

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

Artikel: Résonance paramagnétique électronique de deux sels de phenazothionium
Autor: Ackermann, P. / Berthet, G. / Imbaud, J.P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739616>

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: 09.07.2025

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

Résonance paramagnétique électronique de deux sels de phenazothionium

P. ACKERMANN, G. BERTHET, J. P. IMBAUD, A. KERGMARD

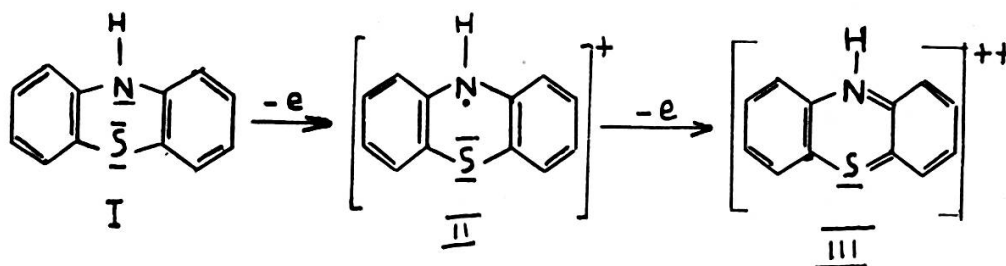
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand

La phénothiazine fournit des radicaux libres par oxydation [1]:

I: phénothiazine;

II: par perte d'un électron la phénothiazine donne une forme radicalique;

III: par perte d'un second électron le produit final d'oxydation apparaît.



La difficulté est d'oxyder partiellement la phénothiazine (apparition de la forme II) sans l'oxyder complètement, c'est-à-dire sans arriver à la forme III.

Des résultats à ce sujet ont été donnés ici-même [2]. Nous avons également étudié deux composés du radical II pouvant être obtenus à l'état de sel puisque le radical libre est un cation.

Au moment où nous obtenions nos premiers résultats, est paru un article [3] où était décrit le spectre de résonance paramagnétique électronique du radical II en solution obtenu par une oxydation électrolytique utilisant l'acétonitrile comme solvant.

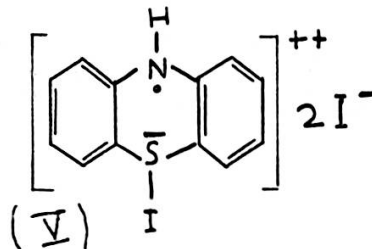
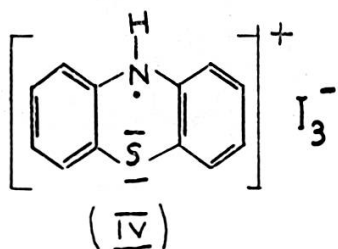
Le problème général étant fort complexe (au moins au point de vue chimique) il nous a paru néanmoins intéressant de poursuivre notre étude des sels du radical [4].

1° *L'iodure de phénazothionium :*

Nous avons d'abord préparé le produit selon la méthode classique [5]. L'analyse des cristaux d'iodure de phénazothionium donne les résultats suivants :

<i>C</i>	<i>H</i>
26,50	1,93
26,26	1,75
26,27	1,92

La proportion d'iode trouvée par cette analyse, serait de 2,7 atomes grammes par molécule de phénothiazine initiale. On peut admettre que les cristaux contiennent une proportion importante d'un dérivé analogue au perbromure de phénazothionium. La formule à attribuer à cet iodure ne paraît pas définitivement établie. On pourrait supposer une formule du type IV (périodure de phénazothionium) ou aussi bien V (complexe d'une molécule d'iode avec un atome de soufre)



L'analyse immédiate semblerait alors indiquer une proportion de 9% de phénothiazine dans les cristaux obtenus. On pourrait admettre également que les cristaux préparés sont constitués par un mélange de IV ou de V et de l'iodure de l'ion double III qui s'y trouverait dans une proportion de 26%.

Le spectre de RPE de la poudre cristalline se présente sous forme d'une raie unique très large (72 gauss) et très intense puisqu'elle peut être observée par la méthode vidéo.

Les solutions organiques se détruisent très rapidement et aucune étude de leur spectre d'absorption n'a été possible. Les solutions dans $\text{SO}_4 \text{H}_2$ concentré sont stables et sont actuellement étudiées.

Nous avons noté que les solutions dans l'acétone devenaient rapidement brunes ce qui nous a conduit à penser que le radical était détruit par le

départ d'une molécule d'iode, l'iodure du radical II n'étant pas stable, contrairement à son complexe avec l'iode.

Nous avons alors essayé de préparer un complexe iodé à partir d'une solution très concentrée d'iode dans l'acétone à laquelle nous ajoutons une solution concentrée de phénothiazine, les deux solutions ayant été préalablement refroidies à 0° C.

Nous obtenons un précipité fortement paramagnétique, raie unique mais beaucoup plus étroite (17 gauss) que précédemment. On constate d'ailleurs que si le précipité est soigneusement lavé à froid au chloroforme puis filtré, la raie se rétrécit encore (12 gauss).

En fait, la largeur de raie peut varier beaucoup avec le mode de préparation. Nous savons que les solutions du radical libre dans les solvants organiques comme le chloroforme se détruisent rapidement. Nous pensons que quel que soit le mode de préparation dans tous les cas nous n'avons probablement pas réussi à isoler la forme radicalique du produit final d'oxydation. Nous n'étudions pas un corps radicalique cristallisé pur mais une solution solide du radical libre intermédiaire dans le produit final d'oxydation.

Suivant la concentration de la poudre en radical libre, nous observons une raie plus ou moins large. Si cette concentration est forte la raie est large: c'est le cas des iodures préparés à partir de solutions dans le chloroforme. Si la concentration en radicaux libres diminue, la raie devient de plus en plus étroite; nous pensons que l'on a alors des solutions solides de plus en plus diluées et ceci s'explique en admettant que la largeur de la raie de RPE de la forme radicalique est essentiellement régie par des interactions dipôle-dipôle et que nous n'avons pas, à l'état solide, de rétrécissement d'échange notable.

Lorsqu'on refroidit la poudre à la température de l'azote liquide, on constate que la largeur de raie est sensiblement divisée par 2 ce qui prouve que les mécanismes la déterminant sont complexes.

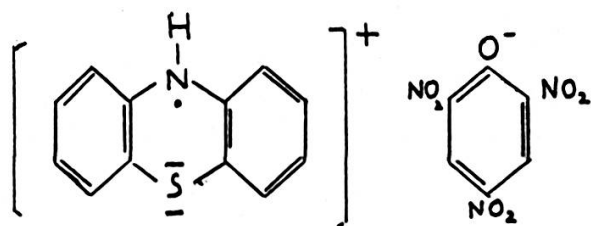
Cette étude sur les iodures présente un double intérêt: elle nous a d'abord permis de reprendre des travaux très anciens et de prouver d'une manière indiscutable que l'on avait attribué avec raison des structures semi-quinoniques à l'iodure de phénazothionium. Le comportement des solutions de l'iodure nous a amenés à donner un nouveau mode d'obtention. Elle nous a ensuite renseignés sur la nature des couplages déterminant la largeur de la raie de RPE des radicaux mis en jeu. Elle montre comment des considérations du domaine de la physique et du domaine de la chimie sont nécessaires conjointement pour élucider des problèmes aussi complexes

que la formation et l'évolution des radicaux libres lors de réactions chimiques. La RPE permet également la détermination du taux de radical libre formé.

2. *Le picrate de phénazothionium :*

Il a été préparé par la méthode classique.

On peut lui associer la formule :



Or, l'analyse donne :

C: 50,38% 50,13%
H: 2,92% 2,96%
N: 12,82% 12,76%

En théorie :

C: 50,50%
H: 2,57%
N: 13,09%

Les pourcentages de carbone et d'azote sont à la limite des erreurs permises. Quoi qu'il en soit, étant donnée la difficulté de purification de ces produits, nous considérerons que le corps obtenu contient une proportion très importante de picrate de phénazothionium.

Le spectre de RPE, de la poudre cristalline, est représenté par la photographie qui en donne la dérivée.

La raie centrale est très intense et peut être observée directement à l'oscillographe.

De part et d'autre de cette raie centrale, étroite, se superpose une raie beaucoup plus large (183 gauss) et moins intense, correspondant pratiquement au même facteur de décomposition spectroscopique.

L'existence de deux raies de résonance conduit à penser à la coexistence de deux formes radicaliques ou, du moins, de deux solutions solides de concentrations radicaliques différentes.

L'examen du spectre montre que la forme radicalique qui donne une raie large est en proportion beaucoup plus faible dans la poudre.

La littérature relative à ce sujet fait état de l'existence de deux picrates, l'un brun et l'autre vert et la coexistence des formes radicaliques de ces deux picrates pourrait être la cause de l'existence des deux raies.

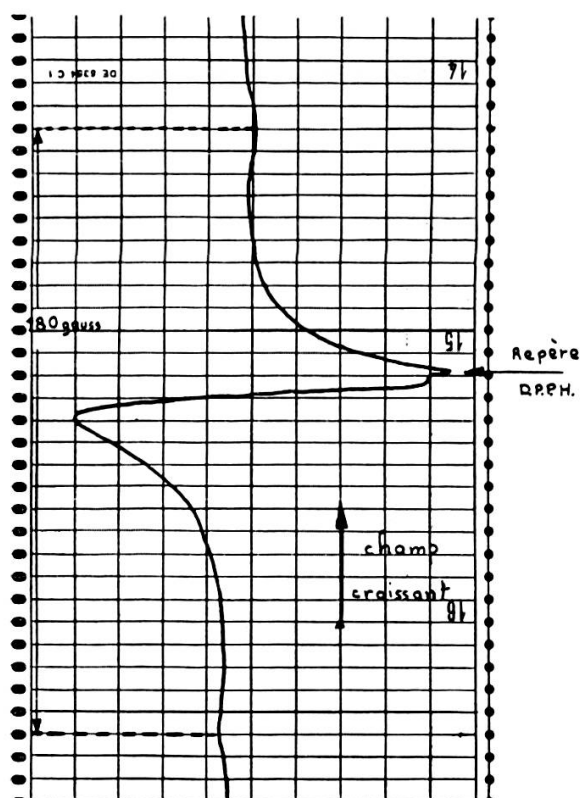


Fig. 1.

Dérivée de l'absorption RPE du picrate de phenazothionium

a) facteur g et largeur

$$g = 2,0065 \pm 0,0005$$

$\Delta H = 180$ gauss et 15 gauss.

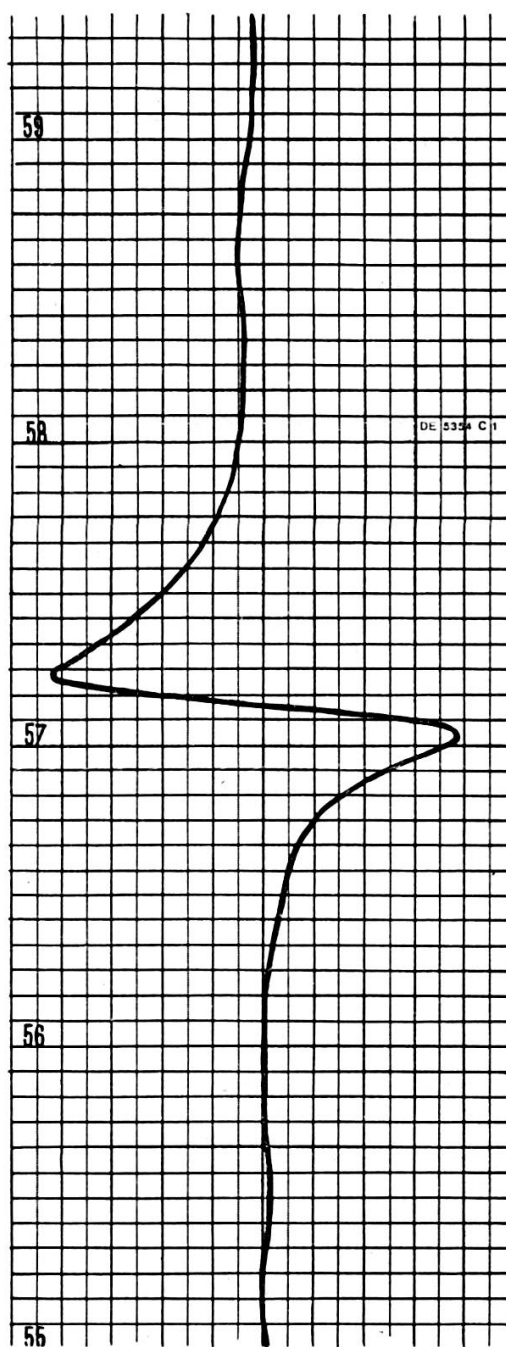


Fig. 2.

Picrate de phezothonium

b) forme de la raie.

BIBLIOGRAPHIE

1. DEWAR, M. J. S., "The electronic theory of organic chemistry", Oxford University press, London 1949.
 2. LANZI, G., G. SIRAGUSA, L. ZANOTTI, *Compte Rendu du 9^{me} Colloque Ampère*, 1960, p. 274.
 3. BILLON, J. P., G. CAUQUIS, J. COMBRISSE et LI (AM), *Bull. Soc. Chem.*, 2062 (1960).
 4. ACKERMANN, P., Thèse de doctorat d'Université Clermont-Ferrant, mai 1961.
 5. PUMMERER and GASSNER, *Ber*, 6, 2321 (1913).
-