Résultats préliminaires sur deux nouveaux radicaux libres en solution

Autor(en): **Lanzi, G. / Siragusa, G. / Zanotti, L.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738582

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

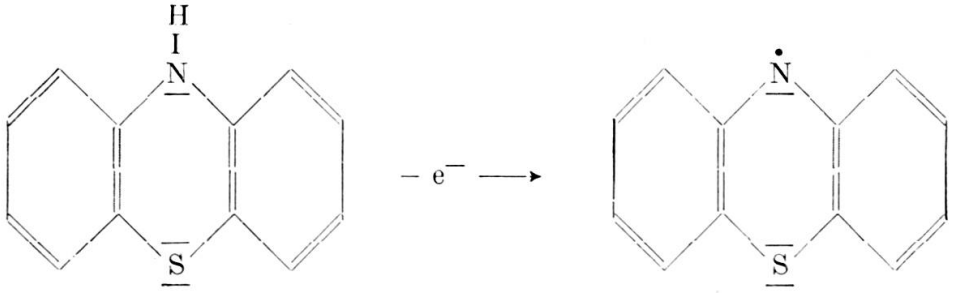
Résultats préliminaires sur deux nouveaux radicaux libres en solution

G. Lanzi, G. Siragusa, L. Zanotti

Istituto di Fisica dell' Università, Pavia.

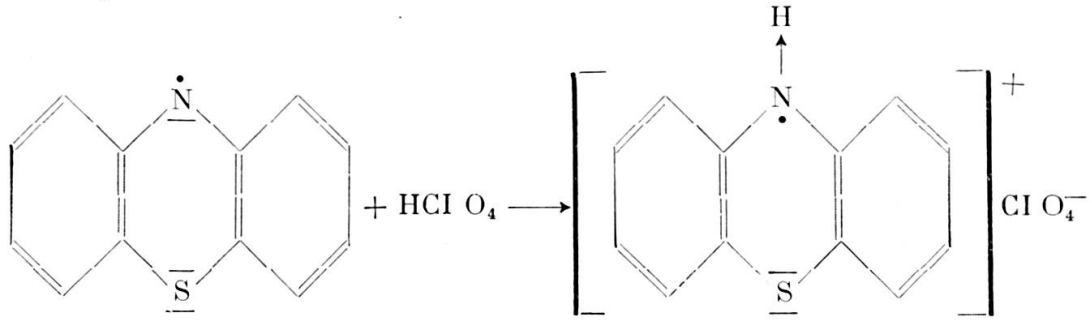
En examinant le comportement au spectrographe E.P.R. (bande X) de quelques substances organiques nous nous sommes occupés en particulier de l'étude de deux composés de la phénothiazine, à savoir le perchlorate et le perbromure de phénothiazine.

On peut dire tout d'abord qu'il s'agit de deux degrés d'oxydation différents de la phénothiazine. En ce qui concerne le perchlorate de phénothiazine (semiquinone) on utilise comme oxydant H_2SO_4 concentré (d = 1,84), et on procède suivant la méthode [1]:



Phénothiazine — Phénothiazine (semiquinone) vert

Ce produit d'une première oxydation est précipité par H_2SO_4 avec $HCLO_4$ selon la réaction suivante:



Phénothiazine (semiquinone) vert — Semiquinone (perchlorate)

Cette semiquinone, d'une couleur vert-foncé, ne présente pas sous cette forme un paramagnétisme très important [2]. Cela peut être attribué au fait qu'il existe un équilibre entre la forme monomère, précédemment décrite, et la forme dimère.

Le perchlorate de phénothiazine ainsi obtenu est parfaitement soluble dans $H_2 SO_4$ concentré et la solution a donné un signal de structure hyperfine qui est montré dans la figure 1*a*.

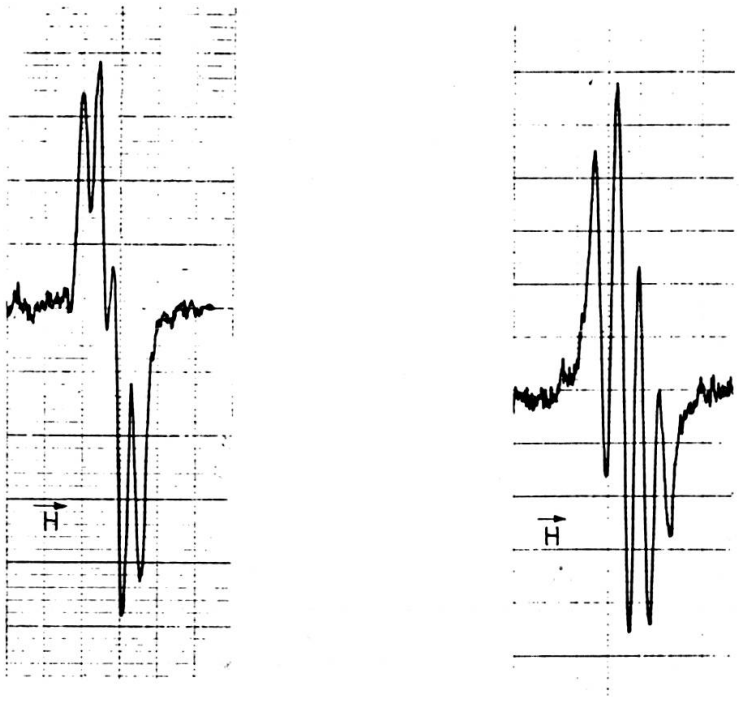


Fig. 1.

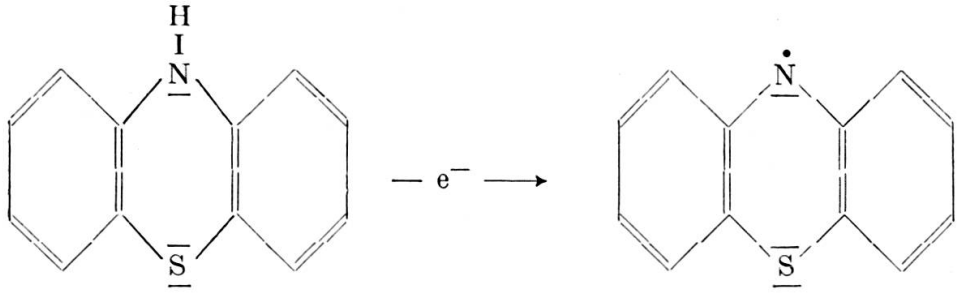
a *b*

a) Perchlorate (semiquinone);
b) Perbromure (quinone).

Il convient de remarquer à ce sujet qu'il est facile de rapporter l'aspect de cette structure principalement à l'interaction de l'électron libre avec le spin nucléaire de l'azote, toutefois il y a dans la courbe une particularité qui ne rend pas du tout satisfaisante cette interprétation.

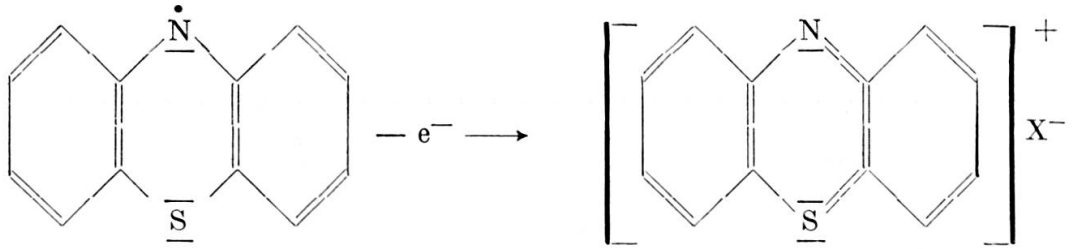
La seconde substance que nous avons étudiée est le bromure de phénothiazine (quinone), préparé selon le procédé Kehrmann.

Nous pouvons schématiquement représenter la réaction sous cette forme:



Phénothiazine Semiquinone (vert)

En oxydant encore cette semiquinone on devrait obtenir:



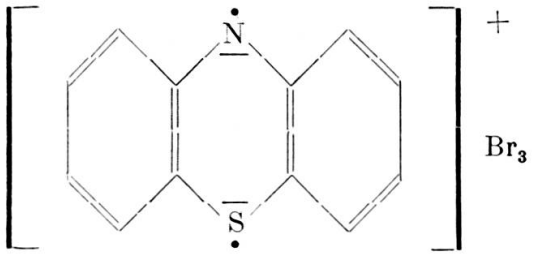
Semiquinone (vert) Quinone (rouge)

dans ce cas l'anion X est constitué par l'ion négatif Br_3.

Le dernier produit de la réaction (qui se trouve avec un excès de Br) ne devrait pas être paramagnétique dans cette forme d'après la littérature.

Au contraire, une analyse au spectrographe E.P.R. de la substance a montré un fort et inattendu paramagnétisme.

Ce paramagnétisme serait justifiable si l'on admettait, pour le produit final, à côté de la formule de structure, une formule du type suivant:



Quinone (rouge)

Ce dernier dérivé présente, en solution de H_2SO_4 concentré ($d = 1{,}84$) la structure hyperfine qui se trouve dans la figure 1*b*.

On remarquera que pendant la dilution du perbromure dans H_2SO_4, se développe du Br qui est remplacé par le H_2SO_4 dans la formation du sel du quinone.

La structure hyperfine de cette substance se soustrait à notre avis, à une interprétation immédiate, — ne fût-elle que partielle.

Toutefois d'autres recherches pourront fournir des informations intéressantes sur la configuration de la molécule.

Il faut noter que le perbromure de phenothiazine est le produit de base d'une vaste gamme de colorants, parmi lesquels on trouve notamment, le bleu de méthylène et le violet de Lauth.

Les auteurs désirent vivement remercier M. le professeur L. Giulotto pour son aide efficace et pour ses conseils très utiles; ils tiennent également à remercier le Consiglio Nazionale delle Ricerche pour son aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kehrmann, *Ber.*, *48*, 325 (1915).
2. Curti, R., private communication.
3. Camagni, P. et G. Lanzi, *Rend. 43° Congr. Naz. di Fisica Padova-Venezia*, *XII*, 4 (1957).