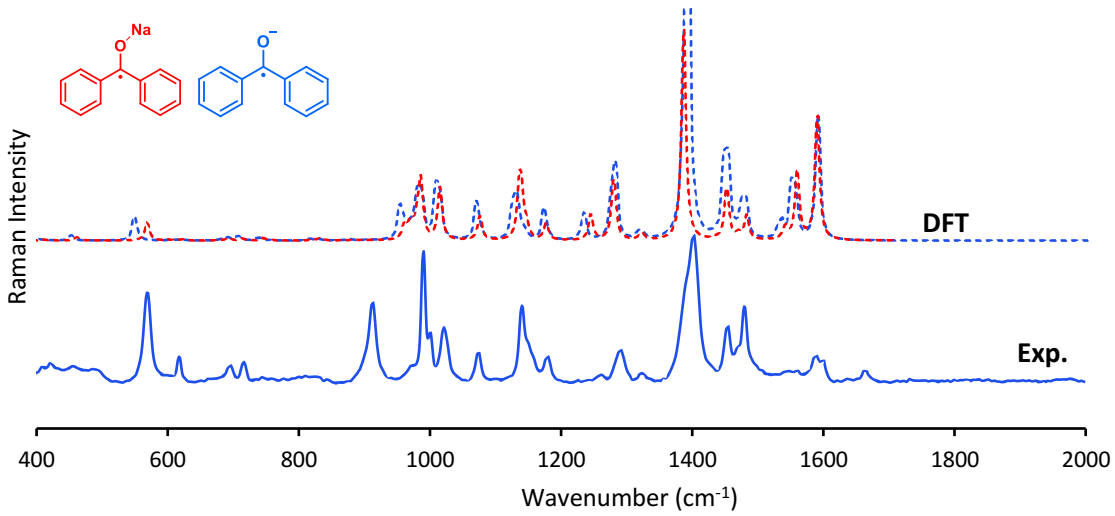


Figure A13. Comparison of the experimental Raman spectrum of benzophenone radical anion mixture (solid line) with the DFT predicted spectra of sodium-bound radical ketyl (red dotted line) and unbound radical ketyl (blue dotted line). Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF) without pre-resonance effect.

Vibrational Analysis of Fluorenone (FN). The experimental and predicted frequencies of fluorenone and its radical anion are featured in Table A4 and A5. Illustration of the normal modes of the radical anion are displayed in Figure A14. Comparison between the experimental and unscaled DFT predicted frequencies is shown in Figure A15 for both the neutral and reduced species. The most intense peak observed for the radical anion could be peak fitted into three peaks (Figure A16) which were then compared with DFT results. After aeration of the radical anion mixture, the solution went from brown to yellow and the THF peak at 912 cm^{-1} (~914 cm^{-1}) became the most intense, indicative of the disappearance of the radical anion specie (Figure A17).

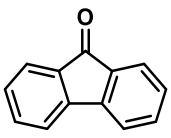


Table A4. Experimental and DFT Raman bands of fluorenone in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	Scaled DFT Frequency (σ=0.98) (cm^{-1})
ν_1	560	566.8	555.4
ν_2	724	735.8	721.1
ν_3	781	787.9	772.1
ν_4	1016	1038.7	1017.9
ν_5	1153	1176.6	1153.1
ν_6	1201	1219.8	1195.4
ν_7	1292	1318.5	1292.1
ν_8	1371	1396.5	1368.6
ν_9	1448	1475.2	1445.7
ν_{10}	1479	1506.6	1476.5
ν_{11}	1604	1625.9	1593.4
ν_{12}	1719	1738.0	1703.2

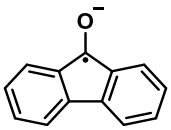


Table A5. Experimental and DFT Raman bands of fluorenone radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Symmetry (Point group = C_{2v})	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	Scaled DFT Frequency (σ=0.98) (cm^{-1})
ν_1	A_1	417	420.8	412.4
ν_2	A_1	571	563.8	552.6
ν_3	B_1	720	728.4	713.9
ν_4	A_1	777	789.4	773.6
ν_5	B_1	864	860.2	843.0
ν_6	B_2	910	924.6	906.1
ν_7	B_2	985	998.6	978.6
ν_8	A_1	1005	1022.1	1001.6
ν_9	B_2	1079	1105.5	1083.4
ν_{10}	A_1	1208	1224.6	1200.1
ν_{11}	A_1	1292	1321.4	1294.9
ν_{12}	A_1	1343	1368.0	1340.7
ν_{13}	A_1	1406	1431.3	1402.6
ν_{14}	B_2	1458	1488.1	1458.3
ν_{15}	A_1	1522	1550.3	1519.3
ν_{16}	A_1	1535	1573.4	1541.9
ν_{17}	B_2	1549	1590.9	1559.0

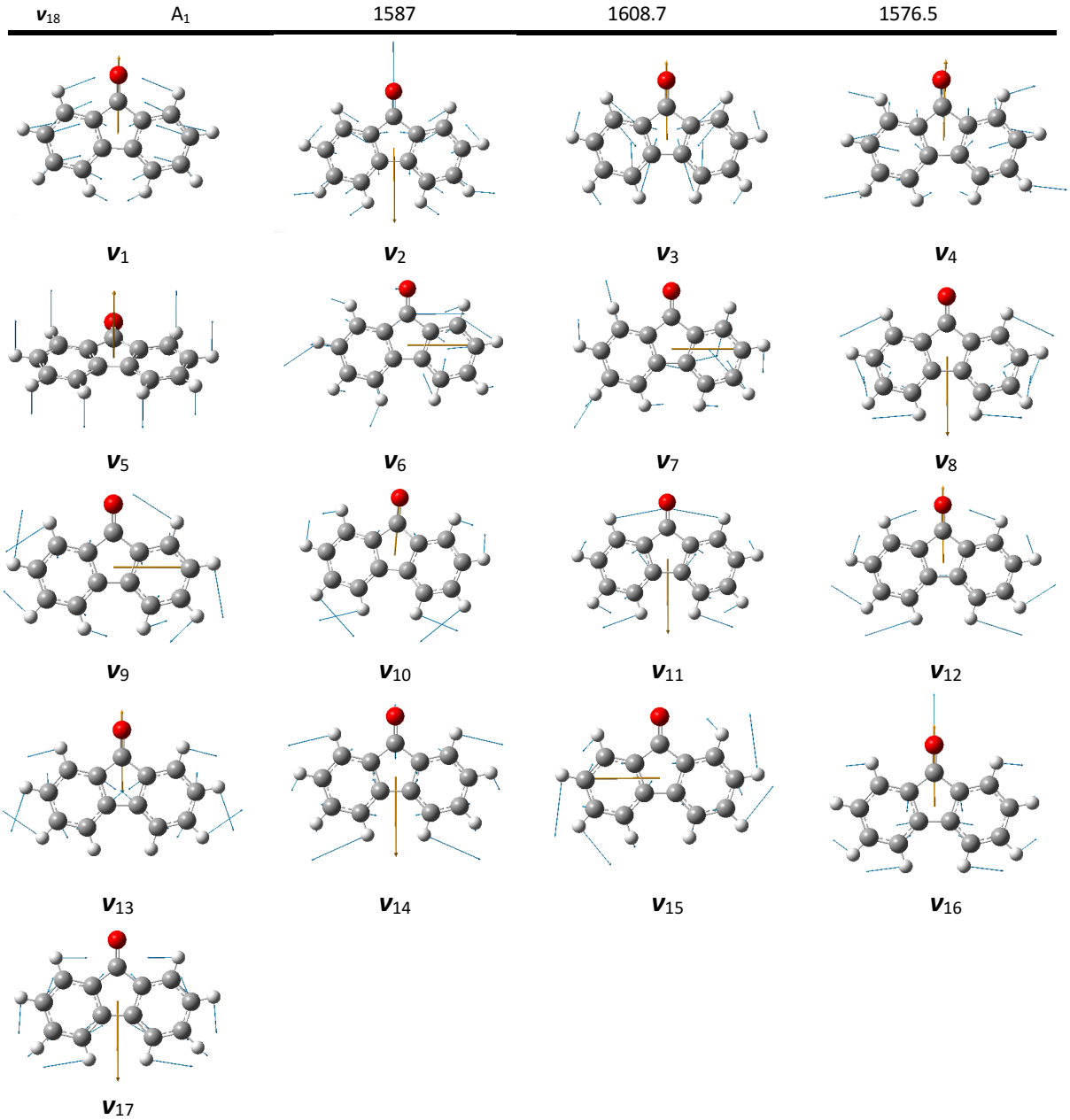


Figure A14. Illustration of the main Raman active vibrational modes of fluorenone radical anion. Obtained with the B3LYP/6-311+G(2d,2p) method. The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

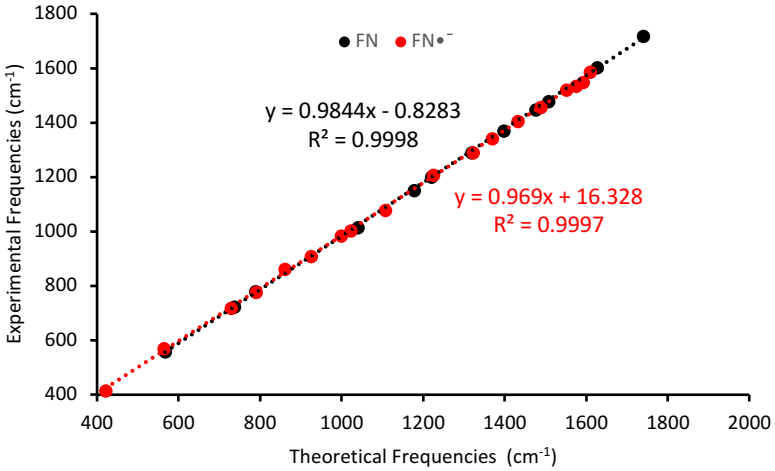


Figure A15. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of fluorenone and its radical anion.

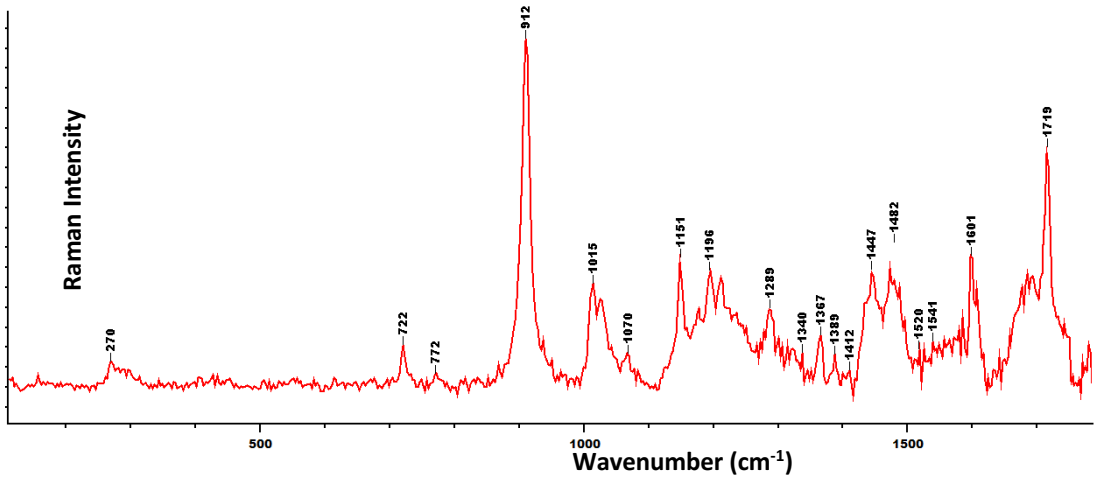


Figure A16. Raman spectra at 532 nm of the fluorenone radical anion solution after aeration.

Vibrational Analysis of 2,2'-Bipyridyl (Bpy). The most stable form of 2,2'-bipyridyl is the *trans* form. Its predicted and experimental frequencies are in Table A6, while that of the sodium bound radical anion are in Table A7. Illustrations of the corresponding vibrations are in Figure A18. Comparison of the experimental and unscaled DFT predicted values are shown in Figure A19. The same table and figures are also shown for the radical anion in its *trans* form with no sodium cation (Table A8, Figure A20 and A21). Overall, the

predicted frequencies of the sodium-bound *cis* form were in better agreement with the experimental value when looking at the R^2 value (Figure A19 and A20) and RMSE values. The RMSE for the 11 assigned frequencies was 19.6 cm^{-1} for *trans*-Bpy, and could be reduced to 13.2 cm^{-1} by calculating *cis*-Bpy. Addition of the sodium cation decreased the RMSE to 5.2 cm^{-1}. After aeration, the THF peak at 915 cm^{-1} (~914 cm^{-1}) became the most intense, indicative of the disappearance of the radical anion specie.

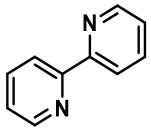


Table A6. Experimental and DFT Raman bands of 2,2'-bipyridyl in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in gas phase.

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	613	631.3	618.7
ν_2	764	783.9	768.2
ν_3	813	837.1	820.3
ν_4	994	1014.0	993.7
ν_5	1044	1058.2	1037.1
ν_6	1093	1119.5	1097.1
ν_7	1146	1172.5	1149.0
ν_8	1236	1266.3	1240.9
ν_9	1301	1323.8	1297.3
ν_{10}	1446	1480.5	1450.9
ν_{11}	1481	1513.3	1483.0
ν_{12}	1571	1614.2	1582.0
ν_{13}	1589	1626.6	1594.1

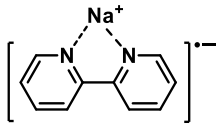


Table A7. Experimental and DFT Raman bands of the sodium-bound *cis* form of 2,2'-bipyridyl radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Symmetry (cm^{-1}) (Point group = C_{2v})	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	A_1	977	996.8	976.8
ν_2	A_1	1020	1035.6	1014.8
ν_3	A_1	1073	1100.8	1078.8
ν_4	A_1	1155	1169.1	1145.7
ν_5	A_1	1201	1221.1	1196.7
ν_6	A_1	1269	1296.8	1270.8
ν_7	A_1	1345	1366.9	1339.5
ν_8	A_1	1403	1438.8	1410.0
ν_9	A_1	1473	1500.7	1470.7
ν_{10}	A_1	1494	1525.9	1495.3
ν_{11}	A_1	1554	1592.0	1560.2

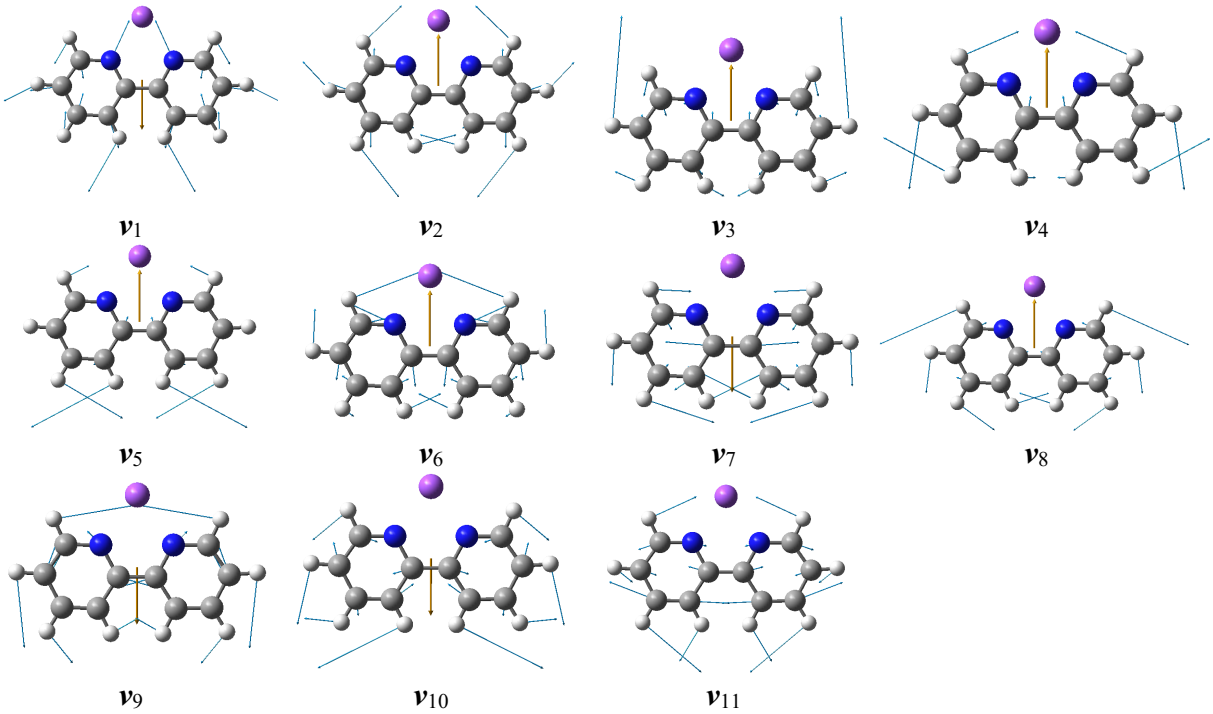


Figure A17. Illustration of the main Raman active vibrational modes 2,2'-bipyridyl radical anion in the Na-bound *cis* form. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

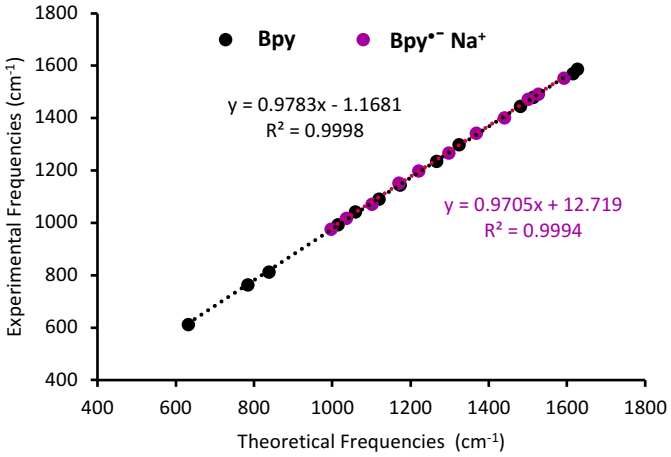


Figure A18. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of 2,2'-bipyridyl and its sodium-bound radical anion.

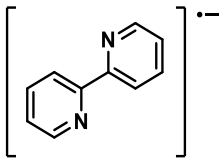


Table A8. Experimental and DFT Raman bands of 2,2'-bipyridyl radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
$\nu_{1\text{-trans}}$	977	985.1	965.4
$\nu_{2\text{-trans}}$	1020	1021.4	1001.0
$\nu_{3\text{-trans}}$	1073	1101.0	1079.0
$\nu_{4\text{-trans}}$	1155	1158.9	1135.7
$\nu_{5\text{-trans}}$	1201	1192.0	1168.2
$\nu_{6\text{-trans}}$	1269	1289.9	1264.1
$\nu_{7\text{-trans}}$	1345	1361.1	1333.9
$\nu_{8\text{-trans}}$	1403	1414.3	1386.0

$\nu_{9\text{-trans}}$	1473	1467.9	1438.5
$\nu_{10\text{-trans}}$	1494	1514.7	1484.4
$\nu_{11\text{-trans}}$	1554	1609.3	1577.1

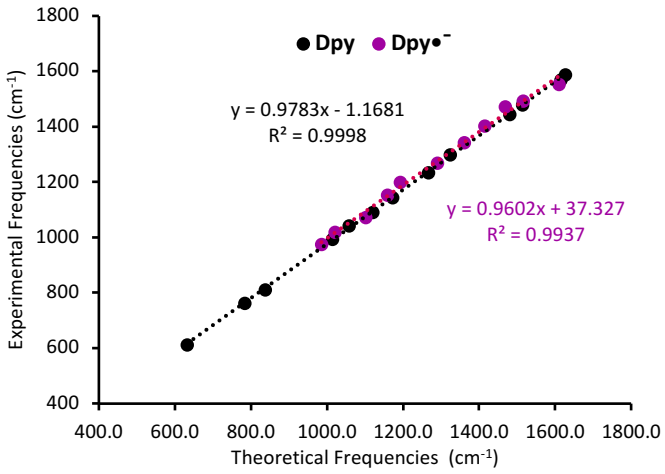
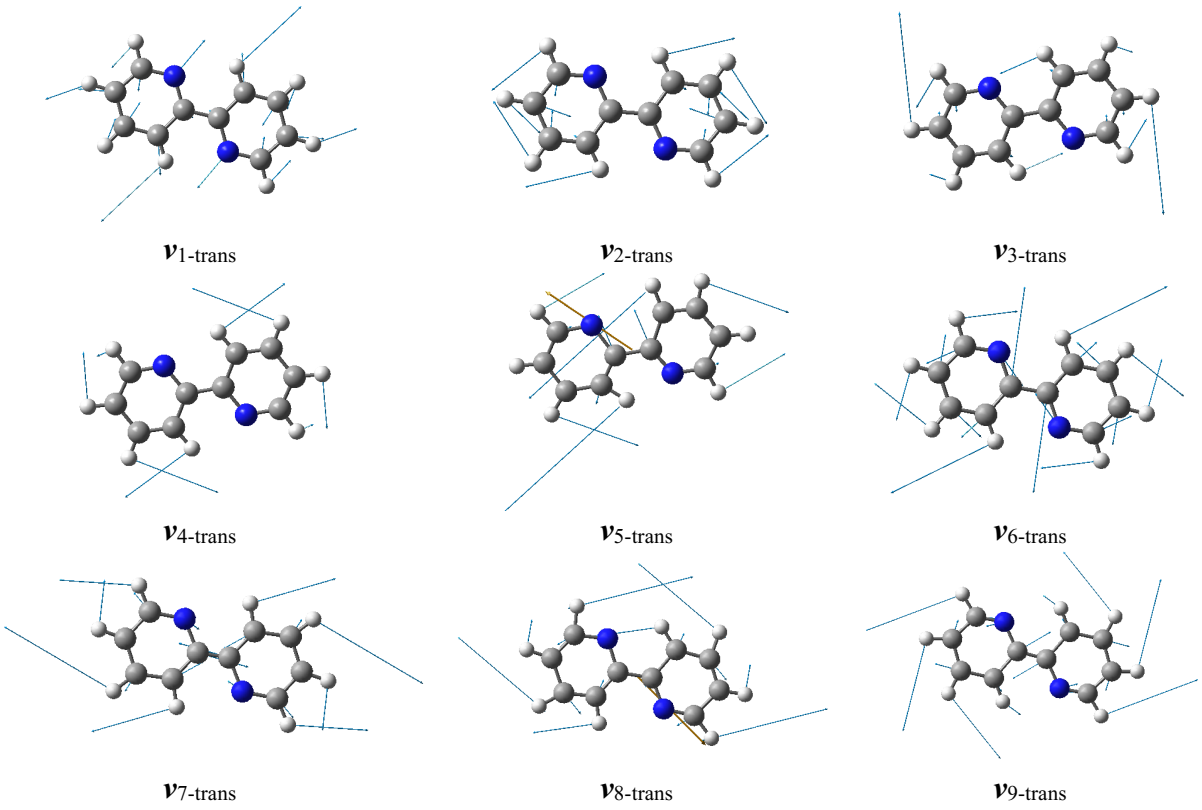


Figure A19. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of 2,2′-bipyridyl.



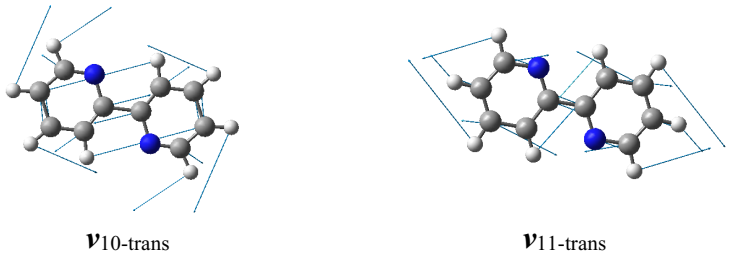


Figure A20. Illustration of the main Raman active vibrational modes of 2,2'-bipyridyl radical anion in the *trans* form. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

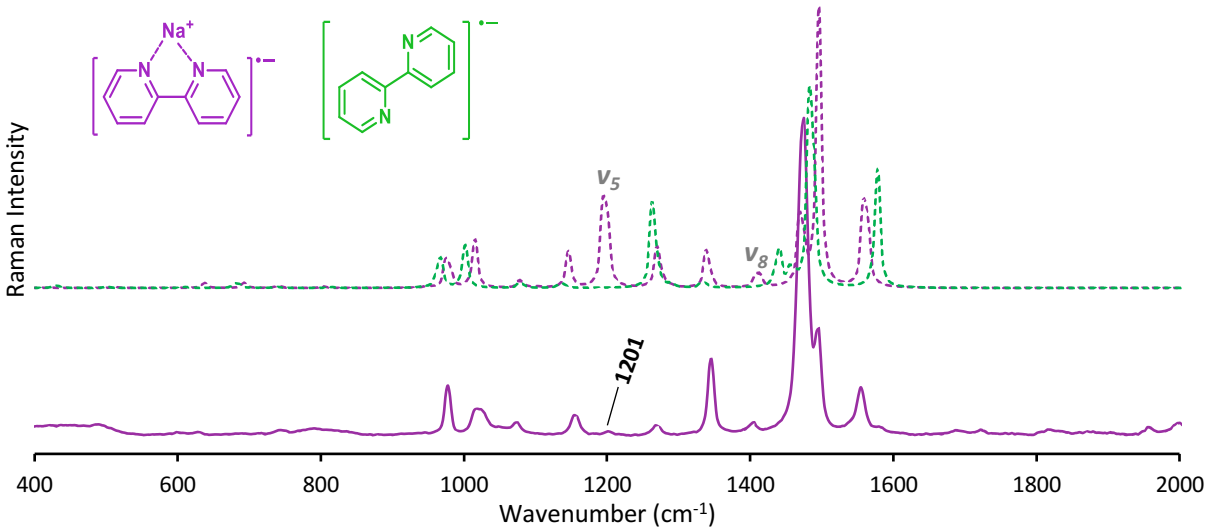


Figure A21. Comparison of the experimental Raman spectrum of 2,2'-bipyridyl (solid line) with the DFT predicted spectra of sodium-bound cis 2,2'-bipyridyl (purple dotted line) and unbound *trans* 2,2'-bipyridyl (green dotted line). Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The C-H deformation mode at 1201 cm^{-1}, despite being weak, allowed assignation of the sodium-bound cis form. This peak is Raman inactive in the *trans* conformation because of its inversion center.

Vibrational Analysis of 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (Dtbpy). The most stable form of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl is the *trans* form due to the C-H steric hindrance on one side of the *cis* form. Its experimental and DFT predicted frequencies are found in Table A9, while that of the sodium bound radical anion are in Table A10. Illustrations of these vibrations are in Figure A23. Comparison of the experimental and unscaled DFT predicted values are shown in figure A24. The most intense peak observed for the radical anion could be peak fitted into two peaks (figure A25) which were then compared with DFT results. The same table and comparison figures are shown for the *trans* form of the radical anion (without sodium cation) in Table A11 and Figure A26. As was the case for **Bpy**, the predicted frequencies of the sodium-bound *cis* form were in better agreement with the experimental value considering the R^2 value (Figure A24 and A26) and the RMSE values. The RMSE of *trans*-**Dtbpy$^{\bullet-}$** was of 17.0 cm^{-1} but could be reduced to 10.2 cm^{-1} by calculating *cis*-**Dtbpy$^{\bullet-}$** Na^+. After aeration, the THF band at 915 cm^{-1} (~914 cm^{-1}) became the most intense, indicative of the disappearance of the radical anion species (Raman spectrum in Figure A28).

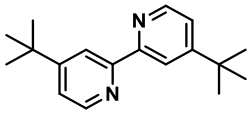


Table A9. Experimental and DFT predicted Raman bands of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl in the 400 tp 2000 cm^{-1} region.

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	535	539.7	528.9
ν_2	703	712.9	698.7
ν_3	803	808.5	792.3
ν_4	895	903.1	885.0
ν_5	932	928.2	909.6
ν_6	1002	1018.1	997.8
ν_7	1121	1146.8	1123.8
ν_8	1203	1221.0	1196.6
ν_9	1232	1253.2	1228.1
ν_{10}	1296	1317.8	1291.5
ν_{11}	1320	1346.6	1319.7
ν_{12}	1428	1456.0	1426.9
ν_{13}	1477	1509.5	1479.3
ν_{14}	1491	1522.6	1492.1
ν_{15}	1551	1587.5	1555.7
ν_{16}	1605	1635.1	1602.4

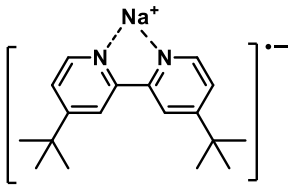
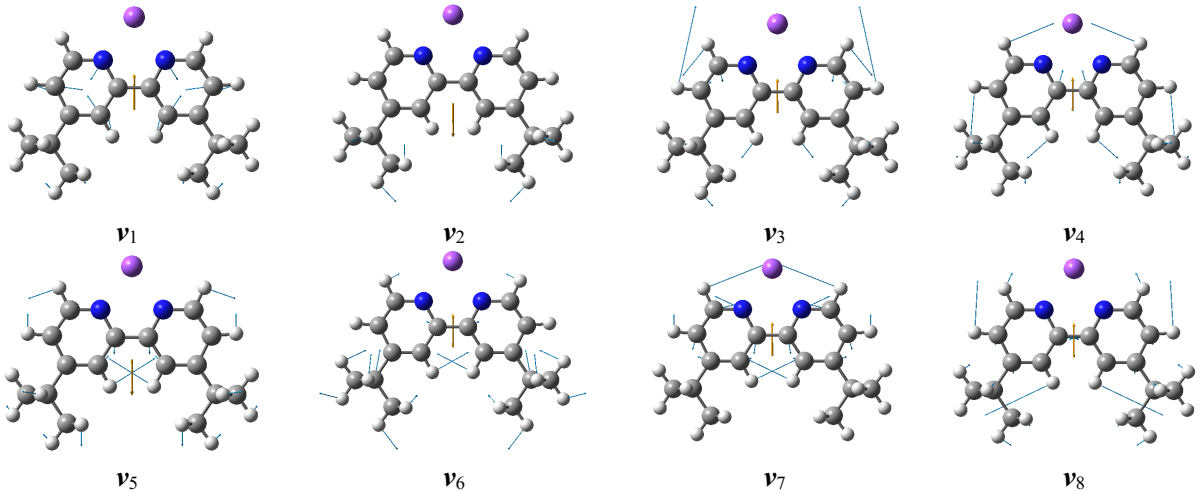


Table A10. Experimental and DFT predicted Raman bands of the sodium-bound 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region.

Mode	Symmetry (Point group = C_{2v})	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	A	990	1007.6	987.4
ν_2	A	1017	1041.2	1020.3
ν_3	A	1105	1124.8	1102.3
ν_4	A	1197	1210.1	1185.9
ν_5	A	1222	1233.8	1209.1
ν_6	A	1253	1269.7	1244.3
ν_7	A	1255	1306.8	1280.6
ν_8	A	1328	1360.1	1332.9
ν_9	A	1403	1420.2	1391.8
ν_{10}	A	1478	1502.6	1472.6
ν_{11}	A	1498	1529.8	1499.2
ν_{12}	A	1560	1587.8	1556.1



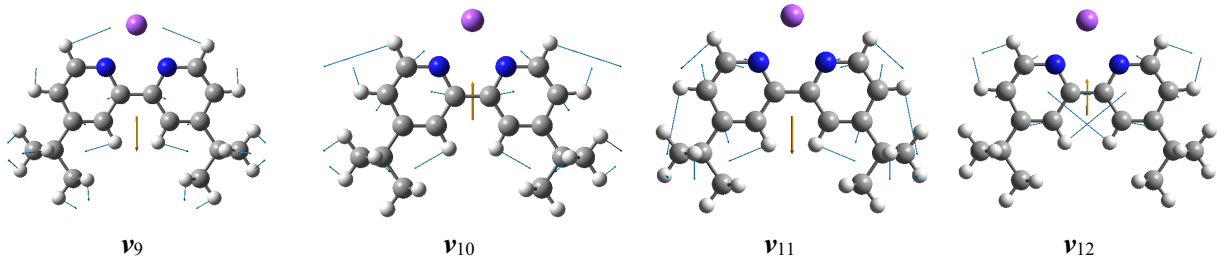


Figure A22. Illustration of the main Raman active vibrational modes of the sodium-bound 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl radical anion. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

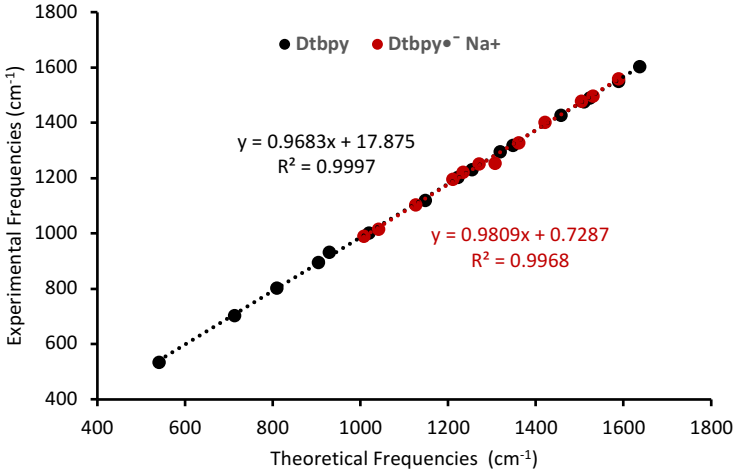


Figure A23. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of the sodium-bound 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl radical anion.

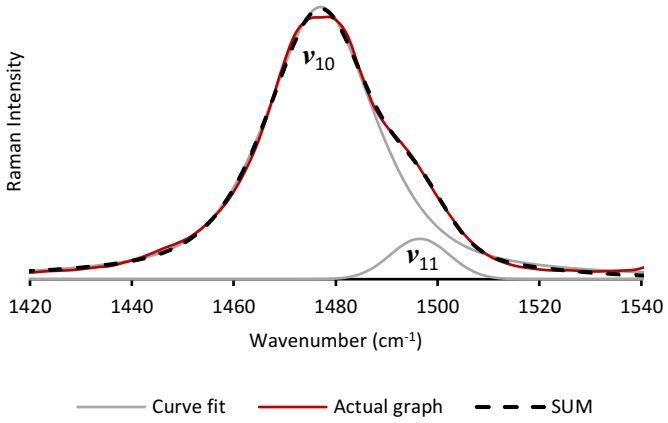


Figure A24. Peak fitting of the Raman signal of 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl radical anion in the 1420-1540 cm^{-1} region.

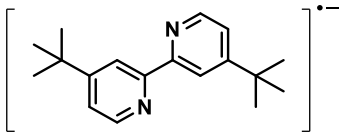


Table A11. Experimental and DFT predicted Raman bands of 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl radical anion in the *trans* form in the 400-2000 cm^{-1} region.

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
$\nu_{1\text{-trans}}$	990	998.8	978.8
$\nu_{2\text{-trans}}$	1017	1043.2	1022.4
$\nu_{3\text{-trans}}$	1105	1103.3	1081.2
$\nu_{4\text{-trans}}$	1197	1220.5	1196.1
$\nu_{5\text{-trans}}$	1222	1257.7	1232.5
$\nu_{6\text{-trans}}$	1253	1291.7	1265.9
$\nu_{7\text{-trans}}$	1255	1317.8	1291.4
$\nu_{8\text{-trans}}$	1328	1341.3	1314.5
$\nu_{9\text{-trans}}$	1403	1449.2	1420.2
$\nu_{10\text{-trans}}$	1478	1491.2	1461.3
$\nu_{11\text{-trans}}$	1498	1520.1	1489.6
$\nu_{12\text{-trans}}$	1560	1598.2	1566.2

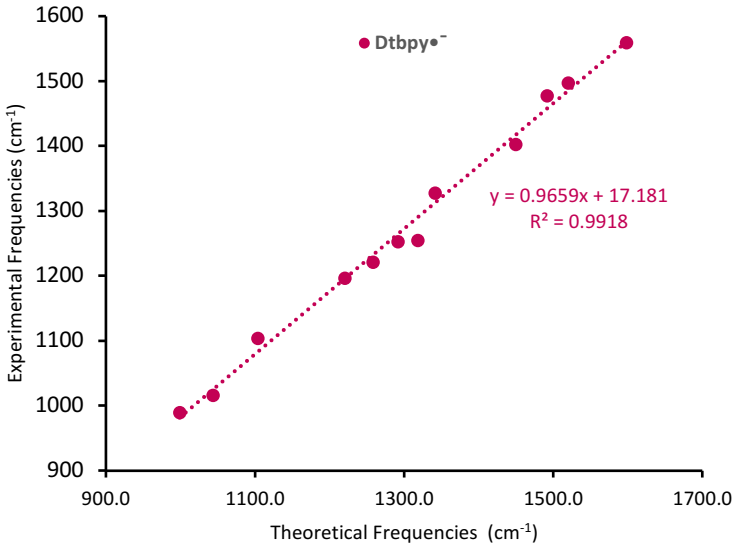


Figure A25. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl radical anion in the *trans* form. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

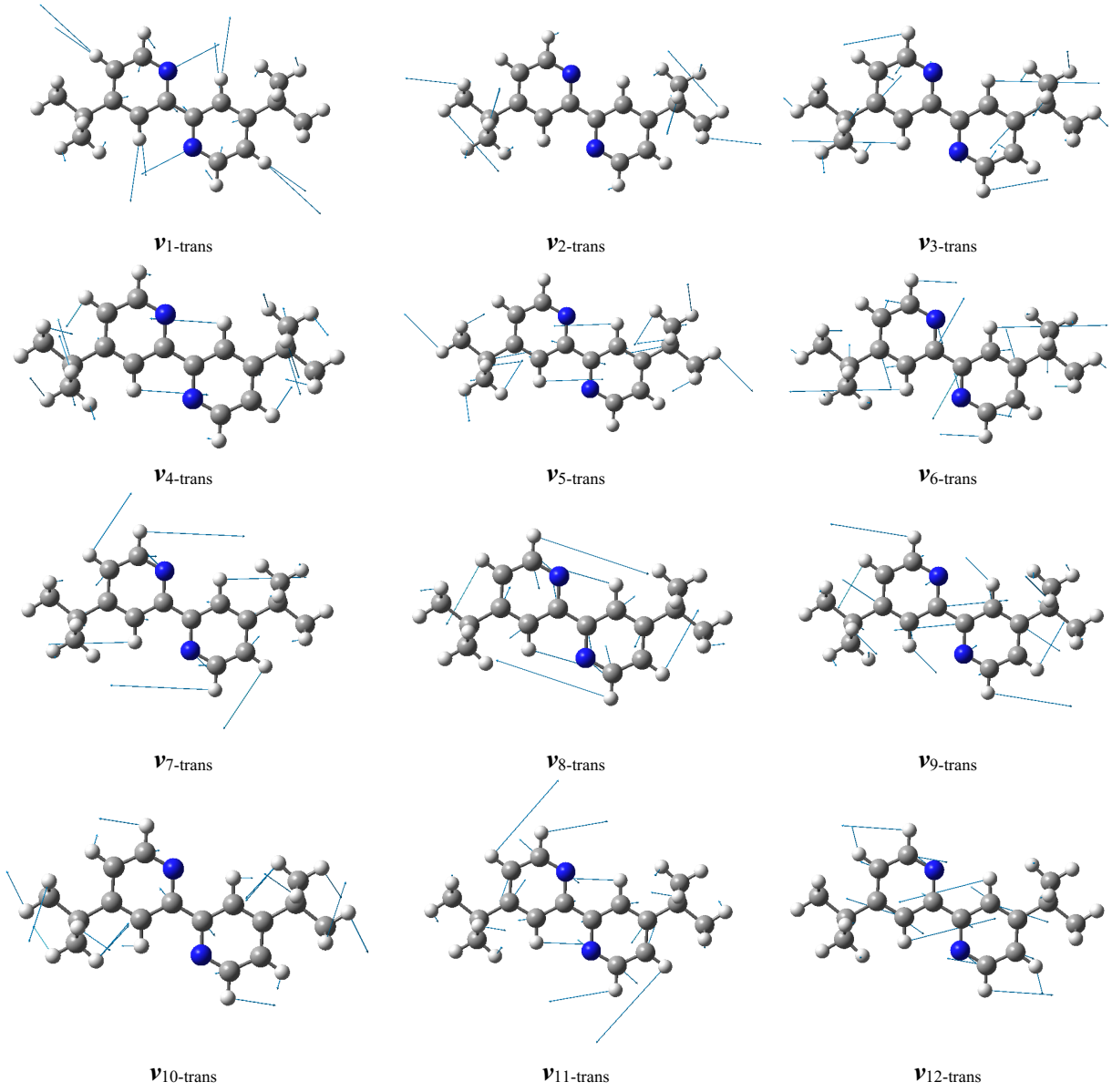


Figure A26. Illustration of the main Raman active vibrational modes of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl radical anion in the *trans* form. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). None of the vibrations identified had any change in the dipole.

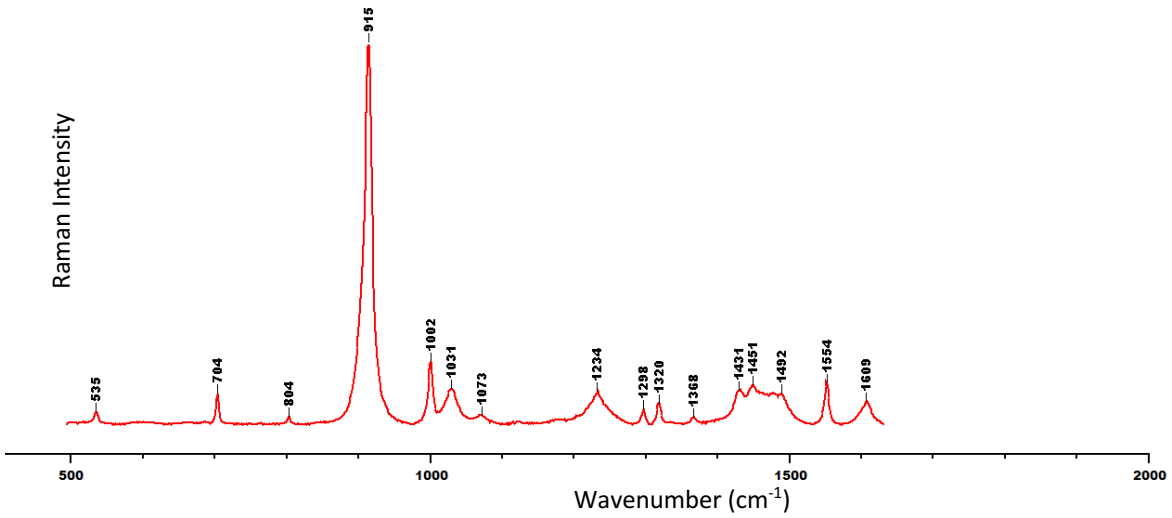


Figure A27. Raman spectra of the 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridyl radical anion solution at 532 nm excitation after aeration. THF became the main observable species with its peak at 915 cm^{-1} (~914 cm^{-1}).

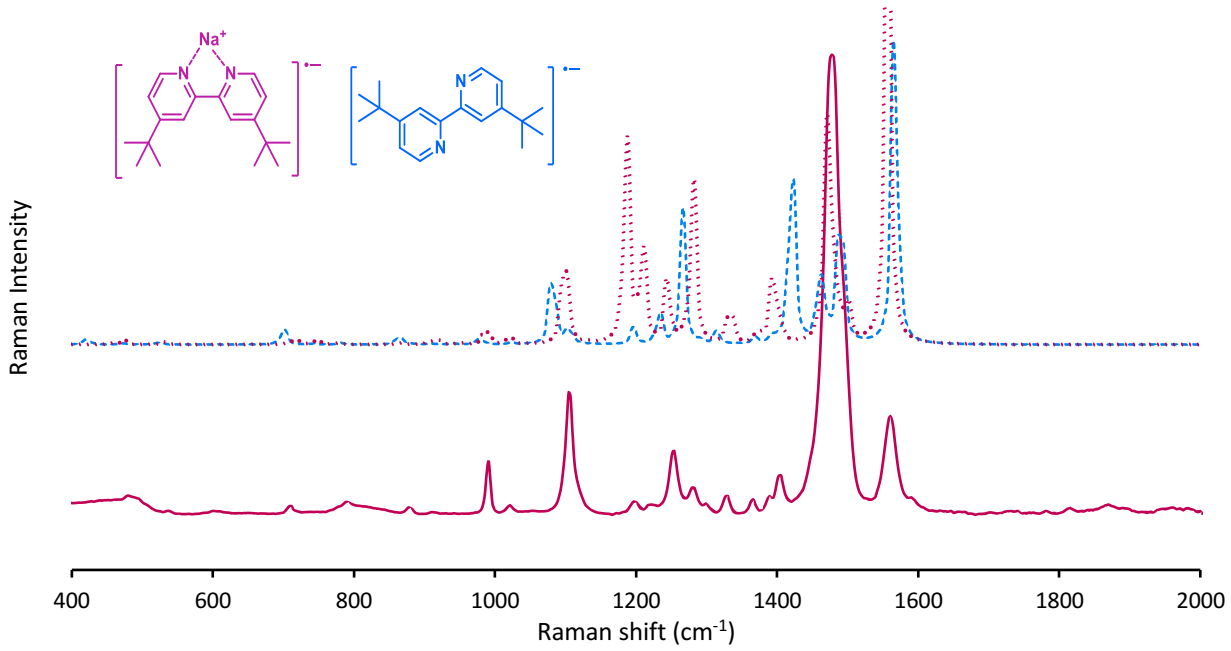


Figure A28. Comparison of the experimental Raman spectrum of 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (solid line) with the DFT predicted spectra of sodium-bound *cis* 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (purple dotted line) and unbound *trans* 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (blue dotted line). Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Vibrational Analysis of Anthracene (Anth). The experimental and DFT predicted frequencies of anthracene are listed in Table A12, while that of the radical anion are in Table A13. Illustrations of the vibrations of the radical anion are shown in Figure A30. Comparison of the experimental and unscaled DFT predicted frequencies is in Figure A31. After aeration of the radical anion mixture, the solution went from blue to yellow, and the THF band at 913 cm^{-1} (~914 cm^{-1}) became the most intense, indicative of the disappearance of the radical anion specie (Figure A32). When excited at 532 nm instead of 785 nm, the same sample showed a different Raman spectrum. Three of the bands seems to correlate well with the predicted spectrum of the dianion (Figure A33). They are similar to that of the neutral molecule but shifted to lower frequencies.

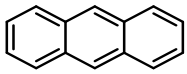


Table A12. Experimental and DFT predicted Raman bands of anthracene in the 400-2000 cm^{-1} region.

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	520	536.6	525.9
ν_2	753	759.6	744.4
ν_3	1008	1028.5	1007.9
ν_4	1164	1193.2	1169.3
ν_5	1187	1213.8	1189.5
ν_6	1261	1285.8	1260.1
ν_7	1403	1421.7	1393.2
ν_8	1506	1518.9	1488.5
ν_9	1558	1590.0	1558.2

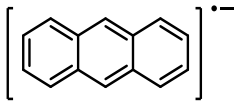


Table A13. Experimental and DFT predicted Raman bands of anthracene radical anion in the 400-2000 cm^{-1} region.

Mode	Symmetry (Point group = D_{2h})	Experimental Frequency	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	A_g	609	627.0	614.5
ν_2	B_{1g}	738	723.8	709.3
ν_3	B_{3g}	914	911.4	893.1
ν_4	B_{2u}	1020	1037.9	1017.1
ν_5	A_g	1152	1170.1	1146.7
ν_6	A_g	1233	1245.4	1220.5
ν_7	A_g	1359	1372.0	1344.6
ν_8	B_{3g}	1463	1490.7	1460.9
ν_9	A_g	1481	1507.9	1477.8
ν_{10}	B_{3g}	1510	1547.6	1516.7
ν_{11}	A_g	1541	1566.0	1534.7

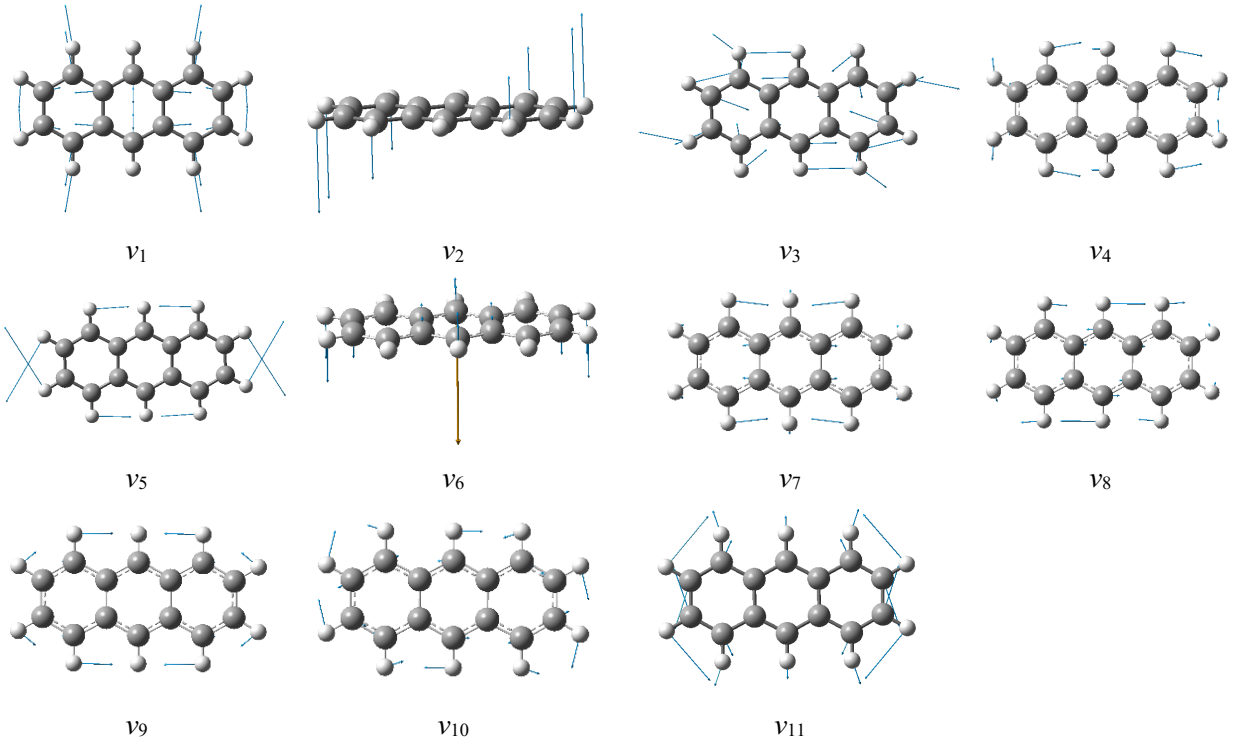


Figure A29. Illustration of the main Raman active vibrational modes of anthracene radical anion. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

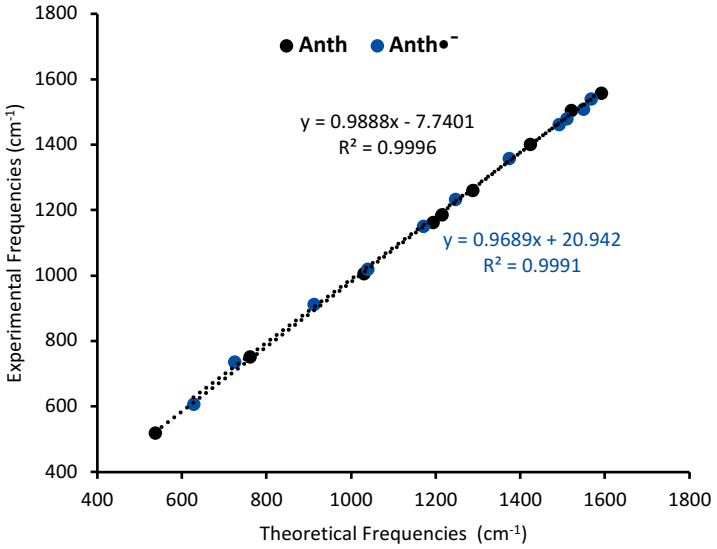


Figure A30. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of anthracene and its radical anion.

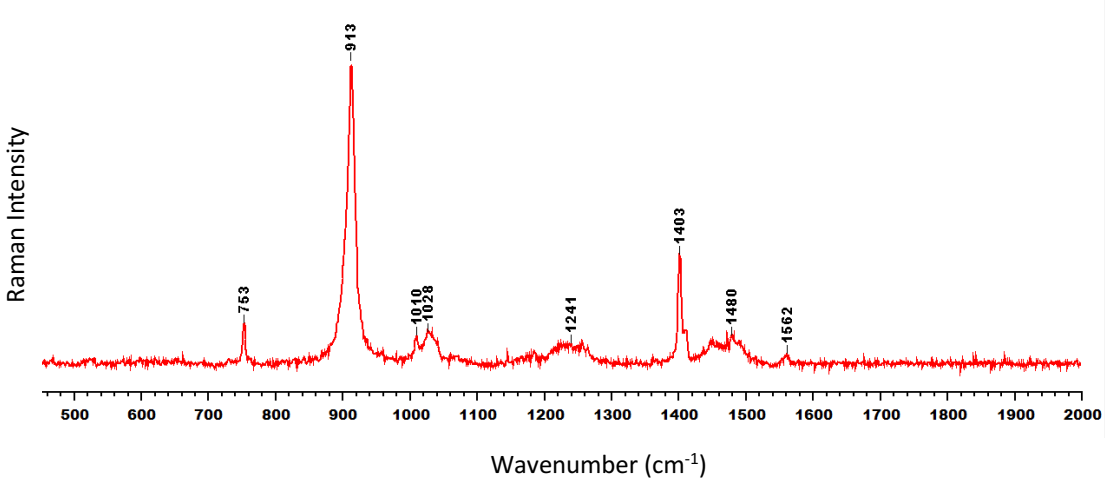


Figure A31. Raman spectra at 785 nm of the anthracene radical anion solution after aeration. The solution went from blue to orange and the solvent THF became the main observable specie with its peak at 913 cm^{-1} (~914 cm^{-1}).

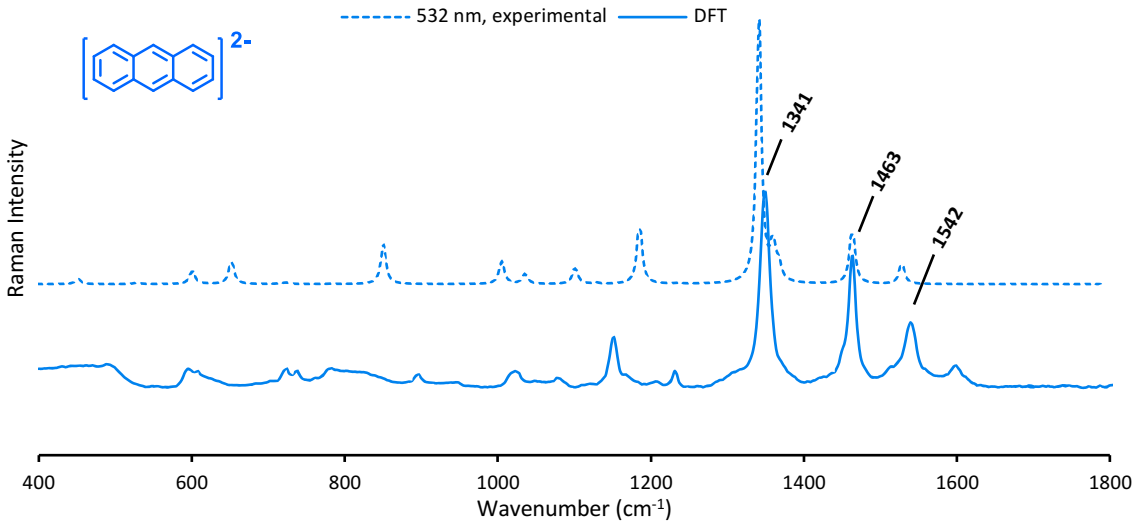
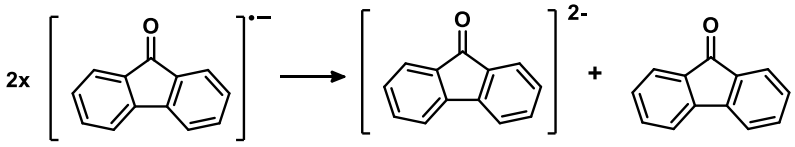


Figure A32. Raman spectra of the anthracene radical anion mixture obtained at 532 nm showing resonance with the anthracene dianion. The experimental spectra at 532 nm is in solid line and the DFT predicted spectra of the dianion is in dotted line. Obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF).

Calculation of the free energy of disproportionation and reduction potential of the fluorenone radical anion. The free energy of the disproportionation of **FN$^{\bullet-}$** was calculated as the difference in free energy between the product and the reactants according to the equation below (obtained at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level in CPCM(THF). The disproportionation is largely endergonic and likely not happening in our case.



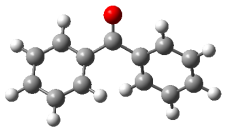
$$\mathbf{\Delta G}_{DFT} = 33.4\ kcal/mol$$

The DFT calculated reduction potential of the fluorenone radical anion was calculated according to the method described by H.G. Roth *et al*. [3] The equation used is:

$$E_{1/2}^{0,calc} = -\frac{(G_{298}[reduced] - G_{298}[oxidized])}{n_e F} - E_{\frac{1}{2}}^{0,SHE} + E_{\frac{1}{2}}^{0,SCE} = -2.93\ V\ vs\ SCE$$

Where n_e is the number of electrons (1), F is the Faraday constant, $E_{1/2}^{0,SHE}$ is the absolute value for the standard hydrogen electrode (4.281 V) and $E_{1/2}^{0,SCE}$ is the potential of the saturated calomel electrode (SCE) relative to the SHE in acetonitrile (-0.141 V).

Gaussian Cartesian coordinates and energies at the B3LYP/6-311+G(2d,2p) level.

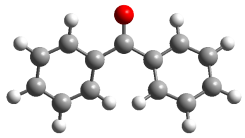


Benzophenone (Gas phase)

Zero-point correction= 0.190821 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.201612
Thermal correction to Enthalpy= 0.202557
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.153048
Sum of electronic and zero-point Energies= -576.618729
Sum of electronic and thermal Energies= -576.607938
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -576.606993
Sum of electronic and thermal Free Energies= -576.656502

Charge: 0
Multiplicity:1

XYZ coordinates:
C -3.78524700 -0.91200100 0.14124000
C -2.67793700 -1.49925300 0.74559600
C -1.43587200 -0.87664000 0.68037900
C -1.29640100 0.35287300 0.02783000
C -2.42047500 0.94516100 -0.56021200
C -3.65364200 0.31075200 -0.51560500
H -4.74795500 -1.40264600 0.18315400
H -2.77975300 -2.44091900 1.26676600
H -0.58301000 -1.33595000 1.15824900
H -2.31180400 1.89986800 -1.05431200
H -4.51254800 0.76759200 -0.98729600
C -0.00000400 1.09826700 -0.00000900
C 1.29639800 0.35287200 -0.02783300
C 2.42045200 0.94515100 0.56024100
C 1.43588800 -0.87663000 -0.68040900
C 3.65362800 0.31074800 0.51564500
H 2.31177400 1.89984800 1.05435700
C 2.67795500 -1.49923200 -0.74561500
H 0.58303800 -1.33592800 -1.15831000
C 3.78525300 -0.91198600 -0.14122300
H 4.51251900 0.76758800 0.98736300
H 2.77978900 -2.44088800 -1.26679900
H 4.74796500 -1.40262400 -0.18313700
O 0.00000100 2.32294600 -0.00002200



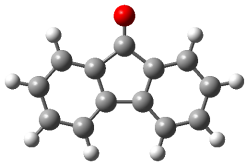
Benzophenone radical anion (CPCM:THF)

Zero-point correction= 0.187631 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.198526
Thermal correction to Enthalpy= 0.199470
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.149282
Sum of electronic and zero-point Energies= -576.709340
Sum of electronic and thermal Energies= -576.698445
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -576.697501
Sum of electronic and thermal Free Energies= -576.747689

Charge: -1
Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C -3.88263200 -0.86411700 0.08162700
C -2.75644600 -1.58132100 0.49748600
C -1.49296000 -1.00928100 0.46421500
C -1.28843200 0.31774000 0.00971300
C -2.45151200 1.03462600 -0.37421900
C -3.71012500 0.45486100 -0.34824100
H -4.86531800 -1.31518500 0.10550400
H -2.86841100 -2.59382500 0.86560400
H -0.65803800 -1.58454000 0.83450600
H -2.32995700 2.05876100 -0.69526500
H -4.56927200 1.03418900 -0.66434700
C 0.00001600 1.02021700 0.00005900
C 1.28840600 0.31771100 -0.00965600
C 2.45155500 1.03462400 0.37412600
C 1.49290900 -1.00935300 -0.46405700
C 3.71015500 0.45487500 0.34804800
H 2.33001700 2.05877200 0.69514000
C 2.75640100 -1.58137600 -0.49742300
H 0.65796400 -1.58468900 -0.83417900
C 3.88263700 -0.86413800 -0.08177200
H 4.56933300 1.03422400 0.66403400
H 2.86831800 -2.59391400 -0.86546800
H 4.86532900 -1.31518200 -0.10577200

O 0.00002600 2.30637300 0.00010300



Fluorenone (gas phase)

Zero-point correction= 0.169176 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.178746
Thermal correction to Enthalpy= 0.179690
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.134011
Sum of electronic and zero-point Energies= -575.438718
Sum of electronic and thermal Energies= -575.429148
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -575.428204
Sum of electronic and thermal Free Energies= -575.473883

Charge: 0
Multiplicity: 1

XYZ coordinates:
C -3.02125900 -1.39087300 -0.00003000

C -1.65741400 -1.70538700 -0.00001300

C -0.74113000 -0.66652400 0.00002700

C -1.18826000 0.66607300 0.00004900

C -2.53565000 0.98005100 0.00002600

C -3.45944800 -0.06792500 -0.00001300

H -3.74892300 -2.19078200 -0.00006300

H -1.33898200 -2.73857700 -0.00003500

H -2.86165500 2.01116400 0.00004500

H -4.51890600 0.14572400 -0.00002800

C 0.00000000 1.57314600 0.00011500

C 1.18826000 0.66607300 0.00004900

C 0.74113000 -0.66652400 0.00002700

C 2.53565000 0.98005100 0.00002600

C 1.65741400 -1.70538700 -0.00001300

C 3.45944800 -0.06792500 -0.00001300

H 2.86165500 2.01116400 0.00004500

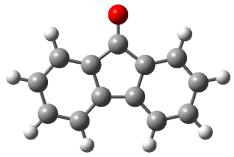
C 3.02125900 -1.39087300 -0.00003000

H 1.33898200 -2.73857700 -0.00003500

H 4.51890600 0.14572400 -0.00002900

H 3.74892300 -2.19078200 -0.00006300

O 0.00000000 2.79013700 -0.00013400

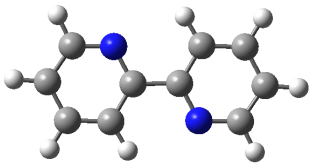


Fluorenone radical anion (CPCM:THF)

Zero-point correction= 0.166510 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.176137
Thermal correction to Enthalpy= 0.177081
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.130831
Sum of electronic and zero-point Energies= -575.546774
Sum of electronic and thermal Energies= -575.537147
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -575.536203
Sum of electronic and thermal Free Energies= -575.582453

Charge: -1
Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C -3.02261100 -1.40638100 0.00000200
C -1.66161800 -1.71365000 0.00000200
C -0.72780100 -0.68110400 -0.00000100
C -1.16100600 0.68188100 -0.00000400
C -2.53184100 0.97530200 -0.00000300
C -3.45108900 -0.06596500 0.00000000
H -3.75475200 -2.20304600 0.00000500
H -1.34229900 -2.74895200 0.00000400
H -2.86750500 2.00480800 -0.00000500
H -4.51152900 0.15245300 0.00000100
C 0.00000000 1.56666500 -0.00000800
C 1.16100600 0.68188100 -0.00000400
C 0.72780100 -0.68110400 -0.00000200
C 2.53184100 0.97530200 -0.00000300
C 1.66161800 -1.71365000 0.00000200
C 3.45108900 -0.06596500 0.00000000
H 2.86750500 2.00480800 -0.00000500
C 3.02261100 -1.40638100 0.00000200
H 1.34229900 -2.74895200 0.00000400
H 4.51152900 0.15245300 0.00000100
H 3.75475200 -2.20304600 0.00000500
O 0.00000000 2.83856000 0.00001100



2,2'-Bipyridine (gas phase)

Zero-point correction= 0.157433 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.166084
Thermal correction to Enthalpy= 0.167028
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.122719
Sum of electronic and zero-point Energies= -495.371642
Sum of electronic and thermal Energies= -495.362991
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -495.362047
Sum of electronic and thermal Free Energies= -495.406356

Charge: 0
Multiplicity: 1

XYZ coordinates:
C -2.69341400 1.20771000 0.00002600

C -0.74489300 -0.00535600 0.00000800

C -1.45407000 -1.21058100 0.00001600

C -2.83992900 -1.17182500 0.00003000

C -3.48096100 0.06106700 0.00003600

H -3.15391600 2.18905700 0.00003000

H -0.90985600 -2.14165600 0.00001100

H -4.55882700 0.13853800 0.00004700

C 0.74489300 0.00535600 -0.00000700

C 1.45407000 1.21058100 0.00000400

C 2.83992900 1.17182500 -0.00001100

H 0.90985600 2.14165600 0.00002300

C 2.69341400 -1.20771000 -0.00004700

C 3.48096100 -0.06106700 -0.00003700

H 3.15391600 -2.18905700 -0.00006700

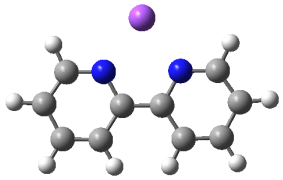
H 4.55882700 -0.13853800 -0.00005000

N -1.36258400 1.18518700 0.00001300

N 1.36258400 -1.18518700 -0.00003200

H -3.41129800 -2.09044800 0.00003800

H 3.41129800 2.09044800 -0.00000200



Cis-form, sodium-bound 2,2'-Bipyridine radical anion (CPCM:THF)

Zero-point correction= 0.155107 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.166022
Thermal correction to Enthalpy= 0.166966
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.117523
Sum of electronic and zero-point Energies= -657.723118
Sum of electronic and thermal Energies= -657.712203
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -657.711259
Sum of electronic and thermal Free Energies= -657.760702

Charge: 0
Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
Na 0.00000000 0.00000000 2.74631800

N 0.00000000 1.38228000 0.84250800

C 0.00000000 2.71943200 0.84346300

C 0.00000000 0.71862800 -0.37643900

C 0.00000000 3.51900700 -0.28686800

H 0.00000000 3.18502200 1.82530400

C 0.00000000 1.48833500 -1.57872900

C 0.00000000 2.85904800 -1.53875500

H 0.00000000 4.59571300 -0.20497100

H 0.00000000 0.99487300 -2.53863300

H 0.00000000 3.42684700 -2.46003000

N 0.00000000 -1.38228000 0.84250800

C 0.00000000 -0.71862800 -0.37643900

C 0.00000000 -2.71943200 0.84346300

C 0.00000000 -1.48833500 -1.57872900

C 0.00000000 -3.51900700 -0.28686800

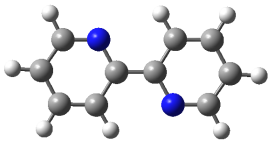
H 0.00000000 -3.18502200 1.82530400

C 0.00000000 -2.85904800 -1.53875500

H 0.00000000 -0.99487300 -2.53863300

H 0.00000000 -4.59571300 -0.20497100

H 0.00000000 -3.42684700 -2.46003000



***Trans* form 2,2'-Bipyridine radical anion (CPCM:THF)**

Zero-point correction= 0.153279 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.162307
Thermal correction to Enthalpy= 0.163252
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.117988
Sum of electronic and zero-point Energies= -495.454077
Sum of electronic and thermal Energies= -495.445049
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -495.444105
Sum of electronic and thermal Free Energies= -495.489368

Charge: -1
Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C -2.71157300 1.20292100 -0.00000400

C -0.71640800 -0.00163900 -0.00000100

C -1.46845400 -1.21750000 0.00000400

C -2.84082600 -1.18581500 0.00000400

C -3.50978300 0.05994600 0.00000000

H -3.18756500 2.18117000 -0.00000800

H -0.93529200 -2.15598600 0.00000700

H -4.58756900 0.13541100 0.00000100

C 0.71640800 0.00163900 0.00000000

C 1.46845400 1.21750000 -0.00000500

C 2.84082600 1.18581500 -0.00000400

H 0.93529200 2.15598600 -0.00000800

C 2.71157300 -1.20292100 0.00000500

C 3.50978300 -0.05994600 0.00000100

H 3.18756500 -2.18117000 0.00000800

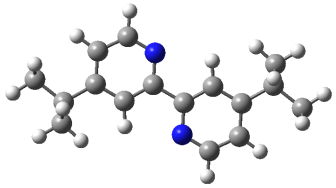
H 4.58756900 -0.13541100 0.00000200

N -1.38257500 1.21337700 -0.00000500

N 1.38257500 -1.21337700 0.00000400

H -3.40464900 -2.11105400 0.00000800

H 3.40464900 2.11105400 -0.00000700



4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine (gas phase)

Zero-point correction= 0.381317 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.401225
Thermal correction to Enthalpy= 0.402169
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.332798
Sum of electronic and zero-point Energies= -809.756984
Sum of electronic and thermal Energies= -809.737075
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -809.736131
Sum of electronic and thermal Free Energies= -809.805503

Charge: 0

Multiplicity: 1

XYZ coordinates:
C 1.71353900 -2.39108700 -0.00002000

C 0.64402100 -0.37596300 -0.00002900

C 1.86188100 0.30221300 0.00000400

C 3.06761000 -0.40147500 0.00002500

C 2.97047800 -1.79285400 0.00001000

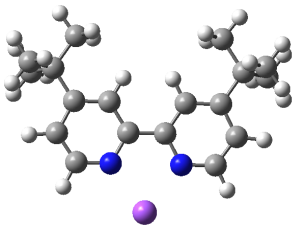
H 1.63087100 -3.47239400 -0.00003500

H 1.83481400 1.38029300 0.00000800

H 3.84615900 -2.42300000 0.00002300

C -0.64402000 0.37596200 -0.00004500

C -1.86188000 -0.30221400 -0.00000800
C -3.06761000 0.40147400 -0.00001900
H -1.83481300 -1.38029400 0.00002600
C -1.71353800 2.39108600 -0.00009500
C -2.97047700 1.79285300 -0.00006100
H -1.63087100 3.47239300 -0.00013200
H -3.84615900 2.42299800 -0.00006600
C -4.40451000 -0.35194800 0.00001700
C -4.48627800 -1.24104600 1.26037700
H -5.42928200 -1.79002300 1.27107800
H -3.67571400 -1.96757700 1.29528300
H -4.43518700 -0.63799500 2.16767600
C -5.60972000 0.60226800 0.00008800
H -5.62234300 1.24101600 -0.88375400
H -6.53354600 0.02327100 0.00010200
H -5.62227900 1.24096300 0.88396900
C -4.48636700 -1.24098100 -1.26038700
H -5.42937900 -1.78994700 -1.27105800
H -4.43532500 -0.63788100 -2.16765600
H -3.67581200 -1.96751700 -1.29537800
C 4.40451000 0.35194800 0.00004700
C 4.48633500 1.24100600 -1.26034100
H 3.67576600 1.96752800 -1.29530700
H 5.42933700 1.78998900 -1.27101400
H 4.43529300 0.63792300 -2.16762100
C 5.60972300 -0.60226400 0.00007100
H 6.53354700 -0.02326600 0.00010100
H 5.62228900 -1.24099400 0.88392700
H 5.62234100 -1.24097800 -0.88379600
C 4.48630500 1.24102200 1.26042300
H 3.67574600 1.96755700 1.29535600
H 4.43522700 0.63795300 2.16771100
H 5.42931200 1.78999400 1.27111700
N 0.56938500 -1.71652500 -0.00003900
N -0.56938400 1.71652400 -0.00008800



***Cis* form, sodium bound 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine radical anion (CPCM:THF)**

Zero-point correction= 0.378669 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.400835
Thermal correction to Enthalpy= 0.401780
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.326808
Sum of electronic and zero-point Energies= -972.106237
Sum of electronic and thermal Energies= -972.084071
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -972.083127
Sum of electronic and thermal Free Energies= -972.158099

Charge:0
Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C 2.71508600 2.16909800 -0.00019400

C 0.71964400 0.96692800 -0.00000600

C 1.48808600 -0.23913400 0.00008400

C 2.86315300 -0.23750900 0.00002000

C 3.50438400 1.03553200 -0.00013400

H 3.19391300 3.14487700 -0.00029600

H 0.96706500 -1.18120400 0.00026300

H 4.57922900 1.13572500 -0.00023900

C -0.71964400 0.96692800 0.00003900

C -1.48808600 -0.23913400 -0.00005000

C -2.86315300 -0.23750900 0.00000400

H -0.96706400 -1.18120400 -0.00021700

C -2.71508600 2.16909800 0.00017900

C -3.50438400 1.03553200 0.00012300

H -3.19391300 3.14487700 0.00025500

H -4.57922900 1.13572500 0.00019600

C -3.70834900 -1.51760600 -0.00006200

C -2.85211500 -2.79404400 -0.00045300

H -3.50242800 -3.66968400 -0.00047400

H -2.21578100 -2.85482000 -0.88404300

H -2.21544000 -2.85513100 0.88286900

C -4.60479900 -1.53989200 1.25870700

H -5.26650300 -0.67533200 1.29832200

H -5.22588400 -2.43758600 1.26395000

H -3.99906200 -1.54184600 2.16614000

C -4.60532800 -1.53950200 -1.25845400

H -5.22638400 -2.43721600 -1.26371800

H -5.26708600 -0.67496500 -1.29753700

H -3.99997600 -1.54116400 -2.16614700

C 3.70834900 -1.51760700 0.00005800

C 4.60517600 -1.53964300 1.25855600

H 3.99971300 -1.54137500 2.16617600

H 5.22620500 -2.43737600 1.26381100

H 5.26695400 -0.67513000 1.29780300

C 4.60495200 -1.53975200 -1.25860400

H 5.22606200 -2.43742800 -1.26385700

H 3.99932400 -1.54163500 -2.16611100

H 5.26663600 -0.67516800 -1.29805700

C 2.85211400 -2.79404400 0.00020600

H 2.21561800 -2.85487700 0.88367500

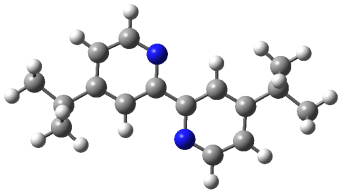
H 2.21560200 -2.85507400 -0.88323700

H 3.50242700 -3.66968400 0.00028600

N 1.37801200 2.18494100 -0.00012800

N -1.37801100 2.18494100 0.00013800

Na 0.00000000 4.08555200 0.00000100



Trans form 4,4'-di-_tert_-butyl-2,2'-bipyridine radical anion (CPCM:THF)

Zero-point correction= 0.376470 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.396803
Thermal correction to Enthalpy= 0.397747
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.326800
Sum of electronic and zero-point Energies= -809.833756
Sum of electronic and thermal Energies= -809.813422
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -809.812478
Sum of electronic and thermal Free Energies= -809.883425

Charge: -1

Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C 1.72434600 -2.40003800 0.00000000

C 0.61681700 -0.36538500 0.00000300

C 1.88232400 0.29769300 0.00001000

C 3.07316600 -0.39721400 0.00001400

C 2.99055700 -1.81482400 0.00001100

H 1.65228600 -3.48594900 -0.00000400

H 1.87164200 1.37689400 0.00000900

H 3.86402600 -2.44693300 0.00002100

C -0.61681700 0.36538600 0.00000300

C -1.88232400 -0.29769200 0.00000100

C -3.07316600 0.39721400 0.00000600

H -1.87164200 -1.37689300 -0.00000700

C -1.72434600 2.40003800 0.00001000

C -2.99055700 1.81482400 0.00001200

H -1.65228700 3.48594900 0.00001200

H -3.86402600 2.44693400 0.00002100

C -4.41716900 -0.35465300 -0.00001100

C -4.51521400 -1.24560600 1.25778300

H -5.46523400 -1.78501600 1.26971600

H -3.71060200 -1.97906700 1.29098200

H -4.45730200 -0.64259800 2.16539700

C -5.62136100 0.60284200 0.00006300

H -5.62874100 1.24318700 -0.88264900

H -6.54788300 0.02645900 0.00006300

H -5.62869100 1.24311100 0.88283000

C -4.51524600 -1.24546100 -1.25790600

H -5.46526800 -1.78486900 -1.26988100

H -4.45735200 -0.64234800 -2.16545100

H -3.71063300 -1.97891800 -1.29120400

C 4.41716900 0.35465300 0.00000900

C 4.51525900 1.24545800 -1.25788800

H 3.71064600 1.97891300 -1.29119700

H 5.46528100 1.78486600 -1.26985500

H 4.45737600 0.64234200 -2.16543200

C 5.62135900 -0.60284400 0.00009600

H 6.54788200 -0.02646300 0.00010100

H 5.62868100 -1.24310900 0.88286700

H 5.62874500 -1.24319300 -0.88261200

C 4.51520200 1.24560800 1.25780200

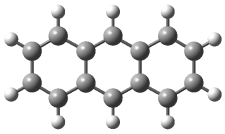
H 3.71058600 1.97906500 1.29099600

H 4.45729000 0.64260100 2.16541600

H 5.46522000 1.78502500 1.26973800

N 0.56856800 -1.74932400 -0.00000400

N -0.56856800 1.74932500 0.00000500



Anthracene neutral (gas phase)

Zero-point correction= 0.193512 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.202978
Thermal correction to Enthalpy= 0.203922
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.158706
Sum of electronic and zero-point Energies= -539.487487

Sum of electronic and thermal Energies= -539.478020
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -539.477076
Sum of electronic and thermal Free Energies= -539.522292

Charge: 0
Multiplicity: 1

XYZ coordinates:
C 3.64924900 -0.71138100 -0.00000100

C 2.47297300 -1.40287600 0.00000300

C 1.21980000 -0.72048100 0.00000300

C 1.21980000 0.72048100 -0.00000300

C 2.47297300 1.40287600 -0.00000700

C 3.64924900 0.71138100 -0.00000500

C 0.00000000 -1.39945300 0.00000600

C 0.00000000 1.39945400 -0.00000500

C -1.21980000 0.72048100 0.00000000

C -1.21980000 -0.72048100 0.00000300

C -2.47297300 -1.40287600 0.00000500

H -2.47366600 -2.48522100 0.00000700

C -3.64924900 -0.71138100 0.00000300

C -3.64924900 0.71138100 0.00000000

C -2.47297300 1.40287600 -0.00000200

H 0.00000000 -2.48271900 0.00000800

H 4.59096700 -1.24306300 0.00000000

H 2.47366600 -2.48522100 0.00000800

H 2.47366700 2.48522100 -0.00001000

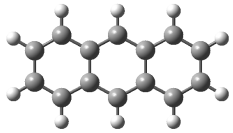
H 4.59096700 1.24306200 -0.00000700

H 0.00000000 2.48271900 -0.00000900

H -4.59096700 -1.24306200 0.00000500

H -4.59096700 1.24306200 -0.00000300

H -2.47366700 2.48522100 -0.00000300



Anthracene radical anion (CPCM:THF)

Zero-point correction= 0.188981 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.198797
Thermal correction to Enthalpy= 0.199741
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.153255
Sum of electronic and zero-point Energies= -539.575570
Sum of electronic and thermal Energies= -539.565754
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -539.564809
Sum of electronic and thermal Free Energies= -539.611296

Charge: -1

Multiplicity: 2

XYZ coordinates:
C 3.69203900 -0.70062100 -0.00000100
C 2.48679400 -1.39551200 0.00000300
C 1.23856100 -0.72397600 0.00000200
C 1.23856000 0.72397700 -0.00000300
C 2.48679400 1.39551200 -0.00000600
C 3.69203900 0.70062000 -0.00000500
C 0.00000000 -1.40149000 0.00000400
C 0.00000000 1.40149000 -0.00000400
C -1.23856000 0.72397700 -0.00000100
C -1.23856000 -0.72397700 0.00000300
C -2.48679400 -1.39551200 0.00000600
H -2.48980200 -2.47958100 0.00001000
C -3.69203900 -0.70062100 0.00000400
C -3.69203900 0.70062000 -0.00000100
C -2.48679400 1.39551200 -0.00000300
H 0.00000000 -2.48616900 0.00000800
H 4.62903600 -1.24320500 0.00000100
H 2.48980200 -2.47958100 0.00000400
H 2.48980300 2.47958100 -0.00000800
H 4.62903500 1.24320500 -0.00000700
H 0.00000000 2.48616900 -0.00000600
H -4.62903500 -1.24320500 0.00000500
H -4.62903500 1.24320500 -0.00000200
H -2.48980300 2.47958100 -0.00000800

ANNEXE B

SUPPORTING INFORMATION FOR: EXPLORING CURIOUS COVALENT BONDING: RAMAN IDENTIFICATION AND THERMODYNAMICS OF PERPENDICULAR AND PARALLEL PANCAKE BONDING (PIMERS) OF ETHYL VIOLOGEN RADICAL CATION DIMERS

1. Effect of counter anions on DFT calculations

Considering the importance of polar solvent to screen the Coulomb repulsion of the dimer, we first investigated if the inclusion of the counter anion (I^- in our case) of ethyl viologen diiodide was necessary to accurately predict our system. $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ and $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ were modelled according to the general method, both with and without I^- (Figure B1 and B2, respectively). We found very minimal / barely noticeable shifts on the predicted Raman spectra. All subsequent calculations were done without counter anion.

2. Comparison of experimental and DFT predicted Raman spectra for monomeric $EV^{\bullet+}$ and precursor EV^{2+}

The experimental Raman spectra of $\mathbf{EV^{2+}}$ and $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ were obtained in Nanopure water with 532 nm excitation. A 100 ml solution of $\mathbf{EV^{2+}}$ (18.2 mg, 0.0389 mmol, 3.89 x 10^{-4} M) was prepared in Nanopure water. Three mL of this solution was added to a 1x1 cm quartz cuvette that already contained K_2SO_4 (275.1 mg, 1.579 mmol) and zinc powder (14.7 mg, 0.225 mmol). Zinc reduction was used in these experiments but was later replaced in favor of simple $Na_2S_2O_4$ reduction. The K_2SO_4 was used as an electrolyte for cyclic voltammetry measurements, but those are not reported here. Zinc is not soluble in water but successfully reduces $\mathbf{EV^{2+}}$ to $\mathbf{EV^{\bullet+}}$, giving a blue coloration. The cuvette was sealed and degassed for 5 minutes with nitrogen. Subsequent experiment used sodium dithionite as the reducing agent instead of zinc powder (*vide infra*). Raman measurements were performed according to the general method. While good Raman signal from $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ are easily obtained due to resonance enhancement, $\mathbf{EV^{2+}}$ does not absorb at 532 nm and requires much higher concentration to be detected in non-resonant conditions. A solution of $\mathbf{EV^{2+}}$ (28.5 mg, 0.061 mmol, 0.21 M) was prepared in 0.3 mL Nanopure water and dropped on a microscope slide for Raman measurements. Both $\mathbf{EV^{2+}}$ and $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ measurements were done using 10 acquisitions of 10 seconds with a laser at 5% intensity (≈ 2.5 mW) and a 5x objective. Both Raman spectra are compared with the DFT predicted spectra in Figure B3 below. For the radical anion, the peaks around 1360 and 1530 cm^{-1} could be peak fitted into two peaks each by curve fitting (Figure B4). These DFT calculations were obtained from the with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water).

We assigned 10 peaks for $\mathbf{EV^{2+}}$ and 10 peaks for $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (note that the numbered normal modes are not equivalent from one form to another). A list of these modes can be found in Table B1 and B2 for $\mathbf{EV^{2+}}$ and $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (respectively) while illustrations of the normal modes can be found in Figure B5. A plot of the experimental frequencies *versus* unscaled DFT predicted frequencies shows great linearity for the dication and the radical cation ($R^2 > 0.999$) (Figure B7).

3. Temperature effect on the Raman spectra of concentrated $EV^{\bullet+}$

A 3.4 mL solution of **EV^{2+}** (176.25 mg, $3.77x10^{-4}$ mol, 110 mM) was prepared in a neck quartz cuvette containing 100.58 mg of zinc powder as reducing agent ($1.54x10^{-3}$ mol, Sigma-Aldrich, Oakville, Ontario, Canada) and degassed 7 minutes with N_2. The cuvette was warmed or cooled by submerging it and agitating it in a 60°C water bath or an ice bath for 1 minute. Raman measurements were acquired immediately after (10 sec acquisition, acquired in less than 30 second after removing from the bath). A total of 10 scans were done by alternating hot and cold measurements. Average spectra shown in Figure B11a and 1300-1700 cm^{-1} zoom shown in Figure B11b for the 10 scans.

4. Higher order aggregates

Viologens are expected to form higher order aggregates when they are in higher concentration. These concentrations are reported to be at approximately 500 mM and above (Geraskina *et al.*, 2017). To ensure that the observed Raman peaks associated with the dimer were not coming from higher order aggregates, we titrated a concentrated solution of **EV^{2+}** in a solution of PBS buffer and a large excess of $Na_2S_2O_4$. The solution went from purple to greyish burgundy, almost brown (Figure B14), suggesting that as the concentration increases multiple species are formed. The Raman peaks appearing at 831, 1176, 1194 and 1302 cm^{-1} at a concentration of about 263 mM seems to be associated with unreduced **EV^{2+}** (see Figure B15). The nice purple colour obtained at about 28 mM of reduced EV^{2+} seems to indicate this is well below the concentration required for higher order aggregates. In addition, the absence of new Raman peaks at concentration of about 263 mM suggests that the signal of aggregates should not be detectable at 28 mM with 532 nm excitation.

5. Solid film of $EV^{\bullet+}$

A solution of **$EV^{\bullet+}$** was prepared from 50 mM of **EV^{2+}** according to the general method. A vigorous nitrogen stream was flowed into the solution inside the cuvette held in a 55°C bath. The sample was left to evaporate overnight, coating the inside of the cuvette with solid viologen species. The resulting solids were an heterogenous mixture of orange (**EV^{2+}**) and of dark purple / black (**$EV^{\bullet+}$**) solid. Raman measurements (Figure B16) were done on the dark purple part.

6. Temperature dependency experiment (van't Hoff plot)

The dimerization equilibrium constant (K_{eq}) of the **$EV^{\bullet+}$** from monomer (M) to dimer (D) is defined by Equation B1:

$$[M][M] \rightleftharpoons [D] \quad \text{(Eq. B1)}$$

$$[EV^{\bullet+}][EV^{\bullet+}] \rightleftharpoons [(EV^{\bullet+})_2] \quad \text{(Eq. B2)}$$

$$K_{eq} = K_a = \frac{[(EV^{\bullet+})_2]}{[EV^{\bullet+}]^2} \quad \text{(Eq. B3)}$$

Considering the 2:1 ratio of monomer/dimer, the extinction coefficient of the dimer should be twice that of the monomer at the isosbestic points:

$$2 * \varepsilon^{M}_{445\ nm} = \varepsilon^{D}_{445\ nm} \quad \text{(Eq. B4)}$$

$$2 * \varepsilon^{M}_{520\ nm} = \varepsilon^{D}_{520\ nm} \quad \text{(Eq. B5)}$$

$$2 * \varepsilon^{M}_{767\ nm} = \varepsilon^{D}_{767\ nm} \quad \text{(Eq. B6)}$$

These three equations largely simplify the determination of the dimer's concentration because it can be directly derived from the extinction coefficient of the monomer. We obtained the monomer's extinction coefficient by doing a titration at low concentration. Sodium dithionite (47.06 mg, 0.27 mmol) was added to a 5 cm pathlength sealable glass cuvette. The cuvette was sealed and de-aerated by purging with nitrogen for a few minutes, then 16 mL of PBS buffer was injected with a gas tight syringe. A stock solution

of **EV^{2+}** diiodide (46.85 mg, 10.0 mmol) was dissolved in 10 mL PBS buffer. Both the stock solution of **EV^{2+}** and the cuvette were degassed for 1 hour by bubbling nitrogen. A gas tight syringe of 100 µL was used to titrate the **EV^{2+}** solution into the cuvette, and the blue coloration of the monomer **$EV^{\bullet+}$** was monitored with a Cary 60 UV-Vis spectrometer (Figure B19 and B20). The extinction coefficient of the monomer was calculated as the slope of the absorption at each wavelength in the regime below $2x10^{-4}$ M. This is due to the fact that the dimer is not formed at those concentration, as seen on Figure B20 which shows the plot at 870 nm (dimer) to have a close to zero slope. In comparison, the slope at 700 nm (**$EV^{\bullet+}$** monomer) is seen to be non-zero and linear ($R^2 > 0.99$).

Once the extinction coefficient of the monomer is known, the extinction coefficient of the dimer can be obtained by spectral decomposition (similar to Geraskina *et al.*, 2017). First, the spectrum of the monomer can be subtracted to a normalized (normalization factor = *a*) spectrum of a relatively concentrated sample of **EV^{2+}** diiodide (1.17×10^{-4} M) containing excess of sodium dithionite (5.42 mg, 0.0311 mmol, 12 mM). The resulting spectrum obtained is the UV-Vis spectrum of the dimer. By scaling it by a normalization factor of *b*, the extinction coefficient of the dimer can be obtained so that Equation B4, B5 and B6 are respected. Both *a* and *b* were fitted using the Microsoft Excel solver in order to minimize the difference between 2 x ε^M and ε^D for 445, 520 and 767 nm (Figure B22). The van't Hoff plot was constructed by calculating the concentration of monomer and dimer from their absorption and extinction coefficient at 603 nm (monomer + dimer) and 870 nm (dimer).

7. Bonding Analysis According to the Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM)

Electronic density topology analysis was performed using the Amsterdam Modeling Suite (AMS) using the functional B3LYP-D3 with Aug/ATZP basis set and COSMO implicit solvent model for water. The geometries were the same as previously obtained with *Gaussian 16* at the B3LYP-D3/6-311+G(2d,2p),CPCM(Water) level. Figure B25 shows the obtained topology for the perpendicular dimer and the parallel dimer.

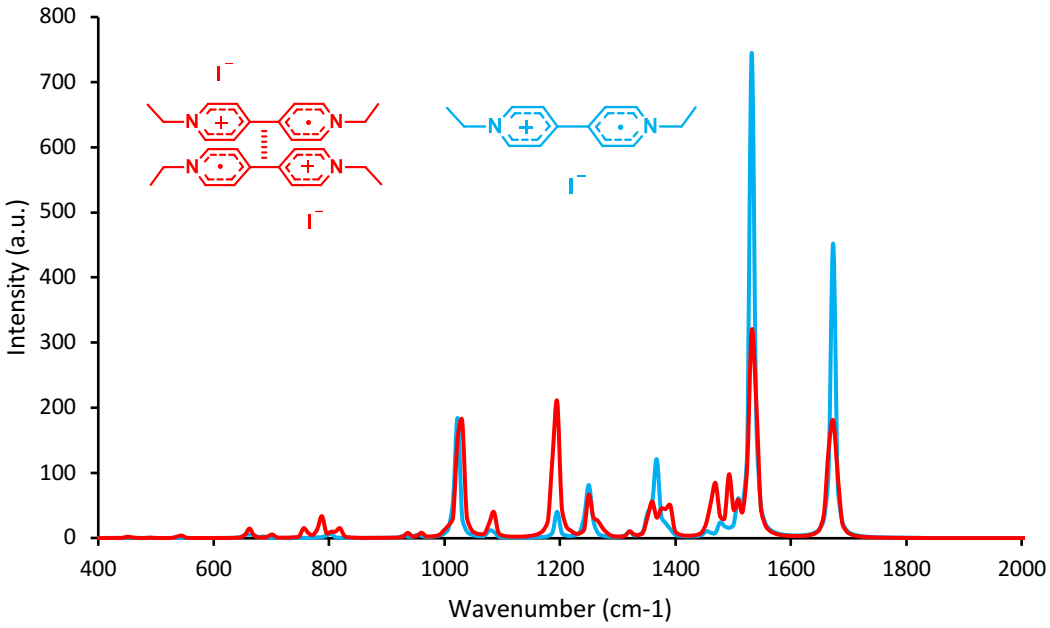


Figure B1. Theoretical normal Raman spectra of $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (blue) and $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ (red) with I^- as counter anion. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water) at the exception of iodide which was modelled with the LanL2DZ. The scaling factor is σ = 0.98.

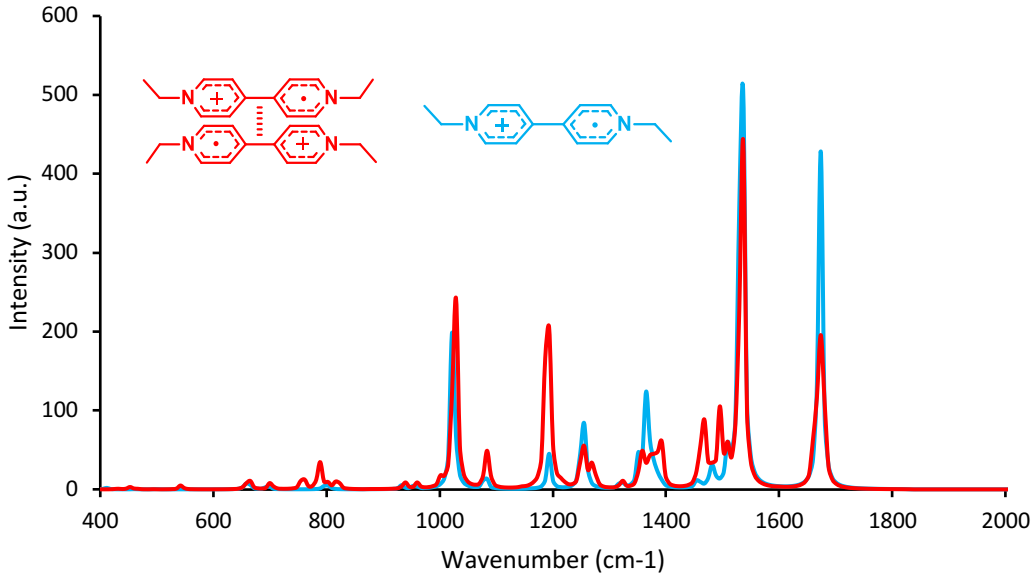


Figure B2. Theoretical normal Raman spectra of $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (blue) and $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ (red) with no counter anion. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water). The scaling factor is σ = 0.98.

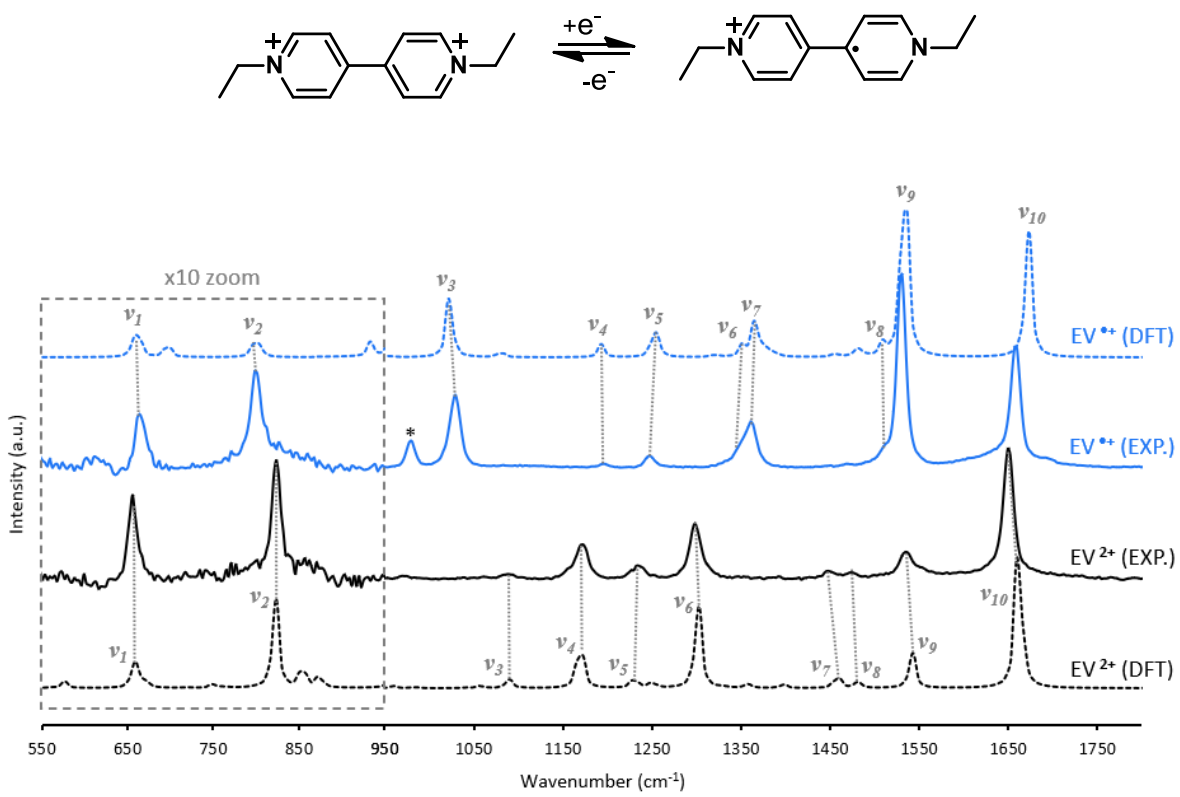


Figure B3. Raman spectra of $\mathbf{EV^{2+}}$ in black and of $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ in blue. Solid lines indicate experimental Raman spectra using 532 nm excitation. Dotted lines shows the predicted spectra using B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water). Scaling factor σ = 0.98. *The peak at 980 cm^{-1} is from dissolved K_2SO_4 which was used as electrolyte for possible electrochemical measurements (not presented herein).

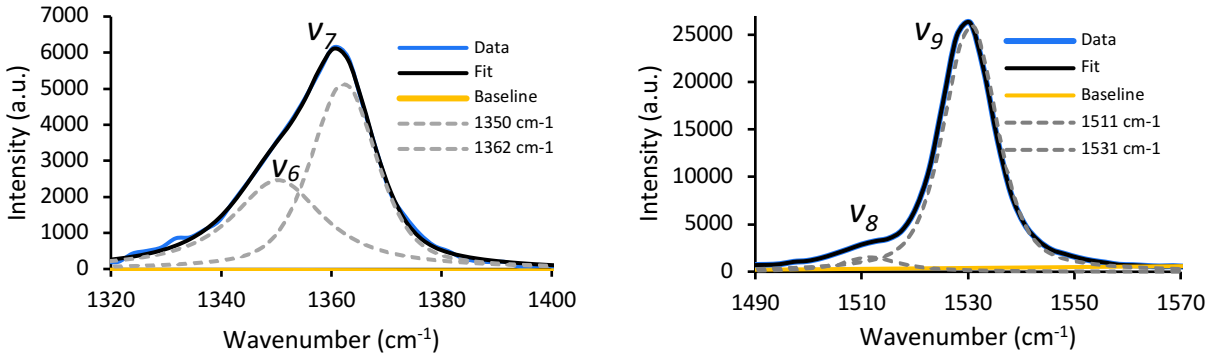


Figure B4. Peak fitting of the Raman signal of $\mathbf{EV^{\bullet+}}$ (v_6, v_7, v_8, v_9).

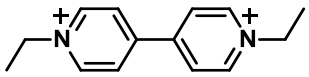


Table B1. Experimental and DFT Raman bands of **EV^{2+}** in the 550-1800 cm^{-1} region. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water).

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	656	673.7	660.2
ν_2	824	839.0	822.3
ν_3	1094	1111.9	1089.6
ν_4	1172	1194.0	1170.1
ν_5	1236	1255.9	1230.8
ν_6	1299	1327.4	1300.8
ν_7	1448	1487.8	1458.1
ν_8	1474	1513.5	1483.2
ν_9	1535	1574.1	1542.6
ν_{10}	1651	1696.0	1662.0

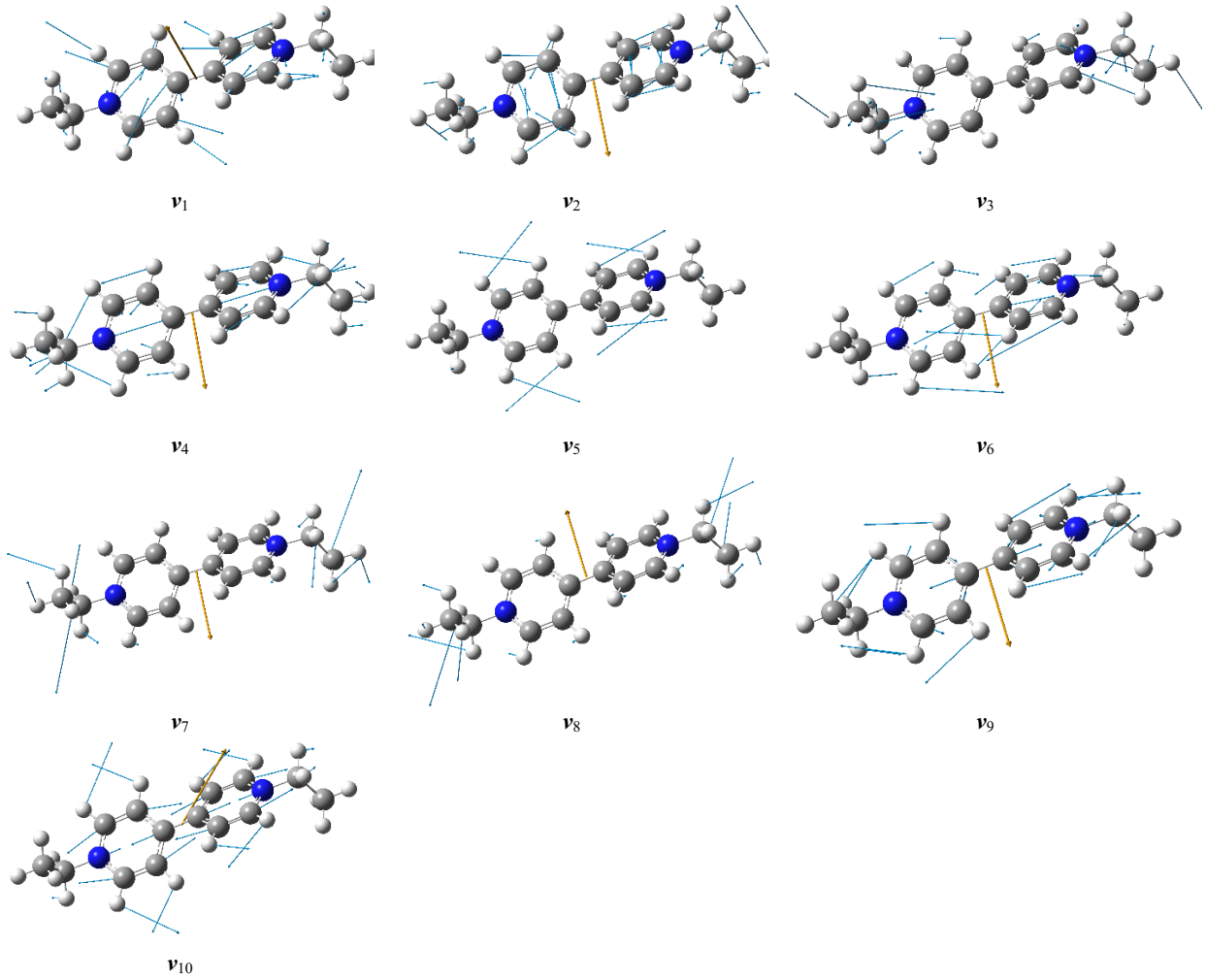


Figure B5. Illustration of the main Raman active vibrational modes of **EV^{2+}**. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water). The blue arrows represent the displacement vectors, while the brown arrow represents the dipole vector.

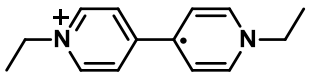
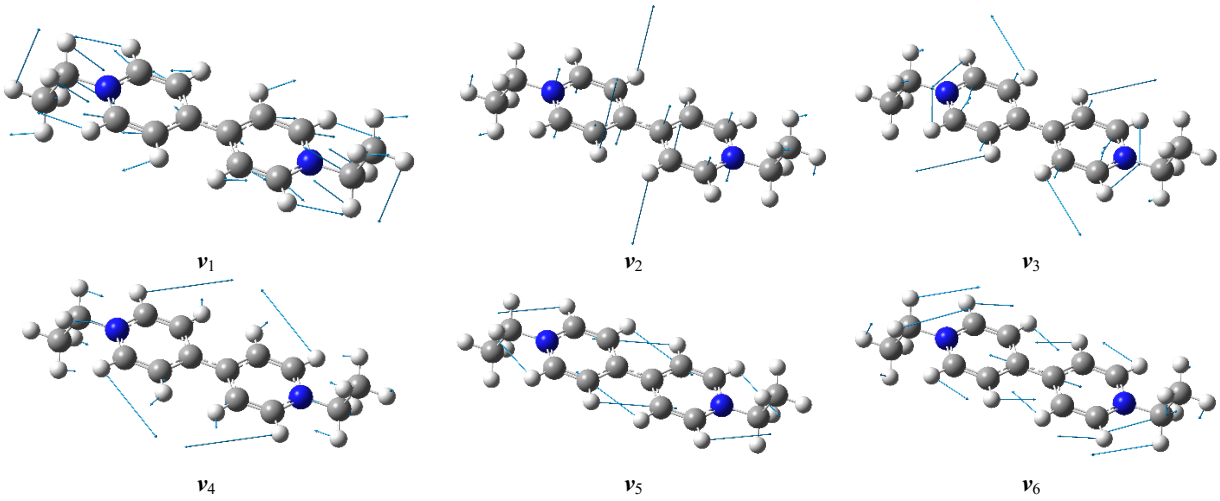


Table B2. Experimental and DFT Raman bands of **EV$^{\bullet+}$** in the 550-1800 cm^{-1} region. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water).

Mode	Experimental Frequency (cm^{-1})	DFT Harmonic Frequency (cm^{-1})	(DFT Frequency)*0.98 (cm^{-1})
ν_1	665	675.01	660.2
ν_2	800	815.42	822.3
ν_3	1029	1044.12	1089.6
ν_4	1196	1217.82	1170.1
ν_5	1248	1278.74	1230.8
ν_6	1350[a]	1380.89	1300.8
ν_7	1362[a]	1394.91	1458.1
ν_8	1511[a]	1540.63	1483.2
ν_9	1531[a]	1565.21	1542.6
ν_{10}	1659	1707.17	1662.0

[a] Obtained by curve fit.



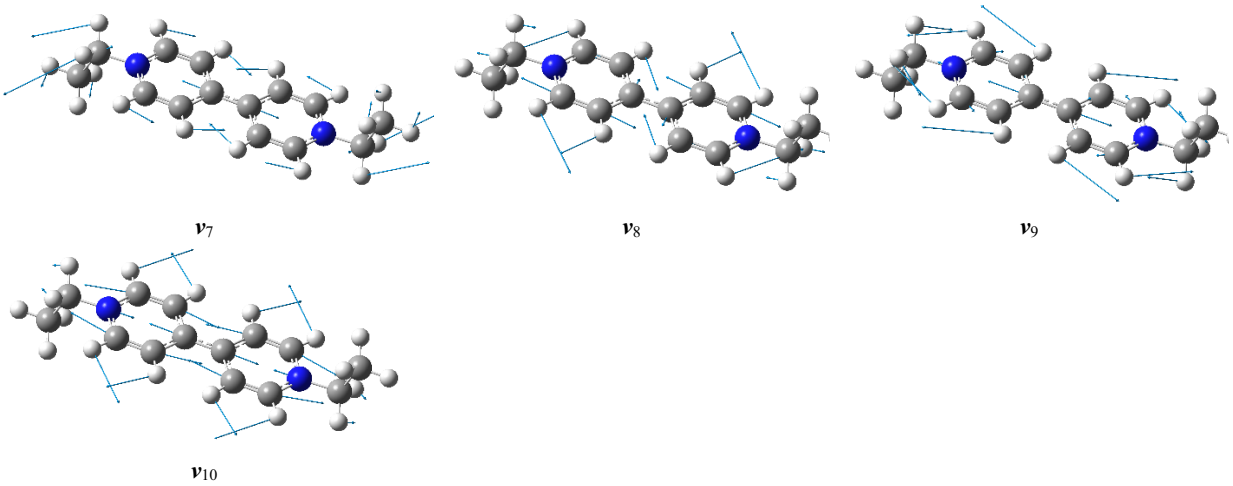


Figure B6. Illustration of the main Raman active vibrational modes of **EV$^{\bullet+}$**. Obtained with B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p),CPCM(Water). The blue arrows represent the displacement vectors. None of those 10 normal modes has any changes in dipole moment.

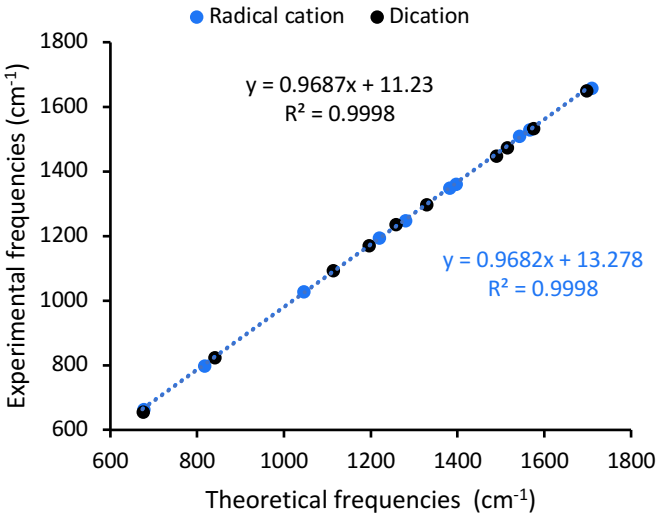


Figure B7. Correlation between experimental and unscaled DFT predicted frequencies of **EV^{2+}** and **EV$^{\bullet+}$**.

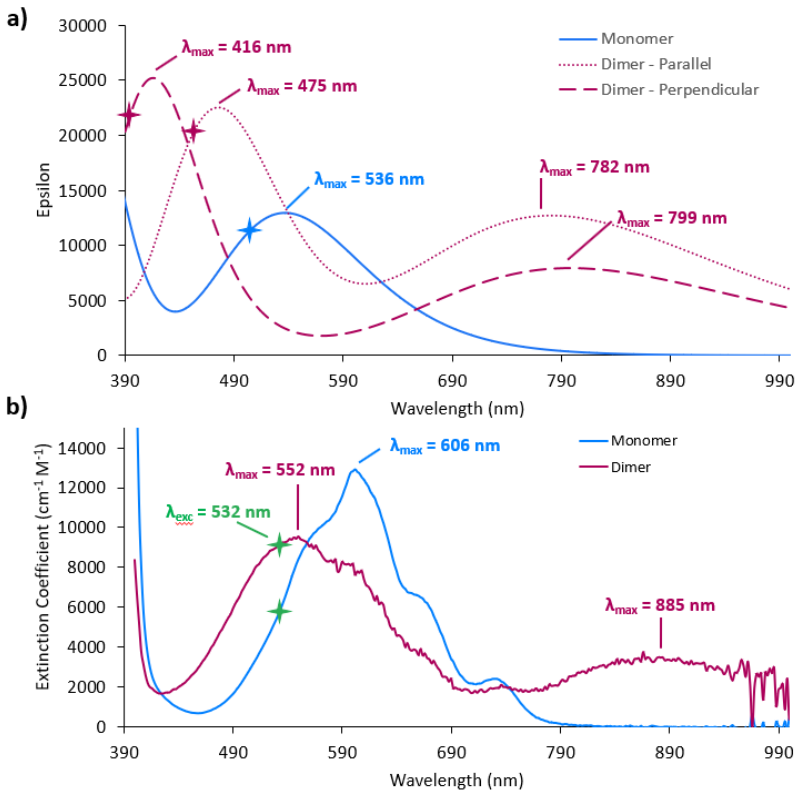


Figure B8. Predicted (a) and experimental (b) extinction coefficient of viologen species. The stars on (a) represents chosen excitation wavelength for the modeling of pre-resonance Raman spectra and the stars on (b) represents the experimental excitation laser at 532 nm. TD-DFT predicts a large shift between the conformers of **$(EV^{\bullet+})_2$** which is not seen experimentally by UV-Vis when adding **γ-CD**. We conclude that the UV-Vis spectra of dimers are very similar. In all cases, excitation at about -30 nm of the TD-DFT maxima led to the best fit with experimental Raman spectra.

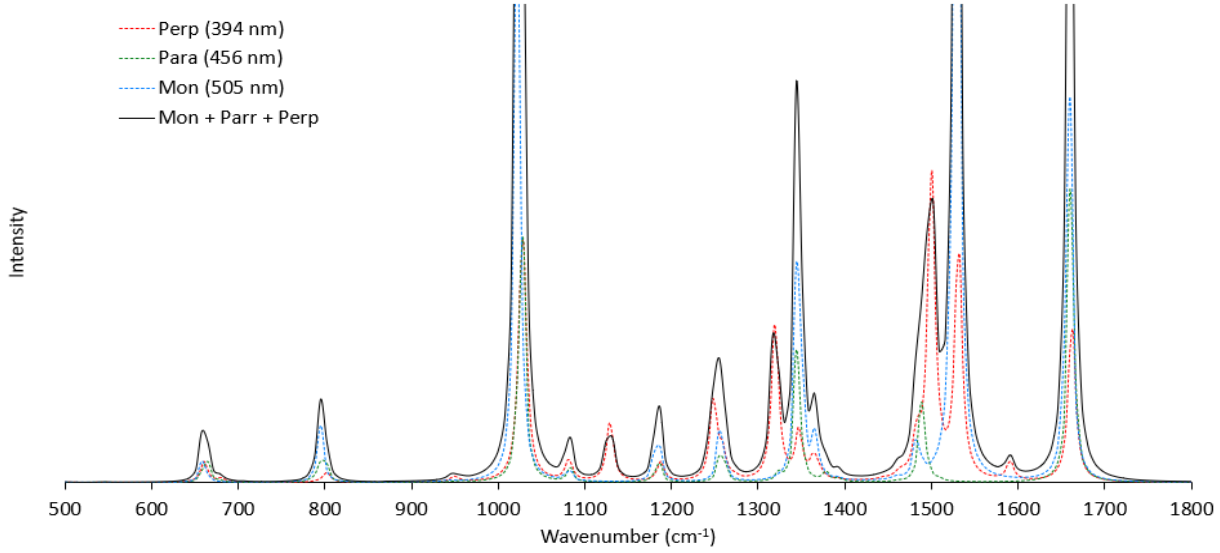


Figure B9. Individual contribution of monomeric $\mathbf{EV^{\bullet+}}$, parallel $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$ and perpendicular $\mathbf{(EV^{\bullet+})_2}$. The 532 nm excitation was modelled by pre-resonance excitation at 505 nm, 456 nm and 394 nm respectively. Intensity ratios scaled by 5x, 1x and 5x respectively to fit experimental data.

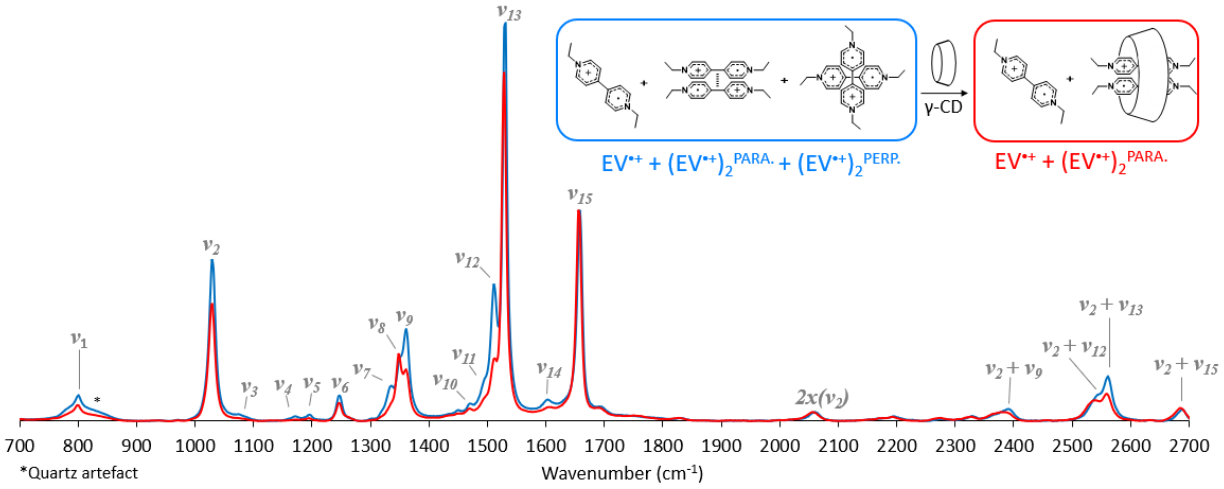


Figure B10. Experimental spectra before (blue) and after (red) addition of **γ-CD** including overtones and combination band region. Intensity of band v_{12} is largely assigned to the perpendicular dimer. Combination band $v_2 + v_{12}$ is seen to decrease, therefore v_{12} must also be active and relatively intense in the perpendicular dimer. Band v_{13} is also seen to decrease a lot, which would likely be assigned to the perpendicular dimer but because v_2 is strongly active in the monomer and that the monomer's concentration is expected to decrease upon addition of **γ-CD** this assignation is uncertain.

Table B3. Assignment of the Raman active vibrational modes between of viologen radical cation species between 700 and 2700 cm^{-1}.

Vibration	Exp. Frequency (cm^{-1})	DFT freq. (para)	Monomeric $EV^{\bullet+}$ Intensity	Parallel $(EV^{\bullet+})_2$ Intensity (θ = -3°)	Perpendicular $(EV^{\bullet+})_2$ Intensity (θ = 90°)	Contribution (DFT)	Assignation	Symmetry (idealized, perpendicular dimer=D_{2d})
v_1	799	818.10	Weak	Weak	Weak	Mon + Para + Perp	Ring breathing (in-phase)	A_1
v_2	1029	1050.23	Strong	Strong	Strong	Mon + Para + Perp	Ring deformation (in-phase AND out-of-phase)	A_1
v_3	1074	1103.23	Weak	Weak	Weak	Mon + Para + Perp	C-H (ethyl)	A_1
v_4	1171	1151.77	--	Inactive	Medium	Perp	C-N stretch (CH3-CH2-N) (out-of-phase)	B_2
v_5	1196	1211.40	Weak	Weak	Weak	Mon + Para + Perp	C-N stretch (CH3-CH2-N) (in-phase)	A_1
v_6	1246	1273.44	Medium	Weak	Medium	Mon + Para + Perp	C-H deformation (ring)	B_2
v_7	1334*	1346.12	--	Inactive	Medium	Perp	Central C-C stretch (out-of-phase)	B_2
v_8	1349*	1374.14	Medium	Medium	Weak	Mon + Para	Central C-C Stretch (in-phase)	A_1
v_9	1361*	1391.68	Weak	Weak	Weak	Mon + Perp + Mon	C-H deformation (CH3-CH2-)	A_1
v_{10}	1469	1495.74	Weak	Weak	Weak	Mon + Para + Perp	C-H deformation (CH3-CH2-)	B_1
v_{11}	1495*	1512.76	--	Medium	Weak	Perp	C-C-C asym (ring)	B_1
v_{12}	1511	1530.11	Weak	Weak	Strong	Mon + Para + Perp	C-C stretch (central) (out-of-phase)	B_2
v_{13}	1530	1562.08	Strong	Weak	Strong	Mon + Perp	C-C stretch (central) in-phase	A_1
v_{14}	1602	1622.89	--	Inactive	Weak	Perp	C=C stretch (out-of-phase)	B_2
v_{15}	1657	1695.70	Strong	Strong	Medium	Mon + Para + Perp	C=C stretch (in-phase)	A_1
2x (v_2)	2059		--				Overtone (2x1029)	
$v_2 + v_9$	2390		--				Combination band (1029+1361)	
$v_2 + v_{12}$	2540		--				Combination band (1029+1511)	
$v_2 + v_{13}$	2559		--				Combination band (1029+1530)	
$v_2 + v_{15}$	2686		--				Combination Band (1029+1657)	

* Obtained by curve fitting.

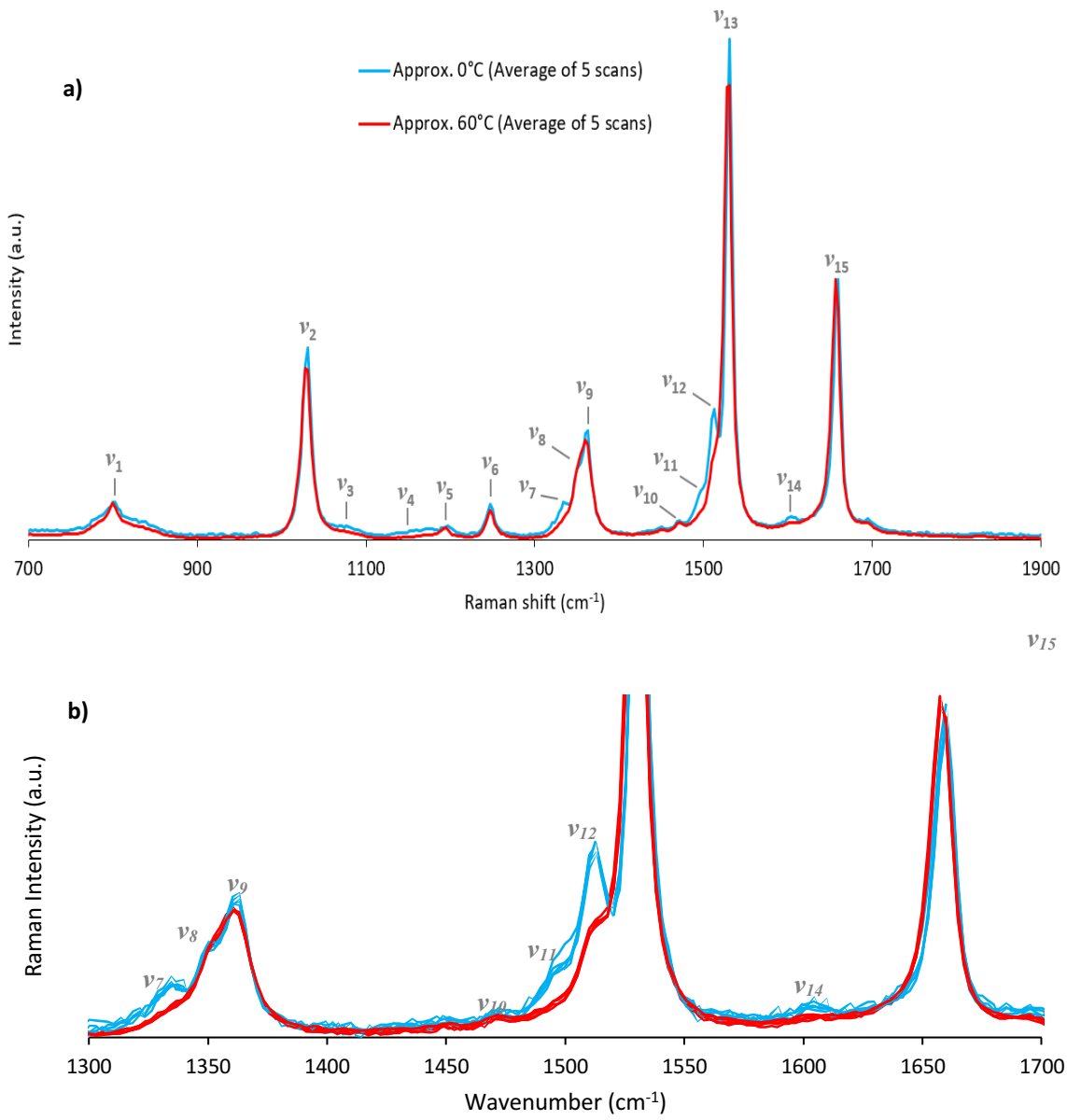


Figure B11. Effect of the temperature on the spectra of a concentrated sample of **EV$^{\bullet+}$**. Full average spectrum in (a) and zoom on peaks of interest in (b) for 10 measurements of alternating cold and hot. Because both dimers are very close in energy, a decrease in temperature should not affect their relative concentration by a lot. Instead, the changes in the Raman signal at different temperatures corresponds to the signal difference between the monomer and all forms of the dimer. Peak v_7, v_{11}, v_{12} and v_{14} are therefore clearly attributed to the dimers.

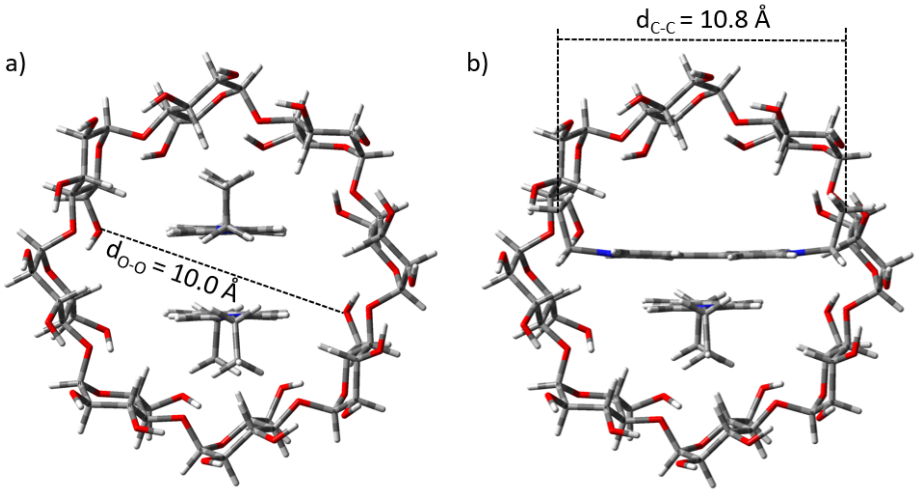


Figure B12. 3D representation of the γ-cyclodextrin (**γ-CD**) and **$(EV^{\bullet+})_2$** host-guest complex for parallel **$(EV^{\bullet+})_2$** (a) and perpendicular **$(EV^{\bullet+})_2$** (b). The host-guest complex was *not* optimized. The geometry of the optimized dimer at the B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p) level was used here only to show its relative size with **γ-CD**. Ethyl viologen is 10.8 Å lengthwise (carbon to carbon), while the cavity of **γ-CD** is smaller, 10.0 Å (oxygen to oxygen).

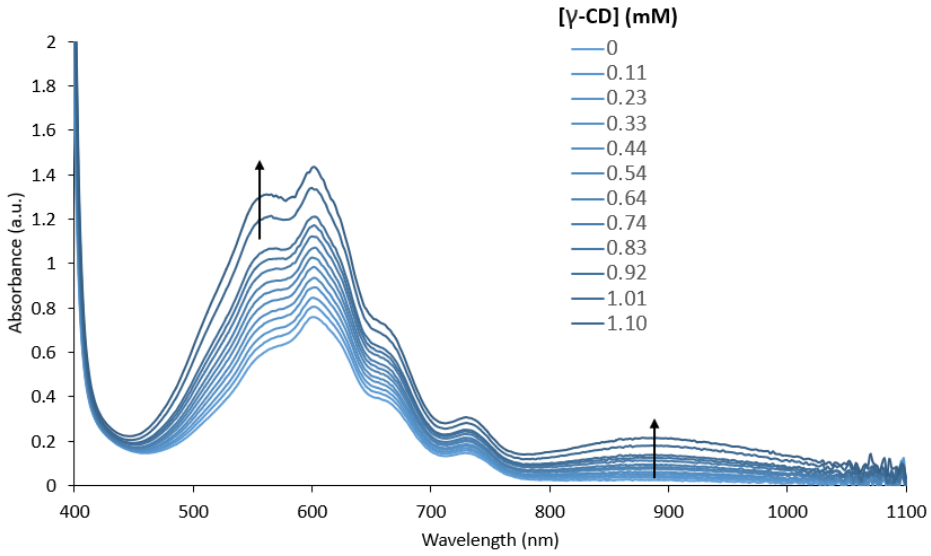


Figure B13. Titration of **γ-CD** in a solution of 10.5 mM **EV^{2+}** with excess sodium dithionite measured by UV-Vis. The absorption of the dimer (λ_{max} = 550 nm and 878 nm) is seen increasing.

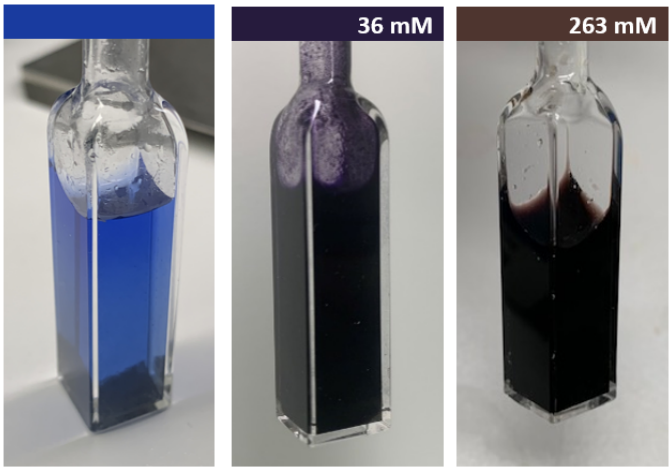


Figure B14. Image of **EV$^{\bullet+}$** samples at different concentration. From left to right: low conc, 36 mM and 263 mM. The blue color turns purple at higher concentration then greyish burgundy at even higher concentration.

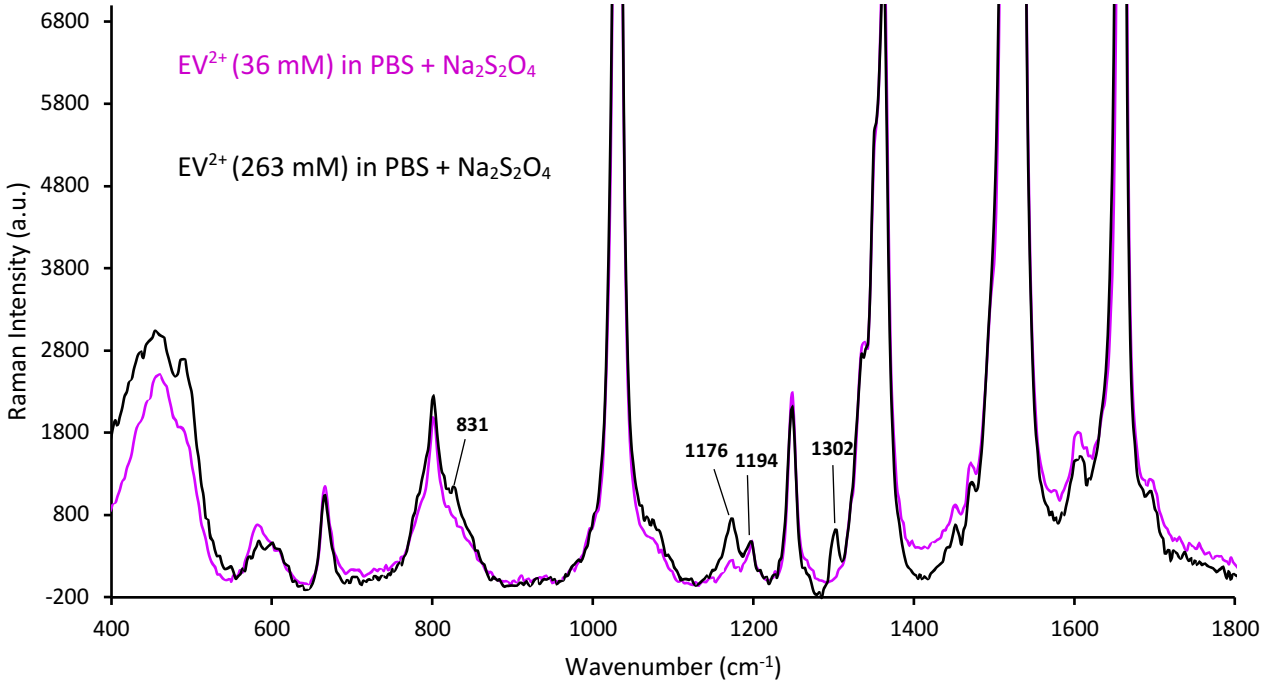


Figure B15. Raman spectra of **EV$^{\bullet+}$** at intermediate concentration (36 mM, purple) and at high concentration (263 mM, black). The assigned peaks are attributed to **EV^{2+}**.

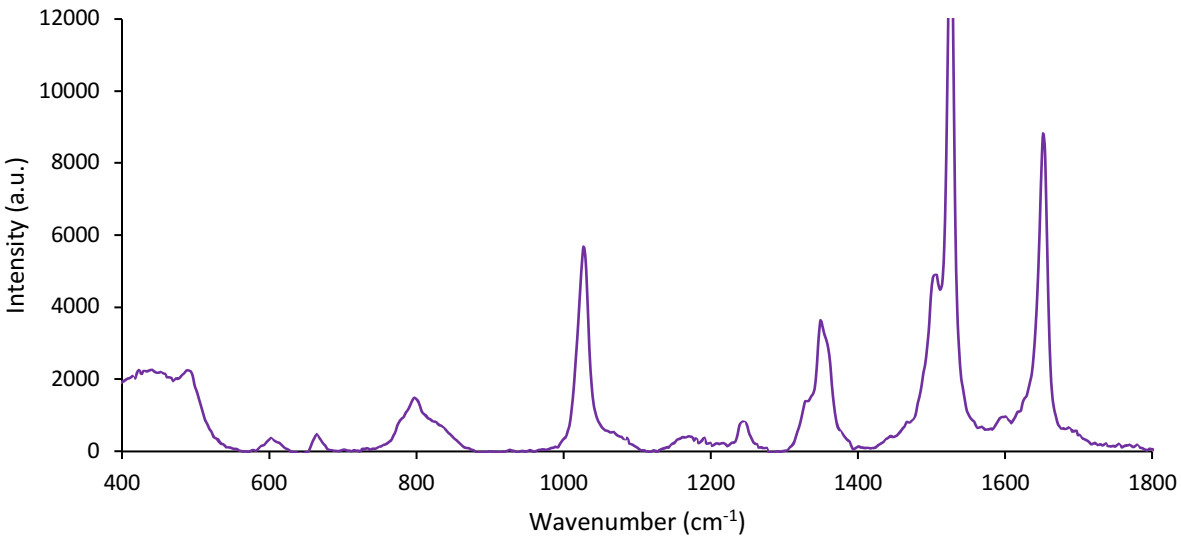


Figure B16. Raman spectra of a solid film of **EV**$^{\bullet+}$ dried overnight.

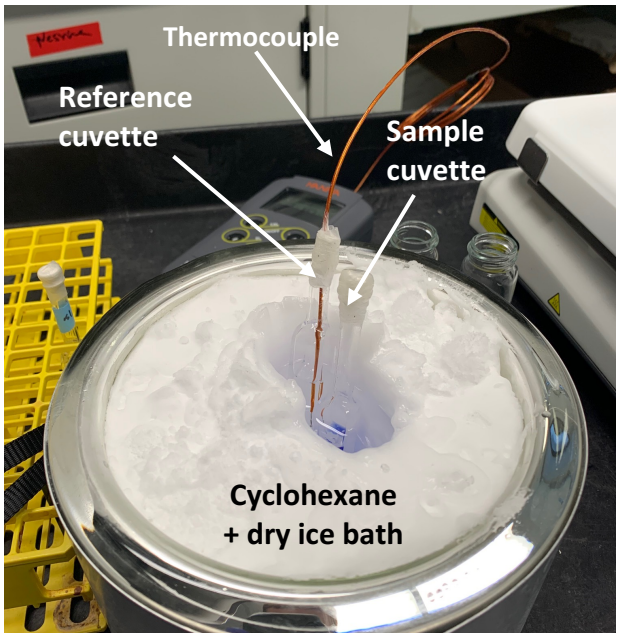


Figure B17. Photograph of the setup used for the UV-Vis measurements at different temperature.

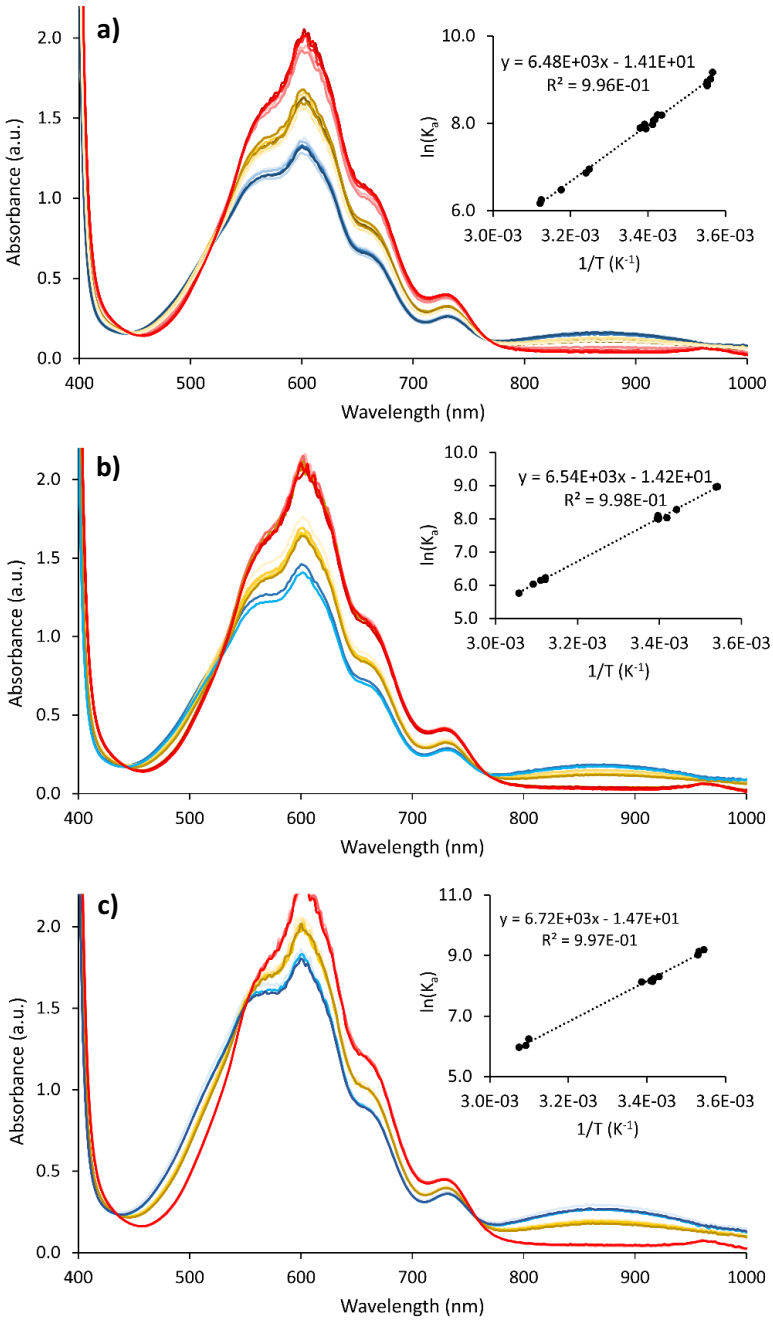


Figure B18. Change in absorbance of a 0.15 mM mixture solution in function of temperature after equilibrating at 60°C (red), 21°C (yellow) and 4°C (blue) and its effect on the equilibrium constant K_{eq} (inset, van't Hoff plot).

Table B4. Thermodynamic parameters for the dimerization of ethyl viologen radical cation ($2 \cdot EV^{\bullet+} \rightleftharpoons (EV^{\bullet+})_2$) in PBS. The free energy was calculated at 294K.

	$\Delta G_{aq,294K}$ (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (kcal/mol·K)
A	N/A	-12.870	-0.0279
B	N/A	-13.004	-0.0282
C	N/A	-13.345	-0.0292
Average	-4.723	-13.073	-0.0284
STDEV (error)	N/A	0.2	0.001
Propagation of error	0.3	N/A	N/A

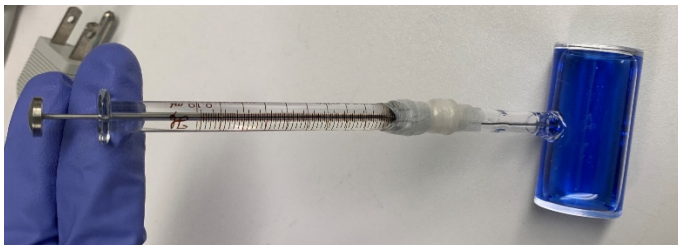


Figure B19. Picture of the 5 cm cuvette after titration.

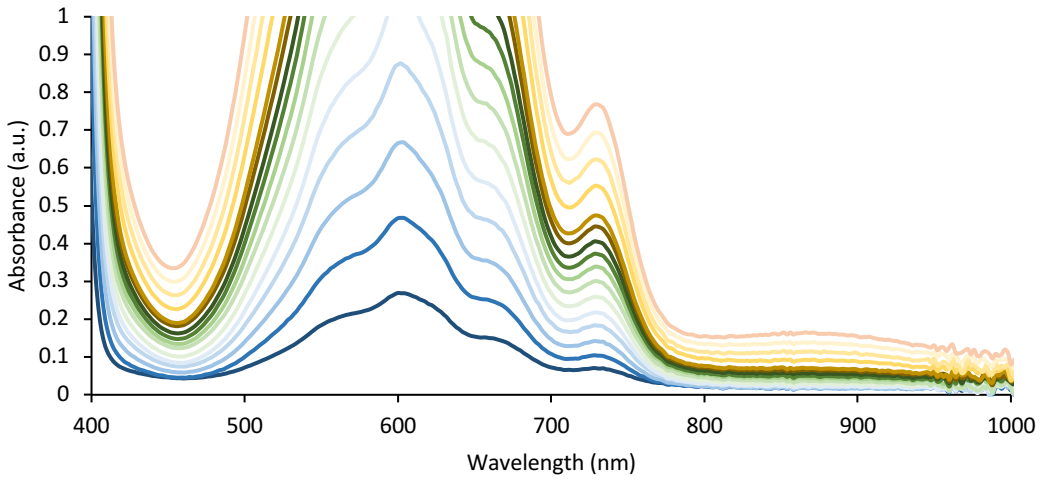


Figure B20. UV-Vis measurements for the titration of dilute EV^{2+} in PBS buffer and sodium dithionite with a 5 cm pathlength cuvette.

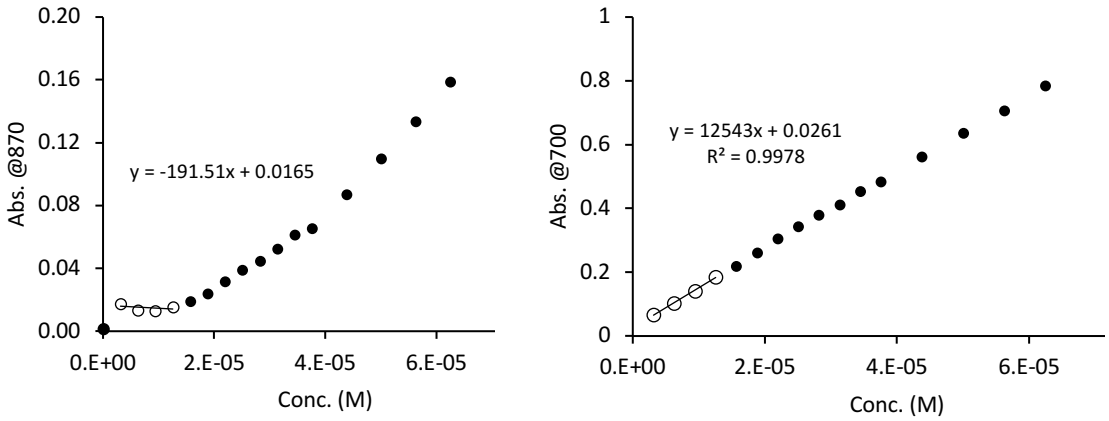


Figure B21. Absorption as a function of concentration at 870 nm (left) and 700 nm (right) during titration. The absorption at 870 nm shows that under 2 x 10^{-5} M, the dimer does not form (slope ≈ 0). At 700 nm however, the slope shows a linear evolution of the monomer's concentration.

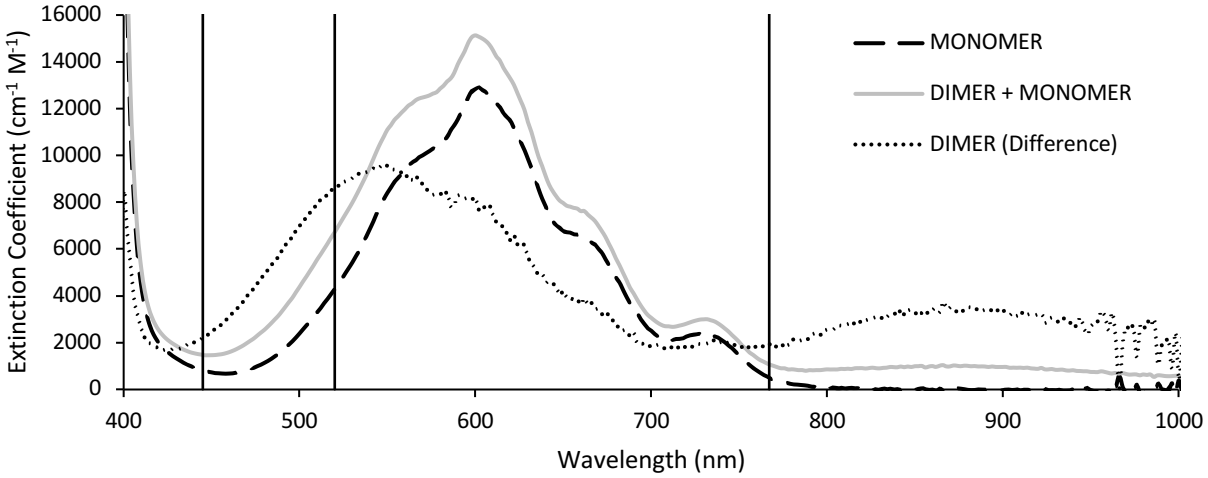


Figure B22. Spectral reconstruction of a sample containing **EV$^{\bullet+}$** dimer and monomer into the extinction coefficient of both species. The extinction coefficient of the dimer is twice that of the monomer at the three isosbestic point (full black line), as expected from a 2:1 equilibrium ratio.

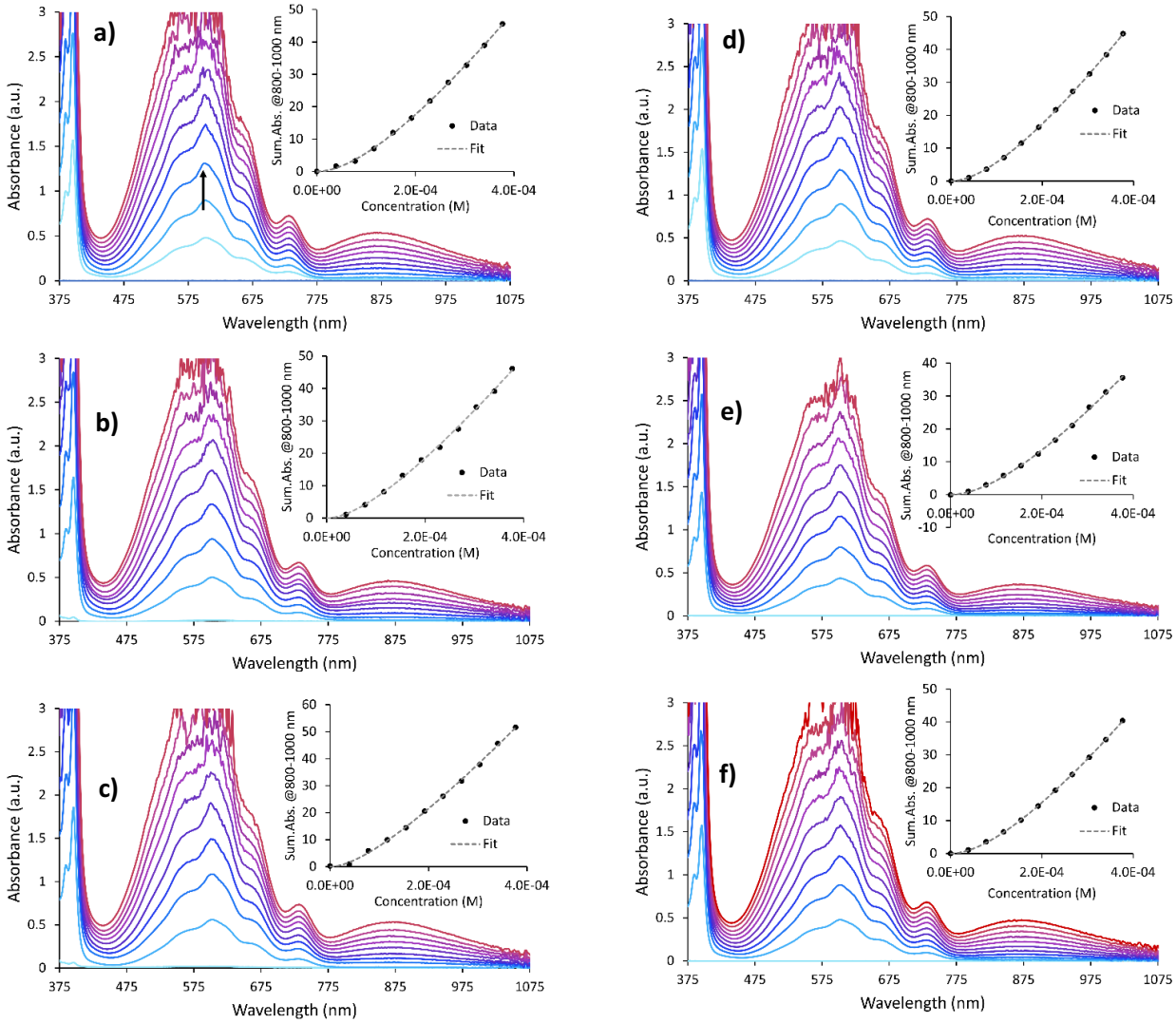


Figure B23. Binding isotherm experiments obtained from titration of EV^{2+} in PBS buffer and sodium dithionite with the plot of absorption as function of concentration and its non-linear curve fit (inset).

Table B4. Calculated association constant (K_a) and free energy of association (ΔG) for the dimerization of **$EV^{\bullet+}$** measured by binding isotherm at 294K in water.

	K_a (M^{-1})	$\Delta G_{aq,294K}$ (kcal/mol)
A	1374	-4.21
B	2081	-4.45
C	2759	-4.61
D	1446	-4.24
E	1122	-4.09
F	1317	-4.18
Average	1700	-4.3
STDEV (error)	600	0.2

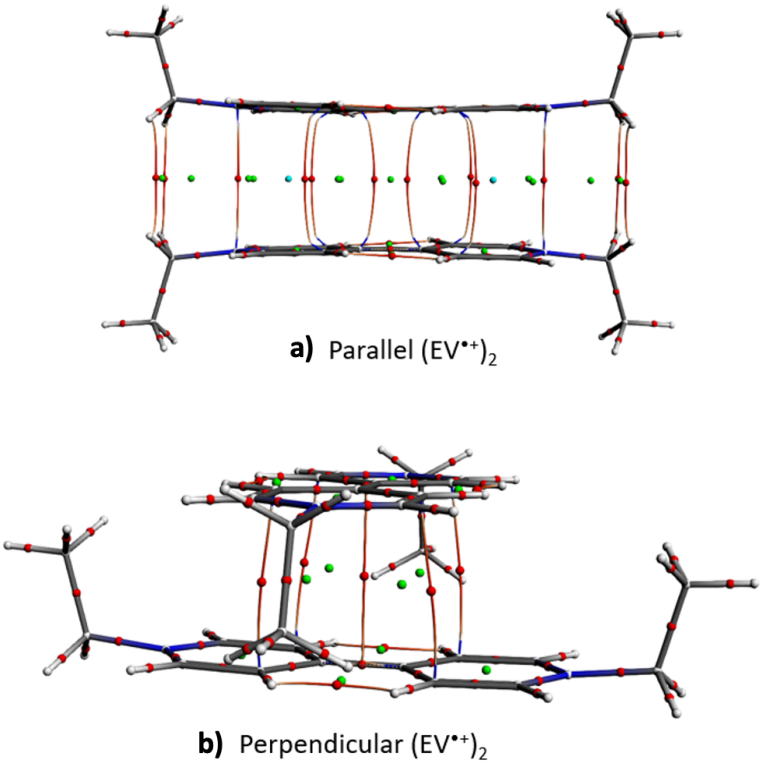


Figure B25. AIM analysis of the parallel (a) and perpendicular (b) form of **$(EV^{\bullet+})_2$** showing a multi-centered interaction (according to QTAIM). The critical points are represented by red spheres, bond paths by red lines and ring critical points by green spheres.

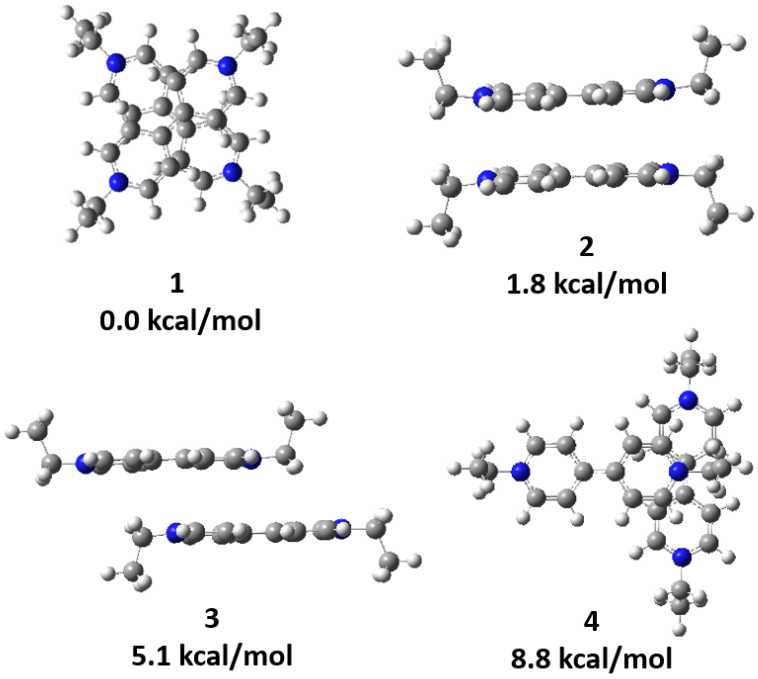
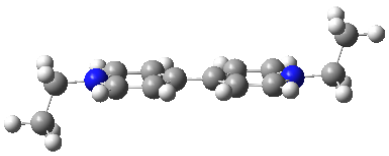


Figure B26. Possible pancake bonded structures of $(EV^{\bullet+})_2$ and their relative energy. Obtained with B3LYP-D3/6-31+G(d,p),CPCM(Water). The predicted Boltzmann population for structure **1**,**2**,**3** and **4** at 298K is 95%, 4.6%, 0.02% and 0% respectively.

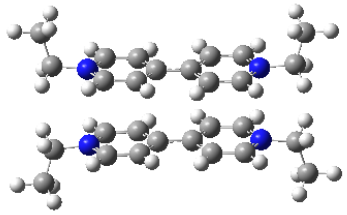
10. Energies and coordinates obtained by DFT



Ethyl viologen radical cation (monomer, **EV$^{\bullet+}$**)
(U)B3LYP-D3/6-311+g(2d,2p),CPCM(Water)
Charge: 1 Multiplicity: 2

Sum of electronic and zero-point Energies= -653.603870
Sum of electronic and thermal Energies= -653.588815
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -653.587871
Sum of electronic and thermal Free Energies= -653.647801

C 0.70947800 0.00000100 -0.07966300
C 1.47609300 1.20207900 -0.16713900
C 2.82879700 1.17470300 -0.31665700
C 2.82879900 -1.17470000 -0.31664000
C 1.47609500 -1.20207700 -0.16712400
C -0.70947800 0.00000100 0.07966300
C -1.47609200 1.20208000 0.16713900
C -2.82879700 1.17470400 0.31665600
C -2.82880000 -1.17469900 0.31664100
C -1.47609600 -1.20207700 0.16712400
N -3.52044200 0.00000300 0.39883500
N 3.52044100 0.00000200 -0.39883500
C -4.99329600 0.00000300 0.47310200
H -5.29054500 0.87731400 1.04308400
H -5.29054500 -0.87729700 1.04310200
C 4.99329600 0.00000200 -0.47310200
H 5.29054500 -0.87729900 -1.04310000
H 5.29054500 0.87731100 -1.04308600
H -3.41634100 2.07668900 0.38242300
H 3.41634600 -2.07668400 -0.38239400
H 3.41634100 2.07668800 -0.38242500
H 1.01036600 2.17232100 -0.12055000
H -1.01036600 2.17232100 0.12054900
H -3.41634600 -2.07668300 0.38239600
H -1.01037100 -2.17231800 0.12052100
H 1.01037100 -2.17231900 -0.12051900
C -5.63548500 -0.00001100 -0.90987000
H -5.34238600 -0.88492900 -1.47387900
H -6.72005500 -0.00001100 -0.80817000
H -5.34238600 0.88489600 -1.47389600
C 5.63548500 -0.00000900 0.90987000
H 5.34238500 -0.88492600 1.47388100
H 6.72005500 -0.00000900 0.80817000
H 5.34238600 0.88489900 1.47389400

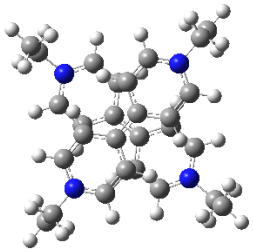


Ethyl viologen radical cation (Parallel dimer, **$(EV^{\bullet+})_2$**)
(U)B3LYP-D3/6-311+g(2d,2p),CPCM(Water)
Charge: 2 Multiplicity: 1

Sum of electronic and zero-point Energies= -1307.229373
Sum of electronic and thermal Energies= -1307.197998
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1307.197054
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1307.291980

C 0.71454700 1.60788400 0.02032000
C 1.51656100 1.65613500 -1.15851400
C 2.87562600 1.69052200 -1.09265700
C 2.81007100 1.61884200 1.25370000
C 1.44922200 1.58942700 1.24198900
C -0.71451200 1.60788500 -0.02040900
C -1.44919800 1.58914500 -1.24207000
C -2.81004300 1.61859500 -1.25377600
C -2.87558300 1.69084400 1.09256400
C -1.51651700 1.65641700 1.15841800
N -3.53799800 1.66705300 -0.09999800
N 3.53803400 1.66697600 0.09992000
C -5.00375300 1.81985000 -0.14907800
H -5.41267100 1.34893300 0.74189400
H -5.36168000 1.26108400 -1.01093200
C 5.00380100 1.81967400 0.14892300
H 5.36158100 1.26189900 1.01147700
H 5.41275400 1.34762700 -0.74143700
H -3.37549200 1.59663000 -2.17158500
H 3.37550700 1.59710100 2.17152200
H 3.49089600 1.73033800 -1.97726900
H 1.07514200 1.66727000 -2.14072400
H -0.95453200 1.52990200 -2.19704400
H -3.49084100 1.73090200 1.97717200
H -1.07509400 1.66776600 2.14062300
H 0.95455100 1.53044300 2.19697600
C -0.71456800 -1.60788100 0.02047900
C -1.44927000 -1.58912600 1.24213000
C -2.81011700 -1.61856200 1.25381800
C -2.87562400 -1.69082200 -1.09252300
C -1.51655700 -1.65641400 -1.15835800
C 0.71449100 -1.60789200 -0.02023100
C 1.51649100 -1.65614900 1.15861300
C 2.87555700 -1.69055600 1.09277300
C 2.81002900 -1.61886600 -1.25358600
C 1.44918100 -1.58944000 -1.24189100
N 3.53797800 -1.66701900 -0.09979500
N -3.53805500 -1.66701400 0.10003000
C 5.00374300 -1.81973900 -0.14881300

H 5.36158200 -1.26159300 -1.01110500
H 5.41267000 -1.34811200 0.74178000
C -5.00381300 -1.81978700 0.14907500
H -5.36172300 -1.26119700 1.01104800
H -5.41272100 -1.34866200 -0.74179200
H 3.49081400 -1.73038500 1.97739200
H -3.49087100 -1.73087700 -1.97713900
H -3.37557800 -1.59658900 2.17161900
H -0.95461600 -1.52988400 2.19711000
H 1.07506000 -1.66728100 2.14081800
H 3.37547800 -1.59712100 -2.17139900
H 0.95452200 -1.53044200 -2.19688300
H -1.07512100 -1.66777600 -2.14055800
C 5.42471500 -3.28260000 -0.23310200
H 5.02139700 -3.75080100 -1.13033500
H 6.51146000 -3.34791200 -0.26893800
H 5.07410600 -3.83734000 0.63656900
C 5.42481600 3.28255800 0.23259500
H 5.02146500 3.75115100 1.12960800
H 6.51156100 3.34785200 0.26845300
H 5.07427000 3.83694000 -0.63732900
C -5.42470700 -3.28262800 0.23411000
H -5.02141300 -3.75034100 1.13160800
H -6.51145100 -3.34798200 0.26992600
H -5.07402100 -3.83780000 -0.63525300
C -5.42461100 3.28268300 -0.23442000
H -5.02131100 3.75020200 -1.13201700
H -6.51135300 3.34805700 -0.27024600
H -5.07390500 3.83802500 0.63482700



Ethyl viologen radical cation (Perpendicular dimer, **$(EV^{\bullet+})_2$**)
(U)B3LYP-D3/6-311+g(2d,2p),CPCM(Water)
Charge: 2 Multiplicity: 1

Sum of electronic and zero-point Energies= -1307.230470
Sum of electronic and thermal Energies= -1307.199267
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1307.198323
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1307.294356

C 0.54818000 -0.45906700 -1.53217200
C 1.90967000 -0.03121300 -1.53443400
C 2.93490500 -0.92702200 -1.50100400
C 1.42647500 -2.72714400 -1.50091900
C 0.36532500 -1.87432500 -1.53428200
C -0.54654500 0.45765500 -1.53225700
C -0.36373700 1.87294700 -1.53653000
C -1.42492600 2.72571500 -1.50372600

C -2.93326600 0.92547000 -1.49976800
C -1.90800600 0.02970600 -1.53306300
N -2.71008300 2.27056800 -1.48608200
N 2.71164000 -2.27203800 -1.48487700
C -3.83358700 3.21268900 -1.32829400
H -4.69282500 2.78502700 -1.83982500
H -3.56604300 4.13045400 -1.84700800
C 3.83515000 -3.21394700 -1.32570300
H 3.56733400 -4.13273400 -1.84245800
H 4.69422100 -2.78735700 -1.83839800
H -1.29867800 3.79653000 -1.49183900
H 1.30016600 -3.79792800 -1.48713700
H 3.96718800 -0.61545900 -1.48735700
H 2.17301000 1.01219000 -1.55756800
H 0.61742600 2.31449200 -1.56122000
H -3.96551700 0.61385900 -1.48481700
H -2.17137100 -1.01370100 -1.55462300
H -0.61586700 -2.31583600 -1.55779500
C -0.45932900 -0.54670700 1.53299400
C -0.03220400 -1.90844900 1.53440300
C -0.92851500 -2.93320000 1.50066900
C -2.72786800 -1.42379100 1.50228900
C -1.87452700 -0.36307000 1.53626600
C 0.45798900 0.54749800 1.53301500
C 1.87315500 0.36396200 1.53465300
C 2.72648100 1.42468400 1.50140300
C 0.92709800 2.93401900 1.50219400
C 0.03081800 1.90923400 1.53586200
N 2.27202400 2.71010200 1.48589100
N -2.27346900 -2.70918700 1.48491500
C 3.21442000 3.83312600 1.32645500
H 2.78845700 4.69239500 1.83934600
H 4.13326300 3.56480900 1.84285700
C -3.21602100 -3.83215600 1.32570000
H -2.78965700 -4.69161100 1.83794800
H -4.13445900 -3.56407000 1.84294000
H 3.79719500 1.29782300 1.48715200
H -3.79860400 -1.29693900 1.48947400
H -0.61752400 -3.96564900 1.48660800
H 1.01104900 -2.17233600 1.55728800
H 2.31421900 -0.61747000 1.55697600
H 0.61603800 3.96645900 1.48868900
H -1.01242300 2.17311400 1.55925300
H -2.31556600 0.61828600 1.56133300
C 3.48045800 4.14598200 -0.14231400
H 2.55889300 4.42313700 -0.65317400
H 4.17952600 4.97795600 -0.21795900
H 3.91377200 3.28497500 -0.65028200
C 4.14810800 -3.48038900 0.14298700
H 3.28728300 -3.91427800 0.65076700
H 4.98038800 -4.17911200 0.21840700
H 4.42484000 -2.55889400 0.65420100
C -3.48333300 -4.14467400 -0.14292300
H -2.56222100 -4.42162300 -0.65469900
H -4.18236600 -4.97671500 -0.21812800
H -3.91728500 -3.28364800 -0.65030300
C -4.14610300 3.48212800 0.13992900
H -3.28512000 3.91698100 0.64661500
H -4.97829200 4.18108900 0.21414600

H -4.42282100 2.56170900 0.65307800

ANNEXE C

SUPPORTING INFORMATION FOR: MECHANISTIC INSIGHT IN PHENOL DEAROMATIZATION BY HYPERVALENT IODINE: DIRECT DETECTION OF THE PHENOXENIUM CATION OF 2,4,6-TRIMETHOXYPHENOL

Experimental Procedures

Materials

All materials were purchased from commercial sources and used without further purifications. $NO^+SbF_6^-$ was purchased from Sigma Aldrich, $NO^+BF_4^-$ from Oakwood Chemical, 2,4,6-trimethoxyphenol from AmBeed and Sigma Aldrich, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol from Alfa Aesar, 2,2,5,7,8-pentamethyl-6-chromanol from Sigma Aldrich, and anhydrous CH_3CN from Sigma Aldrich.

UV-Vis kinetics of the oxidation of TMP-OH by PIDA

The variable temperature kinetics were acquired using an Agilent 8453 equipped with a RM6 Lauda Brinkmann refrigerated thermostatic bath. Short-neck sealable quartz cuvettes (1x1 cm) were used for all experiments. The **TMP-OH** oxidation kinetic was obtained as follow. Stock solutions were prepared by dissolving PIDA (28.9 mg, 89.7 µmol, 89.7 mM) in 1 mL of HFIP and **TMP-OH** (15.9 mg, 86.3 µmol, 86.3 mM) in 1 mL HFIP. A cuvette containing 2 mL of HFIP was equilibrated at the desired temperature (10°C, 25°C or 40°C) and a blank spectrum was obtained. Using a syringe, 30 uL of the stock of PIDA was injected in the cuvette and a spectrum was recorded. A total of 30 uL of the stock of **TMP-OH** was added, the cuvette was manually (and vigorously) shaken for a few seconds (< 4 sec) and the kinetic was started. The initial concentration in **TMP-OH** and PIDA in the cuvette are 1.26 mM and 1.31 mM, respectively. We found that kinetics obtained with that method were reproducible. All three kinetics were done on the same day from the same stock solutions (see Figure C1). Over time, the initially clear solution turned purple, then bright red, and eventually became brown red.

UV-Vis of the oxidation of TMP-OH by NO^+

Nitrosonium salts are not very soluble in HFIP, therefore all the NO^+ oxidation results in HFIP are qualitative only. Stock solutions were prepared by dissolving $NO^+BF_4^-$ (8 mg, 68.5 µmol, 68.5 mM) in 1 mL HFIP, and **TMP-OH** (11.6 mg, 63.0 µmol, 63.0 mM) in 1 mL HFIP. Using a syringe, 40 uL of each stock solutions were added to 2 mL of HFIP in a quartz cuvette at 10°C. The mixture instantaneously became yellow. Since the initial 8 mg did not fully dissolve, this solution contains less than 1 eq in NO^+ relative to **TMP-OH** but the actual concentration is unknown. For the UV-Vis with excess $NO^+BF_4^-$, a quartz cuvette was directly loaded with $NO^+BF_4^-$ (19.8 mg, 169 µmol, 89.0 mM) and 2 mL of HFIP. A stock of **TMP-OH** was added with a syringe, to reach a final concentration of 6.2 mM of **TMP-OH** in the cuvette. This solution was heterogenous due to undissolved $NO^+BF_4^-$ which accumulated at the bottom. The bottom part was deep red (due to presence of **TMP-O$^+$**) while the upper part was yellow-orange (due to the presence of **TMP-O$^\bullet$**) (Figure C2). Upon vigorous shaking, the whole solution eventually became red, but this was too concentrated for our UV-Vis measurement. Thus, a few drops of this solution were added to 2 mL of HFIP in another cuvette and the UV-Vis was acquired at 10°C. The final concentrations are unknown.

Low-temperature resonance Raman for the oxidation of TMP-OH by PIDA

The resonance Raman spectra of **TMP-O$^+$** was obtained from the reaction between PIDA and **TMP-OH**, at liquid nitrogen temperature in order to stabilize **TMP-O$^+$**. This method was adapted from the one developed by Compton and Hammer (Compton et Hammer, 2014). It consists of taking a Raman spectrum of a frozen sample directly in liquid nitrogen, a technique they coined RUN (for Raman Under liquid Nitrogen). Starting reagents solutions were prepared by adding PIDA (29.6 mg, 91.9 µmol, 459 mM) in 0.2 mL of HFIP and **TMP-OH** (15.19 mg, 82.5 µmol, 412 mM) in 0.2 mL of HFIP. The two solutions were mixed in a test tube, and it was rapidly submerged in liquid nitrogen (in less than 5 seconds from the mixing). Once cooled to liquid nitrogen temperature, the glass test tube was shattered, leaving the frozen reaction mixture as a solid pellet. This pellet was then transferred to a polystyrene foam box filled with liquid nitrogen. We found that lining the bottom of the polystyrene box with aluminum foil helped to reduce bubbling, which increased the signal due to a decrease of the turbulence at the liquid nitrogen's surface (see Figure C20 for a scheme of the setup). The use of a confocal Raman microscope (Renishaw inVia) allowed us to focus the laser on the frozen pellet, directly through the liquid nitrogen. The spectra were acquired with 532 nm excitation and 5% laser intensity (≈2.5 mW) with 1200 lines/mm and a 5x objective. Cosmic rays were removed by taking the median intensity at each frequency for more than 3 acquisitions. The spectra were baseline corrected with the WiRE 5.1 software.

The Raman spectra of **PMHC-O$^+$** was obtained using a similar procedure but from a solution of **PMHC-OH** (101.58 mg, 461 µmol, 0.154 M) in 3 mL anhydrous CH_3CN. This solution was first cooled at -45°C in a dry ice bath and then an excess of $NO^+SbF_6^-$ (277.10 mg, 1.04 mmol, 0.347 M) was added. The mixture became bright orange, and it was then submerged in liquid nitrogen for the low-temperature Raman measurements.

Resonance Raman for the oxidation of TMP-OH by NO^+ in CH_3CN

When using $NO^+SbF_6^-$ and CH_3CN, the signal at 510 nm corresponding to the phenoxenium cation **TMP-O$^+$** decayed slowly enough to work at room temperature (Figure C5b for the UV-Vis). This simplified the Raman acquisition as it did not require quenching nor low-temperatures. A short neck quartz cuvette was loaded with $NO^+SbF_6^-$ (15.48 mg, 5.82x10^{-5} mol) and 2 mL of anhydrous CH_3CN was injected. Using a stock solution, **TMP-OH** was also injected to reach a final concentration of 6.8 mM in the cuvette. The solution immediately turned bright red. Raman acquisition was done by placing the cuvette at a ~45° angle and the laser was focused through the quartz cuvette (the experimental setup is presented in Figure C19). A 5x objective was used with a 532 nm laser. Some signal from the solvent (CH_3CN) and products remained despite the good amplification conditions. Thus, 10 µL of water was injected in the cuvette and the solution immediately turned yellow due to transformation of **TMP-O$^+$** into 2,4-dimethoxybenzoquinone (Figure C10 for a photograph of the cuvette and S11 for the UV-Vis spectra). Raman spectra of the yellow mixture, of pure CH_3CH and of the quartz cuvette were obtained in the same condition and subtracted from the original spectrum to isolate the signal of **TMP-O$^+$** (Figure C13). GC-MS of the resulting yellow mixture was used to identify the presence of 2,4-dimethoxybenzoquinone (Figure C12).

Spectroelectrochemistry

UV-Vis spectra of the electrochemical oxidation products (Figure 1c of the manuscript) were obtained with a honeycomb cell kit by *Pine Research* equipped with a gold working and counter electrode. The reference electrode was Ag/Ag^+ and the electrolyte was 0.2 M tetraethylammonium tetrafluoroborate. The spectra were acquired with an Agilent Cary 60 UV-Vis spectrometer and a Princeton Applied Research 263A potentiometer. The quartz cuvette was filled with a solution of **TMP-OH** (18.13 mg, 98.4 µmol, 9.84 mM) in HFIP containing the electrolyte. Cyclic voltammograms (CVs) were obtained with a 100 mV/sec scan rate. A fresh solution was used for the UV-Vis and the CVs. The UV-Vis spectra at different potentials were obtained by 1) applying a constant potential for 15 seconds, 2) taking a UV-Vis spectra, and then repeating with increments of potentials. The solution was degassed with N_2 before to the measurements and kept under a continuous flow of N_2 for the duration of the experiment. The CVs and UV-Vis are shown in Figure C21.

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy

EPR spectra were recorded with an X-band EPR (Bruker AV III 600) operating at 9.44 GHz. The temperature was set to 283K (10°C) for all experiments. The following parameters were used: module frequency = 100 kHz, module amplitude = 0.5 G, receiver gain = 30 dB, time constant = 0.01 ms, sweep time of 20.97 seconds and number of scans = 3. A capillary quartz tube was used due to the high dielectric constant of HFIP. The stock solutions were pre-degassed and pre-cooled in an ice bath before the experiment. For both the EPR spectra shown in Figure 4.5 of the manuscript, the reaction mixture was prepared by mixing equal amounts of the stock solutions of the oxidizing agent (PIDA or NO^+) and of **TMP-OH**. This corresponds to “time zero”. Using a gas tight syringe, the reaction mixture was then injected in a degassed EPR tube and placed in the resonator. Tuning the instrument required a few minutes each time, therefore the beginning of the kinetics are missing a few data points. The area under the curve for each spectrum were obtained from double integration of the EPR signal. The g-values were calibrated using a standard of (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) in MeOH which has a known g-value of 2.0061 (Herb *et al.*, 2018).

For PIDA oxidation (Figure 4.5b of the manuscript), 20 µL of a stock of PIDA (27.9 mg, 8.66x10^{-5} mol, 86.6 mM) was injected into a test tube containing 1 mL of HFIP. The reaction was initiated by adding 20 µL of a stock of **TMP-OH** (15.2 mg, 8.63x10^{-5} mol, 86.3 mM) in the test tube. The mixture was then transferred to the quartz capillary. The final concentration is 1.66 mM of **TMP-OH** and 1.67 mM of PIDA.

For NO^+ oxidation (Figure 4.5a of the manuscript), 500 µL of a stock solution of **TMP-OH** in 1mL HFIP (12.0 mg, 6.51x10-5 mol, 32.6 mM) was mixed with an equal volume (500 µL) of a stock solution of $NO^+BF_4^-$ in 1mL HFIP (11.6 mg, 9.93x10-5 mol, 33.10 mM). The mixture was then transferred to the quartz capillary. The final concentration was 16.3 mM of **TMP-OH** and 16.6 mM of NO^+.

Hyperfine coupling constants were calculated with *Gaussian16* (Frisch *et al.*, 2016) at the B3LYP/EPR-III//B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) level of theory. The MATLAB R2018a software and the free EasySpin toolbox (www.easyspin.org) was used to simulate EPR spectra from the DFT-predicted hyperfine coupling constants. The *garlic* module was used, which is designed for isotropic and fast-motion signal in solution. Only hydrogens were used to simulate the spectra of the organic radicals. For the simulated fit, the same nuclei system was used, but the hyperfine coupling constants were

allowed to fluctuate to reduce the difference between the fit and the experimental spectra. The spin systems are presented in Table C2 to C5.

Titration experiments

Starting from the hypothesis that the peaks at 400 and 690 nm originated from the reaction between **TMP-OH** and **TMP-O$^+$** to form the dimer **BP-O$^\bullet$**, we performed two titration experiments. PIFA is strongly oxidizing and led to (almost) exclusively the phenoxenium **TMP-O$^+$** when oxidizing **TMP-OH** in HFIP (EPR shows a weak signal assigned to the dimer byproduct, but UV-Vis indicates its concentration is much smaller than when using PIDA). Therefore, titration of **TMP-OH** in an excess of PIFA should first rapidly oxidize **TMP-OH** into **TMP-O$^+$** with little to no possibility of reacting with other **TMP-OH**, since most of it is already oxidized. Indeed, the titration experiment shown in Figure C6 shows that phenoxenium is directly formed. As PIFA gets consumed during the titration, the titrated **TMP-OH** is no longer oxidized which leads to a mixture of **TMP-OH** and **TMP-O$^+$**. The two compounds should therefore be able to react together when the ratio of **TMP-OH**/PIFA reaches a value close to unity. At this point, the peaks at 400 and 690 nm were indeed observed. Another titration experiment was performed, this time by addition of PIFA in an excess of **TMP-OH** (Figure C7). This experiment showed the 400 nm signal being formed at the start of the titration. It is not clear however why the dimer, **BP-O$^\bullet$**, stops being formed at a ratio of PIFA/**TMP-OH** much lower than unity.

The slope for the initial data points during the titration of **TMP-OH** in PIFA (Figure C6, linear region) was used to get an approximation of the extinction coefficient of **TMP-O$^+$**. Assuming 1 equivalent of PIFA lead to 1 equivalent of **TMP-O$^+$**, and that **TMP-O$^+$** is stable, its extinction coefficient at 510 nm was found to be $\varepsilon_{510\ nm}$ = 2207 $mol^{-1}cm^{-1}$, reported as 2.2 x 10^3 $M^{-1}cm^{-1}$ in the manuscript.

Calculations

All calculations were performed using the *Gaussian16* suite (Frisch *et al.*, 2016) at the exception of the Minimum Energy Crossing Point (MECP) and STEOM-DLPNO-CCSD calculations which were performed with Orca 4.2. (Neese, 2012)

Pre-resonance Raman spectra were obtained from the following method. Optimization and frequency calculations were done at the B3LYP/6-311+G(2d,2p),SMD(HFIP) level of theory using *Gaussian16*. A TD-DFT calculation was done at the same level of theory on the optimized structure to get the predicted absorption spectra. The excitation wavelength used to simulate the pre-resonance Raman spectra was selected according to the experimental UV-Vis and experimental excitation of 532 nm. For example, Figure C14 shows that a 532 nm excitation is approximately 20 nm red-shifted form the absorption maximum of **TMP-O$^+$** at 510 nm. *Gaussian*'s manual indicates that the pre-resonance Raman spectrum should use the same red-shift (20 nm). However, from our experience, best fit with experimental values may be more or less red-shifted depending on the peak's width. After modeling the Raman spectra with excitation at multiple wavelengths between 550 and 700 nm, we found that simulating an excitation at 630 nm led to the best correlation with experiment in terms of peak intensities (see Figure C16 for the comparison between predicted and experimental Raman intensities).

The predicted absorption spectra for **BP-O$^\bullet$** and **TMP-O$^+$** (shown in Figure 4.3d of the manuscript) were obtained with TD-DFT at the B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP) level of theory for n=12 states. In addition, higher level STEOM-DLPNO-CCSD/Def2TZVP,CPCM(CH_3CN) calculations were used to get the predicted UV-Vis spectra for **TMP-O$^+$** (Figure C5a). This method performed better than TD-DFT, but is unfortunately only available for closed-shell molecules in Orca 4.2 so it could not be used for the radical **BP-O$^\bullet$**.

The energy profile of the reaction (Figure 4.7 of the manuscript) was plotted from DFT calculations performed at the M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP) level of theory. Others have also used this functional for hypervalent iodine compound, including PIDA, prior to our study (Ganji et Ariafard, 2019). We could not locate some of the transition states when using the B3LYP functional, so M06-2x was used.

Minimum Energy Crossing Point (MECP) calculations are not available in *Gaussian16*, so Orca 4.2 was used. The SurfCrossOpt and SurfCrossNumFreq keywords were used to calculate the MECP between the first singlet and first triplet. These calculations were done at the M06-2x/Def2TZVP,SMD(CH_3CN) level of theory. Analysis of the orbital for the MECP structure in its triplet configuration confirmed that the two radicals are indeed disjoint; one is on the 2,4,6-trimethoxyphenoxyl moiety and the other is on the iodine (Figure C25). The starting iodane complex ($(MeO)_3$-phenoxy-λ_3-iodane) was also calculated with Orca to get the energy difference from that step, since other energies were obtained with *Gaussian*.

Custom solvent specifications for 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) were obtained from others (Richmond *et al.*, 2018) and are given in this Supporting Information.

Results and Discussion

UV-Vis Experiments

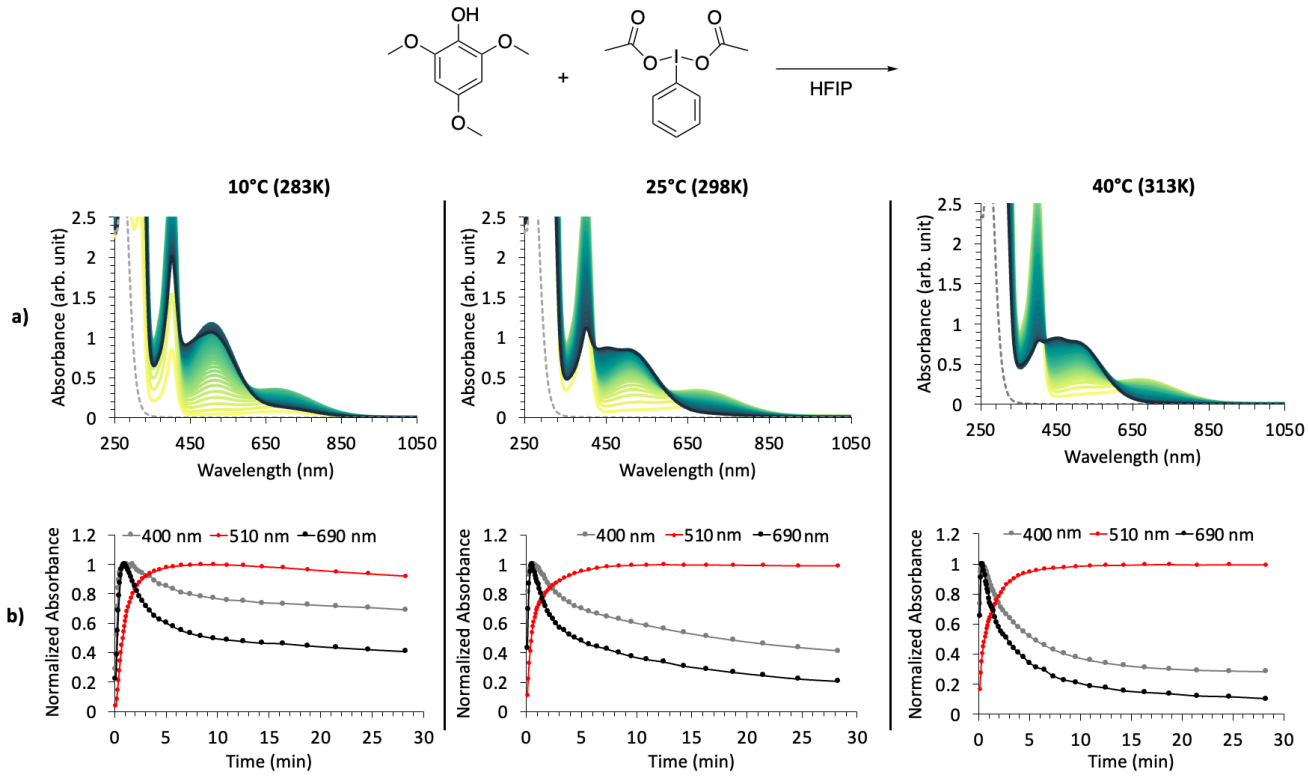


Figure C1. Kinetics of the reaction between **TMP-OH** (1.26 mM) and PIDA (1.31 mM) in HFIP at 10°C, 25°C and 40°C. In a), absorption spectra for the duration of the experiment. In b), corresponding kinetic at 400, 510 and 690 nm. As expected, the rate of reaction increases at higher temperature. The products absorb between 400 and 630 nm resulting in an intermediate that misleadingly appears to be stable at 510 nm.

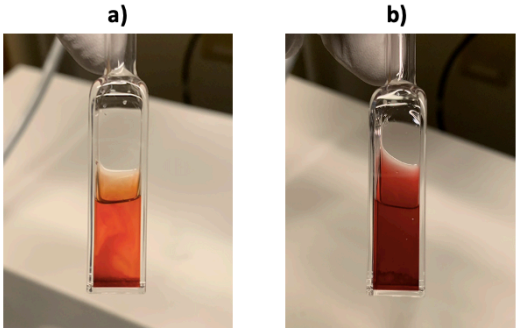


Figure C2. Photograph of the reaction mixture containing **TMP-OH** with an excess of $NO^+BF_4^-$ before (a) and after (b) vigorous manual mixing. The bottom residue (dark layer) is due to undissolved $NO^+BF_4^-$.

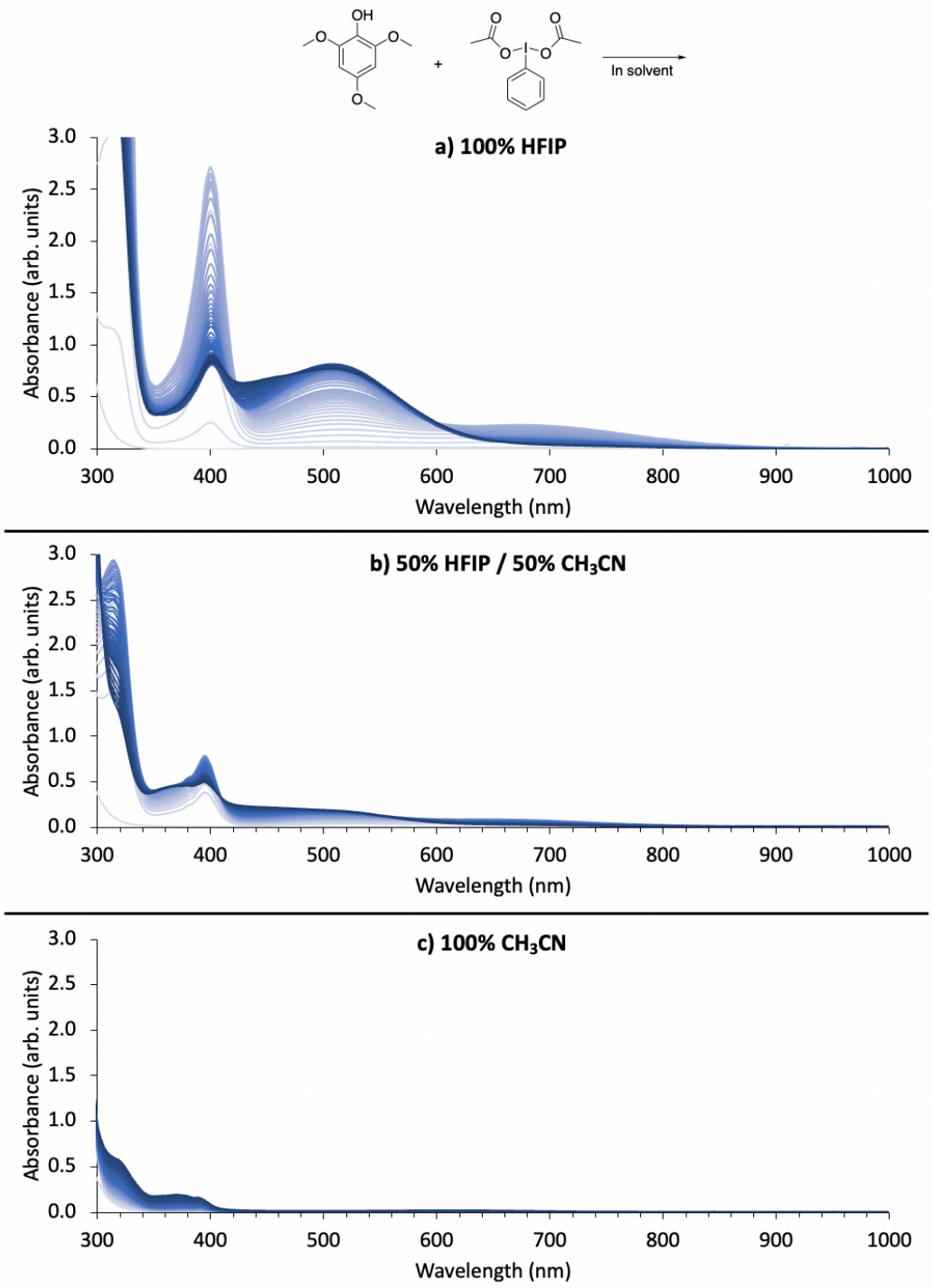


Figure C3. Effect of the solvent on the kinetic of the reaction between **TMP-OH** (1.20 mM, 1 eq) and PIDA (1.28 mM, 1.07 eq) at room temperature. In a), using pure HFIP as solvent. In b), using a 50/50 v/v mixture of HFIP and CH_3CN. In c), using pure CH_3CN. No intermediate could be detected by UV-Vis in the CH_3CN reaction.

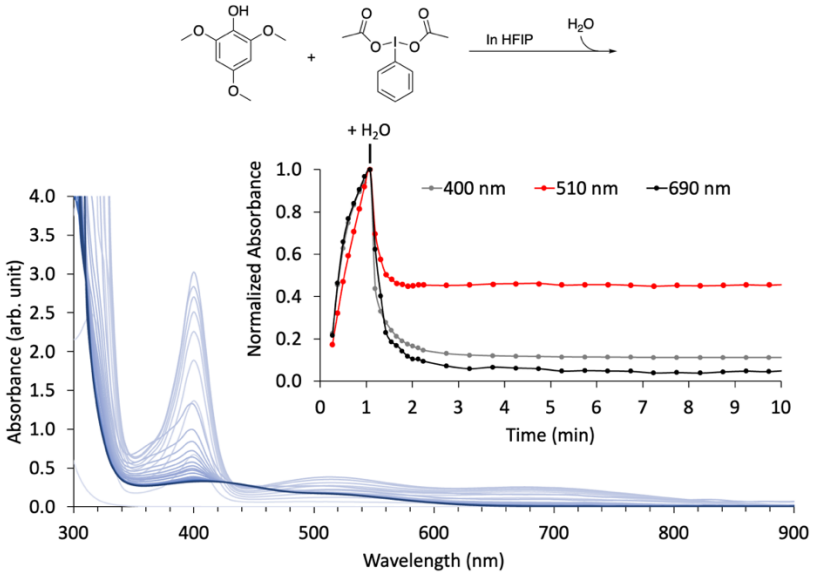


Figure C4. Kinetic of the reaction between **TMP-OH** (1.20 mM, 1 eq) and PIDA (1.28 mM, 1.07 eq) at room temperature followed by quenching with H_2O. The final concentration in water is 5% (v/v). The products absorbs at 510 nm as well, explaining why the absorbance is not totally quenched.

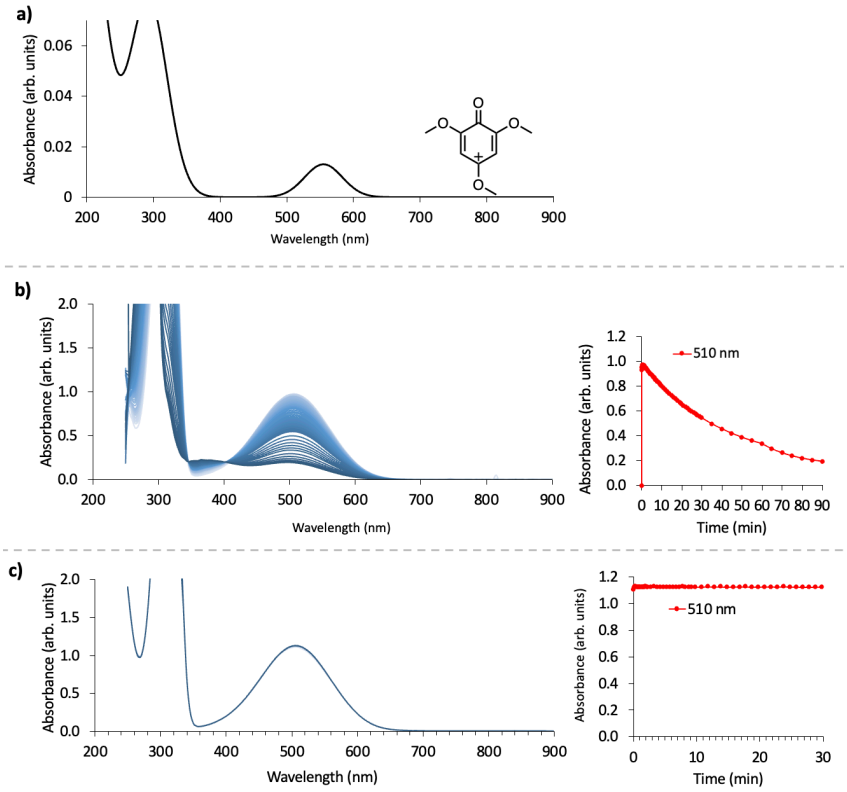


Figure C5. In a), the predicted UV-Vis spectra of **TMP-O⁺** using the high-level method STEOM-DLPNO-CCSD/Def2TZVP,CPCM(CH_3CN). In b), UV-vis spectra obtained by mixing **TMP-OH** (0.40 mM) with $NO^+SbF_6^-$ in anhydrous CH_3CN. The kinetic trace showing the decay of the peak at 510 nm over 90 min is shown on the right. In c), UV-vis spectra obtained by mixing **TMP-OH** (0.41 mM) and PIDA (0.45 mM) in HFIP with 56 mM triflic acid. The peak at 510 nm, in this case, is stable for well over 30 min.

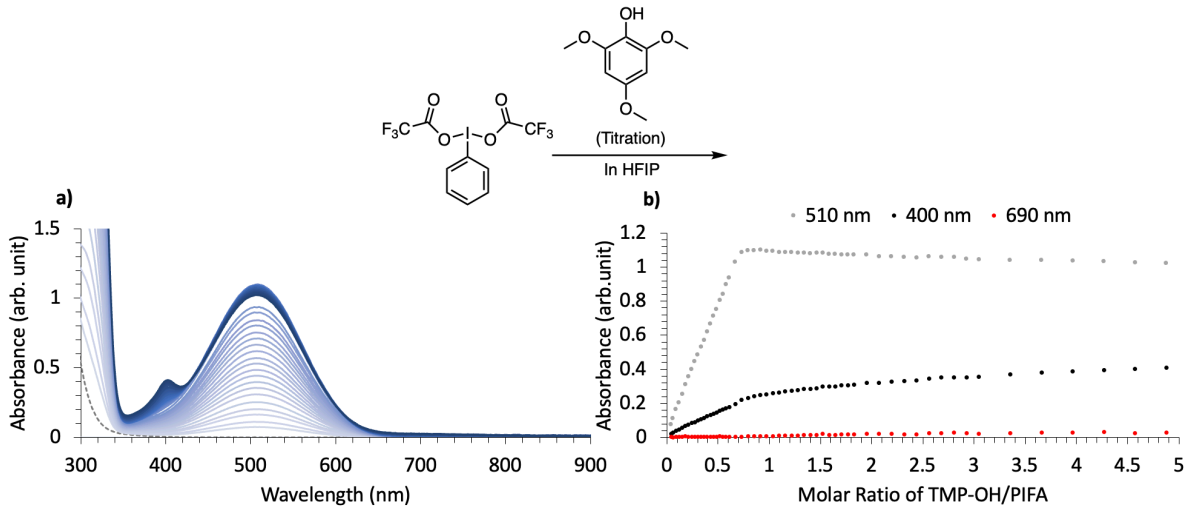


Figure C6. In a), UV-Vis absorption of PIFA (0.67 mM) in HFIP during titration of **TMP-OH** and in b), corresponding absorbance at 400, 510 and 690 nm. Formation of **TMP-O$^+$** is linear with respect to **TMP-OH** titration up to approximately 0.7:1 molar ratio, after which **TMP-O$^+$** decreases to form a new peak at 400 nm that we attribute to **BP-O$^\bullet$**. Note that the peak at 510 nm contributes to the absorption at 400 nm as well. The linear region at 510 nm between 0 and 0.7 of molar ratio was used to obtain the extinction coefficient of **TMP-O$^+$**.

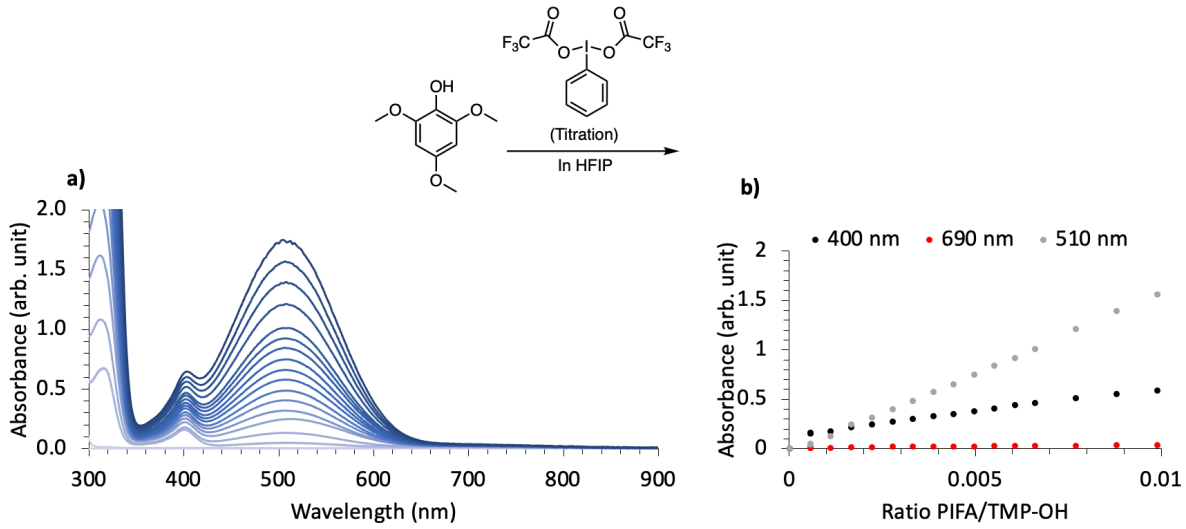


Figure C7. In a), UV-Vis absorption of **TMP-OH** (80.35 mM) in HFIP during titration of PIFA and in b), corresponding absorbance at 400, 510 and 690 nm as a function of PIFA/**TMP-OH** ratio. The peak at 400 nm that we assigned to **BP-O$^\bullet$** is formed after the first injection, but **TMP-O$^+$** is formed in the following injections.

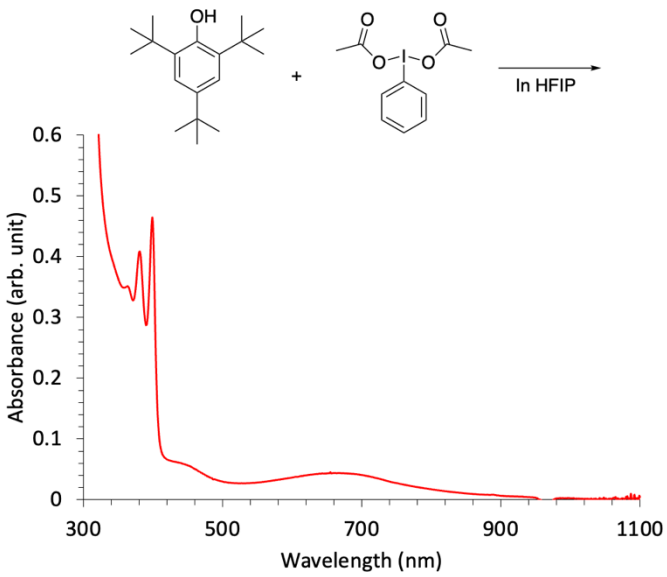


Figure C8. Absorption spectrum of 2,4,6-tri-^{t}Bu-phenol (4.16 mM) and PIDA (4.13 mM) in 2 mL HFIP. The peaks at 382, 396 and 675 nm are attributed to the phenoxyl radical of 2,4,6-tri-^{t}Bu-phenol (Bar-Nahum *et al.*, 2008).

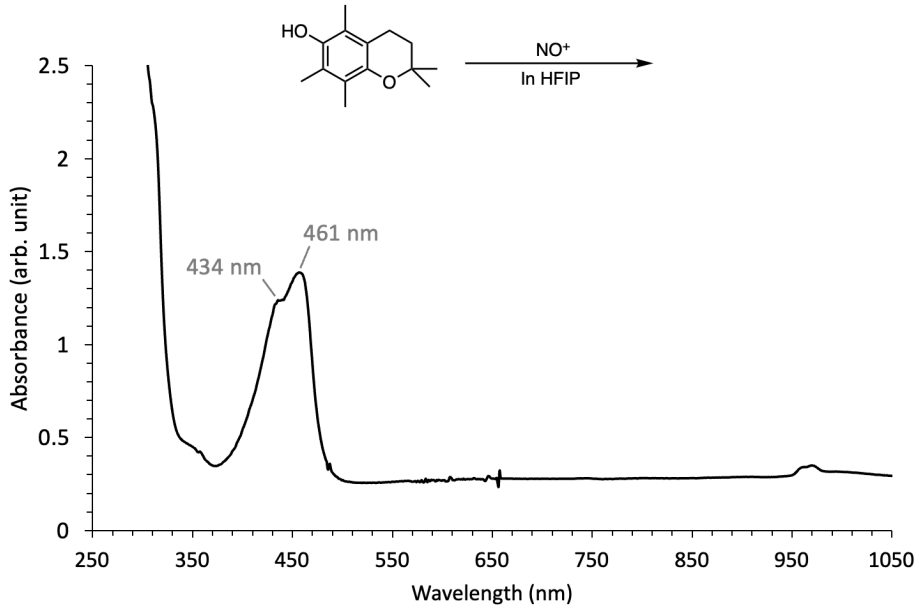


Figure C9. Absorption spectrum obtained from the oxidation of **PMHC-OH** (4.28 mM) by excess $NO^+SbF_6^-$ (76.2 mM) in 2 mL HFIP. The peak at 461 nm in HFIP is very close to the reported peak (464 nm) of **[PMHC-OH]$^{\bullet+}$** in CH_3CN and triflic acid (Williams et Webster, 2004).

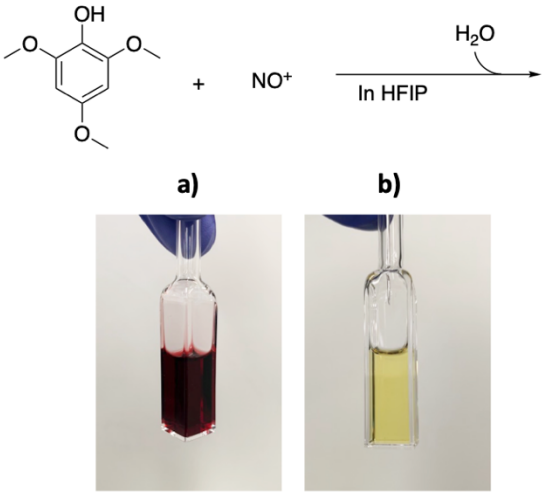


Figure C10. Photographs of the cuvette used for resonance Raman measurements of **TMP-O⁺**. In a), the solution before quenching, which contains **TMP-OH** (6.8 mM, 1 eq) with $NO^+SbF_6^-$ (26.7 mM, 3.9 eq) in 2 mL CH_3CN. In b), the same solution after quenching with 10 µL H_2O (0.5% v/v, 0.5 mmol).

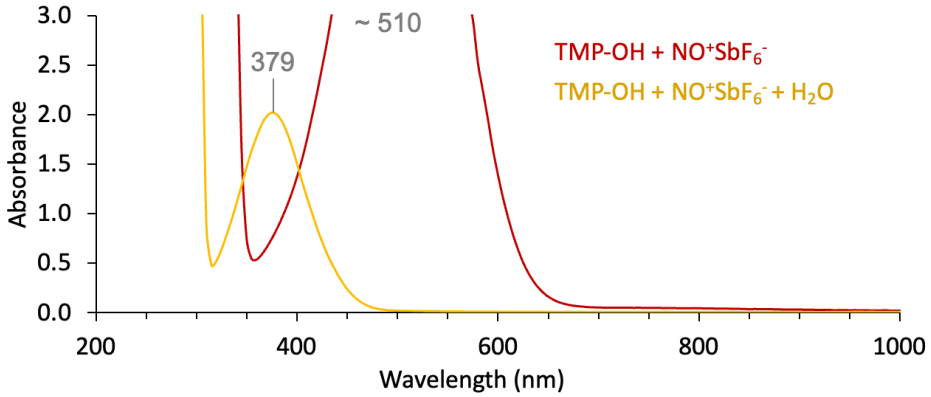


Figure C11. UV-Vis of a mixture of **TMP-OH** (6.60 mM) and $NO^+SbF_6^-$ (6.58 mM) in anhydrous CH_3CN, before and after quenching with H_2O. The absorption peak of **TMP-O⁺** is replaced by a peak at 379 nm.

GC-MS

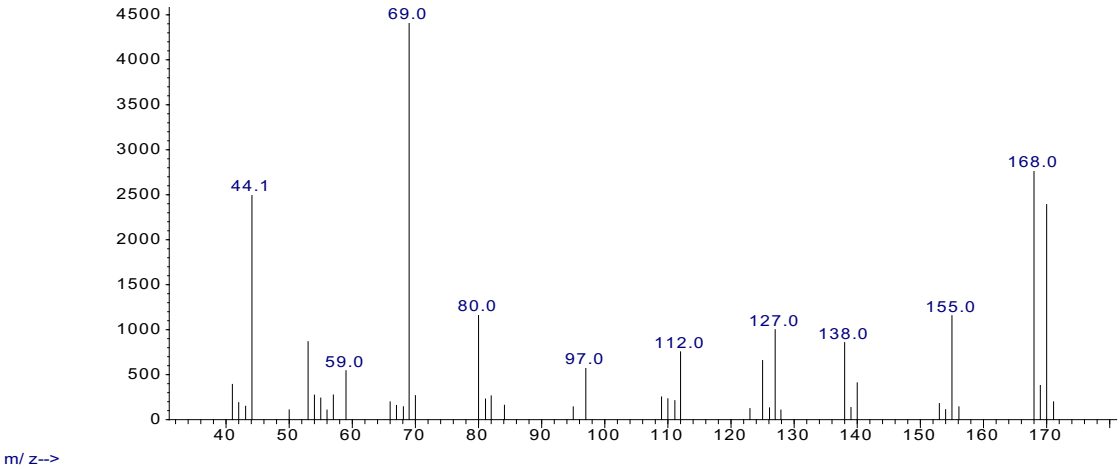


Figure C12. Fragment pattern for the water quenching product, analysed by GC-MS. All identified fragments matches those reported for 2,6-dimethoxybenzoquinone (m/z = 168.04) (Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); mass spectrum; SDBS No.: 31930).

Raman Experiments

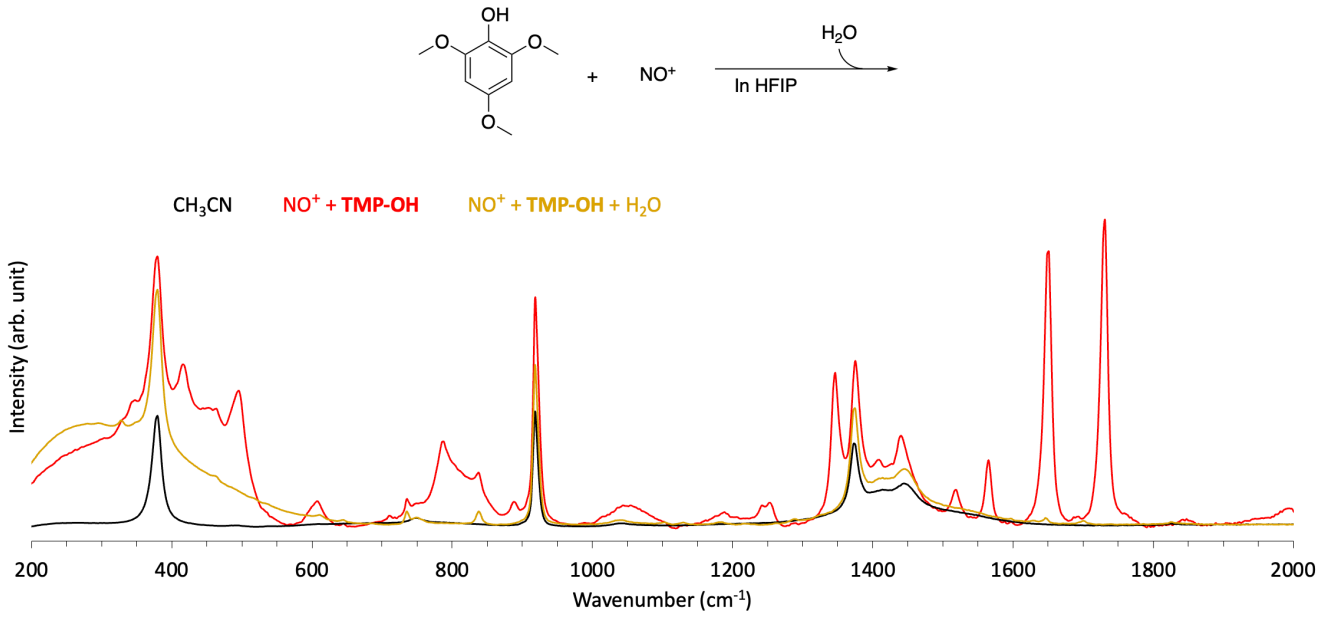


Figure C13. Raman spectra of **TMP-OH** (6.8 mM, 1 eq) with $NO^+SbF_6^-$ (26.7 mM, 3.9 eq) in 2 mL of CH_3CN before (red line) and after (yellow line) addition of 10 uL H_2O (0.5% v/v). The spectra of CH_3CN obtained in the same condition is shown for comparison (black line). Obtained with excitation at 532 nm, at room temperature, in a sealed 1x1 cm quartz cuvette.

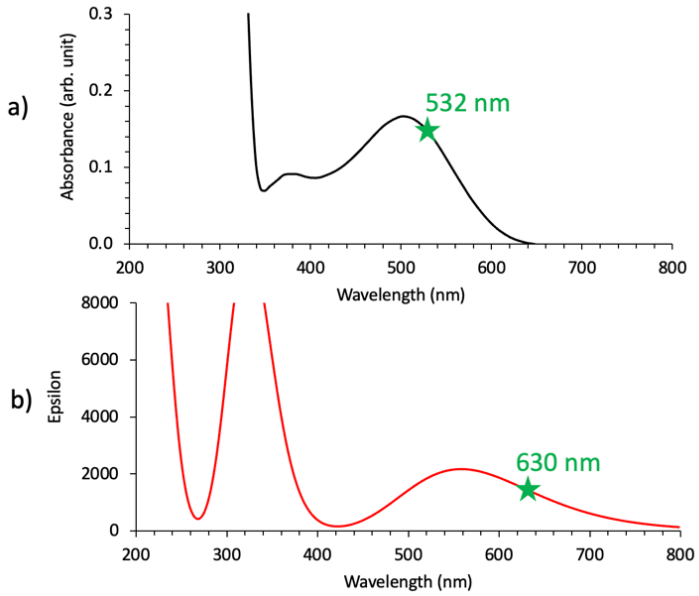


Figure C14. Comparison between the experimental absorption spectra of **TMP-O⁺** in CH_3CN (a) and its TD-DFT predicted spectra (b). The stars indicate the wavelength used for excitation. It is 532 nm for the experimental excitation wavelength and was simulated with 630 nm. The excitation is red shifted from the maximum in both cases.

Table C1. Assignment table for the main Raman active modes of **TMP-O$^+$**.

Vibration	Experimental Wavenumber (cm^{-1})	Experimental Intensity (arb. unit)	DFT-predicted Wavenumber (pre-resonance @630 nm) (cm^{-1})	DFT-predicted Intensity (pre-resonance @630 nm) (arb. unit)	Assignation
ν_1	417.9	2746	3529.0	98.3	
ν_2	459.8	889	1011.0	53.5	
ν_3	498.1	2429	4337.0	125.6	
ν_4	607.8	452	120.5	7.6	
ν_5	711.8	321	111.4	6.0	
ν_6	786.9	1948	4700.0	130.0	
ν_7	887.2	976	1248.0	35.5	
ν_8	919.0	3478	2529.0	98.3	ring expansion
ν_9	1241.8	1173	2579.0	102.1	v(*ortho*-O-Me)
ν_{10}	1254.0	1413	1083.0	34.9	v(*ortho*-O-Me)
ν_{11}	1347.2	7893	23364.0	662.1	v(C-C aromatic)
ν_{12}	1379.0	3380	6753.0	192.2	
ν_{13}	1408.6	1533	1345.0	53.5	v(C-C) ring
ν_{14}	1439.6	2407	943.0	163.3	
ν_{15}	1518.3	1348	6099.0	205.4	v(*para*-O-Me)
ν_{16}	1566.7	3205	3953.0	142.5	v(C=C) asym
ν_{17}	1649.0	14557	43493.0	1059.2	v(C=C) sym
ν_{18}	1731.3	16491	77374.0	1588.6	v(C=O)

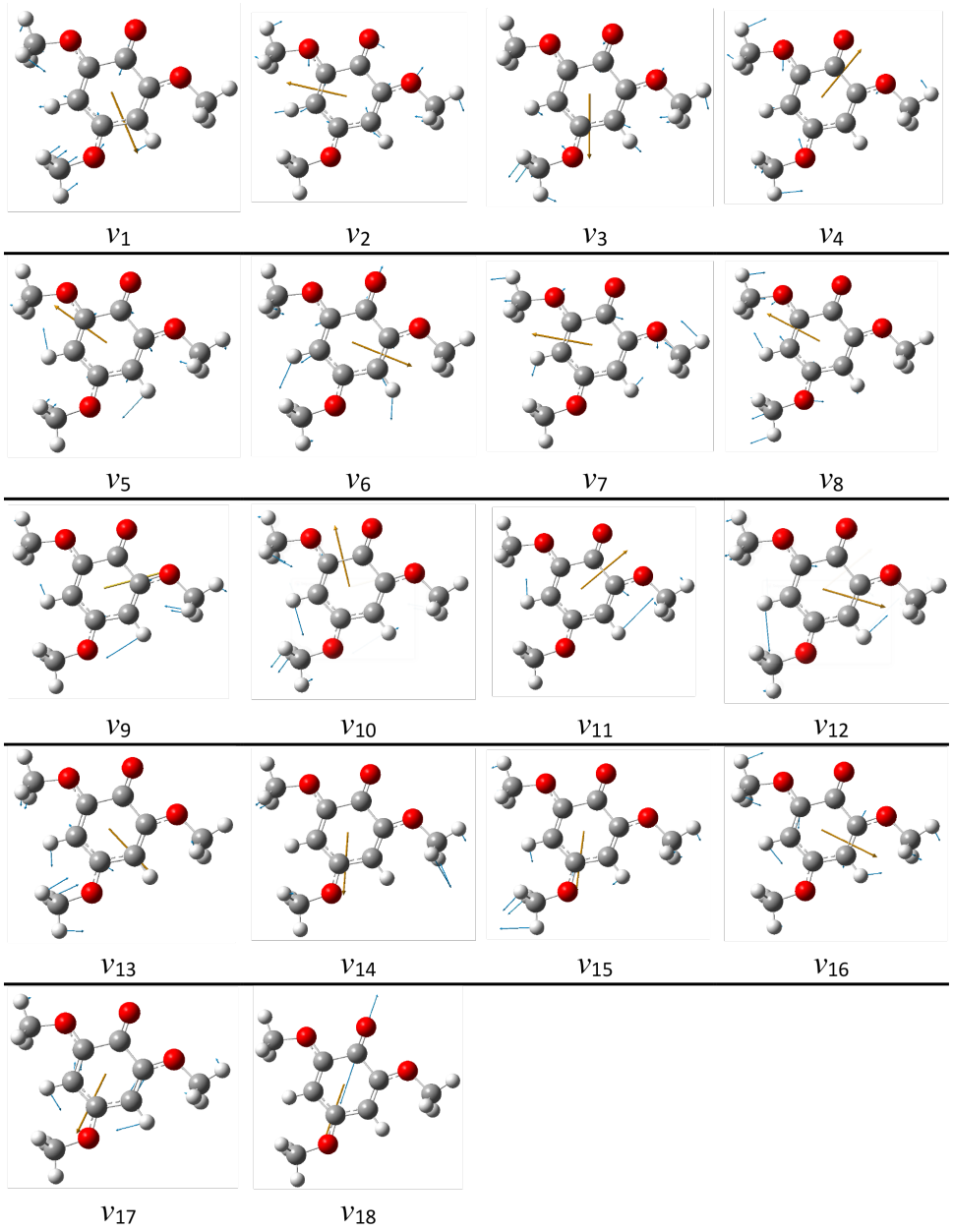


Figure C15. Illustration of the main Raman active vibrational modes of **TMP-O⁺**. Obtained with B3LYP/6-311+G(2d,2p),SMD(HFIP). The blue arrows represent the atomic displacement vectors, and the brown arrow represents the dipole vector.

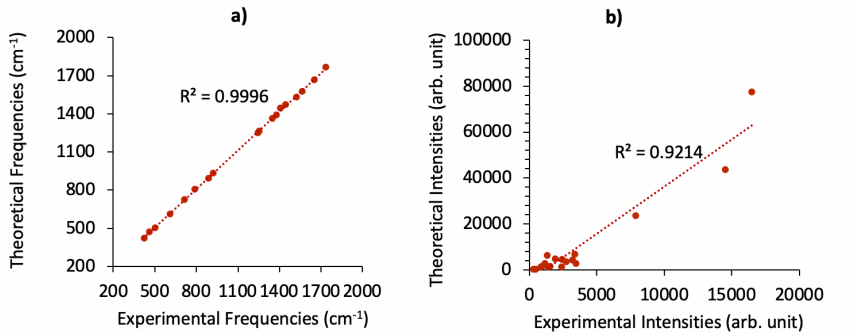


Figure C16. Comparison between experimental and theoretical results for the Raman signal of **TMP-O⁺**. In a), the frequencies are compared, and in b), the intensities are compared. The theoretical results were obtained with B3LYP/6-311+G(2d,2p),SMD(HFIP) with pre-resonance effect modelled at 630 nm to simulate the 532 nm experimental excitation.

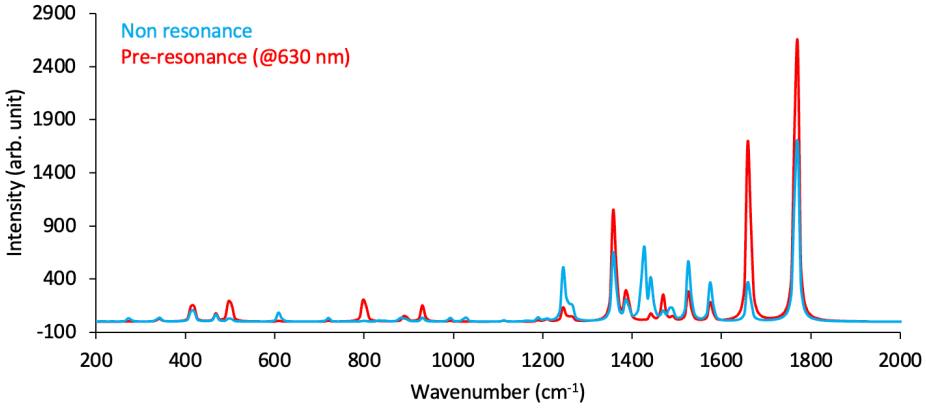


Figure C17. Comparison between the predicted Raman spectra of **TMP-O⁺** without resonance effect (blue line) and with pre-resonance effect (red line). The frequencies are unscaled, and the intensity is arbitrarily scaled.

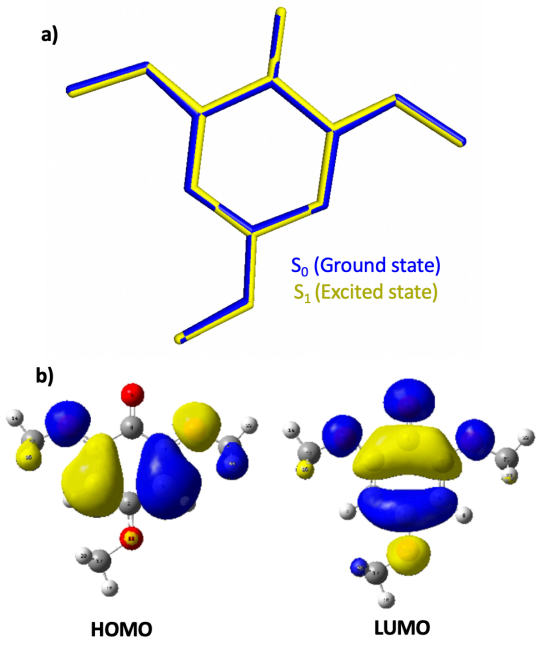


Figure C18. In a), structure of **TMP-O$^+$** in the ground state (S_0) and in the first excited state (S_1). In b), picture of the HOMO and LUMO. The S_1 state is elongated in the axis of the C=O bond due to the jump of one electron from the HOMO to the LUMO orbital. The HOMO is bonding on the C=C bond while the LUMO is anti-bonding, leading to a high amplification of the symmetric C=C ring stretch at 1649 cm^{-1} (band ν_{17} in Figure 2b of the main manuscript). Population of the LUMO in the S_1 state also leads to a lengthening of the C=O bond due to the antibonding character of the LUMO on that bond. The C=O stretch at 1731 cm^{-1} is another intense peak in the resonance Raman spectra (band ν_{18} in Figure 2b of the main manuscript).

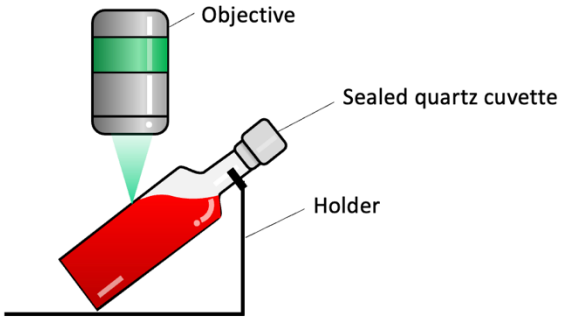


Figure C19. Illustration of the setup used to acquire the resonance Raman spectra in the liquid form, during NO^+ oxidation of **TMP-OH**.

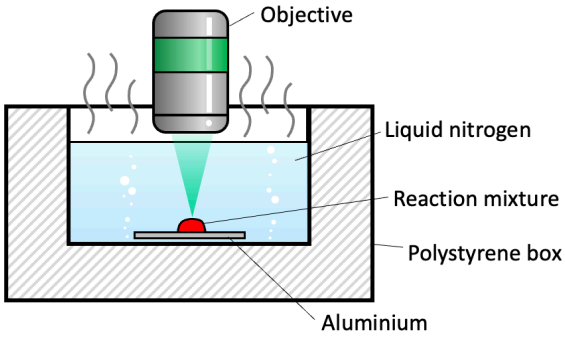


Figure C20. Illustration of the setup used for the Raman under nitrogen (RUN) measurements, used in the oxidation of **TMP-OH** by PIDA. This setup was adapted from the method reported by Compton and Hammer (2014).

Spectroelectrochemistry experiments

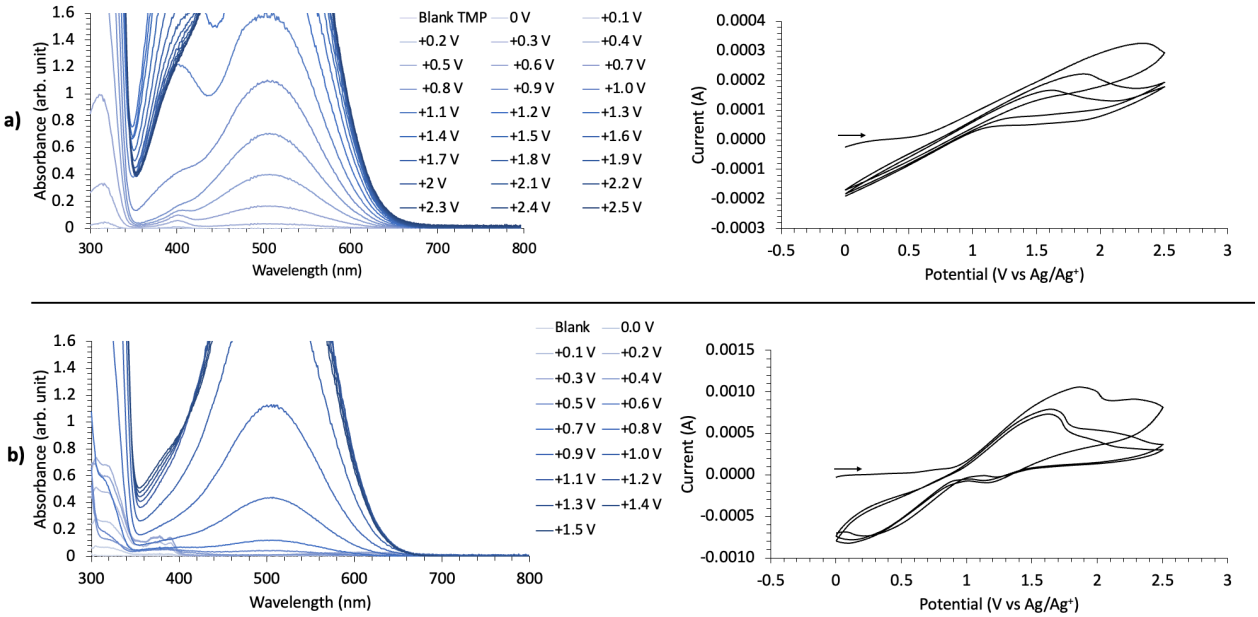


Figure C21. To the left, the UV-Vis spectra of an electrochemically oxidized solution of **TMP-OH** (11 mM) in HFIP (a) and in CH_3CN (b). UV-Vis spectra obtained at different potentials with the corresponding cyclic voltammograms.

EPR Experiments

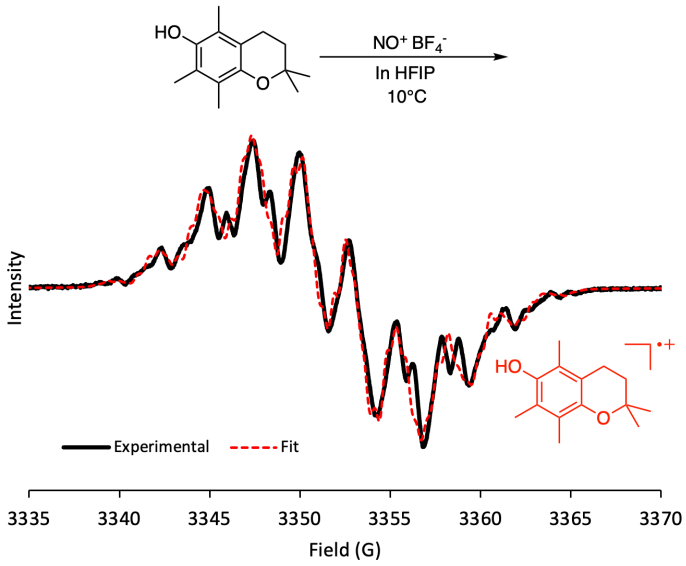


Figure C22. X-band EPR spectrum obtained for a mixture of **PMHC-OH** (29.5 mM) and $NO^+BF_4^-$ (28.6 mM) in HFIP at 10°C. The red overlay corresponds to the simulated fit for the radical cation **[PMHC-OH]**$^{\bullet+}$, obtained with EasySpin's *garlic* module.

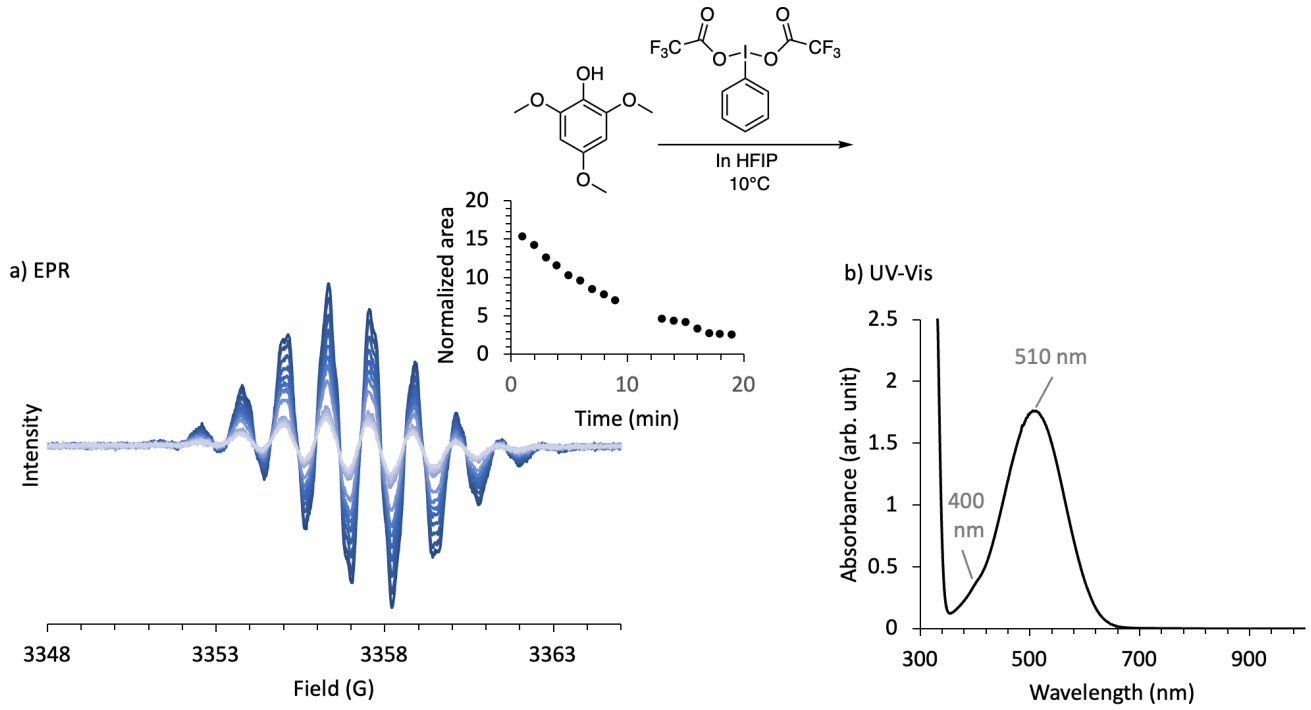


Figure C23. In a), X-band EPR spectra obtained by mixing PIFA (1.63 mM) with **TMP-OH** (1.70 mM) in HFIP at 10°C. The corresponding kinetic trace is shown as an inset. In b), comparison with the UV-Vis obtained for the oxidation of **TMP-OH** by PIFA oxidation (from a different sample). A small peak can be observed at 400 nm, which we attribute to a low concentration of **BP-O**$^{\bullet}$.

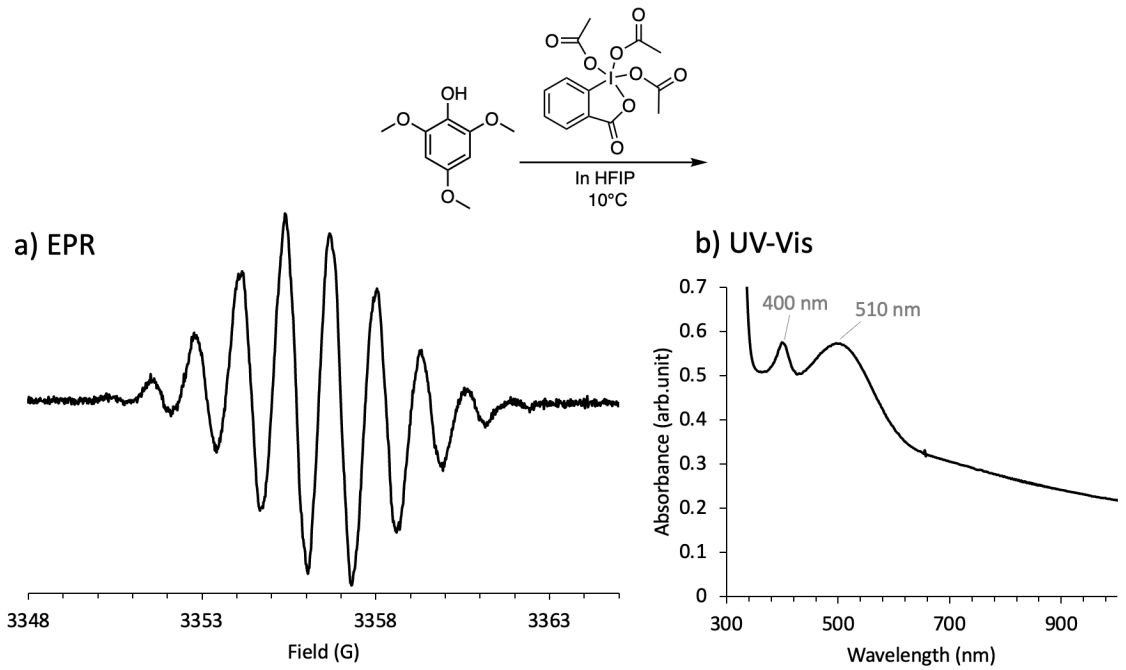
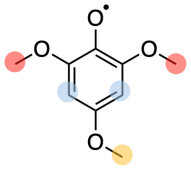


Figure C24. In a), X-band EPR spectrum obtained by mixing Dess-Martin periodinane (5.87 mM) with **TMP-OH** (5.85 mM) in HFIP at 10°C. In b), UV-Vis of the same mixture obtained after the EPR measurements. We attribute the EPR signal and the peak at 400 nm (and 690 nm, too weak to be detected here) to **BP-O•**.

Table C2. Experimental and predicted hyperfine coupling constant for **TMP-O•**.



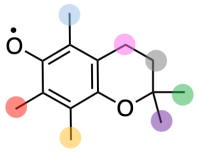
g = 2.0044

	Experimental value (Gauss)	Predicted value	Literature value (Gauss) [b (Lucarini, Marco *et al.*, 1996)]
6H (-*o*-OCH_3)	1.45	1.59	1.09
3H (-*p*-OCH_3)	1.97	1.87	1.19
2H (*m*-H)	0.74	0.79	0.95

a = Obtained with B3LYP/EPR-III//B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP).

b = For the phenoxyl radical **TMP-O•** in benzene.

Table C3. Experimental and predicted hyperfine coupling constant for **PMHC-O•**.



g = 2.0049

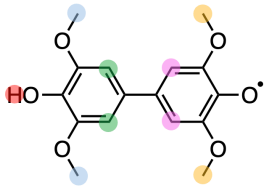
	Experimental value (Gauss)	Predicted value (Gauss)	Literature value (Gauss) [b] (Lucarini, Marco *et al.*, 1996)	Literature value (Gauss) [c] (Lucarini, M. *et al.*, 2003)
3H (*o*-CH_3)	3.02	4.07	4.54	3.47
3H (*o*-CH_3)	4.57	5.55	6.03	5.00
3H (m-CH_3)	0.36	0.82	0.9	0
2H (-CH_2)	0.05	1.39	1.49	0.30
2H (-CH_2)	0.02	0.12	0	0
3H (-CH_3)	0.20	0.13	0	0
3H (-CH_3)	0.10	0.05	0	N/A

a = Obtained with B3LYP/EPR-III//B3LYP/Def2TZVP,SMD(HFIP).

b = For the phenoxy radical of **PMHC-OH** in benzene.

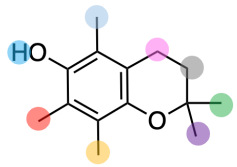
c = For the phenoxy radical of α-tocopherol in benzene/HFIP (70:30).

Table C4. Experimental and predicted hyperfine coupling constant for **BP-O•**.



	Experimental value (Gauss)	Predicted value (Gauss)
1H (OH)	2.50	1.70
6H (*o*-CH_3)	0.33	0.12
6H (m-CH_3)	3.41	4.50
2H (-CH_2)	4.18	4.06
3H (-CH_3)	4.31	4.53

Table C5. Experimental and predicted hyperfine coupling constant for **[PMHC-OH]$^{\bullet+}$**.



	Experimental value (Gauss)	Predicted value (Gauss)
1H (OH)	7.46	9.50
3H (*o*-CH_3)	1.83	2.14
3H (*o*-CH_3)	5.36	6.66
3H (m-CH_3)	7.65	8.88
2H (-CH_2)	9.02	6.82
2H (-CH_2)	0.92	0.80
3H (-CH_3)	0.54	0.40
3H (-CH_3)	1.18	1.03

DFT Calculations

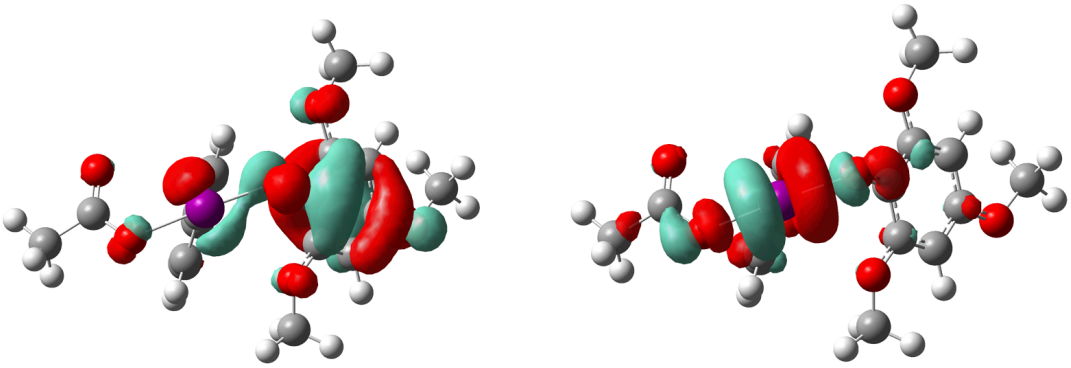


Figure C25. SOMOs of the MECP in a triplet state showing the two distinct radicals. The lowest SOMO is mainly located on the phenoxy moiety, while the other one is on the iodine.

Example of Gaussian input using SMD specification for 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) using the parameters from others (Richmond *et al.*, 2018)

%mem=110GB
%nprocshared=32
opt freq m062x scrf=(smd,solvent=generic,read) def2tzvp

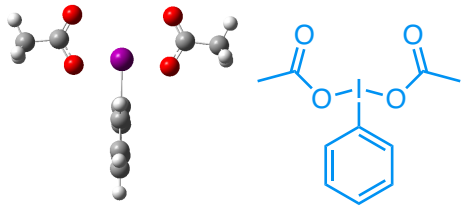
Title Card Required

0 1

C -2.63772955 2.99666110 0.00000000
H -2.28107512 1.98785110 0.00000000
H -2.28105671 3.50105929 0.87365150
H -2.28105671 3.50105929 -0.87365150
H -3.70772955 2.99667429 0.00000000

eps=17.8
solventname=2-propanol
epsinf=1.89
molarvolume=94.1
rsolv=2.82
SurfaceTensionAtInterface=23.23
ElectronegativeHalogenicity=0.6
HBondAcidity=0.57
hbondbasicity=0.25
density=0.158

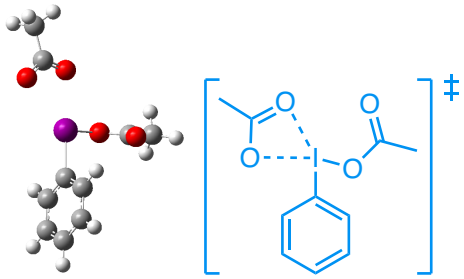
4. Optimized Structures



Name: Diacetoxyiodobenzene (PIDA)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

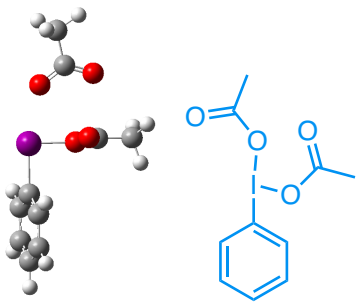
C 0.00019800 4.21517400 -0.00085200
C 0.00215500 3.52516000 -1.20629000
C 0.00212200 2.13640500 -1.21637100
C 0.00014600 1.47237900 0.00016200
C -0.00178200 2.13731300 1.21620800
C -0.00176300 3.52606400 1.20510000
H 0.00019600 5.29794400 -0.00125300
H 0.00369000 4.06490400 -2.14455700
H 0.00361700 1.58808300 -2.14894000
H -0.00329600 1.58967500 2.14917800
H -0.00327200 4.06651300 2.14296200
I -0.00001000 -0.60882400 0.00080200
O 2.11322900 -0.32846600 0.00097600
C 2.77462200 -1.45650800 0.00019400
O 2.21219800 -2.54312200 -0.00017400
C 4.26586700 -1.29609300 -0.00053200
O -2.21269200 -2.54294500 -0.00175600
C -2.77484900 -1.45620400 -0.00074800
O -2.11320500 -0.32830300 0.00037400
C -4.26606400 -1.29546200 -0.00146600
H 4.56498500 -0.72422000 0.87858200
H 4.74844000 -2.26957300 0.00238300
H 4.56414200 -0.73033100 -0.88394900
H -4.56515800 -0.72793700 0.88051200
H -4.74882800 -2.26884800 -0.00322600

H -4.56413900 -0.72520400 -0.88201500



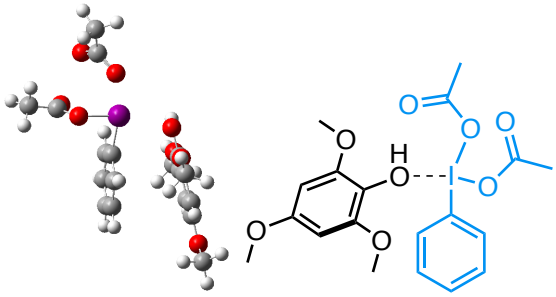
Name: Diacetoxyiodobenze isomerization (TS1)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 1

C	4.39280500	-1.15136100	0.09800000
C	3.72243900	-0.72730700	1.23958500
C	2.36426700	-0.45061400	1.18530600
C	1.70049900	-0.61089800	-0.02636500
C	2.35616900	-1.03776900	-1.17621800
C	3.71524200	-1.30607900	-1.10572900
H	5.45337100	-1.36442200	0.14713500
H	4.25672900	-0.60974200	2.17355700
H	1.83059700	-0.11537400	2.06534000
H	1.81533000	-1.15947300	-2.10591600
H	4.24327200	-1.63851500	-1.99024100
I	-0.35225200	-0.27212300	-0.10556400
O	-0.25455800	1.57847700	-0.75379200
C	0.07269700	2.54710100	0.14303000
O	0.35956900	2.30184200	1.28113300
C	0.02209100	3.89418400	-0.49758700
H	0.35166300	4.64437000	0.21522500
H	0.65630700	3.89826100	-1.38398500
H	-1.00284700	4.09247800	-0.81389300
O	-2.94703800	0.15613900	-0.20554200
C	-3.37665900	-0.98588200	0.12765000
O	-2.63179400	-1.96143700	0.38866300
C	-4.87416100	-1.19373100	0.18665400
H	-5.13461000	-1.79940600	1.05410300
H	-5.40701500	-0.24566300	0.21083700
H	-5.17524400	-1.74603600	-0.70691700



Name: Diacetoxyiodobenzene isomer
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

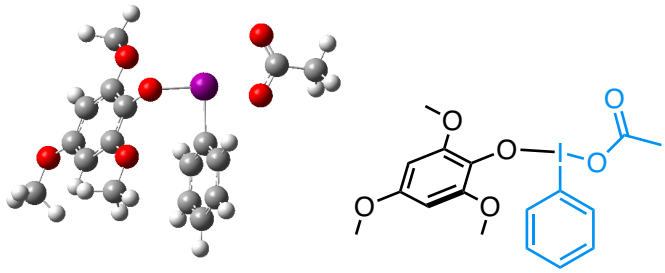
C -4.68716800 0.37662900 0.08590400
C -3.90858700 0.79504000 -0.98698800
C -2.57028700 0.43633200 -1.05571800
C -2.03205600 -0.33616700 -0.03196300
C -2.79684600 -0.76011900 1.04828500
C -4.13622700 -0.39866500 1.09866300
H -5.73210500 0.65682600 0.13225400
H -4.34295200 1.39834400 -1.77386700
H -1.95439700 0.75341500 -1.88802800
H -2.35652500 -1.35899100 1.83503300
H -4.74728500 -0.72142200 1.93185600
I -0.02212400 -0.87623300 -0.13441000
O 0.46196100 0.80767300 0.73663100
C 0.96705400 1.78900700 -0.05645300
O 1.06629000 1.67064600 -1.24663800
C 1.28458500 3.01043200 0.74035600
O 3.39812700 0.78802400 0.65013800
C 3.44502800 -0.34499000 0.14809400
O 2.42981600 -1.06845200 -0.12873100
C 4.78585700 -0.96786200 -0.18285700
H 1.59865600 2.74867000 1.74687300
H 2.05838500 3.57299300 0.22375300
H 0.37544800 3.61412200 0.79554800
H 4.88039200 -1.92098800 0.33952600
H 5.60457700 -0.30977600 0.09914700
H 4.83070900 -1.17381000 -1.25350500



Name: Pre-association complex
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

C 2.03566100 2.60342100 -1.40953500
C 1.23321500 3.01916200 -0.35324200
C 0.18477100 2.21946900 0.08197000
C -0.04264800 1.01043400 -0.56160700
C 0.74909200 0.58096700 -1.61895300
C 1.79476600 1.39010300 -2.04303500
H 2.85639000 3.22826500 -1.73967100
H 1.42193100 3.96671800 0.13540700
H -0.44175000 2.53087500 0.90810500
H 0.56237400 -0.37488100 -2.09374200
H 2.42500400 1.06694500 -2.86228100
I -1.51561300 -0.28026500 0.17273600
C 4.31248500 -0.52510000 -0.09134900
C 3.45229500 -1.56253500 -0.43085400
C 2.21605900 -1.64584700 0.21259800
C 1.86461200 -0.71848700 1.18060400
C 2.73461900 0.32300000 1.49430100
C 3.96771400 0.42305700 0.86983800
H 3.72059600 -2.28591200 -1.18377800

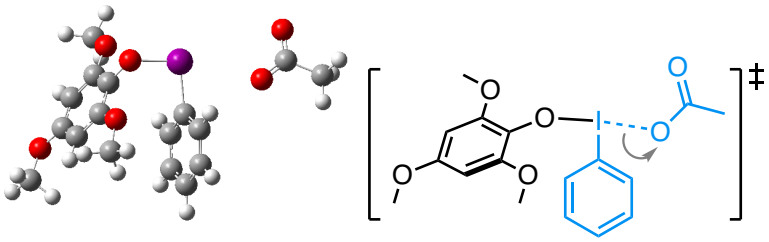
H 4.66250000 1.21828500 1.09857500
O 0.61846600 -0.79796600 1.75657300
O 1.27053400 -2.57469200 -0.06759600
O 2.25994200 1.18664700 2.42470600
O 5.53545500 -0.35195900 -0.66443300
C 1.55396600 -3.52734200 -1.08196700
H 0.66972700 -4.15543800 -1.15573600
H 1.73538800 -3.03583000 -2.04041300
H 2.41629700 -4.14003000 -0.81073700
C 5.92708700 -1.25771900 -1.68228300
H 5.23591900 -1.21928700 -2.52794900
H 6.91417100 -0.93658400 -2.00642300
H 5.98515000 -2.27924300 -1.29944700
C 3.06390400 2.31111500 2.75177000
H 2.48816400 2.89506900 3.46536400
H 4.00346000 1.99329200 3.20835800
H 3.26867500 2.91121000 1.86249300
O -2.77310300 0.29936000 -1.23254200
C -3.35788800 1.50933300 -1.09640200
O -3.02885500 2.30516300 -0.25772800
C -4.42134100 1.70406400 -2.12765500
H -4.82641900 2.70866800 -2.04606000
H -4.00356200 1.53844700 -3.12080200
H -5.20520400 0.96390000 -1.96039400
O -3.55845100 -1.71433900 0.47080500
C -4.67121400 -1.14911600 0.72091000
O -4.81643800 0.07592000 0.87947900
C -5.87835400 -2.06148400 0.79570800
H -6.73126300 -1.54802600 1.23418100
H -6.13470300 -2.37584700 -0.21866900
H -5.64056200 -2.95686200 1.36939500
H 0.57202900 -0.16373600 2.49022200



Name: $(MeO)_3$-phenoxy-λ^3-iodane
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

C -0.33904200 3.75644000 1.06372600
C 0.53707900 3.79490400 -0.02293700
C 1.15265600 2.62661200 -0.46938300
C 0.87665900 1.43675200 0.20043600
C 0.01714300 1.37398700 1.29451700
C -0.59703600 2.55351200 1.72048000
H -0.82501600 4.67374300 1.40115300
H 0.74054100 4.73816400 -0.53280100
H 1.82721000 2.64372900 -1.32647100
H -0.18112000 0.42869700 1.80233000
H -1.28049500 2.52516000 2.57099300
I 1.67610300 -0.34747600 -0.54535500
C -3.61539600 -1.02484900 0.50233400
C -3.36878300 0.19401700 -0.13384900

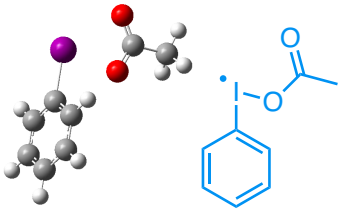
C -2.16978900 0.35486100 -0.84543200
C -1.24427200 -0.69605100 -0.95867600
C -1.52064600 -1.90943400 -0.29455700
C -2.69923900 -2.08212100 0.42954600
H -4.08260600 1.01082100 -0.07164200
H -2.93629700 -3.01164100 0.94412300
O -0.10116400 -0.53428700 -1.66006600
O -1.82188900 1.50391700 -1.46627400
O -0.56166200 -2.85391500 -0.41951100
O -4.73846100 -1.27367900 1.22190700
C -2.71547900 2.59580100 -1.41968600
H -2.22762100 3.41913900 -1.95477500
H -3.66671000 2.35305100 -1.92042600
H -2.91887900 2.90822400 -0.38316100
C -5.69612800 -0.24579200 1.35554000
H -6.10444100 0.05256400 0.37673600
H -6.50533400 -0.65308300 1.97265300
H -5.26909500 0.63760700 1.85677700
C -0.73874400 -4.08119400 0.25739800
H 0.14929200 -4.68598400 0.04134900
H -0.81904700 -3.92791900 1.34521400
H -1.63469800 -4.60962700 -0.10422700
O 3.36726600 0.26451700 0.70408600
C 4.32511800 -0.61660100 0.71614800
O 4.26491400 -1.66646700 0.08906600
C 5.50706800 -0.23471800 1.56880600
H 6.27755000 -1.01160900 1.51762100
H 5.91073200 0.72632300 1.22107200
H 5.17354500 -0.09856600 2.60717500



Name: $(MeO)_3$-phenoxy-λ^3-iodane heterolytic dissociation (TS2)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 1

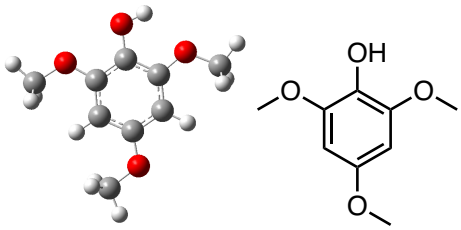
C 0.11254300 3.41690400 1.16297600
C 0.92140200 3.38410500 0.02972100
C 1.31217000 2.17122500 -0.51155700
C 0.88730300 1.00813100 0.12091400
C 0.09341200 1.01276300 1.26035200
C -0.30183600 2.24205200 1.77415700
H -0.19385900 4.37099500 1.57324700
H 1.24323900 4.30570800 -0.43766200
H 1.92804700 2.12537000 -1.39954600
H -0.20685500 0.08733700 1.73492400
H -0.92612800 2.27381400 2.65774200
I 1.34393100 -0.81341200 -0.72561700
C -3.83660100 -0.34115400 0.62015600
C -3.36867300 0.65050500 -0.23727300
C -2.20645000 0.40501300 -0.96484900
C -1.55563400 -0.82891200 -0.86269100
C -2.03472500 -1.80266200 0.03001400
C -3.17934400 -1.56588400 0.76837300

H -3.88502300 1.59126900 -0.33670900
H -3.58441700 -2.29410900 1.45551600
O -0.45311200 -1.07288800 -1.61352400
O -1.63634000 1.29240300 -1.79930100
O -1.28921500 -2.92002200 0.10043700
O -4.95050200 -0.19832200 1.37204400
C -2.18687800 2.60214600 -1.86729600
H -1.52893900 3.16644900 -2.52348800
H -3.19299700 2.57718500 -2.29073200
H -2.20916300 3.06632400 -0.87934000
C -5.66674800 1.02604100 1.29624500
H -6.03815900 1.19822200 0.28392500
H -6.50607700 0.92213900 1.97914700
H -5.04070300 1.86365000 1.61117800
C -1.69005600 -3.92774800 1.02164800
H -0.95379600 -4.72204100 0.93213900
H -1.69254900 -3.53854700 2.04151800
H -2.67950100 -4.31127400 0.76616700
O 4.14928000 0.38523400 0.51652900
C 5.25064100 -0.19038800 0.73922200
O 5.47180800 -1.40582800 0.52531900
C 6.41313000 0.63010000 1.30957200
H 6.73582700 0.17927200 2.24904400
H 7.25211700 0.58288000 0.61377600
H 6.13330000 1.66813900 1.47672700



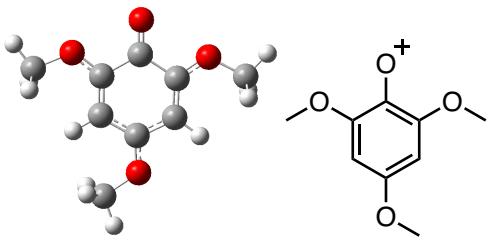
Name: Iodanyl radical
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 2
Imaginary frequency: 0

C -3.79220200 1.19264200 0.04962000
C -3.09135800 1.08969200 -1.14573000
C -1.87661900 0.41972300 -1.18868500
C -1.38390200 -0.13773600 -0.01622500
C -2.06604800 -0.04127500 1.18950900
C -3.28139600 0.62935300 1.21219400
H -4.73994200 1.71538400 0.07524400
H -3.48881400 1.53043700 -2.05113900
H -1.32445200 0.33408700 -2.11506700
H -1.65888400 -0.47846000 2.09136100
H -3.82634000 0.71208000 2.14397300
I 0.43711600 -1.13100900 -0.06947400
O 1.39907500 1.15732500 0.06273200
C 2.67611600 1.03567900 0.08567400
O 3.27586300 -0.04303800 0.04514400
C 3.42875900 2.34603200 0.16673700
H 4.50054000 2.16630900 0.19437100
H 3.17494000 2.95856700 -0.69907400
H 3.11619200 2.88614800 1.06086800



Name: 2,4,6-trimethoxyphenol (TMP-OH)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

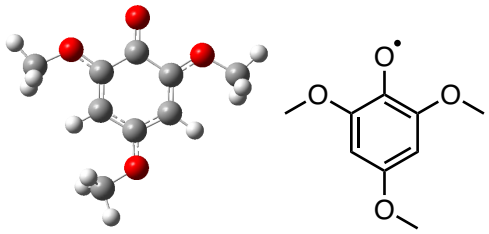
C -0.69701300 -1.06417400 -0.00010500
C 0.68829400 -1.14559300 -0.00017800
C 1.44155700 0.02799200 -0.00030400
C 0.82537400 1.26992100 -0.00030300
C -0.56578500 1.33019100 -0.00024100
C -1.33891500 0.17653000 -0.00016000
H 1.39171600 2.19012500 -0.00032400
H -2.41569300 0.22789800 -0.00014100
O -1.34834200 -2.25596600 -0.00001300
O 2.78592300 -0.17025900 -0.00043000
O -1.09531500 2.58782500 -0.00032400
O 1.28186100 -2.37904700 -0.00027400
H 2.24234600 -2.26000500 0.00089300
C 3.62371800 0.97604300 0.00081100
H 3.45347000 1.57942100 0.89489800
H 4.64453700 0.60219500 0.00111800
H 3.45450500 1.58058500 -0.89267900
C -2.76708400 -2.23729800 0.00045400
H -3.15314500 -1.74201300 -0.89337900
H -3.07896200 -3.27893000 0.00071100
H -3.15254600 -1.74173900 0.89439500
C -2.50683000 2.71345600 0.00028700
H -2.71388800 3.78113200 0.00027600
H -2.94299600 2.25918700 -0.89273300
H -2.94225600 2.25930600 0.89372900



Name: 2,4,6-trimethoxyphenyloxenium (TMP-O$^+$)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: +1
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

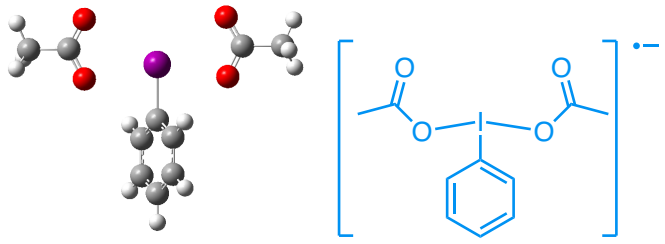
C -0.91510800 -0.98195700 -0.00006700
C 0.56326100 -1.30951700 0.00019700
C 1.52090100 -0.14906300 -0.00011900
C 1.05184500 1.11482300 -0.00015600
C -0.36392100 1.33480900 -0.00001200
C -1.34393000 0.30474400 -0.00007000
H 1.68924100 1.98675400 -0.00025400

H	-2.39338700	0.55209700	-0.00011100
O	-1.64655500	-2.05398900	-0.00016600
O	2.76832300	-0.53782400	-0.00019200
O	-0.68801200	2.58239400	0.00012800
O	0.94467000	-2.44267500	0.00074800
C	3.78477500	0.47228100	-0.00019100
H	3.69399800	1.08621400	0.89636600
H	4.72868400	-0.06284300	-0.00030800
H	3.69385000	1.08633700	-0.89664700
C	-3.07557500	-1.91484200	-0.00031100
H	-3.39011100	-1.38186000	-0.89774400
H	-3.46485200	-2.92736500	-0.00040900
H	-3.39031500	-1.38195900	0.89711100
C	-2.06505100	3.00853300	0.00023900
H	-2.02119400	4.09217900	0.00055300
H	-2.55822200	2.64444000	-0.89936800
H	-2.55827500	2.64390000	0.89959700



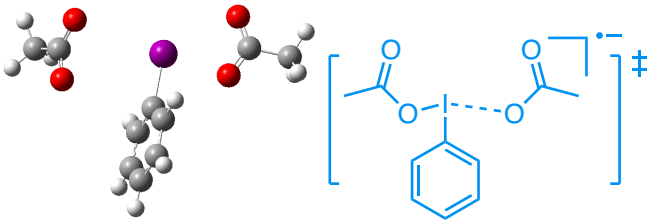
Name: 2,4,6-trimethoxyphenoxyl radical (TMP-O˙)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 2
Imaginary frequency: 0

C	-0.81261400	-1.02368300	-0.00000400
C	0.61520500	-1.29031100	0.00004300
C	1.48687900	-0.12463400	-0.00003300
C	0.98021000	1.14604200	-0.00010200
C	-0.41650700	1.33179500	-0.00012700
C	-1.31687200	0.25898100	-0.00005400
H	1.60957800	2.02433100	-0.00011900
H	-2.38045600	0.43597500	-0.00008900
O	-1.55656000	-2.13174400	0.00002400
O	2.78730500	-0.43604800	-0.00001500
O	-0.80846200	2.61030900	-0.00034700
O	1.06912800	-2.45302300	0.00012200
C	3.72585700	0.63231200	0.00007900
H	3.60677500	1.24773200	0.89406500
H	4.70775100	0.16690000	0.00039000
H	3.60725200	1.24745900	-0.89416700
C	-2.97265900	-1.99335800	-0.00007400
H	-3.30633700	-1.46422800	-0.89487800
H	-3.36989400	-3.00462600	-0.00008900
H	-3.30646200	-1.46420200	0.89466700
C	-2.20127800	2.90967000	0.00034900
H	-2.26842500	3.99408900	0.00067000
H	-2.68052900	2.51011800	-0.89471900
H	-2.67985500	2.50962000	0.89554100



Name: Diacetoxyiodobenzene radical anion
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: -1
Multiplicity: 2
Imaginary frequency: 0

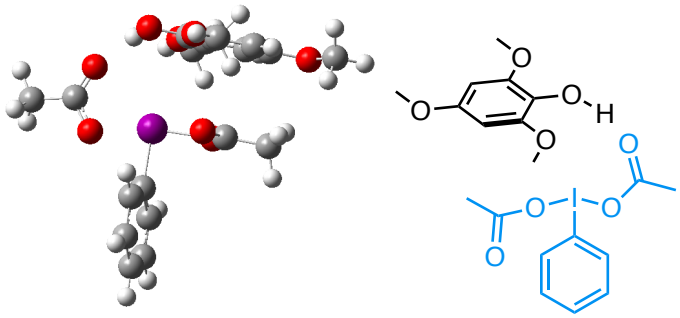
C -0.07789100 4.15657100 -0.00123100
C 0.57777500 3.47915900 -1.02138700
C 0.61347100 2.09092000 -1.02998000
C -0.01014500 1.40463300 0.00157300
C -0.66664600 2.06138400 1.03192600
C -0.69923300 3.44965500 1.02040300
H -0.10500900 5.23901200 -0.00252100
H 1.06207500 4.02864100 -1.81872500
H 1.12006400 1.55565100 -1.82208100
H -1.14743600 1.50350200 1.82444600
H -1.21032600 3.97628700 1.81643000
I 0.03878400 -0.67343600 -0.00009800
O 2.66516900 -0.15422600 0.14882100
C 3.24617100 -1.28126300 0.14731900
O 2.66054800 -2.38183600 0.17585900
C 4.76189000 -1.25418600 0.07348800
O -2.64154400 -2.42838700 -0.22748700
C -3.25153600 -1.33996900 -0.15202800
O -2.70138500 -0.20171300 -0.15908800
C -4.76496000 -1.35608700 -0.01838000
H 5.15992300 -0.45301000 0.69492900
H 5.18417500 -2.21152300 0.37155300
H 5.04714900 -1.04884700 -0.96101300
H -5.02489900 -1.05213400 0.99802100
H -5.16881100 -2.34836900 -0.20809900
H -5.20811500 -0.63268500 -0.70278100



Name: Diacetoxyiodobenzene radical anion dissociation (TS3)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: -1
Multiplicity: 2
Imaginary frequency: 1

C -0.72082100 3.95485000 0.16909600
C -1.16369100 3.04893700 1.12453600
C -0.86178100 1.69946900 1.00247000
C -0.12002900 1.28260200 -0.09370600
C 0.32927300 2.17029200 -1.06131200
C 0.02439300 3.51712000 -0.91869600

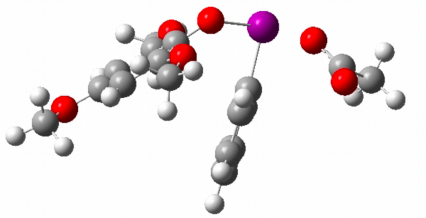
H -0.95846500 5.00620100 0.27183200
H -1.74597800 3.38914300 1.97144600
H -1.20401200 0.98676300 1.74066900
H 0.90643800 1.82005400 -1.90672500
H 0.36909000 4.22278000 -1.66390200
I 0.34879700 -0.73057300 -0.28504100
O -3.42095400 -0.11050800 -0.19998700
C -3.50508200 -1.35823000 -0.07544700
O -2.80671400 -2.19375600 -0.70395200
C -4.50367100 -1.89441700 0.93921600
O 3.09872200 -2.08685000 0.07180200
C 3.43386000 -0.92408100 0.32832000
O 2.64021700 0.08013100 0.31638800
C 4.86262700 -0.59966000 0.71029500
H -5.37642100 -1.24598500 1.00434400
H -4.80603000 -2.91166100 0.69586300
H -4.01875100 -1.90629300 1.91892000
H 5.20839100 0.27490600 0.16048300
H 5.51102400 -1.45094400 0.51704200
H 4.88783000 -0.35800300 1.77457100



Name: Pre-association complex
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1
Imaginary frequency: 0

C -4.57544700 -3.10482000 -0.23217000
C -4.24885600 -2.44400300 -1.40960200
C -3.26266200 -1.46657800 -1.41108600
C -2.62526800 -1.17915300 -0.21453100
C -2.93145000 -1.82276600 0.97425200
C -3.92179300 -2.79632400 0.95396200
H -5.34535600 -3.86615100 -0.23922500
H -4.76071400 -2.68584200 -2.33228400
H -2.99881000 -0.94467100 -2.32126100
H -2.41182200 -1.57485100 1.89012100
H -4.17854500 -3.31323100 1.86974400
I -1.13036900 0.26822200 -0.20574200
C 3.53117000 -0.24103900 -0.83680000
C 3.43805700 -0.48070700 0.52819800
C 2.62582200 0.34912600 1.30375100
C 1.94215400 1.41453400 0.72959200
C 2.05714900 1.63379100 -0.64523300
C 2.84229800 0.80848900 -1.43725600
H 3.96314700 -1.30391100 0.98557000
H 2.93414200 0.95871000 -2.50318300

O 1.17483500 2.21633800 1.52752000
O 2.42753300 0.18334600 2.63467600
O 1.32925600 2.68114500 -1.10839400
O 4.27408300 -1.01380000 -1.68115900
C 3.06191100 -0.91621000 3.26894200
H 2.75083400 -0.87934000 4.31016700
H 2.74109400 -1.86176900 2.82609100
H 4.14924200 -0.82750300 3.21056700
C 5.10905800 -2.00710900 -1.10993800
H 4.52389500 -2.77482900 -0.59860800
H 5.64810700 -2.45957200 -1.93913600
H 5.82140200 -1.56236300 -0.41059600
C 1.25587700 2.86750500 -2.51319800
H 0.57869700 3.70395800 -2.66879600
H 2.23722900 3.10911300 -2.92680700
H 0.85760000 1.97511600 -3.00203900
O -2.76639400 1.56258300 0.27577600
C -2.43087400 2.80400200 0.48549500
O -1.27008900 3.19774500 0.42654300
C -3.58330500 3.71074300 0.79979000
H -3.23114100 4.72642600 0.95746000
H -4.29686200 3.68200700 -0.02447800
H -4.09090800 3.34483600 1.69309300
O 0.39695300 -2.02484600 1.26859800
C 0.67672400 -2.08005100 0.08402800
O 0.19140900 -1.25242600 -0.81705200
C 1.56796500 -3.13627900 -0.50432000
H 2.18939000 -2.72128200 -1.29670400
H 2.17675300 -3.58808100 0.27539200
H 0.92573500 -3.90389900 -0.94386500
H 0.49455100 2.67178700 0.99777800



Name: Minimum Energy Crossing Point (MECP)
Method: M06-2x/Def2TZVP,SMD(HFIP)
Charge: 0
Multiplicity: 1 and 3

C 0.21229100 -1.70063700 -1.69917900
C 0.01824400 -1.90424800 -0.33900200
C 0.54387200 -1.00892100 0.58436500
C 1.25333700 0.08179700 0.11237300
C 1.45180400 0.31362000 -1.23772500
C 0.93040300 -0.59841200 -2.14739900
H -0.20082200 -2.40109200 -2.41350800
H -0.54266300 -2.76186200 0.00960600
H 0.38901800 -1.15456000 1.64616300
H 1.99829800 1.18234900 -1.58042900
H 1.07672200 -0.43643600 -3.20735500
I 1.93576700 1.48178200 1.48951400
C -3.56292300 0.90408600 0.24545200

C	-3.29002100	0.22590400	1.42497400
C	-2.06164100	0.42761800	2.05663200
C	-1.12167200	1.33414800	1.55129700
C	-1.41889600	1.97235600	0.33714100
C	-2.62288600	1.76027800	-0.32047800
H	-4.01239000	-0.45146500	1.84877400
H	-2.85960600	2.26411800	-1.24597800
O	0.01283200	1.56913100	2.23447700
O	-1.70842400	-0.22821200	3.17991300
O	-0.45443900	2.79327600	-0.12778300
O	-4.73463700	0.78535700	-0.41971900
C	-2.58960500	-1.20730500	3.68371700
H	-2.09786800	-1.64296000	4.54979000
H	-3.53959600	-0.76714700	3.99621200
H	-2.77734300	-1.99138500	2.94563400
C	-5.76210700	0.02354500	0.16964000
H	-6.02357100	0.40957600	1.15828700
H	-6.62369900	0.11328000	-0.48753800
H	-5.48348200	-1.02977200	0.25207900
C	-0.55509000	3.25793000	-1.45532400
H	0.37356000	3.78332400	-1.66614400
H	-0.67031700	2.42609100	-2.15484400
H	-1.39217500	3.94978200	-1.57159600
O	3.80735900	1.28499600	0.50948500
C	4.41633800	0.12328200	0.49078700
O	4.05799900	-0.83280500	1.14350600
C	5.59137700	0.07759700	-0.44609100
H	6.10770400	-0.87411500	-0.35116200
H	5.22954900	0.19642700	-1.46905200
H	6.27462300	0.89988300	-0.2372890

RÉFÉRENCES

Abdul-Hassan, W. S., Roux, D., Bucher, C., Cobo, S., Molton, F., Saint-Aman, E. et Royal, G. (2018). Redox-Triggered Folding of Self-Assembled Coordination Polymers incorporating Viologen Units. *Chemistry*, *24*(49), 12961-12969. https://doi.org/10.1002/chem.201802088

ADF SCM Software Guide - Vibrational Spectroscopy. https://www.scm.com/doc/AMS/Vibrational_Spectroscopy.html#ir-frequencies-and-normal-modes

Aleksandrov, I. V., Bobovich, Y. S., Maslov, V. G. et Sidorov, A. N. (1973). Resonant spectra of spontaneous Raman scattering (SpRS) of anion radicals and dianions in solution. *Zhurnal Ehksperimental'noj i Teoreticheskoj Fiziki, Pis'ma - Redaktsiyu;*, *17 (6)*, 306-309.

Anderson, H. L. (2010). Molecular machines: radical attraction of like charges. *Nature Chemistry*, *2*(1), 12-13. https://doi.org/10.1038/nchem.494

Baesjou, P. J., Driessen, W. L., Challa, G. et Reedijk, J. (1997). Ab Initio Calculations on 2,6-Dimethylphenol and 4-(2,6-Dimethylphenoxy)-2,6-dimethylphenol. Evidence of an Important Role for the Phenoxonium Cation in the Copper-Catalyzed Oxidative Phenol Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(51), 12590-12594. https://doi.org/10.1021/ja971612v

Bally, T. (2004). Matrix Isolation. Dans *Reactive Intermediate Chemistry*. https://doi.org/10.1002/0471721492.ch17.

Bar-Nahum, I., York, J. T., Young, V. G., Jr. et Tolman, W. B. (2008). Novel reactivity of side-on (disulfido)dicopper complexes supported by bi- and tridentate nitrogen donors: impact of axial coordination. *Angewandte Chemie International Edition*, *47*(3), 533-536. https://doi.org/10.1002/anie.200704690

Bauld, N. L. (2001). Unit 6: Radical Anions, Department of Chemistry and Biochemistry of the University of Texas, . https://research.cm.utexas.edu/nbauld/unit6_anrad.htm

Becke, A. D. (1993). Density‐functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, *98*(7), 5648-5652. https://doi.org/10.1063/1.464913

Beneberu, H. Z., Tian, Y. H. et Kertesz, M. (2012). Bonds or not bonds? Pancake bonding in 1,2,3,5-dithiadiazolyl and 1,2,3,5-diselenadiazolyl radical dimers and their derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *14*(30), 10713-10725. https://doi.org/10.1039/c2cp41018d

Birke, R. L. et Lombardi, J. R. (2021). DFT and TD-DFT Investigation of a Charge Transfer Surface Resonance Raman Model of N3 Dye Bound to a Small TiO2 Nanoparticle. *Nanomaterials (Basel)*, *11*(6). https://doi.org/10.3390/nano11061491

Bowry, V. W. et Ingold, K. U. (1995). Extraordinary Kinetic Behavior of the .alpha.-Tocopheroxyl (Vitamin E) Radical. *The Journal of Organic Chemistry*, *60*(17), 5456-5467. https://doi.org/10.1021/jo00122a026

Bridges, C. R., Borys, A. M., Beland, V. A., Gaffen, J. R. et Baumgartner, T. (2020). Phosphoryl- and phosphonium-bridged viologens as stable two- and three-electron acceptors for organic electrodes. *Chemical Science*, *11*(38), 10483-10487. https://doi.org/10.1039/d0sc04183a

Brissette, P., Ballou, D. P. et Massey, V. (1989). Determination of the dead time of a stopped-flow fluorometer. *Analytical Biochemistry*, *181*(2), 234-238. https://doi.org/10.1016/0003-2697(89)90235-2

Byrne, P. A., Kobayashi, S., Wurthwein, E. U., Ammer, J. et Mayr, H. (2017). Why Are Vinyl Cations Sluggish Electrophiles? *Journal of the American Chemical Society*, *139*(4), 1499-1511. https://doi.org/10.1021/jacs.6b10889

Canadillas-Delgado, L., Fabelo, O., Rodriguez-Velamazan, J. A., Stunault, A., Zhao, J. P., Bu, X. H. et Rodriguez-Carvajal, J. (2020). Spin-density studies of the multiferroic metal-organic compound [NH2(CH3)2][Fe(III)Fe(II)(HCOO)6]. *IUCrJ*, *7*(Pt 5), 803-813. https://doi.org/10.1107/S205225252000737X

Capdevila-Cortada, M., Miller, J. S. et Novoa, J. J. (2015). Orientational preference of long, multicenter bonds in radical anion dimers: a case study of pi-[TCNB]2 (2-) and pi-[TCNP]2 (2.). *Chemistry*, *21*(17), 6420-6432. https://doi.org/10.1002/chem.201406028

Carter-Fenk, K. et Herbert, J. M. (2020). Electrostatics does not dictate the slip-stacked arrangement of aromatic pi-pi interactions. *Chemical Science*, *11*(26), 6758-6765. https://doi.org/10.1039/d0sc02667k

Chauhan, M., Dean, F. M., Hindley, K. et Robinson, M. (1971). The phenoxylium ion from α-tocopherol spirodimer and its significance for the mechanism of oxidative coupling in phenols. *Journal of the Chemical Society D*, *0*(19), 1141-1143. https://doi.org/10.1039/c29710001141

Chen, S., Peng, H. M. et Webster, R. D. (2010). Infrared and UV–vis spectra of phenoxonium cations produced during the oxidation of phenols with structures similar to vitamin E. *Electrochimica Acta*, *55*(28), 8863-8869. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.096

Cheng, C., McGonigal, P. R., Schneebeli, S. T., Li, H., Vermeulen, N. A., Ke, C. et Stoddart, J. F. (2015). An artificial molecular pump. *Nature Nanotechnology*, *10*(6), 547-553. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.96

Clark, C. R. (1997). A Stopped-Flow Kinetics Experiment for Advanced Undergraduate Laboratories: Formation of Iron(III) Thiocyannate. *Journal of Chemical Education*, *74*(10). https://doi.org/10.1021/ed074p1214

Cohen, A. J., Mori-Sanchez, P. et Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, *112*(1), 289-320. https://doi.org/10.1021/cr200107z

Colomer, I., Batchelor-McAuley, C., Odell, B., Donohoe, T. J. et Compton, R. G. (2016). Hydrogen Bonding to Hexafluoroisopropanol Controls the Oxidative Strength of Hypervalent Iodine Reagents. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(28), 8855-8861. https://doi.org/10.1021/jacs.6b04057

Compton, R. N. et Hammer, N. I. (2014). Raman Under Liquid Nitrogen (RUN). *Journal of Physics: Conference Series*, *548*. https://doi.org/10.1088/1742-6596/548/1/012017

Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.

Cui, Z. H., Lischka, H., Beneberu, H. Z. et Kertesz, M. (2014a). Double pancake bonds: pushing the limits of strong pi-pi stacking interactions. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(37), 12958-12965. https://doi.org/10.1021/ja505624y

Cui, Z. H., Lischka, H., Beneberu, H. Z. et Kertesz, M. (2014b). Rotational barrier in phenalenyl neutral radical dimer: separating pancake and van der Waals interactions. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(15), 5539-5542. https://doi.org/10.1021/ja412862n

Cui, Z. H., Wang, M. H., Lischka, H. et Kertesz, M. (2021). Unexpected Charge Effects Strengthen pi-Stacking Pancake Bonding. *JACS Au*, *1*(10), 1647-1655. https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00272

Czernuszewicz, R. S. et Zaczek, M. B. (2011). Resonance Raman Spectroscopy. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.

Dallinger, R. F. et Woodruff, W. H. (2002). Time-resolved resonance Raman study of the lowest (d.pi.*,3CT) excited state of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). *Journal of the American Chemical Society*, *101*(15), 4391-4393. https://doi.org/10.1021/ja00509a066

Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, *39*(9), 1033-1046. https://doi.org/10.1016/s0032-9592(03)00258-9

Deruer, E., Coulibali, S., Boukercha, S. et Canesi, S. (2017). Carbon-Phosphorus Bond Formation on Anilines Mediated by a Hypervalent Iodine Reagent. *The Journal of Organic Chemistry*, *82*(22), 11884-11890. https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01595

Ding, J., Zheng, C., Wang, L., Lu, C., Zhang, B., Chen, Y., Li, M., Zhai, G. et Zhuang, X. (2019). Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *7*(41), 23337-23360. https://doi.org/10.1039/c9ta01724k

Dohi, T., Ito, M., Yamaoka, N., Morimoto, K., Fujioka, H. et Kita, Y. (2009). Hypervalent iodine(III): selective and efficient single-electron-transfer (SET) oxidizing agent. *Tetrahedron*, *65*(52), 10797-10815. https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.10.040

Dohi, T., Maruyama, A., Takenaga, N., Senami, K., Minamitsuji, Y., Fujioka, H., Caemmerer, S. B. et Kita, Y. (2008). A Chiral Hypervalent Iodine(III) Reagent for Enantioselective Dearomatization of Phenols. *Angewandte Chemie*, *120*(20), 3847-3850. https://doi.org/10.1002/ange.200800464

Du, L., Lan, X., Yan, Z., Zhu, R. et Phillips, D. L. (2018). Time-Resolved Spectroscopic Study of N,N-Di(4-bromo)nitrenium Ions in Selected Solutions. *Molecules*, *23*(12). https://doi.org/10.3390/molecules23123182

Du, L., Qiu, Y., Lan, X., Zhu, R., Phillips, D. L., Li, M. D., Dutton, A. S. et Winter, A. H. (2017). Direct Detection of the Open-Shell Singlet Phenyloxenium Ion: An Atom-Centered Diradical Reacts as an

Electrophile. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(42), 15054-15059. https://doi.org/10.1021/jacs.7b07512

Duffy, I. R., Leigh, W. J., Afifi, H., Ebead, A., Fournier, R. et Lee‐Ruff, E. (2018). Photochemical generation of 9‐Fluorenyl radicals. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *32*(4). https://doi.org/10.1002/poc.3920

E. I. Solomon, A. B. P. L. (2006). Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I. 752.

Ehn, A., Levenius, M., Jonsson, M., Aldén, M. et Bood, J. (2013). Temporal filtering with fast ICCD cameras in Raman studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, *44*(4), 622-629. https://doi.org/10.1002/jrs.4235

Elsler, B., Schollmeyer, D., Dyballa, K. M., Franke, R. et Waldvogel, S. R. (2014). Metal- and reagent-free highly selective anodic cross-coupling reaction of phenols. *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(20), 5210-5213. https://doi.org/10.1002/anie.201400627

Elwell, C. E., Gagnon, N. L., Neisen, B. D., Dhar, D., Spaeth, A. D., Yee, G. M. et Tolman, W. B. (2017). Copper-Oxygen Complexes Revisited: Structures, Spectroscopy, and Reactivity. *Chemical Reviews*, *117*(3), 2059-2107. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00636

Evans, A. G., Evans, J. C. et Baker, M. W. (1977). Electron spin resonance study of the dimerization equilibrium of the radical cation of 1, 1'-diethyl-4, 4'-bipyridylium diiodide in methanol. *Journal of the American Chemical Society*, *99*(18), 5882-5884.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G. B., V., Petersson, G. A. et Nakatsuji, H. e. a. (2016). Gaussian 16 Rev. C.01.

Gadgil, B., Dmitrieva, E., Damlin, P., Ääritalo, T. et Kvarnström, C. (2014). Redox reactions in a linear polyviologen derivative studied by in situ ESR/UV-vis-NIR spectroelectrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *19*(1), 77-83. https://doi.org/10.1007/s10008-014-2613-x

Gagnepain, J., Méreau, R., Dejugnac, D., Léger, J.-M., Castet, F., Deffieux, D., Pouységu, L. et Quideau, S. (2007). Regio- and stereoselectivities in Diels–Alder cyclodimerizations of orthoquinonoid cyclohexa-2,4-dienones. *Tetrahedron*, *63*(28), 6493-6505. https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.03.035

Galmes, B., Adrover, J., Terraneo, G., Frontera, A. et Resnati, G. (2020). Radicalradical chalcogen bonds: CSD analysis and DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *22*(22), 12757-12765. https://doi.org/10.1039/d0cp01643h

Gamez, P., Gupta, S. et Reedijk, J. (2007). Copper-catalyzed oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol: A radicalar or an ionic polymerization? *Comptes Rendus Chimie*, *10*(4-5), 295-304. https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.11.009

Ganji, B. et Ariafard, A. (2019). DFT mechanistic investigation into phenol dearomatization mediated by an iodine(iii) reagent. *Organic and Biomolecular Chemistry*, *17*(14), 3521-3528. https://doi.org/10.1039/c9ob00028c

Geraskina, M. R., Dutton, A. S., Juetten, M. J., Wood, S. A. et Winter, A. H. (2017). The Viologen Cation Radical Pimer: A Case of Dispersion-Driven Bonding. *Angewandte Chemie*, *56*(32), 9435-9439. https://doi.org/10.1002/anie.201704959

Goedecke, C. et Grimme, S. (2019). Fixing a Failure of Density Functional Theory. *ChemistryViews*. https://doi.org/10.1002/chemv.201900014

Göller, A. et Grummt, U.-W. (2000). Torsional barriers in biphenyl, 2,2′ -bipyridine and 2-phenylpyridine. *Chemical Physics Letters*, *321*(5-6), 399-405. https://doi.org/10.1016/s0009-2614(00)00352-3

Goto, H. et Suzuki, S. (1954). Hydrogen Peroxide. *The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals*.

Gourlaouen, C., Vela, S., Choua, S., Berville, M., Wytko, J. A., Weiss, J. et Robert, V. (2018). Pairing-up viologen cations and dications: a microscopic investigation of van der Waals interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *20*(44), 27878-27884. https://doi.org/10.1039/c8cp04543g

Grimme, S. (2008). Do special noncovalent pi-pi stacking interactions really exist? *Angewandte Chemie International Edition*, *47*(18), 3430-3434. https://doi.org/10.1002/anie.200705157

Grimme, S. (2011). Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Computational Molecular Science*, *1*(2), 211-228. https://doi.org/10.1002/wcms.30

Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. et Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, *132*(15), 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344

Guérard, K. C., Chapelle, C., Giroux, M. A., Sabot, C., Beaulieu, M. A., Achache, N. et Canesi, S. (2009). An unprecedented oxidative Wagner-Meerwein transposition. *Organic Letters*, *11*(20), 4756-4759. https://doi.org/10.1021/ol902000j

Guérard, K. C., Sabot, C., Beaulieu, M.-A., Giroux, M.-A. et Canesi, S. (2010). 'Aromatic ring umpolung', a rapid access to the main core of several natural products. *Tetrahedron*, *66*(31), 5893-5901. https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.03.096

Guthrie, J. P. (2001). Use of DFT Methods for the Calculation of the Entropy of Gas Phase Organic Molecules: An Examination of the Quality of Results from a Simple Approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, *105*(37), 8495-8499. https://doi.org/10.1021/jp010321c

Hanway, P. J. (2014). *Direct observation and reactivity of oxenium ions* Iowa State University].

Hanway, P. J., Xue, J., Bhattacharjee, U., Milot, M. J., Ruixue, Z., Phillips, D. L. et Winter, A. H. (2013). Direct detection and reactivity of the short-lived phenyloxenium ion. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(24), 9078-9082. https://doi.org/10.1021/ja403370k

Harned, A. M. (2018). Concerning the mechanism of iodine(iii)-mediated oxidative dearomatization of phenols. *Organic and Biomolecular Chemistry*, *16*(13), 2324-2329. https://doi.org/10.1039/c8ob00463c

Hartman, T., Wondergem, C. S. et Weckhuysen, B. M. (2018). Practical Guidelines for Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy of Heterogeneous Catalysts. *ChemPhysChem*, *19*(19), 2461-2467. https://doi.org/10.1002/cphc.201800509

Herb, K., Tschaggelar, R., Denninger, G. et Jeschke, G. (2018). Double resonance calibration of g factor standards: Carbon fibers as a high precision standard. *Journal of Magnetic Resonance*, *289*, 100-106. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.02.006

Horch, M., Schoknecht, J., Mroginski, M. A., Lenz, O., Hildebrandt, P. et Zebger, I. (2014). Resonance Raman spectroscopy on [NiFe] hydrogenase provides structural insights into catalytic intermediates and reactions. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(28), 9870-9873. https://doi.org/10.1021/ja505119q

Hussein, A. A., Ma, Y. et Al‐Yasari, A. (2020). Hypervalent Iodine‐Mediated Styrene Hetero‐ and Homodimerization Initiation Proceeds with Two‐Electron Reductive Cleavage. *European Journal of Organic Chemistry*, *2020*(46), 7219-7228. https://doi.org/10.1002/ejoc.202001295

Hyatt, I. F. D., Dave, L., David, N., Kaur, K., Medard, M. et Mowdawalla, C. (2019). Hypervalent iodine reactions utilized in carbon-carbon bond formations. *Organic and Biomolecular Chemistry*, *17*(34), 7822-7848. https://doi.org/10.1039/c9ob01267b

Hyun, S.-M., Yuan, M., Maity, A., Gutierrez, O. et Powers, D. C. (2019). The Role of Iodanyl Radicals as Critical Chain Carriers in Aerobic Hypervalent Iodine Chemistry. *Chem*, *5*(9), 2388-2404. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.06.006

Iordache, A., Oltean, M., Milet, A., Thomas, F., Baptiste, B., Saint-Aman, E. et Bucher, C. (2012). Redox control of rotary motions in ferrocene-based elemental ball bearings. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(5), 2653-2671. https://doi.org/10.1021/ja209766e

Iwado, A., Mifune, M., Kato, J., Oda, J., Chikuma, M., Motohashi, N. et Saito, Y. (2000). Catalytic activity of anion-exchange resins modified with metal-porphine in oxidative reactions of phenols. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, *48*(11), 1831-1832. https://doi.org/10.1248/cpb.48.1831

Jacobsen, R. L., Johnson, R. D., 3rd, Irikura, K. K. et Kacker, R. N. (2013). Anharmonic Vibrational Frequency Calculations Are Not Worthwhile for Small Basis Sets. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *9*(2), 951-954. https://doi.org/10.1021/ct300293a

Jaffe, R. L. et Smith, G. D. (1996). A quantum chemistry study of benzene dimer. *The Journal of Chemical Physics*, *105*(7), 2780-2788. https://doi.org/10.1063/1.472140

Jiao, Y., Qiu, Y., Zhang, L., Liu, W. G., Mao, H., Chen, H., Feng, Y., Cai, K., Shen, D., Song, B., Chen, X. Y., Li, X., Zhao, X., Young, R. M., Stern, C. L., Wasielewski, M. R., Astumian, R. D., Goddard, W. A., 3rd et Stoddart, J. F. (2022). Electron-catalysed molecular recognition. *Nature*, *603*(7900), 265-270. https://doi.org/10.1038/s41586-021-04377-3

Johnson, E. R., Mori-Sanchez, P., Cohen, A. J. et Yang, W. (2008). Delocalization errors in density functionals and implications for main-group thermochemistry. *Journal of Chemical Physics*, *129*(20), 204112. https://doi.org/10.1063/1.3021474

Juneau, A. et Frenette, M. (2021). Raman Spectra of Persistent Radical Anions from Benzophenone, Fluorenone, 2,2'-Bipyridyl, 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl, and Anthracene: Excellent Agreement between DFT and Experiment for Highly Delocalized Radical Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, *125*(6), 1595-1603. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c04742

Kajigaeshi, S., Kakinami†, T., Moriwaki, M., Tanaka, T. et Fujisaki, S. (1988). An effective chlorinating agent benzyltrimethylammonium tetrachloroiodate, benzylic chlorination of alkylaromatic compounds. *Tetrahedron Letters*, *29*(45), 5783-5786. https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)82191-7

Katsumata, S. et Lloyd, D. R. (1977). The photoelectron spectra of the OH and OD radicals. *Chemical Physics Letters*, *45*(3), 519-522. https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80079-1

Kertesz, M. (2019). Pancake Bonding: An Unusual Pi-Stacking Interaction. *Chemistry*, *25*(2), 400-416. https://doi.org/10.1002/chem.201802385

Kim, H., Kosuda, K. M., Van Duyne, R. P. et Stair, P. C. (2010). Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions. *Chemical Society Reviews*, *39*(12), 4820-4844. https://doi.org/10.1039/c0cs00044b

Kita, Y., Dohi, T., Nakae, T., Takenaga, N., Uchiyama, T., Fukushima, K.-i. et Fujioka, H. (2012). μ-Oxo-Bridged Hypervalent Iodine(III) Compound as an Extreme Oxidant for Aqueous Oxidations. *Synthesis*, *44*(08), 1183-1189. https://doi.org/10.1055/s-0031-1290579

Kita, Y., Takada, T. et Tohma, H. (1996). Hypervalent iodine reagents in organic synthesis: Nucleophilic substitution of p-substituted phenol ethers. *Pure and Applied Chemistry*, *68*(3), 627-630. https://doi.org/10.1351/pac199668030627

Kita, Y., Tohma, H., Hatanaka, K., Takada, T., Fujita, S., Mitoh, S., Sakurai, H. et Oka, S. (1994). Hypervalent iodine-induced nucleophilic substitution of para-substituted phenol ethers. Generation of cation radicals as reactive intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, *116*(9), 3684-3691.

Kitaura, K. et Morokuma, K. (1976). A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, *10*(2), 325-340. https://doi.org/10.1002/qua.560100211

Konarev, D. V., Faraonov, M. A., Kuzmin, A. V., Osipov, N. G., Khasanov, S. S., Otsuka, A., Yamochi, H., Kitagawa, H. et Lyubovskaya, R. N. (2019). Molecular structures, and optical and magnetic properties of free-base tetrapyrazinoporphyrazine in various reduction states. *New Journal of Chemistry*, *43*(48), 19214-19222. https://doi.org/10.1039/c9nj04775a

Kosower, E. M. et Cotter, J. L. (2002). Stable Free Radicals. II. The Reduction of 1-Methyl-4-cyanopyridinium Ion to Methylviologen Cation Radical. *Journal of the American Chemical Society*, *86*(24), 5524-5527. https://doi.org/10.1021/ja01078a026

Kraszewski, K., Tomczyk, I., Drabinska, A., Bienkowski, K., Solarska, R. et Kalek, M. (2020). Mechanism of Iodine(III)-Promoted Oxidative Dearomatizing Hydroxylation of Phenols: Evidence for a Radical-Chain Pathway. *Chemistry*, *26*(50), 11584-11592. https://doi.org/10.1002/chem.202002026

Krische, M. J. (2003). *Hypervalent Iodine Chemistry: Modern Developments in Organic Synthesis* (vol. 224). ACS Publications.

Kubo, T., Shimizu, A., Sakamoto, M., Uruichi, M., Yakushi, K., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Morita, Y. et Nakasuji, K. (2005). Synthesis, intermolecular interaction, and semiconductive behavior of a delocalized singlet biradical hydrocarbon. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(40), 6564-6568. https://doi.org/10.1002/anie.200502303

Kumar, A. et Sevilla, M. D. (2018). SOMO-HOMO Level Inversion in Biologically Important Radicals. *Journal of Physical Chemistry B*, *122*(1), 98-105. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b10002

Kürti, L., Szilágyi, L., Antus, S. et Nógrádi, M. (1999). Oxidation ofo-Methoxyphenols with a Hypervalent Iodine Reagent: Improved Synthesis of Asatone and Demethoxyasatone. *European Journal of Organic Chemistry*, *1999*(10), 2579-2581. https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0690(199910)1999:10<2579::Aid-ejoc2579>3.0.Co;2-h

Le Ru, E. et Etchegoin, P. (2008). *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier.

Leblanc, N., Mercier, N., Toma, O., Kassiba, A. H., Zorina, L., Auban-Senzier, P. et Pasquier, C. (2013). Unprecedented stacking of MV2+ dications and MV + radical cations in the mixed-valence viologen salt (MV)2(BF4)3 (MV = methylviologen). *Chemical Communications*, *49*(87), 10272-10274. https://doi.org/10.1039/c3cc45690k

Lee, C., Lee, Y. M., Moon, M. S., Park, S. H., Park, J. W., Kim, K. G. et Jeon, S.-J. (1996). UV-vis-NIR and Raman spectroelectrochemical studies on viologen cation radicals: evidence for the presence of various types of aggregate species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *416*(1-2), 139-144. https://doi.org/10.1016/s0022-0728(96)04741-9

Lee, C., Yang, W. et Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Matter Physical Review B: Condensed Matter*, *37*(2), 785-789. https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785

Lee, P. C., Schmidt, K., Gordon, S. et Meisel, D. (1981). Resonance Raman of viologen radicals. *Chemical Physics Letters*, *80*(2), 242-247. https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)80101-7

Lee, S. B., Lin, C. Y., Gill, P. M. et Webster, R. D. (2005). Transformation of alpha-tocopherol (vitamin E) and related chromanol model compounds into their phenoxonium ions by chemical oxidation with the nitrosonium cation. *The Journal of Organic Chemistry*, *70*(25), 10466-10473. https://doi.org/10.1021/jo0517951

Lenthe, E. v., Baerends, E. J. et Snijders, J. G. (1993). Relativistic regular two‐component Hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*, *99*(6), 4597-4610. https://doi.org/10.1063/1.466059

Li, M. D., Albright, T. R., Hanway, P. J., Liu, M., Lan, X., Li, S., Peterson, J., Winter, A. H. et Phillips, D. L. (2015). Direct Spectroscopic Detection and EPR Investigation of a Ground State Triplet Phenyl Oxenium Ion. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(32), 10391-10398. https://doi.org/10.1021/jacs.5b06302

Li, M. D., Hanway, P. J., Albright, T. R., Winter, A. H. et Phillips, D. L. (2014). Direct spectroscopic observation of closed-shell singlet, open-shell singlet, and triplet p-biphenylyloxenium ion. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(35), 12364-12370. https://doi.org/10.1021/ja505447q

Li, Y. et Studer, A. (2012). Transition-metal-free trifluoromethylaminoxylation of alkenes. *Angewandte Chemie*, *51*(33), 8221-8224. https://doi.org/10.1002/anie.201202623

Liu, T., Wei, X., Nie, Z., Sprenkle, V. et Wang, W. (2016). A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte. *Advanced Energy Materials*, *6*(3). https://doi.org/10.1002/aenm.201501449

Lucarini, M., Mugnaini, V., Pedulli, G. F. et Guerra, M. (2003). Hydrogen-bonding effects on the properties of phenoxyl radicals. An EPR, kinetic, and computational study. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(27), 8318-8329. https://doi.org/10.1021/ja034963k

Lucarini, M., Pedrielli, P., Pedulli, G. F., Cabiddu, S. et Fattuoni, C. (1996). Bond Dissociation Energies of O−H Bonds in Substituted Phenols from Equilibration Studies. *The Journal of Organic Chemistry*, *61*(26), 9259-9263. https://doi.org/10.1021/jo961039i

Lundberg, M. et Siegbahn, P. E. (2005). Quantifying the effects of the self-interaction error in DFT: when do the delocalized states appear? *Journal of Chemical Physics*, *122*(22), 224103. https://doi.org/10.1063/1.1926277

Ma, T., Liu, L., Wang, J., Lu, Y. et Chen, J. (2020). Charge Storage Mechanism and Structural Evolution of Viologen Crystals as the Cathode of Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, *59*(28), 11533-11539. https://doi.org/10.1002/anie.202002773

Madasamy, K., Velayutham, D., Suryanarayanan, V., Kathiresan, M. et Ho, K.-C. (2019). Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, *7*(16), 4622-4637. https://doi.org/10.1039/c9tc00416e

Mao, S. W., Nakamura, K. et Hirota, N. (2002). Electron paramagnetic resonance and optical studies of the structure of ion clusters of radical ions and electronic interactions in ion clusters. *Journal of the American Chemical Society*, *96*(17), 5341-5349. https://doi.org/10.1021/ja00824a007

Martinez, C. R. et Iverson, B. L. (2012). Rethinking the term “pi-stacking”. *Chemical Science*, *3*(7). https://doi.org/10.1039/c2sc20045g

Martínez-González, E., Flores-Leonar, M. M., Amador-Bedolla, C. et Ugalde-Saldívar, V. M. (2021). Concentration Effects on the First Reduction Process of Methyl Viologens and Diquat Redox Flow Battery Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*, *4*(7), 6624-6634. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00685

McCann, E. et Koshino, M. (2013). The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, *76*(5), 056503. https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/5/056503

Miertuš, S. et Kyseľ, O. (1979). Experimental and theoretical study of the association of radical anions with alkali metal cations. III. Spectral study of the effect of medium on the formation of associates of fluorenone radical with cations *Chemické Zvesti*, *33 (2)*, 160-166.

Milašinović, V., Krawczuk, A., Molčanov, K. et Kojić-Prodić, B. (2020). Two-Electron Multicenter Bonding ('Pancake Bonding') in Dimers of 5,6-Dichloro-2,3-dicyanosemiquinone (DDQ) Radical Anions. *Crystal Growth & Design*, *20*(8), 5435-5443. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00658

Miranda, M. A. et Izquierdo, M. A. (2003). Chemical and transient spectroscopic evidence for C2-C3 cleavage of 2,3-diaryloxetane radical cations. *Chemical Communications*(3), 364-365. https://doi.org/10.1039/b209500a

Mosca, S., Conti, C., Stone, N. et Matousek, P. (2021). Spatially offset Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, *1*(1), 1-16. https://doi.org/10.1038/s43586-021-00019-0

Moss, R. A., Platz, M. S. et Jones Jr, M. (2007). *Reviews of reactive intermediate chemistry*. John Wiley & Sons.

Mota, F., Miller, J. S. et Novoa, J. J. (2009). Comparative analysis of the multicenter, long bond in [TCNE]*- and phenalenyl radical dimers: a unified description of multicenter, long bonds. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(22), 7699-7707. https://doi.org/10.1021/ja9002298

Mou, Z., Uchida, K., Kubo, T. et Kertesz, M. (2014). Evidence of sigma- and pi-dimerization in a series of phenalenyls. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(52), 18009-18022. https://doi.org/10.1021/ja509243p

Murray, C. A., Zhu, Z., Cardin, C. J., Colquhoun, H. M. et Greenland, B. W. (2017). Quadruple stacking of macrocyclic viologen radical-cations. *Supramolecular Chemistry*, *30*(9), 751-757. https://doi.org/10.1080/10610278.2017.1375113

Neese, F. (2012). The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *2*(1), 73-78.

Osako, T., Nagatomo, S., Tachi, Y., Kitagawa, T. et Itoh, S. (2002). Low-Temperature Stopped-Flow Studies on the Reactions of Copper(II) Complexes and H2O2: The First Detection of a Mononuclear Copper(II)–Peroxo Intermediate. *Angewandte Chemie*, *41*(22), 4325-4328. https://doi.org/10.1002/1521-3757(20021115)114:22%3C4501::AID-ANGE4501%3E3.0.CO;2-T

Park, J. W., Choi, N. H. et Kim, J. H. (1996). Facile Dimerization of Viologen Radical Cations Covalently Bonded to β-Cyclodextrin and Suppression of the Dimerization by β-Cyclodextrin and Amphiphiles. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(2), 769-774. https://doi.org/10.1021/jp9520308

Paulat, F., Praneeth, V., Näther, C. et Lehnert, N. (2006). Quantum chemistry-based analysis of the vibrational spectra of five-coordinate metalloporphyrins [M (TPP) Cl]. *Inorganic chemistry*, *45*(7), 2835-2856. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic0510866

Phillips, D. L., W.M., K. et Ma, C. (2007). *An Introduction to Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy and Its Application to Reactive Intermediates*. John Wiley & Sons.

Pitonak, M., Neogrady, P., Rezac, J., Jurecka, P., Urban, M. et Hobza, P. (2008). Benzene Dimer: High-Level Wave Function and Density Functional Theory Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *4*(11), 1829-1834. https://doi.org/10.1021/ct800229h

Pye, C. C. et Ziegler, T. (1999). An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, *101*(6), 396-408. https://doi.org/10.1007/s002140050457

Quideau, S., Pouységu, L., Avellan, A.-V., Whelligan, D. K. et Looney, M. A. (2001). Hypervalent iodine(III)-mediated oxidative acetoxylation of 2-methoxyphenols for regiocontrolled nitrogen benzannulation. *Tetrahedron Letters*, *42*(42), 7393-7396. https://doi.org/10.1016/s0040-4039(01)01514-3

Raman, C. V. et Krishnan, K. S. (1928). A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, *121*(3048), 501-502. https://doi.org/10.1038/121501c0

Ramos-Villaseñor, J. M., Rodríguez-Cárdenas, E., Barrera Díaz, C. E. et Frontana-Uribe, B. A. (2020). Review—Use of 1,1,1,3,3,3–hexafluoro–2–propanol (HFIP) Co-Solvent Mixtures in Organic Electrosynthesis. *Journal of The Electrochemical Society*, *167*(15). https://doi.org/10.1149/1945-7111/abb83c

Reche, I., Gallardo, I. et Guirado, G. (2014). The role of cations in the reduction of 9-fluorenone in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *New Journal of Chemistry*, *38*(10), 5030-5036. https://doi.org/10.1039/c4nj01200c

Richmond, E., Yi, J., Vukovic, V. D., Sajadi, F., Rowley, C. N. et Moran, J. (2018). Ring-opening hydroarylation of monosubstituted cyclopropanes enabled by hexafluoroisopropanol. *Chemical Science*, *9*(30), 6411-6416. https://doi.org/10.1039/c8sc02126k

Romanova, J., Liégeois, V. et Champagne, B. (2014). Analysis of the Resonant Raman Spectra of Viologens and of Their Radical Cations Using Range-Separated Hybrid Density Functionals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(23), 12469-12484. https://doi.org/10.1021/jp502318s

Ronlán, A. (1971). Coupling of phenols via an anodically generated phenoxonium ion. *Journal of the Chemical Society D*(24), 1643-1645. https://doi.org/10.1039/C29710001643

Sahoo, S. K., Umapathy, S. et Parker, A. W. (2011). Time-resolved resonance Raman spectroscopy: exploring reactive intermediates. *Applied Spectroscopy*, *65*(10), 1087-1115. https://doi.org/10.1366/11-06406

Sahu, N. et Gadre, S. R. (2016). Vibrational infrared and Raman spectra of polypeptides: Fragments-in-fragments within molecular tailoring approach. *Journal of Chemical Physics*, *144*(11), 114113. https://doi.org/10.1063/1.4943966

Salassa, L., Garino, C., Salassa, G., Gobetto, R. et Nervi, C. (2008). Mechanism of ligand photodissociation in photoactivable [Ru(bpy)2L2]2+ complexes: a density functional theory study. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(29), 9590-9597. https://doi.org/10.1021/ja8025906

Sarkar, S. K., Ko, M., Bai, X., Du, L., Thamattoor, D. M. et Phillips, D. L. (2021). Detection of Ylide Formation between an Alkylidenecarbene and Acetonitrile by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *143*(41), 17090-17096. https://doi.org/10.1021/jacs.1c07074

Sathyanarayana, D. N. (2015). *Vibrational spectroscopy: theory and applications*. New Age International.

Savarese, M., Bremond, E., Ciofini, I. et Adamo, C. (2020). Electron Spin Densities and Density Functional Approximations: Open-Shell Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Case Study. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *16*(6), 3567-3577. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00059

Schweizer, J. et Ressouche, E. (2002). Neutron Scattering and Spin Densities in Free Radicals. Dans *Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments* (p. 330). https://doi.org/10.1002/3527600841.ch10.

Scott, T. A., Ooro, B. A., Collins, D. J., Shatruk, M., Yakovenko, A., Dunbar, K. R. et Zhou, H. C. (2009). After 118 years, the isolation of two common radical anion reductants as simple, stable solids. *Chemical Communications*(1), 65-67. https://doi.org/10.1039/b815272a

Sengul, A., Arslan, H., Bayari, S. H. et Buyukgungor, O. (2008). Structural and vibrational investigation of 1, 2-bis (3, 4-dimethoxyphenyl) ethane-1, 2-dione (Veratril): experimental and theoretical studies. *Structural Chemistry*, *19*(3), 467-476.

Shah, K. W., Wang, S. X., Soo, D. X. Y. et Xu, J. (2019). Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers (Basel)*, *11*(11). https://doi.org/10.3390/polym11111839

Sheldon, R. A. (2020). Catalytic Oxidations in a Bio-Based Economy. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 132. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00132

Silva Jr, L. F., Vasconcelos, R. S. et Lopes, N. P. (2008). Application of high-resolution electrospray mass spectrometry for the elucidation of the disproportionation reaction of iodobenzene diacetate. *International Journal of Mass Spectrometry*, *276*(1), 24-30. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.06.012

Simons, J. *An Introduction to Theoretical Chemistry, Chapter 3: Characteristics of Energy Surfaces*. Récupéré le Mars 2022 de https://simons.hec.utah.edu/ITCSecondEdition/chapter3.pdf

Simons, J. (2021). *Normal Modes of Vibration*. Récupéré le Avril 2022 de https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Advanced_Theoretical_Chemistry_(Simons)/03%3A_Characteristics_of_Energy_Surfaces/3.02%3A_Normal_Modes_of_Vibration

Smith, E. et Dent, G. (2005). *Modern Raman spectroscopy - a practical approach*. John Wiley & Sons.

Speiser, B. et Rieker, A. (1980). Electrochemical oxidations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *110*(1-3), 231-246. https://doi.org/10.1016/s0022-0728(80)80376-7

Starodub, T. N., Cizmar, E., Kliuikov, A., Starodub, V. A., Feher, A. et Kozlowska, M. (2019). Stabilization of Pancake Bonding in (TCNQ)2 (.-) Dimers in the Radical-Anionic Salt (N-CH3-2-NH2-5Cl-Py)(TCNQ)(CH3CN) Solvate and Antiferromagnetism Induction. *ChemistryOpen*, *8*(7), 984-988. https://doi.org/10.1002/open.201900179

Stoll, S. et Schweiger, A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of magnetic resonance*, *178*(1), 42-55.

Striepe, L. et Baumgartner, T. (2017). Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chemistry*, *23*(67), 16924-16940. https://doi.org/10.1002/chem.201703348

Sun, Q., Dereka, B., Vauthey, E., Lawson Daku, L. M. et Hauser, A. (2017). Ultrafast transient IR spectroscopy and DFT calculations of ruthenium(ii) polypyridyl complexes. *Chemical Science*, *8*(1), 223-230. https://doi.org/10.1039/c6sc01220e

Szych, L. S., Pilopp, Y., Bresien, J., Villinger, A., Rabeah, J. et Schulz, A. (2022). A Persistent Phosphanyl-Substituted Thioketyl Radical Anion. *Angewandte Chemie International Edition*, *61*(9), e202114792. https://doi.org/10.1002/anie.202114792

Takahashi, C. et Maeda, S. (1973). Raman spectra of anthracene negative ions in tetrahydrofuran solution. *Chemical Physics Letters*, *22*(2), 364-367. https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)80113-7

Tang, T. et Harned, A. M. (2018). Experimental evidence for the formation of cationic intermediates during iodine(iii)-mediated oxidative dearomatization of phenols. *Organic and Biomolecular Chemistry*, *16*(37), 8249-8252. https://doi.org/10.1039/c8ob01652f

te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G. et Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, *22*(9), 931-967. https://doi.org/10.1002/jcc.1056

Tian, J., Ding, Y. D., Zhou, T. Y., Zhang, K. D., Zhao, X., Wang, H., Zhang, D. W., Liu, Y. et Li, Z. T. (2014). Self-assembly of three-dimensional supramolecular polymers through cooperative tetrathiafulvalene radical cation dimerization. *Chemistry*, *20*(2), 575-584. https://doi.org/10.1002/chem.201302951

Torres Filho, I. P., Terner, J., Pittman, R. N., Proffitt, E. et Ward, K. R. (2008). Measurement of hemoglobin oxygen saturation using Raman microspectroscopy and 532-nm excitation. *Journal of Applied Physiology*, *104*(6), 1809-1817. https://doi.org/10.1152/japplphysiol.00025.2008

Tuo, D. H., Chen, C., Ruan, H., Wang, Q. Q., Ao, Y. F., Wang, X. et Wang, D. X. (2020). Magnetic Multistability in an Anion-Radical Pimer. *Angewandte Chemie*, *59*(33), 14040-14043. https://doi.org/10.1002/anie.202003927

Van Lenthe, E. et Baerends, E. J. (2003). Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. *Journal of Computational Chemistry*, *24*(9), 1142-1156. https://doi.org/10.1002/jcc.10255

van Lenthe, E., Baerends, E. J. et Snijders, J. G. (1994). Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of Chemical Physics*, *101*(11), 9783-9792. https://doi.org/10.1063/1.467943

Vigalok, A., Rybtchinski, B., Gozin, Y., Koblenz, T. S., Ben-David, Y., Rozenberg, H. et Milstein, D. (2003). Metal-stabilized phenoxonium cation. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(51), 15692-15693. https://doi.org/10.1021/ja0385639

Wagner, J. P. et Schreiner, P. R. (2015). London dispersion in molecular chemistry--reconsidering steric effects. *Angewandte Chemie International Edition*, *54*(42), 12274-12296. https://doi.org/10.1002/anie.201503476

Wang, B.-Q., Wang, F.-F., Ma, F., Li, Z.-R., Wu, D., Xu, H.-L. et Gu, F. (2010). Intermolecular covalent interaction: 20-center-2-electron covalent π/π bonding in tetrathiafulvalene radical-cation dimer TTF·+–TTF·+. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, *10*(3-6), 357-366. https://doi.org/10.3233/JCM-2010-0334

Wang, X. et Studer, A. (2017). Iodine(III) Reagents in Radical Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, *50*(7), 1712-1724. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00148

Wang, Y. T., Jin, K. J., Leopold, S. H., Wang, J., Peng, H. L., Platz, M. S., Xue, J., Phillips, D. L., Glover, S. A. et Novak, M. (2008). Characterization of reactive intermediates generated during photolysis of 4-acetoxy-4-aryl-2,5-cyclohexadienones: oxenium ions and aryloxy radicals. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(47), 16021-16030. https://doi.org/10.1021/ja805336d

Wawrzyniak, P. K. (2011). *Ab initio modeling of primary processes in photosynthesis: protein induced activation of bacteriochlorophylls for efficient light harvesting and charge separation*. Leiden University.

Williams, L. L. et Webster, R. D. (2004). Electrochemically controlled chemically reversible transformation of alpha-tocopherol (vitamin E) into its phenoxonium cation. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(39), 12441-12450. https://doi.org/10.1021/ja046648j

Wolkers, H., Stegmann, R., Frenking, G., Dehnicke, K., Fenske, D. et Baum, G. (1993). Das Methylviologen-Radikalkation. Synthese, Kristallstruktur und ab initio-Rechnungen von N,N′-Dimethyl-4,4′-bipyridinium-chlorid-dihydrat / The Methylviologen Radical Cation. Synthesis, Crystal Structure and ab initio Calculations of N,N′-Dimethyl-4,4′-bipyridinium Chloride Dihydrate. *Zeitschrift für Naturforschung B*, *48*(10), 1341-1347. https://doi.org/10.1515/znb-1993-1006

Wu, G. (2019). Electronic structure of Raman virtual state. Dans *Vibrational Spectroscopy* (p. 193). https://doi.org/10.1515/9783110625097-010.

Yakubovskaya, E., Zaliznyak, T., Martinez Martinez, J. et Taylor, G. T. (2019). Tear Down the Fluorescent Curtain: A New Fluorescence Suppression Method for Raman Microspectroscopic Analyses. *Scientific Reports*, *9*(1), 15785. https://doi.org/10.1038/s41598-019-52321-3

Yamanuki, M., Oyama, M. et Okazaki, S. (1997). Resonance Raman measurement of anthracene derivative cation and anion radicals using a column-electrolytic continuous-flow method. *Vibrational Spectroscopy*, *13*(2), 205-212. https://doi.org/10.1016/s0924-2031(96)00043-4

Yusubov, M. S. et Zhdankin, V. V. (2015). Iodine catalysis: A green alternative to transition metals in organic chemistry and technology. *Resource-Efficient Technologies*, *1*(1), 49-67. https://doi.org/10.1016/j.reffit.2015.06.001

Yusubov, M. S. et Zhdankin, V. V. (2021). Zefirov's reagent and related hypervalent iodine triflates. *Mendeleev Communications*, *31*(3), 282-287. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.002

Zardi, P., Gallo, E., Solan, G. A. et Hudson, A. J. (2016). Resonance Raman spectroscopy as an in situ probe for monitoring catalytic events in a Ru-porphyrin mediated amination reaction. *Analyst*, *141*(10), 3050-3058. https://doi.org/10.1039/c6an00333h

Zhang, B., Li, X., Guo, B. et Du, Y. (2020). Hypervalent iodine reagent-mediated reactions involving rearrangement processes. *Chemical Communications*, *56*(91), 14119-14136. https://doi.org/10.1039/d0cc05354f

Zhang, R., Ellern, A. et Winter, A. H. (2022). Steric Hindrance Favors sigma Dimerization over pi Dimerization for Julolidine Dicyanomethyl Radicals. *The Journal of Organic Chemistry*, *87*(2), 1507-1511. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02246

Zięba-Palus, J. et Michalska, A. (2014). Photobleaching as a useful technique in reducing of fluorescence in Raman spectra of blue automobile paint samples. *Vibrational Spectroscopy*, *74*, 6-12. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.06.007

Ziegler, T. et Rauk, A. (2002). A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorganic chemistry*, *18*(6), 1558-1565. https://doi.org/10.1021/ic50196a034

Zielinski, P., Kuhne, M., Karcher, D., Paolucci, F., Wochner, P., Fecher, S., Drnec, J., Felici, R. et Smet, J. H. (2019). Probing Exfoliated Graphene Layers and Their Lithiation with Microfocused X-rays. *Nano Letters*, *19*(6), 3634-3640. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00654