

Forschung Wissenschaft

Application d'une sonde radicalaire aux études des macromolécules, des cristaux plastiques et des cristaux liquides*

Par RUDOLF LENK

Département de chimie physique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Summary

The piperidin free radicals, detected by means of E.S.R. spectroscopy or Electron-Nuclear Double Resonance seem to be quite adequate as a free radical probe for the investigation of modern organic systems such as macromolecules, plastic crystals and liquid crystals:

- The solid solution of piperidin free radical in the elastomers has shown the large translational mobility of small molecules.
- Some new details concerning the plastic phase in cyclohexane can be found.
- The free radical probe can be used to determine the degree of order in liquid crystals.

Introduction

Les radicaux libres stables pipéridiniques¹, qui ont été tout d'abord appliqués comme une sonde radicalaire pour étudier le mouvement moléculaire dans les liquides², se révèlent être adéquats pour étudier les divers paramètres des systèmes organiques modernes comme les polymères, les cristaux plastiques ou les cristaux liquides.

Le comportement du radical libre stable dissous dans le système organique étudié est sensible au mouvement et à la structure de son environnement moléculaire. Celui-ci peut être détecté par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) ou éventuellement par la Double Résonance Electronique-Nucléaire (D.R.E.N.). L'interprétation des résultats des méthodes mentionnées peut donner des informations diverses sur les échantillons étudiés.

Pour remplir son rôle, la sonde radicalaire nécessite les conditions suivantes :

- le radical est stable et soluble dans toutes les phases des corps étudiés,
- le radical ne forme pas de composés ni de complexes avec les molécules d'environnement,
- le radical est dispersé de façon homogène pour que l'environnement moléculaire soit partout le même,
- la structure hyperfine du radical est simple et facilement interprétable.

Les radicaux libres stables qui satisferont très bien aux conditions énoncées précédemment a-d sont les radicaux pipéridiniques¹.

La description détaillée de ceux-ci, leur préparation et les caractéristiques chimiques générales, a été présentée par BRIERE, LEMAIRE et RASSAT¹ (voir aussi les autres citations dans ce travail). Ces radicaux sont généralement caractérisés par le groupement N-O, où l'atome d'oxygène n'est relié que par une liaison covalente au lieu de deux habituellement. Ils sont fortement stabilisés par les groupements méthyles.

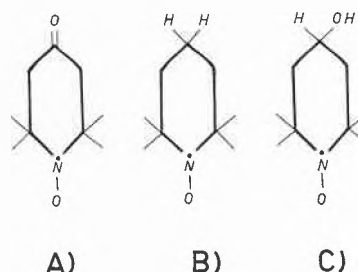


Fig. 1. Les radicaux libres pipéridiniques, utilisés comme une sonde radicalaire : A) Tanone, B) Tanane, C) Tanol

Les radicaux pipéridiniques les plus importants, employés comme sonde radicalaire, sont les suivants (figure 1) :

- Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridone-4, oxyle-1 (*Tanone*)
- Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridine, oxyle-1 (*Tanane*)
- Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridinol-4, oxyle-1 (*Tanol*)

Spectres de résonance paramagnétique électronique

R.P.E. est alors la première méthode pour détecter la sonde radicalaire, parce qu'elle est sensible au mouve-

¹ R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 3273.

² R. LENK, J. G. THEOBALD et J. UEBERSFELD, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 261 (1965) 4071.

* Reçu le 22 novembre 1973.

ment du radical induit par les petites molécules ou par les segments voisins des polymères.

La description des aspects théoriques et expérimentaux de R.P.E. est présentée dans plusieurs ouvrages, comme par exemple celui d'INGRAM³ ou ERBEIA⁴. Les spectres R.P.E. des radicaux pipéridiniques sont caractérisés par la structure hyperfine qui reflète l'interaction intramoléculaire de l'électron célibataire avec les noyaux des atomes voisins possédant un spin nucléaire non-nul.

Dans le cas des radicaux pipéridiniques la structure hyperfine dominante est définie par l'interaction entre l'électron célibataire avec un noyau d'azote du groupement N-O qui caractérise les radicaux pipéridiniques. Le spin nucléaire de l'azote (^{14}N) $I_N = 1$ détermine le nombre des composantes hyperfines. Dans le cas de mouvement important, l'interaction hyperfine est isotrope et le spectre R.P.E. est défini par un triplet^{1,2}. Les trois composantes hyperfines correspondent à trois orientations du spin nucléaire dans le champ magnétique extérieur, $m = +1, 0, -1$. Les écarts entre les composantes hyperfines varient selon les solvants entre 14 et 16 Gauss.

Une interaction hyperfine avec un noyau d'azote devrait donner trois raies spectrales d'égale amplitude et largeur, mais en réalité les largeurs relatives des trois raies sont différentes. Cette différence permet de déterminer la mobilité de la sonde dans un milieu étudié.

En absence de mouvement, la structure hyperfine du spectre R.P.E. de radicaux pipéridiniques est anisotrope et elle comprend :

- une raie centrale, correspondant au nombre quantique de spin nucléaire $m_I = 0$.
- les enveloppes des raies, correspondant à $m_I = \pm 1$.

Dans notre cas particulier où $I = 1$, le spectre hyperfin est schématiquement représenté sur la figure 2. La constante a est l'écart hyperfin isotrope, b est un paramètre qui dépend du tenseur de la structure hyperfine anisotrope.

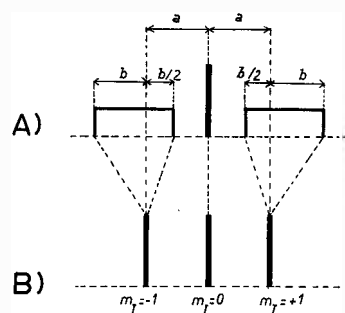


Fig. 2. La représentation schématique du spectre R.P.E., déterminé par l'interaction hyperfine avec un noyau de l'azote ($I = 1$): $a = 1/3(A_{||} + 2A_{\perp})$, $b = 2/3(A_{||} - A_{\perp})$. A) La structure hyperfine anisotrope. B) La structure hyperfine isotrope

Temps de corrélation et l'énergie d'activation

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les trois composantes de la structure hyperfine des radicaux pipéridiniques ne possèdent pas les amplitudes et les largeurs de raie égales. Ces différences ont été expliquées par KIVELSON⁵, en admettant que les molécules du solvant forment un microcristal autour du radical, produisant une anisotropie du facteur de LANDÉ g^* .

Celui-ci⁵ a aussi élaboré une théorie quantitative pour déterminer les largeurs de raie en fonction du mouvement.

L'interprétation des spectres R.P.E. des radicaux pipéridiniques peut donner tout d'abord la valeur du temps de corrélation τ_c . Ce paramètre représente une grandeur statistique, parce que le mouvement de la sonde radicalaire est une rotation brownienne qui module d'une façon aléatoire l'interaction hyperfine (les détails sur la rotation brownienne ont été discutés récemment⁶).

Le temps de corrélation τ_c (en secondes) peut être calculé⁷ selon la formule suivante :

$$\tau_c = 8,4 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H ([I_+/I_-]^{1/2} - 1) \quad (1)$$

où :

ΔH = largeur de raie de la composante hyperfine pour $m_I = +1$ (en Gauss),
 I_+, I_- = intensités des dérivés des composantes pour $m_I = +1, -1$ (voir figure 3).

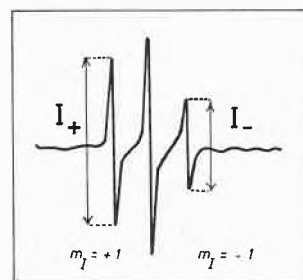


Fig. 3. Le spectre R.P.E. d'un radical pipéridinique à trois composantes hyperfines. I_+, I_- sont les intensités des dérivés des composantes pour $m_I = +1, -1$

Le spectre typique d'un radical pipéridinique à trois composantes hyperfines est présenté sur la figure 3. Avec ΔH de l'ordre du Gauss dans notre cas on peut atteindre des temps de corrélation de l'ordre de 10^{-10} sec. Le temps de corrélation τ_c dépend de la température selon la formule suivante :

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E_a/kT). \quad (2)$$

Dans cette formule se trouve un autre paramètre statistique très important : l'énergie d'activation E_a . Cette grandeur, déjà utilisée dans la théorie de la réactivité

* Le lecteur non familiarisé avec R.P.E. va trouver l'explication concernant le facteur de LANDÉ, qui est le paramètre principal pour cette méthode, dans les monographies citées^{3,4}.

chimique, signifie une énergie moyenne, nécessaire pour passer une particule par une barrière du potentiel. Les variations de τ_c avec la température T , portées sur une échelle semi-logarithmique, donnent une droite (loi d'ARRHENIUS). La pente de cette droite détermine l'énergie d'activation E_a . Le temps τ_0 est le temps de corrélation, lorsque la température T tend vers infini.

Double Résonance Electronique-Nucléaire

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté R.P.E. comme la première méthode pour la détection de la sonde radicalaire. Le spectre R.P.E. est sensible au mouvement rotationnel (rotation brownienne) du radical induit par les molécules voisines, mais il n'y a aucune liaison magnétique entre les électrons célibataires du radical et des protons du système organique étudié. Pour cette raison R.P.E., comme la méthode de détection n'est pas toujours suffisante, il faut la compléter par les autres méthodes expérimentales. Parmi ces méthodes adéquates se trouve la Double Résonance Electronique-Nucléaire (D.R.E.N.), appelée aussi la Polarisation Dynamique des Noyaux. Dans cet article, on va donner seulement une brève description qualitative de cette méthode; les autres détails sont présentés dans l'excellent article-revue de HAUSER et STEHLIK⁸ ou dans le livre de JEFFRIES⁹.

Le principe de D.R.E.N. est basé sur l'interaction mutuelle des spins électroniques et nucléaires (protons). Cette interaction peut être aussi intermoléculaire et on a la possibilité de détecter le mouvement relatif entre les radicaux libres et les protons appartenant au système organique étudié. L'analyse simultanée des résultats expérimentaux obtenus par R.P.E. et D.R.E.N. peut fournir des interprétations nouvelles.

Le fonctionnement de D.R.E.N. est le suivant: L'échantillon étudié, qui se trouve dans le champ magnétique statique extérieur, est soumis à la double irradiation des radiofréquences f_E et f_P . La fréquence électronique f_E provoque les transitions de R.P.E. et la fréquence f_P les transitions protoniques de R.M.N. (transitions nucléaires). Dans ces expériences, on varie la puissance de R.P.E. et on observe la variation de l'intensité de R.M.N. Cette double irradiation cause ainsi le «pompage de spin».

Selon la nature de l'interaction dipolaire électron-proton, on peut avoir deux types de double résonance:

- Le mouvement relatif entre les protons et les électrons est rapide. L'interaction dipolaire est moyennée et on obtient l'effet OVERHAUSER inverse^{8,9}. Il était observé surtout dans les liquides.
- Dans le cas du mouvement lent ou d'absence du mouvement on peut obtenir le deuxième type de D.R.E.N. qui s'appelle «l'effet solide». Cet effet donne deux amplifications de R.M.N., une positive et une négative, correspondant aux transitions électroniques réalisées aux fréquences ($f_E \pm f_P$).

L'amplification du signal nucléaire (protonique) A par l'effet OVERHAUSER inverse est donnée par la formule suivante:

$$A = f \cdot \rho \cdot \gamma_e / \gamma_p \cdot 1 / (1 + k/N), \quad (3)$$

où:

- f = facteur de fuite,
 ρ = paramètre du couplage entre l'électron et le proton,
 $\gamma_e / \gamma_p = 660$,
 N = puissance de l'irradiation par R.P.E.,
 k = constante.

L'interprétation des résultats obtenus par D.R.E.N. à l'aide de l'expression (3) donne des informations sur le caractère du mouvement relatif entre les radicaux libres et les molécules du solvant.

Polymères

Généralement on peut appliquer la sonde radicalaire pour l'investigation de toutes sortes de polymères: des biopolymères, des polymères solides et vitreux, des élastomères ou des polymères en solution.

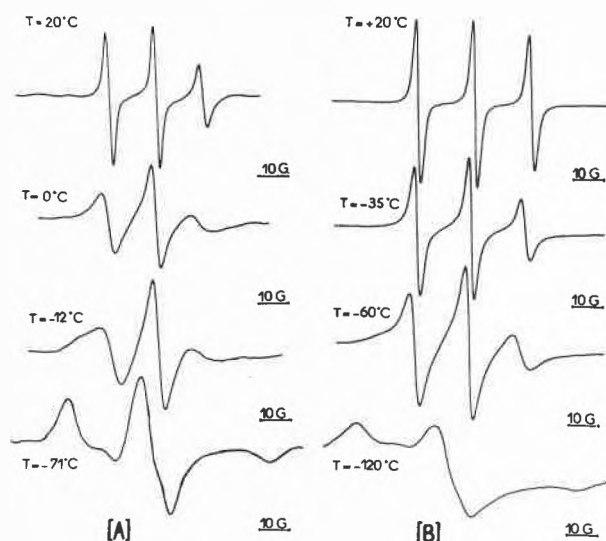


Fig. 4. L'évolution des spectres R.P.E. du radical Tanol en fonction de la température dans les élastomères. A) Polyisoprène, B) Polybutadiène

³ D.J.E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths Scientific Publications, London 1958.

⁴ A. ERBEIA, *Résonance magnétique*, Masson, Paris 1969.

⁵ D. KIVELSON, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 1094.

⁶ R. LENK, *Chimia* 27 (1973) 363.

⁷ A.M. WASSERMAN, A.L. BUCHACHENKO, A.L. KOVARSKII et M.B. NEIMAN, *Vysokomol. Soed. (Moscou)* 10 (1968) 1930.

⁸ K.H. HAUSER et D. STEHLIK, *Adv. Magnetic Resonance* 3 (1968) 79.

⁹ C.D. JEFFRIES, *Dynamic Nuclear Orientation*, Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1963.

Nous rapportons ici seulement les résultats obtenus sur deux élastomères : le polybutadiène et le polyisoprène^{10, 11, 12}.

La sonde radicalaire (le radical libre *Tanol*) a été dispersée dans les polymères étudiés d'une façon homogène (la solution solide). Les spectres R.P.E. du radical *Tanol* en solution solide dans les deux élastomères sont reproduits à la figure 4.

À la température ambiante, les deux polymères sont amorphes et élastiques. La phase amorphe-élastique est caractérisée, comme on le sait, par un mouvement complexe et rapide des segments et même des grandes parties des chaînes macromoléculaires. À plus basse température, ce mouvement est considérablement ralenti et enfin au-dessous de la température de transition vitreuse T_g il est bloqué. Les élastomères se trouvent alors à l'état vitreux. Pour le polyisoprène $T_g = -55^\circ\text{C}$ et pour le polybutadiène, où le mouvement est plus rapide, T_g est plus basse, -110°C . Les spectres R.P.E. du radical *Tanol*, en solution solide dans les élastomères, sont présentés sur la figure 4. On voit qu'à la température ambiante, le spectre R.P.E. pour les deux polymères manifeste seulement la structure hyperfine isotrope, comme dans les liquides^{1, 2}. Ces résultats prouvent aussi que le mouvement dans le polybutadiène est plus rapide que dans le polyisoprène.

La variation de temps de corrélation [calculé à l'aide de l'expression (1)], en fonction de la température T , a déterminé l'énergie d'activation E_a qui vaut pour le polyisoprène 5,35 kcal/Mol et pour le polybutadiène 4,17 kcal/Mol¹¹.

En abaissant la température de l'élastomère, la mobilité des chaînes et en même temps la mobilité de la sonde radicalaire diminue. L'évolution des spectres R.P.E. aux basses températures (figure 4) montre que la composante anisotrope de la structure hyperfine commence à intervenir. Au-dessous de la température de transition T_g , le spectre R.P.E. est entièrement déterminé par la structure hyperfine anisotrope.

La méthode de D.R.E.N. a été aussi appliquée aux études des élastomères. Ces expériences ont manifesté autour des températures ambiantes l'effet OVERHAUSER inverse, qui a été, jusqu'à présent, détecté seulement dans les liquides^{10, 12}. Ce résultat est aussi une preuve de grande mobilité translationnelle des petites molécules entre les chaînes de l'élastomère, qui se déplacent si facilement comme dans les liquides. La mobilité des radicaux est bien entendu plus importante dans le polybutadiène que dans le polyisoprène.

Cristaux plastiques

Les cristaux *plastiques*, décrits par TIMMERMANS¹³, étaient plus tard le sujet de recherches nombreuses par les méthodes diverses. Parmi ces méthodes la sonde radicalaire joue un rôle important, parce que les radicaux pipéridiniques, décrits dans cet article (voir la

figure 1), sont de taille et de forme voisine de celle de cyclohexane qui a été étudié dans la phase *plastique*^{14, 15}.

Le cas de cyclohexane a été choisi pour sa haute symétrie, le grand nombre des protons et la facilité des calculs théoriques.

La phase *plastique* de cyclohexane existe à partir de $+6,5^\circ\text{C}$ jusqu'à la transition de premier ordre à -87°C . Elle est caractérisée par une structure cristalline définie et par un mouvement important (auto-diffusion).

L'analyse des résultats de R.P.E. et D.R.E.N., appliquée à la détection de la sonde radicalaire dans le cyclohexane, a donné les interprétations suivantes¹⁴:

Dans la phase *plastique*, limité par les températures $+6,5^\circ\text{C}$ et -87°C , la sonde radicalaire (*Tanone*) se trouve dans plusieurs phases différentes (α, β, γ). La phase α est une phase désorganisée, avec un mouvement rapide, analogue à un liquide.

La phase β est probablement une phase organisée avec une grande mobilité des molécules de cyclohexane et de radical. Elle correspond à la phase *plastique* proprement dite de cyclohexane. L'existence de «l'effet solide» qui a été détecté dans cette phase montre que les molécules du radical sont probablement «collées» aux molécules de cyclohexane. Le temps de corrélation de réorientation du radical est égal à $\tau_c \propto 10^{-10}$ sec et l'énergie d'activation $E_a \propto 2,1$ kcal/Mol. Remarquons que cette énergie est plus petite dans la phase *plastique* que dans les élastomères, discutés dans le paragraphe précédent. Enfin, la phase γ se distingue de la phase β par la plus grande anisotropie dans le spectre R.P.E. Le mouvement du radical γ est plus bloqué que dans la phase β .

Cristaux liquides

Les cristaux liquides¹⁶ constituent un cas intermédiaire entre un cristal orienté et périodique en trois dimensions d'une part, et un liquide isotrope complètement désorienté d'autre part. Ils présentent un grand intérêt pour la recherche scientifique et pour ses applications techniques.

Les radicaux libres en solution dans les cristaux liquides ont été souvent étudiés, surtout dans la mésophase nématique. Un radical libre dissous dans une mésophase (nématique, smectique ou éventuellement cholestérique) devient partiellement orienté et son spectre R.P.E. est modifié. Cette modification peut apporter les informations supplémentaires sur les paramètres divers *inter- et intramoléculaires*. La première étude à ce sujet, réalisée par CARRINGTON et LUCKHURST¹⁷ a été suivie par les recherches nombreuses des radicaux dissous dans les mésophases nématiques¹⁸⁻²¹ ou smectiques^{22, 23}.

Les cristaux liquides servent comme un solvant à orientation des radicaux libres et on peut aussi, à partir de leurs spectres R.P.E., déterminer le *degré d'ordre* (l'alignement moléculaire) dans les cristaux liquides.

Le degré d'ordre σ a été défini par SAUPE^{24, 25} par une moyenne temporelle suivante :

$$\sigma = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (4)$$

θ = l'angle entre l'axe d'une molécule individuelle et l'axe de l'agré-gat (l'essaim) moléculaire^{26, 27}.

Dans le champ magnétique fort H_0 les agrégats moléculaires sont orientés dans sa direction et θ représente l'angle entre la direction de H_0 et l'axe d'une molécule individuelle.

Le radical libre *Tanone* en solution dans le cristal liquide *p*-azoxyanisole donne en mésophase nématique (à partir de 118°C à 132°C) un spectre à trois raies étroites, comme dans les liquides isotropes¹⁰. L'analyse détaillée a pourtant montré que l'écart hyperfin dans la mésophase nématique : $\langle a \rangle = 13,5$ G (à la température $T = 118^\circ\text{C}$) est inférieur à celui mesuré à la phase liquide isotrope : $a = 14,7$ G. Le changement de l'écart hyperfin autour de la température de transition $T = 132^\circ\text{C}$ est rapide.

Le degré d'ordre σ_z dans la phase nématique peut être déterminé à partir de changement de l'écart hyperfin par l'expression suivante :

$$\sigma_z = (\langle a \rangle - a)/2(a - A_\perp), \quad (5)$$

$A_\perp$ = composante du tenseur de l'interaction hyperfine, perpendiculaire à l'axe moléculaire principale.

$A_\perp$ peut être déterminé à partir du spectre R.P.E. anisotrope à basse température (voir figure 2). Pour le radical *Tanone* $A_\perp$ est égal à 5 G. Avec $\langle a \rangle = 13,5$ G et $a = 14,7$ G, σ_z est égal à -0,062. (σ_z est le degré de l'ordre de l'axe moléculaire par rapport au champ magnétique extérieur H_0). L'alignement du plan de la molécule par rapport à H_0 est donné : $\sigma = \frac{1}{2}(1 - 2\sigma_z)$. Pour notre cas $\sigma = 0,55$.

Le cristal liquide MBBA (N-*p* méthoxy-benzylidène-*p*-*n*-butylaniline) existe dans la mésophase nématique déjà à la température ambiante. La température de transition entre l'état solide et la phase nématique est de 20°C, l'état liquide isotrope commence à partir de 40°C. L'application de la sonde radicalaire (*Tanol*) à MBBA a montré que la rotation de la sonde radicalaire dans la mésophase nématique est ralentie par rapport à la rotation

dans le liquide isotrope. L'énergie d'activation de la rotation dans la mésophase a été déterminé $E_a = 6,2$ kcal/Mol, dans le liquide isotrope E_a vaut 3,6 kcal/Mol seulement.

Conclusion

La méthode de la sonde radicalaire a déjà trouvé beaucoup d'applications dans les investigations des systèmes organiques divers.

Généralement, la sonde radicalaire donne les informations concernant la mobilité des petites molécules. Elle est alors applicable tout d'abord aux études des liquides isotropes ou de la phase plastique dans le cyclohexane par exemple. Pour les cristaux liquides et surtout pour les macromolécules, la sonde radicalaire donne une autre sorte d'informations. L'interprétation des résultats concernant les élastomères a montré, par exemple, que la présence de CH_3 groupe dans le polyisoprène empêche partiellement le mouvement moléculaire. Les expériences de D.R.E.N. ont mis en évidence la grande mobilité translationnelle des radicaux libres entre les chaînes des élastomères. Les petites molécules se déplacent dans un élastomère solide presque comme dans une phase liquide. Ce phénomène a été expliqué^{10, 12} par la «continuité» du volume libre entre les chaînes des élastomères. Celle-ci facilite l'élongation des chaînes du polymère et elle paraît être l'une des raisons de l'élasticité du caoutchouc.

¹⁰ R. LENK, Thèse, Grenoble 1970.

¹¹ A. ROUSSEAU et R. LENK, *Molec. Physics* 15 (1968) 425.

¹² R. LENK, *Molec. Physics* 21 (1971) 57.

¹³ J. TIMMERMAN, *J. Physic. Chem. Solids* 18 (1961) 1.

¹⁴ F. VOLINO et A. ROUSSEAU, *Molecular Cryst. & Liquid Cryst.* 16 (1972) 247.

¹⁵ H. VERDUN, B. MEEROVICI et F. VOLINO, *J. Chem. Physics* 57 (1972) 2414, 58 (1973) 5769.

¹⁶ G. W. GRAY, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London/New York 1962.

¹⁷ A. CARINGTON et G. R. LUCKHURST, *Molec. Physics* 8 (1964) 401.

¹⁸ S. H. GLARUM et J. H. MARSHALL, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2884, 46 (1967) 55.

¹⁹ H. LEMAIRE, Thèse, Grenoble 1966.

²⁰ K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN et M. PLATO, *Z. Naturforsch.* 23a (1968) 1626.

²¹ G. C. FRYBURG et E. GELERINTER, *J. Chem. Physics* 52 (1970) 3378.

²² G. R. LUCKHURST et F. SUNDHOLM, *Molec. Physics* 21 (1971) 349.

²³ G. C. FRYBURG et E. GELERINTER et D. L. FISHEL, *Molecular Cryst. & Liquid Cryst.* 16 (1972) 39.

²⁴ A. SAUPE, *Z. Naturforsch.* 19a (1964) 161.

²⁵ A. SAUPE, *Angew. Chem.* 7 (1968) 97.

²⁶ G. R. LUCKHURST, *Molec. Crystals* 2 (1967) 363.

²⁷ G. R. LUCKHURST, *Quat. Rev.* (London) 22 (1968) 179.