

Spectre de résonance magnétique en champ nul d'un radical dérivé de l'acide diglycolique

A. Geiger , M. Birkle , G. Oliver & R. Lefebvre

To cite this article: A. Geiger , M. Birkle , G. Oliver & R. Lefebvre (1969) Spectre de résonance magnétique en champ nul d'un radical dérivé de l'acide diglycolique, *Molecular Physics*, 17:1, 101-103, DOI: [10.1080/00268976900100841](https://doi.org/10.1080/00268976900100841)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976900100841>



Published online: 12 Aug 2006.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 6



View related articles [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

RESEARCH NOTES

**Spectre de résonance magnétique
en champ nul d'un radical dérivé de l'acide diglycolique**

par A. GEIGER et M. BIRKLE

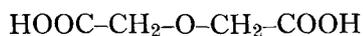
Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe, Allemagne

G. OLIVER et R. LEFEBVRE

Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 213, 91 Orsay, France†

(Received 3 February 1969)

Un radical obtenu par irradiation‡ de l'acide diglycolique



a été étudié sous forme d'échantillon polycristallin par la résonance magnétique en champ nul entre 12 et 70 MHz. La figure 1 montre le spectre expérimental obtenu. Il se compose de six raies larges, les deux raies de plus basses fréquences se chevauchant. Ceci confirme l'hypothèse faite précédemment par des expérimentateurs travaillant en champ fort [1] sur la nature du radical obtenu, c'est-à-dire $\text{HOOC-CH}_2\text{-O-}\dot{\text{C}}\text{H-COOH}$. Le tenseur de couplage du proton

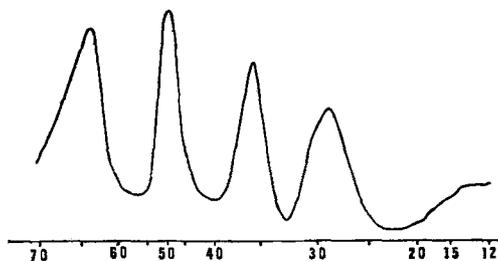


Figure 1. Spectre expérimental en champ nul du radical dérivé de l'acide diglycolique. Les fréquences sont mesurées en MHz.

$\alpha(\mathbf{T}_\alpha)$ détermine la position des raies. Les tenseurs de couplage des protons $\beta(\mathbf{T}_\beta)$, dont la trace est très inférieure en valeur absolue à celle du proton α , n'agissent en première approximation que sur la largeur et la forme des raies. Dans le cas où le spectre en champ nul ne présente que six raies on peut déduire des fréquences des raies les valeurs principales du tenseur du proton de plus fort couplage (c'est-à-dire ici le proton α) [2]. Nous avons ensuite simulé au moyen d'un ordinateur le spectre de l'acide diglycolique en admettant que chaque raie est une gaussienne, en prenant pour valeurs principales de \mathbf{T}_α celles déduites du spectre mesuré et en prenant pour les valeurs principales des \mathbf{T}_β (supposés isotropes et équivalents) un paramètre que nous avons fait varier entre 2,6 et 4,3 gauss.

† Groupe de Recherches du C.N.R.S. associé à la Faculté des Sciences d'Orsay.

‡ L'échantillon a été irradié à la dose de 30 Mrads par des électrons de 1 mev produits par un van de Graaf.

	Valeurs mesurées en champ fort [1]†	Valeurs mesurées en champ nul avant correction†	Valeurs mesurées en champ nul, avec correction†
\mathbf{T}_α^{xx}	-16,5	-18,65	-17,4
\mathbf{T}_α^{yy}	-27,0	-28,0	-27,1
\mathbf{T}_α^{zz}	-8,9	-7,5	-8,4

† Le signe est déduit de considérations théoriques [6]. La simulation confirme que les trois valeurs de \mathbf{T}_α doivent être de signe opposé à celui de $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}}$.

Valeurs principales du tenseur \mathbf{T}_α (en gauss).

Nous avons été guidés dans le choix de ce paramètre par des mesures antérieures en champ fort [1], l'évaluant entre 3 et 5 gauss. Cette simulation a mis en évidence des faits analogues à ceux que nous avons constaté en simulant les spectres en champ nul de radicaux azotés [3].

Les tenseurs des protons β , agissant comme une perturbation du second ordre sur l'interaction spin nucléaire du proton α -spin électronique, provoquent le déplacement de certaines raies du spectre (raies F_1 , F_4 et F_5 en classant les raies de F_1 à F_6 par fréquences décroissantes), le déplacement étant proportionnel aux valeurs principales de \mathbf{T}_β .

Les valeurs principales de \mathbf{T}_α déduites directement du spectre expérimental sont donc erronées. Mais la simulation permet de calculer la correction qu'il faut leur apporter si on connaît les valeurs principales des \mathbf{T}_β . Il existe une infinité de systèmes de quatre valeurs, \mathbf{T}_α^{xx} , \mathbf{T}_α^{yy} , \mathbf{T}_α^{zz} , $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}}$ qui permettent de retrouver par simulation les fréquences des raies du spectre. Mais la valeur de $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}}$ seul joue aussi sur la forme de certaines raies. Quand $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}}$ varie de 2,6 gauss à 4,3 gauss le spectre de cinq raies se déforme progressivement par apparition d'épaulements et même de bosses sur les raies puis par dédoublement de certaines raies. En tenant compte des formes des raies du spectre expérimental entre 12 et 32 MHz nous avons trouvé que c'est la valeur $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}} = 3,15 \pm 0,1$ gauss qui donne la meilleure simulation. Nous avons alors pu calculer de façon univoque les corrections à apporter aux valeurs principales de \mathbf{T}_α . Les valeurs principales corrigées sont portées dans le tableau. Elles sont données avec une précision de $\pm 0,15$ MHz due à l'erreur sur $\mathbf{T}_\beta^{\text{isot.}}$. La forme du spectre dépend encore de la largeur des gaussiennes représentant les 28 raies simples du spectre. L'étude du

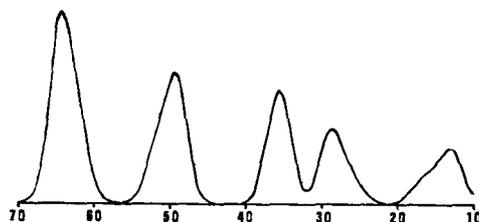


Figure 2. Spectre en champ nul du radical dérivé de l'acide diglycolique, calculé avec les tenseurs du tableau. Les fréquences sont mesurées en MHz.

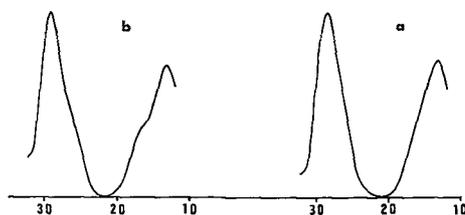


Figure 3. Spectre en champ nul du radical dérivé de l'acide diglycolique, calculé entre 10 et 30 MHz avec $T_{\beta}^{\text{isot.}} = 3,0$ gauss (a) et $T_{\beta}^{\text{isot.}} = 3,3$ gauss (b).

chevauchement entre les raies F_3 et F_4 nous a fait choisir une largeur de 4 MHz. La correction est calculée avec cette largeur. Le spectre simulé est reproduit figure 2. Nous reproduisons en outre sur la figure 3 les spectres entre 12 et 32 MHz pour $T_{\beta}^{\text{isot.}} = 3$ gauss et $T_{\beta}^{\text{isot.}} = 3,3$ gauss. La déformation de la raie de plus basse fréquence est clairement visible.

Par comparaison avec le spectre en champ nul du radical dérivé de l'acide thiodiglycolique [4], il apparaît que la présence du soufre dans ce radical a pour effet d'augmenter la densité de spin sur le carbone du groupe méthylène, ce qui est mis en évidence par le fait que le $T_{\beta}^{\text{isot.}}$ dans le radical de l'acide thiodiglycolique est de l'ordre de 5 gauss [4, 5].

RÉFÉRENCES

- [1] KURITA, Y., 1962, *J. chem. Phys.*, **36**, 560.
- [2] COLE, T., KUSHIDA, T., et HELLER, H. C., 1963, *J. chem. Phys.*, **38**, 2915.
- [3] BIRKLE, M., SCHOFFA, G., LEFEBVRE, R., et OLIVER, G. (en préparation).
- [4] OLIVER, G., 1968, Thèse de 3e cycle, Paris.
- [5] KURITA, Y., et GORDY, W., 1961, *J. chem. Phys.*, **34**, 1285.
- [6] MCCONNELL, H. M., et STRATHDEE, J., 1959, *Molec. Phys.*, **2**, 129.