

NITROXYDES LXXXI : MISE EN EVIDENCE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE  
DES INTERACTIONS DES PAIRES D'IONS D'AMMONIUM QUATERNAIRE NITROXYDE

par D. PILO VELOSO \* et A. RASSAT \*\*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale  
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 , F.38041 GRENOBLE CEDEX, France.

(Received in France 3 January 1977; received in UK for publication 28 January 1977)

Par mesures de permittivité électrique, Richardson et Stein <sup>1</sup>, Bauge et Smith <sup>2</sup>, ont montré que les sels d'ammonium quaternaire peuvent s'associer en dimères de paires d'ions en solution dans le benzène. Cependant, ces études restent limitées aux milieux de faible conductivité, une conductivité élevée compliquant les mesures <sup>3</sup>. Comme les spectres de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) d'un radical nitroxyde, sous forme non associée, sont en général très différents des spectres d'une association des radicaux en dimères (biradical <sup>4,5</sup>) ou polymères (polyradical <sup>6</sup>), nous avons cherché à étudier par cette méthode des solutions de l'iodométhylate 1 <sup>7</sup> dans le chloroforme, le méthyl-3 pentanol-3 et l'éthanol.

Résultats de R.P.E. :

a) dans le chloroforme :

La figure 1 représente les spectres obtenus à M/300, pour un facteur de Landé voisin de 2 :

1a) de -20 à 50°C, on voit nettement cinq raies séparées par  $a_N = 7,13$  G (en solution diluée, pour une concentration inférieure à M/1500, on obtient des spectres à trois raies). Les première, troisième et cinquième raies apparaissent dans un mono- ou dans un biradical. Les raies 2 et 4 sont plus larges et caractéristiques d'un biradical à échange J fort ( $|J| \gg |a_N|$ ) ou moyen, avec éventuellement modulation de l'échange J <sup>8,9</sup>. Leur intensité relative varie en fonction de la température, et elles s'affinent lorsque la température croît, pendant que la largeur "apparente" des raies 1, 3 et 5 augmente. On peut obtenir, de l'étude de ces largeurs de raies, une énergie d'activation pour un mouvement interne d'un biradical pur <sup>10</sup>. Si  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  sont les largeurs pic-à-pic de la première et de la deuxième raie du spectre, l'élargissement s'écrit :  $\text{Log}(\Delta H_2 - \Delta H_1) = A + \frac{E}{RT}$ . Dans notre cas, la variation de  $\text{Log}(\Delta H_2 - \Delta H_1)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est représentée par une droite (fig. 3) correspondant à  $E = 3,2$  kcal/mole. Cependant, cette énergie d'activation peut être imprécise, si le spectre observé est une superposition de spectres d'espèces associées (biradical) et d'espèces non associées.

(\*) en détachement de l'Institut des Sciences Exactes, Université Fédérale de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G., Brésil ; E.R.A. n° 20 C.N.R.S.

(\*\*) membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble ; E.R.A. n° 20 C.N.R.S.

1b) au-dessous de  $-30^{\circ}\text{C}$ , on observe des spectres à trois raies séparées par  $a_N = 14,25$  G (fig. 1b), caractéristiques, soit d'un monoradical nitroxyde, soit d'un biradical à échange  $J$  faible ( $|J| \ll |a_N|$ ), soit d'un biradical à échange modulé (ou, enfin, à la superposition de ces spectres <sup>11</sup>).

Les spectres obtenus pour les solutions M/300 à M/900 dans le méthyl-3 pentanol-3 ressemblent à ceux présentés pour les solutions dans le chloroforme. Les changements dans les spectres sont semblables dans ces deux solvants, mais apparaissent à des températures différentes pour chacun d'eux.

b) dans l'éthanol :

La figure 2 (a et b) présente les spectres obtenus à M/300 et à M/100 :

2a) de  $-40$  à  $80^{\circ}\text{C}$ , les spectres sont tous composés de trois raies séparées par  $a_N = 14,15$  G, comme pour 1b.

2b) à  $-125^{\circ}\text{C}$ , pour une gamme de solutions de concentrations variant de M/10 à M/100, les spectres sont caractéristiques d'un monoradical "immobilisé". On ne voit pas de raies dues à des interactions dipolaires qui, si elles existent, ne peuvent avoir une valeur supérieure à 60 G. De même, il n'a pas été possible de trouver la raie à champ moitié ( $g = 4$ ) observable pour certains biradicaux <sup>12,13</sup>.

### Discussion.

On sait que les électrolytes ont tendance à se dissocier en ions libres dans les solvants très polaires <sup>14,15</sup>. Dans les solvants de polarité moyenne ou faible, ils peuvent former des paires d'ions, soit séparées par le solvant, soit des paires intimes. L'augmentation de la solvation des ions par des solvants plus polaires, ou alors par diminution de la température, favorise la paire séparée par le solvant, ou même la séparation des ions <sup>16</sup>. Dans les solvants faiblement polaires, les paires d'ions peuvent s'associer et former des agrégats d'ions pour lesquels les interactions entre les ions peuvent être différentes de celles de la paire d'ions originale.

On peut interpréter nos résultats de R.P.E. en accord avec ces conclusions. Dans l'éthanol, solvant plus polaire, les spectres à trois raies sont caractéristiques d'un monoradical nitroxyde non associé, quelle que soit la concentration : il n'a pas été possible d'obtenir des raies dues à des interactions dipolaires, même à des solutions très concentrées. Dans le chloroforme, solvant de faible polarité, pour l'intervalle de température entre  $-20$  et  $50^{\circ}\text{C}$ , on observe le spectre à cinq raies attribuables à des dimères de paires d'ions. Au-dessous de  $-30^{\circ}\text{C}$ , on observe les spectres, soit de monoradicaux attribuables à la paire d'ions non associée, soit à des biradicaux à échange  $J$  faible ou fortement modulé, attribuables à des dimères en interaction faible.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux que nous avons obtenus sur les paires d'ions marquées à la fois sur le cation et l'anion <sup>17</sup>, où on obtenait dans le chloroforme et le méthyl-3 pentanol-3 des spectres caractéristiques de biradicaux à des concentrations environ dix fois plus faibles que celles employées ici, pour une même température ou pour une même concentration à des températures inférieures.

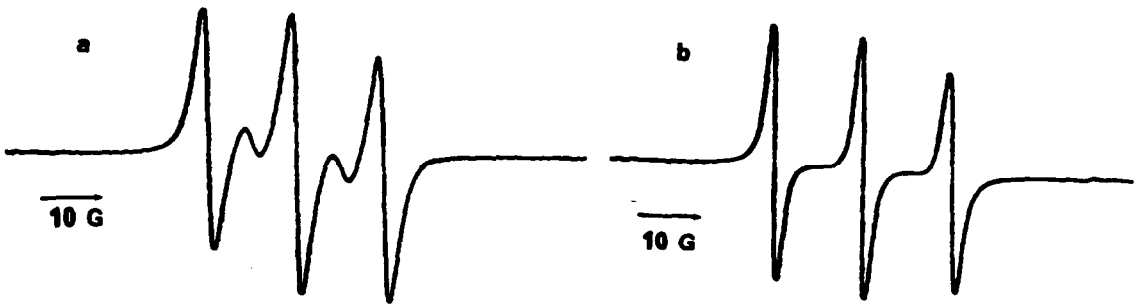


Fig 1

Spectre de R.P.E. de **1** en solution M/300 dans le chloroforme, en fonction de la température (a : t = 50°C ; b : t = -40°C).

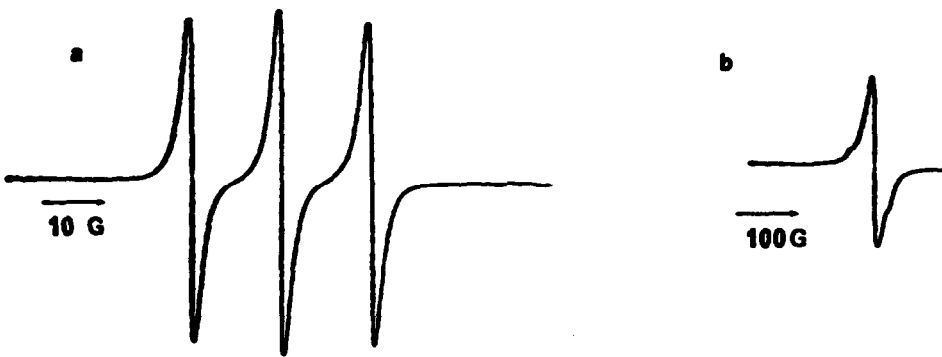


Fig 2

Spectre de R.P.E. de **1** en solution dans l'éthanol, en fonction de la température (a : solution M/300 , t = 50°C ; b : solution M/100 , t = -125°C)

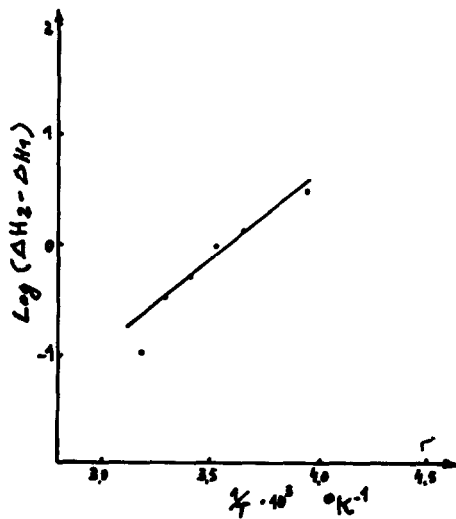
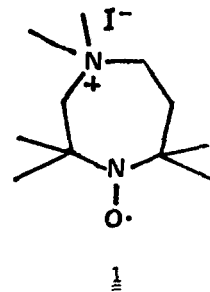


Fig 3

Variation de  $\text{Log}(\Delta H_2 - \Delta H_1)$  en fonction de  $1/T$ , dans le chloroforme.



Conclusion.

Les dérivés ioniques marqués par des nitroxydes peuvent être utilisés dans l'étude par R.P.E. des différents types de paires d'ions, ou des différents états d'agrégation de paires d'ions.

REFERENCES

- (1) E.E. Richardson et K.H. Stein, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1296 (1960).
- (2) K. Bauge et J.W. Smith, J. Chem. Soc., 4244 (1964).
- (3) *Electric Permittivity, Dipolar Moments and Structure of Ions and Ion Pairs*, E. Grunwald, S. Highsmith et Ting PoI, dans *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, M. Szwarc, Ed., Wiley, New York (1974), vol. II.
- (4) R. Brière, R.M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat et P. Rey; Bull. Soc. Chim. Fr., 3290 (1963).
- (5) *Free Nitroxyl Radicals*, E.G. Rozantsev et H. Ulrich, Plenum Press, New York (1970), Chap. IV.
- (6) E.G. Rozantsev, V.A. Gobulev et M.B. Neiman, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 3, 572 (1965).
- (7) R. Ramasseul, A. Rassat et P. Rey, Tetrahedron Lett., 839 (1975).
- (8) H. Lemaire, A. Rassat et P. Rey, Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 886 (1968).
- (9) G.R. Luckhurst, Mol. Phys., 20, 543 (1966).
- (10) P. Michon et A. Rassat, J. Amer. Chem. Soc., 97, 696 (1975).
- (11) H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey et G.R. Luckhurst, Mol. Phys., 14, 441 (1968).
- (12) C. Thomson, Quart. Rev., Chem. Soc., 22, 45 (1968).
- (13) R.M. Dupeyre, A. Rassat et J. Ronzaud, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6559 (1974).
- (14) B.G. Cox, *Electrolyte Solutions in Dipolar Aprotic Solvents*, dans Ann. Report Chem. Soc., 70A, (1973).
- (15) M. Szwarc, Acc. Chem. Res., 2, 89 (1969).
- (16) *Concept of Ion Pairs*, M. Szwarc, dans *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, M. Szwarc Ed., Wiley, New York, 1972, vol. I.
- (17) D. Pilo Veloso, R. Ramasseul, A. Rassat et P. Rey, Tetrahedron Lett., 40, 3599 (1976).