

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Band:** 11 (1958)  
**Heft:** 7: Colloque Ampère

**Artikel:** Étude de radicaux libres à basse température  
**Autor:** Ingram, D.J.E. / Fujimoto, M. / Gibson, J.F.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-738878>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

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

# Etude de radicaux libres à basse température

par D. J. E. INGRAM, M. FUJIMOTO et J. F. GIBSON

Université de Southampton

---

Cet exposé décrit une série d'investigations sur des radicaux libres qui ont été produits et étudiés à de basses températures dans un milieu visqueux. Ces radicaux sont, soit les produits primaires de photolyse par irradiation U.V., soit le résultat de réactions secondaires entre les produits initiaux de la photolyse et les molécules dissoutes dans le verre. On a trouvé que le peroxyde d'hydrogène est une source très efficace de radicaux primaires, comme cela a été dit à la conférence précédente [1], et un grand nombre d'études systématiques ont maintenant été faites sur divers radicaux préparés de cette manière. L'objet essentiel de ces études a été de voir jusqu'à quel point les théories d'« Interaction Configurationnelle » et « Hyperconjugaison » [2] expliqueraient les structures hyperfines et d'étudier le changement dans la structure des radicaux après une modification des conditions opératoires. Les résultats sont donc résumés sous ces trois titres et les divers points sont illustrés par des exemples appropriés.

## 1. INTERACTION CONFIGURATIONNELLE

La théorie de l'« interaction configurationnelle » a été développée par Jarrett [3], Weissman [4] et d'autres auteurs pour expliquer la structure hyperfine des spectres de résonance électronique des ions négatifs aromatiques. Dans la théorie la plus élémentaire, les électrons non appariés de ces molécules planes devraient être concentrés dans les orbitales  $\pi$  au-dessus et au-dessous des molécules planes et il ne devrait donc y avoir aucune structure hyperfine isotrope à partir d'une orbitale  $s$  quelconque au noyau. Cependant une structure hyperfine relativement étendue et complexe a été obtenue à partir de ces molécules aromatiques planes et il a été montré ensuite que cela pouvait très bien s'expliquer si l'on supposait qu'un mélange de niveaux par interaction configurationnelle avait eu lieu. Dans

1. STRUCTURE ET SPECTRE DU RADICAL DE L'ALCOOL ALLYLIQUE

- a) Structure chimique.
- b) Spectre après courte irradiation.
- c) Spectre après irradiation prolongée.

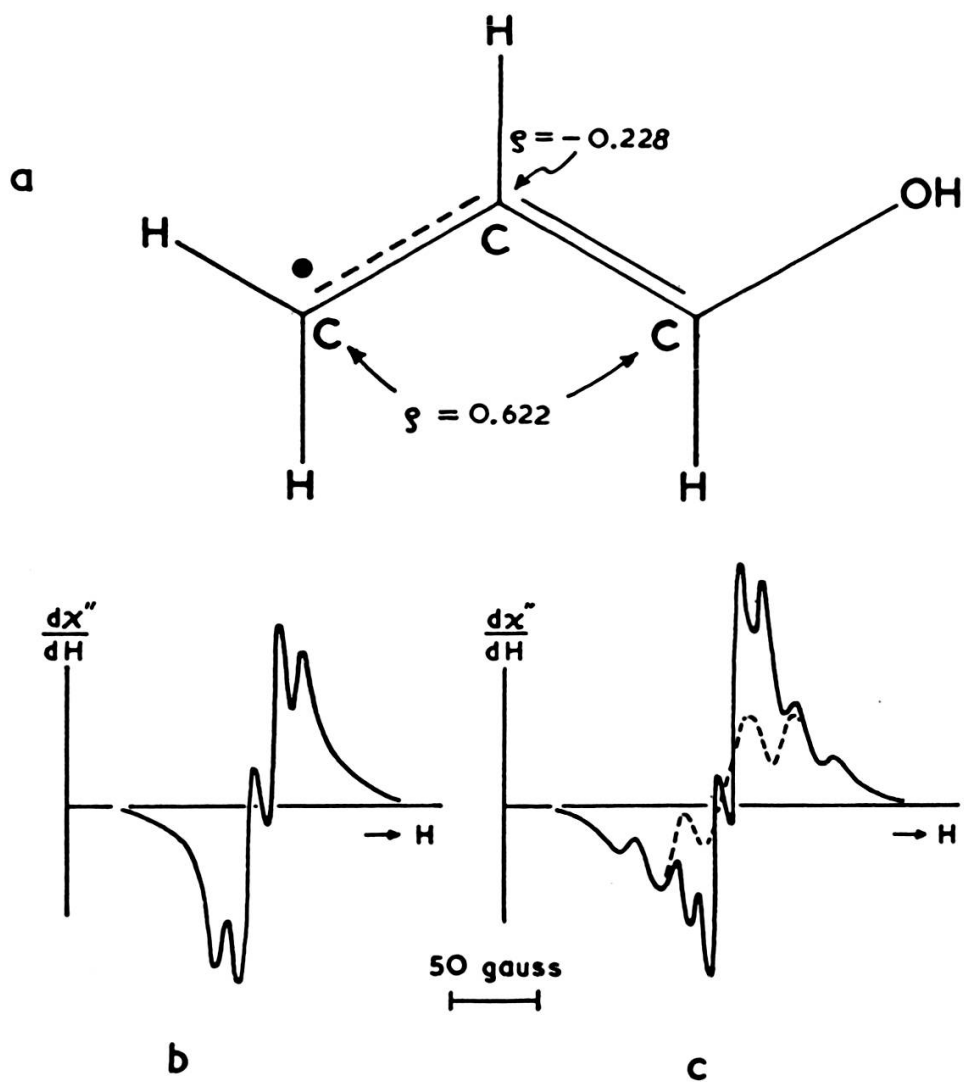


Fig. 1.

ce mélange, un des électrons, dans une orbite «  $\sigma$ .bonding » est attiré vers l'orbite «  $\sigma$ .antibonding » et, en conséquence, une partie de la densité de l'électron non apparié de l'orbite «  $\pi$  » est transférée à la liaison  $\sigma$ . Un des buts de la série d'expériences relatées dans cet exposé a été de voir si l'on pouvait étendre la même théorie à l'explication des spectres d'autres radicaux libres plans, mais non aromatiques.

Un des radicaux plans les plus simples que nous ayons étudié est celui formé à partir de l'alcool allylique,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ . Les radicaux sont formés quand les radicaux primaires OH extrayent un hydrogène —  $\alpha$  pour laisser un radical allyl avec électrons  $\pi$  sur les trois atomes de carbone, ainsi que le montre la figure 1 *a*. Ce radical adoptera donc une structure plane avec un groupe  $\text{CH}_2$  à un bout et un groupe  $\text{CH OH}$  à l'autre. Dans la théorie élémentaire, cet arrangement ne devrait pas montrer de structure hyperfine du spectre de résonance, mais en fait, on obtient un quartet clairement résolu, ainsi que le montre la figure 1 *b*. Ce quartet montre que trois seulement des protons sont couplés également à l'orbite moléculaire de l'électron non apparié et ce sont ceux du groupe  $\text{CH}_2$  et le proton isolé du groupe  $\text{CH OH}$ . Ce fait est confirmé par des calculs théoriques détaillés sur les densités de l'électron non apparié sur les trois atomes de carbone, et les résultats de ces calculs sont donnés à la figure 1 *a*. On voit que les atomes de carbone de l'extrémité ont plus de deux fois la densité de l'électron non apparié de l'atome central et il en résulte que la structure hyperfine à partir du proton attaché à cet atome central est très réduite et non résolue dans nos expériences. C'est également un trait caractéristique du travail sur les radicaux d'alcools qu'on n'y observe jamais aucune structure hyperfine due aux protons hydroxyle. Cela est sans doute dû, soit à une rotation rapide de la liaison OH, soit aux liaisons hydrogènes à travers le verre, ce qui produit un échange rapide de ces protons.

On peut voir par conséquent à partir de cet exemple spécifique que l'interaction configurationnelle peut expliquer la structure hyperfine des radicaux libres aliphatiques plans aussi bien que celle des radicaux aromatiques plans.

## 2. HYPERCONJUGAISON

Si le radical étudié n'a pas de structure plane, il est possible que l'orbite moléculaire de l'électron non apparié comprenne directement les orbitales de carbone  $\pi$  et les orbitales des protons adjacents. Ce type d'interaction se nomme « hyperconjugaison » et des structures hyperfines relativement

2. STRUCTURE ET SPECTRE DU RADICAL DE L'ALCOOL N-PROPYLIQUE

- a) Structure chimique.
- b) Spectre enregistré.
- c) Absorption intégrée et courbe théorique.

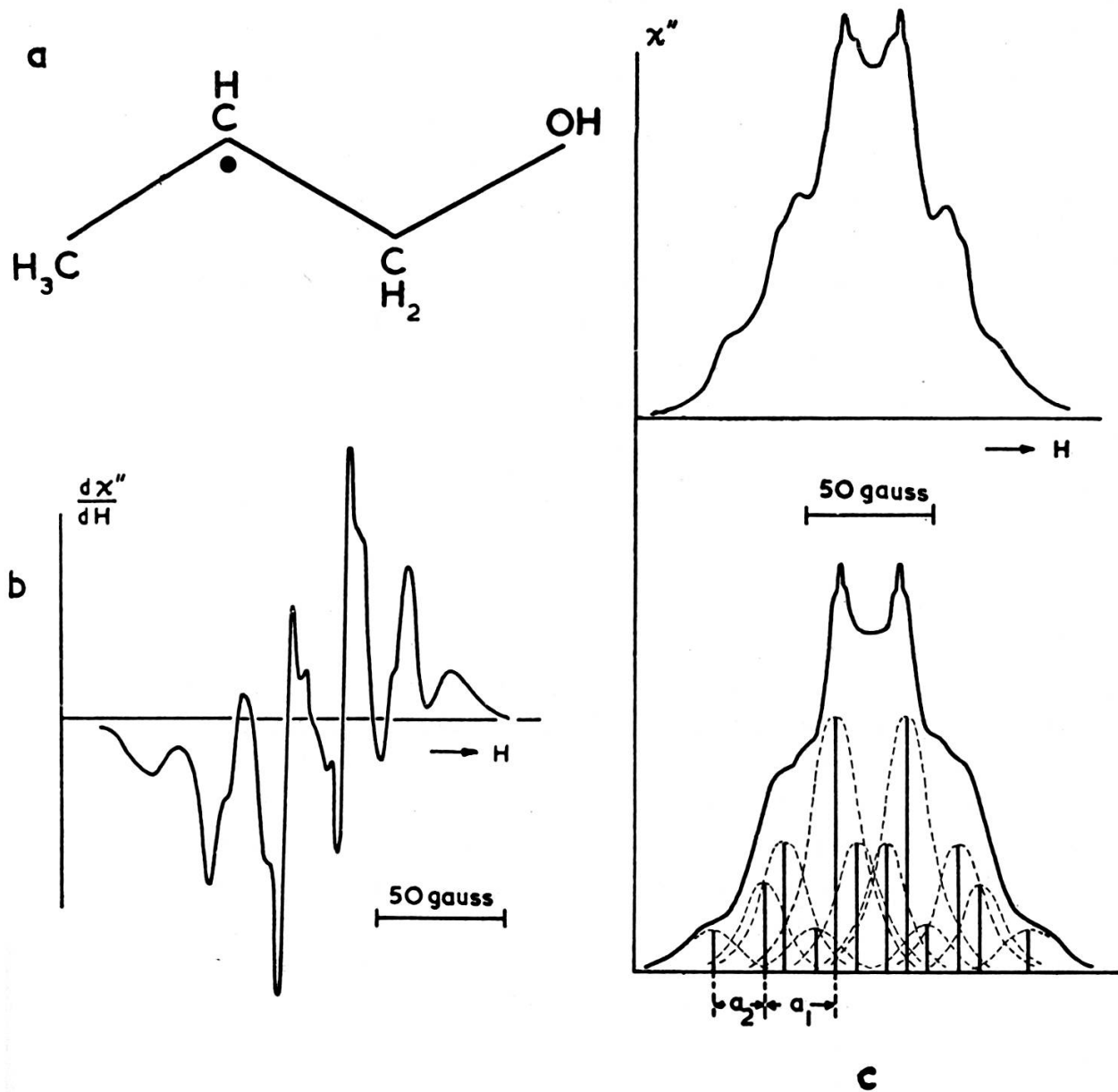


Fig. 2.

étendues peuvent être produites de cette manière. Quand deux groupes ou plus sont présents dans une molécule, il est possible pour tous ceux-ci de comprendre la densité de l'électron non apparié sur un atome de carbone central par une hyperconjugaison de cette sorte. Un des cas les plus simples de cette opération est le radical d'alcool isopropylique formé en ôtant l'hydrogène  $\alpha$  pour laisser deux groupes de méthyl également couplés. Ces six protons donnent une structure hyperfine à sept lignes avec une distribution binomiale dans leurs intensités, comme le montre la figure 3 *a*. Dans certains cas cependant, l'accouplement des différents groupes n'est pas égal et un exemple frappant de ce fait se trouve dans le cas du radical formé à partir d'alcool propylique normal,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ . Dans ce cas, le radical hydroxyle a arraché l'hydrogène  $-\beta$ , laissant une structure de radical ayant la forme montrée sur la figure 2 *a*. La structure hyperfine observée est montrée sur la figure 2 *b* et on voit qu'elle consiste en six lignes, chacune ayant une structure non résolue. Ceci indique que cinq protons sont couplés à l'orbite de l'électron non apparié, mais avec des constantes de couplage qui ne sont pas entièrement égales. L'interaction hyperfine est alors donnée par l'équation

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S_z + \left[ \sum_k^{\text{CH}_3} a_1 \cdot I_{kz} + \sum_k^{\text{CH}_2} a_2 \cdot I_{kz} + a_3 \cdot I_z \right] S_z$$

dans laquelle  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les différentes constantes de couplage pour les groupes de méthyl,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$ . Si l'on prend les différentes valeurs de ces constantes et que l'on dessine les spectres qui en résultent, on peut comparer les formes prévues avec celles observées expérimentalement et en déduire les valeurs correctes de  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Cette comparaison est montrée à la figure 2 *c* sur laquelle les valeurs prises pour les paramètres sont  $a_1 = 29$ ,  $a_2 = 20$  et  $a_3 = 14$  gauss. On peut remarquer que la forme du spectre est très sensible à un changement dans la valeur de ces paramètres. Le fait que  $a_3$  est beaucoup plus petit que les deux autres confirme à nouveau les théories d'orbite moléculaire et de « valence-bond » selon lesquelles la densité de l'électron non apparié à l'atome de carbone central sera réduite.

### 3. CHANGEMENT DE SPECTRES AVEC CONDITIONS OPÉRATOIRES

Une des études les plus intéressantes sur les radicaux contenus dans des verres à température basse est le changement de leur spectre en fonction de la température et des conditions opératoires. Un exemple frappant de

3. SPECTRES DU RADICAL DE L'ALCOOL ISO-PROPYLIQUE

a) 110° K.

b) 77° K.

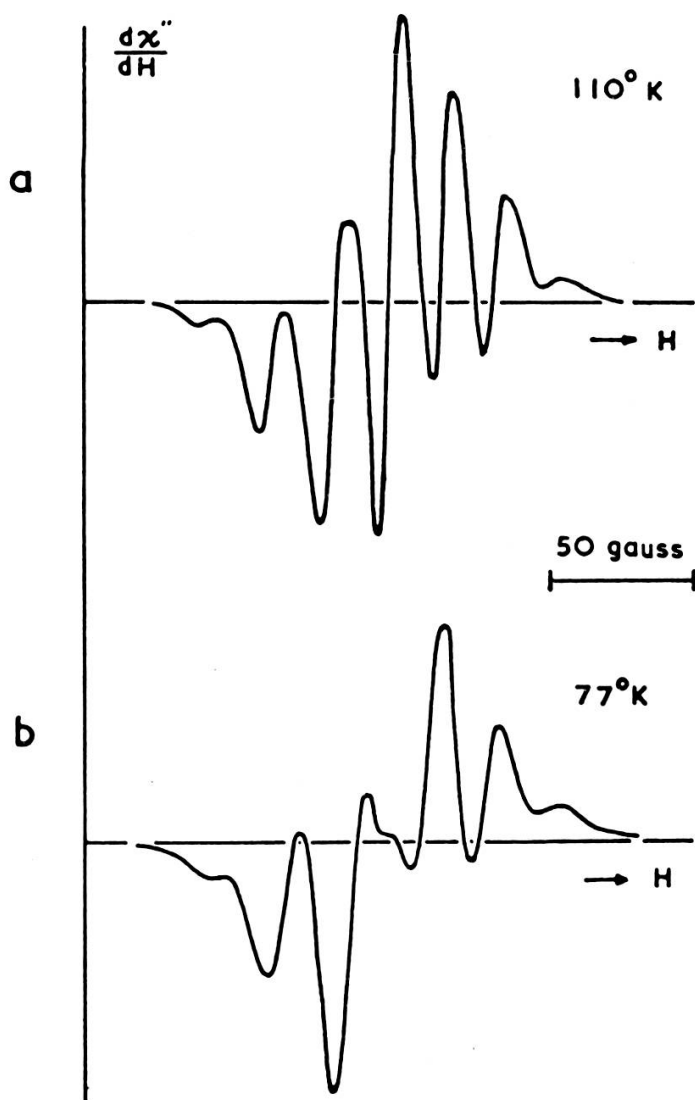


Fig. 3.

ceci est fourni par le changement du spectre de l'alcool isopropylique quand la température d'observation varie de 110° K à 77° K. Nous montrons les deux spectres observés sur les figures 3 *a* et *b* respectivement et l'on voit que le spectre normal à sept lignes, indiquant l'interaction égale avec six protons à 110° K, se change en un spectre à six lignes à la température de 77° K. On peut expliquer ce changement par une suppression du mouvement rotatoire des groupes méthyles à la température la plus basse et une réduction possible dans la fréquence d'échange du proton hydroxyle. Un autre exemple intéressant est le spectre à cinq lignes qui apparaît souvent quand un radical libre contenant un groupe  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  est irradié pendant un temps prolongé et que l'on élève légèrement la température du milieu. On peut voir ceci par une comparaison des figures 1 ' *b* ' et ' *c* ' et il est évident que le spectre à cinq lignes superposées a maintenant été produit, ainsi que le quartet d'allyl normal. Le nouveau spectre présente une légère modification de la valeur *g* par rapport à celle de l'électron libre, et on peut tenter d'expliquer cela par la formation intermédiaire d'un état diradical dans lequel il y a un fort couplage entre les deux groupes  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ .

Bien que beaucoup d'autres expériences soient nécessaires avant de tirer des conclusions sans aucune ambiguïté, il est évident que cette méthode d'investigation se révèle très utile dans une étude des mouvements et des interactions des radicaux libres.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. INGRAM, D. J. E. et GIBSON, J. F., Colloque A.M.P.E.R.E. (1957), *Archives des Sciences*, 10, 1957, 81.
  2. INGRAM, D. J. E., « Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance », *Butterworths*, 1958, ch. IV.
  3. JARRETT, H. S., *Journ. Chem. Phys.*, 25, 1956, 1289.
  4. WEISSMAN, S. I., *Journ. Chem. Phys.*, 25, 1956, 890.
  5. LEFKOVITZ, H. C., FAIR, J. et MATSEN, F. A., *Journ. Chem. Phys.*, 23, 1955, 1690.
  6. GIBSON, J. F., INGRAM, D. J. E., SYMONS, M. C. R. et TOWNSEND, M. G., *Trans. Farad. Soc.*, 53, 1957, 914.
  7. FUJIMOTO, M. et INGRAM, D. J. E., *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1958.
-