

NITROXYDES LXXVII : MISE EN EVIDENCE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
DE LA FORMATION DE PAIRES D'IONS ORGANIQUES MARQUES PAR DES GROUPEMENTS NITROXYDES.

par D. PILO-VELOSO*, R. RAMASSEUL, A. RASSAT et P. REY

(Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, 85 X, F.38041 GRENOBLE-CEDEX, France).

(Received in France 10 August 1976; received in UK for publication 16 August 1976)

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) a déjà permis l'étude des paires d'ions¹, essentiellement pour des anions paramagnétiques associés à des cations diamagnétiques. Cependant, ces études restent limitées aux types de solvants dans lesquels ces radicaux anions sont stables (en particulier les éthers). Dans ce travail, nous proposons d'utiliser la R.P.E. pour mettre en évidence la formation en solution de paires d'ions dans lesquelles l'anion et le cation sont des nitroxydes stables : la paire d'ions devrait alors se comporter comme un bi-radical nitroxyde²⁻⁵. On peut donc espérer des informations dérivant de trois types de paramètres, les intensités des différents types de signaux et la valeur des couplages dipolaires D et d'échange J²⁻⁵. D peut se mesurer en solution gelée par la distance entre raies caractéristiques⁶, ou en solution fluide par examen de la largeur de raie⁷. On en déduit une distance moyenne entre les deux nitroxydes⁸. La valeur de J influe sur la forme des spectres². Son interprétation est moins directe, mais sa variation modifie des largeurs de raie et on peut obtenir de l'étude de ces largeurs de raies une énergie d'activation pour un mouvement interne au biradical⁵. Nous avons utilisé le carboxylate d'ammonium 1 (F = 186-8°, IR(KBr) 1640 (ν_{C=C}), 1595 cm⁻¹ (ν_{C-O})). Il est obtenu par mélange, à l'abri de la lumière, du sel d'argent 2c⁹ (F = 200°, IR(KBr) 1630 (ν_{C=C}), 1580 cm⁻¹ (ν_{CO₂})) de l'acide nitroxyde 2a¹⁰⁻¹¹, et de l'iodométhylate 3¹² en solution dans l'acétone, filtration du précipité d'iodure d'argent, puis évaporation du solvant.

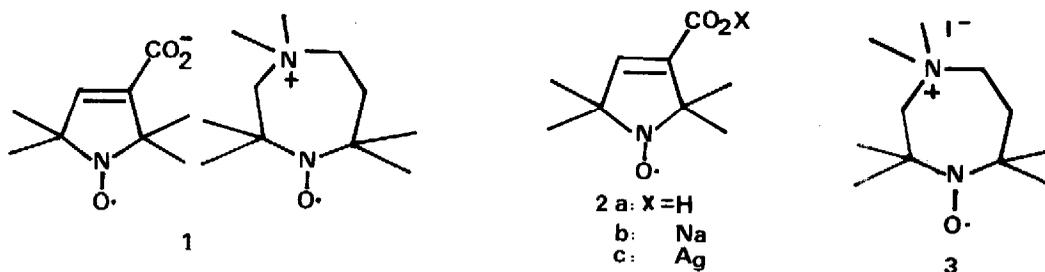


Fig 1

(*) En détachement de l'Institut de Sciences Exactes, Université Fédérale de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brésil.

Résultats de R.P.E. :

Les spectres obtenus dépendent du solvant. On observe deux types de variation en fonction de la température :

A) Dans un *solvant non polaire* comme le *méthyl-3 pentanol-3* (des spectres semblables sont observés dans le chloroforme, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, acétone), on observe les spectres présentés dans la figure 2, pour une solution M/900 :

a) à $t = -30^\circ$, le spectre est caractéristique d'un "monoradical immobilisé" ;
 b) à $t = 10^\circ$, le spectre à 3 raies séparées par $a_N = 14,3$ G, est caractéristique d'un monoradical nitroxyde, ou d'un biradical à "échange faible" (i.e. $|J| \ll |a_N|$) ou d'un biradical à J fort mais modulé¹³, ou à la superposition de 2 ou 3 de ces différents spectres ; c) à $t = 20^\circ$ et d) à $t = 80^\circ$, le spectre est à 5 raies. La position des raies 1, 3 et 5 est identique à celle d'un monoradical et les raies 2 et 4 sont plus larges. Leur intensité (intégrée) augmente lorsque la température augmente. Elles sont caractéristiques de la présence d'un biradical à échange J fort ($|J| \gg |a_N|$) ou moyen avec éventuellement modulation de l'échange.

Quand la température croît, la largeur "apparente" des raies 1, 3 et 5 croît¹⁴. Cet élargissement peut s'interpréter comme un effet de l'augmentation de la proportion de biradical à fort couplage dipolaire par rapport à un monoradical ou à un biradical à faible couplage dipolaire, donc à une diminution de la distance moyenne entre les deux nitroxydes quand la température augmente.

B) Dans *l'éthanol* : La figure 3a,b,c, donne les spectres obtenus à M/100 dans l'éthanol pour le champ magnétique voisin de 3.300 G :

a) à -125° , le spectre est caractéristique d'un monoradical "immobilisé", cependant très agrandi b) il présente 4 raies supplémentaires, dont deux bien définies et caractéristiques d'une paire de radicaux à l'état triplet avec un écart dipolaire $D = 280$ G. L'approximation du dipole ponctuel⁸ donne une distance "moyenne" entre les deux électrons célibataires de 4,6 Å. On observe également une raie fine à champ moitié (1650 G) ($\Delta m = 2$) (fig. 3c) caractéristique, elle aussi, d'une paire de radicaux dans l'état triplet ; c) de -20° à $+80^\circ$, le spectre est composé de 3 raies séparées par $a_N = 15$ G et comme dans le cas Ab, celui-ci est caractéristique, soit d'un monoradical nitroxyde, soit d'un biradical à échange faible ($J \ll a_N$) soit d'un biradical à échange modulé (ou enfin à la superposition de 2 ou 3 de ces spectres).

Interprétation :

- Dans le *méthyl-3 pentanol-3*, à basse température, en solvant gelé, nous attribuons le spectre de monoradical immobilisé à une paire séparée par le solvant (dans laquelle, donc, $|J| \ll |a_N|$). En solution fluide, il y a superposition entre deux types de spectres (monoradical ou biradical à couplage dipolaire faible et biradical à fort couplage dipolaire). Il est raisonnable de penser que ces deux types de spectres proviennent de la paire séparée par le solvant et de la paire intime, la proportion de paire intime augmentant avec la température.

- Dans *l'éthanol en solution*, on observe un seul type de spectre ; il s'interprète en considérant que les ions sont séparés par le solvant, sans que l'on puisse distinguer la paire séparée par le solvant des ions indépendants. A basse température, on observe une paire

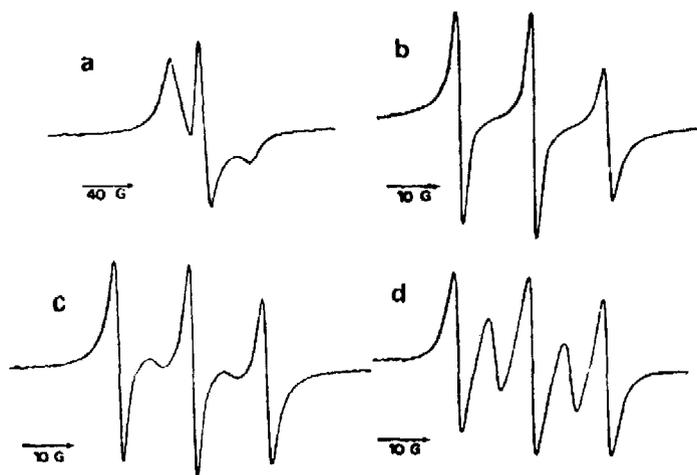


fig 2

Fig. 2 : Spectre de R.P.E. de 1 en solution M/900 dans le méthyl-3 pentanol-3 en fonction de la température (a : $t = -30^\circ$; b : $t = 10^\circ$; c : $t = 20^\circ$; d : $t = 80^\circ$).

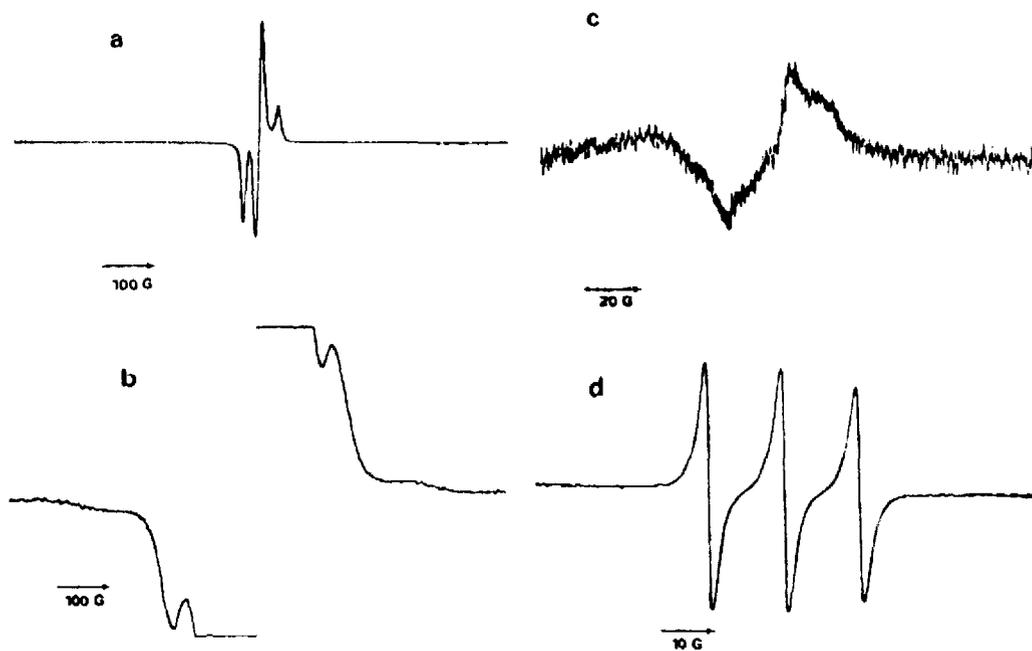


Fig. 3 : Spectre du sel d'ammonium quaternaire 1 en solution dans EtOH (M/100) en fonction de la température (a : $t = -125^\circ$; b, c : $t = -125^\circ$; d : $t = 20^\circ$)

de nitroxydes dans l'état triplet. Il est difficile d'attribuer, pour le moment, cette paire à la paire d'ions positifs ou négatifs, ou à un dimère de l'anion ; en effet, nous avons aussi observé un signal de paires de nitroxydes pour une solution gelée du sel de sodium 2b dans l'éthanol à -130° .

Conclusion.

Les anions et cations nitroxydes stables fournissent un moyen d'étude des associations ioniques en solution. Nous espérons que l'analyse détaillée des spectres de R.P.E. fournira des données plus quantitatives sur les équilibres mis en jeu.

Références et Notes

- (1) Electron Spin Resonance studies of Ions Pairs, par J.H. SHARP et M.C.R. SYMONS, dans Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, M. SZWARC Editor, Wiley, N.Y., 1972, vol. I, chap. 5, p. 177.
- (2) R. BRIERE, R.M. DUPEYRE, H. LEMAIRE, C. MORAT, A. RASSAT et P. REY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 3290.
- (3) H. LEMAIRE, A. RASSAT et P. REY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 886.
- (4) G.R. LUCKHURST, Mol. Phys., 1966, 10, 543.
- (5) P. MICHON et A. RASSAT, J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 696.
- (6) cf. par ex. E. WASSERMAN, L.C. SNYDER et W.A. YAGER, J. Chem. Phys., 1964, 41, 1763.
- (7) J. MICHON et A. RASSAT, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 335.
- (8) N. HIROTA et S.I. WEISSMAN, Mol. Phys., 1962, 5, 537 ; J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2538 ; cf. aussi R.M. DUPEYRE, A. RASSAT, J. RONZAUD, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 6559.
- (9) Le sel d'argent 2a est obtenu par action, à l'abri de la lumière, d'une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent sur une solution aqueuse concentrée du sel de sodium 2b ($F = 233-4^{\circ}$, IR (nujol) 1645 ($\nu_{C=C}$), 1610.1600 cm^{-1} (ν_{CO_2})). En solution diluée, un précipité d'argent apparaît lentement par suite d'une réaction secondaire du groupe nitroxyde).
- (10) R.M. DUPEYRE, Thèse de 3ème cycle, Grenoble, 1965.
- (11) E.G. ROZANTSEV et L.A. KRINITZKAYA, Tetrahedron, 1965, 21, 491.
- (12) R. RAMASSEUL, A. RASSAT et P. REY, Tetrahedron Letters, 1975, 839.
- (13) H. LEMAIRE, A. RASSAT, P. REY et G.R. LUCKHURST, Mol. Phys., 1968, 14, 441.
- (14) La même expérience, réalisée sur le produit 1 mais trois mois après sa préparation, donne un élargissement plus faible des raies 1, 3 et 5 quand la température augmente.