**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]

**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 11 (1958)

**Heft:** 7: Colloque Ampère

**Artikel:** Résonance paramagnétique électronique de quelques complexes métallo-organiques

**Autor:** Elschner, B.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-738876

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 15.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Résonance paramagnétique électronique de quelques complexes métallo-organiques.

par B. Elschner
(Physikalisches Institut der Universität Jena. Direktor: Prof. Dr. W. Schütz)

et S. Herzog
(Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena.
Direktor: Prof. Dr. Dr.h.c. F. Hein)

---

Nous avons étudié la résonance paramagnétique électronique de quelques complexes métallo-organiques et nous voudrions publier ici les résultats de ces observations.

D'abord nous avons observé la résonance du composé

Métal · $(\text{Dipyridyl})_1$ · 1 Dioxan (Fig. 1)
Métal = Li ou Na

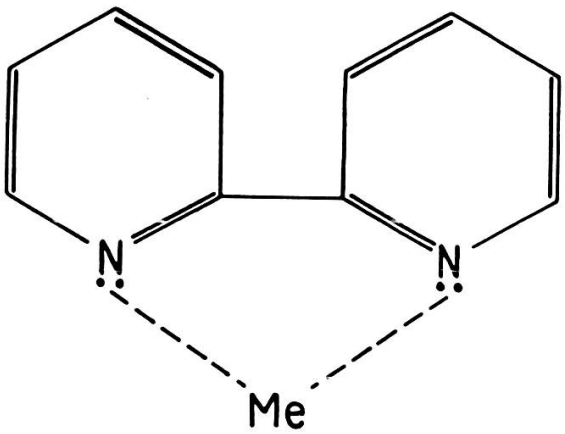


Fig. 1.
La configuration probable du composé Métal-$(\text{Dipyridyl})_1$.

Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ce composé. La préparation [1] est très délicate, les substances n'étant pas stables dans l'air.

Avec échantillon en poudre, nous avons observé un signal avec une largeur de raie à mi-hauteur égal à:

$$\Delta H_{1/2} = 2{,}0 \pm 0{,}2 \text{ Oe} \qquad (T = 293° \text{ K})$$

et avec un $g$-facteur:

$$g = 2{,}0026 \pm 0{,}0003 .$$

Les solutions dioxaniques de ce composé présentent une courbe de résonance dont la largeur augmente également en fonction de la dilution et à partir de la dilution 0,002 mol nous observons une structure d'une quarantaine de pics, également espacés (0,6 Oe).

Cette structure hyperfine s'explique bien qualitativement si l'on admet que l'électron célibataire de Li ou Na s'arrête dans les systèmes aromatiques en sa qualité de $\pi$-électron.

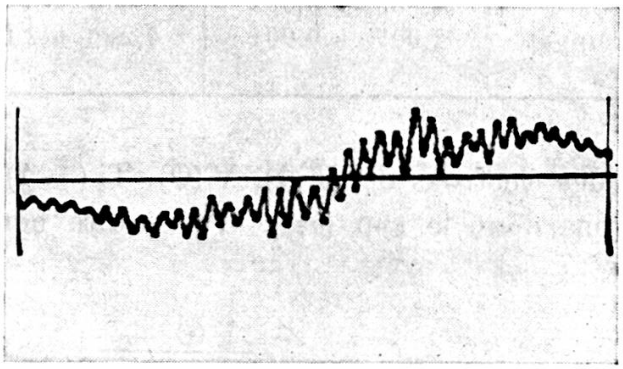

Fig. 2.

Structure hyperfine de la solution Na. $(\text{Dipyridyl})_1$ dans Dioxan.

La solution dioxanique de Li . $(\text{Dipyridyl})_1$ montre une structure hyperfine encore meilleure. En ce cas nous ne pouvons observer que trente-cinq pics. Nous tenterons d'expliquer cette différence.

En outre, nous avons étudié la résonance paramagnétique des composés

$$[\text{Métal} \cdot (\text{Dipyridyl})_3] \qquad \text{(Fig. 3)}$$

Métal = Cr (I), V (O), Ti (— I).

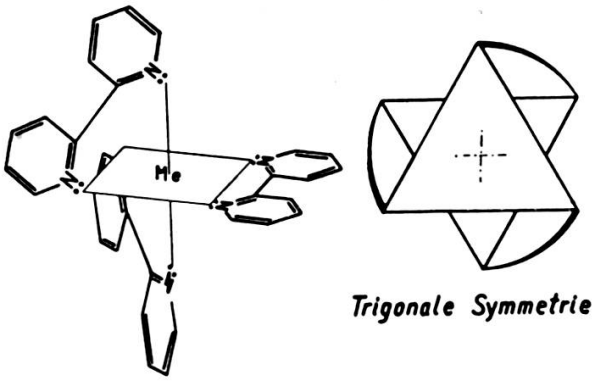


Fig. 3.

Le complexe Métal. $(\text{Dipyridyl})_3$.

Comme tous ces composés ne sont pas stables dans l'air [2, 3], nous avons étudié les échantillons sous forme de poudre en atmosphère d'azote.

Ici les résultats:

| | g-facteur (poudre) | $\Delta H_{1/2}$ | T |
|---|---|---|---|
| [Cr (I) . $Dipy_3$] Br | 1,993 ± 0,001 | 40,8 Oe | 293° K |
| [V (O) . $Dipy_3$] | 1,980 ± 0,001 | 68 Oe | 293° K |
| Li [Ti (— I) . $Dipy_3$] | 2,007 ± 0,001 | 4,2 ± 0,2 Oe | 293° K |

Les nombres des électrons de Cr (I), V (O), Ti (— I) sont toujours les mêmes, nous avons donc le typ ($d\varepsilon^5$). C'est-à-dire nous avons un trou positif (fig. 4):

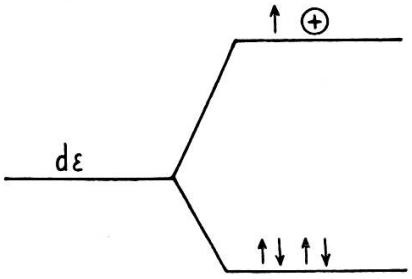


Fig. 4.
Niveaux des électrons.

On a donc pensé que le $g$-facteur de ceux-ci est plus grand que le $g$-facteur du DPPH. Cependant nous avons découvert deux valeurs *au-dessous* du $g$-facteur du DPPH. Cela peut être expliqué par l'existence d'une liaison covalente.

Cette liaison covalente peut être observée directement en examinant la structure hyperfine.

Par exemple: Une solution pyridinique (0,001 mol) de [Cr (I)-$Dipy_3$] montre une structure à onze pics. Les distances de ces pics sont égales (2,9 Oe), mais les hauteurs ne sont pas égales. La suite des hauteurs est expliquée à peu près à l'aide d'un modèle constitué par six noyaux d'azote, également couplés avec le trou positif. En ce cas, on doit attendre treize composantes hyperfine, mais les deux composantes les plus extérieures sont très faibles.

Si le trou positif est aussi en voisinage du Cr, on peut attendre la distribution d'intensités de figure 6.

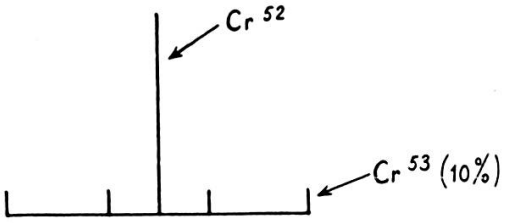


Fig. 6.

Structure hyperfine de $Cr^{52}$ et $Cr^{53}$.

En fait, nous observons la structure suivante (fig. 7):

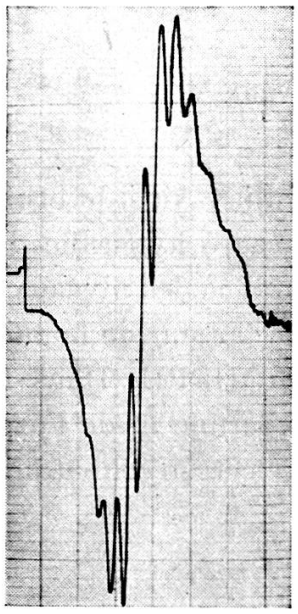

Fig. 5.

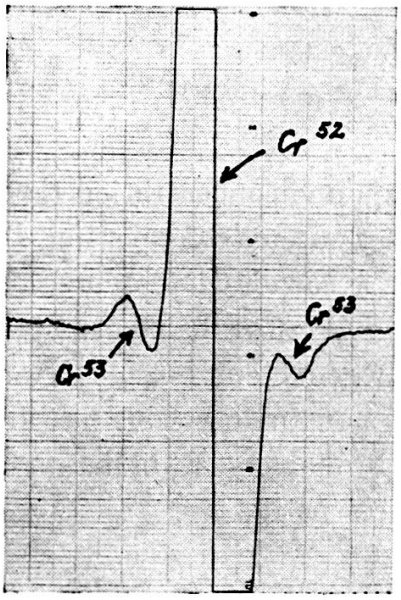


Fig. 7.

Fig. 5.

Structure hyperfine de $[Cr\ (I)\ .\ (Dipyridyl)_3]^+$ par des noyaux d'azote.
Modulation: 1,5 Oe.

Fig. 7.

Structure hyperfine de $[Cr\ (I)\ .\ (Dipyrid)_3]^+$ par des noyaux $Cr^{53}$.
Modulation: 10 Oe.

Nous pensons que la raie du $Cr^{52}$ ($I = 0$, sans structure hyperfine) superpose les deux composantes du $Cr^{53}$ et ainsi on ne peut voir que les

deux composantes les plus extérieures. Ces deux composantes sont séparées l'une de l'autre de 55 Oe.

Le cas du composé avec V (O) nous montre seulement la structure hyperfine due à la présence du $V^{51}$ (fig. 8). Malheureusement on na pu

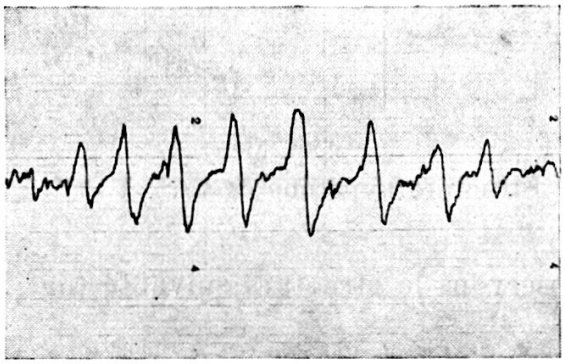

Fig. 8.
Structure hyperfine par des noyaux $V^{51}$.

obtenir qu'une concentration très petite en pyridine. Ainsi le bruit est très grand et nous n'avons pas pu observer la structure hyperfine de l'azote.

Dans le cas du composé avec Ti (— I), la distance des niveaux des électrons (fig. 4) est probablement très grande, car la largeur de la raie est très petite. Le *g*-facteur est plus grand que celui du DPPH. Dans le cas du Ti (— I) nous n'observons pas une structure hyperfine ni de l'azote ni du $Ti^{47}$, $^{49}$. Probablement, la liaison covalente par l'électron célibataire est dans ce cas très petite.

1. Herzog, S. et G. Huhn, communication privat.
2. Hein, F. et S. Herzog, *ZS. f. Anorganische und allgem. Chemie*, *267*, 337 (1952).
3. Herzog, S., *ZS. f. Anorganische und allgemeine Chemie*, *294*, 155 (1958).