

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 04:35
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>

Synthese d'une Sonde Nitroxide Deuteree de Forme Allongee: Caracterisation de ses Parametres Hyperfins; Application a l'Etude des Mouvements Moleculaires dans les Milieux Fluides

F. Barbarin^a, B. Chevarin^a, J. P. Germain^a, C. Fabre^b & D. Cabaret^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 Herni Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: F. Barbarin , B. Chevarin , J. P. Germain , C. Fabre & D. Cabaret (1978): Synthese d'une Sonde Nitroxide Deuteree de Forme Allongee: Caracterisation de ses Parametres Hyperfins; Application a l'Etude des Mouvements Moleculaires dans les Milieux Fluides, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 46:3-4, 195-207

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947808083723>

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.

Synthèse d'une Sonde Nitroxide Deuterée de Forme Allongée

Caractérisation de ses Paramètres Hyperfins;
Application à l'Etude des Mouvements Moléculaires dans
les Milieux Fluides

F. BARBARIN, B. CHEVARIN, et J. P. GERMAIN

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

et

C. FABRE et D. CABARET

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

(Received November 30; in final form March 14, 1978)

L'étude par R.P.E., au moyen de sondes nitroxides, des mouvements moléculaires dans des milieux anisotropes tels que les cristaux liquides, se fait par l'analyse des positions, des largeurs ou de la forme des raies du spectre de structure hyperfine.

Dans ce travail nous avons utilisé des sondes nitroxides protonées, partiellement deutérées et totalement deutérées au niveau du cycle pipéridinique. L'analyse, des spectres de R.M.N. haute résolution, associée à la simulation des spectres de R.P.E., nous a permis de déterminer les diverses constantes de couplage, dues aux protons du cycle pipéridinique, responsables de la structure sous-jacente des trois raies principales du spectre de R.P.E. A l'aide de ces paramètres il est possible de simuler avec précision chacune de ces raies principales et de déterminer rigoureusement les paramètres du mouvement moléculaire. La sonde deutérée [2-2'-6-6'-tétraméthyle4-(octyloxy) benzoylamoно piperidine 1-oxy] s'oriente très correctement dans les milieux anisotropes. Le paramètre d'ordre associé au grand axe moléculaire de la sonde déterminé dans la phase nématische de l'E.B.B.A. est tout à fait comparable à celui déterminé pour d'autres sondes nitroxides allongées et rigides. D'autre part l'anisotropie de réorientation moléculaire de cette sonde et sa sensibilité à son environnement permettent une étude précise des mouvements moléculaires dans les solutions fluides isotropes ou anisotropes.

The E.S.R. study of molecular motions in anisotropic media such as liquid crystals can be performed by using nitroxide probes. Then, the position, the width or the shape of the pure lines composing each of the three principal lines have to be carefully evaluated.

A protonated, partially deuterated and completely deuterated (on the piperidinic ring), elongated shape nitroxide probe has been synthetized [the 2,2',6,6' tetramethyl 4-(*p*-octyloxy) benzoylamino piperidine 1-oxyl].

High resolution N.M.R. spectra analysis and E.S.R. spectra computing have allowed us to determine the hyperfine coupling associated to the protons of the piperidinic ring. When these parameters are known, each of the three principal lines can be computed and the characteristics of the molecular motion can be accurately deduced.

In the nematic phase of E.B.B.A., the orientationnal order of the probe is of the same order of magnitude than this measured for other classic elongated and rigid nitroxide probes.

Moreover, the anisotropy of rotational reorientation of this probe and its sensitivity to the local structure of the solvent allow a careful study of molecular motions in isotropic and anisotropic liquid media.

I INTRODUCTION

Les techniques d'étude des milieux fluides, par l'utilisation de sondes radicalaires se sont largement développées avec l'apparition des radicaux nitroxydes stables.¹⁻⁵

La technique du "marquage de spin" très utilisée en chimie physique et en biologie moléculaire⁶ consiste à fixer un groupement nitroxide sur la molécule à étudier. Parallèlement à cette technique, l'utilisation de radicaux stables dissous dans le milieu, permet, à l'aide de l'analyse de leur spectre de structure hyperfine, d'obtenir des informations sur le milieu environnant. En particulier l'étude de la position des raies, de leur largeur ou de leur forme donne accès à la structure du solvant, aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique;⁵ ce type d'analyse peut aussi caractériser certaines interactions chimiques entre la sonde et le milieu dans lequel elle est dissoute.⁷

Ces dernières années, des radicaux nitroxydes stables à géométrie moléculaire appropriée ont souvent été employés pour l'étude des mouvements moléculaires dans les liquides classiques et les cristaux liquides,^{2,4,5,8} lorsque les mouvements moléculaires sont suffisamment rapides leur caractérisation peut être obtenue à partir de la largeur des raies du spectre hyperfin de la sonde dissoute. Très souvent, pour les radicaux nitroxydes, lorsque les temps de corrélation du mouvement ne sont pas très courts, les auteurs considèrent que chacune des trois raies, due au couplage de l'électron avec le noyau d'azote, est une raie pure de forme Lorentzienne. En fait chacune de ces raies provient de la superposition des raies, partiellement ou non résolues, provenant du couplage de l'électron avec les autres noyaux à spin non nul du radical. Une caractérisation précise des mouvements moléculaires ne pouvant être faite qu'à partir de la mesure des largeurs des raies pures, il est nécessaire de simuler donc de connaître la décomposition hyperfine relative à la structure sous-jacente des trois raies principales. De plus, si le radical est dissous dans une mésophase orientée les interactions hyperfines dépendent du degré d'ordre du radical et rendent ainsi très

imprécis les résultats déduits de la mesure des largeurs de raies enveloppes lorsque les couplages hyperfins sous-jacents sont relativement importants.

Des études précédentes,^{5,9} ayant montré l'intérêt pour l'étude de milieux anisotropes des sondes nitroxydes de forme allongée telles que le [2'-2-6'- tétraméthyle 4-(*p*-octyloxy)-benzoylamino-pipéridine 1-oxyl]il nous est apparu fondamental de connaître avec plus de précision la décomposition hyperfine de ces radicaux. D'autre part, l'utilisation de formes deutérées au niveau du cycle piperidinique de tels radicaux, en diminuant les interactions hyperfines sous-jacentes, permet de rendre plus précise et plus rapide l'exploitation des résultats expérimentaux déduits des spectres de R.P.E..

Dans la dernière partie de cet article, sont décrites des expériences, montrant l'aptitude des sondes précédentes à s'orienter dans les cristaux liquides et leur sensibilité à la structure du milieu dans lequel elles sont dissoutes.

II DESCRIPTION ET PREPARATION DES SONDES NITROXYDES

Nous avons synthétisé les formes protonées, partiellement et totalement deutérées (au niveau du cycle piperidinique)du [2'-2-6-6' tétraméthyle 4-(*p* octyloxy)-benzoylamino pipéridine 1-oxyl] (Figure 1).

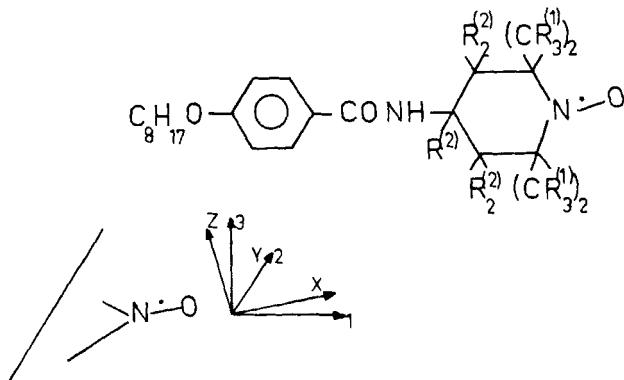


FIGURE 1 Formule chimique du radical nitroxide 2,2',6,6' tétraméthyl 4(*p*-octyloxy)benzoylamino piperidine 1-oxyl]. Dans le système d'axes (*x*, *y*, *z*) les tenseurs hyperfins et \hat{g} sont diagonaux. Le système d'axes principal de la matrice d'ordre est noté (1,2,3).

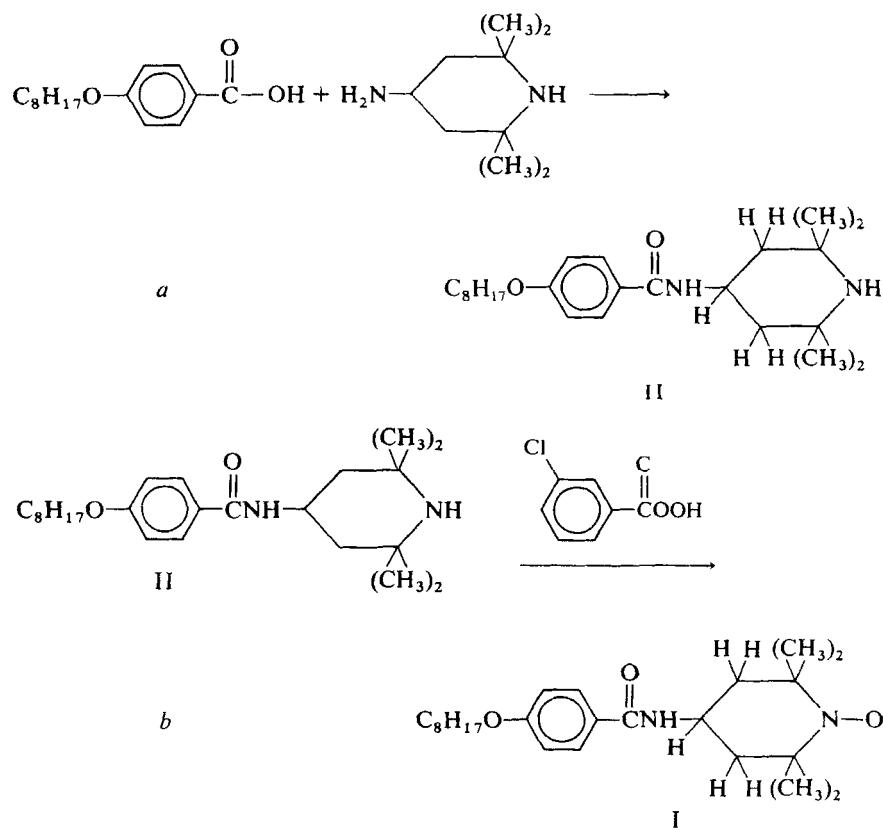
$$\begin{array}{ll} \text{Si } & R^{(1)} = H \\ & R^{(2)} = H \end{array} \quad \text{Radical } I(p, p)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Si } & R^{(1)} = D \\ & R^{(2)} = H \end{array} \quad \text{Radical } I(d, p)$$

$$\begin{array}{ll} & R^{(1)} = D \\ \text{Si } & R^{(2)} = D \end{array} \quad \text{Radical } I(d, d)$$

Le précurseur du radical nitroxyde *I(p, p)* est l'amine *II* qui est préparée selon le procédé décrit par Ferruti *et al.*⁹ (Réaction 1a). Cette amine est oxydée en nitroxyde *I(p, p)* par l'acide *m*-chloroperbenzoïque (Réaction 1b) d'après le mode opératoire décrit par Keana *et al.*¹⁰ pour des réactions analogues (Rendement 70%). Après recristallisation dans l'hexane puis dans le méthanol, *I(p, p)* fond à $F = 88^{\circ}\text{C}$ - 89°C (littérature $F = 88^{\circ}\text{C}$).

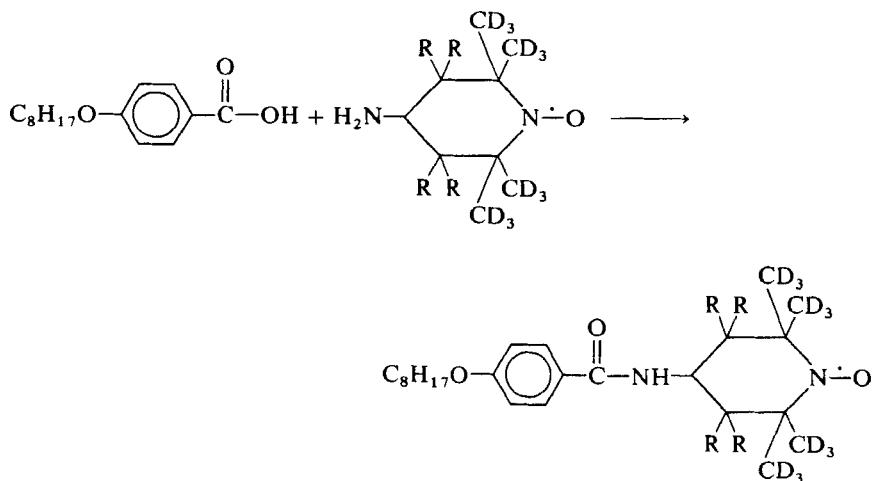
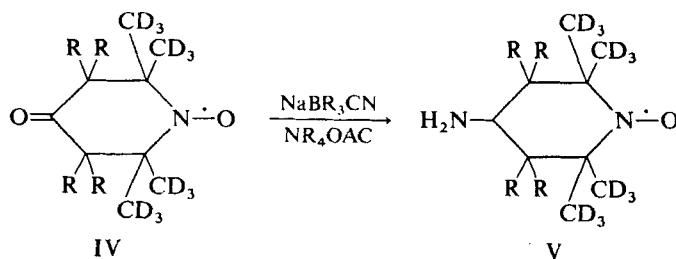
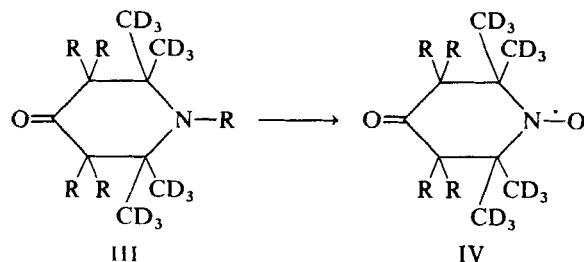
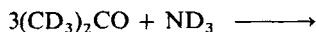
La pureté du nitroxyde a été contrôlée par spectrométrie de masse et microanalyse;† cette dernière est en accord avec l'analyse théorique, l'écart ne dépassant pas 0,3%.



Réaction 1:

† Les microanalyses ont été effectuées au service Central de Microanalyse de Thiais, les spectres de masse enregistrés sur un AEI de type MS 30.

La synthèse des radicaux deutérés $I(d, p)$ et $I(d, d)$ a été faite suivant la méthode suivante:



Réaction 2: Si $\text{R} = \text{H}$: $I(d, p)$
Si $\text{R} = \text{D}$: $I(d, d)$

La triacetoamine III est obtenue d'après le procédé de Rassat *et al.*:¹¹ chauffage à 50°C dans un autoclave d'acétone deutérée et d'ammoniac deutéré pendant 24 heures. III est alors isolé du mélange réactionnel de la façon décrite par Rozantsev.¹² Les rendements sont variables d'une expérience à l'autre mais ne dépassent jamais 25% en produit cristallisé ($F = 36^\circ\text{C}$, cyclohexane, littérature $F = 35^\circ\text{C}$ - 36°C , cyclohexane¹²). III est transformé en IV par le mélange eau oxygénée-tungstate de sodium, mélange utilisé précédemment pour préparer le nitroxide hydrogéné correspondant;¹³ le rendement de cette réaction est de 85% ($F = 36^\circ\text{C}$, éther de pétrole, littérature $F = 36^\circ\text{C}$, hexane.¹³) Au cours des opérations d'isolement de III et lors de l'oxydation de III en IV les deutérium en α de la fonction cétone sont substitués par des hydrogènes, aussi pour isoler IV (d, p) ou IV (d, d) plusieurs échanges dans H_2O ou (D_2O) en présence de carbonate de sodium anydre sont effectués.¹¹ Après des échanges on isole IV (d, d) contenant 90% de $\text{C}_9\text{D}_{16}\text{NO}_2$ plus 10% de $\text{C}_9\text{D}_{15}\text{HNO}_2$ ou IV (d, p) qui contient 94% de $\text{C}_9\text{D}_{12}\text{H}_4\text{NO}_2$ plus de 6% de $\text{C}_9\text{D}_{11}\text{H}_5\text{NO}_2$ (dosage par spectrographie de masse sur les pics 186, 185 et 122, 121 pour IV (d, d) et sur les pics 182, 181 et 121, 120 pour IV (d, p). IV est ensuite transformé en amine nitroxide selon le mode opératoire récemment mis au point par Rosen.¹⁴ Pour l'obtention de $V(d, d)$ l'utilisation de solvants et de réactifs deutérés est nécessaire sinon des échanges deutérium-hydrogènes se produisent. NaBD_4CN est préparé suivant la méthode de Borch *et al.*¹⁵ ND_4OAC est obtenu en ajoutant mole à mole une solution de ND_4OD sur CD_3COOD . La teneur en deutérium de ces deux réactifs est contrôlé par I.R. (pastille KBr) et R.M.N.; elle est supérieure à 95%. Le rendement en radical V est de 55% ($F = 34^\circ\text{C}$, littérature $F = 33^\circ\text{C}$ - 35°C ¹⁶). Pour la condensation de V sur l'acide *p*-octyloxybenzoïque il a été procédé de façon identique à celle décrite pour la réaction 1(a); le rendement est de 60% ($F = 88^\circ\text{C}$). $I(d, d)$ contient 70% de $\text{C}_{24}\text{D}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ plus 30% de $\text{C}_{24}\text{D}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$ et $I(d, p)$ contient 90% de $\text{C}_{24}\text{D}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3$ plus 10% de $\text{C}_{24}\text{D}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ (dosage par spectrographie de masse sur les pics 420, 419 et 170, 169 pour $I(d, d)$ et sur les pics 416, 415 et 166, 165 pour $I(d, p)$).

III ANALYSE DU SPECTRE DE STRUCTURE HYPERFINE DES SONDES DE TYPE I

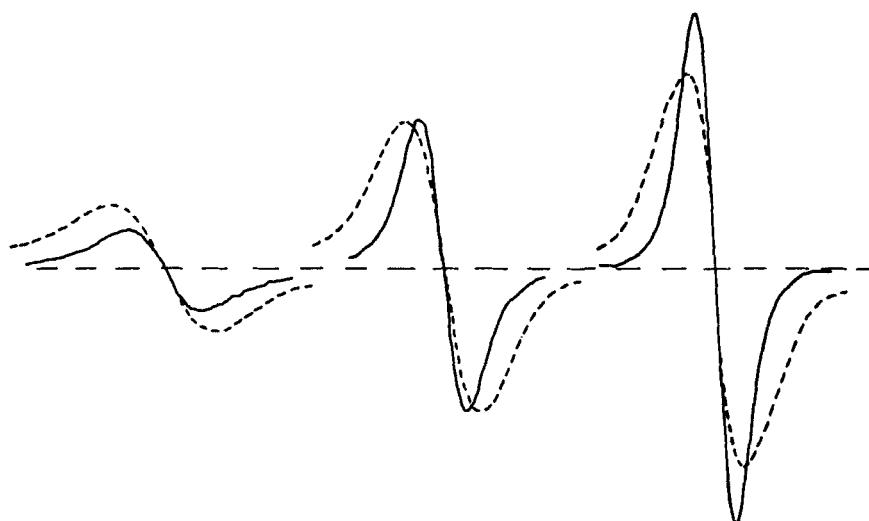
Le spectre principal du radical se compose de trois raies dues à l'interaction de l'électron avec le noyau d'azote ($I = 1$); la valeur du couplage hyperfin correspondant varie légèrement suivant la nature du solvant (Tableau I). Chacune de ces trois raies principales provient de la superposition des raies non ou partiellement résolues dues au faible couplage de l'électron paramagnétique avec les protons du cycle pipéridinique (Figure 2).

TABLE I

Éléments des tenseurs Zeeman et hyperfine pour le noyau d'azote des radicaux I

Radical	Solvant	A_{iso} (Gs) $\pm 0.05^b$	A_x (Gs) $\pm 0.5^a$	A_y (Gs) $\pm 0.5^a$	A_z (Gs) $\pm 0.4^a$	A (Gs) ^c
$I(p, p)$	Ethanol	16.0				34.1
	E.B.B.A.	15.5				32.4
$I(d, p)$	Ethanol	16.1				33.9
	E.B.B.A.	15.5				33.5
$I(d, d)$	E.B.B.A.	15.1	6.55	6.70	32	15.08

Radical	Solvant	g_{iso} $\pm 0.00005^b$	g_x $\pm 0.0002^a$	g_y $\pm 0.0002^a$	g_z $\pm 0.00025^a$	\bar{g}^c
$I(p, p)$	Ethanol	2.00589				2.0029
	E.B.B.A.	2.00598				2.0030
$I(d, p)$	Ethanol	2.00585				2.0025
	E.B.B.A.	2.0060				2.0026
$I(d, d)$	E.B.B.A.	2.00597	2.0094	2.0055	2.0026	2.00584

^a Mesuré à 90 K^b Mesuré à 293 K^c $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$, $\bar{A} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)$ FIGURE 2 Spectre du radical I dissous dans la phase isotrope du E.B.B.A. ($T = 90^\circ\text{C}$).
— Radical $I(d, d)$. - - - Radical $I(d, p)$

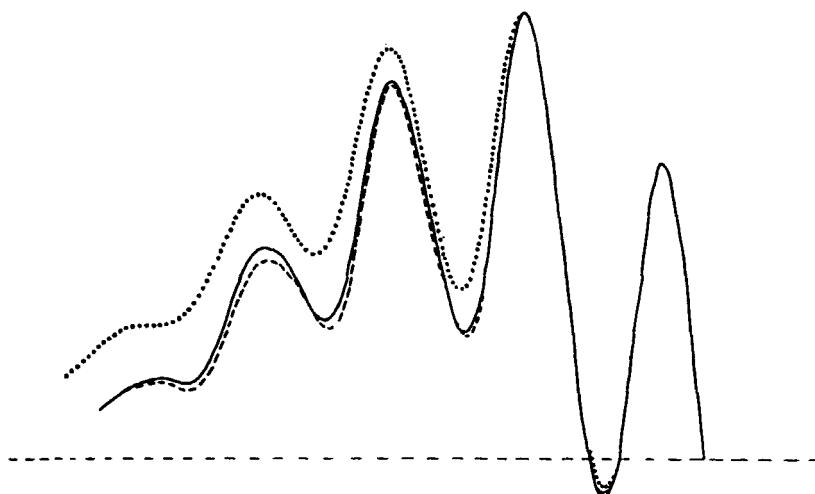


FIGURE 3 Spectre d'une raie du radical $I(p, p)$ dissous dans la phase isotrope du E.B.B.A. ($T = 90^\circ\text{C}$).

— Spectre expérimental
 Spectre simulé pour $A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}(\text{ax}) = A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}(\text{eq}) = 440 \text{ mG}$ $A_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 0$
 - - - Spectre simulé pour $A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}(\text{ax}) = 410 \text{ mG}$ $A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}(\text{eq}) = 0$
 $\text{H} \quad \text{H}$
 $A_{\text{H}_2}^{\text{H}}(\text{ax}) = 310 \text{ mG}$ $A_{\text{H}_2}^{\text{H}}(\text{eq}) = 490 \text{ mG}$

En mesurant par R.M.N. haute résolution,^{17,18} les déplacements chimiques $\delta(\text{nitro})$ des divers groupes de protons du radical et ceux de l'amine correspondante $\delta(\text{amine})$, il est possible de déterminer la constante de couplage hyperfine correspondante:

$$\delta_{(\text{amine})} - \delta_{(\text{nitro.})} = -A_H \frac{g\beta}{g_H \beta_H} \frac{g\beta B_0}{4kT}$$

Par suite de la largeur importante des raies de R.M.N. du radical les mesures ont été effectuées à fréquence élevée, † 240 MHz et 90 MHz, la température de travail étant de 55°C .

La comparaison des spectres R.M.N. obtenus pour les radicaux $I(p, p)$ et $I(d, p)$ permet de mettre en évidence les interactions dues aux protons des groupements $-\text{CH}_3$ et aux protons des groupements $\geq\text{CH}_2$; pour ces

† Les spectres R.M.N. ont été obtenus sur un appareillage R.32 Perkin Elmer 90 MHz du Laboratoire de Chimie Structurale Organique d'Orsay par Madame Cabaret et par Monsieur Nguyen Thoi sur le spectrographe à 240 MHz de l'Institut d'Électronique Fondamentale d'Orsay. Nous remercions particulièrement Messieurs J. Jullien et M. Sauzade qui ont bien voulu mettre leurs spectrographes à notre disposition.

TABLE II

Structures hyperfines des radicaux I.
Mesures des constantes de couplage des
protons du cycle piperidinique déter-
minées par R.M.N. dans CD_3OD
($\nu = 240 \text{ MHz}, T = 55^\circ\text{C}$)

$A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ (Gs)	$A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, (axial)	0.410
	$A_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, (équatorial)	=0
$A_{\text{H}_2}^{\text{H}}$ (Gs)	$A_{\text{H}_2}^{\text{H}}$, (axial)	0.310
	$A_{\text{H}_2}^{\text{H}}$, (équatorial)	0.490

$$A_{\text{H}} = 6.5 A_{\text{D}}$$

derniers deux pics de résonance sont observés, ils correspondent aux protons axiaux et équatoriaux des groupements méthylènes.

Pour les protons des groupements méthyles un seul pic, correspondant à une interaction hyperfine relativement importante est observée.

La comparaison d'une des trois raies principales du spectre de R.P.E. partiellement résolue (dans le cas du radical $I(p, p)$) (Figure 3) avec les formes simulées correspondantes permet d'associer, au couplage hyperfin dû aux protons des groupements méthyles, une conformation axiale et une équatoriale. Nous notons que l'interaction hyperfine correspondant aux protons équatoriaux est très faible (nous l'avons considérée comme nulle dans la simulation des spectres R.P.E.). Ces observations sont en bon accord avec celles¹⁹ effectuées sur d'autres radicaux nitroxides. Les résultats obtenus concernant la structure hyperfine des radicaux I sont résumés dans le Tableau 2.

Les éléments des tenseurs Zeeman et hyperfin (\tilde{g} et \tilde{A}_N) ont été déterminés à partir des spectres observés à température ambiante et à 90 K.

IV PROPRIETES ET APPLICATIONS DES SONDES DE TYPE I A L'ETUDE DES CRISTAUX LIQUIDES

1 Paramètres d'ordre des radicaux I dissous dans la phase nématique de l'E.B.B.A.

Bien que les sondes de type I soient de structure à priori moins rigide que l'androstane ((3,2'-spiro-[N -oxyl 3',3'-diméthylesoxazolidine]) 5 α -androstane-17 β -ol) ou le cholestane ((3,2'-spiro-[N -oxyl 3',3'-diméthylesoxazolidine])-5 α -cholestane)^{2,20,21} elles s'orientent très correctement dans une mésophase. Dans la phase nématique de l'E.B.B.A. (Figure 4) le paramètre

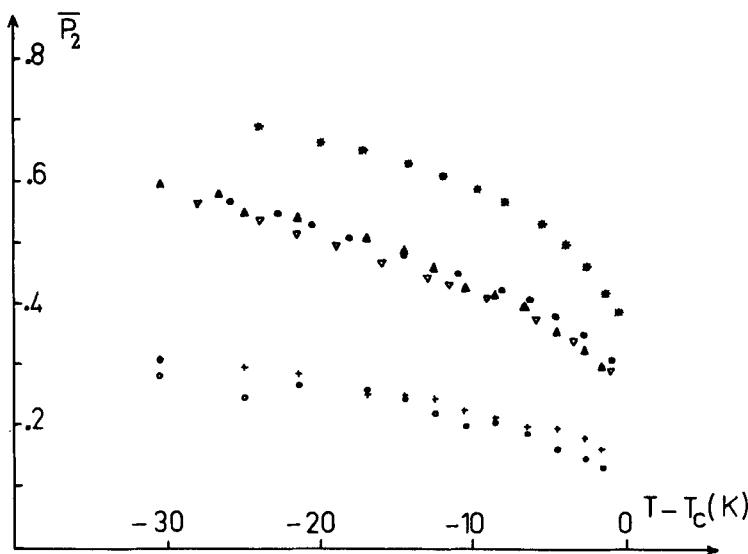


FIGURE 4 Paramètres d'ordre des sondes nitroxydes dissoutes dans la phase nématique du E.B.B.A.

- *: E.B.B.A. pur (mesuré par R.M.N.).
- ▲: Radical $I(d, d)$ —suivant l'axe 1.
- : Radical $I(p, p)$ —suivant l'axe 1.
- ▽: Radical androstane—suivant l'axe 1 (grand axe moléculaire).
- : Radical $I(d, d)$ —suivant l'axe 2.
- + : Radical $I(d, d)$ —suivant l'axe 3.

d'ordre associé au grand axe moléculaire, des sondes de type *I*, qui est pratiquement indépendant de la longueur de leur chaîne aliphatique,⁵ est tout à fait comparable et même légèrement supérieur à celui que nous avons obtenu dans la même mésophase pour le grand axe moléculaire de l'androstane. Notons que pour les températures considérées les temps de corrélation de la réorientation moléculaire sont suffisamment courts pour que soit justifié l'emploi de l'approximation des mouvements rapides (dans la mesure du couplage hyperfin les "dynamic shifts" sont négligés.)

2 Réorientation moléculaire des sondes de type I, déduite de l'analyse des largeurs de raies

La mesure des élargissements des raies du spectre de R.P.E. de la sonde radicalaire permet d'accéder à la mesure des paramètres de la réorientation moléculaire de la sonde dissoute en milieu liquide isotrope ou anisotrope.²⁻⁴ Dans le cas où le radical possède une symétrie cylindrique le rapport τ_{20}/τ_{22} des temps caractéristiques de la réorientation du grand axe moléculaire et autour de cet axe permet de mesurer l'anisotropie de réorientation de cette

sonde. Cette détermination doit se faire à partir des largeurs des raies pures composant chacune des trois raies principales. Ces largeurs sont obtenues par comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés à partir de la décomposition hyperfine sous-jacente de chacune des raies principales. Lorsque l'on travaille dans un milieu macroscopiquement orienté une difficulté nouvelle provient du fait que les valeurs de ces interactions sous-jacentes dépendent de l'ordre de la sonde. Lorsque ces interactions sont relativement importantes, par exemple dans le cas de l'androstane, vis à vis de la largeur des raies pures, les résultats obtenus pour la mesure de ces dernières, lorsque l'on néglige les variations des interactions sous-jacentes, sont très approximatifs et conduisent à des valeurs erronées des paramètres de la réorientation moléculaire. Bien que très peu d'auteurs tiennent compte de cette réalité Rao *et al.*²¹ et Hemminga²² ont introduit des corrections sur l'élargissement inhomogène des raies pour dépouiller leurs résultats expérimentaux. Par observation et simulation des dérivées première et seconde du spectre R.P.E. de l'androstane dissoute dans l'E.B.B.A. au voisinage de la température de transition, nous avons évalué les variations des interactions hyperfines sous-jacentes. Pour un paramètre d'ordre de la sonde de 0.3 les variations d'interactions par rapport à la phase isotrope sont de l'ordre de 10%; cependant nous pensons que cette méthode ne permet pas de donner des résultats précis concernant l'élargissement inhomogène des raies de résonance.

Par contre cette difficulté disparaît si l'on utilise les sondes de type $I(d, d)$ (Tableau II) pour lesquelles les variations des interactions hyperfines sous-jacentes, lorsque l'on passe d'une phase isotrope à une phase nématische, sont négligeables vis à vis des largeurs de raies. Ces nitroxides I sont d'autre part très sensibles à la structure ordonnée à échelle microscopique du milieu. Dans le Tableau III sont donnés les anisotropies de réorientation τ_{20}/τ_{22} déterminées dans divers solvants et leur sensibilité à la structure du solvant est comparée à celle de l'androstane. Les sondes deutérées par suite de la finesse de leurs raies de résonance permettent d'autre part de mesurer avec précision en phase gelée les éléments des tenseurs hyperfins et Zeeman. Une détermination précise, de ces tenseurs qui dépendent de la nature du solvant dans lequel est dissoute la sonde, est nécessaire car leur valeur influe profondément sur les résultats trouvés pour les paramètres de la réorientation moléculaire (Tableau III).

V CONCLUSION

Les sondes radicalaires $I(p, p)$, $I(d, p)$ et $I(d, d)$ dont la forme moléculaire est une bonne image de celle des mésophases nématisques se prêtent bien à l'étude de ces milieux.

TABLE III

Anisotropie de réorientation τ_{20}/τ_{22} pour les sondes de type I dissoutes dans divers solvants.

Radical	Solvant	τ_{20}/τ_{22}^a
<i>I(p, p)</i>	Ethanol	5.5
	Octyl benzyl	11
	E.B.B.A.	18
<i>I(d, p)</i>	Ethanol	4
	Octyl benzyl	8
	E.B.B.A.	14
<i>I(d, d)</i>	Ethanol	4
	E.B.B.A.	11
Androstane	Octyl benzyl	4.5
	E.B.B.A.	7

^a Les valeurs de τ_{20}/τ_{22} sont calculées à partir des valeurs des éléments des tenseurs \tilde{g} et \tilde{A} donnés dans le Tableau I. Cependant une incertitude assez faible dans la détermination de g_z entraîne des variations relativement importantes de τ_{20}/τ_{22} . Par exemple pour *I(d, d)* dissous dans le E.B.B.A.

$$\begin{array}{ll} \text{si } g_z = 2.0026 & \tau_{20}/\tau_{22} \approx 11 \\ \text{si } g_z = 2.00285 & \tau_{20}/\tau_{22} \approx 18 \end{array}$$

Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour l'androstane.

Les paramètres d'ordre du grand axe moléculaire de ces sondes sont comparables à ceux obtenus avec d'autres radicaux nitroxydes rigides couramment utilisés.

La connaissance complète de la structure hyperfine permet d'accéder aux largeurs des raies sous-jacentes qu'il faut déterminer avec précision pour analyser correctement la relaxation électronique anisotrope.

La sonde entièrement deutérée *I(d, d)* est particulièrement avantageuse pour l'étude de la réorientation moléculaire: les raies principales sont étroites ce qui garantit une grande précision dans la détermination des paramètres du mouvement; d'autre part les faibles valeurs associées au couplage hyperfin des deutérium permet de s'affranchir presque totalement des corrections provenant des élargissements inhomogènes particulièrement lorsque l'on passe d'une phase isotrope à un milieu orienté.

Cette sonde par sa sensibilité à la structure microscopique du solvant se prête bien, d'autre part, à l'étude des milieux dans lesquels elle est dissoute.

Bibliographie

1. C. L. Hamilton, H. M. McConnel, *Structural Chemistry and Molecular Biology* (Edited by A. Rich and N. Davidson) Freeman, San Francisco (1968).
2. G. R. Luckhurst, M. Ptak, et A. Sanson, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday II*, **69**, 1752 (1973).
3. H. Schindler et J. Seelig, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4, 1841 (1973).
4. J. S. Hwang, R. P. Mason, L. P. Hwang, et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79**, 5, 489 (1975).
5. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 217 (1977).
6. J. D. Morrisett, *Spin Labeling Theory and Applications* (Edited by L. J. Berliner) Academic Press, New York, San Francisco, London (1976).
7. F. Barbarin, C. Fabre, et J. P. Germain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **39**, 199 (1977).
8. G. R. Luckhurst et M. Setaka, *Trans Faraday II*, 1340 (1976).
9. P. Ferruti, D. Gill, M. A. Harpold, et M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 10, 4545 (1969).
10. J. F. W. Keana, S. B. Keana, et D. Beetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3055 (1969).
11. R. Chiarelli et A. Rassat, *Tetrahedron*, **29**, 3639 (1973).
12. E. G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, New York, London (1970).
13. E. G. Rozantsev et V. D. Scholle, *Synthèses*, 190 (1971).
14. G. M. Rosen, *J. of Med. Chem.*, **17**, 358 (1973).
15. R. F. Borch, M. D. Bernstein, et H. Dupont-Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2897 (1971).
16. E. G. Rozantsev et Y. V. Kokhanov, *Izv. Akad. Nauk, SSR, Ser. Kim.*, **8**, 1477 (1966).
17. R. Briere, Thèse, Université de Grenoble (1969).
18. R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4260 (1967).
19. R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey, et A. Rousseau, *Bul. Soc. Chim.*, 4479 (1967); A. L. Buchachenko et N. A. Sysoeva, *Russian Chem. Rev.*, **37**, 798 (1968).
20. T. B. Marriott, G. B. Birrell, et O. H. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3, 627 (1975).
21. K. V. S. Rao, C. F. Polnaszek, et J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **81**, 5, 449 (1977).
22. M. A. Hemminga, *Chem. Phys.*, **6**, 87 (1974).