

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Résonance paramagnétique de radicaux libres produits par irradiations UV
Autor: Ingram, D.J.E. / Gibson, J.F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738748>

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: 30.03.2025

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

Résonance paramagnétique de radicaux libres produits par irradiations U.V.

par D. J. E. INGRAM et J. F. GIBSON

Université de Southampton

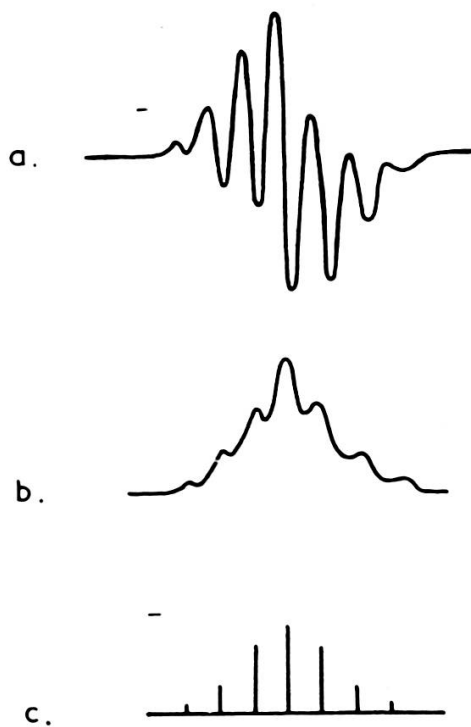
Un certain nombre de radicaux libres produits par irradiation aux rayons X ou aux rayons γ ont été étudiés depuis quelque temps par les techniques de résonance électronique. L'interprétation du spectre qui en résulte est souvent ambiguë en raison du fait que l'emploi d'énergies élevées d'irradiation peut provoquer diverses modifications de structure. Si, au contraire, on utilise l'irradiation ultraviolette, la décomposition est beaucoup plus limitée, et on peut tirer des conclusions plus précises sur la nature des radicaux formés.

En nous basant sur ces remarques, nous avons entrepris une étude systématique des radicaux libres formés par irradiation ultraviolette et les résultats préliminaires [1] démontrent que cette technique peut être très utile. Puisque l'énergie utilisable pour rompre la liaison chimique est relativement petite, le composé étudié doit être conservé dans une substance ayant la structure d'un verre. Les deux fragments moléculaires qui sont formés peuvent alors s'échapper, faisant fondre le verre à leur passage, mais le verre doit pouvoir se reformer immédiatement et empêcher ainsi la réunion des radicaux [2]. Dans ce cas les radicaux se trouvent enfermés dans la structure du verre et une concentration assez grande peut être produite en quelques heures d'irradiation. Les verres les plus appropriés sont ceux formés par des hydrocarbures portés à la température de l'oxygène ou de l'azote liquide et la plupart de nos expériences ont été faites avec de tels verres. On s'est aperçu que les signaux disparaissent toujours quand le verre est chauffé et que les radicaux peuvent alors se regrouper. La plupart des mesures ont été faites à 3 cm de longueur d'onde et les échantillons ont été soit irradiés extérieurement et ensuite rapidement transférés dans un résonateur froid, soit irradiés « in situ », ce qui permet l'étude directe de l'accroissement de la concentration en radicaux [3].

Les mesures initiales [1] ont montré que des quanta d'énergies différentes devaient nécessairement briser des liaisons chimiques différentes. Ainsi des radicaux benzyl peuvent être formés à partir du chlorure de benzyle ou du chlorure de toluène si les verres sont irradiés avec la radiation de $\lambda = 254 \text{ m}\mu$, mais ceci n'est pas vrai s'ils le sont avec la radiation de $\lambda = 366 \text{ m}\mu$. Le peroxyde d'hydrogène, par contre, peut être décomposé en radicaux OH par les radiations $366 \text{ m}\mu$ ou $254 \text{ m}\mu$. On peut voir, par conséquent, que cette technique fournit une méthode sensible et directe pour déterminer l'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique particulière.

Il est également possible de produire des radicaux secondaires si les produits initiaux de photo-décomposition peuvent réagir avec des constituants du verre. Un bon exemple de ce cas est fourni par l'étude des verres contenant du peroxyde d'hydrogène et des mélanges d'alcools. Les radicaux OH sont formés comme premier acte de photolyse et ceux-ci retirent ensuite un atome d'hydrogène à l'alcool pour former une molécule d'eau et laisser un radical dérivé de l'alcool. Un exemple typique du spectre de résonance obtenu par un tel système est illustré dans la figure jointe. Elle représente l'absorption observée dans un verre d'alcool isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{CH.OH}$ contenant environ 0,1 M de peroxyde d'hydrogène, après irradiation avec une lumière UV de $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ [4]. La courbe (a) est la dérivée du signal, enregistrée directement, (b) est la courbe d'absorption intégrée, d'une largeur totale de 120 gauss, et (c) la structure hyperfine théorique qui serait obtenue à l'aide d'un modèle constitué par six protons également couplés.

Un tel spectre démontre clairement que le radical OH a arraché l'hydrogène central, laissant un radical du type $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \dot{\text{C}}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$. L'orbite moléculaire de l'électron non apparié comprend donc également les six protons des deux groupes méthyle, mais n'a pas une interaction impor-



tante avec celui du groupe hydroxyle, comme on pourrait s'y attendre. La séparation extérieure de 120 gauss montre que l'électron non apparié interagit avec chacun des six protons pendant environ 4% de son temps.

Il est évident qu'un tel spectre peut donner une indication décisive sur la nature du radical formé au cours de l'irradiation et si plus d'un radical est présent, ceux-ci peuvent normalement être différenciés par leurs différentes structures hyperfines. Un programme systématique est maintenant entrepris pour étudier différents systèmes de radicaux formés par irradiation U.V., et pour déterminer les courbes de croissances et de décroissance du nombre de radicaux formés.

1. INGRAM, D. J. E., W. G. HODGSON, C. A. PARKER et W. T. REES, *Nature*, **176**, 1227 (1955).
 2. NORMAN, I. et G. PORTER, *Proc. Roy. Soc., A.*, **230**, 399 (1955).
 3. INGRAM, D. J. E., *Analyst*, **81**, 681 (1956).
 4. GIBSON, J. F., D. J. E. INGRAM, M. C. R. SYMONS et M. TOWNSEND, *Trans. Faraday Soc.* (in press).
-