Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1956)
Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Résonance paramagnétique électronique de certains radicaux libres
Autor: Berthet, Ginette
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739014

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 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.);

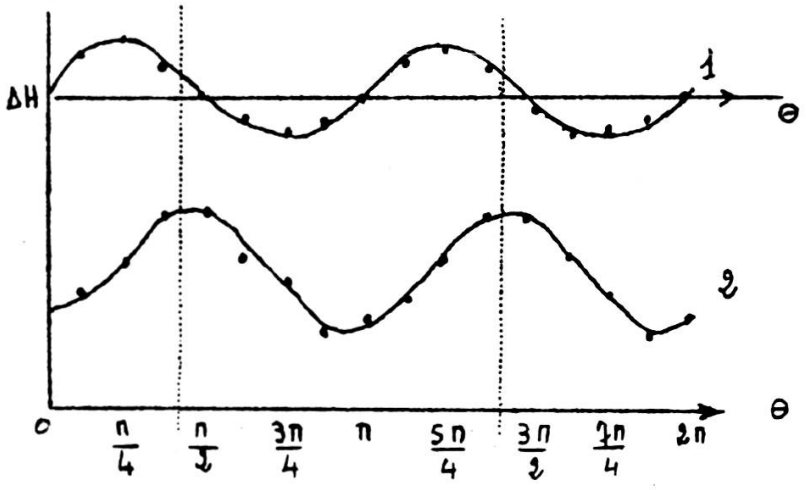
soit à forte puissance (3 W) avec une sensibilité de l'ordre de 10^{15} centres.

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

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

1.1 — *Monocristal* [3].

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).

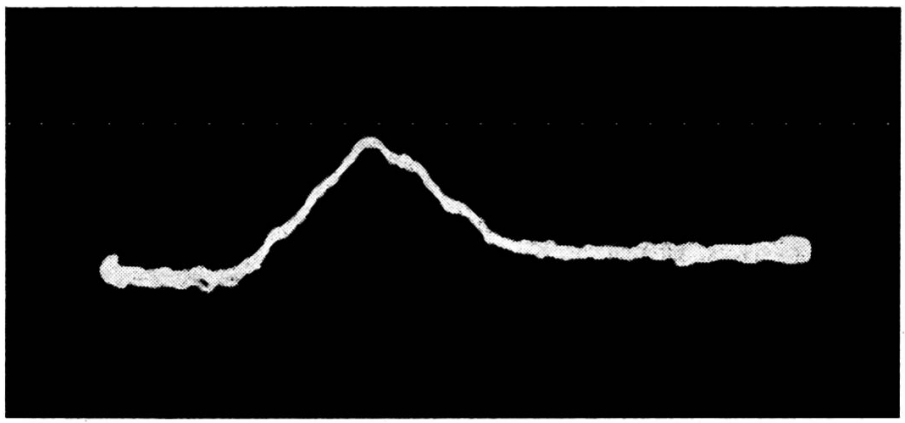


Fig. 2.

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° 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 $(C^6H^5)^2N-\underset{\underset{O}{|}}{N}-C^6H^2\ (NO^2)^3$, 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

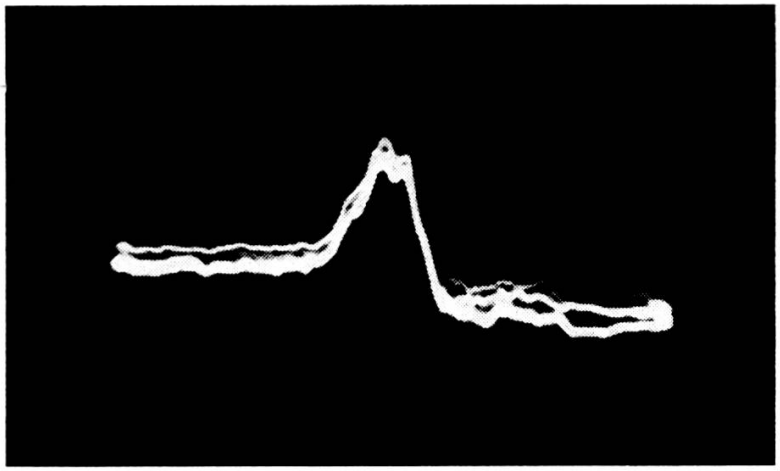
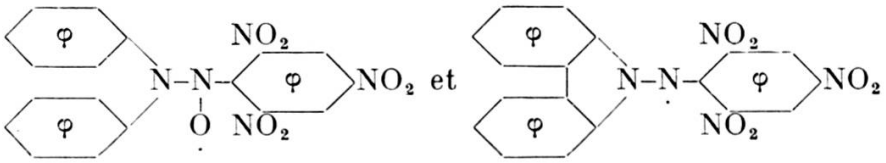


Fig. 3.

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'infirmer 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, Kikushi 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.