

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:31

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Resonance Paramagnetique Electronique: Reorientation Rotationnelle de Sondes Radicalaires Nitroxydes Dissoutes en Milieu Isotrope. Effect de Solvant

F. Barbarin ^a, J. P. Germain ^a & C. Fabre ^b

^a Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique (Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S. no. 90), 24, avenue des Landais, B. P. 45, 63170, Aubiere, France

^b Groupe de Recherche no. 12 du Centre National de la Recherche Scientifique, 8, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: F. Barbarin, J. P. Germain & C. Fabre (1977): Resonance Paramagnetique Electronique: Reorientation Rotationnelle de Sondes Radicalaires Nitroxydes Dissoutes en Milieu Isotrope. Effect de Solvant, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 39:3-4, 199-215

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947708084402>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Resonance Paramagnetique Electronique

Reorientation Rotationnelle de Sondes Radicalaires Nitroxydes Dissoutes en Milieu Isotrope. Effet de Solvant

F. BARBARIN, J. P. GERMAIN,

*Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique (Equipe de Recherche
Associée au C.N.R.S. no. 90), 24, avenue des Landais, B.P. 45, 63170, Aubiere, France*

et

C. FABRE,

*Groupe de Recherche no. 12 du Centre National de la Recherche Scientifique,
8, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France*

(Received March 23, 1976; in final form December 1, 1976)

L'étude par résonance paramagnétique électronique, de la diffusion rotationnelle de sondes radicalaires nitroxydes de géométrie moléculaire de type "sphérique" montre l'influence de la nature protique ou aprotique du solvant sur l'anisotropie de réorientation. Cette anisotropie est analysée en fonction de la force de la liaison hydrogène et de la taille des molécules solvatantes.

Pour des nitroxydes de forme ellipsoïdale, l'anisotropie de réorientation est liée à la structure moléculaire du radical: pour les molécules étudiées (2-2'-6-6-tétraméthyl 4-(p - $C_nH_{2n+1}O$)-benzoylamino piperidine 1 oxyl) cette anisotropie ne dépend pratiquement pas de la nature de la chaîne alcoyle du radical; d'autre part sa diffusion rotationnelle n'est que très peu perturbée par la solvation. Par contre lorsque les sondes précédentes sont dissoutes dans un solvant dont les molécules sont elles-mêmes fortement anisotropes (octyl benzyl) l'anisotropie de réorientation devient importante; elle est alors voisine de celle observée dans la phase isotrope d'un cristal liquide thermotrope tel que le M.B.A.

A study, by electron spin resonance of relaxation and line widths is reported for several nitroxide probes in liquids solvents.

The study of rotational diffusion of spherical nitroxide probe (2-2'-6-6' tetramethyl 4 piperidone 1 oxide) in D.M.F. shows that for long correlation time ($\tau_c \geq 5.10^{-10}$ s) the Brownian diffusion is consistent with experimental results. For short τ_c , deviations between theory and experimental results are observed. Following Polnaszek and Freed, one introduces a corrective coefficient for non secular spectral densities, then $j(\omega_0) = \tau_c / (1 + \varepsilon \omega_0^2 \tau_c^2)$.

The rotational diffusion of spherical nitroxide probes shows that the anisotropy of reorientation is a function of solute-solvent hydrogen bonds which can occur in protic solvents. This anisotropy is studied as a function of the hydrogen-bond strength and of the solvating molecules size.

For symmetrically cylindric nitroxide probes, the anisotropy of reorientation depends on the molecular structure of the radical; for studied probes (2-2-6-6-tetramethyl 4-(*p*-C₆H_{2n+1}-O) benzoyl amino piperidine 1 oxyl) this anisotropy is alcoyl chain length non dependent.

However, when probes are dissolved in a solvent for which the molecules are anisotropic (octyl benzyl or diethyl benzyl) the anisotropy of molecular diffusion becomes large and quite similar to this observed when the probe is dissolved in the isotropic phase of a liquid crystal such as M.B.B.A.

INTRODUCTION

Lorsqu'un radical, dont la géométrie moléculaire est à "caractère sphérique," est dissous en milieu liquide, on considère en général que sa réorientation rotationnelle moléculaire est isotrope; il lui est associé un temps de réorientation rotationnelle τ_c .¹ Si le radical possède une forme allongée, sa réorientation n'est plus isotrope; dans le cas général on lui associe trois temps de réorientation rotationnelle suivant les trois axes pour lesquels le tenseur de diffusion rotationnelle est diagonal.²

Dans une précédente étude³ nous avons comparé les temps de corrélation τ_c de radicaux anions (1-4 benzosemiquinone) et de radicaux neutres (2-2-6-6 tétraméthyl piperidone 1-oxyl) dans différents solvants protiques et aprotiques en considérant que les radicaux étudiés étaient de "type sphérique" et possédaient en milieu peu visqueux une réorientation isotrope. Nous avons montré que la solvation par liaison hydrogène du radical entraînait de profondes modifications du temps de corrélation τ_c pour ces radicaux.

Si a est le rayon moyen de diffusion rotationnelle du radical (éventuellement solvaté), si η caractérise la viscosité du solvant à la température T , τ_c s'écrit :

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta}{3kT} a^3$$

Pour une molécule non solvatée la valeur du rayon moyen a_0 déduite de mesures par R.P.E. est presque toujours inférieure à celle r_0 déterminée par le calcul² à partir de la structure moléculaire ou à partir d'expériences de diffusion de translation. On pose alors :

$$a_0 = \chi^{1/3} r_0$$

χ est un coefficient⁴ qui tient compte en particulier des tailles respectives des molécules de solvant et de soluté.

Si la molécule est solvatée le rayon moyen mesuré par R.P.E. a , peut être supérieur à a_0 ; la valeur expérimentale a peut s'exprimer, en tenant compte

des effets de la solvation par:⁵

$$a_{\text{solvaté}} = s^{1/3} a_0 = (\chi s)^{1/3} r_0$$

avec $s \geq 1$ (coefficient caractéristique de la solvation)

$$\chi \leq 1$$

La solvation du radical par liaison hydrogène modifie la géométrie de l'entité radicalaire. La réorientation rotationnelle n'est plus forcément isotrope. Nous avons analysé la nature de la réorientation moléculaire du radical solvaté et en particulier l'anisotropie de réorientation moléculaire du radical en fonction de la nature plus ou moins protique du solvant et en fonction de la taille des molécules solvatantes.

Même en l'absence de solvation un radical de forme cylindrique allongée possède une réorientation moléculaire anisotrope qui dépend de sa forme et de sa rigidité. Elle peut aussi dépendre de la nature et de la constitution du solvant. Nous avons d'ailleurs pu relier l'anisotropie de réorientation moléculaire de sondes radicalaires dissoutes dans des solvants "isotropes" peu visqueux à leur pouvoir d'orientation dans une mésophase nématique.

I THEORIE

Le processus principal de relaxation d'une sonde radicalaire dissoute en milieu liquide est^{1,2,6} du    la modulation des interactions magnétiques anisotropes par la réorientation moléculaire.

L'hamiltonien dynamique du système s'écrit :

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{\mu} \sum_{l, m} (-1)^m F_{\mu}^{(2, -m)} (\mathcal{D}_{lm}^2(t) - \overline{\mathcal{D}_{lm}^2}) A_{\mu}^{(2, l)}$$

Lorsque les diverses contributions de la relaxation ont été calculées, on peut décrire la largeur d'une raie lorentzienne par

$$\Delta B(M) = A + BM + CM^2$$

$$\Delta B = \frac{2\hbar}{g\beta\sqrt{3}} T_2^{-1}$$

M est le nombre magnétique quantique associé au spin nucléaire I ; T_2 est le temps de relaxation électronique spin-spin.

Si nous supposons que les sondes radicalaires étudiées possèdent une symétrie cylindrique, le tenseur de diffusion rotationnelle est défini par ses deux composantes D_{\parallel} et D_{\perp} et nous définissons deux temps de réorientation rotationnelle τ_{\parallel} et τ_{\perp} . Les différents paramètres permettant de caractériser

le temps de relaxation spin-spin T_2 sont alors définis par :

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{2}{3} B_0^2 \sum_m |F_G^{(m)}|^2 [4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0)] \\
 &\quad + \frac{1}{3} I(I+1) \sum_m |F_D^{(m)}|^2 \{j_{0m}(\omega_0) + \frac{3}{2} [j_{1m}(\omega_+) + j_{1m}(\omega_-)] + 6j_{2m}(\omega_0)\} \\
 B &= \frac{4}{3} B_0 \sum_m \operatorname{Re} F_D^{(m)} F_G^{(m)*} [4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0)] \\
 C &= \frac{2}{3} \sum_m |F_D^{(m)}|^2 \{4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0) \\
 &\quad - \frac{1}{2} [j_{0m}(\omega_0) + \frac{3}{2} (j_{1m}(\omega_+) + j_{1m}(\omega_-)) + 6j_{2m}(\omega_0)]\}
 \end{aligned}$$

F_D et F_G sont les opérateurs d'interactions magnétiques dans le système d'axes principal du tenseur de diffusion.

ω_{\pm} , ω_0 correspondent respectivement aux transitions pseudo-séculaires et non séculaires tandis que les transitions séculaires sont caractérisées par $\omega = 0$.

Les densités spectrales du mouvement sont définies par :

$$j_{lm}(\omega) = \int_0^{\infty} [\mathcal{D}_{lm}^2(t_0) \mathcal{D}_{lm}^{*2}(t_0 + t) - \mathcal{D}_{lm}^2] \exp(-i\omega t) dt$$

Dans un liquide, et pour une diffusion rotationnelle anisotrope de la sonde dissoute :

$$\begin{aligned}
 j_{lm}(\omega) &= \frac{1}{3} T_{2m}(\omega) \\
 T_{2m}(\omega) &= \frac{[6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2]^{-1}}{1 + [6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2]^{-2}\omega^2} \\
 D_{\parallel, \perp} &= \frac{1}{6\tau_{\parallel, \perp}}
 \end{aligned}$$

Lorsque les termes non séculaires sont négligeables, seul les $j_{lm}(0)$ et les $j_{lm}(\omega_{\pm}) \simeq j_{lm}(0)$ interviennent dans l'expression de la largeur de raie

$$j_{lm}(0) = \frac{1}{5D_{\perp}} \left[6 + \left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} - 1 \right) m^2 \right]^{-1}$$

Dans la partie expérimental nous étudions des radicaux nitroxydes pour lesquels on peut admettre que l'axe N—O est dans le prolongement du grand axe moléculaire lorsque ces radicaux sont de forme anisotrope.

Si les tenseurs \tilde{g} et \tilde{a} sont définis par leurs composantes

$$\tilde{g} = (g_x, g_y, g_z) \quad \tilde{a} = (a_x, a_y, a_z)$$

On pose:

$$\Delta\gamma = \frac{\beta\hbar^{-1}}{6} [2g_z - (g_x + g_y)]; \quad \delta\gamma = \frac{\beta\hbar^{-1}}{2} (g_x - g_y)$$

$$b = -\frac{\pi}{3} [2a_z - (a_x + a_y)] \quad c = \pi(a_x - a_y)$$

Pour les radicaux nitroxydes étudiés:

$$a_x = a_y \quad c = 0$$

$$\Delta\gamma \neq \delta\gamma$$

Les coefficients B et C prennent la forme suivante⁶

$$B = B_0 b \Delta\gamma [4j_0(0) + 4j_2(0) + 3j_0(\omega) + 3j_2(\omega)]$$

$$C = \frac{b^2}{8} [5j_0(0) + 15j_2(0) - j_0(\omega) - 3j_2(\omega)]$$

Connaissant les paramètres définissant le tenseur Zeeman \tilde{g} et le tenseur hyperfin \hat{a} , la détermination expérimentale des coefficients B et C permet de connaître le rapport $D_{\parallel}/D_{\perp} = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ puis indépendamment τ_{\parallel} et τ_{\perp} .

Si la contribution des termes non séculaires est négligeable on obtient

$$\left| \frac{B}{C} \right| = \frac{4 + (2D_{\parallel}/D_{\perp})}{5 + (D_{\parallel}/D_{\perp})} \times \left| \frac{B}{C} \right|_{\text{iso}}$$

$$\left| \frac{B}{C} \right|_{\text{iso}} \text{ correspond à } D_{\parallel} = D_{\perp}$$

II RADICAUX ETUDIÉS. METHODES EXPERIMENTALES

Les différents radicaux nitroxydes étudiés (Figure 1) présentent un spectre de R.P.E. principal à 3 raies d'interaction hyperfine correspondante a_N ; chacun de ces groupes de raies est décomposé en 13 raies dues à l'interaction de l'électron paramagnétique avec les protons des groupements méthyles.

Pour les radicaux de type I et II cette interaction est trop faible pour que les raies se résolvent. L'interaction hyperfine $a_H^{\text{CH}_3}$ correspondante a été déterminée par R.M.N.⁷⁻⁹ ou évaluée à partir de la courbe expérimentale représentant $a_H^{\text{CH}_3}$ en fonction de $a_{C13}^{\text{CH}_3}$.⁹

Pour les radicaux de type III, l'interaction hyperfine $a_H^{\text{CH}_3}$ peut être déterminée, par simulation, à partir des spectres de R.P.E. car les raies correspondantes sont partiellement résolues dans une gamme de température donnée dépendant du solvant utilisé.

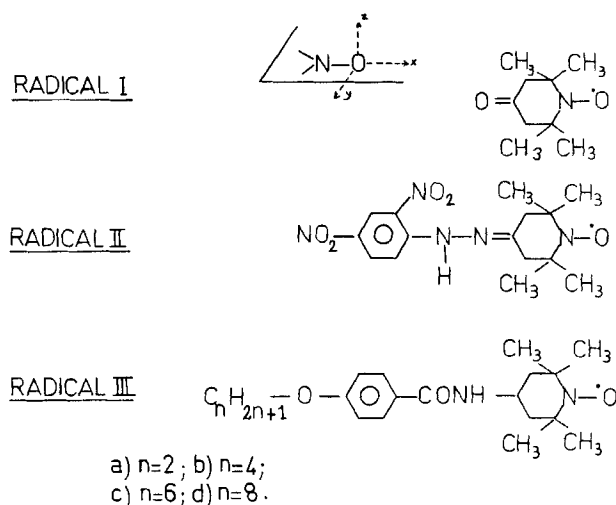


FIGURE 1 Radicaux nitroxydes étudiés. Radical I: 2-2-6-6-tétraméthyl 4-pipéridone 1-oxyl. Radical II: 2-4-dinitrophénylhydrazone 2-2-6-6 tétraméthyl 4-pipéridone. Radical III: 2-2-6-6-tétraméthyl 4-(*p*-alkoxy)benzoylamino pipéridine-1-oxyl.

Les spectres de R.P.E. des radicaux en phase gelée (77 K) et en phase isotrope permettent de déterminer les éléments des tenseurs \tilde{g} et hyperfin pour le noyau d'azote. $\Delta\gamma$ et b sont donc connus. [Tableaux I et II.]

Les paramètres de la réorientation moléculaire sont déterminés à partir des largeurs des raies lorentziennes sous-jacentes composant chacun des trois groupes de raies principaux. Une simulation à l'ordinateur, des spectres expérimentaux, permet de déterminer de façon précise les largeurs des raies.

La concentration en radicaux dans la solution est faible ($M/5000$); pour éviter l'élargissement des raies provenant de l'oxygène dissous dans la solution, les échantillons ont été soigneusement dégazés.

Ces radicaux ont été synthétisés par des méthodes classiques décrites dans la littérature.^{10,11}

III DIFFUSION ROTATIONNELLE D'UNE SONDE RADICALAIRE DE TYPE "SPHERIQUE"; INFLUENCE DE LA SOLVATATION PAR LIAISON HYDROGENE

Lorsque l'anisotropie de réorientation n'est pas trop importante $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} < 8$, le temps de réorientation déterminé en supposant une réorientation isotrope τ_c satisfait à la relation

$$\tau_c \neq \sqrt{\tau_{\parallel} \tau_{\perp}}$$

TABLEAU I

Paramètres du tenseur hyperfin \bar{a}_n des radicaux nitroxydes I, II et III. Valeur de l'interaction hyperfine isotrope due à l'azote a_N et de celle due au ^{13}C des groupements méthyles $a_{13\text{C}}^{\text{CH}_3}$.

Radical	Solvant	a_z (gauss)	a_x (gauss)	a_N (gauss)	$a_{13\text{C}}^{\text{CH}_3}$ (gauss)
I	Eau	34,2	6,9	16,0	6,10
	Méthanol	33,7	5,8	15,1	5,80
	Ethanol	34,1	5,45	15,0	5,75
	Ethanol déutéré ^b	33,0	5,6	14,75	5,55
	Trifluoro- Ethanol	34,1	6,1	15,45	5,75
	Propanol	33,5	5,6	14,9	5,55
	Butanol	32,8	5,95	14,9	5,50
	Isobutanol	32,5	6,1	14,9	5,50
	Pentanol	32,3	6,05	14,8	5,55
	Isopentanol	31,7	6,2	14,75	5,55
	D.M.S.O. ^a	35,0	4,3	14,55	5,50
	D.M.F. ^c	32,7	4,4	14,6	5,50
II	Ethanol	33,5	5,9	15,1	5,65
	Butanol	32,5	5,95	14,8	5,50
	D.M.S.O.	33,9	4,9	14,55	5,50
III	Ethanol	34,1	7,0	16,0	—
	Butanol	34,0	7,0	16,0	—
IIIId	Octyl Benzyl	32,8	6,7	15,4	—

^a Diméthyl sulfoxyde.

^b $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$.

^c Diméthyl formamide.

Pour le radical I, τ_c , et par suite le rayon moyen moléculaire ont été étudiés dans divers solvants protiques et aprotiques.³ Dans ce chapitre nous complétons l'étude précédente par la détermination, dans divers solvants, de $\tau_\perp/\tau_\parallel$.

1 Radical nitroxyde I (TANO) dissous dans le diméthyl formamide (D.M.F.)

Les résultats expérimentaux sont résumés par les figures 2 et 3 où sont représentés les courbes de B en fonction de C et les temps de corrélations τ_\perp (exprimés à partir des valeurs expérimentales de B et de C) en fonction de l'inverse de la température.

Dans un tel solvant nous pouvons admettre que les interactions soluté-solvant par liaison hydrogène sont négligeables et que la réorientation rotationnelle du radical est "libre." Les résultats expérimentaux montrent

TABLEAU II

Valeurs de g (isotrope) et de g_z pour les radicaux nitroxydes I, II et III dans différents solvants protiques et aprotiques.

Radical	Solvant	$g (\pm 3 \cdot 10^{-5})$	$g_z (\pm 10^{-4})$
I	Eau	2,00560	2,0026
	Méthanol	2,00570	2,0027
	Ethanol	2,00570	2,0026
	Ethanol ^b	2,00573	2,0028
	deutééré		
	Trifluoro-éthanol	2,00565	2,0026
	Butanol	2,00580	2,0029
	Isobutanol	2,00580	2,0027
	Pentanol	2,00582	2,0028
	Isopentanol	2,00582	2,0030
II	D.M.S.O. ^a	2,00589	2,0030
	D.M.F. ^c	2,00580	2,0028
III	Ethanol	2,00571	2,0027
	Butanol	2,00578	2,0027
	D.M.S.O. ^c	2,00589	2,0028
IIIId	Ethanol	2,00589	2,0029
	Butanol	2,00589	2,0029
IIIId	Octyl Benzyl	2,00600	2,0030

^a Diméthyl sulfoxyde.

^b C₂H₅OD.

^c Diméthyl formamide.

que la réorientation du radical est pratiquement isotrope (Tableau III) pour des temps de réorientation supérieurs à $5 \cdot 10^{-11}$ s et sont conformes à ceux déterminés par d'autres auteurs.¹² A haute température, pour des valeurs de η/T petites, l'influence des termes non séculaires n'est plus négligeable et les valeurs expérimentales de C en fonction de B s'écartent notablement de la courbe théorique calculée en supposant une réorientation isotrope du radical (voir Figure 2). D'autre part les valeurs de τ_c déduites de B diffèrent de celles déduites du coefficient C (Figure 3). Ces observations peuvent être rapprochées de celles de Freed et Col.^{12,13} En appliquant la théorie développée par ces auteurs on peut en effet admettre que pour des temps de réorientation rotationnelle courts la théorie du mouvement Brownien ne permet pas d'expliquer correctement les mouvements moléculaires. En particulier une analyse des mouvements moléculaires en termes des "moments fluctuants"¹² conduit à une expression des densités spectrales non séculaires qui n'est plus du type de Debye mais dans laquelle intervient un paramètre expérimental d'ajustement ε tel que: $j(\omega_0) = \tau_c/1 + \varepsilon\omega_0^2\tau_c^2$.

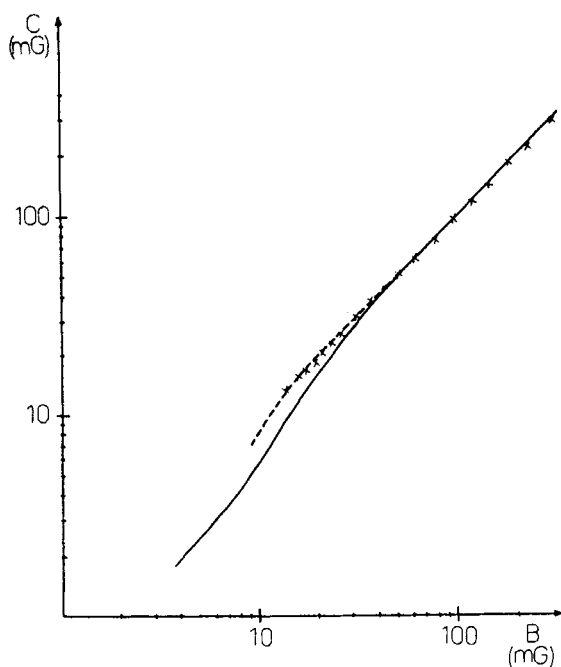


FIGURE 2 C est représenté en fonction de B pour le radical nitroxyde I dissous dans le D.M.F. —; courbe théorique, $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$, $\varepsilon = 1$. ----; courbe théorique, $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$, $\varepsilon = 4$.

TABLEAU III

Radical nitroxyde I. Paramètres de la réorientation moléculaire anisotrope du radical en milieu protique et aprotique.

Radical	Solvant	$B/C_{(\text{exp})}$	B/C ($D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$)	D_{\parallel}/D_{\perp} ou $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$
I	Eau ^d	—	—	1
	Méthanol	0,95	0,90	1,5
	Ethanol	1,12	0,90	3
	Trifluoro- éthanol	1,20	0,90	4,5
	Ethanol ^b deutéié	1,12	0,90	3
	Butanol	1,12	0,90	3
	Pentanol	1,13	0,94	2,5
	D.M.S.O. ^{a,d}	—	—	1
	D.M.F. ^c	1,00	0,95	1,5

^a Diméthyl sulfoxyde.

^b $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$.

^c Diméthyl formamide.

^d Pour ces solvants, dans la gamme de température considérée, (0–70°C dans l'eau et 20–100°C dans le D.M.S.O.), la contribution des termes non séculaires n'est plus négligeable et B/C n'est pas constant en fonction de η/T . Il doit être calculé pour chaque point de mesure.

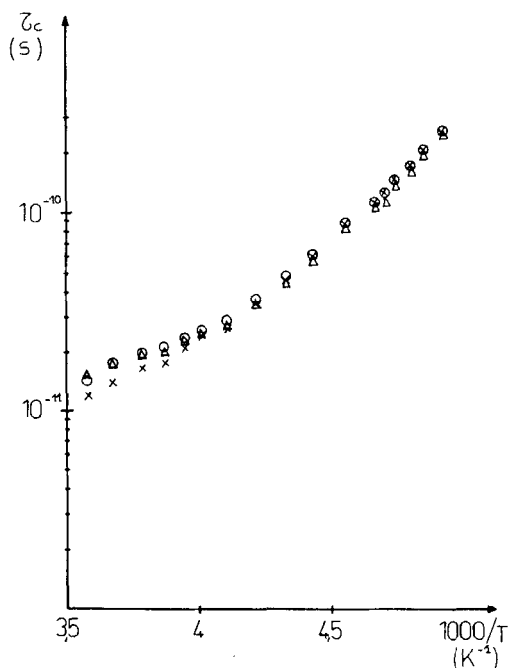


FIGURE 3 Temps de réorientation τ_c du radical I dissous dans le D.M.F. Δ ; τ_c calculé à partir des valeurs de C pour $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon = 4$. \times , \circ ; τ_c calculé à partir des valeurs de B . \times ; $\varepsilon = 1$; \circ ; $\varepsilon = 4$.

L'introduction de ce paramètre dans l'expression des densités spectrales montre (Figure 3) que les valeurs expérimentales de τ_c déduites de B et de C concordent, jusqu'à des temps de corrélation de l'ordre de 10^{-11} s, pour une valeur de ce paramètre $\varepsilon = 4$. Une telle valeur de ε permet aussi de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux de C en fonction de B (Figure 2) pour des temps de corrélation variant de $1.5 \cdot 10^{-11}$ s à $2.5 \cdot 10^{-10}$ s et pour une réorientation "quasi isotrope" du radical.

Remarque Il serait intéressant d'étudier la diffusion de ce radical en se plaçant dans un champ magnétique plus faible ($B_0 = 120$ Gauss) pour vérifier si pour des temps de réorientation assez lents ($\tau_c \approx 10^{-10}$ s) la contribution expérimentale à la relaxation, des termes non séculaires, est en accord avec celle prévue théoriquement. Une étude antérieure⁵ nous a montré que dans l'approximation du champ moyen ($B_0 \approx 30$ Gauss) pour le radical 1-4-benzoséminquinone la valeur du temps de corrélation expérimental, déterminée à partir du coefficient C , était en excellent accord avec celle obtenue à partir d'expériences à 10 GHz pour des valeurs de τ_c comprises entre 10^{-9} s et $5 \cdot 10^{-11}$ s.

2 Radical nitroxyde TANO dissous en solvants protiques

En solvant protique lorsque les interactions soluté-solvant, par liaison hydrogène, sont importantes on observe une dépendance en fonction du solvant du caractère isotrope ou anisotrope de la réorientation moléculaire de la sonde radicalaire (Tableau III).

Pour des molécules de solvant de petite taille et de forme "sphérique" (eau, méthanol) la réorientation moléculaire est "quasi-isotrope." Pour les alcools à chaîne plus longue (éthanol, butanol, pentanol) la théorie développée dans la première partie montre que la réorientation devient anisotrope autour de l'axe moléculaire x (Figure 1) ($D_{\parallel}/D_{\perp} \simeq 3$). Ce caractère semble donc lié plus à la forme géométrique des molécules solvatantes qu'à la force de la liaison hydrogène. Cependant les résultats comparés dans l'éthanol, l'éthanol deutéré (C_2H_5OD) et le trifluoroéthanol montrent que pour une géométrie moléculaire identique la réorientation est d'autant plus anisotrope que la liaison soluté-solvant est forte. Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que pour le TANO la présence des groupements méthyles, en position α par rapport au groupement nitroxyde, et la disposition des atomes pouvant être solvatés suivant l'axe moléculaire x , donnent au radical solvaté une géométrie moléculaire beaucoup plus anisotrope que celle du radical non solvaté; d'autre part cette entité solvatée sera d'autant plus anisotrope que les molécules de solvant le seront et elle sera d'autant plus "rigide" que la liaison hydrogène soluté-solvant sera forte. Pour des temps de réorientation moléculaire $\tau_{\perp} \geq 10^{-10}$ s, l'anisotropie de réorientation est indépendante de la température. Par contre dans les divers solvants considérés lorsque la contribution à la relaxation des termes non séculaires n'est plus négligeable la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées, à partir de densités spectrales non séculaires du type Debye, du rapport B/C n'est plus satisfaisante (Figures 4 et 5).

L'introduction d'un fort coefficient ε voisin de 10 dans l'expression des densités spectrales non séculaires est nécessaire pour comparer les résultats expérimentaux et théoriques dans le butanol, l'éthanol, l'éthanol deutéré, et le trifluoroéthanol.

Ce comportement observé, aux hautes températures, pour la réorientation du radical TANO dissous en solvants protiques pourrait aussi être attribué à une diminution des effets de la solvation avec la température qui diminuerait ainsi l'anisotropie de réorientation; cependant on constate sur la Figure 5 que par exemple dans le cas du butanol même à haute température les valeurs expérimentales de B et de C ne peuvent s'expliquer par une réorientation pratiquement isotrope du radical. D'autre part la détermination à partir de $\tau_c \neq \sqrt{\tau_{\parallel} \tau_{\perp}}$ du rayon moyen du TANO dans le butanol ou le pentanol a montré que la valeur de ce rayon moyen ne diminue pas

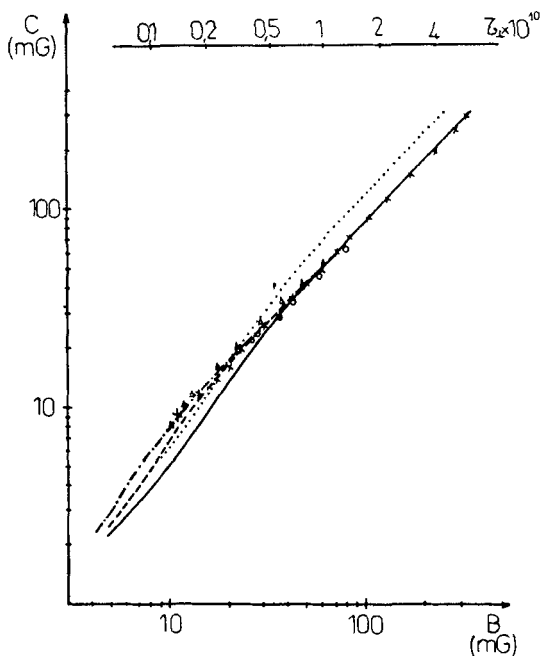


FIGURE 4 C est représenté en fonction de B pour le radical I dissous dans \times ; l'éthanol: Δ ; l'éthanol deutéré: \circ ; le trifluoroéthanol. Courbes théoriques calculées pour —; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 1$; - - -; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 4$; — · —; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 10$; · · · · ·; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$, $\epsilon = 1$.

lorsque la température augmente ce qui confirme qu'aux températures considérées le radical reste fortement solvaté.

Bien que la modification géométrique de la forme des radicaux par la solvation nous permette d'interpréter correctement l'anisotropie de réorientation du TANO dans les solvants protiques il faut sans doute associer à ce phénomène la possibilité d'expliquer l'anisotropie de réorientation "apparente" par l'existence au voisinage de la sonde solvatée d'un milieu structuré anisotrope,^{14,4} provenant d'une orientation collective partielle microscopique des molécules de solvant due à la forme géométrique anisotrope et à la solvation.

IV DIFFUSION ROTATIONNELLE D'UNE SONDE RADICALEIRE DE FORME CYLINDRIQUE ALLONGEE

A Radical nitroxyde II

Les mesures du temps de corrélation "isotrope" $\tau_c = \sqrt{\tau_{\parallel} \tau_{\perp}}$ de ce radical dissous dans des solvants protiques et aprotiques montrent que la solvation par liaison hydrogène agit moins pour ce radical que pour le précédent.

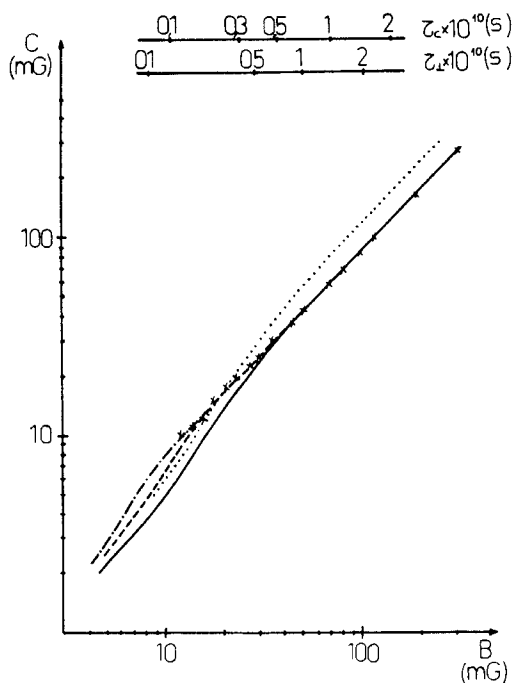


FIGURE 5 C est représenté en fonction de B pour le radical I dissous dans le butanol. \times : points expérimentaux. Courbes théoriques, $\cdots \cdots$; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$, $\epsilon = 1$; $---$; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 1$; $----$; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 4$; $- \cdot - \cdot -$; $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$, $\epsilon = 10$.

Les valeurs de D_{\parallel}/D_{\perp} (Tableau IV) déterminées dans le butanol, l'éthanol et le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.) montrent que l'anisotropie de réorientation est faible bien que la forme géométrique de ce radical soit allongée. Ceci peut être attribué à une mauvaise rigidité de la molécule qui est d'ailleurs confirmée par les faibles valeurs déterminées pour le paramètre d'ordre de ce radical dissous dans la mésophase nématique du M.B.A.¹⁵

TABLEAU IV

Radical nitroxyde II. Paramètres de la réorientation moléculaire anisotrope du radical en milieu peu visqueux.

Solvant	$B/C_{(ep)}^a$	B/C ($D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$) ^a	D_{\parallel}/D_{\perp}
Ethanol	1,15	0,90	3
Butanol	1,15	0,95	2,5
D.M.S.O.	0,95	0,88	1,5

^a Lorsque les termes non séculaires sont négligeables.

B Radicaux nitroxydes III

Pour ces radicaux de forme géométrique allongée l'anisotropie de réorientation dépend peu du caractère protique ou aprotique du solvant. De plus elle est beaucoup plus importante que pour les radicaux I et II (Tableau V).

TABLEAU V

Radicaux nitroxydes III. Paramètres de la réorientation moléculaire anisotrope en milieu peu visqueux.

Radical	Solvant	D_{\parallel}/D_{\perp} ou $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$
III _d	Ethanol	8
III _d	D.M.F.	7
III _a	Butanol	7,5
III _b	Butanol	7,7
III _c	Butanol	8
III _d	Butanol	8
III _d	Octyl Benzyl	20

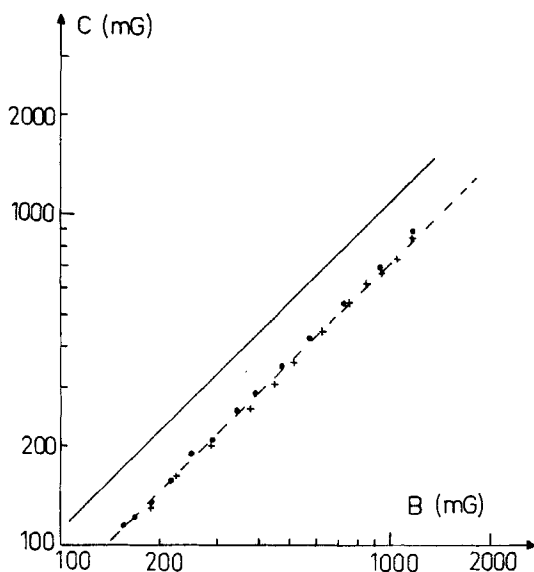


FIGURE 6 C est représenté en fonction de B pour les radicaux III dissous dans le butanol, ●; $n = 2$; +; $n = 8$. —; courbe théorique obtenue pour $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$. - - -; courbe théorique obtenue pour $D_{\parallel}/D_{\perp} = 8$.

Aux températures considérées C varie linéairement en fonction de B lorsque η/T varie. D'autre part quelque soit la longueur de la chaîne alcoxy (n variant de 2 à 8) l'anisotropie de réorientation reste constante aux erreurs expérimentales près (Figure 6). La rigidité moléculaire provient donc essentiellement du "cœur" de la sonde radicalaire. Lorsque la longueur de la chaîne augmente sa flexibilité et l'angle que fait sa direction moyenne avec l'axe du "cœur" moléculaire compense l'augmentation que l'on pourrait attendre pour l'anisotropie de réorientation. Cette importante anisotropie de réorientation (autour de l'axe x) $D_{\parallel}/D_{\perp} = 8$ peut être reliée à l'aptitude de tels radicaux à s'orienter dans la phase nématique des cristaux liquides.^{10,16}

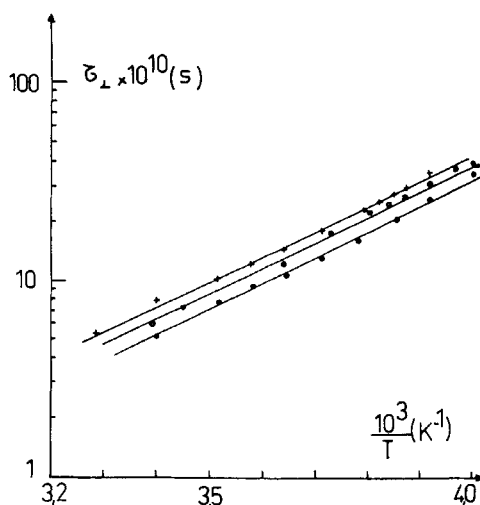


FIGURE 7 Temps de réorientation rotationnelle τ_{\perp} pour les radicaux III dissous dans le butanol. +; $n = 8$; \circ ; $n = 4$; \bullet ; $n = 2$.

Lorsque n varie de 2 à 8 l'anisotropie de réorientation reste constante. Pour une même valeur de η/T , τ_{\perp} croît lorsque l'on passe de $n = 2$ à $n = 8$. La variation de τ_{\perp} en fonction de $10^3/T$ est représentée Figure 7 pour les radicaux III ($n = 2$, $n = 4$, $n = 8$) dissous dans le butanol; les résultats montrent que l'on peut écrire:

$$\tau_{\perp} = \tau_{\perp 0} \exp \frac{E}{kT}$$

avec $E = 3.7 \cdot 10^3$ K.

C Radical III_d dissous dans l'octyl benzyl et le diéthyl benzyl†

Si pour les solvants décrits précédemment $D_{||}/D_{\perp}$ ne dépend pratiquement pas de la nature du solvant il n'en est pas de même lorsque les molécules de solvant sont de forme très allongée. Dans l'octyl-benzyl ou le diéthyl-benzyl le rapport B/C est sensiblement constant, de l'ordre de 1, 6 pour le radical III_d. De tels solvants ne forment pas avec le radical de liaison hydrogène et l'on peut négliger l'influence de la solvation sur l'anisotropie de réorientation. Les considérations de forme géométrique du radical seules ne permettent pas d'expliquer la valeur de $B/C = 1,6$ qui dans la théorie exposée dans la première partie correspondrait à un $D_{||}/D_{\perp} \neq 20$. On peut admettre que dans de tels solvants il existe un ordre microscopique local (bien que l'échantillon soit macroscopiquement isotrope) et que l'on peut introduire un potentiel local d'orientation des molécules de soluté, par l'intermédiaire de celles du solvant, semblable à celui décrivant l'orientation moléculaire dans les cristaux liquides.^{14,17} Cette orientation locale empêche la libre rotation du grand axe moléculaire.

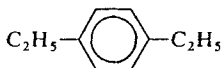
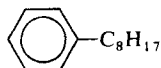
Une théorie introduisant la relaxation des "directeurs locaux" a permis à Freed et Col¹⁴ d'interpréter les variations du rapport B/C qui se manifestaient à basse température pour le TANO dissous dans un cristal liquide. Dans cette théorie les variations de B/C sont expliquées par l'introduction d'un coefficient, ϵ' en général supérieur à ϵ , dans les densités spectrales pseudo-séculaires. Dans le cas de nos expériences B/C reste constant aux erreurs expérimentales près dans toute la gamme de température étudiée. On ne peut pas mettre en évidence, aux basses températures, une diffusion dont les coefficients dépendent de la fréquence. Une étude plus précise à l'aide de radicaux de type III deutérés permettrait peut être d'observer de tels phénomènes.

Les résultats dans des solvants qui présentent des structures locales ordonnées comme l'octyl benzyl et le diéthyl benzyl sont à rapprocher de ceux obtenus dans la phase isotrope d'un cristal liquide tel que le M.B.B.A.¹⁶

CONCLUSION

L'étude de la diffusion rotationnelle d'une sonde radicalaire en solvant protique et aprotique a permis d'observer les effets des interactions soluté-solvant par liaison hydrogène sur l'anisotropie de réorientation du radical.

†



En solvant aprotique lorsque les molécules du solvant sont fortement anisotropes la relaxation des "structures locales" permet d'expliquer les valeurs de B/C obtenues qui correspondraient dans la théorie exposée dans la première partie à une grande anisotropie de réorientation. Ces résultats sont à rapprocher de ceux déduits de l'étude de la relaxation électronique anisotrope de radicaux nitroxydes dissous dans la phase isotrope d'un cristal liquide (M.B.B.A.)

La comparaison des résultats obtenus dans divers solvants permet de préciser les caractères spécifiques apportés à la diffusion moléculaire par la nature du solvant et par les interactions moléculaires soluté-solvant.

Bibliographie

1. D. Kivelson, *Electron Spin Relaxation in Liquids* (édité par L. T. Muus et P. W. Atkins, Plenum Press, New York, London, 213-277 (1972).
2. J. Freed, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2077 (1964).
3. P. Ackermann, F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble (septembre 1975).
4. R. E. D. McClung et D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **49-8**, 3380 (1968).
5. F. Barbarin et J. P. Germain, *J. Phys.*, **36**, 25 (1975).
6. P. L. Nordio, G. Rigatti, et U. Segree, *J. Chem. Phys.*, **56-5**, 2117 (1972).
7. R. Briere, Thèse Université de Grenoble (1969).
8. R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4260 (1967).
9. F. Barbarin, Thèse Université de Clermont (1975).
10. P. Ferruti, D. Gill, M. A. Harpold, et M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 10 (1969).
11. R. Briere, H. Lemaire, et A. Rassat, *Bul. Soc. Chim. France*, 3273 (1965).
12. J. S. Hwang, R. P. Mason, L. P. Hwang, et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79-5**, 489 (1975).
13. S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, et J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **56-2**, 716 (1972).
14. C. F. Polnaszek et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79-21**, 2283 (1975).
15. F. Barbarin, J. P. Germain, et C. Vialle, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t 278, série B, 595 (1974).
16. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, à paraître.
17. G. R. Luckhurst et Setaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19**, 3 et 4, 279 (1973).