

Résonance paramagnétique électronique de certains radicaux libres

Autor(en): **Berthet, Ginette**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739014>

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.

Résonance paramagnétique électronique de certains radicaux libres

par Ginette BERTHET,

(Laboratoire d'Electronique et Radioélectricité, Paris.)

Nous disposons actuellement d'un spectrographe à résonance paramagnétique électronique [1, 2] dans la bande des 3 cm de type classique à double T, fonctionnant:

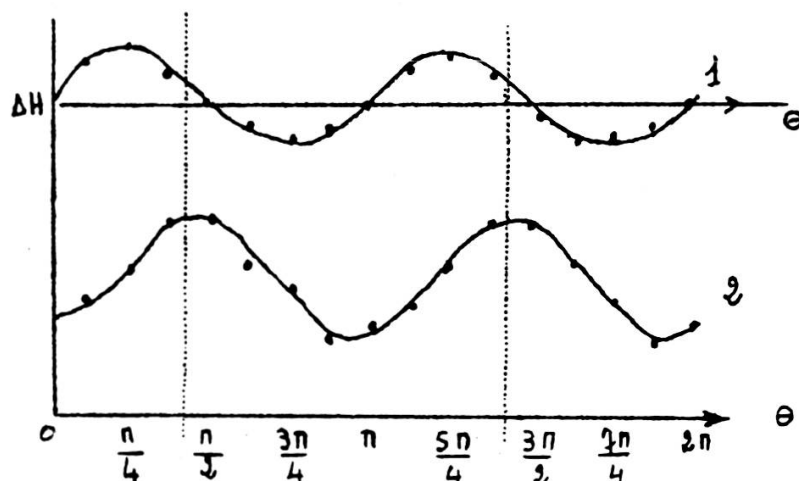
soit à faible puissance (30 mW) avec une sensibilité de l'ordre de 10^{16} centres paramagnétiques de diphénylpicrylhydrazyl (D.P.P.H.);
soit à forte puissance (3 W) avec une sensibilité de l'ordre de 10^{15} centres.

Ce spectrographe a été utilisé en particulier pour l'étude systématique de certains radicaux libres.

1. Etude du D.P.P.H.

1.1 — Monocristal³.

Nous avons observé l'anisotropie du facteur g et aussi de la largeur de la courbe de résonance à mi-hauteur en fonction de l'orientation du cristal (figure 1). Nous opérons sur des cristaux monocliniques contenant du ben-



1: Déplacement du sommet de la courbe de résonance par rapport à la position O.
2: Largeur à mi-hauteur, à la même échelle, de la courbe de résonance.

Fig. 1.

zène de cristallisation. Les mesures ont été faites jusqu'ici à faible puissance. Nos investigations sont orientées par une théorie de R. Gabillard qui nous mène à utiliser actuellement les puissances les plus élevées possible. Il semble que la puissance n'ait pas d'effet au premier ordre, sur la modification de l'anisotropie; mais des mesures plus précises sont en cours, et, également dans le but de déterminer si lorsque la puissance augmente nous observons à champ fixe une dérive isotrope de la fréquence de résonance, due à l'effet Overhauser. Cette dérive, si elle existe, est faible et demande des mesures très précises.

1.2 — Solutions

Nous avons étudié systématiquement les courbes de résonance paramagnétique électronique du D.P.P.H. dans le benzène, en fonction de la concentration [2].

Pour une solution M/10 (décinormale) de D.P.P.H. dans le benzène, la largeur à mi-hauteur est de 16 oersteds.

Pour une solution M/50, elle est de 26 oersteds.

Pour une solution M/200, elle est de 30 oersteds et nous voyons apparaître le spectre de résonance à 5 pics (figure 2).

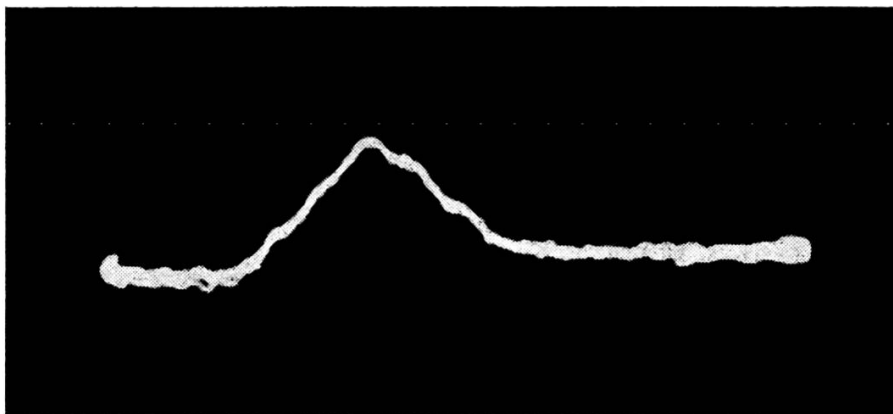


Fig. 2.

Nous avons étudié l'influence du solvant utilisé sur la variation de la largeur de la courbe de résonance. En particulier, nous avons opéré dans le méthylcyclohexane qui a l'avantage d'être liquide jusqu'à $-126,4^{\circ}\text{C}$ et de permettre des mesures à plus basses températures. Nous avons obtenu avec tous les solvants les mêmes résultats et cette étude ne nous a pas fourni de renseignements sur la nature des forces d'échange dans le D.P.P.H.

1.3 — *Pour obtenir des renseignements supplémentaires* sur la molécule de D.P.P.H., diverses études sont en cours; notamment nous projetons d'étudier des radicaux voisins du D.P.P.H. dans lesquels certains hydrogènes seront substitués par des halogènes, mais leur synthèse chimique est délicate.

2. *Etude du diphénylpicryloxyhydrazyl (D.P.P.O.H.).*

De formule $(C^6H^5)^2N-N-C^6H^2(NO^2)^3$, cette substance est très proche



du D.P.P.H. Il est donc intéressant de rapprocher leurs études.

2.1 — *Poudre.*

Il ne nous a pas été possible d'obtenir des monocristaux de D.P.P.O.H. La courbe de résonance paramagnétique électronique de la poudre est extrêmement voisine de celle du D.P.P.H. Le g est le même et la largeur à mi-hauteur de l'ordre également de 3 gauss.

2.2 — *Solutions.*

Les solutions de D.P.P.O.H. ont une courbe de résonance dont la largeur augmente également en fonction de la dilution et, à partir de la dilution $M/200$, nous observons une structure à quatre pics sensiblement également espacés, les deux pics centraux étant doubles en hauteur des pics latéraux (figure 3). La similitude de ce spectre avec celui observé par

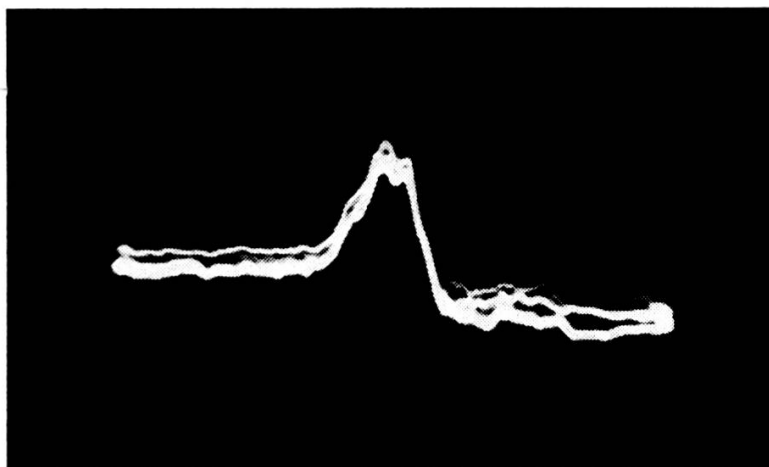
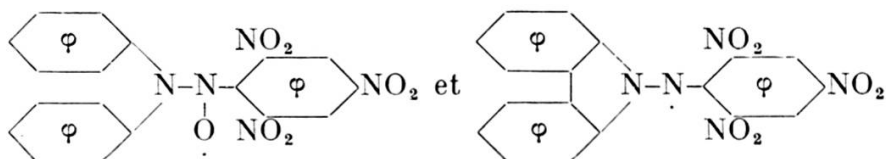


Fig. 3.

Kikuchi et Cohen dans les solutions de picrylaminocarbazyl, de formule $(C^6H^4)^2 N - N (C^6H^2) (NO_2)^3$, nous a conduit à émettre l'hypothèse que, chimiquement, les deux substances n'étaient peut-être pas différentes.

Les raisons qui nous font considérer cette hypothèse comme possible sont que:

1° on peut passer de la formule du D.P.P.O.H. à celle du picrylaminocarbazyl par élimination d'eau:



2° les conditions de la préparation du D.P.P.O.H. n'étant pas claires, permettent de mettre en doute l'écriture de la réaction.

La résonance paramagnétique nous a ainsi permis d'émettre une hypothèse dont l'intérêt est du domaine de la chimie. Pour l'infirmier ou la confirmer, il faudrait aussi, par exemple, comparer les spectres U.V. du picrylaminocarbazyl et du D.P.P.O.H.

L'interprétation des quatre pics observés n'a pas encore été donnée de façon définitive. Dans le cas du picrylaminocarbazyl, Kikuchi et Cohen les expliquent par le fait que l'électron libre interagit avec les deux noyaux d'azote et qu'il est deux fois plus rapproché de l'un que de l'autre. On peut ainsi prévoir sept pics dont deux doubles. Le spectre n'étant pas entièrement résolu, on aurait ainsi les quatre pics observés [4]. Cette explication pourrait s'appliquer au D.P.P.O.H.

La résonance paramagnétique électronique apparaît donc comme une méthode d'investigation extrêmement féconde dans le domaine des radicaux libres et nous nous efforçons de préciser ces divers aspects pour des radicaux voisins du D.P.P.H.

RÉFÉRENCES

1. BERTHET, G., *L'onde électrique*, 338, 1955, p. 489.
2. ——— *C. R. Acad. Sc.*, 241, 1955, pp. 1730-1733.
3. ——— *C. R. Acad. Sc.*, 240, 1955, pp. 57-59.
4. KIKUCHI, C. et V. W. COHEN, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 394.