Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 11 (1958)

Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Influence des forces intermoléculaires sur l'absorption de résonance paramagnétique des radicaux libres organiques

Autor: Wahler, B.E. / Thom, H.G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738877

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: 09.08.2025

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

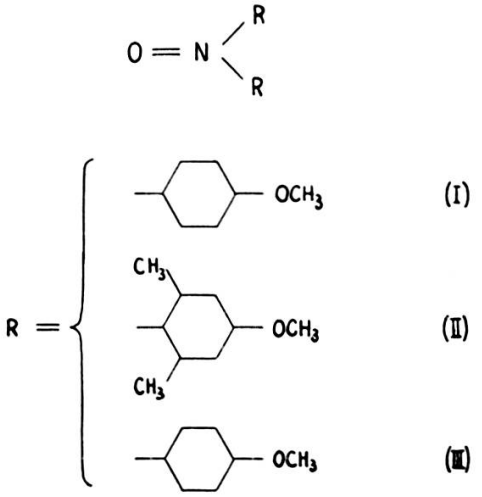
Influence des forces intermoléculaires sur l'absorption de résonance paramagnétique des radicaux libres organiques

par B. E. Wahler et H. G. Thom

Académie Allemande des Sciences à Berlin, Institut de Médecine et Biologie, Division Physique et Kreislaufforschung.

Partant de l'idée que, en raison de l'absence de groupes spéciaux fonctionnels, les hydrocarbures cancérigènes agissent probablement par la formation de combinaisons moléculaires [1], l'examen des qualités physico-

Tableau I.



chimiques des cancérogènes [2] aboutissait à la conception que le vaste système de résonance des électrons π délocalisés existant pour toutes ces substances, serait à même, soit directement par l'interaction obtenue surtout avec des ferments rédoxes, soit indirectement en passant par l'acide

---

[1] Sur l'existence de telles combinaisons moléculaires v. N. G. PH. Buuhoi et P. Jaquinon, C. R. Acad. Sci. Paris, *234*, 1056, 1956.

[2] A. Pullman et B. Pullmann, nous en donnent un abrégé dans *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Paris 1955.

nucléique ou par des protéines, d'influencer les radicaux intermédiaires dans le cas de réactions monovalentes (un transfert d'électrons). Quoiqu'on connaisse déjà des radicaux libres de la série des ptéridins et des phénacines [1], on s'est servi, pour examiner de près cette possibilité d'interaction, de radicaux organiques très stables I, II, et III qui dérivent du dioxyde d'azote. (Tableau I).

En rapport avec les combinaisons, nous avons examiné dans une autre recherche, en variant les substituants R, l'influence du système de résonance rattaché au groupe — NO (oxyde d'azote) sur l'électron célibataire [1].

A cause de la solubilité relativement réduite de ces radicaux on était, dans la plupart des cas, obligé d'employer des mélanges de solvants.

On s'est servi des solvants fondamentaux mentionnés ci-après: acétone, acétate d'ethyle, acétate de méthylglycol, éther de diméthylglycol.

Comme deuxième constituant, on se servait des constituants du complexe même, c'est-à-dire pour les radicaux I et II: nitrobenzol, meta- et para-dinitrobenzol, trinitrobenzol symmétrique, nitrométhane,tetranitrométhane.

Pour le radical III: anisole, aniline, meta-toluidine, mésitine, mésitylène, naphtalène, pyrène, benzopyrène, benzanthracène.

Du fait que les concentrations les plus fortes des radicaux se montaient à:

1,2% pour le radical I
0,2% pour le radical II
3,5% pour le radical III

on a seulement pu constater à la température ambiante, la coloration plus intense, qui est typique pour les complexes de trinitrobenzol, et cela en dépendance évidente de la concentration. On a pourtant pu obtenir de meilleurs effets par refroidissement à environ 190° K.

L'absorption de résonance paramagnétique de ces solutions, mesurée à l'aide d'un dispositif « kryostat » monté dans un spectrographe du type 3,2 cm montrait, comme marque distinctive, un déplacement du facteur g, qui augmente à mesure que l'affinité du complexe augmente en tendant vers la valeur obtenue pour l'électron totalement découplé de facteur $g =$ 2,0023.

La largeur de demi-intensité augmentait dans la plupart des cas, mais on n'arrivait pas à constater une dépendance analogue.

---

[1] En contraste avec la formulation classique du trait de valence il y a certainement aussi un déplacement des électrons libres sur tout le système de résonance.

En comparaison avec l'effet du solvant déjà observé par nous [2], il faut constater une différence nette par rapport à la quantité. Dans les cas d'un grand élargissement des raies, on a déjà pu obtenir une décompo-

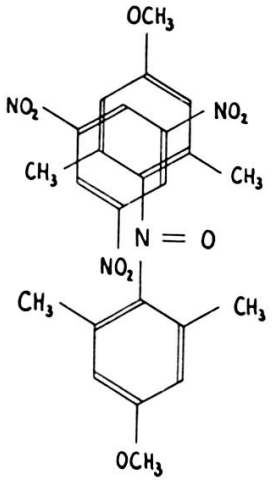
TABLEAU II.

$\frac{M}{80}$ — *radical II à une température de 290° K en acétate de cellosolve/acétone*

solvant pur	Saturé en meta dinitrobenzène	Saturé en trinitrobenzène sym.
2,0065	2,0049	2,0038
∓ 0,0005	∓ 0,0005	∓ 0,0008

sition hyperfine pourvu que la concentration fut déjà relativement forte — ce qui représentait une amélioration considérable de la précision des mesures.

TABLEAU III.



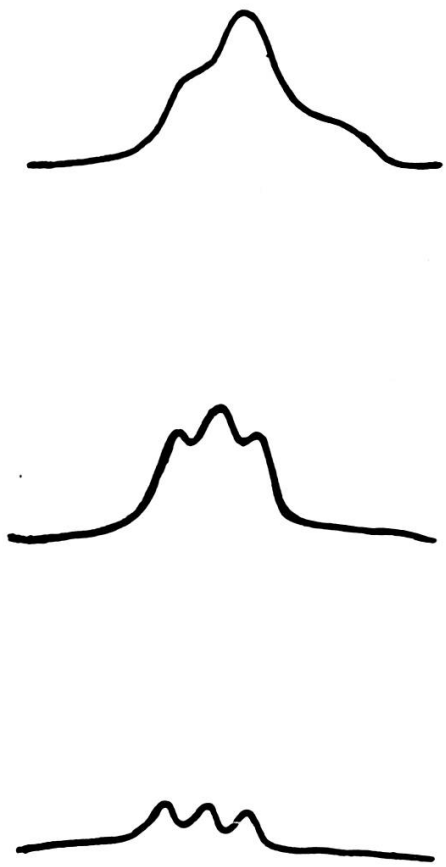
Il faut supposer qu'il s'agit ici d'un effet d'écran moléculaire diminuant le rétrécissement d'échange. Quant aux possibilités d'interaction intermoléculaire ci-après mentionnées:

1. Orientation de dipoles;
2. Induction des systèmes chargés polarisables, (formation du complexe);

3. Effet quantique de perturbation de deuxième ordre, (effet de dispersion);
4. Effet sur les états moléculaires mésomères.

On peut admettre que, par rapport à l'effet du solvant, avant tout la possibilité 1) et par suite de la concentration élevée, la possibilité 3) agissent

Tableau IV.



ensemble, tandis que les combinaisons moléculaires des substances susmentionnées agissent probablement sur les mécanismes 2) et 4).

La formation des complexes π (v. tableau 3) en vertu de la pénétration des nuages électroniques π des systèmes aromatiques entraîne obligatoirement, par une perturbation des relations de mésomérie, une influence sur la localisation de l'électron libre, puisque d'après les mesures de Briegbleb et de ses collaborateurs, les groupes N-O (d'oxyde d'azote) fortement polaires s'approchent jusqu'à 3 Å du plan des hydrocarbures cycliques.

Du point de vue chimique, cette perturbation est mise en évidence par une instabilisation considérable de la composante du radical. C'est pour cela qu'on a expérimenté avec des solutions surfondues ou congelées, comme par exemple du verre, sans qu'on puisse constater de nouveaux effets. Les structures hyperfines asymétriques obtenues par D. BIJL et A. ROSE-INNES [3] et par G. BERTHET [4] peuvent seulement être constatées quand au cours du processus de refroidissement, le radical est précipité sous forme polycristalline, ou ne se dissout pas complètement (G. BERTHET, 25% solution). Le triplet de la structure hyperfine du radical «effectivement» dissout se superpose ensuite au signal simple de la partie polycristalline encore en suspension, en comparaison duquel il est déplacé en vertu de l'effet prouvé par nous et obtenu avec les molécules du solvant. L'effet graduel des solvants de ROSE-INNES correspond au « shift » respectif de la structure hyperfine.

La dépendance de température de la partie polycristalline se produit par la prépon dérance de l'effet d'interaction spin-réseau. Les mesures de G. BERTHET et les nôtres faites sur le radical I (v. tableau 4) sont faciles à interpréter, si l'on suppose un « shift » d'environ 3 gauss. La propriété anisotropique du radical I a été mesurée entre temps par GORDY et ses collaborateurs.

L'effet asymétrique basé sur la disposition particulière des molécules dans la cellule élémentaire de cristal (par exemple le chlorure de cuivre) n'a pas pu être observé dans le cas mentionné. Cette affirmation ne peut pas être discutée, puisque cet effet aurait également dû se produire pour les substances polycristallines.

LITTÉRATURE

1. Y. FELLION et J. UEBERSFELD, *Arch.des.Sci.*, *10*, 95, 1957.
2. H. G. THOM, B. E. WAHLER und G. SCHOFFA, *Z.f. Naturforsch.*, im Erscheinen.
3. D. BIJL u. A. ROSE-INNES, *Phil. Mag.* (Ser. 7), *44*, 1187, 1953.
4. G. BERTHET, *Arch. des. Sci.*, *10*, 98, 1957.