

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

On: 17 February 2013, At: 05:59

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

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

### Etude par Résonance Paramagnétique Electronique des Radicaux Libres Produits par Irradiation $\gamma$ à 77° K de Dérivés Globulaires du Méthane et du Silane

Jacques Roncin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 91 Orsay, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Jacques Roncin (1967): Etude par Résonance Paramagnétique Electronique des Radicaux Libres Produits par Irradiation  $\gamma$  à 77° K de Dérivés Globulaires du Méthane et du Silane, Molecular Crystals, 3:1, 117-144

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406708083922>

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.

# Etude par Résonance Paramagnétique Electronique des Radicaux Libres Produits par Irradiation $\gamma$ à 77°K de Dérivés Globulaires du Méthane et du Silane

JACQUES RONCIN

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 91 Orsay, France

*Received January 6, 1967*

**Abstract**—In compounds of general formula  $(\text{CH}_3)_n\text{CCl}_{4-n}$ ,  $\gamma$  irradiation at 77°K creates free radicals by C—Cl bond rupture but for  $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$  compounds both C—H, Si—C and Si—Cl breakages occur.

A study of the e.s.r. spectra of  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  and  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  shows the influence of the matrix upon the structure of the trapped free radical.

The hyperfine coupling constant found for the  $^{29}\text{Si}$  interaction ( $a^{29}\text{Si} = 416$  gauss) in the  $^{29}\text{SiCl}_3$  free radical shows that  $\dot{\text{SiCl}}_3$  is not a  $\pi$ -planar radical.

Dans le cadre d'un travail entrepris au laboratoire<sup>1</sup> sur la radiolyse comparée des méthylchlorométhanes et des méthylchlorosilanes  $[\text{Cl}_n\text{X}(\text{CH}_3)_{4-n}]$ , nous avons été amenés à étudier par la résonance paramagnétique électronique les radicaux formés par irradiation  $\gamma$  de ces corps en phase solide.

Les méthylchlorométhanes et les méthylchlorosilanes de formule  $\text{Cl}_n\text{X}(\text{CH}_3)_{4-n}$  sont des composés globulaires. En effet, la substitution d'un chlore par un groupement méthyl ne change pratiquement pas la forme de la molécule qui reste quasi-sphérique. Les solides de ce type sont en général<sup>2</sup> le siège de mouvements très importants de réorientation (rotation gênée) et l'on peut espérer que, dans de telles matrices, l'anisotropie des spectres R.P.E. sera suffisamment réduite pour que l'on puisse identifier les radicaux libres formés.

Notons aussi que les méthylchlorométhanes subissent tous des

transitions de phase entre 77° K et leur point de fusion (une transition pour  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  et  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  et deux pour  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ).

Ce travail fait suite à une étude<sup>3</sup> de la radiolyse des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain dont nous rappelons brièvement les principaux résultats.

Dans le cas du tétrachlorure de carbone irradié aux  $\gamma$  à 77° K, nous avons mise en évidence la formation d'une part d'un radical-ion,  $(\text{CCl}_4^-)$  stable à 80° K mais qui disparaît aux environs de 130 à 140° K, et d'autre part de deux radicaux libres neutres  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  et  $\dot{\text{C}}\text{Cl}$  qui sont stables jusqu'aux environs du point de transition de phase de  $\text{CCl}_4$  (225° K).

Pour le tétrachlorure de silicium, tous les radicaux subsistent jusqu'à une température voisine du point de fusion (203° K). Lors de l'irradiation du composé à 77° K avec de faibles doses (inférieures à 4 Mrad), on obtient le radical-ion  $\text{SiCl}_4^+$  et le radical neutre  $\dot{\text{Si}}\text{Cl}_3$ . En irradiant à 178° K, on forme de plus un peu de  $\dot{\text{Si}}\text{Cl}$ .

### Conditions Experimentales

Les détails concernant les conditions expérimentales ont déjà été décrits par ailleurs.<sup>1</sup>

Indiquons simplement que les irradiations  $\gamma$  ont été effectuées à 77° K dans des ampoules de quartz Suprasil scellées sous vide. Les doses étaient comprises entre 0,5 et 100 Mrad, le débit de dose étant de 1 Mrad/heure environ

Les spectres R.P.E. ont été obtenus sur un spectromètre à détection synchrone fonctionnant dans la bande X et monté au laboratoire à partir d'éléments commerciaux : Stabilized Generator Signal "Strand Labs 500"; modulation et détection 100 kc/s Varian V 4560; électro-aimant Varian V 2200 A et Field Dial Varian V-FR 2200. La cavité de mesure (cavité cylindrique TE 011) et la régulation de température ont été construites au laboratoire.<sup>4</sup>

Les spectres théoriques ont été calculés sur IBM 1620 en prenant pour toutes les raies une forme gaussienne.

## Resultats Experimentaux

Pour des raisons de facilité d'exposition, nous serons amenés à présenter les résultats expérimentaux sans tenir compte de l'ordre logique (degré de substitution du chlore par la groupement méthyl).

### *Méthylchloroforme $\text{CH}_3\text{CCl}_3$*

Le spectre obtenu après irradiation  $\gamma$  à  $77^\circ\text{K}$  du méthylchloroforme est représenté Fig. 1a. Au cours du réchauffement, ce spectre

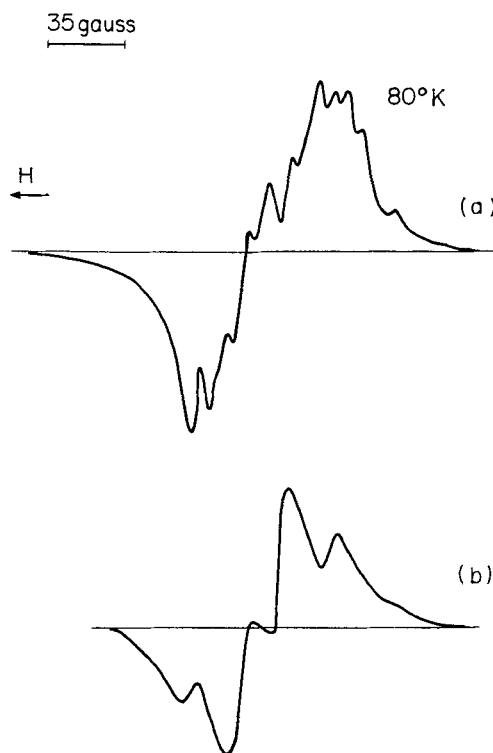


Figure 1.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ : (a) spectre obtenu immédiatement après irradiation; (b) spectre obtenu après réchauffement à  $180^\circ\text{K}$  et retour à  $80^\circ\text{K}$ .

va se transformer progressivement et le nombre de radicaux va décroître jusqu'aux environs de  $140^\circ\text{K}$ . De  $140$  à  $180^\circ\text{K}$ , le spectre

se découpe (Fig. 2a) et le nombre de radicaux reste constant. Si l'on refroidit alors l'échantillon à 80° K, on obtient le spectre de la Fig. 1b.

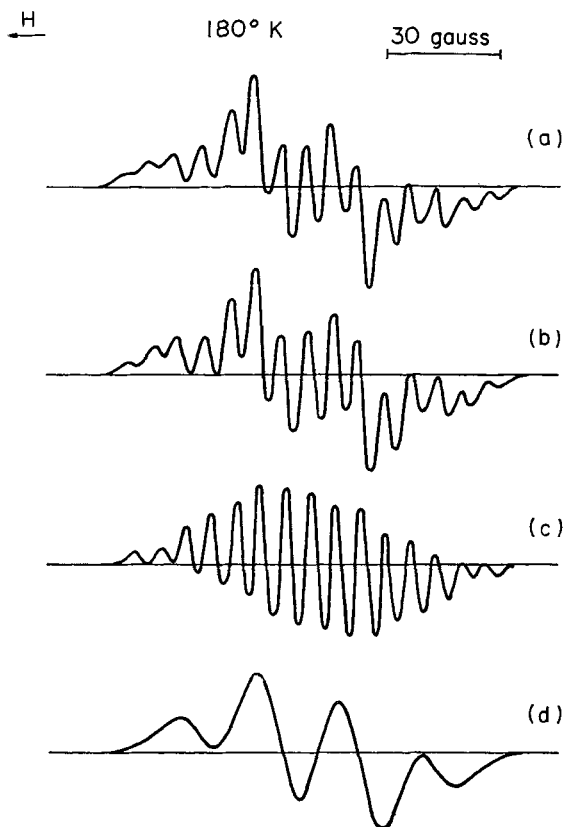


Figure 2.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ : (a) spectre expérimental à 180° K; (b) spectra calculé  $\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ; (c) spectre calculé  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ; (d) spectre calculé  $\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$ .

Au delà de 180° K, c'est-à-dire avant le 1<sup>er</sup> point de transition de phase de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  (205° K), les radicaux disparaissent rapidement.

Par analogie avec ce que nous avons trouvé pour la radiolyse de  $\text{CCl}_4$ ,<sup>8</sup> nous pensons que les radicaux qui disparaissent entre 80 et 140° K correspondent à  $\text{CH}_3\text{CCl}_3^-$ .

Le spectre subsistant à 180° K comporte 15 raies espacées d'environ 6,5 gauss. Ils nous paraît impossible, compte-tenu de l'intensité relative de ces 15 raies, de l'attribuer à l'un quelconque des trois radicaux  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ,  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ . Par contre, si l'on poursuit l'analogie avec  $\text{CCl}_4$ , on peut admettre que l'on est en présence de deux radicaux différents  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  et  $\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$  dont les spectres seraient superposés. La reconstitution théorique du spectre expérimental à partir de cette hypothèse (Fig. 2b, c, d) conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}
 60\% \text{ de } \dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} &= 20 \pm 1 \text{ gauss} & \text{Largeur de raies} &= 14 \text{ gauss} \\
 40\% \text{ de } \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 \quad a_{\text{Cl}_{35}} &= 6,5 \pm 0,5 \text{ gauss} & \text{Largeur de raies} &= 6 \text{ gauss} \\
 1\text{H} \quad a_{\text{H}_1}^{\text{CH}_3} &= 27 \pm 1 \text{ gauss} \\
 2\text{H} \quad a_{\text{H}_2}^{\text{CH}_3} = a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3} &= 13 \pm 1 \text{ gauss}
 \end{aligned}$$

Pour reconstituer le spectre expérimental, nous sommes amenés à envisager l'existence d'un radical  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ . Mais la valeur des constantes de couplage  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  des trois protons  $\beta$  ne peut s'expliquer ici ni par l'hypothèse d'un  $\text{CH}_3$  tournant à une fréquence au moins égale à  $10^7-10^8$  cps ( $a_{\text{H}_1} = a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_3} \approx 20$  à  $23$  gauss) ni par un  $\text{CH}_3$  fixe.<sup>5</sup>

D'après les résultats de la R.M.N.,<sup>6</sup> on peut estimer la fréquence de réorientation du groupement  $\text{CH}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  à  $10^5-10^6$  cps à 180° K, la barrière de potentiel s'opposant à cette rotation gênée étant égale à 5,7 kcal/mol.<sup>7</sup> Du point de vue de la R.P.E., la rotation du  $\text{CH}_3$  apparaîtra donc comme bloquée à cette température.

Supposons que la position d'équilibre du  $\text{CH}_3$  soit telle que l'un des protons ( $\text{H}_1$ ) soit situé dans le plan formé par la liaison C—C et l'orbitale occupée par l'électron célibataire ; les deux autres liaisons C—H feront un angle de 60° avec ce plan et les constantes de couplage seront les suivantes :

$$a_{\text{H}_1}^{\text{CH}_3} = 40 \text{ à } 50 \text{ gauss} ; \quad a_{\text{H}_2}^{\text{CH}_3} = a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3} = 10 \text{ à } 12,5 \text{ gauss.}^{5,8}$$

Si le  $\text{CH}_3$  est animé d'un mouvement d'oscillation de forte amplitude ( $40^\circ$  environ) autour de la liaison  $\text{C}-\text{C}$ , on aura, ainsi que l'ont montré Stone et Maki,<sup>9</sup> une forte diminution de la valeur  $a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3}$  et une légère augmentation de celle de  $a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3}$  et  $a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3}$ .

Les valeurs des constantes de couplage observées ne coïncident pas exactement avec celles que l'on peut calculer à partir du diagramme proposé par Stone et Maki  $a^{\text{CH}_3} = 30$  à  $37,5$  gauss au lieu de  $27 \pm 1$  gauss et  $a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3} = a_{\text{H}_3}^{\text{CH}_3} = 15$  à  $19$  gauss au lieu de  $13 \pm 1$  gauss); mais on doit noter qu'ils signalent eux-mêmes que leur calcul n'est certainement pas rigoureusement valable pour des oscillations d'aussi forte amplitude.

La valeur de  $a_{\text{Cl}_{35}} = 6,5$  gauss est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment<sup>3</sup> pour  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  ( $a_{\text{Cl}_{35}} = 7,7$  gauss). On doit remarquer aussi que le spectre de  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  est assez bien résolu malgré la présence du chlore (moment quadrupolaire élevé). Ceci peut très bien s'expliquer par les mouvements de torsion des chlores dans  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , mouvements qui sont suffisants pour faire disparaître dès  $160^\circ \text{K}$  le signal de résonance quadrupolaire de ce composé.<sup>10</sup>

Nous voyons ainsi que notre hypothèse de l'attribution du spectre expérimental à la présence du radical  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  est en bon accord avec les résultats que la R.M.N. et la R.Q.N. nous apportent sur les mouvements en phase solide de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . Ceci pourrait indiquer que le radical dans la matrice aurait un comportement très voisin de celui de la molécule mère malgré le départ d'un chlore.

### *Chlorure de Tertiobutyl*

Ayscough et Thomson<sup>11</sup> et Szwarc<sup>12</sup> observent, après irradiation  $\gamma$  à  $77^\circ \text{K}$  du chlorure de tertiobutyl, le radical tert-butyl.

Nous obtenons à  $80^\circ \text{K}$  le même spectre (10 raies, interactions égales de 9 protons). Au cours de réchauffement, ce spectre subit diverses transformations:

— A  $80^\circ \text{K}$  (Fig. 3a), il se présente sous la forme d'une superposition de deux spectres à 10 raies: un spectre à raies étroites (largeur  $3,5$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,8$  gauss) et un spectre à raies larges (largeur  $15$  gauss,  $a_{\text{H}} = 22,1$  gauss) déplacé d'environ  $0,5$  gauss du côté des champs forts par rapport au précédent.



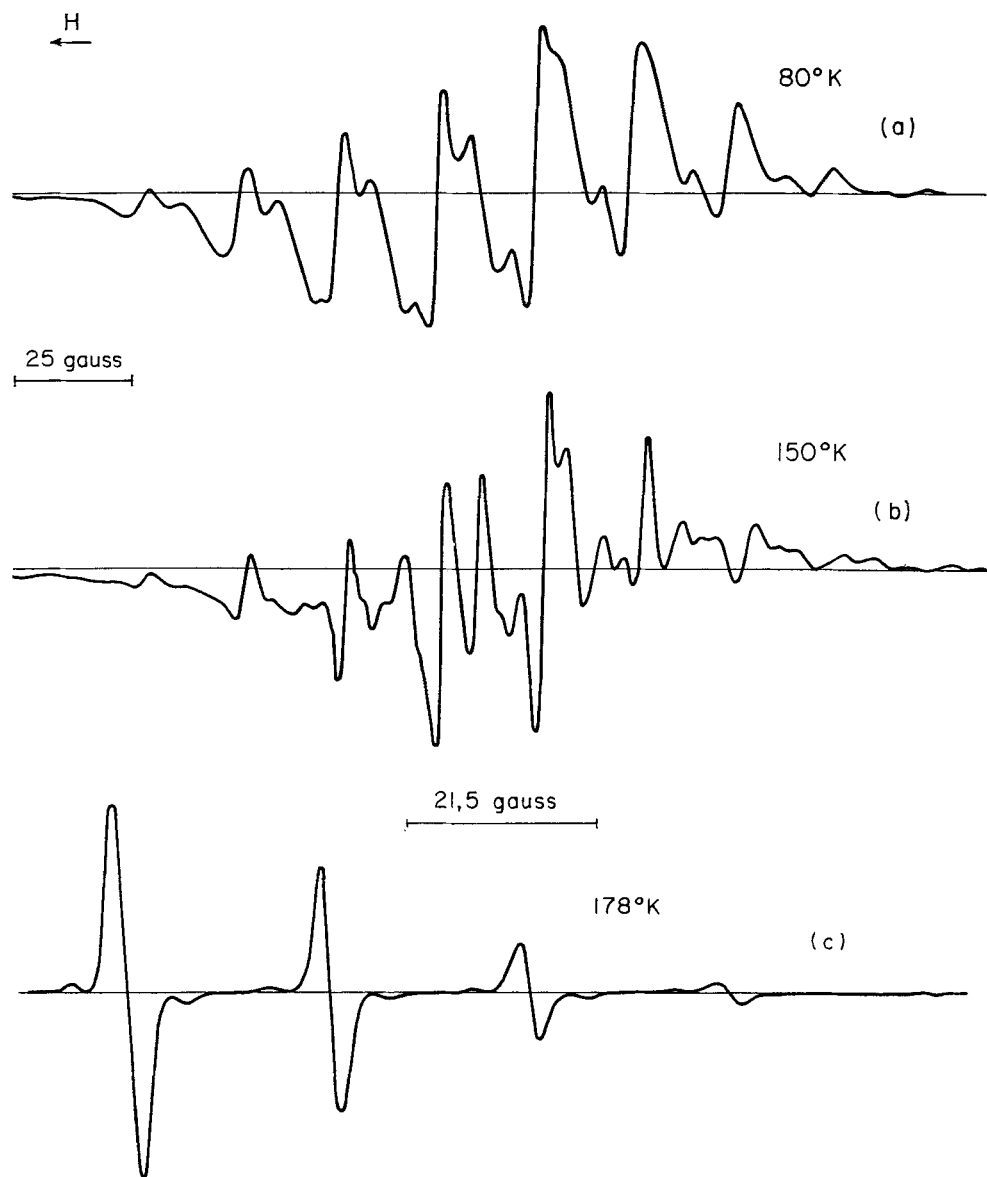


Figure 3.  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ : (a) spectre de  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  à  $80^\circ\text{K}$ ; (b) spectre de  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  à  $150^\circ\text{K}$ ; (c) demi-spectre de  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  à  $178^\circ\text{K}$ .

— Au cours du réchauffement, entre 80 et 140° K, le spectre à raies étroites ne subit aucune modification, tandis que la largeur des raies de l'autre spectre diminue progressivement de 15 à 6,5 gauss. Cette transformation n'est pas entièrement réversible; si l'on refroidit de nouveau l'échantillon à 80° K, on ne retrouve pas 15 gauss mais seulement 11 gauss pour la largeur de raie.

— A partir de 140° K, le spectre subit une transformation brutale (Fig. 3b). Sa largeur, entre raies extrêmes, augmente et passe de 205 à 220 gauss. Un très grand nombre de raies apparaissent, superposées aux 10 raies du spectre à raies étroites qui, elles, ne sont pas modifiées. Au fur et à mesure du réchauffement, ce spectre évolue de façon continue. Le spectre à raies multiples diminue d'intensité tandis que le spectre à raies étroites croît, le nombre total de radicaux ne variant pas. A 175° K environ, la transformation est complète. Il ne reste plus qu'un seul spectre à dix raies (largeur de raie = 2,5 gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,8$  gauss) (Fig. 3c).

— A partir de 175° K, le nombre de radicaux décroît lentement; cependant, la disparition totale de ces derniers ne s'effectue qu'aux alentours de 195° K, c'est-à-dire bien au delà du premier point de transition de phase de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  qui se situe à 181° K.

Entre 175 et 195° K, le spectre se présente (Fig. 3c) sous la forme d'un spectre à dix raies très étroites (2,5 gauss), chacune de ces raies étant flanquée de deux petits satellites d'intensité relative 10% et situés à 5 gauss de part et d'autre de la raie centrale.

Toutes les transformations observées à partir de 140° K sont irréversibles, le refroidissement n'ayant d'autre effet qu'une légère augmentation de la largeur des raies. C'est ainsi que, pour le spectre à raies étroites, elle passe de 2,5 gauss à 190° K à 3,5 gauss à 80° K.

Nous allons maintenant essayer d'interpréter les diverses transformations de ce spectre.

A 80° K, juste après irradiation, nous avons affaire à deux spectres différents du même radical tert-butyl. Le spectre à raies étroites, qui ne représente que 2 à 3% environ du nombre total de radicaux, a une constante de couplage  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  égale à celle trouvée par Fessenden et Schuler<sup>13</sup> pour ce radical en phase liquide. Ce radical

$\dot{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$  est très certainement plan; une étude attentive de son spectre à 190° K permet de conclure que le couplage dû au  $^{13}\text{C}$  (proportion naturelle 1,1%) est très certainement inférieur à 40 gauss. Nous possédions en effet, dans le cadre de ces expériences, une sensibilité et un nombre de radicaux suffisants pour observer  $^{13}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  si la constante  $a^{13}\text{C}$  avait été supérieure à 40 gauss.

Le spectre à raies larges, ayant le même nombre de raies de même intensité relative mais une constante de couplage  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  et un facteur spectroscopique différents du précédent, doit correspondre au même radical  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  avec une géométrie légèrement différente de celle du précédent.

On peut penser que cette différence provient de ce qu'à 80° K, une grande partie des radicaux  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  formés sous irradiation n'a pu prendre par empêchement stérique la forme plane qui serait sa forme stable. Néanmoins, entre 80 et 140° K, les constantes de couplage des 9 protons sont égales, ce qui prouve que les groupements  $\text{CH}_3$  tournent rapidement.

La transformation à 140° K du spectre à raies larges proviendrait d'un blocage brutal de cette rotation d'un ou plusieurs des  $\text{CH}_3$ . Ce blocage viendrait de ce que l'antagonisme entre les forces qui tendent à donner à ce radical sa forme stable plane et les contraintes du réseau arriverait à cette température à immobiliser les  $\text{CH}_3$ . En effet, la cage formée par les molécules voisines du radical n'est pas régulière et présente des creux dans lesquels, à 140° K, certains groupements  $\text{CH}_3$  pourraient s'insérer et avoir ainsi leur rotation empêchée. Le spectre à raies multiples de la Fig. 3b serait celui d'un radical  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  avec 9 protons n'ayant pas tous des constantes de couplage égales. L'évolution entre 140 et 175° K et la non réversibilité de la transformation traduiraient le fait que, progressivement, un nombre de plus en plus grand de radicaux pourraient passer par-dessus la barrière de potentiel due au réseau et devenir plans. A 175° K, cette évolution étant terminée, tous les radicaux seraient plans et leur  $\text{CH}_3$  en rotation rapide. La décroissance à partir de 175° K (à quelques degrés de la transition) du nombre de radicaux est un phénomène habituel.<sup>14</sup> Ce qui est plus intéressant, c'est qu'il

en subsiste un certain nombre au delà du point de transition. Ceci a déjà été signalé dans le cas du chlorure de tertiobutyl par Szwarc<sup>12</sup> et pour le neopentyl dans le neopentane par Thyron.<sup>15</sup>

Enfin la présence, entre 175 et 195° K, de petits satellites situés à 5 gauss de part et d'autre des raies principales provient des transitions interdites dues au renversement simultané du spin de l'électron célibataire et du spin nucléaire d'un proton voisin. L'observation de ces satellites est ici possible, d'une part parce que la probabilité des transitions interdites devient importante du fait du grand nombre de protons situés au voisinage de l'électron célibataire, et d'autre part parce que les raies étant étroites (2,5 gauss), ils ne sont pas noyés dans les ailes de la raie principale.

### *2,2-Dichloropropane (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>*

L'irradiation  $\gamma$  à 77° K du 2,2-dichloropropane conduit à un spectre dont la résolution, médiocre à 80° K (Fig. 4a), s'améliore au cours du réchauffement (Fig. 4b). C'est un spectre à 7 raies d'intensités relatives voisines de 1; 6; 15; 20; 15; 6; 1. On peut donc l'attribuer au radical (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ĊCl (interaction égale des 6 protons des méthyls).

En fait, comme dans le cas du tertiobutyl, ce spectre est la superposition de deux spectres de 7 raies, correspondant à deux configurations différentes du radical (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ĊCl: un spectre à raies étroites (8 gauss à 80° K, 5 gauss à 160° K,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,8$  gauss) et un spectre à raies larges (17,5 gauss à 80° K, 14 gauss à 160° K,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 21,9$  gauss) décalé de 0,8 gauss du côté des champs forts par rapport au précédent. Tous les radicaux disparaissent avant 180° K (température de transition 187° K) sans que le spectre à raies larges ait eu le temps de se transformer et de redonner le spectre à raies étroites.

L'irradiation du 2,2-dichloropropane en faible concentration (2%) dans du Xénon met encore mieux en évidence la présence des deux spectres (Fig. 4c). Dans cette matrice à 140° K, leurs différences sont encore plus marquées: spectre à raies étroites (5 gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,8$  gauss), spectre à raies larges (13 gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 21$  gauss)

décalé de 1,5 gauss du côté des champs forts par rapport au précédent.

On peut supposer, ici aussi, que le spectre à raies étroites correspond au radical sans contraintes (tel qu'il se présenterait en phase

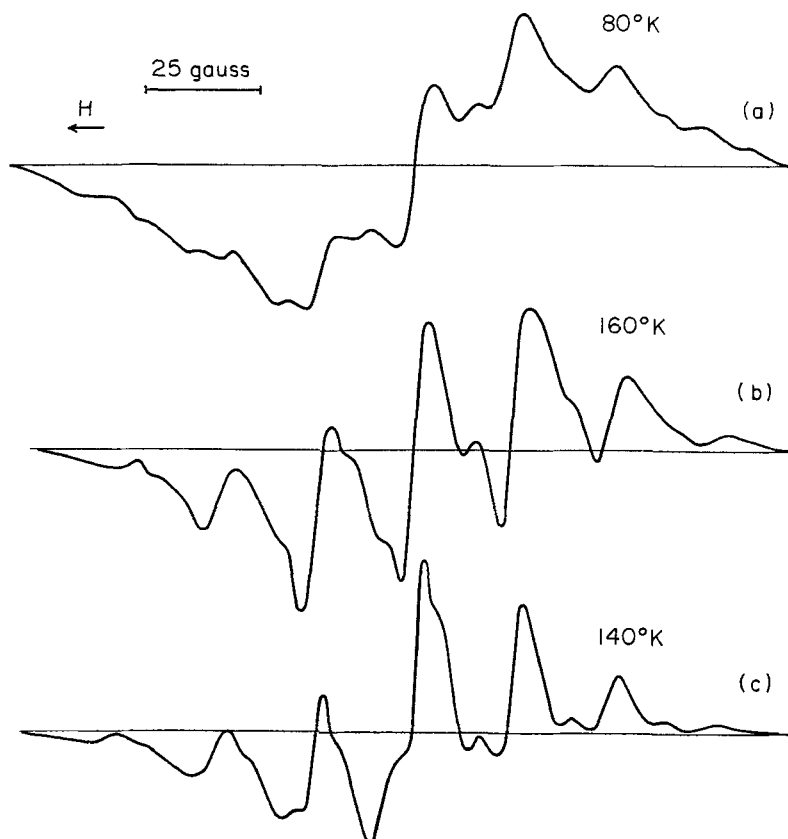


Figure 4.  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ : (a) spectre de  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}$  à  $80^\circ\text{K}$ ; (b) spectre de  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}$  à  $160^\circ\text{K}$ ; (c) spectre de  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}$  dans le Xénon à  $140^\circ\text{K}$ .

liquide) et que le spectre à raies larges est celui du radical déformé par la matrice. Dans le cas d'un piégeage par le Xénon, la déformation est plus prononcée que dans la matrice formée par le corps pur. Lorsque la matrice devient assez lâche, les radicaux se recombinent

avant de retrouver leur conformation stable. Comme dans le cas du tert-butyle, la présence du spectre à raies étroites proviendrait du fait qu'une partie des radicaux (de l'ordre de quelques centièmes) seraient dès 80° K dans leur configuration stable, soit parce qu'ils auraient été formés dans des sites favorables (joints de grains par exemple), soit parce que lors de leur formation sous irradiation, une partie des radicaux auraient eu assez d'énergie pour vaincre la contrainte de la matrice.

On doit aussi remarquer que dans le 2,2-dichloropropane pur irradié à de faibles doses (1 Mrad), il se superpose au spectre de la Fig. 4a une raie unique large de 14 gauss et décalée de 5 gauss environ du côté des champs forts. Les radicaux responsables de ce spectre disparaissent progressivement au cours du réchauffement et, à 140° K, cette raie unique n'existe plus. Comme dans le cas de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , ce spectre sans structure hyperfine est peut-être dû à un radical-ion,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2^-$ .

#### *Néopentane $\text{C}(\text{CH}_3)_4$*

Smaller et Matheson<sup>16</sup> obtiennent, après irradiation à 77° K du néopentane, un spectre R.P.E. qu'ils interprètent comme étant la superposition d'un spectre comportant un nombre pair de raies et d'un spectre à un nombre impair de raies. Ils les attribuent respectivement à  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  et  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Fessenden et Schuler,<sup>13</sup> par irradiation aux électrons à 260° K du néopentane liquide, mettent en évidence les 10 raies du tert-butyl et le triplet du néopentyl. En phase solide, à 213° K, ils détectent aussi la présence de ces mêmes radicaux.

Nous avons repris l'étude de ce corps qui complète la série des méthylchlorométhanés. Par irradiation  $\gamma$  à 77° K, le néopentane nous donne un spectre (Fig. 5a) qui ressemble à celui de Smaller et Matheson, mais est mieux résolu. La concentration en radicaux étant suffisante, nous devrions voir les dix raies du tert-butyl si elles existent. Mais le spectre obtenu correspond en réalité à la superposition de deux spectres élémentaires comportant tous deux un nombre impair de raies : un spectre de 15 raies et un triplet qui se

superpose aux raies 6, 8, 10 du spectre précédent. Si le triplet est vraisemblablement dû au néopentyl, il semble exclu, par

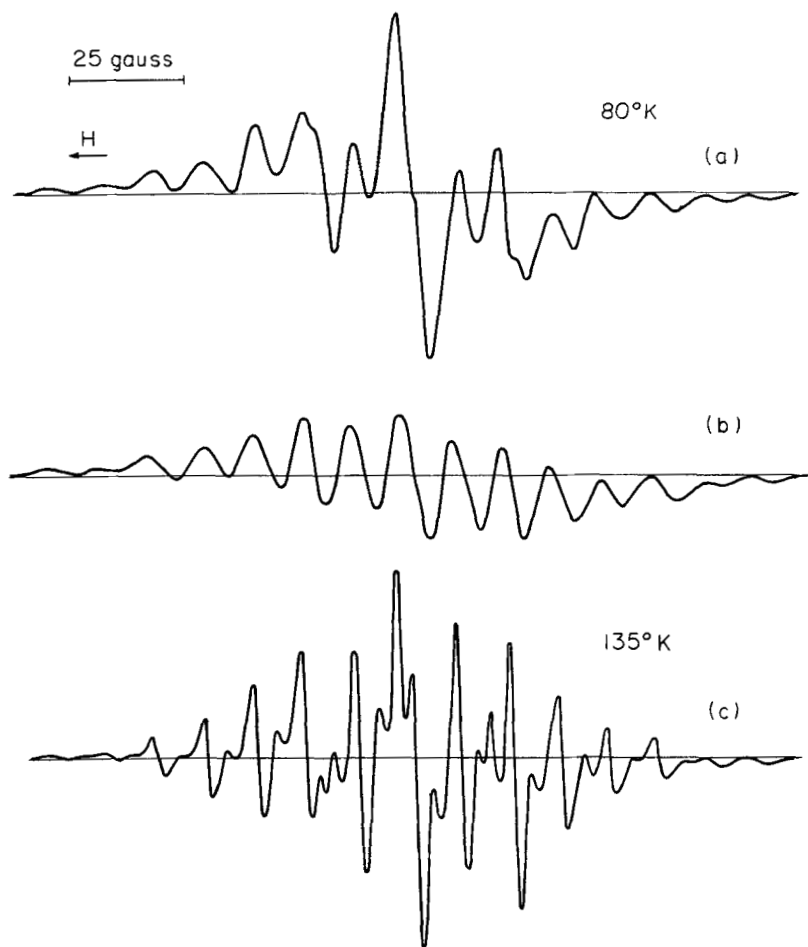


Figure 5.  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ : (a) spectre à  $80^\circ\text{K}$ ; (b) spectre calculé de  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; (c) spectre expérimental à  $135^\circ\text{K}$ .

contre, que l'autre radical soit le tert-butyl. Il s'agit en fait du radical tert-pentyl  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ . La reconstitution théorique de son spectre (Fig. 5b) à partir des paramètres suivants:

$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 12$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 23$  gauss, largeur de raie = 9 gauss, montre bien que ce radical est présent.

Lorsqu'on réchauffe l'échantillon, il apparaît à 135° K (Fig. 5c) une structure supplémentaire qui semble provenir surtout du triplet du radical néopentyl. Aux environs de 140° K (point de transition de phase du néopentane), les radicaux disparaissent rapidement. Le spectre calculé du tert-pentyl permet d'évaluer le rapport

$$\frac{\text{tert-pentyl}}{\text{néopentyl}} \simeq 4.$$

Le spectre du néopentyl est légèrement décalé (0,6 gauss) du côté des champs faibles par rapport à celui du tert-pentyl.

Un spectre du tert-pentyl a déjà été obtenu par Fessenden et Schuler<sup>13</sup> (irradiation en phase liquide de l'isopentane:  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,77$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 18,70$  gauss à 268° K et 17,60 à 148° K) par Ayscough et Thomson<sup>11</sup> et par Thyron<sup>15</sup> (irradiation en phase solide de l'iodoisopentane et de l'isopentane:  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 23$  gauss,  $a_{\text{H}_1}^{\text{CH}_3} = 0$ ,  $a_{\text{H}_2}^{\text{CH}_3} = 23$  gauss). La variation en phase liquide de la valeur de  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  en fonction de la température est l'indice d'une rotation gênée autour de la liaison  $\text{C}_2\text{—C}_3$ .<sup>13</sup> En phase solide, cette rotation est bloquée et le radical est fixé dans une conformation qui dépend de la matrice dans laquelle il se trouve piégé. Si l'on appelle  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles que forment les liaisons  $\text{C—H}$  du  $\text{CH}_2$  avec le plan défini par la liaison  $\text{C}_2\text{—C}_3$  et l'orbitale occupée par l'électron célibataire,  $\theta_1 = 80\text{--}90^\circ$  et  $\theta_2 = 30\text{--}45^\circ$  dans l'isopentane solide tandis sur  $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$  dans le néopentane solide.

Les résultats précédents ne sont pas en contradiction avec ceux obtenus par Fessenden et Schuler.<sup>13</sup> Nous travaillons en effet sur la phase basse température du néopentane, phase dans laquelle la rigidité de la matrice interdit vraisemblablement le départ de groupements  $\text{CH}_3$  hors de la cage, ce qui peut ne pas être le cas dans la phase haute température (phase plastique) ni, bien entendu, dans le liquide.

Dans le but d'obtenir quelques renseignements complémentaires sur la formation du radical tert-pentyl, nous avons irradié à 77° K du néopentane en faible concentration (2%) dans du Xénon. Le



spectre obtenu (Fig. 6a) est alors très différent de celui du néopentane pur. Il est la superposition des spectres du tert-butyl, du néopentyl et d'un autre radical non identifié.

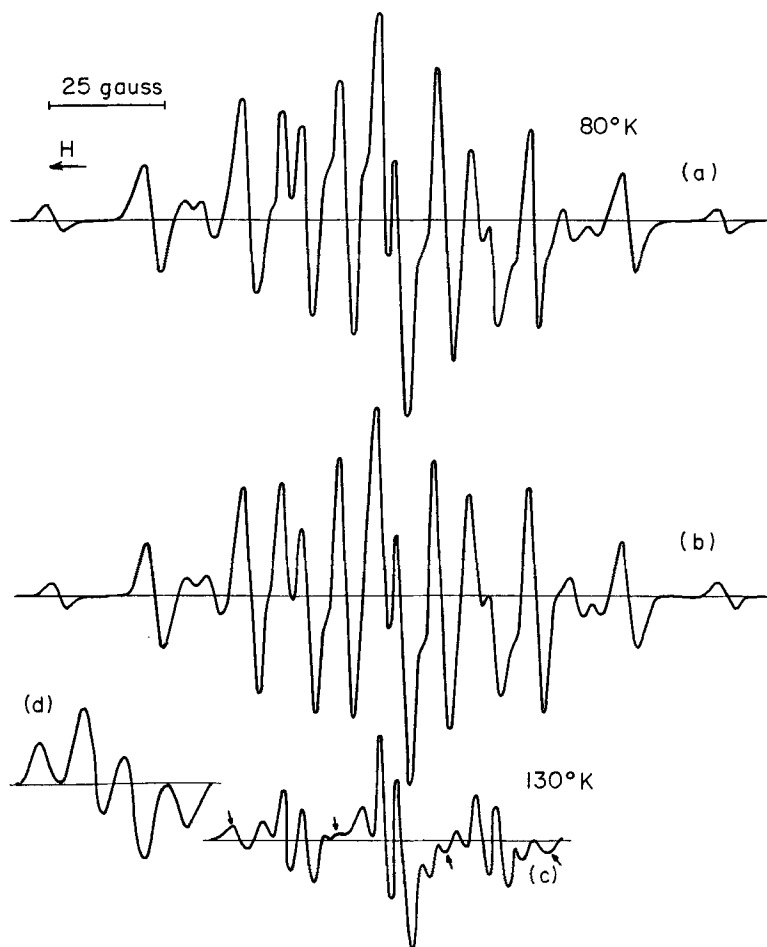


Figure 6.  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  dans du Xénon : (a) spectre à  $80^\circ\text{K}$ ; (b) spectre calculé; (c) spectre de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  à  $130^\circ\text{K}$ . Les flèches indiquent la présence d'un peu de  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ; (d) spectre calculé pour l'interaction de 9 protons  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_9$  pouvant prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 4,5 gauss, mais  $a_1 + a_2 + a_3 = a_4 + a_5 + a_6 = a_7 + a_8 + a_9 = 4,5$  gauss. Largeur de raie = 1,8 gauss.

Si l'on réchauffe l'échantillon, les radicaux disparaissent rapidement vers 130° K. Mais les spectres du tert-butyl et du radical non identifié décroissent beaucoup plus vite que celui du néopentyl. La Fig. 6c montre le spectre de ce radical: c'est alors un triplet ( $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,5$  gauss) de quadruplets ( $a_{\text{H}} = 4,5$  gauss, intensité relative 1; 3; 3; 1).† Cette structure supplémentaire, qui est aussi très nettement visible sur la Fig. 5c, indique une interaction équivalente avec trois protons en  $\gamma$ ; mais  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  excède largement toutes les valeurs trouvées jusqu'à présent pour de tels protons. A cause de la symétrie du radical, il ne semble pas qu'il puisse s'agir ici des trois hydrogènes d'un même  $\text{CH}_3$ .

Cette valeur de 4,5 gauss ne doit pas être la valeur de la constante de couplage d'un seul proton, mais la somme des constantes de couplage hyperfin des trois hydrogènes d'un  $\text{CH}_3$ . En effet, supposons que le mouvement relatif des hydrogènes d'un méthyl, par rapport à l'orbitale de l'électron célibataire, se fasse à une fréquence de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8$  cps et que la somme des  $a_{\text{H}\gamma}$  instantanés soit à peu près constante: les raies extrêmes du spectre produit par l'interaction des trois protons du méthyl ne bougeront pas tandis que les raies intermédiaires subiront un déplacement qui les fera disparaître en tant que structure hyperfine. Il ne subsistera plus que les deux raies extrêmes bien que l'on ait toujours interaction avec trois protons. On aurait ici un phénomène analogue à celui déjà signalé pour les protons  $\beta$  des radicaux vinyl, cyclohexyl<sup>13</sup>, etc. La Fig. 6d montre le spectre calculé à partir de l'hypothèse précédente pour l'interaction de 9 protons pris trois à trois. La largeur des raies élémentaires de ce spectre est de 1,8 gauss alors que leur largeur apparente est de 3,8 gauss. L'hypothèse précédente pourrait ainsi expliquer pourquoi, en phase solide haute température ou en phase liquide, la structure hyperfine due aux protons  $\gamma$  disparaît dans le spectre du radical néopentyl. Dans ces deux phases, le mouvement relatif des  $\text{CH}_3$  doit être beaucoup plus

† Thyriou<sup>15</sup> obtient la même structure pour les radicaux néopentyl en phase basse température. Ceux auxquels il réussit à faire passer le point de transition dans le néopentane pur ont un spectre se présentant sous la forme d'un triplet sans aucune structure supplémentaire.

rapide et l'on aurait alors une interaction plus faible que précédemment, mais avec 9 protons, et la structure ne pourrait pas être résolue.

Pour en revenir au spectre obtenu à 80° K à partir du néopentane dans le Xénon, nous avons tenté de le reconstituer en supposant que le radical non identifié était de l'isobutyl. Le spectre de la Fig. 6b, qui correspond assez exactement avec le spectre expérimental, a été obtenu à partir des paramètres suivants :

- 30% de tert-butyl  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,8$  gauss Largeur de raie = 3,6 gauss  
 44% de néopentyl  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,5$  gauss  $3\text{H}\gamma$  avec  $a_{\text{H}\gamma} = 4,5$  gauss  
 Largeur de raie = 3,6 gauss Spectre décalé de 0,3 gauss  
 26% d'isobutyl  $a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 42,7$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 22,4$  gauss et  $2\text{H}\gamma$  avec  
 $a_{\text{H}\gamma} = 4,5$  gauss Largeur de raie = 3,9 gauss  
 Spectre décalé de 0,4 gauss du côté des champs forts par rapport à celui du tert-butyl.

La présence d'un peu d'isobutyl expliquerait notamment la structure qui apparaît entre les 3e et 4e raies du tert-butyl et la déformation de certaines raies du centre du spectre. Toutefois, on ne peut être certain que ce radical existe ici. Rappelons que les valeurs trouvées par Ayscough et Thomson<sup>11</sup> pour les constantes de couplage de ce radical en phase solide sont assez proches des nôtres ( $a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 41$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 21,4$  gauss). De toute façon, quelle que soit la nature exacte de ce troisième radical, il reste certain que l'irradiation à 77° K de néopentane dans du Xénon ne conduit pas à la formation de tert-pentyl. Ce résultat peut s'expliquer de deux façons différentes :

- (a) La matrice étant moins rigide, les  $\text{CH}_3$  peuvent dans ce cas sortir de la cage et l'on obtient du tert-butyl. Dans cette hypothèse, la formation de tert-pentyl à partir de néopentane serait une réaction monomoléculaire ;
- (b) La formation du tert-pentyl serait une réaction bimoléculaire et serait par conséquent impossible dans une matrice de Xénon où les molécules de néopentane sont isolées les unes des autres.

*Tétraméthyl Silane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$* 

L'irradiation  $\gamma$  à  $77^\circ\text{K}$  de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  donne le spectre représenté Fig. 7a. Il s'agit d'un triplet d'intensité relative 1, 2, 1; l'écart

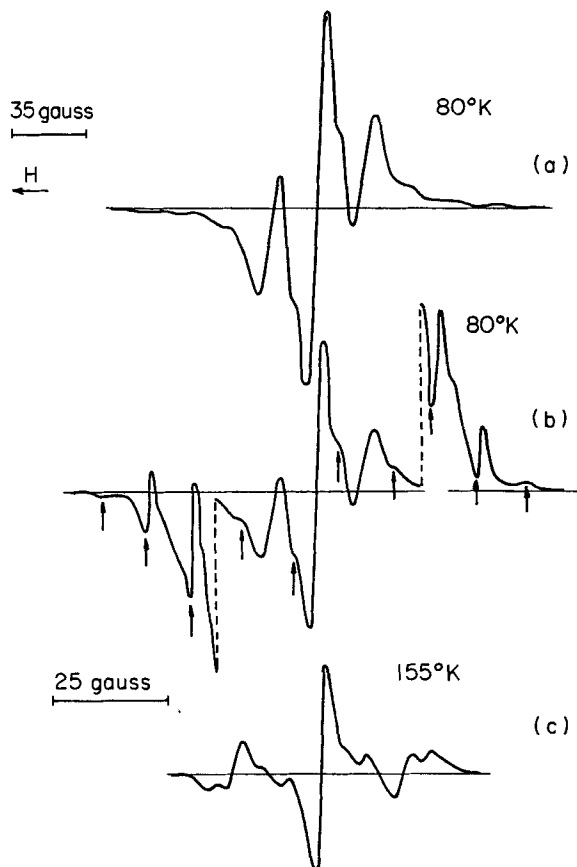


Figure 7.  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ : (a) spectre à  $80^\circ\text{K}$ ; (b) spectre à  $80^\circ\text{K}$ . Les ailes du spectre sont amplifiées 25 fois, les flèches indiquent la position de  $\dot{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ; (c) spectre à  $155^\circ\text{K}$ .

entre les raies étant de 22 gauss. Il est identique au spectre déjà attribué par d'autres auteurs<sup>12, 17</sup> au radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Mais on observe dès  $80^\circ\text{K}$  sur les ailes et sur la partie centrale de ce triplet un certain nombre de raies supplémentaires. A plus forte

amplification (Fig. 7b), on peut faire ressortir nettement cette structure complémentaire et montrer qu'elle se compose d'un spectre de 10 raies (espacées de 21,7 gauss) décalé de 1,5 gauss du côté des champs forts par rapport à celui de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

L'intensité relative des trois premières raies (les moins déformées par le triplet central) est voisine de 1, 9, 36. On peut donc attribuer ce spectre à une faible concentration en radical  $\dot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ .

$$\left( \frac{\text{N}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3}{\text{N}\dot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3} \simeq 50 \right)$$

Lorsqu'on réchauffe l'échantillon, le triplet de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  s'affine et les raies centrales du spectre de  $\dot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$  se découpent plus nettement. Enfin, aux environs de 155° K, le triplet de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  prend l'allure caractéristique d'un spectre dû à un  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  tournant.<sup>18</sup> Les radicaux disparaissent très rapidement à cette température (le point de fusion de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  est de 171° K).

#### *Triméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$*

L'irradiation  $\gamma$  de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  à 77° K pendant de courtes durées (1 heure) donne le spectre de la Fig. 8a. Il s'agit d'un triplet (1, 2, 1) de quadruplet (1, 1, 1, 1) résultant de l'interaction, avec le spin de l'électron célibataire, de deux protons ( $a_{\text{H}}=23$  gauss) et d'un chlore ( $a_{\text{Cl}_{35}}=7,9$  gauss). On peut donc l'attribuer au radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ .

Ce spectre se transforme — rapidement (1 minute environ) à 120° K, ou plus lentement (24 h.) à 77° K — pour donner le spectre de la Fig. 8b. Ce spectre est asymétrique (il est fortement déformé par la présence d'un autre spectre sous-jacent dû à une espèce radicalaire non identifiée). Néanmoins, il semble bien qu'il s'agisse aussi du radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ ; mais, maintenant, le spin de l'électron célibataire est en interaction avec un groupe de deux protons ( $a_{\text{H}}=20$  gauss) et avec un autre groupe de 6 protons ( $a_{\text{H}}=5,7$  gauss). Le spectre de la Fig. 8c, calculé à partir de ces paramètres et en supposant la largeur de raie égale à 6 gauss, confirme cette hypothèse.

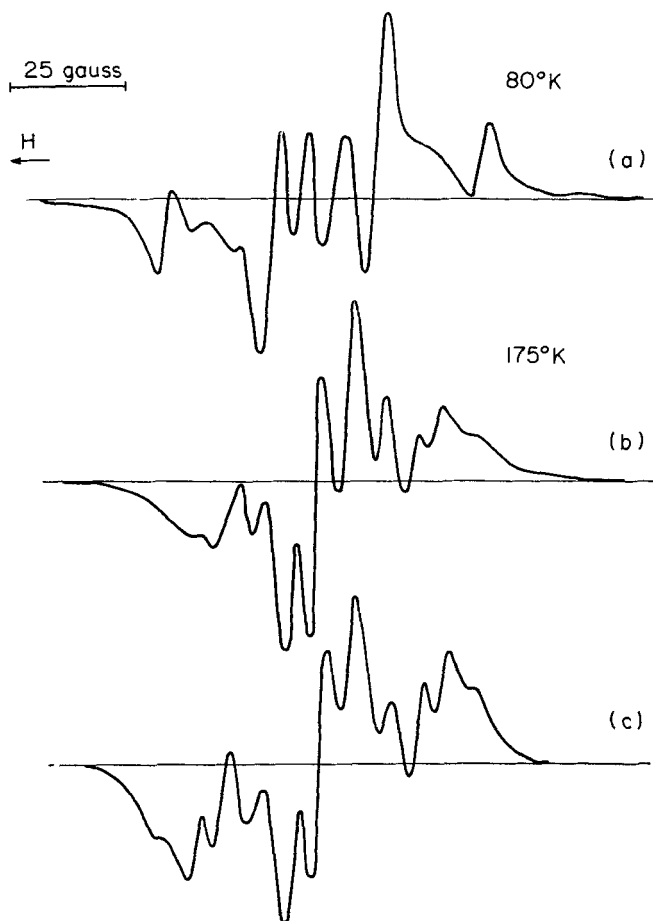
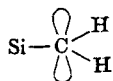


Figure 8.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ : (a) spectre à  $80^\circ\text{K}$  immédiatement après irradiation à  $77^\circ\text{K}$ ; (b) spectre à  $175^\circ\text{K}$ ; (c) spectre calculé de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ .

Nous pensons que cette transformation du spectre de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  traduit simplement une déformation de ce radical, déformation changeant les positions respectives de l'orbitale de l'électron célibataire, du chlore et des méthyls. Il s'agit probablement d'ailleurs d'un affaissement de



Immédiatement après l'irradiation, ce groupement garderait — à cause des contraintes du réseau cristallin — la structure tétragonale. Mais, de même que pour les radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3^{19}$  ou  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ , sa forme stable serait plane. C'est cette forme qu'il tendrait à acquérir en passant au-dessus de la barrière de potentiel que lui oppose la matrice.

Pour des durées d'irradiation assez longues, on observe un spectre qui résulte de la superposition des deux spectres précédents, une partie des radicaux ayant eu le temps de se déformer.

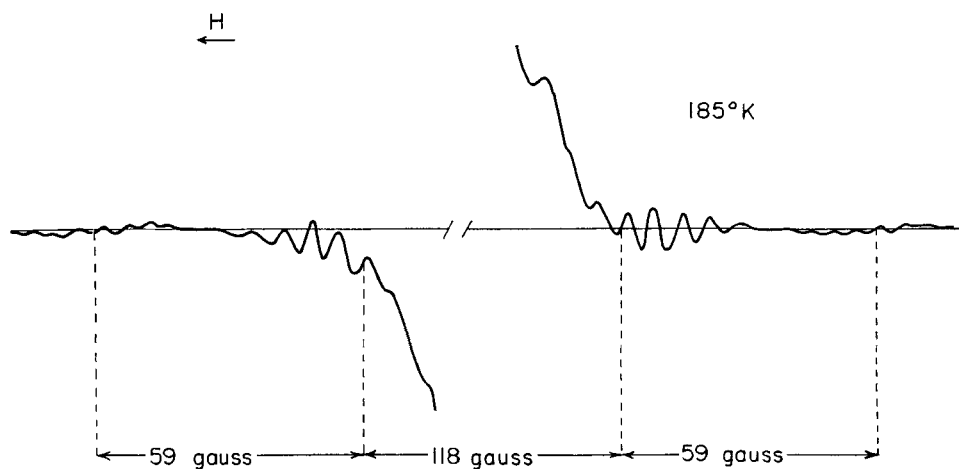


Figure 9.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ : Ailes fortement amplifiées du spectre à  $185^\circ\text{K}$ .

Il nous a été impossible d'identifier les radicaux responsables de la déformation (signalée plus haut) des spectres de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Notons seulement qu'à  $185^\circ\text{K}$  et à forte amplification, une structure additionnelle apparaît sur les ailes du spectre (Fig. 9). Tous les radicaux disparaissent au point de fusion de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  ( $205^\circ\text{K}$ ).

#### *Diméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$*

Le spectre obtenu à partir de  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  se présente, lui aussi, sous la forme d'un triplet 1, 2, 1 ( $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 20$  gauss). Il s'agit donc

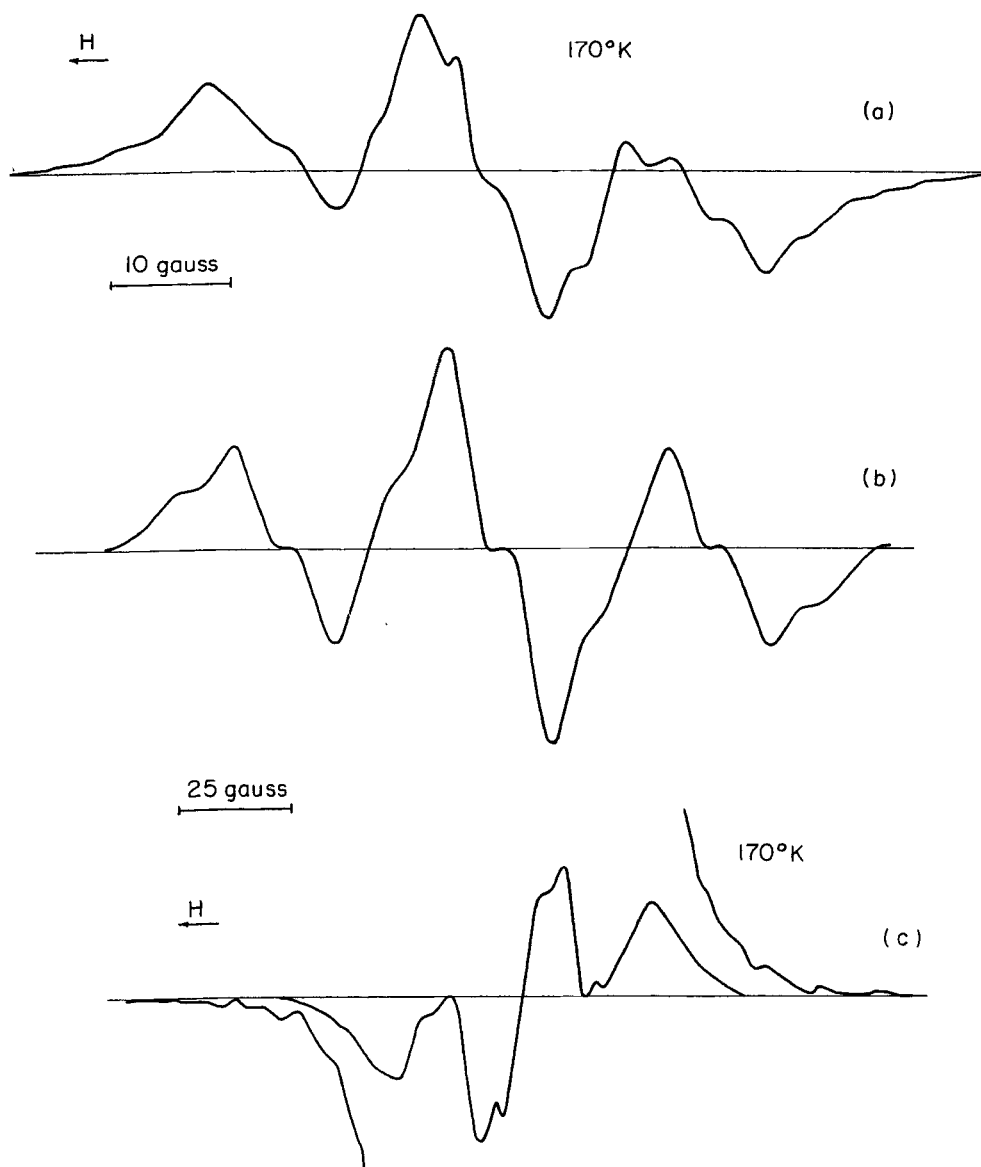


Figure 10.  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ : (a) spectre à  $170^\circ\text{K}$ ; (b) spectre calculé de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ; (c) forte amplification des ailes du spectre (10a).



du radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ . Si l'on réchauffe l'échantillon, une faible structure apparaît vers 180° K (Fig. 10a). L'assymétrie du spectre est due ici aussi à la présence d'un autre radical non identifié, mais la comparaison avec le spectre calculé — à partir des paramètres suivants:  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 20$  gauss,  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 5$  gauss, largeur de raie 6 gauss (Fig. 10b) — montre qu'une partie de la structure du spectre expérimental provient de l'interaction des protons de  $\text{CH}_3$ .

A forte amplification, on remarque (Fig. 10c) sur les ailes du spectre expérimental une structure additionnelle (4 bandes visibles de chaque côté). Il s'agit peut-être des bandes extrêmes du spectre d'un hypothétique radical  $\text{CH}_3\dot{\text{S}}\text{iCl}_2$  ( $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 25$  gauss et  $a_{\text{Cl}_{35}} = 13$  gauss). Cette valeur de  $a_{\text{Cl}_{35}}$  est égale à celle que nous avons trouvée antérieurement pour  $\dot{\text{S}}\text{iCl}_3$ .<sup>20</sup>

Enfin, ici aussi, les radicaux survivent jusqu'au point de fusion (197° K).

#### *Méthyltrichlorosilane $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$*

Le spectre obtenu après irradiation  $\gamma$  à 77° K de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (Fig. 11a) est le triplet de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiCl}_3$  ( $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 20$  gauss).

A ce spectre se superpose, pour les irradiations à faible dose, une raie unique de 6 gauss de large et décalée de 1,5 gauss du côté des champs forts (Fig. 11b). Par analogie avec ce qui a été trouvé lors de l'irradiation de  $\text{SiCl}_4$ ,<sup>3</sup> nous pensons que l'entité responsable de cette raie unique pourrait être l'ion  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3^+$ . L'abondance relative de cet ion est d'autant plus faible que la dose du rayonnement est grande; et pour 4 à 5 Mrad, son spectre a totalement disparu.

Au cours du réchauffement, le triplet de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiCl}_3$  se découpe (Fig. 12a). Nous allons voir que cette structure supplémentaire est due au moins à deux radicaux différents.

Nous trouvons d'abord  $\dot{\text{S}}\text{iCl}_3$  présent en assez grande abondance et dont le spectre est déjà connu<sup>20</sup> (Fig. 12b). Il est décalé de 2,6 gauss du côté des champs faibles par rapport à celui de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiCl}_3$  et l'on a

$$\frac{\text{Nombre de radicaux } \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiCl}_3}{\text{Nombre de radicaux } \dot{\text{S}}\text{iCl}_3} \simeq 2,5$$

Il subsiste sur le spectre expérimental (Fig. 12a) un certain nombre de raies qui n'ont été attribuées ni à  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiCl}_3$  ni à  $\dot{\text{Si}}\text{Cl}_3$ . Il s'agit peut-être du radical  $\text{CH}_3\dot{\text{Si}}\text{Cl}_2$  dont l'existence a déjà été postulée dans le cas de  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . Ici, il correspondrait à la rupture de la liaison  $\text{Si}-\text{Cl}$ .

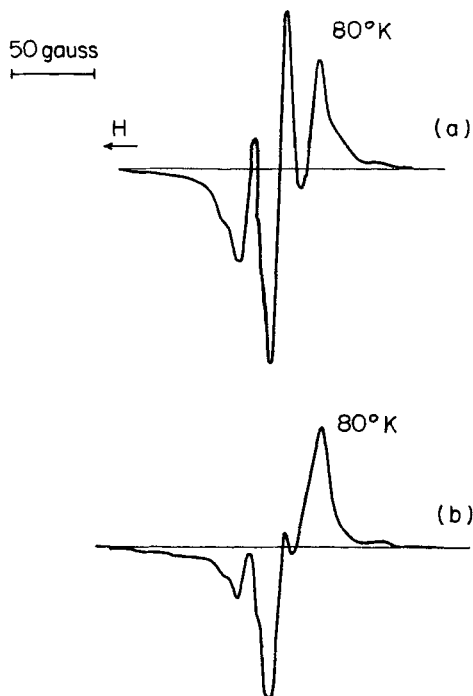


Figure 11.  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ : (a) spectre à  $80^\circ\text{K}$  pour une dose de 7 Mrad; (b) spectre à  $80^\circ\text{K}$  pour une dose de 0,5 Mrad.

Enfin, à très forte amplification, il apparaît encore de part et d'autre du spectre principal deux spectres distants d'environ 400 gauss et noyés dans le bruit de fond. Comme nous pensions qu'il pouvait s'agir de  $^{29}\dot{\text{Si}}\text{Cl}_3$ , nous avons cherché à le produire en abondance suffisante pour que son identification ne fasse aucun doute. Pour cela, nous avons irradié à  $77^\circ\text{K}$  un mélange contenant 95% de  $\text{SiCl}_4$  et 5% environ de  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . En effet, le rendement de

formation de  $\dot{\text{SiCl}}_3$  par irradiation  $\gamma$  de  $\text{SiCl}_4$  pur à 77° K est très faible et l'on atteint rapidement un palier pour la concentration en  $\dot{\text{SiCl}}_3$ .<sup>3</sup> Le nombre de radicaux est alors insuffisant pour que l'on puisse observer  $^{29}\text{SiCl}_3$  (abondance naturelle de  $^{29}\text{Si}=4\%$ ). Mais l'adjonction d'un peu de  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  augmente très fortement le rendement radicalaire et le niveau du palier de saturation.<sup>21</sup> On obtient

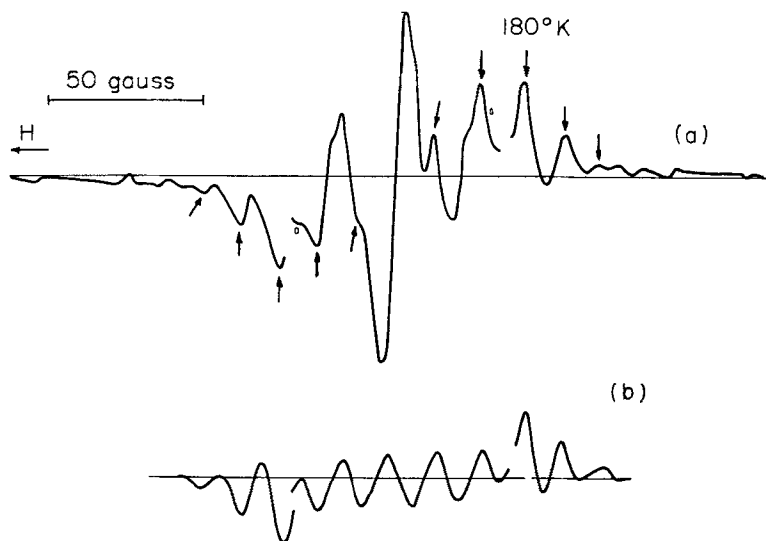


Figure 12.  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ : (a) spectre à 180°K. Les ailes du spectre sont amplifiées 4 fois. Les flèches indiquent la position des raies de  $\dot{\text{SiCl}}_3$ ; (b) spectre de  $\text{SiCl}_3$  à la même échelle que le précédent.

alors assez de radicaux  $\dot{\text{SiCl}}_3$  pour pouvoir observer (Fig. 13) 8 des raies de chacun des deux spectres de  $^{29}\text{SiCl}_3$  (spin nucléaire de  $^{29}\text{Si}=1/2$ ).

La distance entre chaque raie (13,1 gauss), les intensités relatives de chacune des raies et l'intensité relative des spectres latéraux par rapport au spectre central (2%) confirme bien l'attribution à  $^{29}\text{SiCl}_3$ .

On peut mesurer  $a^{29\text{Si}}=416$  gauss. Le centre du doublet de  $^{29}\text{SiCl}_3$  est décalé de  $13,7 \pm 0,5$  gauss du côté des champs faibles par

rapport à celui de  $\dot{\text{SiCl}}_3$ . C'est exactement la valeur que prévoit la théorie du glissement dû aux effets du second ordre<sup>22</sup>

$$\frac{a^2 {}^{29}\text{Si}}{4\nu_0} = 13,5 \text{ gauss.}$$

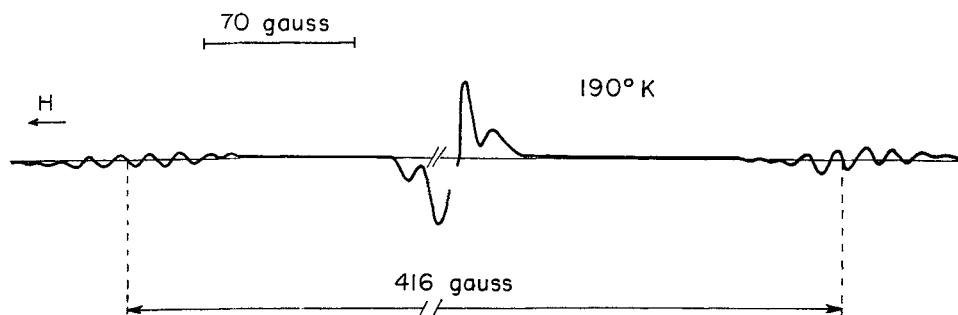


Figure 13. 95%  $\text{SiCl}_4$ , 5%  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ : spectre de  ${}^{29}\text{SiCl}_3$ . Au centre figurent les raies extrêmes du spectre de  $\dot{\text{SiCl}}_3$ .

A partir de cette valeur de 416 gauss pour  $a^{{}^{29}\text{Si}}$ , il est possible d'évaluer le pourcentage de caractère s de l'orbitale occupée dans  $\dot{\text{SiCl}}_3$  par l'électron célibataire:<sup>23</sup>

$$\frac{416}{1208} = 34,5\%.\dagger$$

Ce radical n'est donc pas plan; mais de plus, les chlores se sont rapprochés dans  $\dot{\text{SiCl}}_3$  par rapport à  $\text{SiCl}_4$ . Comme nous sommes en phase solide, on ne peut savoir si cette contraction de  $\dot{\text{SiCl}}_3$  provient de contraintes dues au réseau cristallin ou si elles correspondent à la forme stable du radical. Toutefois, la première hypothèse paraît très peu probable car, à la température à laquelle est enregistré le spectre de la Fig. 13 (190° K), les mouvements doivent être très importants et la matrice assez lâche puisqu'on observe un spectre très bien résolu.

Enfin, notons que, comme pour tous les corps de cette série, les

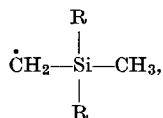
† Note ajoutée sur épreuves: un calcul récent (C. M. Hurd, P. Coodin, *J. Phys. Chem. Solids* (1967) **28**, 523) donne pour un électron dans une orbitale 3 s de  ${}^{29}\text{Si}$  une valeur de 1632 gauss. On a alors  $\frac{416}{1632} = 25,5\%$  de caractère s pour l'orbitale de l'électron célibataire de  ${}^{29}\text{SiCl}_3$  (orbitale  $\text{sp}^3$ ).

radicaux dans  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  ne disparaissent qu'au voisinage immédiat du point de fusion ( $198^\circ\text{K}$ ).

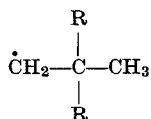
### Conclusion

Contrairement à ce que l'on observe lors de l'irradiation  $\gamma$  en phase solide des chlorométhanés<sup>11, 24</sup> (ruptures des liaisons C—H et C—Cl), les radicaux neutres identifiés dans les méthylechlorométhanés proviennent tous d'une rupture de liaisons C—Cl. Pour les méthylechlorosilanes, on produit les radicaux dûs à la rupture de la liaisons C—H dans tous les composés, et ceux provenant de la rupture Si—C dans  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  et peut-être  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . La rupture Si—Cl, bien que nous n'ayons pu la mettre en évidence de façon sûre, semble très probable et expliquerait la présence des radicaux non identifiés.

Nous avons pu montrer aussi, au cours de ce travail, l'importance de l'interaction hyperfine avec des protons en  $\gamma$  lorsque cette interaction se produit par l'intermédiaire du silicium : 5 à 6 gauss dans



alors que les valeurs correspondantes pour



sont de 1 à 2 gauss.<sup>25</sup>

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour les  $a_{\text{H}\gamma}$  dans le cas de  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ <sup>26</sup> ( $a_{\text{H}\gamma}=5,5$  gauss) et  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ <sup>27</sup> ( $a_{\text{H}\gamma}=4$  gauss), alors que pour  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ <sup>28</sup>  $a_{\text{H}\gamma}$  est certainement inférieur à 3 gauss.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé plus haut, la valeur  $a_{\text{H}}=4,5$  gauss que nous avons trouvée pour le néopentyl (et peut-être pour l'isobutyl) est beaucoup trop forte pour pouvoir être attribuée à une interaction hyperfine avec un seul proton  $\gamma$  mais peut

s'interpréter, peut-être, comme la somme des constantes de couplage des trois protons d'un même groupe méthyl.

Les résultats obtenus à partir de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  mettent en évidence l'influence toujours possible des contraintes du réseau sur la conformation des radicaux piégés. Ces exemples montrent qu'il est toujours délicat de vouloir inférer la géométrie propre d'un radical libre de son étude à l'état piégé.

## REFERENCES

1. Leray, N., Thèse, Paris (1966).
2. Timmermans, J., *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 1 (1961).
3. Magat, M., Leray, N., and Roncin, J., *Vsesoyuz. Khim. Obshch. im D.I. Mendeleeva*, **11**, 223 (1966).
4. Marx, R., Thèse, Paris (1963).
5. Heller, C., and McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960).
6. Powles, J. G. and Gutowsky, H. S., *J. Chem. Phys.* **21**, 1695 (1953).
7. Stejskal, E. O., Wessner, D. E., Farrar, T. C., and Gutowsky, H. S., *J. Chem. Phys.* **31**, 55 (1959).
8. Fisher, H., *Zeits. für Naturforsch.* **19a**, 866 (1964).
9. Stone, E. W. and Maki, A. H., *J. Chem. Phys.* **37**, 1326 (1962).
10. Gutowsky, H. S. and McCall, D. W., *J. Chem. Phys.* **32**, 548 (1960).
11. Ayscough, P. B. and Thomson, C., *Trans. Far. Soc.* **58**, 1477 (1962).
12. Szwarc, H., Thèse, Paris (1965).
13. Fessenden, R. W. and Schuler, R. H., *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
14. Marx, R., *J. Chim. Phys.* **63**, 128 (1966).
15. Thyriou, F., Thèse, Louvain (1966).
16. Smaller, B. and Matheson, M. S., *J. Chem. Phys.* **28**, 1169 (1958).
17. Chkheidze, I. I., Molin, Yu. N., Mironov, V. F., Chernyshev, E. A., Buben, N. Ya., and Voevodskii, V. V., *Kinet. i. Katal.* **7**, 230 (1966).
18. Lefebvre, R. and Maruani, J., *J. Chem. Phys.* **42**, 1480 (1965).
19. Cole, T., Pritchard, D. E., Davidson, N., and McConnell, H. M., *Mol. Phys.* **1**, 406 (1958).
20. Leray, N. and Roncin, J., *J. Chem. Phys.* **42**, 800 (1965).
21. Leray, N. and Roncin, J., Résultats non publiés.
22. Fessenden, R. W., *J. Chem. Phys.* **37**, 747 (1962).
23. Morton, J. R., *Chem. Rev.* **64**, 453 (1964).
24. Cornu, J., *Dipl. Et. Sup. Paris* (1966). Roncin, J., *Third Int. Congress of Rad. Res.* n° 754, Cortina (1966).
25. Fisher, H. Landolt-Bornstein, *Magnetic properties of free radicals*, Springer Verlag, Berlin (1965).
26. Kurita, Y. and Gordy, W., *J. Chem. Phys.* **34**, 1285 (1961).
27. Kurita, Y., *J. Chem. Phys.* **36**, 560 (1962).
28. Horsfield, A. J., Morton, J. R., and Whiffen, D. H., *Mol. Phys.* **4**, 169 (1961).