

- [23] *A. Matsuzaki & S. Nagakura*, unpublished data.
[24] *G. Herzberg*, 'Electronic Spectra of Polyatomic Molecules', van Nostrand Reinhold Company, 1966.
[25] *G. C. Wick*, *Z. Physik* 85, 25 (1933).
[26] *J. R. Eshbach & M. W. P. Strandberg*, *Phys. Rev.* 85, 24 (1952).
[27] *W. Hüttner & K. Morgenstern*, *Z. Naturforsch.* 25, 547 (1970).
[28] *R. E. Moss & A. J. Perry*, *Mol. Physics* 25, 1121 (1973).
[29] *W. Goetz, A. J. McHugh & D. A. Ramsay*, *Canad. J. Physics* 48, 1 (1970).
[30] *J. Paldus & D. A. Ramsay*, *Canad. J. Physics* 45, 1389 (1967).

58. Effets de l'environnement sur le couplage hyperfin du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$

par Théo Berclaz et Michel Geoffroy

Département de Chimie Physique, Ecole de Chimie
30, quai E. Ansermet, 1211 Genève 4

(10.XI.77)

Matrix effects on the hyperfine coupling of $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$

Résumé

Le radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ est piégé dans un monocristal de Ph_3PBH_3 irradié. Après élévation de température à 130 °C, ce radical se réoriente pour occuper des sites inéquivalents dans la matrice cristalline. Contrairement à la constante de couplage anisotrope, la constante de couplage hyperfin isotrope avec ^{31}P est très sensible à l'environnement du radical. Une explication est proposée pour rendre compte de cet effet de matrice.

Introduction. - L'étude par RPE. de composés paramagnétiques piégés dans des matrices cristallines constitue certainement l'une des méthodes les plus efficaces pour accéder à la structure de radicaux organiques. Ces dernières années, de très nombreuses espèces radicalaires résultant de l'action des rayons ionisants sur des substances organiques et organométalliques ont été étudiées à l'aide de cette technique [1]. Cependant, lors de telles investigations, l'influence de la matrice cristalline sur les constantes de couplage est le plus souvent négligée et nous nous proposons de mettre en évidence l'effet de ces contraintes sur la répartition du spin dans le radical diphénylphosphinyle.

Très récemment, ce radical phosphoré a été étudié dans trois matrices cristallines différentes: Ph_3P [2], Ph_3PO et $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ [3]. Nous donnons ici les paramètres RPE. de ce radical piégé dans un monocristal de Ph_3PBH_3 et rapportons comment, à l'intérieur du même cristal moléculaire, la réorientation de $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ provoquée par une élévation de température se répercute sur la structure du radical.

Résultats expérimentaux. - Le triphénylphosphine-borane a été synthétisé à partir du triéthylphosphine-borane et de la triphénylphosphine [4]. Les monocristaux sont formés par lente évaporation d'une solution benzénique. Ces monocristaux appartiennent au groupe $P2_1$ et contiennent huit molécules par maille [5]. L'irradiation est effectuée à température ordinaire à l'aide d'un tube muni d'une anticathode de tungstène et les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre *JEOL-ME IX* (9,5 GHz) permettant de travailler à température variable.

Une irradiation de 1/2 h (30 kV, 20 mA), à 10 °C, permet de piéger presque exclusivement le radical Ph_3PBH_2 [6], une irradiation de 5 h (40 kV, 40 mA) à température ordinaire provoque l'apparition de signaux supplémentaires marqués A sur la *Figure 1a*. Au cours du temps, après irradiation à température ordinaire, le spectre de Ph_3PBH_2 disparaît progressivement alors que l'intensité des signaux A augmente.

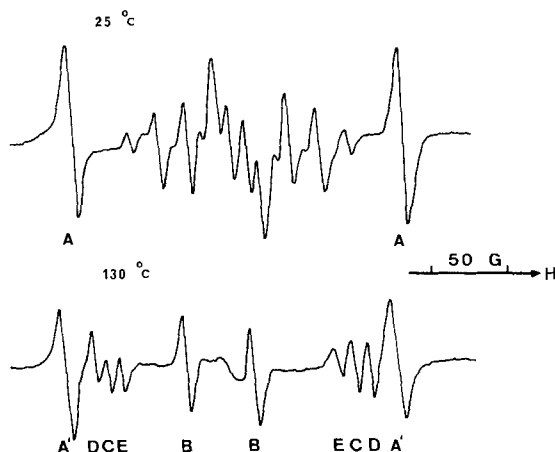


Fig. 1. Spectre RPE. d'un monocristal de Ph_3PBH_3 après irradiation aux rayons X

Tableau 1. Paramètres RPE. du radical $Ph_2\dot{P}$ obtenus avant chauffage à 130°

Site	Valeurs principales	Cosinus directeurs			Angle $g_{max} T_y$	A_{iso}	τ_y	c_p^2	c_s^2
		λ	μ	ν					
A_1	2,009	0,138	0,598	-0,789	87,6°	155	164	0,79	0,04
	2,004	-0,180	-0,768	-0,613					
	2,002	-0,973	0,227	0,001					
	319 G 75 72	0,989	-0,142	0,013					
A_2	2,009	0,089	0,571	-0,815	89°	152	164	0,79	0,04
	2,004	-0,538	-0,660	-0,522					
	2,001	-0,837	0,486	0,248					
	316 G 75 66	0,874	-0,429	-0,224					

Le recuit à 130 °C d'un cristal irradié provoque la disparition rapide du radical localisé sur le bore.

Les signaux A résultent clairement d'une espèce paramagnétique présentant une interaction hyperfine avec ^{31}P et piégée dans deux sites cristallographiques différents. Les constantes de couplage des radicaux A et leur tenseur \bar{g} sont donnés dans le *Tableau 1* en présence des directions principales correspondantes. La décomposition en contributions isotrope et anisotropes permet d'accéder aux caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron non apparié au niveau du phosphore (*Tableau 1*). Seule la combinaison de signes donnant une densité de spin inférieure à 1 a évidemment été retenue.

On constate que le spin est essentiellement localisé dans une orbitale p de l'hétéroatome et, qu'en outre, la direction de cette orbitale (donnée par celle de T_{\parallel}) est très sensiblement perpendiculaire à la direction de g_{\max} . Ceci correspond à ce que prévoit la théorie pour un radical du type AB_2 et permet d'identifier les signaux A comme résultant du piégeage de $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ (*Fig. 2*).

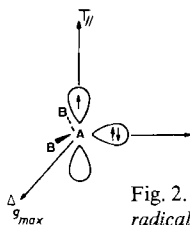
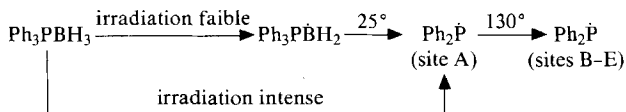


Fig. 2. Système de référence pour un radical AB_2

Un chauffage prolongé à 130° du cristal irradié provoque progressivement une décroissance des signaux A et l'apparition de signaux supplémentaires marqués B, C, D, E sur la *Figure 1b*. Le nouveau spectre n'est pas affecté par un retour à la température ordinaire. Une analyse de la variation angulaire de ce spectre permet d'obtenir les tenseurs \bar{g} et de couplage hyperfin de chaque espèce paramagnétique (*Tableau 2*). Pour chaque radical les critères d'identification de $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ (caractère p dominant, T_{\parallel} et g_{\max} perpendiculaires) sont remplis. Le chauffage prolongé à 130° du cristal non irradié, suivi d'une exposition aux rayons X, ne provoque pas l'apparition des signaux supplémentaires B-E.

Des modifications partielles du réseau cristallin avec la température ne peuvent donc pas à elles seules rendre compte de la multiplication des signaux. Il semble que l'on soit essentiellement en présence d'une même espèce radicalaire ayant subi une réorientation dans la matrice cristalline par suite de l'élévation de température.

En résumé les différentes étapes observées sont les suivantes:



La structure cristalline de Ph_3PBH_3 n'étant pas connue, il est difficile de préciser la nature de la réorientation. Il y a en effet deux unités asymétriques par maille,

Tableau 2. Paramètres RPE. relatifs à $Ph_2\dot{P}$ obtenus après chauffage à 130°

Site	Valeurs principales	Angle entre T_z et g_{max}	A_{iso}	τ_j	c_p^2
A'_1	2,008	89°	155	165	0,80
	2,003				
	2,001				
A'_2	320 G	89°	153	164	0,79
	75				
	70				
B	2,009	86°	93	170	0,82
	2,004				
	2,001				
C	263 G	89°	96	163	0,79
	9				
	7				
D	2,011	83°	93	165	0,80
	2,004				
	2,001				
E	259 G	89°	89	164	0,79
	30				
	0				
	2,011	89°	89	164	0,79
	2,003				
	2,001				
	258 G	89°	89	164	0,79
	17				
	4				
	2,012	89°	89	164	0,79
	2,003				
	2,000				
	253 G	89°	89	164	0,79
	13				
	3				

chaque unité est constituée de quatre molécules et il existe, a priori, trois possibilités d'engendrer un radical $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ à partir d'une molécule de Ph_3PBH_3 . On constate néanmoins que la direction Δ perpendiculaire au plan C_{2v} de $\dot{\text{P}}\text{R}_2$ (direction de g_{max}) reste invariante et que l'on passe d'un site à l'autre par une rotation d'environ 20° de l'orbitale $3p_z$ autour de Δ . Quelle que soit la nature de ce mécanisme, après réorientation, les radicaux sont certainement dans des environnements différents et il est dès lors intéressant de voir comment ces différences de contrainte se traduisent sur les densités de spin.

Discussion. - Alors que la constante de couplage anisotrope τ_j reste comprise entre 162 G et 170 G, la constante de couplage isotrope passe de 90 G à 155 G en fonction du site considéré. Cette variation de l'ordre de 40% est l'une des plus élevées reportées à ce jour en ce qui concerne l'effet des matrices non ioniques sur un radical neutre. Elle est d'autant plus notable qu'elle intervient à l'intérieur d'un même cristal.

Dans un cristal moléculaire, le rôle du milieu peut provenir soit de contraintes stériques empêchant le radical de prendre sa conformation la plus stable, soit de l'interaction avec les moments dipolaires associés aux liaisons des molécules voisines. Dans notre cas, la première hypothèse impliquerait vraisemblablement des contraintes dans la réorientation des noyaux aromatiques, une modification de l'angle de torsion de ces derniers devrait alors se traduire par une variation de la délocalisation de spin sur les benzènes, or ceci ne semble pas être le cas puisque la densité de spin dans l'orbitale $3p_z$ du phosphore reste voisine de 80% pour chacun des sites.

L'intervention des moments dipolaires de l'entourage semble plus probable. *Roncin et al.* [7] ont montré que, dans les radicaux AR_3 , une telle interaction pouvait être efficace, notamment lorsque le caractère π du radical était marqué (pour $\dot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$, A_{iso} varie de 129 G à 183 G en fonction de la matrice hôte). Dans le cas de $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$, le couplage isotrope provient essentiellement de la polarisation des couches s. A partir des spectres RPE, du phosphabenzène obtenus par *Gerson et al.* [8] en des solutions fluides et gelées, on peut estimer à 75 G la valeur de A_{iso} associée à un phosphore comportant un électron 3p non apparié (rôle des liaisons σ inclus). Ceci est en bon accord avec la valeur de 90 G obtenue pour les sites B-E. Dans le réseau cristallin, les interactions entre les moments dipolaires des liaisons des molécules voisines et le doublet libre, certainement très polarisable, de $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}$ peuvent entraîner une déviation de cette orbitale non liante hors du plan CPC et faire ainsi apparaître un très faible caractère s au niveau de l'orbitale contenant l'électron non apparié. La constante de couplage isotrope sera très sensible à une telle variation alors que la répercussion sur la constante anisotrope restera dans les limites de l'incertitude expérimentale puisque l'expression $\delta A_{\text{iso}} \cdot 2B_0^*/A_{\text{iso}}^*$ a une valeur de l'ordre de 3 G (δA_{iso} représente la variation maximum de la constante isotrope observée, $2B_0^*$ et A_{iso}^* représentent respectivement les constantes de couplage associées à un électron 3p et à un électron 3s du phosphore atomique). On remarquera que la rotation, entre deux sites, de l'orbitale 3p autour de la direction Δ mentionnée précédemment est bien cohérente avec notre modèle.

La corrélation existant entre la valeur de g_{max} et celle de A_{iso} semble confirmer

cette interprétation. En effet Δg_y est provoqué par un mélange entre une orbitale b_1 (qui contient l'électron non apparié) et une orbitale a_1 (qui contient le doublet libre). Toute interaction liante entre le doublet libre et les molécules voisines abaissera l'énergie de a_1 , augmentera la différence ($E_{b_1} - E_{a_1}$) et diminuera Δg_y . Ceci est effectivement observé puisque pour A_{iso} compris entre 90 G et 96 G la valeur de g_{max} est comprise entre 2,011 et 2,012, alors que pour A_{iso} compris entre 152 G et 156 G la valeur de g_{max} est comprise entre 2,008 et 2,009.

Les paramètres obtenus pour $Ph_2\dot{P}$ piégé dans d'autres matrices cristallines suivent également cette corrélation (Tableau 3), à l'exception du site 2 relatif au cristal Ph_3P . Mais dans ce dernier cas, d'une part l'abaissement très sensible de c_p^2 indique plutôt une contrainte d'ordre stérique favorisant une délocalisation du spin sur les noyaux benzéniques, et, d'autre part, l'incertitude expérimentale ne se prête guère à une telle discussion (p. ex. $\tau_j = 53 \pm 35$ G).

Tableau 3. Paramètres RPE. de $Ph_2\dot{P}$ obtenus dans différentes matrices cristallines irradiées

Monocristal irradié	Site radicalaire	c_p^2	A_{iso}	g_{max}	Réf.
Ph_3PBH_3	A	0,80	155	2,008	
	E	0,79	89	2,012	
Ph_3P	1	0,80	96	2,012	[2]
	2	0,59	105	2,012	
Ph_3PO		0,83	93	2,012	[3]
$Ph_2P(S)H$		0,83	102	2,009	

Les constantes de couplage hyperfin apparaissent donc sensibles aux interactions radical-environnement, même à l'intérieur d'un même cristal moléculaire. On s'attend donc à ce que ces effets puissent être très importants lorsque l'on varie fortement les moments dipolaires présents dans la matrice hôte. Ceci est parfaitement en accord avec les récentes observations de *Roncin et al.* [9] concernant $\dot{Ge}(CH_3)_3$. Ces résultats expliquent en outre les différences de couplage que nous avons obtenues [10] pour $Ph_3\dot{P}^+$ piégé soit dans Ph_3PBCl_3 ($A_{iso} = 396$ G), soit dans Ph_3PBF_3 ($A_{iso} = 343$ G) et rendent peu justifiés les doutes de *Symons et al.* [11] quant à l'identification de ce radical.

Nous remercions M. Y. Jeannin du Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition (Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour la détermination de la maille cristalline de Ph_3PBH_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.J. Kem, 'Electron spin Resonance' (Specialist Periodical Reports), Vol. 3, p. 221 (1976).
- [2] T. Cook, J.S. Vincent, I. Bernal & F. Ramirez, J. chem. Phys. 61, 3479 (1974).
- [3] M. Geoffroy, E.A.C. Lucken & C. Mazeline, Mol. Physics 28, 839 (1974).
- [4] R. Balwin & R. Washburn, J. org. Chem. 26, 3549 (1961).
- [5] Y. Jeannin, Communication personnelle.
- [6] T. Berclaz & M. Geoffroy, Mol. Physics 32, 815 (1976).
- [7] C. Hesse, N. Leray & J. Roncin, J. chem. Phys. 57, 749 (1972).
- [8] F. Gerson, G. Platner, A.J. Ashe & G. Maerkl, Mol. Physics 28, 601 (1974).
- [9] L. Bonazzola, N. Leray & J. Roncin, Can. J. Chem. 55, 1617 (1977).
- [10] T. Berclaz & M. Geoffroy, Mol. Physics 30, 549 (1975).
- [11] G. Eastland & M.C.R. Symons, J.C.S. Perkin II, 833 (1977).