

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Observations sur le paramagnétisme de la phénothiazine et de quelques-uns de ses dérivés
Autor: Crosignani, E. / Franzosini, P. / Siragusa, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739611>

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: 17.07.2025

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

Observations sur le paramagnétisme de la phénothiazine et de quelques-uns de ses dérivés

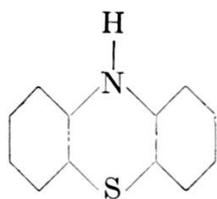
par E. CROSIGNANI, P. FRANZOSINI, G. SIRAGUSA et L. ZANOTTI

Institut de Physique et Institut de Chimie-physique de
l'Université de Pavia (Italie)

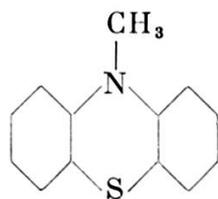
Summary

EPR spectra of free radicals formed in the sulphuric solutions of some phenothiazine derivatives have been observed. A brief discussion is given, trying to relate the experimental results to the possible radical structures.

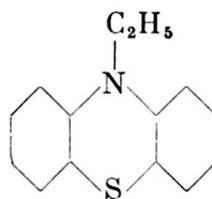
On a étudié les spectres de résonance paramagnétique électronique sur des solutions (préparées à froid) dans H_2SO_4 concentré ($d = 1,84$) des substances suivantes:



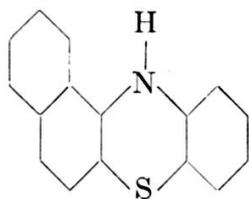
phénothiazine
(I)



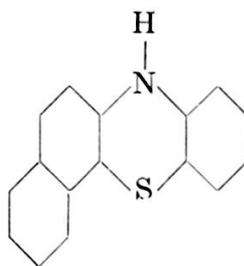
N-méthylphénothiazine
(II)



N-éthyl-phénothiazine
(III)



α -benzo-phénothiazine
(IV)

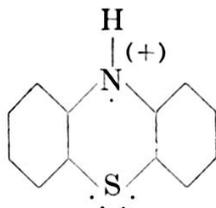


β -benzo-phénothiazine
(V)

Toutes les solutions employées avaient une concentration à peu près 0,01 M. On a travaillé en utilisant un spectromètre à 9 kHz, avec révé-

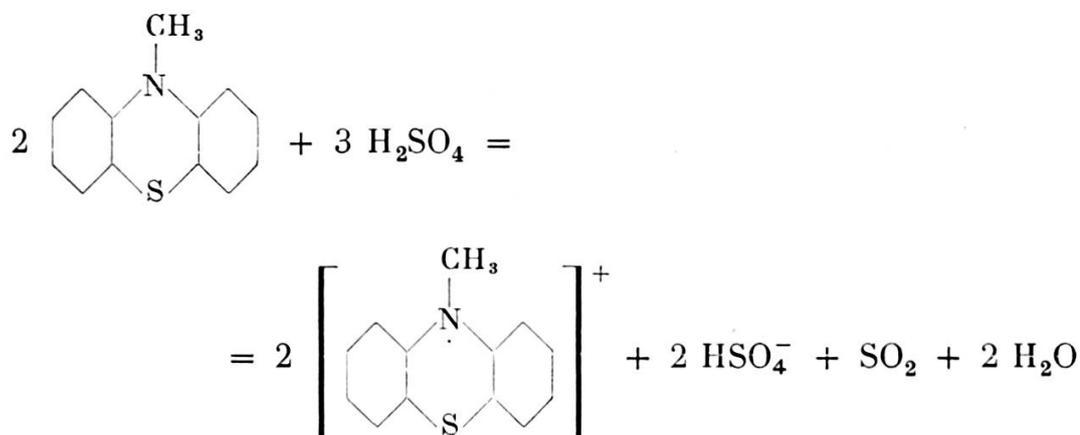
lation à sensibilité de phase, construit dans le laboratoire de notre Institut.

Le signal relatif à (I) (fig. 1) [1], après intégration, présente une structure à quatre pics, dont la résolution n'est pas complète. Encore avant la découverte de la R.P.E., L. Michaelis et coll. [2] avaient proposé pour le radical qui se forme de (I) en solution fortement acide la formule suivante:



Une telle formule est compatible avec le spectre observé, qui peut être interprété en termes d'interaction de l'électron célibataire avec le moment nucléaire de l'atome d'azote ($I = 1$) et avec celui de l'atome d'hydrogène ($I = \frac{1}{2}$). Cela est aussi en accord avec ce qui a été observé par J.-P. Billon et coll. [3] dans leur étude sur la forme radicalique qu'on peut obtenir par l'oxydation électrochimique de la phénothiazine en solution d'acétonitrile.

Pour ce qui concerne (II), on peut penser que la réaction suivante ait lieu en acide sulfurique concentré:



étant donné qu'au moment où cette solution a lieu il se manifeste un phénomène d'oxydoréduction.

Le signal reproduit en figure 2, après intégration, peut être reconstruit d'une manière satisfaisante à l'aide de six composantes d'intensités relatives 1:4:7:7:4:1, placées à des distances égales, ce qui conduirait à penser que l'électron célibataire est couplé d'une façon à peu près égale avec

l'atome d'azote et avec les trois atomes d'hydrogène méthyliques. Ces considérations ne sont naturellement valables qu'en première approximation. On ne peut pas exclure que l'on puisse trouver des constantes d'interaction différentes si l'on pouvait observer une structure plus résolue et prendre en considération toutes les 24 composantes que l'on peut prévoir à partir de la multiplicité du moment nucléaire de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène.

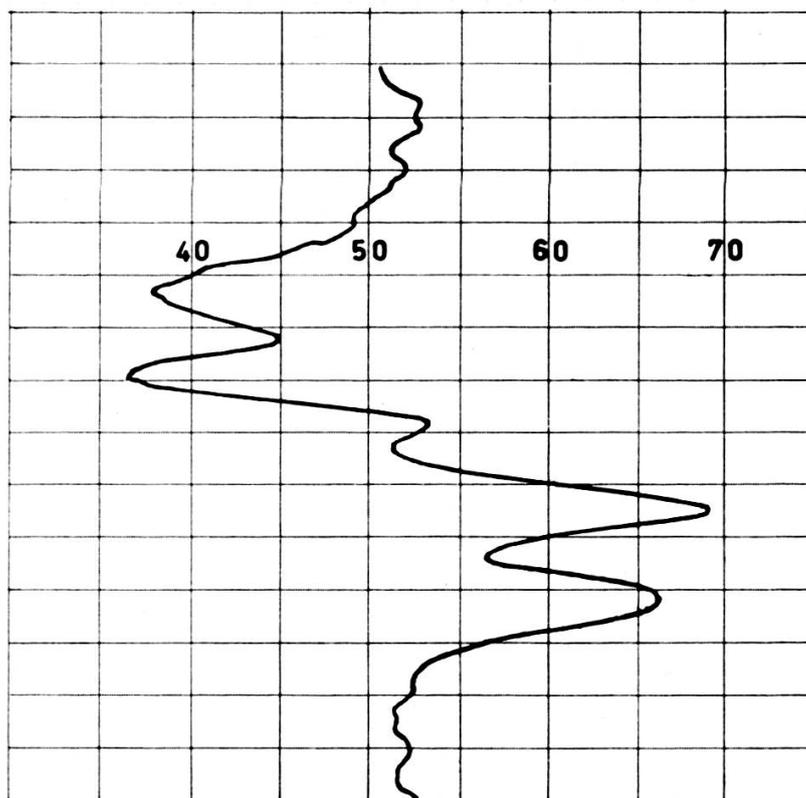


Fig. 1.

Tandis qu'il est évident qu'il existe une interaction de l'électron célibataire avec les protons méthyliques de (II), les modalités selon lesquelles cette interaction a lieu ne sont pas tout aussi évidentes. Si l'on suppose que la forme du radical relatif à (II) ait une structure plane, l'interaction en question pourrait s'expliquer en termes d'hyperconjugaison π [4]. Toutefois, la plupart des données bibliographiques relatives à la structure moléculaire de la phénothiazine ne sont pas en accord avec cette hypothèse. Par exemple, N. J. Leonard et L. F. Sutton [5], à partir de mesures de moments dipolaires, arrivent à la conclusion que cette molécule est pliée, par rapport à l'axe $N-S$, d'un angle égal à $140^\circ-150^\circ$. Ce n'est que

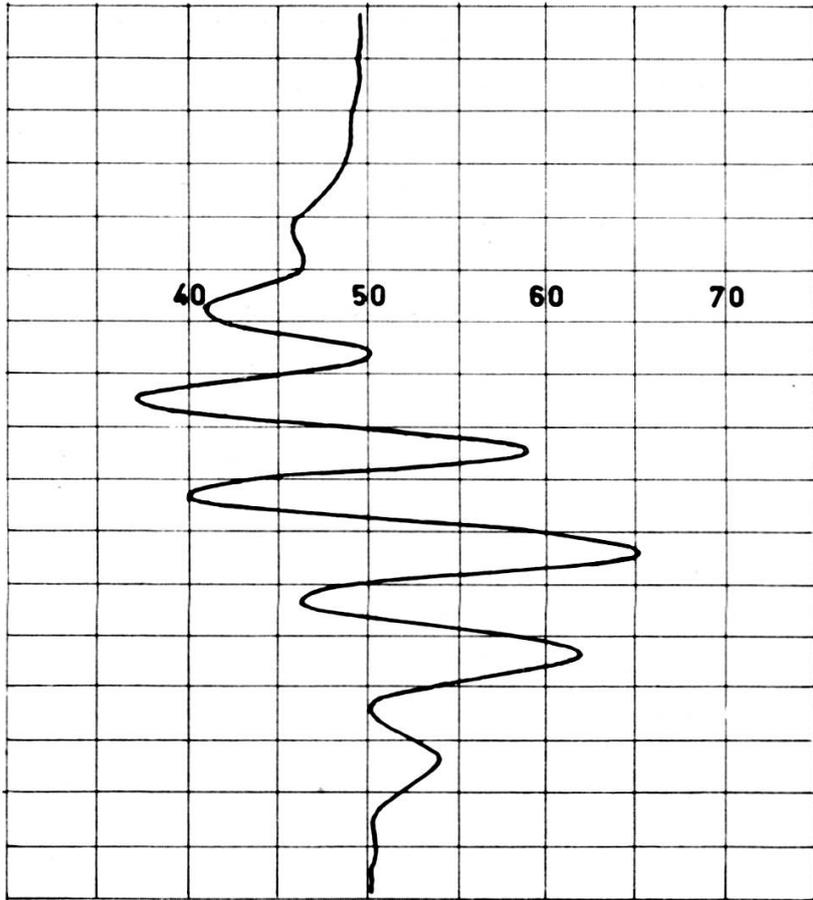


Fig. 2.

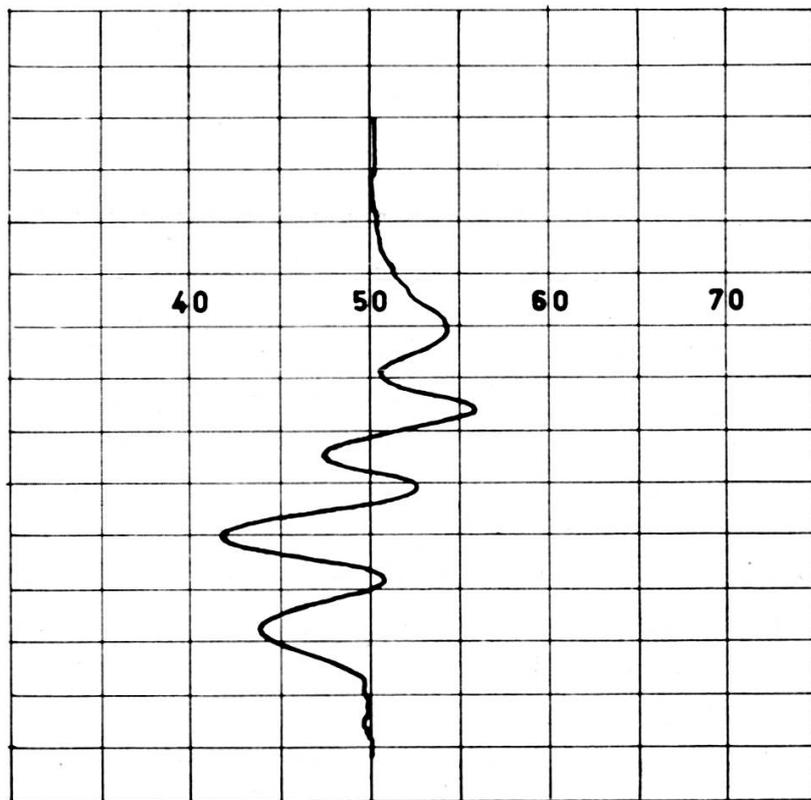


Fig. 3.

R. G. Wood et coll. [6] qui, se basant sur l'étude de la structure cristalline, n'excluent pas la possibilité que la molécule puisse être plane.

Evidemment, si la molécule n'est pas plane, l'hypothèse de l'hyperconjugaison π perd sans doute une partie de son efficacité: l'interprétation du signal de la figure 2 pourrait alors présenter des difficultés.

Le signal qui se rapporte à (III) est assez faiblement résolu, et ce fait pourrait être pris comme une preuve indirecte d'une interaction complexe de l'électron célibataire avec les noyaux d'hydrogène du groupe $-C_2H_5$: le grand nombre de composantes que l'on peut prévoir dans ce cas se traduirait justement par une résolution réduite.

La condensation (en position α ou β) d'un anneau benzénique au noyau de la phénothiazine n'altère pas de façon consistante la forme du spectre, comme on peut le voir, par exemple, si l'on compare le signal relatif à (V), reproduit sur la figure 3, à celui qui se rapporte à (I), illustré en figure 1.

En aucun cas on n'a pu observer des raies qui puissent s'attribuer aux protons des anneaux benzéniques. L'éventuelle observation de ces raies, en haute résolution, pourrait donner des indications utiles quant à la planarité, ou à l'absence de planarité, des formes radicaliques.

Des réponses plus approfondies aux questions soulevées par ces notes devraient pouvoir s'obtenir en soumettant les molécules étudiées à un traitement quanto-mécanique soigné.

BIBLIOGRAPHIE

1. Voir aussi: G. LANZI, G. SIRAGUSA et L. ZANOTTI, *C. R.*, 9^e Coll. Ampère, 274, 1960.
 2. MICHAELIS, L., S. GRANICK et M. P. SCHUBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 351, 1941.
 3. BILLON, J. P., G. CAUQUIS, J. COMBRISSE et A. M. LI, *Bull. Soc. Chim. France*, 2062, 1960.
 4. COULSON, C. A., « Valence », Oxford, 1953; D. J. E. INGRAM, « Free radicals », London, 1958.
 5. LEONARD, N. J. et L. F. SUTTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1564, 1948.
 6. WOOD, R. G., C. H. MCCAULEY et G. WILLIAMS, *Phil. Mag.*, 31, 79, 1941.
-